



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**DESHIDROGENACIÓN OXIDANTE EN COMPUESTOS DE
COORDINACIÓN CON LIGANTES NITROGENADOS DERIVADOS
DEL 2-PIRROL Y 2-METILPIRIDINA CON HIERRO (III)**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

ALFONSO RITO MORALES



Cd. Mx., JUNIO 2016



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. Jorge Luis López Zepeda

1er. SUPLENTE: Dr. Juan Carlos García Ramos

2° SUPLENTE: Dra. Itzel Guerrero Ríos

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

ASESOR DEL TEMA:

DRA. MARTHA ELENA SOSA TORRES

SUSTENTANTE:

ALFONSO RITO MORALES



CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	12
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	13
2.1 Ligantes donadores de nitrógeno	13
2.1.1 Aminas alifáticas	13
2.1.2 Piridinas	13
2.1.3 Pirroles	15
2.2 Reacción de deshidrogenación oxidante	16
2.3 Mecanismos de la deshidrogenación oxidante	21
2.3.1 Transferencias monoeléctricas	21
2.3.2 Transferencias bielectricas	22
2.4 Reacción de deshidrogenación oxidante en hierro	24
CAPÍTULO 3. OBJETIVOS	36
3.1 Objetivo general	36
3.2 Objetivos particulares	36
CAPÍTULO 4. SECCIÓN EXPERIMENTAL	37
4.1 Reactivos y materias primas	37
4.1.1 Sólidos	37
4.1.2 Líquidos	37

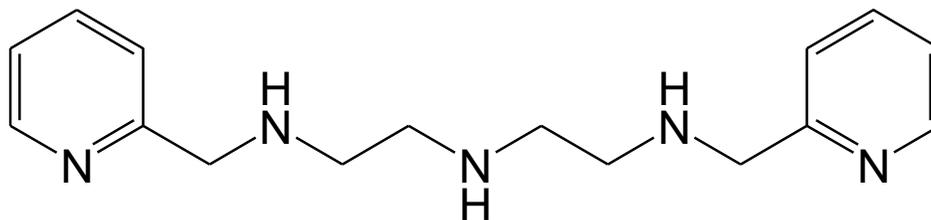
4.1.3 Gases	38
4.2 Equipos y técnicas utilizadas	39
4.3 Experimentación	41
4.3.1 Síntesis y purificación de materias primas	42
4.3.1.1 Síntesis de nitrato de hexadimetilsulfóxidohierro(III)	42
4.3.1.2 Purificación de: 2-piridilcarboxaldehído, dietilentriamina y 2-acetilpiridina	42
4.3.2 Síntesis y purificación del ligante orgánico $L_A = 1,9\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}2,5,8\text{-triazanonano}$	43
4.3.3 Síntesis del ligante orgánico $L_B = 1\text{-}[3\text{-aza-}4\text{-}(2'\text{-piridil})\text{butil}]\text{-}2\text{-}(2\text{-pirrol})\text{-}3\text{-}[(2''\text{-piridil})\text{metil}]\text{-imidazolidina}$	44
4.3.4 Síntesis de tetrafenilborato de $1,9\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}5\text{-}[(\text{etoxi-}2\text{-pirrol})\text{metil}]\text{-}2,5,8\text{-triazanon-}1\text{-eno-hierro(II): } [FeL_D][B\Phi_4]_2$ en etanol en nitrógeno	44
4.3.5 Síntesis de tetrafenilborato de $1,9\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}5\text{-}[(\text{etoxi-}2\text{-pirrol})\text{metil}]\text{-}2,5,8\text{-triazanon-}1\text{-eno-hierro(II): } [FeL_D][B\Phi_4]_2$ en etanol en oxígeno	45
4.3.6 Síntesis del ligante orgánico $L_E = 1\text{-}[3\text{-aza-}4\text{-}(2'\text{-piridil})\text{butil}]\text{-}2\text{-metil-}2\text{-}(2''\text{-piridil})\text{-}3\text{-}[(2'''\text{-piridil})\text{metil}]\text{-imidazolidina}$	46
4.3.7 Síntesis de tetrafenilborato de $1,9\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}5\text{-}[(1\text{-etoxi-}1\text{-}(2''\text{-piridil})\text{etil}]\text{-}2,5,8\text{-triazanon-}1\text{-eno-hierro(II): } [FeL_G][B\Phi_4]_2$ en etanol en nitrógeno	46

4.3.8 Síntesis de tetrafenilborato de 1,9-bis(2'-piridil)-5-[(1-etoxi-1-(2''-piridil)etil]-2,5,8-triazanon-1-eno-hierro(II): $[\text{FeL}_G][\text{B}\Phi_4]_2$ en etanol en oxígeno.....	47
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	48
5.1 Caracterización del nitrato de hexadimetilsulfóxidohierro(III) $[\text{Fe}(\text{dmsO})_6](\text{NO}_3)_3$	48
5.2 Caracterización del ligante L_A	48
5.2.1 Espectroscopía IR	48
5.2.2 Espectroscopía de RMN	50
5.3 Caracterización del ligante L_B	52
5.3.1 Espectroscopía de IR	52
5.3.2 Espectroscopía de RMN	54
5.3.3 Espectrometría de masas	59
5.4 Caracterización del compuesto $[\text{FeL}_D][\text{B}\Phi_4]_2$	63
5.4.1 Espectroscopía IR	64
5.4.2 Espectroscopía de RMN	66
5.4.3 Difracción de rayos X de monocristal	72
5.5 Caracterización del ligante L_E	76
5.5.1 Espectroscopía de IR	76
5.5.2 Espectroscopía de RMN	78
5.5.3 Espectrometría de masas	82

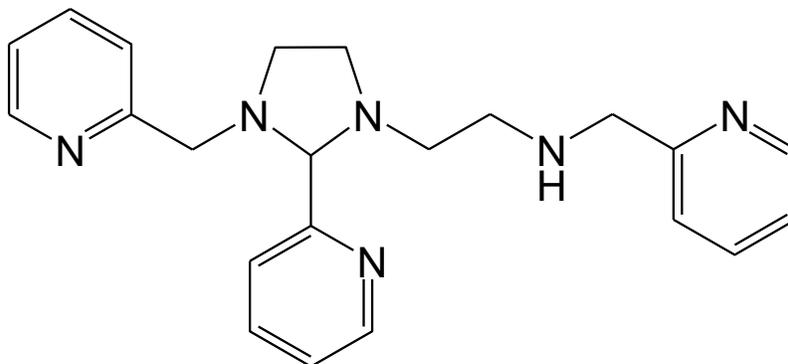
5.6 Caracterización del compuesto $[\text{FeL}_G][\text{B}\Phi_4]_2$	85
5.6.1 Espectroscopía de IR	86
5.6.2 Espectroscopía de RMN.....	89
5.6.3 Difracción de rayos X de monocristal	92
CAPÍTULO 6. RESUMEN Y CONCLUSIONES	96
Anexo A. Índice de figuras	104
Anexo B. Índice de tablas	110

SÍMBOLOS Y ABREVIACIONES

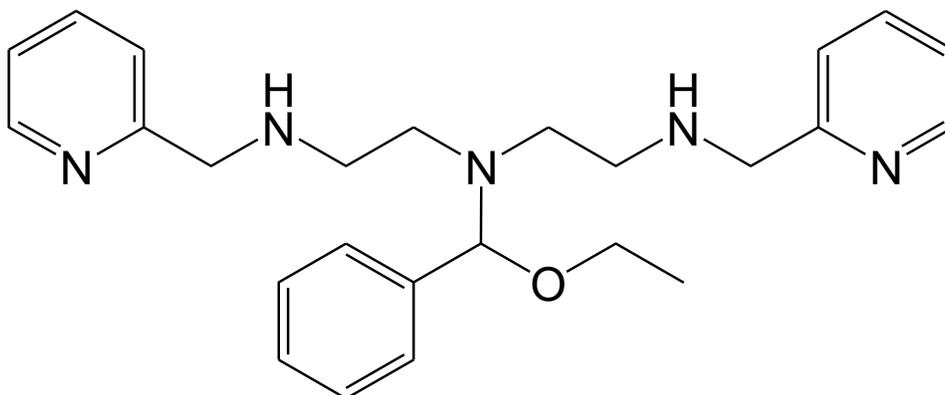
DO	Deshidrogenación oxidante
IR	Infrarrojo
RMN	Resonancia magnética nuclear
EM	Espectrometría de masas
Abs	Absorbancia
λ	Longitud de onda
ϵ	Coefficiente de absorptividad molar
Φ	Fenilo



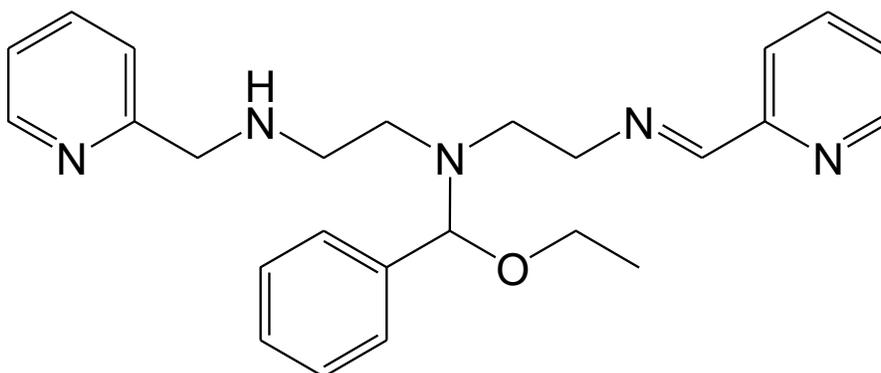
$L_A = 1,9\text{-bis}(2\text{-piridil})\text{-}2,5,8\text{-triazanonano}$



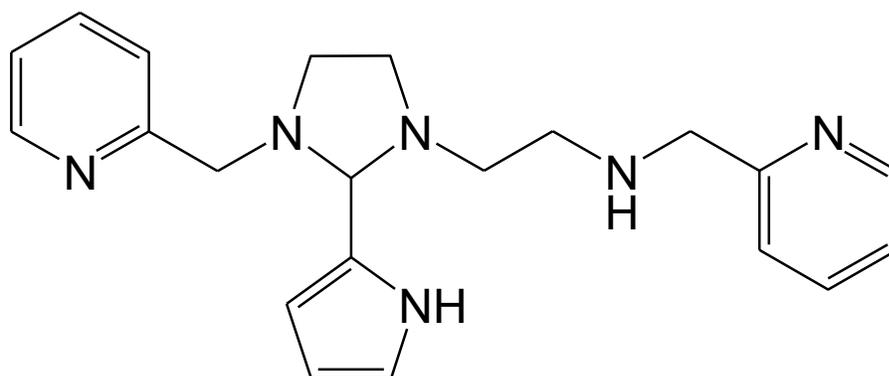
$L_2 = 1\text{-}[3\text{-aza-}4\text{-}(2'\text{-piridil})\text{butil}]\text{-}2\text{-}(2''\text{-piridil})\text{-}3\text{-}[(2'''\text{-piridil})\text{metil}]\text{-imidazolidina}$



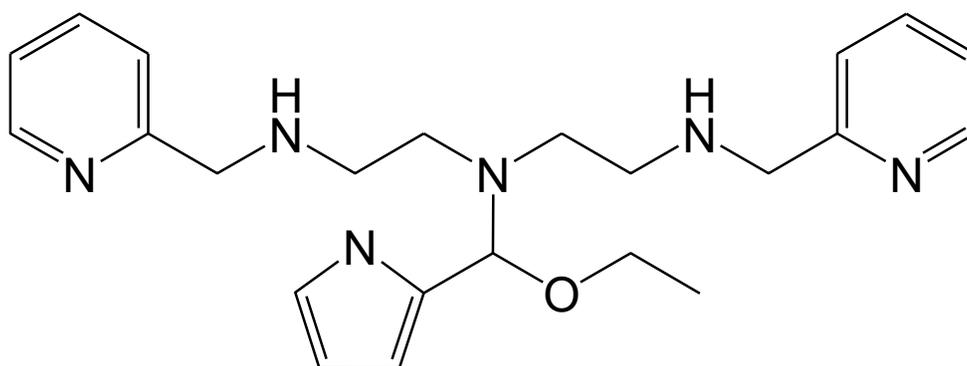
$L_3 = 1,9\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}5\text{-[etoxi-}(2''\text{-piridil})\text{metil}]\text{-}2,5,8\text{-triazanonano}$



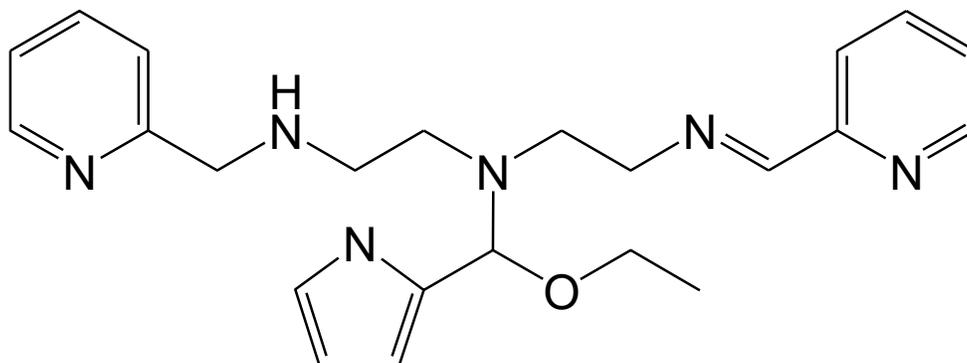
$L_4 = 1,9\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}5\text{-[etoxi-}(2''\text{-piridil})\text{metil}]\text{-}2,5,8\text{-triazanon-1-eno}$



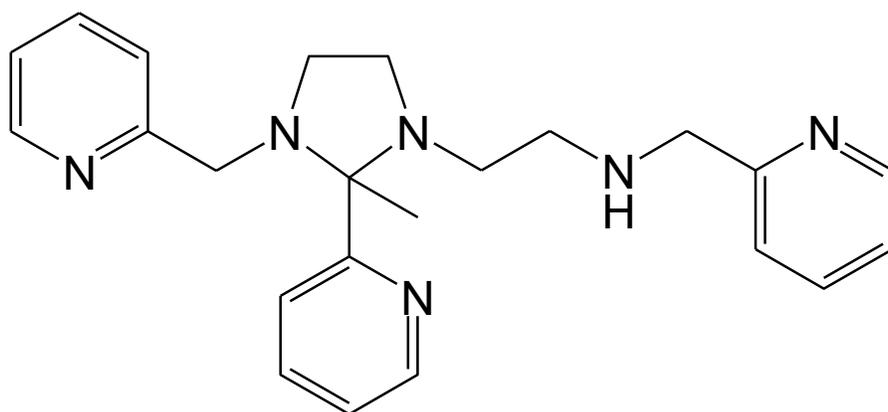
$L_B = 1\text{-[3-aza-4-(2'-piridil)butil]-2-(2-pirrol)-3-[(2''-piridil)metil]-imidazolidina}$



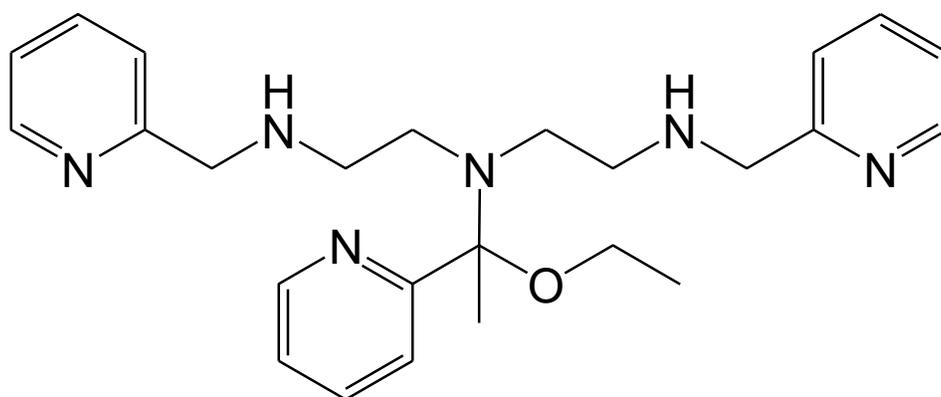
$L_C = 1,9\text{-bis(2'-piridil)-5-[etoxi-(2-pirrol)metil]-2,5,8-triazanonano}$



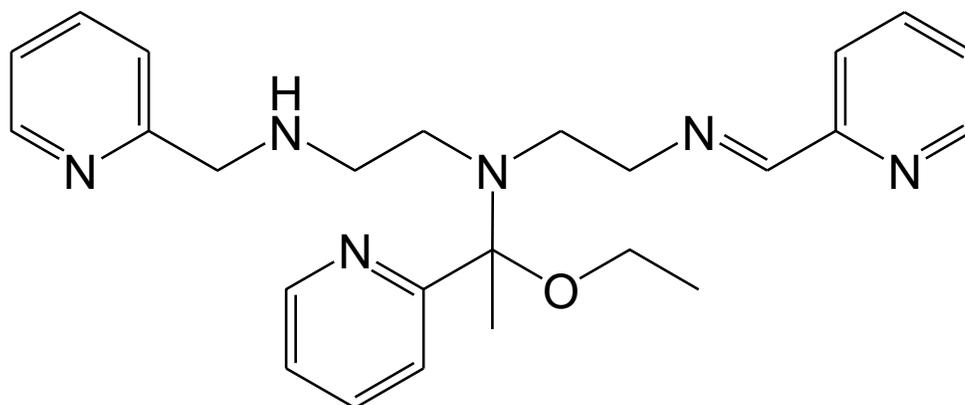
$L_D = 1,9\text{-bis(2'-piridil)-5-[etoxi-(2-pirrol)metil]-2,5,8-triazanon-1-eno}$



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



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



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

La reacción de deshidrogenación oxidante es una reacción redox, que se da en compuestos de coordinación con ligantes de aminas y alcoholes y consiste en una transferencia intramolecular entre el catión metálico y el ligante, de tal manera que el ligante se oxida, ya sea formando un enlace imina en el caso de aminas o formando aldehídos en el caso de alcoholes. El catión metálico se reduce.

A partir del ligante $L_A = 1,9\text{-bis}(2\text{-piridil})\text{-}2,5,8\text{-triazanonano}$, también llamado Picdien, y con 2-pirrolcarboxaldehído se sintetizó el ligante $L_B = 1\text{-}[3\text{-aza-}4\text{-(}2'\text{-piridil)butil}]\text{-}2\text{-(}2\text{-pirrol)}\text{-}3\text{-}[(2''\text{-piridil)metil}]\text{-imidazolidina}$.

Se llevó a cabo la reacción de deshidrogenación oxidante entre el Ligante L_B con hierro(III), proponiéndose como producto el compuesto tetrafenilborato de 1,9-bis(2'-piridil)-5-[(etoxi-2''-pirrol)metil]-2,5,8-triazanon-1-eno-hierro(II) = $[\text{Fe}L_D][\text{B}\Phi_4]_2$, con un pirrol en la sexta posición del ligante. Se llevó a cabo la reacción en atmósfera de nitrógeno y oxígeno, mostrándose un mayor rendimiento y una mayor velocidad de reacción cuando se lleva a cabo la reacción en oxígeno. El compuesto $[\text{Fe}L_D][\text{B}\Phi_4]_2$ se caracterizó por IR, RMN y difracción de rayos X, con esta última técnica se obtuvo la estructura del compuesto de hierro y coincidió con el compuesto ya reportado en la literatura 1,9-bis(2'piridil)-5-[(etoxi-2''piridil)metil]-2,5,8-triazanon-1-eno-hierro(II), con la ausencia del grupo pirrol y en su lugar una piridina. Lo que llevó a pensar que en algún momento de la reacción se perdió el grupo pirrol.

Con el propósito de estudiar el comportamiento de la sexta posición, con el ligante L_A y 2-acetilpiridina se sintetizó el ligante $L_E = 1\text{-}[3\text{-aza-}4\text{-(}2'\text{-piridil)butil}]\text{-}2\text{-metil-}2\text{-(}2''\text{-piridil)}\text{-}3\text{-}[(2'''\text{-piridil)metil}]\text{-imidazolidina}$, con un metilpiridina en la sexta posición.

Se procedió a llevar la reacción de deshidrogenación oxidante con el ligante L_E y el hierro(III) y se propuso que el compuesto sintetizado es 1,9-bis(2'-piridil)-5-[(1-etoxi-1-(2''-piridil)etil]-2,5,8-triazanon-1-eno-hierro(II) = $[\text{Fe}L_G][\text{B}\Phi_4]_2$, con el grupo metilpiridina en la sexta posición. El compuesto color morado intenso se caracterizó por IR, RMN y se obtuvieron cristales para ser estudiado por difracción de rayos X y se determinó su estructura química el cual coincidió nuevamente con el compuesto reportado en la literatura 1,9-bis(2'piridil)-5-[(etoxi-2''piridil)metil]-2,5,8-triazanon-1-eno-hierro(II).

Se propuso que las dos reacciones anteriores siguen un mecanismo similar que explica la pérdida del sexto grupo donador, tanto del pirrol como de la metilpiridina.

DESHIDROGENACIÓN OXIDANTE EN COMPUESTOS DE COORDINACIÓN CON LIGANTES NITROGENADOS DERIVADOS DEL 2-PIRROL Y 2- METILPIRIDINA CON HIERRO(III)

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Ligantes donadores de nitrógeno

2.1.1 Aminas alifáticas

Las aminas son un tipo de ligante que poseen un par electrónico libre en el nitrógeno, el cual, dona éste al catión metálico formándose un compuesto de coordinación. Hay estructuras orgánicas que pueden contener varios grupos amino. Los ligantes amínicos tridentados alifáticos son muy atractivos para la química de coordinación, estos compuestos se han aplicado exitosamente en el campo de la catálisis homogénea¹, utilizándolos con el fin de oxidar sustratos orgánicos catalizados con compuestos similares a los sitios activos de enzimas².

2.1.2 Piridinas

La piridina es un anillo aromático heterocíclico de seis miembros que lo conforman, tiene como heteroátomo un nitrógeno. Cuenta con tres pares electrónicos deslocalizados en los orbitales pi (π) del anillo. Tiene un momento dipolar de 1.57 D en dirección hacia el nitrógeno, es decir, la densidad electrónica se concentra en el átomo de nitrógeno.

¹ Günnaz, S., Özdemir, N., Dayan, S., Dayan, O., Çetinkaya, B., *Organometallics*, 30, **2011**, 4165. Russell, S. K., Darmon, J. M., Lobkovsky, E., *Inorg. Chem.* 6, **2010**, 2782

² Jiang, Y., Widger, L. R., Kasper, G. D., Siegler, M. A., Goldberg, D. P., *J. Am. Chem. Soc.* 132, **2010**, 12214.

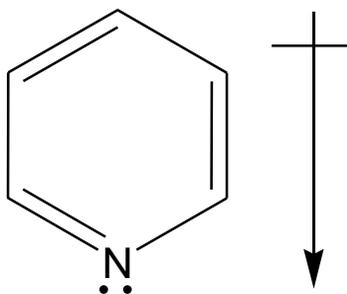


Figura 2.1 Propiedades electrónicas de la piridina.

Dado el par electrónico libre que posee en el nitrógeno de la piridina, resulta relativamente sencillo que se coordine a un catión metálico que acepte dicho par electrónico³.

Las piridinas se encuentran en un sinnúmero de compuestos y también en sistemas biológicos, hay ligantes que pueden contener hasta seis anillos de piridina. Cuando se coordinan a ciertos metales como el hierro, son muy utilizados en sistemas electrónicos, como en dispositivos de almacenamiento de datos y visualización⁴ e incluso se han utilizado también en la aplicación en celdas solares⁵, por sus propiedades electrónicas.

³ Wilkinson, G., *Comprehensive coordination chemistry, The synthesis, reaction, properties and applications of coordination compounds*, Volume 2, Pergamon press, **1987**

⁴ Bowman, D. N., Bondarev, A., Mukherjee, S., Jakubikova, E., *Inorg. Chem.*, 54, **2015**, 8786

⁵ Monat, J. E., McCusker, J. K., *J. Am. Chem. Soc.*, 122, **2000**, 4092

2.1.3 Pirroles

El pirrol es un anillo aromático heterocíclico de cinco miembros, teniendo como heteroátomo el nitrógeno, es una base muy débil en comparación con la piridina. Posee tres pares electrónicos los cuales están deslocalizados, uno de estos pares lo aporta el nitrógeno, el cual está protonado y es la razón por la cual la molécula es aromática. Para que se dé la coordinación de este ligante, es necesario la pérdida de dicho protón³. Tiene un momento dipolar de 1.80 D en dirección opuesta al nitrógeno, es decir, la densidad electrónica se concentra en el anillo aromático.

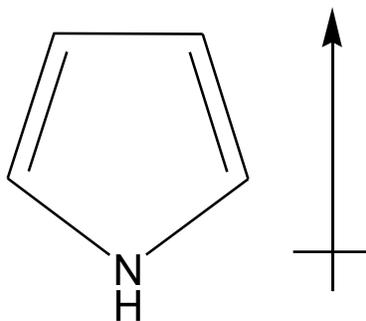


Figura 2.2 Propiedades electrónicas del pirrol.

Los pirroles se encuentran principalmente en los anillos de porfirina⁶, que consiste en cuatro anillos de pirrol unidos por puentes de un carbono. A este sistema químico se le conoce como grupo hemo, que se encuentra en la hemoglobina de la sangre y contiene un ion de hierro(II), coordinado a los cuatro nitrógenos, encargados de transportar el oxígeno a las células.

Los compuestos de coordinación con pirroles han tenido aplicaciones en el campo de la catálisis⁷ y cuantificación de metales con propiedades luminiscentes⁸ como se muestra en la figura 2.3.

⁶ D. L., Nelson, M. M., Cox, Lehninger, *Principles of Biochemistry*, W. H. Freeman and Company, **2013**. F. A. Carey, R. J., Sundberg, *Advanced Organic Chemistry*, Springer, **2000**

⁷ Yadav, S., Kumar, S., Gupta, R., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **33**, **2015**, 5534

⁸ Choi, J. H., Ryua, J. Y., Park, Y. J., Beguma, H., Park, H., Cho, H. J., Kimb, Y., Lee, J., *Inorg. Chem. Commun.*, **50**, **2014**, 24

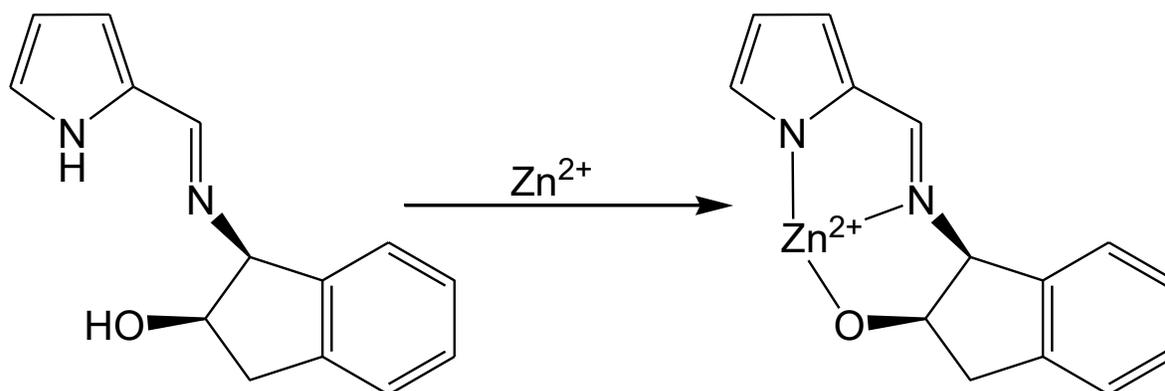


Figura 2.3 Reacción de coordinación de zinc y una base de Schiff con pirrol, utilizada para cuantificar zinc.⁸

2.2 Reacción de deshidrogenación oxidante

La reacción de deshidrogenación oxidante (DO) es una manera conveniente de transformar compuestos orgánicos saturados, principalmente aminas y alcoholes, en compuestos insaturados.

Las reacciones de DO en el ámbito biológico son de vital importancia, ya que se han encontrado en distintos procesos bioquímicos de enzimas, tales como, la alcohol deshidrogenasa, la galactosa oxidasa, la amina oxidasa, etc. Así como en sistemas encargados de la degradación de proteínas, causantes del envejecimiento celular.

La reacción de DO se ha observado en gran parte, en compuestos de coordinación, principalmente con metales de transición, ya que el metal promueve que se den estos procesos. Se ha reportado en compuestos de coordinación con los metales: hierro⁹, cobre¹⁰, rutenio¹¹, osmio¹², cobalto¹³, iridio¹⁴, etc.

⁹ Goto, M., Koga, N., Ohse, Y., Kudoh, Y., Kukihara, M., Okuno, Y., Kurosaki, H., *Inorg. Chem.* 43, **2004**, 5120

¹⁰ Christian, G. J., Llobet, A., Maseras F., *Inorg. Chem.*, 49, **2010**, 5977

¹¹ Friedrich, A., Drees, M., Käss, M., Herdtweck, E., Schneider, S., *Inorg. Chem.* 49, **2010**, 5482

La reacción de DO es un proceso redox intramolecular que ocurre en compuestos de coordinación entre el ligante y el catión metálico, en donde, el ligante presenta una desprotonación y se oxida. La reacción de DO tiene como características las siguientes: la aparición de dos productos en donde sólo en uno ocurre la oxidación del ligante, ya sea aminas o alcoholes, que se transforman en compuestos insaturados, es decir, en iminas y aldehídos respectivamente, y en el segundo producto el ligante no presenta la oxidación, pero también tiene como característica la reducción del catión metálico.¹⁵ Se puede observar en la figura 2.4 un esquema que ilustra de forma general la reacción de DO para aminas y para alcoholes.

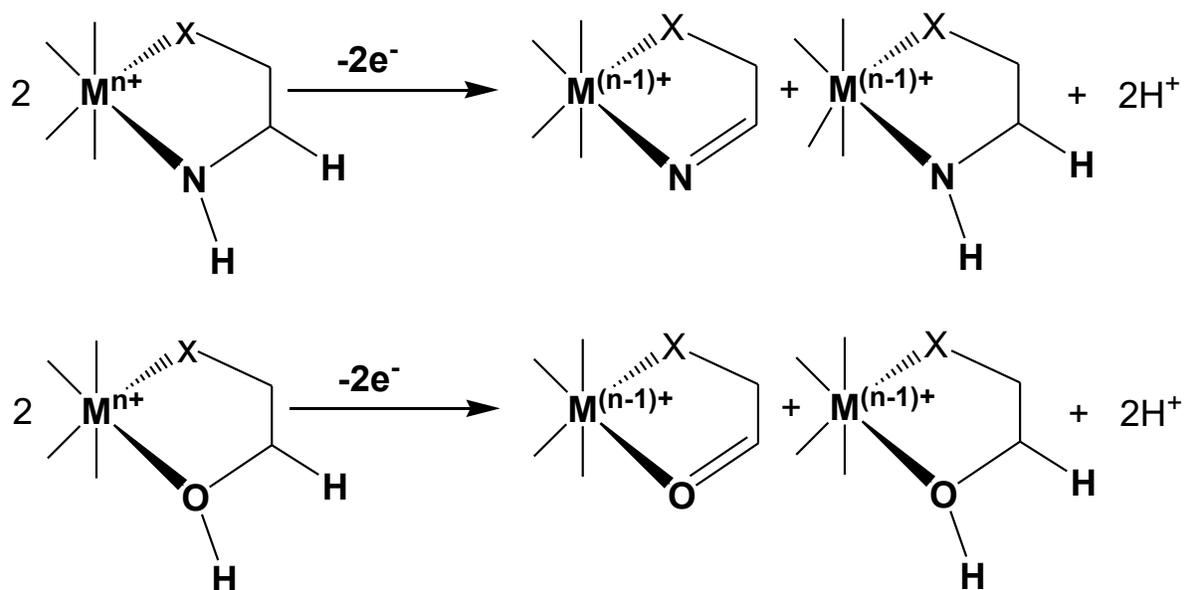


Figura 2.4 Reacción general para la deshidrogenación oxidante, en aminas y alcoholes, observándose la dismutación, apareciendo los dos productos característicos¹⁵.

¹² Tamura, M., Tsuge, K., Igashira-Kamiyama, A., Konno, T., *Chem. Commun.*, 47, **2011**, 12464

¹³ Heider, S., Petzold, H., Speck, J. M., Ruffer, T., Schaarschmidt, D., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 640, **2014**, 1360

¹⁴ Askevold, B., Friedrich, A., Buchner, M. R., Lewall, B., Filippou, A. C., Herdtweck, E., Schneider, S., *J. Organometallic Chem.* 744, **2013**, 35

¹⁵ Saucedo-Vázquez, J. P., Cinética de la deshidrogenación oxidativa en un compuesto de hierro con un ligante nitrogenado, Tesis de licenciatura, *Facultad de Química, UNAM*, **2004**

Esta reactividad se ha observado en distintos sistemas químicos y explicaremos algunos de ellos. Brooker¹⁶ nos muestra ejemplos para níquel, a partir de un ligante cíclico tetradentado donador de nitrógeno, el cual al coordinarse al níquel en presencia de oxígeno, la molécula presenta una geometría plana y la reducción del catión metálico de níquel(II) a níquel(I). Estos compuestos presentan propiedades químicas muy interesantes, ya que dependiendo su estado de espín, pueden tener una geometría plana u octaédrica.

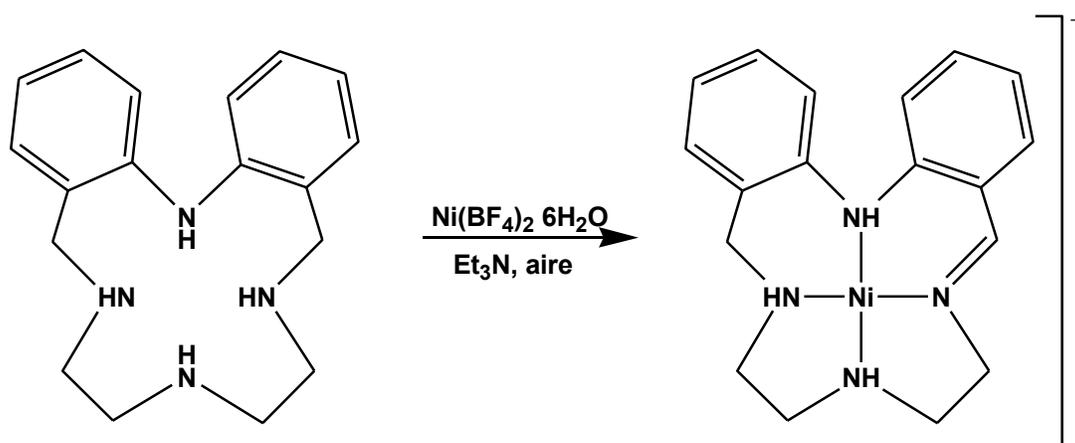


Figura 2.5 Reacción de DO de níquel con un ligante cíclico, donador de nitrógeno.

Un uso que se le da a la reacción de DO es para la cuantificación de metales, en especial cuando los ligantes son selectivos para un metal en particular y es de gran utilidad para evitar errores con otro metal, por ejemplo, el EDTA, sustancia que no es selectiva. Wang¹⁷, publicó que un ligante derivado de BODIPY coordinado al cobre (II), se lleva a cabo la reacción de DO, formándose el enlace imina en la amina coordinada y produciendo un sistema conjugado en el ligante (figura 2.6), promoviendo la fluorescencia, sólo exclusivamente con cobre(II) y no con otro metal.

¹⁶ Wilson, R. K., Brooker, S., *Dalton Trans.*, 42, **2013**, 12075

¹⁷ Wang, D., Shiraishi, Y., Hirai, T., *Chem. Commun.*, 47, **2011**, 2673

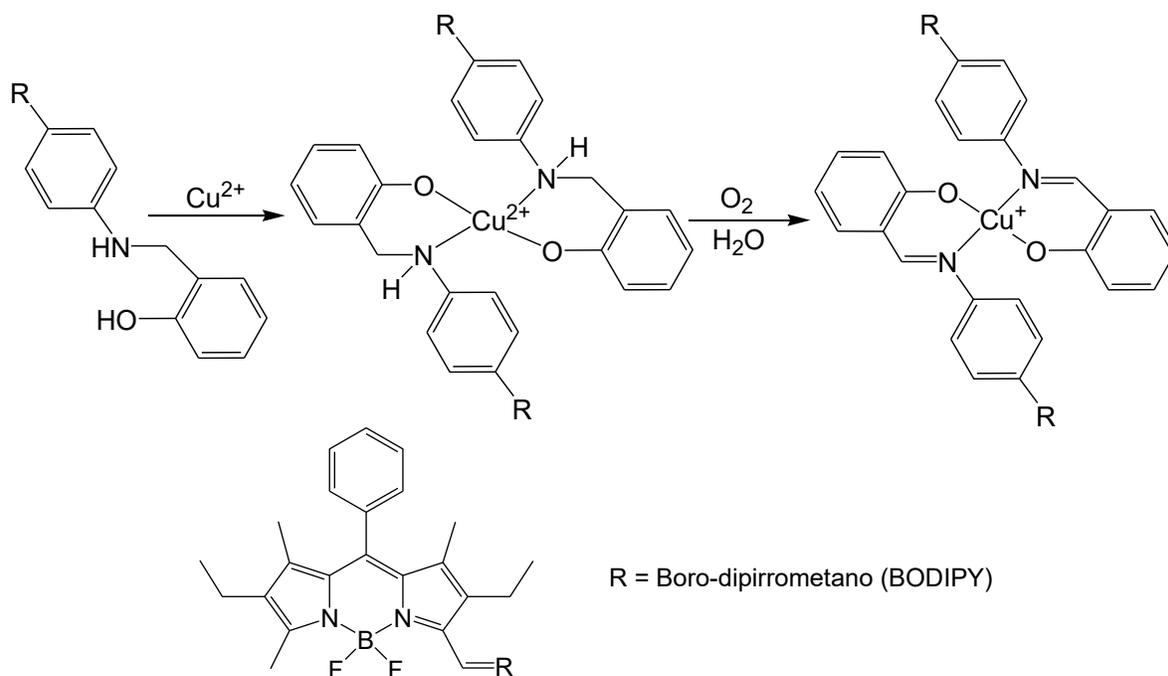


Figura 2.6 Reacción de DO con cobre(II) y el ligante BODIPY con propiedades luminiscentes, para la cuantificación de cobre¹⁷.

La DO se ha utilizado en áreas como la catálisis, la cuantificación de compuestos y metales, utilizando la propiedad de la luminiscencia para hacer dicha cuantificación pero ahora con una visión hacia la biología. Una de las aplicaciones que se ha encontrado a la reacción de DO es la cuantificación de cobre en las células, tal como reportó Fan¹⁸ en donde la cantidad de cobre en las células humanas y de bacterias es de suma importancia. A partir de un ligante derivado de BODIPY (figura 2.6), que al coordinarse con el cobre (II) en las células, procede la reacción de DO, oxidándose el ligante, pasando de un enlace sencillo en la amina, a un enlace tipo imina y el catión metálico de pasa de cobre(II) a cobre(I) (figura 2.7). Cabe señalar que este proceso se lleva a cabo de una manera selectiva, ya que sólo presenta fluorescencia con cobre y no con otros metales.

¹⁸ Fan, J., Liu, X., Hu, M., Zhu, H., Song, F., Peng, X., *Analytica Chimica Acta*, 735, **2012**, 107

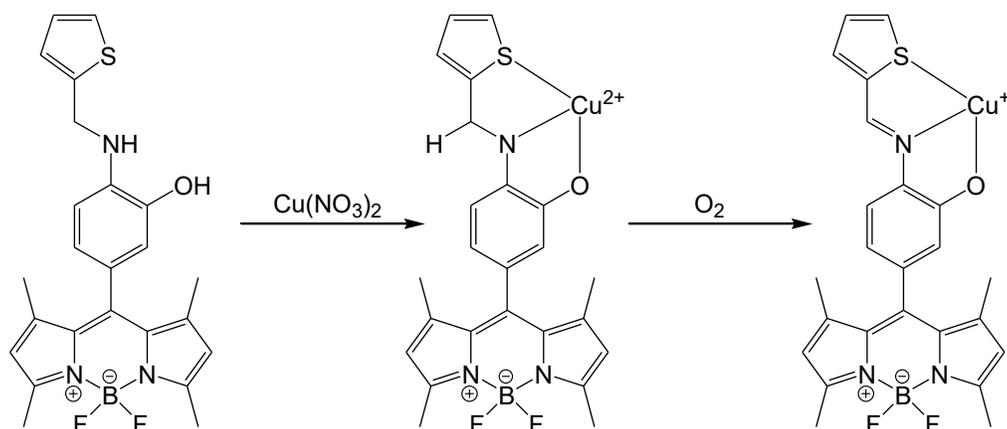


Figura 2.7 Reacción de DO con cobre, útil para la cuantificación de cobre en las células¹⁸.

Otra de las áreas donde se ha observado un incremento en la explotación de la reacción de DO, es en la catálisis, convirtiendo sustratos orgánicos a otros grupos funcionales. Por ejemplo, la transformación de alcoholes a aldehídos y también para aminas, transformándose a iminas, e incluso llegan a formar un triple enlace formando nitrilos, como se aprecia en la figura 2.8 como lo publica Taketoshi¹⁹. Son reacciones importantes dentro de la química orgánica sintética.

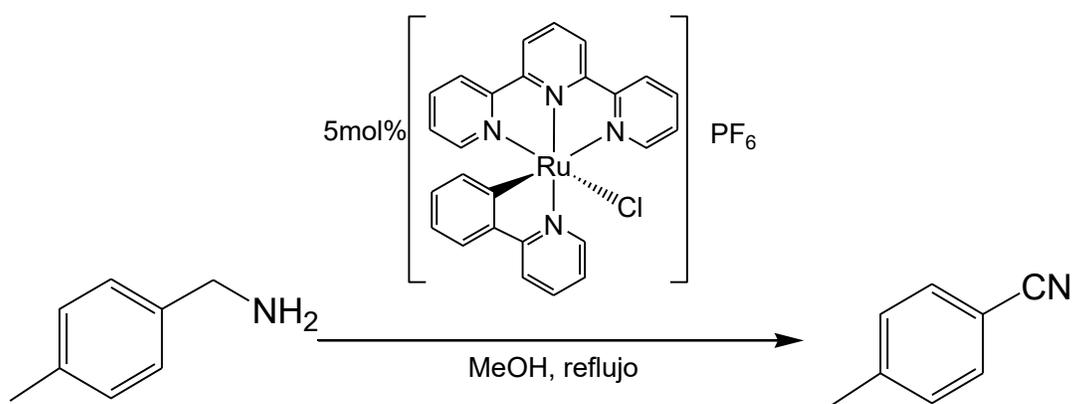


Figura 2.8 Trabajo de Taketoshi¹⁹, para la producción de nitrilos a partir de aminas primarias.

¹⁹ Taketoshi, A., Koizumi, T., Kanbara T., *Tetrahedron Letters* 51, **2010**, 6457

2.3 Mecanismos de la deshidrogenación oxidante

Se han informados diversos mecanismos para las reacciones de DO, pero éstas pueden ser clasificadas en dos²⁰ principalmente:

2.3.1 Transferencias monoelectrónicas

En este proceso la transferencia electrónica involucra radicales libres como intermediarios, que consiste en una serie de pasos en donde se da la transferencia de sólo un electrón en cada paso, hasta llegar al producto esperado. Amendola²¹, propone un mecanismo por transferencia monoelectrónica, para la reacción del complejo de cobre con el ligante N,N-bis-quinolin-2-ilmetil-ciclohexano-trans-1,2-diamina. Se plantea como primer paso la deshidrogenación de una de las aminas coordinadas al cobre(II), posteriormente ocurre la transferencia electrónica del ligante hacia el catión metálico reduciendo a cobre(I), dando como intermediario un radical libre sobre el nitrógeno y después, promovido por un agente oxidante (oxígeno), el cobre(I) se oxida a cobre(II) para continuar con la reacción de DO (figura 2.9).

²⁰ F. R. Keene, *Coord. Chem. Rev.*, 187, **1999**, 121

²¹ Amendola, V., Mundum, E., Pallavicini, P., Fabbrizzi, L., *Dalton Trans.*, **2003**, 773

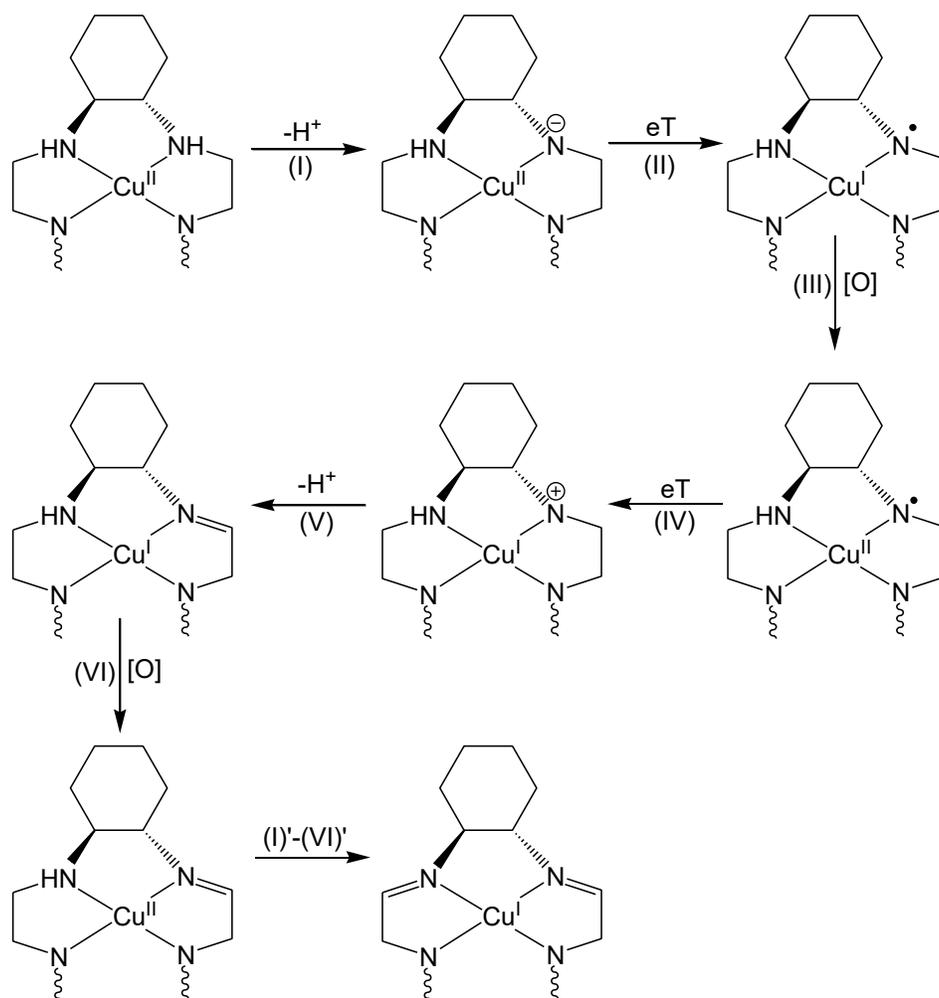


Figura 2.9 Mecanismo de la reacción de DO propuesto por Amendola²¹, ilustrando un ejemplo de transferencia monoeléctrica, con radicales libres como intermediarios.

Observándose las desprotonaciones y las transferencias electrónicas (eT).

2.3.2 Transferencias bielectrónicas

A diferencia del proceso monoeléctrico, éste no tiene como intermediarios radicales libres, sino que todos los pasos son por transferencia de pares electrónicos, ya sea por una transferencia de hidruros que emigran hacia el catión metálico o la transferencia de pares electrónicos del ligante (producto de una anterior desprotonación) hacia el mismo catión metálico.

La reactividad se puede observar en procesos para la transformación de alcoholes a aldehídos en donde estos últimos son de gran utilidad para la química orgánica sintética. Es justo en este proceso donde se puede observar un mecanismo de DO por transferencias bielectrónicas²² que fue propuesto por Taketoshi, lo que se observa es un ciclo catalítico donde el alcohol se coordina al catalizador de rutenio (III), presentando una desprotonación y posteriormente la desproporción a rutenio(II) y rutenio(IV), esto para que el par electrónico del hidrógeno forme un doble enlace con el oxígeno y el par electrónico del oxígeno reduzca de rutenio(IV) a rutenio(II) por una transferencia bielectrónica (figura 2.10), en este paso es donde se lleva a cabo la reacción de DO.

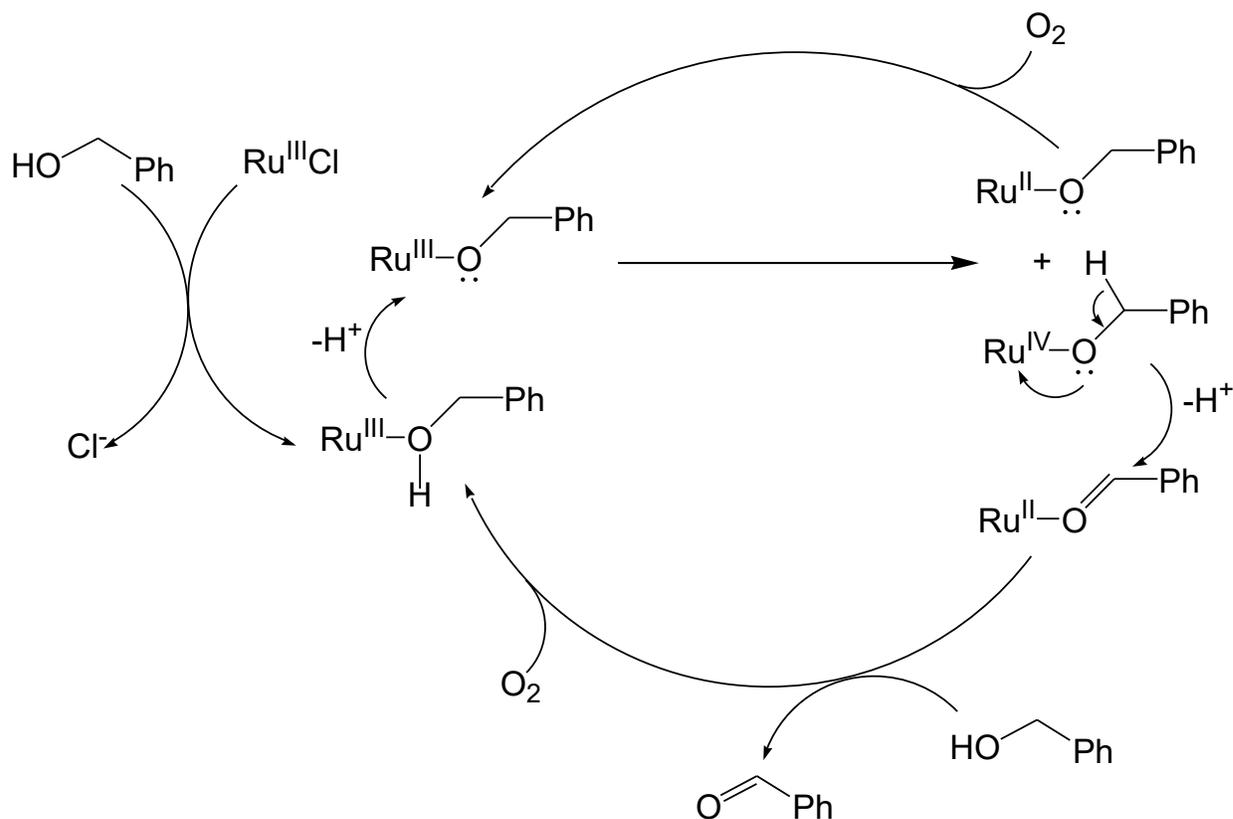


Figura 2.10 Ciclo catalítico con rutenio para la transformación de alcoholes a aldehídos propuesto por Taketoshi²².

²² Taketoshi, A., Beh, X. N., Kuwabara, J., Koizumi, T., Kanbara T., *Tetrahedron Letters* 53, **2012**, 3573

En este ciclo catalítico se puede observar que en ningún paso se aprecia la presencia de intermediarios con radicales libres, una característica que nos indica que la transferencia electrónica se lleva a cabo por transferencias bielectrónicas.

2.4 Reacción de deshidrogenación oxidante en hierro

Se ha observado en distintos sistemas la DO en hierro; como ejemplo encontramos el tratamiento contra el cáncer, con actividad citotóxica que se presenta en compuestos de coordinación de hierro con ligantes amínicos y piridinas llamados tripodal aminopiridil²³. Un ejemplo de la DO con el hierro es el que presenta Heider²⁴, el cual con sus ligantes de nitrógeno se lleva a cabo dicha reacción y además tiene la peculiaridad de que en un metileno adyacente a la amina alifática coordinada, se llega a oxidar hasta obtener un carbonilo (figura 2.11); cabe señalar que esta reactividad sólo se observó en compuestos con hierro.

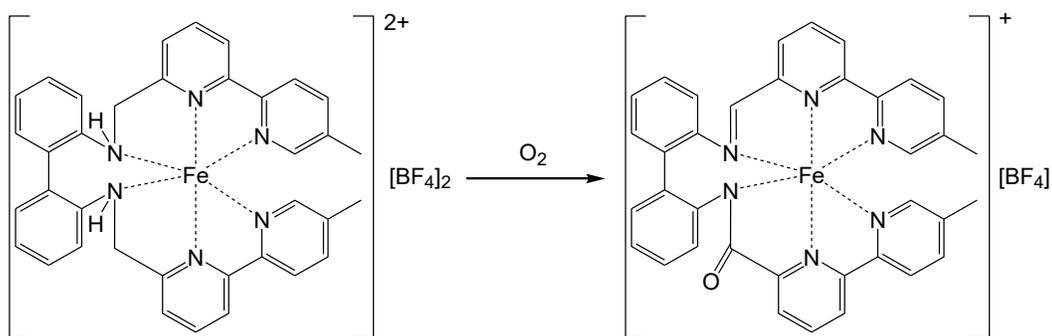


Figura 2.11 Reacción de DO en compuestos de hierro, observándose la formación del enlace imina y la aparición de un carbonilo²⁴.

²³ M. L., Childers, Cho, J., Regino, C. A.S., Brechbiel, M. W., DiPasquale, A. G., Rheingold, A. L., Torti, S. V., Torti, F. M., Planalp, R. P., *J. Inorg. Biochem.*, 102, **2008**, 150

²⁴ Heider, S., Speck, J. M., Rüffer, T., Schaarschmidt, D., Petzold, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 640, **2014**, 1360

Tal como se observa en los ejemplos anteriores, el oxígeno molecular tiene un papel muy importante al servir como agente oxidante que promueve la reacción de DO. Machkour²⁵ nos presenta un sistema en donde el oxígeno activa la reacción, donde antes de que se lleve a cabo la DO, el hierro presenta un estado de alto espín y después de la reacción, cambia a un estado de bajo espín. Con hidróxido de potasio, pudieron descoordinar y caracterizar el ligante con el enlace tipo imina formado (figura 2.12).

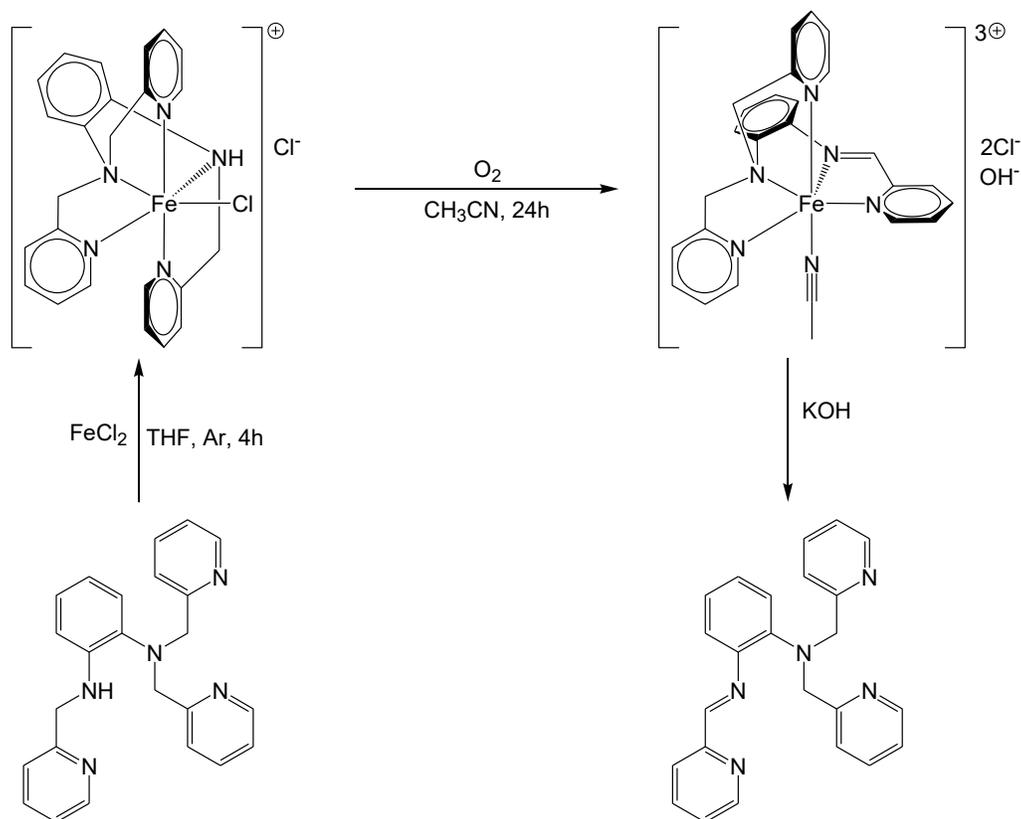


Figura 2.12 Reacción de DO en hierro, donde aislaron el ligante con el enlace tipo imina²⁵.

Se ha encontrado en complejos de hierro, que la DO puede verse afectada e inclusive puede llegarse a dar de una manera selectiva dependiendo de que

²⁵ Machkour, A., Lachkar, M., Welter, R., Mandon, D., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 158

isómero se tenga del compuesto de coordinación, tal y como nos muestra Goto²⁶, en donde dependiendo de la isomería *mer* o *fac*, (figura 2.13) en el isómero *mer* se lleva a cabo la reacción de DO, formándose el doble enlace en la amina. Pero en el isómero *fac*, la reacción no se favorece. Todo depende de la naturaleza de la coordinación que gobierna la facilidad con que se lleve la DO.

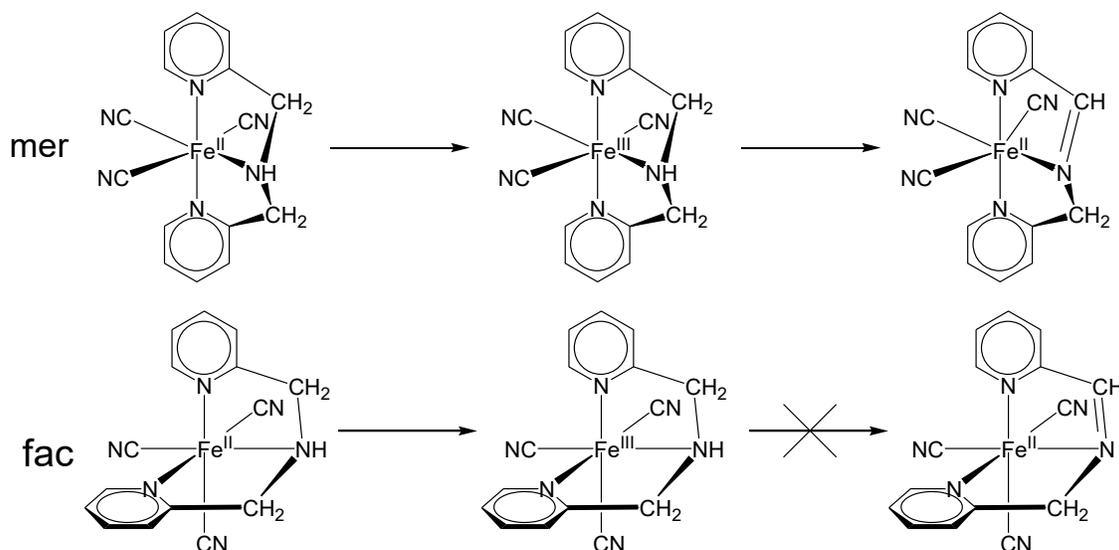


Figura 2.13 Reacción de DO en el compuesto hierro donde dependiendo de la naturaleza de la coordinación, facilita la reacción²⁶, favoreciéndose el compuesto *mer* pero no el *fac*.

En el equipo de trabajo de Sosa-Torres se ha estudiado con la reacción de DO con el ligante Picdien (figura 2.14) y con los metales hierro y cobre; ambos son metales redox activos que pueden tener dos estados de oxidación.

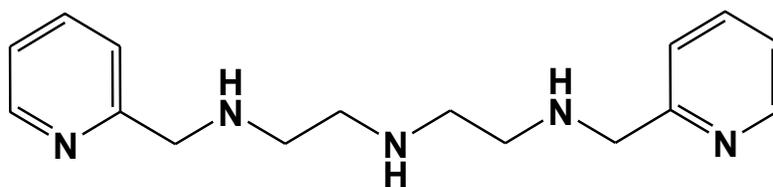


Figura 2.14 Ligante Picdien (L_A), ligante base del trabajo de Sosa-Torres y de este proyecto.

²⁶ Goto, M., Koga, N., Ohse, Y., Kudoh, Y., Kukihara, M., Okuno, Y., Kurosaki, H., *Inorg. Chem.*, 43, **2004**, 5120

Cuando el ligante pentadentado picdien donador de nitrógeno, se coordina con hierro en atmósfera de nitrógeno, la reactividad en particular es curiosa, ya que al final del proceso se obtiene como producto un compuesto de coordinación, pero ahora con un ligante hexadentado, es decir, aparece un sexto grupo donador en donde se encuentra una piridina²⁷. Hay evidencia de que se lleva a cabo la reacción de DO, ya que en el producto se da la formación de una imina y la reducción del catión metálico hierro(III) a hierro(II). Se propuso como mecanismo de reacción, el doble ataque del disolvente hacia la amina donde se lleva a cabo la oxidación, de tal forma que se desprende del compuesto una especie acetal que posteriormente es atacada por otra molécula pentadentada formándose la especie hexadentada (figura 2.15).

²⁷ Ugalde-Saldívar, V. M., Ortiz-Frade, L., Bernès, S., Höpflb, H., Sosa-Torres, M. E., *Dalton Trans.*, **2001**, 3099

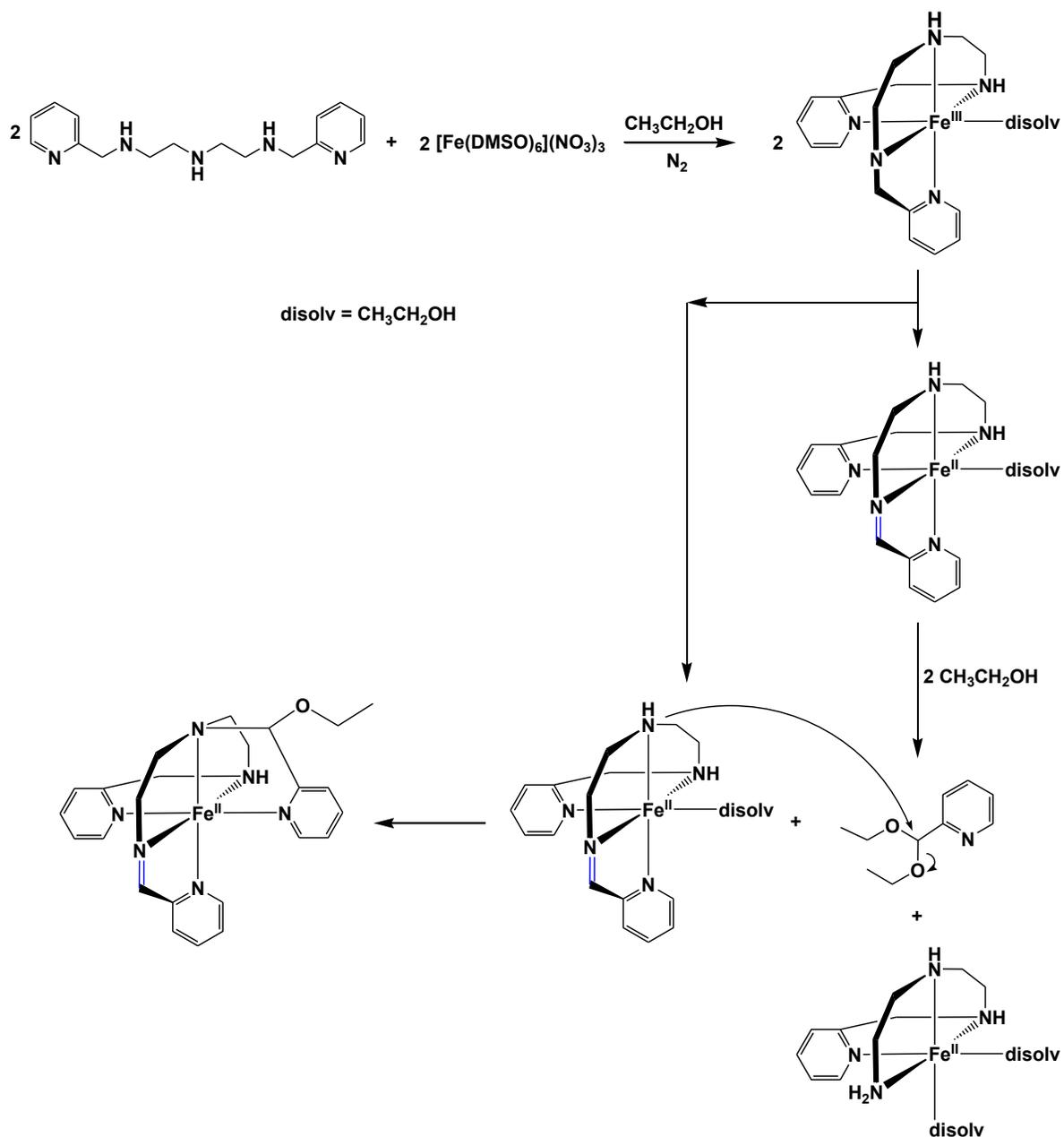


Figura 2.15 Mecanismo propuesto por Ugalde-Salvídar, explicando el aumento de denticidad del picdien²⁷.

Es importante mencionar que la reactividad de este sistema químico es diferente, si se lleva a cabo en una atmósfera inerte (nitrógeno) o una atmósfera de oxígeno,

tal como se muestra en el trabajo de Saucedo-Vázquez²⁸. La reactividad comienza con la formación de un compuesto de coordinación, a partir de una imidazolidina derivada del picdien y posteriormente ocurre el ataque nucleofílico del disolvente al carbono electrofílico del anillo de imidazolidina, causando la apertura del mismo anillo y la posterior coordinación de los demás nitrógenos al hierro, (figura 2.16).

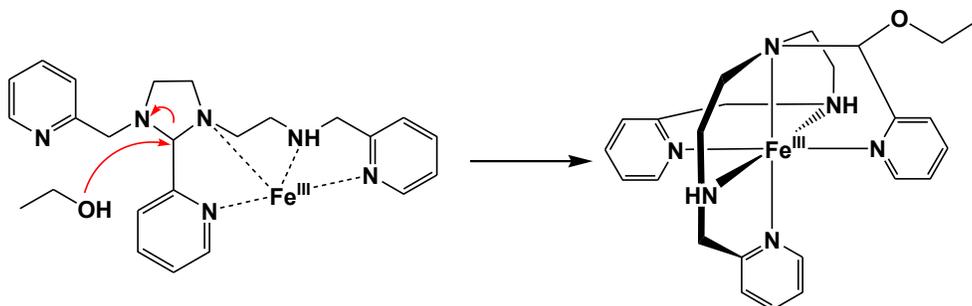


Figura 2.16 Reacción de complejación entre el hierro(III) y la imidazolidina²⁸.

En atmósfera de nitrógeno se llevaron a cabo estudios cinéticos por medio de espectroscopía UV/VIS para proponer el mecanismo siguiente, (figura 2.17).

²⁸ Saucedo-Vázquez J. P., Ugalde-Saldívar, V. M., Toscano, A. R., Kroneck, P. M. H., Sosa-Torres, M. E., *Inorg. Chem.* 48, **2009**, 1214

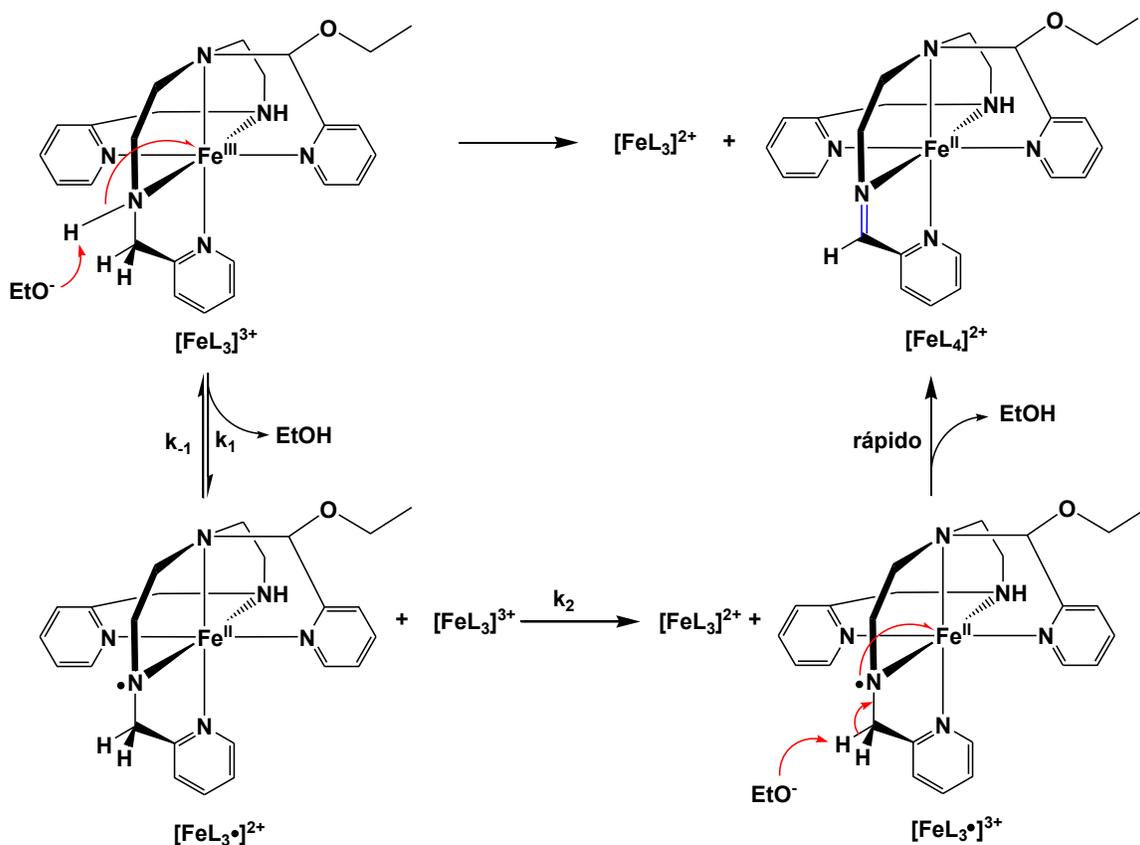


Figura 2.17 Mecanismo propuesto por Saucedo-Vázquez²⁸, en atmósfera de nitrógeno.

Se propuso que el paso determinante de la reacción es la desprotonación de la amina alifática coordinada al hierro, esto apoyado por un tratamiento cinético, donde se hizo un estudio por efecto isotópico en dicho hidrógeno y en otro experimento con deuterio, en dichos experimentos se observan las variaciones de rapidez de cada reacción (figura 2.18). Probándose de esta manera que el paso lento de la reacción es la desprotonación de la amina.

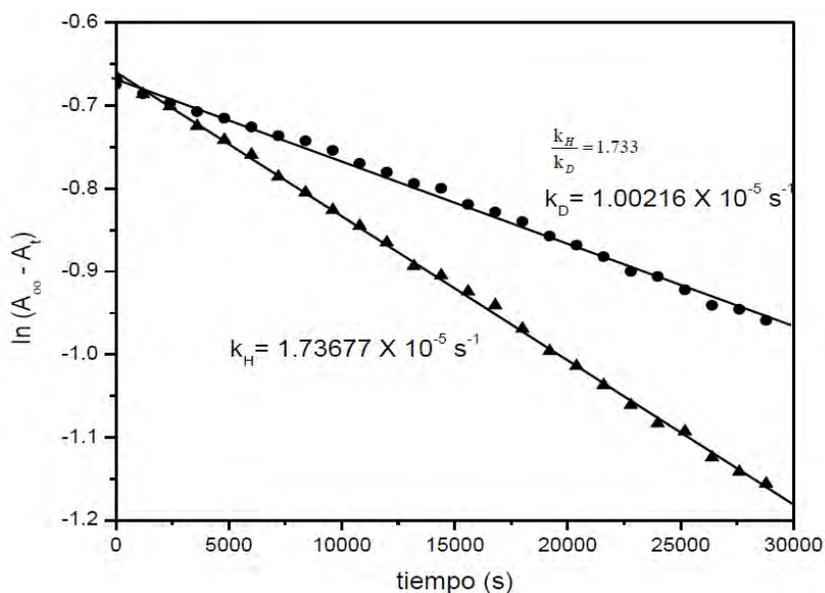


Figura 2.18 Estudios de efecto isotópico donde explica el paso lento de la reacción en atmósfera de nitrógeno.

Adicionalmente, la misma reacción se llevó a cabo en atmósfera de oxígeno²⁹, no obstante se llega sólo a un único producto, es decir, al compuesto con el enlace imina y metal reducido y no se forma el compuesto con enlace sencillo (figura 2.4) por lo que el mecanismo es diferente al propuesto en atmósfera de nitrógeno. En atmósfera de oxígeno se observó que no hubo efecto isotópico similar en el protón de la amina alifática. Los estudios cinéticos dieron como resultado que el oxígeno está involucrado en la reacción de DO, teniendo una interacción de esfera interna o esfera externa. Una característica de un mecanismo de esfera externa es la generación de las especies reactivas de oxígeno o reactive oxygen species (ROS), superóxido y peróxido. Para comprobar la generación de peróxido en el medio se monitoreó la concentración de oxígeno a lo largo de la reacción de DO y se observó una disminución del oxígeno en el medio, (gráfica grande de la figura 2.19).

²⁹ Saucedo-Vázquez J. P., Kroneck, P. M. H., Sosa-Torres, M. E., *Dalton Trans.* 44, **2015**, 5510

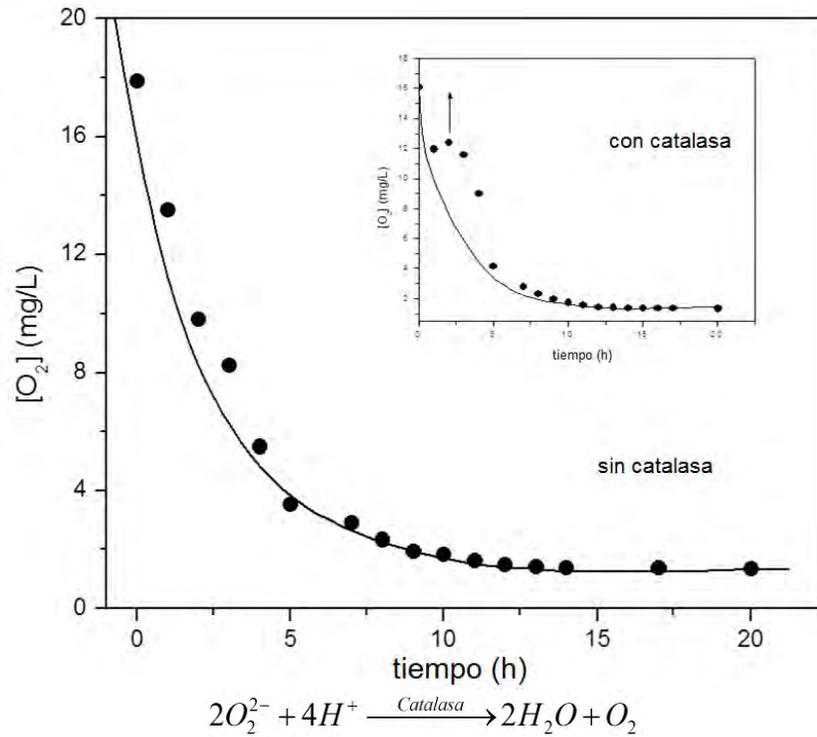


Figura 2.19 Monitoreo de la concentración de oxígeno en la reacción en ausencia y en presencia de catalasa.

Pero en presencia de la enzima catalasa, se observó un aumento en la concentración de oxígeno en el medio, debido a que la reacción de peróxido con catalasa, da oxígeno molecular como uno de los productos, (gráfica pequeña de la figura 2.19).

De esta manera se comprueba la existencia del oxígeno como reactivo y también que acelera la reacción de DO, proponiéndose el siguiente mecanismo (figura 2.20).

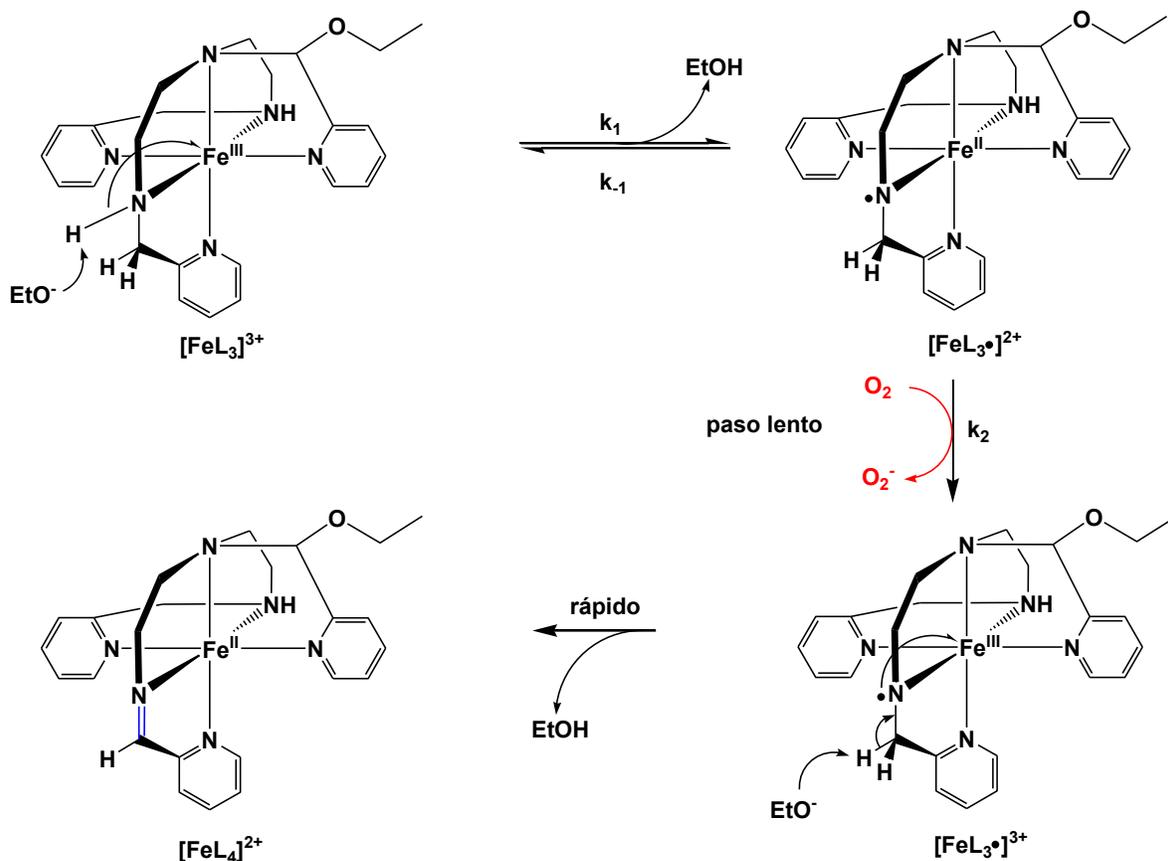


Figura 2.20 Mecanismo propuesto por Saucedo-Vázquez²⁹ en atmósfera de oxígeno, indicándose el paso lento de la reacción y la participación del oxígeno.

A partir de este sistema químico se pudieron sintetizar diversos compuestos similares, tal es el caso del trabajo de Favela-Mendoza³⁰, que informa el aumento de dos metilenos a cada cadena alifática del sistema en estudio (figura 2.21). En ese proyecto se observaron las siguientes diferencias con respecto al trabajo del compuesto anterior. La primera es la velocidad de reacción, ya que es mucho más lenta, cuando se hace en nitrógeno tarda 5 días y en oxígeno 24 horas. Mientras que en el trabajo de Saucedo-Vázquez^{28,29}, en atmósfera de nitrógeno se lleva a cabo en 16 horas y en oxígeno en 4 horas.

³⁰ Favela-Mendoza R., Deshidrogenación oxidativa en sistemas de hierro (III) con ligantes polidentados donadores de nitrógeno, *Tesis de licenciatura, UNAM, 2013*

Los resultados observados por Favela-Mendoza se explican en términos del alargamiento de cadena, ya que forma anillos de seis miembros al momento de coordinarse con el hierro, lo que le da una menor estabilización y por consecuencia la rapidez de reacción es menor.

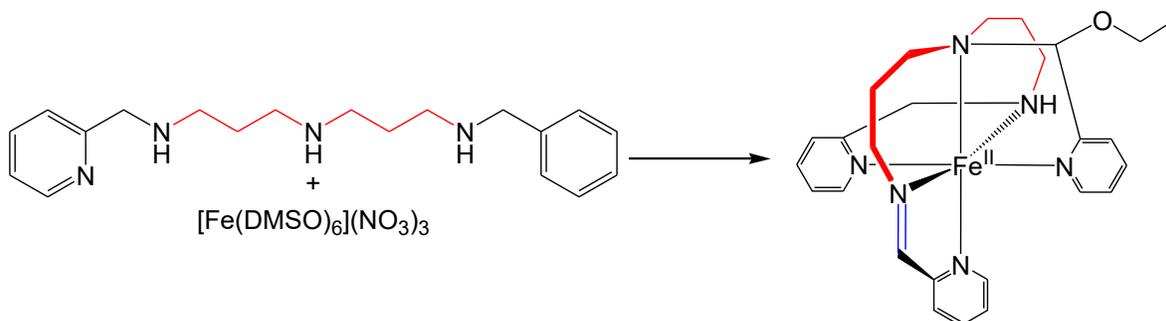


Figura 2.21 Reacción de DO, observándose los anillos de seis elementos.

Sarmiento-Pavía³¹, trabajó con el ligante 2,10-bis(2'-piridil)-6-[1-etoxi-1-(2''-piridil)etil]-3,6,9-triazaundec-2-eno en donde se aprecia la adición de dos metilos en la cadena alifática en la posición 1 y llevado a cabo la reacción de DO, aparece un sexto grupo donador con una piridina y otro grupo metilo (figura 2.22).

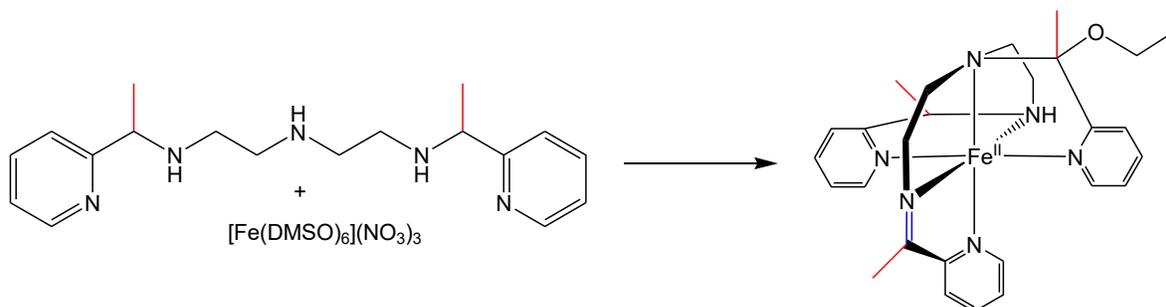


Figura 2.22 Reacción de DO llevada a cabo por Sarmiento³¹, observándose los metilos causantes del incremento en la velocidad de reacción.

Se observa que en este sistema químico, la velocidad de reacción se incrementa en comparación con el trabajo de Saucedo-Vázquez^{28,29}; de igual manera, se

³¹ Sarmiento-Pavía P. D., Estudio de la deshidrogenación oxidativa de aminas promovida por hierro (III) y cobre (II), *Tesis de licenciatura, UNAM, 2014*

puede explicar dada la formación de anillos de cinco miembros en el compuesto de coordinación, dándole estabilidad al sistema, pero con la diferencia de los metilos agregados al compuesto. Se concluye que la alta velocidad de reacción es debida al efecto inductivo que le proporcionan los metilos.

Los resultados encontrados por la enzima catalasa, dan evidencia que esta reacción en atmósfera de oxígeno se lleva a cabo por un mecanismo de esfera externa³². Es posible relacionar la constante cinética de la reacción y una constante termodinámica (relación de Marcus)³³ con compuestos que varíen ligeramente en su estructura. En los compuestos estudiados por Saucedo-Vázquez²⁹ (figura 2.20), Sarmiento-Pavía (figura 2.21) y Favela Mendoza (figura 2.22), sólo varía ligeramente su estructura, por lo que es posible utilizarlos para la relación de Marcus, se pretende que los compuestos usados en este trabajo sirvan para estudiar la relación de Marcus y si llegasen a correlacionar todos los compuestos daría evidencia suficiente de que el mecanismo se lleva a cabo por esfera externa.

³² Marcus, R., A., *J. Chem. Phys.*, 24, **1956**, 966

³³ Stanbury, D., M., Haas, O., Taube, H., *Inorg. Chem.*, 19, 2, **1980**, 519

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Estudiar la deshidrogenación oxidante en compuestos de coordinación de hierro(III) con los ligantes L_B y L_E , derivados del 2-pirrol y 2-metilpiridina respectivamente, comparando su reactividad en atmósferas de nitrógeno y oxígeno.

3.2 Objetivos particulares

- Sintetizar el ligante orgánico pentadentado picdien o $L_A = 1,9$ -bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanonano.
- Sintetizar y caracterizar el ligante orgánico hexadentado $L_B = 1$ -[3-aza-4-(2'-piridil)butil]-2-(2-pirrol)-3-[(2''piridil)metil]-imidazolidina a partir de L_A y el 2-pirrolcarboxaldehído.
- Realizar la reacción de deshidrogenación oxidante entre el hierro(III) y el ligante L_B en atmósfera de nitrógeno y oxígeno. Caracterizar los productos de la deshidrogenación oxidante.
- Sintetizar y caracterizar el ligante orgánico hexadentado $L_E = 1$ -[3-aza-4-(2'-piridil)butil]-2-metil-2-(2''piridil)-3-[(2'''piridil)metil]-imidazolidina a partir de L_A y el 2-acetilpiridina.
- Realizar la reacción de deshidrogenación oxidante entre el hierro(III) y el ligante L_E en atmósfera de nitrógeno y oxígeno. Caracterizar los productos de la deshidrogenación oxidante.
- Comparar las reactividades entre los dos compuestos sintetizados en este trabajo, y con los compuestos de hierro sintetizados variando el sexto grupo donador a 2-piridilcarboxaldehído, y en metanol y etanol estudiados anteriormente.

4. SECCIÓN EXPERIMENTAL

4.1 Reactivos y materias primas

A continuación se enlistan todos los reactivos utilizados para la realización de este trabajo con sus propiedades físicas.

4.2.1 Sólidos

Nitrato de hierro(III) nonahidratado, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, MM: 403.99 g/mol, sólido, 99.9 %, Sigma-Aldrich, PF: 47°C.

Hidróxido de litio, LiOH, MM: 23.95 g/mol, sólido, 98 %, Sigma-Aldrich, PF: 462°C.

2-pirrolcarboxaldehído, $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$, MM: 95.10 g/mol, 98%, Sigma-Aldrich, PF: 45°C.

Paladio sobre carbono activado 10%, inflamable, Sigma-Aldrich.

Tetrafenilborato de sodio, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{BNa}$, MM: 342.22 g/mol, 99.5 %, Sigma-Aldrich.

4.1.2 Líquidos

2-piridilcarboxaldehído, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$, MM: 107.11 g/mol, 99 %, Sigma-Aldrich, PE: 77°C, $\rho = 1.126 \text{ g/mL}$.

2-acetilpiridina, $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$, MM: 121.14 g/mol, 99%, Sigma-Aldrich, PE: 73 °C, $\rho = 1.08 \text{ g/mL}$.

Dietilentriamina, $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3$, MM: 103.17 g/mol, 99.9 %, Sigma-Aldrich, PE: 200°C, $\rho = 0.95 \text{ g/mL}$.

Dimetilsulfóxido (DMSO), $\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}$, MM: 78.13 g/mol, 99.9 %, J. T. Baker, PE: 189°C, $\rho = 1.10 \text{ g/mL}$.

Etanol, C_2H_5OH , MM: 46.07 g/mol, 99.9 %, Merck, PF: 78.37 °C, $\rho = 0.789$ g/mL.

Metanol, CH_3OH , MM: 32.04 g/mol, 99.9 %, Merck, PE: 64.7 °C, $\rho = 0.792$ g/mL.

2-Propanol, C_3H_8O , MM: 60.1 g/mol, 99.8 %, Merck, PE: 81° C, $\rho = 0.784$ g/mL.

Acetona, C_3H_6O , MM: 58.08 g/mol, 99.53 %, J. T. Baker, PE: 56 °C, $\rho = 0.791$ g/mL.

Diclorometano, CH_2Cl_2 , MM: 84.93 g/mol, 99.9 %, J. T. Baker, PF: 40° C, $\rho = 1.33$ g/mL.

Hexanos, C_6H_{14} , MM: 86.18 g/mol, 98.5 %, Sigma-Aldrich, PF: 69 °C, $\rho = 0.672$ g/mL.

4.1.3 Gases

Cloruro de hidrógeno, HCl, MM: 36.45 g/mol, 99.9 %, Sigma-Aldrich.

Nitrógeno, N_2 , 4.8, MM: 28.01 g/mol, Praxair.

Oxígeno, O_2 , 2.6, MM: 31.99 g/mol, Praxair.

Hidrógeno H_2 , 4.5, MM: 2.06 g/mol, Praxair

4.2 Equipos y técnicas utilizadas

4.2.1 Microanalizador elemental

Los estudios de análisis elemental se llevaron a cabo en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y la Industria (USAII), en un Analizador Elemental Perkin Elmer 2400 para determinar el porcentaje de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre, utilizando cistina como compuesto de calibración.

4.2.2 Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear

Se llevaron a cabo en la USAII con un Espectrómetro de RMN de 9.4 T Marca Varian Modelo MR, de 400 MHz donde se llevaron a cabo resonancias de protón, carbono 13 y experimentos COSY y HSQC.

4.2.3 Espectrómetro de masas

Dichos estudios se llevaron a cabo en la USAII con un Espectrómetro de Masas marca Thermo, modelo DFS con entrada para sonda directa y acoplado a Cromatógrafo de Gases marca Thermo.

4.2.4 Espectrómetro de Resonancia Paramagnética Electrónica

Se realizaron estos estudios en la USAII en un espectrómetro de RPE Eleksys E500 Bruker.

4.2.5 Espectrofotómetro de UV/visible

Los estudios de espectroscopía UV/visible se llevaron a cabo en un espectrómetro Agilent 8453 de arreglo de diodos de barrido rápido.

4.2.6 Espectrofotómetro de Infrarrojo

Los estudios de espectroscopía infrarroja se llevaron a cabo en la USAII en un Espectrofotómetro de FTIR/FIR Spectrum 400.

4.2.7 Difractómetro de rayos X de monocristal

El estudio y la resolución de los monocristales obtenidos en este trabajo se realizaron en el Instituto de Química, UNAM, en un difractómetro marca Bruker,

modelo Smart Apex, detector bidimensional CCD y dispositivo de baja temperatura.

4.2.7 Balanza de susceptibilidad magnética

Las mediciones de susceptibilidad magnética se realizaron en la Facultad de Química, UNAM, edificio C, en el laboratorio C-2 en una balanza de susceptibilidad magnética, Johnson Matthey SG8 5HJ. Aparato que se calibró con el compuesto nitrato de hexadimetilsulfóxido de hierro(III).

4.3 EXPERIMENTACIÓN

A continuación se presenta un esquema con las síntesis de los ligandos y los compuestos de coordinación con hierro esperados en este trabajo:

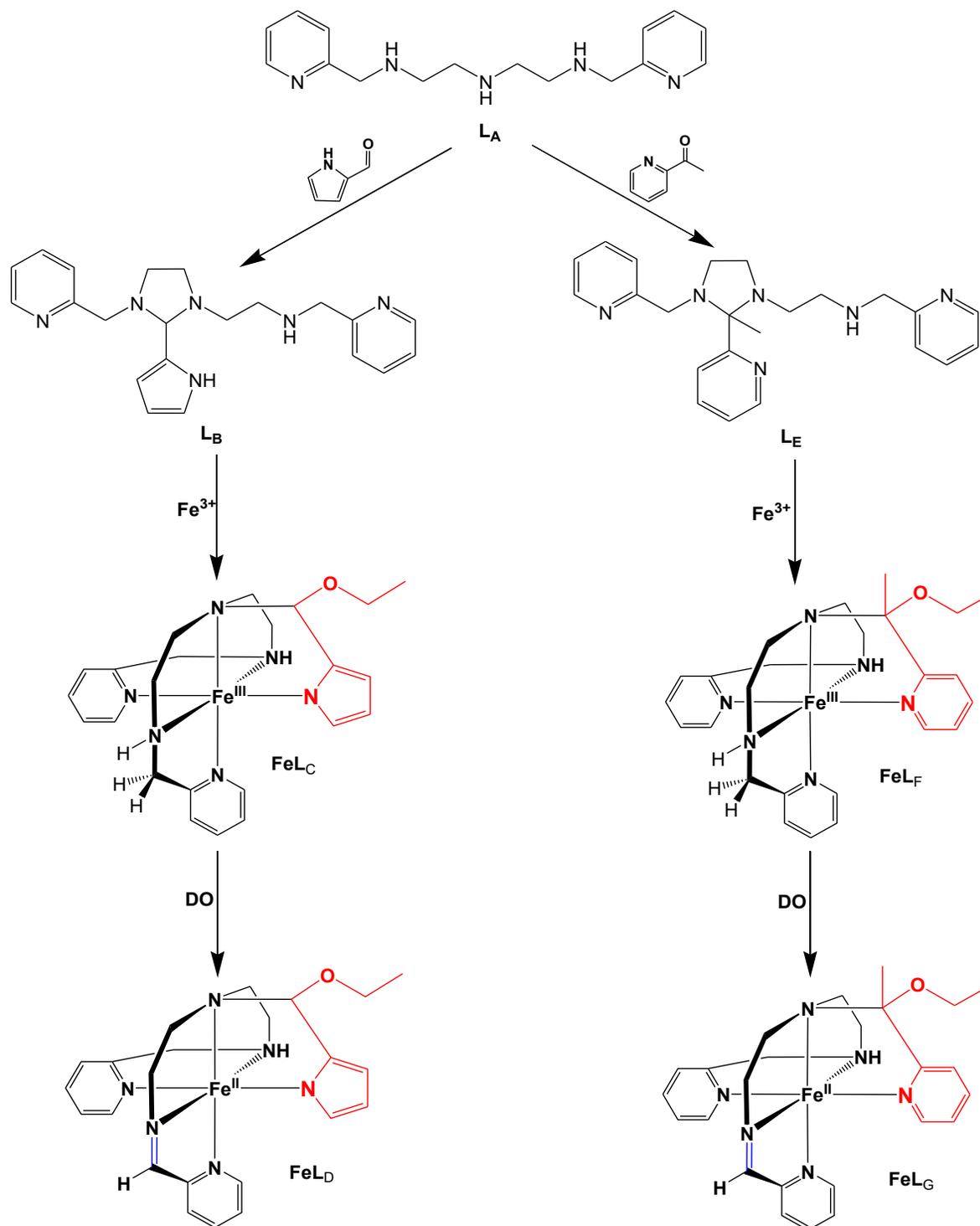
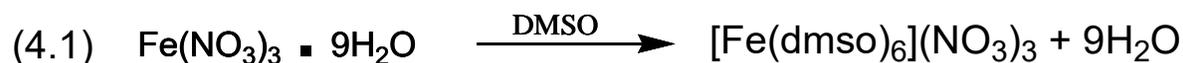


Figura 4.1 Esquema que resume las reacciones a estudiar en este trabajo.

4.3.1 Síntesis y purificación de materias primas

4.3.1.1 Síntesis de nitrato de hexadimetilsulfóxidohierro(III)



La síntesis se realizó como está informada en la literatura³⁴. Se disolvieron 5 g de nitrato de hierro(III) nonahidratado en 100 mL de dimetilsulfóxido a 100°C, posteriormente la mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente en donde comenzó a precipitar un sólido color amarillo limón el cual se recuperó por medio de filtración al vacío. El análisis elemental experimental fue de: C: 20.28%, H: 5.11%, N: 5.91%, S: 27.07% y coincide con el valor el calculado con la fórmula $\text{FeC}_{12}\text{H}_{36}\text{S}_6\text{O}_{18}\text{N}_3$, que es de C: 20.64%, H: 5.24%, N: 6.04%, S: 27.39%,

4.3.1.2 Purificación de: 2-piridilcarboxaldehído, dietilentriamina y 2-acetilpiridina

El 2-piridilcarboxaldehído, dietilentriamina y 2-acetilpiridina son líquidos que al estar almacenados, se tornan a un color café oscuro, por lo que fue necesario destilar estos reactivos. Se colocó un equipo de destilación al vacío, se destilaron aproximadamente 30 mL de cada reactivo. Al final del proceso se obtuvo un líquido incoloro y transparente en cada caso, los cuales se utilizaron para la síntesis de los ligantes.

³⁴ Langford, H. C., Chung, F. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 16, 1968, 4485

4.3.2 Síntesis y purificación del ligante $L_A = 1,9\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}2,5,8\text{-triazanonano}$

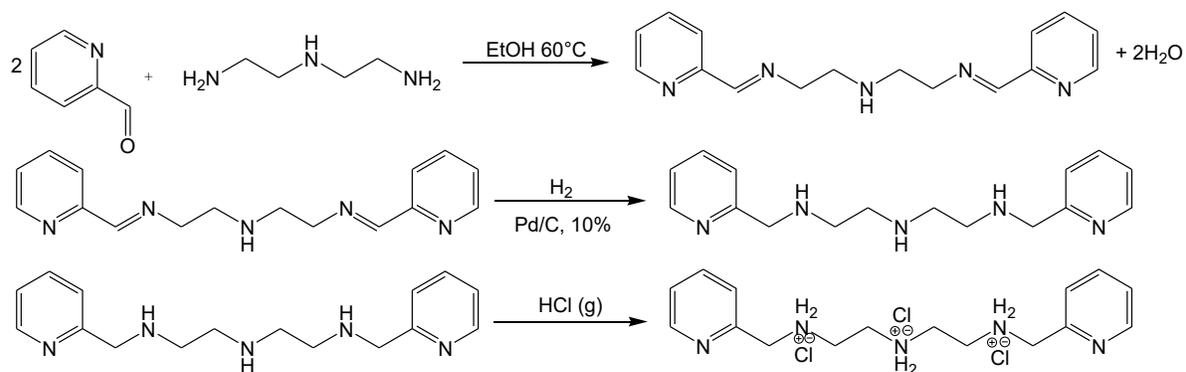
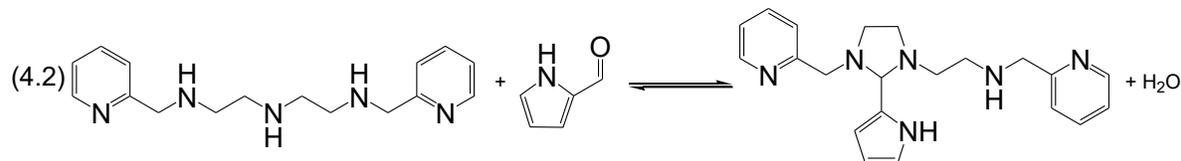


Figura 4.2 Reacciones para la síntesis del ligante $L_A \bullet 3\text{HCl}$

La síntesis se hizo partir de la reacción de condensación de dos equivalentes de 2-piridilcarboxaldehído y uno de dietilentriamina³⁵, es decir, 20 mL (0.2095 mol) y 8.570 mL (0.1048 mol) respectivamente, en etanol anhidro durante cuatro horas a una temperatura de 60° C. Posteriormente, la mezcla de reacción se sometió a hidrogenación a 35 psi con 0.5 g de catalizador de paladio sobre carbón activado (Pd/C 10%) por cuatro horas, y finalmente se sometió a un flujo de cloruro de hidrógeno en estado gaseoso para precipitarlo. Las reacciones se presentan en la figura 4.2. Al final del proceso se obtuvo un precipitado café claro, el cual se recuperó por filtración al vacío y se lavó exhaustivamente con etanol, recuperándose un sólido blanco. Este sólido se suspendió en 200 mL de etanol, el cual se calentó a punto de ebullición y se filtró inmediatamente para eliminar impurezas. El sólido blanco se recuperó del filtrado, dando un rendimiento de 53.12 %. El análisis elemental experimental fue de C: 48.68 %, H: 6.64%, N: 17.74% y ajusta para la fórmula $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_5\text{Cl}_3$, con un análisis elemental calculado de C: 48.82%, H: 6.44%, N: 17.71%

³⁵ Raleigh, C. J., Martell, A. E., *Inorg. Chem.* 24, **1985**, 142

4.3.3 Síntesis del ligante $L_B = 1$ -[3-aza-4-(2'-piridil)butil]-2-(2-pirrol)-3-[(2''piridil)metil]-imidazolidina



A 0.5 g de $L_A \cdot 3HCl$ (1.26 mmol) se le adicionaron 0.0919 g (3.78 mmol) de LiOH, en etanol para neutralizarlo. Posteriormente, se agregaron 0.1204 g (1.26 mmol) de 2-pirrolcarboxaldehído. La mezcla de reacción se calentó por 4 horas, obteniéndose un producto líquido color ámbar muy viscoso, altamente higroscópico (L_B). El ligante contiene seis grupos donadores de nitrógeno con un anillo de imidazolidina²⁷.

4.3.4 Síntesis de tetrafenilborato de 1,9-bis(2'-piridil)-5-[(etoxi-2-pirrol)metil]-2,5,8-triazanon-1-eno-hierro(II): $[FeL_D][B\Phi_4]_2$ en etanol en nitrógeno

En el mismo medio de reacción donde el ligante hexadentado L_B fue sintetizado, se agregó en cantidad estequiométrica 1:1, una disolución de 0.9 g (1.26 mmol) de $[Fe(dmsO)_6](NO_3)_3$ disuelto en 50 mL de etanol anhidro. Se dejó reaccionar durante cuatro horas bajo flujo de nitrógeno. Posteriormente, se agregaron 15 mL de una disolución de 0.866 g (2.52 mmol) de tetrafenilborato de sodio (relación estequiométrica: 1:2 $Fe, 2B\Phi_4$). Inmediatamente precipitó un sólido de color morado intenso, el cual se recuperó en caliente por filtración al vacío. Dicho sólido se lavó con 2-propanol, disolvente que se observó ser muy bueno para quitar el exceso de ligante e impurezas orgánicas, ya que no disolvió el compuesto morado obtenido en la reacción. Finalmente, el sólido morado se recristalizó de acetona y diclorometano para eliminación de impurezas. El rendimiento obtenido fue de 16.39%.

El producto esperado $[\text{FeL}_D]^{2+}$ se muestra en la figura 4.5:

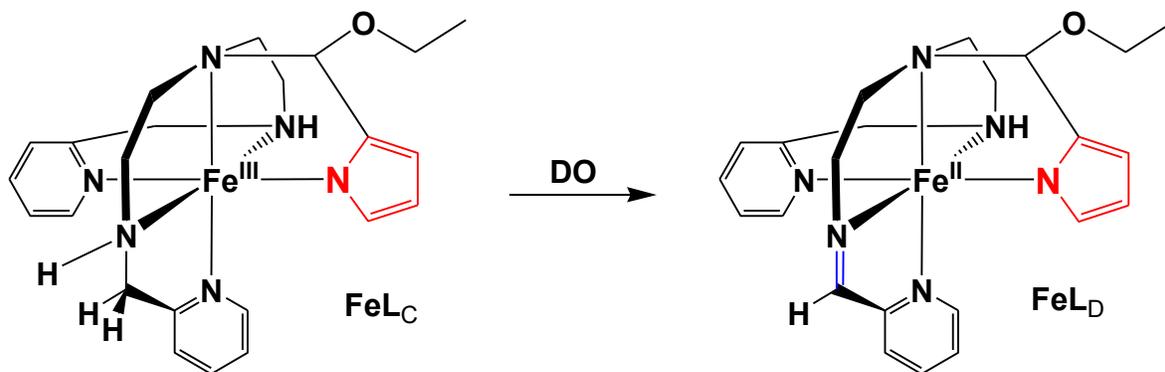
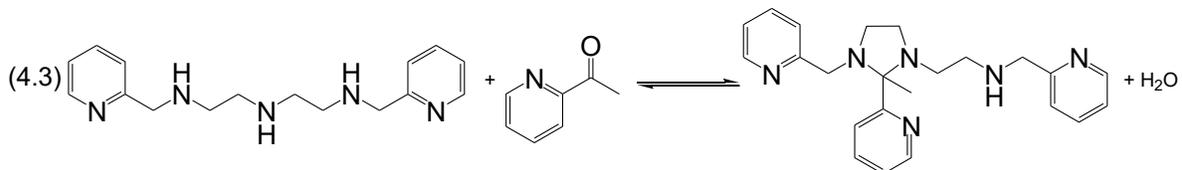


Figura 4.3 Esquema de reacción de DO del ligante L_c a L_D

4.3.5 Síntesis de tetrafenilborato de 1,9-bis(2'-piridil)-5-[(etoxi-2-pirrol)metil]-2,5,8-triazanon-1-eno-hierro(II): $[\text{FeL}_D][\text{B}\Phi_4]_2$ en etanol en oxígeno

Ya sintetizado el ligante L_B , en la misma mezcla de reacción, en un matraz de dos bocas, se le agregaron 0.9 g (1.26 mmol) de $[\text{Fe}(\text{dmsO})_6](\text{NO}_3)_3$ disuelto en etanol anhidro, donde en una boca se conectó un refrigerante en posición de reflujo y en la otra se colocó un *septum* con una pipeta para conectar el flujo de oxígeno. La reacción duró bajo el flujo de oxígeno durante una hora, y otra hora bajo atmósfera ambiente; se observó la aparición de un sólido morado intenso después de una hora. Se agregaron 15 mL una disolución de 0.866 g (2.52 mmol) de tetrafenilborato de sodio. El sólido morado se filtró al vacío, se lavó con 2-propanol y se recristalizó en acetona y diclorometano. El rendimiento obtenido fue de 29.44%. El análisis elemental obtenido fue de: C: 77.92, H: 8.24 y N: 5.02%, y el calculado para la fórmula $\text{C}_{71}\text{H}_{69}\text{N}_6\text{OB}_2\text{Fe}$ es de C: 77.54%, H: 6.32%, N: 7.64%. El sólido morado se disolvió en acetona y se le agregó lentamente por las paredes del tubo de ensayo una mezcla de hexanos. Después de 3 días, se observaron unos cristales que fueron analizados por difracción de rayos X.

4.3.6 Síntesis del ligante $L_E = 1$ -[3-aza-4-(2'-piridil)butil]-2-metil-2-(2''-piridil)-3-[(2'''-piridil)metil]-imidazolidina



La reacción para obtener L_E se llevó de una manera similar a la síntesis de L_B . Se hicieron reaccionar 0.5 g (1.26 mmol) de $L_A \cdot 3HCl$ con 0.0919 g (3.78 mmol) de $LiOH$ para neutralizar en etanol anhidro y posteriormente se agregó 0.142 mL (1.26 mmol) de 2-acetilpiridina; la reacción se llevó a cabo durante 2 días en etanol a punto de ebullición. El producto fue un compuesto que presentó propiedades muy parecidas al ligante previamente sintetizado L_B , el cual fue un líquido muy viscoso color ámbar y altamente higroscópico.

4.3.7 Síntesis de tetrafenilborato de 1,9-bis(2'-piridil)-5-[(1-etoxi-1-(2''-piridil)etil]-2,5,8-triazanon-1-eno-hierro(II): $[FeL_G][B\Phi_4]_2$ en etanol en nitrógeno

Se llevó a cabo a partir de L_E en el mismo medio de reacción donde fue sintetizado; se agregó una disolución con 0.8403 g (1.26 mmol) de $[Fe(dmsO)_6](NO_3)_3$ disuelto en 25 mL de etanol anhidro. La reacción se llevó a cabo bajo un flujo de nitrógeno en un matraz de dos bocas y en reflujo. La reacción duró 4 horas y se observó la aparición de un color morado intenso. Posteriormente se le agregaron 15 mL de una disolución con 0.866 g (2.52 mmol) de tetrafenilborato de sodio en etanol para precipitar el sólido color morado intenso, el cual se recuperó por filtración al vacío. Al sólido morado se le hicieron abundantes lavados con 2-propanol y etanol y posteriormente se recrystalizó en acetona y diclorometano. El rendimiento fue de 23.34%.

El producto esperado $[FeL_G]^{2+}$ se muestra en la figura 4.4:

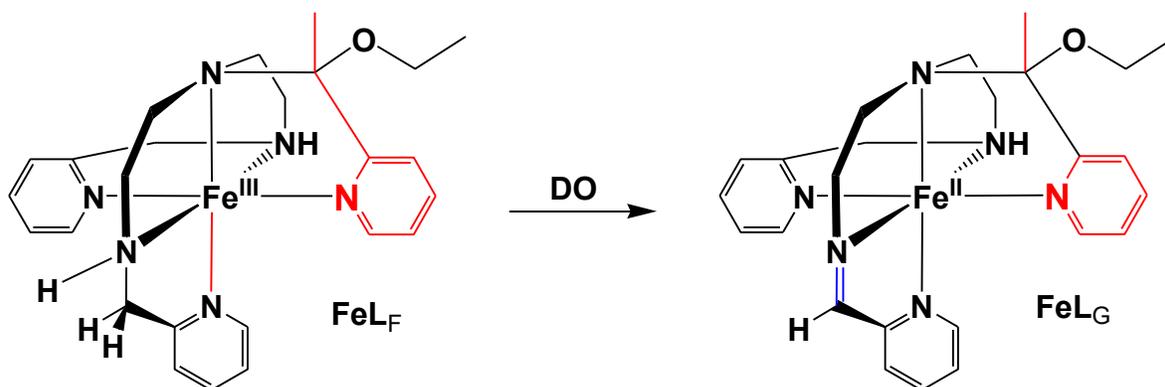


Figura 4.4 Esquema de reacción de DO del ligante L_F a L_G

4.3.8 Síntesis de tetrafenilborato de 1,9-bis(2'-piridil)-5-[(1-etoxi-1-(2''-piridil)etil]-2,5,8-triazanon-1-eno-hierro(II): [FeL_G][BΦ₄]₂ en etanol en oxígeno

En la mezcla de reacción donde fue sintetizado L_E, se agregaron 25 mL de una disolución con 0.8403 g (1.26 mmol) de [Fe(DMSO)₆](NO₃)₃, en un matraz de dos bocas, donde en una boca se conectó un refrigerante en posición de reflujo y en la otra se colocó un *septum* con una pipeta para conectarle el flujo de oxígeno. La reacción duró bajo el flujo de oxígeno una hora, y otras dos horas bajo atmósfera ambiente; se observó la aparición de una disolución color morado intenso después de una hora. Posteriormente se agregaron 15 mL de una disolución con 0.866 g (2.52 mmol) de tetrafenilborato de sodio. El sólido morado intenso se filtró al vacío, se lavó con 2-propanol y se redisolvió con acetona y diclorometano. El rendimiento obtenido fue de 32.57%. El sólido morado se disolvió en acetona y se le agregó lentamente por las paredes del tubo de ensayo una mezcla de hexanos. Después de 3 días, se observaron unos cristales que fueron analizados por difracción de rayos X. El análisis elemental obtenido fue de: C: 78.24, H: 6.54 y N: 6.36% y el calculado para la fórmula C₇₃H₇₂N₆OB₂Fe es de C: 77.81, H: 6.44, y N: 7.45%.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización del nitrato de hexadimetilsulfóxidohierro(III): $[\text{Fe}(\text{dmsso})_6](\text{NO}_3)_3$

El compuesto de color verde limón³⁴, se obtuvo con un rendimiento del 77 %. El análisis elemental obtenido tiene los siguientes porcentajes C: 20.28, H: 5.11, N: 5.91, S: 27% y que coinciden con el valor calculado mediante la fórmula $\text{FeC}_{12}\text{H}_{36}\text{S}_6\text{O}_{18}\text{N}_3$, C: 20.64, H: 5.24, N: 6.04, S: 27.39%.

Se llevaron a cabo mediciones en la balanza de susceptibilidad magnética al compuesto verde obtenido, dando un momento magnético efectivo de 5.9 magnetones de Bohr, que equivale a 5 electrones desapareados e indicando que el compuesto de hierro(III) es de alto espín.

5.2 Caracterización del ligante $\text{L}_A \bullet 3\text{HCl}$

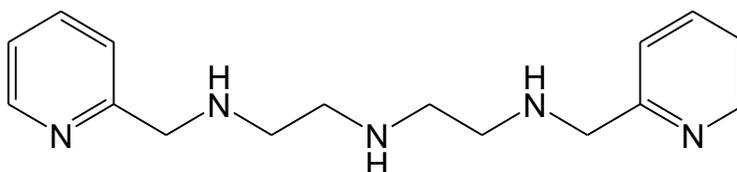


Figura 5.1 Ligante L_A precursor del ligante L_B y L_E .

El ligante L_A (figura 5.1), es la base del cual se partió para la síntesis de L_B y L_E . Este ligante es también llamado **Picdien**³⁵. Se obtuvo un análisis elemental con porcentajes de C: 48.68, H: 6.64, N: 17.74% que ajusta para la fórmula $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_5\text{Cl}_3$, con un análisis elemental calculado de C: 48.82, H: 6.44, N: 17.71%.

5.2.1 Espectroscopía IR

El espectro de IR de ligante $\text{L}_A \bullet 3\text{HCl}$ se observa en la figura 5.2; las bandas de las vibraciones más importantes se resumen en la tabla 5.1.

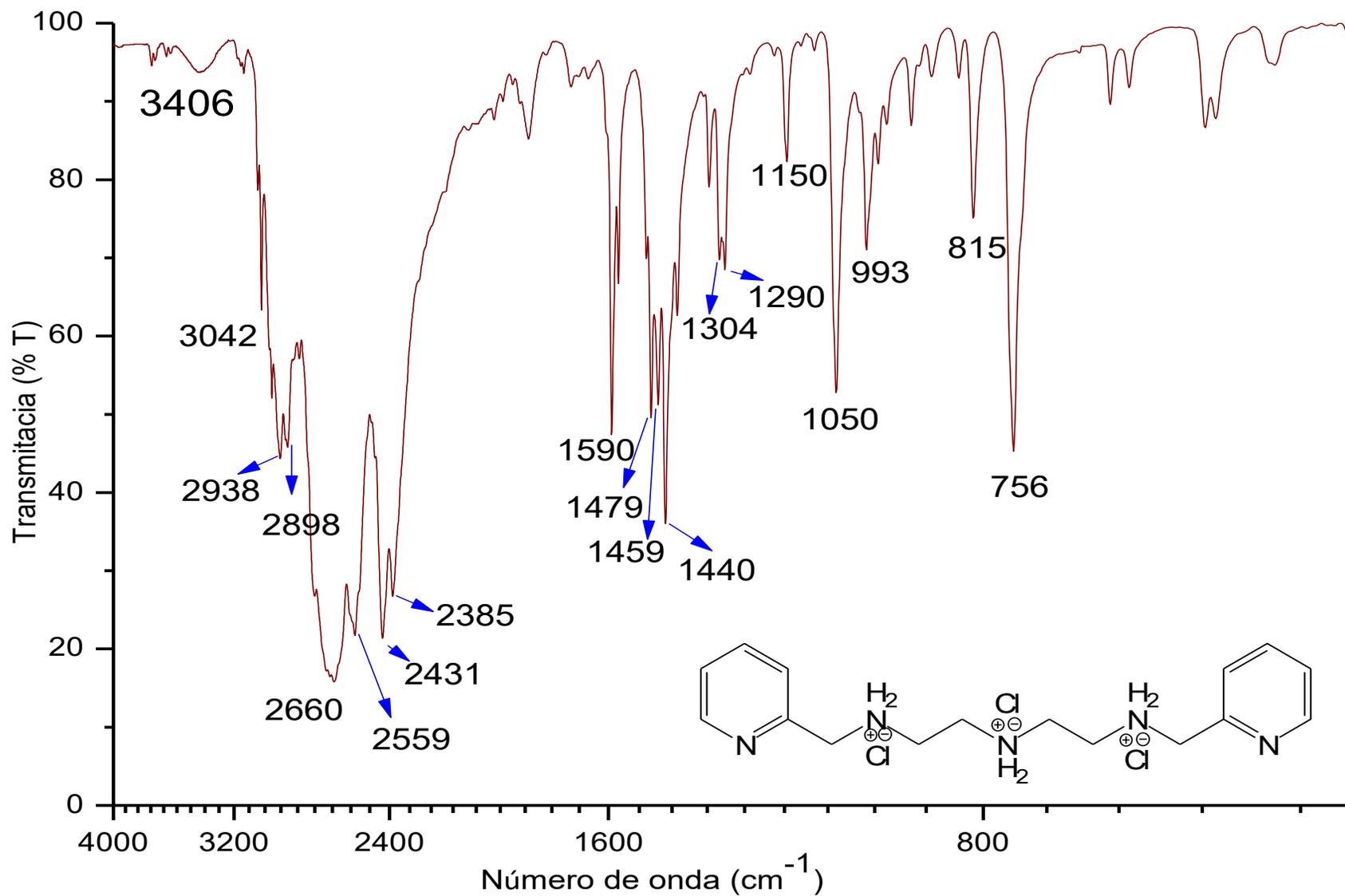


Figura 5.2 Espectro de IR del ligante $L_A \cdot 3\text{HCl}$.

En el espectro de IR se encuentran las aminas protonadas en 2660, 2559, 2431 y 2385 cm^{-1} , metilenos en 2938 y 2898 cm^{-1} y los anillos aromáticos de las piridinas en 1479, 1459 y 1440 cm^{-1} .

Tabla 5.1 Señales asignadas al espectro de IR del ligante $L_A \bullet 3\text{HCl}$.

Número de onda (cm^{-1})	Asignación
3042	C-H _{arom}
2938 y 2898	C-H _{-CH₂-}
2660, 2559, 2431 y 2385	N-H ₂ ⁺
1590	C=C _{arom}
1479, 1459 y 1440	C=C y C=N _{arom}
815 y 756	Monosustitución

5.2.2 Espectroscopía de RMN

Se llevó a cabo un estudio de resonancia magnética nuclear de protón en metanol deuterado para el ligante L_A ; las señales obtenidas se encuentran en la tabla 5.2. El espectro se observa en la figura 5.3; ahí se encuentran los protones correspondientes del ligante L_A . En 8.66, 7.95, 7.56, 7.48 ppm corresponden a las piridinas, y en 4.50 y 3.58 ppm para los protones alifáticos. Se observan además las señales correspondientes al metanol deuterado marcados con un asterisco.

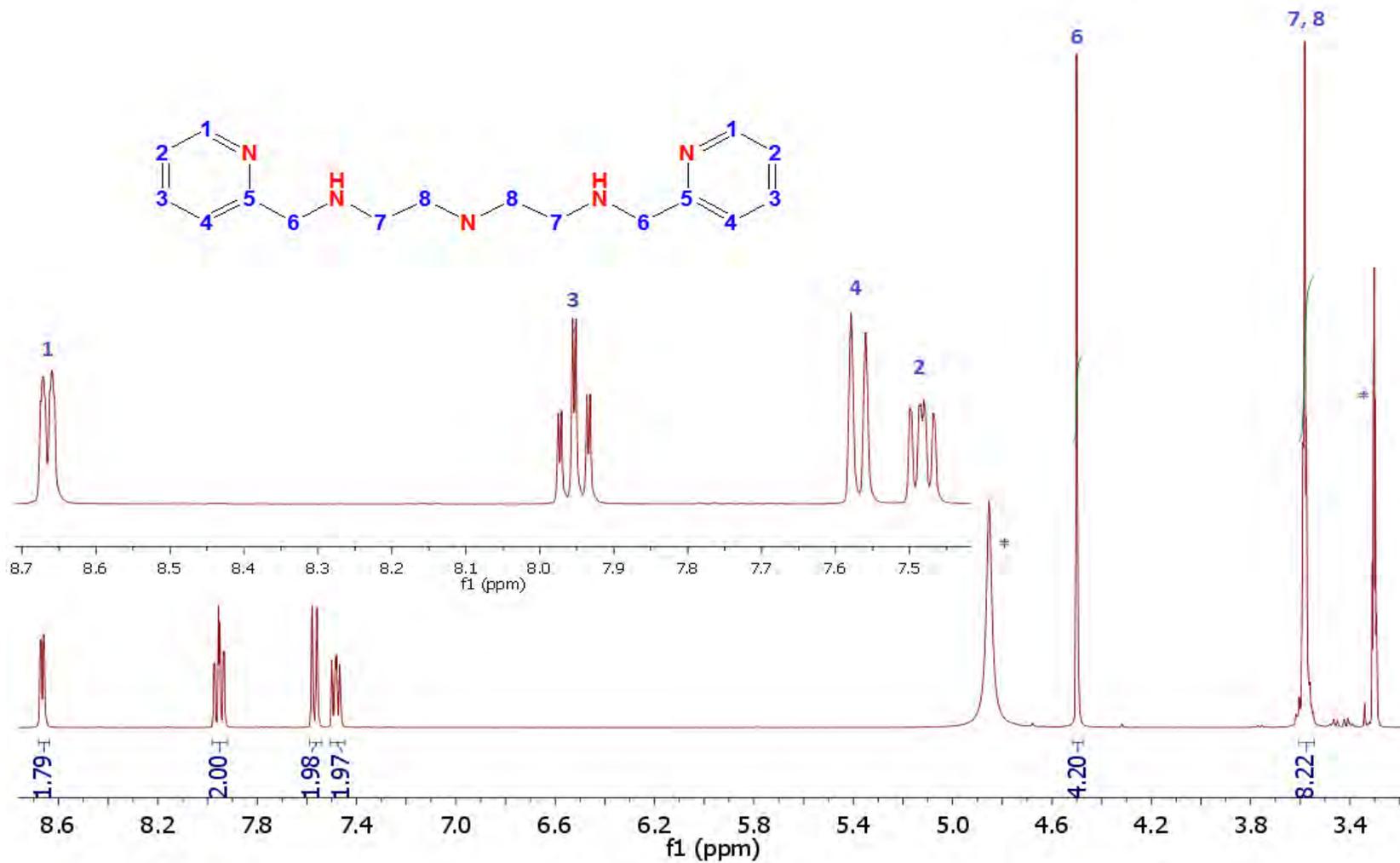


Figura 5.3 Espectro de RMN en 300 MHz del ligante L_A en metanol deuterado.

Tabla 5.2 Señales asignadas al espectro de RMN del ligante L_A en metanol deuterado.

Número de protón	δ (ppm)	Multiplicidad	Integración
1	8.66	Doblete	1.79
3	7.95	Triplete	2.00
4	7.56	Doblete	1.98
2	7.48	Triplete	1.97
6	4.50	Singulete	4.20
7 y 8	3.58	Triplete	8.22

5.3 Caracterización del ligante L_B

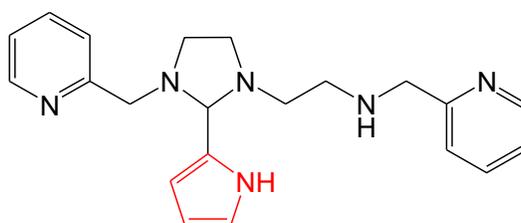


Figura 5.4 Ligante L_B = 1-[3-aza-4-(2'-piridil)butil]-2-(2-pirrol)-3-[(2'' piridil)metil]-imidazolidina.

El ligante L_B, se obtuvo a partir de la reacción de condensación del ligante L_A y el 2-pirrolcarboxaldehído. El ligante L_B tiene como sexta posición el grupo pirrol (marcada con rojo en la figura 5.4) con un anillo de imidazolidina.

5.3.1 Espectroscopía de IR

En el espectro de IR del ligante L_B, se observan las vibraciones correspondientes a los carbonos alifáticos (figura 5.5) en 2972 y 2855 cm⁻¹, los anillos aromáticos en 1599, 1571 y 880 cm⁻¹, las bandas del pirrol en 1438 y 1356 y las aminas en 1048 cm⁻¹.

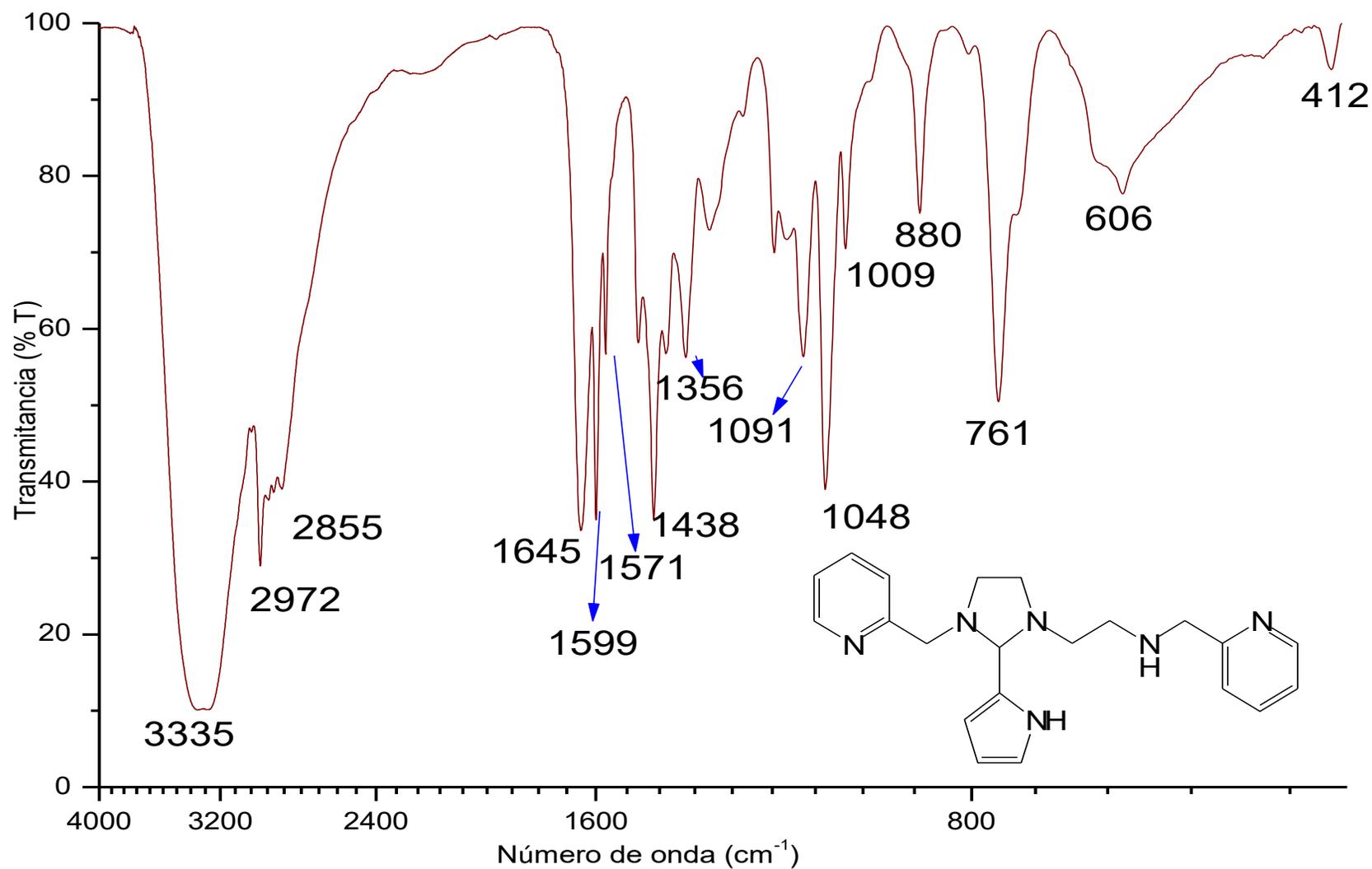


Figura 5.5 Espectro de IR del ligante L_B.

Tabla 5.3 Señales asignadas al espectro de IR del ligante L_B.

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
2972 y 2855	C-H _{alif}
1599 1571 y 1438	C=C _{arom}
1356	C-N _{pirrol}
1091	C-H _{arom}
1048	N-H
880 y 761	C-H _{arom}

5.3.2 Espectroscopía de RMN

El ligante L_B se caracterizó por RMN de protón en un equipo de 400 MHz; el espectro se puede ver en la figura 5.6 donde se observan las bandas correspondientes a los protones del ligante, resumidos en la tabla 5.4. Se llevaron también a cabo, los experimentos en dos dimensiones COSY, (figura 5.7), con los cuales ayudaron asignar los protones del ligante del espectro de la figura 5.6.

Las señales de la piridina del ligante L_B, se observan en 7.30, 7.41, 7.79 y 8.48 ppm; también hay tres grandes señales que aparecen en 5.99, 6.20 y 6.75 ppm que corresponden al grupo pirrol; en los experimentos COSY (figura 5.7), estas tres señales correlacionan entre sí.

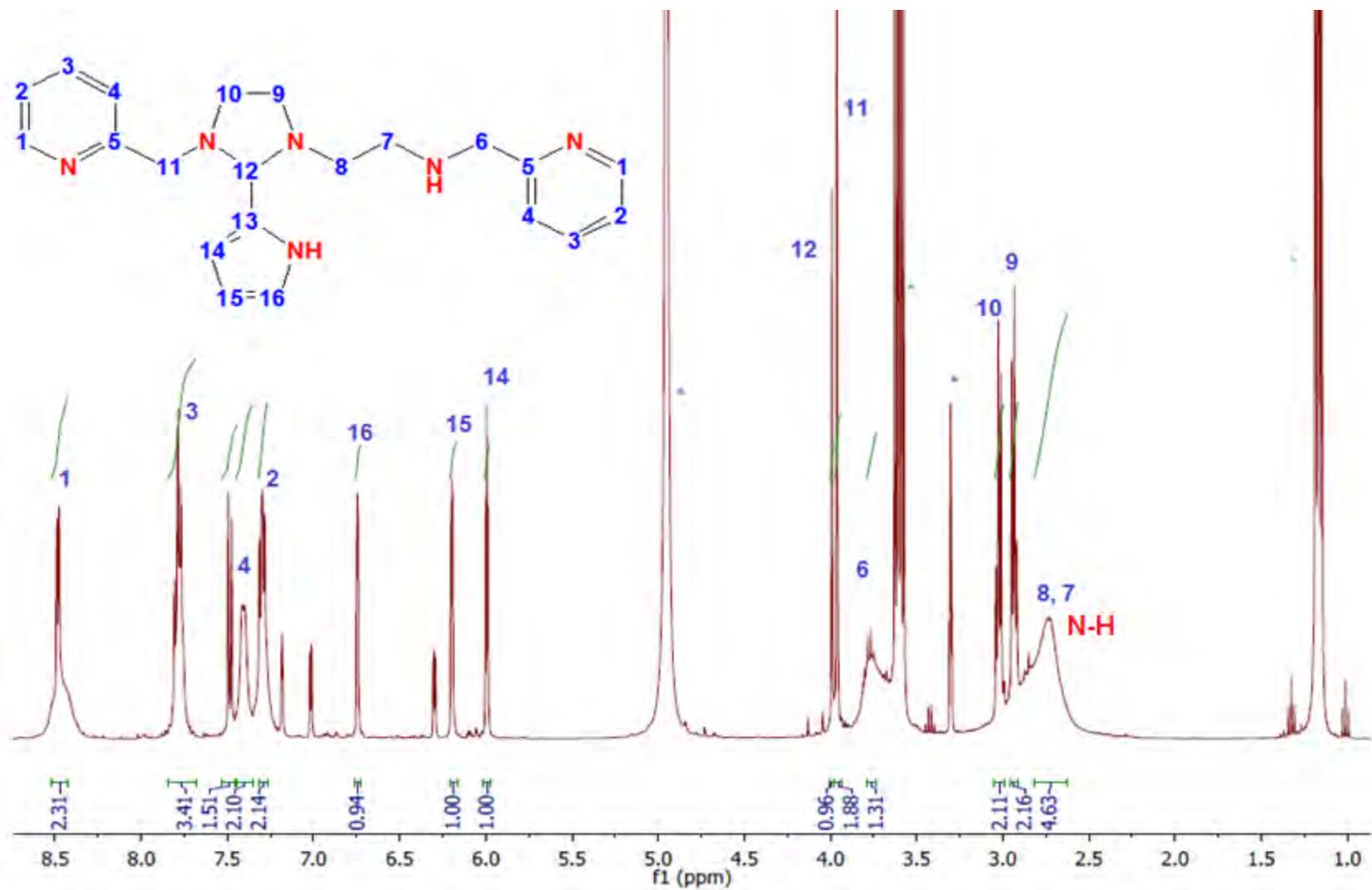


Figura 5.6 Espectro de RMN en 400 MHz del ligante L_b en metanol deuterado.

Tabla 5.4 Señales asignadas al espectro de RMN del ligante L_B.

Número de protón	δ (ppm)	Multiplicidad	Integración
1	8.48	Doblete	2.31
3	7.79	Triplete	3.41
2	7.30	Triplete	2.14
4	7.41	Doblete	2.10
16	6.75	Doblete	1.00
15	6.20	Doblete	1.00
14	5.99	Triplete	0.94
12	3.99	Singulete	0.96
11	3.96	Singulete	1.88
6	3.77	Singulete	1.31
10	3.02	Triplete	2.11
9	2.93	Triplete	2.16
8	2.84	Triplete	4.63
7	2.74	Triplete	4.63

Es importante señalar la relevancia de las señales correspondientes al grupo pirrol, ya que éstas son características de este grupo en RMN. En el espectro también se observan señales correspondientes a los protones alifáticos, donde destacan dos singuletes a 3.99 y 3.96 ppm y tripletes a 3.02 y 9.93 ppm; correspondientes a los protones del anillo de imidazolidina. Se observan pequeñas señales en 6.3, 7.0 y 7.2 ppm, que corresponden al 2-pirrolcarboxaldehído. En el espectro de la figura 5.6, además se observan a 3.25 y 5.0 ppm, los picos correspondientes al metanol deuterado marcados con un asterisco.

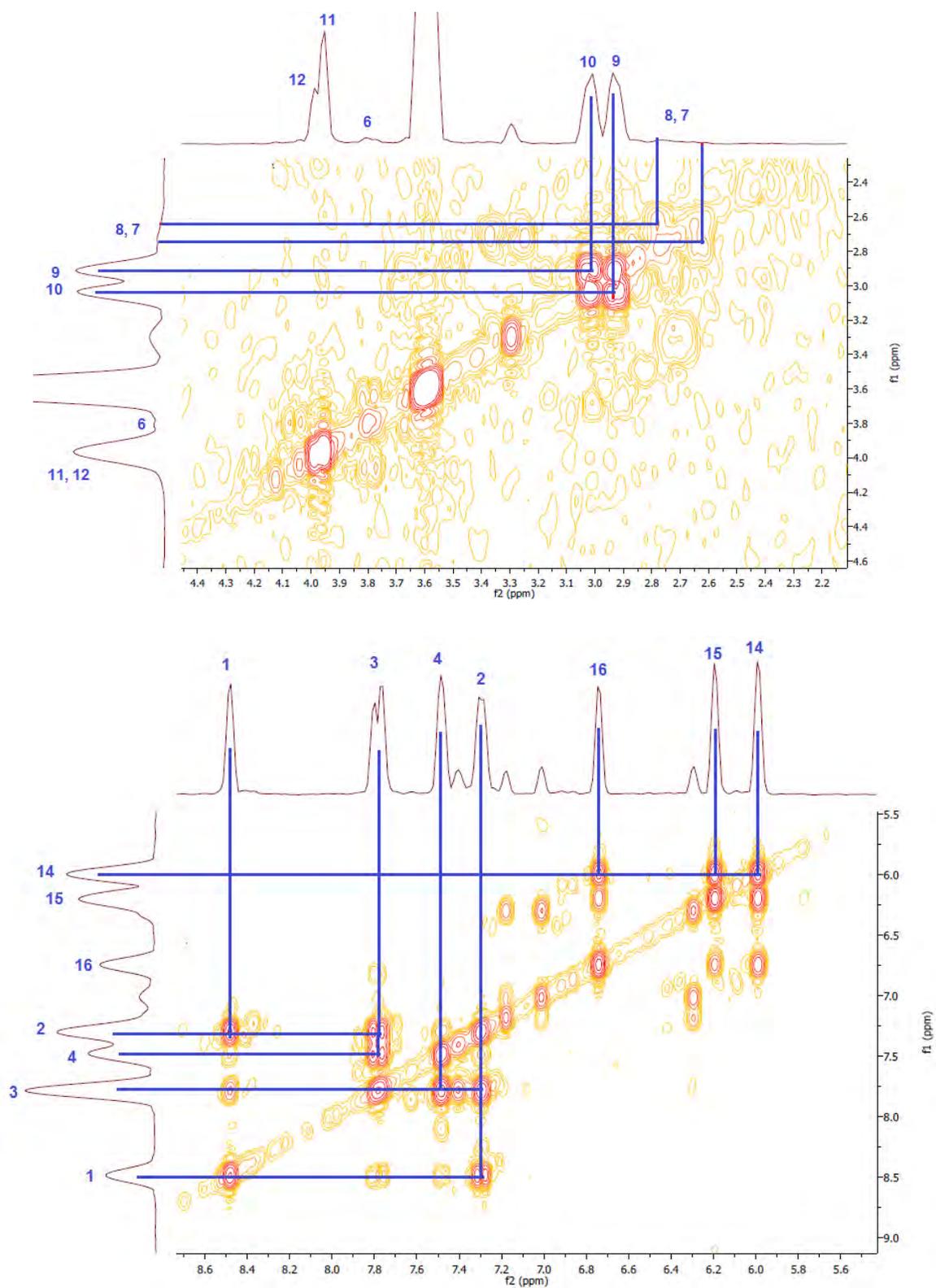


Figura 5.7 Espectro de RMN en dos dimensiones COSY del ligante L_B en metanol deuterado como disolvente, observándose las correlaciones correspondientes.

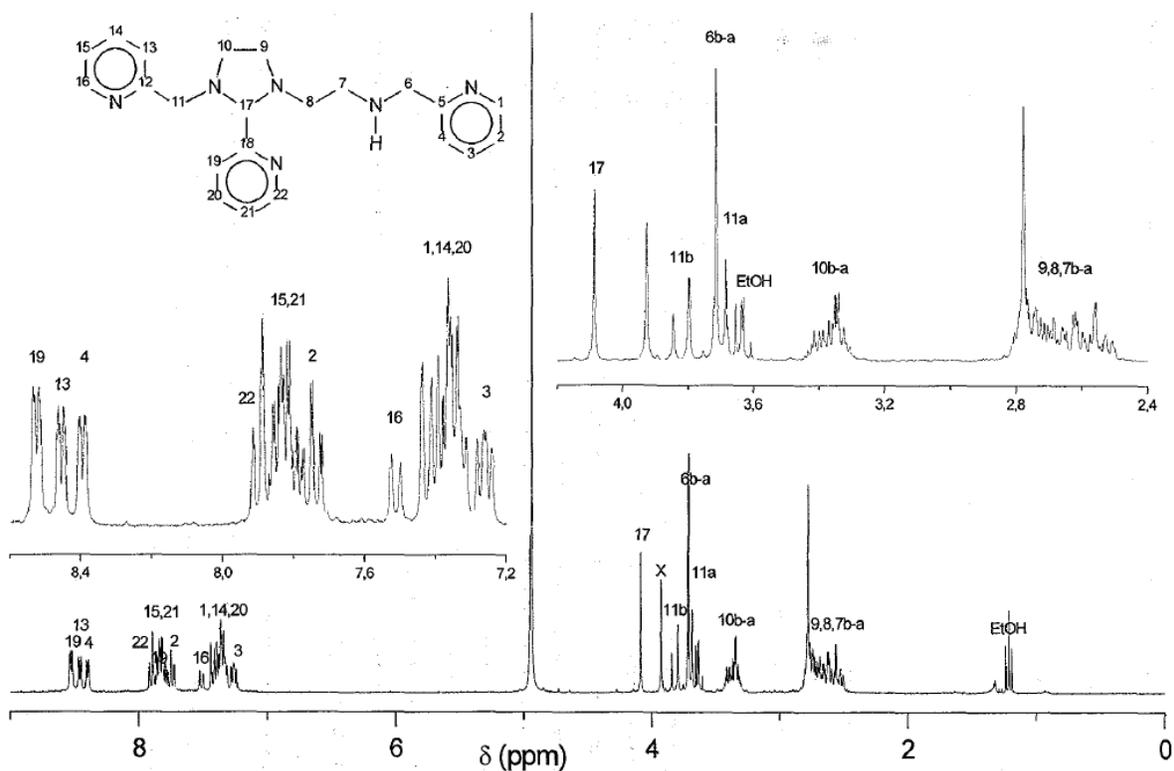


Figura 5.8 Espectro de RMN del ligante L_2 sintetizado por Ugalde-Saldívar.²⁷

En la figura 5.8, se observa el espectro del ligante hexadentado: 1-[3-aza-4-(2-piridil)butil]-2-(2-piridil)-3-[(2-piridil)metil]imidazolidina llamado también L_2 , con una fórmula $C_{22}H_{26}N_6$, que fue sintetizado con 2-piridilcarboxaldehído y el ligante picdien (L_A), por lo que en la sexta posición se encuentra la 2-piridina. En el espectro de RMN de 1H se observa que no hay señales entre 5 y 7 ppm, es decir, no hay pico alguno, contrario al ligante L_B , sintetizado en este proyecto, que sí aporta tres protones en 5.99, 6.20 y 6.75 ppm, y que fueron asignados al grupo pirrol. Así que tomando en cuenta toda la evidencia espectroscópica, podemos corroborar que se ha obtenido el ligante L_B .

5.3.3 Espectrometría de masas

Se llevó a cabo un estudio por espectrometría de masas del ligante L_B (figura 5.9). Aquí se observa una señal a 361 m/z y se aproxima a la masa molar del ligante L_B , que corresponde a 362.47 g/mol. La señal a 93 m/z que corresponde al fragmento pirrol con un metileno y un nitrógeno (tabla 5.5) y que se le asocia a la pérdida más estable en toda la molécula. En la tabla 5.5 podemos observar las otras pérdidas propuestas para el ligante L_B , que corresponden a lo observado en el espectro de masas (figura 5.9). Se observa que la mayoría de las pérdidas propuestas, tienen al pirrol. El pico en 66 m/z corresponde al pirrol solo, el pico en 79 m/z corresponde a un pirrol con un metileno, el de 107 m/z corresponde al pirrol con un metileno y dos nitrógenos, y el de 135 m/z corresponde al pirrol con tres metilenos y dos nitrógenos.

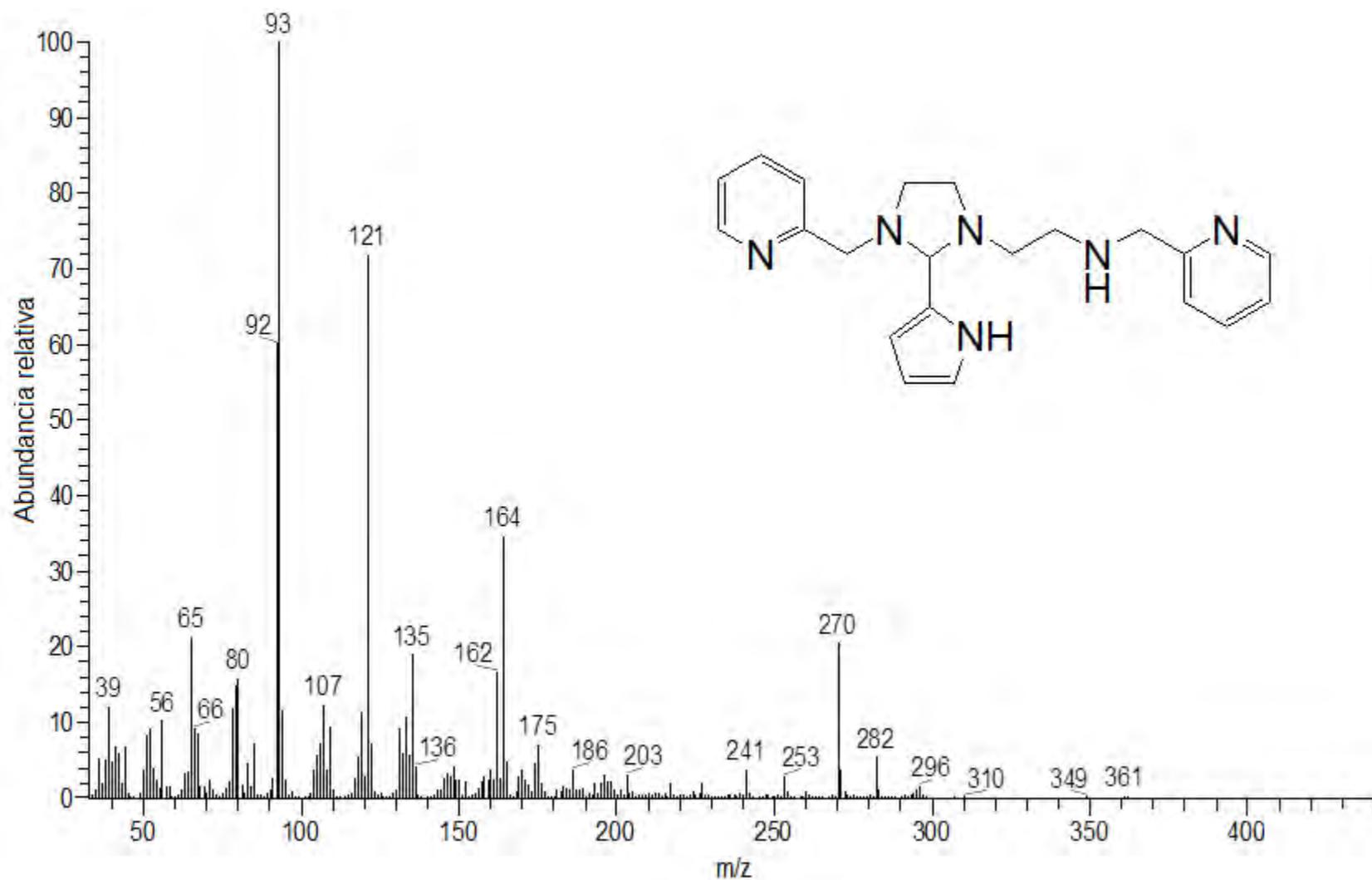
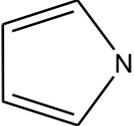
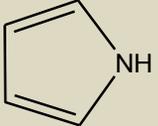
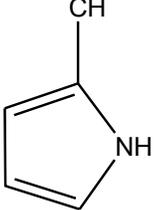
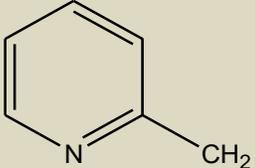
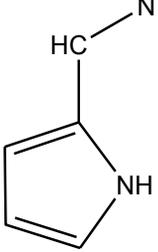
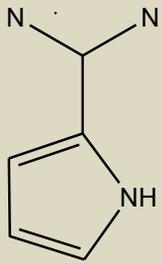
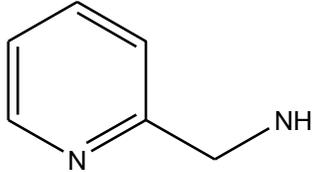
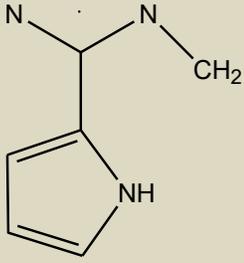
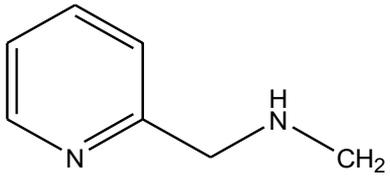
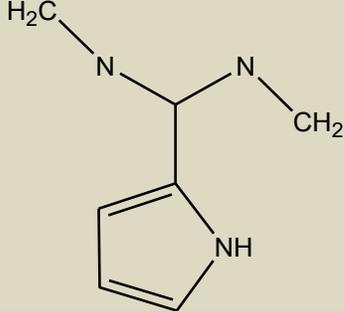


Figura 5.9 Espectro de masas del ligante L_B.

Tabla 5.5 Señales asignadas al espectro de masas del ligante L_B.

Fragmento	m/z
Ion molecular	361
	65
	66
	79
	92
	93

Fragmento	m/z
	107
	107
	121
	121
	135

Continuando con la caracterización del ligante L_B , se obtuvo el espectro electrónico de UV/visible. En un primer caso se puede observar en la figura 5.10 el espectro electrónico del ligante hexadentado L_2 , con una piridina en la sexta posición y se pueden apreciar dos bandas de absorción en 205 y 260 nm, atribuidas a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ correspondientes a los anillos aromáticos de la piridina de la molécula. Comparativamente, en el espectro de la figura 5.11, que corresponde a L_B , se observan tres bandas en $\lambda = 205, 261$ y 288 nm; la última se asigna al grupo pirrol que ocupa la sexta posición del ligante L_B .

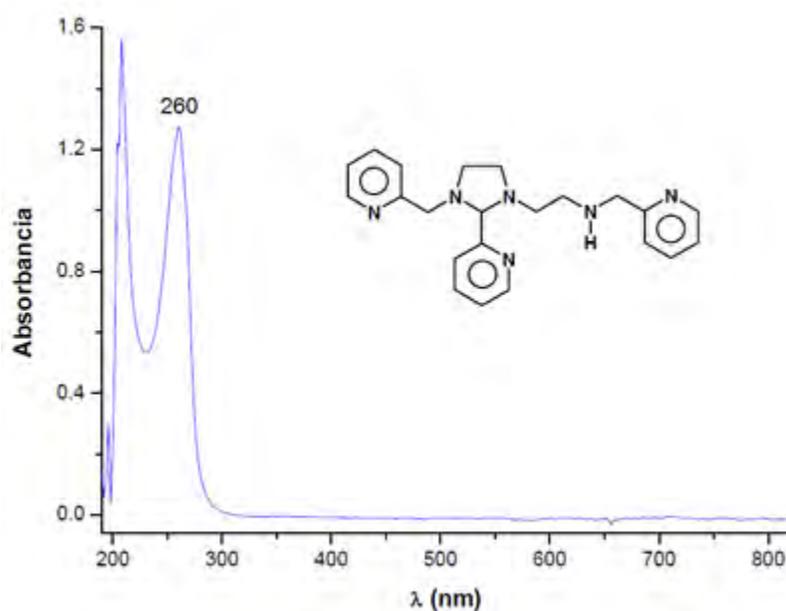


Figura 5.10 Espectro de UV/vis del ligante L_2 trabajado por Saucedo-Vázquez³⁶; sólo se observan dos bandas de absorción a 205 y 260 nm.

³⁶ Saucedo, Vázquez, J. P., Reacciones de deshidrogenación oxidativa promovidas por hierro y rutenio. Un estudio mecanístico, *Tesis de doctorado*, UNAM, 2012

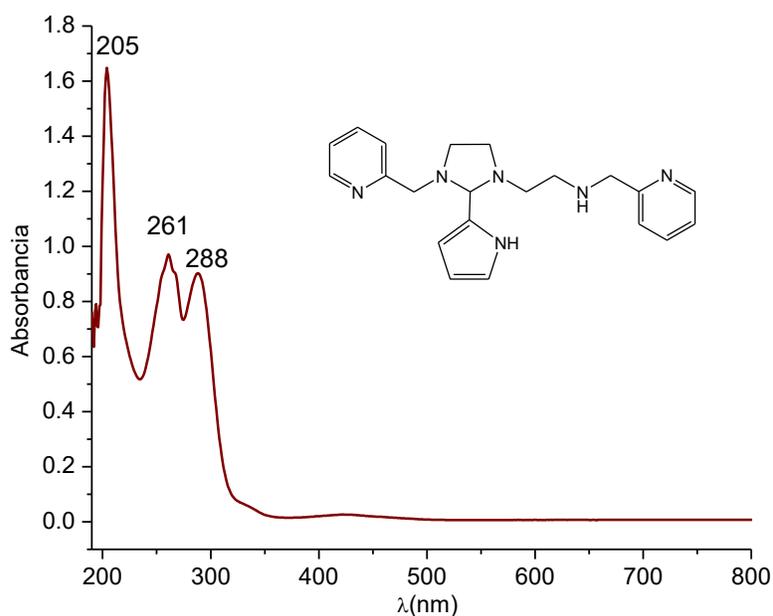


Figura 5.11 Espectro de UV/vis del ligante L_B , observándose tres bandas de absorción a 205, 261 y 288 nm, esta última asociada al grupo pirrol.

5.4 Caracterización del compuesto tetrafenilborato de 1,9-bis(2'-piridil)-5-[(etoxi-2-pirrol)metil]-2,5,8-triazanon-1-eno-hierro(II): $[FeL_B][B\Phi_4]_2$

Se hizo reaccionar el ligante L_B con hierro(III). El producto obtenido es un sólido color morado intenso el cual se caracterizó por espectroscopía IR, RMN y espectroscopía UV/vis, además se lograron obtener cristales los cuales fueron analizados por difracción de rayos X.

El análisis elemental obtenido fue de: C: 77.92, H: 8.24 y N: 5.02%, y el calculado para la fórmula $C_{71}H_{69}N_6OB_2Fe$ es de C: 77.54%, H: 6.32%, N: 7.64%. El rendimiento fue de 16.39% en atmósfera de nitrógeno y 29.44% en atmósfera de oxígeno.

La reacción fue más rápida en atmósfera de oxígeno, lo que concuerda con lo estudiado por Saucedo-Vázquez²⁹, que explica que el oxígeno cataliza la reacción y que sólo aparece un producto único, lo que explica el incremento en el

rendimiento. Contrariamente cuando se lleva a cabo la reacción en atmósfera de nitrógeno aparecen dos productos (figura 2.4).

5.4.1 Espectroscopía IR

Para continuar con la caracterización del producto de hierro de la reacción de DO, se obtuvo un espectro de IR y se observa en la figura 5.12.

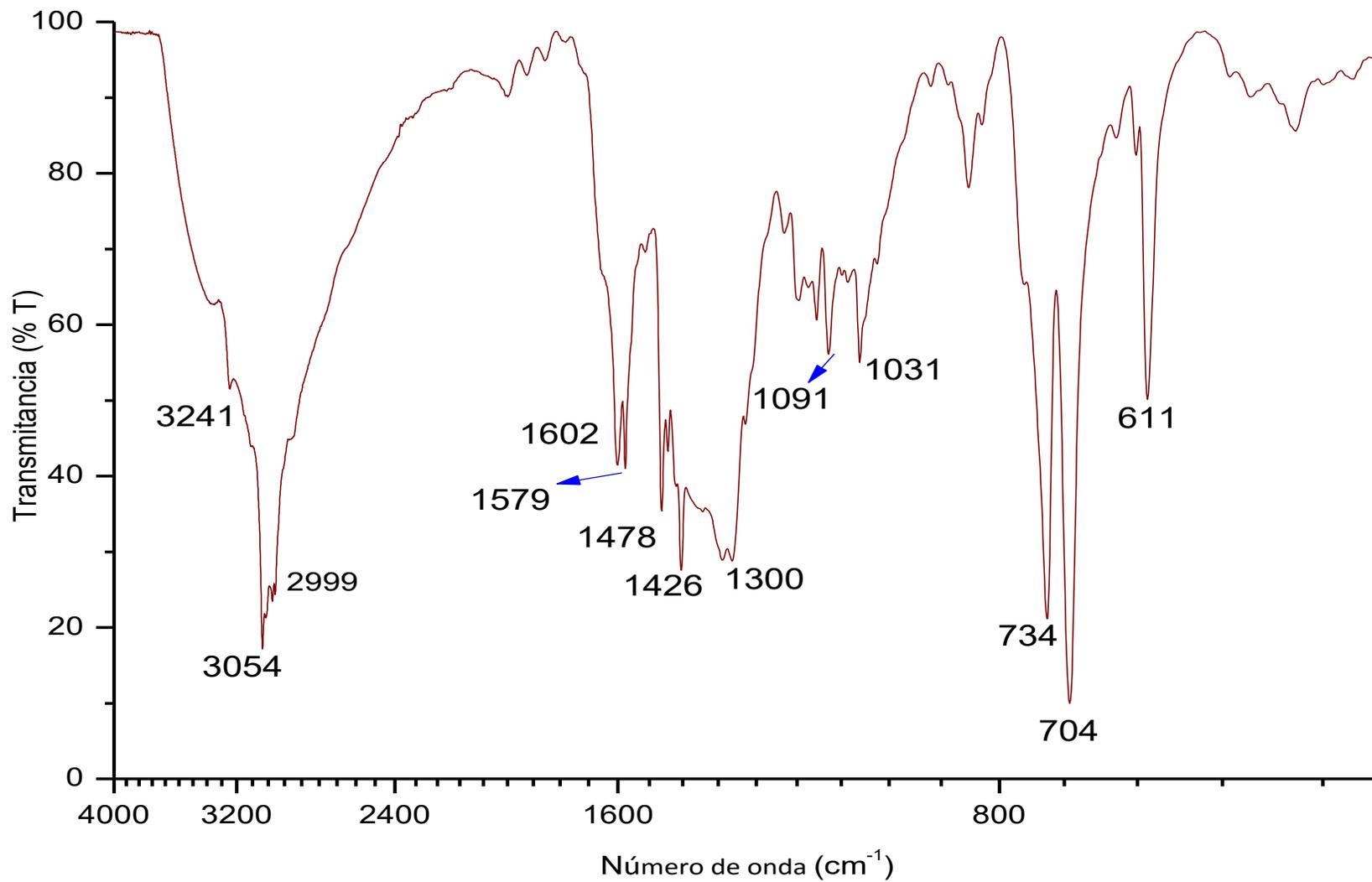


Figura 5.12 Espectro de IR del compuesto [FeL_D][BΦ₄]₂.

Se observan las vibraciones correspondientes a los grupos funcionales que conforman al compuesto $[\text{FeL}_D][\text{B}\Phi_4]_2$, las cuales son listadas en la tabla 5.6.

Tabla 5.6 Señales asignadas al espectro de IR del compuesto $[\text{FeL}_D][\text{B}\Phi_4]_2$.

Número de onda (cm^{-1})	Asignación
3241	N-H
3054	C-H _{arom}
2999	C-H _{alif}
1602	C=N
1579 y 1478	C=C _{arom}
1091	C-O-C
734, 704 y 611	C-H _{arom}

Se observan las vibraciones de las aminas alifáticas en 3241 cm^{-1} , las vibraciones de los grupos insaturados en 3054 cm^{-1} . Además se observan las vibraciones de los metilenos en 2999 cm^{-1} ; está el grupo éter en 1091 cm^{-1} , producto de la incorporación del grupo etoxi por parte del disolvente que fue etanol al compuesto de coordinación. En 734 y 704 cm^{-1} se observa el patrón de monosustitución de las piridinas.

5.4.2 Espectroscopía de RMN

Se llevó a cabo un estudio de RMN de protón (figura 5.13), junto con los experimentos en dos dimensiones COSY, con el fin de caracterizar el compuesto de hierro.

Lo primero que se hizo al observar el espectro del compuesto de hierro $[\text{FeL}_D][\text{B}\Phi_4]_2$, fue buscar los tres picos característicos del grupo pirrol que aparecieron anteriormente en el espectro de RMN del ligante L_B (figura 5.6) y que están en 5.99, 6.20 y 6.75 ppm. Sin embargo en el espectro $[\text{FeL}_D][\text{B}\Phi_4]_2$ (figura 5.13), no aparece ninguna señal entre 6 y 6.5 ppm. La señal de 6.75 ppm podría estar enmascarada por las señales de tetrafenilborato, en 6.7 y 6.9 ppm. En cuanto a las señales de los protones alifáticos hay que resaltar el triplete a 1.33 ppm correspondiente al fragmento etoxi y el singulete a 5.46 ppm correspondiente al protón del carbono con el enlace imina.

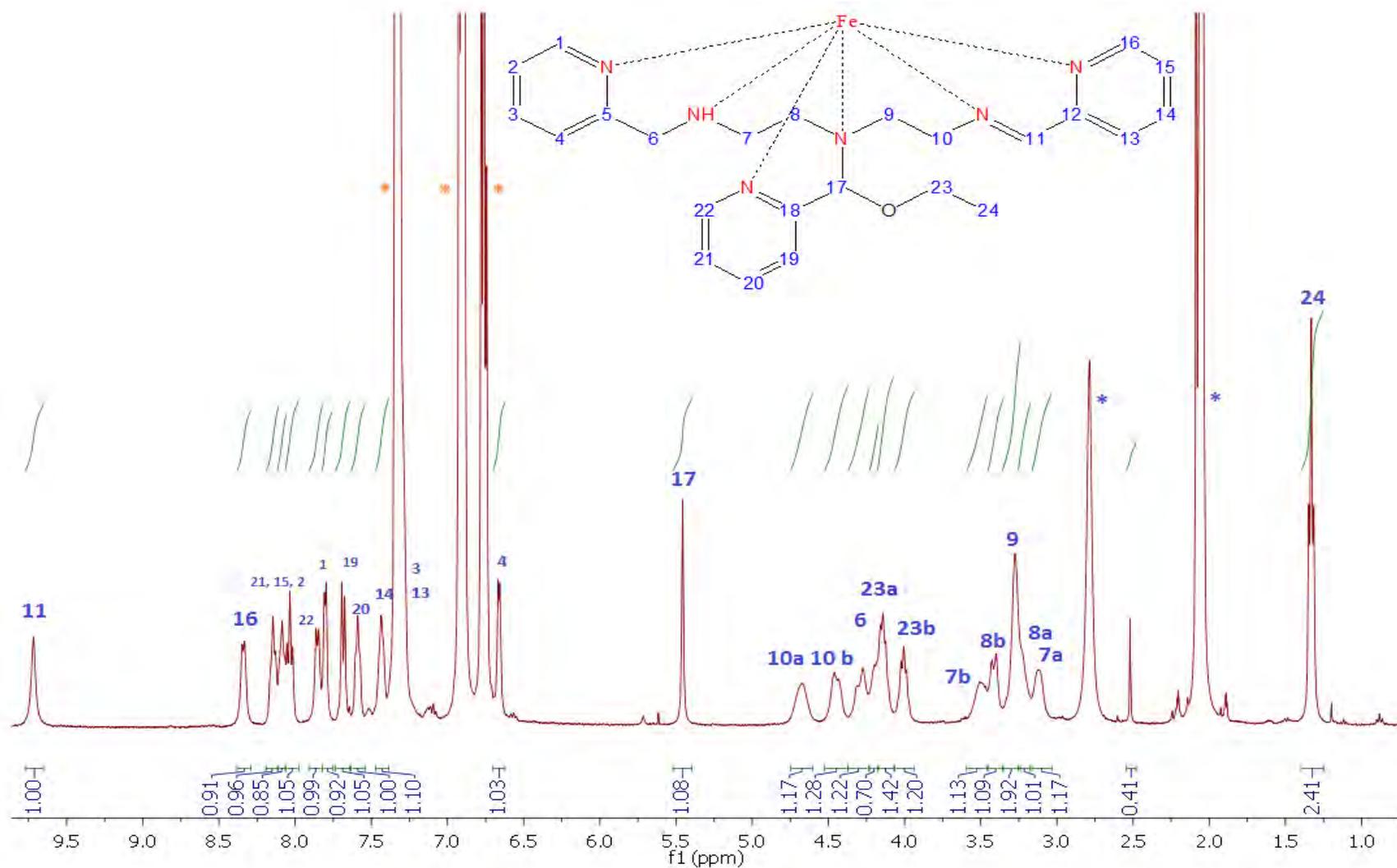


Figura 5.13 Espectro de RMN en 400 MHz del compuesto [FeL_D][BΦ₄]₂, en acetona deuterada.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 5.7 Señales asignadas al espectro de RMN del compuesto $[\text{FeL}_D][\text{B}\Phi_4]_2$.

Número de protón	δ (ppm)	Multiplicidad	Integración
11	9.72	Singulete	1.00
16	8.34	Doblete	0.91
21	8.15	Triplete	0.96
15	8.09	Triplete	0.85
2	8.04	Triplete	1.05
22	7.86	Doblete	0.99
1	7.81	Doblete	0.92
19	7.69	Doblete	1.05
20	7.56	Triplete	1.00
14	7.43	Triplete	1.10
13	7.30	Doblete	-
3	7.30	Triplete	-
4	6.77	Doblete	1.03
17	5.46	Singulete	1.08
10a	4.67	Triplete	1.17
10b	4.46	Triplete	1.28
6	4.27	Singulete	1.22
23a	4.14	Triplete	1.42
23b	4.02	Triplete	1.20
7b	3.51	Triplete	1.13
8b	3.42	Doblete	1.09
9	3.27	Triplete	1.92
8a	3.20	Doblete	1.01
7a	3.12	Triplete	1.17
24	1.33	Triplete	2.41

Posteriormente se hizo una cuidadosa asignación de señales y también se buscó lo reportado en la literatura y se obtuvo la información siguiente. En la figura 5.14 se puede observar un espectro de RMN del compuesto $[\text{FeL}_4][\text{B}\Phi_4]_2$ con una piridina en el lugar del pirrol en el sexto grupo donador, informado por Ugalde-Saldívar²⁷ y haciendo la comparación con el espectro de RMN del compuesto $[\text{FeL}_D][\text{B}\Phi_4]_2$ (figura 5.13), se puede observar claramente una gran similitud entre los dos espectros de los compuestos de hierro.

La información proporcionada por el análisis de RMN, arroja que el compuesto que se forma es principalmente el informado en la literatura: $[\text{FeL}_4][\text{B}\Phi_4]_2$. Hay un momento de la reacción en el que se pierde el grupo pirrol de la molécula. El espectro de RMN muestra que el grupo pirrol no se tiene como producto ya que no hay señales mínimas en 5.99, 6.20 y 6.75 ppm o cercanas a ellas.

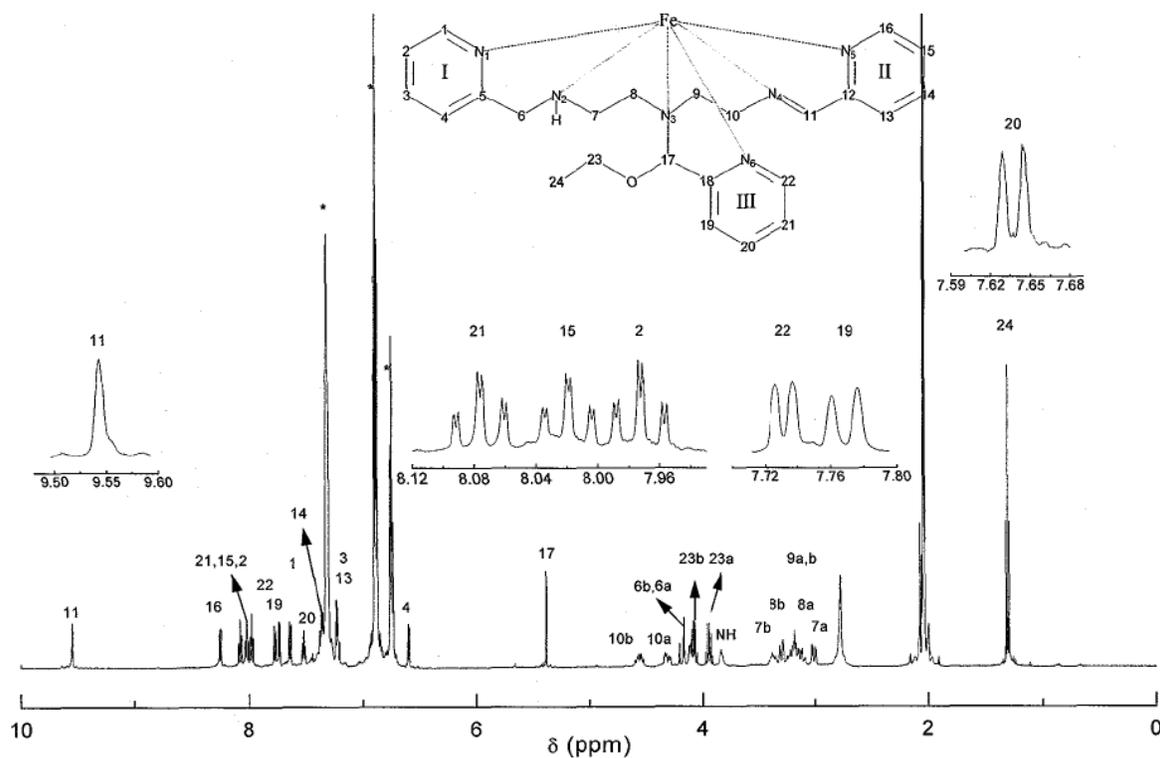


Figura 5.14 Espectro de RMN informado por Ugalde-Saldívar²⁷ del compuesto $[\text{FeL}_4][\text{B}\Phi_4]_2$.

Se obtuvo un espectro electrónico del compuesto $[\text{FeL}_D][\text{B}\Phi_4]_2$, en el cual se aprecian dos bandas correspondientes a la transferencia de carga entre el metal y el ligante.

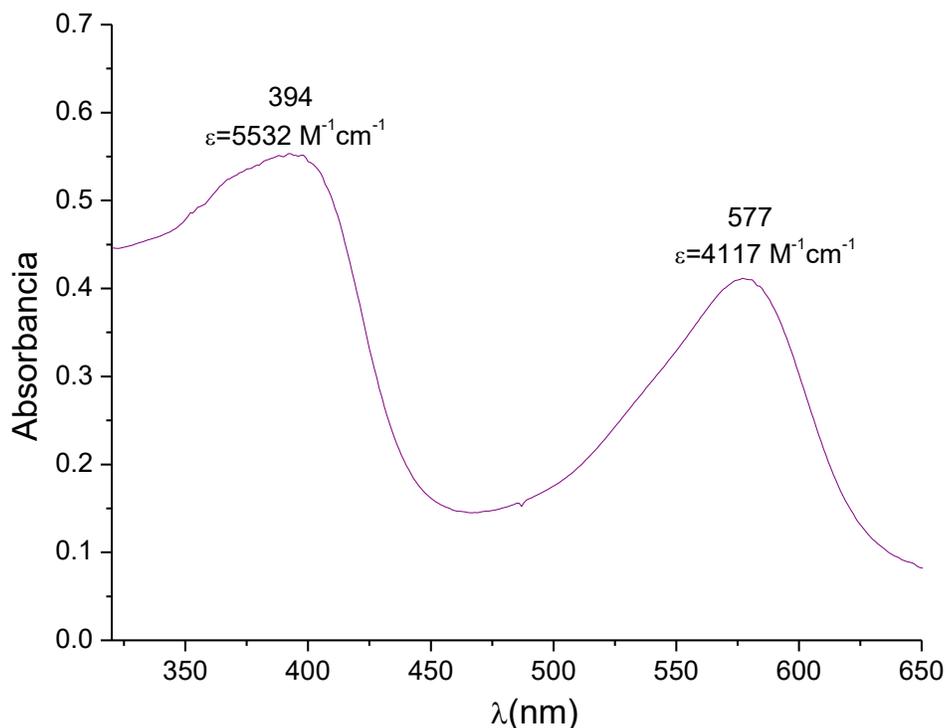


Figura 5.15 Espectro de UV/vis del compuesto $[\text{FeL}_D][\text{B}\Phi_4]_2$ en etanol, a una concentración $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$. Se observan máximos a 394 nm ($\epsilon = 5532 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) y 577 nm ($\epsilon = 4117 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

Se utilizó una disolución del compuesto $[\text{FeL}_D][\text{B}\Phi_4]_2$ en acetona con una capa de mezcla de hexanos para hacer crecer cristales; en la figura 5.16 se observa una fotografía de los cristales del compuesto $[\text{FeL}_D][\text{B}\Phi_4]_2$, obtenidos después de tres días de cristalización, listos para ser analizados por difracción de rayos X.



Figura 5.16 Fotografía de los cristales del compuesto [FeL_D][BΦ₄]₂.

5.4.3 Difracción de rayos X de monocristal

Los cristales obtenidos del compuesto [FeL_D][BΦ₄]₂ se estudiaron por difracción de rayos X, con lo cual se pudo obtener su estructura química, la que sorprendentemente, coincide con la obtenida en el compuesto de hierro tetrafenilborato de 1,9-bis(2'piridil)-5-[(etoxi-2''piridil)metil]-2,5,8-triazanon-1-eno-hierro(II), [FeL₄][BΦ₄]₂, estudiado por Saucedo-Vázquez y Ugalde-Saldívar, informado en la literatura²⁸ (figura 5.17).

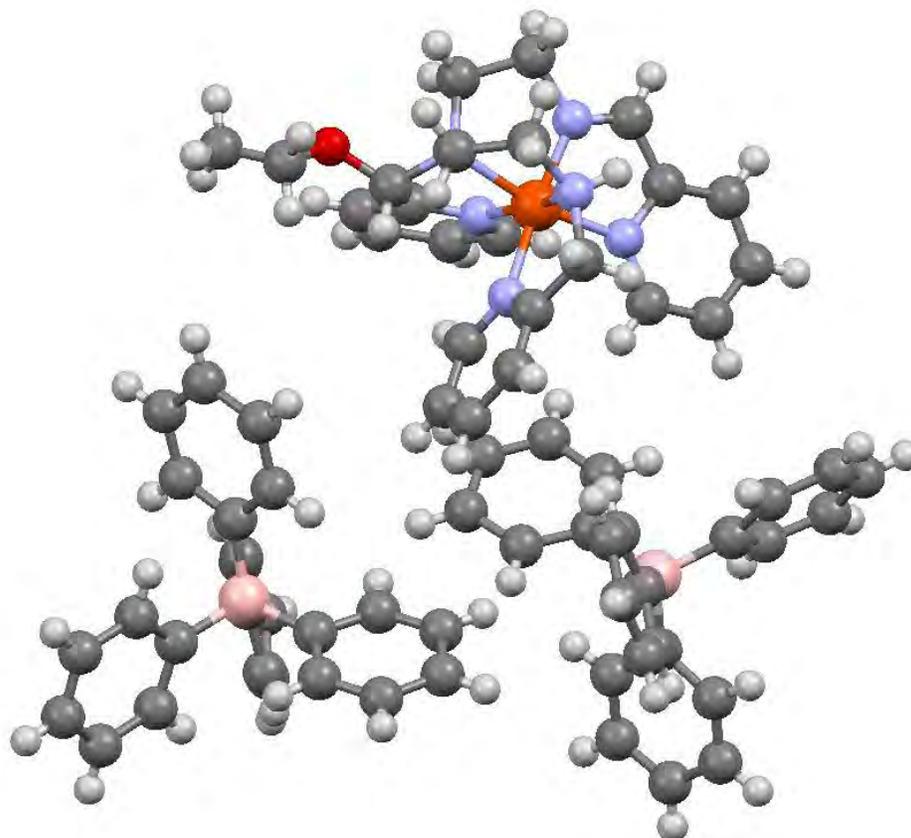


Figura 5.17 Estructura en rayos X del compuesto $[\text{FeL}_D][\text{B}\Phi_4]_2$, que coincide con la estructura $[\text{FeL}_4][\text{B}\Phi_4]_2$ informado por Saucedo-Vázquez²⁸.

De todos los resultados, se pueden discutir varios datos. Primero, se tiene evidencia espectroscópica suficiente para asegurar que el ligante L_B se obtuvo y es éste mismo el que se utilizó para hacer la reacción de DO con hierro(III). El espectro de RMN del producto de hierro(II) con el ligante L_B , indica que el grupo pirrol que se obtuvo en el ligante, (5.99, 6.20 y 6.75 ppm) se pierde en la reacción de formación del complejo de hierro y que el producto más favorecido es el ya informado: $[\text{FeL}_4][\text{B}\Phi_4]_2$.

Por lo que se propone un mecanismo de reacción consistente con toda la evidencia química, representado en la figura 5.18, que da una explicación de cómo fue que la pérdida del pirrol a lo largo de la reacción de DO.

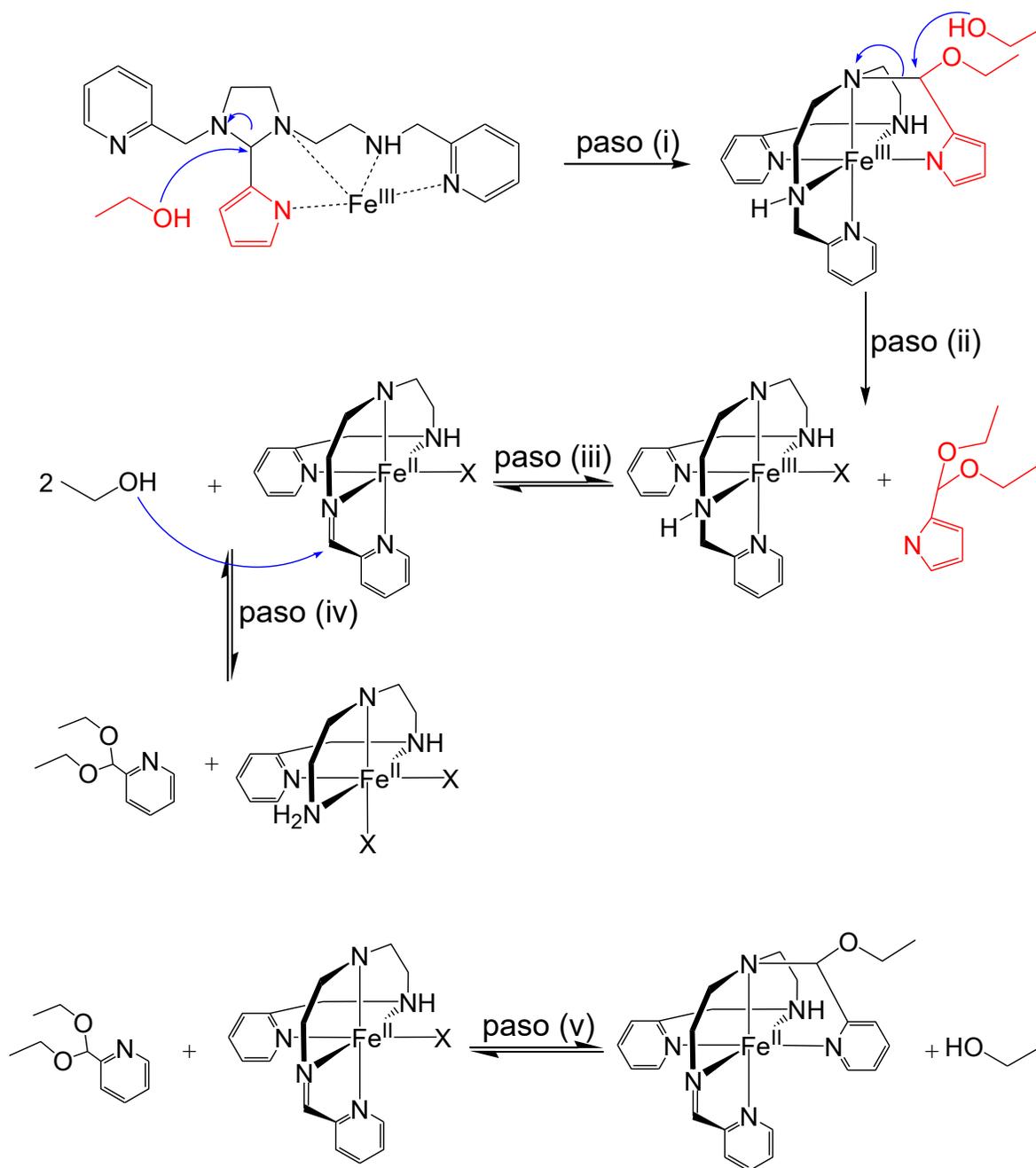


Figura 5.18 Mecanismo propuesto para la reacción de DO a partir del ligante L_B y $Fe(III)$, para explicar la formación del compuesto $[FeL_4]^{2+}$ y la pérdida del pirrol.

El mecanismo se explica a continuación y se ejemplifica en la figura 5.18. En el primer paso (i) ocurre el ataque nucleofílico del disolvente etanol al carbono electrofílico del anillo de imidazolidina del ligante L_B ; este anillo se abre en dicho carbono y ocurre la posterior coordinación del ligante L_B al hierro(III). Posteriormente en el paso (ii); ocurre un segundo ataque nucleofílico de etanol al mismo carbono donde ocurrió el primer ataque, por lo que se rompe el enlace nitrógeno-carbono (ii), de esta manera el grupo pirrol se separa completamente del resto del ligante, y solamente queda el ligante pentadentado (L_A) coordinado al hierro(III).

En el paso (iii) se lleva a cabo la reacción de deshidrogenación oxidante formándose un enlace tipo imina de acuerdo al mecanismo propuesto por Ugalde-Saldívar²⁷. Posteriormente ocurre un doble ataque nucleofílico por parte del etanol al carbono con el enlace imina, formándose una especie acetal con una piridina en el paso (iv). Por último la especie acetal formada, se acopla a otro compuesto de hierro pentadentado con el ligante L_A (v), llegando al compuesto que finalmente se obtuvo experimentalmente, es decir, el tetrafenilborato de 1,9-bis(2'piridil)-5-[(etoxi-2''piridil)metil]-2,5,8-triazanon-1-eno-hierro(II), $[FeL_4][B\Phi_4]_2$. Se han realizado estudios por resonancia paramagnética electrónica, detectándose intermediarios que dan evidencia de que el mecanismo se lleva a cabo por radicales libres.

5.5 Caracterización del ligante L_E

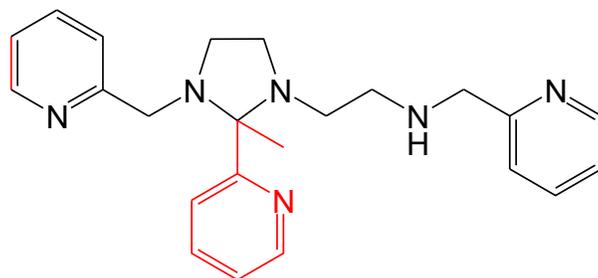


Figura 5.19 Ligante L_E = 1-[3-aza-4-(2'-piridil)butil]-2-metil-2-(2''piridil)-3-[(2'''-piridil)metil]-imidazolidina.

Ahora para investigar si lo que le sucede al pirrol pudiera ocurrir con otros grupos diferentes en el sexto grupo donador, se procedió a hacer una nueva síntesis. A partir de L_A y 2-acetilpiridina se sintetizó el ligante L_E (figura 5.19).

El ligante obtenido presentó propiedades muy similares al ligante L_B, en donde se menciona el color ámbar y que es un compuesto higroscópico. Para la caracterización de este compuesto se llevaron a cabo estudios de IR, RMN y espectrometría de masas.

5.5.1 Espectroscopía de IR

Se procedió a obtener el espectro de IR (figura 5.20) para el ligante L_E; la asignación de los picos se aprecia en la tabla 5.8, ahí se encuentran las señales de los grupos funcionales del ligante, observándose una señal en 1380 cm⁻¹, la cual es característica del grupo metilo y se encuentra en la metilpiridina.

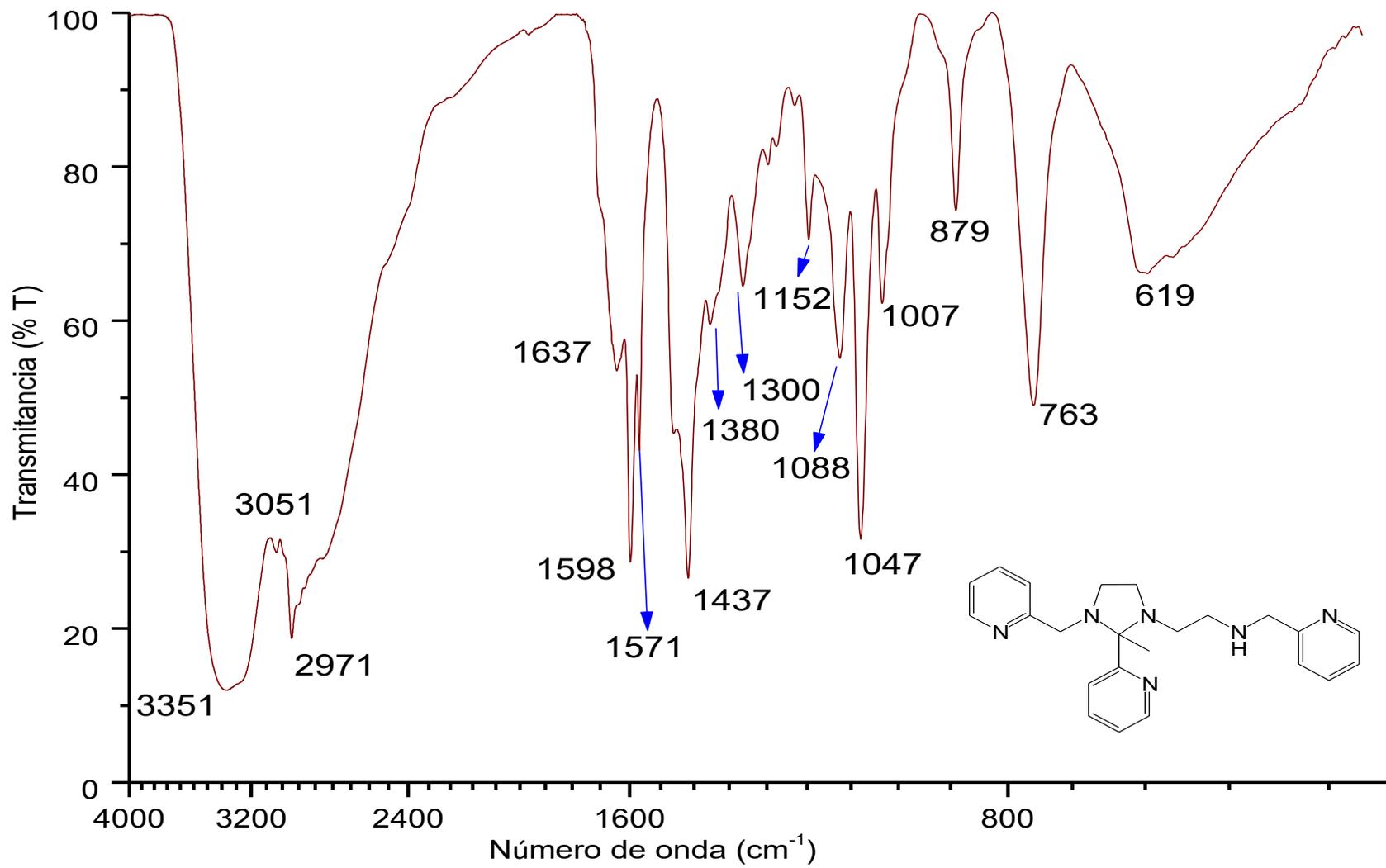


Figura 5.20 Espectro de IR del ligante L_E

Tabla 5.8 Señales asignadas al espectro de IR del ligante L_E.

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
3051	C=C _{arom}
2971	C-H _{alif}
1598, 1571 y 1437	C=C _{arom}
1380	-CH ₃ (metilpiridina)
1300	C-N _{arom}
1152	C-H _{arom}
1007	C-N amina terciaria
879 y 763	C-H _{arom}

Se encontraron las señales de los grupos aromáticos para las piridinas en 3051, 1300 y 879 cm⁻¹, las aminas en 1007 cm⁻¹ y los metilenos alifáticos en 2971 cm⁻¹.

5.5.2 Espectroscopía de RMN

Posteriormente para tener más evidencia de la presencia del ligante L_E, se llevó a cabo un estudio de RMN, el espectro se muestra en la figura 5.21, y en la tabla 5.9, la asignación de protones con su desplazamiento y su multiplicidad.

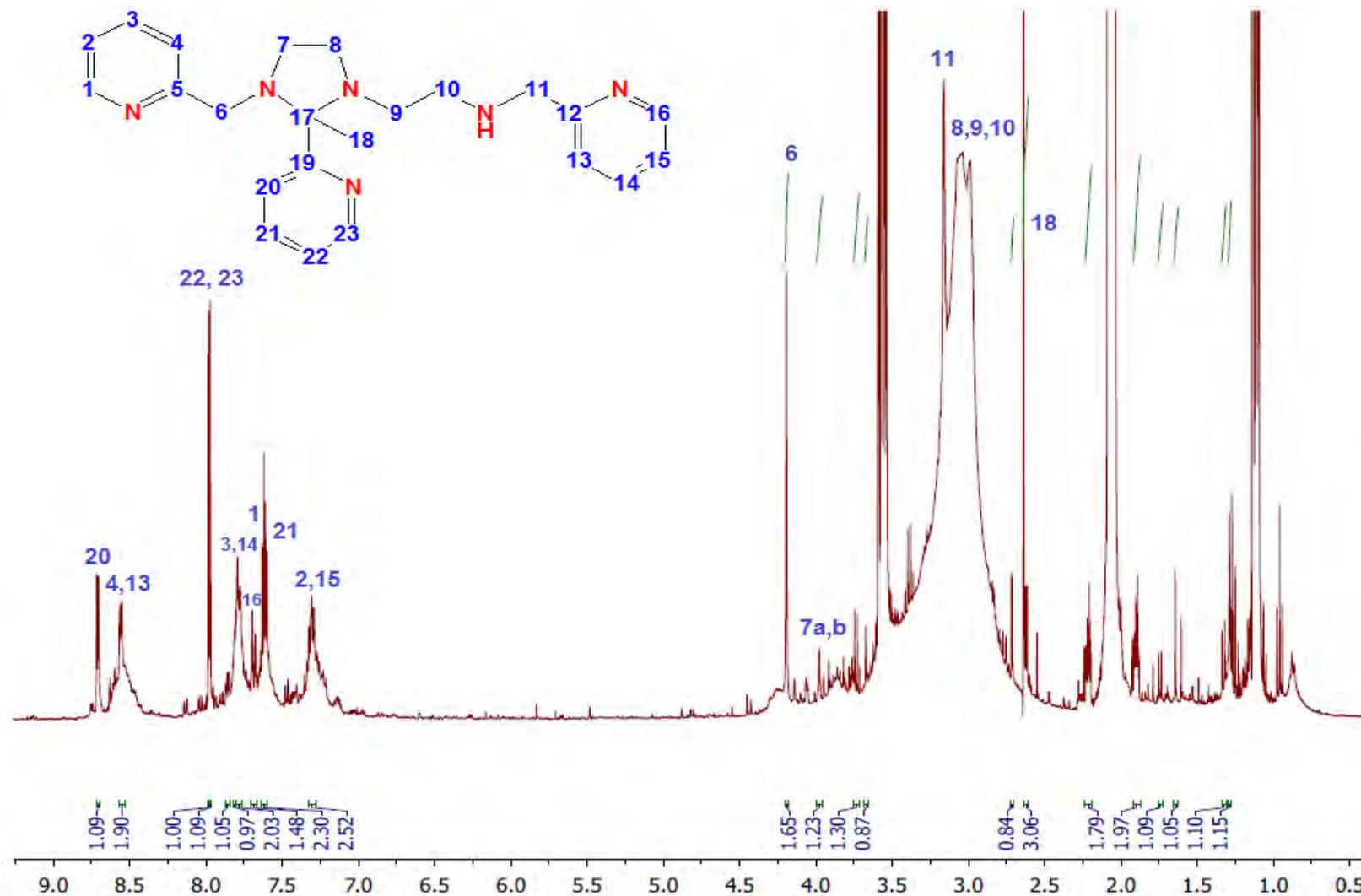


Figura 5.21 Espectro de RMN en 400 MHz del ligante L_E en acetona deuterada como disolvente.

Tabla 5.9 Señales asignadas al espectro de RMN del ligante L_E.

Número de protón	δ (ppm)	Multiplicidad	Integración
20	8.71	Doblete	1.09
22	7.98	Triplete	1.00
23	7.97	Doblete	1.09
3 y 14	7.79	Triplete	2.03
16	7.69	Doblete	1.48
1 y 21	7.61	Multiplete	2.30
2 y 15	7.30	Multiplete	2.52
6	4.19	Singulete	1.65
7a y 7b	3.76	Multiplete	1.30 y 1.26
11	3.16	Singulete	-
8, 9 y 10	2.99	Multiplete	-
18	2.64	Singulete	3.06

Se usó un equipo de 300 MHz en acetona deuterada como disolvente. Cabe señalar que los tres anillos aromáticos son de piridina; las señales debido a la sexta posición metilpiridina se encuentran en 7.61, 7.97, 7.98 y 8.71 ppm. Se observa una señal a 2.64 ppm y se le atribuye al grupo metilo de ligante, perteneciente a la sexta posición, es decir, la 2-metilpiridina con el número de protón 18 e integra para 3 protones.

Se pueden observar en la figura 5.22 los experimentos COSY que muestran las correlaciones correspondientes al ligante L_E.

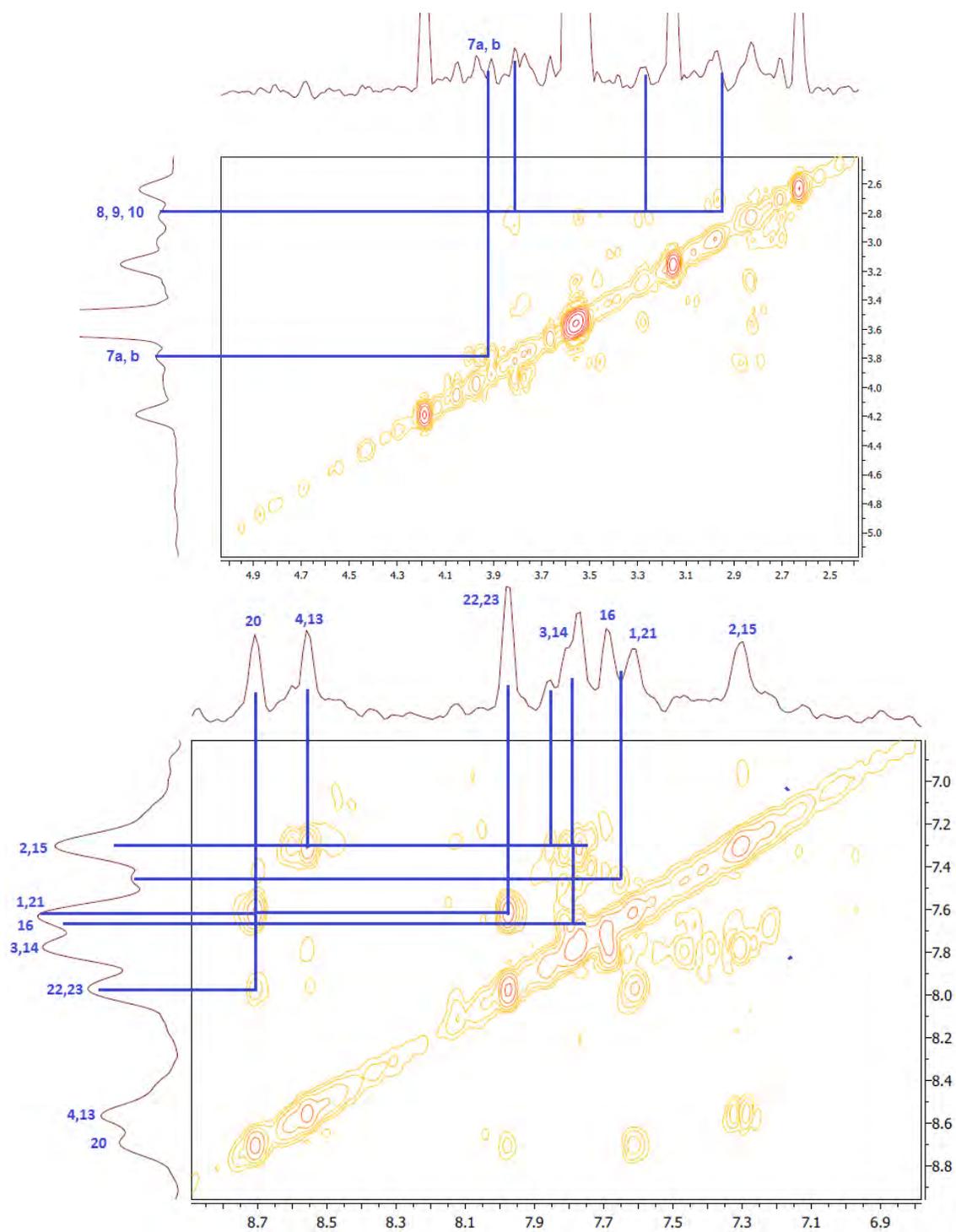


Figura 5.22 Espectro de RMN en 400 MHz en dos dimensiones COSY del ligante L_E en metanol deuterado, observándose las correlaciones correspondientes.

5.5.3 Espectrometría de masas

Se llevó a cabo un estudio de espectrometría de masas del ligante L_E ; en la figura 5.23 es posible observar señales en 388 m/z y corresponde a la masa molar de ligante L_E que es de 388.5 g/mol. En el espectro hay picos que concuerdan con las pérdidas de la molécula correspondientes a la 2-metilpiridina, de los cuales podemos destacar la señal a 119 m/z corresponde a la piridina con un metileno y el metilo y un nitrógeno. El pico base que se localiza a 212 m/z y se le asigna a la metilpiridina junto con dos nitrógenos del anillo de imidazolidina y una piridina. Para la señal a 308 m/z se le asigna a cualquier pérdida de piridina dentro del ligante. Los fragmentos de la molécula se observan en la tabla 5.10.

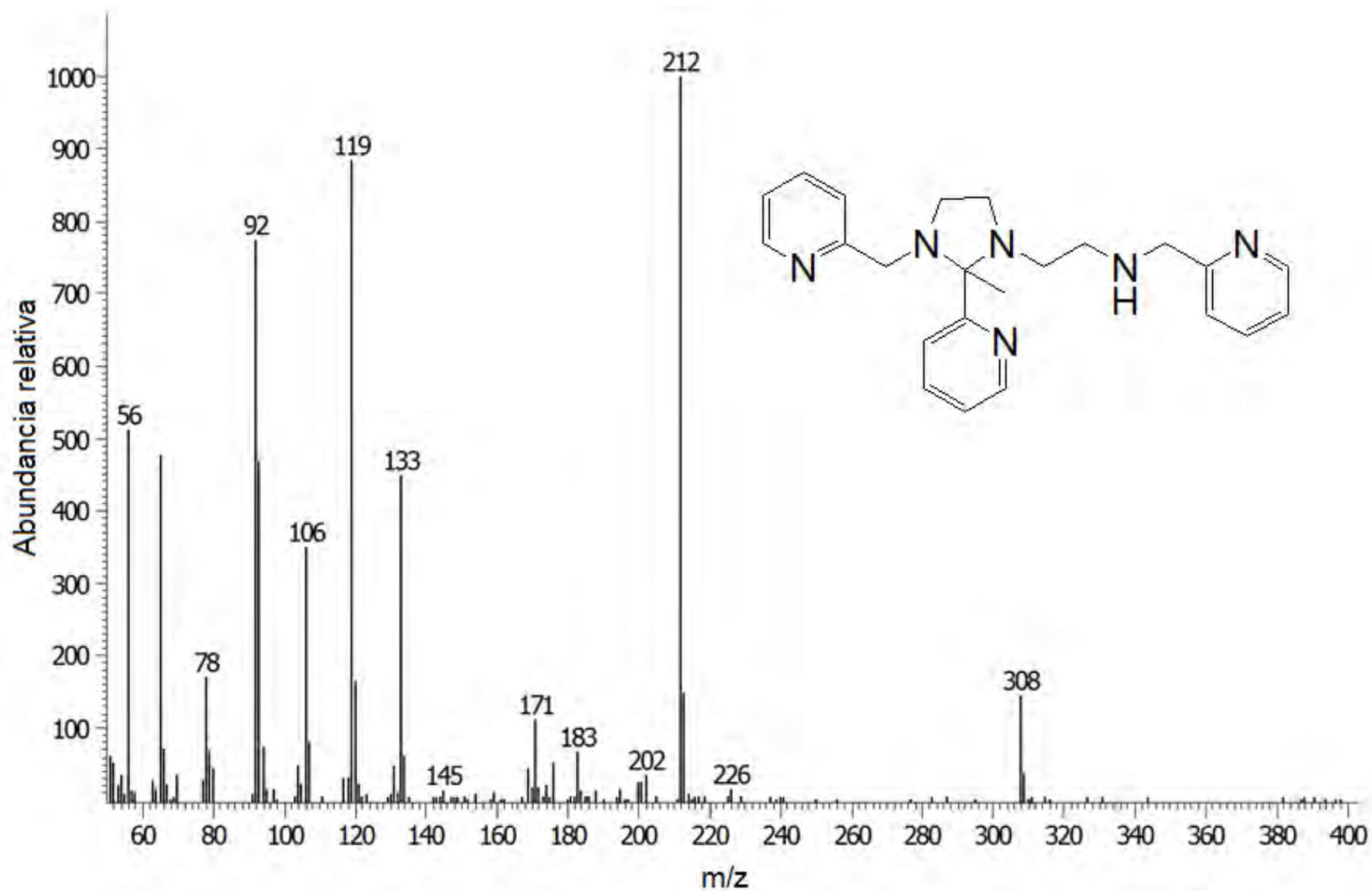
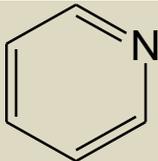
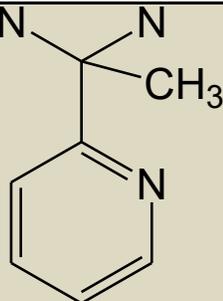
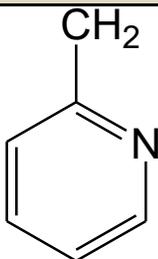
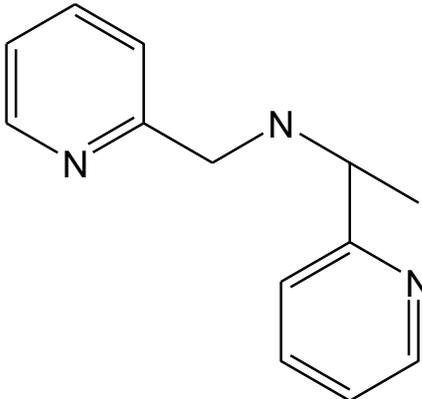
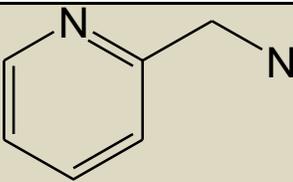
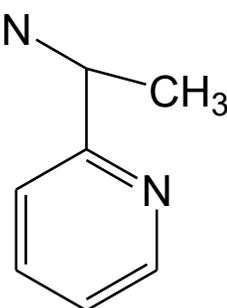


Figura 5.23 Espectro de masas del ligante L_E.

Tabla 5.10 Señales asignadas a la espectrometría de masas del ligante L_E , donde se indican los fragmentos correspondientes a la molécula.

Fragmento	m/z	Fragmento	m/z
	78		133
	92		212
	106	Para la pérdida de una piridina	308
	119		

Para continuar con la caracterización del ligante L_E , se obtuvo un espectro electrónico y presenta diferencias con respecto al espectro electrónico de L_B (figura 5.11). Se observan dos bandas a 203 y 261 nm al igual que para el ligante

L_B , pero en este espectro se puede observar la aparición de una tercera banda, ahora en 229 nm, que se asocia al sexto grupo que corresponde al fragmento del 2-metilpiridina. Las señales pertenecen a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ asociados a los anillos aromáticos de piridina de la molécula.

El uso de todas las técnicas utilizadas para caracterizar el ligante L_E , nos da evidencia suficiente de que se tiene el compuesto deseado, ahora procede la caracterización del producto de la DO con hierro(III).

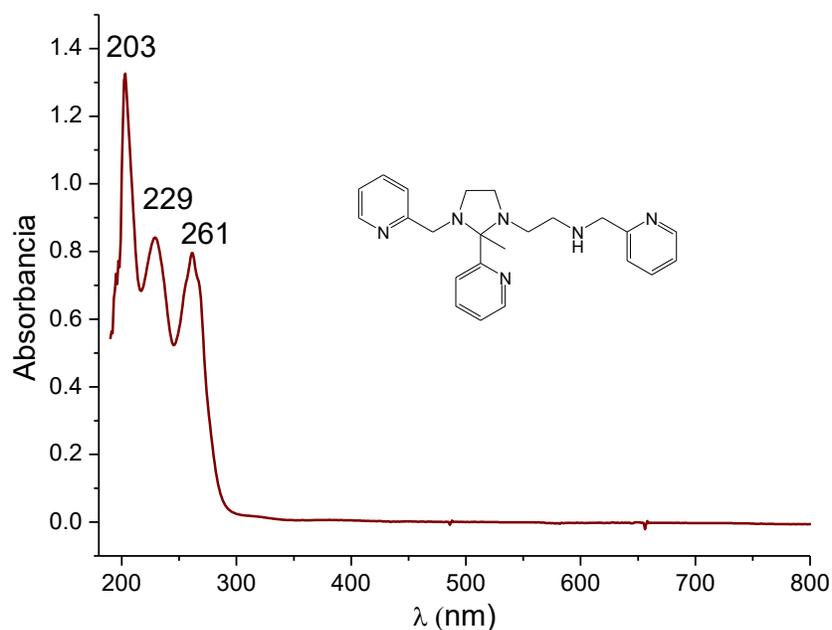


Figura 5.24 Espectro de UV/vis del ligante L_E .

5.6 Caracterización del compuesto 1,9-bis(2'-piridil)-5-[(1-etoxi-1-(2''-piridil)etil)-2,5,8-triazanon-1-eno-hierro(II)]: $[\text{Fe}L_G][\text{B}\Phi_4]_2$

Ahora ya obtenido el ligante L_E , y para observar su reactividad frente al hierro(III) y ver qué le sucede a la sexta posición de los ligantes, se procedió a hacer la reacción de DO. El producto obtenido es un sólido color morado intenso el cual se

caracterizó por espectroscopía IR, RMN y espectroscopía UV/vis, además se lograron obtener cristales los cuales fueron analizados por difracción de rayos X.

El análisis elemental obtenido fue de: C: 78.24, H: 6.54 y N: 6.36% y el calculado para la fórmula $C_{73}H_{72}N_6OB_2Fe$ es de C: 77.81%, H: 6.44%, N: 7.45%. El rendimiento fue de 23.34% en atmósfera de nitrógeno y 32.57% en atmósfera de oxígeno. La reacción es acelerada en atmósfera de oxígeno; esto se explica debido a que el oxígeno cataliza la reacción²⁹. El incremento en el rendimiento es debido a que en atmósfera de nitrógeno se obtienen dos productos pero en atmósfera de oxígeno sólo se forma un producto.

5.6.1 Espectroscopía de IR

Se obtuvo el espectro de IR, se muestra en la figura 5.25, la asignación de las bandas del espectro con los números de onda se encuentran en la tabla 5.11, localizándose los grupos funcionales correspondientes al compuesto de coordinación sintetizado.

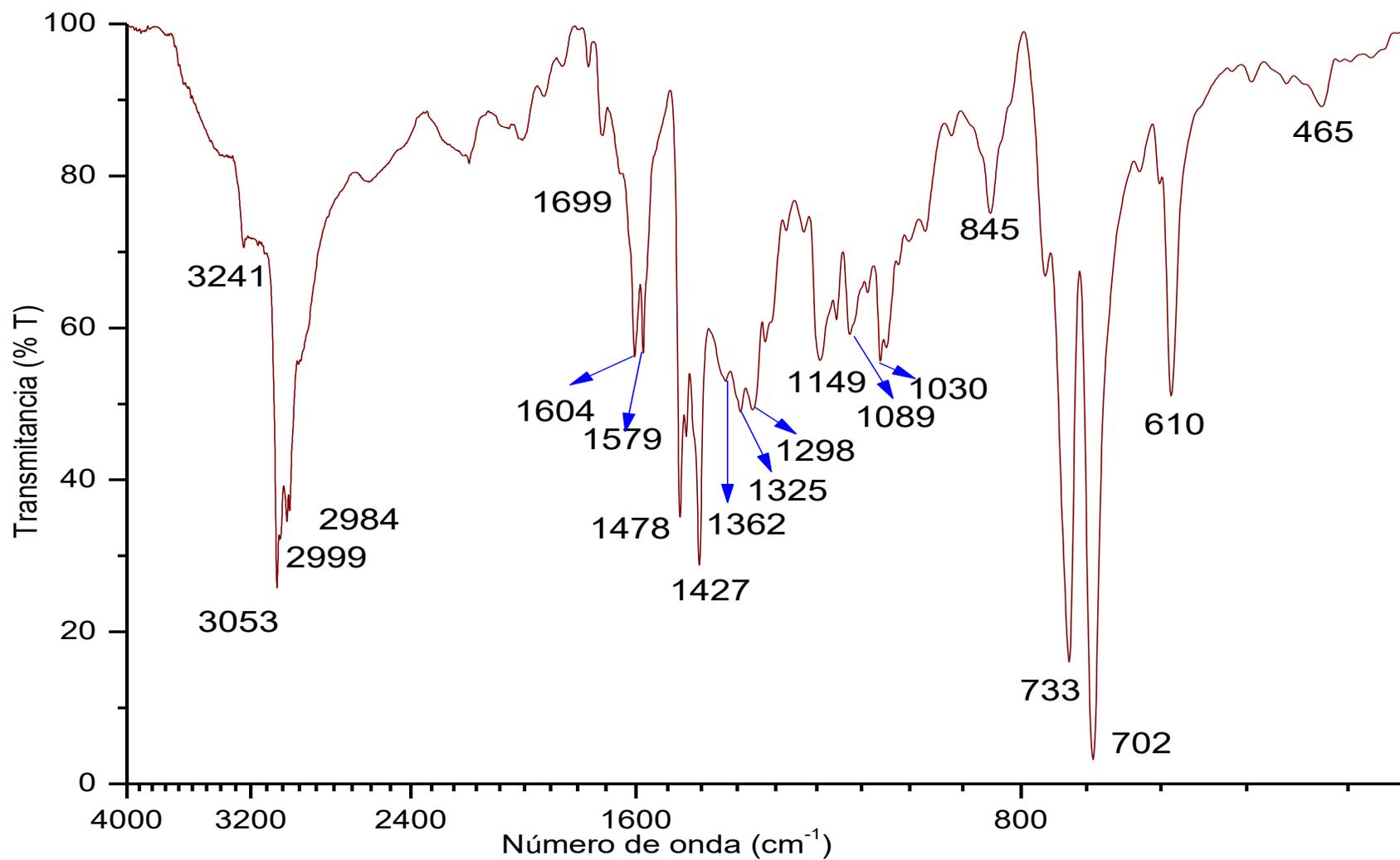


Figura 5.25 Espectro de IR del compuesto [FeL₆][BΦ₄]₂.

Tabla 5.11 Señales asignadas al espectro de IR del compuesto $[\text{FeL}_G][\text{B}\Phi_4]_2$.

Número de onda (cm^{-1})	Asignación
3241	N-H
3053	C-H _{arom}
2999 y 2984	C-H _{alif}
2160, 1964, 1887 y 1827	Sobretonos _{arom}
1604	C=C _{arom}
1478	C-H _{arom}
1089	C-O-C
733, 702 y 610	C-H _{arom}

Se puede observar en el espectro de IR que se encuentran los grupos funcionales esperados, entre los que están las aminas en 3241 cm^{-1} , los grupos aromáticos correspondientes a las piridinas en 3053 cm^{-1} , metilenos en 2999 y 2984 cm^{-1} y el característico grupo éter que se forma por el ataque nucleofílico del disolvente al compuesto de coordinación a 1089 cm^{-1} . Pero algo que es realmente interesante, es que no se encuentra el grupo funcional metilo, el cual debería estar alrededor de 1380 cm^{-1} y corresponde a la 2-metilpiridina del compuesto $[\text{FeL}_G][\text{B}\Phi_4]_2$. El trabajo que realizó Sarmiento-Pavía³¹, usó un ligante a base de metilos en la cadena alifática (figura 2.22), y en los espectros de IR de los compuestos de hierro y cobre con este ligante (Tesis de licenciatura, páginas 43, 56, 66, 71 y 76), se observa una banda en 1380 cm^{-1} en cada espectro y se le atribuye a la vibración del grupo metilo.

A pesar de la falta del grupo metilo en el espectro de IR no se descarta la presencia del mismo, ya que su señal puede que esté enmascarada por otra más grande.

Se llevaron a cabo estudios por medio de espectroscopía UV/vis; en el espectro aparecen dos bandas, en a 384 y 577 nm, correspondientes a la transferencia de carga del compuesto entre el ligante y el metal.

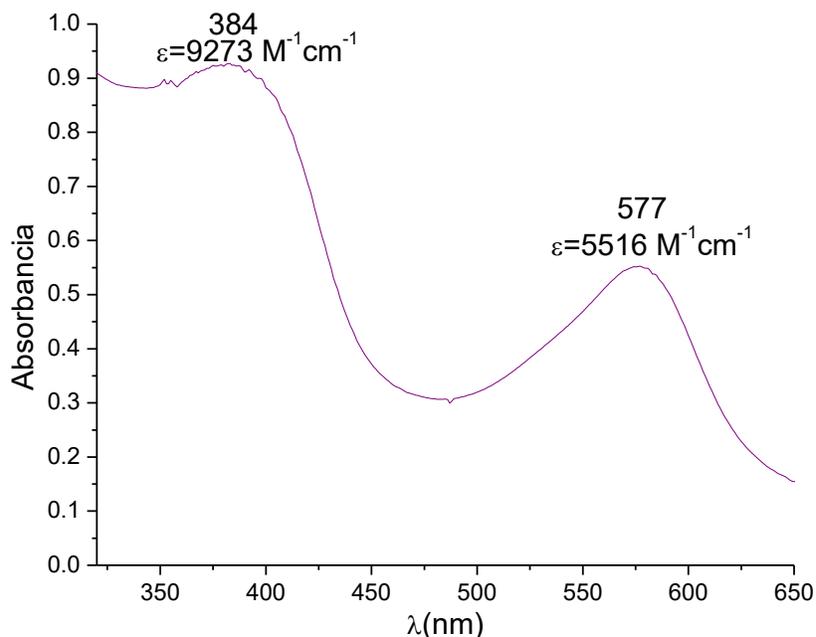


Figura 5.26 Espectro de UV/vis del compuesto $[\text{FeL}_G][\text{B}\Phi_4]_2$ en etanol a 1×10^{-4} mol/L Se observan dos máximos en 384 nm ($\epsilon = 9273 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) y en 577 nm ($\epsilon = 5516 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

5.6.2 Espectroscopía de RMN

Se llevó a cabo un estudio de RMN de ^1H para el compuesto de hierro $[\text{FeL}_G][\text{B}\Phi_4]_2$; se puede observar en la figura 5.27, y un resumen de los protones asignados con su multiplicidad y su integración en la tabla 5.12. En el espectro se asignó cada protón y se descubrió que las señales concuerdan con el informado en la literatura: tetrafenilborato de 1,9-bis(2'piridil)-5-[(etoxi-2''piridil)metil]-2,5,8-triazanon-1-eno-hierro(II), $[\text{FeL}_4][\text{B}\Phi_4]_2$. Se puede observar la similitud del espectro del compuesto $[\text{FeL}_G][\text{B}\Phi_4]_2$, y del espectro reportado por Ugalde-Saldívar en la figura 5.14.

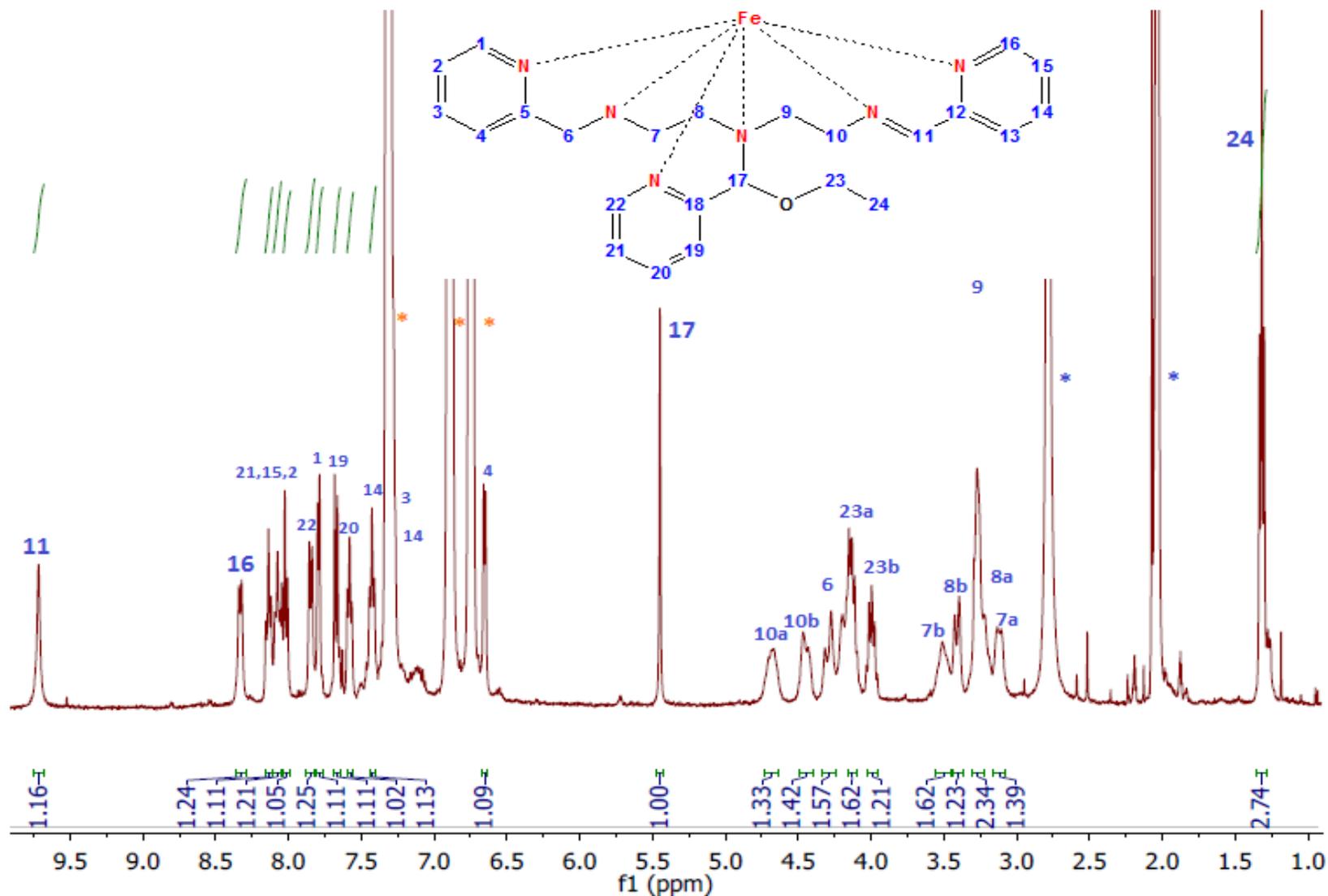


Figura 5.27 Espectro de RMN en 400 MHz del compuesto [FeL₆][BPh₄]₂, en acetona deuterada.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 5.12 Señales asignadas al espectro de RMN del compuesto $[\text{FeL}_G][\text{B}\Phi_4]_2$.

Número de protón	δ (ppm)	Multiplicidad	Integración
11	9.72	Singulete	1.16
16	8.33	Doblete	1.24
21	8.14	Triplete	1.11
15	8.08	Triplete	1.21
2	8.03	Triplete	1.05
22	7.85	Doblete	1.25
1	7.80	Doblete	1.11
19	7.67	Doblete	1.11
20	7.58	Triplete	1.02
14	7.43	Triplete	1.13
13	7.30	Doblete	-
3	7.30	Triplete	-
4	6.66	Doblete	1.09
17	5.45	Singulete	1.00
10a	4.67	Triplete	1.33
10b	4.47	Triplete	1.42
6	4.27	Singulete	1.57
23a	4.15	Triplete	1.62
23b	4.00	Triplete	1.21
7b	3.51	Triplete	1.62
8b	3.40	Doblete	1.23
9	3.27	Triplete	2.34
8a	3.21	Doblete	2.34
7a	3.12	Triplete	1.39
24	1.32	Triplete	2.74

Se obtuvieron cristales para el compuesto $[\text{FeL}_6][\text{B}\Phi_4]_2$. Se utilizó una disolución del compuesto en acetona con una capa de mezcla de hexanos para hacer crecer cristales y que tardaron 2 días. Se observa una fotografía de los cristales en la figura 5.28.

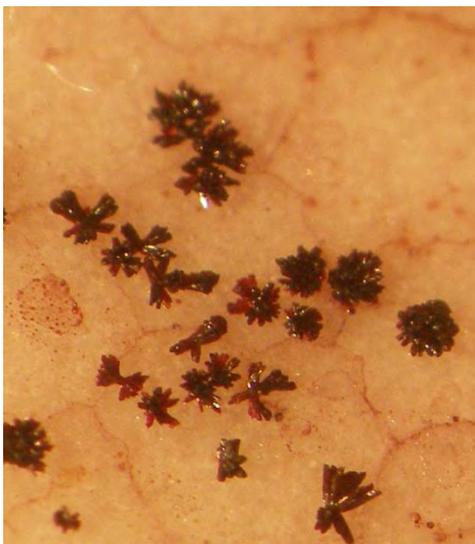


Figura 5.28 Fotografía de los cristales del compuesto $[\text{FeL}_6][\text{B}\Phi_4]_2$.

5.6.3 Difracción de rayos X de monocristal

Los cristales fueron analizados mediante difracción de rayos X; se obtuvo la estructura molecular y coincidió con el compuesto de hierro: tetrafenilborato de 1,9-bis(2'piridil)-5-[(etoxi-2''piridil)metil]-2,5,8-triazanon-1-eno-hierro(II), $[\text{FeL}_4][\text{B}\Phi_4]_2$, ya estudiado por Saucedo-Vázquez²⁸; la estructura se puede observar en la figura 5.29, en donde la sexta posición corresponde a una piridina sola, sin el grupo metilo esperado.

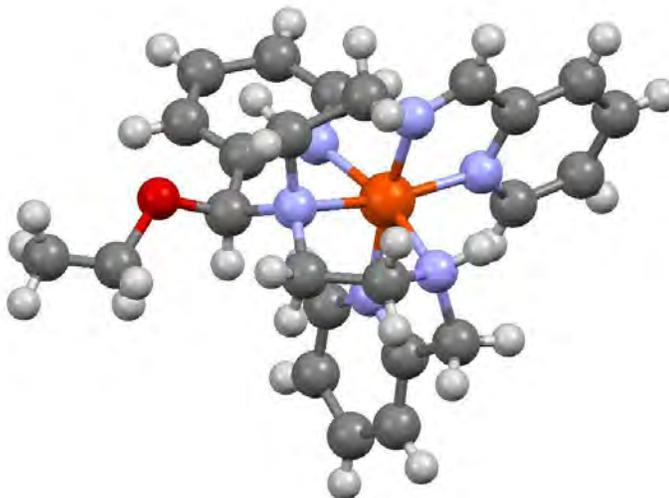


Figura 5.29 Estructura en rayos X del compuesto $[\text{FeL}_G][\text{B}\Phi_4]_2$, que coincide con el compuesto $[\text{FeL}_4][\text{B}\Phi_4]_2$ reportado en la literatura por Saucedo-Vázquez²⁸.

Mediante rayos-X fue posible resolver la estructura tridimensional del compuesto, donde se logró observar la pérdida de la 2- metilpiridina.

Hay que analizar varias cosas, la primera: en los dos casos, tanto el compuesto de hierro $[\text{FeL}_D][\text{B}\Phi_4]_2$ como el $[\text{FeL}_G][\text{B}\Phi_4]_2$ perdieron al sexto grupo donador original que corresponde al pirrol y la 2-metilpiridina respectivamente.

Es posible que ambos compuestos se hayan formado a través de un mecanismo similar, que explique la pérdida del sexto grupo donador. A continuación se propone un mecanismo para la pérdida de la 2-metilpiridina en la reacción de deshidrogenación oxidante del compuesto $[\text{FeL}_G][\text{B}\Phi_4]_2$. (Ver figura 5.30).

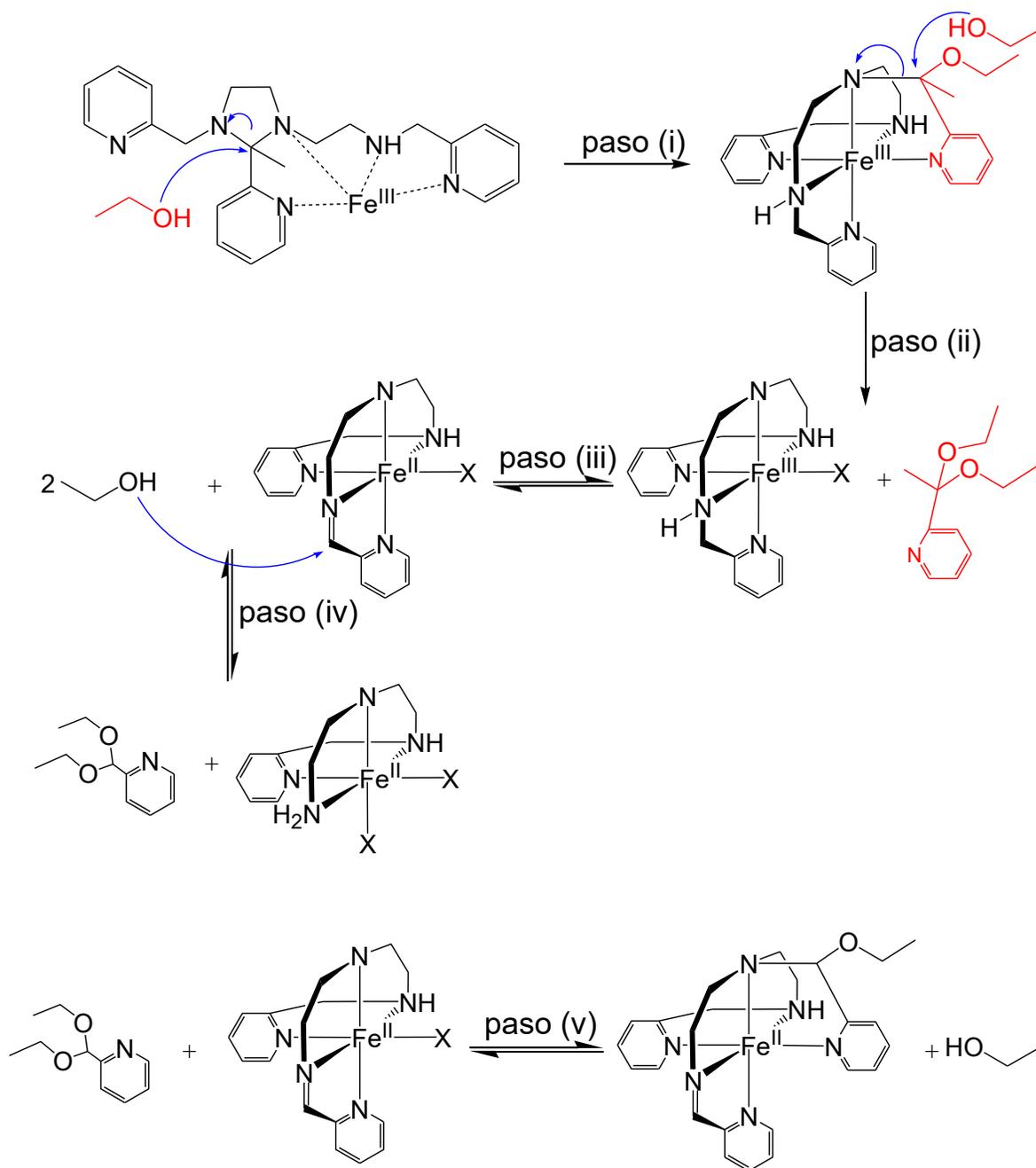


Figura 5.30 Mecanismo propuesto para la reacción de DO a partir del ligante L_E y $Fe(III)$, para explicar la formación del compuesto $[FeL_4]^{2+}$ y la pérdida de la metilpiridina.

Es un mecanismo en común para la pérdida del sexto grupo donador, que tiene como paso (i) el ataque nucleofílico de etanol al carbono electrofílico del anillo de imidazolidina, con el cual se abre el anillo y se coordina el ligante al hierro(III). Hay un segundo ataque nucleofílico por parte del etanol al mismo carbono electrofílico del anillo de imidazolidina, el cual provoca que se rompa el enlace carbono-nitrógeno y se desprenda la sexta posición (metilpiridina) del resto de la molécula en el paso (ii). Posteriormente ocurre la reacción de DO en el paso (iii) siguiendo el mecanismo propuesto por Ugalde-Saldívar²⁷, formando un enlace tipo imina y posteriormente ocurre el doble ataque de etanol al carbono donde se forma y desprende una especie acetal en el paso (iv), el cual, presentará un ataque nucleofílico por parte de otro compuesto de hierro pentadentado con el ligante L_A y formando el compuesto de hierro $[FeL_4][B\Phi_4]_2$, ya informado en la literatura.

6. RESUMEN Y CONCLUSIONES

- Se sintetizó el ligante hexadentado L_B (figura 6.1). En el espectro de RMN, se observaron tres picos a 5.99, 6.20 y 6.75 ppm, que son característicos del grupo pirrol. En el espectro de masas se observó el ion molecular en 361 m/z y concuerda con la masa molar de ligante L_B que es de 362.47 g/mol. La evidencia espectroscópica indica que se obtuvo el ligante L_B .

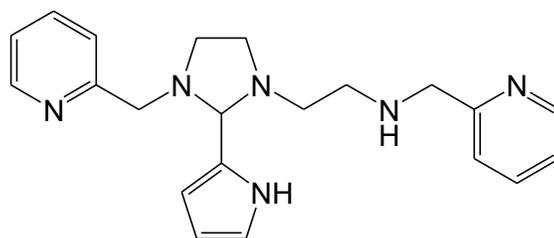


Figura 6.1 Ligante L_B = 1-[3-aza-4-(2'-piridil)butil]-2-(2-pirrol)-3-[(2'' piridil)metil]-imidazolidina.

- En el espectro de IR del ligante L_E , se observó una banda en 1380 cm^{-1} , asociada al grupo metilo de la 2-metilpiridina. En el espectro de masas se observaron tres picos a 382, 386 y 388 m/z asociados al ion molecular, donde la masa molar del ligante es de 388.5 g/mol. La evidencia espectroscópica indica que se obtuvo el ligante L_E .

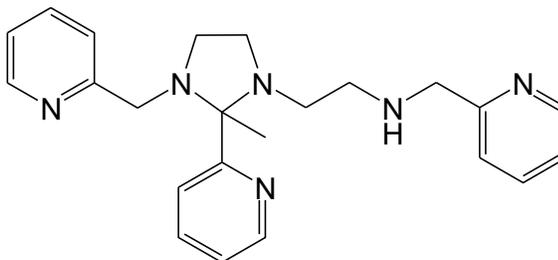


Figura 6.2 Ligante L_E = 1-[3-aza-4-(2'-piridil)butil]-2-metil-2-(2'' piridil)-3-[(2'''-piridil)metil]-imidazolidina.

- Se hizo reaccionar el ligante L_B con hierro(III) que produjo el compuesto $[FeL_D][B\Phi_4]_2$, el rendimiento fue de 16.39% en atmósfera de nitrógeno y 29.44% en atmósfera de oxígeno. La reacción es acelerada en atmósfera de oxígeno.
- Se hizo reaccionar el ligante L_E con hierro(III) para dar el compuesto $[FeL_G][B\Phi_4]_2$, el rendimiento fue de 23.34% en atmósfera de nitrógeno y 32.57% en atmósfera de oxígeno. La reacción es acelerada en atmósfera de oxígeno.
- La variación en cuanto a la velocidad de reacción, es explicada debido a que el oxígeno cataliza la reacción de DO, además que cuando la reacción se lleva a cabo en nitrógeno, aparecen dos productos, uno con el enlace imina en el ligante y otro con enlace sencillo y ambos productos con el catión metálico reducido (figura 2.4). Pero cuando se lleva a cabo la reacción en oxígeno, sólo aparece un producto único con el enlace imina y el catión metálico reducido, explicando el incremento en el rendimiento cuando hay oxígeno en el medio.

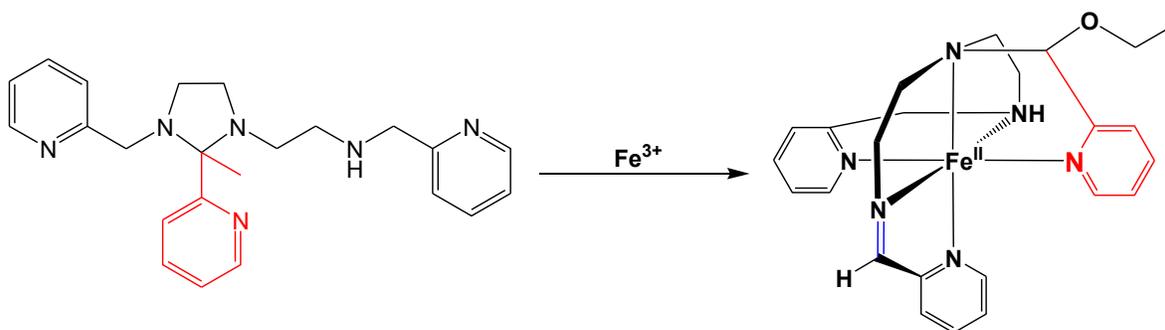


Figura 6.4 Reacción de DO entre el ligante L_E en presencia de hierro (III), da como producto el compuesto ya reportado $[FeL_4]^{2+}$.

- Para la pérdida del sexto grupo donador, se propone que es causada por un doble ataque nucleofílico por parte del disolvente etanol, al carbono electrofílico del anillo de imidazolidina en ambos compuestos, $[FeL_D][B\Phi_4]_2$ (figura 6.5) y $[FeL_G][B\Phi_4]_2$ (figura 6.6). De esta manera en el compuesto sólo queda coordinado al ligante L_A al hierro(III).

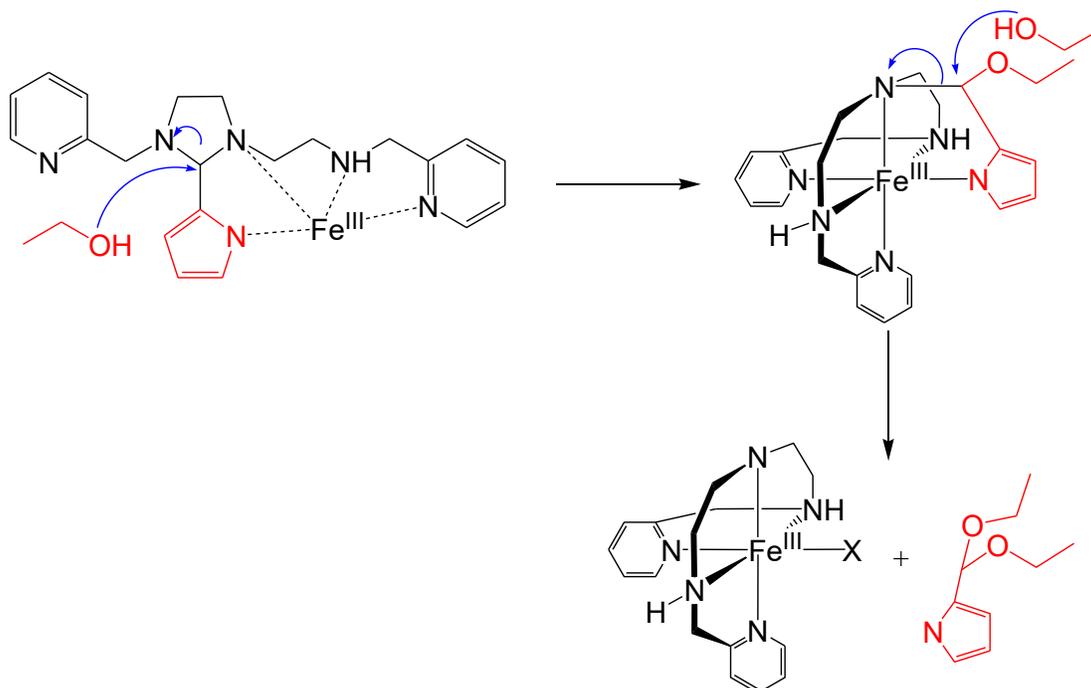


Figura 6.5 Esquema donde se observa la acción del doble ataque nucleofílico por parte del disolvente, explicando la separación del grupo pirrol del compuesto por medio de la formación de la especie acetal.

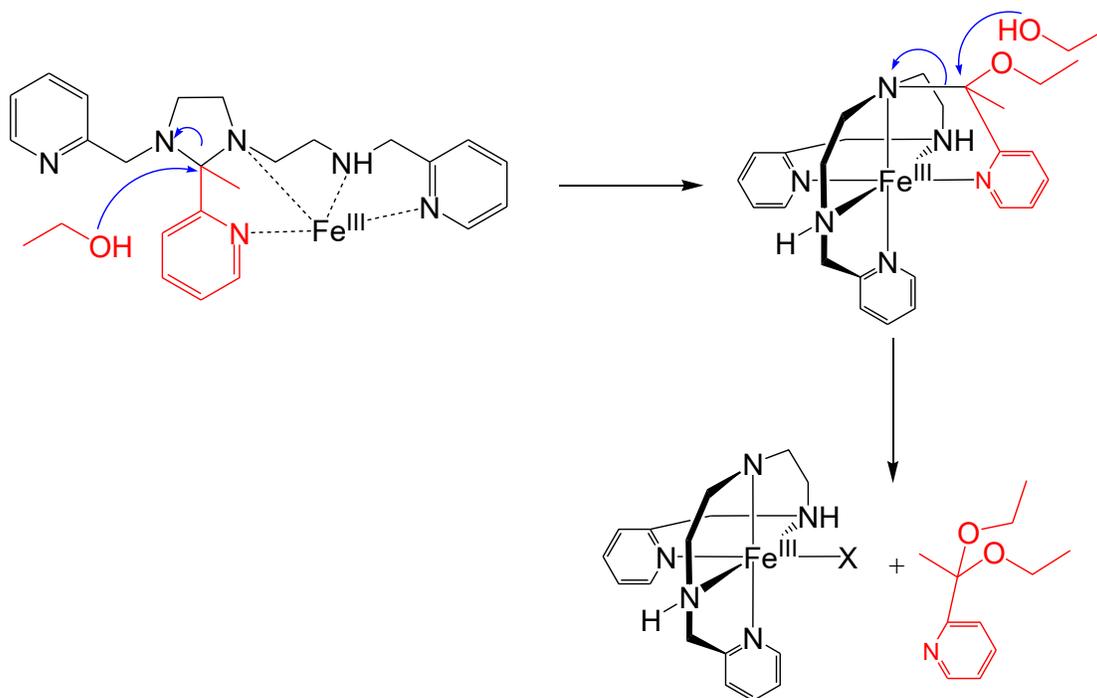


Figura 6.6 Esquema donde se observa el doble ataque nucleofílico del disolvente, causante de la separación de la metilpiridina mediante la especie acetal.

- Teniendo el ligante L_A coordinado al hierro, este ligante presenta una reacción de deshidrogenación oxidante formándose un enlace imina (figura 6.7) y el carbono donde se formó el doble enlace, sufre un doble ataque nucleofílico por el disolvente, desprendiéndose una especie acetal, siguiendo el mecanismo de reacción propuesto por Ugalde-Saldívar²⁷.

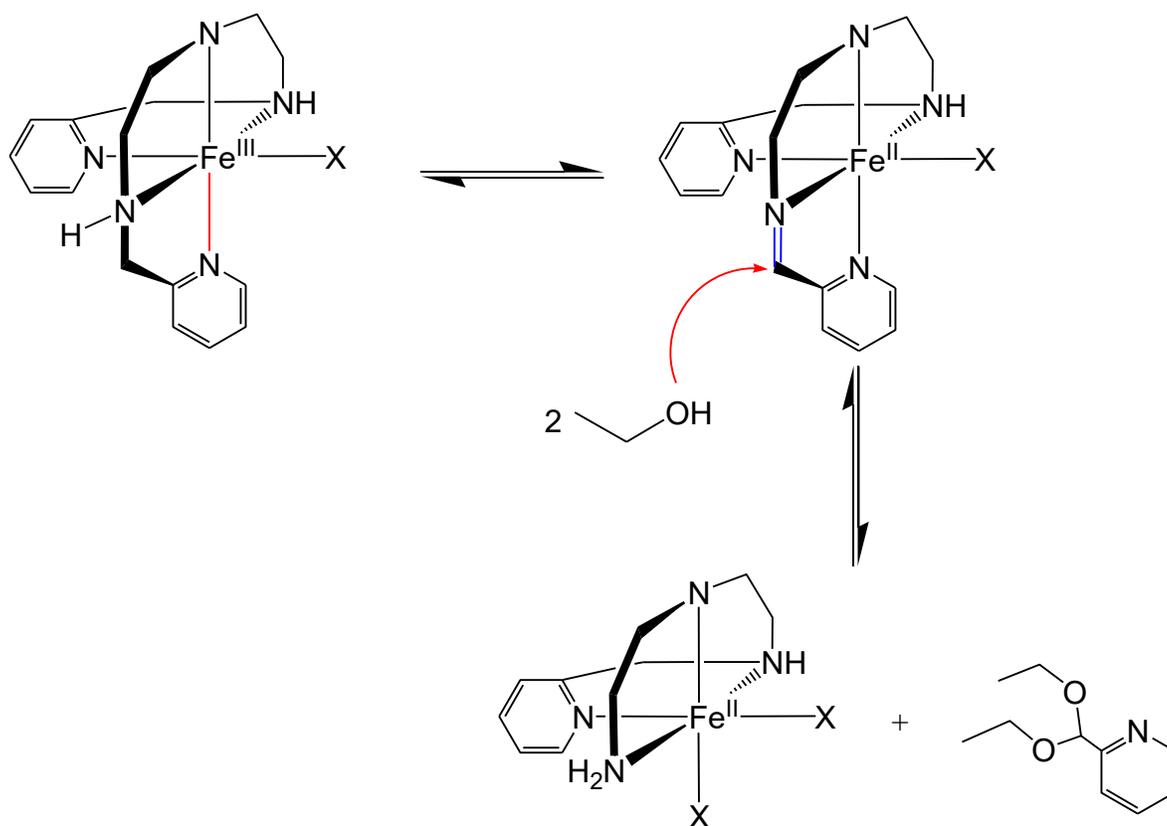


Figura 6.7 Esquema donde se observa la formación del enlace imina y el doble ataque nucleofílico del etanol, con el desprendimiento de la especie acetal.

- Por último la especie acetal que se formó anteriormente, es atacada por una molécula del complejo de hierro con el ligante pentadentado L_A , para dar el compuesto informado en la literatura: tetrafenilborato de 1,9-bis(2'piridil)-5-[(etoxi-2''piridil)metil]-2,5,8-triazanon-1-eno-hierro(II), $[\text{Fe}L_4][\text{B}\Phi_4]_2$, con la piridina sola en el sexto grupo donador (figura 6.8).

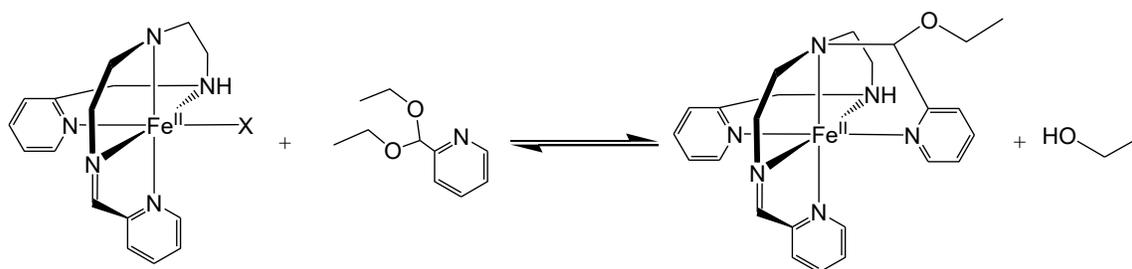


Figura 6.8 Esquema donde se observa la reacción entre la especie acetal y el compuesto de hierro con el ligante pentadentado L_A , para así obtener el compuesto reportado



- Se propone que las dos reacciones de DO siguen un mecanismo similar que explica la pérdida del sexto grupo donador (el pirrol y la metilpiridina). Lo que lleva a pensar que cualquier grupo que se le ponga como sexto grupo donador, se perderá y en su lugar entrará la piridina sola.
- Se llega a la conclusión de que $[\text{Fe}L_4][\text{B}\Phi_4]_2$, presenta una gran estabilidad frente a las propuestas de productos que se dictaron en este trabajo: $[\text{Fe}L_D][\text{B}\Phi_4]_2$ y $[\text{Fe}L_G][\text{B}\Phi_4]_2$. La formación del compuesto $[\text{Fe}L_4][\text{B}\Phi_4]_2$, está claramente favorecido.
- Para hacer el estudio de la relación de Marcus³³ (página 35) de la DO con hierro, se propone que los ligantes que se utilicen para dicho estudio, varíen estructuralmente en la cadena alifática (marcados con rojo en la figura 6.9) y en el sexto grupo donador esté la piridina sola.

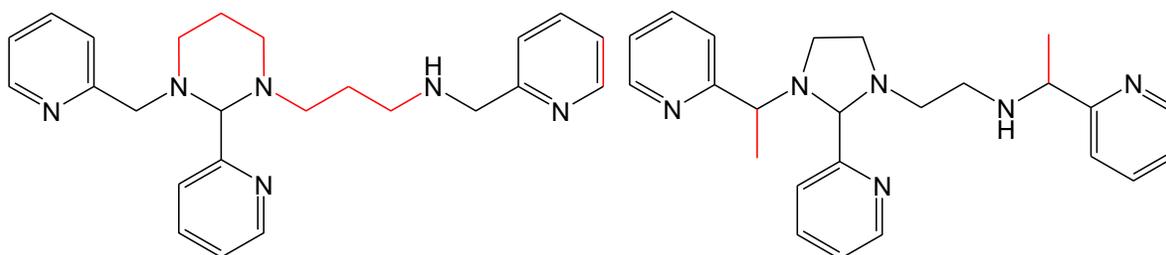


Figura 6.9 Ligante 1-[4-aza-5-(2-piridil)pentil]-2-(2-piridil)-3-[(2-piridil)metil]-hexahidropirimidina³⁰ y ligante 1-[3-aza-4-(2'-piridil)pentil]-2-metil-2-(2''-piridil)-3-[1-(2'''-piridil)metil]-imidazolidina³¹, la variación está marcada con rojo.

ANEXO A. ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 2

Figura 2.1 Propiedades electrónicas de la piridina	14
Figura 2.2 Propiedades electrónicas del pirrol	15
Figura 2.3 Reacción de coordinación de zinc y una base de Schiff con pirrol, utilizada para cuantificar zinc	16
Figura 2.4 Reacción general de la reacción de deshidrogenación oxidante, en aminas y alcoholes, observándose la dismutación, apareciendo los dos productos característicos	17
Figura 2.5 Reacción de DO de níquel con un ligante cíclico, donador de nitrógeno.....	18
Figura 2.6 Reacción de DO con cobre(II) y con el ligante BODIPY con propiedades luminiscentes, para la cuantificación de cobre	19
Figura 2.7 Reacción de DO con cobre, útil para la cuantificación de cobre en las células	20
Figura 2.8 Trabajo de Taketoshi, para la producción de nitrilos a partir de aminas primarias	20
Figura 2.9 Mecanismo de la reacción de DO propuesto por Amendola, ilustrando un ejemplo de transferencia monoelectrónica, con radicales libres como intermediarios. Observándose las desprotonaciones y las transferencias electrónicas (eT).	22
Figura 2.10 Ciclo catalítico con rutenio para la transformación de alcoholes a aldehídos propuesto por Taketoshi	23
Figura 2.11 Reacción de DO en compuestos de hierro, observándose la formación del enlace imina y la aparición de un carbonilo	24

Figura 2.12 Reacción de DO en hierro, donde aislaron el ligante con el enlace tipo imina	25
Figura 2.13 Reacción de DO en hierro donde dependiendo de la naturaleza de la coordinación, facilita la reacción, formándose el compuesto mer pero el far no se favorece	26
Figura 2.14 Ligante Picdien (L_A), ligante base del trabajo de Sosa-Torres y de este proyecto	26
Figura 2.15 Mecanismo propuesto por Ugalde-Salvídard, explicando el aumento de denticidad del picdien	28
Figura 2.16 Reacción de complejación entre el hierro(III) y el ligante hexadentado.....	29
Figura 2.17 Mecanismo propuesto por Saucedo-Vázquez, en atmósfera de nitrógeno	30
Figura 2.18 Estudios de efecto isotópico donde explica el paso lento de la reacción en nitrógeno	31
Figura 2.19 Monitoreo de la concentración de oxígeno en la reacción en ausencia y en presencia de catalasa	32
Figura 2.20 Mecanismo propuesto por Saucedo-Vázquez en atmósfera de oxígeno, indicando el paso lento de la reacción y la participación del oxígeno	33
Figura 2.21 Reacción de DO, observándose los anillos de seis elementos	34
Figura 2.22 Reacción de DO llevada a cabo por Sarmiento, observándose los metilos causantes del incremento en la velocidad de reacción	34

CAPÍTULO 4

Figura 4.1 Esquema que resume las reacciones a estudiar en este trabajo	41
--	----

Figura 4.2 Esquema de reacciones para la síntesis del ligante $L_A \cdot 3HCl$	42
Figura 4.3 Esquema de reacción de DO del ligante L_C a L_D	45
Figura 4.4 Esquema de reacción de DO del ligante L_F a L_G	47
CAPÍTULO 5	
Figura 5.1 Ligante L_A precursor del ligante L_B y L_E	48
Figura 5.2 Espectro de IR del ligante $L_A \cdot 3HCl$	49
Figura 5.3 Espectro de RMN en 300 MHz del ligante L_A en metanol deuterado.....	51
Figura 5.4 Ligante $L_B = 1$ -[3-aza-4-(2'-piridil)butil]-2-(2-pirrol)-3-[(2''piridil)metil]-imidazolidina	52
Figura 5.5 Espectro de IR del ligante L_B	53
Figura 5.6 Espectro de RMN a 400 MHz del ligante L_B en metanol deuterado.....	55
Figura 5.7 Espectro de RMN en dos dimensiones COSY del ligante L_B en metanol deuterado como disolvente, observándose las correlaciones correspondientes ..	57
Figura 5.8 Espectro de RMN del ligante L_2 trabajado por Ugalde-Saldívar.....	58
Figura 5.9 Espectro de masas del ligante L_B	60
Figura 5.10 Espectro de UV/vis del ligante L_2 trabajado por Saucedo-Vázquez; sólo se observan dos bandas de absorción a 205 y 260 nm	62
Figura 5.11 Espectro de UV/vis del ligante L_B , observándose tres bandas de absorción a 205, 261 y 288 nm, esta última asociada al grupo pirrol	63

Figura 5.12 Espectro de IR del compuesto $[\text{FeL}_D][\text{B}\Phi_4]_2$	65
Figura 5.13 Espectro de RMN en 400 MHz del compuesto $[\text{FeL}_D][\text{B}\Phi_4]_2$, en acetona deuterada	68
Figura 5.14 Espectro de RMN reportado por Ugalde-Saldívar del compuesto $[\text{FeL}_4][\text{B}\Phi_4]_2$	70
Figura 5.15 Espectro de UV/vis del compuesto $[\text{FeL}_D][\text{B}\Phi_4]_2$ en etanol, a una concentración 1×10^{-4} mol/L. Se observan máximos a 394 nm ($\epsilon=5532 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) y 577 nm ($\epsilon=4117 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).....	72
Figura 5.16 Fotografía de los cristales del compuesto $[\text{FeL}_D][\text{B}\Phi_4]_2$	71
Figura 5.17 Estructura en rayos X del compuesto $[\text{FeL}_D][\text{B}\Phi_4]_2$, que coincide con la estructura $[\text{FeL}_4][\text{B}\Phi_4]_2$ informado por Saucedo-Vázquez	73
Figura 5.18 Mecanismo propuesto para la reacción de DO a partir del ligante L_B y Fe(III), para explicar la formación del compuesto $[\text{FeL}_4]^{2+}$ y la pérdida del pirrol..	74
Figura 5.19 Ligante $L_E = 1$ -[3-aza-4-(2'-piridil)butil]-2-metil-2-(2''piridil)-3-[(2'''-piridil)metil]-imidazolidina	76
Figura 5.20 Espectro de IR del ligante L_E	77
Figura 5.21 Espectro de RMN 400 MHz del ligante L_E en acetona deuterada como disolvente	79
Figura 5.22 Espectro de RMN 400 MHz en dos dimensiones COSY del ligante L_E en metanol deuterado, observándose las correlaciones correspondientes	81
Figura 5.23 Espectro de masas del ligante L_E	83
Figura 5.24 Espectro de UV/vis del ligante L_E	85
Figura 5.25 Espectro de IR del compuesto $[\text{FeL}_G][\text{B}\Phi_4]_2$	87

Figura 5.26 Espectro de UV/vis del compuesto $[\text{FeL}_G][\text{B}\Phi_4]_2$ en etanol a 1×10^{-4} mol/L Se observan dos máximos en 384 nm ($\epsilon = 9273 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) y en 577 nm ($\epsilon = 5516 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).....	89
Figura 5.27 Espectro de RMN a 400 MHz del compuesto $[\text{FeL}_G][\text{B}\Phi_4]_2$, en acetona deuterada	90
Figura 5.28 Fotografía de los cristales del compuesto $[\text{FeL}_G][\text{B}\Phi_4]_2$	92
Figura 5.29 Estructura en rayos X del compuesto $[\text{FeL}_G][\text{B}\Phi_4]_2$, que coincide con el compuesto $[\text{FeL}_4][\text{B}\Phi_4]_2$ reportado en la literatura por Saucedo-Vázquez	93
Figura 5.30 Mecanismo propuesto para la reacción de DO a partir del ligante L_E y Fe(III), para explicar la formación del compuesto $[\text{FeL}_4]^{2+}$ y la pérdida de la metilpiridina	94

CAPÍTULO 6 RESUMEN Y CONCLUSIONES

Figura 6.1 Ligante $\text{L}_B = \text{Ligante } \text{L}_B = 1\text{-[3-aza-4-(2'-piridil)butil]-2-(2-pirrol)-3-[(2''-piridil)metil]-imidazolidina}$	96
Figura 6.2 Ligante $\text{L}_E = 1\text{-[3-aza-4-(2'-piridil)butil]-2-metil-2-(2''-piridil)-3-[(2'''-piridil)metil]-imidazolidina}$	96
Figura 6.3 Reacción de DO entre el ligante L_B y el hierro(III), da como producto el compuesto ya reportado $[\text{FeL}_4]^{2+}$	98
Figura 6.4 Reacción de DO entre el ligante L_E en presencia de hierro(III), da como producto el compuesto ya informado $[\text{FeL}_4]^{2+}$	99
Figura 6.5 Esquema donde se observa la acción del doble ataque nucleofílico por parte del disolvente, explicando la separación del grupo pirrol del compuesto por medio de la formación de la especie acetal	99

Figura 6.6 Esquema donde se observa el doble ataque nucleofílico del disolvente, causante de la separación de la metilpiridina mediante la especie acetal 100

Figura 6.7 Esquema donde se observa la formación del enlace imina y el doble ataque nucleofílico del etanol, con el desprendimiento de la especie acetal 101

Figura 6.8 Esquema donde se observa la reacción entre la especie acetal y el compuesto de hierro con el ligante pentadentado L_A para así obtener el compuesto reportado $[FeL_4][B\Phi_4]_2$ 102

Figura 6.9 Ligante 1-[4-aza-5-(2-piridil)pentil]-2-(2-piridil)-3-[(2-piridil)metil]-hexahidropirimidina y ligante 1-[3-aza-4-(2'-piridil)pentil]-2-metil-2-(2''-piridil)-3-[1-(2'''-piridil)metil]-imidazolidina, la variación está marcada con rojo..... 103

ANEXO B. ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO 5

Tabla 5.1 Señales asignadas al espectro de IR del ligante $L_A \bullet 3HCl$	50
Tabla 5.2 Señales asignadas al espectro de RMN del ligante L_A en metanol deuterado	52
Tabla 5.3 Señales asignadas al espectro de IR del ligante L_B	54
Tabla 5.4 Señales asignadas al espectro de RMN del ligante L_B	56
Tabla 5.5 Señales asignadas al espectro de masas del ligante L_B donde se observa el ion molecular y las pérdidas correspondientes	61
Tabla 5.6 Señales asignadas al espectro de IR del compuesto $[FeL_D][B\Phi_4]_2$	66
Tabla 5.7 Señales asignadas al espectro de RMN del compuesto $[FeL_D][B\Phi_4]_2$	69
Tabla 5.8 Señales asignadas al espectro de IR del ligante L_E	78
Tabla 5.9 Señales asignadas al espectro de RMN del ligante L_E	80
Tabla 5.10 Señales asignadas a la espectrometría de masas del ligante L_E donde se indica los fragmentos correspondientes a la molécula	84
Tabla 5.11 Señales asignadas al espectro de IR del compuesto $[FeL_G][B\Phi_4]_2$	88
Tabla 5.11 Señales asignadas al espectro de RMN del compuesto $[FeL_G][B\Phi_4]_2$	91