

Síntesis e inserción de complejos de tris(2,2'-bipiridina)hierro(II) y tris(2,2'-bipiridina)cobalto(II) en un mineral de arcilla

Synthesis and insertion of tris(2,2'-bipyridine)iron(II) and tris(2,2'-bipyridine)cobalt(II) complexes in a clay mineral

Félix Y. Velasco¹, Juan A. Torres², José G. Carriazo^{3*}

ESCA (Estado Sólido y Catálisis Ambiental), Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Carrera 30 No. 45-03, Bogotá – Colombia.

jcarriazog@unal.edu.co

fyvelascov@unal.edu.

Resumen— Se sintetizaron los compuestos tetrafenilborato de tris(2,2'-bipiridina)hierro(II) y tetrafenilborato de tris(2,2'-bipiridina)cobalto(II). Los compuestos se insertaron en un mineral de arcilla tipo esmectita para obtener materiales con mejores propiedades mecánicas y catalíticas. Los sólidos se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja y análisis termogravimétrico. La técnica de DRX permitió obtener por primera vez los patrones de difracción de los compuestos sintetizados y confirmó la inserción de los mismos en la arcilla. Los materiales arcillosos fueron “pelletizados” y ensayados en la reacción de descomposición de H₂O₂. El sólido formado por la inserción de tetrafenilborato de tris(bipiridina)cobalto(II) en la bentonita mostró la mayor actividad catalítica.

Palabras clave—Tetrafenilborato de tris(2,2'-bipiridina)hierro(II), tetrafenilborato de tris(2,2'-bipiridina)cobalto(II), mineral de arcilla, bentonita, peróxido de hidrógeno.

Abstract— Tris(2,2'-bipyridine)iron(II) tetraphenylborate and tris(2,2'-bipyridine)cobalt(II) tetraphenylborate compounds were synthesized. These compounds were inserted in a clay mineral (smectite) to obtain materials having better mechanical and catalytic properties. The solids were characterized by powder X-ray diffraction (XRD), IR spectroscopy and thermogravimetric analysis (TGA). XRD analyses allowed both obtaining for the first time the diffraction patterns of synthesized compounds and confirming the insertion of these molecules in the clay structure. The clayed materials were pelletized and tested on the hydrogen peroxide decomposition reaction. Tris(2,2'-bipyridine)cobalt(II) tetraphenylborate inserted in the bentonite showed the higher catalytic activity.

Key Words —Tris(2,2'-bipyridine)iron(II) tetraphenylborate, tris(2,2'-bipyridine)cobalt(II) tetraphenylborate, clay mineral, bentonite, hydrogen peroxide.

I. INTRODUCCIÓN

Los requerimientos ambientales del mundo actual y la legislación vigente en la mayoría de los países imponen la necesidad de diseñar estrategias y procedimientos que conduzcan a la reducción de contaminantes en efluentes acuosos y gaseosos de industrias químicas y afines. Entre las diversas posibilidades existentes se destacan los procedimientos catalíticos, en los cuales juega un papel importante el diseño de sistemas sólidos útiles en reacciones de oxidación de contaminantes orgánicos en medio acuoso, para posibles aplicaciones en la remediación de aguas de vertimiento. Recientemente, en nuestro grupo de investigación se ha encontrado que los catalizadores a base de hierro y de cobalto muestran un buen desempeño en reacciones de oxidación de moléculas orgánicas con peróxido de hidrógeno [1,2], con posibilidades de reemplazar los catalizadores típicos de metales preciosos, pero con estabilidad limitada en medios húmedos. Desde esta perspectiva, se considera conveniente la exploración de nuevos sistemas catalíticos basados en dichos metales, que permitan elevar los desempeños obtenidos para su posible aplicación en la oxidación total de contaminantes orgánicos en medio acuoso. En esta vía, es pertinente investigar la actividad de compuestos de coordinación basados en hierro y en cobalto, cuyos ligantes participan ampliamente en sus propiedades químicas con posibilidad de aportar efectos electrónicos favorables para el desempeño catalítico y la estabilidad de los mismos en soluciones acuosas.

La química de los compuestos de coordinación se ha estudiado durante varias décadas, por las múltiples ventajas que presentan dichos compuestos en sistemas catalíticos. Estos compuestos son muy variados debido a que dependen del metal involucrado y de los ligantes que se enlazan a éste, además de la posible formación de agregados o “clusters”. A pesar de que los materiales que presentan mejores actividades y eficiencias en procesos catalíticos son frecuentemente de

metales preciosos como el platino (Pt) [3] o el rutenio (Ru) [4], se observa el esfuerzo mundial hacia la búsqueda de sistemas con metales de transición de menor costo. Una de las características de estos compuestos es que, debido a la naturaleza de los ligantes se pueden inducir propiedades deseadas en los sistemas sintetizados. Por ejemplo, la presencia de ligantes de alto peso molecular y con grupos de baja polaridad puede conducir a la formación de compuestos insolubles en agua, útiles en el diseño de catalizadores heterogéneos, además de generar influencia electrónica favorable en los centros metálicos.

La síntesis de compuestos de coordinación, usando ligantes con átomos de nitrógeno como donores de electrones para enlazarse a metales de transición, ha recibido un creciente interés en los últimos años [5-8]. La importancia de este tipo de compuestos reside en la posibilidad de emplearlos como catalizadores en reacciones de oxidación o en la simulación de procesos catalizados de interés biológico, simulando procesos dirigidos por enzimas [5,7]. Este tipo de compuestos cobra importancia en procesos que involucran la descomposición de peróxido de hidrogeno, el cual es considerado como un agente oxidante importante en la eliminación de moléculas orgánicas en medio acuoso.

La combinación del ligante con el ion metálico es un factor importante en la síntesis de un catalizador. Para procesos catalíticos que involucran la descomposición de peróxido de hidrogeno, la selección del ligante debe estar basada en dos requerimientos: (i) que el ligante pueda donar un par electrónico solitario y (ii) el ligante debe tener la capacidad de formar estructuras de anillo de cinco o seis miembros con el ion del metal de transición, dentro de los que se recomiendan monoetandiamina, dietandiamina, y etilendiamina entre otros [7]. Debido a la necesidad de encontrar catalizadores más eficientes que los existentes en la actualidad, vale la pena realizar la exploración de otros ligantes que cumplan con los requerimientos anteriormente mencionados, como la 2,2'-bipiridina. Por otra parte, los iones metálicos Fe^{2+} y Co^{2+} presentan una destacada actividad en la descomposición de peróxido de hidrogeno por medio de la generación de radicales libres, que posteriormente pueden actuar en la oxidación de compuestos orgánicos, constituyendo sistemas Fenton o tipo Fenton [1,2]. Estudios recientes muestran la eficiencia de estos iones en la reacción de descomposición del peróxido de hidrogeno [1], lo que permite elegirlos como iones de transición importantes para la síntesis de nuevos compuestos de coordinación con fines catalíticos para esta reacción.

Debido a las ventajas que presenta la catálisis heterogénea frente a la catálisis homogénea, como la facilidad de separación del catalizador del medio de reacción, y los aportes debido a las propiedades del soporte del catalizador, entre otras, se ha estudiado la implementación de arcillas, zeolitas y alúminas, intercaladas o impregnadas, según el caso, con metales de transición que facilitan la

descomposición de peróxido de hidrogeno, reacción modelo que permite evaluar preliminarmente la actividad oxidativa de los catalizadores. Las arcillas constituyen sistemas inorgánicos naturales de enorme importancia para el diseño de nuevos materiales. El aprovechamiento de estos minerales hace parte de los requerimientos de valoración de los recursos mineros del país, con el objeto de elevar su valor agregado e incorporarlos, en el futuro, a las cadenas productivas. Desde este punto de vista, el problema de la presente investigación se enmarca en el contexto del diseño y preparación de nuevos materiales a partir de la inserción o intercalación de compuestos de coordinación con posible actividad catalítica en reacciones de oxidación, obtenidos mediante el aprovechamiento de las propiedades químicas y expansivas de los minerales de arcilla tipo 2:1 como es la bentonita sódica, una esmectita (Figura 1).

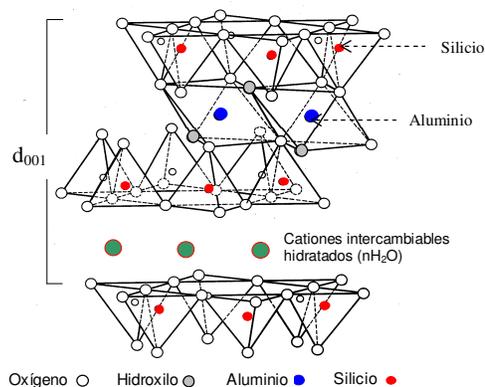


Figura 1: Estructura general de un mineral de arcilla tipo 2:1, esmectita.

El presente trabajo tiene como objetivo la síntesis de los compuestos tetrafenilborato de tris(2,2'-bipiridina)hierro(II), de fórmula $[Fe(bipy)_3][B(C_6H_5)_4]_2$, y tetrafenilborato de tris(2,2'-bipiridina)cobalto(II), de fórmula $[Co(bipy)_3][B(C_6H_5)_4]_2$ y su inserción en un mineral de arcilla tipo esmectita, para consolidar sistemas heterogéneos con actividad catalítica en la reacción de descomposición de peróxido de hidrogeno.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

Para la obtención de los sólidos se seleccionaron como metales el Fe(II) y el Co(II), se emplearon como fuente las sales inorgánicas $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (Mallinckrodt, 99%) y $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Panreac, 98%). El ligante seleccionado fue 2,2'-bipiridina, $C_{10}H_8N_2$, (Merck, 99,5%). Como anión se utilizó tetrafenilborato de sodio, $Na[B(C_6H_5)_4]$, (Merck, 99,5%). En cada caso, se mezclaron soluciones acuosas del ion metálico con una solución de 2,2'-bipiridina, en cantidades estequiométricas, en agitación constante. Luego de la formación del complejo metal-bipiridina, la solución se calentó a 50 °C y posteriormente se mezcló con otra solución caliente (50 °C) de tetrafenilborato de sodio hasta obtener un

precipitado. Los sólidos obtenidos fueron purificados mediante lavados con agua destilada, hasta obtener una conductividad cercana a la del agua de partida. Finalmente, los compuestos se secaron a 80°C.

Inserción de los compuestos en la arcilla

La arcilla empleada fue una Bentonita del Valle del Cauca-Colombia, caracterizada en trabajos anteriores [9]. Para la intercalación, se preparó una suspensión de arcilla al 2% P/V y se dejó en agitación durante 24 horas. Luego se agregaron 0,5 gramos del compuesto obtenido (disuelto en acetona) por cada gramo de arcilla. Se agregó un volumen de etanol igual al 15% del volumen de la mezcla anterior, con el fin de favorecer la intercalación del compuesto en la arcilla. La mezcla se mantuvo a temperatura ambiente y en agitación durante una semana, en recipiente sellado. Finalmente los sólidos se separaron y se secaron a temperatura ambiente.

Formación de pellets

Para la formación de pellets (materiales extruídos), se preparó una pasta humedeciendo los sólidos mediante adición de agua destilada en cantidad igual a la masa del sólido. La extrusión se realizó con una jeringa de 20 mL, obteniendo cilindros de 2,5 mm de diámetro y de 4 a 6 mm de longitud. Las muestras se secaron a temperatura ambiente por 24 horas y luego a 80°C durante 6 horas.

Caracterización de los materiales

Los diferentes materiales fueron caracterizados por difracción de rayos X, en un difractor Bruker AXS D5005 (radiación $K\alpha$ de Cu, $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) con geometría 2 θ . Los difractogramas se tomaron a temperatura ambiente, con un tamaño de paso de 0,02° y tiempo de paso de 10 s. Los análisis por espectroscopía infrarroja se realizaron en un equipo Nicolet iS10 Spectrometer Thermo Fisher Scientific, mediante la elaboración de pastillas en KBr. El análisis termogravimétrico se realizó en un equipo TGA-DSC Rheometrics Scientific STA-G25, en atmósfera de nitrógeno y a una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto. El análisis elemental de los compuestos de coordinación se llevó a cabo en un analizador automatizado Flash 2000, CHNS-O Thermo Scientific con detector de conductividad térmica, con temperaturas de operación de 75 °C en la columna y 950 °C en el horno.

Evaluación Catalítica

La actividad catalítica de los sólidos se evaluó en la reacción de descomposición de peróxido de hidrógeno, en un reactor tipo batch de 250 mL totalmente cerrado, termostatado a 25 °C y cubierto con papel aluminio para evitar la acción de la luz (Figura 2). Se acopló un potenciómetro (Hana Instruments pH 211) para el registro continuo de los valores de pH. Para cada ensayo el reactor se cargó con 150 mL de peróxido de hidrogeno al 1% y un gramo de sólido (pellets) en una malla de nylon. La reacción se desarrolló a pH espontáneo (sin control de pH), a pH=3 ó a pH=11. El pH se ajustó con soluciones de NaOH 1M ó HCl 1M, según el caso.

En cada ensayo la reacción se inicia cuando se introduce la malla que contiene el catalizador y se cierra rápidamente el sistema. El seguimiento de la reacción se realizó midiendo el oxígeno formado, mediante el registro continuo de los cambios de presión (sensor diferencial de presión MPX 2010). El sensor se conectó a un multímetro (UT60E RS232C), que envía los datos a un computador (software UT60E Interface Program_ver 2.02) [1].

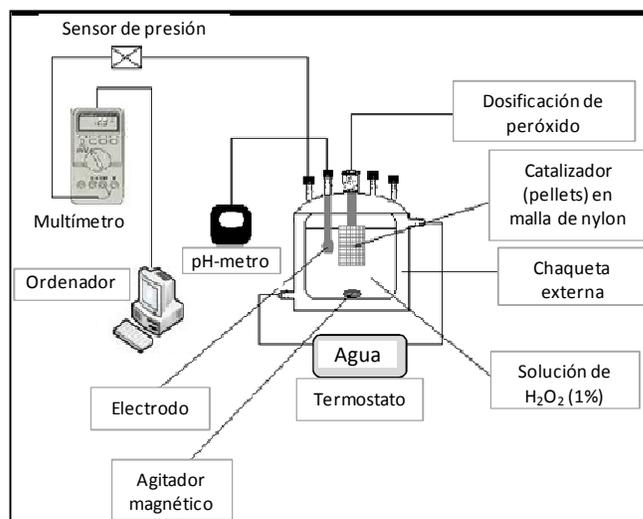


Figura 2: Esquema del reactor utilizado en la evaluación catalítica de los sólidos.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A partir de las reacciones de síntesis se obtuvieron dos compuestos sólidos de color diferente: el tetrafenilborato de tris(2,2'-bipiridina)hierro(II) de color rojo y el tetrafenilborato de tris(2,2'-bipiridina)cobalto(II) de color amarillo. Las pruebas de solubilidad indicaron que, los compuestos son insolubles en agua y solubles en acetona, hecho importante para lograr materiales estables en medio acuosos, mediante la inserción de dichos compuestos en el mineral de arcilla. El análisis de C, H y N proporcionó valores muy aproximados a los calculados por la fórmula de cada sólido, lo cual confirma que los compuestos fueron sintetizados (Tablas 1 y 2). Los rendimientos de síntesis fueron 85% y 89% para el compuesto de hierro y para el de cobalto, respectivamente.

Tabla 1. Composición elemental del compuesto tetrafenilborato de tris(2,2'-bipiridina)hierro(II).

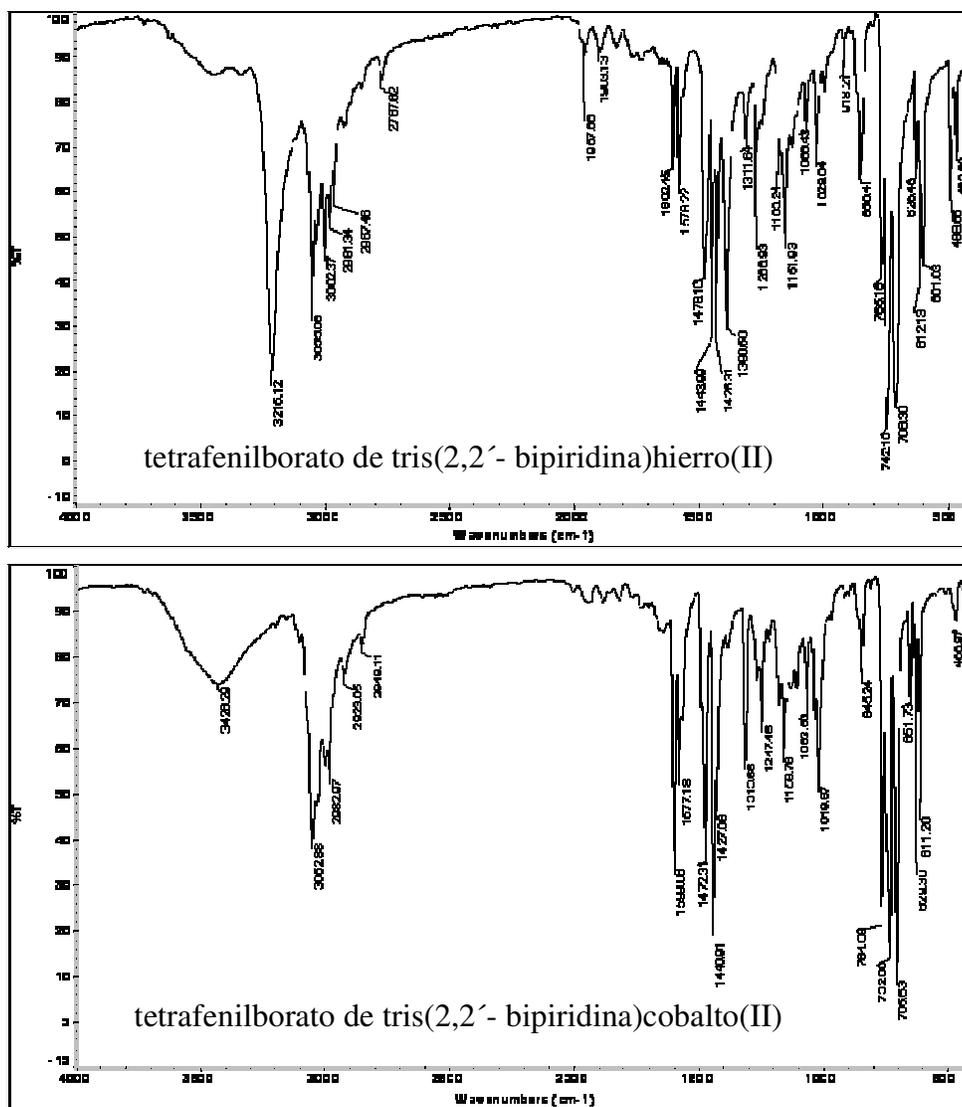
Elemento	% teórico	% experimental
Fe	4,8	-
B	1,9	-
N	7,2	5,8
C	80,6	83,5
H	5,5	6,2

Tabla 2. Composición elemental del compuesto tetrafenilborato de tris(2,2'-bipiridina)cobalto(II).

Elemento	% teórico	% experimental
Co	5,0	-
B	1,8	-
N	7,2	7,1
C	80,4	80,6
H	5,5	5,5

Los espectros IR de los compuestos de coordinación sintetizados muestran patrones vibracionales bastante coincidentes entre sí (Figuras 3). Las diferentes bandas están asociadas a las señales características de las moléculas de 2,2'-bipiridina [10, 11] y el anión tetrafenilborato [12].

La señales alrededor de 3400 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramientos de grupos O-H de agua adsorbida. Las bandas a 3200 cm^{-1} se asocian con los enlaces N-H de la bipiridina en el compuesto [10, 11]. Las bandas alrededor de 3055 cm^{-1} se asignan a estiramientos de los grupos =C-H en estructuras aromáticas [11, 13]. La vibración a 2981 cm^{-1} se atribuye a la formación de enlaces de hidrógeno [10, 13]. Las vibraciones entre 2000 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} indican la presencia de anillos bencénicos. Entre 1613 y 1300 cm^{-1} se localizan las bandas correspondientes a estiramientos de enlaces C=C en compuestos aromáticos y los estiramientos =C-N [11, 13]. Las bandas entre 900 y 700 cm^{-1} son vibraciones de deformación de enlaces característicos de complejos de bipiridina [14]. Los resultados de IR indican que las estructuras de bipiridina y tetrafenilborato están presentes en los compuestos sintetizados.



La Figura 4 muestra los materiales obtenidos mediante la inserción de los compuestos de coordinación de hierro y de cobalto en la arcilla (bentonita). Los resultados revelan la extrusión exitosa de los materiales, permitiendo la conformación de pellets con geometría bastante regular.

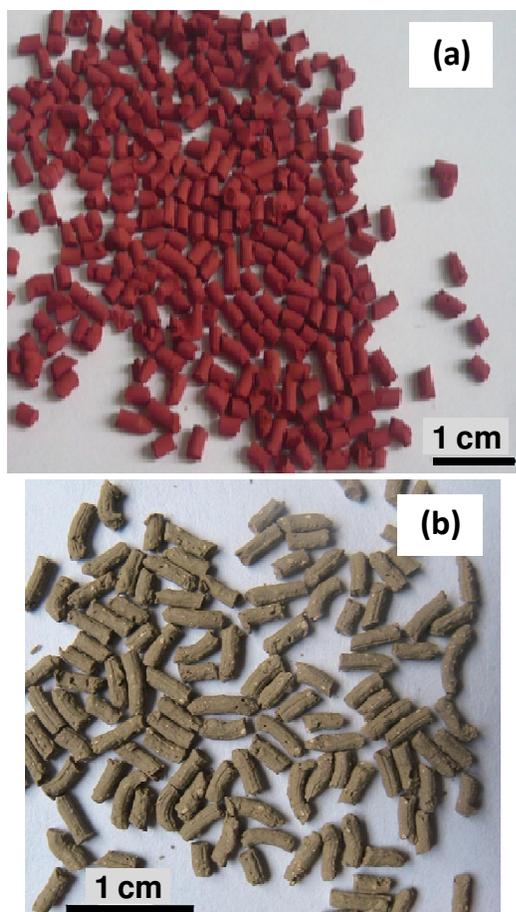


Figura 4: Fotografías de los materiales extruídos preparados a partir de los sólidos obtenidos por inserción de los compuestos de coordinación en el mineral de arcilla. **a)** Pellets del compuesto de hierro y **b)** pellets del compuesto de cobalto.

Las Figuras 5a y 5b muestran los patrones de difracción de rayos X para los compuestos de coordinación sintetizados (Figura 5b) y para los materiales obtenidos mediante la incorporación de dichos compuestos en una bentonita (Figura 5a). La Figura 5b indica claramente que los compuestos sintetizados poseen estructura cristalina, pero dichas agrupaciones difieren en el orden a largo alcance, debido a que los patrones son distintos. Dichos patrones de difracción, los cuales permiten identificar estos compuestos en síntesis posteriores, no han sido publicados en literatura. La Figura 5a revela claramente la presencia de los perfiles de difracción de los compuestos de coordinación, conjuntamente con el patrón

de difracción de rayos X correspondiente a la bentonita, en los materiales intercalados, lo que indica la formación de materiales mixtos sin reacción entre ellos.

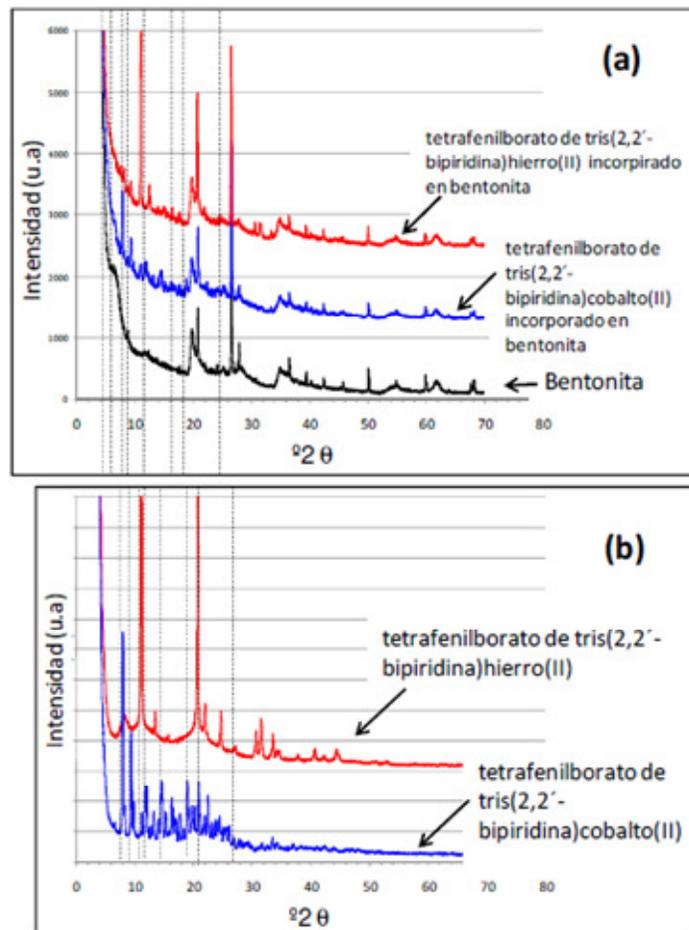


Figura 5: Difractogramas de rayos X en polvo para: **a)** los materiales intercalados (compuestos de coordinación mezclados con bentonita) y **b)** los compuestos de coordinación sintetizados.

La Figura 6 muestra los perfiles de análisis termogravimétrico (TGA) para los compuestos sintetizados y para los materiales obtenidos mediante incorporación de éstos. En todos los casos se observa una pérdida de masa entre 200 y 300 °C, probablemente como consecuencia de los procesos de descomposición térmica y volatilización de los compuestos sintetizados. Las pérdidas de masa fueron mucho mayores en los compuestos de coordinación sintetizados que en los materiales de matriz arcillosa, lo cual es el resultado de las cantidades menores de los compuestos en estos últimos. La pérdida de masa de los materiales en idéntica región de temperatura también confirma la incorporación de los compuestos de coordinación en la bentonita.

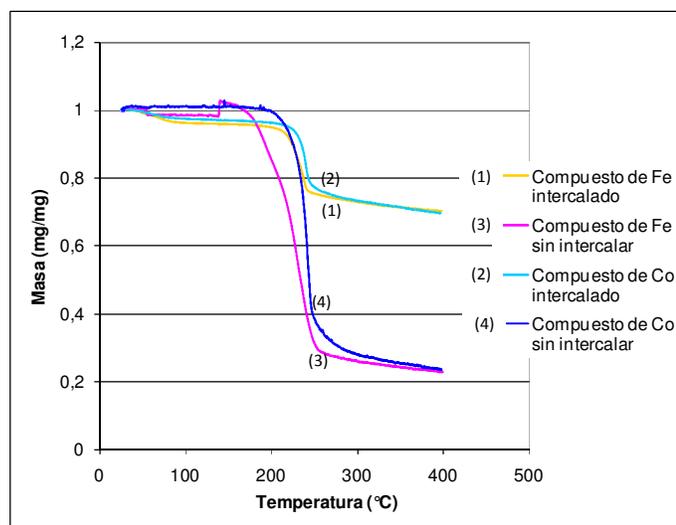


Figura 6: Perfiles de análisis termogravimétrico (TGA) para los compuestos de coordinación sintetizados y para los materiales obtenidos por inserción de los compuestos en la bentonita.

La actividad catalítica de los materiales conformados por inserción de los compuestos de coordinación en la bentonita (pellets), en la reacción de descomposición de peróxido de hidrógeno, se evaluó mediante la cuantificación del oxígeno formado en función del tiempo, a diferentes valores de pH. Para la reacción desarrollada bajo condiciones de pH espontáneo, se observó que el medio reaccionante se situó en un valor de pH cercano a 7, luego de la introducción de los catalizadores.

Los resultados de actividad catalítica (Figura 7) muestran las diferentes tendencias de los sólidos evaluados. Evidentemente los mayores niveles de producción de oxígeno se obtienen con el material conformado por la inserción del compuesto de cobalto (tetrafenilborato de tris(2,2'-bipiridina)cobalto(II)) en la bentonita. Adicionalmente, la mejor actividad catalítica del material de cobalto se observó a pH básico (pH=11). Sin embargo, la descomposición catalítica de peróxido de hidrógeno a pH espontáneo (pH=7) parece más importante debido a que genera posibilidades de aplicación en medios acuosos a pH neutro.

IV. CONCLUSIONES

Se sintetizaron los compuestos tetrafenilborato de tris(2,2'-bipiridina)hierro(II) y tetrafenilborato de tris(2,2'-bipiridina)cobalto(II). Los resultados del análisis elemental de C, H y N y los análisis de espectroscopía IR confirman la síntesis de los compuestos. La difracción de rayos X en polvo y el análisis termogravimétrico (TGA) demostraron la incorporación o inserción de los compuestos en el mineral

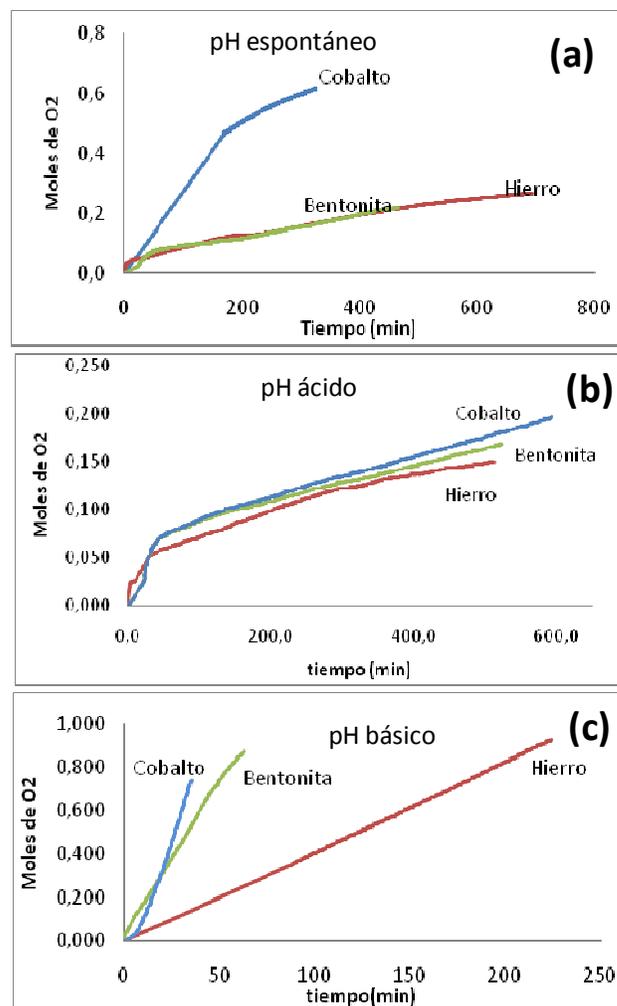


Figura 7: Actividad catalítica, a diferentes valores de pH, de los materiales extruídos (pellets) preparados por inserción de los compuestos tetrafenilborato de tris(2,2'-bipiridina)hierro(II) y tetrafenilborato de tris(2,2'-bipiridina)cobalto(II) en la bentonita. Las curvas se identifican con el nombre del metal incluido, y se comparan con la actividad catalítica de la bentonita libre (sin inserción de compuestos).

bentonita. El compuesto de cobalto, insertado en la arcilla, mostró la mayor actividad catalítica en la reacción de descomposición de peróxido de hidrógeno, una reacción inicial que permitió evaluar la potencialidad catalítica de los sólidos en reacciones de oxidación. Tanto los compuestos sintetizados como los materiales obtenidos por su inserción en una bentonita son publicados en literatura por primera vez.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de Colombia, por el apoyo financiero a través de la División de Investigaciones de la sede Bogotá (DIB), proyecto 203010017962. Este trabajo se desarrolló en el Laboratorio de Diseño y Reactividad de Estructuras Sólidas (Lab-DRES), Lab-125 del Departamento de Química de La Universidad Nacional de Colombia.

REFERENCIAS

- [1] J. G. Carriazo, L. F. Bossa-Benavides, E. Castillo, "Catalytic activity of transition metals in the hydrogen peroxide decomposition", *Química Nova*, vol. 35, p.p. 1101–1106, 2012.
- [2] J. G. Carriazo, E. Guélou, J. Barrault, J. M. Tatibouet, R. A. Molina, S. Moreno, "Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al–Ce–Fe", *Water Research*, vol. 39, p.p. 3891–3899, 2005.
- [3] S. K. Kim, S. K. Ihm, "effects of Ce addition and Pt precursor on the activity of Pt/A₂O₃ catalysts for wet oxidation of phenol", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 41, p.p 1967-1972, 2002.
- [4] S. Imamura, Y. Okumura, T. Nishio, "wet-oxidation of a model domestic wastewater on a Ru/Mn/Ce composite catalyst", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 37, p.p 1136-1139, 1998.
- [5] M. Devereux, M. Jackman, M. McCann, M Casey, "Preparation and catalase-type activity of manganese (II) amino acid complexes", *Polyhedron*, vol. 17, p.p. 153-158, 1998.
- [6] M. McCann, M. T. Casey, M. Devereux, M. Curran, G. Ferguson, "Syntheses, X-ray crystal structures and catalytic activities of the manganese (II) butanedioic acid complexes [Mn₂(O₂C(CH₂)₂CO₂)₂(phen)₂(H₂O)₄].2H₂O and {[Mn(O₂C(CH₂)₂CO₂)(bipy)(H₂O)₂]}_n", *Polyhedron*, vol. 16, p.p. 2547-2552, 1997.
- [7] S. McCann, M. McCann, M. T. Casey, M. Jackman, M. Devereux, V. McKee, "Syntheses and X-ray crystal structure of *cis*- [Mn(bipy)₂Cl₂].2H₂O.EtOH and *cis*- [Mn (phen)₂Cl₂] (bipy = 2,2'-bipyridine; phen = 1,10-phenanthroline); catalysts for the disproportionation of hydrogen peroxide", *Inorganica Chimica Acta*, vol. 279, p.p. 24-29, 1998.
- [8] S. Hanaoka, J. M. Lin, M. Yamada, "Chemiluminescent flow sensor for H₂O₂ based on the decomposition of H₂O₂ catalyzed by cobalt(II)-ethanolamine complex immobilized on resin. " *Analytica Chimica Acta*, vol. 426, p.p. 57-64, 2001.
- [9] J. G. Carriazo, R. A. Molina, S. Moreno, "Structural and textural characterization of a Colombian bentonite". *Revista Colombiana de Química*, vol. 36, p.p. 213–225, 2007.
- [10] S. M. Teleb, A. S. Gaballa, "Preparation and spectroscopic studies on charge-transfer complexes of 2,2'-bipyridine with picric and chloranilic acids", *Spectrochimica Acta A*, vol. 62, p.p. 140–145, 2005.
- [11] R. A. Adrian, S. Zhu, K. K. Klausmeyer, J. A. Walmsley, "Synthesis and X-ray crystal structure determination of monomeric *cis*-Pd(2,2'-bipyridine)(NO₃)₂", *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 10, p.p. 1527–1530, 2007.
- [12] T. Steiner, A. M.M. Schreurs, J. A. Kanters, J. Kroon, J. van der Maas, B. Lutz, "The strong aromatic hydrogen bonding in crystalline propargylammonium tetraphenylborate", *Journal of Molecular Structure*, vol. 436-437, p.p. 181- 187, 1997.
- [13] K. Nakanishi, *Infrared absorption spectroscopy*, Nankodo Company: Tokyo, 1962, p.p. 38-41, 52.
- [14] V. Amani, N. Safari, H. R. Khavasi, "Synthesis, characterization and crystal structure determination of iron(III) hetero-ligand complexes containing 2,2'-bipyridine, 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine and chloride, [Fe(bipy)Cl₄][bipy.H] and [Fe(dmbipy)₂Cl₂][FeCl₄]", *Polyhedron*, vol. 26, p.p. 4257–4262, 2007.