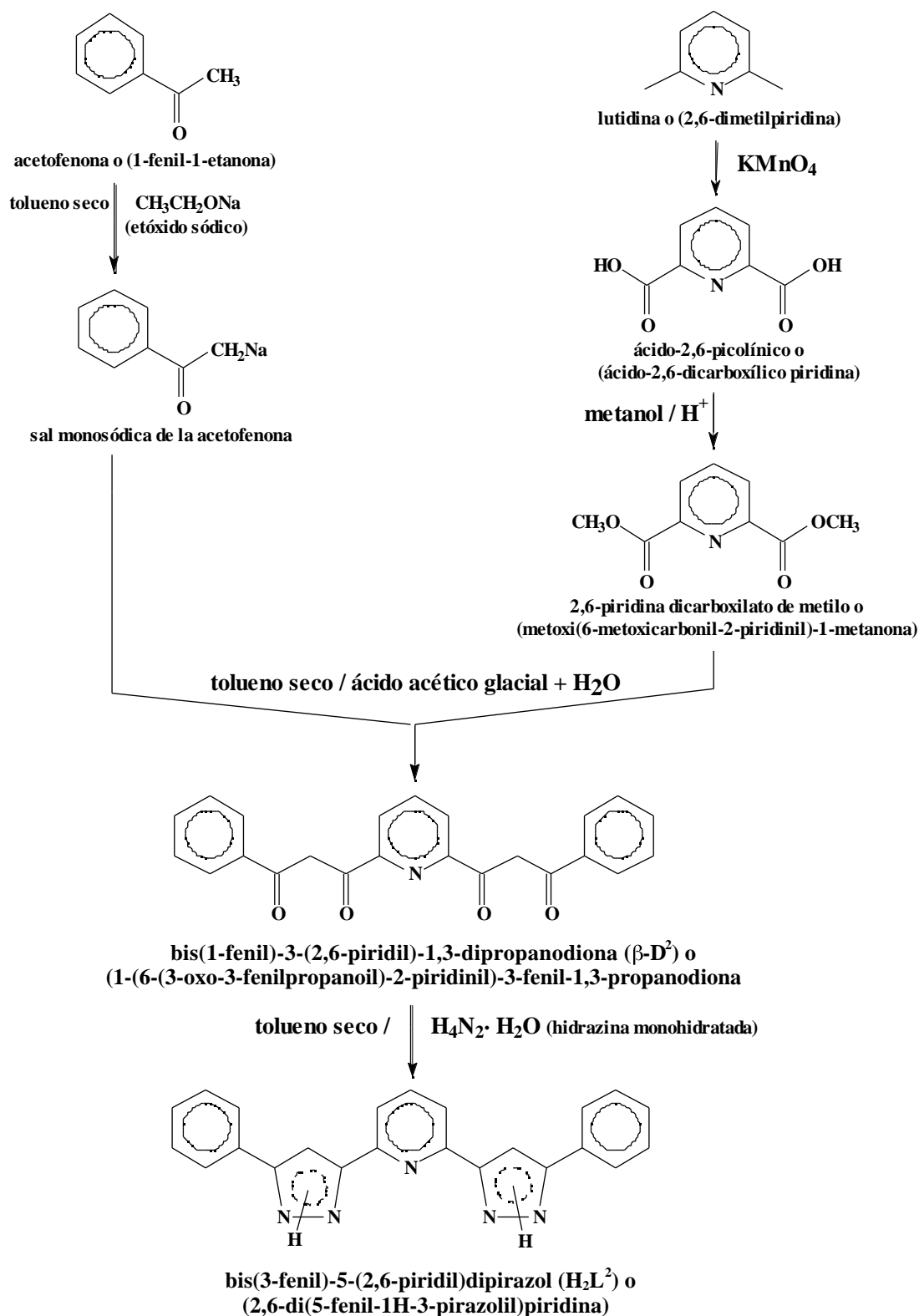


II. 3

**Síntesis y Caracterización de H_2L^2 :
bis(3-fenil)-5-(2,6-piridil)dipirazol.
o 2,6-bis(5-fenil-1H-3-pirazolil) piridina (IUPAC)**



Esquema de síntesis del ligando H_2L^2 .

II. 3. Síntesis y Caracterización de bis(3-fenil)-5-(2,6-piridil)dipirazol : (H₂L²)

1. Ácido-2,6-picolínico ^[19]

El ácido-2,6-dicarboxílico piridina, se ha sintetizado mediante la reacción de oxidación de la lutidina con el KMnO₄ (los detalles están en la pag. 42).

2. 2,6-piridina dicarboxilato de metilo

a). Síntesis:

En un matraz al que hay conectado un embudo de adición, se introducen 11,40 g (0,07 moles) del ácido-2,6-picolínico y 25 ml de *metanol absoluto*.

Mediante el embudo de adición, se agregan un total de 12,5 ml (0,22 moles) de H₂SO₄ concentrado, con agitación continua y durante un periodo de un hora.

La disolución se mantiene un hora más (hasta obtener una solución transparente), y se vierte sobre una mezcla de 10 g de hielo y 90 g de agua.

Inmediatamente precipita un producto de color blanco intenso, el cual se filtra y se seca al vacío.

Rendimiento: 71 %.

b). Análisis elemental:

Los valores encontrados, junto con los teóricos calculados para C₉H₉NO₄ · 1/3H₂O, se presentan en la siguiente tabla:

C ₉ H ₉ NO ₄ · 1/3H ₂ O	carbono	nitrógeno	hidrógeno
% calculado	53,73	6,92	4,84
% experimental	53,8	6,9	4,6

Tabla 17. Análisis elemental de 2,6-piridina dicarboxilato de metilo

c). Espectroscopía IR:

Se ha registrado el espectro IR en pastilla KBr entre 4000 y 400 cm⁻¹. Las bandas más características (cm⁻¹) son ^[8, 14, 25]:

asignación	intervalo (cm ⁻¹)
(C-H) _{ar}	3063
(C-H) _{al}	2969
(C=O) _{as}	1745
((C=C), (C=N))	1572
(C-O) _{as}	1249
(C-H) _{ar, oop}	758

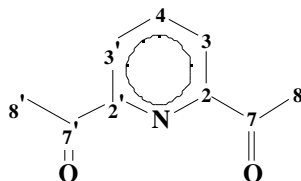
Tabla 18. Bandas del espectro infrarrojo de 2,6-piridina dicarboxilato de metilo

d). **Espectroscopía de resonancia magnética nuclear:**

Tanto el espectro de ¹H-RMN como de ¹³C-RMN fueron registrados en CDCl₃.

Los desplazamientos de las señales del espectro de ¹H-RMN según la numeración del esquema 9 son [8,26]:

Esquema 9.



δ(ppm)	multiplicidad	asignación
4,03	singulete	H8, H8'
8,05	triplete	H4
8,31	doblete	H3, H3'

Tabla 19. Bandas del espectro ¹H-RMN de 2,6-piridina dicarboxilato de metilo

Y los desplazamientos de las señales del espectro ¹³C-RMN son [8,26]:

δ(ppm)	número de señales	asignación
53,2	una señal	C8, C8'
128,1	una señal	C3, C3'
138,5	una señal	C4
148,2	una señal	C2, C2'
165,1	una señal	C7, C7'

Tabla 20. Picos del espectro ¹³C-RMN de 2,6-piridina dicarboxilato de metilo

e). Espectrometría de masas:

El espectro de masas del **2,6-piridina dicarboxilato de metilo**, presenta el pico correspondiente al ion molecular a $m/e = 195 [M]^+$, con una abundancia del 1 % respecto al pico base que se encuentra a $m/e = 137$ (100 %). De acuerdo con los datos del espectro se observan diferentes fragmentaciones [12, 27], la más importante es la transposición de McLafferty.

Un breve esquema de estos procesos es:

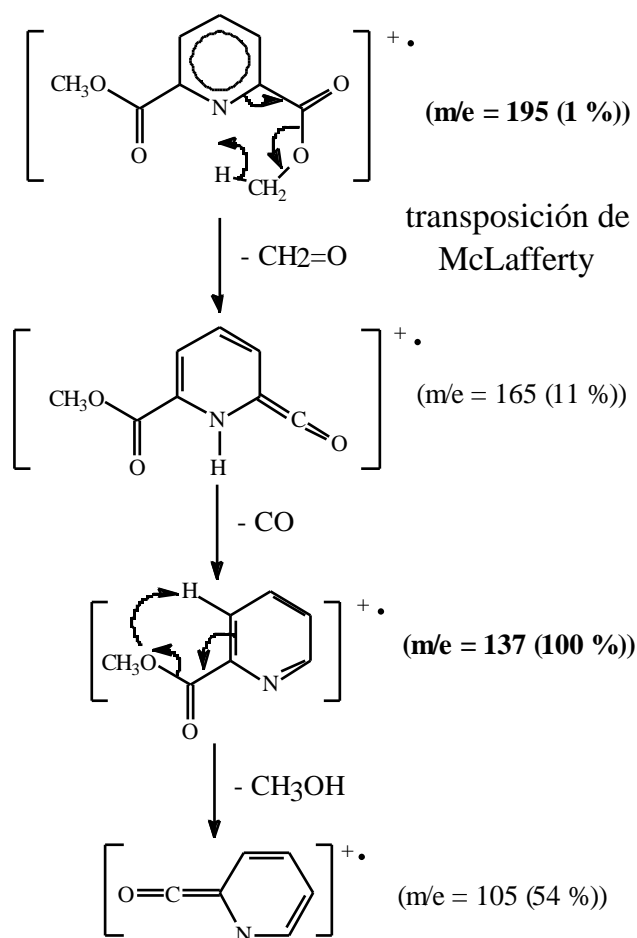


Fig. 23. Proceso de fragmentación de 2,6-piridina dicarboxilato de metilo

3. bis(1-fenil)-3-(2,6-piridil)-1,3-dipropandiona: (di β -dicetona = (β -D²))

a). Síntesis:

Se pesan 1,40 g (0,06 moles) de **sodio** y se le añade exceso de **etanol** (40 ml) en un Schlenk, bajo atmósfera de nitrógeno. Cuando el sodio se ha disuelto, se elimina el exceso de etanol, quedando un precipitado blanco de **etóxido sódico**.

Seguidamente se adiciona **tolueno seco** (25-30 ml) y 4,05 g (0,02 moles) de **2,6-piridina dicarboxilato de metilo**; a continuación se añaden lentamente 9,66 g (0,08 moles) de **acetofenona**.

La mezcla se agita con calefacción suave durante dos horas, apareciendo un **precipitado de color amarillo**, continuándose la agitación toda la noche a temperatura ambiente.

Una vez el producto filtrado y seco, se vierte lentamente y con agitación continua, sobre una mezcla compuesta de 30 ml de **ácido acético glacial**, 30 ml de agua y 100 g de hielo.

El precipitado obtenido se filtra y se seca al vacío.

Rendimiento: 83 %.

El punto de fusión del producto se encuentra entre 150 - 152 °C.

La solubilidad de este compuesto es muy baja en todos los disolventes.

b). Análisis elemental:

Los porcentajes teóricos han estado calculados de acuerdo con la fórmula empírica siguiente:

C₂₃H₁₇NO₄ · H₂O	carbono	nitrógeno	hidrógeno
% calculado	71,00	3,60	4,90
% experimental	71,3	3,8	4,1

Tabla 21. Análisis elemental de (β-D²)

c). Espectroscopía IR:

El espectro IR de la bis(1-fenil)-3-(2,6-piridil)-1,3-dipropanodiona se ha registrado en pastilla de KBr entre 4000-400 cm⁻¹.

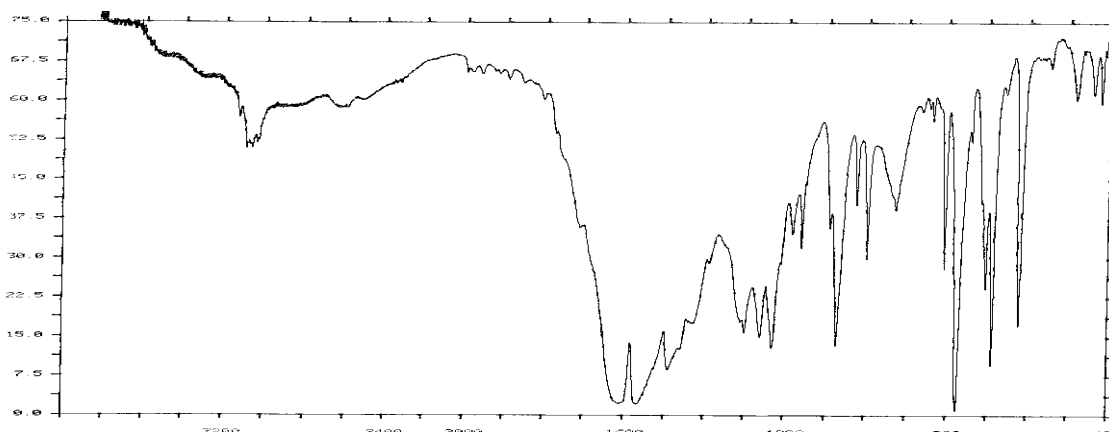


Fig. 24. Espectro IR de la (β-D²)

Las bandas más significativas de este compuesto y el número de onda al que aparecen cada una de ellas es ^[1, 2, 8]:

asignación	intervalo (cm ⁻¹)
(C-H) _{ar}	3088 - 3039
(C=O) _{as}	1599
(C=C), (C=N)	1566
(C=C), (C=N)	1490
(C=O) _s	1300
(C-H) _{ar, ip}	1072
(C-H) _{ar, oop}	774, 685

Tabla 22. Bandas del espectro infrarrojo de la (β -D²)

d). Espectroscopía de resonancia magnética nuclear:

Los espectros de ¹H-RMN y ¹³C-RMN han sido registrados en DMSO-d⁶ como disolvente.

Tanto en el espectro de ¹H-RMN como de ¹³C-RMN ha sido difícil asignar las señales observadas a cada uno de los protones o carbonos del compuesto, esto es debido a la gran similitud de los grupos constituyentes del mismo.

En el espectro ¹H-RMN entre 7,24 - 8,36 ppm aparecen *dos multipletes* de señales debidos a los protones aromáticos ^[1, 2, 8, 9].

A 5,01 ppm, aparece un *singulete* debido a los protones unidos a C₈ y C₁₆ (**Ha, Ha'**, **Hb, Hb'**, *esquema 10*), los cuales presentan una posible forma de *enolización cíclica*, que conduce al *fenómeno tautomérico* correspondiente ^[3 - 8], como consecuencia de este fenómeno, a 7,22 y 7,82 ppm se observan dos señales correspondientes a dos de estos protones, que están posiblemente involucrados en la formación de *puentes de hidrógeno*.

La no observación de la simetría en este compuesto, se puede explicar ya que en solución éste presenta rotaciones de los grupos fenilos y carbonilos dando otras conformaciones que impiden localizar la forma simétrica mas estable tal como se indica en la (*Fig. 25*):

Esquema 10.

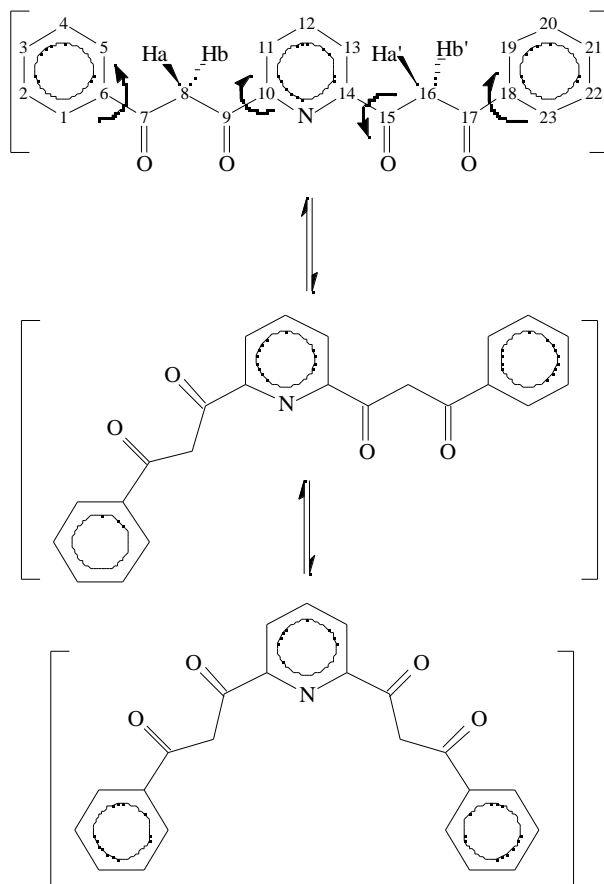


Fig. 25. Equilibrio tautomérico en (β -D²)

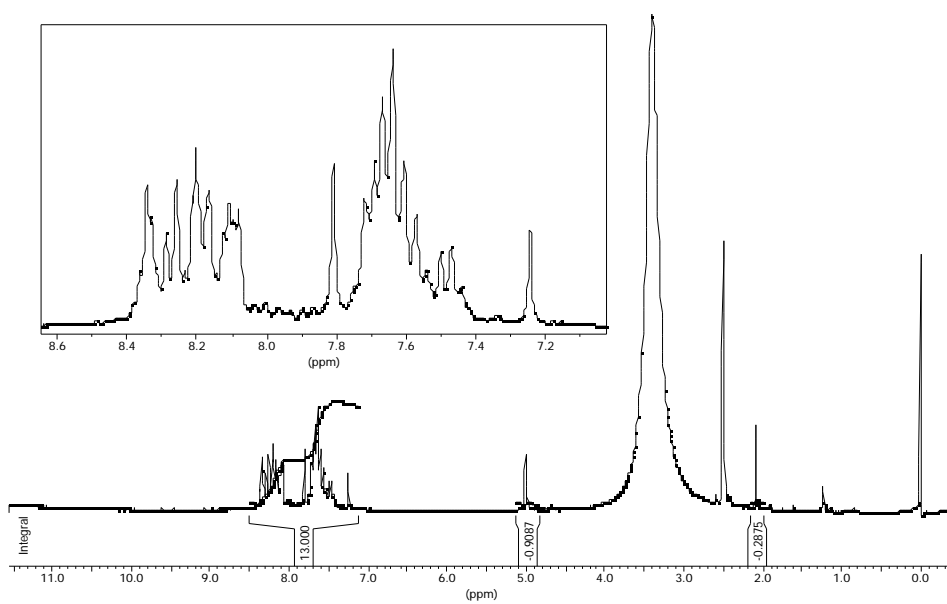


Fig. 26. Espectro ¹H-RMN de la (β -D²)

δ (ppm)	multiplicidad	asignación
5,01	singulete	Ha, Ha', Hb, Hb'
7,22	singulete	Ha, o Hb
7,40 - 7,78	multiplete	H: piridina, fenilos
7,82	singulete	Ha, o Hb
8,00 - 8,40	multiplete	H: piridina, fenilos

Tabla 23. Asignación de bandas del espectro $^1\text{H-RMN}$ de la ($\beta\text{-D}^2$)

En el espectro de $^{13}\text{C-RMN}$, los picos observados junto con una posible asignación, son los que se muestran en la tabla 24 [3, 8, 10], siguiendo la numeración del (esquema 10):

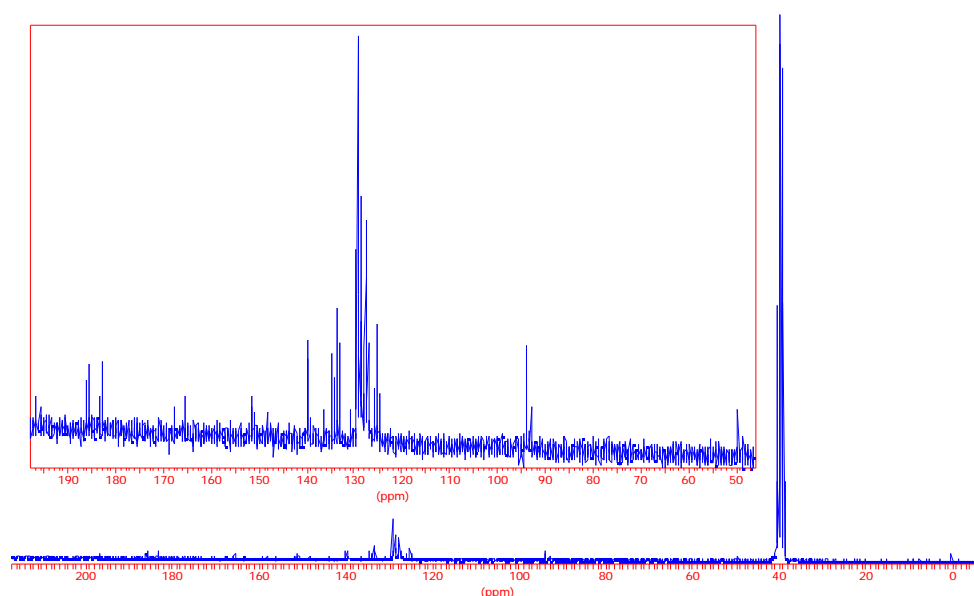


Fig. 27. Espectro $^{13}\text{C-RMN}$ de la ($\beta\text{-D}^2$)

δ (ppm)	número de señales	asignación
50,0	una señal	C ₈ , C ₁₆
93,0 - 94,1	2 señales	C ₁₁ , C ₁₃
120,0-138,0	mutiplete de señales	carbonos de los fenilos
140,0	2 señales	C ₃ , C ₂₁
145,0 - 160,0	3 señales	C ₆ , C ₁₂ , C ₁₈
165,0 - 170,0	2 señales	C ₁₀ , C ₁₄
182,0 - 190,0	4 señales	C ₇ , C ₉ , C ₁₅ , C ₁₇

Tabla 24. Asignación de picos del espectro $^{13}\text{C-RMN}$ de la ($\beta\text{-D}^2$)

e). Espectrometría de masas:

En el espectro de masas, se observa el pico molecular a $m/e = 371 [M]^+$ con una abundancia del 27 % respecto al pico base situado a $m/e = 105$ (100 %).

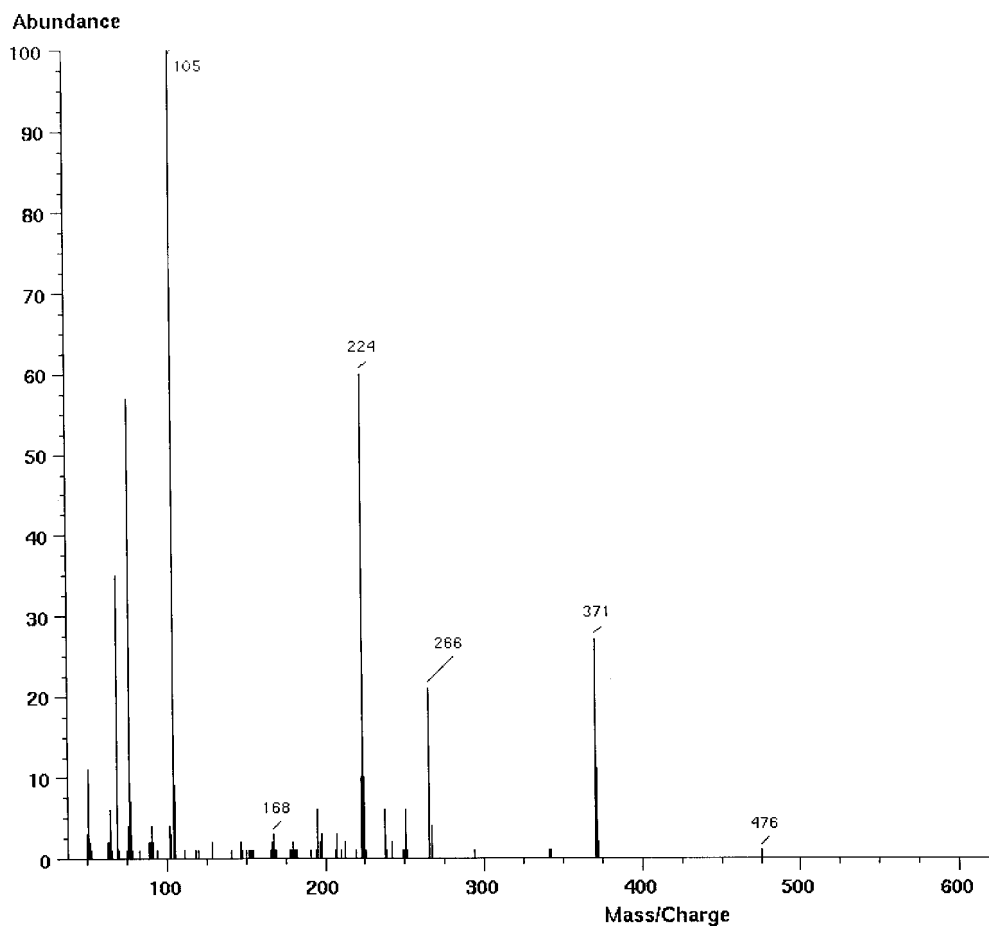


Fig. 28. Espectro de masas de la (β -D²)

Un posible mecanismo de los procesos de fragmentación es el que se muestra en el esquema siguiente:

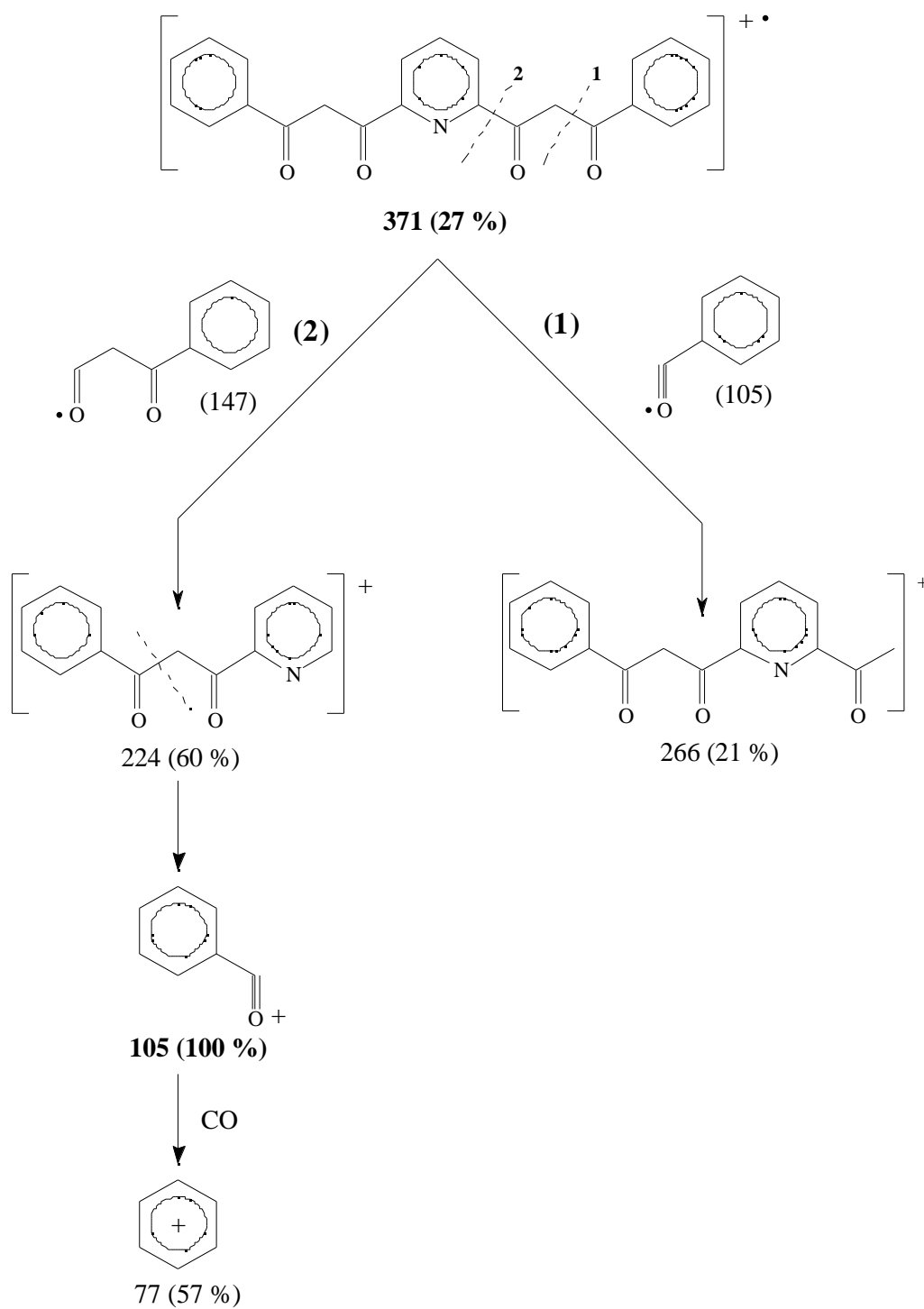


Fig. 29. Proceso de fragmentación de la (β -D²)

4. bis(3-fenil)-5-(2,6-piridil)dipirazol: (H_2L^2)

a). Síntesis:

En un matraz conectado a un Dean-Stark, se introducen 1,00 g (2,69 moles) de la ($\beta-D^2$) y 0,60 g ($11,98 \cdot 10^{-3}$ moles) de $H_4N_2 \cdot H_2O$ en 30 - 40 ml de *tolueno seco*, y se deja la mezcla a *reflujo durante 18 horas*.

Pasado este tiempo, se enfría, precipitando un sólido blanco, el cual se filtra y se seca al vacío.

Rendimiento: 74 %.

El punto de fusión se encuentra entre 155 - 157 °C.

La solubilidad de este producto es muy baja en todos los disolventes.

b). Análisis elemental:

El análisis elemental da los resultados siguientes, y los porcentajes teóricos están calculados de acuerdo con la fórmula empírica propuesta.

$C_{23}H_{17}N_5 \cdot 2H_2O$	carbono	nitrógeno	hidrógeno
% calculado	69,23	17,55	5,30
% experimental	69,2	17,6	4,8

Tabla 25. Análisis elemental de (H_2L^2)

c). Espectroscopía IR:

El espectro IR fue registrado en pastilla de KBr en el intervalo de absorción 4000 - 400 cm^{-1} .

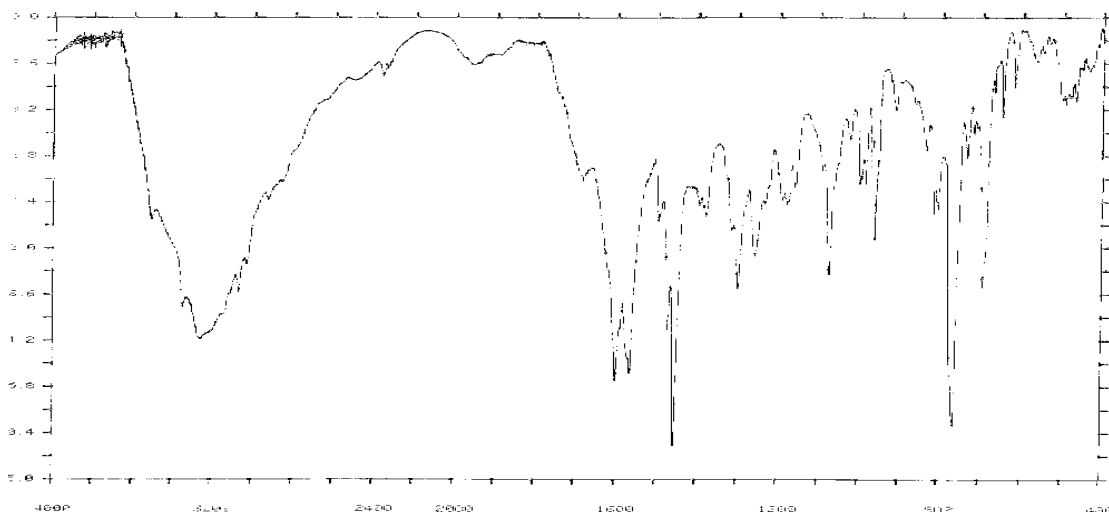


Fig. 30. Espectro IR de (H_2L^2)

Debido a la gran cantidad de bandas que presenta el espectro, se han asignado sólo las más significativas. Estas bandas son las que se indican en la siguiente tabla:

asignación [1, 2, 15]	intervalo (cm ⁻¹)
(O-H)	3400
(N-H)	3256
(C-H) _{ar}	3064
(C=N), (C=C) _{ar}	1599, 1563
(C=N), (C=C) _{ar}	1470, 1453
(C-H) _{ar, ip}	1074
(C-H) _{ar, oop}	764, 695

Tabla 26. Bandas del espectro infrarrojo de (H₂L²)

d). Espectroscopía de resonancia magnética nuclear:

Tanto el espectro de ¹H-RMN como de ¹³C-RMN fueron registrados utilizando DMSO-d⁶ como disolvente.

El espectro de ¹H-RMN, se muestra en la (Fig. 31).

Esquema 11.

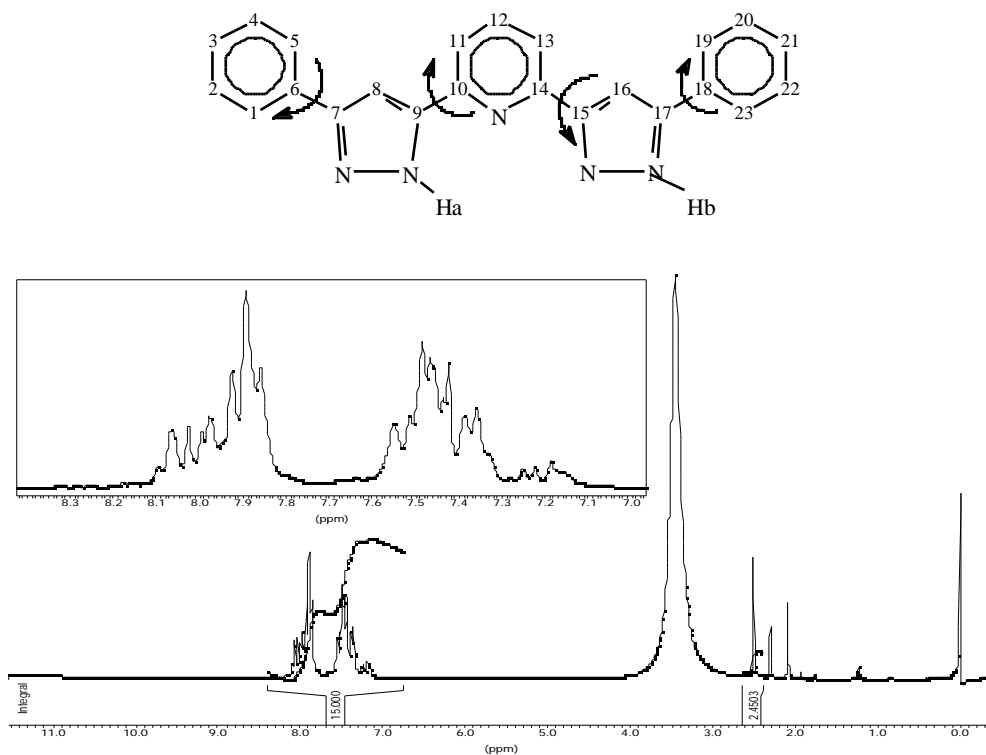


Fig. 31. Espectro ¹H-RMN de (H₂L²)

En este espectro, se observan *dos multipletes* de bandas a $\delta = 7,18 - 7,70$ y $7,80 - 8,10$ ppm, correspondientes a los protones de los fenilos y la piridina.

Las señales correspondientes a los protones **Ha** y **Hb** de los grupos pirazólicos son difíciles de asignar, debido a las diferentes formas tautoméricas que presenta el compuesto en solución [20, 22 - 24, 28].

Respecto al espectro $^{13}\text{C-RMN}$, se han podido identificar algunos picos comparándolos con los otros ligandos derivados del pirazol [8, 10]. La asignación y sus desplazamientos se resumen en la *tabla 27*, según la numeración del (*esquema 11*).

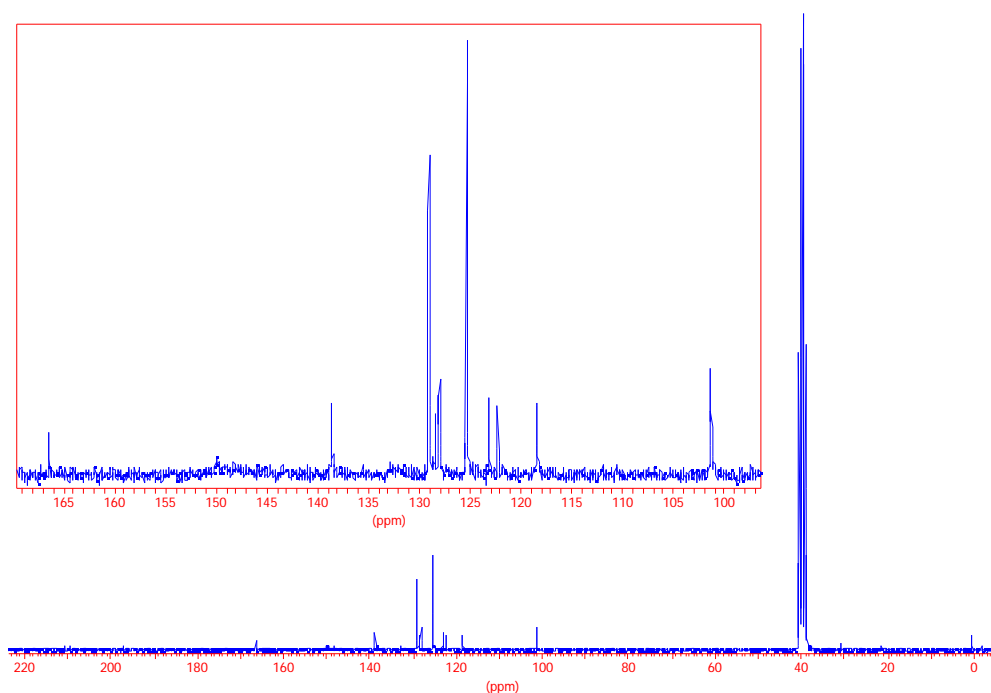


Fig. 32. Espectro $^{13}\text{C-RMN}$ de (H_2L^2)

δ (ppm)	número de señales	asignación
101,3	una señal	C_8 , o C_{16}
118,5	una señal	C_{16} , o C_8
122,5	una señal	C_{11} , o C_{13}
123,5	una señal	C_{13} , o C_{11}
125,5	una señal	C_1 , C_5 , C_{23} , C_{19}
127,0 - 130,0	multiseñales	C_2 , C_3 , C_4 , C_{20} , C_{22} , C_{21}
138,5	una señal	C_{12}
166,4	una señal	C_7 , C_9 , C_{15} , C_{17}

Tabla 27. Asignación de picos del espectro $^{13}\text{C-RMN}$ del (H_2L^2)

No se observan las señales correspondientes a los carbonos C₆, C₁₀, C₁₄, C₁₈ (cuaternarios).

La dificultad de la asignación de los picos es debida a que todos los grupos constituyentes del ligando son electrónicamente comparables, y que los modelos teóricos no se ajustan al modelo en estudio. Además a cada forma tautomérica le corresponde un espectro de RMN totalmente diferente.

e). Espectrometría de masas:

El espectro de masas indica que el pico molecular coincide con el pico base que se sitúa a $m/e = 363$ (100 %) [M]⁺.

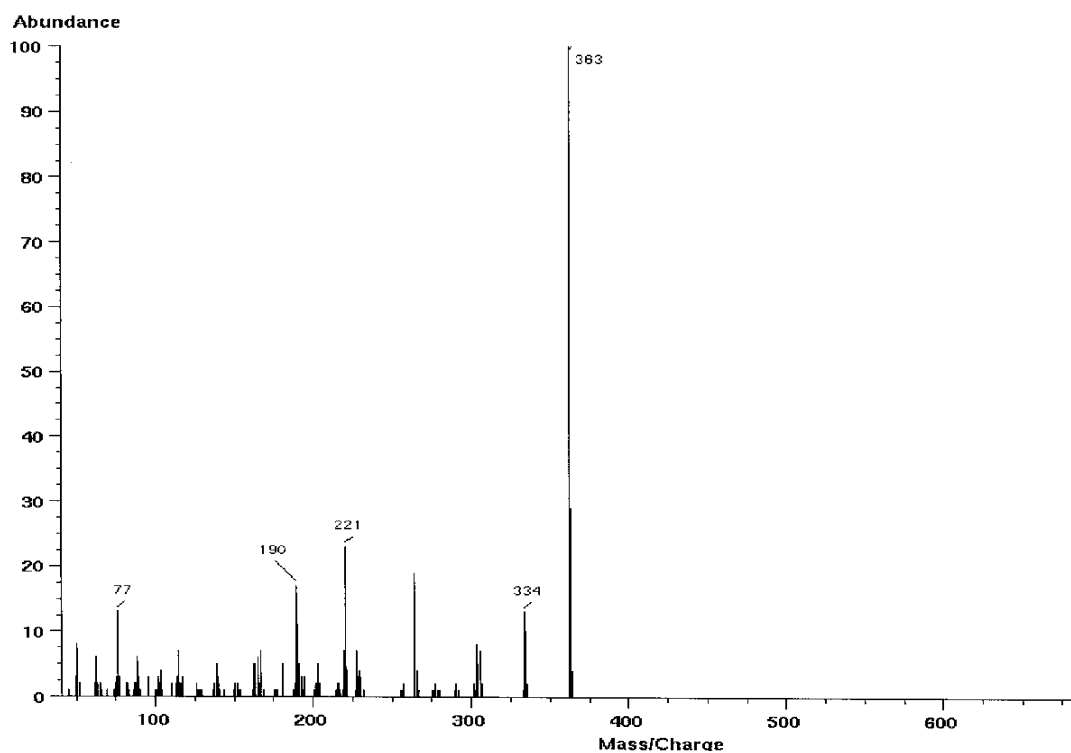


Fig. 33. Espectro de masas de (H₂L)²

Una breve esquema del mecanismo de fragmentación del ligando es el que se muestra a continuación:

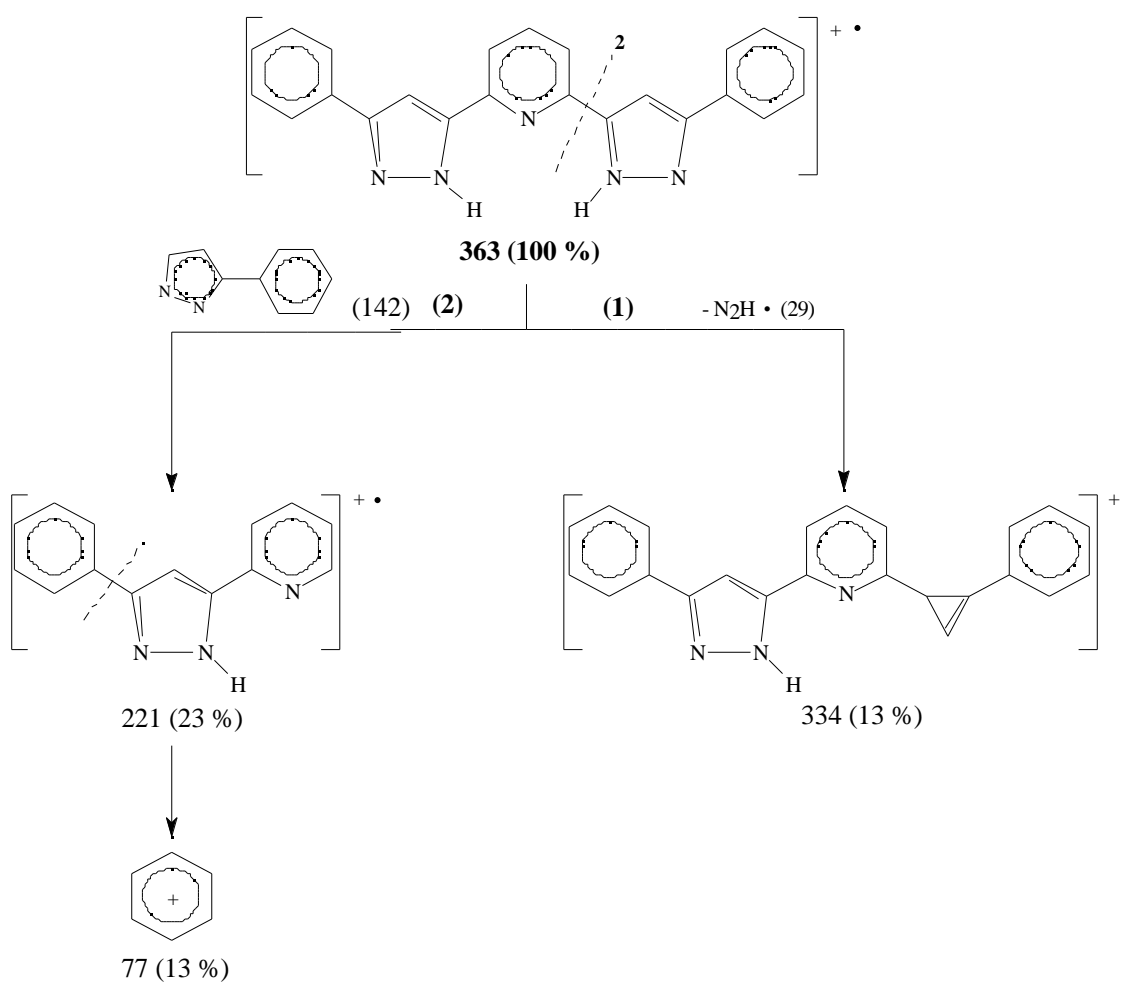


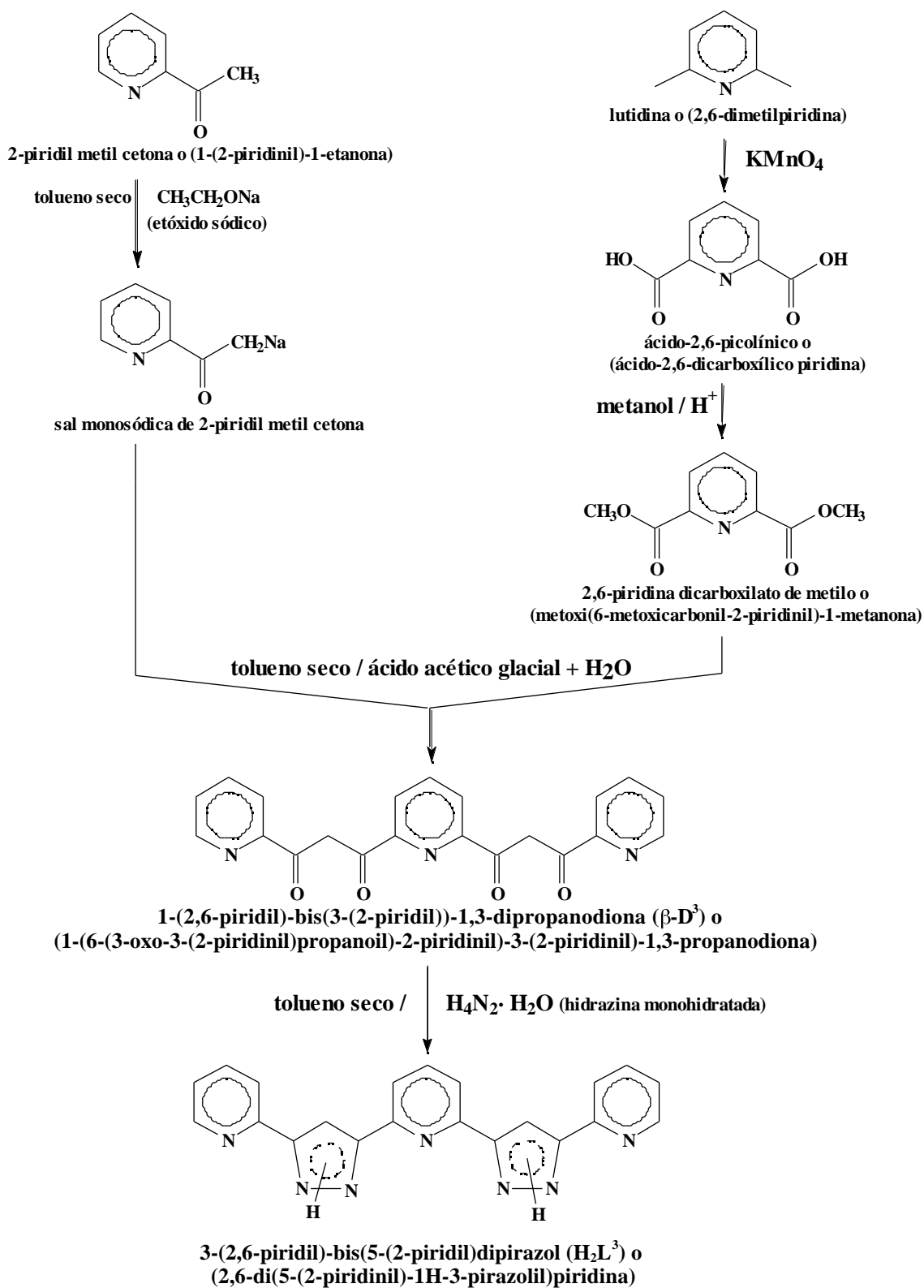
Fig. 34. Proceso de fragmentación de (H_2L^2)

II. 4

Síntesis y Caracterización del H_2L^3 :

3-(2,6-piridil)-bis(5-(2-piridil)) dipirazol.

o 2,6-di(5-(2-piridinil)-1H-3-pirazolil)piridina (IUPAC)



Esquema de síntesis del ligando H_2L^3 .

II. 4. Síntesis y caracterización de 3-(2,6-piridil)-bis(5-(2-piridil)) dipirazol: (H₂L³)

1. 1-(2,6-piridil)-bis(3-(2-piridil))-1,3-dipropanodiona: (diβ-dicetona = (β-D³))

a). Síntesis:

En un matraz conectado a una línea de nitrógeno, se introduce el *etóxido sódico*, (1,40 g (0,06 moles) de Na y *etanol absoluto* (30 ml)), 30 ml de *tolueno seco*, y 5,94 g (0,03 moles) de *2,6-piridina dicarboxilato de metilo*.

A continuación, se va añadiendo lentamente 9,90 g (0,08 moles) de la *sal monosódica de 2-piridil metil cetona*.

Se deja agitando la mezcla toda la noche, apareciendo un *precipitado de color amarillento*, el cual se filtra y se seca al vacío.

El sólido se agrega lentamente a una disolución de 30 ml de *ácido acético glacial*, 30 ml de agua y 100 g de hielo, dando como resultado un precipitado blanco amarillento, el cual se filtra y se seca al vacío.

Rendimiento: 50 %.

El punto de fusión del producto se encuentra entre 70 - 72 °C.

Este compuesto es poco soluble en todos los disolventes.

b). Análisis elemental:

El resultado del análisis da los siguientes valores según la fórmula empírica descrita a continuación:

C ₂₁ H ₁₅ N ₃ O ₄ . H ₂ O	carbono	nitrógeno	hidrógeno
% calculado	64,43	10,74	4,30
% experimental	64,2	10,5	3,8

Tabla 28. Análisis elemental de la (β-D³)

c). Espectroscopía IR:

El espectro IR de la 1-(2,6-piridil)-bis(3-(2-piridil))-1,3-dipropanodiona se ha registrado en pastilla de KBr en el intervalo 4000 - 400 cm⁻¹.

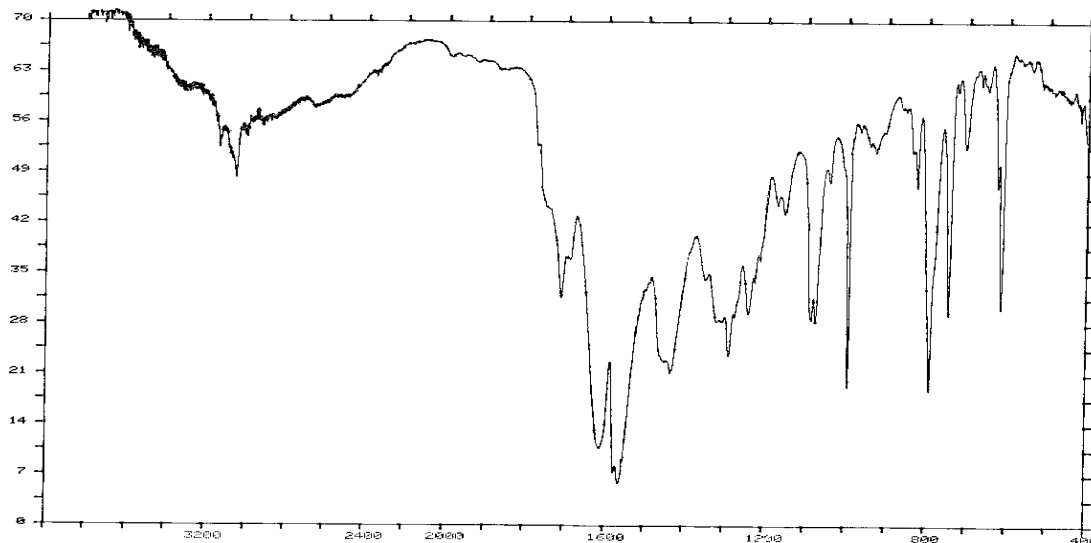


Fig. 35. Espectro IR de la (β -D³)

Las bandas más características de este compuesto y el número de onda (cm^{-1}) al que salen cada una de ellas es [1, 2, 8].

asignación	intervalo (cm^{-1})
(C-H) _{ar}	3137 - 3056
(C=O) _{as}	1615
(C=C, C=N)	1566
(C=C, C=N)	1437
(C=O) _s	1290
(C-H) _{ar, ip}	1075
(C-H) _{ar, oop}	971, 746

Tabla 29. Bandas del espectro infrarrojo de la (β -D³)

d). Espectroscopía de resonancia magnética nuclear:

Los espectros de ¹H-RMN y ¹³C-RMN han sido registrados en DMSO-d⁶ como disolvente.

En el espectro de ¹H-RMN, igual que en el de la (β -D²) no ha sido posible identificar los picos relativos a cada protón.

Entre 7,40 y 9,00 ppm se observa un *múltiple*, asignable a los hidrógenos de las piridinas, y entre 4,59 y 4,92 ppm se encuentran *tres señales* debidas a los protones (**Ha**, **Ha'**, **Hb**, **Hb'**, *esquema 12*)^[8], los cuales presentan en solución una posible forma de

enolización cíclica (formación de puentes de hidrógeno), que conduce al fenómeno tautomérico correspondiente [3-8].

Aquí, tampoco se ha observado la simetría del ligando ($-D^3$), posiblemente y como se ha explicado en ($-D^2$), en solución la ($-D^3$) presenta más de una forma conformacional debido a las rotaciones de los grupos constituyentes (carbonilos y piridinas) [2], (esquema 12).

Esquema 12.

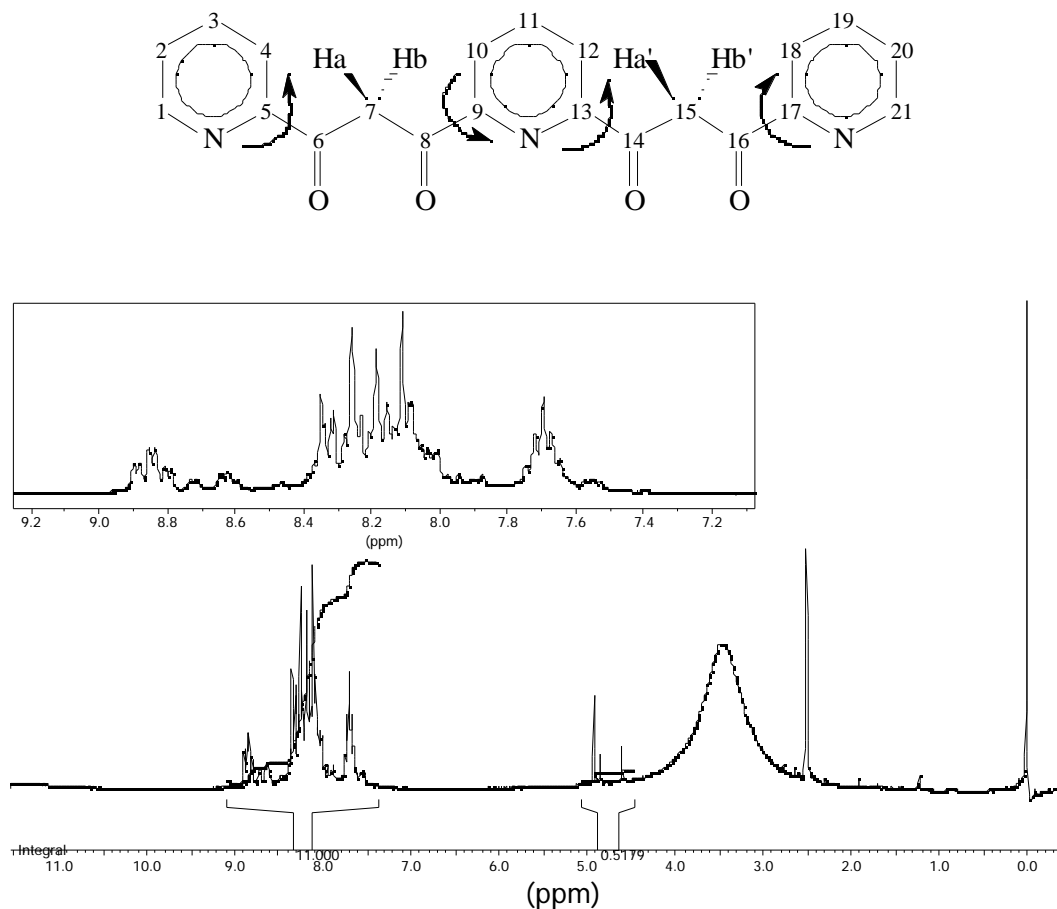


Fig. 36. Espectro ^1H -RMN de la ($\beta\text{-D}^3$)

δ (ppm)	multiplicidad	asignación
4,59 - 4,92	3 singuletes	Ha, Ha', Hb, Hb'
7,45 - 7,80	multiplete	H ₂ , H ₂₀
7,85 - 8,50	multiplete	H: piridinas
8,60 - 9,00	multiplete	H ₁ , H ₁₀ H ₁₁ H ₁₂ H ₂₁

Tabla 30. Asignación de bandas del espectro ^1H -RMN de la ($\beta\text{-D}^3$)

Respecto al espectro de ^{13}C -RMN, también ha sido difícil asignar los picos observados, una posible asignación es la que se muestra en la *tabla 31*.

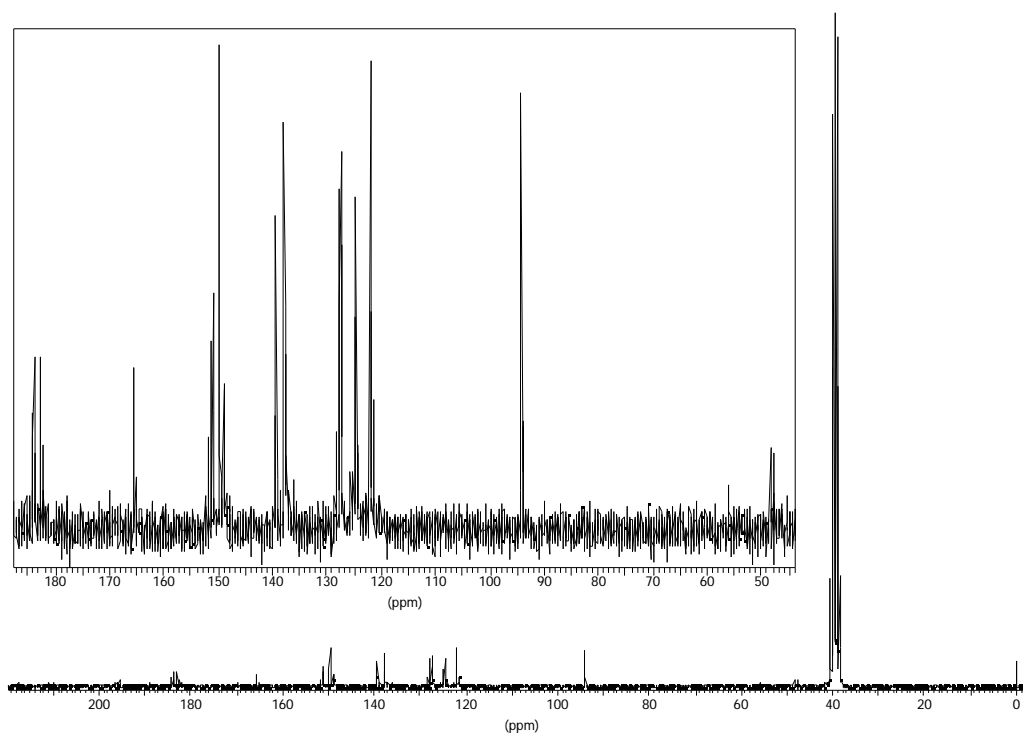


Fig. 37. Espectro ^{13}C -RMN de la (β -D³)

δ (ppm)	número de señales	asignación
48,0 - 48,7	2 señales	C ₇ , C ₁₅
94,37	2 señales	C ₄ , C ₁₈
121,0 - 130,0	multiseñales	C ₂ , C ₁₁ , C ₂₀
134,0 - 141,0	4 señales	C ₃ , C ₁₀ , C ₁₂ , C ₁₉
145,0 - 155,0	multiseñales	C ₁ , C ₅ , C ₁₇ , C ₂₁
165,8	una señal	C ₉ , C ₁₃
182,0 - 185,0	multiseñales	C ₆ , C ₈ , C ₁₄ , C ₁₆

Tabla 31. Asignación de picos del espectro ^{13}C -RMN de la (β -D³)

e). Espectrometría de masas:

En el espectro de masas (*Fig. 38*) no se observa el pico molecular, y para asegurar que el compuesto en estudio es el buscado, se ha hecho la *ionización química* del producto (*Fig. 39*) para así determinar su masa molecular. El espectro de ionización muestra un pico a

$m/e = 374$ que corresponde al pico molecular $[M+H]^+$, confirmando que el sólido ionizado es el ligando buscado.

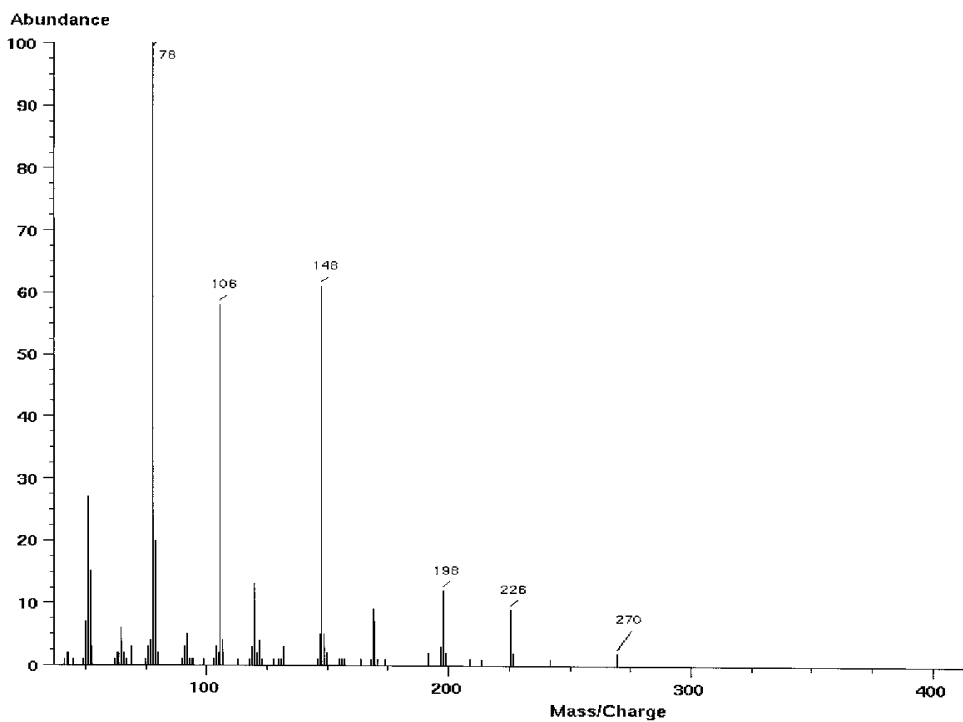


Fig. 38. Espectro de masas de la $(\beta-D^3)$

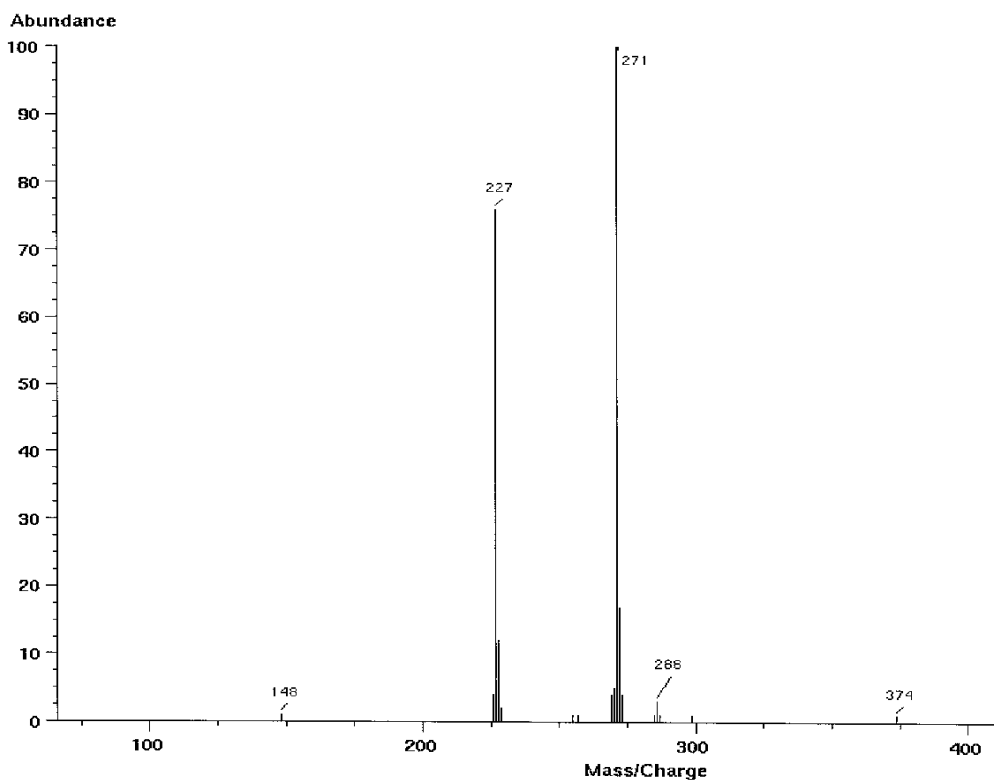


Fig. 39. Espectro de ionización química de la $(\beta-D^3)$

Un posible mecanismo de los procesos de fragmentación es el que se muestra en el esquema siguiente:

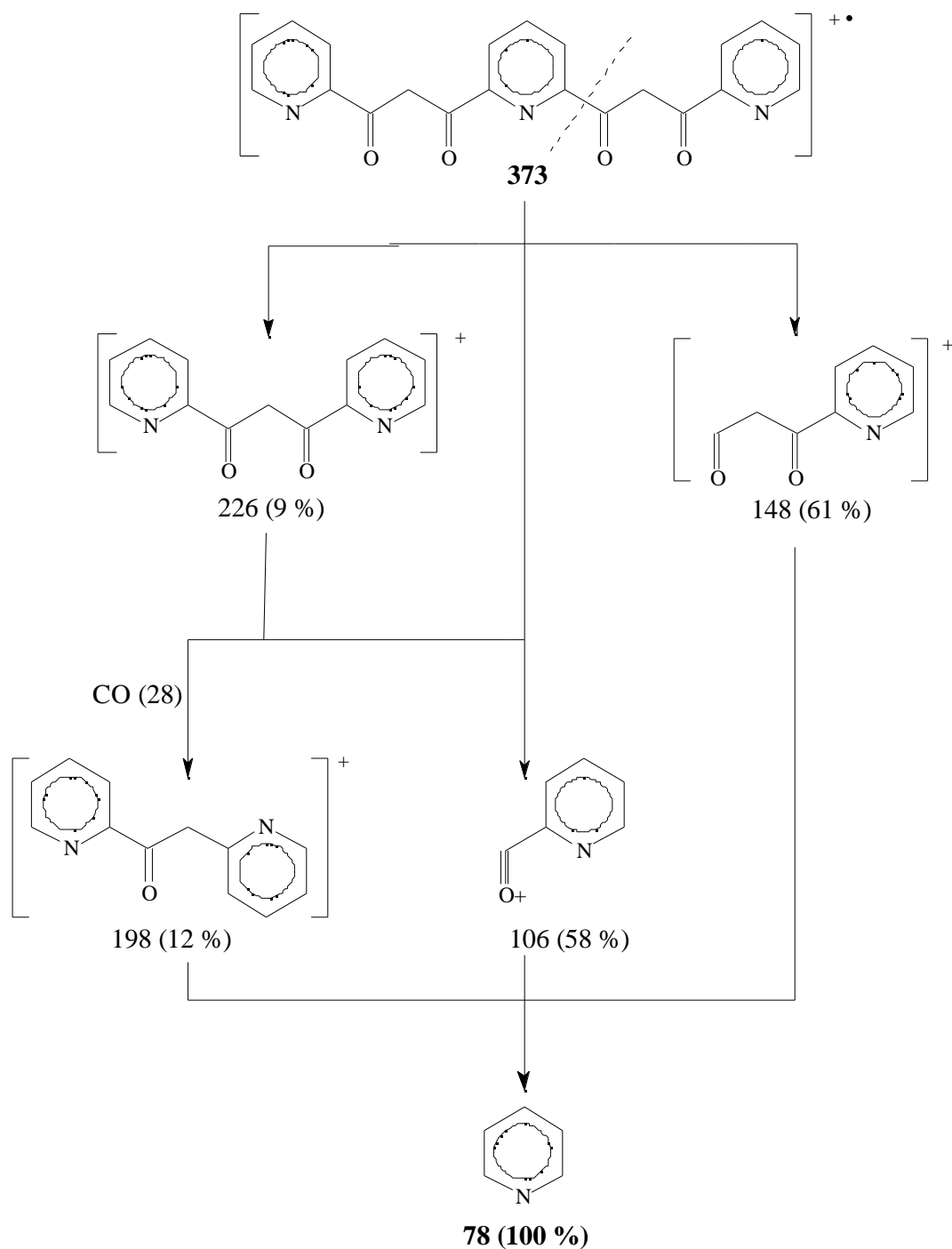


Fig. 40. Proceso de fragmentación de la (β -D³)

2. 3-(2,6-piridil)-bis(5-(2-piridil)) dipirazol: (H₂L³)

a). Síntesis:

En un Schlenk conectado a un montaje Dean-Stark, se ponen 1,0 g ($2,68 \cdot 10^{-3}$ moles) de **1-(2,6-piridil)-bis(3-(2-piridil))-1,3-dipropanodiona** y 0,80 g (0,015 moles) de N₂H₄ · H₂O. Se añaden 35 ml de *tolueno seco*, y la mezcla se calienta a **reflujo durante 18 horas**.

Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente, apareciendo un precipitado de color blanco, que se filtra y se seca.

Rendimiento: 44 %.

El punto de fusión del producto se encuentra entre 155 - 157 °C.

El producto obtenido tiene una baja solubilidad en la mayoría de los disolventes ensayados.

b). Análisis elemental:

El análisis elemental del producto y los porcentajes teóricos están calculados de acuerdo con la fórmula empírica descrita a continuación:

C ₂₁ H ₁₅ N ₇ · H ₂ O	carbono	nitrógeno	hidrógeno
% calculado	65,77	25,58	4,47
% experimental	65,4	25,4	4,4

Tabla 32. Análisis elemental de (H₂L³)

c). Espectroscopía IR:

El espectro IR fue registrado en pastilla de KBr y en el intervalo 4000-400 cm⁻¹.

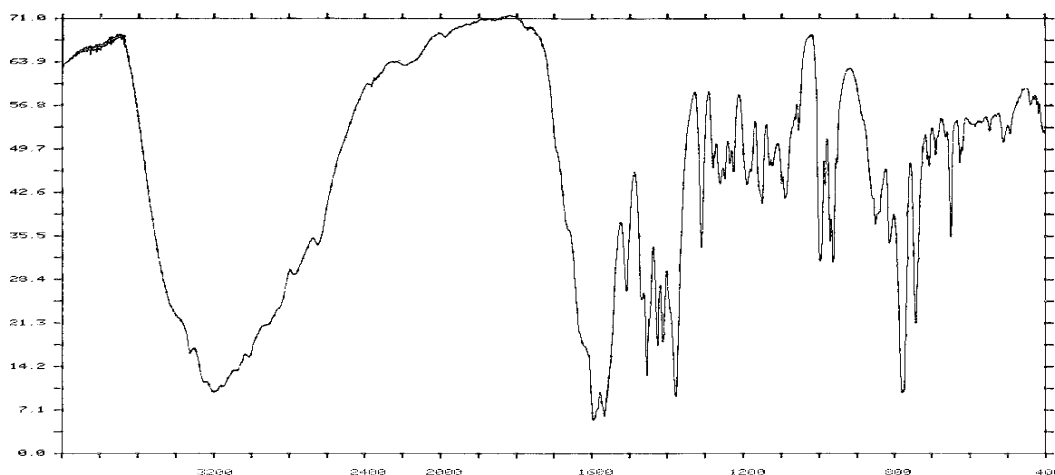


Fig. 41. Espectro IR de (H₂L³)

La asignación de las bandas más significativas se encuentra en la tabla siguiente:

asignación [1, 2, 15]	intervalo en (cm ⁻¹)
(N-H)	3191
(C-H) _{ar}	3060
(C=C, C=N)	1598, 1567
(C=C, C=N)	1456, 1378
(C-H) _{ar, ip}	1091
(C-H) _{ar, oop}	780, 745

Tabla 33. Bandas del espectro infrarrojo de (H₂L³)

d). *Espectroscopía de resonancia magnética nuclear:*

Los espectros de ¹H-RMN y ¹³C-RMN del ligando (H₂L³) han sido registrados utilizando DMSO-d⁶ como disolvente.

El espectro de ¹H-RMN se muestra a continuación (Fig. 42).

Esquema 13.

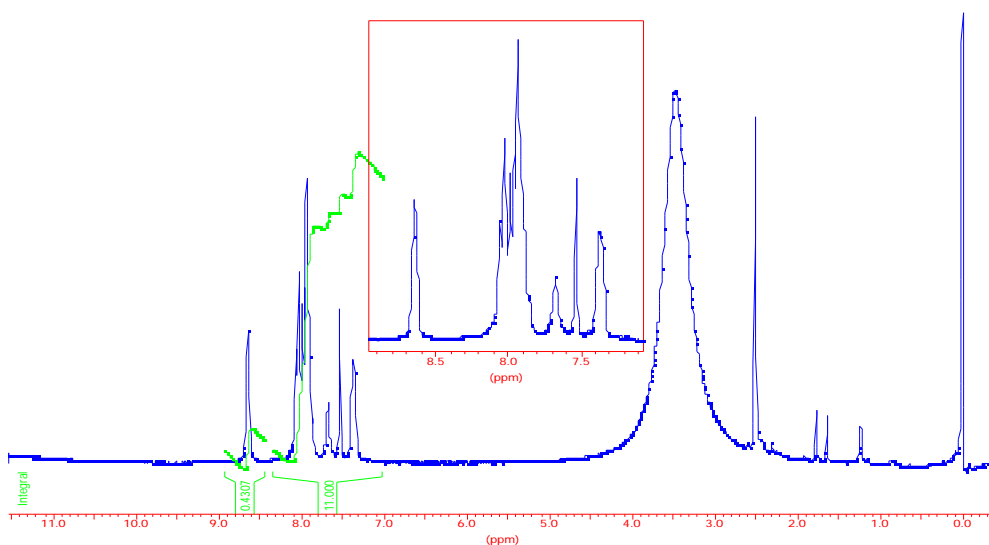
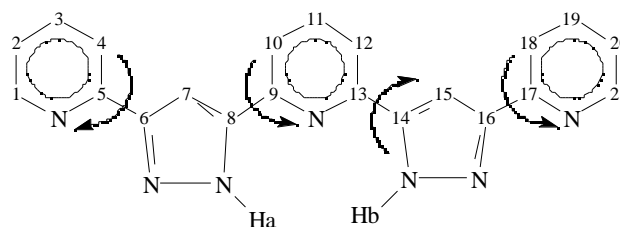


Fig. 42. Espectro ¹H-RMN de (H₂L³)

Tampoco en este caso ha sido posible identificar todos los picos. Los que han podido asignarse son los hidrógenos en las posiciones orto y meta de las piridinas terminales (**H**₁, **H**₂₁ y **H**₂, **H**₂₀) y los hidrógenos de los pirazoles (**H**₇, **H**₁₅) [1, 15].

Por otra parte, se observa un *multiplete* entre 7,80 - 8,50 ppm donde aparecen los demás protones de las piridinas [15].

Los protones **Ha**, **Hb**, están involucrados en un proceso de intercambio rápido debido al fenómeno tautomérico correspondiente [22 - 24], hecho que impide su total identificación.

$\delta(\text{ppm})$	multiplicidad	asignación
7,36	triplete	H ₂ , H ₂₀
7,55	singulete	H ₇ , o H ₁₅
7,69	singulete	H ₁₅ , o H ₇
7,75 - 8,50	multiplete	H: piridinas
8,64	doblete	H ₁ , H ₂₁

Tabla 34. Asignación de bandas del espectro ¹H-RMN de (H₂L³)

Respecto al espectro de ¹³C-RMN (Fig. 42), la asignación y sus desplazamientos se resumen en la tabla 35, según la numeración del (esquema 13).

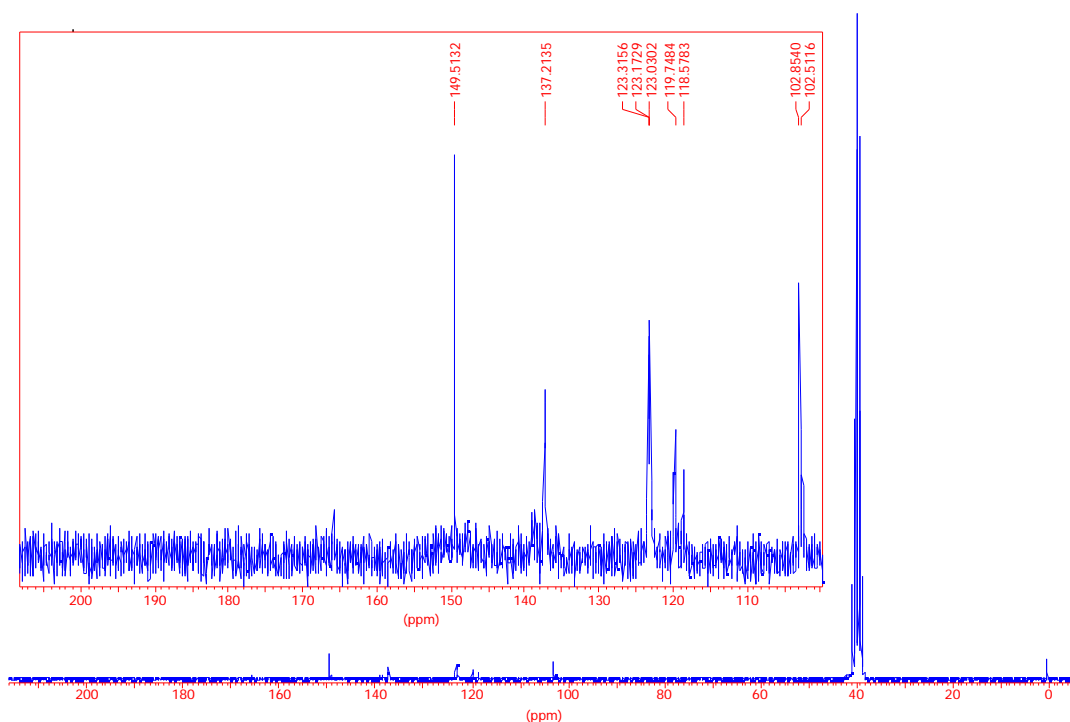


Fig. 43. Espectro ¹³C-RMN de (H₂L³)

$\delta(\text{ppm})$	número de señales	asignación
102,5	una señal	C ₇
102,8	una señal	C ₁₅
118,6 - 123,3	multiseñales	C: piridinas
137,2	dos señales	C ₃ , C ₁₁ , C ₁₉
149,5	una señal	C ₅ , C ₉ , C ₁₃ , C ₁₇

Tabla 35. Asignación de picos del espectro ¹³C-RMN de (H₂L³)

e). Espectrometría de masas:

El espectro de masas de **3-(2,6-piridil)-bis(5-(2-piridil)) dipirazol** presenta el pico correspondiente al ion molecular a $m/e = 365 [M]^+$ con una abundancia del 51 %.

El pico base se encuentra a $m/e = 222$ (100 %) y corresponde al ligando **3,5-bis(2-piridil) pirazol (HL⁴)** estudiado también en nuestro grupo de trabajo [1, 15]. De este ion derivan otros picos característicos de los ligandos pirazólicos [15].

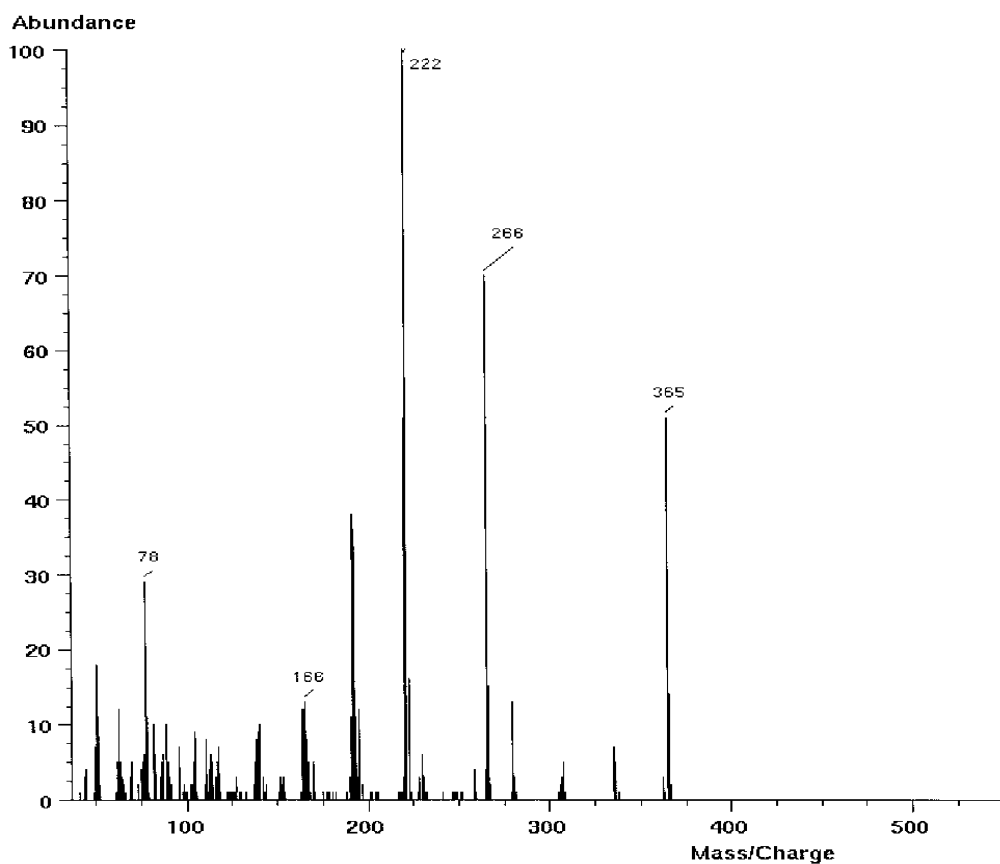


Fig. 44. Espectro de masas de (H₂L³)

Un posible esquema de los procesos de fragmentación, es el que se muestra a continuación:

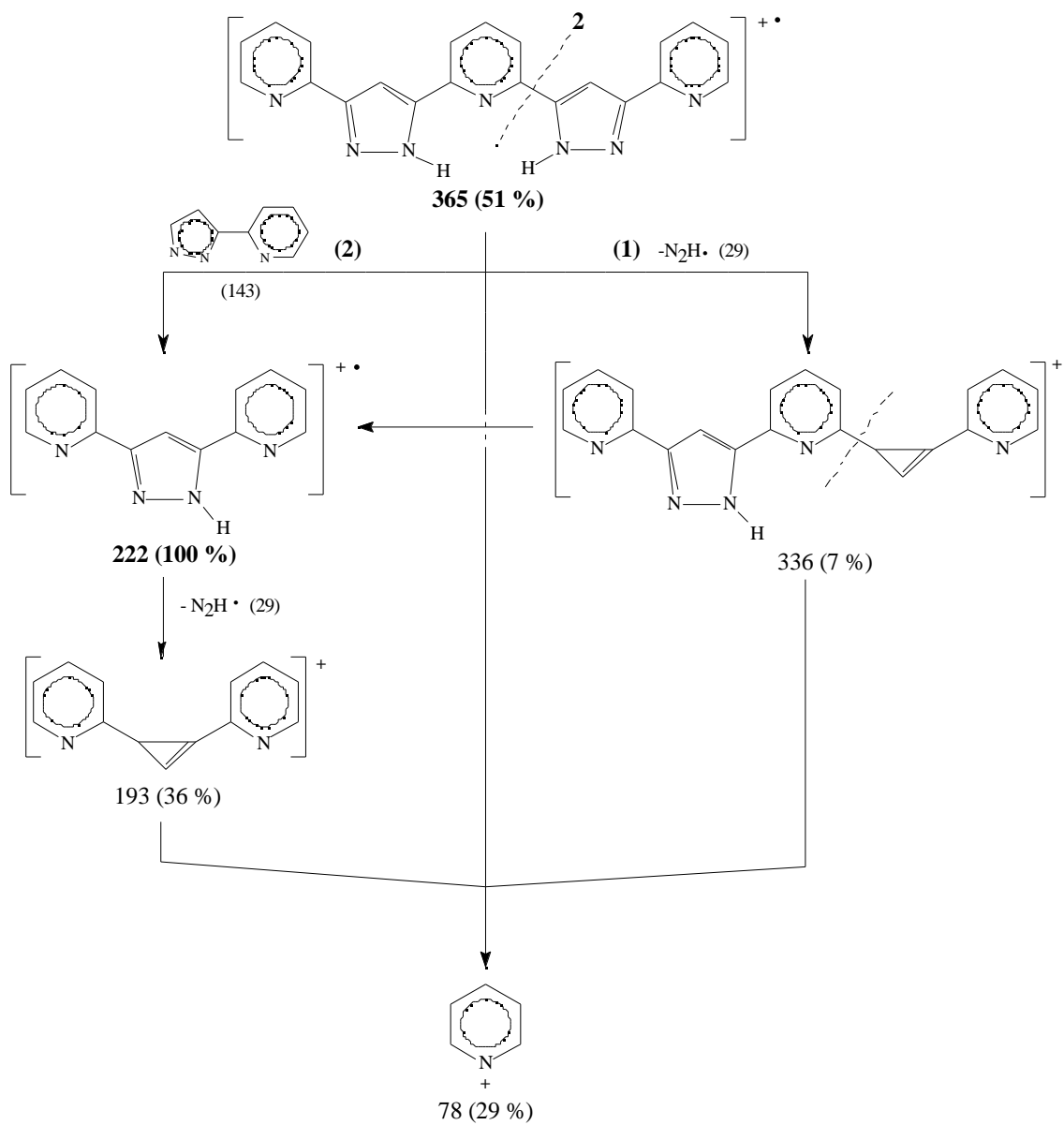


Fig. 45. Proceso de fragmentación de (H_2L^3)

II. 5. Bibliografía

- [1]- Pons,J.; López,X.; Benet,E.; Casabó,J.; Teixidor,F., and Sánchez,F.J.; *Polyhedron*; **1990**, 9, 23, 2839.
- [2]- Teixidor,F.; García,R.; Pons,J., and Casabó,J.; *Polyhedron*; **1988**, 7, 1, 43.
- [3]- Shapet'ko,N.N.; Radushnova,I.L.; Bogachev,Yu.S.; Berestova,S.S.; Potapov,V.M.; Kiryuschkina,G.V., and Talebarovskaya,I.K.; *Organic Magnetic Resonance*; **1975**, 7, 540.
- [4]- Perisanu,S., and Vilcu,R.; *Revue Roumain de Chimie*; **1992**, 37, 2, 197.
- [5]- Hansen,P.E.; Duus,F., and Schmitt,P.; *Organic Magnetic Resonance*; **1982**, 18, 1, 58.
- [6]- Chan,S.I.; Lin,L.; Clutter,D., and Dea,P.; *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*; **1970**, 65, 816.
- [7]- Shapet'ko,N.N.; *Organic Magnetic Resonance*; **1973**, 5, 215.
- [8]- Castells,J., and Camps,F.; *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*; Ed. Alhambra **1989**.
- [9]- Moskal,J.; Moskal,A., and Nagraha,K.; *Organic Mass Spectrometry*; **1984**, 19, 2, 87.
- [10]- Parish,R.V.; *NMR, NQR, EPR and Mössbauer Spectroscopy in Inorganic Chemistry*; Ed. Ellis, Horwood, **1990**.
- [11]- Dallinga,J.W.; Nibbering,N.M.M.; Van der Greef,J., and Ten Noever de Brauw,M.C.; *Organic Mass Spectrometry*; **1984**, 19, 1, 10.
- [12]- Seibl,J.; *Espectrometría de masas*; Ed. Alhambra **1973**.
- [13]- Bundzikiewicz,H., and Djerassi,C.; *Interpretation of Mass Spectra of Organic Compound*; Ed. Holden-Day, **1964**.
- [14]- Porter,Q.N., and Baldas,J.; *Mass Spectrometry of Heterocyclic Compound*; Ed Wiley-Interscience, **1971**.
- [15]- Casabó,J.; Pons,J; Siddiqui,K.S.; Teixidor,F.; Molins,E., and Miravittles,C.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1989**, 1401.
- [16]- Litchman,W.M.; Hollstein,V., and Papadopoulos,E.P.; *Organic Magnetic Resonance*; **1978**, 11, 3, 137.
- [17]- Heyden y son Ltd.; *Organic Mass Spectrometry*; **1982**, 17, 1, 348.
- [18]- Gordon,B.; Depp,E., and Corson,B.B.; *J. Org. Chem.*; **1949**, 14, 14.
- [19]- Ana Garrote Alcaide; *Trabajo de Licenciatura*; Septiembre **1993**.
- [20]- Constable,E.C.; Henney,R.P.G., and Leese,T.A.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1990**, 443.
- [21]- El-Rayyes,N.R.; Hovakeemian,G.H., and Hammoud,H.; *Organic Magnetic Resonance*; **1983**, 21, 4, 243.
- [22]- Ebraheem,K.A.K.; Webb,G.A., and Witanowski,M.; *Organic Magnetic Resonance*; **1978**, 11, 1, 27.
- [23]- Toppet,S.; Wouters,G., and Smet,G.; *Organic Magnetic Resonance*; **1978**, 11, 11, 578.
- [24]- Wing-Tak Wong.; *Coord. Chem. Rev.*; **1994**, 131, 45.
- [25]- Aly,M.M., and El-Awad,A.M.; *Inorg. Chim. Acta*; **1980**, 38, 3.
- [26]- Decan,G.B., and Phillips,R.J.; *Coord. Chem. Rev.*; **1980**, 33, 227.
- [27]- Batterham,T.J.; *NMR spectra of simple heterocycles*; Wiley-Interscience publication, **1973**.
- [28]- Garry,H.S., Jean-Marie,L., Nathalie,K., and Jean Fischer.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun*; **1995**, 765.