



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**ESTUDIO DE LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE  
AMINAS PROMOVIDA POR HIERRO (III) Y COBRE (II)**

***T E S I S***

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
*QUÍMICO***

**PRESENTA**

**Pedro David Sarmiento Pavía**



**MÉXICO, D.F.**

**2014**



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:** *Dr. HUGO TORRENS MIQUEL*

**VOCAL:** *Dra. MARTHA ELENA SOSA TORRES*

**SECRETARIO:** *Dra. CLAUDIA PAOLA GÓMEZ TAGLE*

**1ER. SUPLENTE:** *M. en C. JORGE LUIS LÓPEZ ZEPEDA*

**2° SUPLENTE:** *Dr. JUAN PABLO SAUCEDO VÁZQUEZ*

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**LABORATORIO 212**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y NUCLEAR**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO, FACULTAD DE QUÍMICA**

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

## **ASESOR DEL TEMA:**

**Dra. Martha E. Sosa Torres**

## **SUSTENTANTE:**

**Pedro David Sarmiento Pavía**

*A mis padres y a mis hermanos*

*“Los inventores de compuestos químicos merecen inmensa alabanza por la utilidad de sus inventos, y merecerían mayores elogios si no hubiesen inventado cosas nocivas, que destruyen la vida o la razón, por las que no están exentos de culpa”*

*Leonardo da Vinci*

*“La naturaleza es un libro cuya historia, cuya evolución, cuyos escritos y significados son leídos de acuerdo a los diferentes enfoques de las ciencias, mientras que en todo momento se presupone la presencia fundamental del autor, quien ha deseado revelarse a sí mismo a través de ésta”*

*Benedicto XVI*

*“Sólo cuando empecé a estudiar química me di cuenta de que yo mismo podría descubrir algo nuevo acerca de la naturaleza del mundo”*

*Linus Pauling*

Recuerdo que hace algunos años, eran mis primeros días en la primaria, llegué tarde a la escuela y al entrar, todos mis compañeros estaban ya formados listos para entrar a sus salones. Siendo una escuela de más de dos mil alumnos y viendo yo a los alumnos de sexto más grandes que los gigantes de Tula, no tuve otra opción que quedarme pasmado y aterrado ante la idea de estar perdido. Afortunadamente el susto duró poco y descubrí que la escuela no era tan terrible y que hasta podía ser divertida.

A pesar de los sustos de esa época, sabía y estaba deseoso de terminar esa etapa para entrar en la secundaria, luego en la preparatoria y finalmente ir a la universidad, se podría decir que había planeado ya mis siguientes doce años, que para un niño de seis años representa dos veces su vida. Aún así sabía que tarde o temprano terminaría entrando en la universidad para poder estudiar el sueño de mi vida, arquitectura.

Lo que no sabía al entrar en la primaria era que durante los siguientes doce años encontraría cosas más aterradoras que los niños de sexto, como la geografía o las etimologías, y que hallaría también cosas fascinantes como la historia, que al aprenderla era como descubrir mi propio mundo. Pero antes de aprender a construir casas me faltaba todo un mundo por descubrir, uno realmente pequeño.

La primera vez que oí hablar de la tabla periódica me quedé sorprendido, me agradaba la idea de que cada átomo fuera tan distinto de los demás y que se pudieran ordenar como se ordenan las piezas de ajedrez. Al realizar mis primeras disoluciones y reacciones en el laboratorio, la mayoría bastante coloridas, veía una armonía impecable entre los colores y me sentía como en casa. Supongo que esa era la razón por la que deseaba aprender más sobre la armonía de una *escala periódica* con sus 7 notas. Había decidido estudiar música.

Ya al terminar la preparatoria fue evidente que no construiría edificios y que seguramente no dedicaría toda mi vida a algún instrumento. Y llegó el momento de aceptar la realidad, aquel mundo tan pequeño y misterioso, era el que reclamaba mi atención. Tenía tantas dudas y parecía tan complejo que decidí aprender un poco más sobre él. Al entrar finalmente en la universidad, después de esos doce largos años me di cuenta de que el camino apenas empezaba.

Al ver hoy en día ese largo camino recorrido, y que ahora que salgo tengo más dudas sobre la química que cuando entré, no puedo dejar de ver que nunca he estado sólo, me ha acompañado mi familia y he encontrado diversas personas; amigos, profesores, etc. que me han ayudado a crecer profesionalmente y como persona. Sería casi imposible agradecer adecuadamente a todo ellos.

## Agradecimientos

---

Quisiera agradecer en primer lugar a Dios por la vida y por este mundo tan maravilloso, por dejarnos echar un vistazo en él y por darnos la capacidad para entenderlo, o cuando menos, para deleitarnos con él.

Desde luego a mi buena Madre que siempre me ha acompañado y cuidado y que en cierta forma, podría decir que me lleva de la mano a conocer el mundo.

A mis padres, por su ejemplo constante de entrega y dedicación pero sobre todo por ese amor incondicional y por haber sabido formar una familia increíble que me llena de orgullo. Y aprovechando que menciono a mi familia, quiero agradecer a mis hermanos, Sergio Raúl, Teresita y José Miguel porque, ellos allá y tú aquí, siempre me han cuidado y guiado como hermanos mayores. Definitivamente yo no podría estar aquí si no fuera por esta familia.

También quiero agradecer a mis abuelos que han sido mis mejores maestros y su cariño ha sido siempre muy importante para mí. Muy especialmente a mi abuelo Sergio que como ingeniero químico, siempre me impulsó para seguir mi vocación. A mis tíos y a mis primos que siempre me han apoyado y aconsejado cuando lo creen conveniente.

A Edith Flores por todo su apoyo para realizar este trabajo, sobre todo, por darme ánimos cada vez que los experimentos no tenían el resultado esperado. Por su compañía, consejos y momentos de gran alegría que me ha regalado estos últimos años. Pero más que nada por todo su cariño.

A mis amigos de la prepa, especialmente a los de la rondalla y del coro y a mis amigos de la facultad, aunque me gustaría mencionarlos a todos y reír con anécdotas requeriría otra tesis más larga que ésta.

Deseo agradecer también a todos mis maestros que me han formado, especialmente a los hermanos maristas, que me educaron y acogieron por doce años y aún ahora lo siguen haciendo. En especial, deseo agradecer a mis primeros maestros de química, sobre todo a mi maestra de preparatoria Marusa Ruiz a quien siempre recordaré con un cariño muy especial QEPD.

También agradezco a mis maestros de la Facultad de Química por sus valiosas lecciones y muy especialmente a la maestra Margarita Romero por ser la primera en abrirme las puertas de un laboratorio y por todos los consejos que me ha dado en estos años.

Quiero agradecerles también a mis amigos del laboratorio 212 por hacer que el trabajo en el laboratorio sea tan agradable y porque las largas horas de convivencia se han vuelto verdaderos momentos de amistad y enriquecimiento científico y cultural. Especialmente quiero agradecer a Brenda Ruiz, futura doctora y madre, por toda su

## **Agradecimientos**

---

ayuda para la obtención de los espectros de este trabajo, al Dr. Alejandro Solano por sus comentarios y sugerencias durante los seminarios y al Dr. Juan Pablo Saucedo por sus valiosísimos consejos y porque siempre estuvo dispuesto a ayudarme y a explicarme lo que de plano no entendía.

Finalmente quiero agradecer a la Dra. Martha E. Sosa por haberme recibido en su laboratorio y por todas las horas de discusión, que han sido para mí de lo más valiosas. Quiero también agradecerle por todas las cosas que nos enseña en el laboratorio y que son útiles para la vida, por el cariño que tiene para sus alumnos y por esa alegría que siempre lleva y comparte en el laboratorio.

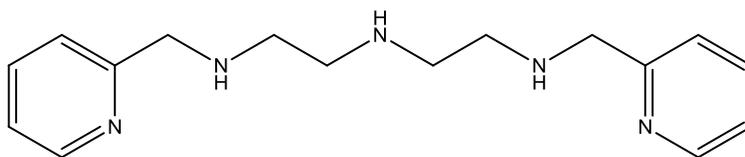
Agradezco también a la UNAM, a la Facultad de Química y a los proyectos PAPIIT por la beca otorgada como parte del proyecto IN231111

$\varepsilon$	Coefficiente de absortividad molar
$\lambda$	Longitud de onda
$\mu_{\text{eff}}$	Momento magnético efectivo
$\chi_g$	Susceptibilidad magnética
A	Absorbancia
E	potencial redox
$E_{1/2}$	Potencial de media onda
$E_{\text{pa}}$	Potencial de pico anódico
$E_{\text{pc}}$	Potencial de pico catódico
Å	Armstrong
V	Voltios
M.B.	Magnetones de Bohr
DO	Deshidrogenación oxidativa
DMSO	Dimetilsulfóxido
EtOH	Etanol
GOasa	Galactosa oxidasa
RMN	Resonancia magnética nuclear
UV-Vis	Ultravioleta visible.

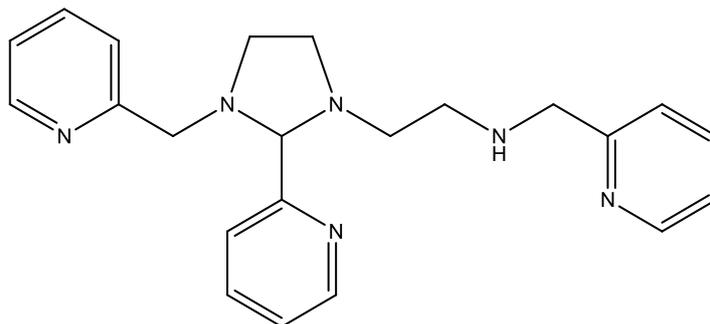
---

---

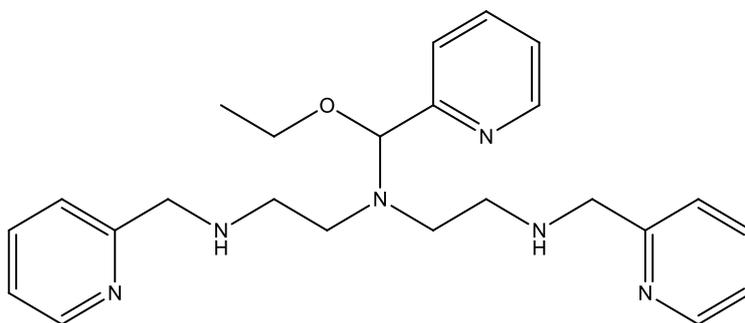
**NOMBRE DE LOS LIGANTES POR DISCUTIR<sup>1</sup>**



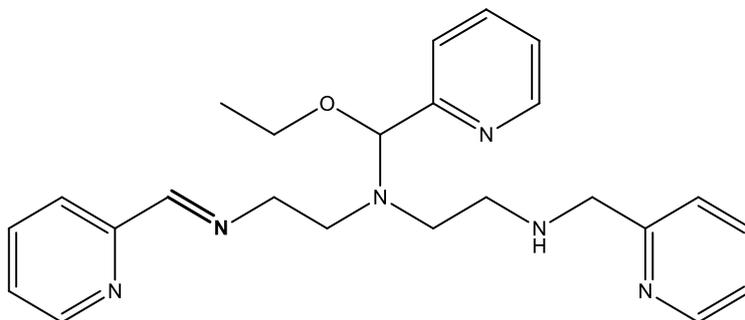
$L^1 = 1,9\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}2,5,8\text{-triazanonano}$



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



$L^3 = 1,9\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}5\text{-[etoxi-}(2''\text{-piridil})\text{metil}]\text{-}2,5,8\text{-triazanonano}$

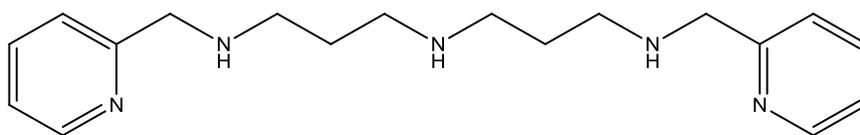


$L^4 = 1,9\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}5\text{-[etoxi-}(2''\text{-piridil})\text{metil}]\text{-}2,5,8\text{-triazanon-1-eno}$

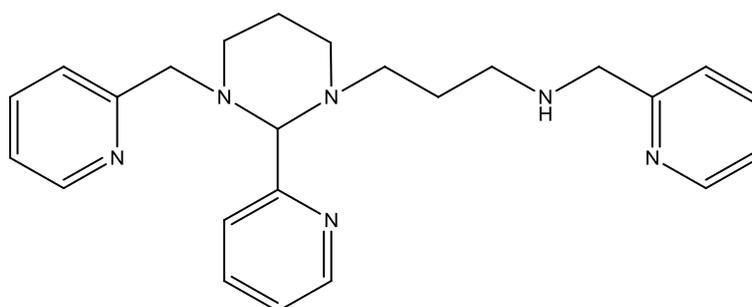
---

<sup>1</sup>  $L^1$  al  $L^4$ : Saucedo Vázquez, J.P. *Reacciones de deshidrogenación oxidativa promovidas por hierro y rutenio. Un estudio mecanístico*. Tesis de doctorado. Universidad Nacional Autónoma de México. **2012**.

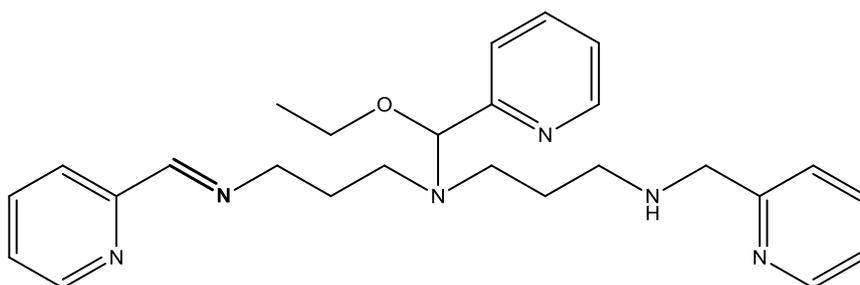
$L^5$  al  $L^9$ : Favela Mendoza, R. *Deshidrogenación oxidativa de sistemas de hierro (III) con ligantes polidentados donadores de nitrógeno*. Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México. **2013**.



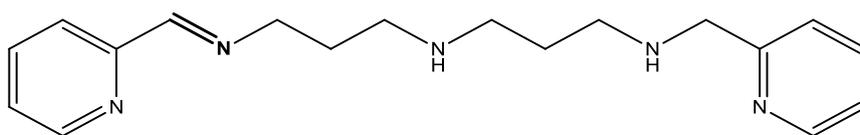
$L^5 = 1,11\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}2,6,10\text{-triazaundecano}$



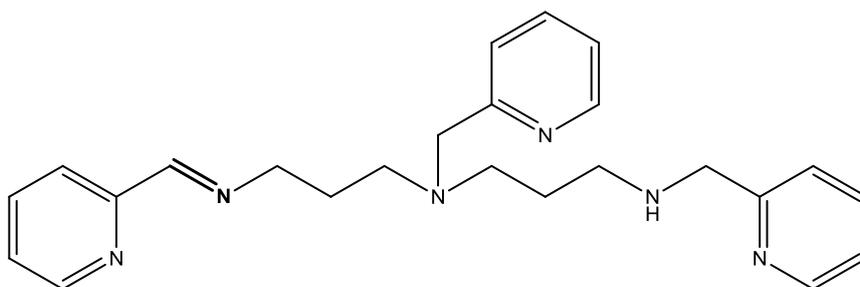
$L^6 = 1\text{-}[4\text{-aza-}5\text{-}(2'\text{-piridil})\text{pentil}]\text{-}2\text{-}(2''\text{-piridil})\text{-}3\text{-}[(2'''\text{-piridil})\text{metil}]\text{-hexahidropirimidina}$



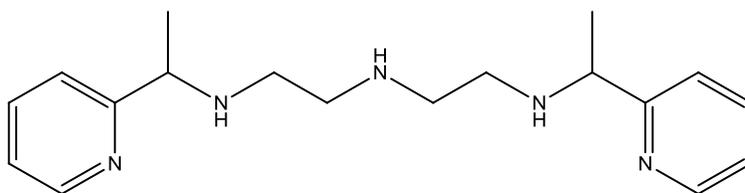
$L^7 = 1,11\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}6\text{-}[(\text{etoxi-}2''\text{-piridil})\text{metil}]\text{-}2,6,10\text{-triazaundec-1-eno}$



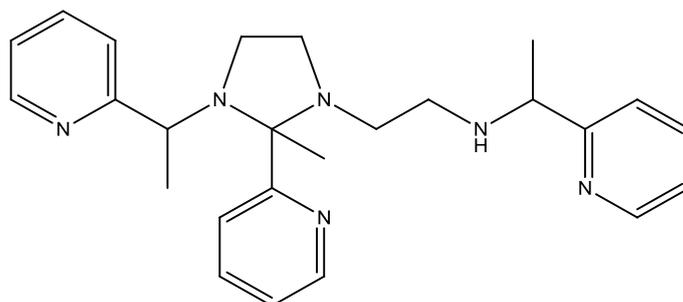
$L^8 = 1,11\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}2,6,10\text{-triazaundec-1-eno}$



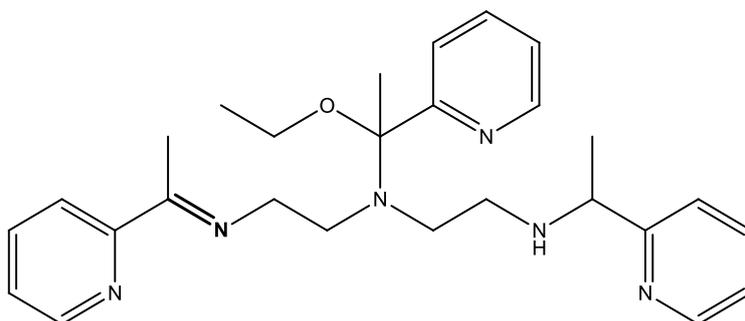
$L^9 = 1,11\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}6\text{-}[(2''\text{-piridil})\text{metil}]\text{-}2,6,10\text{-triazaundec-1-eno}$



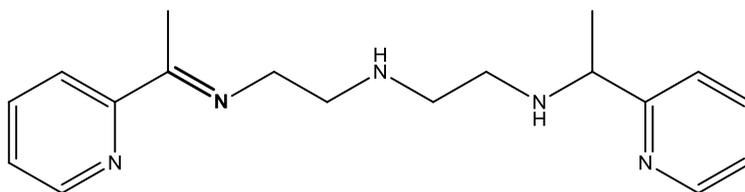
$L^{10}$  = 2,10-bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundecano



$L^{11}$  = 1-[3-aza-4-(2'-piridil)pentil]-2-metil-2-(2''-piridil)-3[1-(2'''-piridil)etil]-imidazolidina



$L^{12}$  = 2,10-bis(2'-piridil)-6-[1-etoxi-1-(2''-piridil)etil]-3,6,9-triazaundec-2-eno



$L^{13}$  = 2,10-bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundec-2-eno

NOMBRE DE LOS LIGANTES POR DISCUTIR .....	8
INTRODUCCIÓN .....	14
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES .....	15
1.1 Reacciones de deshidrogenación oxidativa.....	15
1.1.1 Mecanismo de la deshidrogenación oxidativa.....	16
1.1.2 Reacciones de deshidrogenación oxidativa con hierro.....	23
1.1.3 Reacciones de deshidrogenación oxidativa con cobre .....	28
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS .....	33
2.1 Objetivo general.....	33
2.2 Objetivos particulares .....	33
CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL .....	34
3.1 Reactivos .....	34
3.1.1 Líquidos .....	34
3.1.2 Sólidos .....	34
3.1.3 Gases .....	35
3.2 Técnicas empleadas .....	35
3.2.1 Espectroscopía de infrarrojo .....	35
3.2.2 Espectrometría de masas .....	35
3.2.3 Espectroscopía electrónica .....	35
3.2.4 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear .....	35
3.2.5 Análisis elemental .....	36
3.2.6 Difracción de rayos X de monocristal.....	36
3.2.7 Voltamperometría cíclica .....	36
3.3 Síntesis y purificación de materias primas.....	36
3.3.1 Síntesis y purificación de nitrato de hexadimetilsulfóxidohierro(III), [Fe(DMSO) <sub>6</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	36
3.3.2 Síntesis del triclorhidrato de 2,10-bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundecano (L <sup>10</sup> .3HCl) .....	36
3.4 Reacciones de deshidrogenación oxidativa de L <sup>10</sup> promovidas por hierro (III)....	37
3.4.1 Síntesis de tetrafenilborato de 2,10-bis(2'-piridil)-6-[1-etoxi-1-(2''- piridil)etil]-3,6,9-triazaundec-2-eno-hierro(II): [FeL <sup>12</sup> ](Φ <sub>4</sub> B) <sub>2</sub> en atmósfera de nitrógeno.....	37

3.4.2 Síntesis de tetrafenilborato de 2,10-bis(2'-piridil)-6-[1-etoxi-1-(2''-piridil)etil]-3,6,9-triazaundec-2-eno-hierro(II): $[\text{FeL}^{12}](\Phi_4\text{B})_2$ en atmósfera ambiental. ....	38
3.5 Reacciones de deshidrogenación oxidativa de $\text{L}^{10}$ promovidas por cobre(II). ....	38
3.5.1 Síntesis de tetrafenilborato de etanol-2,10-bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundec-2-eno-cobre(I): $[\text{CuL}^{13}(\text{EtOH})](\Phi_4\text{B})$ en atmósfera de nitrógeno.....	38
3.5.2 Síntesis de tetrafenilborato de etanol-2,10-bis(2'-piridil)-6-[1-etoxi-1-(2''-piridil)etil]-3,6,9-triazaundec-2-eno-cobre(I): $[\text{CuL}^{13}(\text{EtOH})](\Phi_4\text{B})$ en atmósfera ambiental. ....	39
3.5.3 Síntesis de tetrafenilborato de dimetilsulfóxido-2,10-bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundec-2-eno-cobre(II): $[\text{CuL}^{13}(\text{DMSO})](\Phi_4\text{B})_2$ y de nitrato tetrafenilborato de 2,10-bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundecano-cobre(II): $[\text{CuL}^{10}](\Phi_4\text{B})(\text{NO}_3)$ .....	39
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	40
4.1 Caracterización de $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ .....	40
4.1.1 Espectroscopía de IR .....	40
4.2 Caracterización de $\text{L}^{10} \cdot 3\text{HCl}$ .....	42
4.2.1 Espectroscopía de IR .....	42
4.2.2 Espectroscopía de RMN .....	44
4.2.3 Espectrometría de masas .....	50
4.2.4 Titulación potenciométrica ácido-base del ligante $\text{L}^{10} \cdot 3\text{HCl}$ .....	54
4.3 Caracterización de $[\text{FeL}^{12}](\Phi_4\text{B})_2$ .....	55
4.3.1 Espectroscopía IR .....	55
4.3.2 Espectroscopía de RMN .....	57
4.3.3 Voltamperometría cíclica .....	60
4.3.4 Espectroscopía electrónica .....	60
4.3.5 Descomposición de $[\text{FeL}^{12}](\Phi_4\text{B})_2$ en acetona.....	61
4.4 Caracterización de $[\text{CuL}^{13}(\text{EtOH})](\Phi_4\text{B})$ .....	65
4.4.1 Espectroscopía de IR .....	65
4.4.2 RMN del compuesto $[\text{CuL}^{13}(\text{EtOH})](\Phi_4\text{B})$ .....	67
4.4.3 Voltamperometría cíclica del compuesto $[\text{CuL}^{13}(\text{EtOH})](\Phi_4\text{B})$ .....	67
4.4.4 Espectroscopía electrónica .....	69
4.5 Caracterización de $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)](\Phi_4\text{B})_2$ .....	70
4.5.1 Espectroscopía de IR .....	70

---

4.5.2 Difracción de Rayos X de monocristal.....	72
4.6 Caracterización de $[\text{CuL}^{13}](\Phi_4\text{B})_2$ y $[\text{CuL}^{10}](\Phi_4\text{B})(\text{NO}_3)$ .....	74
4.6.1 Espectroscopía electrónica .....	74
4.7 Caracterización de $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{SOCH}_3)](\Phi_4\text{B})_2$ .....	75
4.7.1 Espectroscopía de IR .....	75
4.7.2 Difracción de rayos X de monocristal.....	77
4.8 Caracterización de $[\text{CuL}^{10}](\Phi_4\text{B})(\text{NO}_3)$ .....	79
4.8.1 Espectroscopía de IR .....	79
4.8.2 Difracción de Rayos X de monocristal.....	81
CAPÍTULO 5. RESUMEN Y CONCLUSIONES .....	83
5.1 Reacción de deshidrogenación oxidativa de $\text{L}^{10}$ promovida por Fe .....	83
5.2 Reacción de deshidrogenación oxidativa de $\text{L}^{10}$ promovida por Cu(II) .....	87
5.3 Comparación de las reacciones de deshidrogenación oxidativa con Fe(III) y Cu(II) .....	90
5.4 Comparación de las reacciones de deshidrogenación oxidativa de $\text{L}^1$ , $\text{L}^5$ y $\text{L}^{10}$ ....	90

---

---

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años el estudio de las reacciones de deshidrogenación oxidativa de alcoholes y aminas promovidas por metales de transición se ha incrementado debido a su importancia en sistemas biológicos así como en diversos procesos industriales. El presente trabajo resulta del estudio de la deshidrogenación oxidativa del ligante poliamínico pentadentado 2,10-bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundecano = L<sup>10</sup> promovida por centros metálicos de Fe(III) y Cu(II).

El primer capítulo del trabajo presenta una introducción sobre las reacciones de deshidrogenación oxidativa así como una serie de ejemplos representativos de sistemas químicos y biológicos de estas reacciones promovidas por Fe y Cu.

En el tercer capítulo se encuentra descrita la síntesis y purificación del ligante L<sup>10</sup> así como de los productos resultantes de las reacciones con Fe(III) y Cu(II) en cada caso. El capítulo cuarto describe la caracterización de los productos obtenidos así como la discusión correspondiente de los resultados encontrados en este trabajo.

Se encontró que existen diferencias significativas en la reactividad del ligante frente a cada uno de los diversos centros metálicos. La reacción promovida por Fe(III) en atmósfera de N<sub>2</sub> da como resultado un compuesto de coordinación de Fe(II) con un ligante imínico hexadentado ( 2,10-bis(2'-piridil)-6-[1-etoxi-1-(2''-piridil)etil]-3,6,9-triazaundec-2-eno = L<sup>12</sup> ) además, se observa una activación por oxígeno al llevar a cabo la reacción en aire. El compuesto final de Fe(II) es muy estable, lo que se ve reflejado en su potencial de oxidación E<sub>pa</sub> = 197 mV vs Fc<sup>+</sup>/Fc, en etanol.

Cuando la deshidrogenación oxidativa del ligante L<sup>10</sup> es promovida por Cu(II) el producto resultante es un compuesto de Cu(I) hexacoordinado con un ligante imínico pentadentado ( 2,10-bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundec-2-eno = L<sup>13</sup> ) y una posición lábil que generalmente es ocupada por una molécula de disolvente. Este compuesto de Cu(I) presenta un potencial de media onda de E<sub>½</sub> = -0.891 V vs Fc<sup>+</sup>/Fc, en acetonitrilo, por lo que se oxida con facilidad en presencia de aire. Se encontró además que esta reacción no se ve promovida, en el complejo de Cu(II), por el oxígeno, a diferencia de la reacción con el complejo de Fe(III).

Finalmente en el quinto capítulo se hace una comparación entre la reactividad de L<sup>10</sup> frente a Fe(III) y Cu(II) así como frente a diversos ligantes reportados, específicamente los ligantes L<sup>1</sup> = 1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanonano y L<sup>5</sup> = 1,11-bis(2'-piridil)-2,6,10-triazaundecano.

---

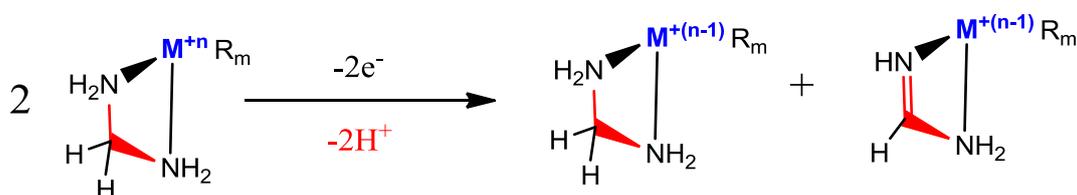
---

## CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

### 1.1 Reacciones de deshidrogenación oxidativa

La coordinación de sustratos orgánicos a distintos centros metálicos puede influir fuertemente en la reactividad de los primeros promoviendo diversas reacciones o bien estabilizando especies reactivas como las bases de Schiff<sup>2</sup>. Dicha influencia puede notarse en la oxidación de aminas de la que se obtiene una gran variedad de productos como nitrilos, especies nitro, y compuestos carbonílicos provenientes de iminas muy reactivas; sin embargo, al coordinarse las aminas con un centro metálico puede dirigirse la reacción para obtener exclusivamente el producto de la deshidrogenación. Estas reacciones de oxidación, que también presentan los alcoholes, promovidas por metales y que conduce a su reducción, son conocidas como reacciones de *deshidrogenación oxidativa* (DO).

Las reacciones de DO se llevan a cabo, en ausencia de oxidantes externos, por medio de una desproporción de la cual se obtienen como productos una molécula con el ligante oxidado y una molécula con el ligante original intacto pero ambos productos tienen el centro metálico reducido como se muestra en el esquema 1.1. Es importante mencionar que durante el proceso se requiere de la transferencia de un par de electrones y un par de protones.



**Esquema 1.1** Esquema general de las reacciones de DO de aminas promovidas por metales<sup>3</sup>

El estudio de las reacciones de DO comenzó en la década de los 60 con el desarrollo de la química de macrociclos<sup>3</sup> y desde entonces ha ido cobrando gran importancia. En la gráfica de la fig. 1.1 se muestra el número de publicaciones por año sobre DO.<sup>4</sup>

Aunque el mayor interés de estas reacciones está en los procesos industriales, las reacciones de DO se encuentran comúnmente en sistemas biológicos, por ejemplo en las enzimas alcohol deshidrogenasa<sup>5</sup>, galactosa oxidasa<sup>6</sup> y amina oxidasa<sup>7</sup> además de sistemas que contribuyen a la degradación de proteínas<sup>8</sup>.

---

<sup>2</sup> Goedken, V.L. *J.C.S: Chem. Comm.* **1972**, 207

<sup>3</sup> Keene, F.R., *Coord. Chem. Rev.*, **187**, **1999**, 121.

<sup>4</sup> Resultados obtenidos en la base de datos SCOPUS para el término "oxidative dehydrogenation"

<sup>5</sup> Crichton, R.R., *Biological inorganic chemistry. A new introduction to molecular structure and function.* Elsevier, 2nd ed. China, 2012. pp. 237, 239.

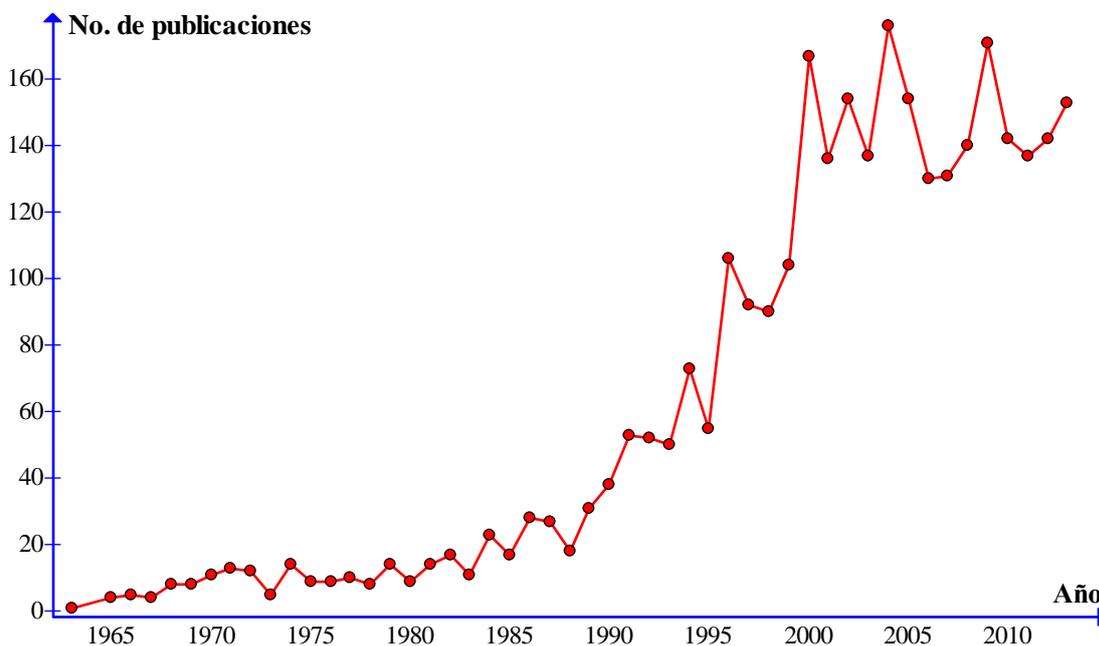


Figura 1.1 No. de publicaciones por año sobre DO.<sup>4</sup>

Se han reportado reacciones de DO de aminas y alcoholes con una gran variedad de centros metálicos como Ru(II), Os(II), Fe(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) y Zn(II). Partiendo de los metales en dichos estados de oxidación ( $M^{2+}$ ) es necesario que como primer paso se llegue a un estado de oxidación  $M^{3+}$  por medio de algún agente oxidante como:  $H_2O_2$ ,  $ClO_2^-$ ,  $O_2$  ó  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  para que posteriormente pueda llevarse a cabo la reacción de DO.

### 1.1.1 Mecanismo de la deshidrogenación oxidativa.

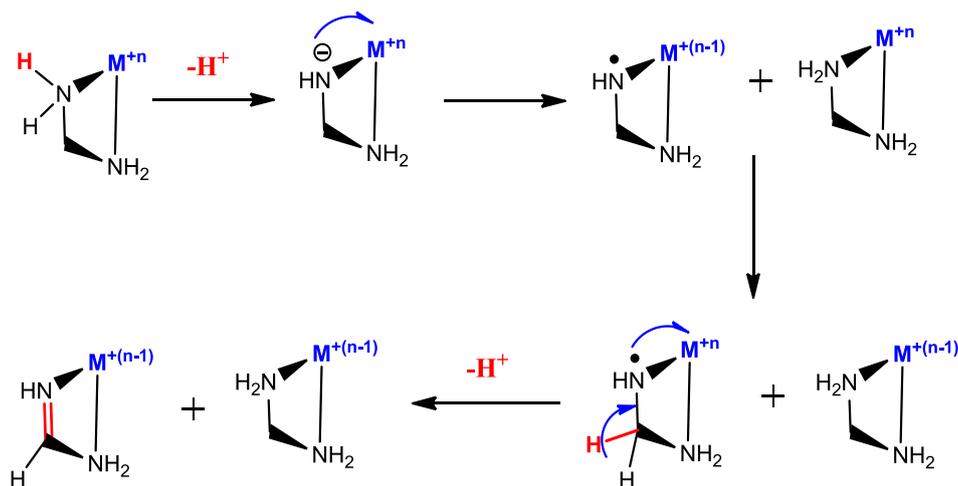
Como se hizo notar anteriormente, el proceso de la deshidrogenación oxidativa requiere de la remoción de un par de protones y un par de electrones. Existen dos vías posibles para que esta transferencia de electrones pueda llevarse a cabo:

1. Dos transferencias monoelectrónicas sucesivas que implica la presencia de radicales libres como se muestra en el esquema 1.2

<sup>6</sup> Hamilton, G.A., Adolf, P.K., de Jersey, J., DuBois, G.C., Dyrkacz, G.R., Libby, J. *Am. Chem. Soc.* 10, **1978**, 1899; Whittaker, M.M., Whittaker, J.W., *Biophys. J.* 64, **1993**, 762

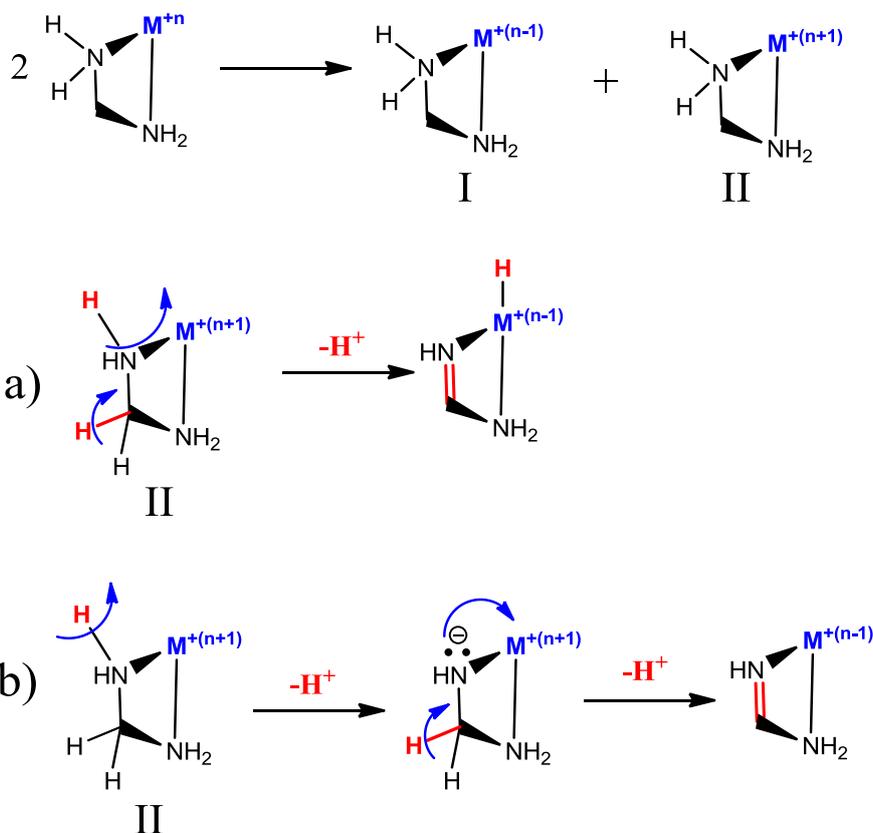
<sup>7</sup> Klinman, J.P. *Chem. Rev.* 96, **1996**, 1899; Mure, M., Mills, S.A., Klinman, J.P., *Biochemistry*, 41, **2002**, 9269; Gamez, P., Koval, I.A., Reedijk, J., *Dalton Trans.* **2004**, 4079

<sup>8</sup> Satdtman, E. *Science*, 257, **1992**, 1120



**Esquema 1.2** Mecanismo de la reacción de DO vía transferencias monoeléctricas.

2. Una transferencia bielectrónica del ligante al metal la cual puede llevarse a cabo por medio de la transferencia de hidruro (esquema 1.3a) o bien por la remoción de un protón con una subsecuente transferencia bielectrónica (esquema 1.3b)

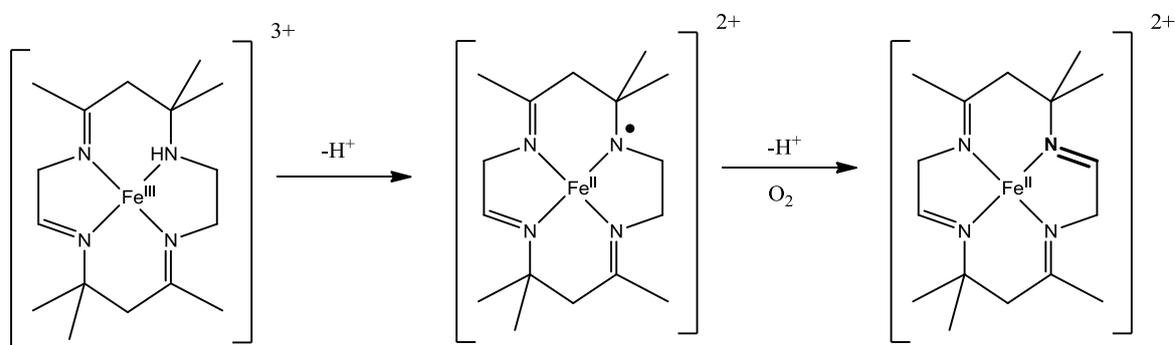


**Esquema 1.3** Mecanismo de la reacción de DO vía transferencias bielectrónicas a) transferencia de hidruro del ligando al metal b) remoción de un protón con una subsecuente transferencia bielectrónica

transferencia bielectrónica promovida por la remoción de un protón y la subsecuente transferencia bielectrónica.

Desde luego las dos alternativas son posibles y parece no haber un mecanismo exclusivo para estas reacciones. Tanto el mecanismo de transferencias monoeléctricas como los dos casos de transferencias bielectrónicas explican la formación de la imina con el metal reducido y la formación de una molécula de ligante intacto coordinada a un centro metálico reducido.

Uno de los primeros mecanismos propuestos fue en 1972 cuando Goedken y Busch<sup>9</sup> estudiaron la deshidrogenación oxidativa de aminas en macrociclos coordinados a Fe(II) y lograron aislar un intermediario de Fe(III). Ellos propusieron que la reacción redox intramolecular se llevaba a cabo por medio de radicales libres (esquema 1.4).

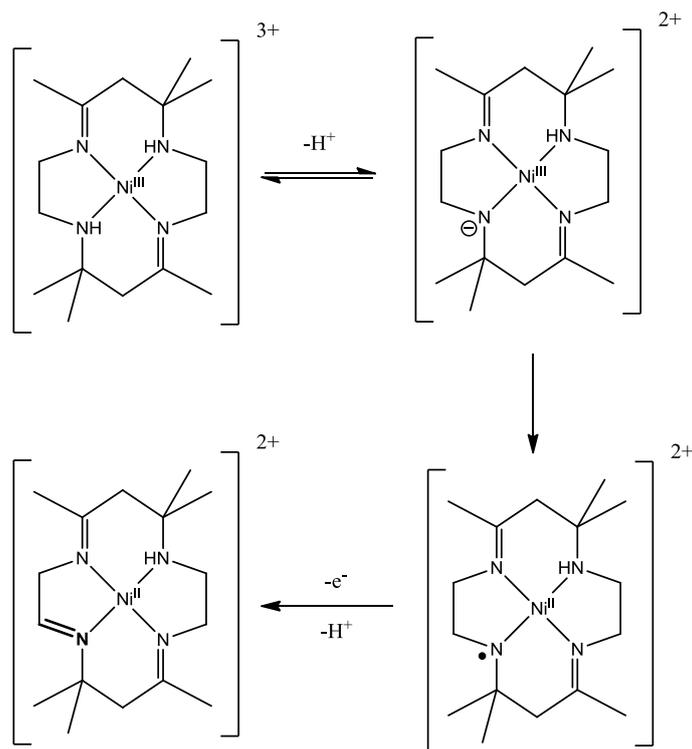


**Esquema 1.4** Mecanismo propuesto por Goedken y Busch<sup>9</sup>.

Posteriormente, se realizaron diversos estudios<sup>10</sup> con compuestos de Ni(II) análogos al del esquema 1.4 en los que el primer paso de la oxidación del centro metálico se llevaba a cabo con  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{Cl}_2^-$ ,  $\text{Br}_2^-$ , y  $(\text{NCS})_2^-$ . Dichas especies reaccionaban rápidamente con el centro metálico para dar una especie de Ni(III). La desaparición de esta especie de Ni(III) dependía fuertemente del pH de la disolución, lo que llevó a la conclusión de que era una desprotonación la que conducía a la formación de una especie radical que era rápidamente oxidada para obtener el producto de la deshidrogenación (esquema 1.5).

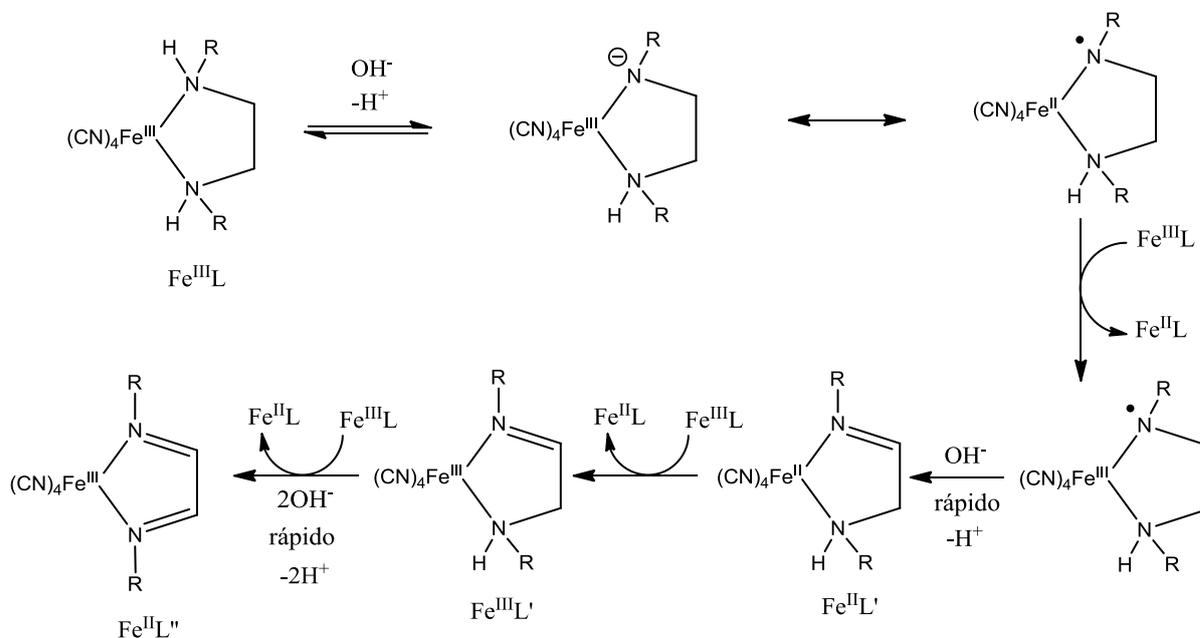
<sup>9</sup> Goedken, V.L., Busch, D.H., *J. Am. Chem. Soc.* 94, **1972**, 1988

<sup>10</sup> Maruthamuthu, P., Patterson, L.K., Ferraudi, G., *Inorg. Chem.* 17, **1978**, 3157; Jacobi, M., Meyerstein, D., Lilie, J. *Inorg. Chem.* 18, **1979**, 429; Whitburn, K.D., Laurence, G.S., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 139; Morliere, P., Patterson, L.K., *Inorg. Chem.* 20, **1981**, 1458; Morliere, P., Patterson, L.K., *Inorg. Chem.* 21, **1982**, 1833; Morliere, P., Patterson, L.K., *Inorg. Chem.* 21, **1982**, 1837.



Esquema 1.5 Reacción de DO de tetraaza macrociclos promovida por Ni(II)<sup>10</sup>

Los trabajos de Da Costa<sup>11</sup> y de Goto<sup>12</sup> con  $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{diamina})]^-$  plantean un mecanismo similar proponiendo la presencia de intermediarios radicales de Fe(III) y Fe(II). En el caso de Goto, además, explica la desproporción del compuesto de Fe(III) para dar un producto diamina y un producto diimina como se muestra en el esquema 1.6.



Esquema 1.6 Mecanismo propuesto por Goto<sup>12</sup> para la DO de  $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{diamina})]^-$

<sup>11</sup> Da Costa, F.M., Toma, H.E., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2051

<sup>12</sup> Goto, M., Takeshita, M., Kanda, N., Sakai, T., Goedken, V.L., *Inorg. Chem.* **24**, **1985**, 582

En metales distintos al hierro, como Os y Ru, se han propuesto mecanismos que involucran transferencias bielectrónicas. Rudd y Taube<sup>13</sup> demostraron que en condiciones básicas ocurre la desproporción  $2Ru(III) \rightarrow Ru(II) + Ru(IV)$ , cuando los complejos de rutenio tienen protones disociables. Dwyer y Hogarth<sup>14</sup> por su parte, ya habían reportado en los años 50, especies de aminas coordinadas a osmio con altos estados de oxidación (+4, +5). Los autores encontraron que en dichos complejos, los ligantes sufrían una desprotonación. Esto llevó a Tovrog<sup>15</sup> a proponer una oxidación inicial de Ru(II) a Ru(III) seguida de una desproporción, asistida por un medio básico, para formar especies de Ru(IV) que sufrían una reducción bielectrónica al mismo tiempo que se llevaba a cabo la oxidación bielectrónica del ligante obteniendo como productos finales un compuesto de Ru(II) con el ligante original y un compuesto de Ru(II) con el ligante oxidado.

El primer estudio mecanístico detallado de estas reacciones fue reportado por Ridd y Keene<sup>16</sup> ellos al igual que Tovrog plantean un mecanismo por transferencia de pares electrónicos e intermediarios de Ru(IV) como se muestra en el esquema 1.7

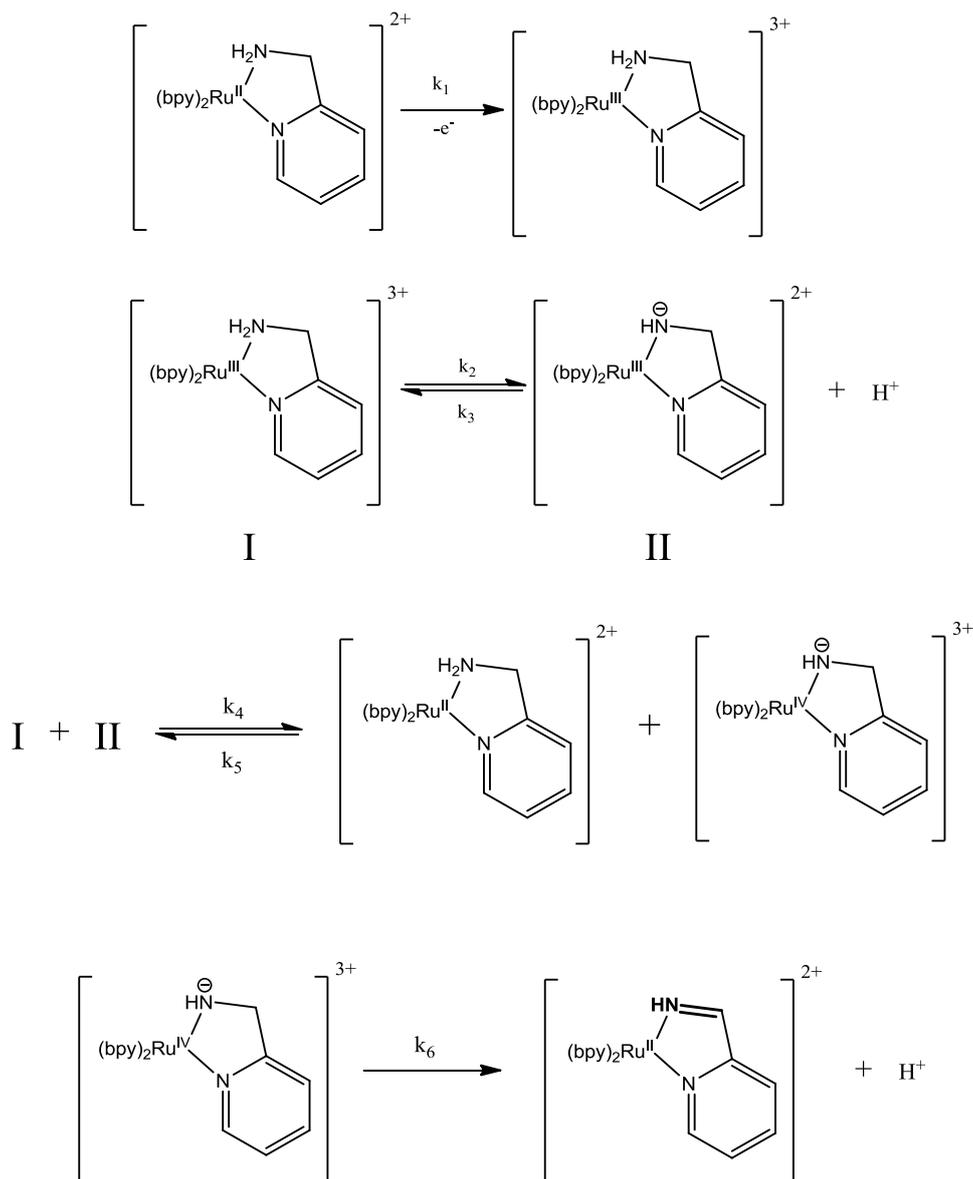
---

<sup>13</sup> Rudd, D.F.P., Taube, H., *Inorg. Chem.* 7, **1971**, 1543

<sup>14</sup> Dwyer, F.P., Hogarth, J.W., *J. Am.Chem.Soc.* 77 (23), **1955**, 6152; Dwyer, F.P., Hogarth, J.W., *J. Am.Chem.Soc.* 75 (4), **1953**, 1008

<sup>15</sup> Tovrog, B.S., Diamond, S.E., Mares, F., *J. Am. Chem. Soc.* 101, **1979**, 1813

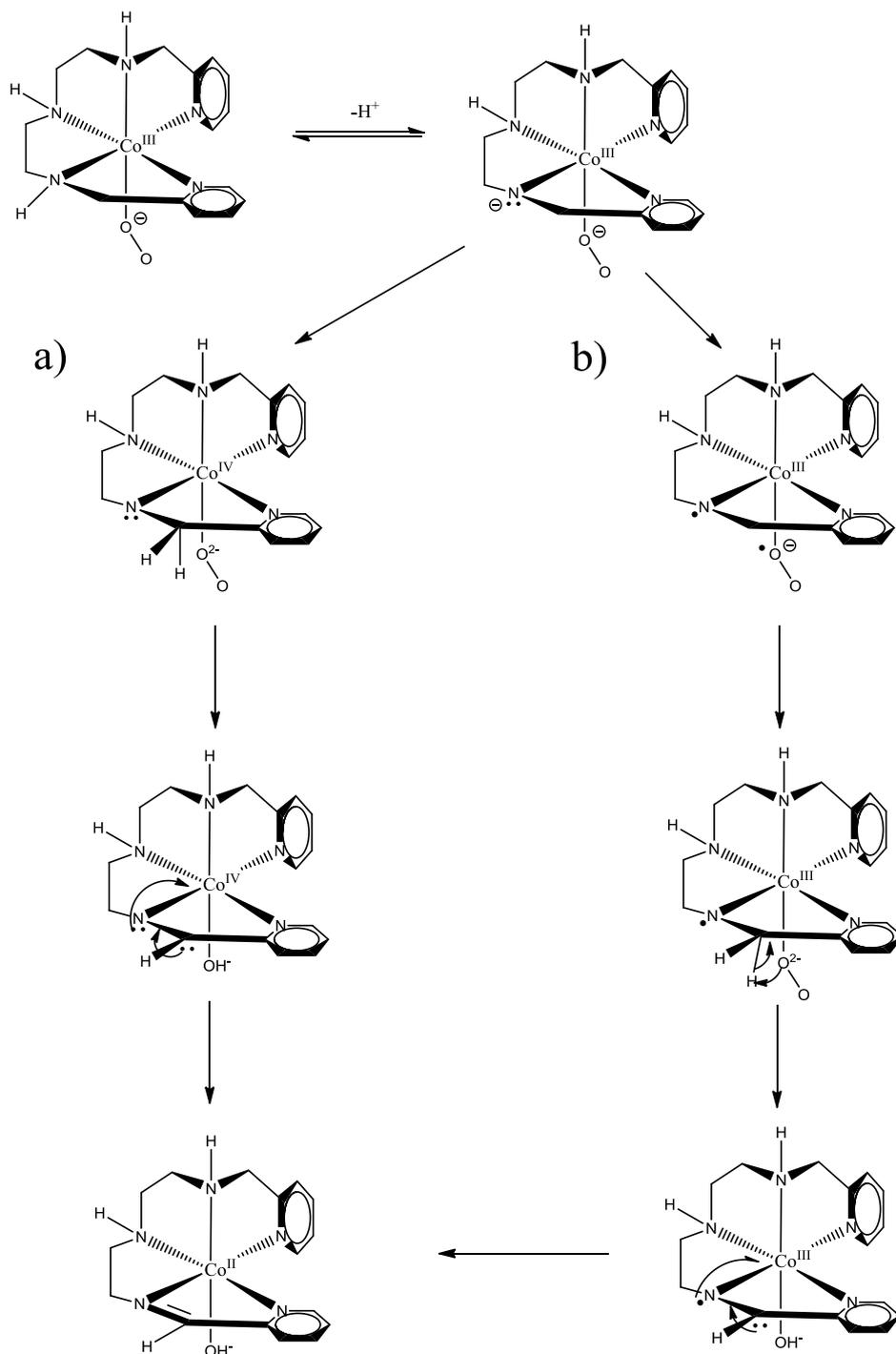
<sup>16</sup> Ridd, M.J., Keene, F.R., *J. Am. Chem. Soc.* 103, **1981**, 5733



**Esquema 1.7** Mecanismo propuesto por Ridd y Keene. El producto inicial de Ru(II) se oxida para obtener un intermediario de Ru(III) el cual sufre una desproporción para obtener una especie amínica de Ru(II) y una especie de Ru(IV) que sufre una reacción de DO produciendo una especie imínica de Ru(II)<sup>16</sup>

Otro trabajo importante es el de Raleigh y Martell<sup>17</sup> en el cual estudiaron reacciones de DO de poliaminas, entre ellas el ligante picdien (1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanonano = L<sup>1</sup>), y con un centro metálico de Co(II) en presencia de O<sub>2</sub>. En su trabajo proponen un mecanismo vía radicales libres y proponen además un mecanismo alternativo para la reacción vía una transferencia bielectrónica (esquema 1.8).

<sup>17</sup> Raleigh, C.J., Martell, A.E., *Inorg. Chem.* 25, **1986**, 1190



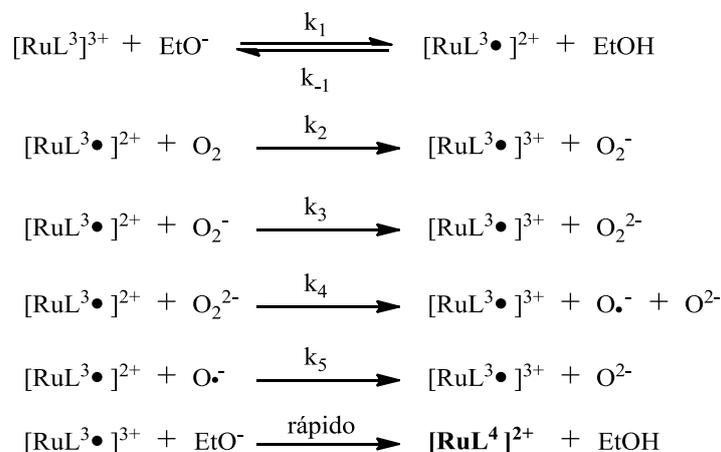
**Esquema 1.8** Mecanismos de reacción propuestos por Raleigh y Martell <sup>17</sup>.

a) Transferencia bieletrónica. b) Transferencias monoeléctricas.

Podría parecer que si el centro metálico puede acceder a estados de oxidación altos (como Os y Ru) el mecanismo de reacción es vía una transferencia bieletrónica. Sin embargo Saucedo-Vázquez<sup>18</sup> propone un mecanismo vía radicales libres para la reacción entre Ru(III) y el ligante hexadentado 1,9-bis(2'-piridil)-5-[etoxi-(2''-piridil)metil]-2,5,8-triazanonano = L<sup>3</sup>. Como se muestra en el esquema 1.9. El autor

<sup>18</sup> Saucedo Vázquez, J.P. *Reacciones de deshidrogenación oxidativa promovidas por hierro y rutenio. Un estudio mecanístico*. Tesis de doctorado. Universidad Nacional Autónoma de México. **2012**.

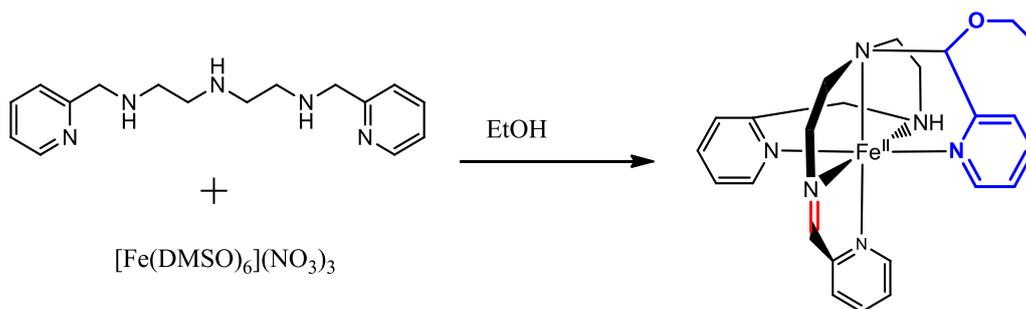
propone que en presencia de oxígeno se da la formación de especies óxido, peróxido y superóxido para llegar al producto de la reacción de DO 1,9-bis(2'-piridil)-5-[etoxi-(2''-piridil)metil]-2,5,8-triazanon-1-eno = L<sup>4</sup>



**Esquema 1.9** Mecanismo propuesto por Saucedo-Vázquez para la reacción de DO de  $[\text{RuL}^3]^{3+}$  en presencia de  $\text{O}_2$ <sup>18</sup>

### 1.1.2 Reacciones de deshidrogenación oxidativa con hierro

En 2001, el grupo de Sosa-Torres publicó un trabajo<sup>19</sup> en el que se reporta una reacción de DO en el ligante picdien ( $L^1$ ) coordinado a Fe(III). En dicho trabajo se dio evidencia de que posteriormente a la reacción de DO había un aumento en el tamaño y en la denticidad del ligante como se muestra en el esquema 1.10. Un aumento similar de tamaño en un ligante oxidado había sido reportado por Chum al trabajar con aminometilpiridina, y piruvato de sodio<sup>20</sup>.



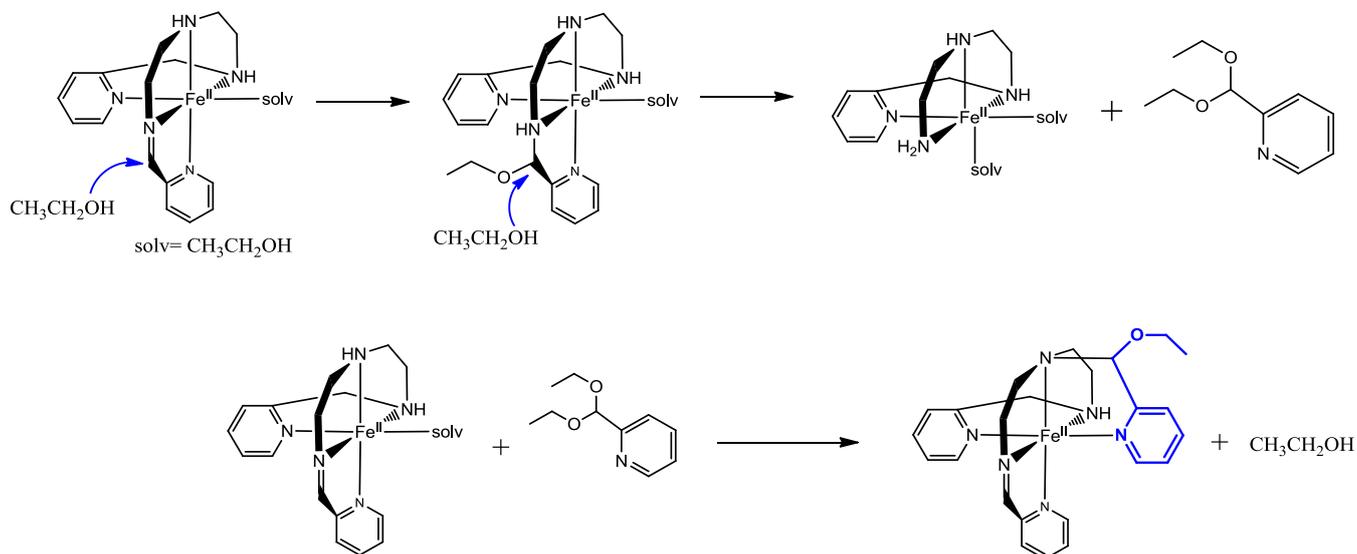
**Esquema 1.10** Reacción reportada por el grupo de Sosa-Torres<sup>19</sup>

Dentro de las modificaciones que sufría el ligante se encuentra, además del aumento en la denticidad la incorporación de un fragmento alcoxi que varía según el disolvente utilizado en la reacción siendo un fragmento metoxi o etoxi para el caso de metanol y etanol respectivamente. Para explicar estas modificaciones al ligante original, los autores plantean un mecanismo en el cual luego de la reacción de DO, la imina sufre

<sup>19</sup> Ugalde-Saldívar, V.M., Sosa-Torres, M.E., Ortiz-Frade, L., Bernès, S., Höpfl, H., *J. Chem. Soc. Dalton, Trans*, **2001**, 3099.

<sup>20</sup> Holanda, M.I.D., Krumholz, P., Chum, H.L., *Inorg. Chem.* **15**, **1976**, 890

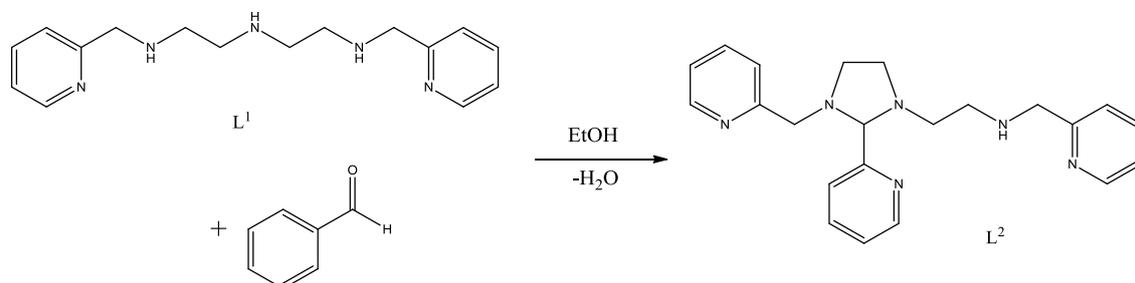
dos ataques nucleofílicos consecutivos por parte del disolvente formando una especie cetal. Ésta a su vez, sufre un ataque nucleofílico por parte de la amina secundaria de una molécula de imina polidentada coordinada como se muestra en el esquema 1.11.



**Esquema 1.11** Mecanismo propuesto para el aumento en el tamaño y denticidad del ligante pentadentado picdien.<sup>19</sup>

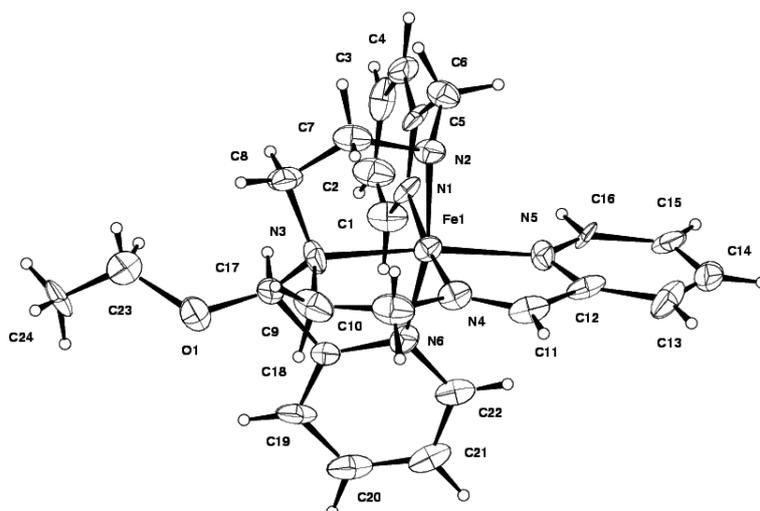
También llevaron a cabo la reacción partiendo del ligante imidazolidina (esquema 1.12), derivado del picdien (1-[3-aza-4-(2-piridil)butil]-2-(2-piridil)-3-[(2-piridil)metil]-imidazolidina = L<sup>2</sup>) llegando al mismo producto imínico hexacoordinado. Adicionalmente mencionan, que observan algunos cambios en los espectros de RMN y UV de los productos al disolverlos en DMSO y sugieren un posible ataque nucleofílico del disolvente al ligante.

Además de las estructuras cristalinas (figura 1.2; tabla 1.1), reportan estudios electroquímicos en los que profundizan en estudios posteriores.<sup>21</sup> A través de dichos estudios dan evidencia de los intermediarios de reacción y reafirman el mecanismo propuesto anteriormente.



**Esquema 1.12** Formación del ligante imidazolidina L<sup>2</sup> (1-[3-aza-4-(2-piridil)butil]-2-(2-piridil)-3-[(2-piridil)metil]-imidazolidina) a partir de L<sup>1</sup>

<sup>21</sup> Ugalde-Saldívar, V.M., Sosa-Torres, M.E., González, I., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 978; Ugalde-Saldívar, V.M., Höpfl, H., Farfán, N., Toscano, A.R., Sosa-Torres, M.E., *Inorg. Chim. Acta.* 358, **2005**, 3545

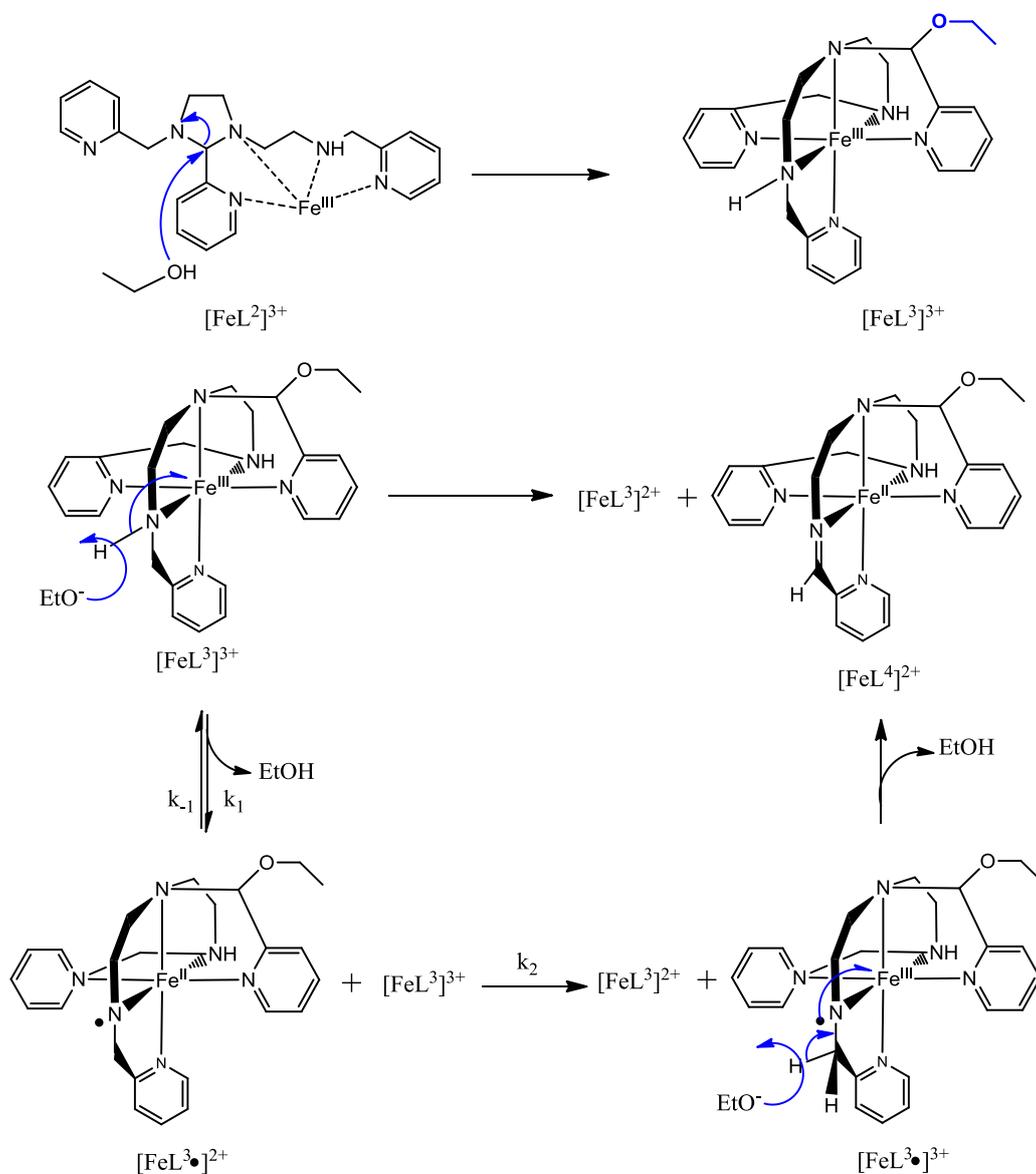


**Figura 1.2** Estructura cristalina reportada para el producto de la reacción de DO del picdien en presencia de Fe(III)<sup>19</sup>

**Tabla 1.1** Distancias y ángulos encontradas en el cristal del producto de la reacción de DO del picdien en presencia de Fe(III)<sup>19</sup>

Distancias de enlace (Å)	
Fe(1) – N(1)	1.977(9)
Fe(1) – N(2)	2.007(8)
Fe(1) – N(3)	2.007(9)
Fe(1) – N(4)	1.853(9)
Fe(1) – N(5)	1.946(9)
Fe(1) – N(6)	1.942(9)
<b>N(4) – C(11)</b>	<b>1.271(14)</b>
Ángulos (°)	
N(1) – Fe(1) – N(2)	82.8(5)
N(1) – Fe(1) – N(3)	97.9(4)
N(2) – Fe(1) – N(3)	86.1(4)
N(2) – Fe(1) – N(4)	90.8(4)
N(3) – Fe(1) – N(4)	84.7(5)
N(1) – Fe(1) – N(5)	96.0(5)
N(2) – Fe(1) – N(5)	95.3(3)
N(4) – Fe(1) – N(5)	81.6(6)
N(1) – Fe(1) – N(6)	93.1(5)
N(3) – Fe(1) – N(6)	81.8(6)
N(4) – Fe(1) – N(6)	94.0(4)
N(5) – Fe(1) – N(6)	97.9(6)
N(1) – Fe(1) – N(4)	172.9(5)
N(3) – Fe(1) – N(5)	166.2(5)
N(2) – Fe(1) – N(6)	166.6(6)

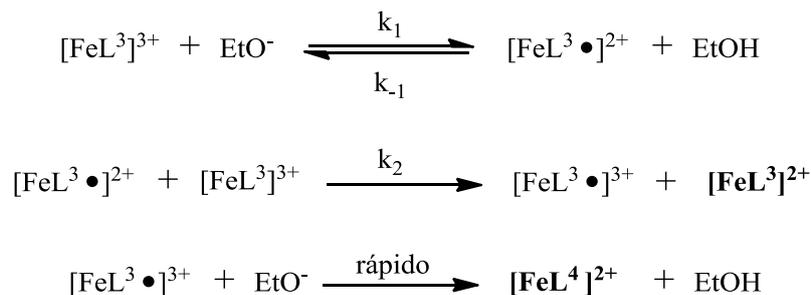
Finalmente, se realizaron estudios cinéticos<sup>22</sup> de la reacción de DO del ligante imidazolidina L<sup>2</sup> coordinado a Fe(III). El mecanismo planteado es vía radicales libres (esquema 1.13)



**Esquema 1.13** Mecanismo propuesto para la reacción de DO de L<sup>2</sup> con Fe(III) en atmósfera de N<sub>2</sub><sup>22</sup>.

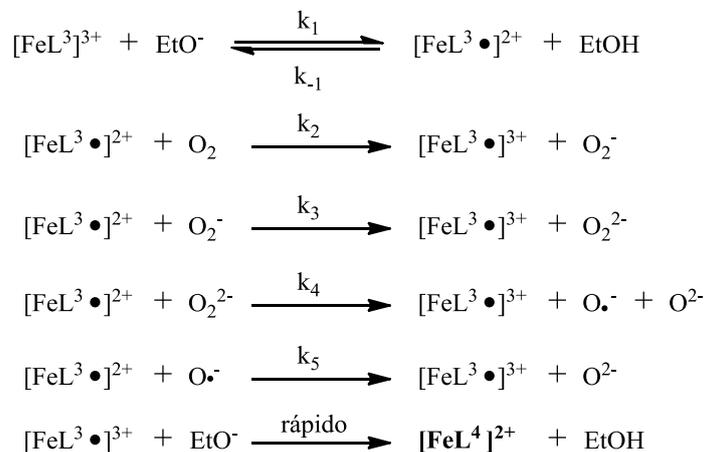
Adicionalmente, Sosa-Torres y Saucedo-Vázquez<sup>18</sup> profundizaron en el estudio cinético de la misma reacción. En atmósfera de nitrógeno se propuso que el paso determinante de la reacción es la primera desprotonación que da como resultado un radical libre sobre el ligante además de encontrar dos productos: uno que es el producto de la DO y otro que es la poliamina con el hierro reducido (esquema 1.14).

<sup>22</sup> Saucedo-Vázquez, J.P., Ugalde-Saldívar, V.M., Toscano, A.R., Kroneck, P.M.H., Sosa-Torres, M.E., *Inorg. Chem.* 48, **2009**, 1214.



**Esquema 1.14** Mecanismo propuestos por Sosa y Saucedo<sup>18,22</sup> para la reacción de DO en atmósfera de N<sub>2</sub>. Se observa la formación de los productos [FeL<sup>3</sup>]<sup>2+</sup> y [FeL<sup>4</sup>]<sup>2+</sup>

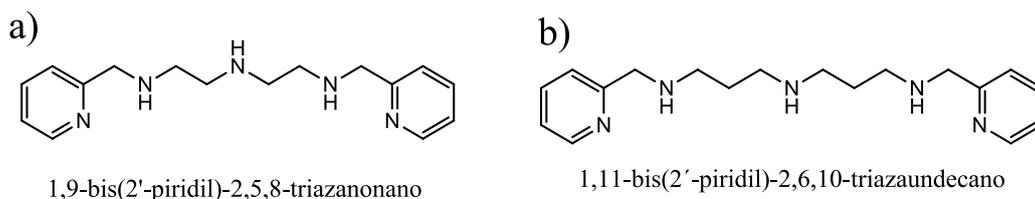
En presencia de oxígeno, se observa que el paso determinante de la reacción (k<sub>2</sub>) es la primera reducción de O<sub>2</sub> a O<sub>2</sub><sup>-</sup> (esquema 1.15) además de encontrar exclusivamente el producto imínico de la DO. Por las constantes de velocidad, se observa que la reacción en presencia de oxígeno es 10 veces más rápida que en ausencia del mismo.



**Esquema 1.15** Mecanismo propuestos por Saucedo-Vázquez<sup>18</sup> para la reacción de DO en presencia de O<sub>2</sub>. Se obtiene como único producto la imina [FeL<sup>4</sup>]<sup>2+</sup>

Por otro lado, Favela-Mendoza<sup>23</sup> realizó estudios con un ligante poliamínico pentadentado (1,11-bis(2'-piridil)-2,6,10-triazaundecano = L<sup>5</sup>), similar al picdien pero con dos carbonos adicionales dentro de la cadena alifática (figura 1.3). De acuerdo a dicho estudio, este ligante presenta en general una reactividad similar al picdien pero considerablemente más lenta debido al alargamiento de la cadena alifática que debe formar anillos quelato de 6 miembros al coordinarse con el Fe que son de menor estabilidad que los anillos de 5 miembros formados por el picdien.

<sup>23</sup> Favela-Mendoza, R., *Deshidrogenación oxidativa de sistemas de hierro(III) con ligantes polidentados donadores de nitrógeno*. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México. **2013**.



**Fig. 1.3** Ligantes poliamínicos empleados en reacciones de DO a) Ligante picdien  $L^1$  y b) ligante  $L^5$  (1,11-bis(2'-piridil)-2,6,10-triazaundecano) usado por Favela-Mendoza.

Adicionalmente, Favela-Mendoza logró aislar varios intermediarios de reacción entre ellos un compuesto poliamínico de Fe(II) producto de la desproporción del compuesto de Fe(III). También menciona un aumento en la velocidad de reacción en presencia de oxígeno con respecto a la ausencia del mismo.

### 1.1.3 Reacciones de deshidrogenación oxidativa con cobre

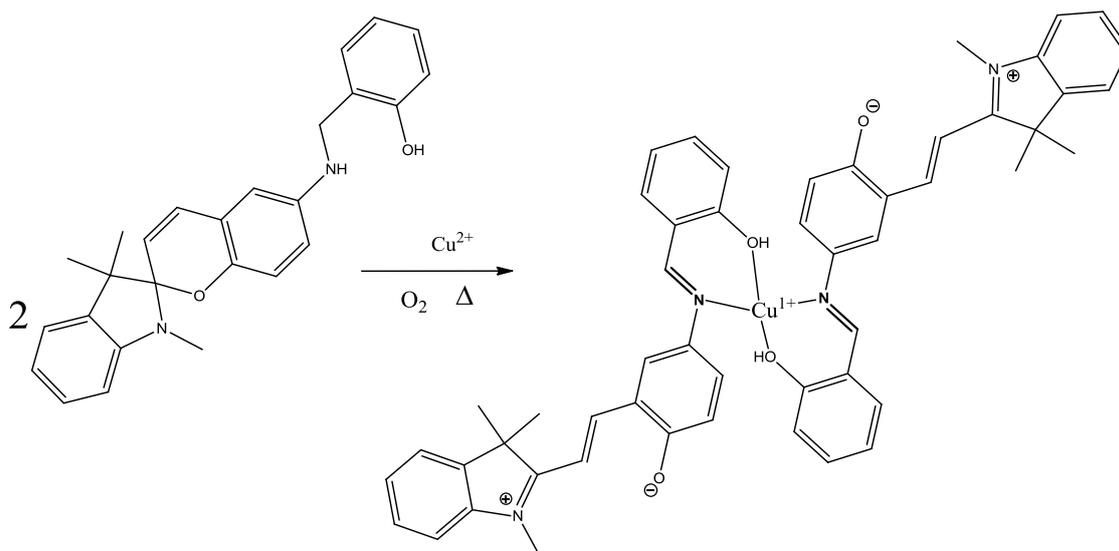
El grupo de Sosa-Torres, para estudiar la influencia del centro metálico en las reacciones de DO del picdien, sintetizó los compuestos de coordinación respectivos de Fe(III), Zn(II) y Cu(II) siendo sólo el hierro activo a la DO<sup>24</sup>. Para el complejo con zinc, en el que no esperaban reacción, únicamente observaron el ligante coordinado al metal al hacer las reacciones ligante-metal con estequiometría 1:1 y 1:2. Cuando el centro metálico es el Cu(II), para el que si esperaban una reacción, sólo encontraron un compuesto pentacoordinado con la cadena del ligante saturado sin observar cambios en el estado de oxidación del metal.

El grupo de Shiraishi ha reportado unos quimiosímetros de  $Cu^{2+}$  en solución acuosa que consisten en ligantes bidentados N/O que se coordinan selectivamente a dichos iones y que al llevarse a cabo las reacciones de DO correspondientes sobre la amina presentan propiedades fluorescentes<sup>25</sup> y colorimétricas<sup>26</sup>, las cuales se aprovechan para determinar la concentración de  $Cu^{2+}$ . La reacción de uno de estos ligantes<sup>26</sup> se muestra en el esquema 1.16. Los autores reportan que ambos ligantes son selectivos a Cu(II) y que la reacción se ve fuertemente afectada por el disolvente siendo casi inactiva cuando el agua contiene 50% de disolventes como DMSO, THF, acetona, MeOH, DMF y dioxano.

<sup>24</sup> Ugalde-Saldívar, V.M., Höpfl, H., Farfán, N., Toscano, A.R., Sosa-Torres, M.E., *Inorg. Chim. Acta.* 358, **2005**, 3545.

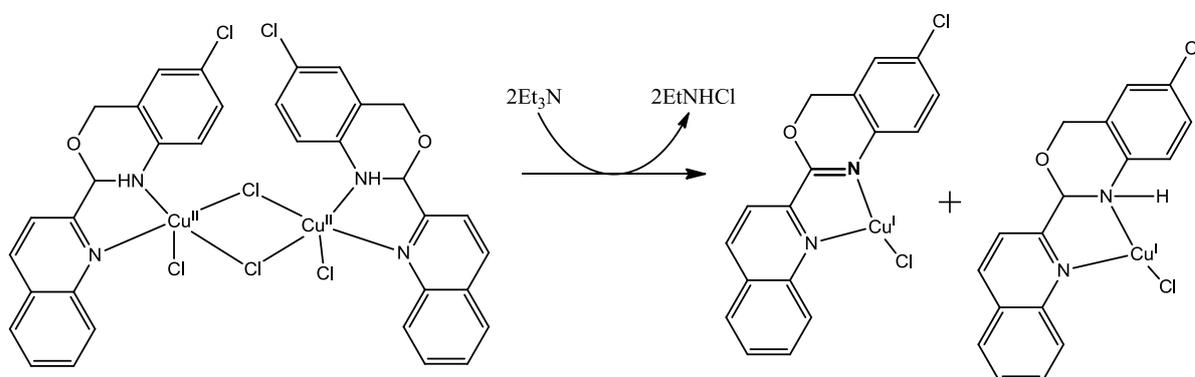
<sup>25</sup> Wang, D., Shiraishi, Y., Hirai, T., *Chem. Comm.* 47, **2011**, 2673

<sup>26</sup> Shiraishi, Y., Tanaka, K., Hirai, T., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5, **2013**, 3456



**Esquema 1.16** Reacción de DO reportados por Shiraishi para la cuantificación de  $\text{Cu}^{2+}$ .<sup>26</sup>

Un compuesto dinuclear de  $\text{Cu(II)}$  es reportado por Ardizzoia<sup>27</sup> el cual, en presencia de  $\text{Et}_3\text{N}$ , sufre una desproporción. De los dos productos mononucleares, uno es el resultado de la DO mientras que el otro no presenta dobles enlaces adicionales. Ambos centros metálicos se encuentran reducidos (esquema 1.17).



**Esquema 1.17** Reacción de DO con un compuesto dinuclear de  $\text{Cu(II)}$  propuesto por Ardizzoia<sup>27</sup>

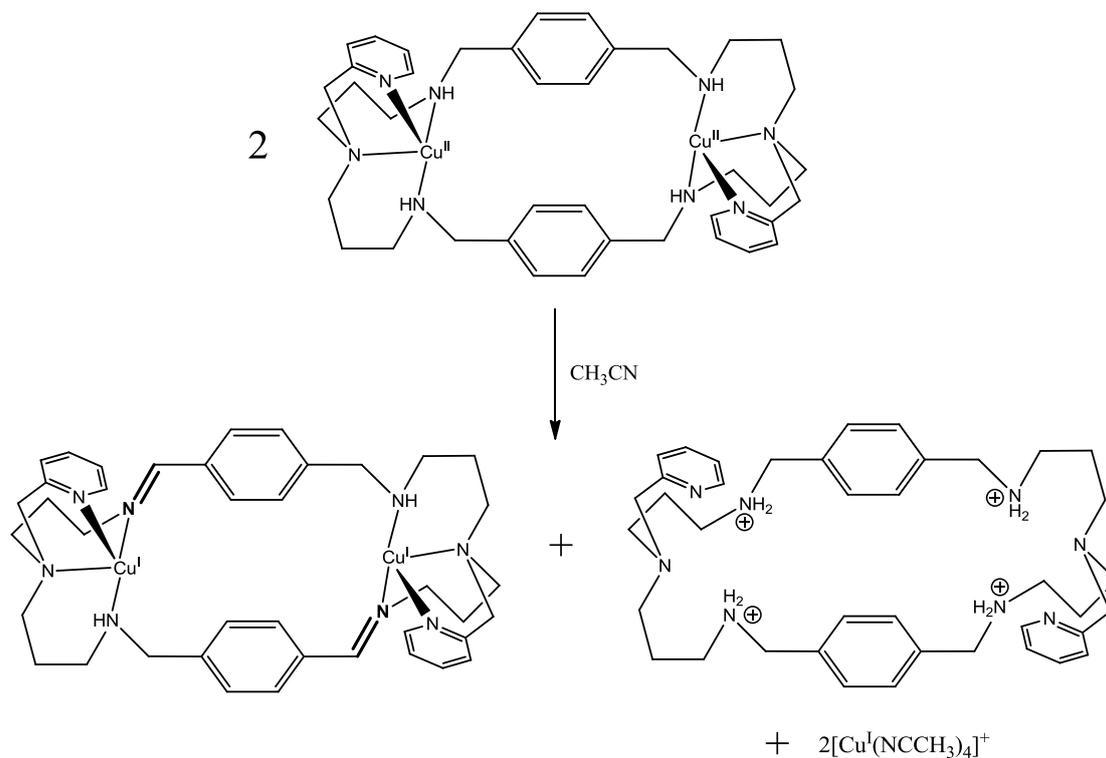
Recientemente, se han reportado estudios con ligantes macrociclos octa-aza que forman complejos binucleares de  $\text{Cu(II)}$ <sup>28</sup>. La reacción reportada (esquema 1.18) es bimolecular y da como productos, por un lado, un complejo dinuclear de  $\text{Cu(I)}$  con un ligante diimínico y por el otro lado el ligante amínico protonado y dos complejos de tetraacetónitrilocobre (I). Además de reportar la reacción, hacen una comparación teórica de los mecanismos de dicha reacción y de la reportada para el ligante  $\text{L}^3$  y  $\text{Fe(III)}$  encontrando una diferencia importante en que el sistema binuclear de  $\text{Cu(II)}$  no requiere una base externa en contraste con el sistema  $[\text{FeL}^3]^{3+}$ . El trabajo del grupo de

<sup>27</sup> Ardizzoia, G.A., Brenna, S., Castelli, F., Galli, S., Masciocchi, N., *Inorg. Chim. Acta.* 363, **2010**, 324.

<sup>28</sup> Christian, G.J., Arbuse, A., Fontrodona, X., Martinez, M.A., Llobet, A., Maseras, F., *Dalton Trans.*, **2009**, 6013; Christian, G.J., Llobet, A., Maseras, F., *Inorg. Chem.*, 49, **2010**, 5977.

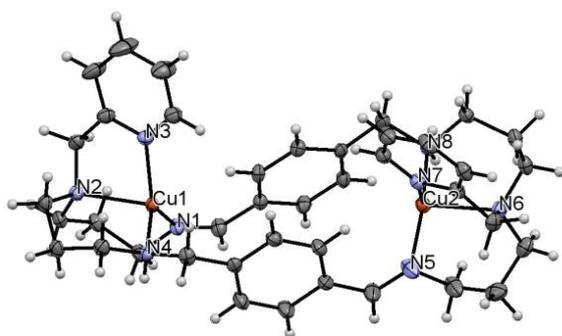
## 1. Antecedentes

Maseras reporta además, una estructura cristalina del compuesto binuclear de Cu(I) producto de la DO (figura 1.4).



**Esquema 1.18** Reacción de DO en un complejo binuclear de Cu(II) con un ligante macrocíclico.

**Tabla 1.2** Datos cristalinos del compuesto binuclear de Cu(I) producto de la DO reportado por Maseras.<sup>28</sup>



**Figura 1.4** Estructura del compuesto binuclear de Cu(I) producto de la DO reportado por Maseras.<sup>28</sup>

Fórmula empírica	$\text{C}_{46}\text{H}_{62}\text{Cu}_2\text{F}_6\text{N}_9\text{O}_{7.5}\text{S}_2$
Masa molecular (g/mol)	1166.25
$T/K$	100(2)
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
$a$ (Å)	12.413(6)
$b$ (Å)	19.459(9)
$c$ (Å)	21.578(10)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	97.086(8)
$\gamma$ (°)	90
$V$ (Å <sup>3</sup> )	5172(4)
$Z$	4
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.498

**Tabla 1.3** Enlaces y ángulos seleccionados del compuesto binuclear de Cu(I) producto de la DO reportado por Maseras<sup>28</sup>

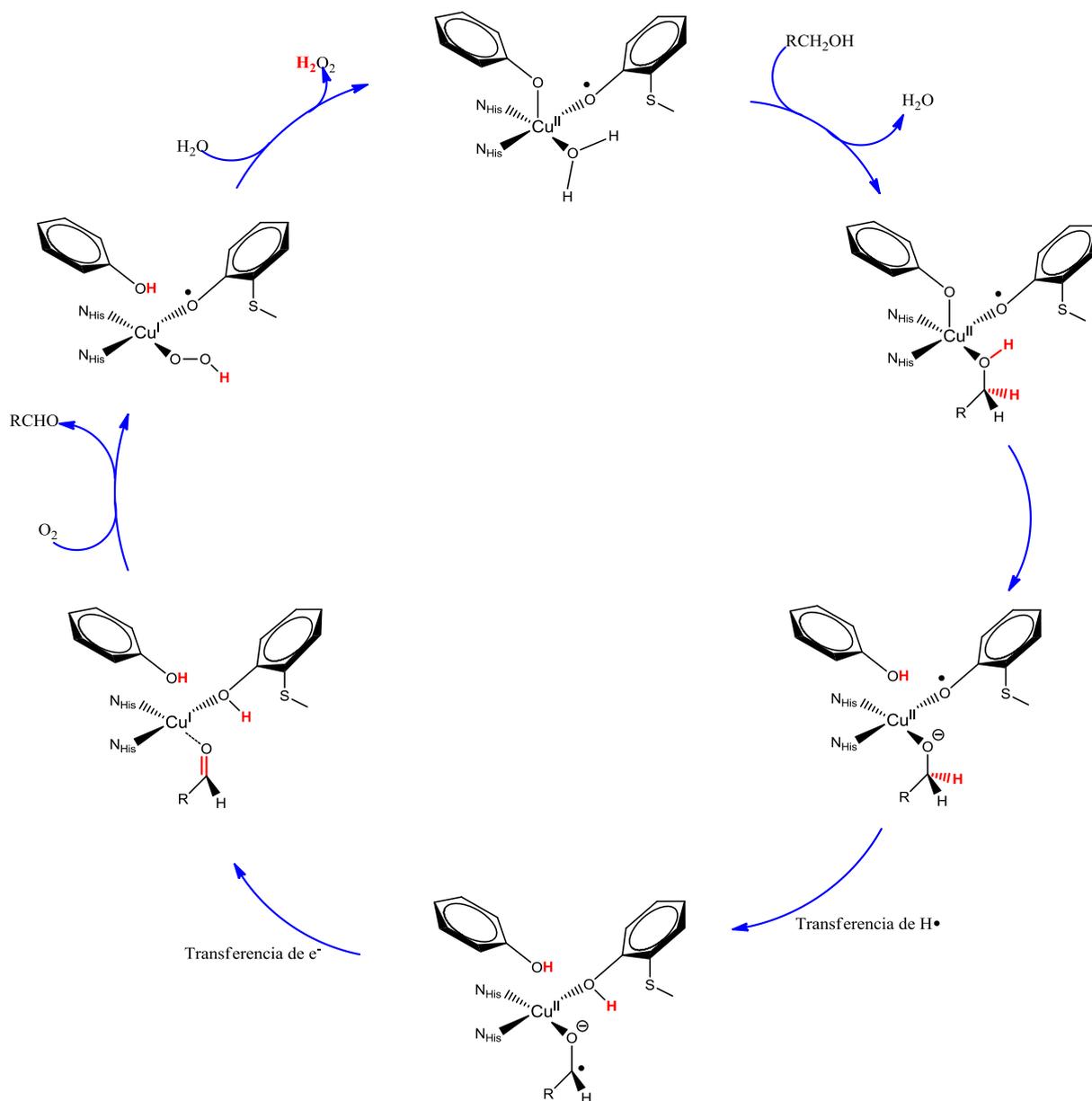
Distancia de enlaces (Å)	
<b>N<sub>5</sub> – C<sub>5</sub> / N<sub>1</sub> – C<sub>1</sub></b>	<b>1.277 / 1.288</b>
Cu <sub>2</sub> – N <sub>5</sub> / Cu <sub>1</sub> – N <sub>1</sub>	1.984 / 1.975
Cu <sub>2</sub> – N <sub>6</sub> / Cu <sub>1</sub> – N <sub>2</sub>	2.212 / 2.203
Cu <sub>2</sub> – N <sub>7</sub> / Cu <sub>1</sub> – N <sub>3</sub>	2.058 / 2.050
Cu <sub>2</sub> – N <sub>8</sub> / Cu <sub>1</sub> – N <sub>4</sub>	2.058 / 2.046
Ángulos (°)	
N <sub>1</sub> – Cu <sub>1</sub> – N <sub>2</sub> / N <sub>5</sub> – Cu <sub>2</sub> – N <sub>6</sub>	101.71 / 101.76
N <sub>2</sub> – Cu <sub>1</sub> – N <sub>4</sub> / N <sub>6</sub> – Cu <sub>2</sub> – N <sub>8</sub>	100.47 / 99.13
N <sub>2</sub> – Cu <sub>1</sub> – N <sub>3</sub> / N <sub>6</sub> – Cu <sub>2</sub> – N <sub>7</sub>	81.15 / 81.45
N <sub>3</sub> – Cu <sub>1</sub> – N <sub>1</sub> / N <sub>7</sub> – Cu <sub>2</sub> – N <sub>5</sub>	129.49 / 127.49
N <sub>3</sub> – Cu <sub>1</sub> – N <sub>4</sub> / N <sub>7</sub> – Cu <sub>2</sub> – N <sub>8</sub>	111.49 / 109.67
N <sub>1</sub> – Cu <sub>1</sub> – N <sub>4</sub> / N <sub>5</sub> – Cu <sub>2</sub> – N <sub>8</sub>	117.27 / 121.12

Unas de las reacciones más importantes de DO con Cu(II) son aquéllas catalizadas por la amino oxidasa<sup>29</sup> y la galactosa oxidasa<sup>30</sup>. Esta última, lleva a cabo la oxidación de alcoholes primarios a sus correspondientes aldehídos reduciendo oxígeno molecular a peróxido de hidrógeno. Whittaker<sup>30</sup> propuso un mecanismo en el cual plantea una transferencia de un átomo de hidrógeno a un radical tirosilo quedando el radical sobre el átomo de carbono vecino al oxígeno. Posteriormente, por una transferencia electrónica se forma el aldehído y se reduce el metal. Al salir el aldehído entra una molécula de oxígeno que se reduce a peróxido de hidrógeno formando el radical tirosilo inicial (Esquema 1.19).

<sup>29</sup> Mure, M., Mills, A., Klinman, J.P., *Biochemistry*, 41, 30. **2002**, 9269.

<sup>30</sup> Whittaker, M. M., Whittaker, J.W., *Biophys. J.* 64, **1993**,762; Klinman, J.P., *Chem. Rev.* 96, **1996**, 2541

# 1. Antecedentes



Esquema 1.19 Mecanismo de la reacción catalizada por GOasa propuesto por Whittaker.<sup>30</sup>

---

## CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo general

El presente trabajo tiene como objetivo estudiar la reacción de deshidrogenación oxidativa que lleva a cabo el ligante 2,10-bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundecano ( $L^{10}$ ) promovida por los metales Fe(III) y Cu(II).

### 2.2 Objetivos particulares

- Sintetizar y caracterizar el ligante 2,10-bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundecano ( $L^{10}$ )
- Sintetizar y caracterizar los productos de la deshidrogenación oxidativa del ligante  $L^{10}$  promovida por Fe(III) en atmósfera de  $N_2$ .
- Sintetizar y caracterizar los productos de la deshidrogenación oxidativa del ligante  $L^{10}$  promovida por Cu(II) en atmósfera de  $N_2$ .
- Evaluar el papel del oxígeno en las reacciones de deshidrogenación oxidativa del ligante  $L^{10}$  promovidas por Fe(III) y Cu(II)
- Comparar la reactividad del ligante  $L^{10}$  frente a los centros metálicos de Fe(III) y Cu(II)
- Comparar la reactividad de los ligantes  $L^{10}$  (2,10-bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundecano),  $L^1$  (1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanonano) y  $L^5$  (1,11-bis(2'-piridil)-2,6,10-triazaundecano) frente a los centros metálicos Fe(III) y Cu(II)

---

## CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL

### 3.1 Reactivos

A continuación se enlistan las propiedades físicas así como la apariencia de los reactivos sólidos y líquidos empleados en el presente trabajo.

#### 3.1.1 Líquidos

*Alcohol etílico absoluto, etanol anhidro.* ( $CH_3CH_2OH$ ). Líquido incoloro, inflamable. PM=46.07 g/mol. p.e.=78.3 °C.  $\rho^{20^\circ}$ =0.793 g/ml. Merck.

*Dimetil cetona, acetona.* ( $CH_3COCH_3$ ) Líquido incoloro, volátil, altamente inflamable. PM=58.08 g/mol. p.e.=56.05 °C.  $\rho^{20^\circ}$ =0.788 g/ml. J.T. Baker

*Cloroformo.* ( $CHCl_3$ ) Líquido incoloro, altamente volátil. PM=119.38 g/mol. p.e.=61 °C.  $\rho^{20^\circ}$ =1.48 g/ml. Merck

*Dimetilsulfóxido.* ( $CH_3SOCH_3$ ) Líquido incoloro, viscoso e irritante al contacto con la piel. PM=78.13 g/mol. p.e.=189 °C.  $\rho^{20^\circ}$ =1.10 g/ml. J.T. Baker

*n-hexano* ( $C_6H_{14}$ ) Líquido incoloro, altamente inflamable. PM=86.18 g/mol. p.e.=70 °C.  $\rho^{25^\circ}$ =0.672 g/ml. Aldrich

*Agua desionizada* ( $H_2O$ ) Líquido incoloro. PM = 18.02 g/mol.

*Acetonitrilo* ( $CH_3CN$ ) Líquido incoloro, altamente inflamable. PM=41.05 g/mol. p.e.=82 °C.  $\rho^{25^\circ}$ =0.8 g/ml. Aldrich

*Ácido clorhídrico concentrado 36.5-38% (HCl)* Líquido incoloro irritante y corrosivo. Los vapores pueden irritar nariz y ojos. PM=36.46 g/mol. p.e.=90 °C. J.T. Baker

*Acetilpiridina.* ( $NC_5H_4COCH_3$ ) Líquido incoloro de un olor característico e irritante. P.M.=121.14 g/mol. p.f.=10 °C. p.e.= 188 °C.  $\rho^{20^\circ}$ = 1.08 g/ml. Aldrich.

*Dietilentriamina.*( $NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ ) Líquido amarillo ámbar de olor característico. P.M.= 103.17 g/mol. p.f.= -39 °C. p.e.=207 °C  $\rho^{20^\circ}$ = 0.96 g/ml. Aldrich.

#### 3.1.2 Sólidos

*Nitrato de hexaacuohierro(III) trihidratado.* ( $[Fe(H_2O)_6](NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ ) Sólido cristalino color amarillo-naranja J.T. Baker. P.M.= 404.02 g/mol. p.f.= 47 °C J.T. Baker.

*Catalizador de Pd/C 10%, seco.* Polvo fino de color negro. P.M.= 106.42 g/mol. Aldrich

*Tetrafenilborato de sodio* ( $NaB(C_6H_5)_4$ ) Sólido blanco. P.M.=342.22. Aldrich

*Hidróxido de sodio. (NaOH)* Lentejas blancas, higroscópicas e irritantes al contacto con la piel. PM=40 g/mol, p.f.= 98.4%, J.T. Baker.

*Diacuodinitratocobre (II) hemihidratado. ([Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]•½H<sub>2</sub>O)* Sólido azul, higroscópico. PM=232.59 g/mol, p.f. = 114 °C, 98%, Aldrich

*Bromuro de tetrabutilamonio (TBA)* Sólido blanco. P.M.=322.37 g/mol. p.f.= 104 °C Aldrich.

*Ferroceno (Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)* Sólido Cristalino de color naranja. P.M.=186.03 g/mol p.f.=173 °C Aldrich.

#### 3.1.3 Gases

*Cloruro de hidrógeno (HCl).* Gas comprimido incoloro, irritante. P.M.=36.46 g/mol p.e.=-85 °C Aldrich.

*Hidrógeno (H<sub>2</sub>).* Gas comprimido incoloro, altamente inflamable. P.M.=2.02 g/mol Grado 4.5

*Nitrógeno (N<sub>2</sub>)* Gas comprimido incoloro. P.M.=28.01 g/mol. Grado 4.8

#### 3.2 Técnicas empleadas

##### 3.2.1 Espectroscopía de infrarrojo

Los espectros de IR se obtuvieron de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> por medio de un espectrofotómetro FT-IR por reflectancia ATR modelo *Spectrum 400 Perkin Elmer*.

##### 3.2.2 Espectrometría de masas

Para la espectrometría de masas se empleó un equipo *Synapt G2* marca *Waters* con tiempo de vuelo. El método de ionización fue por *electrospray* a una temperatura de 100 °C con detección de iones positivos.

##### 3.2.3 Espectroscopía electrónica

Los espectros de UV-Vis se obtuvieron empleando un espectrofotómetro *Agilent 8453* con arreglo de diodos de barrido rápido en celdas de cuarzo de 1 cm de paso óptico.

##### 3.2.4 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear

Los espectros obtenidos de RMN de <sup>1</sup>H y de <sup>13</sup>C fueron obtenidos en un espectrofotómetro *VARIAN* de 400 y 300 MHz.

### 3.2.5 Análisis elemental

Los resultados de análisis elemental fueron obtenidos en un equipo *Analyzer Perkin Elmer CNHS/O serie II modelo 2400* empleando un estándar de cistina.

### 3.2.6 Difracción de rayos X de monocristal

Los estudios de difracción de rayos X de monocristal a 298 K se llevaron a cabo con un difractómetro *Bruker Smart Apex CCD* ( $\lambda_{\text{Mo}} = 0.71073 \text{ \AA}$ ) en el Instituto de Química de la UNAM y los estudios de difracción de rayos X de monocristal a 130 K se llevaron a cabo con un difractómetro *Gemini* con detector Atlas de 135 mm de área activa ( $\lambda_{\text{Mo}} = 0.71073 \text{ \AA}$ ) en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) en la Facultad de Química de la UNAM.

### 3.2.7 Voltamperometría cíclica

Los estudios de electroquímica se realizaron con un potenciostato-galvanostato *EG&G PAR* modelo 273-A con un sistema de tres electrodos: electrodo de referencia de  $\text{Ag}^0$  electrodo de trabajo de  $\text{Pt}^0$  y electrodo auxiliar de  $\text{Pt}^0$  a temperatura ambiente y en atmósfera de nitrógeno. El electrolito soporte utilizado fue bromuro de tetrabutilamonio 0.05 M para los estudios en acetonitrilo seco y cloruro de litio 0.05 M para los estudios en etanol. Los estudios se realizaron empleando Ferroceno como referencia interna.

## 3.3 Síntesis y purificación de materias primas

### 3.3.1 Síntesis y purificación de nitrato de hexadimetilsulfóxidohierro(III), $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$

De acuerdo con lo descrito en la literatura<sup>31</sup>, se colocaron 1.048 g (2.595 mmol) de  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en 20 mL de DMSO y se calentó la mezcla a 70 °C por una hora. Conforme se fue enfriando, se observó la precipitación de un sólido amarillo limón el cual se recuperó y recristalizó de DMSO (1.299 g (1.83 mmol)). El rendimiento fue de 70.53% .

### 3.3.2 Síntesis del triclorhidrato de 2,10-bis(2'piridil)-3,6,9-triazaundecano ( $\text{L}^{10} \cdot 3\text{HCl}$ )

La síntesis del ligante pentadentado  $\text{L}^{10} \cdot 3\text{HCl}$  se llevó a cabo de la misma forma que la reportada en la literatura para el ligante picdien ( $\text{L}^1$ ).<sup>32</sup> En un matraz bola se adicionaron 18.7 mL de acetilpiridina (0.167 mol), previamente destilada, a una

---

<sup>31</sup> Langford, H.C., Chung, F.M., *J. Am. Chem. Soc.* 90, 1968, 4485.

<sup>32</sup> Harris W.R., Murase I., Timmons J.H., Martell A.E., *Inorg. Chem.* 1978, 17, 899. Raleigh C.J., Martell A.E., *Inorg. Chem.* 1985, 24, 142. Ugalde-Saldivar V.M., Sosa-Torres M.E., Ortiz-Frade L., Bernès S., Höpfl H., *Dalton Trans.* 2001, 3099.

disolución de 9 mL de dietilentriamina (0.083 mol), previamente destilada, en 20 mL de etanol y la reacción se llevó a cabo en reflujo por 24 horas. El avance de la reacción se siguió por medio de placas cromatográficas de sílica gel, en un sistema de elución hexano-acetato de etilo 2:1. El producto obtenido de la condensación anterior se hidrogenó durante 6 horas a una presión de 40 psi de H<sub>2</sub> utilizando Pd/C al 10% como catalizador. La solución obtenida, de un color amarillo pálido, se precipitó burbujeando HCl<sub>(g)</sub> y se obtuvo un sólido blanco. Éste se filtró y debido a que es altamente higroscópico se colocó en un vaso de precipitado en éter etílico anhidro. Se obtuvieron 34.12 g del triclorhidrato de la poliamina con un rendimiento del 96.94%.

#### 3.4 Reacciones de deshidrogenación oxidativa de L<sup>10</sup> promovidas por hierro (III).

##### 3.4.1 Síntesis de tetrafenilborato de 2,10-bis(2'-piridil)-6-[1-etoxi-1-(2''-piridil)etil]-3,6,9-triazaundec-2-eno-hierro(II): [FeL<sup>12</sup>](Φ<sub>4</sub>B)<sub>2</sub> en atmósfera de nitrógeno

Debido a que el clorhidrato de L<sup>10</sup> es altamente higroscópico, se decidió modificar el procedimiento descrito anteriormente para estas reacciones<sup>33</sup> trabajando con una solución 1.04 M de L<sup>10</sup> en etanol. En un matraz bola de tres bocas se colocaron 426 mg de [Fe(DMSO)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (0.6 mmol) en etanol y se mantuvo en agitación constante y se calentó a ebullición hasta que el compuesto de hierro se disolvió completamente. En una de las bocas del matraz se colocó un tapón *septum* y por medio de una jeringa se burbujeó nitrógeno a la solución; en otra de las bocas del matraz se colocó un embudo de adición con 0.6 mL de la solución 1.04 M de L<sup>10</sup> (0.62 mmol). En el extremo superior del refrigerante se colocó otro tapón *septum* con una jeringa para permitir la salida del nitrógeno del sistema. Una vez que el sistema se purgó por aproximadamente 1 h, se comenzó a adicionar lentamente la solución de L<sup>10</sup>. Al momento de la adición se observó un cambio en la coloración de la solución de hierro de un amarillo ámbar a un color azul marino intenso. La reacción se dejó dos horas más a ebullición y en agitación. Una vez que la mezcla de reacción se enfrió, se precipitó adicionando una solución de tetrafenilborato de sodio en etanol obteniéndose un sólido azul que se filtró y se lavó varias veces con agua fría y etanol frío obteniendo 203.8 mg, con un rendimiento de 29.40%. El compuesto obtenido presentó una susceptibilidad magnética negativa, indicando su carácter diamagnético.

---

<sup>33</sup> Ugalde Saldivar, V.M., Sosa Torres, M.E., Ortiz Frade, L., Bernès, S., Höpfl, H., *Dalton Trans*, 2001, 3099. Ugalde Saldivar, V.M., Höpfl, H., Farfán, N., Toscano, A.R., Sosa Torres, M.E., *Inorganica Chimica Acta*, 358, 2005, 3545. Saucedo Vázquez, J.P., Ugalde Saldivar, V.M., Toscano, A.R., Kroneck, P.M.H., Sosa Torres, M.E., *Inorg. Chem.* 48, 2009, 1241.

#### 3.4.2 Síntesis de tetrafenilborato de 2,10-bis(2'-piridil)-6-[1-etoxi-1-(2''-piridil)etil]-3,6,9-triazaundec-2-eno-hierro(II): $[\text{FeL}^{12}](\Phi_4\text{B})_2$ en atmósfera ambiental.

En un matraz bola de dos bocas se colocaron 365 mg de  $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$  (0.51 mmol) en etanol y se mantuvo en agitación constante calentando a ebullición hasta que el compuesto de hierro se disolvió completamente. En una de las bocas del matraz se colocó un embudo de adición con 0.5 mL de la solución 1.04 M de  $\text{L}^{10}$  (0.52 mmol) y se comenzó a adicionar lentamente la solución de  $\text{L}^{10}$ . Al momento de la adición se observó un cambio en la coloración de la solución de hierro de un amarillo ámbar a un color azul marino intenso. La reacción se dejó dos horas más a ebullición y en agitación. Una vez que la mezcla de reacción se enfrió, se precipitó adicionando una solución de tetrafenilborato de sodio en etanol obteniéndose un sólido azul que se filtró y se lavó varias veces con agua fría y etanol frío obteniendo 253.7 mg, con un rendimiento de 42.88%. El compuesto obtenido presentó una susceptibilidad magnética negativa, indicando su carácter diamagnético.

#### 3.5 Reacciones de deshidrogenación oxidativa de $\text{L}^{10}$ promovidas por cobre(II).

##### 3.5.1 Síntesis de tetrafenilborato de etanol-2,10-bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundec-2-eno-cobre(I): $[\text{CuL}^{13}(\text{EtOH})](\Phi_4\text{B})$ en atmósfera de nitrógeno.

La reacción entre el ligante  $\text{L}^{10}$  y el cobre con una estequiometría 2:1 metal-ligante, se llevó a cabo colocando 164 mg de  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (0.71 mmol) en etanol y se mantuvo en agitación calentando a ebullición hasta que el compuesto de cobre se disolvió completamente. En una de las bocas del matraz se colocó un tapón *septum* y por medio de una jeringa se burbujeó nitrógeno a la solución; en otra de las bocas del matraz se colocó un embudo de adición con 0.3 mL de la solución 1.04 M de  $\text{L}^{10}$  (0.31 mmol). En el extremo superior del refrigerante se colocó otro tapón *septum* con una jeringa para permitir la salida del nitrógeno del sistema. Una vez que el sistema se purgó por aproximadamente 1 h, se comenzó a adicionar lentamente la solución de  $\text{L}^{10}$ . Alrededor de 30 minutos después de la adición se observó un cambio en la coloración de la reacción de un azul a un amarillo pardo. La reacción se dejó dos horas más en agitación y a ebullición. Una vez que la mezcla de reacción se enfrió, se precipitó adicionando una solución de tetrafenilborato de sodio en etanol obteniéndose 0.1906 g de un sólido gris que se filtró y se lavó varias veces con agua fría y etanol frío. El rendimiento de la reacción fue de 83.87%

Se obtuvieron cristales de disoluciones en acetona y acetonitrilo. Ambos cristales fueron difractados por rayos X y su estructura molecular resuelta.

#### 3.5.2 Síntesis de tetrafenilborato de etanol-2,10-bis(2'-piridil)-6-[1-etoxi-1-(2''-piridil)etil]-3,6,9-triazaundec-2-eno-cobre(I): $[\text{CuL}^{13}(\text{EtOH})](\Phi_4\text{B})$ en atmósfera ambiental.

La reacción entre el ligante  $\text{L}^{10}$  y el cobre en atmósfera ambiental se lleva a cabo colocando 140 mg de  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (0.60 mmol) en etanol y se mantuvo en agitación constante calentando a ebullición hasta que el compuesto de cobre se disolvió completamente. En una de las bocas del matraz se colocó un embudo de adición con 0.3 mL de la solución 1.04 M de  $\text{L}^{10}$  (0.31 mmol). Lentamente se comenzó a adicionar la solución de  $\text{L}^{10}$ . Alrededor de 30 minutos después de la adición se observó un cambio en la coloración de la reacción de un azul a un amarillo pardo. La reacción se dejó dos horas más en agitación y a ebullición. Una vez que la mezcla de reacción se enfrió, se precipitó adicionando una solución de tetrafenilborato de sodio, obteniendo 0.159 g de un sólido gris que se filtró y se lavó varias veces con agua fría y etanol frío. El rendimiento de la reacción fue de 71.33%

#### 3.5.3 Síntesis de tetrafenilborato de dimetilsulfóxido-2,10-bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundec-2-eno-cobre(II): $[\text{CuL}^{13}(\text{DMSO})](\Phi_4\text{B})_2$ y de nitrato tetrafenilborato de 2,10-bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundecano-cobre(II): $[\text{CuL}^{10}](\Phi_4\text{B})(\text{NO}_3)$

Al llevar a cabo la reacción con una estequiometría 1:1 entre el ligante  $\text{L}^{10}$  y el  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  se obtuvo una solución azul pálido de la cual se precipitó con tetrafenilborato de sodio un sólido del mismo color que fue filtrado y lavado con agua fría y etanol frío. El producto resultó ser una mezcla de dos compuestos de Cu(II), uno con el ligante oxidado ( $[\text{CuL}^{13}(\text{DMSO})](\Phi_4\text{B})_2$ ) y uno con el ligante reducido ( $[\text{CuL}^{10}](\Phi_4\text{B})(\text{NO}_3)$ ).

El producto de la deshidrogenación oxidativa, el 2,10-bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundec-2-eno-cobre(II) ( $[\text{CuL}^{13}](\Phi_4\text{B})_2$ ) se recrystalizó de una mezcla de acetonitrilo y DMSO con exceso de DMSO obteniendo unos cristales en forma de agujas que fueron difractados por rayos X y su estructura molecular resuelta.

Por otro lado el producto de Cu(II) con el ligante reducido, el 2,10-bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundecano-cobre(II) ( $[\text{CuL}^{10}](\Phi_4\text{B})(\text{NO}_3)$ ) se recrystalizó de una mezcla de acetonitrilo y DMSO con exceso de acetonitrilo obteniendo unos cristales en forma de agujas que fueron difractados por rayos X y su estructura molecular resuelta.

---

---

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Caracterización de $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$

De la reacción entre  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$  y DMSO se obtiene un sólido amarillo limón. El análisis elemental obtenido es C: 20.29; H: 5.00; N: 6.09 y S: 27.56 % y el calculado para  $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{S}_6\text{O}_{15}\text{Fe}$  es de C: 20.28; H: 5.11; N: 5.91 y S: 27.07%. Por recristalización de DMSO se obtuvieron cristales los cuales debido a que han sido previamente caracterizados no fueron difractados en el presente estudio.

El  $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$  presenta una susceptibilidad magnética por gramo de  $2.08 \times 10^{-5} \text{ g}^{-1}$  que al tomar en cuenta el peso molecular del compuesto (710 g/mol) y la temperatura absoluta (298 K) se obtiene un  $\mu_{\text{ef.}} = 5.96 \text{ M.B.}$  que equivale a 5 electrones desapareados y que nos indica que el compuesto de Fe(III) es de alto espín.

#### 4.1.1 Espectroscopía de IR

En la figura 4.1 se muestran el espectro de IR para el compuesto  $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ . La tabla 4.1 muestra un resumen de las bandas más importantes de dicho espectro.<sup>34</sup>

**Tabla 4.1** Frecuencias encontradas para las vibraciones de  $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
2999	$\text{CH}_3\text{-S- } \nu_{\text{as}}$
2919	$\text{CH}_3\text{-S- } \nu_{\text{s}}$
1436	$\text{CH}_3\text{-S- } \delta_{\text{as}}$
1334, 828, 722	$\text{NO}_3^-$
1044	$\text{S=O } \nu$
996	$\text{S=O } \nu$
915	$\text{S=O } \nu$
459	$\text{Fe - O}$

---

<sup>34</sup> Langford, H.C., Chung, F.M., *J. Am. Chem. Soc.* 90, 1968, 4485

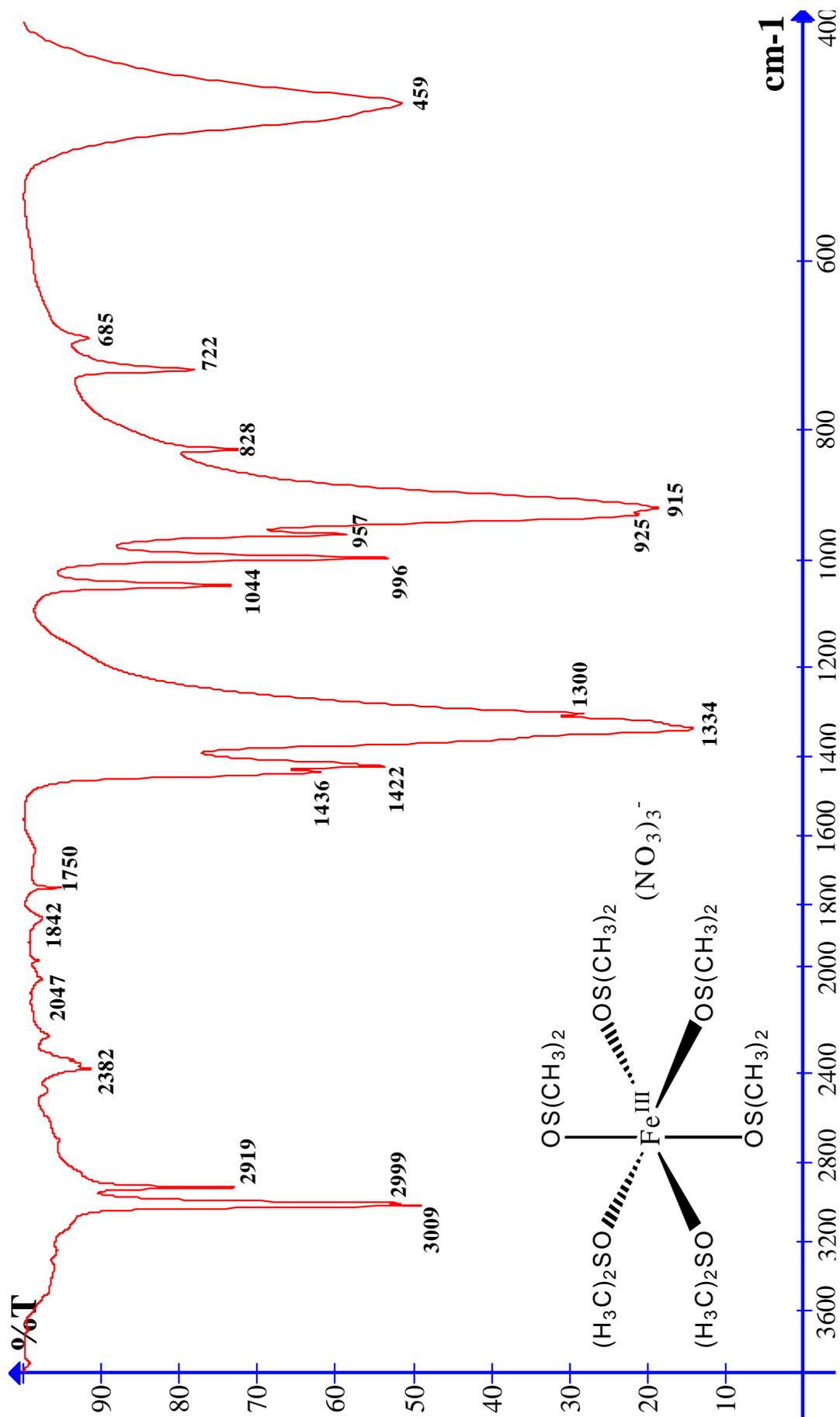


Figura 4.1 Espectro de IR del compuesto  $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$

## 4.2 Caracterización de L<sup>10</sup>.3HCl

El triclórhidrato del ligante L<sup>10</sup> es un sólido blanco altamente higroscópico. No obstante la dificultad que esto representa para su manipulación, se obtuvieron los espectros de IR, RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, COSY y HSQC y se llevó a cabo una titulación potenciométrica para obtener los valores de pK<sub>a</sub> de este ligante en agua. Este sólido es soluble en agua, DMSO, y metanol; es parcialmente insoluble en etanol e insoluble en éter etílico, acetona y hexano. Es importante recordar que para evitar que el sólido se hidrate se suspende en éter etílico.

El análisis elemental encontrado fue C: 41.99; H: 7.66; N: 12.01% y el calculado para C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>N<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O)<sub>½</sub> fue: C: 42.29; H: 8.34; N: 12.33%. Cabe mencionar que el compuesto obtenido se encuentra hidratado.

### 4.2.1 Espectroscopía de IR

El espectro de IR del triclórhidrato de L<sup>10</sup> se muestra en la figura 4.2

Las bandas en las frecuencias características para aminas lineales y los anillos de piridina se muestran en la tabla 4.2

**Tabla 4.2** Frecuencias encontradas para las vibraciones de L<sup>10</sup>.3HCl

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
3494	N-H v
3052 y 3004	C-H <sub>arom</sub> v
2985	C-H <sub>alif</sub> v <sub>as</sub>
2846	C-H <sub>CH<sub>2</sub>-N</sub> v <sub>s</sub>
1893, 1836 y 1834	Sobretonos <sub>mono</sub>
1596 y 1578	C=C <sub>arom</sub> v
1476	CH <sub>3</sub> y CH <sub>2</sub> δ
1439	C=N <sub>arom</sub> v
734 y 705	C-H <sub>arom</sub> δ

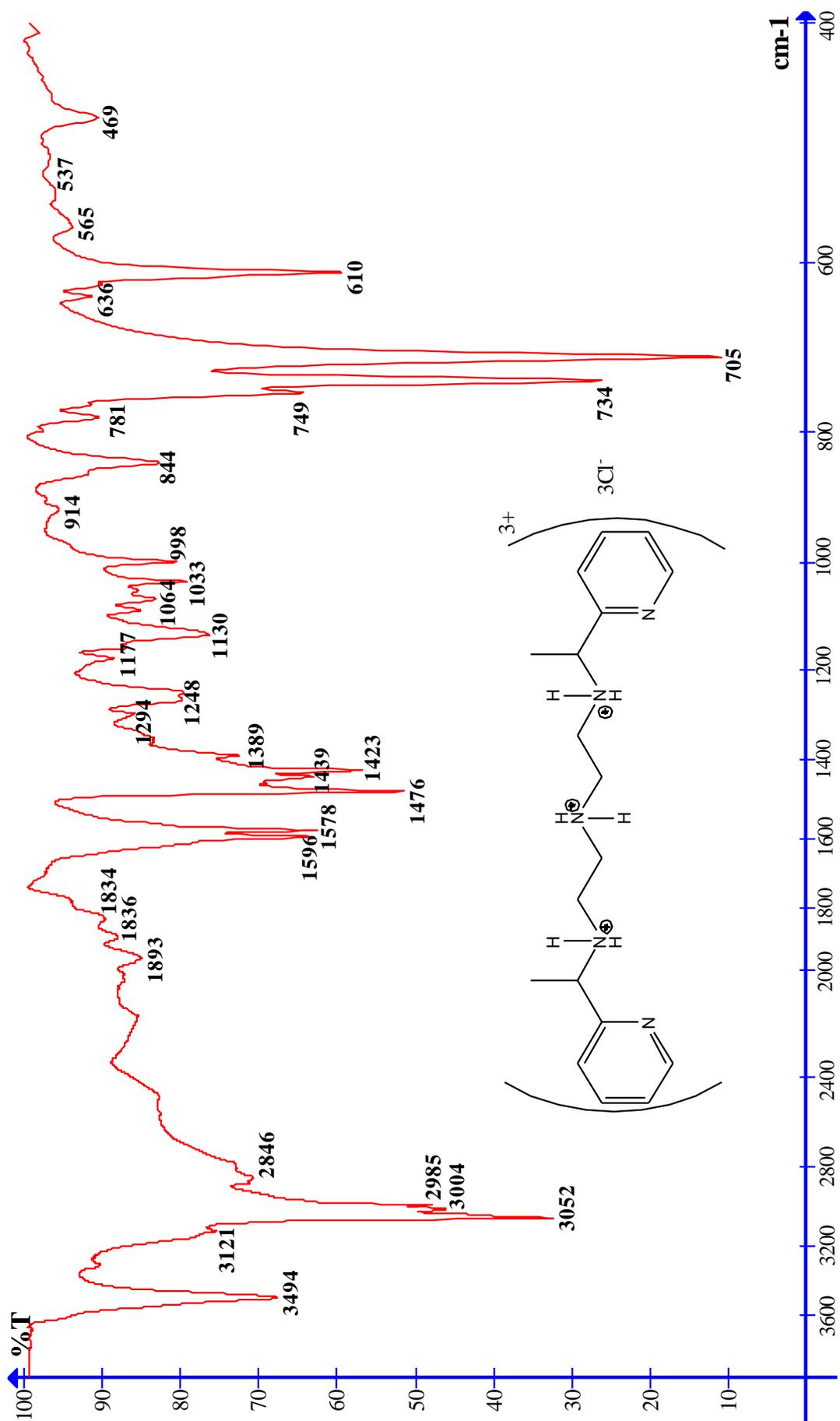
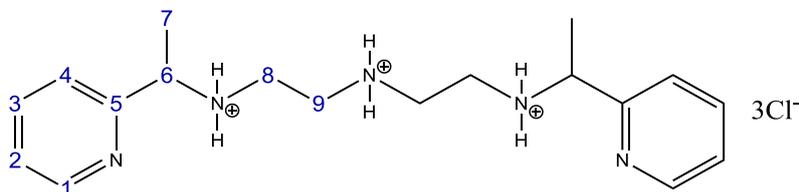


Figura 4.2 Espectro de IR del triclóridrato de 2,10-bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundecano (L<sup>10</sup>.3HCl)

## 4.2.2 Espectroscopía de RMN

La RMN de <sup>1</sup>H se realizó en DMSO-*d*<sub>6</sub> lo que permitió ver las señales de todos los protones presentes en la molécula. En la tabla 4.3 se muestran las señales asignadas del espectro de la figura 4.3

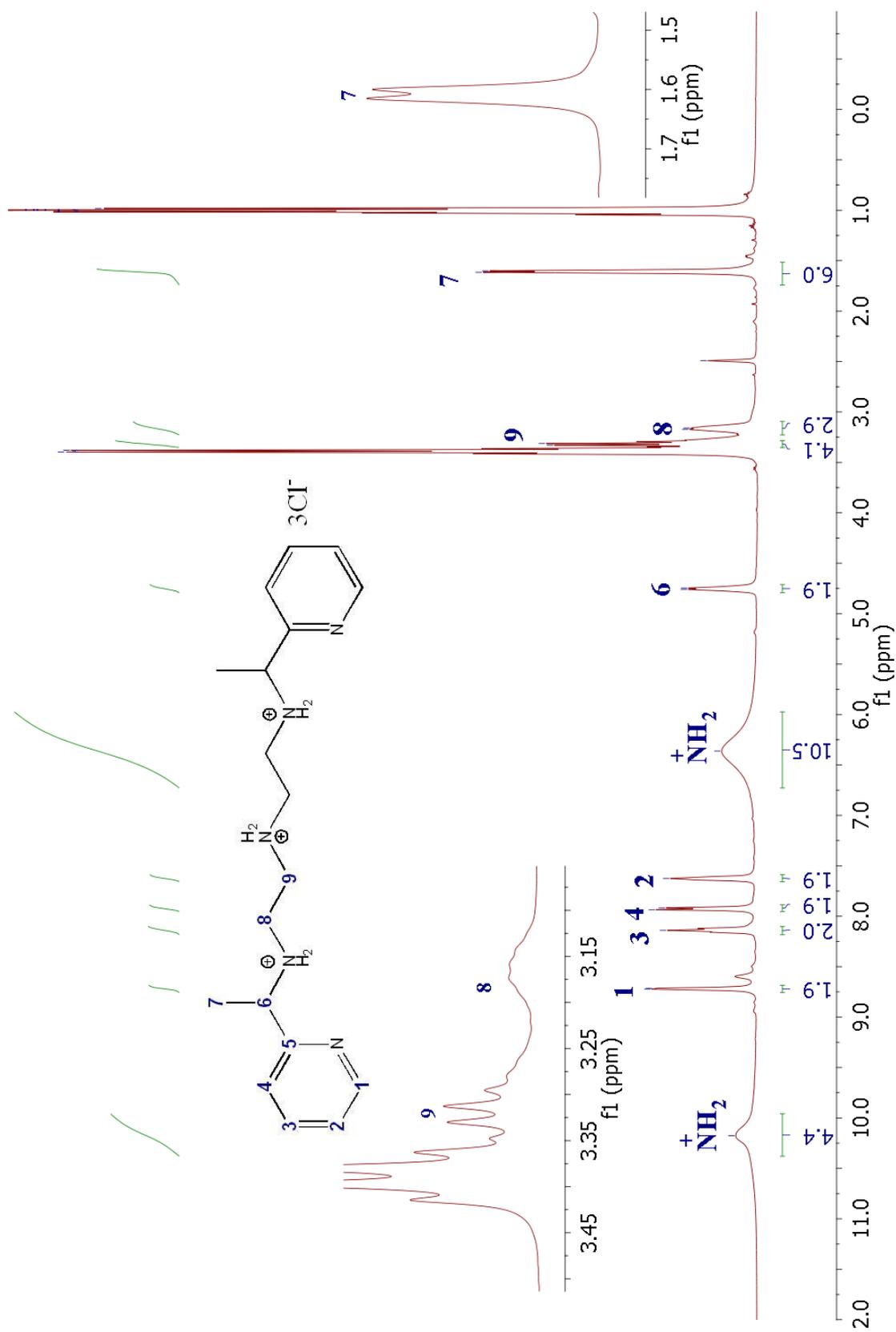


**Tabla 4.3** Señales asignadas en el espectro de RMN de <sup>1</sup>H para L<sup>10</sup>.3HCl

$\delta$ (ppm)	Protón asignado	Multiplicidad	Integración
1.61	7	Doblete	6.0
3.16	8	Cuadruplete	2.9
3.32	9	Cuadruplete	4.1
4.75	6	Doblete (cuadruplete)	1.9
6.36	Amina vecina a 6	Singulete	10.5
7.63	2	Triplete	1.9
7.93	4	Doblete	1.9
8.14	3	Triplete	2.0
8.72	1	Doblete	1.9
10.18	Amina vecina a 9	Singulete	4.4

Las señales en 1.00 y 3.39 ppm<sup>35</sup> se deben a etanol remanente en la muestra y la señal en 2.49 ppm se debe a acetilpiridina que no reaccionó.

<sup>35</sup> Silverstein, R. Webster, F. Kiemle, D. *Spectrometric identification of organic compounds*. 2005. John Wiley & Sons, Inc. 7th ed. NY, USA p 201.



**Figura 4.3** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del triclorigrato de 2,10-bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundecano (L<sup>10</sup>.3HCl) en DMSO *d*<sub>6</sub> a 400 MHz

## 4.2 Caracterización de L<sup>10</sup>.3HCl

Además, el espectro de RMN de <sup>13</sup>C sirvió para identificar los distintos átomos de carbono presentes en la molécula. En la tabla 4.4 se presentan las señales asignadas en el espectro de RMN de <sup>13</sup>C (figura 4.4)

**Tabla 4.4** Señales asignadas en el espectro de RMN de <sup>13</sup>C para L<sup>10</sup>.3HCl

$\delta$ (ppm)	C asignado
18.83	7
41.17	8
56.63	6
65.32	9
124.36	4
125.53	2
141.12	3
147.50	1
154.29	5

Las señales en 18.90 y 56.42 ppm corresponden al etanol<sup>36</sup> discutido anteriormente.

Con ayuda del espectro COSY del triclohidrato del ligante podemos confirmar las correlaciones entre los átomos de hidrógeno vecinos. En la figura 4.5a en la región de 0.5 a 5.5 ppm del espectro del experimento COSY se observa que las señales asignadas al protón 6 y a los protones 7 se encuentran correlacionadas. Ampliando la región de 2.5 a 4.2 ppm (fig. 4.5b) también se observa la correlación existente entre las señales asignadas a los protones 8 y 9.

Finalmente en la región de las señales aromáticas (6.6-9.1 ppm, fig. 4.5c) vemos las señales asignadas a los protones 2 correlacionadas con las señales de 1 y 3 y la correlación entre los protones 3 y 4.

El espectro HSQC nos permitió confirmar las señales del espectro de <sup>13</sup>C por medio de la correlación con sus respectivos protones. En la región de 5 a 70 ppm (figura 4.6a) se observa la correlación entre las señales asignadas a los carbonos 6, 7, 8 y 9 y sus respectivos protones. En la región de 118 a 154 ppm (fig. 4.6b) en la que aparecen las señales de los carbonos aromáticos podemos observar la correlación entre los carbonos 1, 2, 3 y 4 con sus respectivos protones.

<sup>36</sup> Silverstein, R. Webster, F. Kiemle, D. *Spectrometric identification of organic compounds*. 2005. John Wiley & sons, inc. 7th ed. NY, USA. p 241.

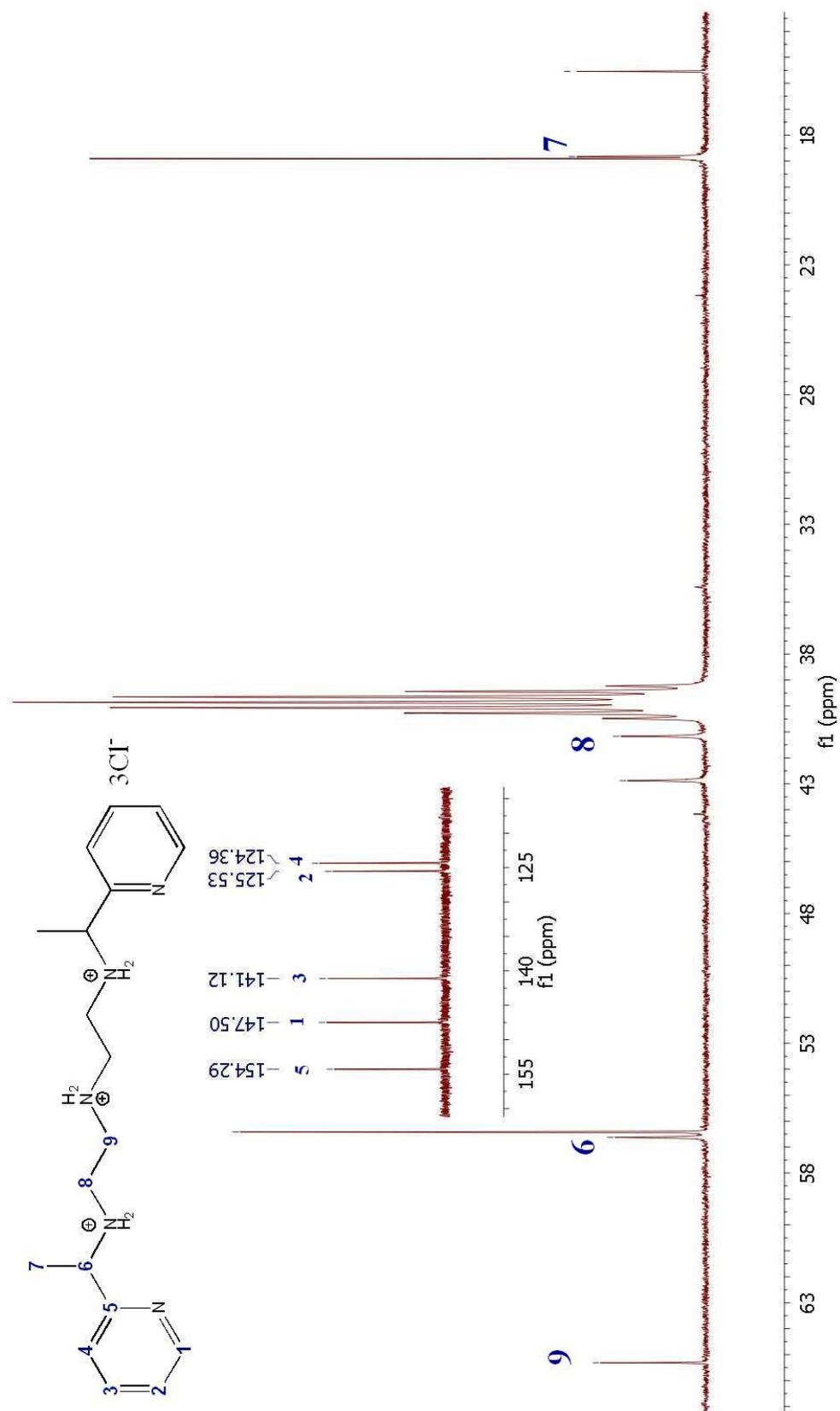
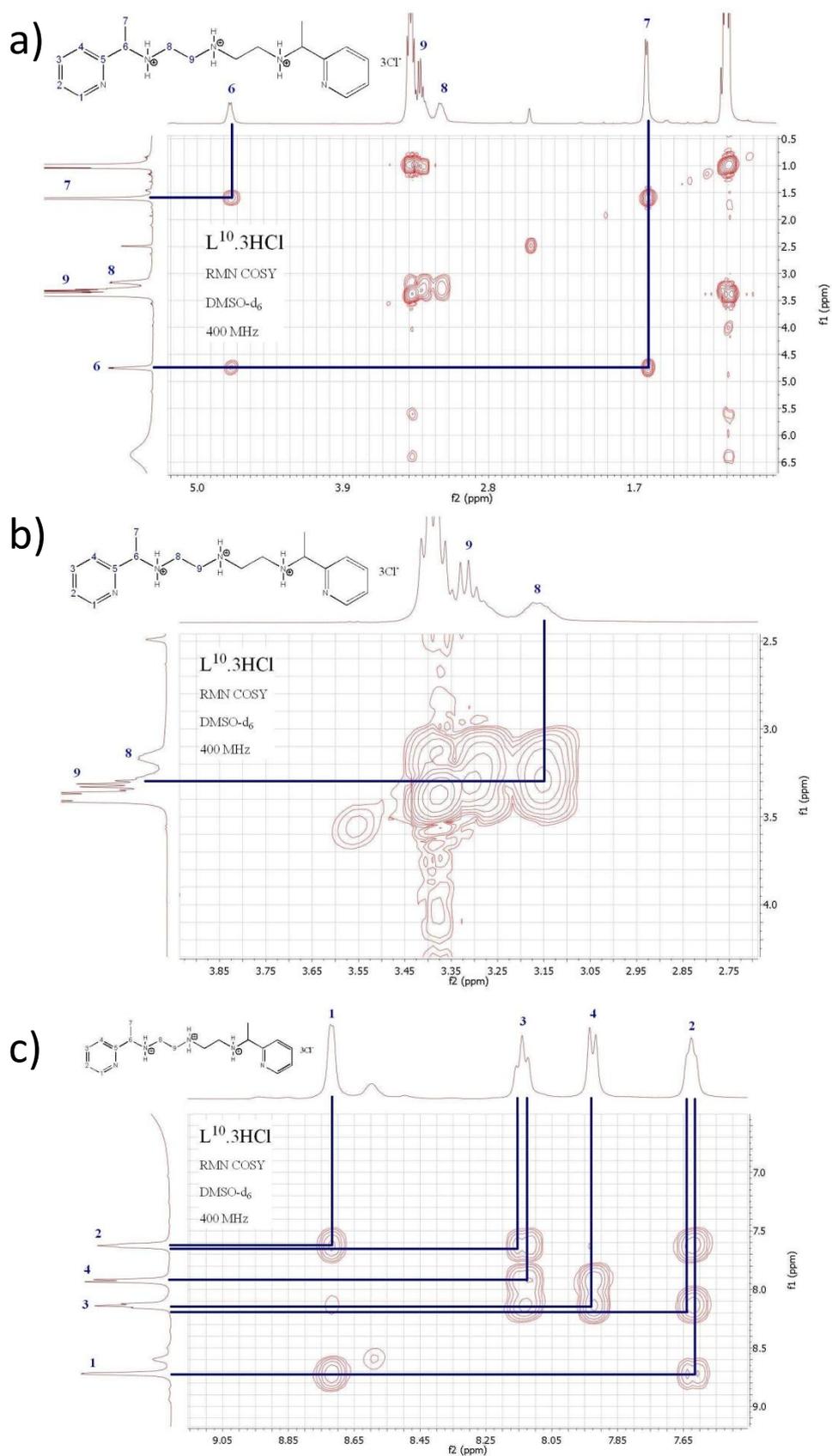
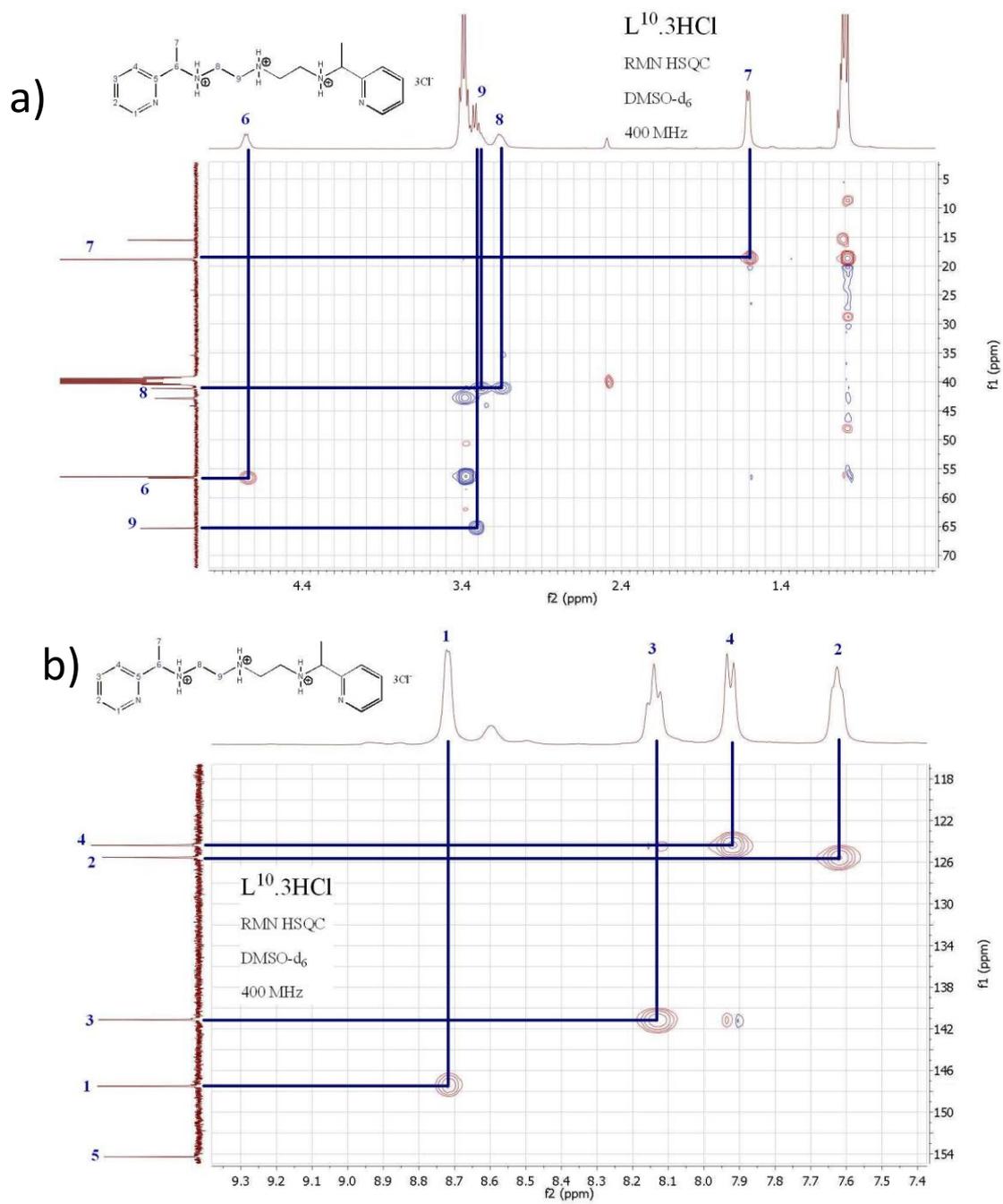


Figura 4.4 Espectro de RMN de <sup>13</sup>C del triclorigrato de 2,10-bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundecano (L<sup>10</sup>.3HCl) en DMSO *d*<sub>6</sub> a 400 MHz



**Fig. 4.5** Espectro COSY en DMSO-d<sub>6</sub> y a 400 MHz del triclóridrato del ligante L<sup>10</sup> (2,10-bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundecano). a) región de 0.5 a 6.5 ppm. b) región de 2.5 a 4.2 ppm. c) región de 6.6 a 9.1 ppm

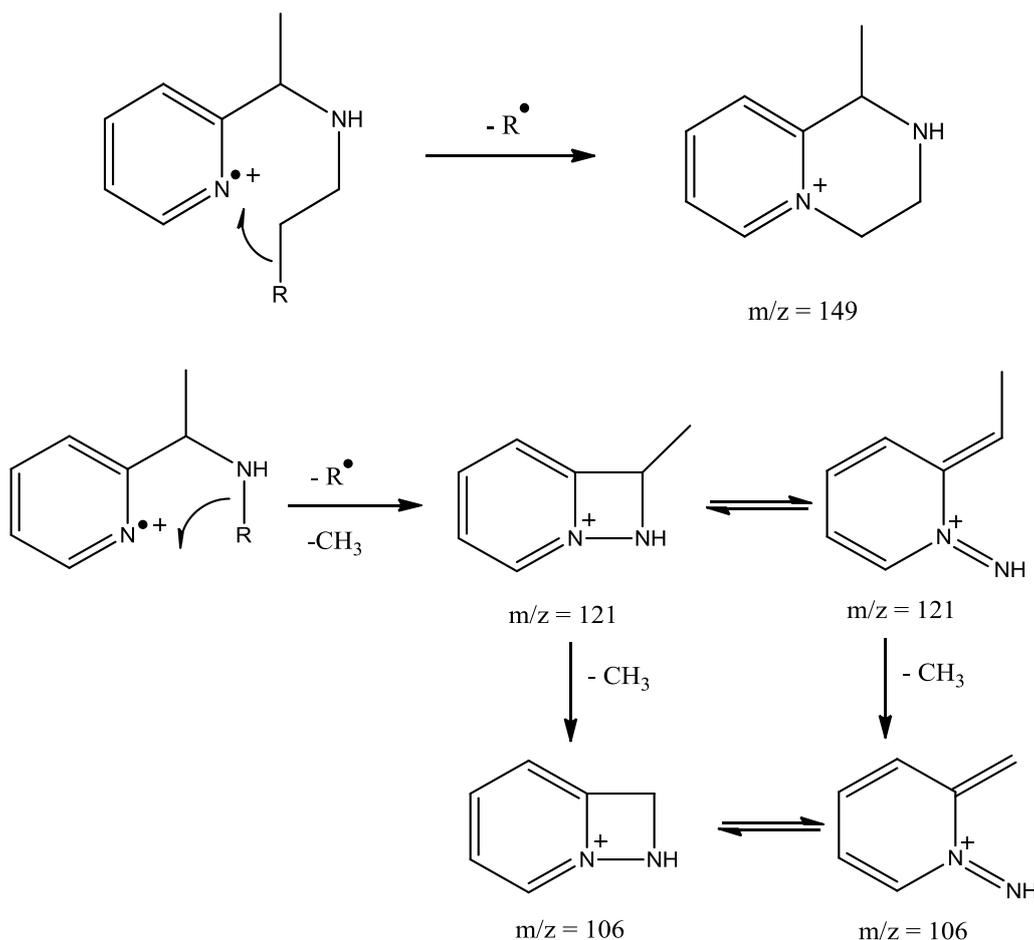


**Fig. 4.6** Espectro HSQC en DMSO-d<sub>6</sub> y a 400 MHz del triclorhidrato del ligante L<sup>10</sup> (2,10-bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundecano). a) región de 5 a 70 ppm. b) región de 118 a 154 ppm

## 4.2.3 Espectrometría de masas

En el espectro de masas del triclóridrato de L<sup>10</sup> (figura 4.7) se observan las pérdidas de los cloruros con la protonación de 1, 2 y 3 aminas (314 m/z, 315 m/z, y 316 m/z respectivamente). Las pérdidas de los grupos CH<sub>3</sub> se presentan sucesivamente en 404 m/z y 389 m/z. El átomo de N participa en rearrreglos con los átomos α y δ al anillo de piridina (esquema 4.1). Se observan también los iones [M-1]<sup>+</sup> y [M-2]<sup>+</sup> el cual es común en las piridinas alquil sustituidas.<sup>37</sup> Sin embargo, debido a que en las piridinas el ion molecular es pequeño cuando se dan fragmentaciones tipo bencílicas, nuestro ion molecular (421 m/z) es apenas visible y el patrón esperado de M, M+2, M+4, M+6 debido a los distintos isótopos de los átomos de cloro presentes no es apreciable.

En la tabla 4.5 se muestran los distintos iones que se producen. Se observa que las fragmentaciones más comunes son aquéllas en las que se pierden los grupos metilo y las rupturas entre los átomos de nitrógeno y los átomos de carbono vecinos. A pesar de que se den pérdidas de Cl<sup>-</sup> no siempre se desprotonan las aminas.



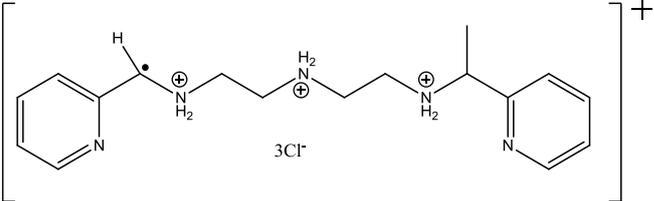
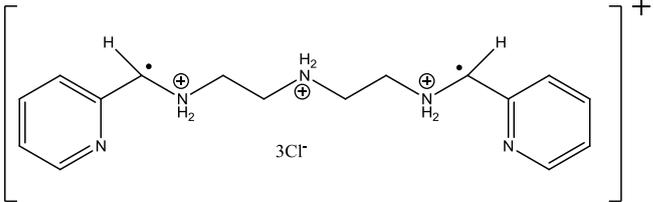
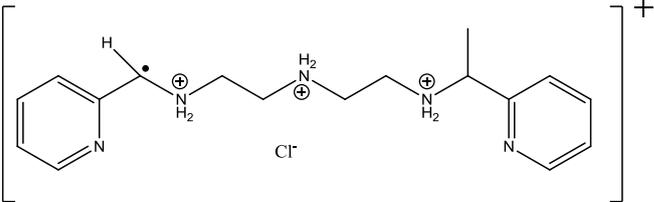
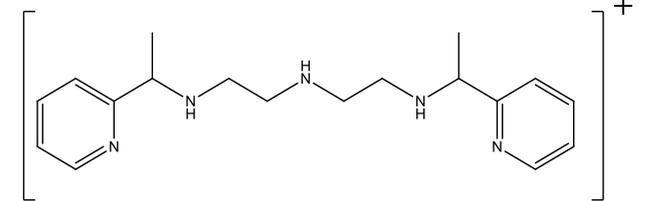
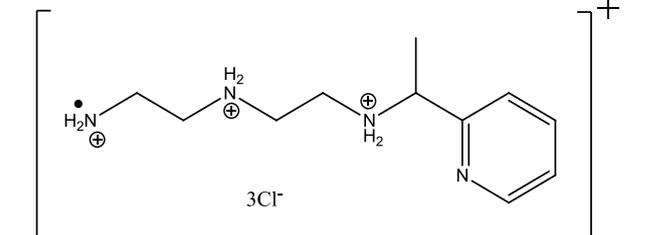
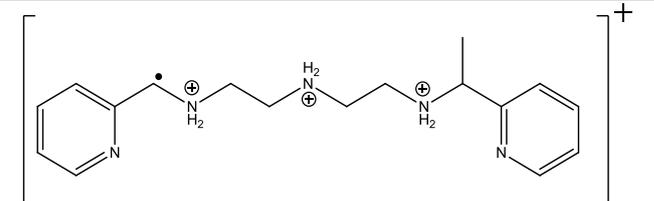
Esquema 4.1 Posibles rearrreglos entre el N y los átomos α y δ al anillo.<sup>37</sup>

Tabla 4.5 Iones producto de la fragmentación del ligante L<sup>3</sup>.3HCl por medio de

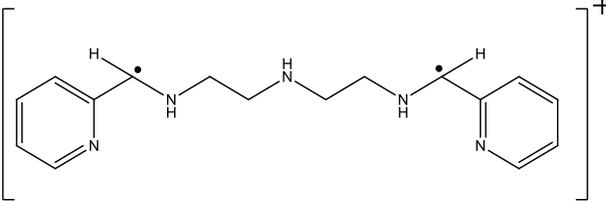
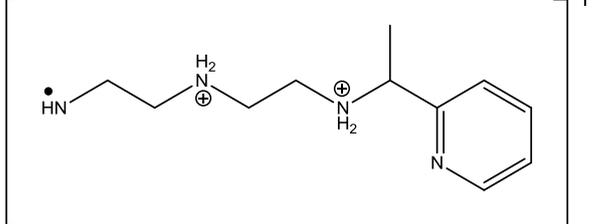
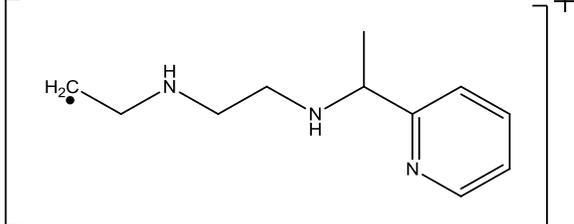
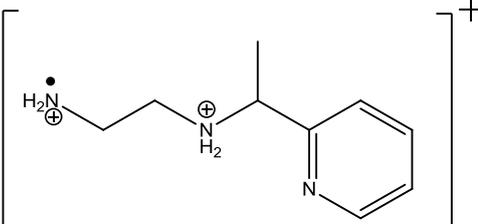
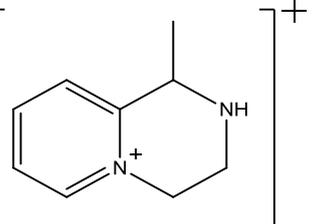
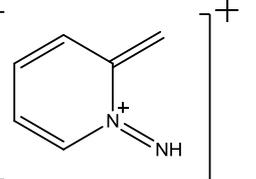
<sup>37</sup> Pretsch, E., Bühlmann, P., Affolter, C., *Structural determination of organic compounds*. Berlin: Springer-Verlag, 2000, 3rd ed. pp 324-325

## 4.2 Caracterización de L<sup>10</sup>.3HCl

Ionización por *electrospray* en MeOH

ion	m/z	Fragmento
A	421	[M] <sup>+</sup>
B	419 y 420	[M-1] <sup>+</sup> y [M-2] <sup>+</sup>
C	406	
D	391	
E	405 y 404	Pérdidas similares a C pero partiendo de [M-1] <sup>+</sup> y [M-2] <sup>+</sup> respectivamente
F	390 y 389	Pérdidas similares a D pero partiendo de [M-1] <sup>+</sup> y [M-2] <sup>+</sup> respectivamente
G	336	
H	313	
I	314, 315 y 316	Ion H con una, dos y tres aminas protonadas respectivamente
J	315	
K	314, 313 y 312	Ion J sin una, dos y tres aminas protonadas respectivamente
L	301	

## 4.2 Caracterización de L<sup>10</sup>.3HCl

M	283	
N	209	
O	192	
P	166	
Q	149	
R	106	

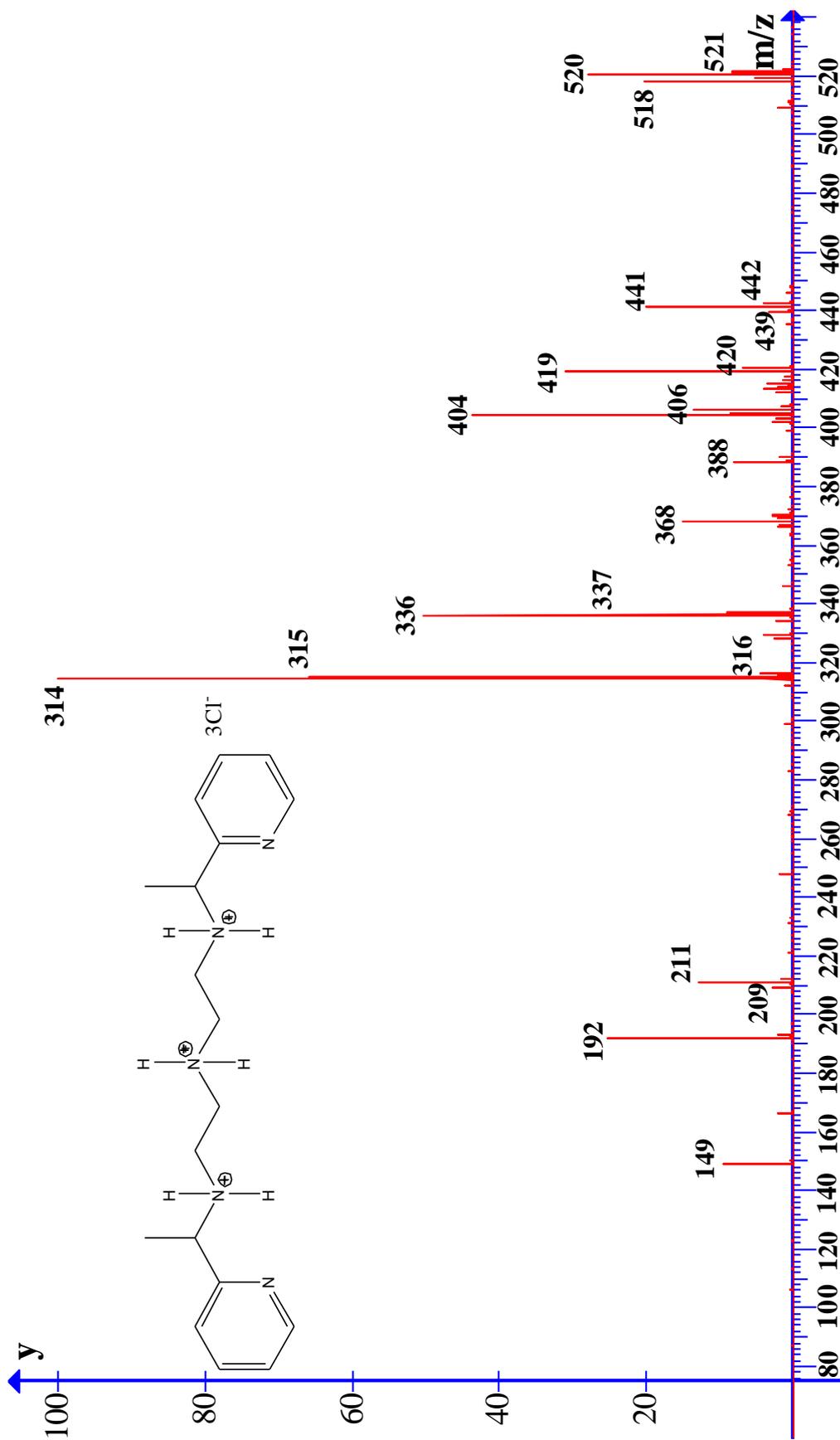


Figura 4.7 Espectro de masas del triclóridato de 2,10-bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundecano (L<sup>10</sup>.3HCl) por *electrospray*.

### 4.2.4 Titulación potenciométrica ácido-base del ligante L<sup>10</sup>.3HCl

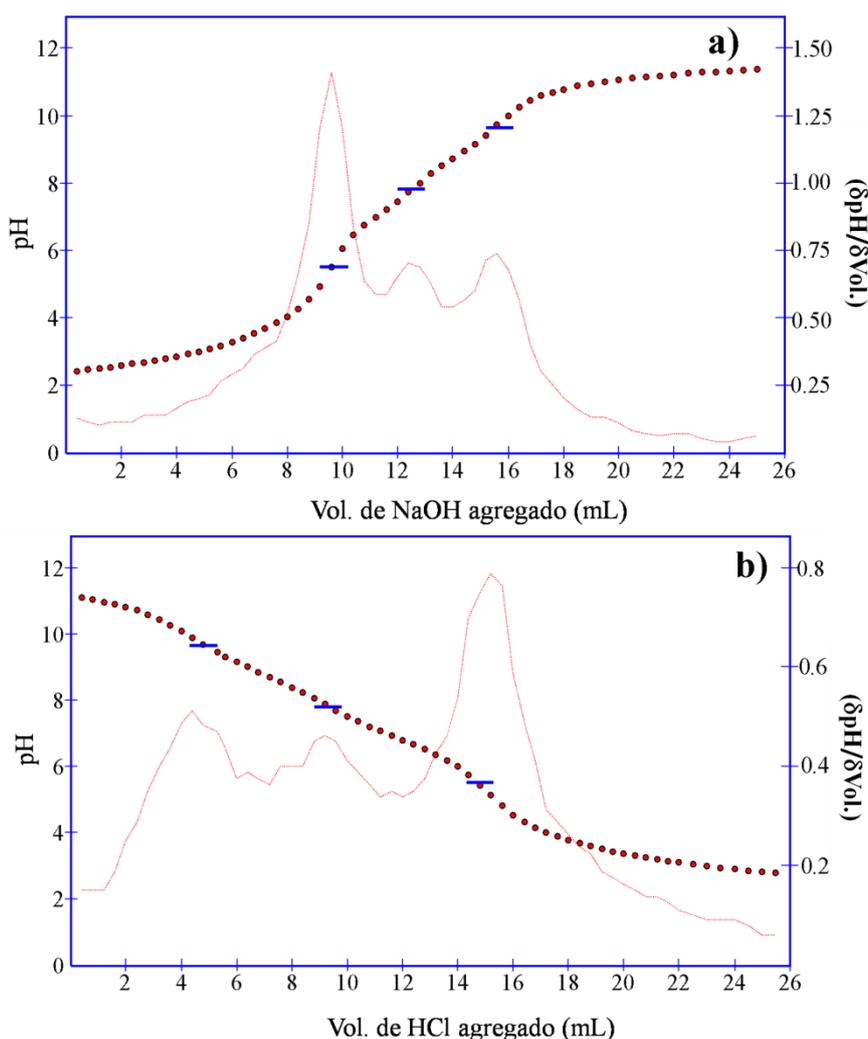
Se preparó una disolución de triclорhidrato de ligante 0.012 M en agua y se tomaron 3 alícuotas de 20 mL las cuales se titularon independientemente con una solución de NaOH 0.031 M. A cada una de estas soluciones resultantes se tituló con HCl 0.024 M. Los valores de pKa del triclорhidrato se obtuvieron por el método de la primera y segunda derivada. Los valores obtenidos de cada curva se presentan en las tablas 4.6 y 4.7.

**Tabla 4.6** Valores obtenidos para los pKa de las titulaciones con NaOH y con HCl

	NaOH (1)	HCl (1)	NaOH (2)	HCl (2)	NaOH (3)	HCl (3)
pKa <sub>1</sub>	5.41	5.12	5.41	5.05	5.50	5.12
pKa <sub>2</sub>	7.79	7.87	7.85	7.88	7.81	7.93
pKa <sub>3</sub>	9.81	9.89	9.65	9.46	9.65	9.63

**Tabla 4.7** Valores promedio de los pKa del triclорhidrato de L<sup>10</sup>

	Valor Promedio	Desv. Estándar
pKa <sub>1</sub>	5.36	± 0.17
pKa <sub>2</sub>	7.86	± 0.05
pKa <sub>3</sub>	9.68	± 0.15



**Figura 4.8** Titulación del ligante L<sup>10</sup>.3HCl a) con NaOH b) con HCl

### 4.3 Caracterización de $[\text{FeL}^{12}](\Phi_4\text{B})_2$

El producto de la DO de  $\text{L}^{10}$  promovida por hierro es un sólido diamagnético de color azul muy intenso. Se caracterizó por medio de espectroscopía de IR y RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ . Este sólido es soluble en acetona, DMSO,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ; es parcialmente insoluble en etanol e insoluble en agua, hexano, y éter etílico. Luego de precipitarlo con  $\text{Na}\Phi_4\text{B}$ , fue lavado repetidamente con agua fría y etanol frío.

El análisis elemental encontrado fue C: 75.42; H: 6.74; N: 8.68 %. El análisis elemental esperado para una fórmula  $\{[\text{FeC}_{27}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}](\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B})_2\}(\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_5)_{0.4}\{[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{SOCH}_3)_6(\text{NO}_3)_3]_{0.05}\}$  es C: 75.43; H: 6.78; N: 8.67; S: 0.80 %. A pesar de los lavados abundantes con etanol y agua y que la reacción se ha llevado a cabo en repetidas ocasiones, se encuentran pequeñas impurezas de ligante y de hexadimetilsulfóxidohierro (III) sin reaccionar. En los espectros de RMN se pueden observar señales correspondientes al ligante así como un pequeño ensanchamiento de las señales debidas al hierro paramagnético presente en el hexadimetilsulfóxidohierro(III).

#### 4.3.1 Espectroscopía IR

El espectro de IR del producto  $[\text{FeL}^{12}](\Phi_4\text{B})_2$  se muestra en la figura 4.9

Las bandas en las frecuencias características para aminas lineales y los anillos de piridina se muestran en la tabla 4.8

**Tabla 4.8** Frecuencias encontradas para las vibraciones de  $[\text{FeL}^{12}](\Phi_4\text{B})_2$

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
3296	N-H $\nu$
3053 y 3033	C-H <sub>arom</sub> $\nu$
2997 y 2982	C-H <sub>alif</sub> $\nu_{\text{as}}$
2846	C-H <sub>CH<sub>2</sub>-N</sub> $\nu_{\text{s}}$
1951, 1885, 1824 y 1740	Sobretonos <sub>mono</sub>
1593 y 1579	C=C <sub>arom</sub> $\nu$
1477	H <sub>3</sub> y CH <sub>2</sub> $\delta$
1459	C=N <sub>arom</sub> $\nu$
1427	CH <sub>3</sub> -C=N $\delta$ ; CH <sub>2</sub> -N=C $\delta$
1064	C-O-C
734 y 705	C-H <sub>arom</sub> $\delta$
1379	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> iónico

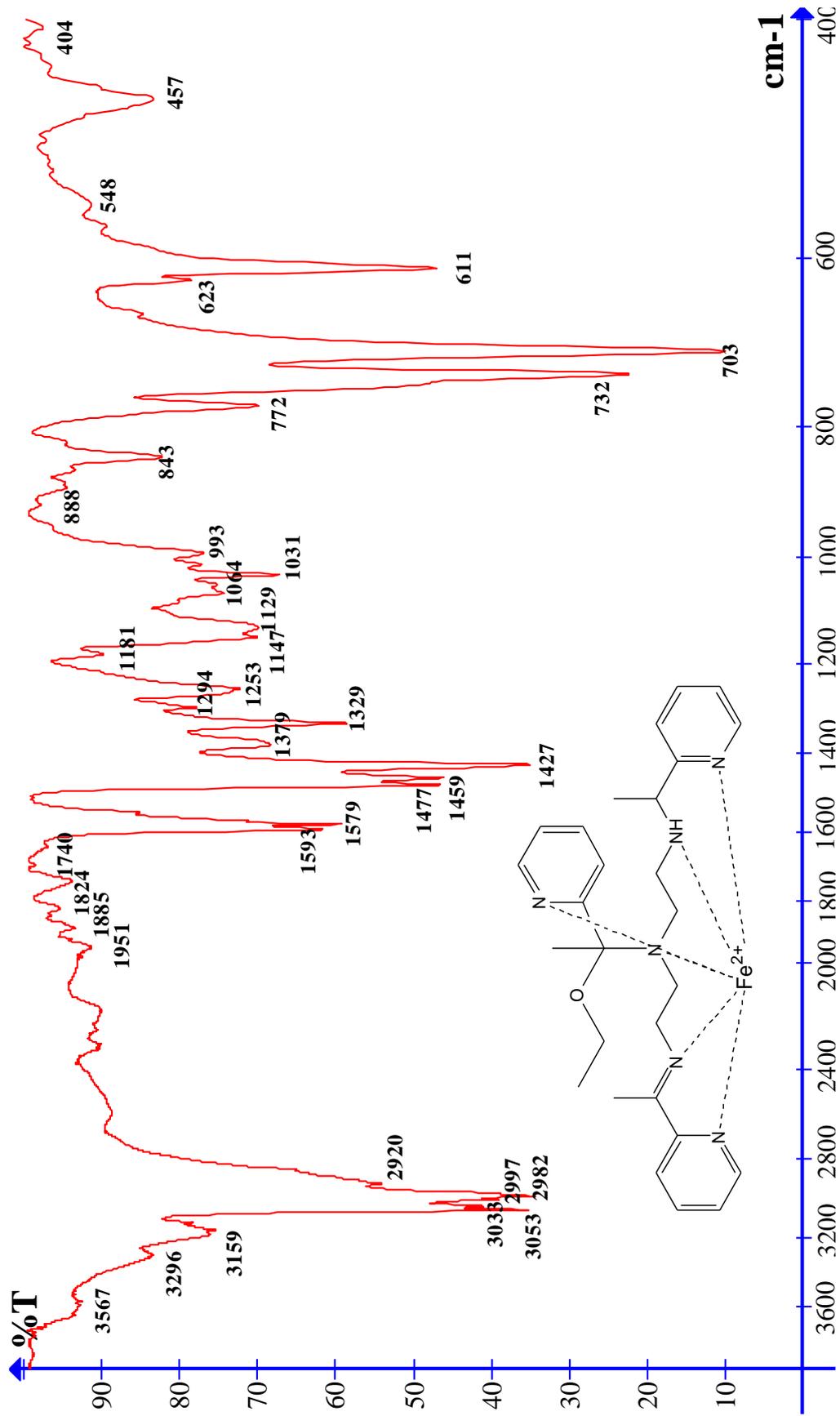


Figura 4.9 Espectro de IR del tetraferriborato de 2,10-bis(2'-piridil)-6-[1-etoxi-1-(2''-piridil)etil]-3,6,9-triazaundec-2-eno-hierro(II)  $[\text{FeL}^{12}](\text{O}_4\text{B})_2$

## 4.3 Caracterización de $[\text{FeL}^{12}](\Phi_4\text{B})_2$

### 4.3.2 Espectroscopía de RMN

La RMN de  $^1\text{H}$  se realizó en metanol- $d_4$ . Del espectro de la figura 4.10 es importante destacar el triplete en 1.30 y los cuadrupletes en 3.72 y 3.90 ppm que confirman la presencia de un grupo etoxi. En la tabla 4.9 se muestran las señales asignadas del espectro de RMN para el compuesto  $[\text{FeL}^{12}](\Phi_4\text{B})_2$

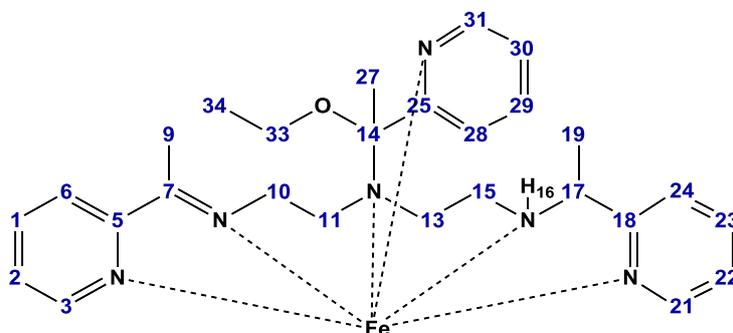
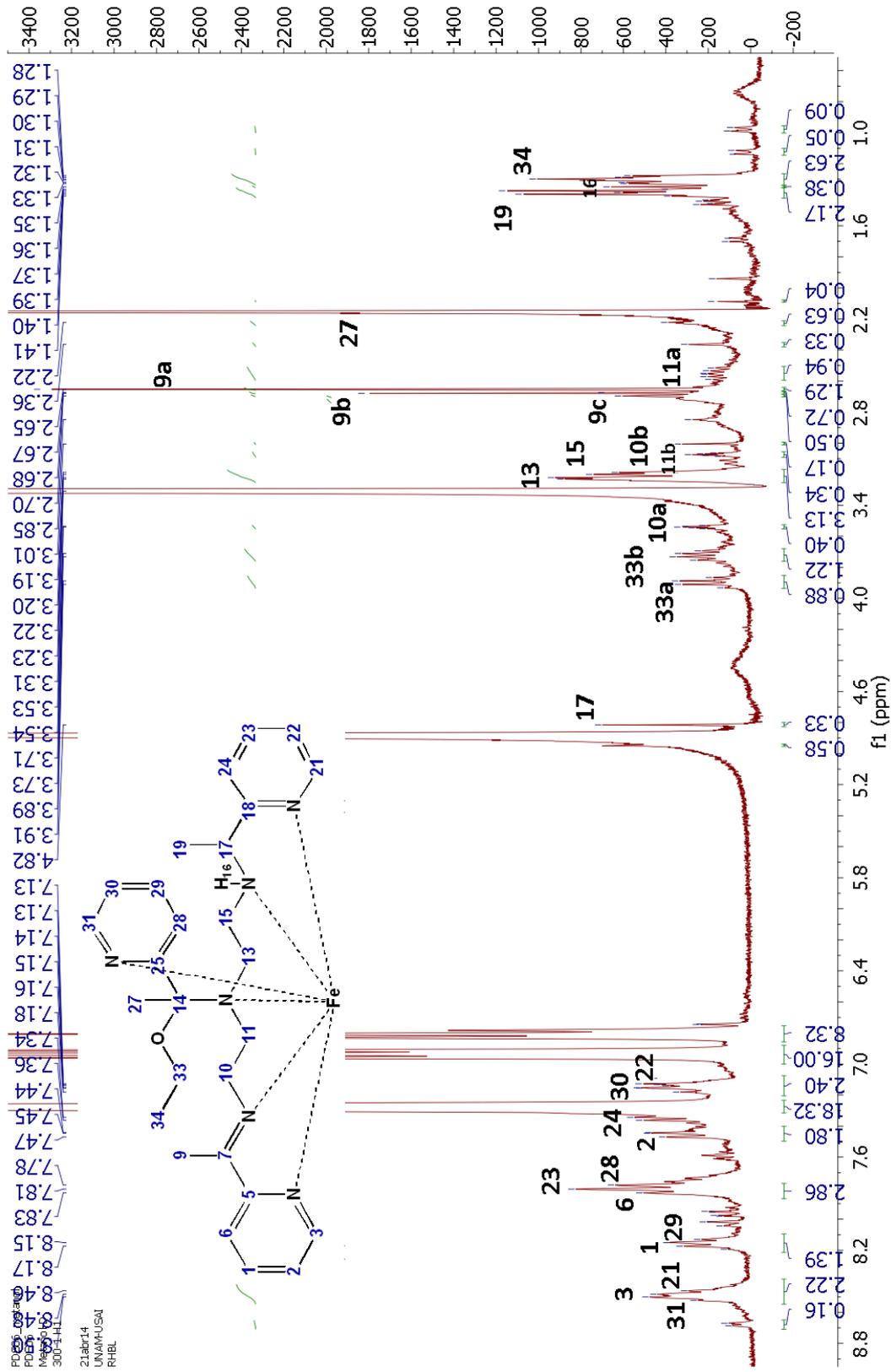


Tabla 4.9 Señales asignadas en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para  $[\text{FeL}^{12}](\Phi_4\text{B})_2$

$\delta$ (ppm)	Protón asignado	Multiplicidad	Integración
1.30	34	Triple de dobles	2.63
1.35	16	Singulete	0.38
1.39	19	doblete	2.17
2.57	11a	Multiplete	0.94
2.65	9a	Singulete	1.29
2.68	9b	Singulete	0.72
3.07	10b	Quintuplete	0.34
3.11	11b	Doblete	0.28
3.19	13	Doblete	1.31
3.22	15	triplete	1.74
3.54	10a	Quintuplete	0.40
3.72	33b	cuadruplete	1.22
3.90	33a	cuadruplete	0.88
4.82	17	Singulete	0.33

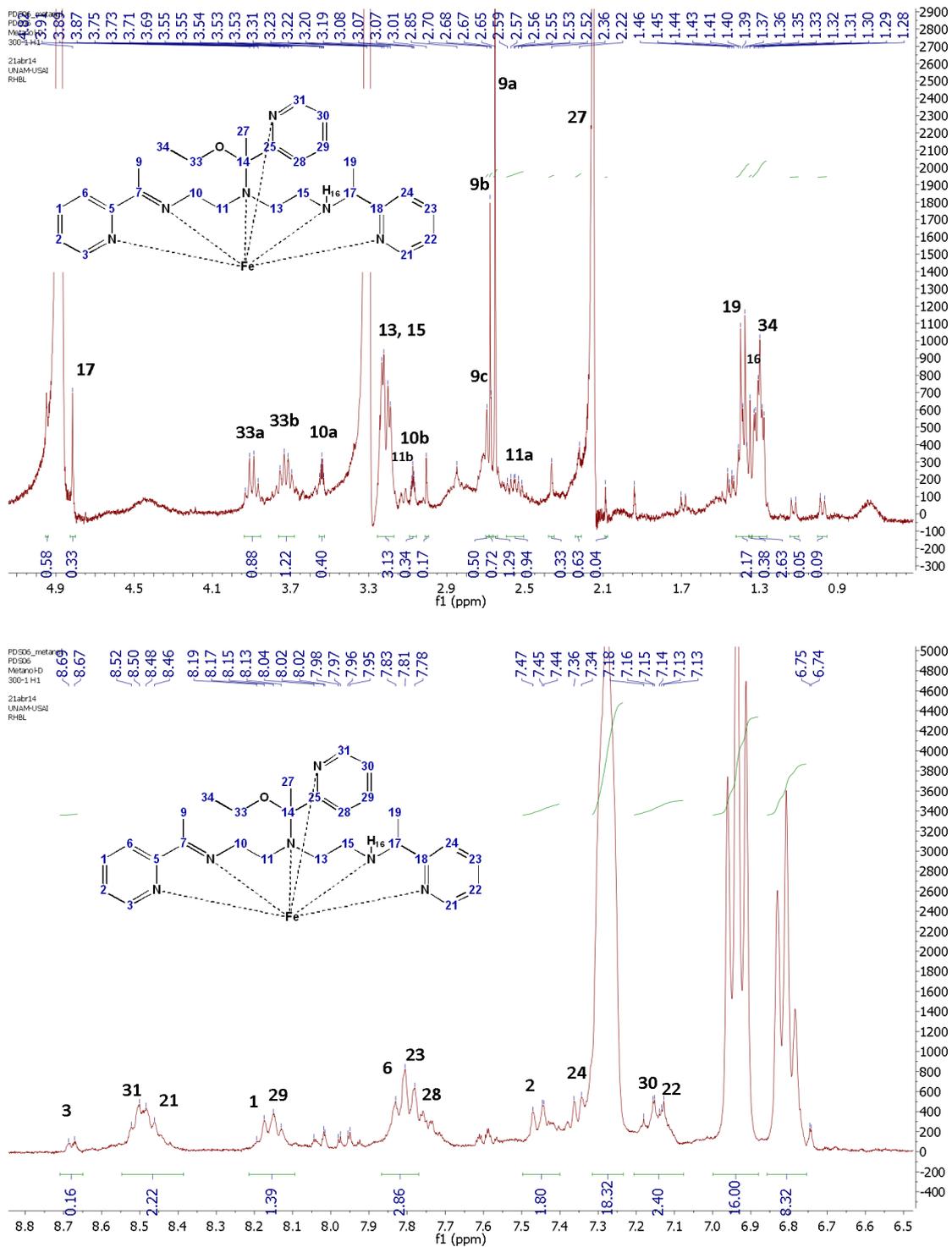
Debido a que el compuesto  $[\text{FeL}^{12}](\Phi_4\text{B})_2$  se descompone en disolución, es importante que no transcurra mucho tiempo entre la disolución en el disolvente deuterado y la adquisición del espectro.

### 4.3 Caracterización de $[\text{Fe}^{12}](\theta_4\text{B})_2$



**Figura 4.10** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del tetrafenilborato de 2,10-bis(2'-piridil)-6-[1-etoxi-1-(2''-piridil)etil]-3,6,9-triazaundec-2-eno-hierro(II)  $[\text{Fe}^{12}](\theta_4\text{B})_2$  en metanol- $d_4$  a 400 MHz

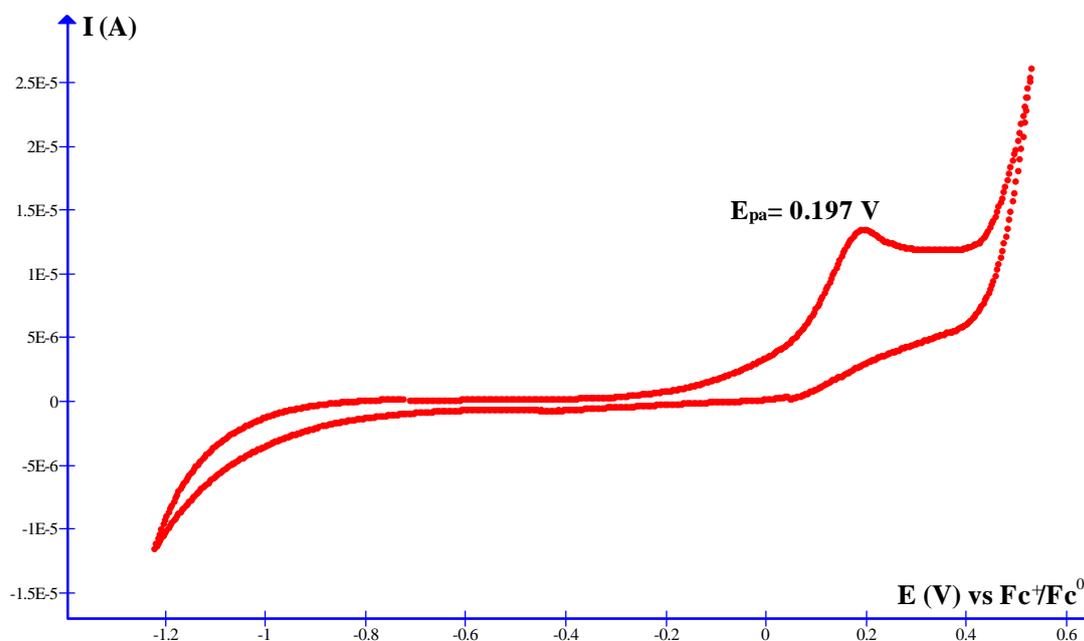
### 4.3 Caracterización de $[\text{Fe}^{12}](\theta_4\text{B})_2$



**Figura 4.11** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en metanol- $d_4$  y a 400 MHz del tetrafenilborato de 2,10-bis(2'-piridil)-6-[1-etoxi-1-(2''-piridil)etil]-3,6,9-triazaundec-2-eno-hierro(II)  $[\text{Fe}^{12}](\Phi_4\text{B})_2$   
a) región de 0.9 a 3.7 ppm b) región de 5.2 a 8.9 ppm

### 4.3.3 Voltamperometría cíclica

Se realizó un estudio de voltamperometría cíclica para determinar el potencial redox del par  $(\text{FeL}^{12})^{2+} \rightleftharpoons (\text{FeL}^{12})^{3+} + 1e^-$ . Del voltamperograma obtenido que se muestra en la figura 4.12 se observa que la oxidación de la especie  $[\text{FeL}^{12}]^{2+}$  es irreversible y se observa únicamente una señal de oxidación con un  $E_{\text{pa}} = 197 \text{ mV}$  vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  lo que explica la gran estabilidad (debida al ligante oxidado) de este compuesto ante la oxidación por oxígeno molecular. EL complejo  $[\text{FeL}^{12}]^{2+}$  no presenta un comportamiento redox-reversible. En este caso específico, la formación del doble enlace C=N es crucial para la estabilización del estado de oxidación Fe(II), debido a la fuerte capacidad  $\pi$ -aceptora de la imina. Además, la conjugación entre el doble enlace, el anillo aromático y el hierro (II) da lugar a un compuesto coordinado altamente estable, lo cual es consistente con el alto valor de potencial redox del producto obtenido. Por esta razón, no se produce una segunda imina, nitrilos, ni especies carbonílicas.



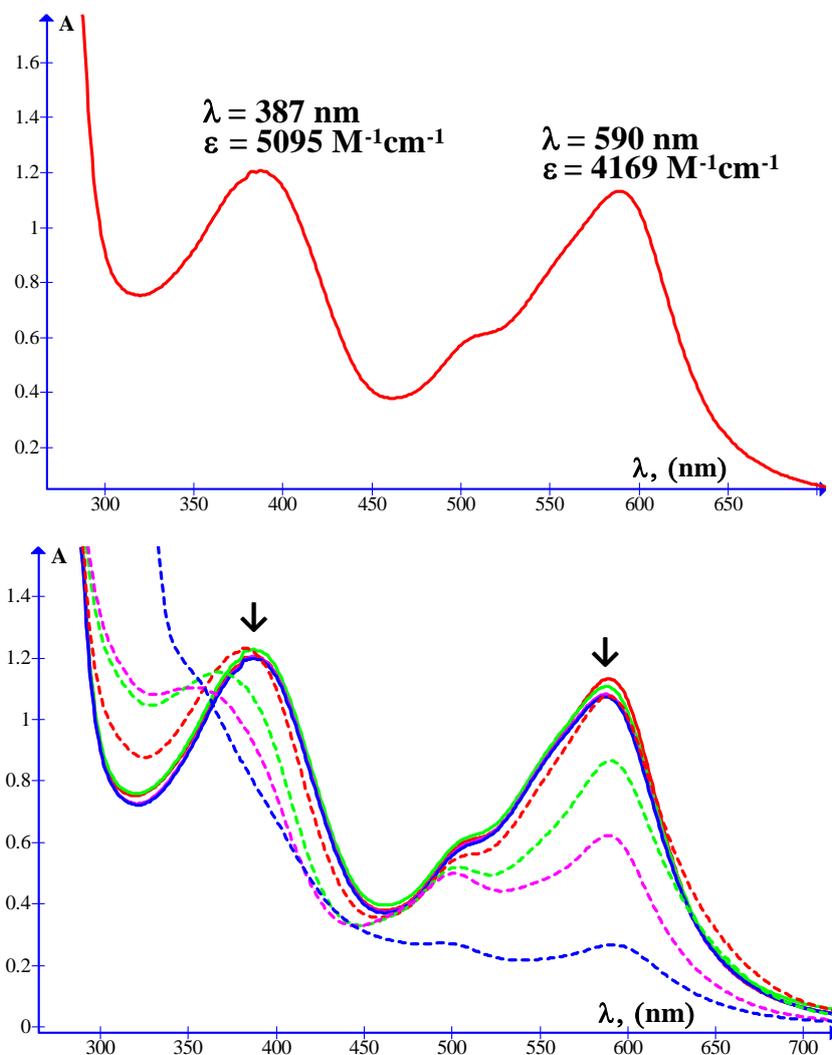
**Figura 4.12** Voltamperograma cíclico del compuesto  $[\text{FeL}^{12}](\text{O}_4\text{B})_2$  en etanol usando como electrolito soporte LiCl. Los potenciales están referidos al potencial del par  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ .

### 4.3.4 Espectroscopía electrónica

El espectro electrónico en la región UV-Vis del compuesto  $[\text{FeL}^{12}](\text{O}_4\text{B})_2$  (Figura 4.13a) en acetonitrilo muestra bandas correspondientes a las transiciones esperadas para un  $d^6$  de bajo espín:  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$  y  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$  a 387nm ( $\epsilon = 5095 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) y 590 nm ( $\epsilon = 4169 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) sin embargo, los altos valores de coeficientes de extinción molar sugieren que las transiciones  $d-d$  estén enmascaradas por bandas de transferencia de carga entre el metal y el ligante (TCLM y TCML).

### 4.3 Caracterización de $[\text{FeL}^{12}](\Phi_4\text{B})_2$

En la figura 4.13b se muestran los espectros electrónicos de UV-Vis en acetonitrilo de una muestra de  $[\text{FeL}^{12}](\Phi_4\text{B})_2$  con respecto al tiempo (a lo largo de 11 días). Se puede observar que en las primeras 24 horas no hay cambios importantes pero a partir del día 3 se observa una disminución significativa de la banda en 590 nm y un desplazamiento a la izquierda de la banda en 387 nm. A los 11 días las bandas características del compuesto han prácticamente desaparecido.



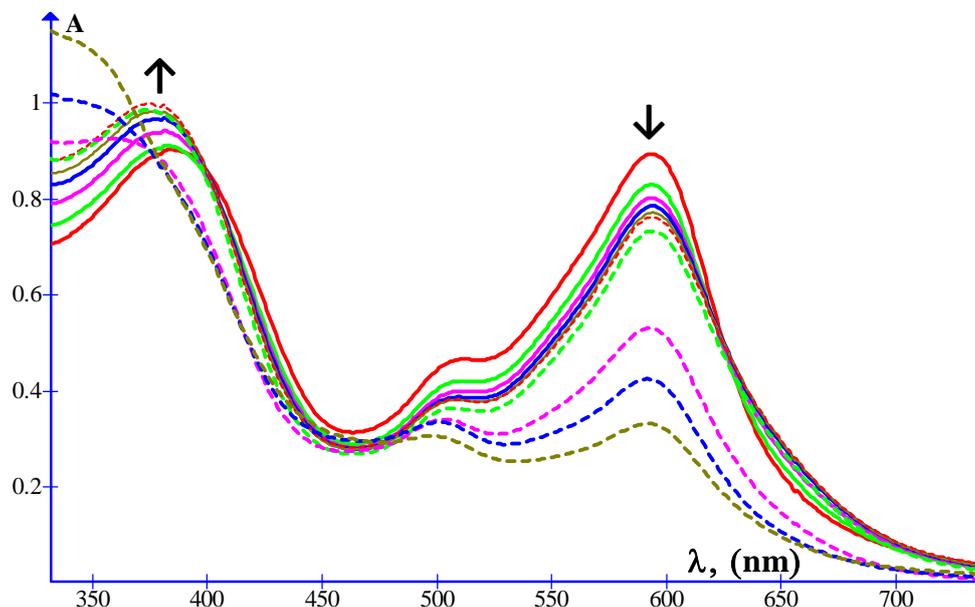
**Figura 4.13** Espectros electrónicos de UV-Vis en acetonitrilo del compuesto  $[\text{FeL}^{12}](\Phi_4\text{B})_2$ . A) Espectro de una solución 0.27 mM. Se observan dos bandas de TCML y TCLM a 387 y 560 nm. B) espectro de UV-Vis  $[\text{FeL}^{12}](\Phi_4\text{B})_2$  en acetonitrilo a — t=0 h, — t=2 h, — t=4 h, — t=6 h, --- t=1 d, --- t=3 d, --- t=8 d, --- t=11 d.

#### 4.3.5 Descomposición de $[\text{FeL}^{12}](\Phi_4\text{B})_2$ en acetona

Se ha encontrado que el producto  $[\text{FeL}^{12}](\Phi_4\text{B})_2$  se descompone fácilmente en disolución, particularmente en acetona. En la figura 4.14 se muestra el espectro electrónico de UV-Vis del compuesto  $[\text{FeL}^{12}](\Phi_4\text{B})_2$  en acetona durante 8 días. La descomposición del compuesto es observable desde los primeros minutos. En

### 4.3 Caracterización de $[\text{FeL}^{12}](\text{O}_4\text{B})_2$

contraste con la figura 4.13 que muestra la descomposición del compuesto en acetonitrilo es evidente que la descomposición es más rápida en acetona.



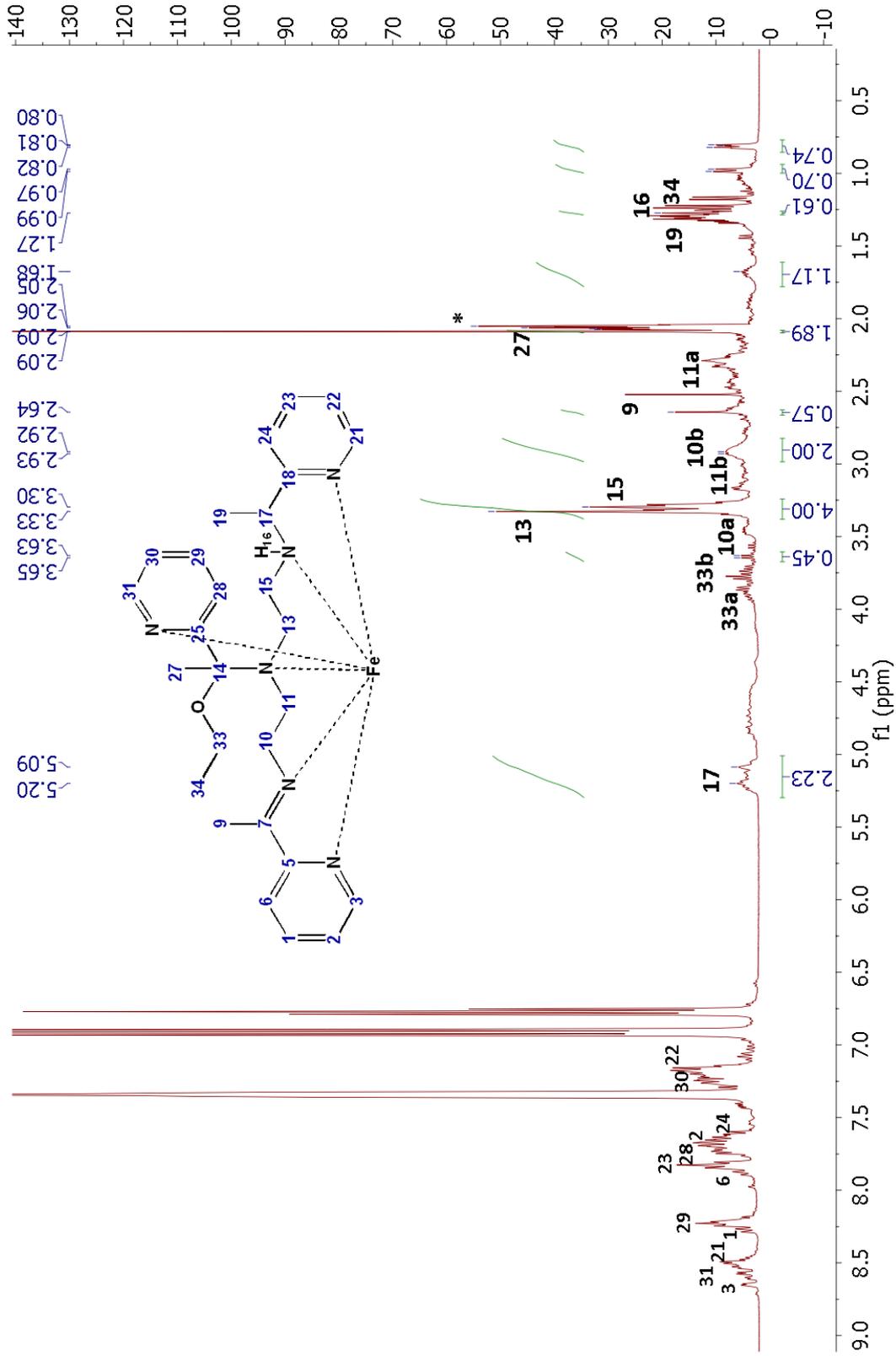
**Figura 4.14** Espectro de UV-Vis del compuesto  $[\text{FeL}^{12}](\text{O}_4\text{B})_2$  en acetona. —  $t=0$  h, —  $t=1$  h, —  $t=2$  h, —  $t=3$  h, —  $t=4$  h, - -  $t=5$  h, - -  $t=6$  h, - -  $t=1$  d, - -  $t=3$  d, - -  $t=8$  d.

El espectro de RMN mostrado en la figura 4.15 fue registrado 24 hs después de haber realizado una disolución  $[\text{FeL}^{12}](\text{O}_4\text{B})_2$  en acetona deuterada. En la tabla 4.10 se muestran las señales encontradas en dicho espectro. Es importante mencionar que las señales más representativas son las correspondientes a los protones dentro de la cadena del ligante original. La disminución y desdoblamiento en las señales correspondientes a los protones en el fragmento etoxi y piridil incorporados durante la reacción, se puede interpretar como la descomposición de esta parte de la molécula. También se puede observar que el desplazamiento en la señal de los protones 7 y 12 ( $\Delta\delta = 5$  ppm) es mínimo, mientras que el desplazamiento de la señal de los protones 9 y 10 ( $\Delta\delta = 8$  ppm) es mayor, lo que nos indicaría que el ambiente químico se está modificando principalmente alrededor de estos últimos protones (Fig. 4.16 a).

**Tabla 4.10** Señales asignadas en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para la descomposición de  $[\text{FeL}^{12}](\text{O}_4\text{B})_2$  en acetona

$\delta$ (ppm)	Protón asignado	Multiplicidad	Integración
1.27	27	triplete	0.61
1.68	20		1.17
2.09	7	Singulete	1.89
2.64	12	Singulete	0.57
2.92	11		2.00
3.32	9 y 10	Dobletes	4.00
3.64	26	Cuadruplete	0.45
5.15	8		2.23

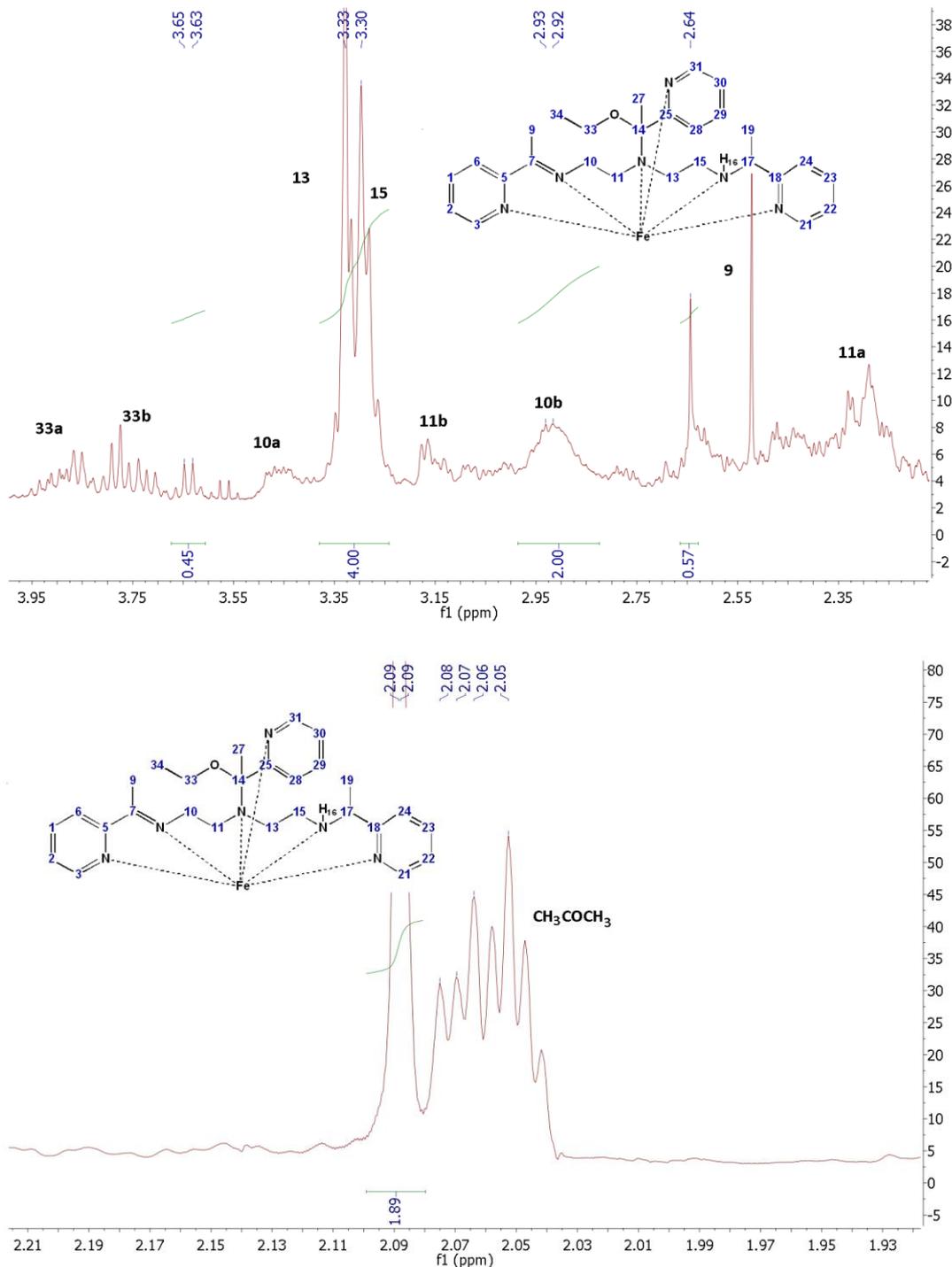
### 4.3 Caracterización de $[\text{FeL}^{12}](\text{O}_4\text{B})_2$



**Figura 4.15** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del tetrafenilborato de 2,10-bis(2'-piridil)-6-[1-etoxi-1-(2''-piridil)etil]-3,6,9-triazaundec-1-eno-hierro(II)  $[\text{FeL}^{12}](\text{O}_4\text{B})_2$  en acetona  $d_6$  a 400 MHz 24 horas después de haber sido disuelto.

### 4.3 Caracterización de $[\text{FeL}^{12}](\Theta_4\text{B})_2$

Finalmente, la señal en 2.09 ppm del espectro 4.10 es una señal típica de la acetona como disolvente, mientras que en el espectro 4.15 (2.05 ppm) aparece desdoblada lo que nos indica que la acetona se encuentra en más de un mismo ambiente químico (Figura 4.16 b).



**Figura 4.16** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de la descomposición del compuesto  $[\text{FeL}^{12}](\Phi_4\text{B})_2$  a) La intensidad de las señales correspondientes a los protones del fragmento etoxi se ve reducida. b) La señal de la acetona se ve desdoblada indicando su presencia en más de un mismo ambiente químico.

## 4.4 Caracterización de $[\text{CuL}^{13}(\text{EtOH})](\Phi_4\text{B})$

### 4.4 Caracterización de $[\text{CuL}^{13}(\text{EtOH})](\Phi_4\text{B})$

Al realizar la reacción entre  $\text{L}^{10}$  y  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  en una relación 1:2 (L:M) se observa un cambio de coloración del azul original a un color amarillo pardo al final de la reacción. Luego de precipitar el producto con tetrafenilborato de sodio se recupera un sólido gris con una susceptibilidad magnética de  $3.86 \times 10^{-7} \text{ g}^{-1}$  que al considerar el peso molecular del compuesto se obtiene un momento magnético efectivo  $\mu_{\text{eff}} = 0.83$  M.B. por lo que podemos afirmar que tenemos un compuesto de Cu(I) con impurezas de Cu(II) ya que se oxida con facilidad. El compuesto presenta el siguiente análisis elemental: C: 72.84; H: 6.41; N: 9.27%. El análisis esperado para una fórmula  $[\text{CuL}^{13}(\text{EtOH})](\Phi_4\text{B})$  ( $\text{C}_{42}\text{H}_{45}\text{N}_5\text{BCu}$ ) es de C: 71.39; H: 6.94; N: 9.46%

#### 4.4.1 Espectroscopía de IR

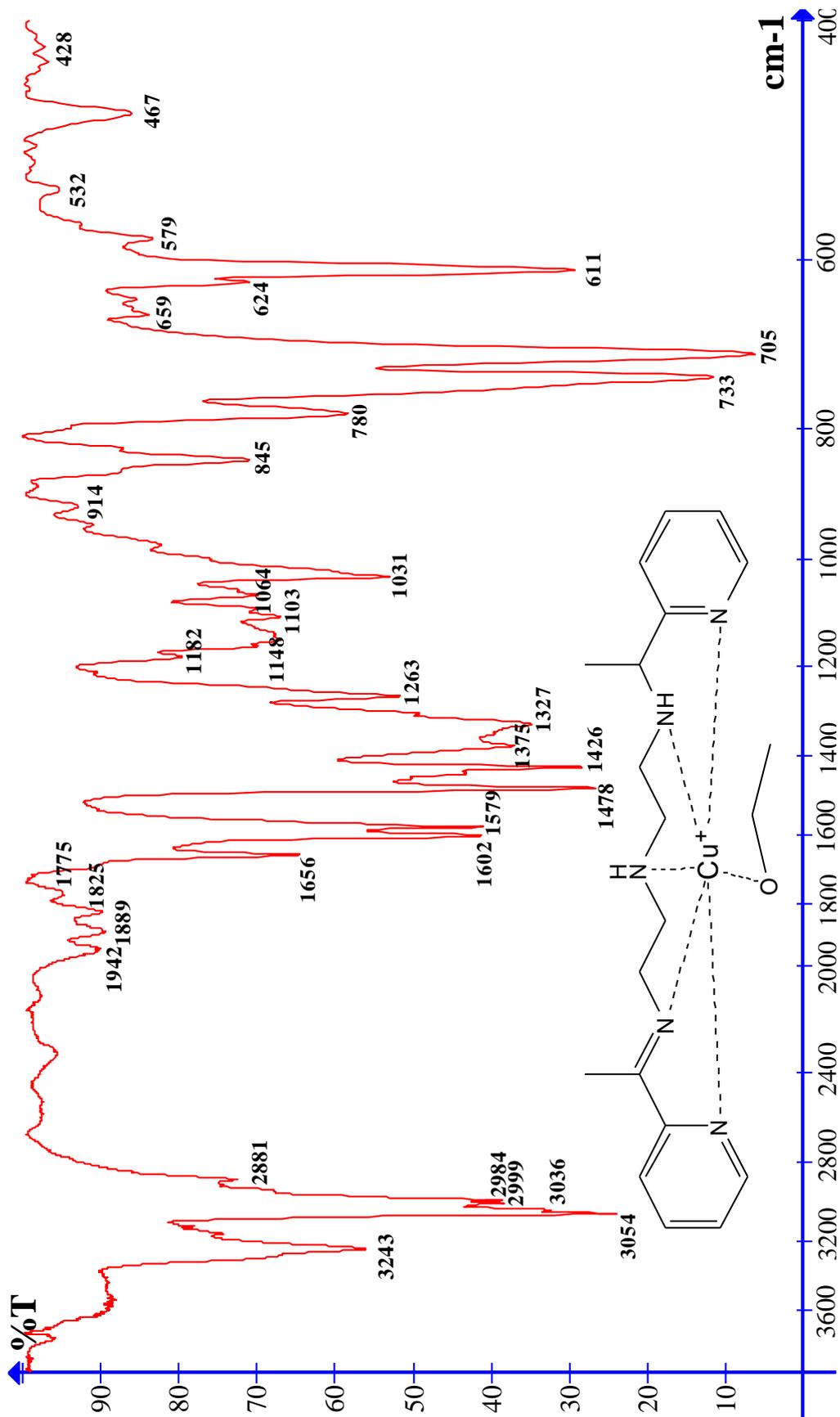
En la tabla 4.11 se observa la asignación a las bandas más importantes del espectro de IR del producto  $[\text{CuL}^{13}(\text{EtOH})](\Phi_4\text{B})$  (fig. 4.17).

**Tabla 4.11** Frecuencias asignadas en el espectro de IR para  $[\text{CuL}^{13}(\text{EtOH})](\Phi_4\text{B})$

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
3243	N-H $\nu$
3054 y 3036	C-H <sub>arom</sub> $\nu$
2985	C-H <sub>alif</sub> $\nu_{\text{as}}$
2881	C-H <sub>CH<sub>2</sub>-N</sub> $\nu_{\text{s}}$
1942, 1889 y 1825	Sobretonos <sub>mono</sub> ( $\Phi_4\text{B}$ ) <sup>-</sup>
<b>1656</b>	<b>C=N<sub>imina</sub> <math>\nu</math></b>
1602	C=C <sub>arom</sub> $\nu$ ( $\Phi_4\text{B}$ ) <sup>-</sup>
1579	C=C <sub>arom</sub> $\nu$ (Piridina)
1478 y 1375	CH <sub>3</sub> y CH <sub>2</sub> $\delta$
1426	C=N <sub>arom</sub> $\nu$
733 y 705	C-H <sub>arom</sub> $\delta$

Es de particular importancia la banda en  $1656 \text{ cm}^{-1}$  que confirma la presencia de una imina.

#### 4.4 Caracterización de $[\text{CuL}^{13}(\text{EtOH})](\text{O}_4\text{B})$



**Figura 4.17** Espectro de IR del tetraetilborato de etanol-2,10-bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundec-2-eno-cobre(I)  $[\text{CuL}^{13}(\text{EtOH})](\text{O}_4\text{B})$

## 4.4 Caracterización de $[\text{CuL}^{13}(\text{EtOH})](\Phi_4\text{B})$

### 4.4.2 RMN del compuesto $[\text{CuL}^{13}(\text{EtOH})](\Phi_4\text{B})$

Se realizó una RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{CuL}^{13}(\text{EtOH})](\Phi_4\text{B})$  (figura 4.18) en acetona deuterada en la que se observa que las bandas del contraión ( $\Phi_4\text{B}^-$ ) se traslapan con el espectro del compuesto; no obstante, se pueden observar las señales más representativas que confirman la presencia del compuesto en la tabla 4.12

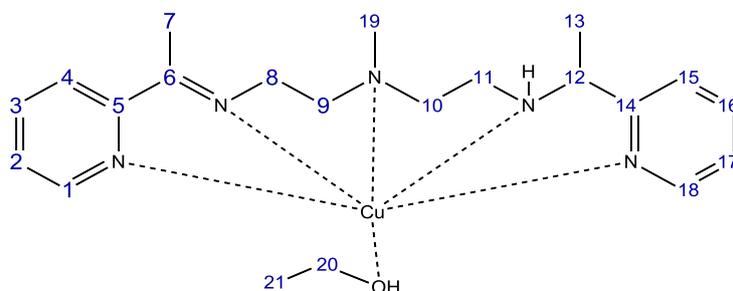


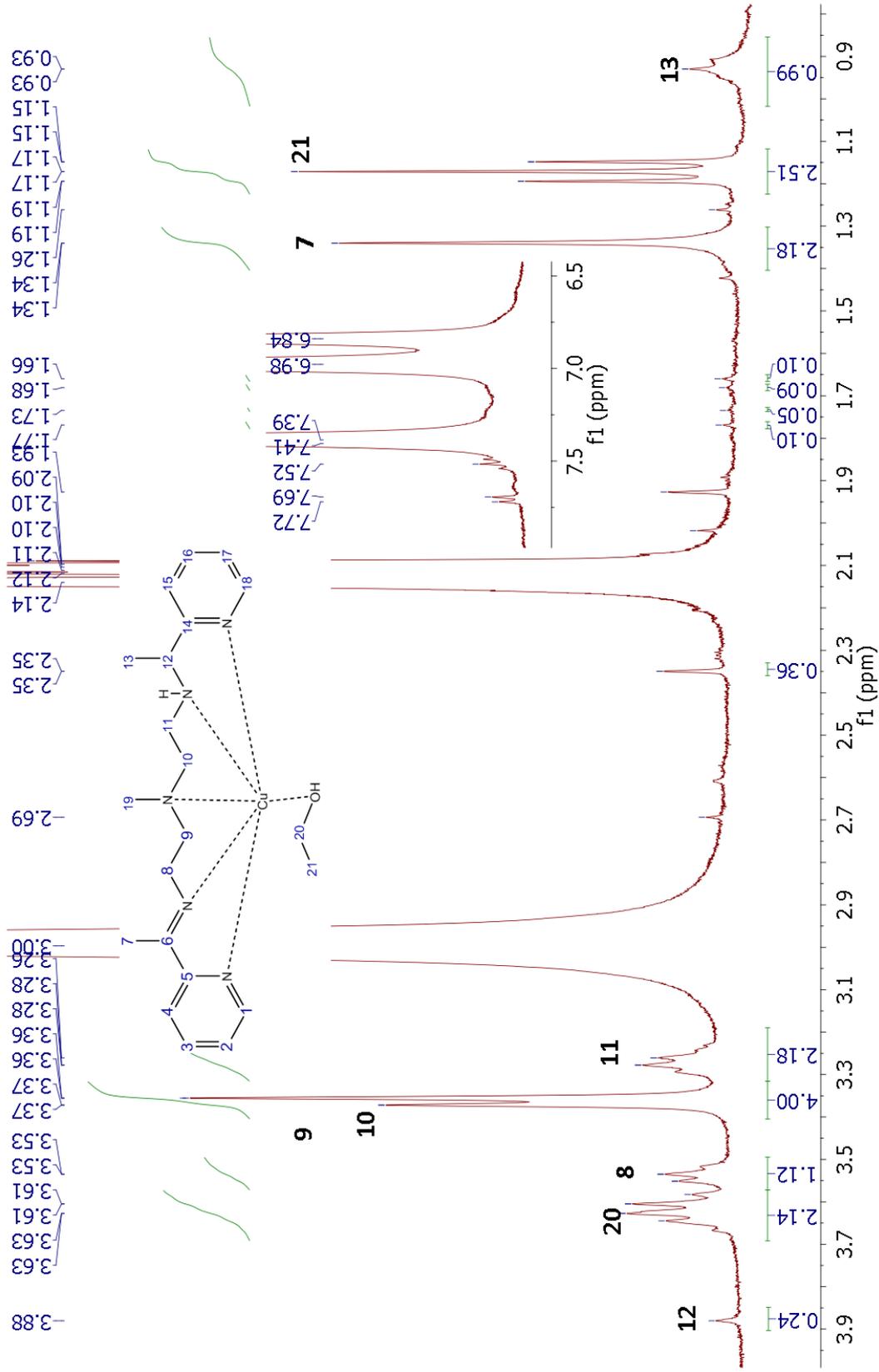
Tabla 4.12 Señales asignadas en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para  $[\text{CuL}^{13}(\text{EtOH})](\Phi_4\text{B})$

$\delta$ (ppm)	Protón asignado	Multiplicidad	Integración
0.93	13	Singulete	0.99
1.17	21	triplete	2.51
1.34	7	Singulete	2.18
3.27	11	Doblete	2.18
3.37	9 y 10	Dobletes	4.00
3.54	8	Cuadruplete	1.12
3.62	20	Cuadruplete	2.14
3.88	12	Singulete	0.24

### 4.4.3 Voltamperometría cíclica del compuesto $[\text{CuL}^{13}(\text{EtOH})](\Phi_4\text{B})$

Se realizó un estudio de voltamperometría cíclica para determinar el potencial redox del par  $(\text{CuL}^{13})^{1+} \rightleftharpoons (\text{CuL}^{13})^{2+} + 1e^-$ . Del voltamperograma obtenido que se muestra en la figura 4.19 se observa que la oxidación de la especie  $[\text{CuL}^{13}]^{1+}$  es *cuasi-reversible* observando una señal de oxidación con un  $E_{pa} = -0.784$  V vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  y su correspondiente señal de reducción con un  $E_{pc} = -0.998$  V vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  por lo que el potencial de media onda del par  $[\text{CuL}^{13}]^{1+}/[\text{CuL}^{13}]^{2+}$  es de  $E_{1/2} = -0.891$  V vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  lo que indica que el compuesto  $[\text{CuL}^{13}]^{1+}$  puede ser oxidado con facilidad por el oxígeno del aire.

#### 4.4 Caracterización de $[\text{CuL}^{13}(\text{EtOH})](\text{O}_4\text{B})$



**Figura 4.18** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del tetrafenilborato de etanol-2,10-bis(2'-piridil) -3,6,9-triazaundec-2-eno-cobre(I)  $[\text{CuL}^{13}(\text{EtOH})](\text{O}_4\text{B})$  en acetona  $d_6$  a 300 MHz

## 4.4 Caracterización de $[\text{CuL}^{13}(\text{EtOH})](\theta_4\text{B})$

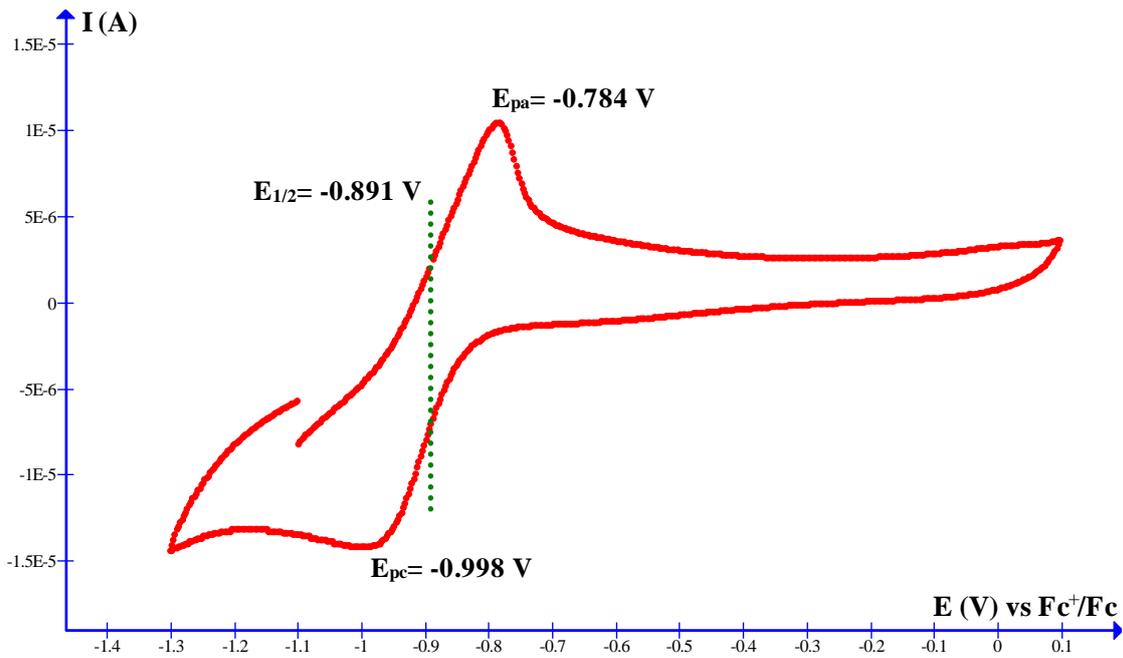


Figura 4.19 Voltamperograma cíclico del compuesto  $[\text{CuL}^{13}\text{EtOH}](\theta_4\text{B})$

### 4.4.4 Espectroscopía electrónica

Aún cuando no se espera ninguna banda en el espectro electrónico Visible (figura 4.20) para una especie  $d^{10}$ , como es el caso del Cu(I), el espectro del compuesto  $[\text{CuL}^{13}]^{1+}$  presenta una banda en 539 nm con un coeficiente de extinción molar  $\epsilon = 209.7 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  que se asigna a transferencias de carga metal ligante (TCML).

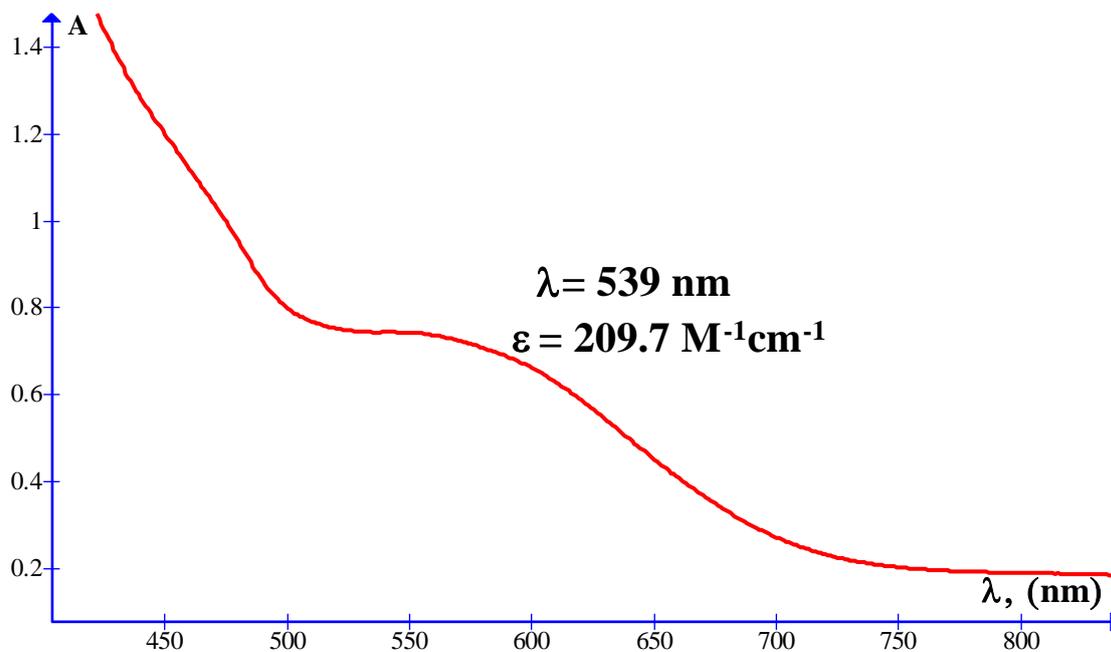


Figura 4.20 Espectro electrónico de UV-Vis para el compuesto  $[\text{CuL}^{13}(\text{EtOH})](\Phi_4\text{B})$

## 4.5 Caracterización de $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)](\Phi_4\text{B})_2$

### 4.5 Caracterización de $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)](\Phi_4\text{B})_2$

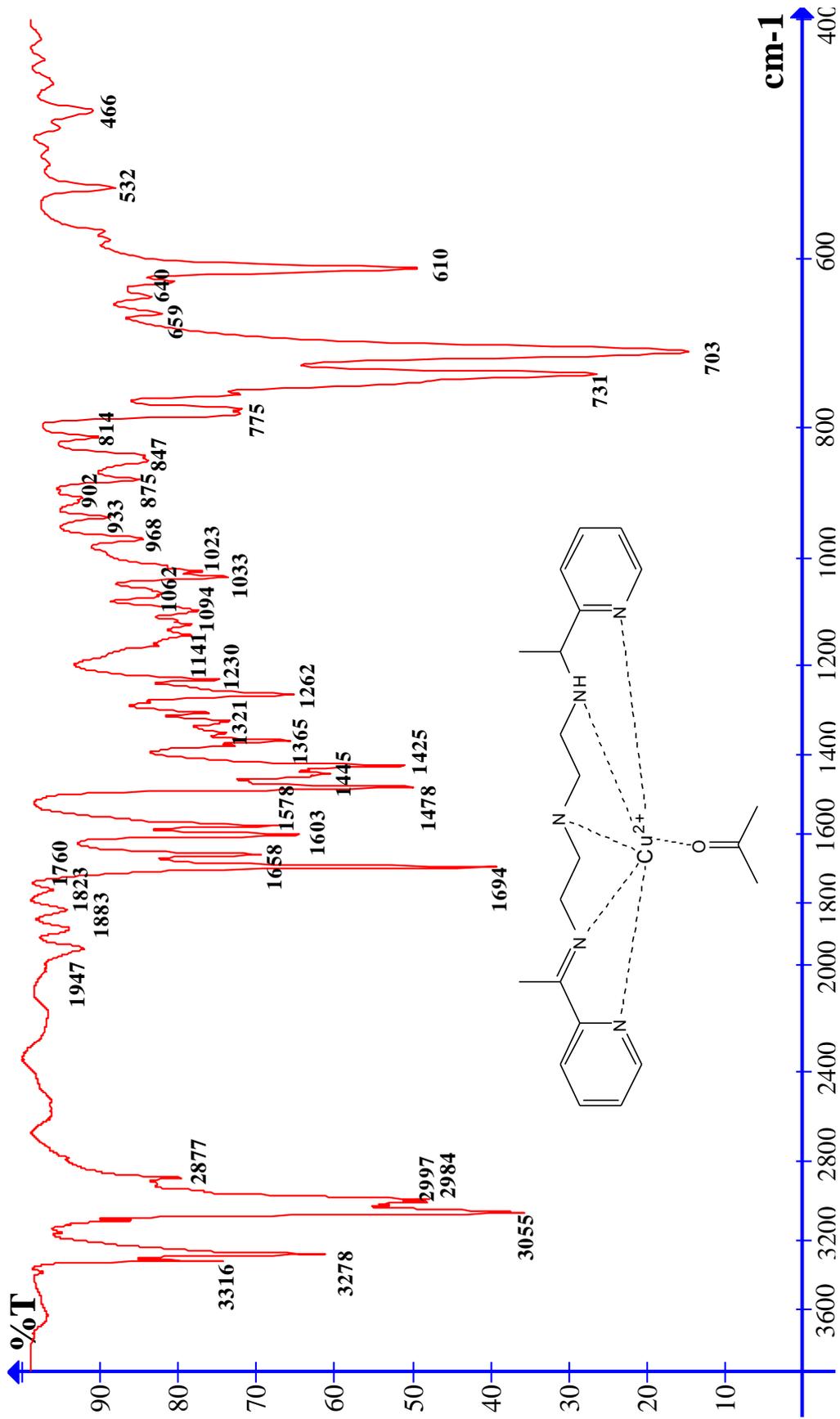
Al cristalizar el compuesto  $[\text{CuL}^{13}(\text{EtOH})](\Phi_4\text{B})_2$  de una disolución en acetona se obtuvieron cristales café oscuros con una tonalidad azul a los que se les asignó una fórmula  $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)](\Phi_4\text{B})_2$ . El análisis elemental para estos cristales fue de C: 77.44; H: 6.37; N: 7.04%. El análisis elemental esperado para una fórmula mínima  $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)](\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B})_2$  es C: 77.34; H: 6.68; N: 6.54%.

#### 4.5.1 Espectroscopía de IR

En la tabla 4.13 se observa la asignación a las bandas más importantes de los espectros de IR del producto  $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)](\Phi_4\text{B})_2$  (fig. 4.21)

**Tabla 4.13** Frecuencias asignadas en el espectro de IR para  $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)](\Phi_4\text{B})_2$

Asignación	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)](\Phi_4\text{B})_2$
N-H $\nu$	3316, 3278
C-H <sub>arom</sub> $\nu$	3055 y 3015
C-H <sub>alif</sub> $\nu_{\text{as}}$	2984
C-H <sub>CH<sub>2</sub>-N</sub> $\nu_{\text{s}}$	2887
Sobretonos <sub>mono</sub> ( $\Phi_4\text{B}$ ) <sup>-</sup>	1947, 1883, 1823 y 1760
<b>C=O <math>\nu</math></b>	<b>1694</b>
<b>C=N<sub>imina</sub> <math>\nu</math></b>	<b>1658</b>
C=C <sub>arom</sub> $\nu$ ( $\Phi_4\text{B}$ ) <sup>-</sup>	1603
C=C <sub>arom</sub> $\nu$ (Piridina)	1578
CH <sub>3</sub> y CH <sub>2</sub> $\delta$	1478 y 1365
C=N <sub>arom</sub> $\nu$	1425
C-H <sub>arom</sub> $\delta$	731 y 703



**Figura 4.21** Espectro de IR del tetrafluoroborato de acetona-2,10-bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundec-2-eno-cobre(II)  $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)](\text{O}_4\text{B})_2$

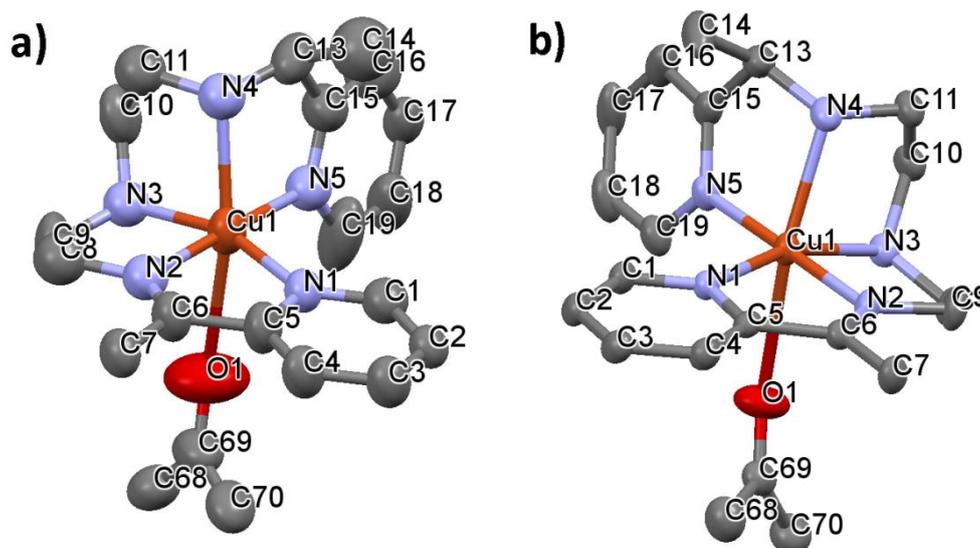
## 4.5 Caracterización de $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)](\Phi_4\text{B})_2$

### 4.5.2 Difracción de Rayos X de monocristal

Los cristales obtenidos, de un color café muy oscuro con algunas tonalidades de azul, se difractaron a 298 K y a 130 K. Se puede observar que el compuesto inicial de Cu(I) se oxida y se obtiene un producto de Cu(II) lo cual se explica por medio de la voltamperometría del compuesto  $[\text{CuL}^{13}]^{1+}$  de la figura 4.19 (capítulo 4.4). Adicionalmente, observamos que el ligante del que se partió no aumenta su tamaño ni denticidad original, también se observa una molécula de acetona coordinada al centro metálico.

Además se observa que hay un centro quiral sobre un carbono terciario (C13). De la difracción de rayos X a 130 y 298 K se resolvió la estructura para los enantiómeros R y S respectivamente.

En la Figura 4.22 se observan las estructuras obtenidas por la difracción de rayos X de  $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)](\Phi_4\text{B})_2$  y en las tablas 4.14 y 4.15 se enlistan los datos cristalográficos y las distancias y ángulos más significativas encontradas respectivamente.



**Figura 4.22.** Estructura obtenida por difracción de rayos X del compuesto  $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)](\Phi_4\text{B})_2$  a) a 298 K y b) a 130 K

**Tabla 4.14** Datos cristalográficos de la difracción de rayos X de  $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)](\Phi_4\text{B})_2$  a 130 y 298 K

Temperatura	298 K	130 K
Longitud de onda	0.71073 Å	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P 2_1/n$	$P 2_1/n$
Dimensiones de celda	$a = 21.3382$ $\alpha = 90^\circ$	$a = 20.9793$ $\alpha = 90^\circ$

## 4.5 Caracterización de $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)](\Theta_4\text{B})_2$

unitaria	$b = 13.6365 \quad \beta = 113.104^\circ$	$b = 13.5877 \quad \beta = 113.165^\circ$
	$c = 21.7019 \quad \gamma = 90^\circ$	$c = 21.5032 \quad \gamma = 90^\circ$
Volumen	$5808.3 \text{ \AA}^3$	$5635.5 \text{ \AA}^3$
Z	4	4
Índices R finales	R1= 0.0569, wR2= 0.1467	R1= 0.0464, wR2= 0.1081

**Tabla 4.15** Distancias y ángulos seleccionadas de la difracción de rayos X de  $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)](\Phi_4\text{B})_2$  a 130 y 298 K

	298 K (Å)	130 K (Å)
Cu(1)-N(1)	2.012	2.013
Cu(1)-N(2)	1.947	1.950
Cu(1)-N(3)	2.056	2.049
Cu(1)-N(4)	2.250	2.257
Cu(1)-N(5)	1.996	1.985
Cu(1)-O(1)	2.795	2.719
<b>C(6)-N(2)</b>	<b>1.278</b>	<b>1.279</b>
N(2)-C(8)	1.455	1.462
C(9)-N(3)	1.470	1.480
N(3)-C(10)	1.466	1.474
C(11)-N(4)	1.495	1.490
N(4)-C(13)	1.456	1.462
N(1)-C(1)	1.339	1.335
N(1)-C(5)	1.352	1.358
N(5)-C(15)	1.336	1.344
N(5)-C(19)	1.351	1.349
N(1)-Cu(1)-N(2)	80.70	80.87
N(2)-Cu(1)-N(3)	84.29	84.28
N(3)-Cu(1)-N(5)	94.23	94.35
N(1)-Cu(1)-N(5)	100.12	100.18
N(1)-Cu(1)-N(4)	111.02	110.08
N(2)-Cu(1)-N(4)	102.42	100.63
N(3)-Cu(1)-N(4)	83.69	83.56
N(5)-Cu(1)-N(4)	80.35	80.64
O(1)-Cu(1)-N(4)	160.78	161.29
N(1)-Cu(1)-O(1)	87.79	88.18
N(2)-Cu(1)-O(1)	83.92	85.84
N(3)-Cu(1)-O(1)	78.87	79.62
N(5)-Cu(1)-O(1)	92.87	92.48

### 4.6 Caracterización de $[\text{CuL}^{13}](\Phi_4\text{B})_2$ y $[\text{CuL}^{10}](\Phi_4\text{B})(\text{NO}_3)$

Al llevar a cabo la reacción entre  $\text{L}^{10}$  y  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  en una relación 1:1 (L:M) se observa un cambio de coloración de la reacción de azul marino translúcido a un azul pastel opaco. Luego de precipitar el producto con tetrafenilborato de sodio se recupera un sólido azul insoluble en acetona, etanol, y agua; ligeramente soluble en DMSO y acetonitrilo y soluble en una mezcla de acetonitrilo-DMSO. Este compuesto tiene una susceptibilidad magnética por gramo de  $1.1083 \times 10^{-6} \text{ g}^{-1}$ . El análisis elemental para este compuesto es de: C: 75.06; H: 6.20; N: 8.41%. El análisis esperado para una fórmula  $\{[\text{CuL}^{10}](\phi_4\text{B})(\text{NO}_3)\}\{[\text{CuL}^{13}](\phi_4\text{B})_2\}_2$  es de C: 74.75; H: 6.38; N: 8.02%

La mezcla de reacción se separa por recristalización con una mezcla acetonitrilo-DMSO variando la proporción. Usando un exceso de DMSO se recristaliza el compuesto  $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{SOCH}_3)](\phi_4\text{B})_2$  mientras que con un exceso de acetonitrilo se recristaliza el compuesto  $[\text{CuL}^{10}](\text{NO}_3)(\phi_4\text{B})$ .

#### 4.6.1 Espectroscopía electrónica

En el espectro electrónico en acetonitrilo de la mezcla de los compuestos  $[\text{CuL}^{10}](\text{NO}_3)(\phi_4\text{B})$  y  $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{SOCH}_3)](\phi_4\text{B})_2$  (figura 4.23) se observan dos máximos a 592 nm ( $\epsilon = 179.1 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) y a 831 nm ( $\epsilon = 58.13 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Por los valores de los coeficientes de extinción molar podemos determinar que la absorción a 831 nm se debe a la transición electrónica  ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$  para el compuesto  $[\text{CuL}^{10}](\text{NO}_3)(\phi_4\text{B})$  mientras que la absorción a 592 nm se debe a transferencias de carga entre el metal y el ligante en el compuesto  $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{SOCH}_3)](\phi_4\text{B})_2$ .

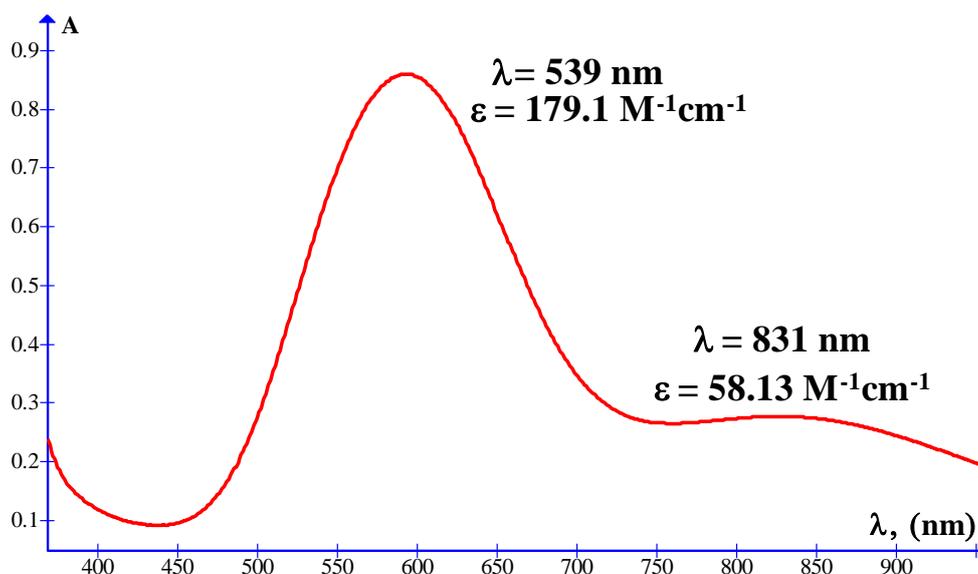


Figura 4.23 Espectro electrónico de UV-Vis del compuesto  $[\text{CuL}^{13}](\Phi_4\text{B})_2$

## 4.7 Caracterización de $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{SOCH}_3)](\phi_4\text{B})_2$

### 4.7 Caracterización de $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{SOCH}_3)](\phi_4\text{B})_2$

El compuesto  $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{SOCH}_3)]^{2+}$  se obtuvo por recristalización en DMSO de la mezcla de  $[\text{CuL}^{10}](\text{NO}_3)(\phi_4\text{B})$  /  $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{SOCH}_3)](\phi_4\text{B})_2$ . Se obtuvieron unos cristales en forma de agujas de color azul con un análisis elemental de C: 74.93; H: 6.56; N: 6.99. S: 2.94% mientras que el esperado para una fórmula mínima de  $\text{C}_{68}\text{H}_{71}\text{N}_5\text{SO}$  es C: 74.82; H: 6.57; N: 6.42. S: 2.93 %.

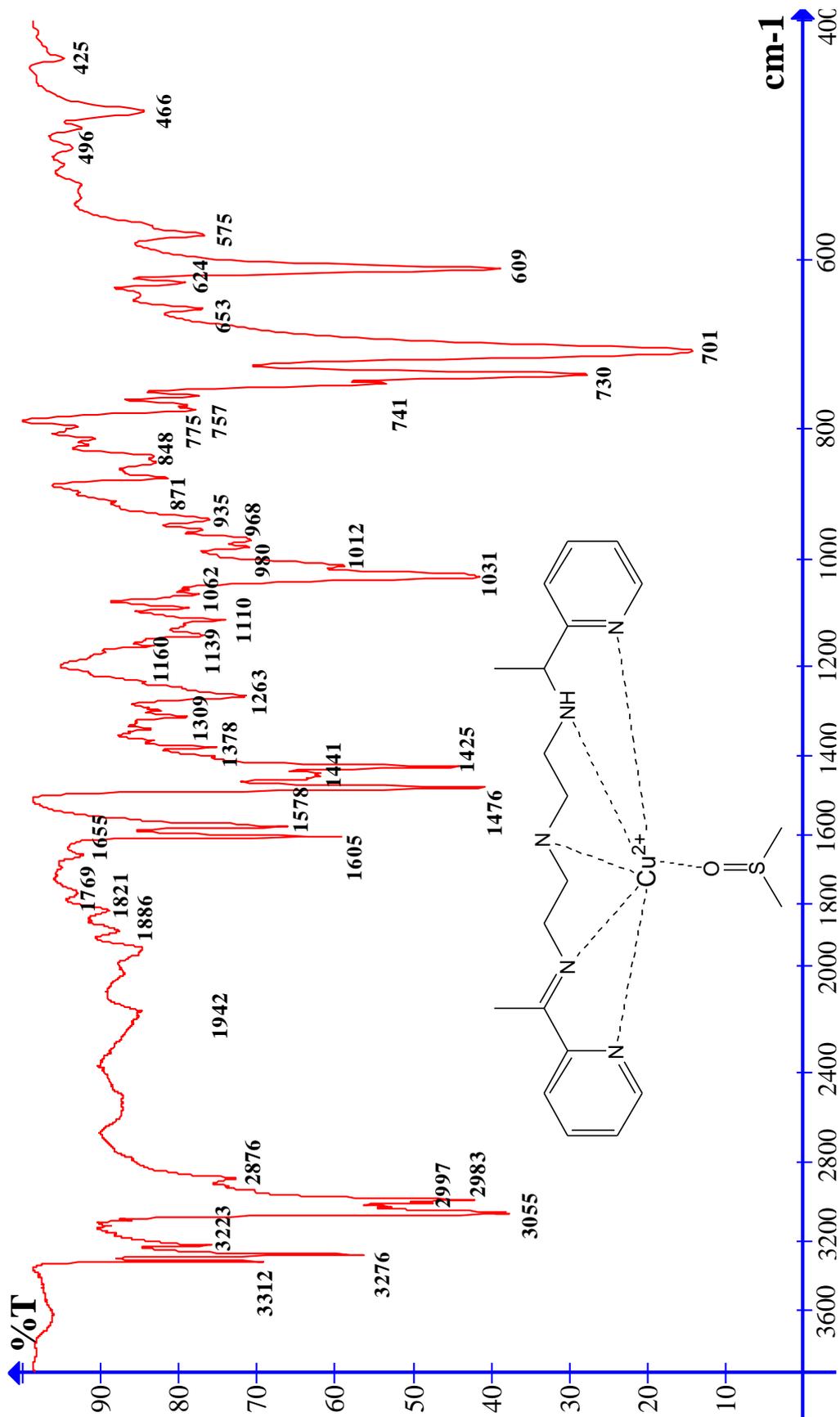
#### 4.7.1 Espectroscopía de IR

En la tabla 4.16 se observa la asignación a las bandas más importantes del espectro de IR del producto  $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{SOCH}_3)](\phi_4\text{B})_2$  (fig. 4.24).

**Tabla 4.16** Frecuencias asignadas en el espectro de IR para  $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{SOCH}_3)](\phi_4\text{B})_2$

Asignación	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{SOCH}_3)](\phi_4\text{B})_2$
N-H $\nu$	3312, 3276
C-H <sub>arom</sub> $\nu$	3055
C-H <sub>alif</sub> $\nu_{\text{as}}$	2983
C-H <sub>CH<sub>2</sub>-N</sub> $\nu_{\text{s}}$	2876
Sobretonos <sub>mono</sub> $(\phi_4\text{B})^-$	1942, 1886, 1821, 1769
<b>S=O <math>\nu</math></b>	<b>980, 968</b>
C=C <sub>arom</sub> $\nu$ $(\phi_4\text{B})^-$	1605
C=C <sub>arom</sub> $\nu$ (Piridina)	1578
CH <sub>3</sub> y CH <sub>2</sub> $\delta$	1476 y 1378
C=N <sub>arom</sub> $\nu$	1425
C-H <sub>arom</sub> $\delta$	730 y 701

## 4.7 Caracterización de $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{SOCH}_3)](\text{O}_4\text{B})_2$

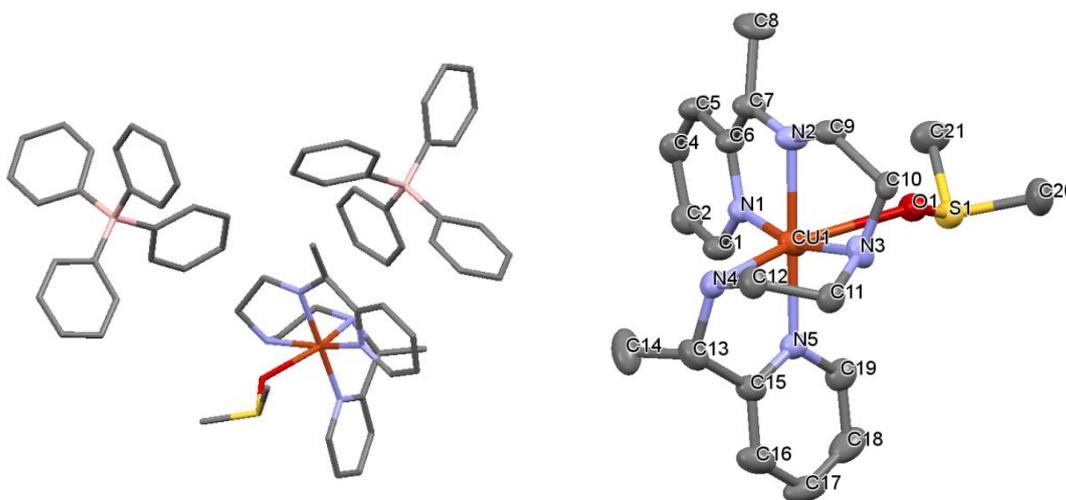


**Figura 4.24** Espectro de IR del tetrafenilborato de dimetilsulfóxido-2,10-bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundec-1-eno-cobre(II)  $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{SOCH}_3)](\text{O}_4\text{B})_2$

## 4.7 Caracterización de $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{SOCH}_3)](\phi_4\text{B})_2$

### 4.7.2 Difracción de rayos X de monocristal

De una disolución de en DMSO de la mezcla  $[\text{CuL}^{10}](\text{NO}_3)(\phi_4\text{B}) / [\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{SOCH}_3)](\phi_4\text{B})_2$  crecieron unos cristales azules en forma de aguja. El producto final es un compuesto de Cu(II) con un ligante imínico pentadentado y el DMSO se encuentra ocupando una posición en la esfera de coordinación. Los resultados de la difracción de rayos x se encuentran en la figura 4.25 y las tablas 4.17 y 4.18.



**Figura 4.25.** Estructura obtenida por difracción de rayos X del compuesto  $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{SOCH}_3)](\phi_4\text{B})_2$

**Tabla 4.17** Datos cristalográficos de la difracción de rayos X de  $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{SOCH}_3)](\phi_4\text{B})_2$  en DMSO a 130 K

Temperatura	130 K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P 2_1/n$
Dimensiones de celda unitaria	$a = 21.279(2)$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 13.5182(9)$ $\beta = 113.816(11)^\circ$ $c = 21.623(2)$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$5690.2(10) \text{ \AA}^3$
Z	4
Índices R finales	$R1=0.0557$ , $wR2=0.1163$

## 4.7 Caracterización de $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{SOCH}_3)](\text{O}_4\text{B})_2$

**Tabla 4.18** Distancias y ángulos seleccionadas de la difracción de rayos X de  $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{SOCH}_3)](\text{O}_4\text{B})_2$  a 130 K

	130 K (Å)
Cu(1)-N(1)	2.004
Cu(1)-N(2)	2.054
Cu(1)-N(3)	2.041
Cu(1)-N(4)	2.300
Cu(1)-N(5)	2.003
Cu(1)-O(1)	2.655
<b>C(7)-N(2)</b>	<b>1.191</b>
N(2)-C(9)	1.478
C(10)-N(3)	1.417
N(3)-C(11)	1.474
C(12)-N(4)	1.480
N(4)-C(13)	1.464
N(1)-C(6)	1.347
N(1)-C(1)	1.337
N(5)-C(15)	1.342
N(5)-C(19)	1.351
N(1)-Cu(1)-O(1)	89.140
N(1)-Cu(1)-N(4)	109.74
N(4)-Cu(1)-N(3)	82.20
N(3)-Cu(1)-O(1)	79.16
N(4)-Cu(1)-N(2)	102.03
O(1)-Cu(1)-N(2)	79.97
N(1)-Cu(1)-N(2)	80.28
N(3)-Cu(1)-N(2)	86.63
N(4)-Cu(1)-N(5)	79.44
O(1)-Cu(1)-N(5)	98.90
N(1)-Cu(1)-N(5)	98.52
N(3)-Cu(1)-N(5)	94.36

### 4.8 Caracterización de [CuL<sup>10</sup>](Φ<sub>4</sub>B)(NO<sub>3</sub>)

El compuesto [CuL<sup>10</sup>](Φ<sub>4</sub>B)(NO<sub>3</sub>) se obtuvo por recristalización en acetonitrilo-DMSO con un exceso de acetonitrilo de la mezcla [CuL<sup>10</sup>](NO<sub>3</sub>)(Φ<sub>4</sub>B) / [CuL<sup>13</sup>(CH<sub>3</sub>SOCH<sub>3</sub>)](Φ<sub>4</sub>B)<sub>2</sub>. Se recuperaron cristales en forma de prisma rectangular con un análisis elemental de C: 66.07; H: 5.92; N: 12.85 %. El análisis esperado para una fórmula mínima de C<sub>42</sub>H<sub>45</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>BCu es de C: 66.53; H: 6.25; N: 11.08 %.

#### 4.8.1 Espectroscopía de IR

El espectro de IR del compuesto [CuL<sub>10</sub>](Φ<sub>4</sub>B)(NO<sub>3</sub>) se muestra en la figura 4.26 y la tabla 4.19 presenta las bandas más importantes.

**Tabla 4.19** Frecuencias encontradas para las vibraciones de [CuL<sub>10</sub>](Φ<sub>4</sub>B)(NO<sub>3</sub>)

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
3234	N-H ν
3052	C-H <sub>arom</sub> ν
2975	C-H <sub>alif</sub> ν <sub>as</sub>
1893, 1836 y 1834	Sobretonos <sub>mono</sub>
1596 y 1578	C=C <sub>arom</sub> ν
1476	CH <sub>3</sub> y CH <sub>2</sub> δ
1439	C=N <sub>arom</sub> ν
1330	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
734 y 705	C-H <sub>arom</sub> δ

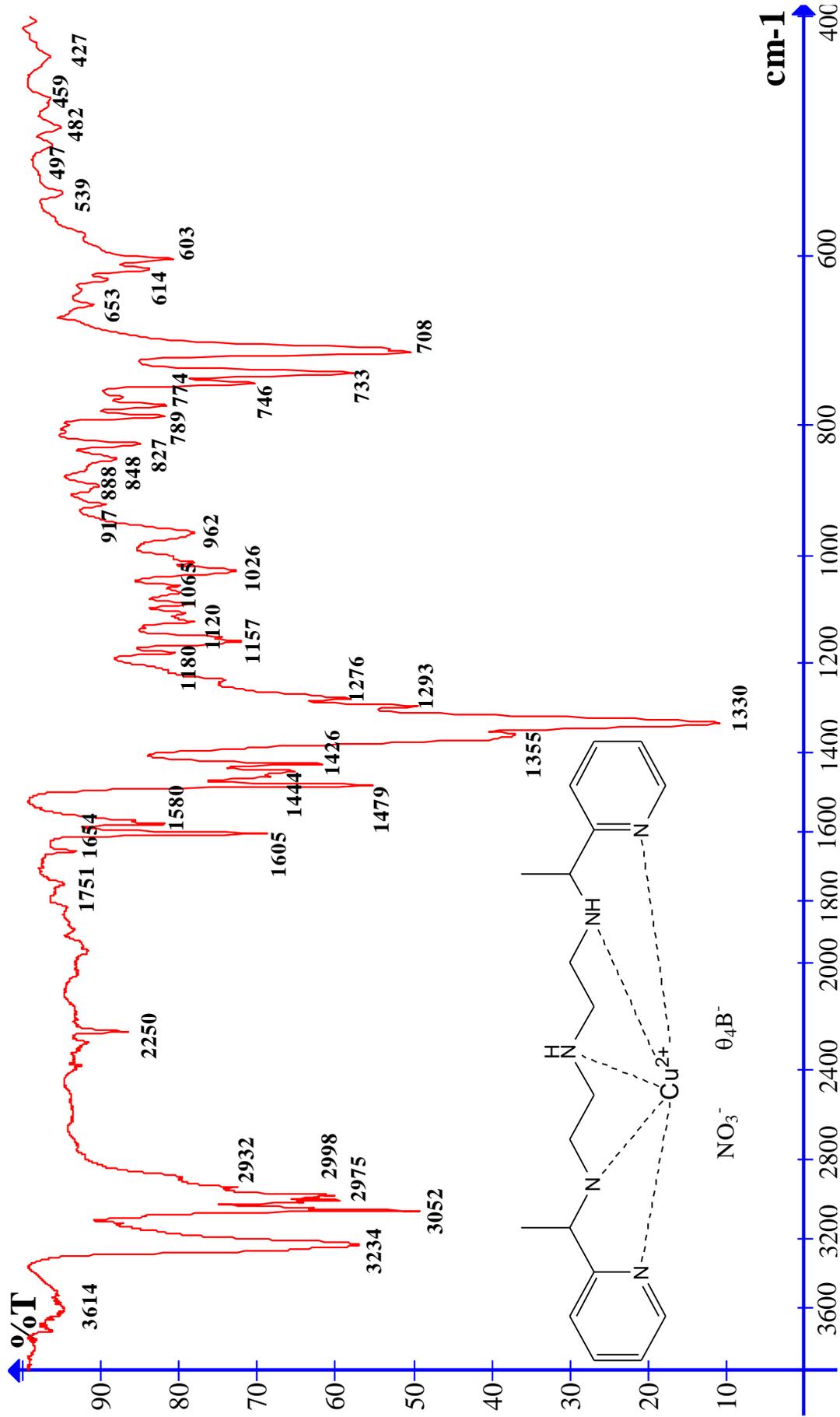
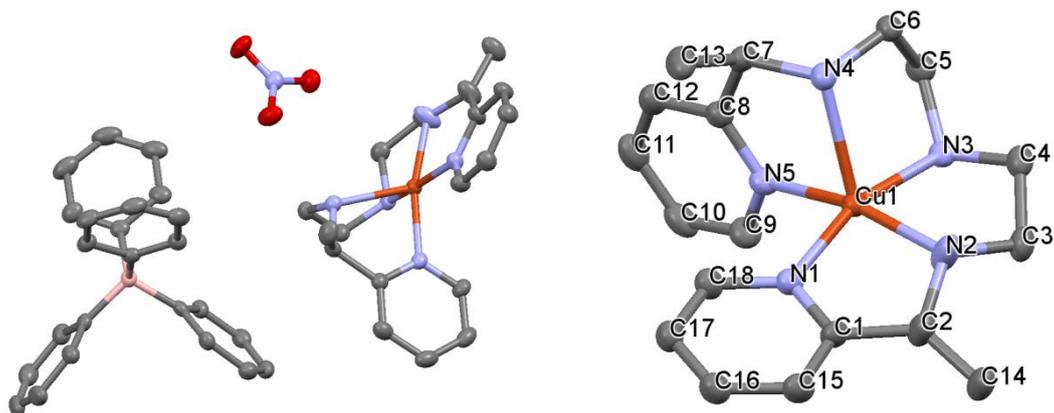


Figura 4.26 Espectro de IR del nitrato tetrafenilborato de 2,10-bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundecano-cobre(II)  $[\text{CuL}^{10}](\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B})(\text{NO}_3)$

### 4.8.2 Difracción de Rayos X de monocristal

Con los cristales obtenidos del compuesto  $[\text{CuL}^{10}](\text{O}_4\text{B})(\text{NO}_3)$  se realizaron estudios de difracción de rayos X obteniendo una estructura molecular con el ligante pentadentado  $\text{L}^{10}$  coordinado a un centro metálico de Cu(II). Como contraiones se encuentran un tetrafenilborato y un nitrato. Los resultados de la difracción de rayos X se muestran en la figura 4.27 y las tablas 4.20 y 4.21.



**Figura 4.27.** Estructura obtenida por difracción de rayos X del compuesto  $[\text{CuL}^{10}](\text{O}_4\text{B})(\text{NO}_3)$

**Tabla 4.20** Datos cristalográficos de la difracción de rayos X de  $[\text{CuL}^{10}](\text{O}_4\text{B})(\text{NO}_3)$  a 130 K

Temperatura	130 K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P 2_1/c$
Dimensiones de celda unitaria	$a = 13.3162(5)$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 20.3783(9)$ $\beta = 97.205(4)^\circ$ $c = 16.0081(7)$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$4309.7(3) \text{ \AA}^3$
Z	4
Índices R finales	$R1=0.0581, wR2=0.1445$

## 4.8 Caracterización de $[\text{CuL}^{10}](\theta_4\text{B})(\text{NO}_3)$

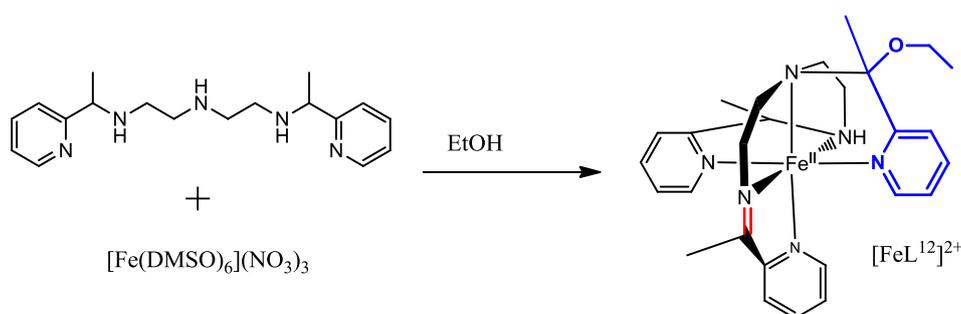
**Tabla 4.21** Distancias y ángulos seleccionadas de la difracción de rayos X de  $[\text{CuL}^{10}](\Phi_4\text{B})(\text{NO}_3)$

	130 K (Å)
Cu(1)-N(1)	2.001
Cu(1)-N(2)	2.003
Cu(1)-N(3)	2.008
Cu(1)-N(4)	2.242
Cu(1)-N(5)	2.029
C(2)-N(2)	1.468
N(2)-C(3)	1.476
C(4)-N(3)	1.483
N(3)-C(5)	1.491
C(6)-N(4)	1.489
N(4)-C(7)	1.461
N(1)-C(1)	1.349
N(1)-C(18)	1.336
N(5)-C(9)	1.341
N(5)-C(8)	1.346
N(1)-Cu(1)-N(2)	81.57
N(2)-Cu(1)-N(3)	85.16
N(3)-Cu(1)-N(5)	95.57
N(5)-Cu(1)-N(1)	94.67
N(1)-Cu(1)-N(4)	111.59
N(2)-Cu(1)-N(4)	115.98
N(3)-Cu(1)-N(4)	83.68
N(5)-Cu(1)-N(4)	78.54

## CAPÍTULO 5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

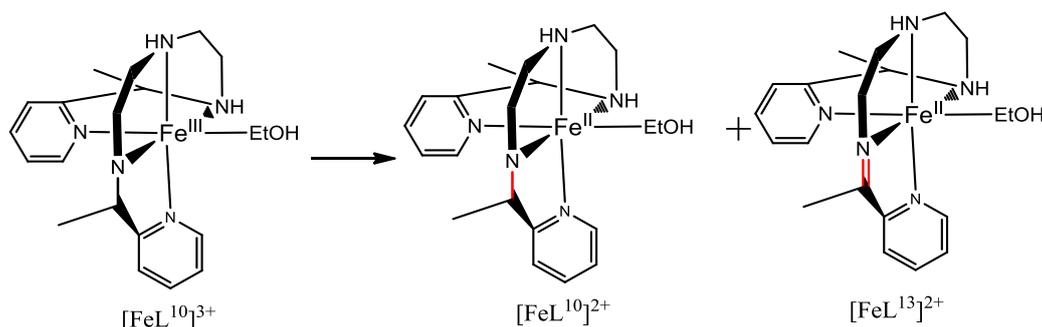
### 5.1 Reacción de deshidrogenación oxidativa de L<sup>10</sup> promovida por Fe

De la reacción entre el ligante poliamínico pentadentado L<sup>10</sup> y el [Fe(DMSO)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> se obtiene un compuesto imínico hexadentado de Fe<sup>2+</sup> de acuerdo al esquema 5.1. Este compuesto tiene incorporado además un fragmento etoxi proveniente del disolvente en que fue llevada a cabo la reacción.



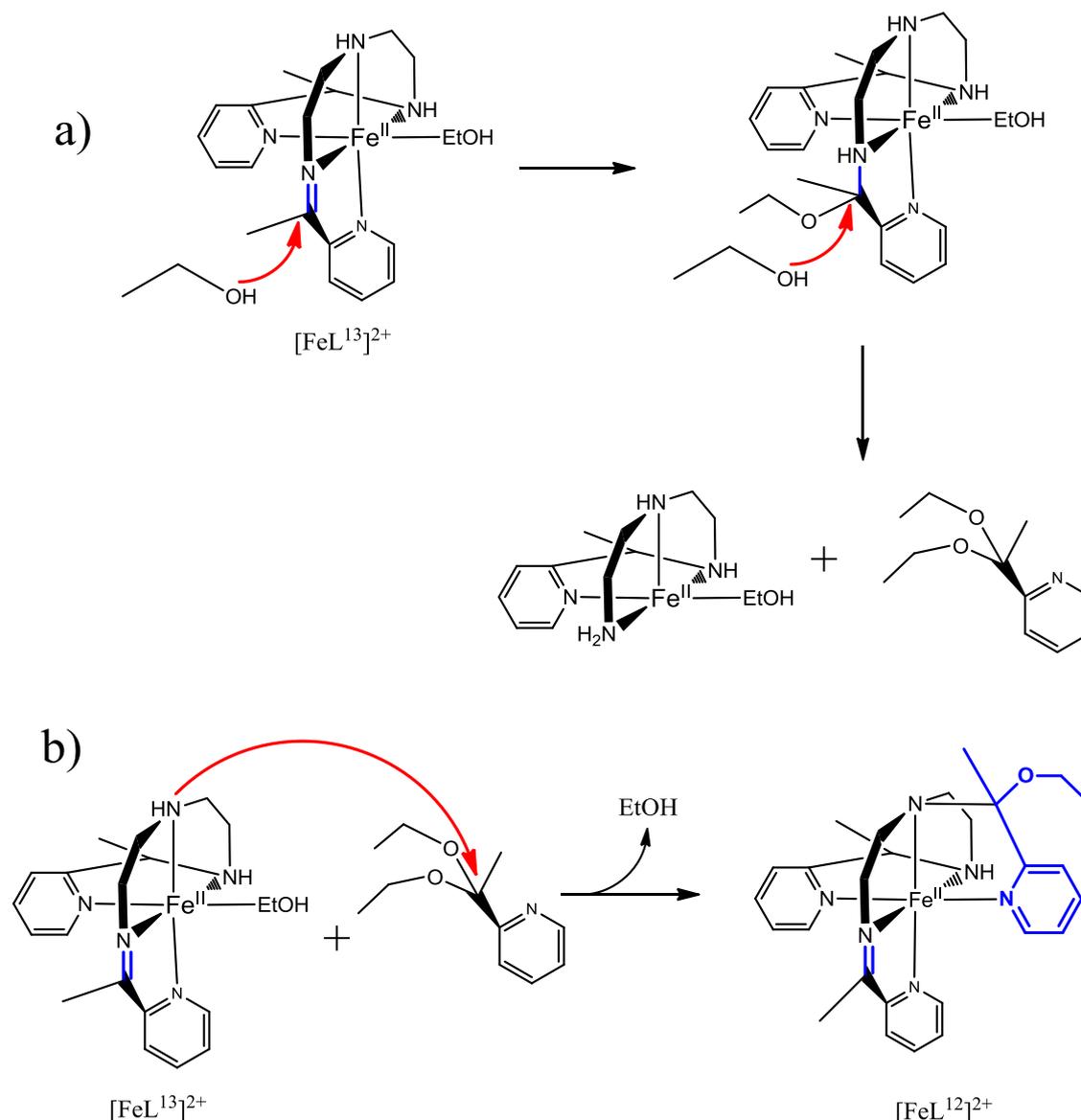
**Esquema 5.1** Reacción de DO del ligante L<sup>10</sup> en presencia de Fe(III)

De acuerdo al esquema 1.1 presentado anteriormente y con base en lo propuesto por Sosa Torres *et al*,<sup>38</sup> en atmósfera de N<sub>2</sub> podemos proponer un mecanismo de reacción en el cual, como primer paso luego de la coordinación del ligante pentadentado L<sup>10</sup>, hay una desproporción del compuesto [FeL<sup>10</sup>]<sup>3+</sup> de la que se obtienen como subproductos un compuesto de Fe(II) unido al ligante L<sup>10</sup> y un segundo compuesto de Fe(II) unido al ligante imínico L<sup>13</sup> que es justamente el producto de la DO (Esquema 5.2). Posteriormente este complejo [FeL<sup>13</sup>]<sup>2+</sup> sufre dos ataques nucleofílicos sucesivos por parte de la base EtO<sup>-</sup>, presente en el disolvente, formando una especie acetal que es susceptible de un ataque nucleofílico por parte de una molécula de [FeL<sup>13</sup>]<sup>2+</sup> para obtener el producto final [FeL<sup>12</sup>]<sup>2+</sup> (esquema 5.3)



**Esquema 5.2** Reacción de desproporción del compuesto [FeL<sup>10</sup>]<sup>3+</sup> en atmósfera de N<sub>2</sub>.

<sup>38</sup> a) Ugalde-Saldívar, V.M., Sosa-Torres, M.E., González, I., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 978; b) Ugalde-Saldívar, V.M., Höpfl, H., Farfán, N., Toscano, A.R., Sosa-Torres, M.E., *Inorg. Chim. Acta.* **358**, **2005**, 3545 c) Saucedo-Vázquez, J.P., Ugalde-Saldívar, V.M., Toscano, A.R., Kroneck, P.M.H., Sosa-Torres, M.E., *Inorg. Chem.* **48**, **2009**, 1214. Ugalde-Saldívar, V.M., Sosa-Torres, M.E., Ortiz-Frade, L., Bernès, S., Höpfl, H., *J. Chem. Soc. Dalton, Trans*, **2001**, 3099



**Esquema 5.3** a) formación de la especie acetal intermedia y b) ataque de la especie acetal al complejo  $[\text{FeL}^{13}]^{2+}$  y formación del producto final  $[\text{FeL}^{12}]^{2+}$ .

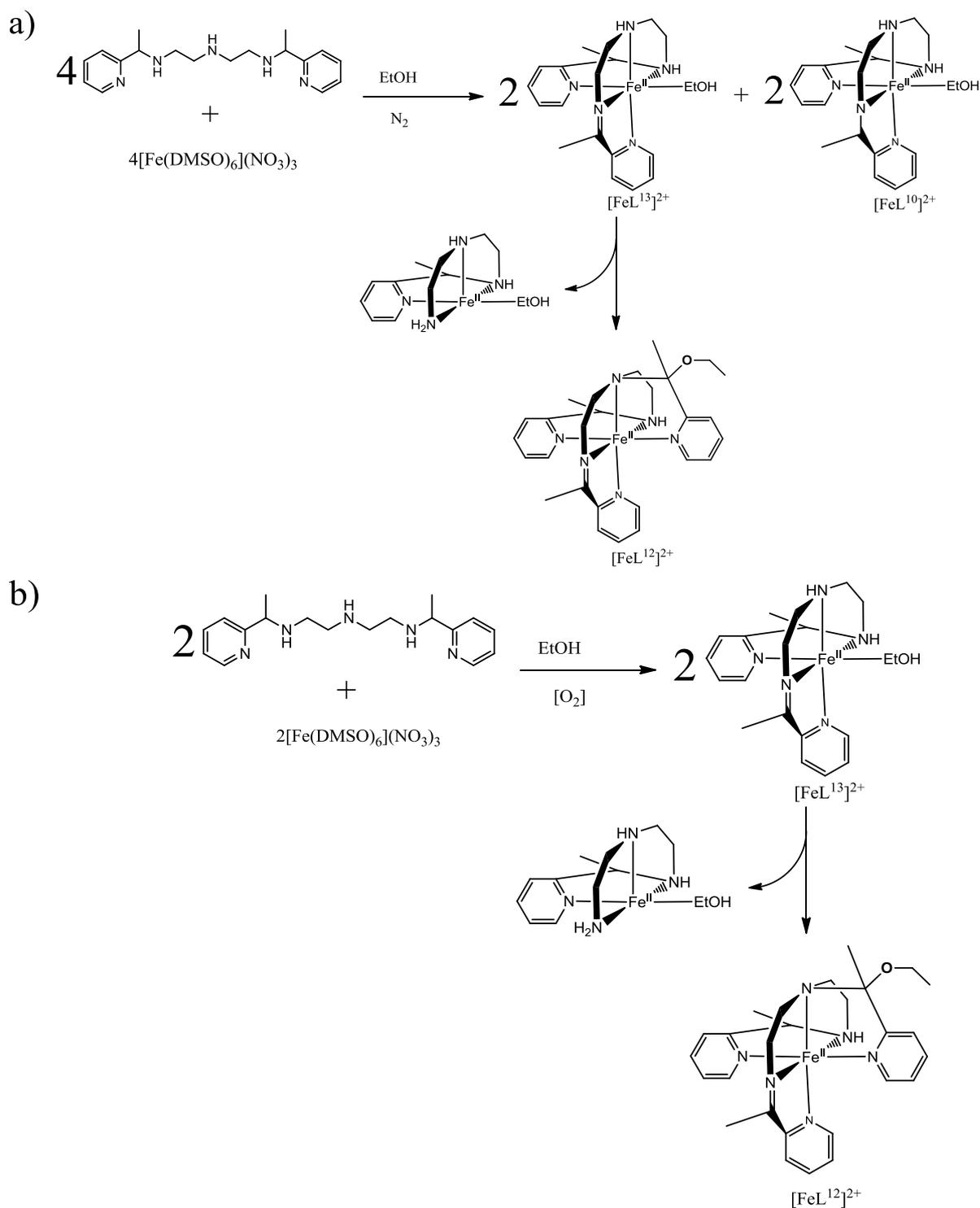
Como se puede observar en los esquemas 5.2 y 5.3 la formación del producto  $[\text{FeL}^{12}]^{2+}$  a partir de los reactivos  $\text{L}^{10}$  y  $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6]^{3+}$  no es directa. Las reacciones balanceadas, en atmósferas de nitrógeno y oxígeno, se muestran en el esquema 5.4. Conviene mencionar que, bajo atmósfera de nitrógeno, por cada 4 moléculas de ligante, se obtiene únicamente una molécula de  $[\text{FeL}^{12}]^{2+}$  mientras que en atmósfera de oxígeno, por cada 2 moléculas de ligante, se obtiene una molécula de  $[\text{FeL}^{12}]^{2+}$ .

De acuerdo a Saucedo Vázquez<sup>39</sup> en presencia de oxígeno la reacción se ve catalizada por las diferentes especies reactivas de oxígeno. El esquema 5.5, presenta los mecanismos de oxidación en atmósfera de oxígeno (5.5a) y oxígeno (5.5b) Esta

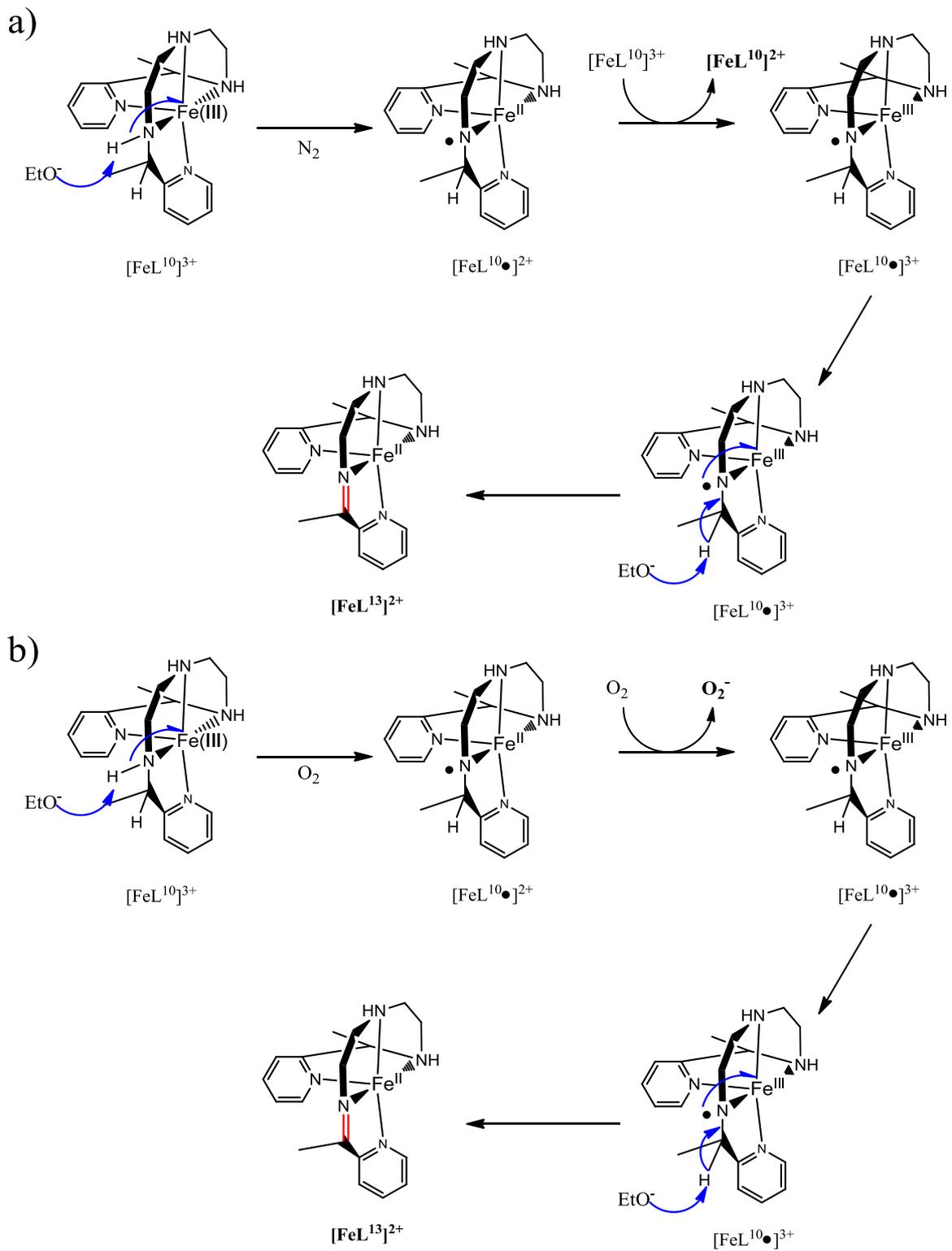
<sup>39</sup> Saucedo Vázquez, J.P. *Reacciones de deshidrogenación oxidativa promovidas por hierro y rutenio. Un estudio mecanístico*. Tesis de doctorado. Universidad Nacional Autónoma de México. 2012.

## 5. Resumen y conclusiones

diferencia en el mecanismo explica la diferencia de rendimientos de acuerdo a las condiciones de reacción.



**Esquema 5.4** Reacción de DO de  $\text{L}^{10}$  promovida por  $\text{Fe}(\text{III})$ . a) en atmósfera de  $\text{N}_2$  y b) en atmósfera de oxígeno.



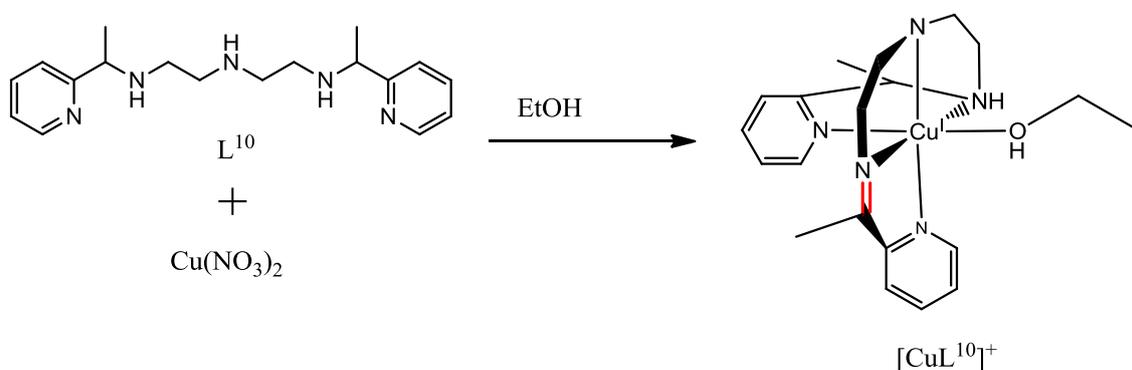
Esquema 5.5 Mecanismo de la reacción de DO de  $L^{10}$  promovida por Fe(III) a) en atmósfera ambiental y b) en atmósfera de oxígeno.

De lo estudiado en la sección 4.3.5 el compuesto  $[\text{FeL}^{12}](\Phi_4\text{B})_2$  en presencia de acetona comienza a descomponerse perdiendo el fragmento [1-etoxi-1-(2''-piridil)etil] ganado anteriormente.

Finalmente vale la pena mencionar que a pesar de esta labilidad relativa del fragmento [1-etoxi-1-(2''-piridil)etil] los centros metálicos resultantes de  $\text{Fe}^{2+}$  parecen ser estables tanto en sólido como en disolución sin observarse una oxidación a  $\text{Fe}^{3+}$ .

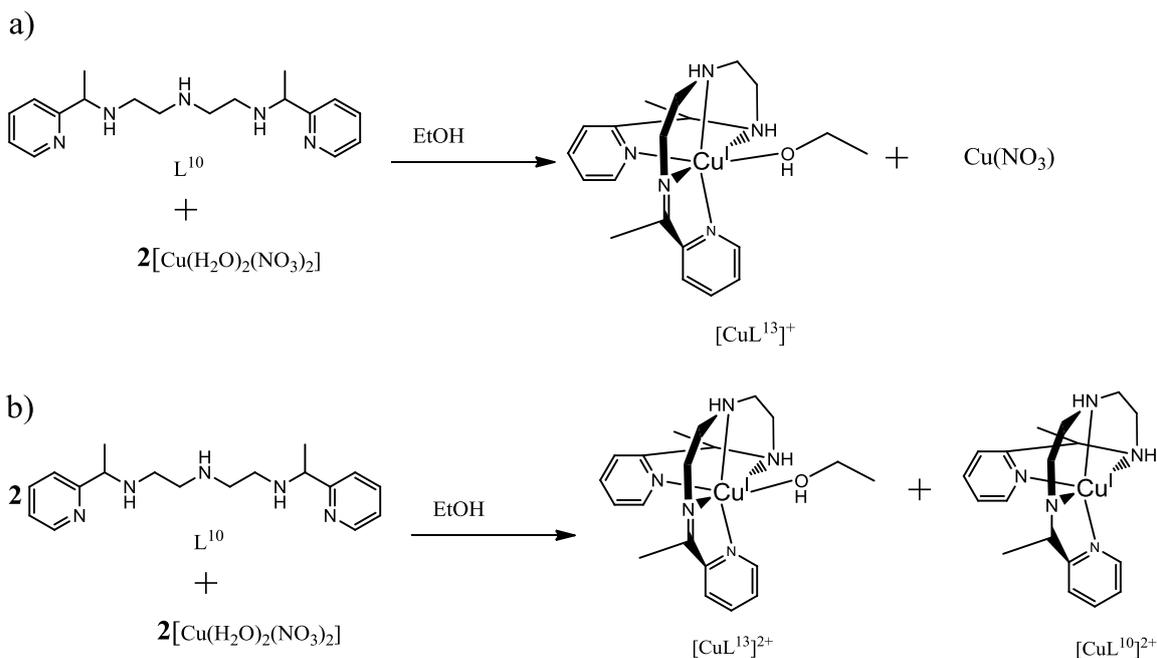
### 5.2 Reacción de deshidrogenación oxidativa de $\text{L}^{10}$ promovida por $\text{Cu(II)}$

De la reacción entre el ligante poliamínico pentadentado  $\text{L}^{10}$  y el  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  se obtiene, independientemente de la atmósfera en que se lleve a cabo la reacción, un compuesto imínico pentadentado de  $\text{Cu}^{1+}$  de acuerdo al esquema 5.6. Este compuesto tiene además una molécula de disolvente coordinado.



**Esquema 5.6** Reacción de DO del ligante  $\text{L}^{10}$  en presencia de  $\text{Cu(II)}$

La reactividad del ligante  $\text{L}^{10}$  frente al cobre está determinada por la estequiometría de la reacción, obteniéndose un solo producto  $[\text{CuL}^{13}]^+$  al tener una relación 1:2 entre los compuestos  $\text{L}^{10}$  y  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  y obteniendo una desproporción que da como productos  $[\text{CuL}^{10}]^+$  y  $[\text{CuL}^{13}]^+$  al tener una relación 1:1 como se muestra en el esquema 5.7.



**Esquema 5.7** Reacción de DO de  $L^{10}$  promovida por Cu(II) con estequiometría a) 1:2 y b) 1:1

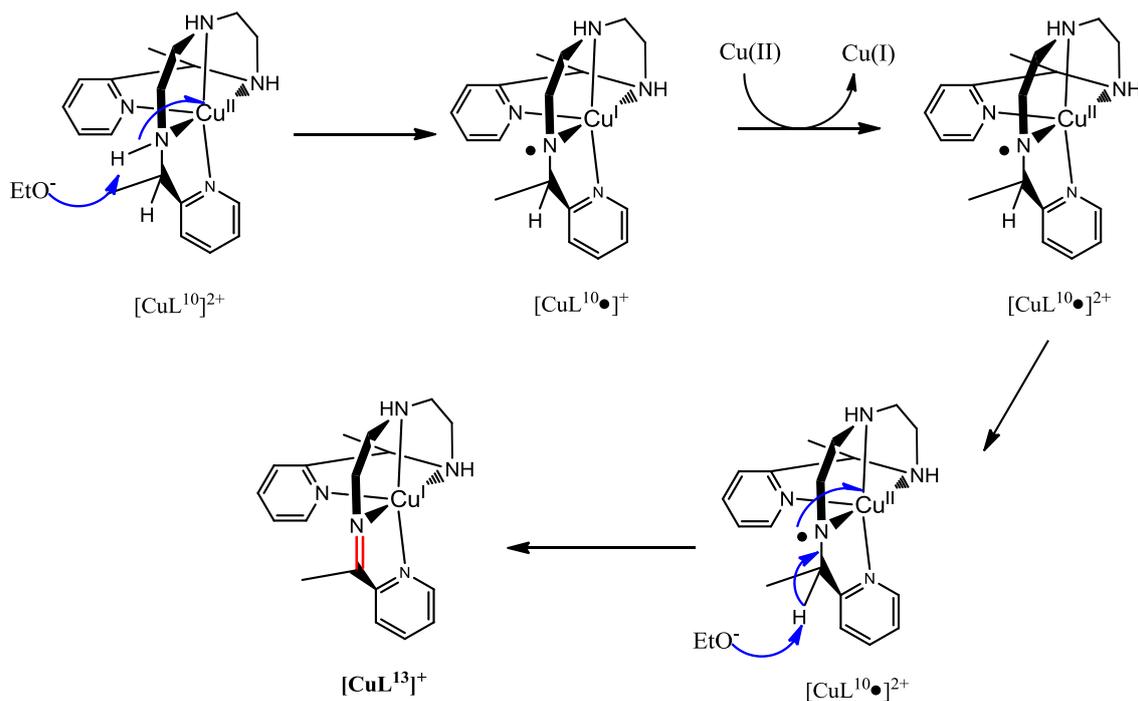
En estado sólido el compuesto  $[CuL^{13}(EtOH)](\phi_4B)$  presenta cierta estabilidad aunque, debido a su potencial de  $E_{1/2} = -0.891$  V vs  $Fc^+/Fc$  frente al potencial del par  $O_2/H_2O$  ( $E_{1/2}=1.23$  V) se oxida, en atmósfera ambiental, lenta pero constantemente.

Estas propiedades redox de la molécula pueden resultar muy útiles cuando se piensa en posibles aplicaciones catalíticas en las que es necesario poder acceder fácilmente a la especie catalíticamente activa.

Esta dependencia de la estequiometría ayuda a esclarecer el mecanismo de reacción (Esquema 5.8). En un primer paso se forma el compuesto de coordinación  $CuL^{10}$  el cual, por medio de un equilibrio ácido-base por parte del disolvente, pierde un protón y hay una transferencia monoeléctrica del ligante al centro metálico reduciéndolo a Cu(I) formando el intermediario  $[CuL^{10}\bullet]^+$ .

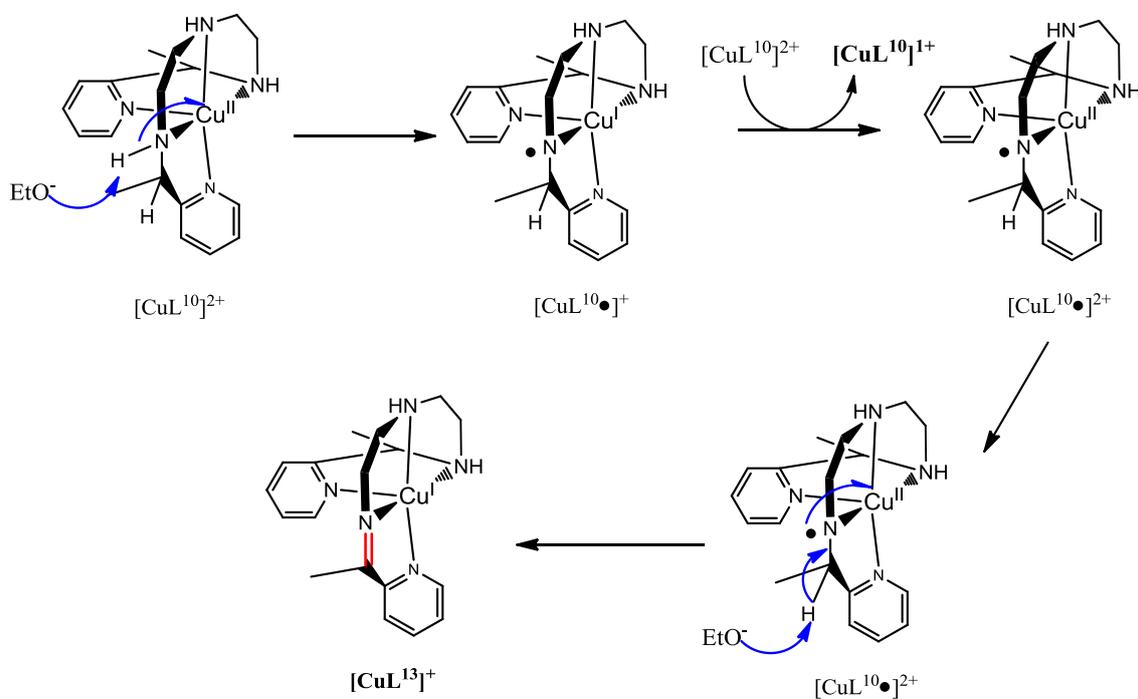
Posteriormente el intermediario  $[CuL^{10}\bullet]^+$  es oxidado por una molécula de Cu(II). Finalmente por medio de otro equilibrio ácido-base el complejo  $[CuL^{10}\bullet]^+$  pierde un segundo protón formando el enlace imínico y transfiriendo un electrón al centro metálico formando el producto  $[CuL^{13}]^+$

## 5. Resumen y conclusiones



**Esquema 5.8** Mecanismo propuesto para la reacción de DO del ligante  $L^{10}$  con 2 equivalentes de  $[Cu(H_2O)_2(NO_3)_2] \cdot \frac{1}{2}H_2O$ .

Al llevarse a cabo la reacción con 1 equivalente de  $[Cu(H_2O)_2(NO_3)_2] \cdot \frac{1}{2}H_2O$ , el intermediario  $[CuL^{10}\bullet]^+$  es oxidado por una molécula de  $[CuL^{10}]^{2+}$  lo que da lugar al primer producto de desproporción  $[CuL^{10}]^+$  (Esquema 5.9)



**Esquema 5.9** Mecanismo propuesto para la reacción de DO del ligante  $L^{10}$  con 1 equivalente de  $[Cu(H_2O)_2(NO_3)_2] \cdot \frac{1}{2}H_2O$

Es importante mencionar también que los complejos sintetizados de cobre, al tener el ligante oxidado adoptan una geometría octaédrica mientras que si el ligante se encuentra reducido, los complejos adoptan una geometría de pirámide cuadrada.

### 5.3 Comparación de las reacciones de deshidrogenación oxidativa con Fe(III) y Cu(II)

En general el ligante 2,10-bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundecano ( $L^{10}$ ) presenta la misma reactividad frente al hierro y al cobre, oxidándose para obtener la imina correspondiente.

Bajo una atmósfera de nitrógeno, la reacción con ambos metales produce una desproporción obteniendo el producto de la deshidrogenación oxidativa y un compuesto con el ligante reducido, ambos con el centro metálico reducido.

La activación de la reacción por parte del oxígeno que se observa en la reacción con Fe, no se observa al llevar a cabo la reacción con el Cu. Sin embargo, al cambiar la estequiometría de la reacción 2:1 metal-ligante se observa, en el caso del cobre, un aumento en el rendimiento de la reacción obteniendo exclusivamente el producto de la deshidrogenación oxidativa. En el caso del hierro, por el contrario, una variación en la estequiometría no afecta la reactividad.

El producto final de Fe(II) con el ligante imínico, puede además sufrir dos ataques nucleofílicos consecutivos para formar un intermediario cetal, el cual puede dar origen a un ligante hexadentado como muestra el esquema 5.3. Esta formación de un ligante hexadentado no se observa al llevar a cabo la reacción con cobre.

Finalmente se encontró que el producto imínico de Cu(I), cuyo potencial es de  $E_{1/2} = -0.891 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$  se puede oxidar fácilmente en presencia de oxígeno, a diferencia del producto final de Fe(II) cuyo potencial es de  $E_{pa} = 197 \text{ mV vs Fc}^+/\text{Fc}$ .

### 5.4 Comparación de las reacciones de deshidrogenación oxidativa de $L^1$ , $L^5$ y $L^{10}$

Es importante mencionar que de los tres ligantes poliamínicos  $L^1$ ,  $L^5$  y  $L^{10}$  el primero ha sido el más estudiado hasta el momento. Recientemente se publicó un estudio<sup>40</sup> sobre el ligante  $L^5$  y el presente trabajo es el primer estudio sobre el ligante  $L^{10}$ .

La figura 5.1 muestra los ligantes  $L^1$ ,  $L^5$  y  $L^{10}$ . La principal diferencia entre los 3 ligantes es un alargamiento de la cadena alifática en  $L^5$  y  $L^{10}$  respecto a  $L^1$ .

---

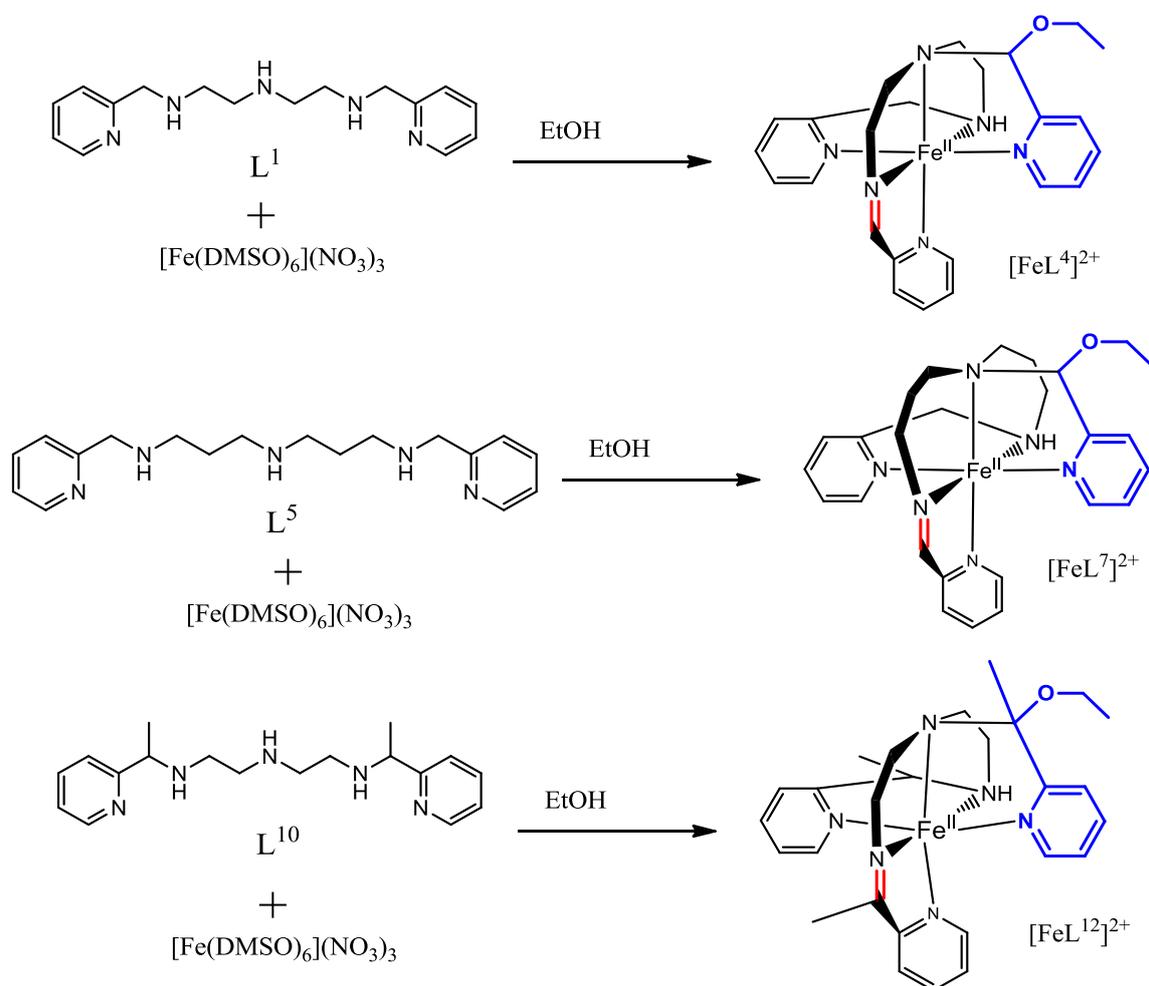
<sup>40</sup> Favela Mendoza, R. *Deshidrogenación oxidativa de sistemas de hierro (III) con ligantes polidentados donadores de nitrógeno*. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México. 2013.

Los tres ligantes presentados en la figura 5.1 presentan la misma reactividad general frente a Fe(III). Algunas de las diferencias más importantes son:

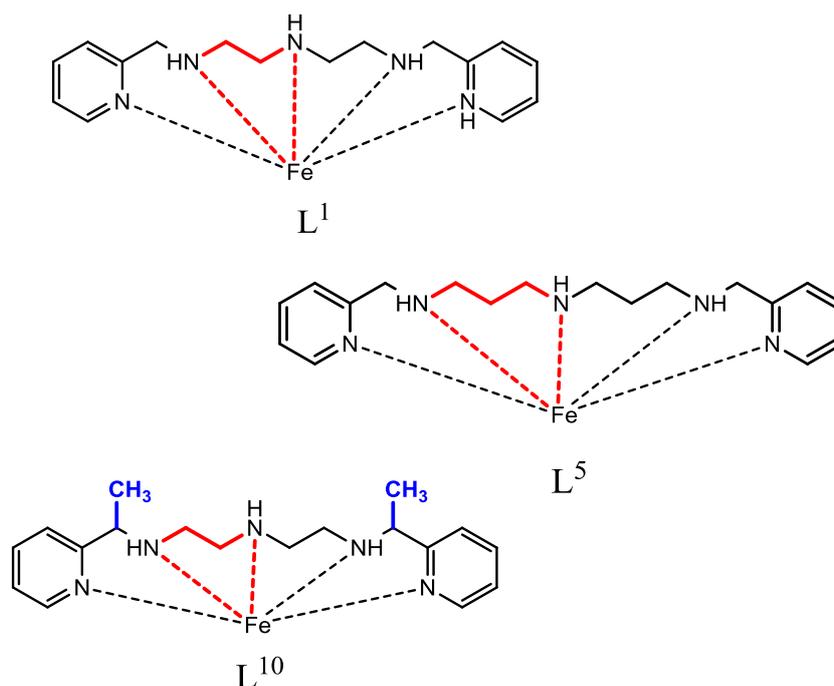
- *La velocidad de reacción:* El ligante  $L^5$  presenta una velocidad de reacción mucho menor (5 días en atm de  $N_2$ ) a la de  $L^1$  (16 hrs) que a su vez presenta una velocidad menor que  $L^{10}$  (pocos segundos).

$$v_{L^5} < v_{L^1} < v_{L^{10}}$$

En el caso de  $FeL^7$  Favela Mendoza<sup>39</sup> menciona que el cambio en la velocidad se ve fuertemente influido por la formación de anillos quelato de 6 miembros que son menos estables que los de 5 miembros formados en  $FeL^4$  y  $FeL^{12}$  (figura 5.2). Sin embargo, de la diferencia en las velocidades de reacción entre  $L^1$  y  $L^{10}$  resulta evidente que también puede contribuir un efecto inductivo por los grupos metilos entre los anillos de piridina y los átomos de nitrógeno en la cadena alifática.



**Figura 5.1** Reacciones de DO de los ligantes  $L^1$ ,  $L^5$  y  $L^{10}$  coordinados a Fe(III)



**Figura 5.2** Diferencia en los anillos quelato de 5 y 6 miembros formados por los ligantes  $L^1$ ,  $L^5$  y  $L^{10}$ . El sustituyente  $-CH_3$  parece tener un efecto inductivo que afecta la reactividad del ligante.

- Intermediarios y subproductos.* En las reacciones con  $L^1$  y  $L^5$  es posible observar diversos cambios de color antes de la formación del producto final lo que a su vez facilita el aislamiento de intermediarios.

En la reacción con  $L^1$  se puede aislar y caracterizar el intermediario de Fe(III) con el ligante  $L^1$  reducido de color verde.

También en la reacción con  $L^1$  se lograron aislar y caracterizar los dos productos de la desproporción mostrada en el esquema 1.1. El ligante saturado y el ligante reducido, ambos coordinados al Fe(II).

En el caso de  $L^5$  se aislaron y caracterizaron una gran cantidad de productos entre  $L^5$  y Fe(III).

Finalmente con  $L^{10}$  no ha sido posible observar y por lo tanto aislar, el intermediario  $[FeL^{10}]^{3+}$ .

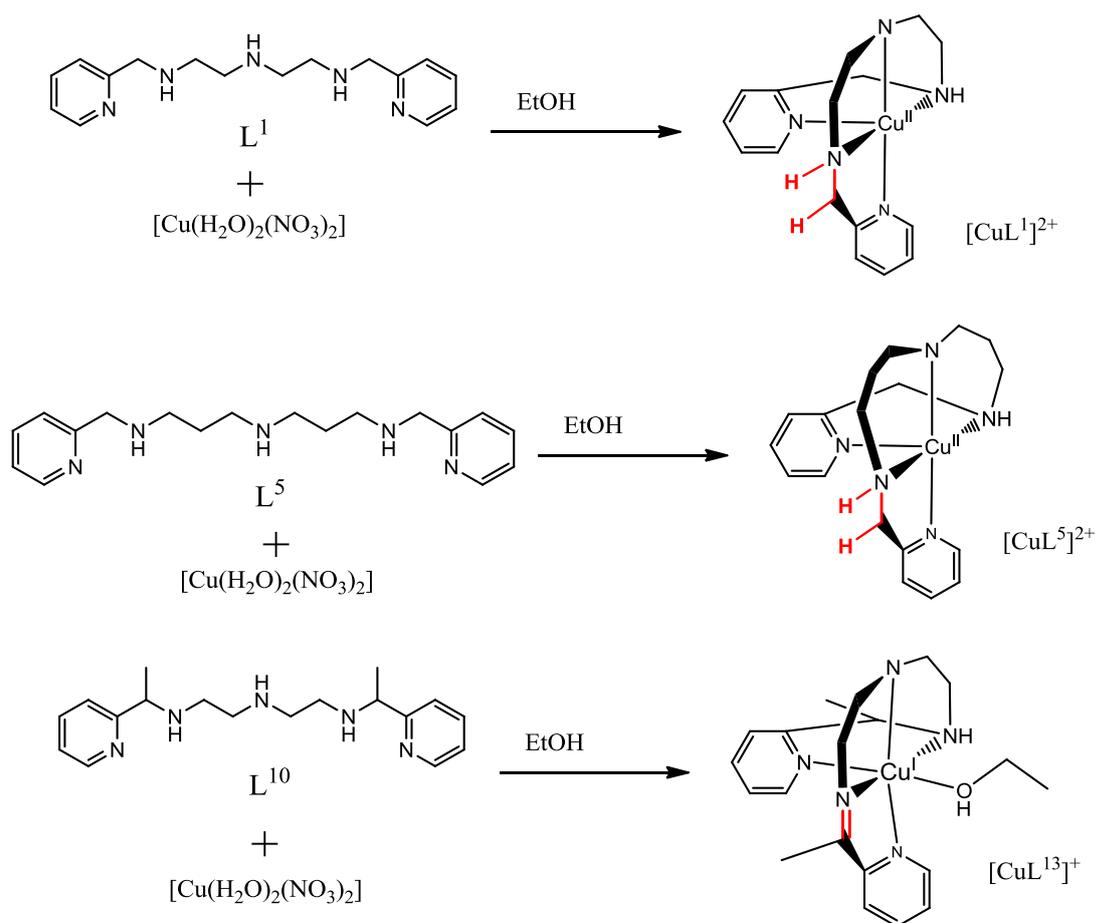
Por lo anterior es posible afirmar que con los ligantes  $L^1$  y  $L^{10}$  existe una selectividad de la reacción de DO mientras que con  $L^5$  pueden existir otras reacciones.
- Estabilidad del fragmento [(etoxi-2''-piridil)metil].* El compuesto  $[FeL^4]$ , muestra cierta inestabilidad en DMSO mientras que el compuesto  $[FeL^7]$ , se descompone fácilmente en disolución. Aunque en ninguno de los dos casos se menciona explícitamente en qué consiste dicha descomposición, es probable, debido a la evidencia encontrada en el presente estudio, que se deba a una

descomposición del fragmento [(etoxi-2''-piridil)metil] obteniendo, en todos los casos, un ligante imínico pentadentado.

Sosa Torres et al.<sup>38b)</sup> reportan un ligante hexadentado ( $L^3$ ) que se descompone al coordinarse a Cu(II) obteniendo el ligante pentadentado  $L^1$  coordinado por lo que es una evidencia adicional de la posible pérdida del fragmento antes mencionado.

Esta inestabilidad puede tener también aplicaciones catalíticas al permitir con relativa facilidad una posición lábil en la que pueda llevarse a cabo una reacción subsiguiente.

- **Reactividad frente a Cu(II)** Finalmente una de las diferencias más importantes es la reactividad de los distintos ligantes frente a Cu(II) ya que ni  $L^1$  ni  $L^5$  reportan una reacción de DO con Cu(II) mientras que el ligante  $L^{10}$  es el primer ligante de este tipo en sufrir una reacción de DO frente a dicho centro metálico. Como se muestra en la figura 5.3 al reaccionar el Cu(II) con los ligantes  $L^1$  y  $L^5$  únicamente se obtuvieron compuesto pentacoordinados con los ligantes reducidos:  $[CuL^1]^{2+}$  y  $[CuL^5]^{2+}$  respectivamente. Por el contrario con el ligante  $L^{10}$  fue posible obtener el producto de la DO  $[CuL^{13}]^{1+}$ .



**Figura 5.3** Productos observados de las reacciones de  $L^1$ ,  $L^5$  y  $L^{10}$  con Cu(II). Únicamente se observa el producto de la DO con el ligante  $L^{10}$ .

<b>Capítulo 1</b>		<b>Página</b>
<b>Figura 1.1</b>	No. de publicaciones por año sobre DO.	16
<b>Figura 1.2</b>	Estructura cristalina reportada para el producto de la reacción de DO del picdien en presencia de Fe(III)	25
<b>Figura 1.3</b>	Ligantes poliamínicos empleados en reacciones de DO a) Ligante picdien $L^1$ y b) ligante $L^5$ (1,11-bis(2'-piridil)-2,6,10-triazaundecano) usado por Favela-Mendoza.	29
<b>Figura 1.4</b>	Estructura y datos cristalinos del compuesto binuclear de Cu(I) producto de la DO reportado por Maseras	30
 <b>Capítulo 4</b>		
<b>Figura 4.1</b>	Espectro de IR del compuesto $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$	41
<b>Figura 4.2</b>	Espectro de IR del triclorhidrato de 2,10-bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundecano ( $L^{10}.3HCl$ )	43
<b>Figura 4.3</b>	Espectro de RMN de $^1H$ del triclorhidrato de 2,10-bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundecano ( $L^{10}.3HCl$ ) en DMSO $d_6$ a 400 MHz	45
<b>Figura 4.4</b>	Espectro de RMN de $^{13}C$ del triclorhidrato de 2,10-bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundecano ( $L^{10}.3HCl$ ) en DMSO $d_6$ a 400 MHz	47
<b>Figura 4.5</b>	Espectro COSY en DMSO- $d_6$ y a 400 MHz del triclorhidrato del ligante $L^{10}$ (2,10-bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundecano). a) región de 0.5 a 6.5 ppm. b) región de 2.5 a 4.2 ppm. c) región de 6.6 a 9.1 ppm	48
<b>Figura 4.6</b>	Espectro HSQC en DMSO- $d_6$ y a 400 MHz del triclorhidrato del ligante $L^{10}$ (2,10-bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundecano). a) región de 5 a 70 ppm. b) región de 118 a 154 ppm	49
<b>Figura 4.7</b>	Espectro de masas del triclorhidrato de 2,10-bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundecano ( $L^{10}.3HCl$ ) por <i>electrospray</i> .	53
<b>Figura 4.8</b>	Titulación del ligante $L^{10}.3HCl$ a) con NaOH b) con HCl	
<b>Figura 4.9</b>	Espectro de IR del tetrafenilborato de 2,10-bis(2'-piridil)-6-[1-etoxi-1-(2''-piridil)etil]-3,6,9-triazaundec-2-eno-hierro(II) $[FeL^{12}](\Phi_4B)$	56
<b>Figura 4.10</b>	Espectro de RMN de $^1H$ del tetrafenilborato de 2,10-bis(2'-piridil)-6-[1-etoxi-1-(2''-piridil)etil]-3,6,9-triazaundec-2-eno-hierro(II) $[FeL^{12}](\Phi_4B)_2$ en acetona $d_6$ a 400 MHz	58
<b>Figura 4.11</b>	Espectro de RMN de $^1H$ en acetona- $d_6$ y a 400 MHz del tetrafenilborato de 2,10-bis(2'-piridil)-6-[1-etoxi-1-(2''-piridil)etil]-3,6,9-triazaundec-2-eno-hierro(II) $[FeL^{12}](\Phi_4B)_2$ a) región de 0.9 a 3.7 ppm b) región de 5.2 a 8.9 ppm	59
<b>Figura 4.12</b>	Voltamperograma cíclico del compuesto $[FeL^{12}](\Phi_4B)_2$ en etanol usando como electrolito soporte LiCl. Los potenciales están referidos al potencial del par $Fc^+/Fc$ .	60
<b>Figura 4.13</b>	Espectros electrónicos de UV-Vis del compuesto $[FeL^{12}](\Phi_4B)_2$ .	61

	A) Espectro de una solución 0.16 Mm, recién disuelto. Se observan dos bandas de TCML y TCLM a 387 y 560 nm. B) descomposición del compuesto $[\text{FeL}^{12}](\Phi_4\text{B})_2$ en disolución en acetonitrilo	
<b>Figura 4.14</b>	Descomposición del compuesto $[\text{FeL}^{12}](\Phi_4\text{B})_2$ en acetona.	62
<b>Figura 4.15</b>	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ del tetrafenilborato de 2,10-bis(2'-piridil)-6-[1-etoxi-1-(2''-piridil)etil]-3,6,9-triazaundec-1-eno-hierro(II) $[\text{FeL}^{12}](\Phi_4\text{B})_2$ en acetona $d_6$ a 400 MHz	63
<b>Figura 4.16</b>	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ de la descomposición del compuesto $[\text{FeL}^{12}](\Phi_4\text{B})_2$ a) La intensidad de las señales correspondientes a los protones del fragmento etoxi se ve reducida. b) La señal de la acetona se ve desdoblada indicando su presencia en más de un mismo ambiente químico.	64
<b>Figura 4.17</b>	Espectro de IR del tetrafenilborato de 2,10-bis(2'-piridil) -3,6,9-triazaundec-2-eno-cobre(I) $[\text{CuL}^{13}(\text{EtOH})](\Phi_4\text{B})_2$	66
<b>Figura 4.18</b>	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ del tetrafenilborato de 22,10-bis(2'-piridil) -3,6,9-triazaundec-2-eno-cobre(I) $[\text{CuL}^{13}(\text{EtOH})](\Phi_4\text{B})_2$ en acetona $d_6$ a 400 MHz	68
<b>Figura 4.19</b>	Voltamperograma cíclico del compuesto $[\text{CuL}^{13}]^{1+}$	69
<b>Figura 4.20</b>	Espectro electrónico de UV-Vis para el compuesto $[\text{CuL}^{13}(\text{EtOH})](\Phi_4\text{B})_2$	69
<b>Figura 4.21</b>	Espectro de IR del tetrafenilborato de acetona-2,10-bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundec-2-eno-cobre(II) $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)](\Phi_4\text{B})_2$	71
<b>Figura 4.22</b>	Estructura obtenida por difracción de rayos X del compuesto $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)](\Phi_4\text{B})_2$ a) a 298 K y b) a 130 K	72
<b>Figura 4.23</b>	Espectro electrónico de UV-Vis del compuesto $[\text{CuL}^{13}](\Phi_4\text{B})_2$	74
<b>Figura 4.24</b>	Espectro de IR del tetrafenilborato de dimetilsulfóxido-2,10-bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundec-1-eno-cobre(II) $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{SOCH}_3)](\Phi_4\text{B})_2$	76
<b>Figura 4.25</b>	obtenida por difracción de rayos X del compuesto $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{SOCH}_3)](\Phi_4\text{B})_2$	77
<b>Figura 4.26</b>	Espectro de IR del nitrato tetrafenilborato de 2,10-bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundecano-cobre(II) $[\text{CuL}^{10}](\Phi_4\text{B})(\text{NO}_3)$	80
<b>Figura 4.27</b>	Estructura obtenida por difracción de rayos X del compuesto $[\text{CuL}^{10}](\Phi_4\text{B})(\text{NO}_3)$	81
<b>Capítulo 5</b>		
<b>Figura 5.1</b>	Reacciones de DO de los ligantes $\text{L}^1$ , $\text{L}^5$ y $\text{L}^{10}$ en presencia de Fe(III)	90
<b>Figura 5.2</b>	Diferencia en los anillos quelato de 5 y 6 miembros formados por los ligantes $\text{L}^1$ , $\text{L}^5$ y $\text{L}^{10}$	92
<b>Figura 5.3</b>	Productos observados de las reacciones de $\text{L}^1$ , $\text{L}^5$ y $\text{L}^{10}$ con Cu(II). Únicamente se observa el producto de la DO con el ligante $\text{L}^{10}$ .	93

<b>Capítulo 1</b>		<b>Página</b>
<b>Esquema 1.1</b>	Esquema general de las reacciones de DO de aminas promovidas por metales	15
<b>Esquema 1.2</b>	Mecanismo de la reacción de DO vía transferencias monoeléctricas.	17
<b>Esquema 1.3</b>	Mecanismo de la reacción de DO vía transferencias bielectrónicas a) transferencia de hidruro del ligante al metal b) transferencia bielectrónica promovida por la remoción de un protón y la subsecuente transferencia bielectrónica.	17
<b>Esquema 1.4</b>	Mecanismo propuesto por Geodken y Busch.	18
<b>Esquema 1.5</b>	Reacción de DO de tetraaza macrociclos promovida por Ni(II)	19
<b>Esquema 1.6</b>	Mecanismo propuesto por Goto para la DO de $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{diamina})]^-$	19
<b>Esquema 1.7</b>	Mecanismo propuesto por Ridd y Keene. El producto inicial de Ru(II) se oxida para obtener un intermediario de Ru(III) el cual sufre una desproporción para obtener una especie amínica de Ru(II) y una especie de Ru(IV) que sufre una reacción de DO produciendo una especie imínica de Ru(II)	21
<b>Esquema 1.8</b>	Mecanismos de reacción propuestos por Raleigh y Martell <sup>17</sup> . a) Transferencia bielectrónica. b) Transferencias monoeléctricas	22
<b>Esquema 1.9</b>	Mecanismo propuesto por Saucedo-Vázquez para la reacción de DO de $[\text{RuL}^3]^{3+}$ en presencia de $\text{O}_2$	23
<b>Esquema 1.10</b>	Reacción reportada por el grupo de Sosa-Torres	23
<b>Esquema 1.11</b>	Mecanismo propuesto para el aumento en el tamaño y denticidad del ligante picdien.	24
<b>Esquema 1.12</b>	Formación del ligante imidazolidina $\text{L}^2$ (1-[3-aza-4-(2-piridil)butil]-2-(2-piridil)-3-[(2-piridil)metil]-imidazolidina) a partir de $\text{L}^1$	24
<b>Esquema 1.13</b>	Mecanismo propuesto para la reacción de DO de $\text{L}^2$ con Fe(III) en atmósfera de $\text{N}_2$	26
<b>Esquema 1.14</b>	Mecanismo propuesto por Sosa y Saucedo <sup>17</sup> para la reacción de DO en atmósfera de $\text{N}_2$ . Se observa la formación de los productos $[\text{FeL}^3]^{2+}$ y $[\text{FeL}^4]^{2+}$	27
<b>Esquema 1.15</b>	Mecanismo propuestos por Saucedo-Vázquez <sup>18</sup> para la reacción de DO en presencia de $\text{O}_2$ . Se obtiene como único producto la imina $[\text{FeL}^4]^{2+}$	27
<b>Esquema 1.16</b>	Reacción de DO reportados por Shiraishi para la cuantificación de $\text{Cu}^{2+}$ .	29
<b>Esquema 1.17</b>	Reacción de DO con un compuesto dinuclear de Cu(II) propuesto por Ardizzoia	29
<b>Esquema 1.18</b>	Reacción de DO en un complejo binuclear de Cu(II) con un ligante macrociclo.	30

<b>Esquema 1.19</b>	Mecanismo de la reacción catalizada por GOasa propuesto por Whittaker.	32
<b>Capítulo 4</b>		
<b>Esquema 4.1</b>	Posibles rearrreglos entre el N y los átomos $\alpha$ y $\delta$ al anillo.	50
<b>Capítulo 5</b>		
<b>Esquema 5.1</b>	Reacción de DO del ligante $L^{10}$ en presencia de Fe(III)	83
<b>Esquema 5.2</b>	Reacción de desproporción del compuesto $[FeL^{10}]^{3+}$ en atm de $N_2$	83
<b>Esquema 5.3</b>	a) formación de la especie acetal intermediaria y b) ataque de la especie acetal al complejo $[FeL^{13}]^{2+}$ y formación del producto final $[FeL^{12}]^{2+}$	84
<b>Esquema 5.4</b>	Reacción de DO de $L^{10}$ promovida por Fe(III). a) en atmósfera de $N_2$ y b) en atmósfera de oxígeno.	85
<b>Esquema 5.5</b>	Mecanismo de la reacción de DO de $L^{10}$ promovida por Fe(III) a) en atmósfera ambiental y b) en atmósfera de oxígeno.	85
<b>Esquema 5.6</b>	Reacción de DO del ligante $L^{10}$ en presencia de Cu(II)	86
<b>Esquema 5.7</b>	Reacción de DO de $L^{10}$ promovida por Cu(II) con estequiometría a) 1:2 y b) 1:1	87
<b>Esquema 5.8</b>	Mecanismo propuesto para la reacción de DO del ligante $L^{10}$ con 2 equivalentes de $[Cu(H_2O)_2(NO_3)_2] \cdot \frac{1}{2}H_2O$	88
<b>Esquema 5.9</b>	Mecanismo propuesto para la reacción de DO del ligante $L^{10}$ con 1 equivalente de $[Cu(H_2O)_2(NO_3)_2] \cdot \frac{1}{2}H_2O$	88

<b>Capítulo 1</b>		<b>Página</b>
<b>Tabla 1.1</b>	Distancias y ángulos encontradas en el cristal del producto de la reacción de DO del picdien en presencia de Fe(III) quema general de las reacciones de DO de aminas promovidas por metales	25
<b>Tabla 1.2</b>	Datos cristalinos del compuesto binuclear de Cu(I) producto de la DO reportado	
<b>Tabla 1.3</b>	Enlaces y ángulos seleccionados del compuesto binuclear de Cu(I) producto de la DO reportado por Maseras	31
 <b>Capítulo 4</b>		
<b>Tabla 4.1</b>	Frecuencias encontradas para las vibraciones de $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$	40
<b>Tabla 4.2</b>	Frecuencias encontradas para las vibraciones de $\text{L}^{10} \cdot 3\text{HCl}$	42
<b>Tabla 4.3</b>	asignadas en el espectro de RMN de $^1\text{H}$ para $\text{L}^{10} \cdot 3\text{HCl}$	44
<b>Tabla 4.4</b>	Señales asignadas en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ para $\text{L}^{10} \cdot 3\text{HCl}$	46
<b>Tabla 4.5</b>	Iones producto de la fragmentación del ligante $\text{L}^3 \cdot 3\text{HCl}$ por medio de ionización por <i>electrospray</i> en MeOH	51
<b>Tabla 4.6</b>	Valores obtenidos para los pKa de las titulaciones con NaOH y con HCl	54
<b>Tabla 4.7</b>	Valores promedio de los pKa del triclorhidrato de $\text{L}^{10}$	54
<b>Tabla 4.8</b>	Frecuencias encontradas para las vibraciones de $[\text{FeL}^{12}](\Phi_4\text{B})_2$	55
<b>Tabla 4.9</b>	Señales asignadas en el espectro de RMN de $^1\text{H}$ para $[\text{FeL}^{12}](\Phi_4\text{B})_2$	57
<b>Tabla 4.10</b>	Señales asignadas en el espectro de RMN de $^1\text{H}$ para la descomposición de $[\text{FeL}^{12}](\Phi_4\text{B})_2$ en acetona	62
<b>Tabla 4.11</b>	longitudes de onda asignadas en el espectro de IR para $[\text{CuL}^{13}(\text{EtOH})](\Phi_4\text{B})_2$	65
<b>Tabla 4.12</b>	Señales asignadas en el espectro de RMN de $^1\text{H}$ para $[\text{CuL}^{13}(\text{EtOH})](\Phi_4\text{B})_2$	67
<b>Tabla 4.13</b>	Frecuencias asignadas en el espectro de IR para $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)](\Phi_4\text{B})_2$	70
<b>Tabla 4.14</b>	Datos cristalográficos de la difracción de rayos X de $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)](\Phi_4\text{B})_2$ a 130 y 298 K	72
<b>Tabla 4.15</b>	Distancias y ángulos seleccionadas de la difracción de rayos X de $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)](\Phi_4\text{B})_2$ a 130 y 298 K	73
<b>Tabla 4.16</b>	Frecuencias asignadas en el espectro de IR para $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{SOCH}_3)](\Phi_4\text{B})_2$	75
<b>Tabla 4.17</b>	Datos cristalográficos de la difracción de rayos X de $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{SOCH}_3)](\Phi_4\text{B})_2$ a 130 K	77

<b>Tabla 4.18</b>	Distancias y ángulos seleccionadas de la difracción de rayos X de $[\text{CuL}^{13}(\text{CH}_3\text{SOCH}_3)](\Phi_4\text{B})_2$ a 130 K	77
<b>Tabla 4.19</b>	Frecuencias encontradas para las vibraciones de $[\text{CuL}^{10}](\Phi_4\text{B})(\text{NO}_3)$	79
<b>Tabla 4.20</b>	Datos cristalográficos de la difracción de rayos X de $[\text{CuL}^{10}](\Phi_4\text{B})(\text{NO}_3)$ a 130 K	81
<b>Tabla 4.21</b>	Distancias y ángulos seleccionadas de la difracción de rayos X de $[\text{CuL}^{10}](\Phi_4\text{B})(\text{NO}_3)$	82