



---

**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**Estudio teórico comparativo de la estabilidad  
relativa de los intermediarios propuestos para las  
reacciones de los complejos  $[M(H_2O)_6]^{2+}$  (M=Fe, Ru)  
con peróxido de hidrógeno**

**T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICA**

**PRESENTA  
ANA ELIZABETH TORRES HERNÁNDEZ**



**MÉXICO, D.F.**

**2008**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** María del Carmen de Teresa Martín del Campo

**VOCAL:** Fernando Colmenares Landín

**SECRETARIO:** J. Jesús Hernández Trujillo

**1er. SUPLENTE:** David Enrique Ruiz Trejo

**2° SUPLENTE:** Carlos Cosío Castañeda

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**Universidad Nacional Autónoma de México,  
Departamento de Física y Química Teórica**

**ASESOR DEL TEMA:  
Dr. Fernando Colmenares Landín**

---

**SUSTENTANTE:  
Ana Elizabeth Torres Hernández**

---

# PYTEHIH

(RUTENIO)

*“I named the new body, in honor of my motherland”*

*“my aim was not to discover...new bodies, but to prepare the compounds. By the way, I accidentally found out the presence of a new body, but I could not separate it at first”*

Klaus tasted and smelt his preparations, so discovering that the ammines of ruthenium have a more caustic taste than alkalis, while the taste of osmium tetroxide is “acute pepper-like”.

En 1844 Karl Karlovitch Klaus (1796-1864), en ese entonces, un Profesor desconocido en la Universidad de Kazan, reportó su descubrimiento de un nuevo metal al cual llamó rutenio, en honor a Ruthenia, el nombre en latín de su país natal Rusia. Además de estudiar las características del rutenio, Klaus conducía gran número de investigaciones en torno al rodio, iridio, osmio, y en menor medida, paladio y platino.

Pitchkov V.N. The Discovery of Ruthenium,  
*Platinum Metals Rev.*, **1996**, 40, 181-188.

## DEDICATORIA

A bien la dicha de ser una entre ustedes  
que me han encaminado bajo un esquema de  
vida ejemplar y con el impulso de invaluables  
bienes sentimentales de los que me han  
provisto,

A los garantes de hacer de la ciencia un  
ambiente cotidiano y enigmante a mi curiosidad,

Por ese núcleo colaborativo que comparte la  
filosofía de unidad y trabajo,

En la sensatez de unas palabras y los altos  
suministros de perseverancia que levantaron el  
ánimo decaído de un desafío mal encarado,

Y más aún por el aliciente renovado del que soy  
presa por ser copartícipe de momentos  
inmemorables en su compañía

Papá (Pablo Torres Soria),  
Mamá (María del Socorro Hernández Hdez.)  
y hermana (Verónica Torres Hernández)  
Por siempre en mi corazón

Aún nos quedan muchos retos por hacer frente  
Y al final del día nos sabremos triunfadores

Tendré entonces el permiso de ejercer  
éticamente una profesión de vida  
Para el bien común

## **AGRADECIMIENTOS**

De manera muy especial agradezco a mi *Alma Mater* UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO por apoyarme en todo momento para mi formación profesional.

Al Dr. Fernando Colmenares Landín. Por la paciencia y disposición incansable que me brindó al conducirme brillantemente en la construcción del presente trabajo de investigación. Así como la motivación, confianza y apoyo que siempre me brindó en cada uno de los avances de este estudio hasta su culminación. Es usted partícipe de uno de mis logros más anhelados académicamente. Hasta siempre Dr. Colmenares.

Con todo aprecio a mis amigos y compañeros Eduardo Peralta Hernández, Sandra Antonio Hernández, Tania Patricia Lozano, Iván Cázares Figueroa, Erandi Bernabé Pablo, Jazmín Matamoros, Luis Mejía Mazariegos, Otto Hahn, Berenice Gómez Zaleta, Marco Antonio García Revilla y Ernesto Sánchez Mendoza.

## ABSTRACT

This investigation presents a theoretical comparative study of the relative stability for the proposed intermediates related to the reactions of  $\text{H}_2\text{O}_2$  with the  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Ru}^{2+}$  cations, as well as their corresponding hexa-aquo complexes. The results revealed that the high-valence complex  $^1[\text{RuO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  formation is energetically favorable, while the  $^1[\text{RuOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  compound of the free radical mechanism proved to be highly unstable. In the analogue reaction with the  $^5[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  complex both reaction pathways were viable, nevertheless the intermediate which supports the high-valence mechanism  $^5[\text{FeO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  showed more stability.

*Keywords:* ruthenium; iron; high-valence; free radical; reaction intermediates.

## RESUMEN

Se realizó un estudio teórico comparativo sobre la estabilidad relativa de los intermediarios propuestos para las reacciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  con los cationes  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Ru}^{2+}$ , así como sus correspondientes complejos hexa-acuo. Para la reacción del complejo  $^1[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , los resultados obtenidos indican que la formación del complejo de alta valencia  $^1[\text{RuO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  es energéticamente favorable, mientras que el compuesto propuesto para la reacción de radicales libres,  $^1[\text{RuOH}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ , es altamente inestable. En la reacción equivalente con el complejo  $^5[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ambos canales de reacción resultaron viables, no obstante es más estable el intermediario que favorece el mecanismo de reacción de alta valencia  $^5[\text{FeO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ .

*Palabras clave:* rutenio; hierro; alta valencia; radicales libres; intermediarios de reacción.

## ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	6
CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO	6
1 Fundamentos teóricos	6
1.1 La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.	6
1.2 El Hamiltoniano molecular y la aproximación de Born-Oppenheimer	8
1.3 Las aproximaciones de los electrones independientes y orbital	9
1.4 Teorema variacional	10
1.5 El método del campo autoconsistente (SCF) de Hartree-Fock	11
1.6 La energía de correlación	14
1.7 El método multiconfiguracional CASSCF	15
1.8 Teoría de las perturbaciones de Møller-Plesset (MP)	16
2 Antecedentes de la reacción de Fenton	20
2.1 La importancia de la reacción de Fenton	24
3 Antecedentes de la reacción de Ru(II) con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	25
3.1 La importancia de los compuestos de alta valencia de Ru(II)	28
CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA	29
1 Método de cálculo.	29

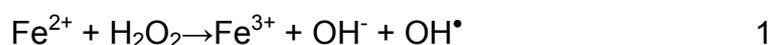
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
3.1 Análisis de la estabilidad relativa de los intermediarios formados a partir del mecanismo de alta valencia y vía radicales libres.	32
3.1.1 Reacción entre peróxido de hidrógeno y el catión $\text{Ru}^{2+}$ .	33
3.1.2 Reacción entre peróxido de hidrógeno y el catión $\text{Fe}^{2+}$ .	34
3.1.3 Reacción del complejo hexa-acuo de hierro(II) con peróxido de hidrógeno.	38
3.1.4 Reacción del complejo hexa-acuo de rutenio(II) con peróxido de hidrógeno.	41
CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	43
4.1 Conclusiones	43
4.2 Perspectivas	45
Anexo 1 Geometrías optimizadas	46
1.1 Geometrías de las especies involucradas en la reacción del catión metálico $\text{Fe}^{2+}$ y $\text{Ru}^{2+}$ con $\text{H}_2\text{O}_2$ .	46
1.2 Descripción de las geometrías de los intermediarios propuestos en la reacción del complejo hexa-acuo de rutenio(II) y hierro(II) con $\text{H}_2\text{O}_2$ .	49
BIBLIOGRAFÍA	54

## INTRODUCCIÓN

La activación de oxidantes comunes como el  $\text{H}_2\text{O}_2$  por metales de transición para generar intermediarios reactivos con mayor poder oxidante, resulta de gran interés por sus aplicaciones en síntesis orgánica y en el campo de la catálisis, tanto dentro del área de la investigación básica como a nivel industrial.<sup>1</sup>

Uno de los sistemas más conocidos por su poder oxidante es la mezcla de Fenton ( $\text{Fe (II) / H}_2\text{O}_2$ ), la cual se utiliza en diferentes aplicaciones industriales desde hace más de un siglo. Es interesante mencionar que a pesar de su amplio uso, no se ha determinado aún el mecanismo químico a través del cual ocurre esta reacción.<sup>2</sup>

En 1930, Haber y Weiss<sup>3</sup> propusieron que la capacidad oxidante resultante de la reacción de Fenton proviene de los radicales  $\text{OH}^\bullet$  formados por la descomposición del peróxido de hidrógeno catalizada por el ion  $\text{Fe}^{2+}$ , de acuerdo con la reacción:



Es importante señalar que aunque este modelo cuenta con una gran aceptación, no ha podido ser verificado experimentalmente.

Bray y Gorin (1932) plantearon la posibilidad de que la reacción de Fenton ocurriera a través de un mecanismo diferente al de radicales libres, el cual se caracteriza por la participación de compuestos de alta valencia de hierro como intermediarios.<sup>4</sup> Dentro de esta propuesta un paso fundamental es la reacción:



Cabe mencionar que recientemente se han publicado resultados experimentales que sugieren que la reacción de Fenton no ocurre a través de intermediarios de alta valencia.<sup>5</sup> En este sentido, la propuesta de Haber y Weiss mencionada anteriormente es la que encuentra actualmente una mayor aceptación.

A pesar de no tener todavía una aplicación tan importante como la de la mezcla de Fenton, es importante señalar que diferentes reacciones de oxidación en las que participan complejos de rutenio son de utilidad catalítica en una gran variedad de transformaciones químicas, entre las que es importante resaltar las reacciones de oxidación de compuestos orgánicos como el fenol o el ciclohexeno.<sup>6</sup>

De hecho, se sabe que diversos complejos de rutenio participan como catalizadores en una gran variedad de transformaciones, entre las que se incluyen la hidrogenación de enlaces dobles, la oxidación de sustratos orgánicos, las reacciones de isomerización, la adición nucleofílica a múltiples enlaces y la formación del enlace C-C, reducción de CO<sub>2</sub>, entre otras.<sup>7</sup>

La química de complejos que contienen el grupo rutenilo (Ru<sup>IV</sup>O) ha sido ampliamente estudiada, debido a que este tipo de compuestos frecuentemente presentan altos estados de oxidación por lo que tienen un potencial de aplicación como catalizadores activos para varias reacciones oxidantes en química orgánica.<sup>1</sup>

A pesar de los avances en la química de oxidación de los complejos oxo de rutenio, todavía son escasos los estudios de las reacciones de oxidación de compuestos orgánicos catalizadas por rutenio con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en medio acuoso, así como los mecanismos que siguen estas reacciones.

A nivel experimental se ha investigado el poder oxidante resultante de la mezcla de peróxido de hidrógeno con diferentes complejos de rutenio partiendo del planteamiento de que la especie oxidante es el intermediario de alta valencia formado *in situ* a partir de la interacción entre el complejo y el peróxido de hidrógeno; pese a esto, aún no se posee información concluyente sobre el mecanismo de reacción que sigue.

Asimismo, para este tipo de reacciones se ha sugerido la participación de intermediarios de alta valencia con base en argumentos termodinámicos, a partir del análisis de potenciales de óxido-reducción determinados

experimentalmente. Al igual que los estudios antes mencionados, las conclusiones obtenidas de estas investigaciones también han sido limitadas en cuanto a los aspectos mecanísticos que siguen estas reacciones.<sup>9</sup>

En los pasados diez años se han publicado resultados del uso de catalizadores de rutenio en reacciones de oxidación de alquenos y alcoholes en presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Che y colaboradores<sup>7</sup> reportaron un protocolo experimental para la oxidación de algunos compuestos orgánicos utilizando un catalizador de rutenio (III) y  $\text{H}_2\text{O}_2$ . En dicho estudio se propuso que la reacción ocurre a través de uno o más intermediarios, presumiblemente vía complejos de alta valencia.

Por otro lado, también se han realizado estudios cinéticos de la reacción de  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; con base en los resultados obtenidos de este estudio, se ha planteado la posibilidad de que esta reacción ocurra vía radicales hidroxilo.<sup>8</sup> Cabe mencionar que éste es el único estudio en el que se ha sugerido un mecanismo de radicales libres para la reacción de peróxido de hidrógeno con un compuesto de rutenio. Para la reacción análoga con rutenio (II) se ha propuesto un mecanismo de reacción de alta valencia<sup>9</sup>; desafortunadamente, no se cuenta con suficiente evidencia a nivel experimental para poder concluir sobre este respecto.

Los complejos metal-oxo de alta valencia constituyen una importante familia de catalizadores que pueden llevar a cabo la activación del enlace C-H por inserción de oxígeno, lo cual resulta de gran interés químico. Por esta razón, existe el interés en desarrollar catalizadores eficientes que puedan llevar a cabo estos procesos con alto rendimiento, grandes números de recambio y mínimas cantidades de subproductos. En paralelo hay una necesidad de plantear modelos teóricos que revelen los factores fundamentales que gobiernan la actividad catalítica asociada con estas especies.

De acuerdo con la revisión bibliográfica que se llevó a cabo, sobre la reacción que ocurre entre algunos complejos de rutenio y peróxido de hidrógeno se encontró que la mayoría de los estudios realizados sobre este tipo de interacciones se han enfocado en el desarrollo de procedimientos eficientes y

selectivos en síntesis orgánica o catálisis química. Cabe mencionar que probablemente debido a la dificultad inherente a la determinación y caracterización de los posibles intermediarios, no se han publicado estudios sobre participación de los mismos en el transcurso de la reacción.

Con el propósito de apoyar las investigaciones experimentales mencionadas anteriormente, en el presente proyecto se llevó a cabo para las reacciones:  $M^{2+} + H_2O_2$  y  $M(H_2O)_6^{2+} + H_2O_2$  ( $M = Fe, Ru$ ) un estudio teórico comparativo de la estabilidad relativa de los intermediarios propuestos para ambos mecanismos de reacción.

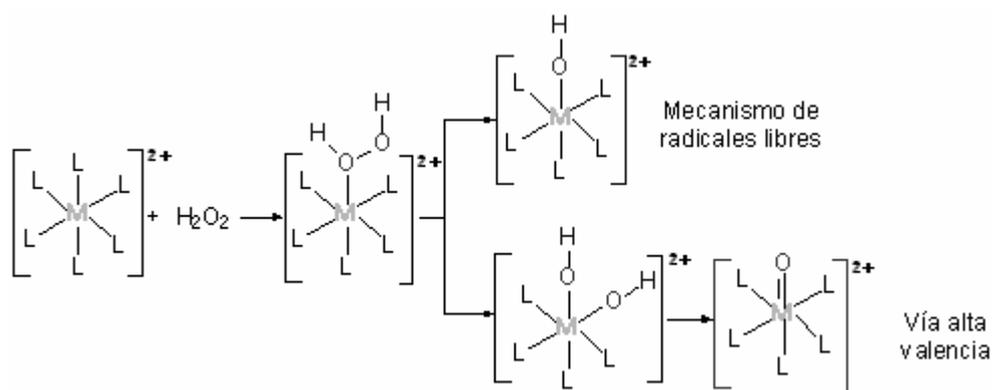


Figura 1. Intermediarios propuestos

Algunos de los intermediarios propuestos a nivel experimental o teórico para la reacción del hierro (II) con peróxido de hidrógeno se presentan en la figura 1. Como se muestra en esta figura, la formación del intermediario metal-hidroxo favorecería la vía de radicales libres, mientras que el intermediario metal-oxo, conocido como ferrilo, apoyaría el mecanismo de alta valencia. Cabe mencionar que algunos estudios teóricos asocian la formación del intermediario metal-dihidroxo a la vía de alta valencia.<sup>10</sup>

De acuerdo con lo que se mencionó previamente, la información experimental para las reacciones análogas de rutenio es limitada. Por esta razón, en el presente trabajo se tomó como referencia el modelo de reacción planteado en hierro (II) para abordar el estudio de los sistemas análogos de rutenio, con el fin de identificar y analizar diferencias o semejanzas estructurales, energéticas y electrónicas de las especies involucradas en las interacciones de estos cationes metálicos y sus complejos hexa-acuo con la molécula  $H_2O_2$ .

Con la finalidad de detectar los factores electrónicos que pudieran ser importantes para esta reacción y darles un seguimiento en sistemas con mayor número de átomos, se abordó el estudio en dos etapas. En la primera de ellas se consideró el estudio de los posibles intermediarios para las reacciones entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  con los cationes aislados  $\text{Ru}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ . En una segunda etapa se estudió la reacción de peróxido de hidrógeno con los complejos hexa-acuo de estos cationes.

La presentación del presente trabajo está organizada de la siguiente manera:

El capítulo 1 se divide en dos partes: en la primera sección se incluyen algunos aspectos de la química cuántica referentes a las aproximaciones que se emplearon en el desarrollo metodológico de esta investigación. En la segunda sección se presentan algunos antecedentes destacados de las interacciones estudiadas, entre los que se incluyen los resultados de investigaciones reportadas que aportan información específica para el presente estudio respecto a los intermediarios característicos para las dos vías de reacción. Asimismo, se comenta la relevancia de estas reacciones tanto a nivel de investigación básica como dentro de los sectores industrial y tecnológico.

En el capítulo 2 se detalla la metodología de cálculo que se utilizó en este trabajo.

En el capítulo 3 se presentan y se discuten los resultados obtenidos para los sistemas investigados. El contenido está organizado en dos secciones que incluyen la presentación de los datos correspondientes a las geometrías optimizadas y las estabilidades relativas de las especies de mayor interés para el estudio.

Finalmente se concluye sobre la investigación realizada y se presentan perspectivas que pudieran ser de utilidad para darle continuidad al proyecto.

# CAPÍTULO 1

## MARCO TEÓRICO

### 1 Fundamentos Teóricos

#### 1.1 La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

La mecánica cuántica postula que el estado de un sistema microscópico de  $n$  partículas puede ser descrito a partir de su función de onda ( $\Psi$ ), la cual contiene toda la información que es posible conocer acerca de dicho sistema en ese estado; esta función depende de las coordenadas de las partículas y del tiempo.

Para una partícula que se mueve en una dirección, la función  $\Psi = \Psi(x, t)$  se obtiene al resolver la ecuación 1.1, la cual se conoce como ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo.

$$\frac{-\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \Psi(x, t) \quad 1.1$$

Cuando la función de energía potencial  $V$  solo depende de la posición la función de onda puede escribirse como el producto de una función de la posición por una función del tiempo:  $\Psi(x, t) = \psi(x)f(t)$ ; la función  $\psi(x)$  se obtiene al resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x) = E \Psi(x) \quad 1.2$$

En esta ecuación  $\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$  es el operador Hamiltoniano  $\hat{H}$  u operador de la energía total. En notación simplificada y generalizada la ecuación de 1.2 se expresa como:

$$H\Psi = E\psi \quad 1.3$$

La ecuación de Schrödinger juega un papel fundamental dentro de la química cuántica, que es la parte de la química que aborda el estudio de sistemas de

interés químico a nivel microscópico. Para los sistemas en los que el potencial  $V$  es independiente del tiempo, las funciones de onda pueden ser expresadas de la siguiente forma y se dice que representan estados estacionarios del sistema:

$$\Psi(x,t) = e^{\frac{-iEt}{\hbar}} \psi(x) \quad 1.4$$

Donde la función  $\psi(x)$  es solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

La función de onda de la ecuación 1.4 puede ser compleja, sin embargo la cantidad con significado físico está dada por el postulado de Max Born:

$$|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi \quad 1.5$$

De acuerdo con este postulado  $|\Psi|^2$  representa una función de densidad de probabilidad y para los estados estacionarios no cambia con el tiempo. En virtud de este postulado se debe cumplir que la probabilidad de encontrar a la partícula en todo el espacio sea 1, lo cual queda establecido en la condición de normalización:<sup>11</sup>

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi d\tau = 1 \quad 1.6$$

## 1.2 El Hamiltoniano molecular y la aproximación de Born-Oppenheimer

Si se considera al núcleo y los electrones como masas puntuales y se desprecian las interacciones espín-órbita, así como efectos relativistas, el Hamiltoniano molecular se expresa como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2me} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad 1.7$$

donde  $i, j$  se refieren a los electrones y  $\alpha, \beta$  denotan a los núcleos.

Este operador contiene los operadores de energía cinética de los núcleos y electrones, los términos de energía de repulsión nuclear, las expresiones correspondientes a la energía potencial de atracción núcleo-electrón y, por

último, el término de la energía potencial de repulsión entre los electrones. La función de onda y energía de la molécula se obtienen con la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}\psi(q_i, q_\alpha) = E\psi(q_i, q_\alpha) \quad 1.8$$

la cual depende de las coordenadas electrónicas y nucleares. Este problema se puede simplificar mediante la aplicación de la aproximación de Born-Oppenheimer, que consiste en separar la descripción del movimiento de los núcleos y de los electrones con base en la consideración de que los núcleos son más pesados que los electrones  $m_\alpha \gg m_e$  y se mueven con velocidades mucho menores a las de los electrones. Por consiguiente, dentro de esta aproximación los núcleos se consideran fijos con respecto al movimiento electrónico.

Por lo tanto, se pueden despreciar los términos de energía cinética nuclear del Hamiltoniano molecular; logrando separar la función de onda en una que describe el movimiento electrónico y una correspondiente al movimiento nuclear:

$$\psi(q_i, q_\alpha) = \psi_{el}(q_i; q_\alpha)\psi_N(q_\alpha) \quad 1.9$$

Dentro de esta aproximación, la función de onda y la energía asociadas con el movimiento electrónico se obtienen a partir de la ecuación:

$$\left(-\frac{\hbar}{2me} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}\right)\psi_{el} = E_{el}\psi_{el} \quad 1.10$$

$$\hat{H}_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el} \quad 1.11$$

la cual se resuelve paramétricamente para posiciones fijas de los núcleos.

De esta forma, la energía total para cada arreglo fijo de los núcleos se calcula sumando a la energía electrónica la energía de repulsión nuclear  $V_{NN}$ , dada por el término constante:<sup>11</sup>

$$V_{NN} = \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} \quad 1.12$$

### 1.3 Las aproximaciones de electrones independientes y orbital

En la ecuación de Schrödinger para la parte electrónica (1.11) el término de interacción interelectrónica  $\sum_i \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}$  dificulta de manera importante resolver la ecuación de Schrödinger para sistemas moleculares. En una primera aproximación se puede suponer que los electrones no interactúan entre sí, lo que cancela este término del Hamiltoniano.

Dentro de esta aproximación, conocida como aproximación de electrones independientes,<sup>12</sup> el Hamiltoniano se expresa como la suma de n Hamiltonianos monoeléctricos y la función de onda se expresa como un producto de funciones de espín-orbitales monoeléctricas. Al aplicar sobre este producto el operador de antisimetría definido como:

$$A = \left( \frac{1}{\sqrt{N!}} \right) \sum_P s_P P \quad 1.13$$

donde N es el número de electrones, el operador P actúa sobre las N! permutaciones y s<sub>p</sub> es +1 o -1 dependiendo de si la permutación P contiene un número par o impar de permutaciones, se obtiene un producto antisimétrico de orbitales conocido como determinante de Slater, que tiene como estructura general:<sup>13</sup>

$$\sqrt{(1/N!)} \det \{ \phi_j(r_i) \} = \sqrt{(1/N!)} \begin{bmatrix} \phi_1(1)\phi_2(1)\phi_3(1)\dots\phi_k(1)\dots\phi_N(1) \\ \phi_1(2)\phi_2(2)\phi_3(2)\dots\phi_k(2)\dots\phi_N(2) \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \phi_1(N)\phi_2(N)\dots\phi_k(N)\dots\phi_N(N) \end{bmatrix} \quad 1.14$$

Mediante esta aproximación se asume que cada electrón puede ser representado por una función de onda, la cual es función propia de un Hamiltoniano monoeléctrico. Por lo tanto, a cada electrón se le relaciona con un orbital o función matemática que describe sus propiedades dentro de una molécula.<sup>14</sup>

## 1.4 Teorema variacional

De acuerdo con la mecánica cuántica, el valor esperado para la energía de un sistema microscópico está dado por la expresión:

$$\langle E \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi dq}{\int \psi^* \psi dq} \quad 1.15$$

donde  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano y  $q$  se refiere a las coordenadas de las partículas del sistema. El teorema variacional enuncia que para cualquier función de onda  $\psi$  que obedezca las condiciones límite de la función propia correspondiente al estado basal:

$$\langle E \rangle \geq E_{eb}$$

donde  $E_{eb}$  es el valor propio de la energía para el estado basal. Por lo tanto si se utiliza cualquier función de onda que no sea la función propia exacta para el estado basal para calcular el valor esperado de la energía, el resultado será mayor que el valor de la energía del estado basal.<sup>15</sup>

En la práctica, la aplicación del método variacional consiste en proponer una función de onda de prueba para el problema, que contenga algunos parámetros ajustables llamados parámetros variacionales. Estos parámetros son ajustados hasta que la energía asociada a la función de onda de prueba sea minimizada. La función de onda y la energía así obtenidas son aproximaciones a la energía y la función de onda exactas.

## 1.5 El método del campo autoconsistente (SCF) de Hartree-Fock

La aproximación de Hartree permite obtener soluciones aproximadas de la ecuación de Schrödinger para átomos y moléculas como un producto de funciones monoeléctricas. En esta aproximación no se consideran las interacciones instantáneas entre los electrones; en su lugar, se describe el movimiento de cada electrón en el campo promedio que generan los demás electrones.

Dentro de esta aproximación se parte de una función de onda construida como el producto de funciones monoeléctricas normalizadas  $s_i$  que tienen una parte radial y un armónico esférico; esta función se puede obtener de la aplicación de la aproximación de electrones independientes mencionada anteriormente:

$$\psi_0 = s_1(r_1, \theta_1, \phi_1) s_2(r_2, \theta_2, \phi_2) \dots s_n(r_n, \theta_n, \phi_n) \quad 1.16$$

La energía potencial entre dos electrones en unidades atómicas está dado por:

$$V_{12} = \frac{1}{r_{ij}} \quad 1.17$$

Si se considera que el electrón 1 interactúa con la densidad de carga generada por los demás electrones presentes en la molécula, entonces la energía potencial de interacción entre el electrón 1, los electrones restantes y el núcleo se puede escribir como:

$$V_1(r_1, \theta_1, \phi_1) = \sum_{j=2}^n \int \frac{|s_j|^2}{r_{ij}} dv_j - \frac{z}{r_1} \quad 1.18$$

en donde se ha tomado en cuenta que  $\rho_j = -e|s_j|^2$ .

Como una aproximación adicional de este modelo, se promedia el potencial  $V_1(r_1, \theta_1, \phi_1)$  sobre todos los posibles valores de los ángulos  $\theta_1$  y  $\phi_1$ , con lo que se obtiene una expresión para el potencial que sólo depende de  $r_1$ . Así, se puede plantear la ecuación monoeléctrica:

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + V_1(r_1) \right] t_1(1) = \varepsilon_1 t_1(1) \quad 1.19$$

que da como solución un orbital mejorado para el electrón 1  $t_1(1)$ , así como la energía  $\varepsilon_1$  correspondiente a este orbital. Posteriormente se repite este procedimiento para los demás electrones obteniendo así  $n$  funciones de onda mejoradas  $t_i(i)$ . El conjunto de orbitales mejorado es utilizado como función de partida para un nuevo ciclo de optimización. El procedimiento se lleva a cabo de manera iterativa hasta que el cambio en la función de onda y la energía entre dos ciclos de cálculo sucesivos sea menor a un valor determinado (usualmente  $1 \times 10^{-6}$  u.a.). Dentro de esta aproximación la energía total se expresa como:

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_i \sum_{j>i} J_{ij} \quad 1.20$$

donde  $J_{ij}$  representa la integral de Coulomb, la cual expresa la interacción entre cada par de electrones en la molécula:

$$J_{ij} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \iint \frac{|s_i(i)|^2 |s_j(j)|^2}{r_{ij}} dv_i dv_j \quad 1.21$$

La aproximación de Hartree-Fock constituye una extensión del procedimiento de Hartree que consiste en incorporar el principio de antisimetría de Pauli al expresar la función de onda como un determinante de Slater. En esta aproximación la ecuación de Schrödinger toma la forma:

$$\hat{F} u_i = \varepsilon_i u_i \quad 1.22$$

donde  $F$  representa al operador de Fock que está dado por:

$$F_i = \hat{h}_i + \sum_j (J_{ij} - \hat{K}_{ij}) \quad 1.23$$

que incluye de manera adicional la integral de intercambio  $K$  por cada par de electrones en la molécula con el mismo espín:

$$K_{ij} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \iint \frac{s_i(i)s_j(j)s_i(j)s_j(i)}{r_{ij}} dv_i dv_j \quad 1.24$$

Este término representa un efecto mecánico cuántico que no tiene equivalente clásico.

Una etapa importante para la aplicación de este esquema a sistemas de interés químico lo constituye la aproximación de Roothaan que consiste en expresar la parte espacial de cada una de las funciones monoeléctricas en el determinante de Slater como una combinación lineal de funciones de base  $\chi_s$ :

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b C_{s_i} \chi_s \quad 1.25$$

Al aplicar el operador de Fock sobre cada uno de los orbitales  $\phi_i$  expresado de acuerdo con 1.23, se obtienen  $b$  ecuaciones simultáneas:

$$\sum_{s=1}^b C_{s_i} (F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0 \quad \text{donde } s = 1, 2, 3 \dots b \quad 1.26$$

donde F y S son matrices cuadradas de dimensión s y  $s=1,2,3\dots b$ .

Esta ecuación puede representarse en la forma matricial como:

$$\begin{pmatrix} F_{11}-\varepsilon_s S_{11} & F_{12}-\varepsilon_s S_{12} & \dots & F_{1b}-\varepsilon_s S_{1b} \\ F_{21}-\varepsilon_s S_{21} & F_{22}-\varepsilon_s S_{22} & \dots & F_{2b}-\varepsilon_s S_{2b} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ F_{rs}-\varepsilon_s S_{rs} & F_{r2}-\varepsilon_s S_{r2} & \dots & F_{rb}-\varepsilon_s S_{rb} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{s1} \\ C_{s2} \\ \vdots \\ C_{sb} \end{pmatrix} = 0 \quad 1.27$$

Para que exista una solución no trivial, es decir, una solución en que no todos los coeficientes sean iguales a cero, se debe cumplir que :

$$\det (F_{rs}-\varepsilon_i S_{rs}) = 0 \quad 1.28$$

Esta ecuación, conocida como ecuación secular, permite obtener las energías orbitales  $\varepsilon_i$  y los coeficientes  $C_{si}$  asociados con cada uno de los orbitales  $\phi_i$ .

Debido a que las integrales  $F_{rs}$  dependen de los orbitales  $\phi_i$  que a la vez son función de los parámetros variacionales  $C_{si}$ , la ecuación de Hartree-Fock-Roothaan (1.26) se resuelve de modo iterativo. Para ello se plantea una serie de coeficientes para cada uno de los orbitales moleculares de partida que se utilizan para calcular el operador de Fock (1.23). Esto permite obtener los elementos de la matriz (1.27) y resolver la ecuación secular (1.28) para obtener valores aproximados de  $\varepsilon_i$ ; con estos valores se resuelve la ecuación de Hartree-Fock-Roothaan (1.26) para conseguir mejores coeficientes, y por tanto mejores orbitales moleculares. El procedimiento se repite hasta alcanzar la autoconsistencia.<sup>11</sup>

## 1.6 La energía de correlación

Como se mencionó anteriormente, el método de Hartree-Fock no considera la interacción electrónica instantánea, sino una interacción promedio, de modo que la energía Hartree-Fock representa sólo un valor aproximado de la energía exacta.

La energía de correlación se define como la diferencia entre la energía no relativista exacta y la energía Hartree-Fock:

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{no rel}} - E_{\text{HF}} \quad 1.29$$

En un esfuerzo por incluir los efectos de correlación electrónica se han creado los métodos post Hartree-Fock.

### 1.7 El método multiconfiguracional CASSCF

Se parte de la elección de un conjunto de funciones de base  $\chi_i$ . Por lo tanto los orbitales SCF  $\phi_i$  se escriben como una combinación lineal de estas funciones de base conforme a la ecuación 1.25.

Dentro de la aproximación Hartree-Fock el número de orbitales atómicos o moleculares es igual al número de funciones de base utilizadas; los orbitales no ocupados se conocen como orbitales virtuales.

El método de campo autoconsistente de espacio activo completo CASSCF constituye una extensión de la aproximación de Hartree-Fock que se caracteriza porque en vez de considerar un sólo determinante de Slater, se expresa la función de onda para la parte electrónica de un sistema atómico o molecular como una combinación lineal de determinantes de Slater.

Dentro de esta aproximación, los orbitales correspondientes a la configuración electrónica del estado que se desea investigar se dividen intuitivamente en orbitales activos e inactivos. Los orbitales inactivos están doblemente ocupados; los orbitales activos pueden tener ocupación simple o doble o pueden estar desocupados. Estos últimos orbitales se utilizan para formar un espacio de determinantes, conocido como espacio activo, en el que se incluyen todas las excitaciones posibles de los electrones que los ocupan.

Con el fin de evitar contaminación de espín en se utilizan frecuentemente funciones de configuración de estado (CSF)  $\Phi_i$ , las cuales se obtienen como

combinaciones antisimétricas de un producto orbital espacial y una combinación lineal adaptada por simetría de productos de espín alfa-beta. Así, la función de onda CASSCF se expresa como una combinación lineal de este tipo de funciones.<sup>28</sup>

Cabe señalar que este método sólo incluye la correlación estática de los electrones activos, por lo que desafortunadamente no proporciona energías cualitativamente exactas. Para obtener energías de excitación precisas se requiere incluir la correlación dinámica entre los electrones activos e inactivos.

Una segunda corrección a la energía de correlación utilizada en la presente investigación está basada en la teoría de perturbaciones. Algunos aspectos relacionados con esta teoría se presentan a continuación.

### 1.8 Teoría de las perturbaciones de Møller-Plesset (MP)

Dentro de la teoría de las perturbaciones se considera como sistema perturbado al Hamiltoniano  $\hat{H}$  independiente del tiempo para el sistema y como sistema sin perturbar al Hamiltoniano  $\hat{H}^0$  de un sistema cuyas funciones propias son conocidas. La diferencia entre los dos Hamiltonianos es la perturbación,  $\hat{H}'$ ;

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0 \quad 1.30$$

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}' \quad 1.31$$

El objetivo es relacionar las funciones y valores propios desconocidos del sistema perturbado con las funciones y valores propios conocidos del sistema sin perturbar a través del parámetro  $\lambda$  en el Hamiltoniano:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}' \quad 1.32$$

Cuando  $\lambda$  es cero, se tiene el sistema sin perturbar y cuando  $\lambda=1$  la perturbación se aplica totalmente.

Ya que el Hamiltoniano depende de  $\lambda$ , tanto las funciones propias  $\psi_n$ , como los valores propios  $E_n$ , dependen también de  $\lambda$ :

$$\psi_n = \psi_n(\lambda, q) \quad E_n = E_n(\lambda) \quad 1.33$$

donde  $q$  hace referencia a las coordenadas del sistema.

De acuerdo con esta teoría se asume que los valores de la energía y las funciones propias se pueden desarrollar como una serie de potencias de  $\lambda$ :

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}\lambda + E_n^{(2)}\lambda^2 + \dots \quad 1.34$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)}\lambda + \psi_n^{(2)}\lambda^2 + \dots \quad 1.35$$

En la práctica usualmente se obtienen algunos coeficientes (usualmente sólo dos) de los desarrollos 1.34 y 1.35, esperando que la suma parcial que contiene estos términos dé una aproximación adecuada de la energía y la función de onda del estado investigado.

Al sustituir 1.35 y 1.33 en la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo y agrupando los términos con potencias iguales de  $\lambda$  se obtiene:

$$\hat{H}^0\psi_n^{(0)} + \lambda(\hat{H}^1\psi_n^{(0)} + \hat{H}^0\psi_n^{(1)}) + \lambda^2(\hat{H}^0\psi_n^{(2)} + \hat{H}^1\psi_n^{(1)}) + \dots = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} + \lambda(E_n^{(1)}\psi_n^{(0)} + E_n^{(0)}\psi_n^{(1)}) + \lambda^2(E_n^{(2)}\psi_n^{(0)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(0)}\psi_n^{(2)}) + \dots \quad 1.36$$

Si los coeficientes de potencias similares de  $\lambda$  en las series que están a ambos lados de 1.36 son iguales, entonces es posible igualar cada una de las series para todos los valores de  $\lambda$ .

Igualando los coeficientes de los términos de  $\lambda^1$ :

$$\hat{H}^0\psi_n^{(1)} - E_n^{(0)}\psi_n^{(1)} = E_n^{(1)}\psi_n^{(0)} - \hat{H}^1\psi_n^{(0)} \quad 1.37$$

de donde se puede obtener la corrección de primer orden de la energía.

De acuerdo a la teoría de perturbaciones de Møller-Plesset se considera que la función de onda sin perturbar es la función obtenida a nivel Hartree-Fock y por

lo tanto, el Hamiltoniano sin perturbar está representado por la suma de los operadores de Fock monoeléctricos:

$$\hat{H}^0 = \sum_{i=1}^n \hat{f}(i) \quad 1.38$$

La función de onda Hartree-Fock no perturbada  $\Phi_0$  es un determinante de Slater formado a partir de los  $\{U_1, U_2 \dots U_i\}$  espín-orbitales que en su forma desarrollada se expresan como una suma de  $n!$  términos que incluyen una permutación diferente de electrones en los espín-orbitales. Cada término de dicho desarrollo es función propia de  $\hat{H}^0$  MP con valor propio que corresponde a la suma de las  $n$  energías orbitales. Como  $\Phi_0$  es una combinación lineal de los  $n!$  términos; es función propia de  $\hat{H}^0$ :<sup>11</sup>

$$\hat{H}^0 \Phi_0 = \left( \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \right) \Phi_0 \quad 1.39$$

La perturbación  $\hat{H}'$  se plantea como la diferencia entre el Hamiltoniano molecular verdadero que incluye explícitamente la energía potencial interelectrónica  $\hat{H}$  y el Hamiltoniano molecular sin perturbar  $\hat{H}^0$ :

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0 = \sum_h \sum_{i>h} \frac{1}{r_{hi}} - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left[ \hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i) \right] \quad 1.40$$

Entonces, la perturbación  $\hat{H}'$  corresponde a la diferencia entre las repulsiones electrónicas verdaderas y el potencial interelectrónico promedio de Hartree-Fock.

La corrección de primer orden de la energía del estado fundamental se obtiene al promediar la perturbación  $\hat{H}'$  sobre las funciones de onda sin perturbar:

$$E_0^{(1)} = \left\langle \Phi_0 \left| \hat{H}' \right| \Phi_0 \right\rangle \quad 1.41$$

De modo que la energía molecular incluyendo la corrección de primer orden se expresa como:

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = E_{HF} \quad 1.42$$

y corresponde a la energía de Hartree-Fock. La corrección de primer orden para la función de onda es:

$$\Phi_0^{(1)} = \sum_{s \neq 0} \frac{\langle \psi_s^{(0)} | \hat{H} | \Phi_0 \rangle}{E_0^{(0)} - E_s^{(0)}} \psi_s^{(0)} \quad 1.43$$

donde  $\Phi_0$  denota al determinante de Slater formado por n espín-orbitales ocupados en la función Hartree-Fock del estado fundamental y la función de onda sin perturbar  $\psi_s^{(0)}$  es el determinante de Slater formado por n diferentes espín-orbitales. Cada función de onda sin perturbar  $\psi_s$  se puede clasificar por el número de espín-orbitales virtuales que contiene, el cual se denomina nivel de excitación.

Considerando los elementos de la matriz  $\langle \psi_s^{(0)} | \hat{H} | \Phi_0 \rangle$  se obtiene que esta integral se anula para todas las monoexcitaciones y para todas las  $\psi_s^{(0)}$  cuyo nivel de excitación es tres o mayor. Esto deriva de las reglas de Condon-Slater. Por lo tanto, solamente se consideran excitaciones dobles para obtener  $E_0^{(0)}$ .<sup>11</sup>

Para mejorar el valor de la energía Hartree-Fock se incorporan las correcciones a segundo orden en la energía  $E_0^{(2)}$ :

$$E_0^{(2)} = \sum_{s \neq 0} \frac{\left| \langle \psi_s^{(0)} | \hat{H} | \Phi_0 \rangle \right|^2}{E_0^{(0)} - E_s^{(0)}} \quad 1.44$$

La energía molecular que incluye la corrección de energía hasta segundo orden es:

$$E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} = E_{HF} + E^{(2)} \quad 1.45$$

## 2 Antecedentes de la reacción de Fenton

La química básica de Fenton implica la oxidación de una sustancia orgánica a través de la mezcla de Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en disolución acuosa y medio ácido (3 < pH < 5).

El primer informe sobre el uso de esta mezcla data del año 1876, cuando se utilizó para llevar a cabo la oxidación de ácido tartárico. Cabe Mencionar que a pesar de la amplia aplicación que ha tenido esta mezcla como agente oxidante en diferentes procesos industriales, el mecanismo que obedece esta reacción no ha sido determinado y sigue siendo un tema de investigación activa.

Como se mencionó anteriormente para esta reacción se han sugerido los mecanismos de radicales libres y de alta valencia. En general, ha encontrado más aceptación la idea de que el peróxido de hidrógeno reacciona preferentemente con el catión metálico hierro(II) a través de transferencias monoeléctricas, de acuerdo con la ecuación 1 propuesta para el mecanismo vía radicales libres.

Uno de los argumentos que apoya este modelo está basado en el hecho de que se han encontrado similitudes entre las especies reactivas que derivan de la química de Fenton y las que provienen de diversos estudios cinéticos del radical hidroxilo.<sup>16</sup> Sin embargo es importante resaltar que la formación del radical OH<sup>•</sup> en esta reacción aún no ha sido comprobada a nivel experimental por algún método directo.

En lo que respecta al mecanismo de alta valencia, Buda y colaboradores<sup>18</sup> realizaron una serie de estudios teóricos sobre la reacción de Fenton mediante cálculos DFT, partiendo del compuesto  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . En estos estudios se plantea que el paso inicial de la reacción de Fenton es la adición nucleofílica del peróxido de hidrógeno al complejo hexa-acuo de hierro mediante la sustitución de una molécula de agua de la primera esfera de coordinación.

Asimismo, en dicha investigación se propone la existencia de una serie de intermediarios que pudieran apoyar la idea de que el mecanismo a través del cual ocurre esta reacción es justamente vía compuestos de alta valencia. De hecho, de acuerdo con los resultados obtenidos por estos autores, la formación del ion penta-acuo ferrilo del reactivo de Fenton, es energéticamente más favorable que el intermediario correspondiente al mecanismo de radicales libres.

Así, el mecanismo propuesto por estos autores implica la participación de diferentes intermediarios:  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_5\text{H}_2\text{O}_2]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{2+}$  y el ion ferrilo  $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ; cabe mencionar que la existencia de este último se considera una etapa fundamental cuando la reacción procede a través de la vía de alta valencia.

Los esquemas de reacción sugeridos por Buda et. al<sup>18</sup> para la interacción del Fe(II) con  $\text{H}_2\text{O}_2$  de acuerdo a los dos mecanismos de reacción propuestos, así como algunos aspectos energéticos se muestran en la figura 2.1.

El costo energético de la disociación del peróxido de hidrógeno y la subsecuente formación de dos radicales hidroxilo en fase gas es de 59.9 kcal/mol.<sup>17</sup> Por otra parte, la producción catalizada por hierro de un radical hidroxilo a partir del complejo  $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{H}_2\text{O}_2]^{2+}$  requiere 20.7 kcal/mol.

Como una trayectoria alternativa energéticamente más favorable, Buda y colaboradores sugieren que después de formarse el complejo  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_5\text{H}_2\text{O}_2]^{2+}$ , la ruptura del enlace O-O del peróxido de hidrógeno es acompañada de la abstracción del hidrógeno de una molécula de agua coordinada al hierro por el oxígeno  $\beta$  del  $\text{H}_2\text{O}_2$  para formar el complejo  $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH})_2]^{2+}$ ; este proceso es exotérmico en -29.3 kcal/mol con una pequeña barrera de reacción calculada de 6 kcal/mol. Después de este paso se produce el complejo  $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}]^{2+}$ , conocido como ion ferrilo, vía una transferencia intramolecular de protón, la cual es exotérmica. La energía total de reacción para la formación del ion ferrilo partiendo de la especie  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_5\text{H}_2\text{O}_2]^{2+}$  es de -34.5 kcal/mol.<sup>18</sup>

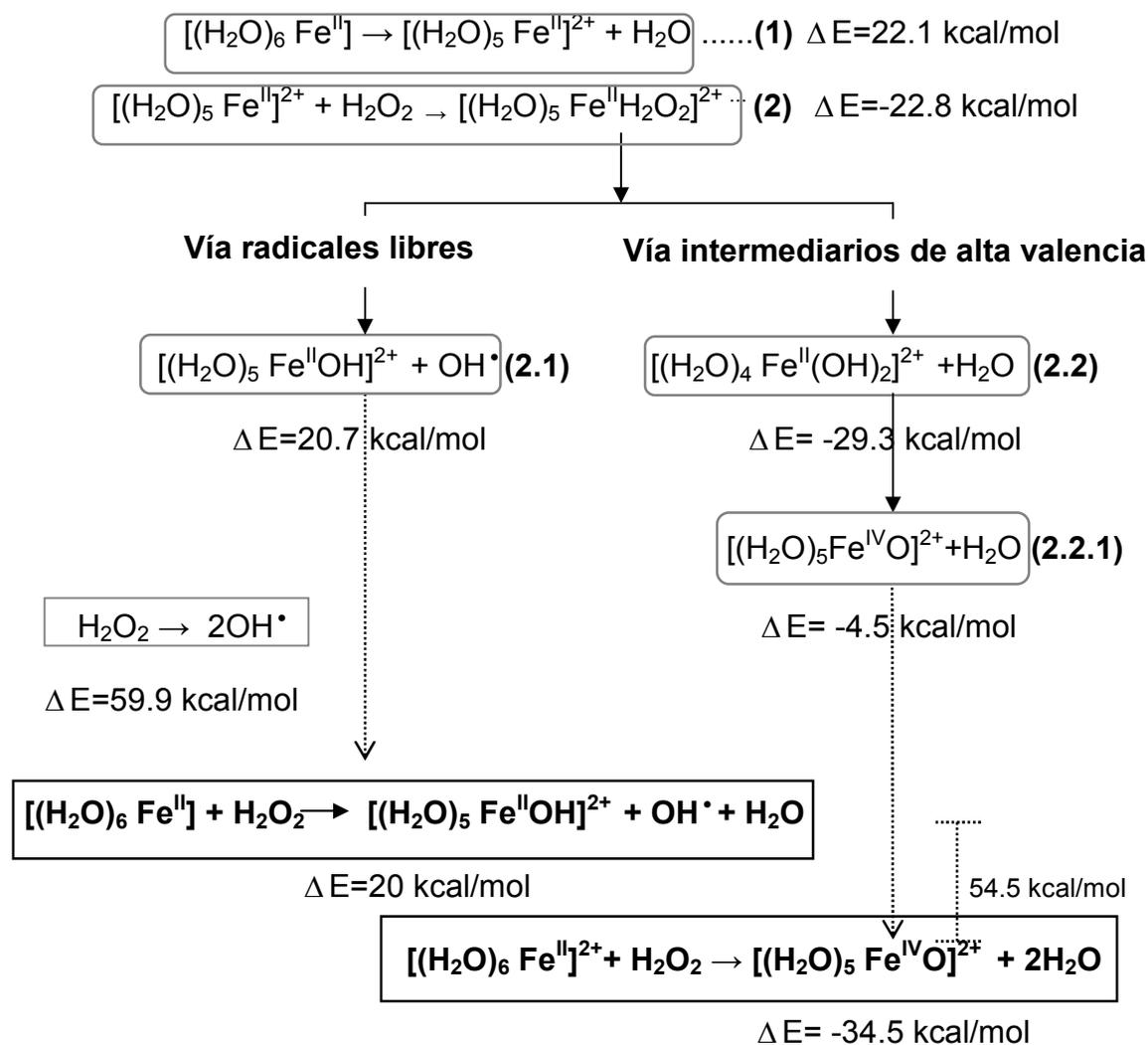
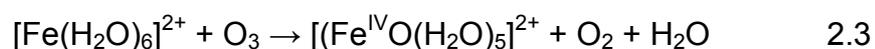


Figura 2.1 Esquemas de reacción de los mecanismos de radicales libres y alta valencia para la reacción de  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , así como algunos aspectos energéticos. ¡Error! Marcador no definido.

Cabe mencionar que este estudio teórico favorece la idea de que la reacción de Fenton ocurre vía formación de intermediarios de alta valencia.

No obstante, el planteamiento de que la reacción de Fenton ocurra vía alta valencia se ha visto cuestionado recientemente al ser publicado un protocolo experimental<sup>5</sup> en que se consiguió sintetizar al intermediario del mecanismo de alta valencia, esto es el ion ferrilo, a partir de la ozonólisis del complejo hexacuado de hierro(II):



Una vez sintetizado y caracterizado por espectroscopía Mössbauer, se utilizó para diseñar una metodología experimental que ayudara a elucidar el

mecanismo para la reacción de Fenton. En este experimento el intermediario de alta valencia  $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}]^{2+}$  se hizo reaccionar en condiciones ácidas ( $\text{pH}=1$ ) con un exceso del complejo hexa-acuo de hierro (II) y se obtuvo como producto un complejo dimérico de hierro que posteriormente se hidrolizó formando el producto de oxidación de Fe(III). Esta reacción se consideró como sistema testigo.

Para la reacción equivalente utilizando la mezcla de Fenton no se observó la formación del dímero, lo que sugiere que la reacción de Fenton no procede vía complejos de alta valencia.

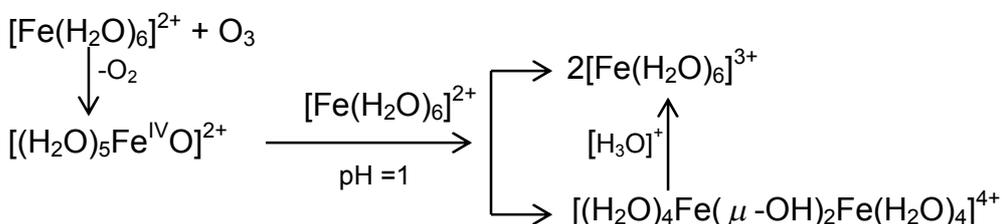


Figura 2.2 Síntesis del ion ferrilo en presencia de ozono

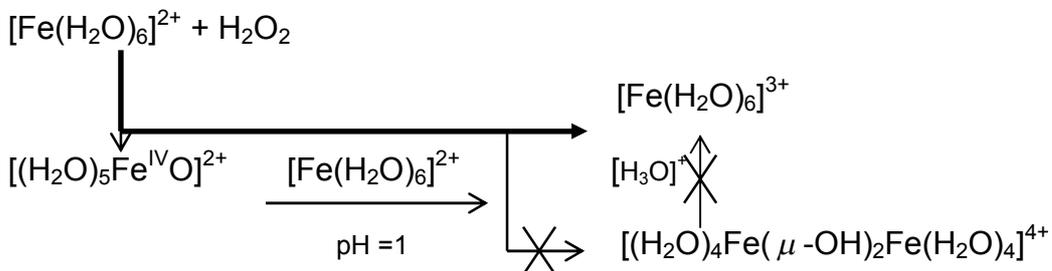
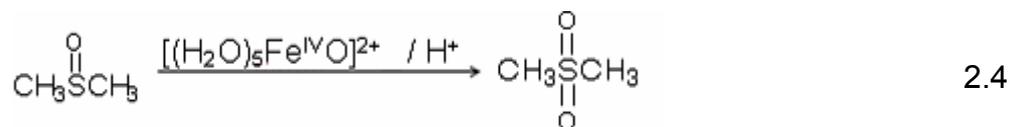


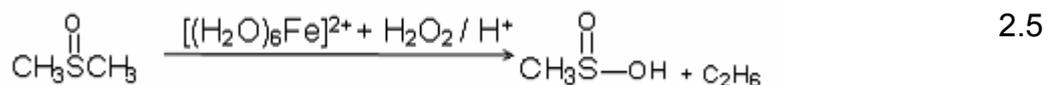
Figura 2.3 Reacción de Fenton

Como parte del mismo diseño experimental se utilizó al ion ferrilo de alta valencia sintetizado in-situ a partir de ozonólisis ya mencionada, para oxidar dimetil sulfóxido (DMSO), obteniéndose como producto la dimetil sulfona (2.4). Al llevarse a cabo esta reacción en presencia de la mezcla de Fenton, se producen ácido sulfínico y etano (2.5), lo que sugiere también que la reacción de Fenton no ocurre vía complejos de alta valencia.

Oxidación del DMSO donde participa el intermediario ferrilo obtenido vía ozonólisis:



Oxidación del DMSO donde participa el intermediario formado a partir de la mezcla de Fenton:



Es importante mencionar que no se ha descartado la idea de que los mecanismos propuestos para la reacción de Fenton compitan entre sí, predominando uno sobre el otro dependiendo de las condiciones de reacción como el pH, el disolvente, el efecto de los ligantes coordinados al ion metálico  $\text{Fe}^{2+}$  y el sustrato orgánico que se pretenda oxidar. Aunado a esto, algunas de las especies que pueden participar como intermediarios en esta reacción son difíciles de detectar a nivel experimental, debido a que poseen un tiempo de vida muy corto. Esta es una de las razones por las cuales la Química de Fenton aún presenta tantas incógnitas.

## 2.1 La importancia de la reacción de Fenton

La reacción de Fenton ha resultado de gran interés para el sector industrial por sus aplicaciones en el tratamiento de aguas residuales y blanqueamiento de papel.

Desde hace más de treinta años la mezcla de Fenton se utiliza en procesos de remediación de aguas contaminadas de origen industrial, ya que mediante su uso se puede reducir la toxicidad del efluente al oxidar algunos compuestos orgánicos como el fenol, obteniendo como productos de este proceso ácidos carboxílicos o incluso, al completar la oxidación,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

Hoy en día la Química de Fenton forma parte de la tecnología innovadora de saneamiento ecológico. Algunos de sus logros se han visto reflejados en

exitosos planes de acción de biorremediación del subsuelo al disminuir los niveles de contaminantes como hidrocarburos clorados (tetracloroetano) utilizados por la industria de limpieza y lavado en seco. También dentro de este contexto, es importante mencionar la ventaja adicional que ofrece el uso de la mezcla oxidante de Fenton, en virtud de su bajo costo, el nulo impacto ambiental y la formación de  $O_2$  durante el proceso de descomposición de los compuestos orgánicos, lo cual puede estimular la biodegradación aerobia de los contaminantes.

Además, la relevancia de este sistema se extiende a los procesos biológicos, ya que las reacciones tipo Fenton se han estudiado en moléculas biológicas que poseen un centro de hierro y catalizan eficientemente la oxidación de sustratos orgánicos como la droga antitumoral bleomicina, la citocromo oxidasa y las metano mono-oxigenasas. En este sentido, basándose en la estructura y propiedades de algunas metaloproteínas naturales se ha investigado el diseño biomimético de complejos de hierro con diversos ligantes, con el objetivo de utilizarlos eventualmente como catalizadores a nivel industrial.

Asimismo, la reacción de Fenton puede jugar un papel relevante por su participación en procesos patológicos como carcinogénesis y algunas enfermedades neurodegenerativas mediante la generación de radicales libres o especies reactivas de oxígeno que conducen al estrés oxidativo, a través de la oxidación de biomoléculas a nivel celular.

### **3 Antecedentes de la reacción de Ru(II) con $H_2O_2$**

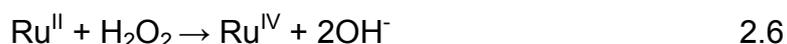
Las primeras investigaciones de la interacción del rutenio(II) con peróxido de hidrógeno se empezaron a llevar a cabo más de medio siglo después de haberse descubierto el poder oxidante de la mezcla de Fenton.

El análisis de los resultados de los primeros experimentos tendía a favorecer un mecanismo de alta valencia para las reacciones consideradas.<sup>9</sup> Así, a partir de mediciones cinéticas de la oxidación de complejos de rutenio

([Ru<sup>II</sup>(dipi)<sub>2</sub>(gli)](ClO<sub>4</sub>), [Ru<sup>II</sup>(acac)(dipi)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>), [Ru<sup>II</sup>(gli)(pi)<sub>4</sub>](ClO<sub>4</sub>), [Ru<sup>II</sup>(acac)(pi)<sub>4</sub>](ClO<sub>4</sub>), en disolución acuosa con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se encontró que el curso principal de la reacción catalítica consistía aparentemente en la oxidación de Ru(II) a Ru(IV), con la correspondiente reducción de peróxido de hidrógeno a iones hidroxilo, seguida de la reducción de Ru(IV) a Ru(II) y la oxidación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a O<sub>2</sub> y iones H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.<sup>9</sup>

Sin embargo, es importante señalar que este tipo de estudios mostró limitantes en varios aspectos, entre las que se destacan la incertidumbre en la asignación de los estados de oxidación de los complejos con base a su color y determinación de sus propiedades magnéticas, así como el hecho de que la actividad catalítica podría modificarse por reacciones paralelas en las que participaran algunos de los ligantes.

Asimismo los resultados basados en los potenciales de óxido-reducción que presentan este tipo de compuestos apoyan la propuesta de que la reacción de Ru(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sigue un mecanismo de oxidación dielectrónica:



para el cual no se propone la formación de algún intermediario. Sin embargo, estos estudios no permiten excluir por completo la posibilidad de la formación del radical OH<sup>•</sup>.<sup>9</sup>

El relativo fácil acceso del rutenio al alto estado de oxidación presente en el (Ru<sup>IV</sup>O)<sup>2+</sup> (0.46 V a pH=7) es atribuido a la habilidad donadora  $\sigma$  y  $\pi$  del grupo oxo directamente unido al centro metálico. Mientras que originalmente se consideraba que los otros ligantes unidos al rutenio no participaban en los procesos oxidantes, actualmente se investiga la posible influencia que pueden tener estos a nivel electrónico y estérico en la eficiencia del fragmento (Ru<sup>IV</sup>O)<sup>2+</sup> en reacciones de oxidación.<sup>1</sup>

Cabe mencionar que también se han desarrollado diversos procedimientos para la oxidación de alquenos, alquinos, aldehídos y alcoholes utilizando sistemas análogos con rutenio(III). Che y colaboradores<sup>iError! Marcador no definido.</sup>

llevaron a cabo reacciones de oxidación de aldehídos en presencia del catalizador activo de rutenio(III);  $[\text{Me}_3\text{tacn})(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{Ru}^{\text{III}}-(\text{OH}_2)]\text{CF}_3\text{CO}_2$  ( $\text{Me}_3\text{tacn}=1,4,7\text{-trimetil-1,4,7-triaza ciclononano}$ ) y  $\text{H}_2\text{O}_2$ :

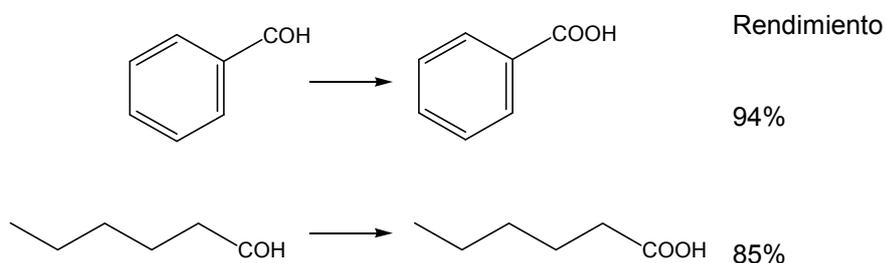
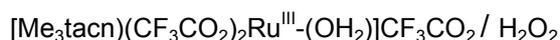


Figura 3.1 Oxidación de aldehídos a partir de la mezcla



Aunque en esta investigación no se contempla un análisis detallado del mecanismo de reacción, los autores sugieren que la interacción del complejo  $[\text{Me}_3\text{tacn})(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{Ru}^{\text{III}}-(\text{OH}_2)]\text{CF}_3\text{CO}_2$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$  ocurre vía uno o más intermediarios de alta valencia.

Alternativamente, se ha propuesto que la reacción entre el  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$  ocurre vía un mecanismo de radicales libres. Esta propuesta está basada en el estudio cinético realizado para la reacción de Ru(III) con peróxido de hidrógeno (en disolución acuosa y pH neutro) en presencia de 2,4-diclorofenol; en este estudio se encontró, a través de la determinación de la constante de velocidad de reacción de la oxidación del alcohol, que esta interacción da lugar a la especie  $\text{OH}^\bullet$ .<sup>10</sup> No obstante, quedan abiertas varias interrogantes sobre la naturaleza de los intermediarios, ya que en este estudio no se llevó a cabo una caracterización o detección directa de los radicales formados *in situ*.

### 3.1 La importancia de los compuestos de alta valencia de Ru(II)

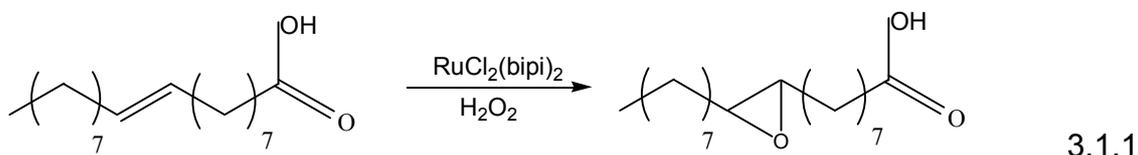
Los compuestos de rutenio son potencialmente de interés debido a la facilidad que presentan para formar una gran variedad de complejos reactivos oxo de alta valencia. La química asociada a dichos compuestos ha sido ampliamente estudiada, ya que funcionan como catalizadores en diversas reacciones de oxidación en síntesis orgánica, entre las que se mencionan la oxidación de

alquenos a epóxidos, sulfuros a sulfóxidos, fosfinas a óxidos de fosfinas, alcoholes a aldehídos o incluso alcanos saturados a alcoholes.<sup>1</sup>

El oxidante de rutenio más conocido es el  $\text{RuO}_4$ . Cabe mencionar que existen aplicaciones en las que se utilizan los catalizadores  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{RuO}_4$  y  $\text{RuO}_2$  de manera conjunta con un donador de oxígeno tal como pueden ser el  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NaOCl}$  o  $\text{NaIO}_4$ .<sup>19</sup>

Otro campo de aplicación ampliamente difundido es la epoxidación de olefinas catalizada por complejos rutenio que contienen ligantes con nitrógeno (porfirina, bipyridina) o fósforo (fosfinas); en este tipo de complejos se considera que las propiedades electrónicas de los ligantes determinan el estado de oxidación del rutenio.<sup>19</sup>

Un ejemplo de la reacción de epoxidación catalizada por rutenio(II) utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$  como agente oxidante es la epoxidación estereo-específica del ácido oléico a ácido 9,10-epoxi etanóico utilizando el complejo bis (bipiridil) dicloro rutenio (II):<sup>20</sup>



Asimismo, desde un punto de vista bioinorgánico, se ha encontrado que algunos complejos de rutenio como  $[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{O}(\text{tpi})(\text{bpi})]^{2+}$ ,  $[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{O}(\text{tip})(\text{fen})]^{2+}$ ,  $[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{O}(\text{tip})(\text{tmen})]^{2+}$ ,  $[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{O}(\text{bpi})_2(\text{pi})]^{2+}$ , y  $[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{O}(\text{fen})_2]$  ( $\text{pi}$ =piridina,  $\text{bpi}$ =2,2'-bipyridina,  $\text{tpi}$ =2,2',2''-terpiridina,  $\text{fen}$ =1,10-fenantrolina,  $\text{tmen}$ =N,N'-tetrametilendiamina) son capaces de unirse selectivamente y fragmentar moléculas de ADN. En esta dirección se han desarrollado métodos que comprenden la ruptura del ADN o ARN a partir del contacto con complejos oxo de rutenio(IV). La ruptura oxidante del DNA por complejos metálicos es importante en aplicaciones farmacéuticas, para el desarrollo de enzimas de restricción sintéticas y en estudios de estructura terciaria de los ácidos nucleicos.<sup>21</sup>

## OBJETIVOS

Realizar un estudio químico cuántico comparativo sobre la estabilidad relativa de los intermediarios propuestos para los mecanismos radicales libres y de alta valencia de las reacciones Ru (II) con  $\text{H}_2\text{O}_2$  y Fe (II) con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , así como  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , en su estado electrónico basal y los dos primeros estados excitados.

## CAPÍTULO 2

### METODOLOGÍA

#### 1 Método de cálculo

Se optimizó la geometría de los reactivos y los intermediarios correspondientes a los mecanismos de radicales libres y alta valencia a nivel CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field) para estados electrónicos representativos de los grupos puntuales  $C_1$ ,  $C_{\infty v}$ ,  $D_{2h}$ , y  $C_{2v}$ . Algunos parámetros geométricos obtenidos para los intermediarios se presentan en el apéndice 1.

En general, se contempló realizar cálculos CASSCF tomando en cuenta un espacio activo que generara alrededor de 200 determinantes para los reactivos e intermediarios de la reacción de  $Fe^{2+}$  y  $Ru^{2+}$  con  $H_2O_2$  y aproximadamente 150 determinantes para las especies reaccionantes de la interacción entre los complejos hexa-acuo de hierro(II) y rutenio(II) con peróxido de hidrógeno.

Para generar los espacios activos se consideraron las funciones 2s y 2p del átomo de oxígeno, así como las funciones s y d de los átomos de hierro y rutenio. Para los átomos metálicos se utilizaron los AREP (Averaged Relativistic Effective Potencial) y el conjunto de funciones de base de calidad tipo triple zeta optimizados por LaJohn y colaboradores.<sup>22,23,24</sup> Para los átomos de oxígeno se utilizó el AREP y la base Gaussiana tipo triple zeta desarrollada por Pacios y colaboradores.<sup>25,26</sup> Los átomos de hidrógeno se describieron a través de la base 6-311++G\*\*.<sup>27</sup>

Con la finalidad de mejorar los valores de la energía, los mínimos detectados se recalcularon a nivel MRMP2 (Multireference Second Order Perturbation Theory). Todos los cálculos se realizaron utilizando el programa GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System).<sup>28</sup>

Este estudio se realizó para los estados electrónicos representativos de los intermediarios que tienen la misma multiplicidad de espín del estado basal y los dos primeros excitados de los reactivos.

Especie(s)	Estado basal	Estado(s) excitado(s)
$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Ru}^{2+}$	quintuplete	singulete, triplete
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	quintuplete	singulete
$[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	singulete	quintuplete

Para el mecanismo de alta valencia se estudiaron los intermediarios  $\text{M}^{\text{IV}}\text{O}^{2+}$  (M = Fe, Ru) conocidos como ferrilo y rutenilo respectivamente, mientras que para el mecanismo de radicales libres se analizó la estabilidad de los intermediarios  $\text{MOH}^{2+}$  (M = Fe, Ru). Para ambos tipos de intermediarios se estudiaron también los correspondientes complejos penta-acuo.

### CAPÍTULO 3

#### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En una primera etapa se realizó un análisis de la interacción de los cationes metálicos  $\text{Ru}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  con peróxido de hidrógeno. Para ese estudio se consideraron los estados electrónicos de los intermediarios con la misma multiplicidad del estado basal (quintuplete) y los dos primeros excitados de los reactivos (triplete y singulete).

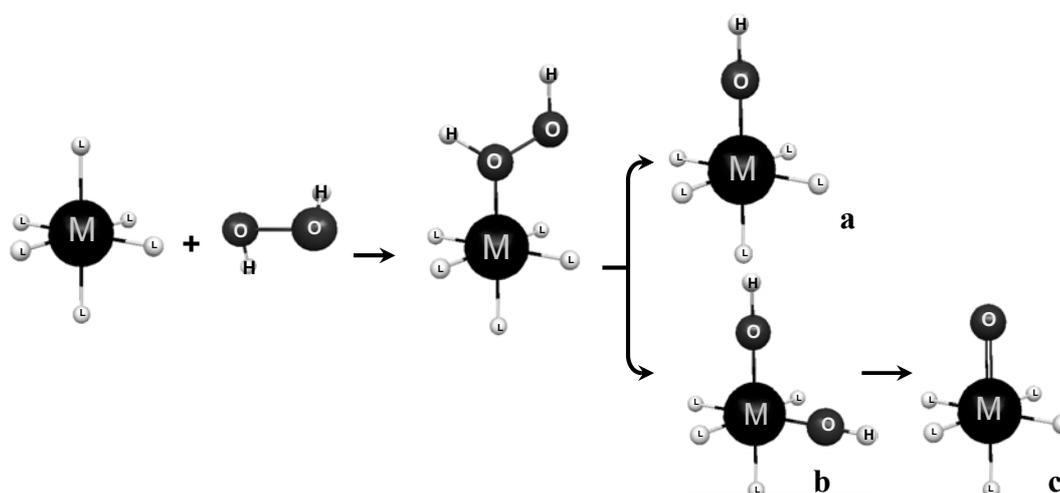


Figura 3.1 Formación de los intermediarios de a) la vía de radicales libres y b ,c) el mecanismo de alta valencia para la interacción de los complejos hexa-acuo de  $\text{Fe(II)}$  y  $\text{Ru(II)}$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

En una segunda etapa se llevó a cabo un estudio de la estabilidad de los intermediarios propuestos para la reacción de peróxido de hidrógeno con los complejos hexa-acuo de estos iones. Para este estudio sólo se consideraron las multiplicidades singulete y quintuplete, por ser las que exhiben los complejos hexa-acuo de rutenio y de hierro en su estado basal, respectivamente.

El esquema general de la formación de los intermediarios considerados como característicos para las dos vías de reacción se muestran en la figura 3.1.

Para el modelo de alta valencia se estudiaron los intermediarios metal-oxo, conocidos como ferrilo y rutenilo, mientras que para el mecanismo de radicales libres se contempló el estudio de los intermediarios metal-hidroxo  $\text{MOH}^{2+}$ , como se muestra en la figura 3.2.

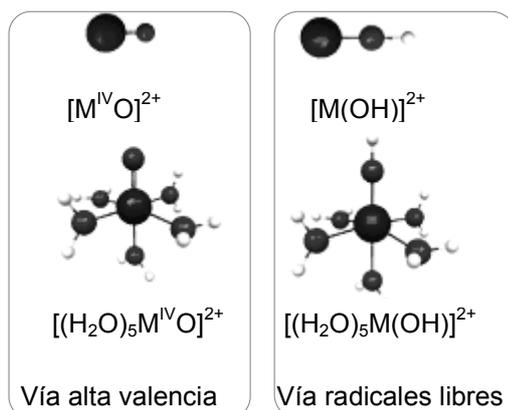


Figura 3.2 Intermediarios estudiados

### 3.1 Análisis de la estabilidad relativa de los intermediarios formados a partir de los mecanismos de alta valencia y de radicales libres.

Siguiendo el esquema que se presentó anteriormente en la figura 3.1, en primer lugar se determinó la estabilidad relativa de los intermediarios característicos de la vía radicales libres ( $\text{MOH}^{2+}$ ) y alta valencia ( $\text{M}^{\text{IV}}\text{O}^{2+}$ ) que pueden resultar de la reacción entre el catión metálico libre  $\text{Ru(II)}$  y  $\text{Fe(II)}$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$ . En una segunda etapa se analizaron las energías relativas de los intermediarios formados a partir del catión metálico coordinado al peróxido de hidrógeno ( $\text{M}(\text{H}_2\text{O}_2)^{2+}$ ). Por último se estudió la estabilidad relativa de los intermediarios que incluyen la primera esfera de coordinación con moléculas de agua. Cabe señalar que en el análisis de este último sistema no se consideró al estado excitado triplete debido a que para ninguna de las dos reacciones investigadas el estado basal de los reactivos corresponde con esta multiplicidad de espín.

Dentro de los diagramas de estabilidad relativa que se presentan a continuación se toma en cuenta la estequiometría que deben obedecer los reactivos y los diferentes intermediarios; en este sentido, se hace referencia a la multiplicidad y carga total de un reactivo o intermediario particular y las especies asociadas con el mismo de acuerdo con la siguiente notación:  $^12^+$

para las especies que conjuntamente presentan una multiplicidad de singulete y que poseen carga  $2^+$ ,  $3^+$  para la suma de especies en el estado triplete con carga  $2^+$  y  $5^+$  para la suma de especies con multiplicidad de quintuplete y carga  $2^+$ .

### 3.1.1 Reacción entre peróxido de hidrógeno y el catión $\text{Ru}^{2+}$ .

En la figura 3.3 se muestra el perfil de energías relativas obtenido para los diferentes intermediarios de rutenio que se forman a partir de la reacción de  $\text{Ru}^{2+}$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$ . En este perfil de energías se considera como referencia el valor de la energía de los reactivos en su estado basal. De acuerdo con este diagrama se encuentra que los intermediarios quintuplete  $5^+$  para los dos mecanismos propuestos son energéticamente accesibles.

Es interesante resaltar el comportamiento que sigue el estado excitado singulete  $1^+$ ; a pesar de que este estado excitado de los reactivos se encuentra aproximadamente 60 kcal/mol por encima del estado basal, el intermediario de alta valencia  $1^+([\text{Ru}^{\text{IV}}\text{O}]^{2+} + \text{H}_2\text{O})$  se estabiliza de manera importante, ubicándose 49 kcal/mol por debajo de la energía de referencia. No obstante, es importante resaltar que para esta reacción este intermediario no se puede alcanzar a partir de los reactivos en su estado basal debido a la diferencia de multiplicidad entre los reactivos y este intermediario.

Cabe mencionar que el intermediario singulete  $1^+([\text{RuOH}]^{2+} + \text{OH}^\bullet)$  propuesto para el mecanismo de radicales libres se desestabiliza; lo que conduce a una diferencia importante entre las energías de los intermediarios singulete de ambos mecanismos. Esta característica se convertirá en un guía importante para el estudio de los sistemas hexa-acuo que se discuten posteriormente.

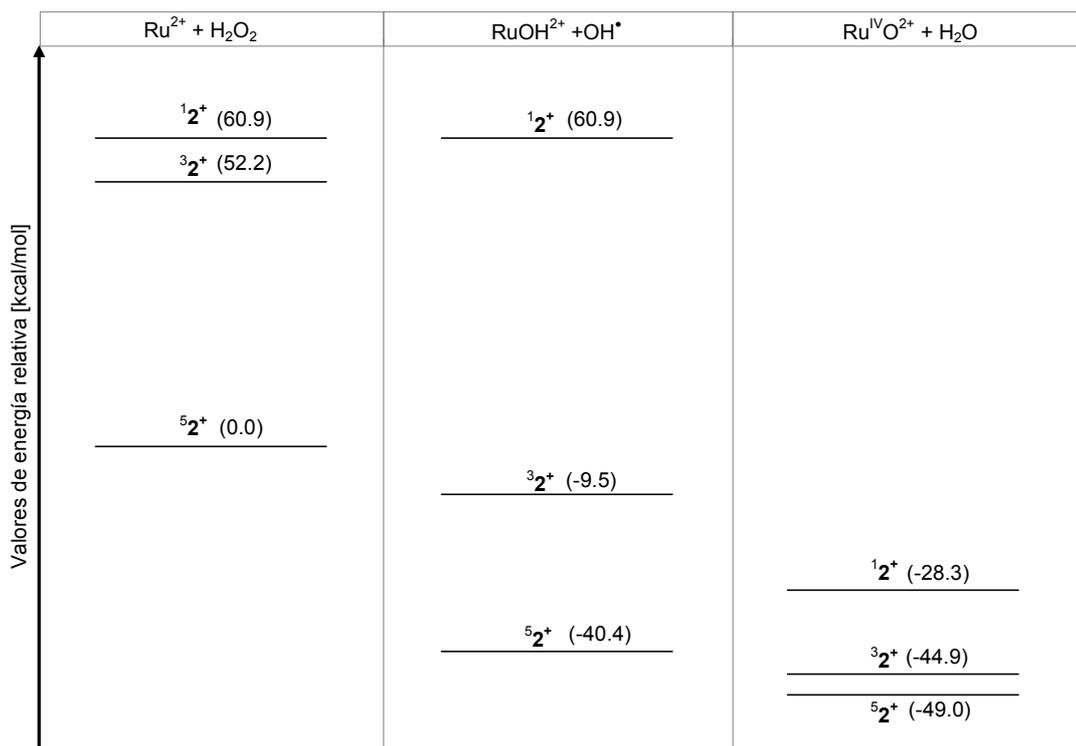


Figura 3.3 Perfil de energías relativas para los intermediarios en la reacción de  $\text{Ru}^{2+}$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

El diagrama de energías relativas que se presenta en la figura 3.4 muestra la estabilidad de los intermediarios de rutenio que derivan del complejo  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O}_2)^{2+}$ . Al comparar las distancias de enlace de los fragmentos separados con respecto al complejo, se encontró que las distancias oxígeno-oxígeno y oxígeno-hidrógeno en el peróxido de hidrógeno sufren una ligera elongación al coordinarse con el metal, respecto a los valores de equilibrio en la molécula aislada ( $1.48 \text{ \AA}^{29}$  y  $0.95 \text{ \AA}^{29}$  respectivamente); asimismo el ángulo de enlace oxígeno-oxígeno-hidrógeno en el complejo aumenta en relación con el valor en la molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $94.8^\circ$  <sup>29</sup>). De acuerdo con los resultados obtenidos, la coordinación del peróxido de hidrógeno al rutenio es energéticamente favorable.

Se aprecia también en la figura 3.4 que persiste la estabilización del estado excitado singulete  $^1\mathbf{2}^+$  de los intermediarios correspondientes al mecanismo de alta valencia  $^1[\text{Ru}(\text{OH})_2]^{2+}$  y  $^1[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{O}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ .

Cabe mencionar que en el complejo metal-dihidroxo, propuesto para el mecanismo de alta valencia <sup>18</sup>, las estructuras correspondientes a los diferentes estados presentan pequeñas variaciones entre sí en las distancias de enlace entre el metal y cada uno de los átomos de oxígeno, así como en los ángulos metal-oxígeno-hidrógeno.

Como una primera aproximación dentro del estudio del efecto de los ligantes sobre la estabilidad del rutenilo se optimizó la geometría de la especie constituida por el fragmento oxo de rutenio unido a una molécula de agua. Es conveniente destacar el efecto de estabilización energética que ejerce una molécula de agua al coordinarse al rutenilo, logrando una disminución de la energía en más de 50 kcal/mol con respecto al intermediario libre, lo cual resultará relevante para el estudio posterior en el que se incluye la primera esfera de coordinación con agua.

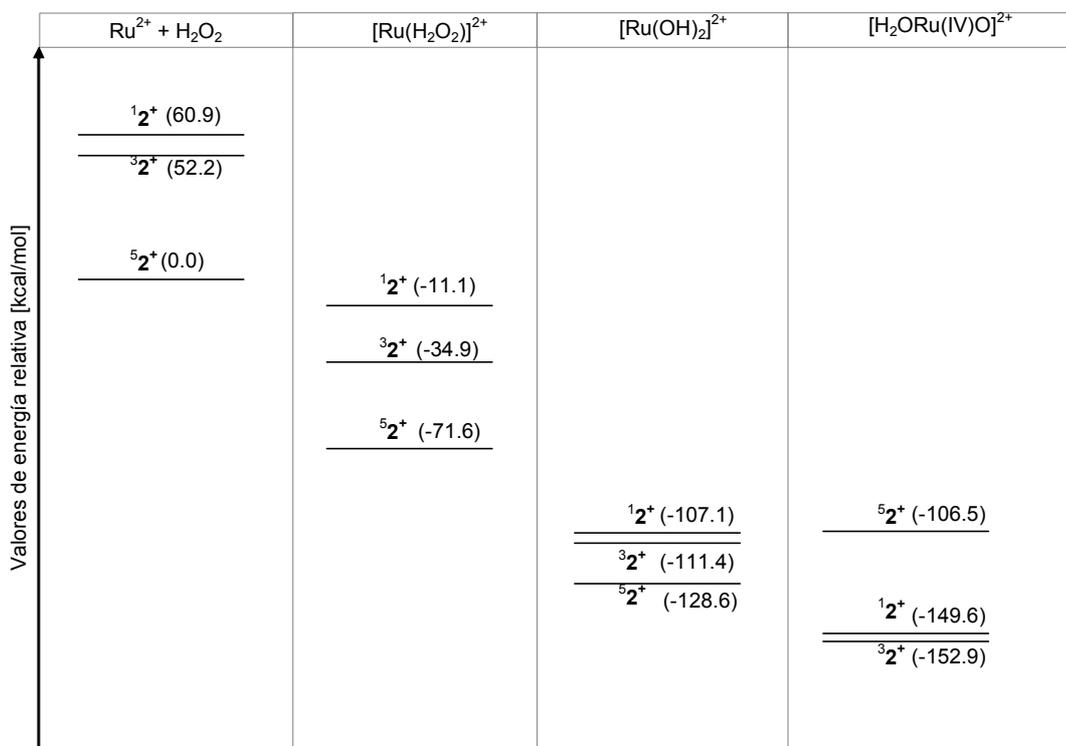


Figura 3.4 Perfil de energías relativas para los intermediarios que derivan de la formación del complejo de  $\text{Ru}^{2+}$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

De acuerdo con el diagrama 3.4 se puede proponer una preferencia por el mecanismo de alta valencia para la interacción de  $\text{Ru(II)}$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ya que la

reacción procede a partir del estado basal quintuplete, por lo que al comparar la energía relativa del intermediario de radicales libres  $^5\text{2}^+$  mostrado en la figura 3.3 (-40.4 kcal/mol) con la del intermediario de alta valencia rutenilo que incluye como ligante una molécula de agua  $^5\text{2}^+$  (-106.5 kcal/mol) se puede constatar que resulta más estable este último, por lo que se favorecería la vía de alta valencia.

### 3.1.2 Reacción entre peróxido de hidrógeno y el catión $\text{Fe}^{2+}$ .

El perfil de energía para los intermediarios de la reacción de  $\text{Fe}^{2+}$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$  se presenta en la figura 3.5; en este diagrama los valores de energía son relativos a la energía correspondiente al estado basal quintuplete de los reactivos.

De acuerdo con los resultados mostrados en esta figura el intermediario más estable (-47.2 kcal/mol) es el que favorece energéticamente el intermediario de radicales libres  $^5(\text{FeOH}^{2+} + \text{OH}\cdot)$  dado que este es más estable que el complejo de alta valencia en 30.6 kcal/mol.

Es interesante mencionar que a diferencia de la reacción con rutenio, el intermediario análogo singulete  $^1(\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}^{2+} + \text{H}_2\text{O})$  no se estabilizó de manera importante.

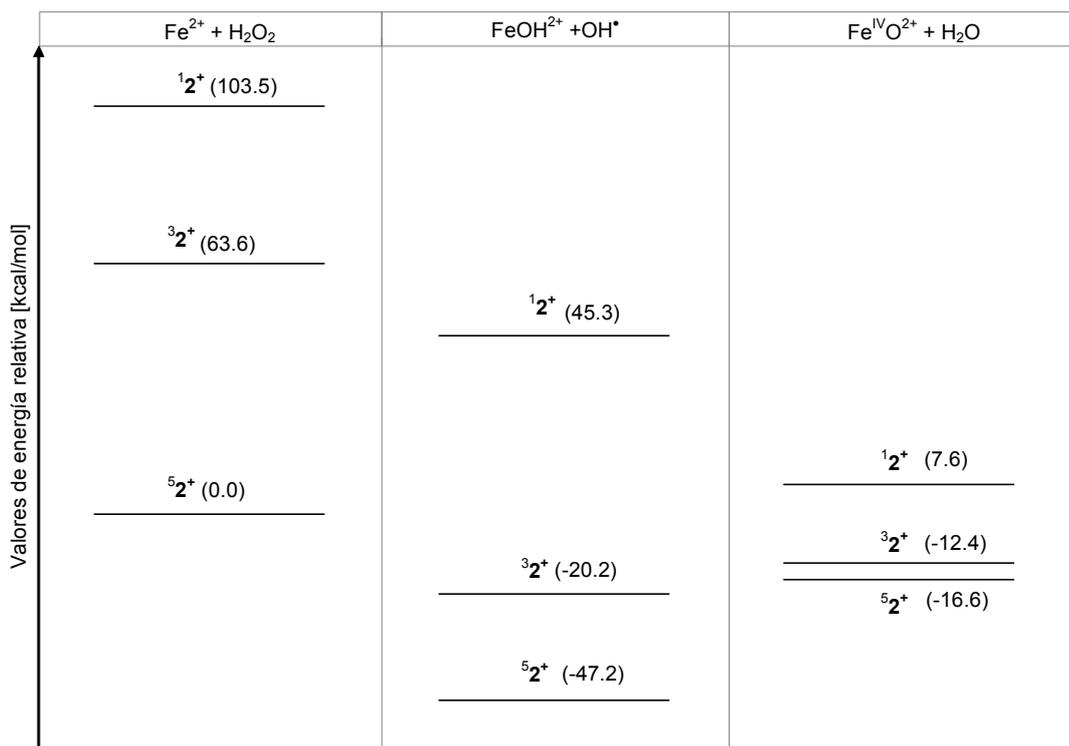


Figura 3.5 Perfil de energías relativas para los intermediarios en la reacción de  $\text{Fe}^{2+}$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

De acuerdo al diagrama de estabilidad relativa de los intermediarios que derivan del complejo formado entre hierro(II) y peróxido de hidrógeno en la figura 3.6, se detectó que la formación del complejo entre el catión metálico y  $\text{H}_2\text{O}_2$  está favorecida a nivel energético. Asimismo, se observa la estabilización del ion ferrilo (en 21.6 kcal/mol) cuando interactúa con una molécula de agua, aunque el efecto de la molécula de agua es menor que para la especie análoga de rutenio.

Resulta interesante el efecto de elongación de la distancia del enlace doble metal-oxígeno debido a la presencia de la molécula de agua coordinada al centro metálico para el estado basal quintuplete y el estado excitado triplete; esta variación es más importante en el ferrilo que en el rutenilo.

Para la reacción de  $\text{Fe(II)}$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$  se favorecería la vía de radicales libres, ya que a pesar de que la formación del intermediario de la vía de alta valencia  $^5[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}]^{2+}$  resulta energéticamente accesible, al contrastar los valores de

energía relativa obtenidos para el intermediario de radicales libres en la figura 3.5 (-47.2 kcal/mol) y el de alta valencia coordinado a una molécula de agua mostrado en la figura 3.6 (-38.2 kcal/mol), se encontró que el intermediario de radicales libres es más estable, a pesar del efecto de estabilización previamente descrito que ejerce el agua en el intermediario de alta valencia.

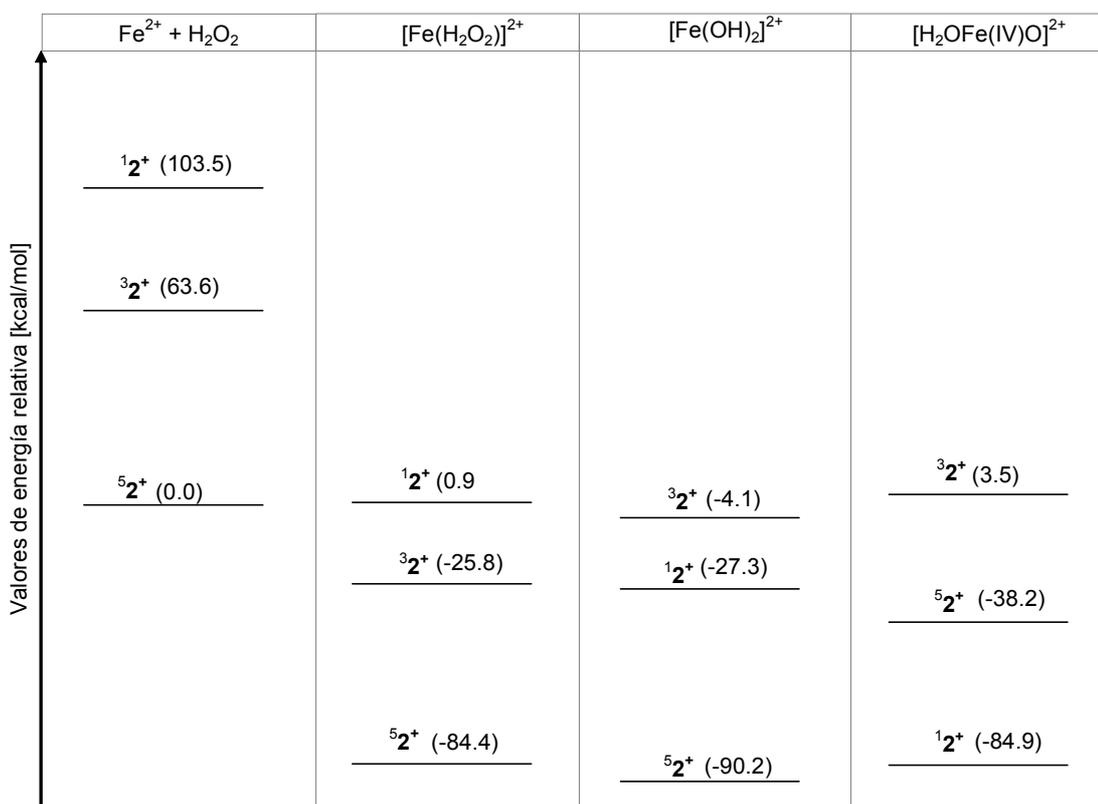


Figura 3.6 Perfil de energías relativas para los intermediarios que derivan de la formación del complejo de  $\text{Fe}^{2+}$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### 3.1.3 Reacción del complejo hexa-acuo de hierro(II) con peróxido de hidrógeno.

En la figura 3.7 se muestran los resultados obtenidos para la estabilidad relativa de los intermediarios propuestos para la reacción de  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$ . El estado basal de los reactivos exhibe una multiplicidad de quintuplete, lo que está de acuerdo con los resultados experimentales conocidos para este sistema.<sup>31</sup>

En el estado basal  $^5A_g$  del complejo  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$  apareció una distorsión tipo Jahn-Teller representada por un acortamiento de los dos enlaces Fe-O axiales en  $0.17\text{\AA}$  con respecto a los cuatro enlaces Fe-O ecuatoriales, lo cual podría esperarse dado que el agua es un ligante de campo bajo y la configuración del catión metálico es  $d^6$  de alto espín<sup>30</sup>. En contraste el estado excitado  $^1A_g$  del complejo de hierro resultó muy simétrico, de modo similar al estado basal singulete del  $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$  pero con una menor distancia de enlace metal-oxígeno.

Para esta especie no se cuenta con datos experimentales estructurales en fase gas, sin embargo Fouqueau et. al<sup>31</sup> reportaron parámetros geométricos cristalográficos y en disolución para este catión en conjunción con varios aniones ( $SO_4^{2-}$ ,  $[(NH_4)_2(SO_4)_2]^{2-}$ ). A partir de esta información se detectó que la distancia de enlace Fe-O calculada ( $2.34\text{\AA}$ ) está ligeramente sobreestimada en comparación con las distancias experimentales, las cuales se hallan dentro del intervalo de  $2.07$  a  $2.19\text{\AA}$ .

De acuerdo con este perfil de energías la especie más estable es el complejo de alta valencia  $^5[Fe^{IV}O(H_2O)_5]^{2+}$  ( $-39.2\text{kcal/mol}$ ). Cabe señalar que los intermediarios de la vía de radicales libres  $^5[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$  se encuentran  $26\text{kcal/mol}$  por encima del ion ferrilo. En este sentido, sería conveniente realizar estudios adicionales de esta reacción que incluyan aspectos cinéticos.

Con respecto al intermediario característico de la vía de radicales libres que incluye su primera esfera de coordinación con agua  $[M(OH)(H_2O)_5]^{2+}$  resulta notoria la diferencia que existe entre las distancias de enlace M-O axial y las distancias M-O ecuatoriales, esta diferencia surge como consecuencia de la interacción del ligante hidroxilo ecuatorial con el metal. Cabe mencionar que la distancia de enlace O-H disminuye ligeramente (en  $0.05\text{\AA}$ ) respecto a los complejos formados a partir del catión metálico aislado  $[M(OH)]^{2+}$ .

Resulta interesante el hecho de que para los estados  $^2A_1$  y  $^6A_1$  del complejo de hierro y el estado excitado  $^6A_1$  del complejo correspondiente de rutenio, los ejes formados entre las moléculas de agua axiales y el metal ( $O_5$ -M- $O_6$ ) sufren una inclinación en dirección opuesta al ligante hidroxilo, lo que conduce a una desviación de la perpendicularidad con respecto al plano ecuatorial de la molécula. Esto permite una reducción de la distancia entre los oxígenos axiales ( $O_5$  y  $O_6$ ) y los dos hidrógenos ( $H_3$ ) de la molécula de agua ecuatorial, lo que puede permitir una interacción favorable para la estabilización de esta especie.

Asimismo, el intermediario dihidroxilo  $^5[Fe(OH)_2(H_2O)_4]^{2+}$  que se asocia a la vía de alta valencia, es ligeramente inestable (6.2 kcal/mol por encima de los reactivos).

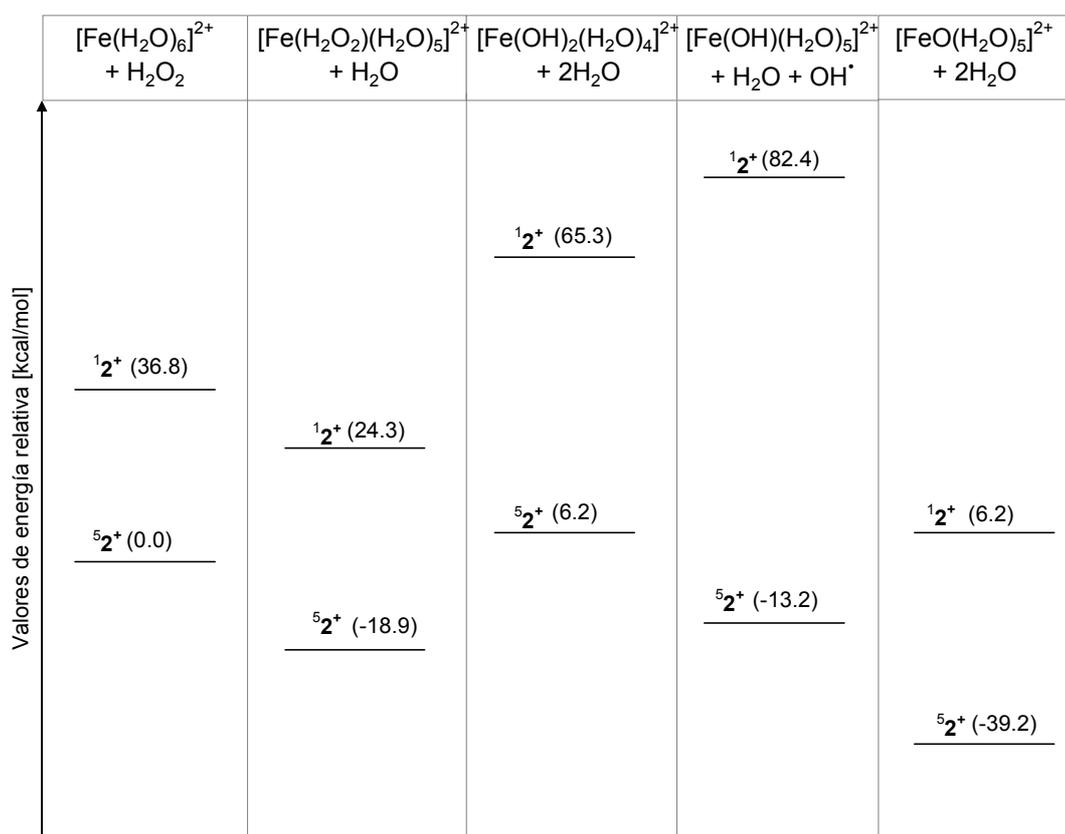


Figura 3.7 Perfil de energías relativas para los intermediarios en la reacción de  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$  con  $H_2O_2$ .

### 3.1.4 Reacción del complejo hexa-acuo de rutenio(II) con peróxido de hidrógeno.

Las energías relativas para los intermediarios en la reacción de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$  se muestran en la figura 3.8.

De acuerdo con los resultados obtenidos, el estado basal para esta reacción exhibe una multiplicidad singulete, lo que es consistente con la multiplicidad determinada para el complejo hexa-acuo de rutenio(II) en disolución acuosa.<sup>6</sup>

Es interesante mencionar la estabilización que sufre el estado singulete del centro metálico como consecuencia de las moléculas de agua que constituyen la primera esfera de coordinación (en el catión libre este estado se encuentra aproximadamente 60 kcal/mol por encima del estado basal).

Para el estado  $^1\text{A}_g$  del complejo hexa-acuo de rutenio(II) se encontró un buen acuerdo entre el valor calculado para la distancia Ru-O (2.14 Å) y el valor de la distancia experimental de 2.11 Å, determinada para una solución diluida a través del método extendido de estructura fina de absorción de rayos-X (EXAFS).<sup>32</sup> Cabe mencionar que Truhlar et. al obtuvieron un menor error (de 0.02 Å) en la distancia de enlace Ru-O para la misma especie con simetría  $\text{C}_i$ .<sup>33</sup>

Una característica común en la geometría de los estados  $^1\text{A}_g$  y  $^5\text{A}_g$  del compuesto hexa-acuo de rutenio es que la conformación adoptada resultó altamente simétrica, de modo que no existió variación de las distancias (O-H y Ru-O); ni en los ángulos de enlace (Ru-O-H y H-O-H) entre las dos moléculas de aguas axiales y las cuatro moléculas de agua ecuatoriales. No obstante, el ángulo de enlace H-O-H de la molécula de agua libre (104.48°<sup>34</sup>) con respecto al ligante presentó un mayor valor por efecto del enlace con el centro metálico.

Para las estructuras correspondientes a los estados basales  $^1\text{A}$  del  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  y  $^5\text{A}$  del  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  resulta significativo el acortamiento de la distancia  $\text{O}_1\text{-O}_2$  con respecto al valor en el fragmento libre,

como consecuencia de la influencia que ejercen las moléculas de agua al modificar el entorno electrónico del catión metálico. Cabe señalar que este efecto tiene un mayor impacto que el debido a la interacción del  $\text{H}_2\text{O}_2$  con el centro metálico aislado.

En cuanto al intermediario metal dihidroxo se detectó un acortamiento en el enlace  $\text{M-O}_{1,2}$  en contraste con el complejo dihidroxo aislado que no incluye la primera esfera de coordinación con agua, además de que en el estado basal  $^1\text{A}$  del complejo de rutenio los ángulos  $\text{M-O}_1\text{-H}_1$  y  $\text{M-O}_2\text{-H}_2$  pierden la linealidad debido a la interacción que tienen los ligantes hidroxilo provenientes del  $\text{H}_2\text{O}_2$  con las moléculas de agua unidas al metal.

Al comparar la geometría de las especies de alta valencia que incluyen la primera esfera de coordinación con agua con las especies  $[\text{M}^{\text{IV}}\text{O}]^{2+}$  y  $[\text{M}^{\text{IV}}\text{O}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , se encuentra que las moléculas de agua provocan una elongación del enlace doble  $\text{M}=\text{O}$ , y del enlace sencillo  $\text{M-O}_4$  que se establece con la molécula de agua axial. Aunado a esto se detectó la tendencia esperada de que las distancias de enlace doble  $\text{M}=\text{O}$  resultaron menores que las distancias de enlace sencillo  $\text{M-O}$ . Asimismo los ángulos  $\text{M-OH}$  y las distancias de enlace  $\text{O-H}$  disminuyeron ligeramente.

Es relevante señalar que el intermediario  $^1[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{O}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  propuesto para la vía de alta valencia se estabiliza significativamente (-40.1 kcal/mol por debajo del valor de la energía de los reactivos en su estado basal), mientras que el intermediario de radicales libres  $^1[\text{Ru}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  es inestable y no es energéticamente accesible.

Resulta importante resaltar también que existe una diferencia energética contrastante (de 50 kcal/mol) entre las dos vías, lo que favorece una preferencia energética hacia el mecanismo de alta valencia. Este resultado está de acuerdo con las propuestas realizadas por diferentes autores.<sup>6</sup>

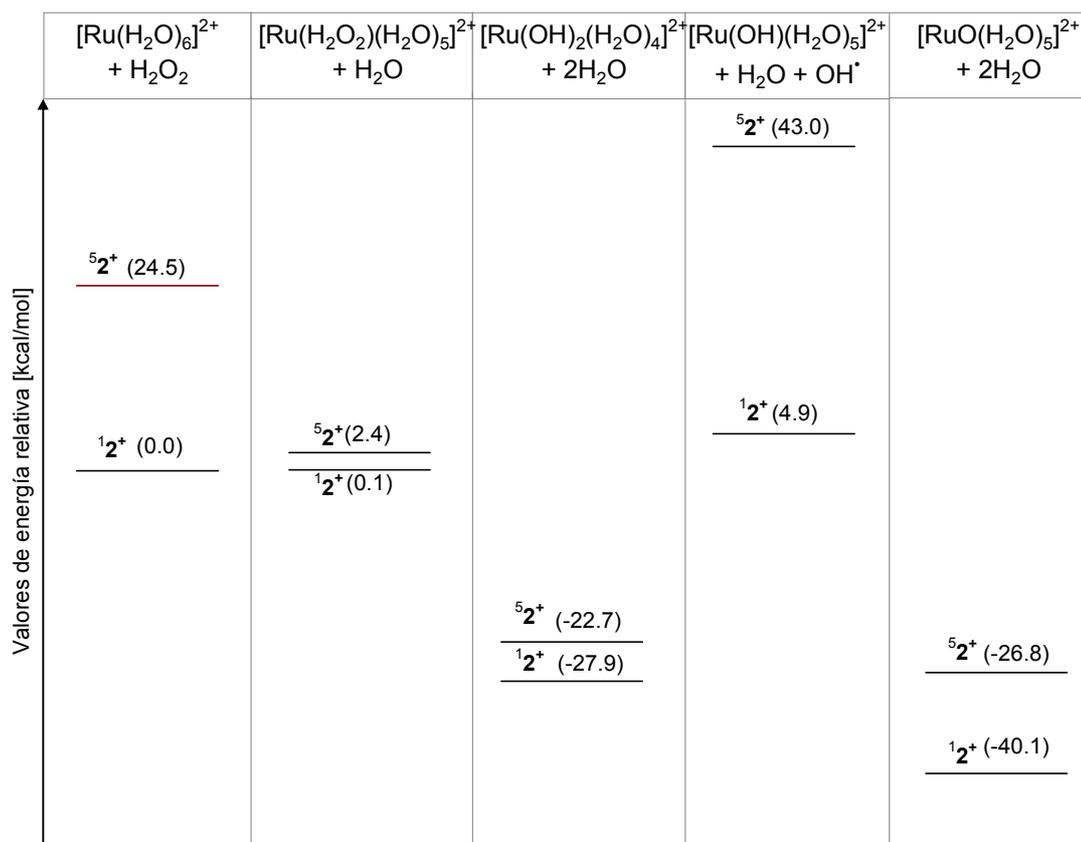


Figura 3.8 Perfil de energías relativas para los intermediarios en la reacción de  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## CAPÍTULO 4

### CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

#### 4.1 Conclusiones

En seguida se enuncian las conclusiones que derivan del estudio realizado sobre la estabilidad relativa de los intermediarios propuestos para las reacciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  con los cationes  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Ru}^{2+}$ , así como sus correspondientes complejos hexa-acuo.

De acuerdo con los resultados obtenidos para la reacción de  $\text{Fe}^{2+}$  con  $\text{H}_2\text{O}_2$  se plantea que la interacción puede llevarse a cabo a través de la formación de radicales libres, o vía complejos de alta valencia al situarse ambos intermediarios por debajo de la energía referencia. Cabe mencionar que el intermediario propuesto para el mecanismo vía radicales libres es energéticamente más estable que el ion  $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}^{2+}$ .

Para la reacción con hierro hexa-acuo la formación del intermediario de alta valencia  $^5[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  es energéticamente más favorable que el correspondiente al mecanismo de radicales libres  $^5[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ .

En lo concerniente a la reacción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  con  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  la formación del intermediario de la vía de alta valencia sería favorecido en virtud de la estabilidad que exhibe el complejo rutenilo  $^1[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{O}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ , en conjunción con la inestabilidad que presenta el intermediario para la reacción de radicales libres  $^1[\text{Ru}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ .

Tanto en el sistema de rutenio aislado como el que incluye su primera esfera de coordinación con agua la estabilización del estado de bajo espín parece ser un factor relevante para favorecer la formación del intermediario de alta valencia. Asimismo, la estabilidad que presenta el intermediario metal-dihidroxo permite suponer que su participación en el mecanismo de alta valencia es viable.

Los resultados obtenidos sugieren que las propiedades magnéticas de los complejos de rutenio investigados pueden jugar un papel relevante en la determinación del mecanismo seguido en la reacción de los mismos con peróxido de hidrógeno, en el sentido de que la estabilización del estado singulete diamagnético de los reactivos favorecería ampliamente al mecanismo de alta valencia. Cabe la posibilidad de que sistemas análogos exhiban un comportamiento semejante.

## 4.2 Perspectivas

Se propone la realización de un estudio químico cuántico para determinar las barreras de energía correspondientes a la formación del intermediario  $^1[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{O}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ , a través de la construcción de las curvas de energía potencial correspondientes.

Es de interés llevar a cabo una investigación sobre la trayectoria de reacción asociada a alguna reacción de oxidación de interés en síntesis orgánica, considerando la interacción del intermediario de alta valencia de rutenio y hierro con el compuesto orgánico a fin de comparar su poder oxidante.

En el futuro se extenderá esta investigación al estudio de complejos de rutenio con ligantes de tipo azo-compuestos heterocíclicos. Con el fin de apoyar las investigaciones que se realizan sobre la capacidad oxidante de este tipo de compuestos, se plantea el realizar un estudio teórico que contemple el análisis de la multiplicidad de los reactivos, así como el análisis de la estabilidad relativa del intermediario metal hidroxido de la vía radicales libres y el compuesto intermediario metal-oxo de alta valencia correspondiente a estos compuestos.

## Anexo 1 Geometrías optimizadas

A continuación se presentan algunos parámetros geométricos obtenidos en los mínimos energéticos para las especies reaccionantes e intermedios (distancias de enlace en Angstroms y ángulos en grados).

### 1.1 Geometrías de las especies para las reacciones de los cationes $\text{Fe}^{2+}$ y $\text{Ru}^{2+}$ con $\text{H}_2\text{O}_2$ .

A continuación se presentan los parámetros geométricos en las conformaciones optimizadas de los intermedios para estados pertenecientes al grupo puntual  $C_1$ .

En las tablas A.1 y A.2 se muestran los parámetros geométricos para los intermedios obtenidos al coordinarse los cationes metálicos al peróxido de hidrógeno .

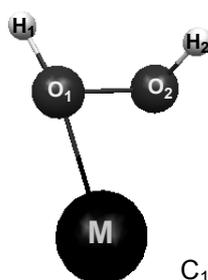


Tabla A.1 : Parámetros geométricos correspondientes al intermediario común propuesto para ambas vías de reacción  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$ .

estado	distancia				ángulo		
	Ru-O <sub>1</sub>	O <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	O <sub>1</sub> -H <sub>1</sub>	O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	Ru-O <sub>1</sub> -H <sub>1</sub>	O <sub>1</sub> -O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	Ru-O <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>
<sup>1</sup> A	2.05	1.44	0.99	0.99	175.71	107.87	70.03
<sup>3</sup> A	1.89	1.43	0.99	0.98	138.12	104.64	108.24
<sup>5</sup> A	2.15	1.45	0.98	0.98	167.94	106.51	77.86

Tabla A.2 : Parámetros geométricos correspondientes al intermediario  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$ .

estado	distancia				ángulo		
	Fe-O <sub>1</sub>	O <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	O <sub>1</sub> -H <sub>1</sub>	O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	Fe-O <sub>1</sub> -H <sub>1</sub>	O <sub>1</sub> -O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	Fe-O <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>
<sup>1</sup> A	1.81	1.46	0.99	0.99	175.73	108.38	70.28
<sup>3</sup> A	1.84	1.44	0.99	0.99	179.03	108.82	68.07
<sup>5</sup> A	1.94	1.46	0.99	0.99	174.57	106.95	79.93

Los resultados correspondientes al intermediario el complejo metal-dihidroxo propuesto para el mecanismo de alta valencia se presentan a continuación en las tablas A.3 y A.4

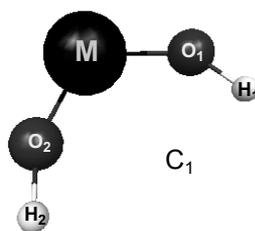


Tabla A.3: Parámetros geométricos para el intermediario de alta valencia  $[\text{Ru}(\text{OH})_2]^{2+}$ .

estado	distancia				ángulo		
	Ru-O <sub>1</sub>	Ru-O <sub>2</sub>	O <sub>1</sub> -H <sub>1</sub>	O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	O <sub>1</sub> -Ru-O <sub>2</sub>	Ru-O <sub>1</sub> -H <sub>1</sub>	Ru-O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>
<sup>1</sup> Σ	1.69	1.69	1.01	1.01	179.81	179.55	180.00
<sup>3</sup> A	1.73	1.72	1.01	1.01	137.91	144.20	145.39
<sup>5</sup> A	1.66	1.71	1.01	0.99	107.05	134.58	154.72

Tabla A.4: Parámetros geométricos para el intermediario de alta valencia  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^{2+}$ .

estado	distancia				ángulo		
	Fe-O <sub>1</sub>	Fe-O <sub>2</sub>	O <sub>1</sub> -H <sub>1</sub>	O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	O <sub>1</sub> -Fe-O <sub>2</sub>	Fe-O <sub>1</sub> -H <sub>1</sub>	Fe-O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>
<sup>1</sup> A	1.65	1.54	0.99	1.01	105.82	149.63	131.66
<sup>3</sup> A	1.57	1.52	1.02	0.99	110.64	143.28	153.74
<sup>5</sup> A	1.57	1.52	1.02	0.99	110.64	143.28	153.75

Parámetros geométricos del intermediario de radicales libres metal-hidroxo (tablas A.5 y A.6).

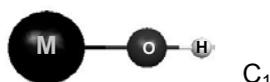


Tabla A.5: Parámetros geométricos correspondientes al intermediario  
vía radicales libres  $[\text{RuOH}]^{2+}$ .

estado	distancia	
	Ru-O	O-H
$^2\Pi$	1.75	0.99
$^4\Pi$	1.64	1.01
$^6\Pi$	1.79	0.98

Tabla A.6: Parámetros geométricos correspondientes al intermediario  $[\text{FeOH}]^{2+}$ .

estado	distancia	
	Fe-O	O-H
$^2\Pi$	1.75	1.00
$^4\Sigma$	1.77	0.98
$^6\Sigma$	1.64	0.99

Geometría de las especies  $[\text{M}^{\text{IV}}\text{O}]^{2+}$  (tablas A.7 y A.8) y unidas a una molécula de agua  $[(\text{H}_2\text{O})\text{M}^{\text{IV}}\text{O}]^{2+}$  (tablas A.9 y A.10).

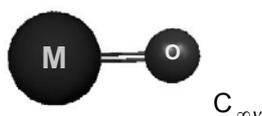


Tabla A.7: Parámetros geométricos correspondientes al intermediario  
de alta valencia rutenilo  $[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{O}]^{2+}$ .

estado	distancia
	Ru-O
$^1\Sigma$	1.46
$^3\Pi$	1.55
$^5\Pi$	1.59

Tabla A.8: Parámetros geométricos correspondientes al intermediario  
de alta valencia ferrilo  $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}]^{2+}$ .

estado	distancia
	Fe-O
$^1\Sigma$	1.30
$^3\Pi$	1.44
$^5\Sigma$	1.43

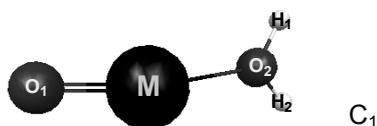


Tabla A.9: Parámetros geométricos correspondientes al intermediario  
de alta valencia  $[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{O}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ .

estado	distancia				ángulo		
	Ru-O <sub>1</sub>	Ru-O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> -H <sub>1</sub>	O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	O <sub>1</sub> -Ru-O <sub>2</sub>	H <sub>1</sub> -O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	Ru-O <sub>2</sub> -H <sub>1</sub>
<sup>1</sup> A	1.45	2.07	0.99	0.99	163.70	104.89	126.50
<sup>3</sup> A	1.54	2.09	0.98	0.99	180.00	105.45	126.50
<sup>5</sup> A	1.64	2.18	0.97	0.99	170.34	105.61	126.50

Tabla A.10: Parámetros geométricos correspondientes al intermediario de alta valencia  $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ .

estado	distancia				ángulo		
	Fe-O <sub>1</sub>	Fe-O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> -H <sub>1</sub>	O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	O <sub>1</sub> -Fe-O <sub>2</sub>	H <sub>1</sub> -O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	Fe-O <sub>2</sub> -H <sub>1</sub>
<sup>1</sup> A	1.28	1.85	0.99	0.99	151.47	104.17	126.50
<sup>3</sup> A	1.91	1.85	0.97	0.99	180.00	106.38	126.50
<sup>5</sup> A	1.75	1.92	0.99	0.99	180.00	107.01	126.50

## 1.2 Descripción de las geometrías de los intermediarios propuestos en la reacción del complejo hexa-acuo de rutenio(II) y hierro(II) con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

En esta sección se presentan los parámetros obtenidos de los cálculos de optimización de geometría que se realizaron para los intermediarios propuestos para la reacción de peróxido de hidrógeno con los complejos hexa-acuo de hierro y rutenio.

En la tabla A.11 se presentan los parámetros geométricos calculados dentro de la simetría D<sub>2h</sub> para el estado basal singulete y el estado excitado quintuplete de la molécula  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Los valores correspondientes para el estado basal y el primer estado excitado de la molécula  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , <sup>5</sup>A<sub>g</sub> y <sup>1</sup>A<sub>g</sub>, respectivamente, se muestran en la tabla A.12.

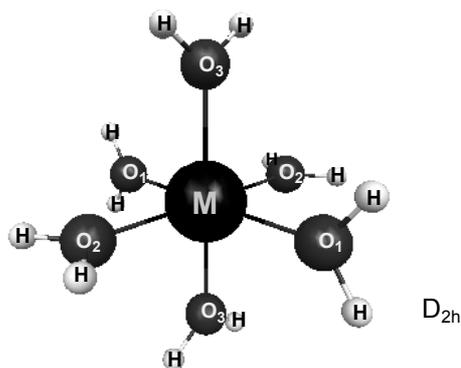


Tabla A.11: Parámetros geométricos de la especie reaccionante  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

estado	distancia			ángulo	
	Ru-O <sub>1</sub> ,O <sub>3</sub>	Ru-O <sub>2</sub>	O-H	Ru-O-H	H-O-H
<sup>1</sup> A <sub>g</sub>	2.14	2.14	0.95	125.58	108.83
<sup>5</sup> A <sub>g</sub>	2.34	2.68	0.95	126.41	107.50

Tabla A.12: Parámetros geométricos para la especie  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

estado	distancia			ángulo	
	Fe-O <sub>1</sub> ,O <sub>2</sub>	Fe-O <sub>3</sub>	O-H	Fe-O-H	H-O-H
<sup>1</sup> A <sub>g</sub>	1.99	1.99	0.95	125.85	108.30
<sup>5</sup> A <sub>g</sub>	2.26	2.09	0.95	126.58	107.75

Parámetros geométricos de los intermediarios  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  y  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  para de la simetría C<sub>1</sub> (tablas A.13 y A.14).

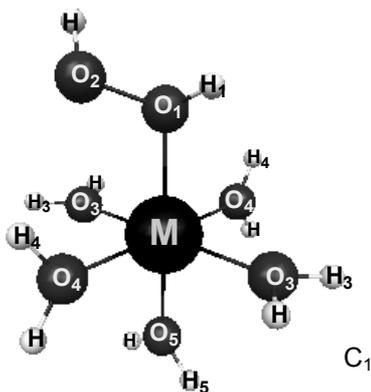


Tabla A.13: Parámetros geométricos correspondientes al intermediario común para ambas vías de reacción  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ .

estado	distancia					ángulo			
	Ru-O <sub>1</sub>	Ru-O <sub>3</sub>	Ru-O <sub>4</sub>	O <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	O-H	Ru-O <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	Ru-O <sub>1</sub> -H <sub>1</sub>	Ru-O <sub>3</sub> -H <sub>3</sub>	Ru-O <sub>4</sub> -H <sub>4</sub>
<sup>1</sup> A	2.15	2.14	2.13	1.38	0.95	112.42	118.28	126.62	124.6
<sup>5</sup> A	2.43	2.34	2.28	1.38	0.95	109.88	127.07	125.75	127.04

Tabla A.14: Parámetros geométricos para el intermediario  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ .

	distancia					ángulo			
estado	Fe-O <sub>1</sub>	Fe-O <sub>3</sub>	Fe-O <sub>4</sub>	O <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	O-H	Fe-O <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	Fe-O <sub>1</sub> -H <sub>1</sub>	Fe-O <sub>3</sub> -H <sub>3</sub>	Fe-O <sub>4</sub> -H <sub>4</sub>
<sup>1</sup> A	2.02	1.98	1.98	1.47	0.95	111.22	120.21	124.97	123.57
<sup>5</sup> A	2.22	2.12	2.11	1.38	0.95	110.85	125.8	125.60	121.81

Geometría para los intermediarios  $[\text{Ru}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  y  $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  (tablas A.15 y A.16).

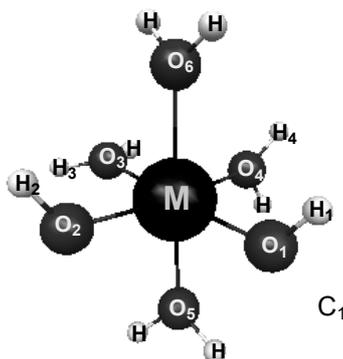


Tabla A.15: Parámetros geométricos del intermediario que se asocia a la vía de alta valencia  $[\text{Ru}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ .

	distancia						ángulo				
estado	Ru-O <sub>1</sub>	Ru-O <sub>2</sub>	Ru-O <sub>3</sub>	Ru-O <sub>4</sub>	Ru-O <sub>5</sub>	Ru-O <sub>6</sub>	O-H	Ru-O <sub>1</sub> -H <sub>1</sub>	Ru-O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	Ru-O <sub>3</sub> -H <sub>3</sub>	Ru-O <sub>4</sub> -H <sub>4</sub>
<sup>1</sup> A	1.79	1.77	2.18	2.09	2.09	2.06	0.95	124.49	122.89	126.81	124.79
<sup>5</sup> A	1.82	1.79	2.18	2.16	2.34	2.34	0.95	140.15	120.52	119.64	124.32

Tabla A.16: Parámetros geométricos del intermediario asociado a la vía de alta valencia  $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ .

	distancia						ángulo				
estado	Fe-O <sub>1</sub>	Fe-O <sub>2</sub>	Fe-O <sub>3</sub>	Fe-O <sub>4</sub>	Fe-O <sub>5</sub>	Fe-O <sub>6</sub>	O-H	Fe-O <sub>1</sub> -H <sub>1</sub>	Fe-O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	Fe-O <sub>3</sub> -H <sub>3</sub>	Fe-O <sub>4</sub> -H <sub>4</sub>
<sup>1</sup> A	1.68	1.94	1.91	1.96	1.93	1.91	1	127.01	128.04	115.29	122.19
<sup>5</sup> A	2.2	1.7	2.03	2.07	2.07	2.05	1	140.96	167.62	118.24	131.30

Parámetros geométricos de los intermediarios característicos de la vía de radicales libres  $[\text{Ru}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  y  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  (tablas A.17 y A.18)

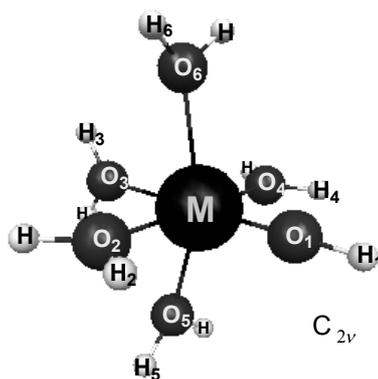


Tabla A.17: Parámetros geométricos del intermediario  
vía radicales libres  $[\text{Ru}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ .

distancia							
estado	Ru-O <sub>1</sub>	Ru-O <sub>2</sub>	Ru-O <sub>3</sub>	Ru-O <sub>4</sub>	Ru-O <sub>5</sub>	Ru-O <sub>6</sub>	O-H
<sup>2</sup> A <sub>1</sub>	1.88	2.40	2.20	2.40	2.12	2.12	0.95
<sup>6</sup> A <sub>1</sub>	1.85	2.28	2.28	2.30	2.31	2.31	0.95

ángulo							
estado	Ru-O <sub>1</sub> -H <sub>1</sub>	Ru-O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	Ru-O <sub>3</sub> -H <sub>3</sub>	Ru-O <sub>4</sub> -H <sub>4</sub>	O <sub>5</sub> -Ru-O <sub>6</sub>		
<sup>2</sup> A <sub>1</sub>	180	124.85	125.08	124.85	179.47		
<sup>6</sup> A <sub>1</sub>	180	120.01	120.01	125.90	125.90		

Tabla A.18: Parámetros geométricos del intermediario  
vía radicales libres  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ .

distancia							
estado	Fe-O <sub>1</sub>	Fe-O <sub>2</sub>	Fe-O <sub>3</sub>	Fe-O <sub>4</sub>	Fe-O <sub>5</sub>	Fe-O <sub>6</sub>	O-H
<sup>2</sup> A <sub>1</sub>	1.63	1.93	1.93	2.05	2.09	2.09	0.95
<sup>6</sup> A <sub>1</sub>	1.7	2.06	2.06	2.09	2.09	2.09	0.95

ángulo							
estado	Fe-O <sub>1</sub> -H <sub>1</sub>	Fe-O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	Fe-O <sub>3</sub> -H <sub>3</sub>	Fe-O <sub>4</sub> -H <sub>4</sub>	O <sub>5</sub> -Fe-O <sub>6</sub>		
<sup>2</sup> A <sub>1</sub>	180	119.30	119.30	125.20	155.52		
<sup>6</sup> A <sub>1</sub>	180	118.28	118.28	125.61	161.83		

Finalmente en las tablas A.19 y A.20 se muestran los resultados obtenidos para la geometría de las especies propuestas como intermediarios para el mecanismo de alta valencia.

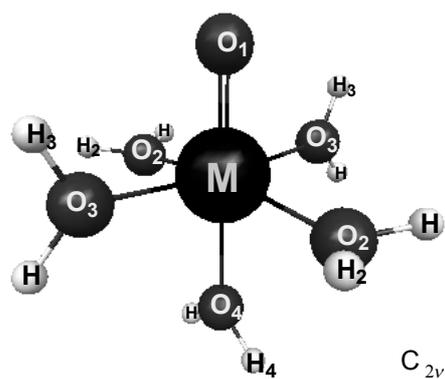


Tabla A.19: Parámetros geométricos correspondientes al intermediario de alta valencia  $[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{O}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ .

	distancia				ángulo			
estado	Ru-O <sub>1</sub>	Ru-O <sub>2</sub>	Ru-O <sub>3</sub>	Ru-O <sub>4</sub>	O-H	Ru-O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	Ru-O <sub>3</sub> -H <sub>3</sub>	O <sub>1</sub> -Ru-O <sub>4</sub>
<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	1.72	2.05	2.09	2.22	0.95	122.66	118.57	180.00
<sup>5</sup> A <sub>1</sub>	1.68	2.28	2.22	2.25	0.95	124.55	122.79	180.00

Tabla A.20: Parámetros geométricos correspondientes al intermediario de alta valencia  $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ .

	distancia				ángulo			
estado	Fe-O <sub>1</sub>	Fe-O <sub>2</sub>	Fe-O <sub>3</sub>	Fe-O <sub>4</sub>	O-H	Fe-O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub>	Fe-O <sub>3</sub> -H <sub>3</sub>	O <sub>1</sub> -Fe-O <sub>4</sub>
<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	1.56	1.92	1.95	2.12	0.95	123.71	122.52	180.00
<sup>5</sup> A <sub>1</sub>	1.52	2.08	2.04	2.08	0.95	123.84	122.61	180.00

## BIBLIOGRAFÍA

<sup>1</sup>Rodríguez M., Romero I., Sens C. y Llobet A. *J. of Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, 251, 215-220.

<sup>2</sup>Fenton, H., *J. Chem. Soc. Trans.*, **1894**, 65, 899-911.

<sup>3</sup>Haber F. y Weiss, J., *Proc. R. Soc. London*, **1934**, 147, 332.

<sup>4</sup>Bray, W. y Gorin, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 212.

<sup>5</sup>Pestovsky, O., Stoian, S., Bominaar, E., Shan X., Eckard M. y Que, L., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6871-6874.

<sup>6</sup>Chatterjee D. y Mitra A., *J. of Mol. Catal. A: Chem.*, **2008**, 282, 124-128.

<sup>7</sup>Che C.-M., Yip W.-P. y Yu W.-Y., *Chem. Asian J.*, **2006**, 1, 453-458.

<sup>8</sup>Anipsitakis G.P. y Dionysiou D.D., *Environ. Sci. Technol.*, **2004**, 38, 3705-3712.

<sup>9</sup>King N. y Winfield M., *Aust. J. Chem.* **1958**, 12, 138-151.

<sup>10</sup>Ensing, B., Buda, F., Blöch P. y Baerends E., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 3619-3627.

<sup>11</sup>Levine I.N., *Química Cuántica.*, 5ª Ed., Prentice-Hall, Madrid, **2001**, pp. 13-340.

<sup>12</sup>Cruz G.D., Chamizo J., Garritz A., *Estructura Atómica*, Pearson Educación, México, **2002**, pp.588-594.

<sup>13</sup>Simons J., Nichols J., *Quantum Mechanics in Chemistry*, Oxford University Press, **1997**, p. 198,199.

<sup>14</sup>Richards W.G., Cooper D.L., *Ab initio* molecular orbital calculations for chemists, Clarendon Press, Oxford, **1985**, p.3.

<sup>15</sup>Mortimer R.G., Physical Chemistry. The Benjamin Cummings Publishing Company, California, **1993**, p.472.

<sup>16</sup>Walling C., *Acc. Chem. Res.*, **1975**, *8*, 125-131.

<sup>17</sup>T.W. Solomons, Organic Chemistry, Universidad del Sur de la Florida, Wiley, **1992**.

<sup>18</sup>Ensing B., Buda F., Blöchl P., Baerends E., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, *4*, 3619-3627.

<sup>19</sup>Stoop R.M., Ruthenium-Catalyzed Asymmetric Epoxidation. Tesis doctoral, Instituto Tecnológico Federal Suizo Zuerich, Zürich, **1999**, pp 1-5.

<sup>20</sup>Fisher J.M., Fulford A., Bennett P.S. *J. Mol. Catal.*, **1992**, *77*, 229.

<sup>21</sup>Thorp H. H., Grover N., Patente: 5171853, **1992**.

<sup>22</sup>Colmenares F. Estudio Químico cuántico de la activación de hidrógeno molecular por rutenio. Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, **1990**, México, pp 43-46.

<sup>23</sup>LaJohn L.A., Christiansen P.A., Ross R. B., Atashroo T., Ermler W.C., *J. Chem. Phys.*, **1987**, *87*, 2812.

<sup>24</sup>Hurley M.M., Pacios L.F., Christiansen P.A., Ross R. B., Ermler W.C., *J. Chem. Phys.*, **1986**, *84*, 6840.

<sup>25</sup>Pacios L.F., Gómez P.C., *Int. J. Quantum Chem.*, **1994**, *49*, 817.

<sup>26</sup>Pacios L.F., Christiansen P.A., *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, 2664.

<sup>27</sup>Hehre W.J., Ditchfield R., Pople J.A., *J. Chem. Phys.*, **1972**, *56*, 2257.

<sup>28</sup>Schmidt M., Baldridge K., Boatz J., Elbert S., Gordon M., Jensen J., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T., Dupuis M., Montgomery J., *J. Comput. Chem.*, **1993**, *14*, 1347-1363.

<sup>29</sup>Redington R. L., Olson W. B. y Cross P. C., *J. of Chem. Phys.*, **1962**, *36*, 1311-1326.

<sup>30</sup>Huheey J., Keither E., Keiter R., Química Inorgánica. 5ª Ed. Alfaomega, México, **2005**, p. 477.

<sup>31</sup>Fouqueau A., Mer S., Casida M., *J. Chem. Phys.*, **2004**, *120*, 9473-9486.

<sup>32</sup>Brunschwig B.S., Creutz C., Macartney D.H., Sham T.H., Sutin N., *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **1982**, *74*, 113.

<sup>33</sup>Jaque P., Marenich A., Cramer C., Truhlar D. J., *Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 5783-5799.

<sup>34</sup>Hoy A.R., Bunker P.R., *J. Mol. Struct.*, **1979**, *74*, 1-8.