



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Deshidrogenación oxidativa de sistemas de hierro(III) con ligantes
polidentados donadores de nitrógeno**

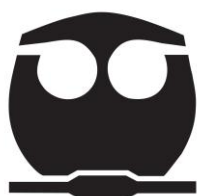
TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA:

Roberto Favela Mendoza



MÉXICO, D.F.

2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dra. Silvia Elena Castillo Blum
VOCAL: Dra. Martha Elena Sosa Torres
SECRETARIO: Dr. Anatoli Iatsimirski
1er. SUPLENTE: Dra. Norma Angélica Macías Ruvalcaba
2° SUPLENTE: Q. María Kenia Zamora Rosete

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 212
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y NUCLEAR
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO, FACULTAD DE QUÍMICA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Martha Elena Sosa Torres

SUSTENTANTE:

Roberto Favela Mendoza

ÍNDICE

Introducción	1
Ligantes	2
Antecedentes	
1.0 Generalidades acerca del hierro	3
1.1 Importancia del hierro en sistemas biológicos	3
1.1.2 Hierro y Oxígeno	4
1.2 Reacciones de deshidrogenación oxidativa promovida por metales de transición	5
1.2.1 Deshidrogenación oxidativa de aminas promovida por hierro	6
1.3 Descripción mecanística de la reacción de deshidrogenación oxidativa promovida por hierro	8
1.3.1 Deshidrogenación oxidativa promovida por hierro en presencia de oxígeno	17
1.3.2 Deshidrogenación oxidativa promovida por otros metales de transición	19
1.3.3 Reacciones adicionales de la deshidrogenación oxidativa	23
Objetivos	
2.0 Objetivo General	25
2.1 Objetivos particulares	25
Parte experimental	
3.0 Reactivos utilizados	27
3.1 Líquidos	27
3.1.1 Sólidos	28
3.1.2 Gases	28
3.2 Técnicas empleadas para la caracterización de materias primas y productos	28
3.2.1 Espectroscopía de IR	29
3.2.2 Análisis elemental	29

3.2.3 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear	29
3.2.4 Espectroscopía paramagnética electrónica	29
3.2.5 Espectrometría de masas	29
3.2.6 Espectroscopía de UV-Vis	30
3.3 Síntesis y purificación de reactivos	30
3.3.1 Síntesis y purificación de L ₅ 3HCl= triclórhidrato de 1,11-bis(2'-piridil)-2,6,10-triazaundecano (C ₁₈ H ₃₀ N ₅ Cl ₃)	30
3.3.2 Síntesis de L ₆ =1-[4-aza-5-(2-piridil)pentil]-2-(2-piridil)-3-[(2-piridil)metil]-hexahidropirimidina (C ₂₄ H ₃₀ N ₆)	31
3.3.3 Síntesis de nitrato de hexadimetilsulfóxidohierro(III), (FeC ₁₂ H ₃₆ O ₁₅ S ₆ N ₃)	31
3.4 Síntesis y purificación de los compuestos resultantes de la reacción de deshidrogenación oxidativa entre el complejo [Fe(Me ₂ SO) ₆](NO ₃) ₃ y el ligante L ₅ =1,11-bis(2'-piridil)-2,6,10-triazaundecano (C ₁₈ H ₂₇ N ₅)	33
3.4.1 Síntesis de tetrafenilborato de 1,11-bis(2'-piridil)-6-[(etoxi-2''-piridil)metil]-2,6,10-triazaunde-1-enohierro(II) (FeC ₇₄ H ₇₅ N ₆ OB ₂). Reacción bajo atmósfera de N ₂	34
3.4.2 Otros productos de la reacción de deshidrogenación oxidativa aislados bajo atmósfera de N ₂	34
3.4.3 Síntesis de tetrafenilborato de nitrato-1,11-bis(2'-piridil)-2,6,10-triazaundecanohierro(II) (FeC ₄₂ H ₅₇ N ₆ O ₃ B)	35
3.4.4 Síntesis de tetracloroferrato de nitrato-1,11-bis(2'-piridil)-2,6,10-triazaunde-1-eno hierro (II) (Fe ₂ C ₁₈ H ₂₅ N ₆ O ₃ Cl ₄). Reacción bajo atmósfera de O ₂	36
3.5 Síntesis y purificación de los compuestos resultantes de la reacción de deshidrogenación oxidativa entre el complejo [Fe(Me ₂ SO) ₆](NO ₃) ₃ y el ligante L ₆ = 1-[4-aza-5-(2-piridil)pentil]-2-(2-piridil)-3-[(2-piridil)metil]-hexahidropirimidina (C ₂₄ H ₃₀ N ₆)	36
3.5.1 Síntesis de tetrafenilborato de 1,11-bis(2'-piridil)-6-[(etoxi-2''-piridil)metil]-2,6,10-triazaunde-1-enohierro(II) (FeC ₇₄ H ₇₅ N ₆ OB ₂). Reacción bajo atmósfera de N ₂	36
3.5.2 Síntesis de tetracloroferrato de nitrato-1,11-bis(2'-piridil)-2,6,10-triazaunde-1-eno hierro (II) (Fe ₂ C ₂₄ H ₂₈ N ₇ O ₃ Cl ₄). Reacción bajo atmósfera de O ₂	37

Resultados y discusión

4.0 Caracterización de materias primas	39
--	----

4.1 Caracterización del triclorhidrato de 1,11-bis(2'-piridil)-2,6,10-triazaundecano (C ₁₈ H ₃₀ N ₅ Cl ₃)	39
4.1.2 Caracterización de L ₆ = 1-[4-aza-5-(2-piridil)pentil]-2-(2-piridil)-3-[(2-piridil)metil]-hexahidropirimidina (C ₂₄ H ₃₀ N ₆)	45
4.1.3 Caracterización de nitrato de hexadimetilsulfóxidohierro(III), [Fe(Me ₂ SO) ₆](NO ₃) ₃	54
4.2 Caracterización de los compuestos de hierro obtenidos bajo atmósfera de nitrógeno	54
4.2.1 Caracterización de tetrafenilborato de 1,11-bis(2'-piridil)-6-[(etoxi-2''-piridil)metil]-2,6,10-triazaunde-1-enohierro(II) [FeL ₇](BPh ₄) ₂	55
4.2.2 Caracterización de tetrafenilborato de 1,11-bis(2'-piridil)-6-[(etoxi-2''-piridil)metil]-2,6,10-triazaunde-1-enohierro(II) obtenido mediante la reacción de L ₆ con [Fe(Me ₂ SO) ₆](NO ₃) ₃	64
4.2.3 Caracterización de tetrafenilborato de nitrato 1,11-bis(2'-piridil)-2,6,10-triazaundecano hierro(II) [FeL ₅ (NO ₃)]BPh ₄	66
4.3 Caracterización de los compuestos de hierro obtenidos bajo atmósfera de oxígeno con los ligantes L ₅ y L ₆	71
4.3.1 Caracterización de tetracloroferrato de nitrato-1,11-bis(2'-piridil)-2,6,10-triazaunde-1-eno hierro (II) [FeL ₈ (NO ₃)] [FeCl ₄]	72
4.3.2 Caracterización de tetracloroferrato de nitrato-1,11-bis(2'-piridil)-2,6-(piridil)-10-triazaunde-1-enohierro(II)[FeL ₉ (NO ₃)] [FeCl ₄]	77
Conclusiones	84

Introducción

Un gran número de compuestos de coordinación con aminas polidentadas han sido estudiados debido a su complejidad e importante campo de aplicación no sólo en la química, sino en otros campos de la ciencia como la bioquímica y la ingeniería química. Tal es el caso del hierro, el cual posee una función importantísima en el campo de la bioquímica, participando en el transporte de oxígeno y en cadenas de transferencias electrónicas; no obstante, su campo de aplicación no termina aquí, ya que existen algunos compuestos de hierro que han tenido un gran impacto en la industria debido al diseño y aplicación de celdas electroquímicas que reducen eficientemente oxígeno molecular.

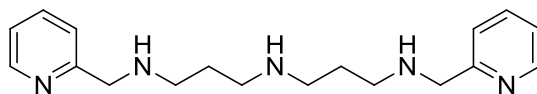
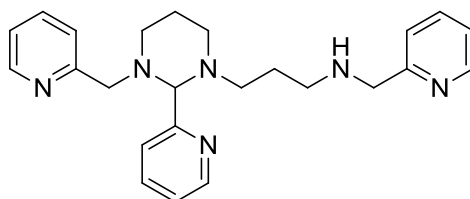
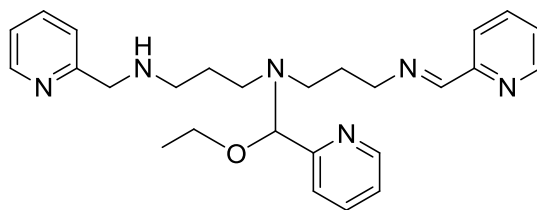
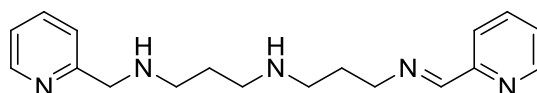
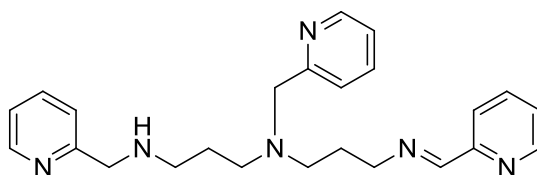
Existe, además, un gran interés por estudiar las propiedades magnéticas de hierro coordinado a aminas polidentadas, en donde se pretende hallar el fenómeno de entrecruzamiento de espines, cuya aplicación se extiende al diseño de magnetos moleculares.

Se ha observado que las reacciones de deshidrogenación oxidativa entre hierro y aminas polidentadas conducen a la formación de complejos en los cuales el hierro central se encuentra reducido y el ligante, oxidado. En nuestro grupo de trabajo se ha observado que esta reacción se lleva a cabo con un aumento en el tamaño y denticidad del ligante.

Este trabajo muestra los resultados de la reacción de deshidrogenación oxidativa de complejos de hierro(III) con los ligantes: $L_5 = 1,11\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}2,6,10\text{-trianzaundecano}$ y $L_6 = 1\text{-}[4\text{-aza-}5\text{-(}2\text{-piridil)pentil}\text{-}2\text{-(}2\text{-piridil)\text{-}3\text{-}[(2\text{-piridil)metil}\text{-}hexahidropirimidina}$. Ambas reacciones se estudiaron bajo atmósfera de nitrógeno y oxígeno independientemente.

La caracterización completa de los compuestos aquí presentados muestra la gran sensibilidad de la reacción de deshidrogenación oxidativa de compuestos de hierro(III) y ligantes polidentados donadores de nitrógeno.

Nombre de los distintos ligantes

L₅ = 1,11-bis(2'-piridil)-2,6,10-triazaundecanoL₆ = 1-[4-aza-5-(2-piridil)pentil]-2-(2-piridil)-3-[(2-piridil)metil]-hexahidropirimidinaL₇ = 1,11-bis(2'-piridil)-6-[(etoxi-2''-piridil)metil]-2,6,10-triazaunde-1-enoL₈ = 1,11-bis(2'-piridil)-2,6,10-triazaunde-1-enoL₉ = 1,6,11-tris(2'-piridil)-2,6,10-triazaunde-1-eno

Antecedentes

1.0 Generalidades acerca del hierro

El hierro es uno de los metales más abundantes en la corteza terrestre. Se estima que un 70% de la corteza terrestre está formada por hierro, el cual se encuentra distribuido en diversos minerales entre los que destacan: la hematita (Fe_2O_3), la magnetita (Fe_3O_4), la limonita [$\text{FeO}(\text{OH})$], la siderita (FeCO_3), la pirita (FeS_2) y la ilmenita (FeTiO_3)¹.

Se halla a la mitad de la primera serie de transición, lo cual le da la posibilidad de existir en varios estados de oxidación (desde $-\text{II}$ hasta $\text{VI}+$), siendo los principales: II (d^6) y III (d^5), aunque algunas monooxigenasas dependientes de hierro generan intermediarios de valencias altas de Fe (IV) o Fe (V)² durante sus ciclos catalíticos.

La versatilidad del hierro en catálisis en organismos vivos se ve reflejada en la gran variabilidad del potencial redox del par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (-0.77 V), el cual puede ser ajustado con la apropiada elección de ligantes para abarcar casi todo el intervalo biológico de potenciales redox, desde aproximadamente -0.5 V hasta aproximadamente $+0.6$ V.

El número de coordinación 6, asociado con la geometría octaédrica es el más encontrado tanto para $\text{Fe}(\text{II})$ como para $\text{Fe}(\text{III})$, aunque el número de coordinación 4 con geometría tetraédrica y particularmente los complejos pentacoordinados (bipirámide trigonal o pirámide de base cuadrada) también son comunes. En complejos octaédricos, dos estados de espín pueden ser observados tanto para $\text{Fe}(\text{II})$ como para $\text{Fe}(\text{III})$, es decir, alto y bajo espín.

1.1 Importancia del hierro en sistemas biológicos

La diversidad de funciones bioquímicas que puede llevar a cabo el hierro depende fuertemente del entorno de coordinación en que se encuentre, por lo cual podemos clasificar sus funciones dentro de los tres siguientes grupos:

¹ Shriver & Atkins, *Química Inorgánica*, 4^{ta} Edición Mc Graw Hill, México, 2008. pp. 433,434.

² Crichton, R.R. *Biological Inorganic Chemistry. An Introduction*. Elsevier, Italy, 2008, pp 212.

- 1.- Hemoproteínas en las cuales una porfirina de hierro está incorporada dentro de diferentes apoproteínas que proporcionan acarreadores de O₂, activadores de O₂ o alternativamente proteínas de transferencia de electrones.
- 2.- Proteínas Hierro-Azufre ³, muchas de las cuales están involucradas en la transferencia de electrones.
- 3.- Proteínas que contienen hierro pero no contienen ni azufre ni grupos hemo y llevan a cabo funciones de almacenamiento y transporte.

La distribución de complejos de hierro en organismos vivos depende fundamentalmente de la función que éste desempeñe. En humanos la cantidad de hierro puede ir desde 3 a 5 gramos en un adulto sano, de hecho, la mayoría de hierro presente en el cuerpo humano se encuentra en forma de hemoglobina, una proteína de transporte de oxígeno cuya función es la liberación del O₂ necesario para la respiración. En una cantidad mucho más pequeña el hierro está presente en la mioglobina cuya función es el almacenamiento de oxígeno en el músculo y en cuanto a transporte se refiere la más importante es la transferrina, que transfiere hierro desde sitios de almacenamiento a otros en donde las células sintetizan nuevas proteínas que contienen este metal. El mayor consumo de hierro en vertebrados se debe a los glóbulos rojos.

1.1.2 Hierro y Oxígeno

Existe una estrecha relación entre hierro y oxígeno como ya hemos visto en las metaloproteínas mencionadas anteriormente. En los sistemas biológicos se encuentran algunas especies de oxígeno que participan en reacciones en las que se ve involucrado fuertemente el hierro, éstas son: el radical superóxido (O₂[•]), el radical hidroxilo (OH[•]), el anión peróxido (O₂²⁻) y el peróxido de hidrógeno (H₂O₂). Por esta razón, el estudio de compuestos biomiméticos de hierro en presencia de oxígeno tiene una gran importancia, ya que puede proporcionar valiosa información acerca de la reactividad Fe-O en la gran cantidad de metaloproteínas que contienen hierro y están distribuidas en la naturaleza.

³ Gómez-Manzo, S.; Solano-Peralta, A.; Saucedo Vázquez, J.P.; Escamilla Marván, J.E.;Kroneck, P.M.H.; Sosa-Torres, M.E. *Biochemistry*. 49, 11, 2010, 2409.

En el siguiente esquema se muestra de forma generalizada la reactividad del sistema Fe-O.

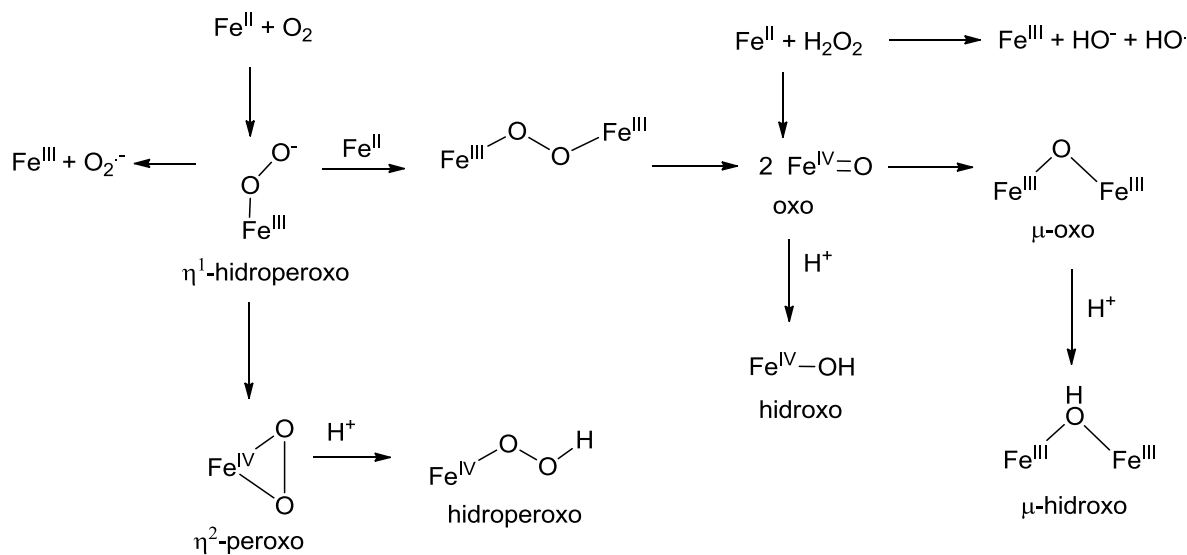


Figura 1.1 Química del sistema Fe-O.⁴

1.2 Reacciones de deshidrogenación oxidativa promovida por metales de transición

Las reacciones de deshidrogenación oxidativa promovidas por metales de transición han sido estudiadas extensivamente desde su aparición en 1960 con la química de macrociclos⁵, este tipo de reacciones están ampliamente distribuidas en distintos campos de la química debido a su importancia que abarca desde aspectos relacionados con los sistemas biológicos hasta la producción industrial de celdas que funcionen a partir de la conversión de alcoholes simples, tales como metanol, en sus productos de oxidación correspondientes.

En bioquímica podemos hallar muchas reacciones de este tipo que se llevan a cabo en metaloproteínas tales como la alcohol deshidrogenasa donde el sitio activo es Zn(II)⁶ y tanto amino oxidasa como galactosa oxidasa que contienen Cu(II)⁷. En el caso de Fe(II),

⁴ Crichton, R.R. *Biological Inorganic Chemistry. An Introduction*. Elsevier, Italy, 2008, pp 213.

⁵ Keene, F.R. *Coord. Chem. Rev.* 187, 1999, 121.

⁶ Crichton, R.R. *Biological Inorganic Chemistry. An Introduction*. Elsevier, Italy, 2008, pp 202,203.

⁷ Gamez, P.; Koval, I.A.; Reedijk, J. *J. Chem. Dalton Trans.* **2004**, 4079.

por ejemplo, se sabe que se halla en sistemas que catalizan oxidaciones y que contribuyen al daño de enzimas por medio de reacciones de deshidrogenación⁸.

La oxidación de aminas puede conducir a una variedad de productos como especies nitro, nitrilos⁹ o compuestos carbonílicos formados a partir de iminas muy reactivas, puede observarse lo mismo en el caso de la oxidación de alcoholes; sin embargo, cuando las aminas están coordinadas a iones metálicos se puede conducir a la imina como único producto de oxidación y a cetonas o aldehídos en el caso de alcoholes. De esta forma el papel que juega el ion metálico en este tipo de reacciones es muy importante, ya que determinará la vía mecanística por la cual se llevará a cabo la reacción de deshidrogenación. En la literatura se ha reportado que las reacciones de deshidrogenación oxidativa, sobre aminas y alcoholes se llevan a cabo con rutenio(II)¹⁰, osmio(II)¹¹, hierro(II)¹², cobre(II)¹³, níquel(II)¹⁴ y cobalto(III)¹⁵. Aunque el estudio de estas reacciones se ha centrado en su mayoría en rutenio(II), osmio(II), cobre(II), níquel(II) y medianamente en hierro(II).

⁸ Stadtman, E. *Science*. 257, **1992**, 1120.

⁹ Biondini, D.; Brinchi, L.; Germani, R.; Goracci L.; Savelli, G. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 3060.

¹⁰ Schley, N.D.; Dobreiner, G.E; Crabtree, R.; *Organometallics*, **2011**, 30 (15), 4174 .

¹¹ Putignano, E.; Bossi, G.; Rigo, P.; Baratta W. *Organometallics* **2012**, 31, 1133.

¹² a) Ugalde-Saldivar, V.M.; Sosa-Torres, M.E.; Ortiz-Frade, L.; Bernés, S.; Höpfl H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 3099; b) Ugalde-Saldivar, V.M.; Sosa-Torres, M.E.; Gozález, I. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 978; c) Ugalde-Saldivar, V.M.; Farfán, N.; Toscano A.R.; Höpfl, H.; Sosa-Torres, M.E. *Inorg. Chim. Acta.* **2005**, 358, 3545.

¹³ Medda, R.; Padiglia, A.; Floris, G. *Phytochemistry*, **1995**, 39, 1; Christian, G.J.; Arbuse, A.; Fontrodona, X.; Martínez, M.A.; Llobet, A.; Maseras, F. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2009**, 6013; Christian, G.J.; Llobet, A.; Maseras, F. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 5977

¹⁴ Weeks, C.L.; Turner P.; Fenton, R.R.; Lay, P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2002**, 931.

¹⁵ Iha, N.Y.M.; Almeida, M.A.; Utsuno, S. *Polyhedron*. 17, **1998**, 3379.

1.2.1 Deshidrogenación oxidativa de aminas promovida por hierro

Aunque se hallan numerosos trabajos relacionados con complejos de Ni(II), Ru(II), Os(II) y Cu(II), sólo un limitado número de estudios se enfocan en la química del hierro con ligantes poliamínicos. La importancia del hierro tanto en sistemas sintéticos como biológicos da una pauta muy importante para conocer más acerca de la química de este metal. Muchas de estas reacciones se llevan a cabo con el fin de modelar el sitio activo de oxigenasas que son muy importantes en el transporte de oxígeno. La deshidrogenación oxidativa bajo condiciones aeróbicas es otro proceso importante hallado en bioquímica; de hecho, se sospecha que este puede ser uno de los procesos del envejecimiento celular y en algunos casos llevado a cabo por sitios activos que contienen hierro⁷.

Otra importancia de emplear ligantes amínicos en estas reacciones, es que pueden proveer donadores nitrogenados que son capaces de sintonizar el campo ligante y provocar el fenómeno llamado entrecruzamiento de espines mejor conocido como “spin crossover”, y que tiene diversas aplicaciones como magnetos moleculares. Adicionalmente los compuestos de coordinación que poseen hierro expanden su aplicación práctica hacia el diseño de pilas de reducción de oxígeno para la búsqueda de combustibles no contaminantes¹⁶. También existen patentes que describen el uso de compuestos de coordinación con ligantes polidentados que son empleados en la obtención de oxígeno molecular en forma electroquímica¹⁷.

Hay ejemplos en la literatura¹⁸ sobre reacciones de deshidrogenación oxidativa promovida por hierro que evidencian información sobre la reactividad de estos sistemas y en donde se analizan procesos redox intramoleculares que serán discutidos en la siguiente sección con mayor detalle.

¹⁶ Alonso-Vante, N.; Bogdanoff, P.; Tributsch, H. *J. of Catalysis*, **2000**, 190, 240.

¹⁷ Kerr, J.B.; De Castro, E.S.; Zenner, H. Pat. Num. 5,017274, **1991**, May 21.

¹⁸ Morgernstern-Baradau, I.; Lambert, F.; Renault, J.P.; Cesario, M.; Marechal, J.D.; Maseras, F. *Inorg. Chim. Acta.* **2000**, 297, 338.

1.3 Descripción mecánica de la reacción de deshidrogenación oxidativa promovida por hierro

Las reacciones de deshidrogenación oxidativa en aminas requieren de la remoción de dos electrones y dos protones por cada doble enlace que se forme durante el proceso (figura 1.2).

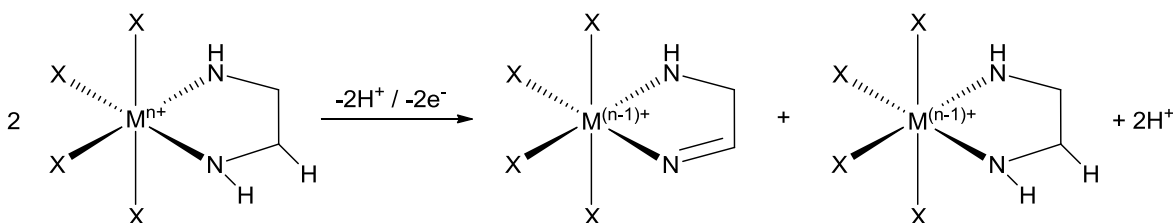


Figura 1.2 Vía general de desproporción observada en reacciones de deshidrogenación oxidativa.

Como puede verse, este proceso involucra forzosamente reacciones de transferencia electrónica del ligante al metal precedida de la oxidación de éste mismo ya sea por medio de agentes oxidantes exteriores o por la misma especie. En este sentido las reacciones de deshidrogenación oxidativa han sido clasificadas en las siguientes dos formas:

- Mecanismos que involucran una transferencia de dos electrones del ligante al metal, vía transferencia de hidruro (removiendo simultáneamente tanto el protón como los dos electrones), o por medio de la eliminación de un protón seguido del intercambio neto de dos electrones.
- Mecanismos en los que se involucran oxidaciones consecutivas de un electrón por parte del ligante, acopladas a la remoción de protones, en cuyo caso se ven involucradas, necesariamente, especies radicales.

En sus inicios estas reacciones fueron estudiadas con ligantes tipo macrociclo, Goedken y Busch¹⁹ investigaron la deshidrogenación oxidativa de macrociclos tetra-aza insaturados coordinados a hierro(II) (figura 1.3) y propusieron que el mecanismo de reacción (figura

¹⁹ Goedken, V.L.; Busch, D.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 7355.

1.4) se llevaba a cabo vía radicales libres con oxígeno molecular como oxidante, aunque no contaban con evidencia suficiente para demostrar satisfactoriamente dicha propuesta.

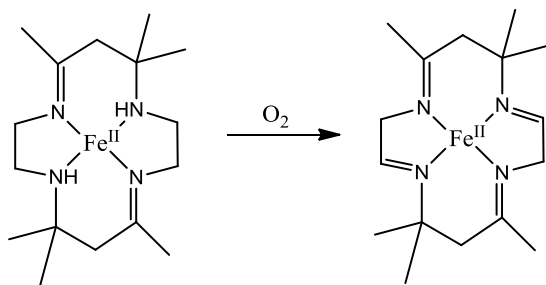


Figura 1.3 Reacción de deshidrogenación oxidativa promovida por hierro(II)¹⁹.

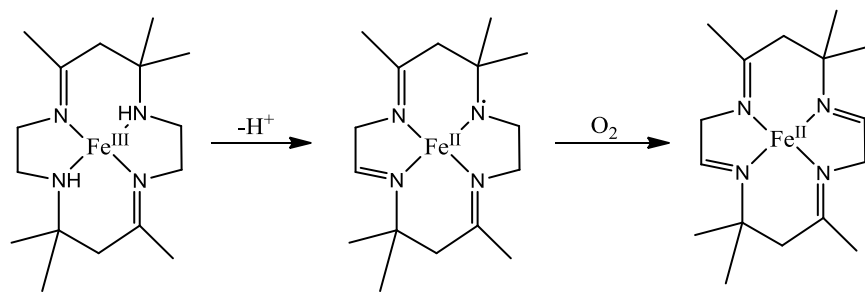


Figura 1.4 Mecanismo de reacción propuesto por Goeken y Busch¹⁹.

No fue sino hasta 1983 cuando Da Costa y colaboradores²⁰, con el fin de hallar evidencia sobre los procesos redox intramoleculares involucrados en el proceso de deshidrogenación oxidativa, estudiaron la reactividad en una serie de complejos tipo $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{en})]^{2-}$ con diversas poliaminas en presencia de oxidantes como: O_2 , H_2O_2 , quinona y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. La evidencia experimental demostraba que se llevaba a cabo una desproporción de productos, donde se obtenía un complejo diamina intacto y su análogo complejo diimina, lo cual demostraba que existían intermediarios de hierro(III) que estaban involucrados en el proceso de deshidrogenación. Se propuso también que el mecanismo de reacción implicaba dos transferencias de un electrón posteriores a la remoción del protón que se hallaba sobre el átomo de nitrógeno coordinado al metal.

Lo que propusieron fue lo siguiente: Después de la primera oxidación de Fe(II) a Fe(III) se lleva a cabo la remoción de un protón por medio de la base (OH^-) lo cual produce un carga

²⁰ Da Costa, F.M.; Toma, H.E. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2051.

ANTECEDENTES

negativa sobre el átomo de nitrógeno, posteriormente se produce la primera transferencia de un electrón reduciendo nuevamente a Fe(II) y produciendo la especie radical sobre el nitrógeno. En un siguiente paso se produce una segunda oxidación llevada a cabo por la especie $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, finalmente la desprotonación del carbono alfa al nitrógeno conduce a la formación de un enlace imínico y la segunda transferencia monoeléctrica que conduce nuevamente a la especie de Fe(II). En la figura 1.5 se esquematiza el proceso mencionado anteriormente²¹.

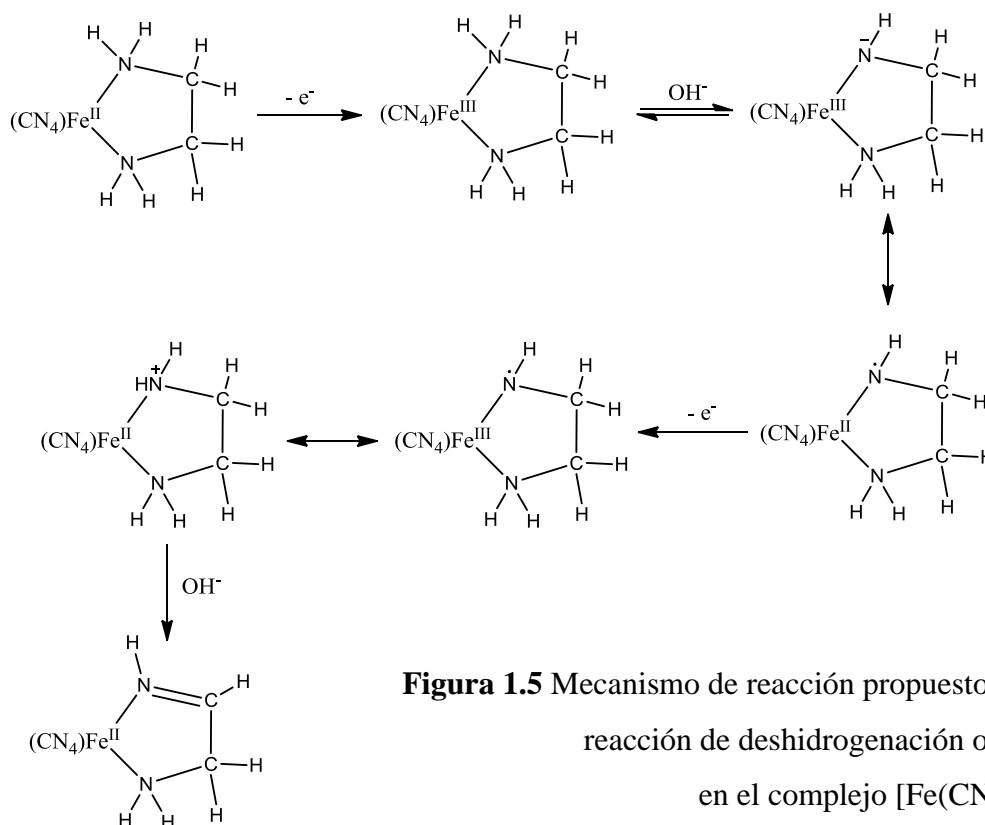


Figura 1.5 Mecanismo de reacción propuesto para la reacción de deshidrogenación oxidativa en el complejo $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{en})]^-$.

Nuevamente cabe mencionar que la propuesta planteada anteriormente no cuenta con la suficiente evidencia para demostrar que en el mecanismo de reacción hayan participado especies radicales de nitrógeno.

²¹ Goto, M.; Takeshita, M.; Kanda, N.; Sakai, T.; Goedken, V.L. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 582.

ANTECEDENTES

Sosa-Torres^{11a,11b,11c} *et al* reportaron una reacción de deshidrogenación oxidativa donde, partiendo de una poliamina pentadentada y un compuesto de Fe(III) se obtuvo el correspondiente compuesto de coordinación con el ligante oxidado y el metal reducido, utilizando etanol como disolvente y llevando a cabo el experimento bajo atmósfera de N₂ (figura 1.6).

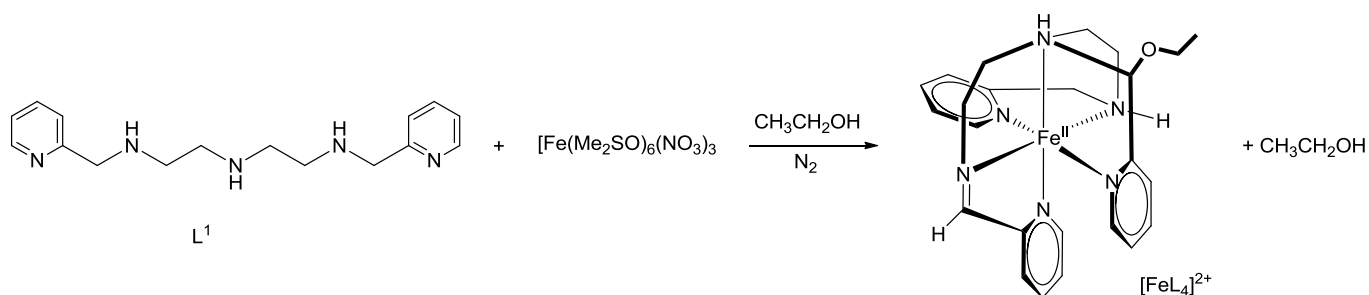


Figura 1.6 Reacción de deshidrogenación oxidativa en la que se observó un aumento en el tamaño y denticidad del ligante¹¹.

El aumento de la denticidad del ligante, en base a la evidencia del análisis elemental, la RMN de ¹H y de ¹³C, además de la estructura de rayos-x, se explica de la siguiente forma: En un primer paso el complejo [Fe(Me₂SO)](NO₃)₃ reacciona con el ligante pentadentado L₁=1,9-bis(2'piridil)-2,5,8-triazanonano bajo atmósfera de N₂ y con etanol como disolvente. El producto de esta reacción es el complejo de Fe(III) coordinado con el ligante pentadentado, en cuya sexta posición tiene una molécula del disolvente [FeL₁X]³⁺. En un segundo paso se lleva a cabo la reacción de deshidrogenación oxidativa para obtener el complejo [FeL'₁X]²⁺ en donde el ligante ahora marcado con un apóstrofe se encuentra oxidado y el metal, reducido. Posteriormente se llevan a cabo dos ataques nucleofílicos consecutivos por parte de dos moléculas del disolvente al carbono de la doble ligadura de la imina, lo cual libera un fragmento cetálico unido a un anillo de piridina. Este cetal libre reacciona con otra molécula del complejo deshidrogenado [FeL'₁X]²⁺ para dar finalmente el complejo de Fe(II) con L₄ (1,9-bis(2'piridil)-5-[etoxi-2''-piridil]metil)-2,5,8-triazanon-1-eno) en donde se observa un aumento en el tamaño y capacidad de coordinación del ligante (figura 1.7).

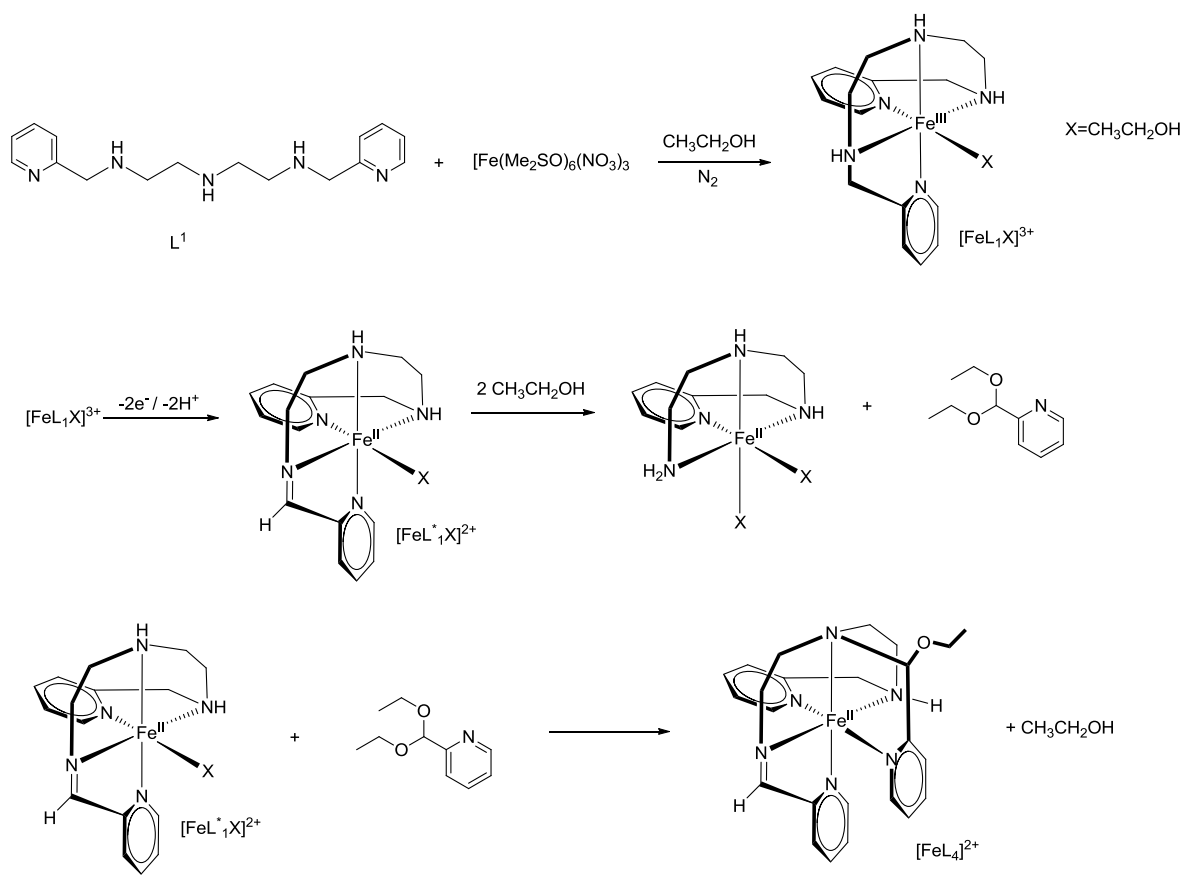


Figura 1.7 Mecanismo de reacción propuesto por Ugalde y Sosa^{11a, 11b} para la deshidrogenación oxidativa en complejo $[\text{FeL}_1\text{X}]^{3+}$ en donde se observa un aumento en el tamaño y capacidad de coordinación del ligante.

En un trabajo posterior Sosa-Torres²² y colaboradores muestran un estudio de la reacción del complejo $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{SO})](\text{NO}_3)_3$ con el ligante $L_2 = 1$ -[3-aza-4-(2-piridil)butil]-2-(2-piridil)-3-[(2-piridil)metil]-imidazolidina en una relación estequiométrica 1:1 con etanol como disolvente y bajo atmósfera de N_2 . Los estudios de voltamperometría cíclica demostraron que se llevó a cabo una reacción de desproporción entre dos moléculas del complejo de Fe(III) luego de que el complejo $[\text{FeL}_2\text{X}_2]^{3+}$ es atacado por una molécula del disolvente para formar un nuevo complejo $[\text{FeL}_3]^{3+}$ donde L_3 tiene incorporado un fragmento etoxi $L_3 = 1,9$ -bis(2'-piridil)-5-[etoxi-2''-piridil]metil]-2,5,8-triazanonano. Los productos de la reacción posteriores a la deshidrogenación son dos complejos de Fe(II):

²² Ugalde-Saldivar, V.M.; Höpft, H.; Farfán, N.; Toscano, A.R.; Sosa-Torres, M.E. *Inorg. Chim. Acta.* **2005**, 358, 3545.

$[\text{FeL}_3]^{2+}$ y $[\text{FeL}_4]^{2+}$ en donde el ligante $\text{L}_4=1,9\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}5\text{-[etoxi-}2''\text{-piridil)metil}\text{-}2,5,8\text{-triazanonano-}1\text{-eno}$, posee una doble ligadura correspondiente a la imina formada. El proceso antes mencionado se muestra en la figura 1.8.

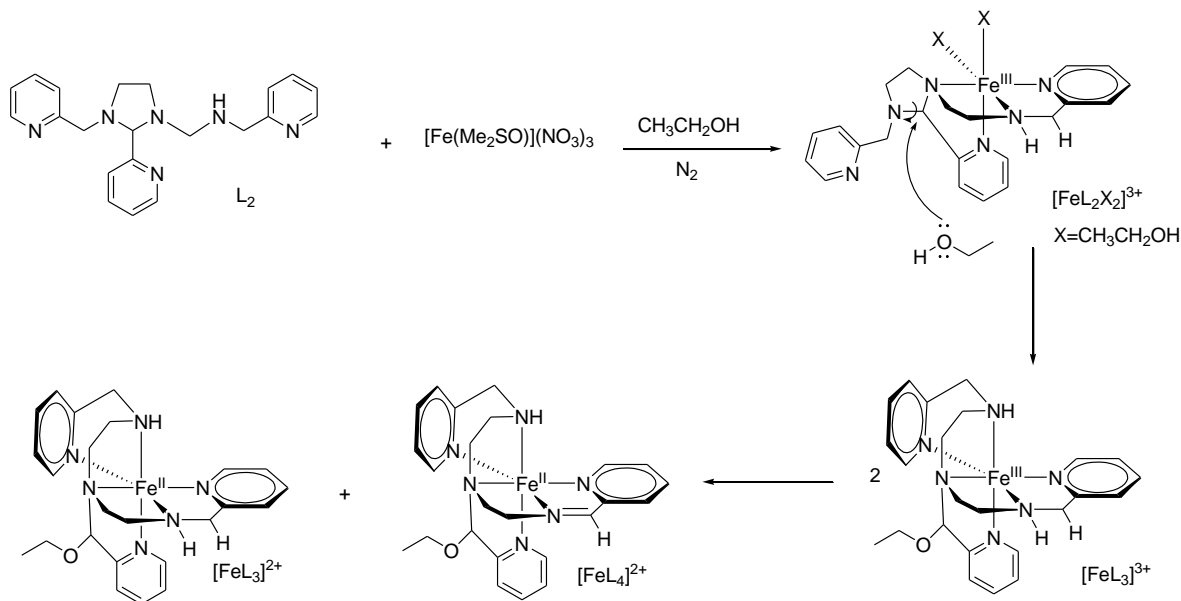


Figura 1.8 Desproporción de la especie $[\text{FeL}_3]^{3+}$ en donde se producen dos complejos de hierro(II): uno de ellos con el ligante oxidado $[\text{FeL}_4]^{2+}$ y el otro con el ligante reducido $[\text{FeL}_3]^{2+}$ (22).

Sosa-Torres y colaboradores lograron demostrar, por una parte, el aumento en la denticidad del ligante y por otra, la participación de la una especie Fe(III) en el mecanismo de reacción debido al producto de la desproporción planteada en la figura 1.8, en donde uno de los productos finales es el complejo $[\text{FeL}_3]^{2+}$.

Con el fin de hallar evidencia para demostrar la presencia de la especie radical de nitrógeno, Saucedo-Vázquez y Sosa-Torres²³ llevaron a cabo un estudio cinético por medio de espectroscopia de UV-vis para la reacción planteada anteriormente entre el complejo $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{SO})](\text{NO}_3)_3$ y el ligante $\text{L}_2=1\text{-[}3\text{-aza-}4\text{-(}2\text{-piridil)butil}\text{]-}2\text{-(}2\text{-piridil)-}3\text{-[}(2\text{-piridil)metil}\text{]-imidazolidina}$ en una relación estequiométrica 1:1 con etanol como disolvente

²³ Saucedo-Vázquez, J.P.; Ugalde-Saldivar, V.M.; Toscano, A.R.; Kroneck, P.M.; Sosa-Torres, M.E. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 1214.

y bajo atmósfera de N₂. Los resultados experimentales permitieron establecer la siguiente ley de velocidad:

$$-\frac{d[FeL_3^{3+}]}{dt} = k_{EtO^-}[FeL_3^{3+}][EtO^-]$$

Lo cual demuestra la dependencia de la rapidez de reacción respecto a la presencia de base, es decir, al pH. Con esta evidencia se propuso un mecanismo de reacción en tres pasos para la reacción de desproporción planteada anteriormente, la cual involucra la formación de intermediarios radicales (figura 1.9).

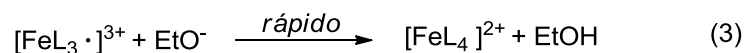
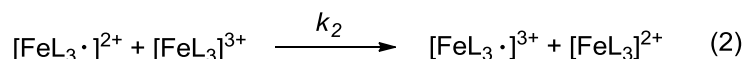
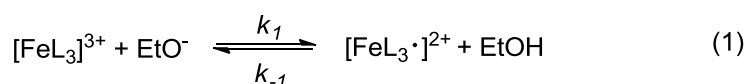


Figura 1.9 Mecanismo de reacción propuesto para la deshidrogenación oxidativa en el complejo $[FeL_3]^{3+}$ bajo atmósfera de nitrógeno²³.

Por medio del estudio teórico del mecanismo anterior se obtuvo la siguiente ecuación de velocidad:

$$-\frac{d[FeL_3^{3+}]}{dt} = \frac{2k_1k_2}{k_{-1}} [FeL_3^{3+}][EtO^-]$$

Esta ecuación tiene la misma forma que la obtenida de forma experimental y muestra que el paso limitante de la reacción está determinado por la desprotonación del ligante, por lo cual el sistema debería ser susceptible a catálisis básica general y un efecto isotópico primario como fue demostrado posteriormente.

Ya que el mecanismo propuesto involucra especies radicales, una de las partes más importantes fue demostrar, que efectivamente existían estas especies intermediarias, por lo

cual Saucedo Vázquez²⁴ dió seguimiento a la reacción discutida anteriormente por medio de la técnica de resonancia paramagnética electrónica.

En el espectro de RPE se halló una señal en $g=2.0022$ inequívoca para un electrón desapareado, lo cual proporciona evidencia para esta especie radical de nitrógeno (figura 1.10).

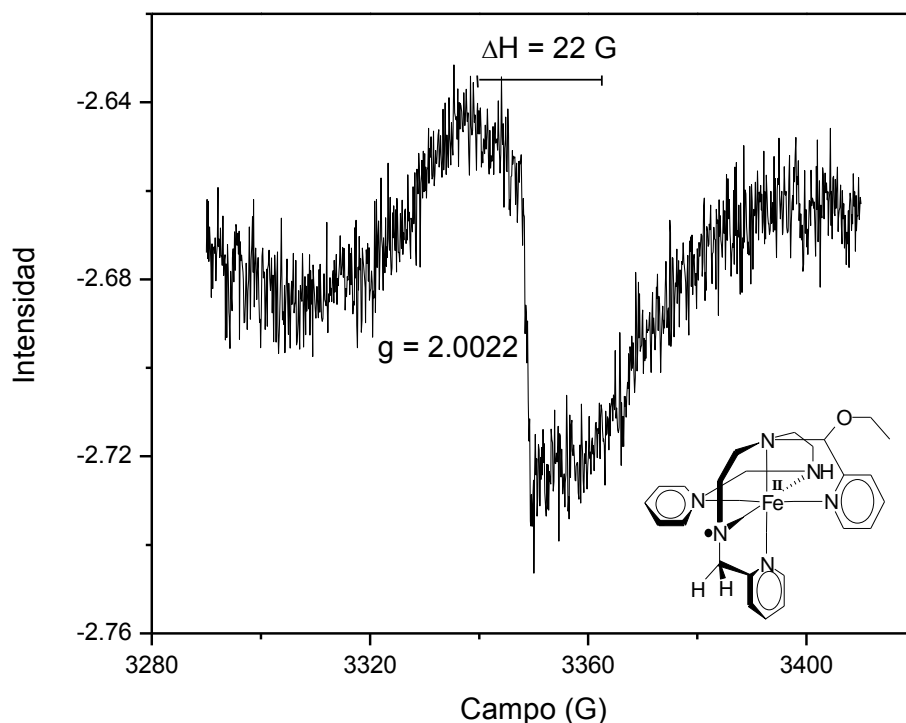


Figura 1.10 Espectro de RPE en donde se muestra una señal en $g= 2.0022$ característica para un electrón desapareado²⁴.

Con la evidencia electroquímica (estados de oxidación de los reactivos, productos y especies intermediarias) cinética y espectroscópica de la reacción de deshidrogenación oxidativa en el complejo $[\text{FeL}_3]^{3+}$ se logró dar evidencia del mecanismo de reacción planteado y se propuso, finalmente, el siguiente esquema de reacción:

²⁴ Saucedo-Vázquez, J.P. 2012. *Reacciones de deshidrogenación oxidativa promovidas por hierro y rutenio. Un estudio mecanístico*. Tesis de Doctorado- Universidad Nacional Autónoma de México, pp 93-100.

ANTECEDENTES

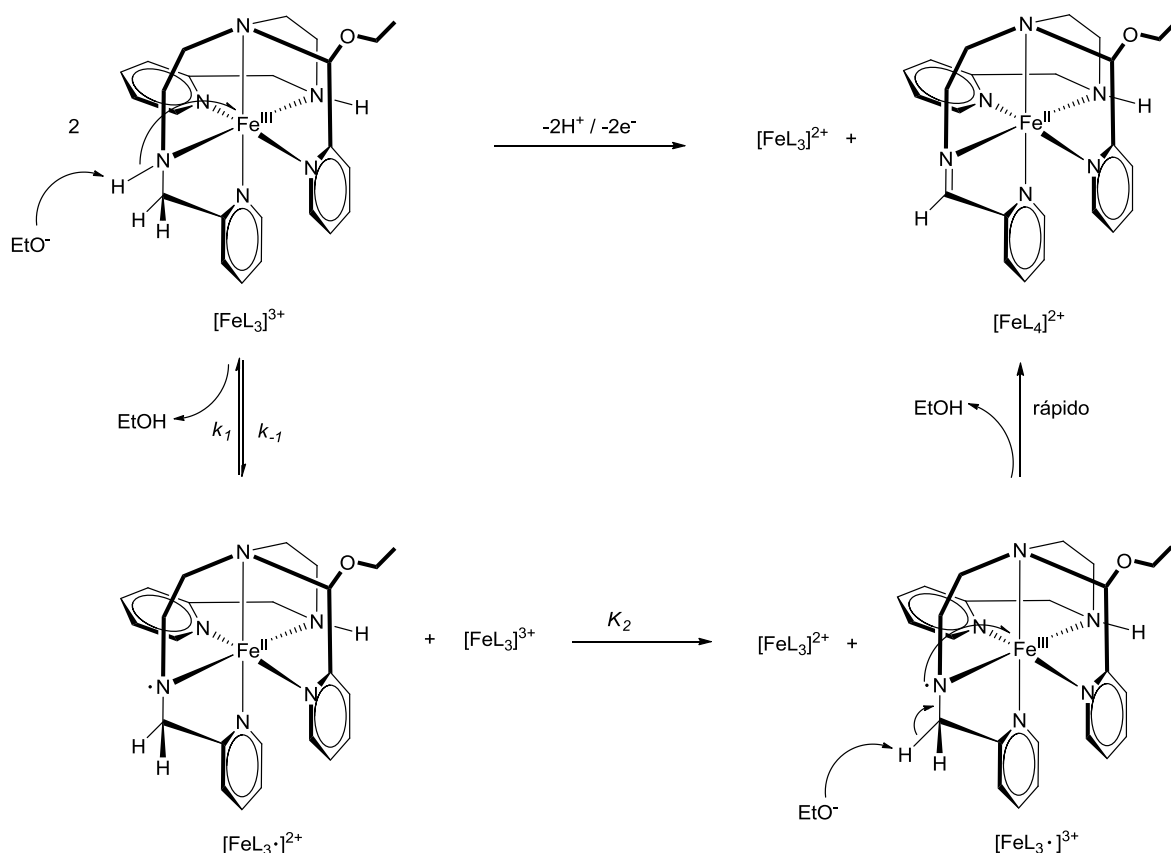


Figura 1.11 Mecanismo de reacción para la deshidrogenación oxidativa en el complejo $[\text{FeL}_3]^{3+}$ bajo atmósfera de nitrógeno.

Como se ha visto a lo largo de este documento, la segunda desprotonación del carbono alfa al nitrógeno se lleva a cabo por la presencia de una base.

Un estudio reciente sobre la deshidrogenación oxidativa de un complejo bimetalico de cobre²⁵ proporciona evidencia, al igual que Sosa y colaboradores, de que no se necesita un agente oxidante externo para que se lleve a cabo la reacción, pero lo más interesante es que dicho estudio de cobre también propone que no es necesaria la presencia de una base para que se lleve a cabo la desprotonación, sino que este es un proceso espontáneo que puede llevarse a cabo por la baja energía requerida del proceso.

²⁵ Christian, J.; Arbuse, A.; Fontrodona, X.; Martínez, M.A.; Llobet, A.; Maseras, F. *Dalton Trans.* **2009**, 6013.; Christian, G.; Llobet, A.; Maseras, F. *Inorg. Chem.* **49**, **2010**, 5977.

1.3.1 Deshidrogenación oxidativa promovida por hierro en presencia de oxígeno

Gran parte de los trabajos hallados en la literatura sobre reacciones de deshidrogenación oxidativa se han realizado en condiciones experimentales donde se utiliza oxígeno molecular como agente oxidante externo; no obstante, hay pocos estudios relacionados con el papel que desenvuelve el oxígeno en las reacciones de deshidrogenación oxidativa.

La importancia de conocer la química de estos sistemas está íntimamente relacionada con el rol que lleva a cabo el oxígeno en los sistemas biológicos centrados en el estudio de las metaloproteínas que contienen Cu y Fe principalmente, y que producen reducciones consecutivas de O₂ a través de transferencias electrónicas vía esfera interna.

Siguiendo la línea de investigación sobre deshidrogenación oxidativa promovida por hierro realizada en nuestro grupo de investigación, Saucedo-Vázquez²¹ realizó un estudio sobre la influencia del oxígeno en las reacciones de deshidrogenación oxidativa que fue comparado con el sistema mostrado anteriormente en donde las condiciones de reacción fueron llevadas a cabo bajo atmósfera de nitrógeno.

Las evidencias cinéticas de la reacción bajo atmósfera de O₂ permitieron establecer la siguiente ley de velocidad experimental:

$$-\frac{d[FeL_3^{3+}]}{dt} = k_{O_2}[FeL_3^{3+}][EtO^-][O_2]$$

De esta relación se concluye que la reacción es de tercer orden y mediante el tratamiento teórico de esta ecuación se establece que el paso limitante de la reacción es, en este caso, la reducción del O₂ en el segundo paso del mecanismo de reacción propuesto (figura 1.12).

ANTECEDENTES

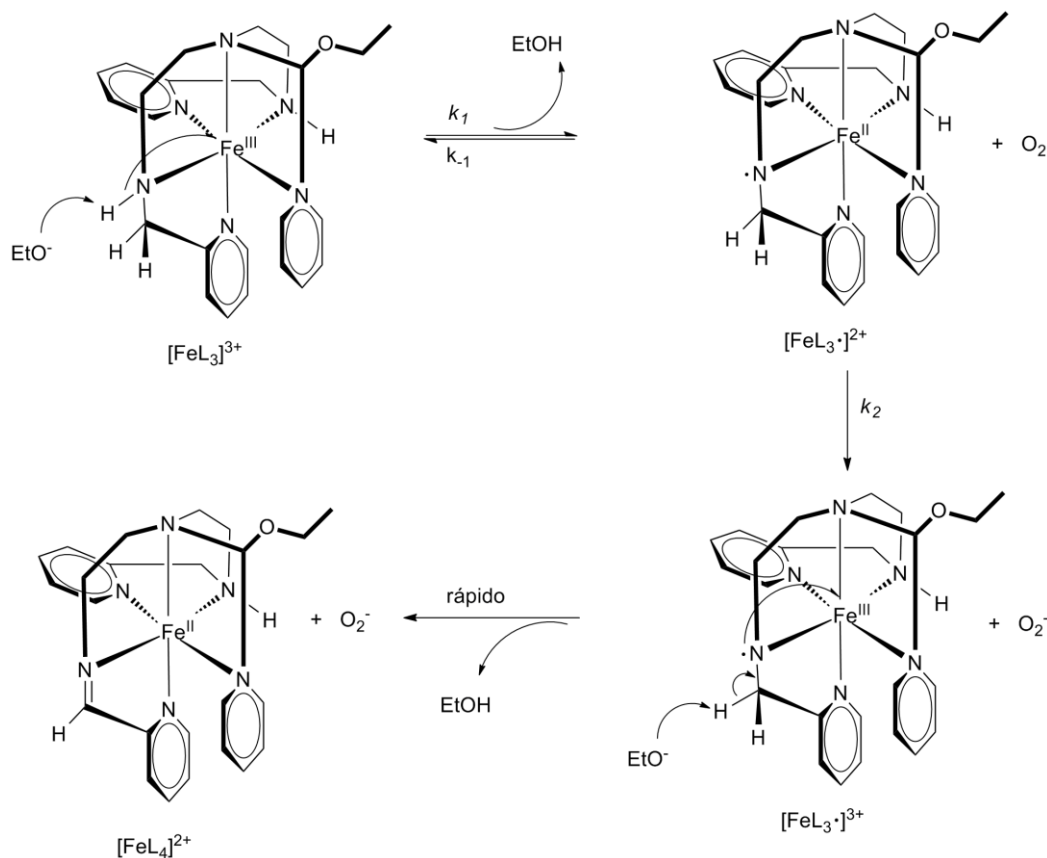


Figura 1.12 Mecanismo de la deshidrogenación oxidativa de $[\text{FeL}_3]^{3+}$ en presencia de oxígeno, correspondiente a la primera reducción del oxígeno.

Aunque sigue habiendo discusiones alrededor de los aspectos mecanísticos de estas reacciones, es claro, no sólo, que ha habido un amplio desarrollo, sino que el avance en el conocimiento de estas reacciones da pauta para abrir nuevos cuestionamientos que están encaminados a la comprensión de la complejidad que implica la química de estos sistemas y en particular del hierro.

1.3.2 Deshidrogenación oxidativa promovida por otros metales de transición

En los apartados anteriores se han discutido los aspectos mecanísticos de las reacciones de deshidrogenación oxidativa en donde se llevan a cabo transferencias monoelectrónicas, lo que da pauta a la presencia de especies tipo radicales. Sin embargo, otros mecanismos de reacción han sido propuestos con metales diferentes al hierro. Las reacciones de deshidrogenación oxidativa son particularmente eficaces cuando se emplea osmio o rutenio como centro metálico, esto se debe a que, en comparación con otros metales de transición, éstos pueden alcanzar dos unidades más en sus estados de oxidación, lo cual repercutirá también en el mecanismo por el cual se lleva a cabo la pérdida de dos protones y dos electrones por cada enlace que se oxide⁵.

Las reacciones de deshidrogenación oxidativa promovidas por rutenio(II) y osmio(II) pueden llevarse a cabo sobre aminas y alcoholes y son muy importantes en el campo de la catálisis, ya que son empleadas para llevar a cabo reacciones de síntesis más limpias, selectivas y con altos rendimientos. En la figura 1.13 se muestran dos catalizadores sintetizados por Baratta y colaboradores¹⁰, uno de rutenio y su análogo de osmio que llevan a cabo la conversión de alcoholes secundarios en los compuestos de oxidación correspondientes.

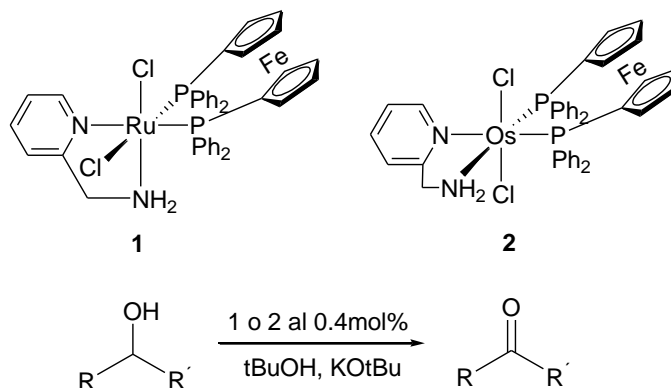


Figura 1.13 Catalizadores de Ru y Os utilizados en la oxidación de alcoholes secundarios¹⁰.

La deshidrogenación oxidativa de aminas promovidas por rutenio son bien conocidas y han sido estudiadas tanto con ligantes monodentados como con ligantes polidentados.

Meyer y colaboradores ²⁶ investigaron la deshidrogenación oxidativa de 2-(aminoetil)piridina (ampi) a la imina correspondiente en el sistema $[\text{Ru}(\text{bpi})_2(\text{ampi})]^{2+}$:

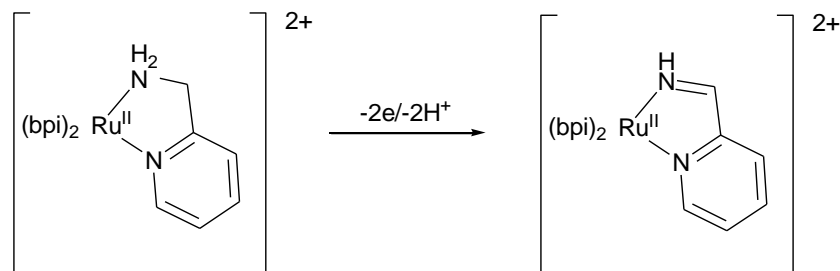


Figura 1.14 Reacción de deshidrogenación oxidativa en el complejo $[\text{Ru}(\text{bpi})_2(\text{ampi})]^{2+}$ ⁽²⁶⁾.

En el caso del rutenio se propone una oxidación inicial de Ru(II) a Ru(III) por métodos electroquímicos, seguida de una desproporción de dos moléculas de la especie de Ru(III) que da como resultado Ru(II) + Ru(IV), esta última especie de Ru(IV) realizará la reacción de deshidrogenación por medio de la remoción de un protón y la transferencia de $2e^-$ al metal. En la siguiente figura se esquematiza el mecanismo de reacción propuesto por Ridd y Keene ²⁷.

²⁶ Brown, G.M.; Weaver, T.R.; Keene, F.R.; Meyer, T.J. *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 190.

²⁷ Ridd, M.J.; Keene, F.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5733.

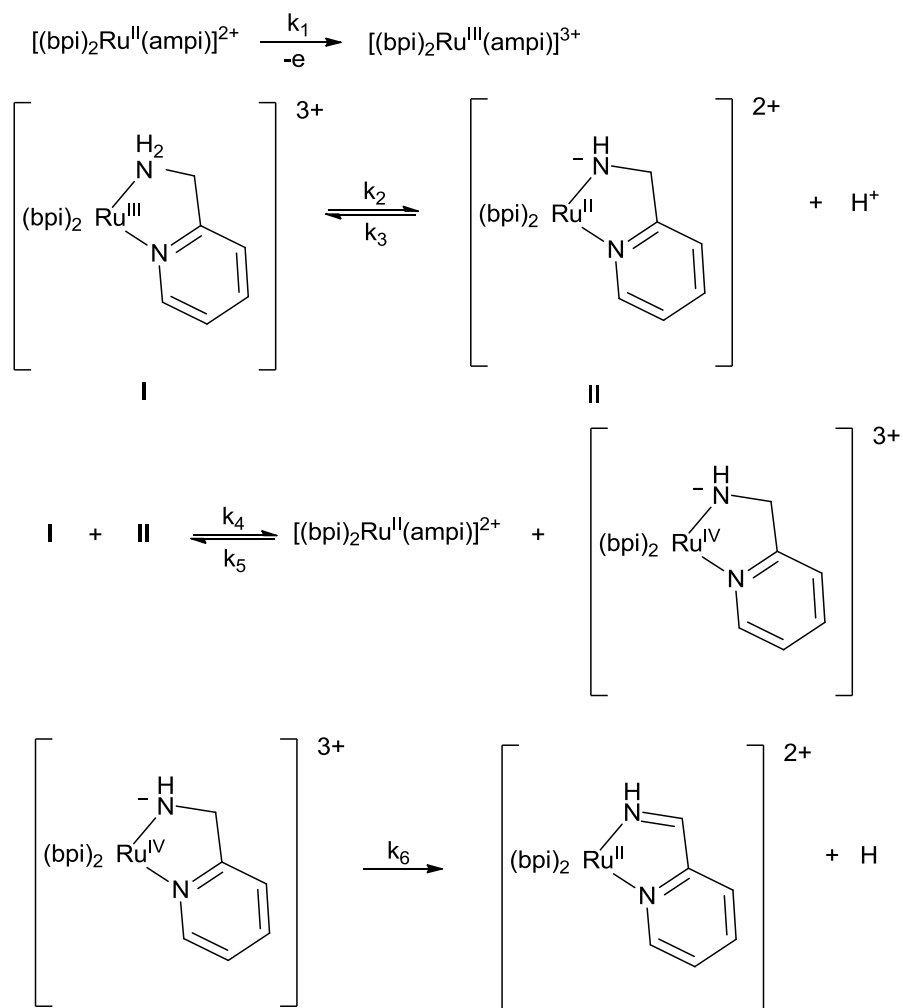


Figura 1.15 Mecanismo de reacción propuesto para la deshidrogenación oxidativa en Ru(II)²⁷.

En el caso de Os(II) se hallaron evidencias experimentales que revelan que el mecanismo de reacción se desarrolla por la misma vía mecanística que se propone para el Ru(II).

Otro ejemplo que puede mencionarse sobre este tipo de reactividad es la reacción de deshidrogenación oxidativa que presentan complejos de Co(III)²⁸ con el ligante pentadentado *pydien* (figura 1.16), la reacción propone una oxidación promovida por oxígeno dando el correspondiente producto de deshidrogenación. Nuevamente los autores

²⁸ Raleigh, C.J.; Martell, A. E.; *Inorg. Chem.* 25, **1986**, 1190.

proponen la presencia de especies radicales, sin embargo las evidencias para demostrarlo son escasas.

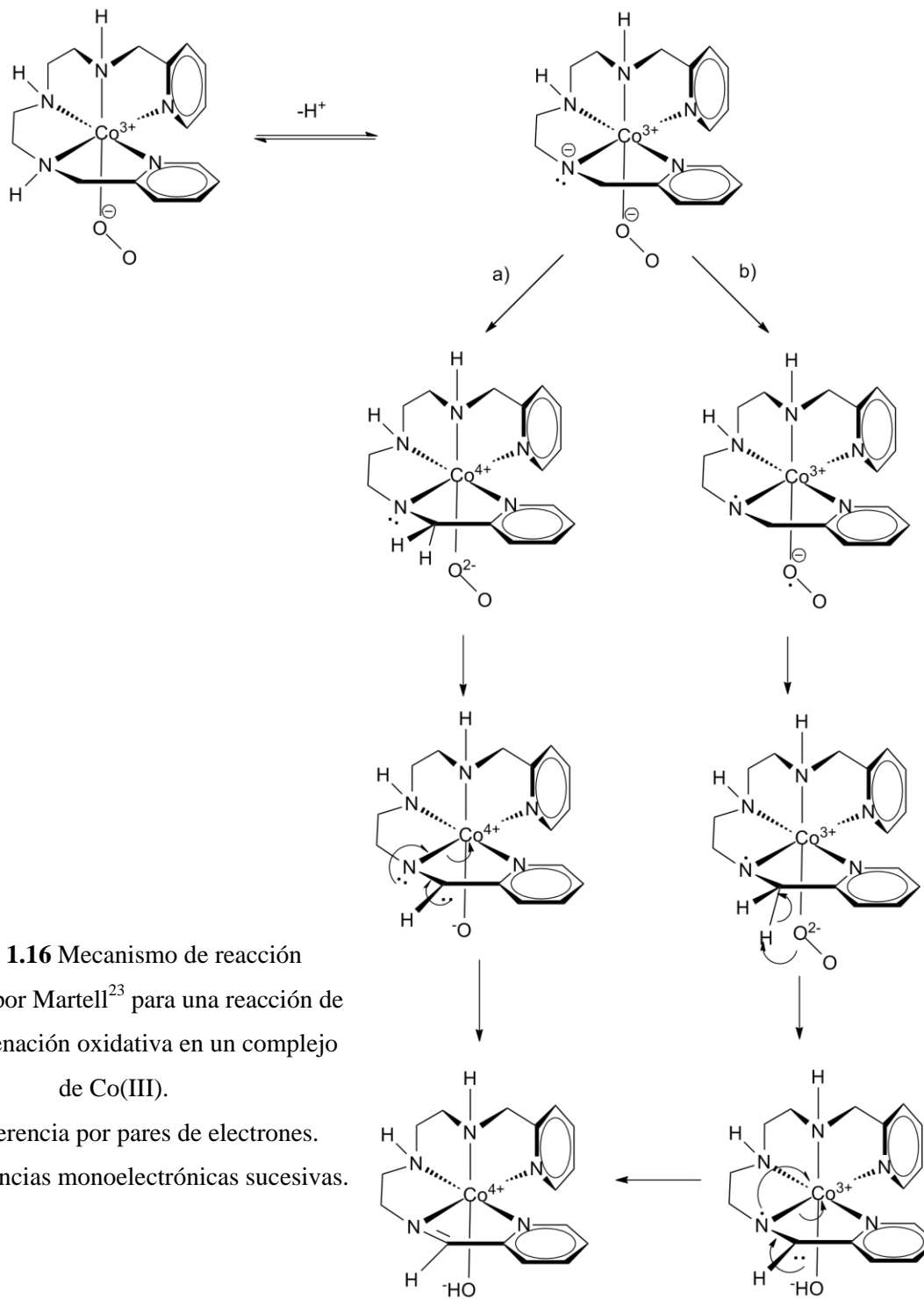


Figura 1.16 Mecanismo de reacción propuesto por Martell²³ para una reacción de deshidrogenación oxidativa en un complejo de Co(III).

- a) Transferencia por pares de electrones.
- b) Transferencias monoeléctricas sucesivas.

1.3.3 Reacciones adicionales de la deshidrogenación oxidativa

Los productos observados de la reacción de deshidrogenación oxidativa pueden conducir a reacciones adicionales, en las que, en algunos casos, dependiendo del ion metálico y la poliamina coordinada, hay adiciones nucleofílicas del disolvente a la doble ligadura de la imina formada. Los diferentes subproductos de esta reacción que se han informado en la literatura²⁹ se representan esquematizados como se muestra abajo (figura 1.17).

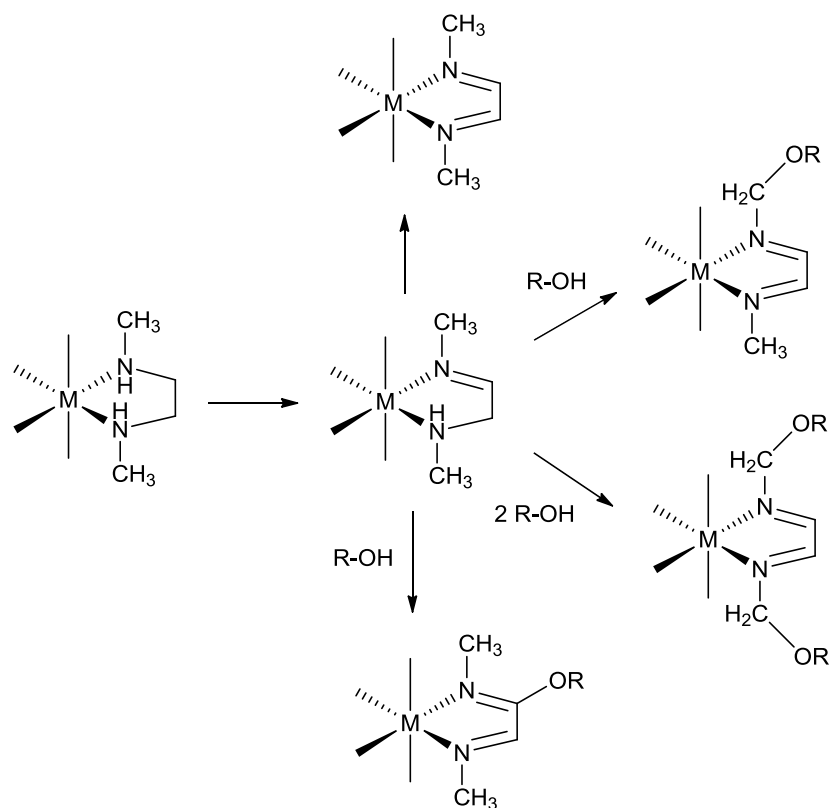


Figura 1.17 Subproductos que pueden ser formados por medio de la reacción de deshidrogenación oxidativa^{29,30}.

²⁹ Krumholz, P.; Chum, H.L.; *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 514.

³⁰ Menon, M.; Pramanik, A.; Bag, N.; Chakravorty, A. *Inorg. Chem.* **1994**, 13, 514.

ANTECEDENTES

Debido a que el presente trabajo tiene como objetivo esclarecer y aportar más evidencias sobre una tendencia general de reactividad en las reacciones de deshidrogenación oxidativa en complejos de hierro, se ha proporcionado un panorama general del estudio que se ha llevado a cabo en las últimas décadas sobre estos sistemas. Como se ha mencionado a lo largo de este documento, la importancia acerca del conocimiento de estas reacciones, tanto desde el punto de vista industrial como de aportación al conocimiento científico son relevantes para el desarrollo, no sólo de la química, sino de amplios campos de la ciencia.

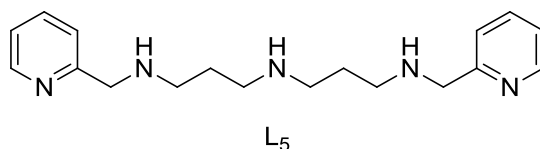
Objetivos

2.0 Objetivo general

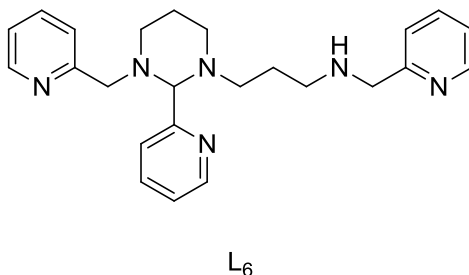
Establecer una tendencia general sobre la reactividad que muestran los sistemas de hierro(III) coordinados con ligantes polidentados donadores de nitrógeno, así pues, este proyecto continuará con el estudio de la reacción de deshidrogenación oxidativa de poliamina variando el tipo de ligante.

2.1 Objetivos particulares

1.- Sintetizar el ligante pentadentado $L_5 = 1,11\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}2,6,10\text{-triazaundecano}$:



2.- Sintetizar el ligante hexadentado $L_6 = 1\text{-}[4\text{-aza-}5\text{-}(2\text{-piridil})\text{pencil}]\text{-}2\text{-}(2\text{-piridil})\text{-}3\text{-}[(2\text{-piridil})\text{metil}]\text{-hexahidropirimidina}$



2.- Caracterizar los ligantes L_5 y L_6 sintetizado por medio de las técnicas químicas y espectroscópicas más adecuadas.

3.- Sintetizar y caracterizar el complejo $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_3$ de acuerdo al método descrito en la literatura.

4.- Llevar a cabo la reacción entre el complejo $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_3$ y los ligantes L_5 y L_6 .

OBJETIVOS

5.- Caracterizar los productos resultantes de la reacción de deshidrogenación oxidativa mediante los métodos químicos y espectroscópicos más adecuados.

6.-Analizar los resultados obtenidos y concluir sobre la reactividad del sistema estudiado.

Parte experimental

3.0 Reactivos utilizados

Algunas de las características de los reactivos utilizados durante los experimentos llevados a cabo se muestran a continuación.

3.1 Líquidos

Piridín 2-carboxialdehído (C_6H_5NO)

Apariencia: Líquido incoloro de olor fuerte característico. P.M=107.11 g/mol. p.e: 181 °C a 760 mm Hg. $\rho^{25^\circ}=1.126$ g/mol, marca Aldrich 99% de pureza, número CAS: 1121-60-4.

Bis(3-aminopropil)amina ($C_6H_{17}N_6$)

Apariencia: Líquido incoloro. P.M=131 g/mol. p.e: 235 °C a 760 mm Hg. $\rho^{25^\circ}=0.980$ g/mL, marca Aldrich 98% de pureza, número CAS:56-18-8.

Dimetilsulfóxido (C_2H_6SO)

Apariencia: Líquido incoloro, viscoso e irritante al contacto con la piel. P.M=78.13 g/mol, p.e=189 °C a 760 mm Hg , $\rho^{25^\circ}=1.10$ g/mL, marca Merck 99.8% de pureza, número CAS: 67-68-5.

Etanol anhidro (C_2H_6O)

Apariencia: Líquido incoloro, volátil e inflamable. P.M=46.07 g/mol, p.e=78.3 °C a 760 mm Hg, $\rho^{25^\circ}=0.79$ g/mL, marca Merck 99.9% de pureza, número CAS:64-17-5.

Dimetil cetona (C_3H_6O)

Apariencia: Líquido incoloro, de olor característico agradable, volátil y altamente inflamable. P.M=58.08 g/mol, p.e=56.5 °C a 730 mmHg, $\rho^{25^\circ}=0.788$ g/mL, marca J.T. Baker 99.5 % de pureza ,número CAS:67-64-1.

n-Hexano (C_6H_{14})

Apariencia: Líquido incoloro con olor parecido al petróleo. P.M=86.17 g/mol, p.e=69 °C, ρ^{20° =0.66 g/mL, marca J.T. Baker 99.5% de pureza, número CAS: 11-54-3.

3.1.1 Sólidos

Nitrato de hierro(III) nonahidratado $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Apariencia: Sólido cristalino color rosa claro. P.M=355.84 g/mol, p.f=47 °C, marca J.T. Baker, 98% de pureza, número CAS: 778-26-18.

Catalizador de Pd/C

Apariencia: Polvo fino color negro sin olor alguno. P.M=106.42 g/mol, marca Aldrich, número CAS: 7440-05-3.

Hidróxido de litio (LiOH)

Apariencia: Sólido blanco irritante al olfato. P.M=23.95 g/mol, marca Aldrich al 98% de pureza, número CAS: 1310-65-2.

Tetrafenilborato de sodio ($\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{BNa}$)

Apariencia: Sólido blanco irritante al olfato. P.M=342.22 g/mol, marca Aldrich, pureza 99.5%, número CAS: 143-66-8.

3.1.2 Gases

Cloruro de hidrógeno ($\text{HCl}_{(g)}$)

Apariencia: Gas comprimido color blanco. P.M=36.46 g/mol, marca Aldrich, pureza \geq 99%, número CAS: 7647-01-0.

3.2 Técnicas empleadas para la caracterización de materias primas y productos

Todos los análisis espectroscópicos fueron llevados a cabo en la USAI (Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación), en el Posgrado de la Facultad de Química, UNAM.

3.2.1 Espectroscopía de IR

Los espectros de IR tanto lejano como medio, se obtuvieron por medio de un espectrofotómetro FT-IR/FT-FIR, modelo Espectrum 400 Perkin Elmer.

3.2.2 Análisis elemental

Los resultados de análisis elemental se obtuvieron con el equipo: Analyzer Perkin Elmer CNHS/O serie II modelo 2400, con un estándar de verificación de cistina.

3.2.3 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear

Los espectros obtenidos RMN ^1H y ^{13}C fueron obtenidos en un espectrofotómetro OXFORD de 400 MHz.

3.2.4 Espectroscopía paramagnética electrónica

Los espectros de EPR fueron obtenidos en un equipo Bruker Elexys E500 a aproximadamente 9.40 GHz (banda-X) y 100 kHz de modulación usando un resonador ER-4102ST, con sistema de temperatura variable de nitrógeno y un sistema Oxford de temperatura variable de helio (5 -50 K).

3.2.5 Espectrometría de masas

Espectrómetro de Masas marca Thermo, modelo DFS (doble sector) con entrada para sonda directa y acoplado a Cromatógrafo de Gases marca Thermo, modelo Trace GC Ultra (columna capilar DB5). Ionización Electrónica y Bombardeo con Átomos Rápidos.

3.2.6 Espectroscopía de UV-Vis

Espectrofotómetro Agilent 8453 con arreglo de diodos de barrido rápido en celdas de cuarzo de 1cm de paso óptico, utilizando un sistema Peltier para mantener la temperatura constante $T \pm 0.1$ ° C.

3.3 Síntesis y purificación de reactivos

3.3.1 Síntesis y purificación de L₅ 3HCl= triclórhidrato de 1,11-bis(2'-piridil)-2,6,10-triazaundecano (C₁₈H₃₀N₅Cl₃)

Para llevar a cabo la síntesis de este compuesto se utilizaron 0.15 mol de dipropileno triamina (20.05 mL) y 0.3 mol de piridín-2-carboxialdehído (28.53 mL) previamente purificados mediante destilación fraccionada, debido a que después de cierto tiempo de almacenamiento ambos reactivos toman una coloración muy oscura. Los reactivos antes mencionados se colocaron en un matraz de bola de 300 mL y se adicionaron 150 mL de etanol anhidro como disolvente. La mezcla de reacción se colocó con agitación a 70 °C y el avance de ésta misma fue monitoreada mediante cromatografía en placa fina. Al cabo de 36 horas de reacción se obtuvo un líquido color ámbar muy oscuro que corresponde al producto de condensación (imina) entre la amina y el aldehído.

Con el fin de obtener la amina por medio de la reducción de los dobles enlaces formados en la reacción anterior, la disolución fue sometida a hidrogenación catalítica por 6 horas con un catalizador de Pd/C al 5% a 40 psi de presión de H₂. Después de lo cual se obtiene un líquido de color amarillo muy claro. Posteriormente la mezcla de reacción se somete a burbujeo directo mediante flujo de cloruro de hidrógeno y de la disolución precipita un sólido blanco con cierta coloración rojiza que corresponde al clorhidrato del compuesto formado. Después de numerosos lavados con etanol caliente se obtiene un sólido blanco, la cantidad obtenida fue 37.03 g con un rendimiento calculado del 31%. El análisis elemental encontrado fue: 51.15 %C, 7.18 %H y 16.59%N que corresponde a la fórmula mínima C₁₈H₃₀N₅Cl₃. El análisis elemental calculado fue: 51.13 %C, 7.15 %H y 16.56%N.

Este compuesto fue analizado por medio de: IR, RMN ¹H, RMN ¹³C y experimentos en dos dimensiones COSY y HSQC.

3.3.2 Síntesis de L₆ = 1-[4-aza-5-(2-piridil)pentil]-2-(2-piridil)-3-[(2-piridil)metil]-hexahidropirimidina (C₂₄H₃₀N₆)

Para llevar a cabo la síntesis de este compuesto se tomaron 4.73×10^{-3} mol (2g) del triclórhidrato de 1,11-bis(2'-piridil)-2,6,10-triazaundecano L₅ 3HCl que fueron

neutralizados previamente con 1.42×10^{-2} (0.34 g) equivalentes de LiOH, en 300 mL de etanol anhidro, posteriormente se agregaron 4.73×10^{-3} mol (0.5 mL) de piridín-2-carboxialdehído y por dos días la mezcla se dejó a reflujo. El curso de la reacción fue seguido por medio de cromatografía en placa fina, cuando ya no se observó la presencia del aldehído, la disolución había tomado una coloración ámbar.

Después de que la mezcla de reacción fue retirada del calentamiento, se llevó al rotavapor en donde fue removido el exceso etanol. Finalmente se obtuvo un líquido color amarillo muy viscoso, la masa de este líquido fue de 1.42 g, con un rendimiento calculado del 75%. Este compuesto fue caracterizado por medio de Espectrometría de masas, RMN de ^1H , ^{13}C , y experimentos en dos dimensiones HSQC y COSY.

3.3.3 Síntesis de nitrato de hexadimetilsulfóxidohierro(III), ($\text{FeC}_{12}\text{H}_{36}\text{O}_{15}\text{S}_6\text{N}_3$)

Este compuesto se sintetiza de acuerdo al método descrito en la literatura¹. En 200 mL de DMSO se disuelven aproximadamente 10 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y se calienta durante una hora a una temperatura de 90°C , la función del DMSO es tanto de reactivo como de medio de reacción, una vez que termina el tiempo de reacción la mezcla se lleva a temperatura ambiente, de la cual precipita un sólido amarillo limón que se filtra y se seca al vacío. El rendimiento obtenido es del 70%. El análisis elemental encontrado fue: 20.58 %C, 5.16 %H, 5.70%N y 26.99 %S que corresponde a la fórmula mínima $\text{FeC}_{12}\text{H}_{36}\text{O}_{15}\text{S}_6\text{N}_3$. El análisis elemental calculado fue: 20.28 %C, 5.10 %H, 5.91 %N y 27.07 %S. Al ser medido en la balanza de Evans mostró tener un momento magnético de 5.87 M.B.

Este compuesto también fue analizado por medio de espectroscopía de IR.

3.4 Síntesis y purificación de los compuestos resultantes de la reacción de deshidrogenación oxidativa entre el complejo $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_3$ y el ligante $\text{L}_5=1,11\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}2,6,10\text{-triazaundecano}$ ($\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_5$)

Es importante mencionar que la reactividad de los complejos obtenidos es muy sensible al orden de adición de los reactivos y la atmósfera bajo la cual se lleva a cabo la reacción. Durante el proceso de experimentación se realizaron numerosas reacciones en las que se

¹ Langford H. C.; Chung F. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 4485.

modificaron condiciones de reacción con el fin de hallar las ideales para obtener el compuesto de interés con la mayor pureza y rendimiento.

Fue precisamente por la variedad de condiciones probadas, que durante la investigación se hallaron otros productos que, aunque no formaban parte del objetivo original, enriquecieron el conocimiento sobre la sensibilidad de este tipo de sistemas, mostrando además propiedades muy interesantes que tienen una relevancia crucial para la contribución al estudio de sistemas de hierro coordinado con poliaminas.

Se hallaron dos vías principales por las cuales se modificó la reactividad de la reacción:

- a) La atmósfera de la reacción empleada fue N_2 , en donde, a la disolución que contenía al ligante L_5 o L_6 se adicionaban pequeñas cantidades del complejo $Fe(Me_2SO)_6(NO_3)_3$.
- b) La atmósfera de la reacción empleada fue O_2 , en donde, a la disolución que contenía al complejo $Fe(Me_2SO)_6(NO_3)_3$ se adicionaban pequeñas cantidades del ligante L_5 o L_6 .

Para una mejor comprensión de lo que se ha discutido anteriormente, se muestra a continuación el esquema de trabajo empleado durante la investigación:

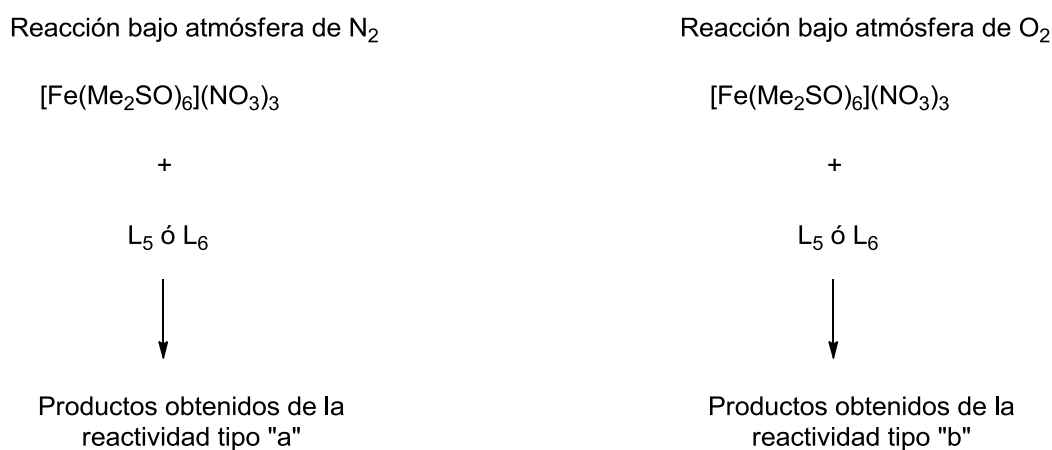


Figura 3.1 Diferencias en la reactividad de los productos obtenidos de la reacción de deshidrogenación oxidativa bajo condiciones distintas.

3.4.1 Síntesis de tetrafenilborato de 1,11-bis(2'-piridil)-6-[(etoxi-2"-piridil)metil]-2,6,10-triazaunde-1-enohierro(II) ($\text{FeC}_{74}\text{H}_{75}\text{N}_6\text{OB}_2$). Reacción bajo atmósfera de N_2

En un cartucho de extracción Soxhlet, se colocaron 1.45×10^{-3} mol del complejo $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_3$ (1.0324g), el cual a su vez fue colocado dentro de un dispositivo Soxhlet. Por otra parte se pesaron 1.45×10^{-3} mol de L_5 3HCl (0.6126g) y 4.35×10^{-3} mol de LiOH (0.1041) que fueron colocados en un matraz de 250 mL de dos bocas con 150 mL de etanol anhidro, esta disolución se mantuvo en agitación constante hasta la completa neutralización del clorhidrato del ligante. Una vez neutralizado el ligante, el Soxhlet fue colocado en una de las bocas del matraz y por la boca restante se colocó una jeringa a través de la cual se estableció un flujo constante de N_2 .

La reacción duró 5 días, durante los cuales se observó el cambio en el color de la mezcla de reacción, pasando de ámbar a verde y finalmente a un color violeta intenso, lo cual estaba indicaba que la reacción de deshidrogenación oxidativa se había llevado a cabo. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y sin detener el flujo de N_2 , se agregaron 10 mL de una disolución etanólica saturada de tetrafenilborato de sodio, posteriormente la solución se colocó en un baño de hielo y se observó la precipitación de un sólido color violeta claro, dicho sólido fue filtrado y secado al vacío.

Para purificar este compuesto se realizaron múltiples lavados con etanol frío con el fin de remover el exceso de tetrafenilborato de sodio que pudiera tener el compuesto. Posteriormente se lavó con agua fría para remover las trazas de un segundo compuesto que fue identificado como subproducto de la reacción. En un tercer paso, el sólido fue disuelto con una mezcla de acetona-hexano 1:1, después de lo cual se observó que una parte del sólido no se disolvía y tenía una coloración rojiza, que impurificaba al compuesto volviéndolo paramagnético. Finalmente, el compuesto fue recuperado y precipitado de la mezcla de reacción por medio de la adición de 20 mL de etanol. Una vez filtrado y completamente seco, se obtuvo un sólido color violeta intenso, cuya masa fue de 0.2483 con un 15% de rendimiento. La medición en la balanza de Evans del compuesto mostró un valor negativo de la susceptibilidad magnética. El análisis elemental encontrado fue: 77.39

%C , 6.02 %H y 7.32%N que corresponde a la fórmula mínima $\text{FeC}_{74}\text{H}_{75}\text{N}_6\text{O}_2$. El análisis elemental calculado fue: 77.83 %C, 6.62 %H y 7.34%N.

Este compuesto fue caracterizado por medio de análisis elemental, espectroscopia de IR lejano y medio, espectroscopía electrónica y RMN de ^1H .

3.4.2 Otros productos de la reacción de deshidrogenación oxidativa aislados bajo atmósfera de N_2

3.4.3 Síntesis de tetrafenilborato de Nitrato-1,11-bis(2'-piridil)-2,6,10-triazaundecanohierro(II) ($\text{FeC}_{42}\text{H}_{57}\text{N}_6\text{O}_3\text{B}$)

La reacción de deshidrogenación oxidativa bajo atmósfera de N_2 , en el caso de hierro, puede conducir a la formación de dos productos distintos como se ha mencionado a lo largo del apartado de antecedentes. Ambos productos son especies de Fe(II) que sólo difieren en que uno de ellos posee al ligante oxidado(enlace imínico), lo cual le proporciona el color púrpura intenso debido a las transferencias de carga, mientras que en el otro producto el ligante se encuentra reducido, lo que le proporciona un color verde al complejo. Este producto, color verde olivo, se logró aislar solamente una vez y mostró propiedades magnéticas muy interesantes que serán discutidas en el apartado de resultados.

Este producto fue obtenido por el mismo procedimiento descrito anteriormente, pero variando la cantidad de reactivos que, para este caso fueron: 5.9573×10^{-4} mol de $\text{L}_5\text{3HCl}$ (0.2517g), 1.7872×10^{-3} mol de LiOH (0.0467g) y 5.9572×10^{-4} mol de $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_3$ (0.4252g). El tiempo de reacción fue de 23 horas.

Cuando se detuvo la agitación y el calentamiento de la reacción se observó que el color de la mezcla era canela muy oscuro con un tono ligeramente verde. Una vez que la temperatura de la mezcla de reacción igualó la temperatura ambiente se agregaron, sin detener el flujo de N_2 , 5 mL de una disolución etanólica saturada de tetrafenilborato de sodio, previamente purgada con N_2 .

Posteriormente, la disolución se colocó en un baño de hielo, momentos después de lo cual, se observó la precipitación de un sólido café, que al ser filtrado y secado al vacío mostró un color verde olivo. El análisis elemental encontrado fue: 66.65% C, 6.10% H y 10.72% N

que corresponde a la fórmula mínima $\text{FeC}_{42}\text{H}_{57}\text{N}_6\text{O}_3\text{B}$. El análisis elemental calculado fue: 67.21% C, 6.31% H y 11.19% N.

Dicho compuesto fue analizado por espectroscopía de IR, análisis elemental, espectroscopía electrónica, espectroscopía de RPE y magnetometría.

3.4.4 Síntesis de tetracloroferrato de nitrato-1,11-bis(2'-piridil)-2,6,10-triazaunde-1-eno hierro (II) ($\text{Fe}_2\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{N}_6\text{O}_3\text{Cl}_4$). Reacción bajo atmósfera de O_2

La síntesis de este compuesto se llevó a cabo de acuerdo al siguiente procedimiento: se pesaron 4.23×10^{-3} mol de $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_3$ (3.0033 g), se colocaron en un matraz de 500 mL de dos bocas y se disolvieron lentamente en agitación con calentamiento en 350 mL de etanol anhidro. Por otra parte se colocaron en un cartucho extractor Soxhlet 4.23×10^{-3} mol de L_5 3HCl (1.7820 g) junto con 1.27×10^{-2} mol de LiOH (0.3038 g) con el fin de neutralizar el ligante. Una vez listo el cartucho se colocó dentro de un dispositivo Soxhlet de extracción, y éste a su vez, en una de las bocas del matraz; por la boca restante se establece un flujo constante de oxígeno. La mezcla de reacción se dejó a reflujo por 24 horas, durante las cuales se observó un cambio en la coloración de la solución, que pasó de amarillo, a verde y finalmente a un violeta muy intenso. Posteriormente el matraz se retiró del calentamiento y se dejó enfriar a temperatura ambiente. De la mezcla de reacción precipitó un sólido color morado muy intenso que se filtró y se lavó con etanol y acetona para finalmente recuperarlo después de haber sido secado al vacío.

Se obtuvieron 0.9282 g del compuesto con un rendimiento del 35%, dicho compuesto es paramagnético con un momento magnético efectivo de 3.67 M.B. Este compuesto es muy soluble en agua, poco soluble en metanol, etanol, diclorometano y completamente insoluble en acetona. Después de 4 horas de estar disuelto en agua el compuesto se descompone tomando una coloración verde, lo cual hace muy complicado el intentar cristalizarlo o estudiarlo en disolución. El análisis elemental encontrado fue: 34.78% C, 4% H y 13.6% N que corresponde a la fórmula mínima $\text{Fe}_2\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{N}_6\text{O}_3\text{Cl}_4$. El análisis elemental calculado fue: 34.56% C, 4.03% H y 13.44% N.

Fue caracterizado por medio de análisis elemental, espectroscopía electrónica, espectroscopía de IR medio y lejano, espectroscopía de RPE y magnetometría.

3.5 Síntesis y purificación de los compuestos resultantes de la reacción de deshidrogenación oxidativa entre el complejo $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_3$ y el ligante $\text{L}_6 = 1\text{-}[4\text{-aza-5-(2-piridil)pentil}]\text{-2-(2-piridil)-3-}[(2\text{-piridil)metil}]\text{-hexahidropirimidina}$ ($\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_6$)

Para corroborar que, en efecto, partiendo de un ligante pentadentado $\text{L}_5 = 1,11\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-2,6,10-triazaundecano}$ y después de llevada a cabo la reacción de deshidrogenación oxidativa, se obtiene un ligante hexadentado con un enlace imínico y un fragmento etoxi adicional $\text{L}_7 = 1,11\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-6-}[(\text{etoxi-2''-piridil)metil}]\text{-2,6,10-triazaunde-1-eno}$, se llevó a cabo la síntesis del ligante hexadentado $\text{L}_6 = 1\text{-}[4\text{-aza-5-(2-piridil)pentil}]\text{-2-(2-piridil)-3-}[(2\text{-piridil)metil}]\text{-hexahidropirimidina}$ y se hizo reaccionar con el complejo nitrato de hexadimetilsulfoxidohierro(III). Los resultados encontrados fueron consistentes con lo esperado, además de que se siguió la metodología planteada anteriormente para comprobar que, ante el cambio en las condiciones de reacción, es decir, la inversión de la adición de los reactivos y el cambio en la atmósfera de la reacción conduciría a la formación de diferentes productos.

3.5.1 Síntesis de tetrafenilborato de $1,11\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-6-}[(\text{etoxi-2''-piridil)metil}]\text{-2,6,10-triazaunde-1-enohierro(II)}$ ($\text{FeC}_{74}\text{H}_{75}\text{N}_6\text{OB}_2$). Reacción bajo atmósfera de N_2

En un cartucho de extracción Soxhlet se colocaron 1.45×10^{-3} mol del complejo $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_3$ (1.0322g), el cual a su vez fue colocado dentro de un dispositivo Soxhlet. Por otra parte se colocaron 1.45×10^{-3} mol de L_6 (0.6126g) en un matraz de 250 mL de dos bocas con 150 mL de etanol anhidro. Una vez listo el sistema, por la boca restante del matraz se colocó una jeringa a través de la cual se estableció un flujo constante de O_2 .

La reacción duró 24 horas, durante los cuales se observó el cambio en el color de la mezcla de reacción, pasando de ámbar a verde y finalmente a un color violeta intenso, lo cual indicaba que la reacción de deshidrogenación oxidativa se había llevado a cabo. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y sin detener el flujo de N_2 , se agregaron 10 mL de una disolución etanólica saturada de tetrafenilborato de sodio,

posteriormente la solución se colocó en un baño de hielo y se observó la precipitación de un sólido color violeta claro, dicho sólido fue filtrado y secado al vacío.

Para purificar este compuesto, se realizaron múltiples lavados con etanol frío con el fin de remover el exceso de tetrafenilborato de sodio, posteriormente se lavó con agua fría para remover las trazas de un segundo compuesto que fue identificado como subproducto de la reacción. En un tercer paso, el sólido fue disuelto con una mezcla de acetona-hexano 1:1, después de lo cual se observó que una parte del sólido no se disolvía y tenía una coloración rojiza, que impurificaba al compuesto volviéndolo paramagnético. Finalmente, el compuesto fue recuperado, precipitándolo con la adición de 20 mL de etanol. Una vez filtrado y completamente seco, se obtuvo un sólido color violeta intenso con un rendimiento del 40%. El análisis elemental encontrado fue: 77.72% C, 6.73% H y 7.81% N que corresponde a la fórmula mínima $\text{FeC}_{74}\text{H}_{75}\text{N}_6\text{O}_2$. El análisis elemental calculado fue: 77.83% C, 6.62% H y 7.34% N.

La medición en la balanza de Evans mostró una susceptibilidad magnética negativa. El compuesto fue analizado por análisis elemental, espectroscopía de IR y RMN de ^1H .

3.5.2 Síntesis de tetracloroferrato de nitrato-1,11-bis(2'-piridil)-2,6,10-triazaunde-1-eno hierro (II) ($\text{Fe}_2\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_7\text{O}_3\text{Cl}_4$). Reacción bajo atmósfera de O_2

En un embudo de adición se colocaron 1.45×10^{-3} mol de L_6 (0.6126g) disueltos en 30 mL de etanol anhidro, por otra parte, en un matraz de dos bocas de 250 mL se colocaron 1.45×10^{-3} mol del complejo $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_3$ (1.0324g) que fue previamente disuelto en 150 mL de etanol anhidro. Posteriormente, en una boca del matraz se colocó el embudo y se realizaron pequeñas adiciones del ligante durante una hora hasta que éste se acabó, por la boca restante se estableció un flujo constante de O_2 . La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo y en agitación constante durante 24 horas durante las cuales se observó un cambio en el color de la disolución, pasando de anaranjado a verde y finalmente a violeta, lo cual indicó que la reacción de deshidrogenación oxidativa se había completado.

Al término de la reacción se observó un precipitado color violeta que fue filtrado al vacío y lavado con acetona. El compuesto mostró ser soluble en agua, poco soluble en metanol y etanol, y completamente insoluble en acetona. El rendimiento de la reacción fue 37%. El

PARTE EXPERIMENTAL

análisis elemental encontrado fue: 39.46% C, 4.08% H y 12.51% N que corresponde a la fórmula mínima $\text{Fe}_2\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_7\text{O}_3\text{Cl}_4$. El análisis elemental calculado fue: 39.87% C, 3.9% H y 12.56% N.

Al ser medido en la balanza de Evans el compuesto resultó ser paramagnético con un momento magnético efectivo de 3.68 M.B.

Este compuesto fue caracterizado mediante análisis elemental, IR medio, lejano, espectroscopía electrónica, espectroscopía de RPE y magnetometría.

4.0 Caracterización de materias primas

4.1 Caracterización del Triclorhidrato de 1,11-bis(2'-piridil)-2,6,10-triazaundecano ($C_{18}H_{30}N_5Cl_3$)

Este sólido blanco que precipitó después de burbujear con $HCl_{(g)}$ la solución que contenía al producto de condensación entre piridín-2-carboxialdehído y bis(3-aminopropil)amina se obtuvo por el método descrito en el apartado de la parte experimental y fue obtenido en su forma pura después de numerosos lavados con etanol anhidro caliente. El producto final fue un polvo blanco fino que fue muy soluble en agua, DMSO, acetonitrilo y poco soluble en metanol, etanol, acetona y otros compuestos menos polares como hexano. El análisis elemental obtenido fue el siguiente: C, 51.15%; N, 7.18% y H, 16.59% que ajusta para la fórmula mínima $C_{18}H_{30}N_5Cl_3$ y cuyo análisis elemental esperado fue: C, 51.13%; N, 7.15% y H, 16.56%.

En el espectro de IR se hallaron las siguientes bandas más representativas:

En 2899 y 2940 cm^{-1} se hallaron las vibraciones simétricas y asimétricas correspondientes a la vibración de enlace C-H para metilos y metilenos; entre 2760 y 2400 cm^{-1} se encontraron siete bandas de intensidad media correspondientes a las vibraciones simétricas y asimétricas para una amina protonada. Entre 2000 y 1690 cm^{-1} se observaron tres sobretonos característicos para un patrón de monosustitución en un anillo de piridina; en 1590 , 1455 y 1438 cm^{-1} se observaron las vibraciones de los dobles enlaces C=N y C=C, y finalmente en 757 cm^{-1} se halla una banda muy intensa correspondiente al patrón de monosustitución en la posición 2 del anillo de piridina.

El espectro de RMN 1H fue llevado a cabo en agua deuterada con el fin de identificar los diferentes tipos de protones que se hallan en la molécula, con excepción de los protones que se encuentran sobre el nitrógeno. En la siguiente tabla se muestran las señales asignadas para cada protón del clorhidrato del ligante $L_5=1,11\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}2,6,10\text{-triazaundecano}$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

δ (ppm)	Asignación	Tipo de señal	Integración
2.07	H ₇	Quintuplete	4H
3.08	H ₆	Triplete	4H
3.15	H ₈	Triplete	4H
4.30	H ₅	Singulete	2H
4.37	H ₂	Triple de dobles	2H
7.41	H ₄	Doblete	2H
7.81	H ₃	Triple de dobles	2H
8.48	H ₁	Doble de dobles	2H

Tabla 4.1 Asignación de señales para los diferentes tipos de protones en el espectro de RMN ¹H para el ligante L₅.

También se llevó a cabo el experimento de RMN ¹³C en agua deuterada. En el espectro se hallaron las nueve señales esperadas para los distintos tipos de carbono respecto a su ambiente químico. En la siguiente tabla se muestra las nueve señales asignadas para el ligante L₅.

δ (ppm)	Asignación
22.51	C ₈
44.23	C ₇
44.54	C ₉
51.14	C ₆
124.07	C ₂
124.5	C ₄
138.51	C ₃
149.38	C ₁
149.82	C ₅

Tabla 4.2 Asignación de señales para el espectro de L₅ de RMN ¹³C

Con el fin de obtener una mejor apreciación tanto de los diferentes tipos de protones como de átomos de carbono, en la siguiente figura se muestra la estructura propuesta para el ligante pentadentado L₅.

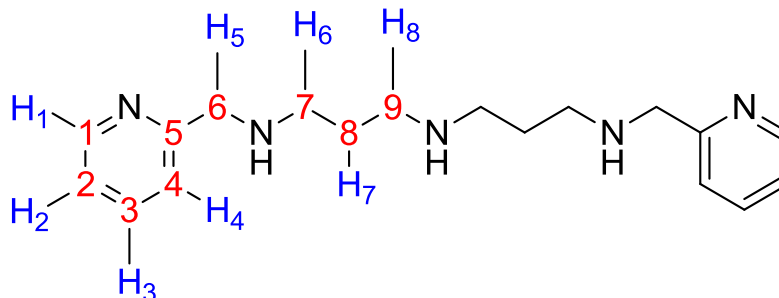


Figura 4.1 Protones y átomos de carbono vistos por RMN de ¹H y de ¹³C para el ligante pentadentado L₅.

También se realizó el experimento de RMN en dos dimensiones HSQC para hallar inequívocamente la correlación entre los tipos de protones y átomos de carbono hallados, así como el experimento COSY para encontrar la relación correcta entre los diferentes tipos de protones que contiene la molécula del ligante L₅.

Con toda la evidencia espectroscópica mostrada anteriormente fue posible corroborar la estructura propuesta para el ligante pentadentado L₅.

En las figuras 4.2, 4.3 y 4.4 se muestran respectivamente los espectros de RMN de ¹H, HSQC y COSY del ligante pentadentado L₅.

Figura 4.2 Espectro de RMN de ^1H del ligante pentadentado L_5 .

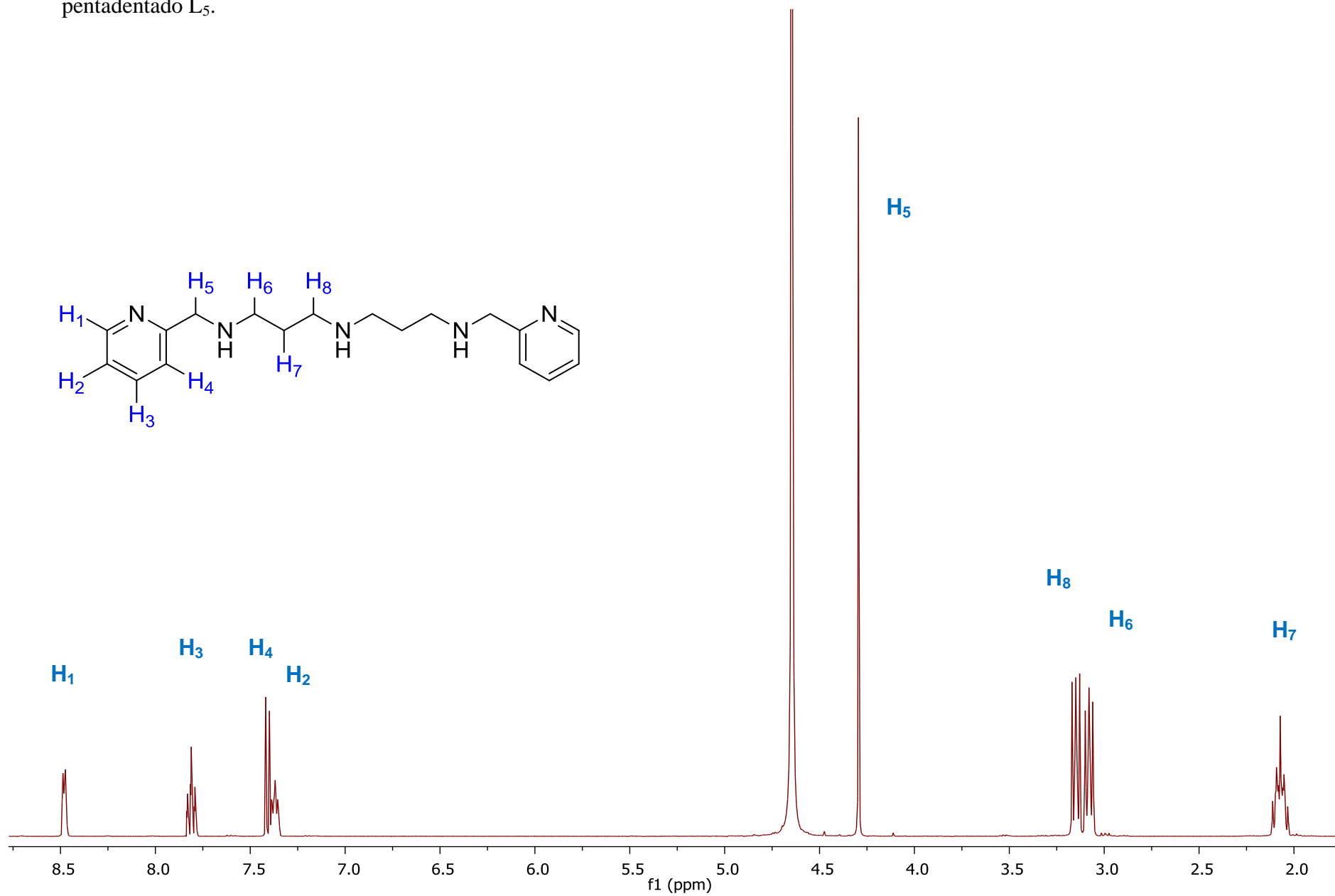


Figura 4.3 Espectro HSQC del ligante pentadentado L₅.

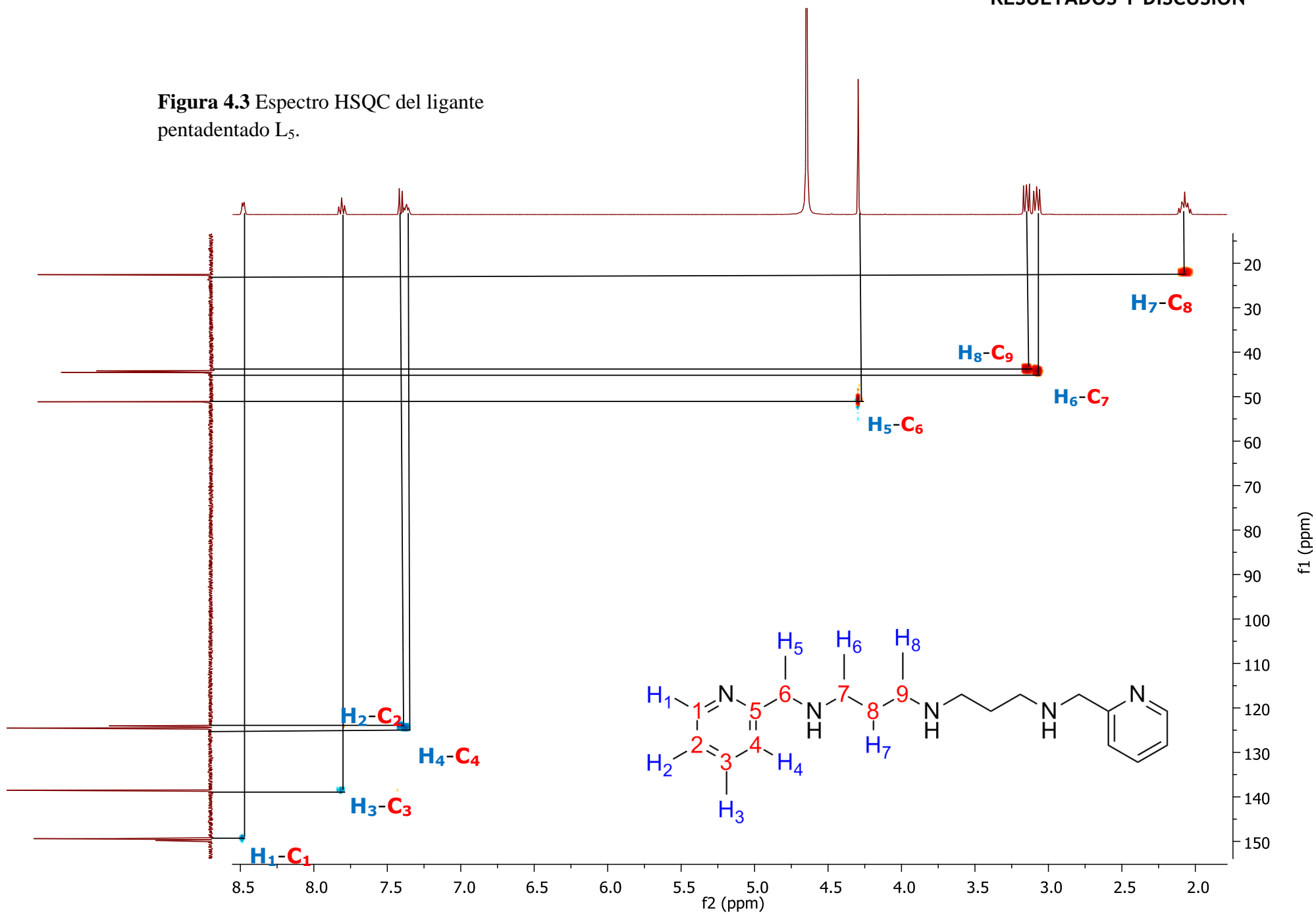
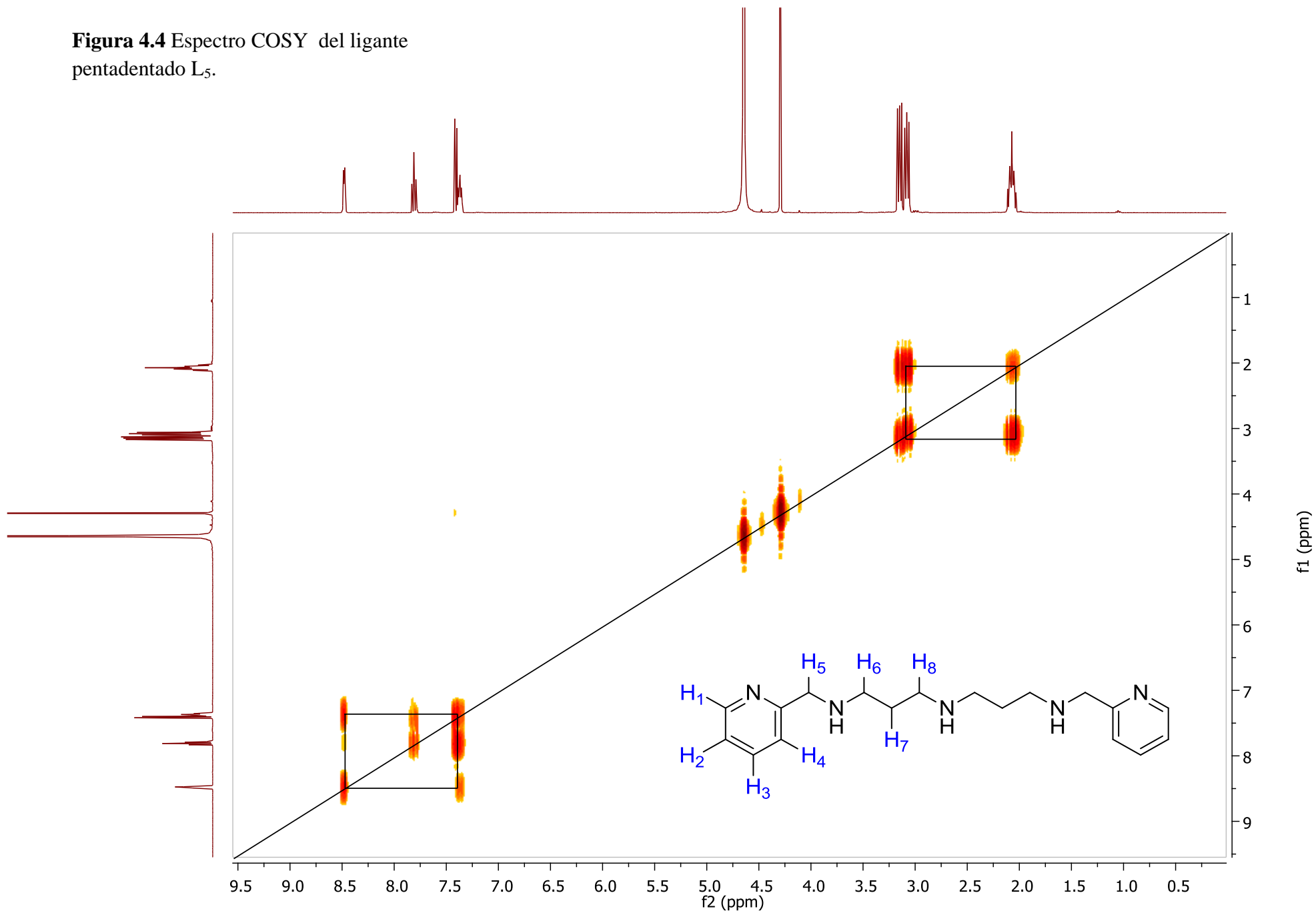


Figura 4.4 Espectro COSY del ligante pentadentado L₅.



4.1.2 Caracterización de $L_6 = 1$ -[4-aza-5-(2-piridil)pentil]-2-(2-piridil)-3-[(2-piridil)metil]-hexahidropirimidina ($C_{24}H_{30}N_6$)

En ligante hexadentado L_6 fue obtenido como un líquido color ámbar muy viscoso de difícil manejo, sensible a la luz y al aire. Este ligante fue sintetizado con el fin de comparar la reactividad respecto al ligante pentadentado L_5 , y más precisamente para verificar el aumento en la denticidad y la incorporación del fragmento etoxi cuando éste se hace reaccionar con el complejo de hierro(III) $[Fe(Me_2SO)_6](NO_3)_3$. El estudio del mecanismo de reacción por medio del cual se lleva a cabo la deshidrogenación oxidativa con este ligante no se ha llevado a cabo, por lo cual se propondrá un mecanismo de reacción tomando como base los estudios realizados con el ligante picdien.

La evidencia espectroscópica hallada fue consistente con la estructura propuesta para el ligante hexadentado L_6 (figura 4.5).

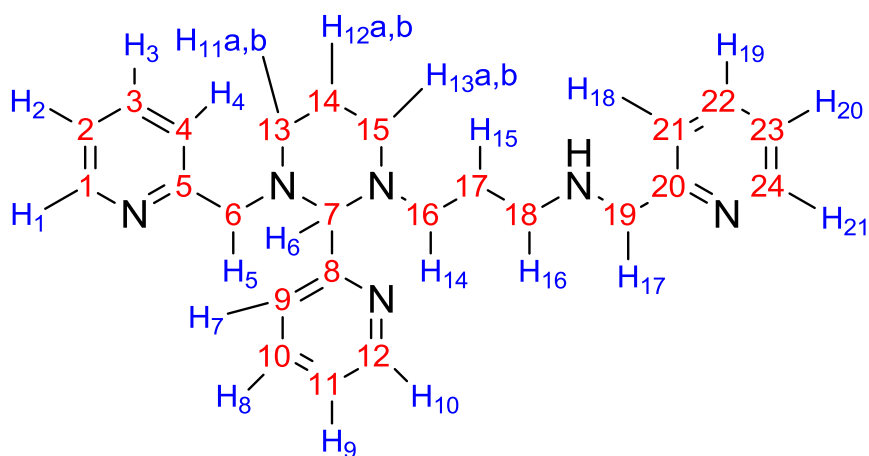


Figura 4.5 Estructura propuesta para el ligante hexadentado L_6 donde se muestran los distintos tipos protones y átomos de carbono respecto a su ambiente químico.

La caracterización de este compuesto se realizó por medio de espectroscopía de RMN de 1H , ^{13}C , y experimentos en dos dimensiones: HSQC y COSY, además de análisis por espectrometría de masas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se muestra dos tablas: la primera contiene la asignación completa de las señales obtenidas del espectro de RMN de ^1H del ligante hexadentado; la segunda muestra la asignación de los veinticuatro tipos de carbonos hallados para el ligante hexadentado. Los espectros de dos dimensiones, como en el caso anterior, fueron de especial utilidad para asignar sin ambigüedades el tipo de carbono con el tipo de protón correspondiente, así como para corroborar la correcta asignación de los tipos de protones hallados.

Adicionalmente, en las figuras: 4.6, 4.7, 4.8 y 4.9 se muestran los espectros de RMN de ^1H , HSQC, COSY y EM obtenidos para el ligante hexadentado L_6 .

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

δ (ppm)	Asignación	Tipo de señal	Integración
1.53	H _{12a}	Quintupletes	2H
1.55	H _{12b}		
1.91	H ₁₅	Quintuplete	2H
2.16	H _{11a}	Tripletas	2H
2.24	H _{13a}		
2.18	H _{11b}		2H
2.25	H _{13b}		
2.41	H ₁₄	Tripletas	2H
2.92	H ₁₆		2H
3.41	H ₅	Singuletes	2H
3.80	H ₁₇		2H
3.85	H ₆		1H
7.22	H ₂₀	Triple de dobles	1H
7.31	H ₉		1H
7.32	H ₂		1H
7.33	H ₈		1H
7.34	H ₁₈	Dobletes	1H
7.44	H ₄		1H
7.74	H ₁₉	Triple de dobles	1H
7.80	H ₃		1H
7.82	H ₇	Doblete	1H
8.33	H ₂₁	Doble de cuartetos	1H
8.47	H ₁		1H
8.51	H ₁₀		1H

Tabla 4.3 Asignación de señales para los diferentes protones del ligante hexadentado L₆ en el espectro de RMN ¹H.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

δ (ppm)	Asignación
C ₁₇	23.69
C ₁₄	25.47
C ₁₆	47.30
C ₁₅	50.49
C ₁₈	51.44
C ₁₃	51.87
C ₁₉	53.89
C ₆	58.84
C ₇	87.72
C ₂₃	122.38
C ₁₁	122.66
C ₁₀	122.72
C ₂₁	122.77
C ₄	123.7
C ₃	123.72
C ₂	124.09
C ₂₂	137.24
C ₉	137.64
C ₂₄	148.45
C ₁	147.62
C ₁₂	147.84
C ₅	158.62
C ₈	158.88
C ₂₀	160.8

Tabla 4.4 Asignación de señales para el espectro de L₅ de RMN ¹³C

Figura 4.6 Espectro de RMN de ^1H del ligante hexadentado L_6 .

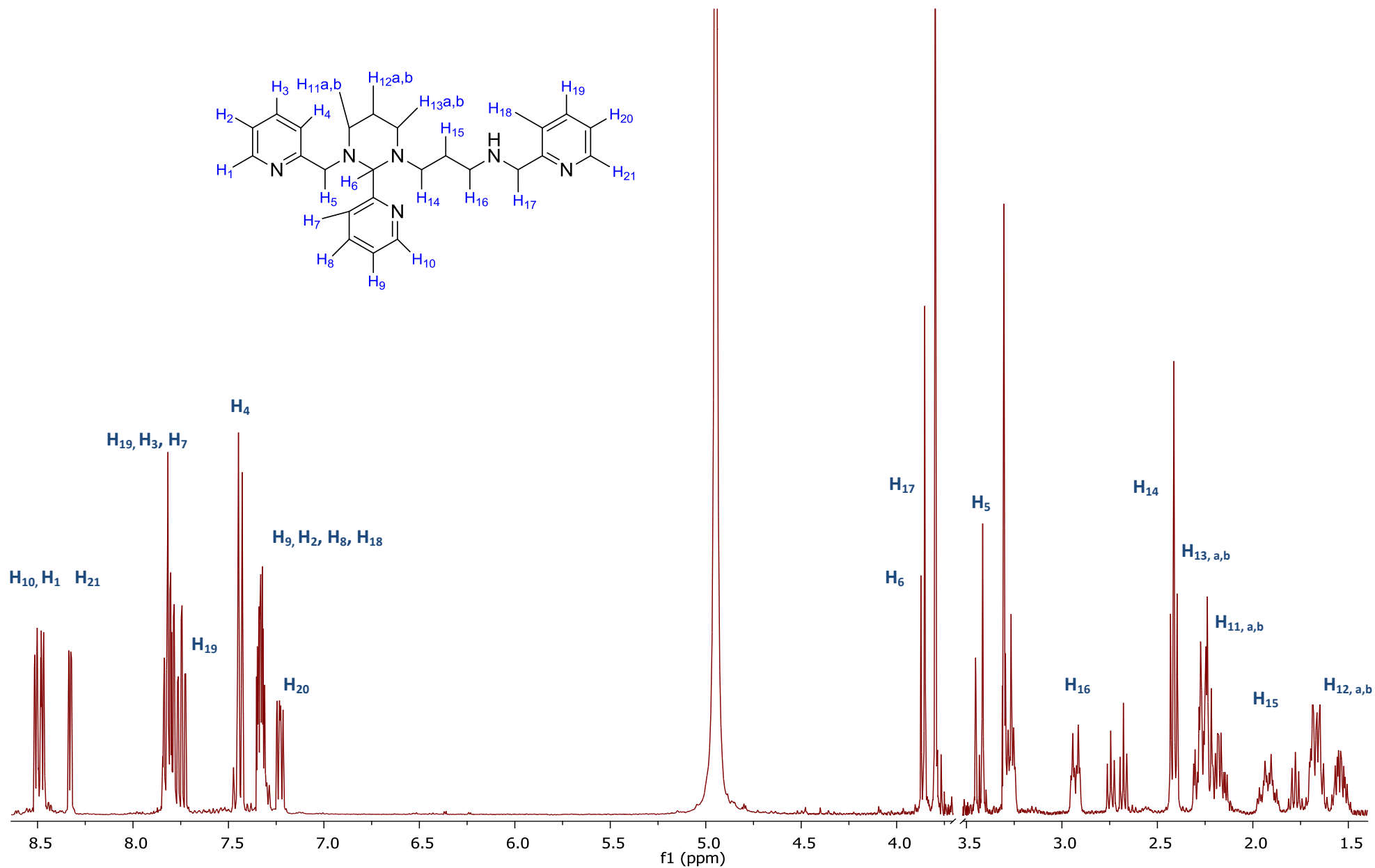


Figura 4.7 Espectro HSQC del ligante hexadentado L₆.

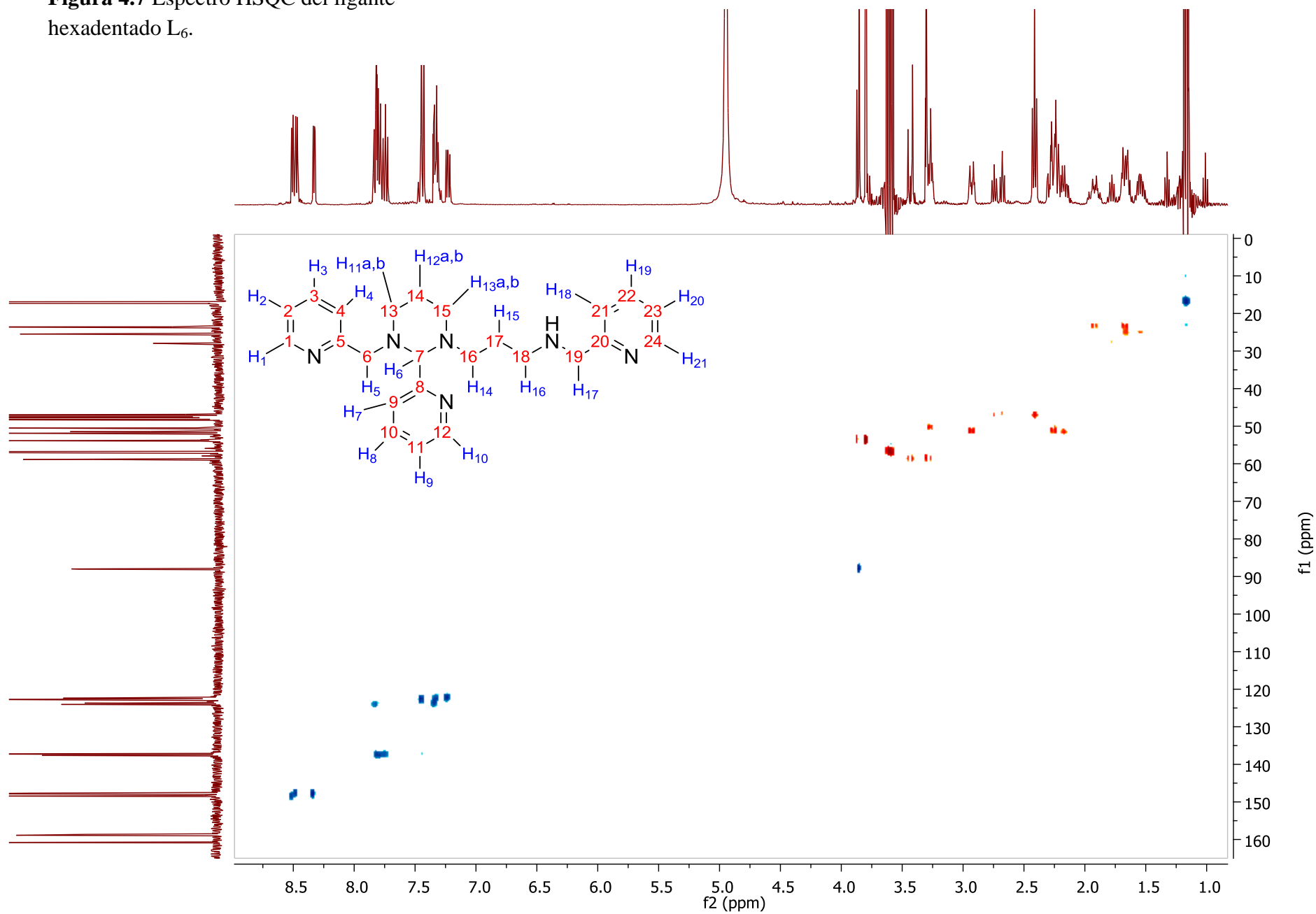
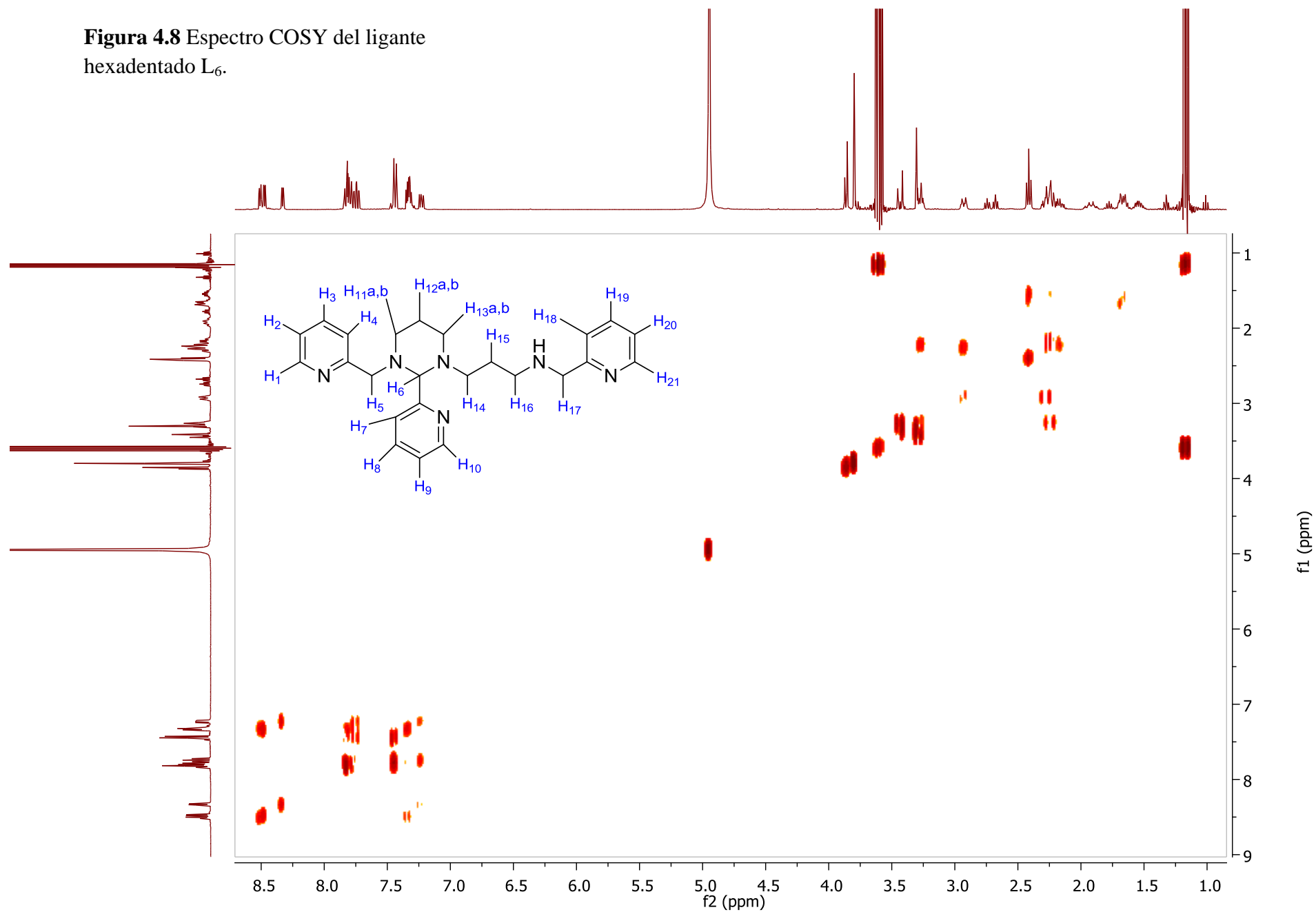


Figura 4.8 Espectro COSY del ligante hexadentado L₆.



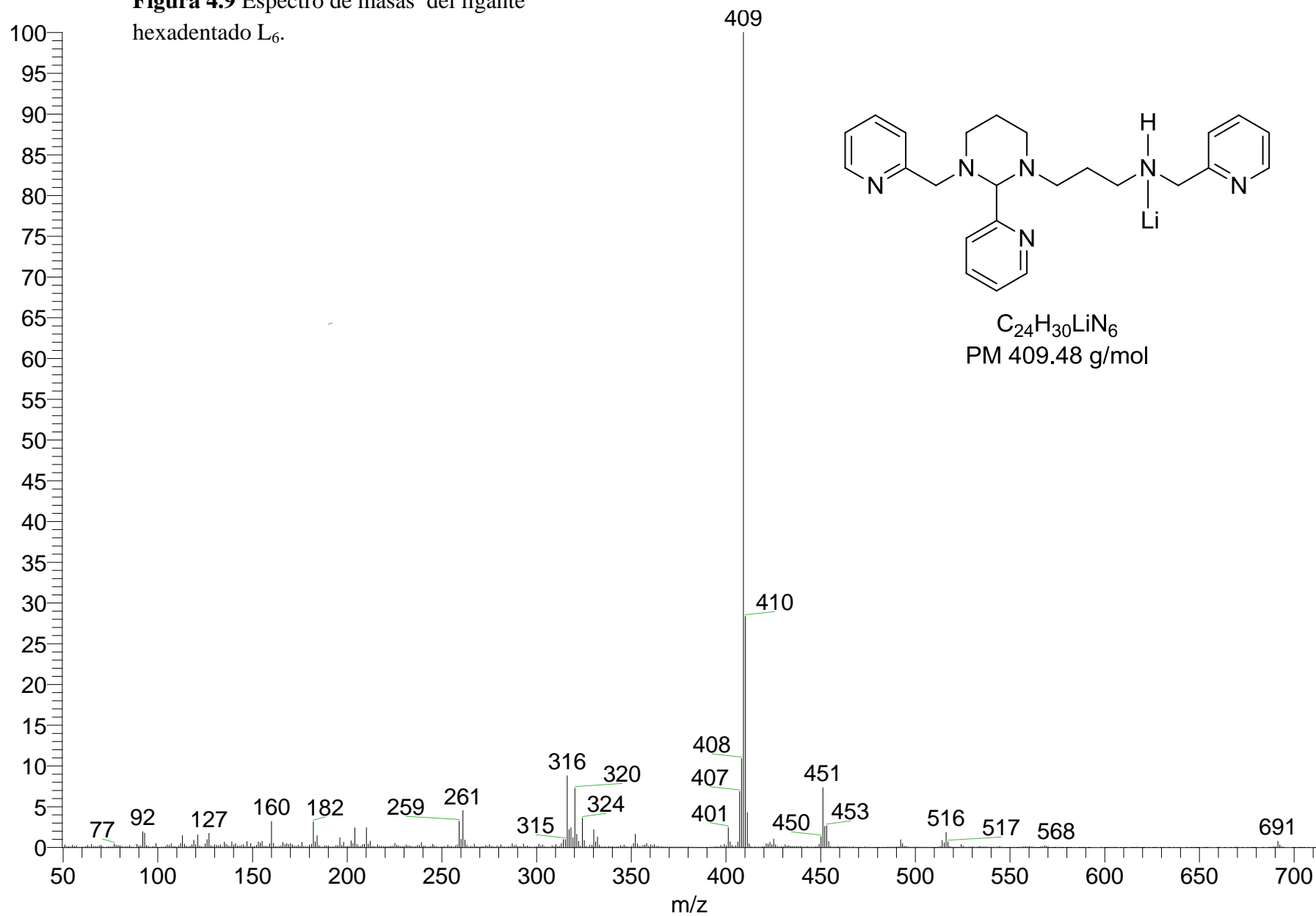
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis de espectrometría de masas indica que el ion molecular (M^+) tiene un peso molecular de 409 g/mol, lo cual no concuerda con el peso molecular esperado de 402 g/mol. Se sabe que una sustancia muestra un peso molecular impar cuando contiene un número impar de átomos de nitrógeno; sin embargo, el ligante hexadentado sólo contiene seis átomos de nitrógeno, además resulta muy difícil atribuir un aumento de siete unidades resultante de la presencia de un fragmento orgánico.

Este aumento de siete unidades puede atribuirse a que uno de los átomos de nitrógeno esté coordinado a un átomo de litio que tiene un carácter de ácido de Lewis. La presencia del ion litio es perfectamente entendible, debido a que, para realizar la síntesis del ligante hexadentado se partió de la sal del ligante pentadentado, la cual, antes de agregar el segundo equivalente de 2-piridíncarboxialdehído, fue neutralizada con hidróxido de litio.

En la figura 4.9 se muestra el espectro de masas del ligante hexadentado L_6 .

Figura 4.9 Espectro de masas del ligante hexadentado L₆.



4.1.3 Caracterización de nitrato de hexadimetilsulfóxidohierro(III), $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_3$

Este compuesto fue obtenido como un sólido color amarillo muy estable tanto al aire como a la luz. Se obtuvo luego de hacer reaccionar DMSO con una sal de hierro (III) como se describió en la sección 3.3.3 del apartado de la parte experimental. El análisis elemental obtenido fue el siguiente: C, 20.58%; N, 5.70%; H, 5.16% y S, 26.99% que ajusta para la fórmula mínima $\text{FeC}_{12}\text{H}_{36}\text{O}_{15}\text{S}_6\text{N}_3$ y cuyo análisis elemental esperado es: C, 20.28%; N, 5.91%; H, 5.10% y S, 27.07%.

Las bandas más importantes asignadas en el espectro de infrarrojo son:

3009 y 2998 cm^{-1} ν_s y ν_{as} para la vibración del enlace C-H en el grupo metilo; en 1420 y 1331 cm^{-1} se encuentra la frecuencia de vibración para el enlace N-O en el grupo NO_3^- iónico y finalmente en 957 y 914 cm^{-1} la frecuencia de vibración del enlace S=O del DMSO coordinado.

La medición de susceptibilidad magnética proporcionó un valor de 5.87 M.B. que corresponde para una especie de Fe(III) d^5 de alto espín con cinco electrones desapareados.

4.2 Caracterización de los compuestos de hierro obtenidos bajo atmósfera de nitrógeno

Como se ha mencionado a lo largo de este trabajo, la reactividad que muestran los sistemas de Fe(III) coordinados con ligantes nitrogenados es bastante compleja, además de la reacción de deshidrogenación oxidativa sobre el ligante, también se han observado reacciones adicionales que pueden conducir al aumento en la denticidad del ligante o ataques nucleofílicos sobre este mismo, luego de que se ha oxidado.

La reacción de estudio de este trabajo no será la excepción, ya que ha demostrado distintas vías novedosas a través de las cuales puede conducir a la formación de compuestos diferentes dependiendo del orden de adición de los reactivos y de la atmósfera bajo la cual se trabaje.

Es de vital importancia mencionar esto porque, es precisamente esa gran sensibilidad de la reacción, la que puede conducir a la formación de diversos compuestos dada la gran reactividad que muestran las especies de Fe(III) en disolución, sobre todo cuando existen especies oxigenadas en el medio.

En los siguientes apartados se muestran la caracterización de los compuestos obtenidos bajo esta metodología.

4.2.1 Caracterización de tetrafenilborato de 1,11-bis(2'-piridil)-6-[(etoxi-2"-piridil)metil]-2,6,10-triazaunde-1-enohierro(II) [FeL₇](BPh₄)₂

Después de numerosos intentos de síntesis, fue posible obtener el producto de deshidrogenación oxidativa bajo atmósfera de nitrógeno entre el ligante pentadentado L₅ y el compuesto [Fe(Me₂SO)₆](NO₃)₃. Sosa y colaboradores han estudiado este sistema con el ligante pentadentado "picdien" que es muy parecido a L₅, excepto por que L₅ posee dos carbonos más en la cadena alifática que compone al ligante. En la siguiente figura se muestran los ligantes pentadentados: picdien y L₅.

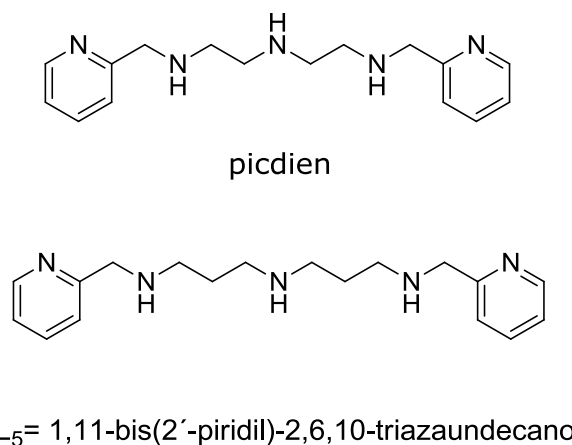


Figura 4.10 Estructura de los ligantes pentadentados: picdien y L₅.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Debido a que el sistema que han trabajado Sosa y colaboradores es el antecedente inmediato de este trabajo, se realizará una comparación de la reactividad que muestra el sistema con picdien respecto al estudiado en este trabajo.

Este compuesto fue obtenido de la forma en que se describe en la sección de la parte experimental, es un sólido color violeta intenso que es totalmente insoluble en agua, poco soluble en etanol y muy soluble en acetona, diclorometano, dimetilsulfóxido, y acetonitrilo. El compuesto es estable en estado sólido pero muy difícil de manejar en disolución ya que descompone luego de estar más de dos horas disuelto. El análisis elemental obtenido fue el siguiente: C, 77.39%; N, 7.32% y H, 6.02% que ajusta para la fórmula mínima $\text{FeC}_{74}\text{H}_{75}\text{N}_6\text{OB}_2$ y cuyo análisis elemental esperado es: C, 77.83%; N, 7.34% y H, 6.62%.

Las bandas más importantes asignadas en el espectro de infrarrojo fueron las siguientes: en 3240 cm^{-1} se encuentra la vibración del enlace N-H coordinado al metal; en 3054 y 3037 vibración del enlace C-H en fenilos; en 2999 y 2984 cm^{-1} vibración simétrica y asimétrica para el enlace C-H en metilos y metilenos; de 1950 a 1770 cm^{-1} se hallan cuatro sobretonos correspondientes a un patrón de monosustitución en anillos de piridina; en 1605 cm^{-1} vibración del doble enlace C=N en el anillo de piridina y en 1703 cm^{-1} vibración del doble enlace C=N del grupo imina; en 1085 cm^{-1} vibración del enlace C-O-C y finalmente en 732 y 703 cm^{-1} se hallan dos bandas muy intensas correspondientes al patrón de monosustitución en los anillos aromáticos del tetrafenilborato.

La evidencia más clara para demostrar que se llevó a cabo la oxidación sobre el ligante es la banda que corresponde a la vibración de la doble ligadura C=N de la imina, que aparece en 1703 cm^{-1} y el aumento en la densidad es verificado por la banda que corresponde a la vibración C-O-C ya que se adiciona un fragmento etoxi al ligante durante la reacción, además de los resultados obtenidos por medio del análisis elemental.

Este compuesto fue medido en la balanza de Evans mostrando un valor de susceptibilidad magnética negativa, lo cual indica la presencia de una especie d^6 de Fe(II), de bajo espín, es decir, que, como era de esperarse, Fe(III) se redujo a Fe(II) durante la reacción.

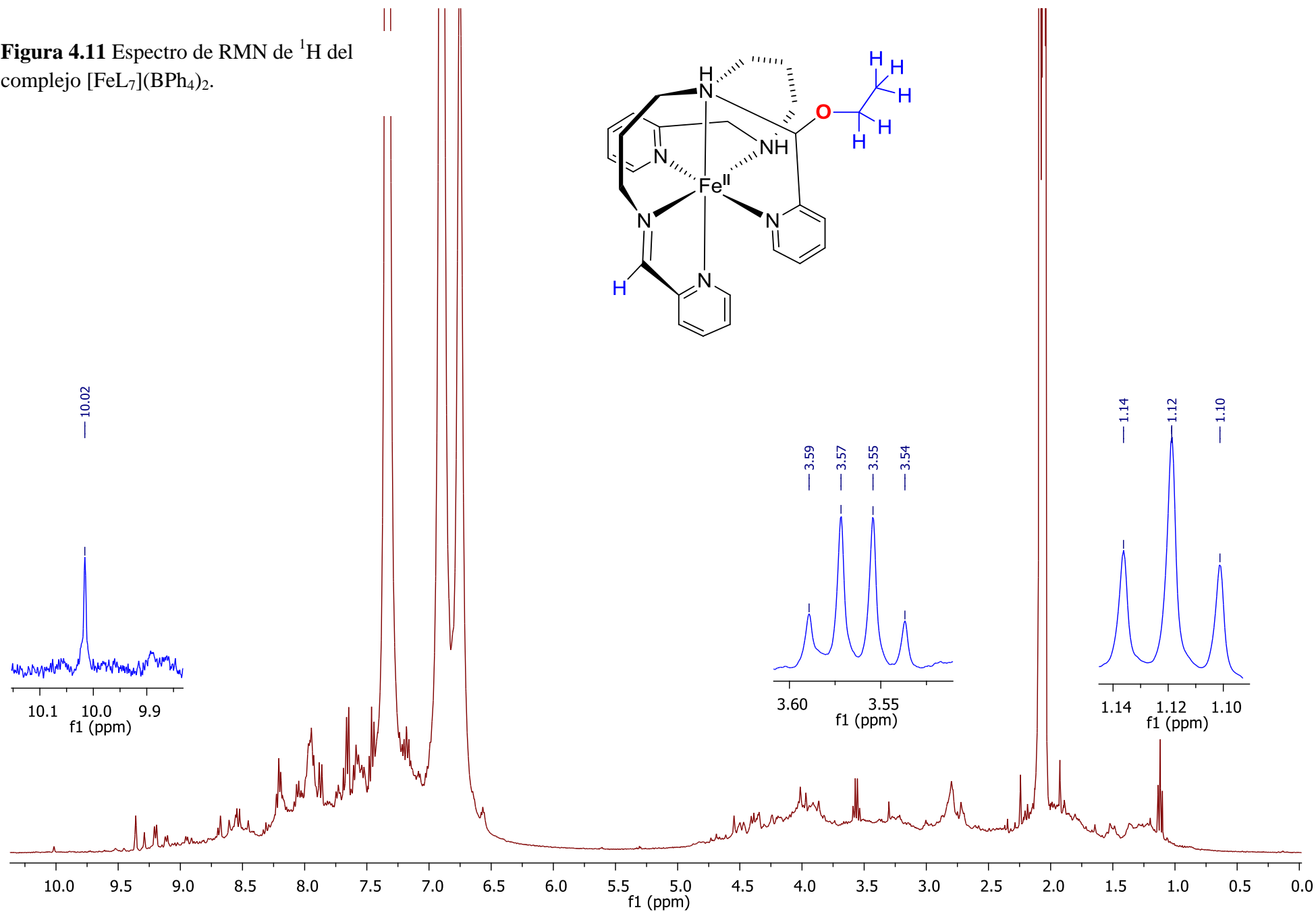
Si Fe(III) se redujo a Fe(II), entonces el ligante debió haberse oxidado, hecho que pudo verificarse mediante espectroscopia de RMN de ^1H , la muestra fue medida empleando

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

acetona deuterada como disolvente. Las señales más importantes obtenidas de este espectro fueron las siguientes: en 10.02 ppm se observa un singulete que integra para un protón y que corresponde al átomo de hidrógeno que se encuentra unido al carbono del enlace imínico, esta señal es una evidencia adicional para verificar que la reacción de deshidrogenación oxidativa se llevó a cabo y que, efectivamente, el ligante se encuentra oxidado. En 1.12 ppm se puede observar un triplete que integra para tres protones y en 3.56 ppm un cuadruplete que integra para dos protones, y cuyo desplazamiento indica que dichos protones se encuentran cerca de un átomo de oxígeno. Ambas señales corresponden a los protones del fragmento etoxi que se incorpora al ligante luego de que éste se ha oxidado; sin embargo, hace falta una señal correspondiente al protón unido al único carbono asimétrico, y aunque en el espectro se observa una pequeña señal alrededor de 5.75 ppm, ésta no alcanza a definirse tan claro como las demás para afirmar que corresponde a inequívocamente a este protón.

En la región que comprende de 6.5 a 9.5 ppm se observan las señales correspondientes para los protones de los anillos aromáticos tanto del contraión como de los anillos piridínicos que se encuentran coordinados al centro metálico de hierro. Las señales que corresponden a los demás protones del ligante no pudieron ser asignados de forma satisfactoria debido a que las señales eran demasiado anchas. En la figura 4.11 se muestra el espectro de RMN de ^1H discutido anteriormente.

Figura 4.11 Espectro de RMN de ^1H del complejo $[\text{FeL}_7](\text{BPh}_4)_2$.



En el espectro electrónico de este compuesto -obtenido de una disolución de acetona 1×10^{-3} M- se observaron dos bandas en la región del ultravioleta visible, una en 512 nm ($\epsilon = 3240 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) y la otra en 570 nm ($\epsilon = 3440 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). En principio esta especie podría dar lugar a las siguientes dos transiciones: ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{1g}$ y ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{2g}$ para un complejo de Fe(II) d^6 de bajo espín; sin embargo, los altos valores de los coeficientes de extinción molar encontrados sugieren bandas de transferencia de carga (TCML o TCLM) que suelen hallarse en complejos con ligantes insaturados. El espectro de UV-vis obtenido se muestra en la siguiente figura 4.12.

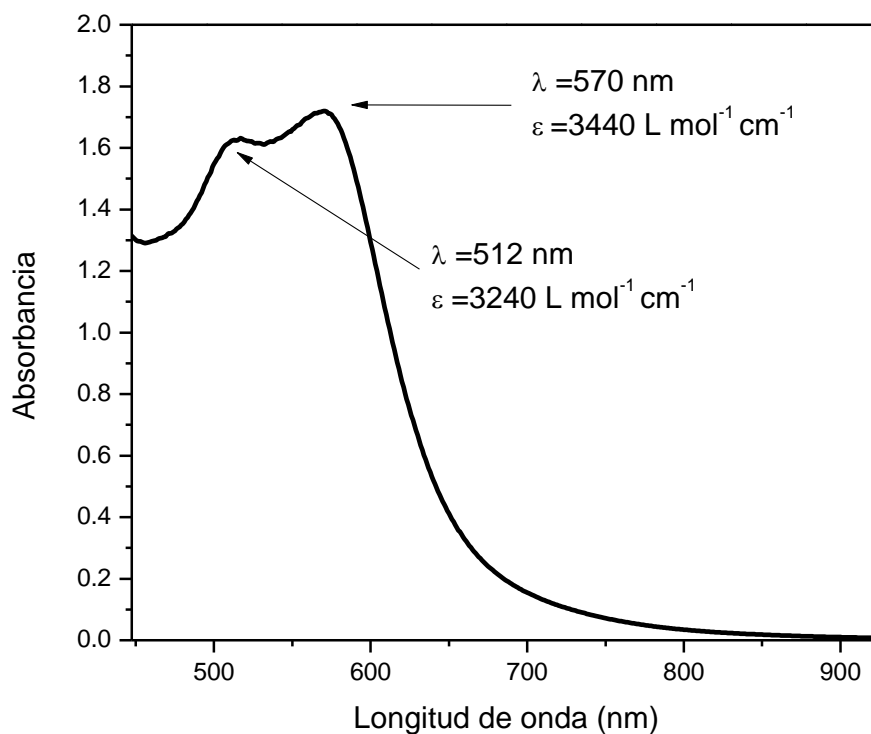


Figura 4.12 Espectro de UV-vis del complejo $[\text{FeL}_7](\text{BPh}_4)_2$.

Como se ha mencionado anteriormente este compuesto se va descomponiendo lentamente en disolución formando un compuesto rojizo que es paramagnético, este compuesto paramagnético siempre fue observado como subproducto de la reacción. Recordemos que para que la reacción pueda llevarse a cabo requiere de una base en el medio y que inicialmente el complejo de partida es una especie de Fe(III), se sabe por valores de

constantes de equilibrio que hay una gran afinidad de Fe(III) por ligantes oxigenados y debido a que esta reacción es muy lenta comparada con la estudiada con el ligante picdien, es probable que esto propicie la formación de otros subproductos, que en caso de hierro (III) serían paramagnéticos. En la siguiente tabla, se muestra a modo de ejemplo, valores de constantes de formación de complejos de Fe(III) con un ligante nitrogenado y el ligante inorgánico hidroxilo.

	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$
Ligante: OH⁻ Complejo: [Fe(OH)_n]³⁻ⁿ	11.87	21.17	29.67
Ligante: 1-10 fenantrolina Complejo: [Fe(fen)_n]³⁺	6.5	11.4	23.5

Tabla 4.8 Valores de constantes de formación para Fe(III) con un ligante nitrogenado y el ligante inorgánico hidroxilo¹.

De esta tabla puede observarse que los valores para la constante de formación del tercer hidroxio-complejo de hierro(III) tiene un valor bastante cercano a los valores de las constantes de formación del complejo de Fe(III) con 1-10 fenantrolina, de esto puede inferirse que estas reacciones estarán compitiendo. Aunque la presencia del exceso de la base en el medio sea muy pequeña, esto conducirá a la formación de especies de Fe(III).

Otra posibilidad a la cual se puede atribuir al paramagnetismo observado es la presencia de especies de hierro(II) de alto espín. Uno de estos compuestos, sólo en un caso, pudo ser aislado, a pesar de los numerosos intentos en los que se pretendía encontrar el compuesto del cual hemos venido hablando hasta ahora. Esta especie de hierro(II) será discutida con mayor detalle en los apartados siguientes.

Otro aspecto muy importante de mencionar es que la rapidez de la reacción. Bajo atmósfera de nitrógeno, la reacción es muy lenta respecto al sistema en el que se utiliza el ligante

¹ Dean, John A. *Lange's Handbook of chemistry*. Decimoquinta Edición Mc Graw Hill, EUA, 1999. Sección 8 pp. 84, 98.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

picdien; mientras que con éste la reacción dura 16 horas, con el ligante L₅ necesita 120 horas para que la reacción se complete y con rendimientos muy bajos (15%).

La lentitud con que se lleva a cabo la reacción puede explicarse en base a la formación del anillo quelato y el tamaño del ion que participa en la complejación, además de los valores de entalpía de formación de los complejos.

Es bien conocido en química de coordinación que usualmente un incremento en el tamaño del anillo quelato conduce a un decaimiento en la estabilidad del complejo debido a la poca contribución de entalpía. En la tabla 4.7 se muestran una serie de complejos de Cu(II), Ni(II) y Cd(II) con los ligantes etilendiamina (EN) y 1,3-diamino propano (TN). Con el primer ligante se forman anillos quelato de cinco miembros, mientras que con 1,3-diaminopropano se forma el correspondiente anillo de seis miembros.

Ion metálico	Complejo	Ligante= EN			Ligante= TN		
		ΔG	ΔH	ΔS	ΔG	ΔH	ΔS
Cu(II)	ML	-14.3	-12.6	6	-13.2	-11.4	6
	ML ₂	-26.7	-25.2	5	-22.9	-22.4	2
Ni(II)	ML	-10.0	-9.0	3	-8.6	-7.8	3
	ML ₂	-18.3	-18.3	0	-14.3	-15.0	-2
Cd(II)	ML	-7.4	-6.0	5	-6.1	-5.0	4
	ML ₂	-13.1	-13.3	-1	-9.8	-10.0	-1

Tabla 4.7 Valores de ΔG , ΔH y ΔS para una serie de complejos de Cu(II), Ni(II) y Cd(II) con los ligantes bidentados EN y TN. Todos los datos fueron evaluados a 25°C, las unidades de ΔG y ΔH son Kcal/mol y para ΔS cal/°C mol⁽²⁾.

De la tabla puede observarse la menor contribución en valores de entalpía para la formación de complejos con metales en estados de oxidación 2+ con el ligante TN donde se forman anillos quelato de seis miembros, así pues, puede inferirse que la formación de anillos cinco miembros estará más favorecida.

También debe tomarse en cuenta el tamaño del ion metálico al pensar en la estabilidad del complejo que se planea sintetizar; la estructura cristalina de algunos complejos de Ni(II) con

poliaminas² que contienen anillos quelato de cinco y seis miembros sugieren que el tamaño de la mordida del ligante (distancia N---N a través del anillo) es más grande en el ligante TN que en el ligante EN, por lo tanto podríamos suponer lógicamente que un mayor tamaño de mordida tendría una mayor selectividad por iones metálicos grandes; sin embargo una gran cantidad de datos experimentales sugieren precisamente lo contrario: un incremento en el tamaño del anillo quelato acompañado de un centro metálico grande conduce al decaimiento en la estabilidad del complejo.

En esta reacción de estudio se parte de un complejo de Fe(III) con el ligante L₅ que puede formar dos anillos quelato: uno de cinco y el otros dos de seis miembros, mientras que con el ligante picdien todos los anillos que se pueden formar son de cinco miembros. El menor tamaño del ion Fe(III) acompañado de un ligante (picdien) que puede formar anillos quelato de cinco miembros parece desfavorable respecto a lo que hemos discutido; sin embargo a medida que la reacción de deshidrogenación oxidativa se completa Fe(III) pasa a Fe(II), es decir, se da un aumento en el tamaño del catión metálico lo que conlleva a generar, ahora sí, una mayor estabilidad. En cambio con el ligante L₅ en un inicio tenemos, al igual que en el caso anterior, Fe(III) que estaría formando anillos quelato de cinco y seis miembros, hecho que estaría favorecido por que tendríamos parte del ligante con mordida grande acompañado de un catión pequeño, lo cual provocaría, en un inicio, una mayor estabilidad respecto a la reacción en que se utiliza el ligante picdien; pero al igual que en el caso anterior Fe(III) pasa a Fe(II) con lo que se produce una desestabilización del complejo, al tener parte del ligante con una mayor mordida y un catión grande. De acuerdo con algunos valores calculados para ligantes como etilendiamina y 1,3-diaminopropano, se estimó que hay una aporte desfavorable de 0.37 kcal/mol por cada grupo metileno adicional entre dos átomos donadores como es el caso del nitrógeno, de esta forma podemos explicar por qué la reacción con este ligante es considerablemente más lenta.

Con la evidencia experimental mostrada anteriormente se propone un mecanismo de reacción, donde, partiendo de un ligante pentadentado se llega a un complejo final en donde se observa un aumento en la denticidad del ligante debido a dos ataques sucesivos por parte de dos moléculas del disolvente al carbono imínico, lo que produce un cetral piridínico, que

² Hancock, R. D. J. *Chem. Educ.* 69, 8, 1992, 615.

vuelve a ser atacado por una molécula del complejo en cual ya se ha llevado a cabo la reacción de deshidrogenación oxidativa para dar finalmente el producto en donde el hierro se encuentra reducido y el ligante oxidado con un amento en la denticidad y un fragmento adicional incorporado en la molécula. Tal mecanismo de reacción se muestra en la figura 4.13.

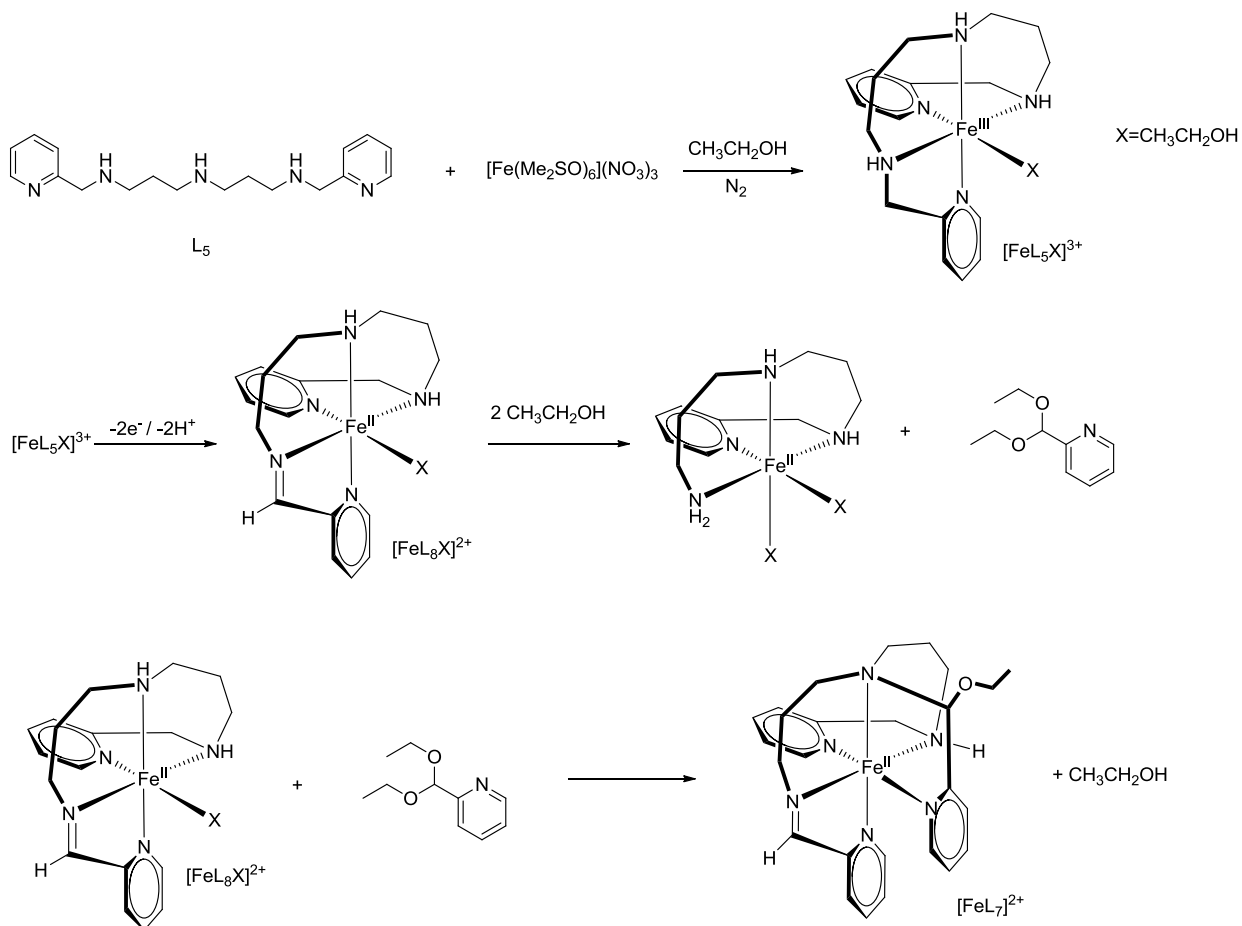


Figura 4.13 Mecanismo de reacción propuesto para la reacción entre $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_3$ y el ligante pentadentado L_5 .

4.2.2 Caracterización de tetrafenilborato de 1,11-bis(2'-piridil)-6-[(etoxi-2"-piridil)metil]-2,6,10-triazaunde-1-enohierro(II) obtenido mediante la reacción de L₆ con [Fe(Me₂SO)₆](NO₃)₃

En el apartado 3.5 de la parte experimental se mencionó brevemente que la síntesis del ligante hexadentado L₆ se realizó con el fin de corroborar el aumento de denticidad en el ligante y la incorporación de un fragmento etoxi al complejo formado.

El compuesto obtenido fue un polvo muy fino de color púrpura intenso, diamagnético, totalmente insoluble en agua, poco soluble en metanol y etanol, e insoluble en compuestos de polaridad más baja como hexano. Este compuesto es estable en estado sólido pero descompone después de estar por más de dos horas en disolución, lo cual dificultó, particularmente, su estudio por medio de RMN de ¹H. El análisis elemental obtenido fue el siguiente: C, 77.72%; N, 7.81% y H, 6.73% que ajusta para la fórmula mínima FeC₇₄H₇₅N₆OB₂ y cuyo análisis elemental esperado es: C, 77.83%; N, 7.34% y H, 6.62%.

Las bandas asignadas en IR, coincidieron muy bien con las que se hallaron en el caso en el que se partió del ligante pentadentado.

Las bandas más importantes asignadas en el espectro de infrarrojo fueron las siguientes: en 3242 cm⁻¹ se encuentra la vibración del enlace N-H coordinado al metal; en 3053 y 3035 vibración del enlace C-H en fenilos; en 2999 y 2984 cm⁻¹ vibración simétrica y asimétrica para el enlace C-H en metilos y metilenos; de 1950 a 1770 cm⁻¹ se hallan cuatro sobretonos correspondientes a un patrón de monosustitución en anillos de piridina; en 1604 cm⁻¹ vibración del doble enlace C=N en el anillo de piridina y en 1705 cm⁻¹ vibración del doble enlace C=N del grupo imina; en 1085 cm⁻¹ vibración del enlace C-O-C y finalmente en 732 y 703 cm⁻¹ se hallan dos bandas muy intensas correspondientes al patrón de monosustitución en los anillos aromáticos del tetrafenilborato.

En el espectro de RMN de ¹H, se lograron asignar las señales más importantes que fueron: en 9.98 ppm un singulete que integró para un protón (protón imínico), en 1.17 y 3.61 ppm un triplete y un cuadruplete correspondientes a los protones del fragmento etoxi que se adiciona a la molécula final del complejo. La información antes mencionada parece indicar que el complejo obtenido a partir del ligante hexadentado L₆ es el mismo que se obtuvo

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

cuando la reacción se llevó a cabo con el ligante L_5 . Cabe mencionar que en este caso el tiempo de reacción fue solamente de 24 horas, considerablemente menor que en el caso en el que se utilizó L_5 , esto se debe a que en el mecanismo de reacción ya no era necesario el proceso en el cual se formaba el cetal piridínico, lo cual evidentemente representaba una ventaja respecto a la utilización del ligante L_5 . El mecanismo de reacción por el cual se llega al complejo final a partir del ligante hexadentado L_6 se muestra a continuación.

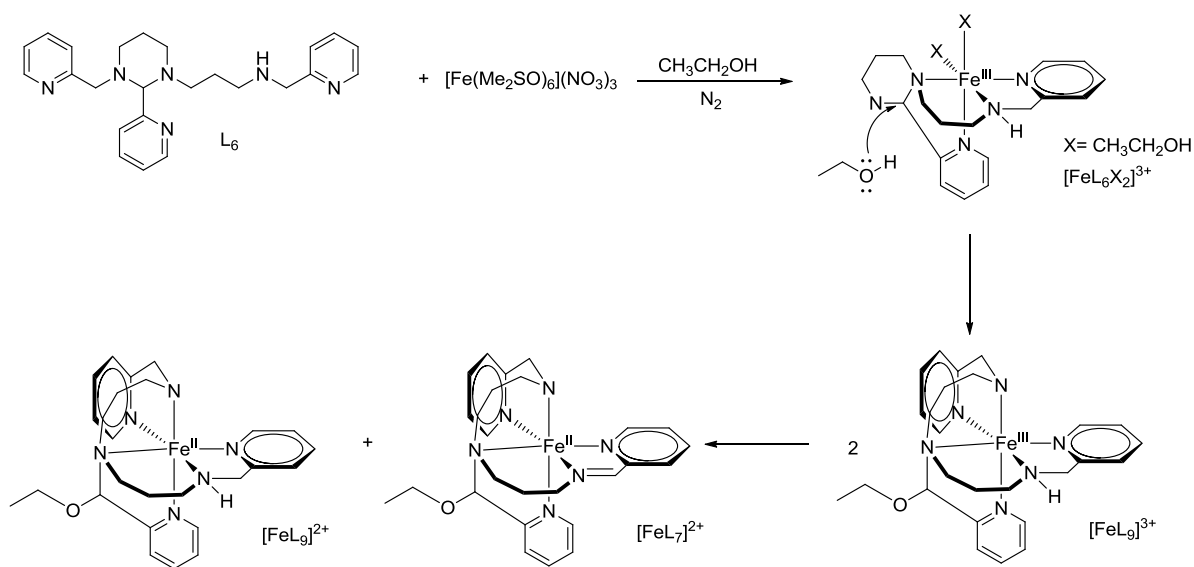


Figura 4.14 Mecanismo de reacción propuesto para la formación del complejo $[FeL_7](B(Ph)_4)_2$, en el que también se muestra una desproporción en donde, se obtiene, adicionalmente un producto de hierro(II) que no posee la doble ligadura.

Como se muestra en el mecanismo de reacción planteado anteriormente, existe la posibilidad de que se formen especies de hierro(II) como producto de la reacción debido a la desproporción de dos moléculas del complejo de hierro(III). Este producto de hierro(II) sin la doble ligadura fue obtenido cuando se realizó el estudio del sistema con el ligante picdien, y aunque nunca pudo ser caracterizado satisfactoriamente mostró un carácter paramagnético. Este producto de la reacción muy posiblemente provocaba el paramagnetismo que siempre se encontró en los compuestos aislados durante la investigación aquí reportada.

4.2.3 Caracterización de tetrafenilborato de nitrato 1,11-bis(2'-piridil)-2,6,10-triazaundecano hierro(II) $[\text{FeL}_5(\text{NO}_3)]\text{BPh}_4$

Durante la realización de este trabajo fue posible aislar solamente en una ocasión un producto color verde que precipitó de la mezcla de reacción. Dicho producto es completamente insoluble en agua, poco soluble en metanol y etanol, muy soluble en acetona, DMSO y acetonitrilo, y completamente insoluble en disolventes poco polares como hexano. Después de estar unos momentos disuelto en acetona, la coloración de la disolución pasa de verde a morado, lo cual imposibilitó su análisis en disolución. El análisis elemental del compuesto fue el siguiente: C, 66.65%; H, 6.10% y N, 10.72% que coincide muy bien para el esperado: C, 67.21%; H, 6.31% y N, 11.19%.

Las bandas más representativas asignadas en el espectro de infrarrojo fueron las siguientes: en 3211 cm^{-1} se encuentra la vibración del enlace N-H coordinado al metal; en 3054 y 3035 cm^{-1} vibración del enlace C-H alifáticos; en 2999 y 2984 cm^{-1} vibración simétrica y asimétrica para el enlace C-H en metilos y metilenos; de 1950 a 1770 cm^{-1} se hallan cuatro sobretonos correspondientes a un patrón de monosustitución en anillos aromáticos; en 1605 cm^{-1} vibración del doble enlace C=N en el anillo de piridina, en 1291 y 1427 cm^{-1} dos bandas muy intensas para la vibración de un grupo nitrato coordinado, y finalmente en 734 y 705 cm^{-1} se hallan dos bandas de gran intensidad correspondientes al patrón de monosustitución en anillos aromáticos.

También se obtuvo el espectro electrónico de este compuesto en acetona a una concentración $1 \times 10^{-5}\text{ M}$. El espectro mostró una banda muy intensa en 580 nm ($\epsilon=500\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) correspondiente a la única transición ${}^5\text{T}_{2g} \longrightarrow {}^5\text{E}_g$ para una especie de Fe(II) d^6 de alto espín; sin embargo, también se observa un hombro en 514 nm ($\epsilon=360\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) que usualmente resulta de una distorsión de la geometría por efecto Jahn-Teller. En la siguiente figura se muestra el espectro de UV-vis discutido anteriormente.

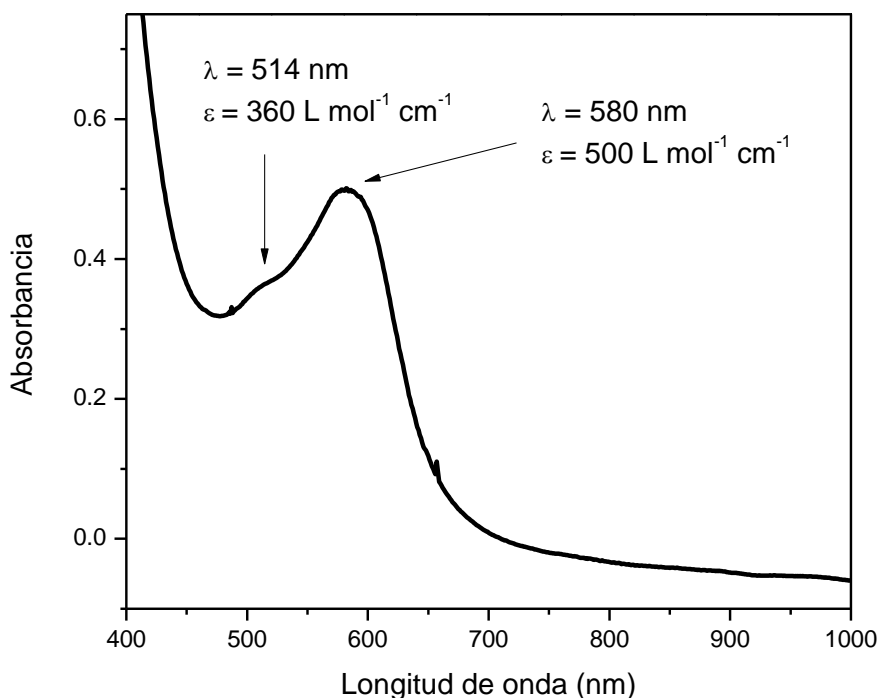


Figura 4.15 Espectro electrónico del complejo $[\text{FeL}_5(\text{NO}_3)]\text{B}(\text{Ph})_4$ donde se muestra una sola transición para un complejo d^6 de alto espín.

Para la estructura de este complejo se ha propuesto que un átomo de hierro(II) se halla coordinado por el ligante pentadentado reducido (L_5) con un ion nitrato coordinado en la sexta posición y con una molécula de tetrafenilborato como contraión. En el mecanismo de reacción propuesto más arriba se observó que se llevaba a cabo una desproporción en la que se obtenían como productos un complejo de hierro (II) en el que se había llevado a cabo la reacción de deshidrogenación oxidativa y otro complejo de hierro(II) en donde el ligante se hallaba reducido, ambas moléculas con el fragmento etoxi y un aumento en la denticidad del ligante.

En este compuesto, no se observó la incorporación del fragmento etoxi, por lo que no se llevó a cabo el aumento en la denticidad del ligante. Parece ser que el nitrato se coordinó en la sexta posición desde un inicio deteniendo la reacción de deshidrogenación oxidativa. Durante el estudio de esta reacción, se observó que había cierta afinidad por la coordinación

de este ion, que pudo ser verificado por la obtención de dos productos de la reacción de deshidrogenación oxidativa bajo atmósfera de oxígeno. A continuación se muestran la estructura del complejo obtenido.

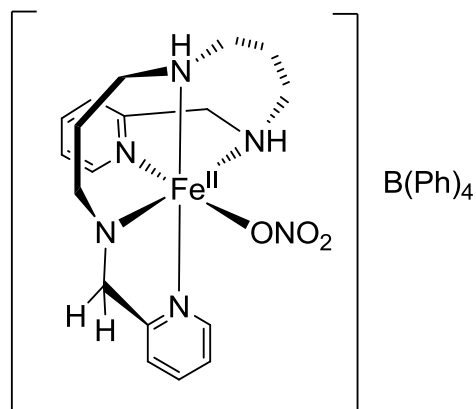
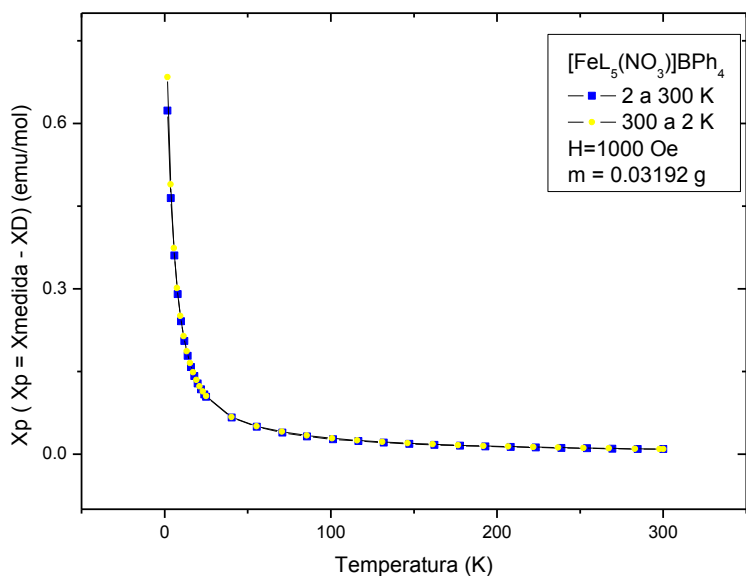


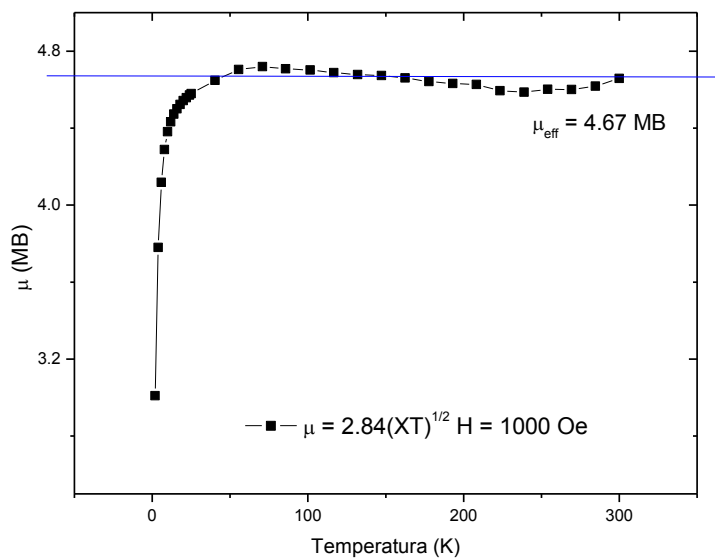
Figura 4.16 Estructura del complejo $[\text{FeL}_5(\text{NO}_3)]\text{B}(\text{Ph})_4$

El compuesto fue medido en la balanza de Evans y resultó ser paramagnético con un valor de $\mu_{\text{ef}} = 4.68 \text{ M.B}$ que equivale a cuatro electrones desapareados, que correspondería a una especie de hierro(II), d^6 de alto espín. Para corroborar el valor del momento magnético efectivo se llevaron a cabo estudios magnéticos de susceptibilidad magnética vs temperatura y vs campo magnético cuyos resultados mostraron un comportamiento típico Curie-Weiss, además de descartar que el momento magnético de la muestra se debiera a un fuerte acoplamiento antiferromagnético de una especie de Fe(III) de alto espín. Los estudios de susceptibilidad magnética vs temperatura; y susceptibilidad magnética vs campo magnético se muestran en las figuras 4.17 y 4.18 de forma correspondiente.

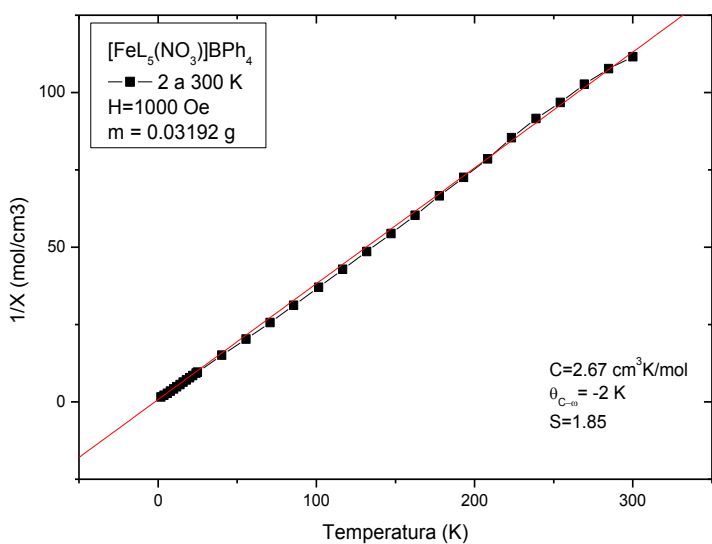
RESULTADOS Y DISCUSIÓN



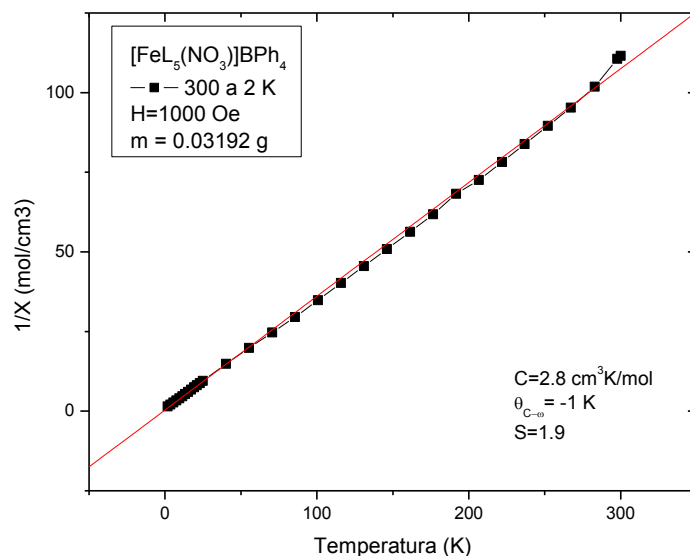
1



2



3



4

Figura 4.17 (1) χ vs T donde se muestra un comportamiento típico Curie-Weiss. (2) $\mu(\text{MB})$ vs T Determinación del momento magnético efectivo con un valor de 4.67 M.B (3) y (4) $1/\chi$ vs T se muestran valores pequeños de θ que describen un acomplamiento antiferromagnético muy débil en la muestra.

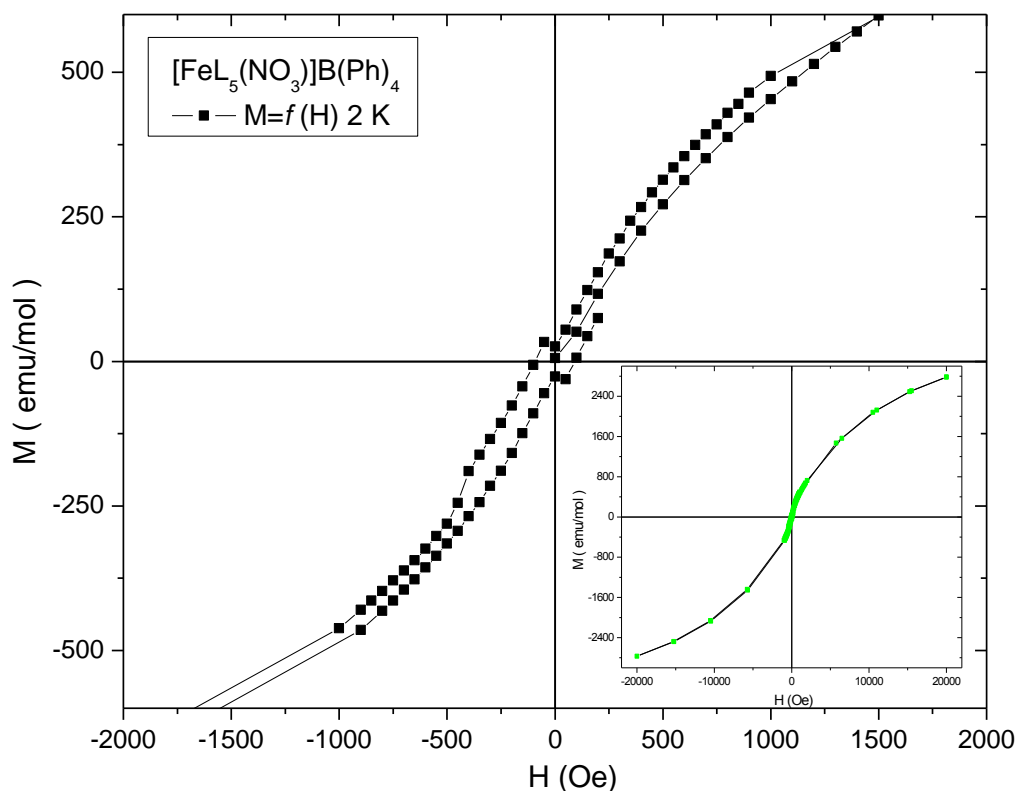


Figura 4.18 La magnetización en función del campo magnético de $[\text{FeL}_5(\text{NO}_3)]\text{B}(\text{Ph})_4$ muestra un comportamiento de un material ferromagnético.

Del análisis de la gráfica 4.18, se puede observar que el compuesto presenta un acoplamiento ferromagnético a bajas temperaturas.

Adicionalmente la muestra fue analizada mediante RPE. En el espectro a temperatura ambiental se hallaron señales en $g = 8.932, 4.275$ y 2.011 . La misma muestra a bajas temperaturas: 40 K y 5 K , mostró un desdoblamiento de la señal en $g \approx 2$, este tipo de desdoblamiento ha sido descrito para especies de hierro (II) de alto espín³.

El espectro de RPE se muestra a continuación donde se observa el desdoblamiento de la señal antes mencionada a 5 K de temperatura.

³ F.E. Mabbs, D. Collison. Electronic Paramagnetic Resonance of d Transition Metal Compounds. Elsevier 1992, pp, 770.

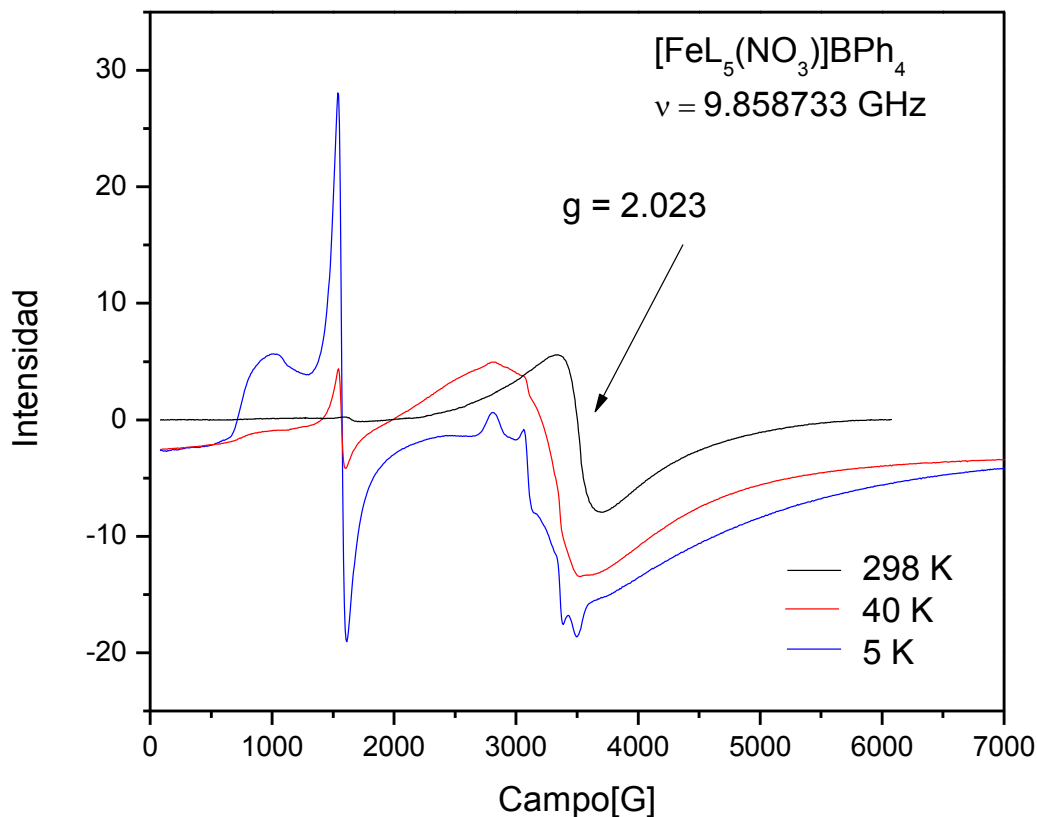


Figura 4.19 Espectro de RPE del complejo $[\text{FeL}_5(\text{NO}_3)]\text{BPh}_4$ donde se muestra el desdoblamiento de la señal en $g = 2.023$ a $T = 5 \text{ K}$.

4.3 Caracterización de los compuestos de hierro obtenidos bajo atmósfera de oxígeno con los ligantes L_5 y L_6

Como se mencionó a detalle en la sección correspondiente a la parte experimental, se observó una reactividad diferente bajo atmósfera de oxígeno, siendo mucho más rápida esta reacción en comparación a la realizada bajo atmósfera de nitrógeno. No sólo se observó esto, sino que también fue posible obtener productos distintos que precipitaron de la mezcla de reacción sin la necesidad de agregar algún contraión. Tanto en el caso en que se utilizó el ligante pentadentado como hexadentado, se verificó la misma tendencia en la reactividad, en ambos productos se llevó a cabo la reacción de deshidrogenación oxidativa, obteniéndose el ligante oxidado y el metal reducido en una unidad, sin la adición del fragmento etoxi ni el

aumento correspondiente en la denticidad. En ambos casos hay un ión nitrato coordinado al centro metálico y como contraión el complejo tetraédrico tetracloroferrato.

En los siguientes apartados se analizará con mayor detalle los resultados obtenidos de la caracterización de estos dos productos.

4.3.1 Caracterización de tetracloroferrato de nitrato-1,11-bis(2'-piridil)-2,6,10-triazaunde-1-eno hierro (II) $[\text{FeL}_8(\text{NO}_3)][\text{FeCl}_4]$

Al llevar a cabo la reacción en atmósfera de oxígeno se obtuvo, utilizando el ligante pentadentado L_5 , un polvo muy fino color morado intenso que precipitó de la reacción. Este polvo fue muy soluble en agua, poco soluble en metanol, etanol y diclorometano y completamente insoluble en acetona. El análisis elemental obtenido fue el siguiente: C, 34.78%; N, 13.60%; y H, 4% que ajusta para la fórmula mínima $\text{Fe}_2 \text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{N}_6\text{O}_3\text{Cl}_4$ y cuyo análisis elemental esperado fue: C, 34.56%; N, 13.44%; y H, 4.03%.

Las bandas más importantes halladas en la región del espectro de IR medio fueron:

En 3385 cm^{-1} la vibración del enlace N-H coordinado al metal; 2938 y 2869 cm^{-1} vibración simétrica y asimétrica para metilos y metilenos; 1703 cm^{-1} vibración del doble enlace C=N en iminas; 1607 cm^{-1} vibración del doble enlace C=N en el anillo de piridina; en 1370 y 1290 cm^{-1} dos bandas anchas y de intensidad muy fuerte para la vibración simétrica y asimétrica del enlace N-O en el ion NO_3^- coordinado. En la región del infrarrojo lejano se pueden observar dos bandas muy intensas en 361 y 314 cm^{-1} correspondientes a la vibración del enlace Fe-Cl en el complejo tetraédrico $[\text{FeCl}_4]^-$, también se observan una banda de intensidad media en 519 cm^{-1} para la vibración del enlace Fe-N y otra de intensidad media en 421 cm^{-1} para la vibración del enlace Fe-O.

Adicionalmente se obtuvo el espectro electrónico de este complejo de una disolución metanólica $1 \times 10^{-3} \text{ M}$. Nuevamente se observaron dos bandas: una 510 nm ($\epsilon=1670 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) y la otra en 560 nm ($\epsilon=1750 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) que en principio corresponderían a las dos transiciones esperadas para una especie de Fe(II) d^6 de bajo: ${}^1\text{A}_{1g} \longrightarrow {}^1\text{T}_{1g}$ y ${}^1\text{A}_{1g} \longrightarrow {}^1\text{T}_{2g}$. Sin embargo, los altos valores de los coeficientes de extinción molar sugieren la presencia

de bandas de transferencia de carga (TCML o TCLM) que pueden estar enmascarando a las transiciones d-d

Como era de esperarse no se obtuvo ninguna transición electrónica para Fe(III) debido a que es una especie d^5 de alto espín, que están prohibidas por Laporte y por espín. En la figura 4.20 se muestra el espectro de UV-vis del complejo discutido anteriormente.

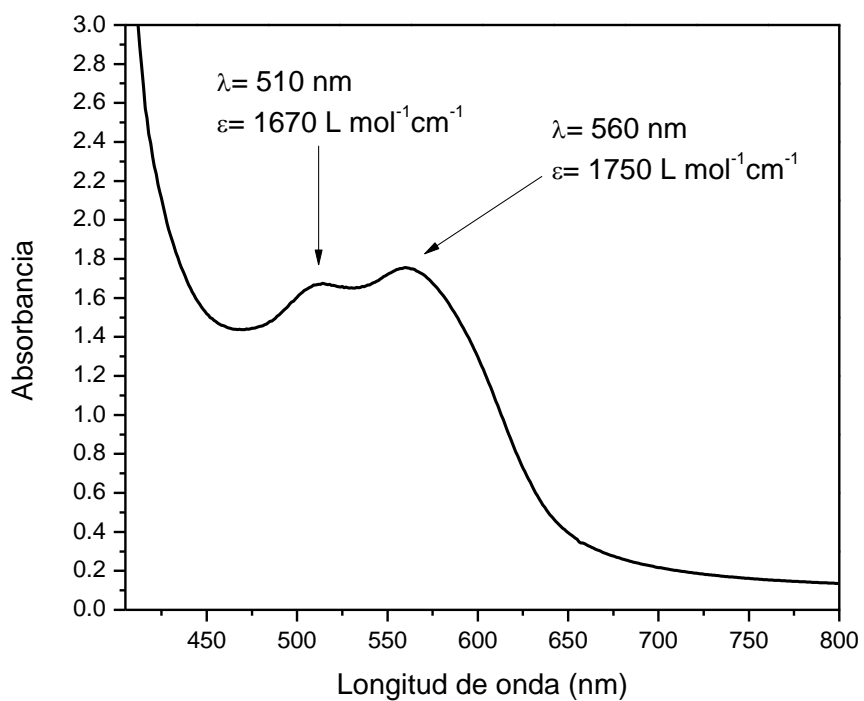


Figura 4.20 Espectro de UV-vis del complejo $[\text{FeL}_8(\text{NO}_3)][\text{FeCl}_4]$.

La estructura del complejo discutido anteriormente se muestra a continuación.

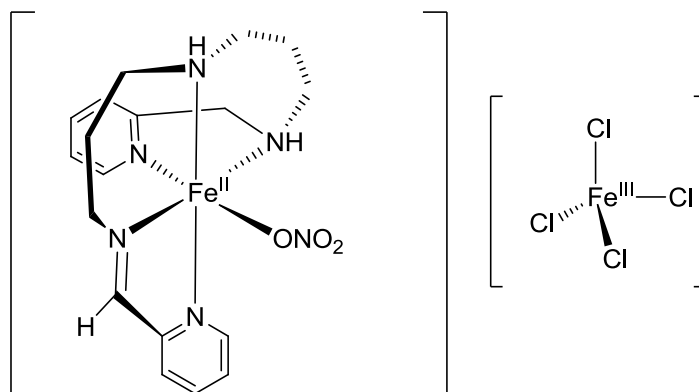


Figura 4.21 Estructura del complejo $[\text{FeL}_8(\text{NO}_3)][\text{FeCl}_4]$

Al ser medida en la balanza de Evans el compuesto resultó ser paramagnético con un $\mu_{\text{ef}} = 3.7$ M.B. Este valor de momento magnético efectivo no corresponde al valor esperado para la muestra, por lo cual se llevaron a cabo estudios de magnetometría que mostraron que en complejo hay interacciones antiferromagnéticas. Los experimentos realizados no mostraron un comportamiento típico Curie-Weiss, por lo que se hizo un ajuste a la ecuación con el fin de poder interpretar mejor los resultados obtenidos. También se llevó a cabo la medición de la susceptibilidad magnética vs campo magnético, en este estudio se observó un comportamiento típico para una sustancia ferromagnética. Puede verse que a 2 K de temperatura se observa una pequeña histéresis producida por posibles interacciones ferromagnéticas.

En las figuras 4.22 se muestran las gráficas obtenidas de la medición de la magnetización vs temperatura, inverso de la magnetización vs temperatura, y en la figura 4.23 la medición de la magnetización vs campo magnético.

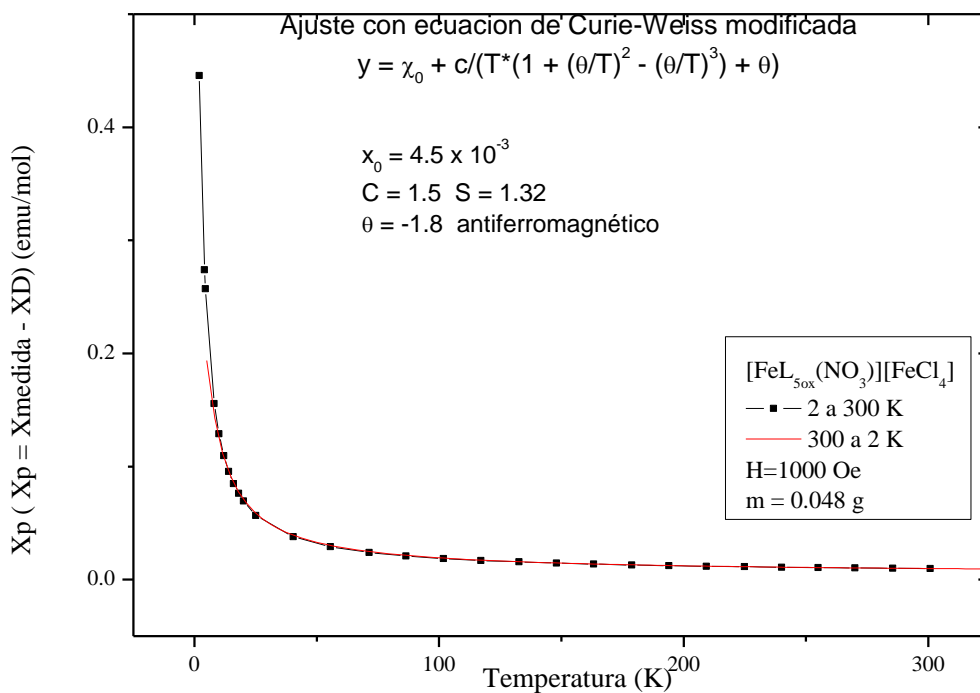
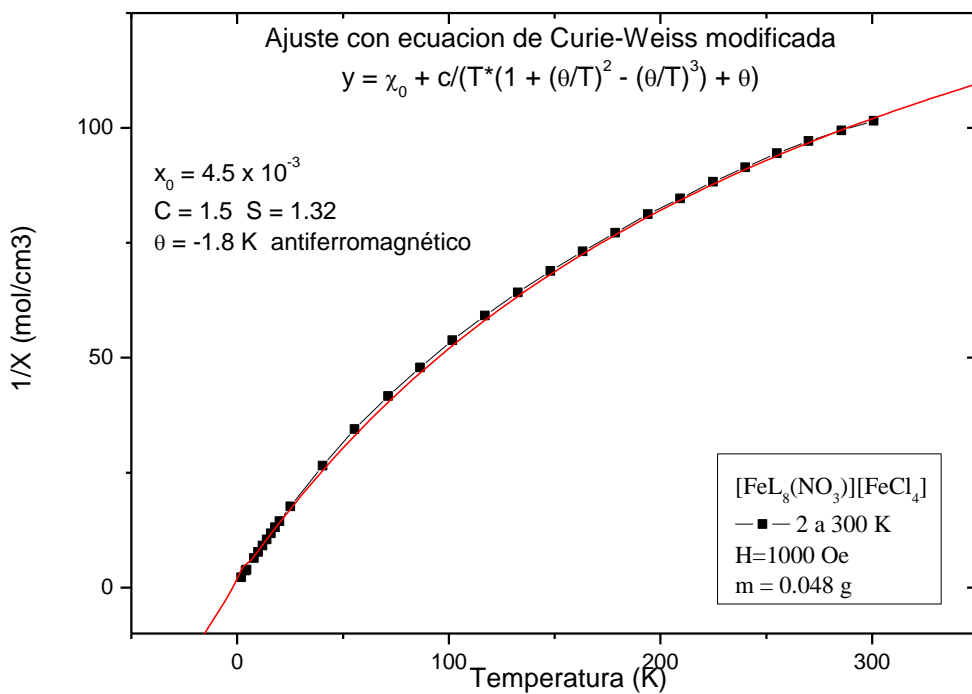


Figura 4.22 En ambos gráficos puede observarse que el valor de la constante de Weiss $\theta = -1.8$ indica pequeñas interacciones antiferromagnéticas.

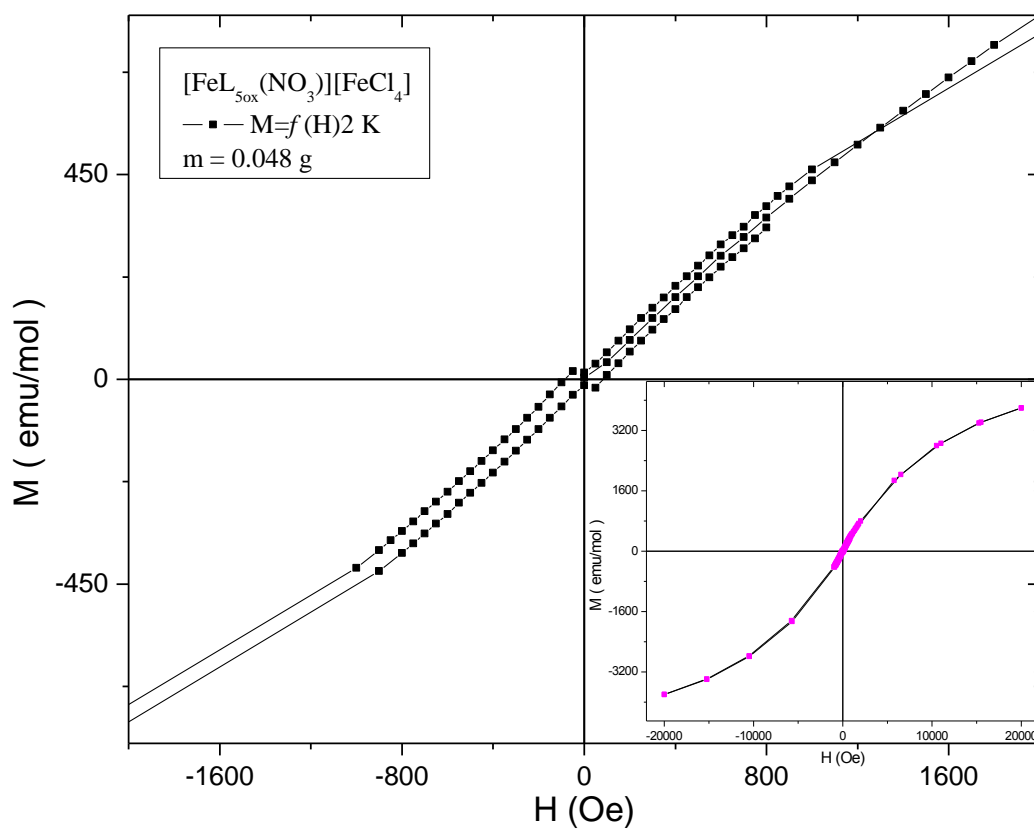


Figura 4.23 Medición de magnetización vs campo magnético. Puede observarse que a una temperatura de 2 K hay una pequeña histéresis que es el resultado de interacciones ferromagnéticas.

Este compuesto también fue analizado por medio de espectroscopia de RPE para corroborar la presencia de una especie de Fe(III) de alto espín. En el espectro fueron observadas dos señales: una en $g=2.0083$ y la otra en $g=4.2608$, ambas señales correspondientes para una especie de Fe(III) de alto espín, lo cual confirma la presencia del anión tetracloroferrato. El espectro de RPE discutido anteriormente se muestra en la siguiente figura, en donde se muestran los valores de g calculados.

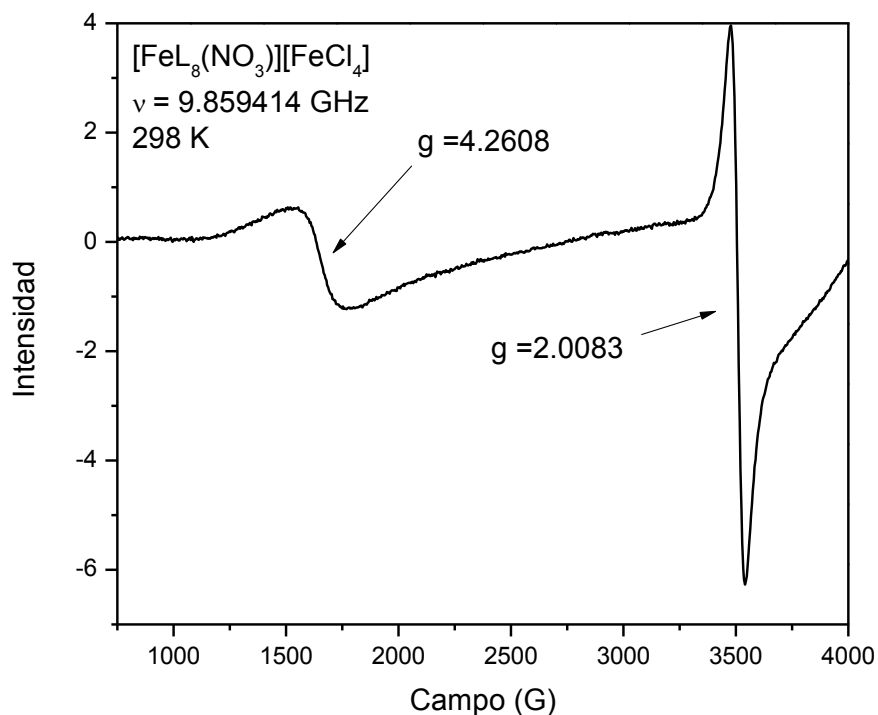


Figura 4.22 Espectro de RPE para el complejo $[\text{FeL}_8(\text{NO}_3)][\text{FeCl}_4]$ donde se muestran dos señales características para una especie de Fe(III) de alto espín.

4.3.2 Caracterización de tetracloroferrato de nitrato-1,11-bis(2'-piridil)-2,6-(piridil)-10-triazaunde-1-enohierro(II) $[\text{FeL}_9(\text{NO}_3)][\text{FeCl}_4]$

Bajo las mismas condiciones de reacción se obtuvo el tetracloroferrato utilizando el ligante hexadentado $\text{L}_6 = 1\text{-}[4\text{-aza-5-(2-piridil)pentil}]\text{-2-(2-piridil)-3-}[(2\text{-piridil)metil}]\text{-hexahidropirimidina}$. El compuesto obtenido fue un polvo muy fino color azul intenso muy soluble en agua, poco soluble en metanol y etanol, e insoluble en acetona. Al igual que el complejo obtenido con el ligante pentadentado L_5 , este compuesto se descompone en disolución. El análisis elemental obtenido fue el siguiente: C, 39.46%; N, 12.51%; y H, 4.08% que ajusta para la fórmula mínima $\text{Fe}_2 \text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_7\text{O}_3\text{Cl}_4$ y cuyo análisis elemental esperado fue: C, 39.87%; N, 12.56%; y H, 3.90%.

Las bandas más importantes halladas en la región de IR medio coincidieron muy bien con las asignadas para el tetracloroferrato obtenido de la reacción en que se utilizó el ligante L_5

salvo por un pequeño desplazamiento en los valores del número de onda. La asignación de las bandas se muestra a continuación.

En 3396 cm^{-1} la vibración del enlace N-H coordinado al metal; en 2938 y 2867 cm^{-1} vibración simétrica y asimétrica para metilos y metilenos; 1703 cm^{-1} vibración del doble enlace C=N en iminas; 1606 cm^{-1} vibración del doble enlace C=N en el anillo de piridina; en 1367 y 1297 cm^{-1} dos bandas anchas muy intensas para la vibración simétrica y asimétrica del enlace N-O en el ion NO_3^- coordinado. Por otra parte, en la región del infrarrojo lejano se pueden observar dos bandas muy intensas en 360 y 314 cm^{-1} correspondientes a la vibración del enlace Fe-Cl en el complejo tetraédrico $[\text{FeCl}_4^-]$, también se observan una banda de intensidad media en 519 cm^{-1} para la vibración del enlace Fe-N y otra de intensidad media en 423 cm^{-1} para la vibración del enlace Fe-O.

Para confirmar la presencia de una especie d^6 de Fe(II) de bajo espín el complejo fue analizado por espectroscopía electrónica, para lo cual se preparó una disolución metanólica $1 \times 10^{-3}\text{ M}$ del complejo. Al igual que en el caso anterior se observaron dos bandas una en 508 nm ($\epsilon = 2400\text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) y la otra 558 nm ($\epsilon = 2250\text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) correspondientes a las transiciones esperadas: ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{1g}$ y ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{2g}$. Los altos valores de los coeficientes de extinción molar sugieren la presencia de bandas de transferencia de carga (TCML o TCLM) que pueden estar enmascarando a las transiciones d-d.

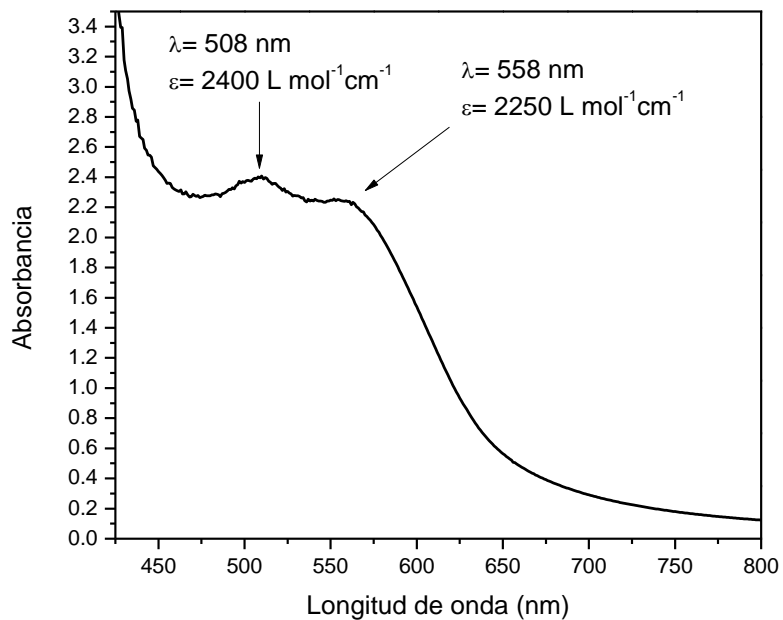


Figura 4.28 Espectro de UV-vis del complejo $[\text{FeL}_9(\text{NO}_3)][\text{FeCl}_4]$

La estructura propuesta para el complejo discutido anteriormente se muestra a continuación.

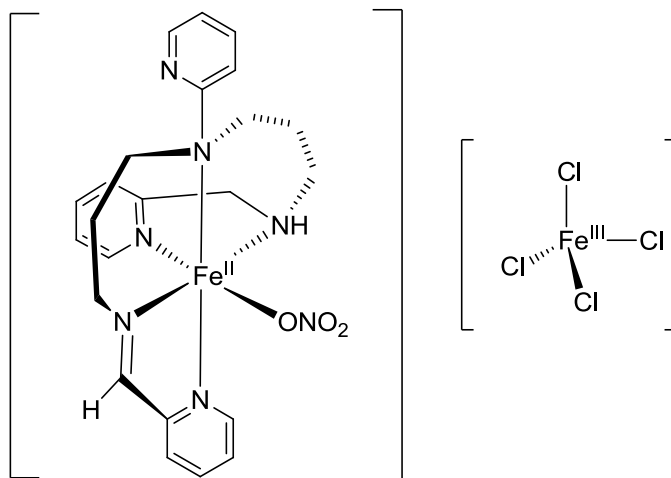


Figura 4.29 Estructura del complejo $[\text{FeL}_9(\text{NO}_3)][\text{FeCl}_4]$

La medición en la balanza de Evans indicó que el compuesto es paramagnético con un momento $\mu_{ef} = 3.7$ M.B. Al igual que en el caso anterior se realizaron las correspondientes mediciones magnéticas para corroborar interacciones antiferromagnéticas que provocaran que el valor del momento magnético efectivo estuviera por debajo de lo esperado. El comportamiento de la muestra es muy parecido al caso anterior como era de esperarse, tampoco mostró un comportamiento típico Curie-Weiss por lo que se realizó un ajuste a la ecuación tomando en cuenta otros parámetros. En las figuras 4.25 se muestran las gráficas obtenidas de la medición de la magnetización *vs* temperatura y el inverso de la magnetización *vs* temperatura, donde se infiere por el valor de la constante de Weiss $\theta = -1.8$, que existen interacciones antiferromagnéticas. En la figura 4.26 se muestra la medición de la magnetización *vs* campo magnético donde se observa una pequeña histéresis a una temperatura de 2 K debido a posibles interacciones ferromagnéticas.

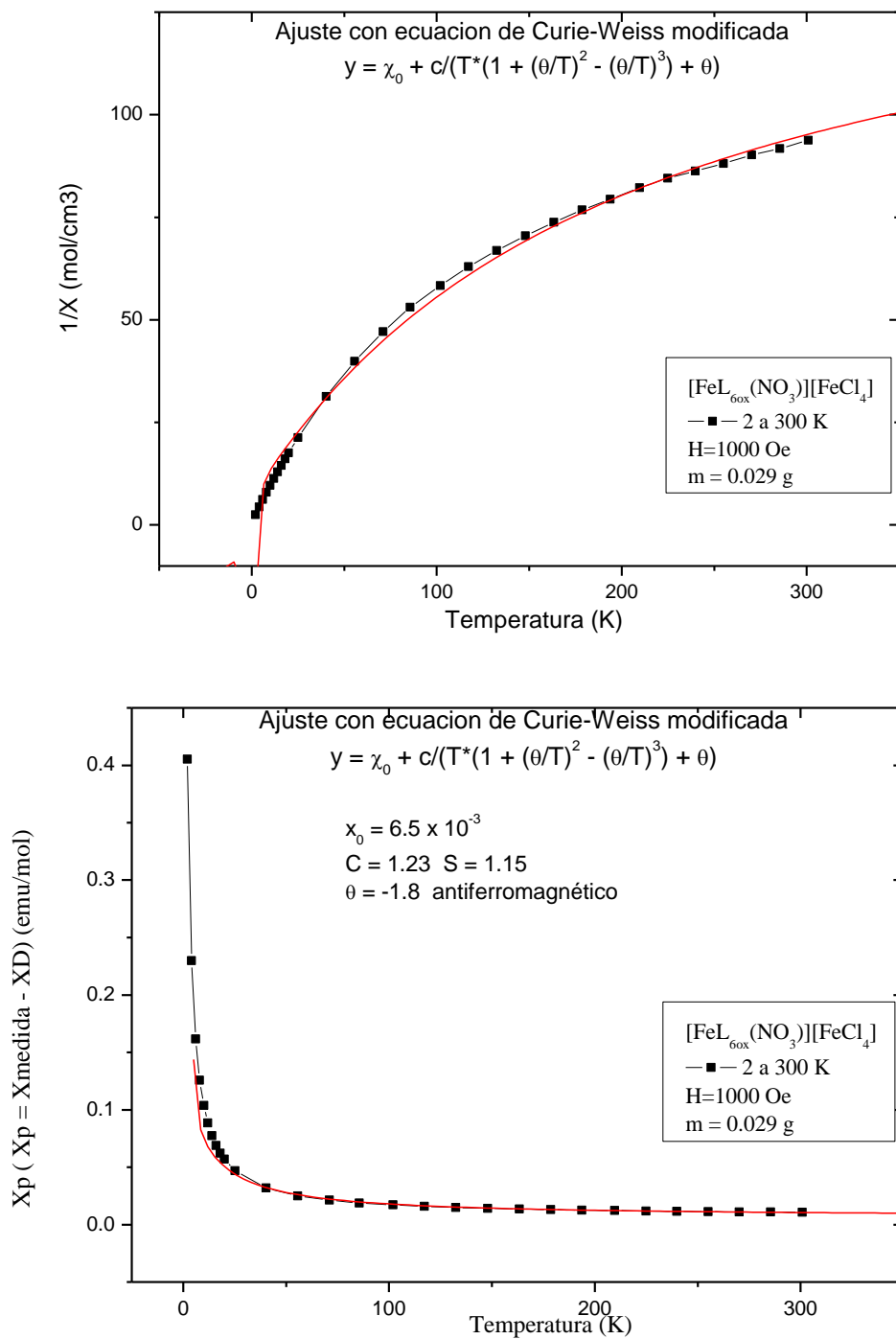


Figura 4.25 En ambos gráficos puede observarse que el valor de la constante de Weiss $\theta = -1.8$ indica pequeñas interacciones antiferromagnéticas. El ajuste de la ecuación también se muestra en ambos gráficos.

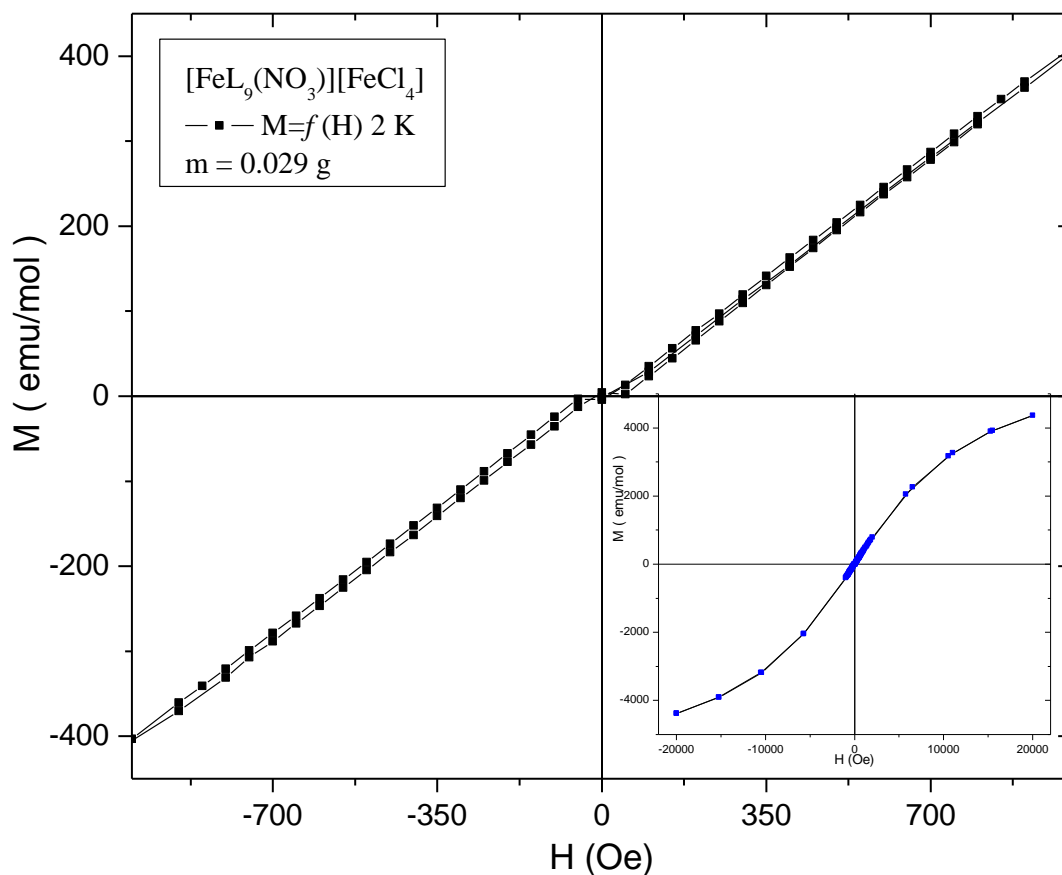


Figura 4.26 Medición de magnetización vs campo magnético. Puede observarse que a una temperatura de 2 K es casi imperceptible la histéresis. El compuesto mostró un comportamiento ferromagnético.

Este compuesto también fue analizado por espectroscopía de RPE mostrando dos señales características para un hierro(III) de alto espín, una en $g = 4.2505$ y otra en $g = 1.9941$. El espectro de RPE se muestra en la siguiente figura.

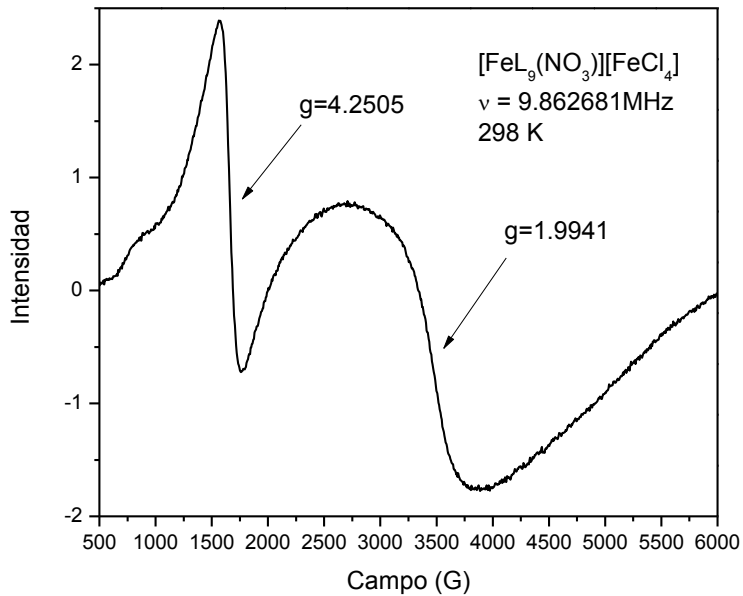


Figura 4.27 Espectro de RPE del complejo $[\text{FeL}_9(\text{NO}_3)][\text{FeCl}_4]$

La espectroscopia de RPE confirma la presencia del anión tetracloroferrato como contraión del complejo.

CONCLUSIONES

- I. De acuerdo a los objetivos originalmente planteados para la realización de este trabajo, fue posible verificar la tendencia de la reactividad esperada en la reacción de deshidrogenación oxidativa bajo atmósfera de nitrógeno, utilizando Fe(III) y los ligantes: $L_5=1,11\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}2,6,10\text{-trianzaundecano}$ y $L_6=1\text{-}[4\text{-aza-}5\text{-}(2\text{-piridil})\text{pentil}]\text{-}2\text{-}(2\text{-piridil})\text{-}3\text{-}[(2\text{-piridil})\text{metil}]\text{-hexahidropirimidina}$. En ambos casos se llegó al mismo producto y se observó un aumento en el tamaño y denticidad del ligante que fue corroborado satisfactoriamente por la evidencia química y espectroscópica.
- II. Cuando la reacción se lleva a cabo en atmósfera de oxígeno, la rapidez incrementa, siendo cinco veces más rápida que cuando se lleva a cabo bajo atmósfera de nitrógeno, debido al efecto catalítico que tiene el oxígeno en la reacción.
- III. El alargamiento de la cadena alifática en el ligante $L_5=11\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}2,6,10\text{-trianzaundecano}$, el cual debido a efectos estéricos y de estabilidad respecto a la formación de los anillos quelato de seis miembros, vuelve considerablemente más lenta la reacción en comparación con la reactividad mostrada en el sistema en donde se utilizó el ligante $L_1=1,9\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}2,5,8\text{-triazanonano}$.
- IV. La reactividad de la reacción se modifica dependiendo del orden de adición de los reactivos. Cuando el Fe(III) es el reactivo limitante, se observa la formación de los compuestos esperados de acuerdo a la tendencia establecida por nuestro grupo de investigación, en donde se observa el aumento en el tamaño y denticidad del ligante en el complejo obtenido. Bajo estas condiciones fue posible obtener un segundo complejo de color verde de Fe(II) de alto espín muy probablemente producido mediante una reacción de desproporción entre especies de Fe(III).

Cuando el reactivo limitante es el ligante, no se observa la misma reactividad, aunque se lleva a cabo la reacción de deshidrogenación oxidativa, en donde se reduce el metal y se oxida el ligante, no se observa el aumento del tamaño del ligante, sino que el complejo es estabilizado por la coordinación de un anión nitrato

CONCLUSIONES

en la sexta posición y posee como contraión el complejo tetraédrico tetracloroferrato.

- V. Los complejos $[\text{FeL}_8(\text{NO}_3)][\text{FeCl}_4]$ y $[\text{FeL}_9(\text{NO}_3)][\text{FeCl}_4]$ obtenidos bajo atmósfera de oxígeno y manteniendo a los ligantes $\text{L}_5=1,11\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}2,6,10\text{-triazundecano}$ y $\text{L}_6=1\text{-}[4\text{-aza-}5\text{-(}2\text{-piridil)pentil}\text{-}2\text{-(}2\text{-piridil)\text{-}3-}[(2\text{-piridil)metil}\text{-}6,7,8,9\text{-tetrahidropirimidina}]$ como reactivos limitantes, fueron aislados en tiempos de reacción mucho más cortos. Una explicación para esto, es que el exceso de hierro y los iones cloruros libres en la mezcla de reacción condujeron a la formación del complejo tetraédrico $[\text{FeCl}_4]^-$ cuya estabilidad cinética y termodinámica es muy grande, sobre todo si se utilizan alcoholes como medio de reacción; parece ser que la formación del complejo tetracloroferrato estabiliza la coordinación de un anión nitrato en la sexta posición, imposibilitando de esta manera el incremento en el tamaño del ligante.
- VI. Fue posible aislar y caracterizar al complejo $[\text{FeL}_5(\text{NO}_3)]\text{BPh}_4$ en donde tanto el ligante L_5 y como el hierro se encuentran reducidos y que es producido mediante la reacción de desproporción planteada en el mecanismo de reacción para la reacción de deshidrogenación oxidativa. Se demostró mediante espectroscopia de EPR, UV-vis y estudios de magnetismo que la especie posee un Fe(II) de alto espín.
- VII. Los estudios de magnetización vs campo magnético de los compuestos $[\text{FeL}_5(\text{NO}_3)]\text{BPh}_4$, $[\text{FeL}_8(\text{NO}_3)][\text{FeCl}_4]$ y $[\text{FeL}_9(\text{NO}_3)][\text{FeCl}_4]$ mostraron que a bajas temperaturas (~ 2 K) existe una histéresis que, aunque es débil, se debe a interacciones de un material ferromagnético.