



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Evaluación catalítica de los compuestos de coordinación de Co^{II} ,
 Cu^{II} , y Ni^{II} en reacciones de oxidación**

Tesis

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
Químico**

PRESENTA

LUCIA A. TAPIA CARRILLO



MÉXICO, D.F.

2015



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: Dra. Lena Ruiz Azuara
VOCAL: Dra. Norah Barba B.
SECRETARIO: Dra. Erika Martin Arrieta
1er SUPLENTE: Dra. Silvia Castillo Blum
2° SUPLENTE: Dra. Itzel Guerrero Ríos

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 217, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear. División de estudios de Posgrado, Edificio B. Facultad de Química, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Erika Martin Arrieta

SUSTENTANTE:

Lucia A. Tapia Carrillo

ABREVIATURAS

a	agudo
acac	acetilacetato
ag	agudo
amp	N-(hidroxifenil)salicilimina
bpy	bipiridina
C1	complejo 1, [Co(acac) ₂ (H ₂ O) ₂]
C2	complejo 2, [Cu(acac) ₂]
C3	complejo 3, [Ni(acac) ₂ (H ₂ O) ₂]
cat	catalizador
cpe	N-[2-hidroxi-1-metil-2-feniletíl]-N-metilglicina
COax	catecol oxidasa
Corr	[Co(<i>R,R</i>)-(-)-Hcpe) ₂].2H ₂ O
Coss	[Co(<i>S,S</i>)-(+)-Hcpe) ₂].2H ₂ O
Cu ₃ rs	[Cu ₃ (<i>R,R</i>)-(-)-cpe) ₃ (H ₂ O) ₃] [Cu ₃ (<i>S,S</i>)-(+)-cpe) ₃ (H ₂ O) ₃].17H ₂ O
Cu ₃ rr	[Cu ₃ (<i>R,R</i>)-(-)-cpe) ₃ (H ₂ O) ₃].8H ₂ O
d	débil
f	fuerte
ΔG	energía libre de Gibbs.
GC	cromatografía de gases
GOxa	galactosa oxidasa
h	hombro
H-Y	zelita
IR	espectroscopía de absorción infrarroja
L	ligante
L-	levógiro
M	metal
m	medio
<i>m</i> -CPBA	ácido <i>m</i> -cloroperoxibenzoico
md	muy débil

MeCN	acetonitrilo
mf	muy fuerte
NC	número de coordinación
Niss	[Ni(S,S)-(-)-Hcpe) ₂]
PCC	clorocromato de piridinio
py	piridina
Sus	sustrato
<i>t</i> -BuOOH	<i>ter</i> -butóxido
TC	transferencia de carga
THF	tetrahidrofurano
TG	termogravimetría
TOF	turnover frequency (frecuencia de repetición)
Tyr	tirosina
ν	frecuencia de vibración (cm ⁻¹)
ν_{as}	frecuencia de vibración asimétrica (cm ⁻¹)
ν_s	frecuencia de vibración simétrica (cm ⁻¹)
UV-Vis-NIR	espectroscopia de absorción electrónica ultravioleta, visible y cercano infrarrojo

ÍNDICE GENERAL

Índice general	III
Índice de figuras	V
Índice de esquemas	VI
Índice de tablas	VII
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	5
2.1 Aspectos generales de catálisis.	5
2.2 Reacciones de oxidación	7
2.3 Oxidación de olefinas	8
2.4 Oxidación de ciclohexeno	11
3. PLANTEAMIENTO	19
4. HIPÓTESIS	21
5. OBJETIVOS	22
6. RESULTADOS	23
6.1 Síntesis de los compuesto del tipo $[M(acac)_2(H_2O)_2]$	23
6.1.1 Formación de acetilacetato de sodio.	24
6.1.2 Reacción de sustitución de ligantes	24
6.2 Caracterización de compuestos del tipo $[M(acac)_2(H_2O)_2]$	26
6.2.1 Aspectos físicos	26
6.2.2 Espectroscopía de Infrarrojo (IR)	27
6.2.3 Análisis termogravimétrico	30
6.2.4 Susceptibilidad magnética y espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR.	31

6.3 Evaluación catalítica de la reacción de oxidación de ciclohexeno.	36
6.3.1 Oxidación de ciclohexeno catalizada por compuestos de $[M(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_n]$ ($M=\text{Co}^{\text{II}}$ y Ni^{II} , $n = 2$; Cu^{II} $n=0$).	36
6.3.2 Oxidación de ciclohexeno usando compuestos con ligantes quirales derivados de aminoalcoholes.	43
7. CONCLUSIONES	49
8. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	51
8.1 Equipo y material	51
8.2 Síntesis de catalizadores	52
8.3 Evaluación catalítica	56
REFERENCIAS	58
ANEXO	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Especies intermediarias metálicas en la transferencia de oxígeno.	11
Figura 2.	Tipos de ligantes utilizados en las reacciones de oxidación.	12
Figura 3.	Reacción general de oxidación de ciclohexeno.	12
Figura 4.	Estructuras de catalizadores con diferentes ligantes (<i>N,O</i>)-.	13
Figura 5.	Catalizadores con ligantes derivados de pseudoefedrinas.	20
Figura 6.	Espectro de IR para los compuestos $[M(\text{acac})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Co^{II} , Ni^{II} y Cu^{II}).	28
Figura 7.	Desdoblamientos de orbitales <i>d</i> para un compuesto octaédrico de Co^{II} .	32
Figura 8.	Desdoblamiento de orbitales <i>d</i> para un compuesto cuadrado de Cu^{II} .	33
Figura 9.	Desdoblamiento de orbitales <i>d</i> para un compuesto octaédrico de Ni^{II} .	34
Figura 10	Reacciones de oxidación de ciclohexeno que utiliza catalizadores <i>bis</i> -acetilacetionato con metales de transición.	36
Figura 11.	Selectividad de los compuestos $[M(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_n]$ ($M=\text{Co}^{\text{II}}$ y Ni^{II} , $n = 2$; Cu^{II} , $n=0$)	38
Figura 12.	Selectividad del catalizador $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ a 18 y 24h de reacción.	39
Figura 13.	Selectividad del catalizador $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ a 18 y 24h de reacción.	40
Figura 14.	Ligantes derivados de aminoalcoholes y sus compuestos.	42
Figura 15.	Reacción de oxidación de ciclohexeno usando catalizadores con ligantes derivados de aminoalcoholes.	44
Figura 16.	Selectividad de los catalizadores de Co^{II} con ligantes heterodonadores (<i>N,O</i>)- y homodonadores (<i>O,O</i>)-.	45
Figura 17.	Selectividad de los catalizadores de Ni^{II} con ligantes heterodonadores (<i>N,O</i>)- y homodonadores (<i>O,O</i>)-.	46
Figura 18.	Selectividad de los catalizadores de Cu^{II} con ligantes heterodonadores (<i>N,O</i>)- y homodonadores (<i>O,O</i>)-.	47
Figura 19.	Catalizador trinuclear de Cu^{II} .	47

ÍNDICE ESQUEMAS

Esquema 1.	Comparación en las energías de activación en presencia y ausencia de un catalizador.	6
Esquema 2.	Oxidación de olefinas por coordinación a un ión metálico.	9
Esquema 3.	Oxidación de olefinas usando OsO ₄ .	9
Esquema 4.	Oxidación de olefinas con Pd en el proceso Wacker.	10
Esquema 5.	Oxidación por radicales libres.	10
Esquema 6.	Oxidación alílica de olefinas utilizando SeO ₂ .	16
Esquema 7.	Intermediario propuesto por Sharpless en la oxidación de olefinas.	17
Esquema 8.	Mecanismo propuesto por Calhorda en la oxidación de olefinas.	18
Esquema 9.	Descoordinación parcial del ligante (N,O)-.	18
Esquema 10.	Productos esperados en la oxidación de ciclohexeno.	19
Esquema 11.	Síntesis general de los compuestos de coordinación con ligantes acetilacetato.	23
Esquema 12.	Formación de acetilacetato de sodio considerando la isomería ceto-enol de la 2,4-pentanediona.	24
Esquema 13.	Reacción general de sustitución de ligantes para el compuesto de [Ni(H ₂ O) ₆]Cl ₂ .	25
Esquema 14.	Reacción de síntesis de los compuestos de coordinación <i>bis</i> -acetilacetato con metales de transición Co, Cu y Ni.	26
Esquema 15.	Desdoblamientos en un campo cristalino para Co ^{II} .	32
Esquema 16.	Desdoblamiento en un campo cristalino para Cu ^{II} .	33
Esquema 17.	Desdoblamientos en un campo cristalino para Ni ^{II} .	34
Esquema 18.	Propuesta para la formación de epóxido.	41
Esquema 19.	Productos obtenidos en la reacción de oxidación de ciclohexeno.	42

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Características de los catalizadores homogéneos y heterogéneos.	7
Tabla 2.	Resultados catalíticos de la literatura en la reacción de oxidación de ciclohexeno.	14
Tabla 3.	Aspectos físicos generales.	27
Tabla 4.	Identificación de los grupos funcionales de los compuestos $[M(\text{acac})_2]n\text{H}_2\text{O}$ ($M=\text{Co}^{\text{II}}$, Cu^{II} y Ni^{II}) a través de espectroscopia IR.	29
Tabla 5.	Pérdida de masa de los complejos $[M(\text{acac})_2]n\text{H}_2\text{O}$ con $M= \text{Co}^{\text{II}}$, Cu^{II} y Ni^{II} .	31
Tabla 6.	Resultados de la reacción de oxidación de ciclohexeno usando catalizadores bis-acetilacetato, homodonadores (O,O)-.	37
Tabla 7.	Relación en las proporciones de productos de los mecanismos: oxidación alilica y epoxidación.	40
Tabla 8.	Resultados de la reacción de oxidación de ciclohexeno usando catalizadores con ligantes derivados de pseudoefedrinas, heterodonadores (N,O)-.	44
Tabla 9.	Tiempos de retención para los productos esperados en la reacción de oxidación de ciclohexeno.	57

1. INTRODUCCIÓN

Las reacciones de oxidación son relevantes tanto a nivel industrial como en la academia ya que, a través de éstas se obtienen una gran variedad de productos comerciales. Especialmente importa en la oxidación de olefinas ya que, la inserción de un átomo de oxígeno da un valor agregado al sustrato; este proceso se lleva a cabo mediante dos mecanismos diferentes, epoxidación y oxidación alílica¹, lo que genera una gran variedad de productos como epóxidos, alcoholes, aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos², que tienen un amplio campo de aplicaciones. En la industria, las diferentes especies de epóxidos³ son muy empleadas en la producción de materiales industriales como pegamentos, pinturas, retardantes de flama, intermediarios en la producción de alcoholes; además, es posible generar productos quirales. Por otro lado, se tienen oxidaciones alílicas que generan productos tales como alcoholes, los cuales pueden ser quirales y de utilidad dentro de la química fina en la síntesis de fármacos, fragancias entre otros. En la academia además de las reacciones de oxidación se estudia el comportamiento de las reacciones de oxidación como acoplamiento oxidativo C-C,⁴ activación C-H⁵ y activación C-X ya que permiten la síntesis de moléculas más complejas y la funcionalización de hidrocarburos. Así estos procesos se pueden mejorar al desarrollar rutas de síntesis más verdes.

¹a) McAteer B., Beattie N., Richens D. T., *Inorg. Chem Comm.*, **2013**, 35, 284–289. b) Cao Y., Yu H., Peng F., Wang H., *ACS Catal* **2014**, 4, 1617–1625.

² Jin P., Zhao Z., Dai Z., Wei D., Tang M., Wang X., *Catal. Today*, **2011**, 175, 619 – 624.

³ Islam M., Mondal P., Mukherjee S., Mobarak M., Sigha A., Mondal S., Sarkar S., *J. Chem Technol Biotechnol* **2010**, 85, 460–470.

⁴ Prokofiera A., Prikhd'ko A. i., Dechert S., Meyer F. *Chem Commun* **2008**, 1005 – 1007.

⁵ Ferreira M. E., *Nature*, **2014**, 6, 94 – 96.

En la naturaleza, las reacciones de oxidación proceden a través de enzimas^{6,7}, oxidorreductoras las cuales, se caracterizan por la presencia de metales como Fe, Co y Cu en los sitios activos y, llevan a cabo la activación de oxígeno molecular y la transferencia de éste a un sustrato orgánico. Tal es el caso de las metaloenzimas como la hemoglobina y mioglobina que se encargan del transporte, almacén y fijación de oxígeno y las oxigenasas que catalizan la inserción de uno o dos átomos de oxígeno a un sustrato orgánico.

Así, debido a la importancia de las reacciones de oxidación: activación y transferencia de átomos de oxígeno, se han desarrollado sistemas catalíticos con centros metálicos como Zn, Fe, Mn, Cu, Co, Mo⁸ que utilizan ligantes inspirados en sitios activos de metaloenzimas y con ello emular su actividad. En este sentido, la mayoría de dichos ligantes se coordinana a través de átomos donadores como N y O tales como: salen⁹, piridinas¹⁰, oxazoles¹¹, porfirinas¹², sus derivados, entre otros. Del mismo modo, la naturaleza química (electrónica y estérica) del catalizador afecta tanto a la actividad como la selectividad del sistema catalítico modificando el mecanismo de reacción y con ello la ruta de síntesis de los productos.

Algunos sistemas catalíticos necesitan de un oxidante, el cual puede ser de diferente naturaleza, tanto orgánicas^{13,14} como inorgánicas¹⁵. Sin embargo, la mayoría de estos genera productos nocivos o sustancias indeseadas en la reacción por lo que, con la finalidad de realizar transformaciones de una “química verde” se ha optado por utilizar oxidantes amigables¹⁶ con el medio ambiente como H₂O₂ (que produce H₂O). Aunque el verdadero reto es diseñar catalizadores que activen directamente O₂, lo que conllevaría un proceso realmente verde.

⁶ Gamez P., Aubel G. P., Driessen L. W., Reedijk J., *Chem. Soc. Rev.*, **2001**, 30, 376–385.

⁷ Kaim W., Rall J., *Angew Chem. Int. Ed.*, **1996**, 35, 43–60.

⁸ Ochiai E. *Química Bioinorgánica, una introducción*, Editorial Reverté S.A., España, **1985**, pp. 125–143, 194–200.

⁹ Mirkhani V., Moghadam M., Tangestaninejad S., Baltork I. M., Rasouli N., *Catal. Comm.* **2008**, 9, 219–223.

¹⁰ P. A. L. M. W. P. *Org. Biomol. Chem.*, **2006**, 4, 4–43.

¹¹ Ginotra K. S., Singh K. V. *Tetrahedron* **2006**, 62, 3573–3581.

¹² Dolphin D., Traylor G. T., Xie Y. L., *Acc Chem Res.* **1997**, 30, 251–259.

¹³ Parish E. J., Wei T. Y., *Synth. Commun.*, **1987**, 17, 1227

¹⁴ Palucki M., McCormick G. J., Jacobsen E. N., *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 5457–5460.

¹⁵ Pietikäinen P., *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 319–322.

¹⁶ Usui Y., Sato K., *Green Chem.*, **2003**, 5, 373–375.

Así mismo, diversos grupos de investigación como el de Pierre et al.¹⁷ y Tolman et al.¹⁸ han dado a conocer modelos biomiméticos con centros homonucleares de cobre tipo 2 y ligantes coordinados por N y O que, buscan emular la función de la galactosa oxidasa (GOxa) para oxidar alcoholes primarios y obtener aldehídos, sin obtener buenos resultados. También se han diseñado complejos binucleares con ligantes tipos bencimidazol¹⁹ basados en enzimas con múltiples centros metálicos de cobre para aplicarlos en la oxidación de fenoles a catecoles como lo hace la enzima tirosina (Tyr) así como en catecoles y generar quinonas, como la catecol oxidasa (COax).

Igualmente se han reportado complejos con tres centros de cobre y ligantes derivados de salicilaldehído-hidrazona²⁰ empleando fenol como sustrato y obteniendo considerables resultados; se han utilizado ligantes quirales tipo histidinas²¹ con los cuales se emplearon sustratos como L-Dopa mostrando que, éste tipo de catalizadores trinucleares pueden ser utilizados en reacciones estereoselectivas; así, la importancia de estos sistemas biomiméticos radica en la necesidad de diseñar catalizadores efectivos, activos y selectivos capaces de reaccionar con O₂ y oxidar sustratos tanto insaturados como saturados²².

Como parte del proyecto global enfocado en el estudio de compuestos de Co, Ni y Cu con ligantes bioinspirados así como de sus propiedades estructurales, electrónicas y catalíticas, en este trabajo se estudió el comportamiento catalítico en la reacción de oxidación de ciclohexeno como parte de una primera fase en la que se pretende determinar el tipo de sistema más activo y selectivo. Asimismo se estudiaron los principales factores que afectan la reacción como: la naturaleza tanto del metal como del ligante y geometrías que están involucrada en el desempeño catalítico observado para determinar la actividad.

¹⁷ Zurita D., Gautier I., Menage S., Piere J.L., Saint –Aman., *J. Biol. Inorg. Chem.* **1997**, 2, 46 - .

¹⁸ a) Halfen J.A., Young V. G., B. Tolman W., *Angew Chem. Int Ed. Engl.* **1996**, 35, 1687–1690. b) Que L., B. Tolman W., *Nature*, **2008**, 455, 333 – 340.

¹⁹ Monzani R., Quinti L., Perotti A., Casella L., Gullotti M., Randaccio L., Geremia S., Nardin G., Faleschini P., Tabbi G., *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 553–562.

²⁰ Koch A., Kumar A., K. De A., Phukan A., A. Lal R., *Spectrochimica Acta Part A: Mol. And Biomolecular Spectroscopy*, **2014**, 129, 103–113.

²¹ Santagostini L., Gullotti M., Paglarin R., Monzani E., Casella L., *Chem Commun.* **2003**, 2186–2187.

²² Di Nicola C., Garau F., Y. Karabach Y., Martins L. M. D. R. S., Monari M., Pandolfo L., Pettinari C., Pombeiro A. J. L., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 666–679.

Para ello se presenta una comparación entre dos sistemas de catalizadores, el primero utiliza ligantes homodonadores por oxígeno (O,O)- del tipo acetilacetato en catalizadores tipo $[M(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_n]$ ($M=\text{Co}^{\text{II}}$ y Ni^{II} , $n=2$; Cu^{II} , $n=0$) sintetizados en este trabajo mientras que, el segundo emplean compuestos de estos metales con ligantes heterodonadores por nitrógeno y oxígeno (N,O)- derivados de aminoalcoholes, los cuales fueron preparados por la Dra. Yenni Ávila T²³ en su tesis doctoral (dirigida por la Dra. Norah Barba).

A través de esta comparación fue posible establecer diferencias entre un ambiente oxigenado alrededor del metal cuando dicho ambiente se modificó al sustituir alguno de los átomos de oxígeno por uno de nitrógeno. También fue posible identificar dos caminos de reacción: oxidación alílica y epoxidación, donde el primero de estos fue preferencial al utilizar estos sistemas de catalizadores.

Así, para el entender y explicar este trabajo, el documento se ha organizado de la siguiente forma: el capítulo 2, antecedentes, donde se reúnen los principales aspectos de la catálisis y especialmente de la oxidación de olefinas catalizadas por compuestos de transición; posteriormente, en el capítulo 3 se señala el problema a resolver en este trabajo; seguido de la hipótesis y los objetivos planteados en los capítulos 4 y 5 respectivamente; enseguida, el capítulo 6 recaba los resultados en la síntesis y caracterización de los catalizadores tipo $[M(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_n]$ ($M=\text{Co}^{\text{II}}$ y Ni^{II} , $n=2$; Cu^{II} , $n=0$), y la evaluación catalítica de éstos comparada con los resultados al utilizar los catalizadores con ligantes derivados de pseudoefedrinas, heterodonadores (N,O)-; así como la naturaleza de los centros metálicos de los mismos. En el capítulo 7 se presentan las conclusiones al término de este trabajo mientras que, en el capítulo 8 se describe el procedimiento experimental para la síntesis de los catalizadores y las evaluaciones catalíticas. Finalmente, en los anexos se presenta información de consulta para este trabajo. La bibliografía consultada se indica al pie de página y esta ordenada consecutivamente; así mismo, ésta se recopila al final de este trabajo.

²³ Avila Torres Y. A., *Síntesis, caracterización y evaluación de las propiedades magnéticas de compuestos de coordinación con ligantesquirales*. Tesis Doctoral, UNAM, junio 2013.

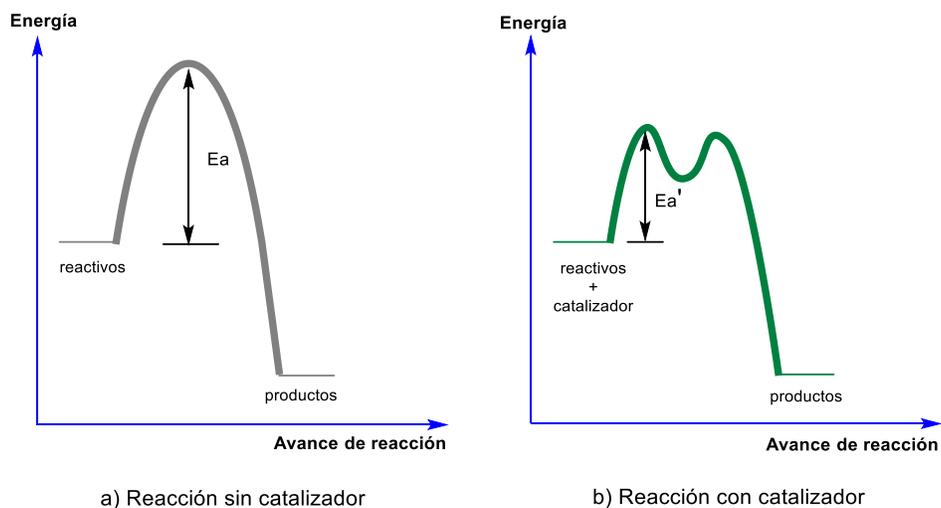
2. ANTECEDENTES

2.1 Aspectos generales de catálisis

En las reacciones químicas los cambios en las especies proceden a través de una o diversas etapa(s) la(s) cual(es) se lleva(n) a cabo en el tiempo y función de la energía necesaria para producir tal cambio. El término catálisis es un término se refiere a la transformación eficiente de un sustrato a productos al menor costo posible al utilizar un catalizador, el cual es una sustancia que incrementa la velocidad de reacción sin producir cambios en el ΔG de la misma. Por otro lado, si la sustancia ocasiona una disminución en la velocidad de reacción, entonces se dice que la sustancia es un inhibidor. Asimismo un catalizador (o inhibidor) participa sólo en los intermediarios de reacción pues no forma parte del producto o reactivo por lo que se regenera y sólo se necesita pequeñas cantidades de éste (comúnmente menor al 5%mol respecto al sustrato).

De esta manera, un catalizador sólo afecta a la energía de activación del proceso, disminuyéndolo y así acelerando la velocidad de la reacción empleada. Por lo anterior, cuando se utiliza un catalizador es posible modificar parámetros (temperatura, presión) hacia valores menores que cuando la reacción no es catalizada ya que, los requerimientos energéticos son menores. Esto es posible debido a que se producen complejos activados (sustrato–catalizador) los cuales, tienen barreras energéticas fácilmente alcanzables (de menor energía) al

compararse con aquellos intermediarios que se forman en ausencia del catalizador²⁴; así, la reacción se lleva a cabo rápidamente (ver esquema 1).



Esquema 1. Comparación en las energías de activación en presencia y ausencia de un catalizador.

La catálisis se puede clasificar como heterogénea u homogénea dependiendo de la fase en la que se encuentra el sustrato y catalizador²⁵. La primera se caracteriza por presentar al sustrato(s), reactivo(s) y producto(s) en una fase cuando el catalizador se encuentra en otra, normalmente sólida. Por otro lado, en la catálisis homogénea se tiene a todos los componentes (sustrato/reactivo) en la misma fase que el catalizador. Debido a lo mencionado, se tienen diversas ventajas y desventajas para cada uno de los tipos de catálisis (ver tabla 1) tanto del punto de vista químico como económico.

²⁴ Soni P.L., Soni V. *Coordination Chemistry, Metal Complexes transition metal chemistry with lanthanides and actinides*. CRC Press Taylor & Francis, USA, **2013**, p 104.

²⁵ Moya S. A. *Conceptos básicos y reacciones fundamentales en catálisis homogénea en Fundamentos y aplicaciones de la catálisis homogénea*. (Ed. Oro L. A. Sola E). Universidad de Zaragoza. España. **2000**, pp. 1 – 4.

Tabla 1. Principales características en la catálisis homogénea y heterogénea.

Característica	Homogénea	Heterogénea
Condiciones de reacción	Suaves	Severas
Separación de productos	Difícil	Fácil
Recuperación del catalizador	Difícil	Fácil
Estabilidad térmica del catalizador	Baja	Alta
Tiempo de vida del catalizador	Variable	Alta
Actividad	Alta	Variable
Selectividad	Alta	Baja
Sensibilidad al envenenamiento	Baja	Alta

Así, debido al mejor contacto entre el catalizador y el sustrato, la catálisis homogénea genera alta selectividad en la reacción empleando condiciones suaves de reacción. No así la catálisis heterogénea pues, se conduce a través de condiciones drásticas para producir una mejor interacción entre el sustrato y los sitios activos, además no todos los sitios activos son iguales.

2.2 Reacciones de oxidación

Las reacciones de oxidación en la química orgánica refieren a: la abstracción de un átomo de H de uno de los carbonos (activación C-H) para producir nuevos enlaces C-C y C-heteroátomo (N, X) mediante un acoplamiento oxidativo así mismo, la oxidación de los productos formados y la formación de enlaces múltiples C-C; sin embargo, una de las reacciones más importantes es la introducción de un átomo de oxígeno al sustrato.

Casí cualquier sustrato orgánico es susceptible de ser oxidable ante la presencia de un oxidante de naturaleza orgánica o inorgánica. Sin embargo, las condiciones y catalizadores varían para cada una de las reacciones y con ello el mecanismo de éstas es dependiente de la naturaleza de sustratos como alcanos y alquenos para

formar compuestos más complejos como alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos.

De esta forma, alcanos lineales pueden convertirse en compuestos insaturados (deshidrogenación) al utilizar catalizadores de Ir.

Las oxidación de aldehídos a cetonas y de cetonas hacia ácidos carboxílicos se llevan a cabo mediante el uso de oxidantes inorgánicos como: reactivo de Jones ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), reactivo de Collins (CrO_3 , py en CH_2Cl_2) o PCC que, en miras a la eliminación de la toxicidad producida por estos reactivos con ello encausar una química verde al utilizar complejos organometálicos de Ru^{IV} , Pd^{II} , Ag^{I} .

Por otro lado, la oxidación de olefinas se trata a continuación.

2.3 Oxidación de olefinas

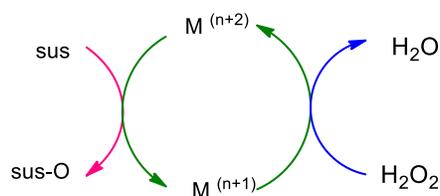
Las reacciones de oxidación de olefinas son de gran importancia en la síntesis orgánica pues a través de estas es posible obtener varios productos finales e intermediarios de interés industrial, farmacéutico, entre otros.

Dichas reacciones proceden mediante tres mecanismos:^{26, 27} coordinación del sustrato a un ión metálico, oxidación por radicales libres y transferencia de oxígeno. A continuación se describen los tipos de oxidaciones.

El primer tipo, refiere a la coordinación del sustrato a un ion metálico. Se caracteriza por tener un metal de transición ($\text{M}^{\text{n}+2}/\text{M}^{\text{n}+1}$) que, en su forma reducida ($\text{M}^{\text{n}+1}$) regresa a su forma oxidada ($\text{M}^{\text{n}+2}$) a través de un agente oxidante O_2 o H_2O_2 que transfiere un átomo de oxígeno al sustrato orgánico (ver esquema 2).

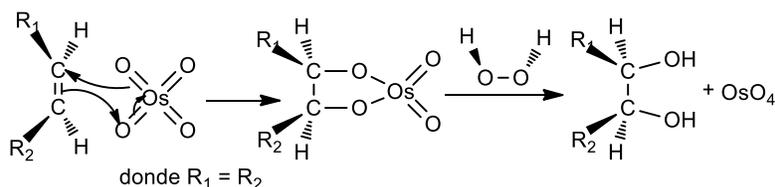
²⁶ Shi Z., Zhang C., Tang C., Jiao N., *Chem Soc Rev*, **2012**, 41, 3381–3480.

²⁷ Punniyamurthy T., Laxmidhar R. *Coord. Chem Rev.*, **2008**, 252, 134 –154.



Esquema 2. Oxidación de olefinas por coordinación de un ión metálico.

Se pueden mencionar dos reacciones de oxidación de este tipo: la hidroxilación²⁸ mediante el uso de OsO_4 y el proceso Wacker²⁹ que es catalizada por un complejo de paladio. El complejo de osmio OsO_4 es representativo de una dihidroxilación para formar dioles. El proceso emana de la formación de un ciclo de cinco miembros que al ser hidrolizado da lugar a la formación de dioles en una misma cara del sustrato (dioles *syn*) lo cual, es importante dentro de la síntesis asimétrica (ver esquema 3). En este proceso se tiene la coordinación del sustrato a través de un ataque nucleofílico de la olefina hacia uno de los oxígenos del complejo de osmio.

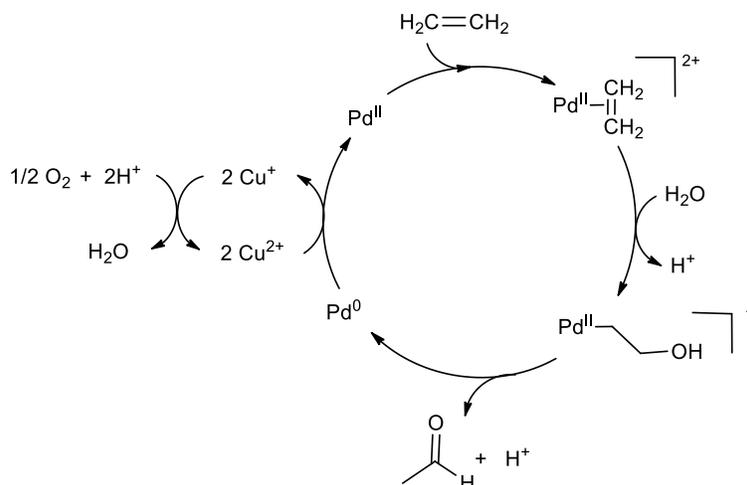


Esquema 3. Oxidación de olefinas usando OsO_4 .

Otro ejemplo es el proceso Wacker que es reconocido a nivel industrial debido a la importancia en la transformación de alquenos, especialmente etileno. En dicho proceso se utiliza como catalizador al complejo $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ el cual, coordina al sustrato en posición η^2 mientras que el oxidante es activado por el Cu^+ formado (del complejo $[\text{CuCl}_2]$) que regenera a la especie catalíticamente activa en la oxidación de Pd^0 a Pd^{II} y el cobre regresa a Cu^{+2} a través de una oxidación donde el O_2 es reducido a la especie O^{2-} (ver esquema 4).

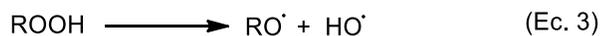
²⁸ Wirth T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 334–335.

²⁹ Stahl S.S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3400 – 3420.



Esquema 4. Oxidación de olefinas (etileno) con Pd en el proceso Wacker.²⁷

Como segundo tipo se tienen las oxidaciones con radicales libres. Este tipo de reacciones utiliza alcanos como sustratos y catalizadores con centros metálicos principalmente de Mn y Co. La reacción se puede entender siguiendo el esquema 5. El hidroperoxo se descompone en presencia del catalizador, posteriormente inicia la etapa de propagación para generar radicales alquilo del alcano y el alquilhidroperoxo (Ec. 1). La segunda propagación se promueve por la reacción del radical alquilo con el oxígeno para producir el radical alquilperoxo (ROO[•] en la ecuación 2). Por otro lado, la obtención de alcóxidos (Ec. 3) inicia nuevas cadenas mediante la abstracción de átomos de hidrogeno de los alcanos. Finalmente se tiene la etapa de terminación de la cadena (Ec. 4).



Esquema 5. Oxidación por radicales libres.

Uno de los ejemplos más representativo de este tipo son las reacciones de oxidación de Baeyer – Villager.

Es por ello que, en las reacciones de oxidación de olefinas los mejores resultados provienen de ligantes inspirados en los sitios activos de metaloenzimas y se les ha denominado ligantes biomiméticos. Estos resultan ser coordinados a través de homodonadores (N,N) como piridinas⁸, porfirinas¹² y derivados; así como heterodonadores (N,O)- o bases de Schiff en ligantes tipo salen⁷, oxazoles⁹ y derivados (ver figura 2).

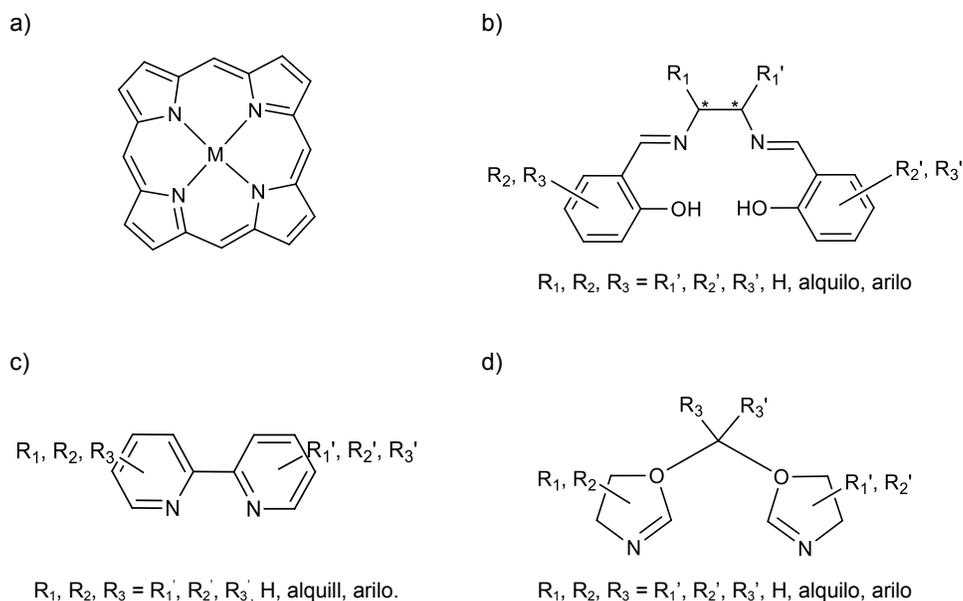


Figura 2. Tipos de ligantes utilizados en las reacciones de oxidación.
a) porfirinas. b) salen. c) piridinas. d) oxazoles.

De este modo, para determinar la actividad y selectividad de los catalizadores se han utilizado sustratos como el ciclohexeno. La oxidación de éste produce seis productos principalmente como se muestra en la figura 3.

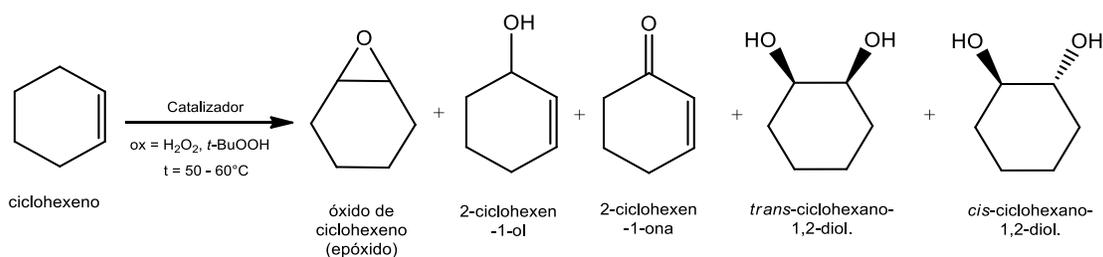


Figura 3. Reacción general de oxidación de ciclohexeno.

En esta reacción se han probado diferentes catalizadores entre los que destacan Co, Cu, Fe³⁵, Mn, Ti³⁶ los cuales, han sido reportados en reacciones tanto homogéneas como heterogéneas⁵ además del uso de nanotubos de carbono^{3b}, polímeros como soportes³⁷, entre otros. Sin embargo, son los ligantes los que juegan un papel fundamental ya que permiten modular la actividad y selectividad del catalizador. En la figura 4 se muestran algunos ligantes heterodonadores (N,O)- reportados en la literatura los cuales se coordinan a centros metálicos de cobalto, cobre y níquel en estado de oxidación (II).

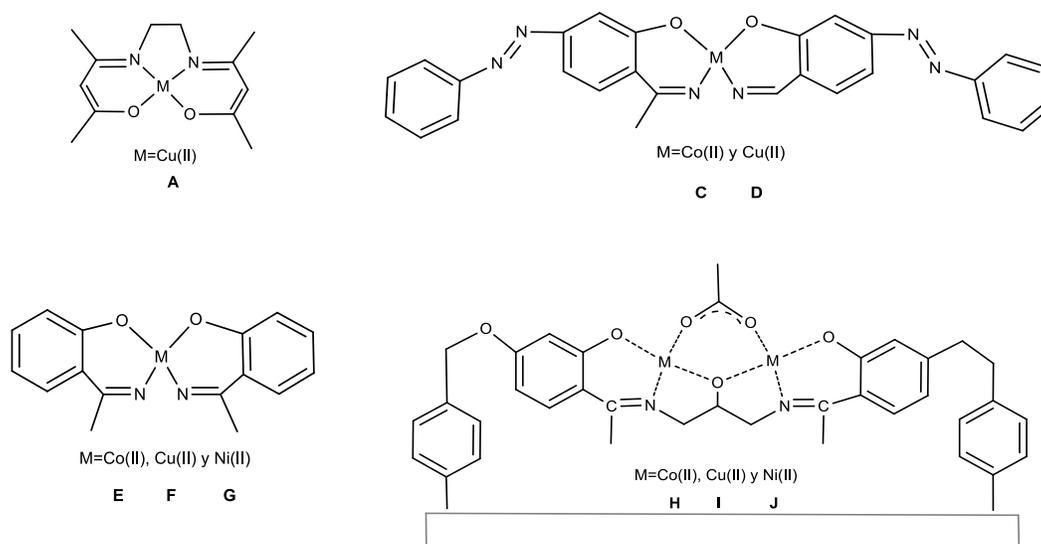


Figura 4. Estructura de catalizadores con diferentes ligantes (N,O)-

Estudios previos con Mn^{II}³⁸ han mostrado el efecto electrónico que tienen el ligante en el centro metálico sobre la conversión de ciclohexeno. Se observa un incremento (29% a un 64%) en la conversión de acuerdo al siguiente orden de ligantes utilizados: acac<salen<bpy que corresponden a los siguientes pares donadores (O,O)-, (N,O)- y (N,N)- respectivamente. Así, los ligantes con átomos coordinantes con menor efecto electroatractor (como el N) hacen más activo al catalizador.

³⁵ Yeon R. J., Kim J., Costas M., Chen K., Nam W., Que L., *Chem Commun.*, **2002**, 1288–1289.

³⁶ Hereijgers B. P. C., Parton R. F., Weckhuysen B. M., *ACS Catal* **2011**, 1, 1183–1192.

³⁷ Samanta S., Laha S.C., Mal N.K., Bhaumik A., *J. of Molecular Catal A: Chemical*. **2004**, 222, 235–241.

³⁸ Salavatti-Niasari M., Farzaneh F., Ghandi M., *J of Mol. Catal A: Chemical*, **2002**, 186, 101-107.

En la tabla 2 se muestra diferentes resultados de la literatura los cuales, utilizan centros metálicos utilizados en este trabajo (cobalto, cobre y níquel) y tipos de ligantes (donador O,O y N,O) mostrado en la figura 4.

Tabla 2. Resultados de la literatura en la reacción de oxidación de ciclohexeno.

entrada	referencia	catalizador	% conversión	Tiempo de reacción (h)	TOF (h ⁻¹)	% selectividad				
						Epoxy	-OH	=O	Dioles	otros
1 ^a	39	A	73	6	87	28	51	12	0.5	8.6
2 ^b	39	B	27	6	4097	33	20	9	3	25
3 ^c	40	C	100	4	26	-	-	100	-	-
4 ^c	40	D	95	4	27	-	6	92	-	2
5 ^d	41	E	53	24	1	88	-	-	-	12
6 ^d	41	F	64	24	0.6	92	-	-	-	8
7 ^d	42	G	56	24	0.4	91	-	-	-	9
8 ^e	43	H	30	10	0.1	7.5	37	32	-	22
9 ^e	43	I	43	10	0.2	8	23	29	-	40
10 ^e	43	J	24	10	0.4	11	26	11	-	51

^aCondiciones de reacción: ciclohexeno (2.06g, 25mmol), H₂O₂ 30%wt (2.83g, 83mmol), catalizador (0.010g, 0.035mmol), MeCN (3mL), 70°C. ^bCondiciones de reacción: ciclohexeno (2.06g, 25mmol), H₂O₂ 30%wt (2.83g, 83mmol), catalizador (0.010g, 0.21%wt Cu), MeCN (3mL), 70°C. ^cCondiciones de reacción: ciclohexeno (10 mmol), *t*-BuOOH (25mmol), catalizador 0.1g, MeCN (10mL). ^dCondiciones de reacción: ciclohexeno (4.10g, 50mmol), H₂O₂ 30%wt (5.67g, 88mmol), catalizador, MeCN (2 mL), 40°C. ^eCondiciones de reacción: ciclohexeno (2mL, 20mmol), O₂ 1atm, catalizador (2mg), 70°C.

Titinchi y colaboradores³⁶ (tabla 2, entradas 1-2) exponen que, los ligantes heterodonadores (N,O)-, coordinados a un centro de cobre, aumenta considerablemente la conversión (>70%) del sustrato en comparación con el catalizador soportado (B=Cu-H-Y) generando en ambos casos los productos de oxidación alilica: ciclohexenona y ciclohexenol siendo éste último es el producto principal. Aunque el TOF es mucho mayor para el catalizador soportado, la conversión del producto es mucho menor que el catalizador homogéneo, como ya se mencionó.

³⁹ Titinchi J. J. S., Von W. G., Abbo S. H., Prasad R., *Catal. Sci. Technol.* **2014**,

⁴⁰ Lashanizadegan M., Zariaian Z., *Catal Lett.* **2011**, 141, 1698-1702.

⁴¹ Gupta K.C., Sutar A.K., *J. of Macromolecular Sci.* **2007**, 44, 1171-1185.

⁴² Gupta K.C., Sutar A.K., *J. of Molecular Catal A*, **2008**, 280, 173-185.

⁴³ Chang Y., Chen H., LV Y., Zha F., Liu H., *J. of Macromolecular Sci,A: Chemistry*, **2011**, 48, 441-446.

Los ligantes salicilamina son sistemas heterodonadores (*N,O*)- en las entradas 4-5 correspondientes a centros metálicos de Co^{II} y Cu^{II} los cuales, muestran conversiones cuantitativas en tan sólo 4h de reacción. En este caso, el mecanismo que opera es el de oxidación alílica al obtener ciclohexenona como el producto principal y, en algunos casos un 100% de selectividad. En este trabajo se estudió la influencia del medio y la variación en la cantidad de oxidante utilizado, observando que, al utilizar disolventes coordinantes como MeCN se promueve la oxidación alílica aun cuando se utiliza $t\text{-BuOOH}^*$ como oxidante mientras que, otros disolventes de naturaleza no polar como cloroformo son selectivos hacia productos no identificados. El cambio en el oxidante en este sistema catalítico también afecta los valores de TOF ya que, estos son menores en comparación con los resultados de los catalizadores A y B, que utilizan H_2O_2 como oxidante y temperaturas elevadas (70°C).

En las entradas 5-7 que corresponde a los catalizadores E, F y G con ligantes tipo salicilamina de los correspondientes centros metálicos Co, Cu y Ni, usando una relación $\text{H}_2\text{O}_2\text{:cat:sus}$ 1:1:1, baja temperatura (40°C) y 24h reacción. Resulta interesante observar que, debido a estas condiciones de reacción la producción de epóxido es mucho mayor (>80%) que los generados en la oxidación alílica (catalizadores C y D de las entradas 3-4). Así al comparar los resultados de los catalizadores C y D contra los E, F y G se puede deducir que, a la temperatura de trabajo en los experimentos 3-4 (70°C) el enlace O-O de peróxido se debilita rápidamente para conducir a una activación C-H del sustrato y generar productos alílicos. Por otro lado, para los catalizadores E, F y G se tienen bajos valores de TOF (ver entradas 5-7) probablemente porque los ligantes tienden a polimerizar y con ello detienen la actividad del catalizador.

Cuando se utilizan catalizadores dinucleares de cobalto, cobre y níquel en las entrada 8-10, se utilizan temperaturas de 70°C y oxígeno molecular como oxidante. Con estas condiciones se tienen principalmente productos de oxidación alílica, incluso se reporta la producción de ácidos carboxílicos lo cual indica que,

* Generalmente en toda la bibliografía consultada se tiene que al utilizar H_2O_2 como oxidante se generan productos de la oxidación alílica.

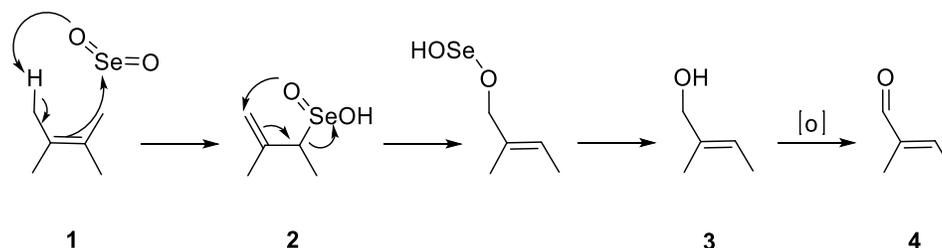
estos catalizadores multinucleares soportados son capaces de generar los últimos productos consecuentes de oxidación alílica incluso producir ácidos carboxílicos (otros productos). Al observar el TOF tan bajo (ver entradas 8-10), se concluye que, el catalizador no cataliza muchos ciclos.

De esta forma se observa que, la reacción de oxidación de ciclohexeno procede a través de dos mecanismos diferentes, la oxidación alílica y la epoxidación.⁴⁴ Donde el primer mecanismo procede debido a la transferencia de un átomo de oxígeno hacia la olefina mediante una activación C-H.

2.4.1 Oxidación alílica

Los complejos de cobre⁴⁵ presentan comúnmente este tipo de activación y aunque aún se desconocen los detalles del mecanismo, se ha propuesto la activación del oxígeno y posterior ataque de éste al sustrato.⁴⁶

También se destaca el mecanismo utilizando SeO_2 como catalizador (ver esquema 6). En las oxidaciones alílicas, los alcoholes como sustratos son susceptibles a la activación del enlace C-H que se logra a través de la interacción entre el centro metálico del catalizador con el átomo de oxígeno del sustrato, así cuanto más fuerte sea la interacción M-O, la ruptura del enlace C-H será más rápida. Posteriormente es posible llevar a cabo una la segunda oxidación mediante catalizadores tipo peroxo.



Esquema 6. Oxidación alílica de olefinas utilizando SeO_2 .

⁴⁴ a) Hereijgers B., Parton R. F., Weckhuysen B., *Catal. Sci. Technol.*, **2012**, 2, 951 – 960. 3b) Cao Y., Yu H., Peng F., Wang H. *ACS Catal*, **2014**, 4, 1617–1625.

⁴⁵ Wendlandt E. A., Suess M. A., Stahl S. S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 11062–11087.

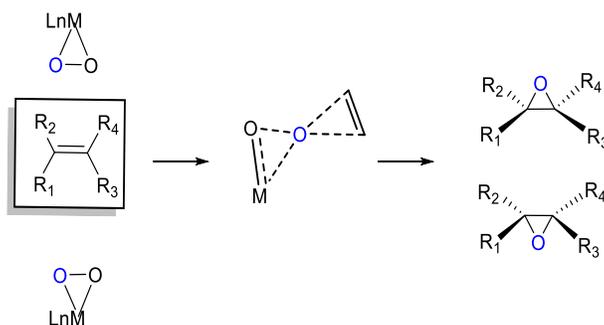
⁴⁶ Van Leeuwen W.N.M P., *Homogeneous Catalysis*, Ed Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2004, pp 387-394.

Se observa una adición del sustrato nucleofílico al centro metálico (1), posteriormente se observa un rearrreglo sigmatrópico (2); enseguida se presenta la descomposición del complejo metálico para generar el alcohol alílico(3), finalmente se puede obtener una segunda oxidación para generar la cetona correspondiente(4).

2.4.2 Epoxidación

Los mecanismos de epoxidación aún son controversiales por lo que se ha realizado modelado molecular para corroborar los experimentos correspondientes a las diferentes rutas de síntesis. De entre los que se destacan los expuestos por Sharpless, Mimoun, Calhorda, Jorgensen, entre otros⁴⁷. Los catalizadores utilizados en esta reacción tienen centros metálicos de Mn, V^{IV}.⁴⁸

Al utilizar el catalizador con vanadio, VO(acac)₂, se determinó que, la transferencia de oxígeno depende de su naturaleza electrofílica en las especies *t*-BuOO y H₂O₂⁴⁹ para producir epóxido o dioles (respectivamente). La transferencia sucede a través de un intermediario concertado (como el que se propone por medio del mecanismo de Sharpless) del cual, se tienen estudios de modelado molecular⁵⁰ (ver esquema 7)



Esquema 7. Intermediario propuesto por Sharpless en la oxidación de olefinas.

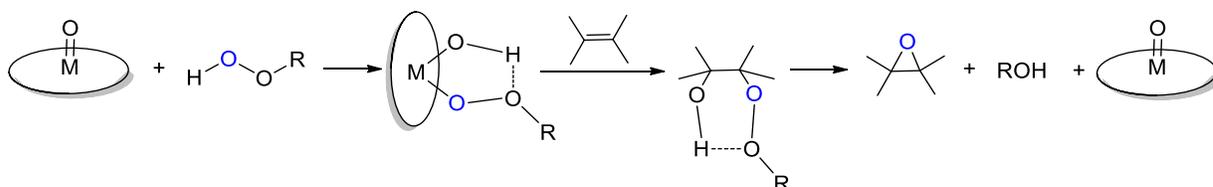
⁴⁷ Chadra P., Pandhare L. S., Umbarkar B. S., Dongare K. M., Vanka K., *J. Chem. Eur.* **2013**, 19, 2030 – 2040

⁴⁸ Sharpless B., Johnson R. A. en *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Ed. I. Ojima) Wiley-VCH

⁴⁹ Saisaha P., W de Boer J., R. Browne W., *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 2059–2074

⁵⁰ Kuznetsov M. I., Costa P. J., *Dalton Trans.*, **2009**, 5460 – 5468.

A pesar de que el mecanismo de Sharpless cuenta con mayor aceptación, Calhorda propone de manera similar a Valentine et al.⁵¹ un mecanismo de epoxidación que procede a través de la transferencia de un oxígeno del hidroperoxo unido al centro metálico ácido el cual, tiene coordinado al alqueno, produciendo la ruptura del doble enlace y la formación del complejo dioxo a través del cual se genera el epóxido y se regenera el catalizador (esquema 8).

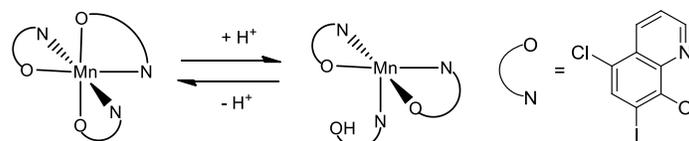


Esquema 8. Mecanismo propuesto por Calhorda en la oxidación de olefinas.

Este mecanismo es citado en un gran número de artículos referentes a la oxidación de olefinas como ciclohexeno.

Uno de los catalizadores más promisorios en las reacciones de oxidación contienen centros metálicos de manganeso, se han determinado dos tipos de reacciones de oxidación (alílica y epoxidación) donde la selectividad del producto depende de la molécula fuente de oxígeno, H_2O_2 y $t\text{-BuOOH}$, respectivamente. Por otro lado, uno de los pasos más importantes en la epoxidación es la transferencia de oxígeno al alqueno lo cual no fue determinado hasta que los estudios de modelado molecular indicaron que, la acidez del centro metálico activa el enlace O-O.

Cuando se utilizan ligantes tipo quinolinas ante la presencia de R-OH se favorece la coordinación del peroxo puesto que se tienen un ligante lábil capaz de descoordinarse parcialmente para interactuar con R-OH (ver esquema 9).

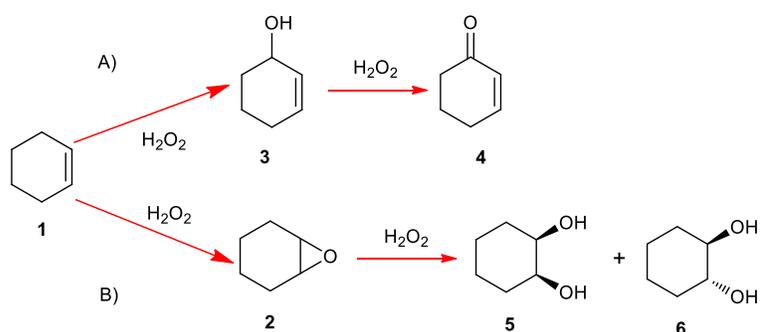


Esquema 9. Descoordinación de ligante (N,O)-.

⁵¹ Selvertone V. J., Nam W., Ho T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 7053-7054.

3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las reacciones de oxidación de olefinas proporcionan valor agregado al sustrato cuando se introduce un átomo de oxígeno al alqueno como lo hacen las metaloenzimas de Co y Cu en la naturaleza. Dicha reacción procede a través de dos mecanismos oxidación alílica y epoxidación (ver esquema 10), que como se mencionó en el apartado anterior, son determinados por el ambiente coordinativo y estérico del ligante en el metal, de manera tal que dirige la selectividad del catalizador; también se ve afectada la actividad catalítica.



Esquema 10. Productos esperados en la oxidación de ciclohexeno. A) Oxidación alílica. B) Epoxidación.

En este sentido surge la necesidad de evaluar el comportamiento catalítico de los compuestos de coordinación de Co, Cu y Ni en la reacción de oxidación de ciclohexeno utilizando dos familias de ligantes de diferente naturaleza. Por un lado, los catalizadores con ligantes heterodonadores (*N,O*)- derivados de pseudoefedrinas²³ (ver figura 5) que fueron sintetizados y caracterizados por el grupo de la Dra. Barba mientras que, con fines comparativos se sintetizaron y caracterizaron los catalizadores con ligantes homodonadores (*O,O*)- acetilacetato.

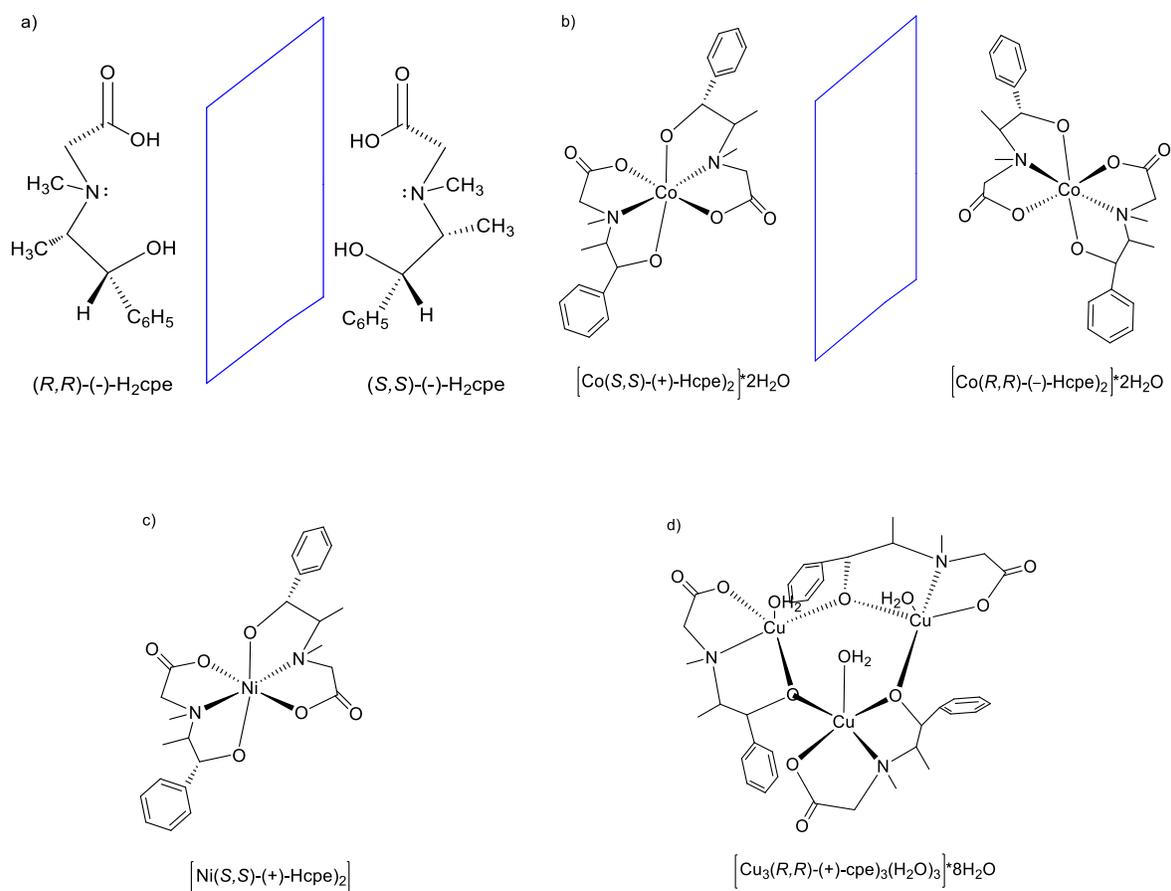


Figura 5. Catalizadores con ligantes derivados de pseudoefedrianas²³ (carboxilatos de aminoalcoholes)
a) Ligantes enantioméricos derivados de carboxilatos de aminoalcoholes. b) Compuesto homonuclear de Co^{II} , $[\text{Co}(R,R)\text{-}(+)\text{-Hcpe}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**Coss**) y $[\text{Co}(S,S)\text{-}(-)\text{-Hcpe}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**Corr**). c) Compuesto homonuclear de Ni^{II} , $[\text{Ni}(S,S)\text{-}(-)\text{-Hcpe}]_2$ (**Niss**). d) Compuesto trinuclear de Cu^{II} $[\text{Cu}_3(R,R)\text{-}(+)\text{-cpe}]_3(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**Cu₃rr**).

²³ Avila Torres Y. A., *Síntesis, caracterización y evaluación de las propiedades magnéticas de compuestos de coordinación con ligantesquirales*. Tesis Doctoral, UNAM, junio 2013.

4. HIPÓTESIS

Los catalizadores con ligantes oxigenados, acac, pueden desfavorecer la oxidación de sustratos orgánicos ya que, este tipo de ligantes (O,O)- contienen átomos muy electronegativos que evitan la reducción del oxígeno del peróxido. No así los catalizadores con ligantes heterodonadores (N,O)- para los cuales se sugiere que se favorezca la oxidación.

En el mismo sentido del uso de ligante derivados de aminoalcoholes puede ayudar a incrementar la selectividad debido al mayor impedimento estérico que proporciona el catalizador en comparación con los ligantes acetilacetato.

Por otro lado, como se mencionó en antecedentes, los catalizadores multinucleares conducen a una mayor actividad y selectividad catalítica que aquellos homonucleares debido a que se espera un efecto cooperativo entre los distintos centros metálicos como ocurre en las metaloenzimas de cobre tipo 2.

5. OBJETIVOS

Es por ello que, el objetivo general de este trabajo es evaluar el comportamiento catalítico de compuestos de Co^{II} , Cu^{II} y Ni^{II} conteniendo ligantes donadores (N,O)- y (O,O)- en la oxidación de ciclohexeno.

Por lo anterior, los objetivos particulares en este trabajo fueron:

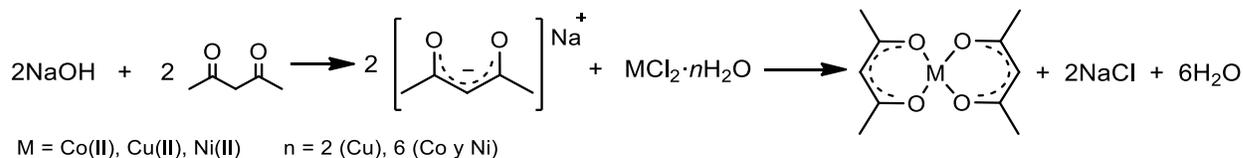
- Sintetizar y caracterizar los complejos con el ligante acetilacetato.
- Establecer el efecto de la naturaleza de los centros metálicos Co^{II} , Cu^{II} y Ni^{II} en los catalizadores utilizados sobre la actividad y selectividad de la reacción.
- Estudiar el efecto producido por el entorno de los ligantes, acetilacetato (O,O) y los ligantes quirales derivados de carboxilatos de aminoalcoholes (N,O) en la actividad y selectividad en esta reacción.
- Determinar el mecanismo preferencial de estos catalizadores en la reacción de oxidación de ciclohexeno.

6. RESULTADOS

En este capítulo se exponen los resultados alcanzados y su análisis, por lo cual se presenta dividido en tres secciones. En la primera sección se presenta la síntesis y caracterización de los compuestos de coordinación de Co^{II} , Cu^{II} y Ni^{II} con el ligante acetilacetato; en la segunda se discuten las propiedades físicas más relevantes de los compuestos aislados así como la caracterización realizada mediante espectroscopía infrarroja, espectroscopia electrónica en estado sólido UV-Vis-NIR y análisis termogravimétrico. Finalmente, en la sección tres se analizan los resultados de la evaluación catalítica de $[\text{M}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_n]$ ($\text{M}=\text{Co}^{\text{II}}$, Co^{II} , $n=2$ y Cu^{II} , $n=0$) así como de $[\text{M}(\text{HL})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Co}^{\text{II}}$, $\text{HL}=(R,R)\text{-}$, $(S,S)\text{-Hcpe}$, $n=1$; $\text{M}=\text{Ni}^{\text{II}}$, $\text{HL}=(S,S)\text{-Hcpe}$, $n=0$) y $[\text{Cu}_3\text{L}_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $\text{L}=(R,R)\text{-}$, $(R,S)\text{-cpe}$ en la reacción de oxidación de ciclohexeno.

6.1 Síntesis de los compuestos de coordinación del tipo $[\text{M}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_n]$

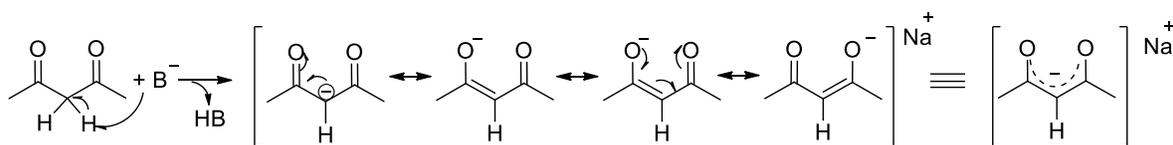
En el siguiente esquema se muestra la reacción general de síntesis de los compuestos de coordinación con centros metálicos de Co^{II} , Cu^{II} y Ni^{II} para utilizarlos en la reacción de oxidación de ciclohexeno. En la síntesis se pueden observar dos etapas: la formación inicial del acetilacetato de sodio; posteriormente la sustitución de ligantes coordinados al metal por el acac.



Esquema 11. Síntesis general de los compuestos de coordinación con ligante acetilacetato.

6.1.1 Formación de acetilacetonato de sodio.

La 2,4-pentanonodiona es una dicetona α,β -insaturada la cual es utilizada, en su forma aniónica, como ligante en diferentes complejos ya que estabiliza la carga del metal a través de dobles enlaces conjugados en el sistema O-C-C-O y forma componentes quelato estables. Para formar el anión de esta dicetona es necesario desprotonar el carbono central utilizando una base, como hidróxido de sodio, que abstrae el protón α a los carbonilos produciendo enlaces conjugados y un par electrónico libre, que están deslocalizados en un sistema heterocíclico (ver esquema 12). Se puede saber que se ha producido acetilacetonato de sodio al observar que el color de la reacción se torna amarillenta, consecuencia de esta deslocalización electrónica.



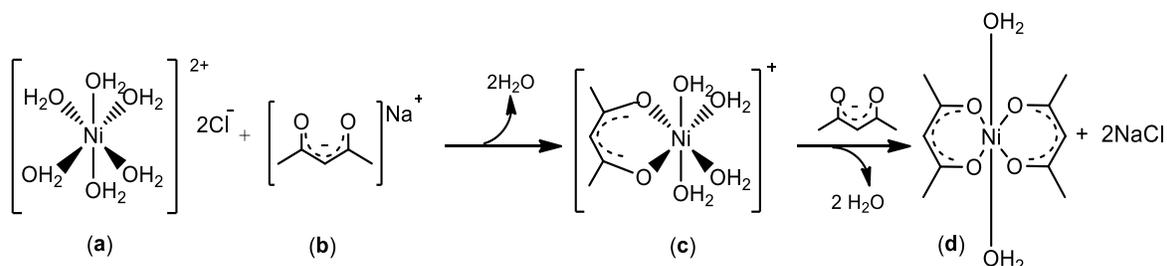
Esquema 12. Formación de acetilacetonato de sodio, considerando la isomería ceto-enol de la 2,4-pentanonodiona

6.1.2 Reacción de sustitución de ligantes

Para sintetizar los complejos dicetona se parte de los hexaacuocomplejos de metales de transición, mismos que se forman cuando la sal metálica se disuelve en agua. Entonces se entiende que se han formado complejos octaédricos (ver esquema 13) a través de enlaces de coordinación con moléculas de agua como ligantes⁵² (a). Así, al agregar el ligante aniónico acetilacetonato (b), éste se acerca al hexaacuocomplejo para sustituir dos moléculas de agua y formar el complejo monosustituido (c). Dado que la relación acetilacetonato de sodio:metal 2:1, otra molécula del ligante se coordina al metal desplazando nuevamente dos moléculas de agua. De esta manera se obtiene el complejo disustituido (d) que puede o no tener interacciones con moléculas de agua del medio. En el caso de Ni^{II} se

⁵²Purchell K. F., Kotz J. C. *Química Inorgánica*, Ed.Reverté, España, 1979; Vol. II, 890 – 930.

presentan dos interacciones axiales con agua generando un complejo con geometría octaédrica distorsionada, como se presentará posteriormente.



Esquema 13. Reacción general de sustitución de ligantes para el compuesto de $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$.

Es necesario señalar que, para la síntesis de los compuestos de coordinación $[\text{M}(\text{acac})_2]$ se realizaron cambios a las técnicas reportadas en la literatura^{53, 54, 55} debido a las experiencias obtenidas durante el proceso de experimentación de la síntesis. Las modificaciones principales se enlistan a continuación. Primeramente se utilizó NaOH como base en todas las síntesis del ligante aniónico acetilacetato; en segundo lugar se determinó una velocidad de agitación de 1000 rpm para mezclar de manera vigorosa los reactivos en la síntesis de los complejos dicetona.

Los principales cambios se discuten a continuación. Se utilizó NaOH en todas las reacciones para generar el acetilacetato de sodio. En la síntesis del complejo de cobalto se observó un bajo rendimiento cuando no se aplicó agitación vigorosa y durante 30 min de reacción. De esta forma se identificó una mezcla de complejos de Co^{II} y Co^{III} los cuales tenían dos y tres ligantes coordinados; dichos complejos se pueden diferenciar por los colores salmón y verde, respectivamente. Cuando se incrementó la velocidad de agitación a 1000 rpm y tiempo de reacción 1h, se obtuvo únicamente el complejo de Co^{II} con un 60% de rendimiento. Por otro lado, en la síntesis del complejo de cobre se obtuvieron pequeñas agujas finas las cuales se produjeron fácilmente durante la adición de la solución del hexaacuocomplejo de Cu^{II} a la que contenía el acetilacetato de sodio seguido

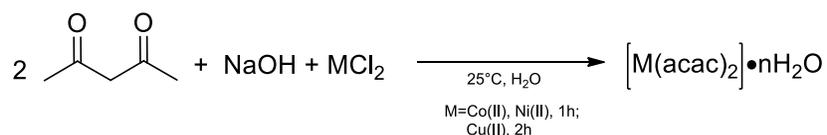
⁵³a) Ellen J. B., Ragsdale R. O.; Cap. III en *Inorganic Synthesis*, T. Moeller, Ed.; Mc Graw Hill, **1957**; Vol. 11, pp 82–84.

b) Goff H. M., Hines J., Griesel J., Mossman C., *J. Chem. Edu.* **1982**, 59, 5, 422–423.

⁵⁴David L., Cracium C., Cozar O., Chis V., August C., Rusu D., Rusu M. *J. Mol. Struct.* **2001**, 563, 573–578.

⁵⁵Conard, F. W., Burl E. B.; Cap.VB en *Inorganic Synthesis*; T. Moeller, Ed.; Mc Graw Hill, **1957**; Vol. 5, pp 105–108.

de 2h de agitación, cuándo se dejó reposar el extracto obtenido (ver sección 6.2.2) se obtuvieron cristales con un rendimiento del 71% el cual, es ligeramente menor al reportado (tiempo 2h y 80% rendimiento). En la síntesis del complejo de Ni^{II}, se vertió la solución del hexaacuocomplejo de Ni^{II} a la de acetilacetonato de sodio, como en el procedimiento anterior; así, el precipitado del producto se observó al final de la adición y se dejó agitar por 1h obteniendo un rendimiento del 46%. En el esquema 14 se resumen los tiempos de reacción utilizados en la formación de cada compuesto de coordinación.



Esquema 14. Reacciones de síntesis de los compuesto de coordinación *bis*-acetilacetonato con metales de transición Co, Cu y Ni.

Al comparar las características físicas así como los rendimientos obtenidos en la síntesis de estos compuestos se tiene que, el tiempo de reacción es un factor importante para la formación del correspondiente complejo para obtener mejores rendimientos.

6.2 Caracterización de complejos

6.2.1 Aspectos físicos

Los compuestos sintetizados con ligante acetilacetonato fueron obtenidos como polvos y cristales. Una de las formas de caracterizar estos cristales es a través de su punto de fusión. Así, para el complejo de cobre se encontró que los cristales fundieron en un intervalo de 220–221°C. Los complejos de cobalto y níquel presentaron fenómenos diferentes a distintas temperaturas. Se observó que, a 120°C el sólido del compuesto de cobalto se embebió en un líquido procedente del mismo, antes de observar la fusión completa del sólido; esto permite pensar en la existencia de moléculas de agua que se localizan en la red cristalina, la cual al

romperse, las moléculas de agua disuelven al compuesto. Por otro lado, a 250°C el polvo correspondiente al compuesto de níquel cambió de color de verde a café indicando descomposición del mismo. Lo anterior impidió la correcta determinación de los puntos de fusión. Estos tres fenómenos fusión, delicuescencia y descomposición respectivamente se deben posiblemente a los diferentes arreglos en las celdas unitarias de cada compuesto.

Tabla 3. Aspectos físicos generales

Metal de compuesto	Apariencia física del compuesto	Punto de fusión (°C)	Solubilidad		
			CH ₂ Cl ₂	MeCN	H ₂ O
Co	Polvo salmón	120 ^a	soluble	soluble	No soluble
Cu	Cristales azules	220 - 221	media	parcial	No soluble
Ni	Polvo verde – aqua	>250 ^b	No soluble	soluble	No soluble

^aSe observó delicuescencia. ^bSe descompone a partir de esta temperatura

Se realizaron pruebas de solubilidad utilizando una amplia gama de disolventes como: metanol, ciclohexano, THF, cloroformo, benceno, diclorometano, acetonitrilo y agua obteniendo algunos resultados desfavorables pues no todos los compuestos sintetizados se disolvieron totalmente. En la tabla 3 se exponen las muestras más representativas observando que, en disolventes polares como el agua la solubilidad fue nula; sin embargo, en diclorometano los complejos se solubilizaron en mayor medida, lo cual permite pensar que se requiere de un medio de baja polaridad. Al observar los resultados en acetonitrilo, que es un medio polar pero coordinante, se obtuvo un mejor resultado. Esto permite considerar que disolventes coordinantes son lo más apropiados para evaluar estos complejos como catalizadores

6.2.2 Espectroscopía de Infrarrojo (IR)

Al utilizar la espectroscopia de infrarrojo (IR) se verificaron los grupos funcionales del ligante acetilacetato enlazado al metal; así como las combinaciones de las

contribuciones de los grupos funcionales (ver tabla 4). Se observan dos bandas anchas en el intervalo de $3600 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ en los complejos de cobalto y níquel (ver figura 6). Dichas señales son debidas a la vibración del grupo funcional $-\text{OH}$ presente; asimismo se sugiere la presencia de moléculas de H_2O en los complejos de Co y Ni.

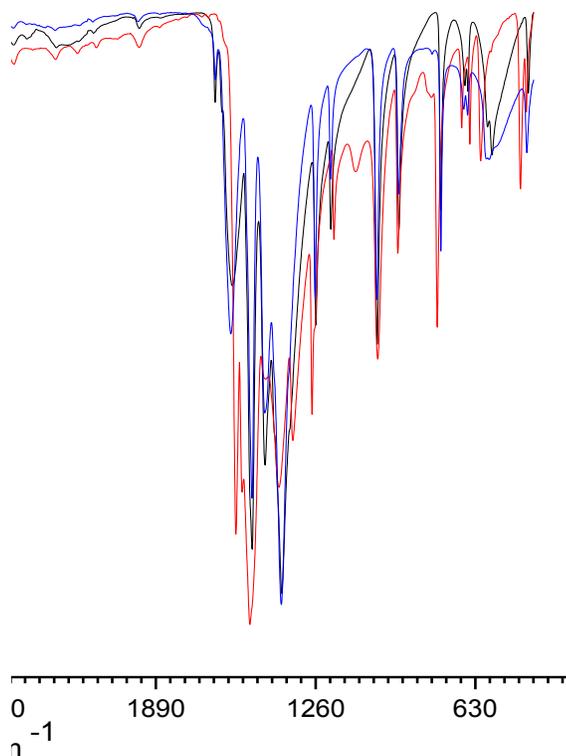


Figura 6. Espectros IR para los compuestos $[\text{M}(\text{acac})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Co^{II} , Ni^{II} y Cu^{II}).

Se identificaron frecuencias características en el intervalo de $2850-2950 \text{ cm}^{-1}$ que corresponden a la presencia de metilos, metilenos del ligante orgánico además de sus correspondientes señales de confirmación $\delta(\text{C-H}_{\text{sat}}) = 1393, 1404$ y 1395 cm^{-1} para los complejos de Co, Cu y Ni, respectivamente. Se encontraron bandas en 1655 y 1580 cm^{-1} , dichos valores señalan la presencia de las cetonas del ligante acetilacetato.

Al comparar las frecuencias de vibración correspondientes a M-O en los metalociclos, se observaron mayores frecuencias de vibración en la especie de cobre⁴ que los análogos de cobalto y níquel. Con base en ello, se puede pensar

que, el primer complejo presenta una interacción más fuerte M–acac puesto que se demandó más energía para hacer vibrar los enlaces del ligante⁵⁶.

Tabla 4. Identificación de grupos funcionales en los complejos [M(acac)₂]·nH₂O (Co^{II}, Ni^{II} y Cu^{II}) a través de espectroscopia IR⁵⁷.

Vibración	Grupo funcional	Número de onda (cm ⁻¹) ^a		
		Co ^{II}	Cu ^{II}	Ni ^{II}
$\nu(\text{OH})$	-OH	3400 <i>a</i>	-	3403 <i>a</i>
$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$	metilo	2989 <i>d</i>	2966 <i>d</i>	2990 <i>d</i>
$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$	metileno	2925 <i>d</i>	2922 <i>d</i>	2927 <i>d</i>
$\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$, acac	carbonilo	1655 <i>d</i>	-	1655 <i>d</i>
$\nu_{\text{as}}(\text{C=O deslocalizado})$, acac	carbonilo	1587 <i>m</i>	1574 <i>f, ag</i>	1594 <i>m</i>
$\delta(\text{OH})$	-OH	1510 <i>f</i>	-	1510 <i>f</i>
$\nu_{\text{s}}(\text{C=C deslocalizado})$	Ciclo deslocalizado	1459 <i>f</i>	1450 <i>h</i>	1460 <i>m</i>
$\delta_{\text{d}}(\text{C-H}_{\text{sat}})$	metilo	1393 <i>mf</i>	1404 <i>f</i>	1395 <i>f</i>
$\delta_{\text{s}}(\text{C-H}_{\text{sat}})$	Ciclo deslocalizado	-	1350 <i>f</i>	-
$\nu(\text{C-CH}_3) + \nu(\text{C=C})$ deslocalizado	Ciclo deslocalizado	1259 <i>m, ag</i>	1274 <i>f</i>	1261 <i>ag</i>
$\delta(\text{C-CH}_3) + \nu(\text{C=C})$ deslocalizado	Ciclo deslocalizado	1200 <i>m, ag</i>	-	1201 <i>d</i>
$\nu_{\text{s}}(\text{C=C}) + \nu_{\text{s}}(\text{C-CH}_3)$ acac	Ciclo deslocalizado	1017 <i>f</i>	1015 <i>f</i>	1019 <i>f</i>
$\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C-O})$ acac	Ciclo deslocalizado	931 <i>ag</i>	935 <i>f</i>	934 <i>m</i>
$\delta_{\text{o}}(\text{C-H})$		767 <i>ag</i>	780 <i>f</i>	766 <i>ag</i>
$\delta_{\text{o}} \text{C-C-(O)-C}$	Ciclo deslocalizado	671 <i>md</i>	683 <i>m</i>	675 <i>md</i>
$\delta(-\text{OH})$	(-OH)	659 <i>md</i>	-	660 <i>md</i>
$\nu \text{ M-O} + \delta \text{ anillo}$	Metalociclo	564 <i>h</i>	609 <i>m</i>	575 <i>md</i>
$\delta \text{ anillo}$		421 <i>m</i>	429 <i>d</i>	427 <i>m</i>

^ad=débil, md=muy débil, f=fuerte, mf= muy fuerte, m=medio, h=hombro, a=ancho, ma=muy amplio, ag=agudo.

⁵⁶Nakamoto K., McCarthy P. J., Martell A. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, (6), 1272–1276.

⁵⁷a) Nakamoto K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and coordination compounds*, 5th ed, Wiley Interscience, **1997**; pp 259-265. b) Mikami M., Nakagawa I., Shimanouchi T., *Spectrochimica Acta A: Molecular Spectroscopy*, **1967**, 23, 1023–1053.

6.2.3 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico estudia el cambio de masa del compuesto cuando se expone a cambios de temperatura durante un intervalo de tiempo.

El compuesto de cobalto presentó frecuencias características en IR de los compuestos con ligante acetilacetonato y el grupo funcional –OH por lo que se analizó la masa del mismo en una termobalanza (ver tabla 5). En el intervalo de 65–105°C (anexo A.1) se determinó la primera pérdida del 13% de muestra. Dado este intervalo de temperatura se propone que, la masa perdida se adjudica a moléculas de agua. Posteriormente en el intervalo de 135–266°C se observó una segunda pérdida de 71% que se confiere al desprendimiento de dos moléculas del ligante acetilacetonato durante la descomposición del compuesto. Con base en estos resultados se propone que la fórmula del compuesto de coordinación es $[\text{Co}(\text{acac})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

El espectro de IR del complejo de cobre solamente muestra vibraciones de los grupos funcionales del ligante. Así, el análisis termogravimétrico (ver tabla 5) señala una pérdida en el intervalo de 166–270°C (anexo A.2) ocurre el desprendimiento del 93% de masa del complejo correspondiente a dos moléculas de ligante. Entonces se considera la fórmula del complejo como $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$.

El complejo de níquel mostró vibraciones en el IR correspondientes al ligante bidentado y moléculas de agua. Al realizar el análisis termogravimétrico (ver tabla 5) se observa la primera pérdida del 14% en el intervalo de 55–120°C (anexo A.3). Estas son moléculas de agua de cristalización. En el intervalo de 162–335°C se desprenden dos moléculas del ligante durante en la descomposición. Por lo que, se sugiere que la fórmula del compuesto es $[\text{Ni}(\text{acac})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tabla 5. Pérdida de masa de los complejos $[M(\text{acac})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ con $M = \text{Co}, \text{Cu}$ y Ni .

Metal del compuesto	Primera pérdida					Segunda pérdida				
	T (°C)	% pérdida masa			Moléculas de H ₂ O	T (°C)	% pérdida masa			Moléculas de acac
		Experi-mental ^a	teórico	% error			Experi-mental ^a	teórico	% error	
Co	65 – 105	13	12	6	2	135 – 266	71	68	5	2
Cu	-	-	-	-	-	166 – 270	93	75	24	2
Ni	55 – 120	14	12	17	2	162 – 335	57	67	16	2

^aCondiciones de análisis: rango de temperatura 25 – 400 °C, velocidad de calentamiento 10 °C/min.

Así, los compuestos de cobre y níquel contienen dos moléculas de agua. Esta información no es suficiente para determinar la estructura del complejo por lo cual, se utilizan dos técnicas más para caracterizar los complejos sintetizados.

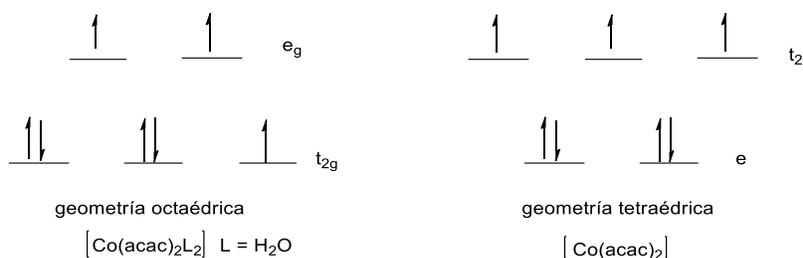
6.2.3 Susceptibilidad magnética y espectroscopía electrónica

UV-Vis-NIR

Mediante el uso de la técnica de susceptibilidad magnética se conoce el número de electrones desapareados en un determinado compuesto de coordinación que, aunado al estudio de espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR se puede elucidar la geometría del compuesto a través de la configuración electrónica del metal.

El complejo de cobalto presentó un valor experimental de 3.4 MB correspondientes a tres electrones desapareados por lo que se plantea un número de oxidación de II y una configuración d^7 . Dicha determinación es mayor a otros valores reportados en la literatura⁵⁸ lo cual significa que se trata de un complejo de alto espín. Particularmente, este tipo de compuestos de cobalto producen estructuras con geometrías tanto octaédrica como tetraédrica, ver esquema 15.

⁵⁸Huhey J. E., Keiter E. A., Keiter R. L. *Química Inorgánica de estructura y reactividad*, Ed. Oxford, México, 2005; pp 425–435.



Esquema 15. Desdoblamientos en un campo cristalino para Co^{II} .

Al observar el espectro de absorción de este compuesto color salmón (ver figura 7) se aprecian tres transiciones ν_1 , ν_2 y ν_3 con los siguientes valores $\nu_1=9100\text{cm}^{-1}$ (1099nm), $\nu_2=15,600\text{cm}^{-1}$ (641nm) y $\nu_3=19,700\text{cm}^{-1}$ (507nm); aunado a la presencia de una banda con un alto coeficiente de absorción correspondiente a una transferencia de carga $\text{TC}=25600\text{cm}^{-1}$ (390nm). Dichas absorciones son características de un complejo octaédrico y se descarta la geometría tetraédrica (dos transiciones características)⁵⁹. Por lo tanto al presentar 3 electrones desapareados se tiene una multiplicidad de espín de cuadruplete para el término espectroscópico basal $T_1(\text{F})$ (determinado usando el ANEXO B.1 y B.2) el cual es excitado a otros términos de mayor energía correspondiente a las absorciones observadas como sigue: ${}^4T_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^4T_{1g}(\text{F})$, ${}^4A_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^4T_{1g}(\text{F})$ y ${}^4T_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^4T_{1g}(\text{F})$.

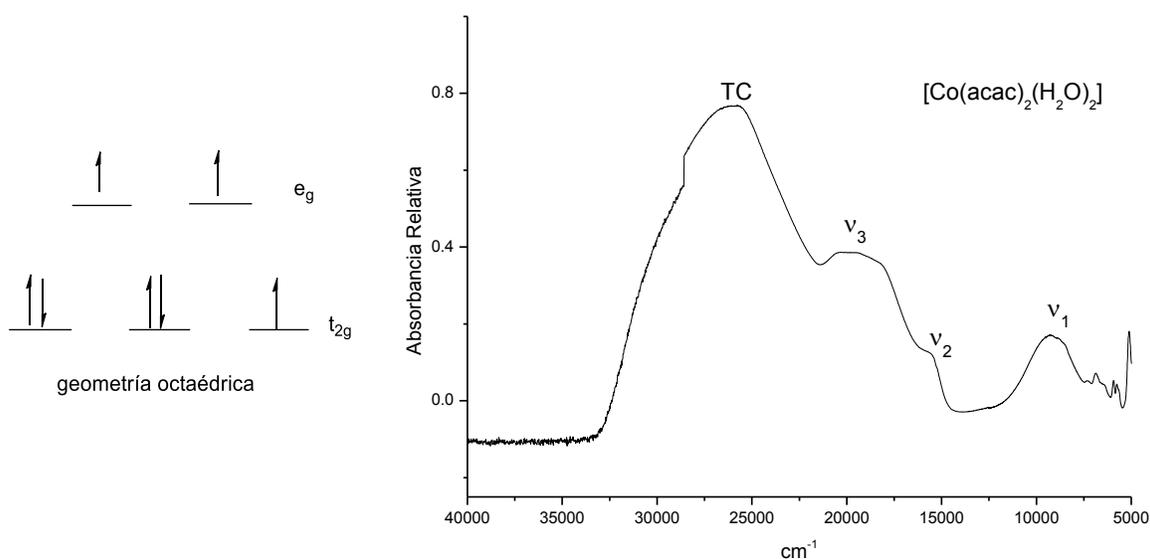
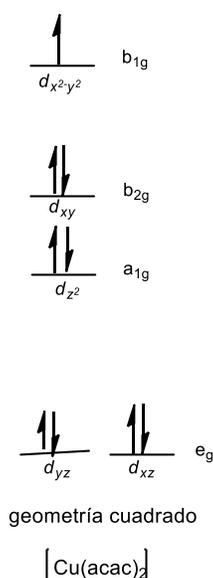


Figura 7. Desdoblamiento de orbitales d para un compuesto octaédrico de Co^{II} (izquierda). Espectro de UV-Vis-NIR para el compuesto $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (derecha).

⁵⁹ a) Sutton D., Espectros electrónicos de los complejos de los metales de transición., Editorial Reverté S.A., España, 1975, pp 177-180. b) Cotton F.A., Goodgame D.M.L., Goodgame M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, 83, 4680-4699.

Con base en los resultados se tiene que, la fórmula del compuesto es $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. Donde las moléculas de agua (determinada por termogravimetría), interaccionan en las posiciones axiales del compuesto y que sugieren una geometría octaédrica. Ésta es corroborada a través de las transiciones observadas en los espectros de absorción UV-Vis-NIR.

El complejo de Cu presentó un momento magnético de 1.8MB que corresponde a un electrón desapareado en el complejo por lo que se plantea una configuración d^9 para un Cu^{II} . Por otro lado, el espectro de IR (sección 4.2.2) solamente mostró los grupos funcionales del ligante coordinado y a través del estudio de termogravimetría se descarta la presencia de agua en el complejo. Los compuestos de Cu^{II} se caracterizan por presentar una geometría cuadrada⁶⁰ ya que no es posible estabilizar una geometría tetraédrica.



Esquema 16. Desdoblamiento en un campo cristalino para Cu^{II} .

El compuesto de Cu^{II} tiene sólo un electrón desapareado el cual, al ser excitado genera un cambio en el término espectroscópico. Así al observar la figura 8 se muestran dos absorciones; la primera es una banda ancha $\nu_1=16400\text{cm}^{-1}$ (609nm) resulta ser única y ancha debido a las altas probabilidades en las transiciones

⁶⁰J. Gažo, I.B. Bersuker, J. Garaj, M. Kabešová, J. Kohout, H. Langfelderová, M. Melník, M.Serátátor, F. Valach, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, 19, 253–297.

entre términos espectroscópicos para este complejo de Cu^{II} cuadrado plano⁶¹ que va de $^2T_{2g} \leftarrow ^2E_g$ (Anexo B.1 y B.3). A mayor energía se tiene la segunda absorción en 24950cm^{-1} (400nm) que se atribuye a una transferencia de carga (TC) la cual, ha sido reportada en la literatura⁶².

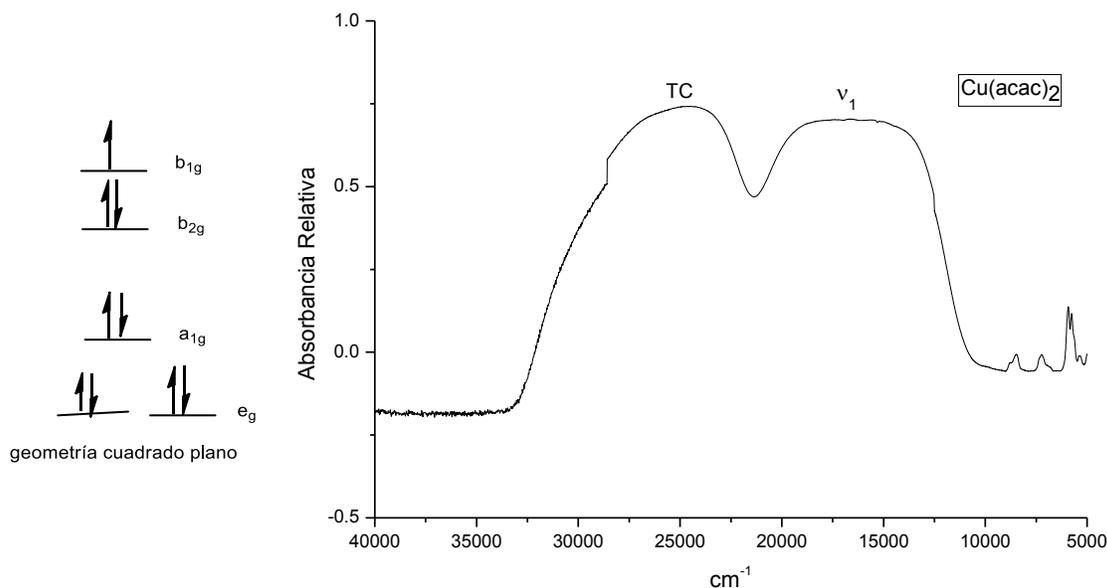
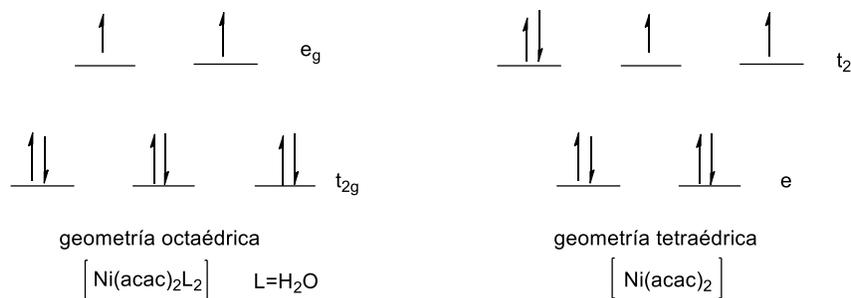


Figura 8. Desdoblamiento de orbitales d para un compuesto cuadrado de Cu^{II} (izquierda). Espectro de UV-Vis-NIR para el compuesto $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ (derecha).

Por otro lado, el complejo de Ni presenta un momento magnético de 2.7 MB lo cual indica que, existen dos electrones desapareados en una configuración d^8 a estos compuestos se les puede asignar geometrías tetraédrica u octaédrica⁶³, ver esquema 17.



Esquema 17. Desdoblamientos en un campo cristalino para Ni^{II}.

⁶¹Op Cit. 3.

⁶²Fackler J. P., Cotton F. A., Barnum D. W., *Inorg. Chem.*, **1963**, 2, 97 – 101.

⁶³Greenwood N.N., Earnshaw A., *Chemistry of the elements.*, Pergamon Press, UK, **1986**, pp 1342–1346.

El compuesto sintetizado verde-aqua presenta tres absorciones dentro del rango de la luz visible $\nu_1=9050\text{cm}^{-1}$ (1105nm), $\nu_2=16060\text{cm}^{-1}$ (622nm) y $\nu_3=27800\text{cm}^{-1}$ (359nm) además de una banda de absorción asignada una TC en 31480cm^{-1} (317nm) puesto que se presenta entre el rango de radiación UV y Vis, ver figura 9. Estos resultados son característicos de una geometría octaédrica. Así, las transiciones electrónicas presentan una multiplicidad de espín de triplete con un estado basal $A_{2g}(F)$ (Anexo B.1 y B.4). Por tanto, a cada banda de absorción ν_1 , ν_2 y ν_3 le corresponden las siguientes transiciones: ${}^3T_{2g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$, ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$ y ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$.

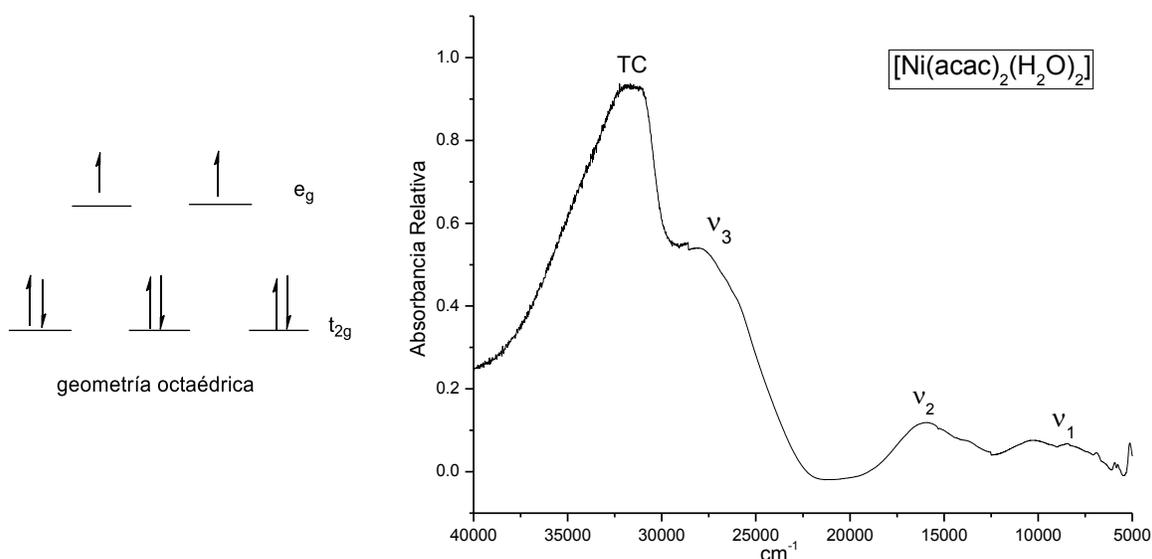


Figura 9. Desdoblamiento de orbitales d para un compuesto octaédrico de Ni^{II} (izquierda). Espectro de UV-Vis-NIR para el compuesto $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (derecha).

Así, se propone como fórmula del compuesto $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ donde las moléculas de agua (determinadas por termogravimetría) propician una geometría octaédrica de acuerdo al análisis de susceptibilidad magnética y espectroscopía de absorción UV-Vis-NIR.

Finalmente, aunque los compuestos de Co^{II} y Ni^{II} contienen dos moléculas de agua, por el análisis de espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR se concluye que interaccionan débilmente en las posiciones axiales, generando un entorno octaédrico alrededor del metal. Mientras que, el compuesto de Cu^{II} solamente

exhibe la coordinación del ligante bidentado que produce una geometría cuadrado plano la cual, es confirmada por espectroscopía de absorción UV-Vis-NIR.

6.3 Evaluación catalítica de la reacción de oxidación de ciclohexeno.

La reacción de oxidación estudiada emplea como sustrato una olefina cíclica, ciclohexeno. Se utilizó acetonitrilo como disolvente debido a la solubilidad de las especies involucradas (sección 4.2.1) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2)[‡] como oxidante ya que es una sustancia amigable con el medio ambiente pues se reduce a H_2O .

6.3.1 Oxidación de ciclohexeno catalizada por compuestos



Los complejos $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**C1**), $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ (**C2**) y $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**C3**) se disuelven en MeCN posteriormente se adiciona H_2O_2 , esta última especie es el agente oxidante que permite la transferencia de oxígeno a la olefina cíclica a través la descomposición del H_2O_2 en presencia del catalizador⁶⁴.

La reacción catalítica se presenta en la figura 10.

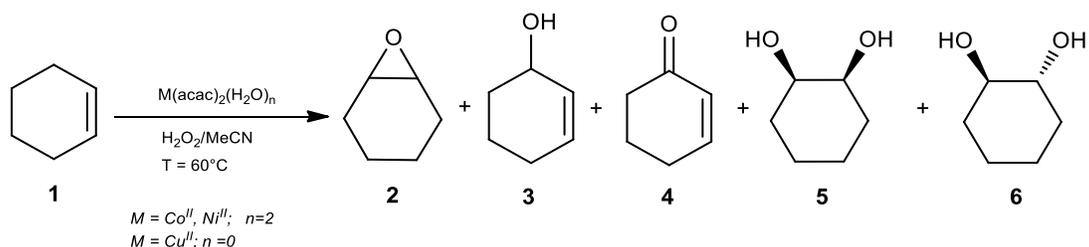


Figura 10. Reacción de oxidación de ciclohexeno que utiliza catalizadores *bis*-acetilacetato con metales de transición.

Los resultados de las catálisis fueron tomados independientemente a una temperatura de 60°C , es decir, se programó una reacción para cada uno de los

[‡]La descomposición del H_2O_2 (temperatura $> 80^\circ\text{C}$) produciría radicales OH^\cdot que degradarían de algunos productos.

⁶⁴ Salem I. A., El-Maazawi M., Zaki A. B., *Int. J. Chem. Kinetics*, **2000**, 32, 643 – 666.

tiempos de reacción, 18 y 24 horas, excepto el complejo de níquel el cual sólo se evaluó a 24h. La tabla 6 contiene dichos resultados.

Tabla 6. Resultados de la reacción de oxidación de ciclohexeno con catalizadores *bis*-acetilacetato, homodonadores (O,O)-^a.

Compuesto	Abreviatura	Entrada	tiempo (horas)	TOF (h ⁻¹)	% conversión ^b	Selectividad ^c		
						% 2	% 3	% 4
[Co(acac) ₂ (H ₂ O) ₂]	C1	1	18	4.2	76	14	72	14
		2	24	4.2	>99	8	44	48
[Cu(acac) ₂]	C2	3	18	5.4	97	12	48	41
		4	24	4.1	>99	8	25	67
[Ni(acac) ₂ (H ₂ O) ₂]	C3	5	24	4.1	>99	16	72	11

^aCondiciones: 1% mol de complejo, sustrato: 10 mmol de ciclohexeno, oxidante: H₂O₂ (50%), sustrato:oxidante 1:1, V = 5mL de MeCN, T = 60°C; ^b Determinada por CG; ^cDeterminada por GC %producto/Σ productos.

En la tabla 6, se resumen los resultados obtenidos de la reacción de oxidación al utilizar los compuestos *bis*-acetilacetato como catalizadores. La actividad de estos sigue el siguiente orden descendente: Cu^{II}, Co^{II}, Ni^{II} de acuerdo a la conversión observada. Por otro lado, se tienen TOF 4h⁻¹ a 18 y 24h de reacción lo que indica una actividad similar en los tiempos de reacción, excepto con el catalizador de cobre que muestra TOF 5.4h⁻¹, ver tabla 6.

A través de esta tabla se puede determinar la actividad del catalizador. Al analizar los resultados a las 18h de reacción se muestra que, la conversión del sustrato es mayor (97%) con el catalizador de Cu^{II} mientras que, con el catalizador de Co^{II} se obtuvo un 76%. A 24h de reacción se observó una conversión cuantitativa de ciclohexeno en todos los sistemas. Sin embargo, se puede observar que a este tiempo la transformación del ciclohexeno concluyó.

En cuanto a la selectividad se observa que, el producto mayoritario a 18h de reacción es el ciclohexenol(**3**) seguido de la ciclohexenona(**4**) para los complejos de Co^{II} y Cu^{II} mientras que, a 24h de reacción las selectividades se invierten al utilizar los mismos catalizadores. Esto permitió pensar que, el ciclohexenol(**3**) es

un sustrato intermediario susceptible a una segunda oxidación (ver figura 11).

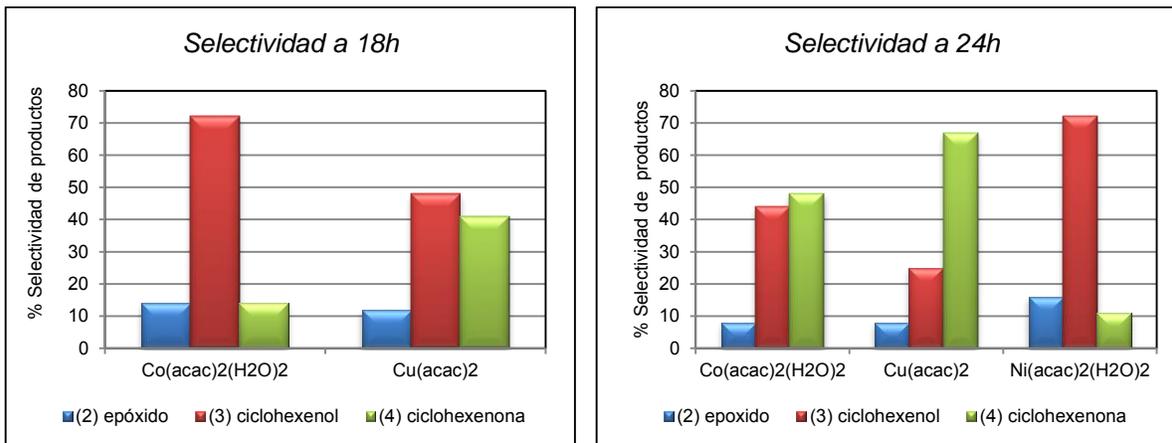


Figura 11. Selectividades de los compuestos $[M(acac)_2(H_2O)_n]$ ($M=Co^{II}$ y Ni^{II} , $n = 2$; Cu^{II} $n=0$) en la reacción de oxidación de ciclohexeno a 18 y 24h de reacción.

Al utilizar $[Cu(acac)_2]$ se muestra una rápida conversión (97% a 18h) del sustrato(1) al producto 3. Posteriormente el mismo catalizador oxida al ciclohexenol(3) rápida y quimioselectivamente[§] para generar ciclohexenona(4) (ver figura 12).

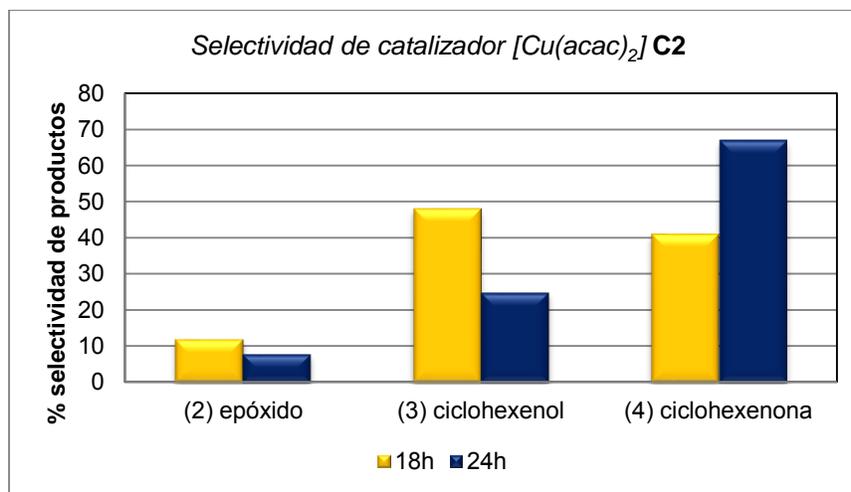


Figura 12. Selectividad del catalizador $[Cu(acac)_2]$ a 18 y 24h de reacción.

Esto indica que, los átomos de oxígeno (especies duras) del ligante acac interactúan mejor con el cobre, que es la especie más dura que los centros

[§] Esta oxidación quimioselectiva indica que, la oxidación referente no se lleva por medio de la vía radicalaria, pues de forma contraria, se observaría una mezcla indistinta de varios componentes, característica de dicho tipo de reacciones.

metálicos de Co^{II} y Ni^{II} . Haciendo que la interacción entre estas especies sea propicia una mejor activación del oxígeno para ser transferido a la olefina y con ello una mayor actividad respecto a los otros catalizadores lo cual, justifica las altas conversiones de este catalizador (>95%).

Por otro lado, el catalizador de cobalto a 18h presenta una gran selectividad hacia el ciclohexenol(**3**) y una casi nula selectividad hacia la ciclohexenona(**4**) (ver figura 13, 18h) mientras que, al final de la reacción se tiene una relación casi 1:1 entre las selectividades de los productos de los productos alílicos **3** y **4** (ver figura 13, 24h). Lo anterior sugiere que, la producción de ciclohexenona(**4**) depende de un producto intermediario, ciclohexenol(**3**).

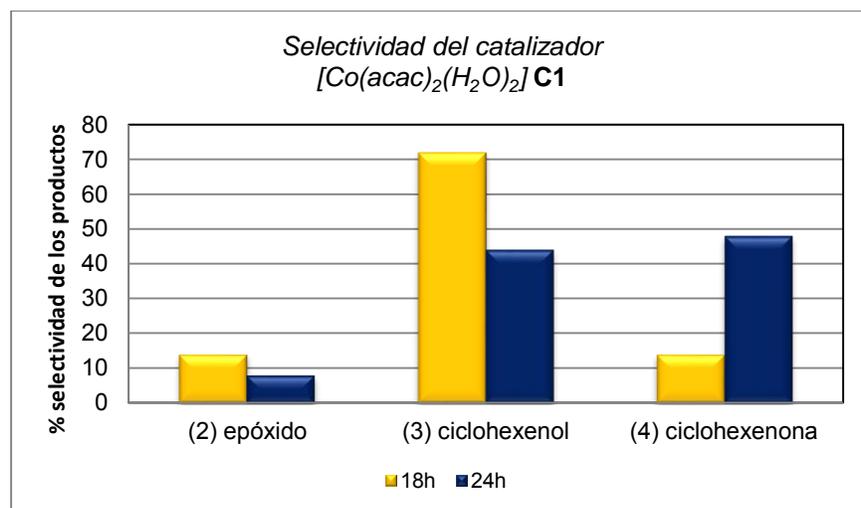


Figura 13. Selectividad del catalizador $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ a 18 y 24h de reacción.

Al utilizar el complejo de Ni^{II} se presentó una selectividad mayoritaria hacia el ciclohexenol(**3**) y minoritaria hacia la ciclohexenona(**4**) al final de la reacción (ver tabla 6, entrada 5). Esto es consecuencia de una muy baja actividad hacia la segunda oxidación sobre el sustrato intermediario **3** debido a que, Ni^{II} es la especie más blanda por poseer un radio iónico mayor que Co^{II} y Cu^{II} , lo cual conduce a una menor interacción entre el metal y el oxígeno (duro); esto conlleva a una inactivación del oxígeno.

Lo anterior se puede resumir en la tabla 7 donde la columna I muestra que la proporción de los productos alílicos es mayor en todos los tiempos de reacción.

Mientras que, en la columna II se tiene a la cetona como producto preferencial al final de la reacción excepto en el caso del catalizador en Ni^{II}, que como se mencionó es un catalizador inactivo hacia una segunda oxidación.

Tabla 7. Relación en las proporciones de productos de los mecanismos: oxidación alílica y epoxidación.

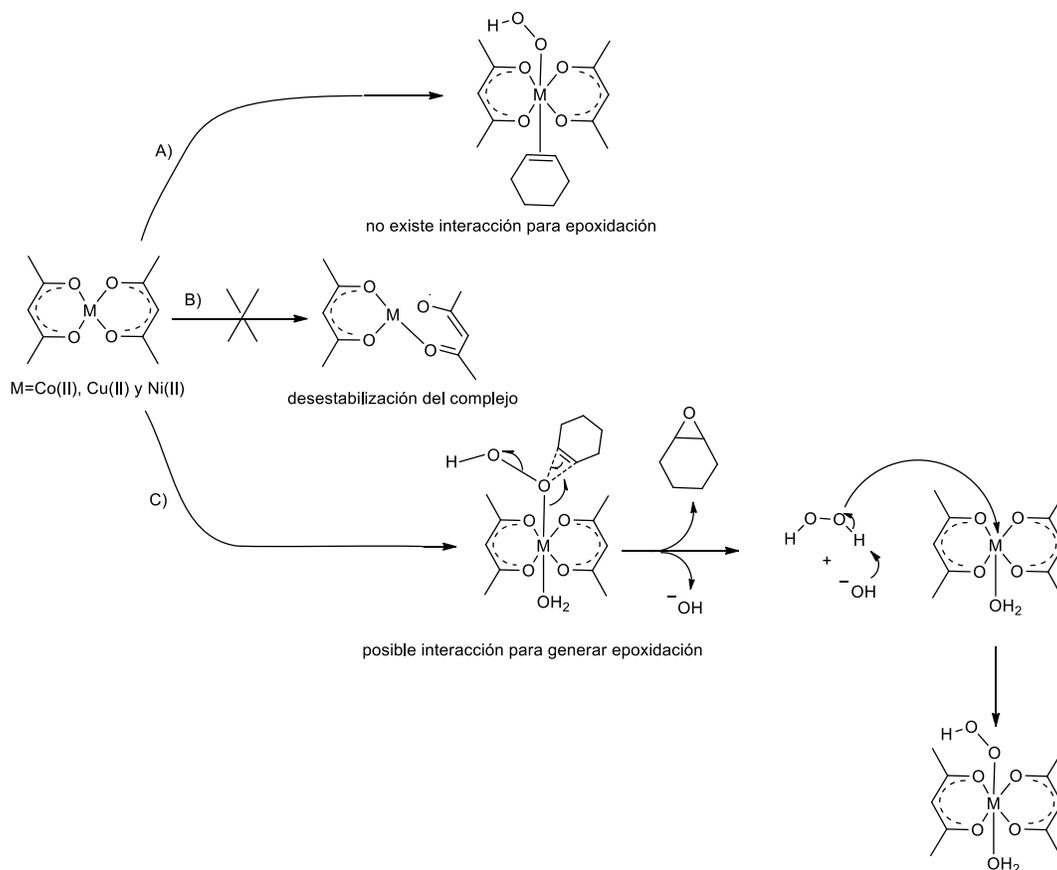
Complejo	Tiempo	% Conv	I	II
			alílico/epoxi ^a	Cetona/alcohol ^b
[Co(acac) ₂ (H ₂ O) ₂]	18	76	6.2	0.2
	24	>99	11.3	1.1
[Cu(acac) ₂]	18	97	7.6	0.8
	24	>99	10.9	2.6
[Ni(acac) ₂ (H ₂ O) ₂]	24	>99	5.1	0.1

^a Relación de productos (3 + 4) / 2. ^b Relación de productos 4/3.

El esquema 18 muestra una propuesta para explicar la baja selectividad hacia el epóxido(2). Valentine et al.⁵¹ sugirió la coordinación del peróxido de hidrógeno y el sustrato al centro metálico, que, en nuestro caso puede presentarse en posición apical para cada una de dichas especies (ver esquema 18A) al ocupar las posiciones vacantes que dejan las moléculas de agua. Sin embargo, ésta posición de coordinación (180°C) impide la interacción entre el sustrato y el oxidante.

Por otro lado, el catalizador [M(acac)₂] (M=Co^{II}, Cu^{II} y Ni^{II}) del esquema 18B no podría descoordinar alguno de los ligantes acac ya que, estos tienen una gran afinidad al centro metálico debido a la naturaleza electrodonadora de los átomo de coordinación. En caso de descoordinarse como lo hacen algunos sistemas con quinolinas (ver antecedentes) el complejo se desestabilizaría o se coordinaría rápidamente al MeCN provocando una inactivación inmediata en el catalizador con ello evitando la generación tanto del epóxido como de los productos alílicos.

⁵¹ Selvertone V. J., Nam W., Ho T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 7053-7054.



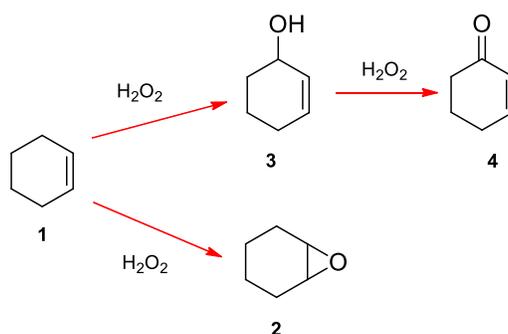
Esquema 18. Propuesta para la formación de epóxido

Entonces, ante la presencia del complejo $[M(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_n]$ ($M=\text{Co}^{\text{II}}$ y Ni^{II} , $n = 2$; Cu^{II} $n=0$) es posible activar al oxidante mediante la formación de una especie peroxo (ver esquema 18C). Así, al acercarse la olefina, esta puede sufrir un ataque electrofílico como ocurre en el ataque side-on para formar el epóxido, consecuentemente un hidroxilo. Debido a la naturaleza nucleofílica de este último, es capaz de abstraer un protón de un H_2O_2 y generar a la especie HOO^- capaz de producir un ataque nucleofílico sobre el centro metálico del catalizador y con ello formar de nuevo la especie peroxo metálica.

Asimismo la presencia de epóxido condiciona la generación de dioles⁶⁵ pues, la apertura del anillo epoxi forma cantidades despreciables de los productos *trans*-ciclohexenol(**5**) y *cis*-ciclohexenol(**6**)⁶⁶.

⁶⁵ Sato K., Aoki M., Noyori R., *Science*, **1998**, 281, 1646–1647.

Con base en lo anterior, se tiene el siguiente esquema donde se proponen dos rutas de oxidación del ciclohexeno (ver esquema 19). La primera da paso a la producción de diversas especies alílicas a través de sucesivas oxidaciones que comienzan por la oxidación del sustrato(1) para producir el alcohol alílico(3) el cual, actúa como sustrato intermediario capaz de generar la ciclohexenona(4) mientras que, la segunda ruta alude a la epoxidación de la olefina(2); así, la ruptura del anillo de tres miembros de éste genera a los dioles 5 y 6.



Esquema 19. Productos obtenidos en la reacción de oxidación de ciclohexeno.

De esta forma se estableció la metodología para llevar a cabo la reacción catalítica de oxidación de ciclohexeno.

6.3.2 Reacción de oxidación de ciclohexeno usando compuestos con ligantes quirales.

Una vez establecidos los parámetros de la reacción de oxidación de ciclohexeno con los complejos *bis*-acetilacetato se procedió a implementar la misma metodología para evaluar la actividad y selectividad al utilizar complejos con ligantes quirales derivados de carboxilatos de aminoalcoholes (*R,R*)-(-)-Hcpe[†] y (*S,S*)-(+)-Hcpe[‡] (ver figura 13).

⁶⁶Bujak P., Bartczak P., Polanski J., *Journal of Catalysis* **2012**, 295, 15–21.

[†] {N-[2-hidroxi-1(*R*)-metil-2(*R*)-feniletil]-N-metilglicina}

[‡] {N-[2-hidroxi-1(*S*)-metil-2(*S*)-feniletil]-N-metilglicina}

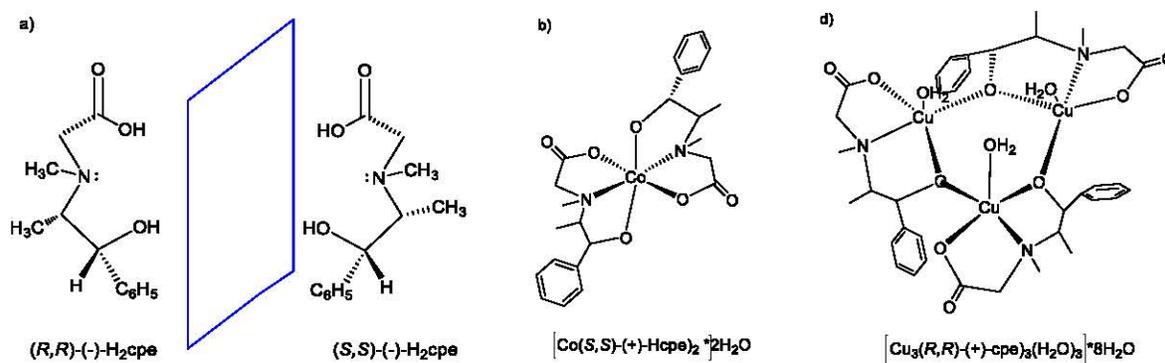


Figura 14. Ligandos derivados de aminoalcoholes y sus compuestos.²³ a) Ligandos enantioméricos derivados de carboxilatos de aminoalcoholes. b) Compuesto homonuclear de Co^{II} $[\text{Co}(S,S)\text{-}(-)\text{-Hcpe}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. c) Compuesto trinuclear de Cu^{II} $[\text{Cu}_3(R,R)\text{-}(-)\text{-cpe}]_3(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Los catalizadores utilizados fueron complejos homonucleares de Co^{II} y Ni^{II} además de los trinucleares de Cu^{II} , todos ellos utilizaron como ligandos un par de enantiómeros ópticamente activos (figura 14a) los cuales, son derivados de carboxilatos de aminoalcoholes pertenecientes a la familia de efedrinas. Dichos ligandos se enlazan al centro metálico a través de átomos de nitrógeno y oxígeno. Los complejos homonucleares (figura 14b) de cobalto $[\text{Co}(R,R)\text{-}(-)\text{-Hcpe}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Co}(S,S)\text{-}(+)\text{-Hcpe}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ fueron denominados **Corr** y **Coss** respectivamente mientras que el de níquel $[\text{Ni}(S,S)\text{-}(-)\text{-Hcpe}]_2$ designado como **Niss**. Estos se ven enlazados a dos moléculas de ligante y dos moléculas de agua de hidratación que le confieren una geometría octaédrica. Por otro lado, los complejos trinucleares de cobre (figura 14c) $[\text{Cu}_3(R,R)\text{-}(-)\text{-cpe}]_3(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y la mezcla racémica $[\text{Cu}_3(R,R)\text{-}(-)\text{-cpe}]_3(\text{H}_2\text{O})_3$ $[\text{Cu}_3(S,S)\text{-}(+)\text{-cpe}]_3(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ nombrados respectivamente **Cu3rr** y **Cu3rs** muestran interacciones con un átomo de nitrógeno y tres átomos de oxígeno el cual, dona de electrones al metal y estabiliza la estructura en mayor medida.

Para efectuar la catálisis se utilizaron las mismas condiciones que en la sección anterior, una relación 1:1 [sustrato:oxidante] con 1% mol de metal de catalizador. La reacción catalítica se evaluó a 18h con base en los resultados del experimento con catalizadores $[\text{M}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_n]$ ($\text{M}=\text{Co}^{\text{II}}$ y Ni^{II} , $n = 2$; Cu^{II} $n=0$).

²³ Avila Torres Y. A., *Síntesis, caracterización y evaluación de las propiedades magnéticas de compuestos de coordinación con ligandos quirales*. Tesis Doctoral, UNAM, junio 2013.

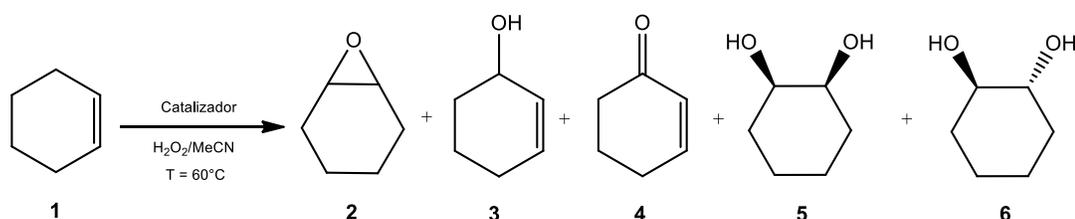


Figura 15. Reacción de oxidación de ciclohexeno que utiliza como catalizadores compuestos con ligantes quirales.

La tabla 8 resume los resultados obtenidos durante la catálisis. Se observa que, todas las conversiones son superiores al 95% a 18h de reacción lo cual, se traduce en una mejora en la actividad con respecto a los complejos *bis*-acetilacetato. Así, al comparar el TOF de estas dos familias de catalizadores (ligantes (O,O)- y (N,O)-) se observa un aumento en el TOF al utilizar el ligantes con heterodonadores (N,O)- (TOF=6), esto corrobora el aumento en la actividad catalítica.

Tabla 8. Resultados de la reacción de oxidación de ciclohexeno usando ligantes derivados de pseudoefedrinas, heterodonadores (N,O)-^a.

Complejo	Abreviatura	Entrada	% Conversión ^b	TOF (h ⁻¹)	Selectividad ^c		
					% 2	% 3	% 4
[Co(<i>R,R</i>)-(-)-Hcpe] ₂ ·H ₂ O	Corr	1	98	5.4	5	51	44
[Co(<i>S,S</i>)-(+)-Hcpe] ₂ ·H ₂ O	Coss	2	95	5.3	7	52	40
[Ni(<i>S,S</i>)-(-)-Hcpe] ₂	Niss	3	>99	5.5	6	90	4
[Cu ₃ (<i>R,R</i>)-(-)-cpe) ₃ (H ₂ O) ₃]·8H ₂ O	Cu₃rr	4	>99	5.5	3	31	66
[Cu ₃ - <i>rac</i> -(cpe) ₃ (H ₂ O) ₃]·17H ₂ O	Cu₃rs	5	>99	5.5	3	29	68

^aCondiciones: 18 h de reacción, 1% mol de metal, sustrato: 10 mmol de ciclohexeno, oxidante: H₂O₂(50%), sustrato:oxidante 1:1, V = 5mL de MeCN, T = 60 °C; ^b Determinada por CG 100 - % ciclohexeno; ^cDeterminada por GC %producto/Σ productos.

Los complejos homonucleares de Co^{II} y Ni^{II} (tabla 8, entradas 1–3) muestran la siguiente generalidad: el producto mayoritario es el ciclohexenol(3) seguido de la ciclohexenona(4) y finalmente óxido de ciclohexeno(2) (ver figura 15). Esta

tendencia es análoga a la observada cuando se emplearon los complejos *bis*-acetilacetonato.

Los catalizadores **Corr** y **Coss** muestran siempre preferencia hacia los productos **3** y **4** (ver figura 16) al igual que la selectividad del complejo $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

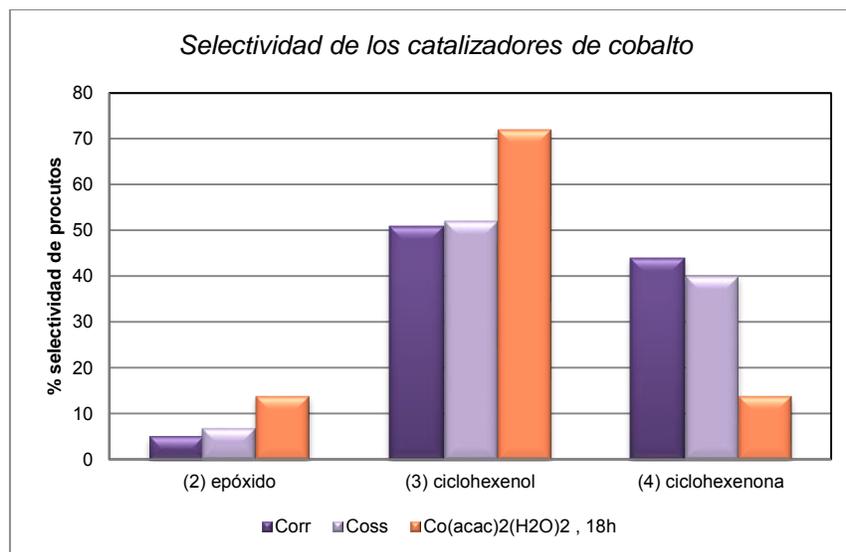


Figura 16. Selectividad de los catalizadores de Co^{II} con ligantes heterodonadores (N,O) y homodonador (O,O).

Al comparar ambas familias de catalizadores de cobalto a 18h (ver figura 16). Se tiene que, el entorno coordinativo (N,O)- convierte más fácilmente al sustrato intermediario ciclohexenol(**3**) a ciclohexenona(**4**) que el catalizador con ligantes (O,O)-, por lo cual se confirma que la actividad del catalizador depende del entorno coordinativo alrededor del centro metálico.

Al utilizar el catalizador de níquel (**Niss**), se muestra a la especie **3** en mayor proporción (90%) con respecto a los productos epóxido(**2**) y cetona(**4**); esto es similar a los resultados de selectividad obtenidos con el catalizador $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (ver figura 17). Lo cual indica que, los catalizadores de níquel dificultan la oxidación del ciclohexenol(**3**) y se observa que, los catalizadores con este centro metálico son quimioselectivos al ciclohexenol(**3**), independientemente de la naturaleza del ligante homodonador (O,O)- o heterodonador (N,O)-.

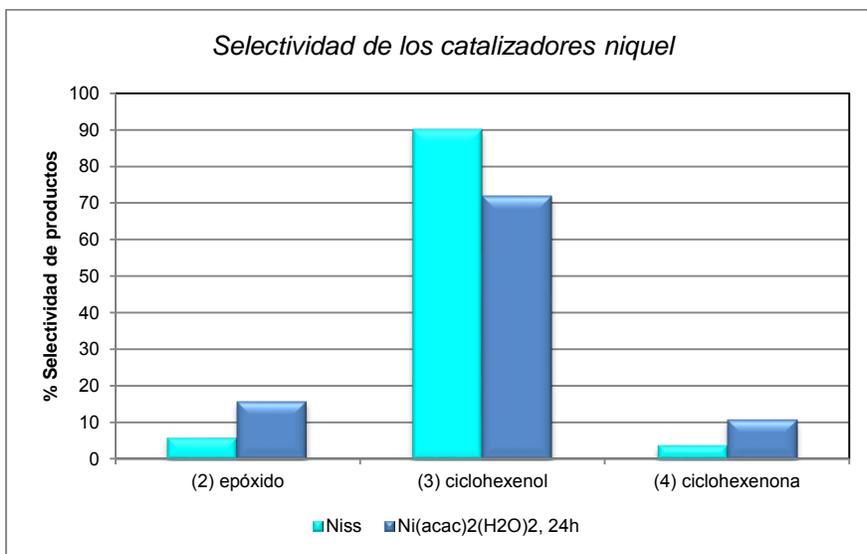


Figura 17. Selectividad de los catalizadores de Ni^{II} con ligantes heterodonadores (N,O) y homodonador (O,O).

Los compuestos trinucleares de cobre **Cu₃rr** y la mezcla racémica **Cu₃rs** (ver figura 18) no sólo presentan conversiones cuantitativas en la oxidación de ciclohexeno(1) también mostraron una tendencia hacia la oxidación alílica al igual que en todos los experimentos anteriores con los catalizadores acetilacetato. Particularmente, la selectividad se muestra hacia la ciclohexenona(4) con una proporción aproximada de 1:2 entre los productos 3 y 4 esto indica que, los complejos trinucleares son más activos en la oxidación alílica que el catalizador homonuclear.

Aunque no se determinó la selectividad de la reacción de oxidación de ciclohexeno en función de la quiralidad del catalizador; las entradas 4 y 5 de la tabla 8 muestran que, las proporciones entre los productos de reacción y el TOF son similares cuando se utiliza el catalizador con ligantes con una configuración (R,R) y en una mezcla racémica; lo cual, sugiere que la generación de productos no se afecta por la configuración del ligante.

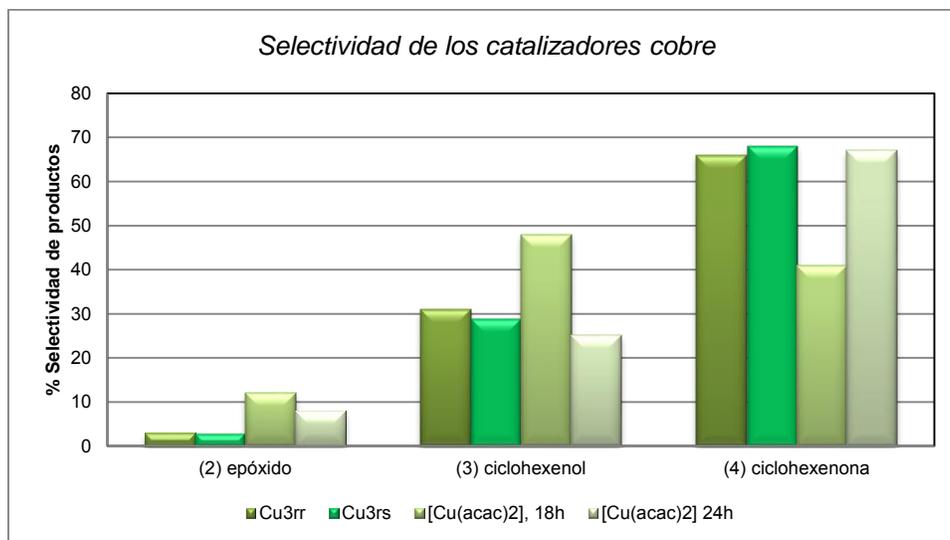


Figura 18. Selectividad de los catalizadores de Cu^{II} con ligantes heterodonadores (N,O) y homodonador (O,O).

En este sentido y de acuerdo a la estructura del complejo (ver figura 19), se observa que los átomos de oxígeno enlazados a dos átomos como puente y los átomos del ligante producen un incremento en la electronegatividad con ello, aumentando la acidez del centro metálico para facilitar la activación del oxígeno que pasa de O_2^{2-} a O^{2-} . Así, la función “cooperativa” entre átomos metálicos, reflejan una mayor actividad catalítica en la producción de especies alílicas.

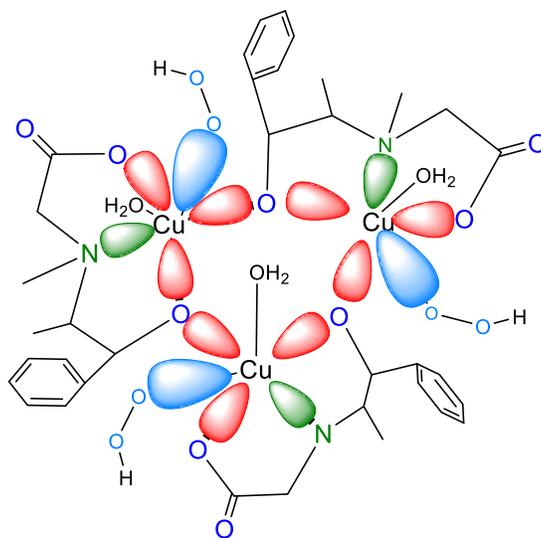


Figura 19. Catalizador trinuclear de Cu^{II} $[\text{Cu}_3(\text{R,R})\text{-}(-)\text{-cpe})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

La baja selectividad hacia los epóxidos se explica mediante el efecto producido por el ligante que es crucial en producción de esta especie. Debido a la escasa selectividad del epóxido obtenido se puede pensar que, la coordinación del grupo peroxo genera rápidamente un cambio de O_2^{2-} a O^{2-} el cual al estar en su forma reducida no es suficiente para oxidar a la olefina.

De esta forma se observa que, los catalizadores con ligantes derivados de pseudofedrinas, heterodonadores (N,O)- dirigen la reacción hacia la generación de productos de la oxidación alílica; de igual forma que lo hacen los catalizadores con los ligantes acac, homodonadores (O,O)- al utilizar los centros metálicos de Co^{II} , Cu^{II} y Ni^{II} .

7. CONCLUSIONES

Durante la síntesis de los complejos $[M(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_n]$ se determinó que a mayor tiempo de reacción el rendimiento también aumenta.

Se eligió MeCN como el mejor medio de reacción debido a su naturaleza polar coordinante.

Mediante la técnica de espectroscopía de absorción IR se determinó la presencia de moléculas de H_2O en los compuestos sintetizados (con ligantes acetilacetato) con centros metálicos de Co^{II} y Ni^{II} ; y la ausencia de H_2O en el compuesto de Cu^{II} .

A través de las técnicas de susceptibilidad magnética y espectroscopía electrónica UV-Vis-NIR se determinó que, las moléculas de H_2O encontradas en los compuestos de Co^{II} y Ni^{II} están dispuestas en las posiciones axiales de los catalizadores generando un entorno de geometría octaédrica alrededor de los centros metálicos mientras que, el catalizador de Cu^{II} exhibe una geometría cuadrado plano.

Al utilizar los catalizadores $[M(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_n]$ ($M=\text{Co}^{\text{II}}$ y Ni^{II} , $n = 2$; Cu^{II} $n=0$) se determinó la actividad en función del centro metálico en el siguiente orden descendente: $\text{Cu}^{\text{II}} > \text{Co}^{\text{II}} > \text{Ni}^{\text{II}}$.

La reacción de oxidación de ciclohexeno procede a través de dos mecanismos, epoxidación y oxidación alilica, esta última es preferencial al utilizar tanto ligantes heterodonadores (N,O)- como homodonadores (O,O)-.

El incremento en la actividad en la reacción de oxidación de ciclohexeno se debe al efecto electrónico de los ligantes derivados de pseudoefedrinas (N,O)-.

Los complejos de Cu^{II} con ligantes (O,O)- (**C₂**) y (N,O)- (**Cu_{3rr}** y **Cu_{3rs}**) son muy activos hacia una segunda oxidación del sustrato para generar ciclohexenona.

Los complejos de Ni^{II} con ligantes (O,O)- (**C₃**)y (N,O)- (**Niss**) son quimioselectivos a ciclohexenol y no permiten una segunda oxidación.

La actividad catalítica aumentó considerablemente al utilizar complejos trinucleares de Cu^{II} debido al efecto cooperativo entre los centros metálicos y los ligantes.

8. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

8.1 Equipos y material

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron mediante un espectrofotómetro Perkin Elmer FTIR modelo 1605 por reflectancia total atenuada (ATR) dentro de un intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} con una pastilla de bromuro de potasio (KBr). El equipo se encuentra en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química UNAM.

Los espectros electrónicos UV-Vis NIR se obtuvieron con un espectrofotómetro CARY-5000 Varian en un intervalo de 40,000–4000 cm^{-1} (250–2500 nm). Éste se ubica en el laboratorio 211 del Departamento de Química Inorgánica del Edificio B Posgrado de la Facultad de Química UNAM.

Los puntos de fusión se informan no corregidos y se determinaron en un equipo Fisher Jones marca Fisher Scientific Company del laboratorio 211 del Departamento de Química Inorgánica del Edificio B Posgrado de la Facultad de Química UNAM.

El momento magnético se determinó utilizando una balanza magnética marca Sherwood Scientific, la cual se ubica en el laboratorio C-001 del laboratorio de Química Inorgánica de la Facultad de Química UNAM.

El análisis de termogravimetría se realizó con un equipo Termoanalizador Mettler Toledo con un módulo TGA/SDTA. El equipo se encuentra en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química UNAM.

En las evaluaciones catalíticas se utilizó un Carousel 12 Plus Reaction Station RR91023 con sistema de enfriado integrado marca Radleys, utilizando tubos de reacción de capacidad 10 mL. El equipo pertenece al laboratorio 217 del Departamento de Química Inorgánica del Edificio B Posgrado de la Facultad de Química UNAM.

En el seguimiento de las reacciones catalíticas se utilizó un cromatógrafo de gases marca Varian 3800 con un detector FID (1000volts) y una columna (30x0.25 mm) espesor de película 0.25um empleando el método determinado en esta tesis: 70°C(5')–90°C(6')–130°C(20'). El equipo se sitúa en el laboratorio 217 del Departamento de Química Inorgánica del Edificio B Posgrado de la Facultad de Química UNAM.

Los materiales utilizados fueron: 2,4–pentanodiona (99%) marca Aldrich, hidróxido de sodio R.A. marca Reproquifin, peróxido de hidrógeno (50%wt) marca Baker. Los estándares empleados para determinar y optimizar el método cromatográficos fueron: ciclohexeno (99%) Aldrich, óxido de ciclohexeno (98%) Aldrich, ciclohexanona (99%) Aldrich, ciclohexenol (95%) Aldrich, *cis*–ciclohexano-1,2–diol (99%) Aldrich y *trans*–ciclohexano-1,2–diol (98%) Aldrich. Los disolventes metanol, cloroformo, etanol y acetonitrilo R.A. marca J. T. Baker fueron utilizados directamente sin ninguna purificación previa.

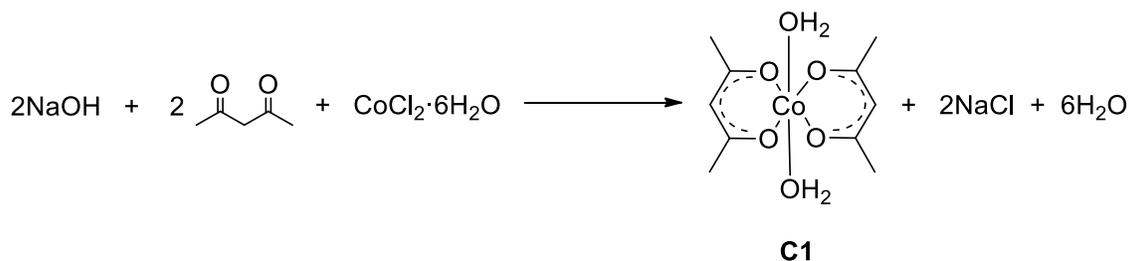
Los complejos derivados de aminoalcoholes [Co(*R,R*)-(–)-Hcpe]₂·H₂O (**Corr**), [Co(*S,S*)-(+)–Hcpe]₂·H₂O (**Coss**), [Ni(*S,S*)-(–)-Hcpe]₂ (**Niss**), [Cu₃(*R,R*)-(–)-cpe)₃(H₂O)₃·8H₂O (**Cu₃rr**), [Cu₃(*R,R*)-(–)-cpe)₃(H₂O)₃][Cu₃(*S,S*)-(+)–cpe)₃(H₂O)₃·17H₂O (**Cu₃rs**) fueron sintetizados y caracterizados por la Dra. Yenny Patricia Ávila Torres en su tesis doctoral²³ la cual fue asesorada por la Dra. Noráh Barba Behrens.

8.2 Síntesis de catalizadores

Los compuestos de coordinación [Co(acac)₂(H₂O)₂] (**C1**), [Cu(acac)₂] (**C2**) y [Ni(acac)₂(H₂O)₂] (**C3**) fueron obtenidos de acuerdo a métodos modificados de la literatura²⁻⁴ y se caracterizaron mediante las técnicas espectroscopia infrarroja (IR), espectroscopia de absorción electrónica en estado sólido (UV-Vis-NIR), punto de fusión, momento magnético y termogravimetría.

²³ Ávila Torres Y. A., *Síntesis, caracterización y evaluación de las propiedades magnéticas de compuestos de coordinación con ligantes quirales*. Tesis Doctoral, UNAM, junio 2013.

8.2.1 Síntesis del complejo $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{53}$ **C1**



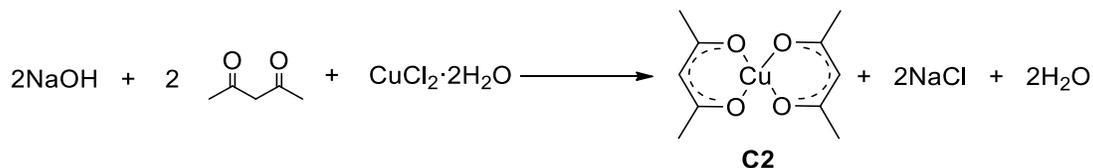
Se disolvió hidróxido de sodio (0.09g, 2mmol) en agua destilada (15mL) a 40 °C agitando hasta la disolución total del sólido. A esta disolución se vertió lentamente 2.4–pentanodiona (0.2mL, 2mmol) y se agitó durante 20 minutos para formar acetilacetato de sodio (solución amarillenta). Por otro lado, se disolvió dicloruro de cobalto (II) hexahidratado (0.10g, 0.42mmol) en agua destilada (25mL). A ésta se le adicionó la disolución de acetilacetato de sodio observándose una coloración naranja seguida de un precipitado color salmón. Después de 15 minutos de reacción con agitación vigorosa, el sólido se filtró y se lavó con agua destilada. Posteriormente, el sólido se recristalizó de una mezcla de EtOH:CHCl₃ 3:2. (65mL) para obtener cristales color salmón.

IR (ATR, pastilla KBr): $\nu_{\text{as}}(\text{-OH}) = 3400 \text{ a}$, $\nu_{\text{as}}(\text{C-H}) = 2989 \text{ d}$; 2925 d , $\nu_{\text{as}}(\text{C=O, acac}) = 1655 \text{ d}$; $\nu(\text{-OH}) = 1510 \text{ f}$, $\nu_{\text{s}}(\text{C=C deslocalizado}) = 1459 \text{ f}$, $\delta_{\text{i}}(\text{C-H}) = 1393 \text{ mf}$, $\nu_{\text{as}}(\text{C=C deslocalizado, (C-CH}_3, \text{acac)}) = 1259 \text{ m, ag}$; 1200 m, ag ; 1017 f , $\nu(\text{C-C, (C-O)}) = 931 \text{ ag}$, $\delta_{\text{o}}(\text{C-H}) = 767 \text{ ag}$, $\delta_{\text{o}}(\text{C-C(O)-C ciclo deslocalizado}) = 671 \text{ md}$, $\nu(\text{-OH}) = 659 \text{ md}$, $\nu(\text{Co-O}) + \delta_{\text{anillo}} = 564 \text{ h}$, $\nu(\text{Co-O}) = 421 \text{ m}$.

UV-Vis-NIR: $\nu_1=9100\text{cm}^{-1}$ (1099nm), $\nu_2=15600\text{cm}^{-1}$ (641nm), $\nu_3=19700\text{cm}^{-1}$ (507nm) y TC=25600 cm^{-1} (390nm); μ_{eff} : 3.04MB, pf >120°C

⁵³ a) Ellen J. B., Ragsdale R. O.; Cap. III en *Inorganic Synthesis*, T. Moeller, Ed.; Mc Graw Hill, **1957**; Vol. 11, p 82 – 84.
b) Goff H. M., Hines J., Griesel J., Mossman C., *J. Chem. Edu.* **1982**, 59, 5, 422 – 423.

8.2.2 Síntesis del complejo [Cu(acac)₂]⁵⁴ **C2**



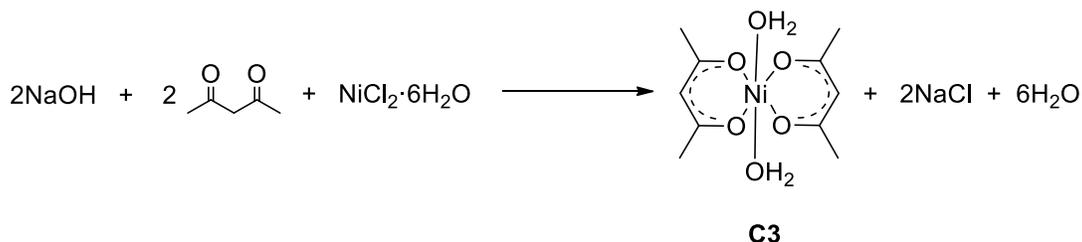
La síntesis se realizó modificando el método reportado en la literatura, la modificación fue usar hidróxido de sodio (0.4g, 10mmol) como base, la cual se disolvió en 15mL de metanol a 40 °C y posteriormente se le agregó gota a gota 2,4–pentanodiona (1mL, 10mmol) con ayuda de una pipeta pasteur con agitación constante durante 15 minutos. La disolución inicialmente incolora se tornó amarilla, indicando la formación de acetilacetato de sodio. Al término de la adición, la reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente. Por otro lado, se disolvió CuCl₂·2H₂O (0.8g, 5mmol) en metanol (25mL), se vertió lentamente esta disolución a la que contenía el acetilacetato de sodio y se agitó por 2 horas. La mezcla de reacción se llevó a sequedad, se extrajo con cloroformo (1x50mL) y se recrystalizó de metanol (30mL) para obtener 0.99g de agujas color azul rey. %R= 71%

IR (ATR, pastilla KBr): $\nu_{\text{as}}(\text{C-H}) = 2966 \text{ d}; 2922 \text{ d}$, $\nu_{\text{as}}(\text{C=O, acac}) = 1574 \text{ f, ag}$, $\delta_{\text{l}}(\text{C-H}) = 1404 \text{ f, } 1350 \text{ f}$, $\nu(\text{C-C deslocalizado}), (\text{C-CH}_3) = 1274 \text{ f}$, $\nu_{\text{s}}(\text{C=C deslocalizado}), (\text{C-H, acac}) = 1015 \text{ f}$, $\nu(\text{C-C}), (\text{C-O}) = 935 \text{ f}$, $\delta_{\text{o}}(\text{C-H}) = 780 \text{ f}$, $\delta_{\text{o}}(\text{C-C-(O)-C ciclo deslocalizado}) = 683 \text{ m}$, $\nu(\text{Cu-O}) + \delta_{\text{anillo}} = 609 \text{ m}$, $\delta_{\text{anillo}} = 429 \text{ d}$.

UV-Vis-NIR: $\nu_1 = 16400 \text{ cm}^{-1}$ (609nm), $\text{TC} = 24950 \text{ cm}^{-1}$ (400nm); $\mu_{\text{eff}}: 1.08 \text{ MB}$, pf: 220–221°C.

⁵⁴ David L., Cracium C., Cozar O., Chis V., August C., Rusu D., Rusu M. *J. Mol. Struct.* **2001**, 563, 573-578.

8.2.3 Síntesis del complejo $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{55}$ **C3**



Se disolvió hidróxido de sodio (0.2g, 5mmol) en 12.5mL de una mezcla agua:acetona:etanol 2:1:2 a 40°C agitando hasta la disolución total del sólido. A esta disolución se vertió lentamente 2,4–pentanodiona (0.5mL, 5mmol) y se agitó durante 20 minutos para formar acetilacetato de sodio. Por otro lado, se disolvió dicloruro de níquel(II) hexahidratado (0.59g, 2.4mmol) en agua destilada (15mL). Esta disolución se adicionó a la disolución de acetilacetato de sodio observándose una coloración verde claro de un precipitado del mismo color; casi al término de la adición se presentó abundante espuma blanca. Después de 30 minutos de reacción con agitación vigorosa, el sólido se filtró, se lavó con etanol y se secó *in vacuo* por 2h para obtener 0.33g de polvo color verde claro. %R= 46%

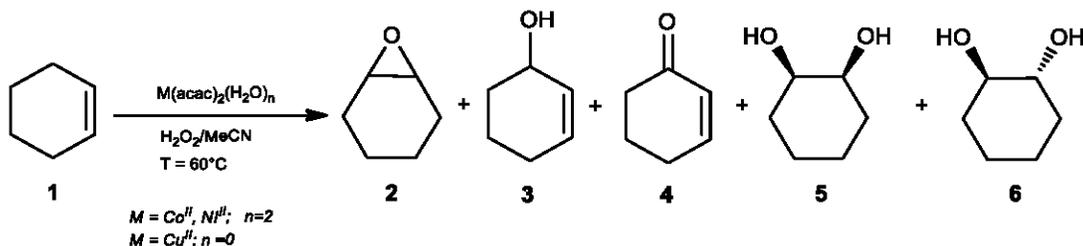
IR (ATR, pastilla KBr): $\nu_{\text{as}}(\text{-OH}) = 3403 \text{ a}$, $\nu_{\text{as}}(\text{C-H}) = 2990 \text{ d}$; 2927 d , $\nu_{\text{as}}(\text{C=O, acac}) = 1655 \text{ d}$, $\nu_{\text{as}}(\text{C=O, acac deslocalizado}) = 1594 \text{ m}$, $\nu(\text{-OH}) = 1510 \text{ f}$, $\nu_{\text{s}}(\text{C=C deslocalizado}) = 1460 \text{ m}$, $\delta_{\text{d}}(\text{C-H}) = 1395 \text{ f}$, $\nu(\text{C=C deslocalizado}), (\text{C-CH}_3, \text{acac}) = 1261 \text{ f}$, **ag**, $\delta(\text{C=C deslocalizado}), (\text{C-CH}_3, \text{acac}) = 1201 \text{ d}$, $\nu_{\text{s}}(\text{C=C deslocalizado}), (\text{C-CH}_3, \text{acac}) = 1019 \text{ f}$, $\nu(\text{C-C}), (\text{C-O}) \text{ acac} = 934 \text{ m}$, $\delta_{\text{o}}(\text{C-H}) = 766 \text{ ag}$, $\nu(\text{-OH}) = 660 \text{ md}$, $\nu(\text{Ni-O}) + \delta_{\text{anillo}} = 575 \text{ md}$, $\delta_{\text{anillo}} = 427 \text{ m}$.

UV-Vis-NIR: $\nu_1=9050\text{cm}^{-1}$ (1105nm), $\nu_2=16060\text{cm}^{-1}$ (622nm), $\nu_3=27800\text{cm}^{-1}$ (359nm) y TC=31480 cm^{-1} (317nm); μ_{eff} :2.7MB, pf: >250°C.

⁵⁵ Conard, F. W., Burl E. B.; Cap. VB en *Inorganic Synthesis*; T. Moeller, Ed.; Mc Graw Hill, 1957; Vol. 5, p 105 – 108.

8.3 Evaluación catalítica

8.3.1 Reacción de oxidación de ciclohexeno usando complejos con el ligante acetilacetionato.



En el tubo de reacción de 10mL se disolvió el compuesto* (0.1mmol)[†] en 5mL (1mol) de acetonitrilo con agitación (1000rpm) que se mantuvo hasta el final de la reacción. Posteriormente se adicionó el sustrato ciclohexeno (1mL, 10mmol), enseguida el oxidante peróxido de hidrógeno al 50% (0.57mL, 10mmol). Se calentó a 45°C por 10 min después se elevó a 60°C; usando como refrigerante una mezcla de etilenglicol– agua (-12°C). La reacción se siguió tomando muestras en diferentes intervalos. Se tomó 1mL y se agregó trifenilfosfina. Posteriormente se tomó una gota de dicha alícuota y se vertieron 2 gotas de una solución saturada de KI; si la muestra se tornaba colorida (pasando por los colores, rojo, naranja y amarillo) indicaba la presencia de peróxido por lo que se agregó más trifenilfosfina hasta que, se observó una prueba incolora.

8.3.2 Reacción de oxidación de ciclohexeno usando complejos con ligantes quirales.

En tubos de reacción de 5mL se disolvió 0.025mmol de cada uno de los complejos: **Corr** = 0.013g, **Coss** = 0.013g, **Niss** = 0.012g, **Cu3rr** = 0.010g y **Cu3rs** = 0.010g en 1.3mL de acetonitrilo con agitación (1000rpm) que se mantuvo hasta el final de la reacción. Posteriormente se adicionó ciclohexeno (0.25mL, 2.5mmol) como sustrato, enseguida peróxido de hidrógeno al 50% (0.14mL, 2.5mmol) como

* El catalizador de cobre se molió previamente en el mortero.

[†] Masas utilizadas: **C1** = 0.0257g, **C2** = 0.0261g, **C3** = 0.0255g

oxidante. La reacción se siguió por cromatografía de gases y las muestras fueron preparadas como se describió en 5.3.1

8.3.3 Optimización del método cromatográfico

Se prepararon estándares a una concentración 0.1M (1mL) en MeCN de ciclohexeno, óxido de ciclohexeno, ciclohexenona, ciclohexenol y 0.5M (1mL) de los dioles; *cis*-ciclohexano-1,2-diol y *trans*-ciclohexano-1,2-diol. Estos se inyectaron en las isotermas 70, 90, 130, 180 °C en función de las características de cada componente; se ajustó la rampa para obtener el método 70°C(5')–90°C(6')–130°C(20'). Los tiempos de retención obtenidos se muestran en la tabla 9.

Tabla 9. Muestra el tiempo de retención para cada uno de los productos esperados de la reacción de ciclohexeno.

Sustancia	Tiempo de retención (min)
Ciclohexeno	1.1
Óxido de Ciclohexeno	2.7
Ciclohexenona	7.9
Ciclohexenol	8.9
<i>trans</i> -ciclohexano-1,2-diol	21.2
<i>cis</i> -ciclohexano -1,2-diol	23.2

Se calibró el método cromatográfico por estándar interno (EI). Se preparó bifenilo 0.1M (1 mL) como EI. Se preparó una mezcla al tomar 0.15 mL de cada estándar, se disolvieron y aforaron con MeCN a 1mL. Enseguida se inyectó una cantidad variable de la mezcla con un volumen constante de EI. Se usó la información del cromatograma con ello se graficó la curva $(\text{Área}_{\text{analito}} / \text{Área}_{\text{EI}}) = f(\text{Conc.}_{\text{analito}})$.

REFERENCIAS

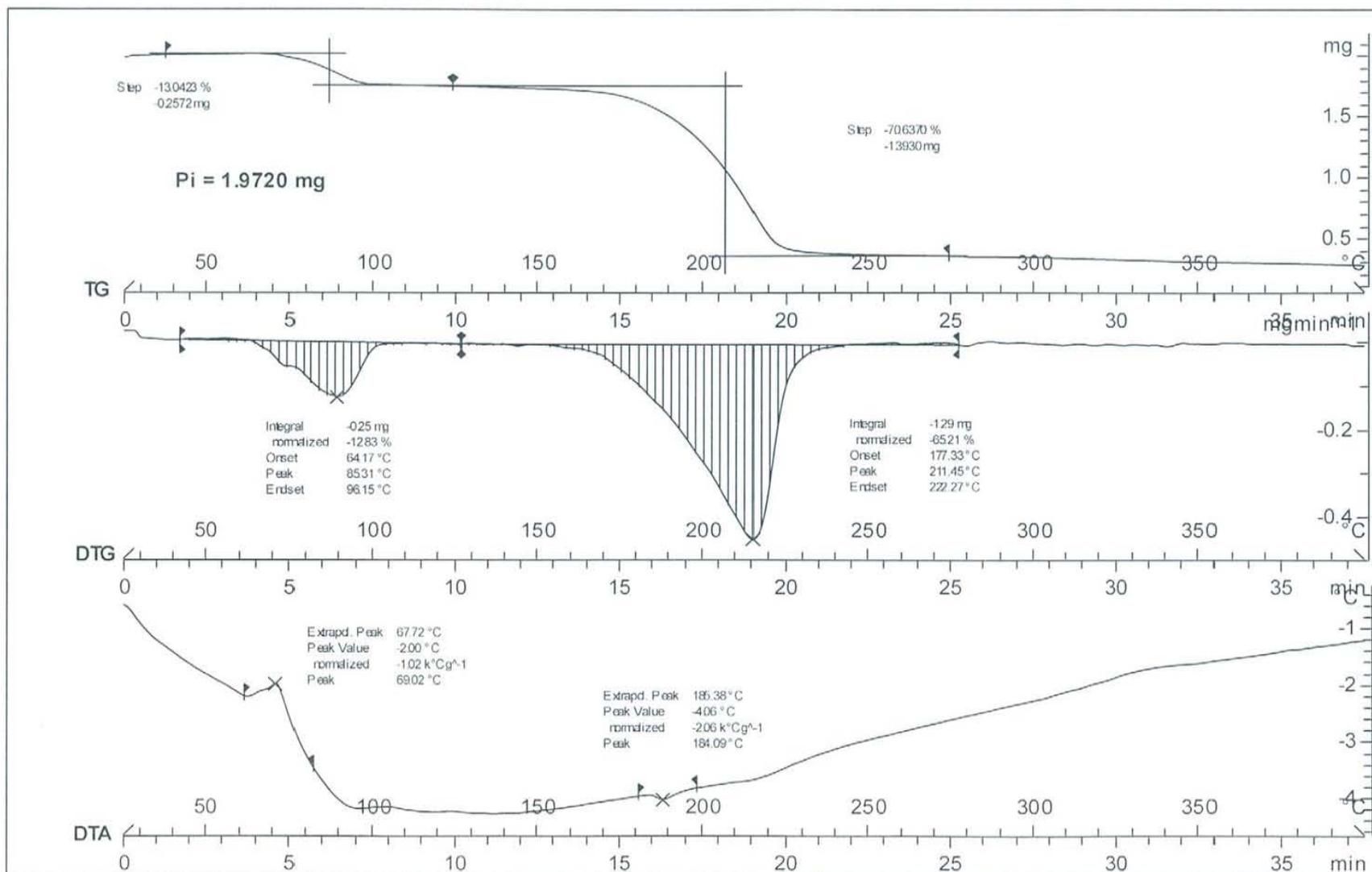
- ¹a) McAteer B., Beattie N., Richens D. T., *Inorg. Chem Comm.*, **2013**, 35, 284–289. b) Cao Y., Yu H., Peng F., Wang H., *ACS Catal* **2014**, 4, 1617–1625.
- ² Jin P., Zhao Z., Dai Z., Wei D., Tang M., Wang X., *Catal. Today*, **2011**, 175, 619 – 624.
- ³ Islam M., Mondal P., Mukherjee S., Mobarak M., Sigha A., Mondal S., Sarkar S., *J. Chem Technol Biotechnol* **2010**, 85, 460–470.
- ⁴ Prokofiera A., Prikhd'ko A. i., Dechert S., Meyer F. *Chem Commun* **2008**, 1005 – 1007.
- ⁵ Ferreira M. E., *Nature*, **2014**, 6, 94 – 96.
- ⁶ Gamez P., Aubel G. P., Driessen L. W., Reedijk J., *Chem. Soc. Rev.*, **2001**, 30, 376–385.
- ⁷ Kaim W., Rall J., *Angew Chem. Int. Ed.*, **1996**, 35, 43–60.
- ⁸ Ochiai E. *Química Bioinorgánica, una introducción*, Editorial Reverté S.A., España, **1985**, pp. 125–143, 194–200.
- ⁹ Mirkhani V., Moghadam M., Tangestaninejad S., Baltork I. M., Rasouli N., *Catal. Comm.* **2008**, 9, 219–223.
- ¹⁰ P. A. L. M. W. P. *Org. Biomol. Chem.*, **2006**, 4, 4–43.
- ¹¹ Ginotra K. S., Singh K. V. *Tetrahedron* **2006**, 62, 3573–3581.
- ¹² Dolphin D., Traylor G. T., Xie Y. L., *Acc Chem Res.* **1997**, 30, 251-259.
- ¹³ Parish E. J., Wei T. Y., *Synth. Commun.*, **1987**, 17, 1227
- ¹⁴ Palucki M., McCormick G. J., Jacobsen E. N., *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 5457–5460.
- ¹⁵ Pietikäinen P., *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 319–322.
- ¹⁶ Usui Y., Sato K., *Green Chem.*, **2003**, 5, 373–375.
- ¹⁷ Zurita D., Gautier I., Menage S., Piere J.L., Saint –Aman., *J. Biol. Inorg. Chem.* **1997**, 2, 46.
- ¹⁸ a) Halfen J.A., Young V. G., B. Tolman W., *Angew Chem. Int Ed. Engl.* **1996**, 35, 1687–1690. b) Que L., B. Tolman W., *Nature*, **2008**, 455, 333 – 340.
- ¹⁹ Monzani R., Quinti L., Perotti A., Casella L., Gullotti M., Randaccio L., Geremia S., Nardin G., Faleschini P., Tabbi G., *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 553–562.
- ²⁰ Koch A., Kumar A., K. De A., Phukan A., A. Lal R., *Spectrochimica Acta Part A: Mol. And Biomolecular Spectroscopy*, **2014**, 129, 103–113.
- ²¹ Santagostini L., Gullotti M., Paglarin R., Monzani E., Casella L., *Chem Commun.* **2003**, 2186–2187.
- ²² Di Nicola C., Garau F., Y. Karabach Y., Martins L. M. D. R. S., Monari M., Pandolfo L., Pettinari C., Pombeiro A. J. L., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 666–679.
- ²³ Avila Torres Y. A., *Síntesis, caracterización y evaluación de las propiedades magnéticas de compuestos de coordinación con ligantes quirales*. Tesis Doctoral, UNAM, junio 2013.
- ²⁴ Soni P.L., Soni V. *Coordination Chemistry, Metal Complexes transition metal chemistry with lanthanides and actinides*. CRC Press Taylor & Francis, USA, **2013**, p 104.

- ²⁵ Moya S. A. *Conceptos básicos y reacciones fundamentales en catálisis homogénea en Fundamentos y aplicaciones de la catálisis homogénea.* (Ed. Oro L. A. Sola E). Universidad de Zaragoza. España. **2000**, pp. 1 – 4.
- ²⁶ Shi Z., Zhang C., Tang C., Jiao N., *Chem Soc Rev*, **2012**, 41, 3381–3480.
- ²⁷ Punniyamurthy T., Laxmidhar R. *Coord. Chem Rev*, **2008**, 252, 134 –154.
- ²⁸ Wirth T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 334–335.
- ²⁹ Stahl S.S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3400 – 3420.
- ³⁰ Noyori R., *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*; John Wiley & Sons, Inc. **1994**, p 137.
- ³¹ Mingos D.M.P., *Nature Physical Science*, **1971**, 230, 154–156.
- ³² Elizarova G.L., Matvienko L.G., Ogordnikova O.L., Parmon V. N., *Kinetics and Catalysis*, **2000**, 41, 366-374.
- ³³ Zuckerman J.J., Hagen A.P., *Inorganic Reactions and Methods: Electron transfer and electrochemical reactions*; Wiley-VCH, pp 220 – 222.
- ³⁴ Bäckvall J.-E., Piera J., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3506 – 3523.
- ³⁵ Yeon R. J., Kim J., Costas M., Chen K., Nam W., Que L., *Chem Commun.*, **2002**, 1288–1289.
- ³⁶ Hereijgers B. P. C., Parton R. F., Weckhuysen B. M., *ACS Catal* **2011**, 1, 1183–1192.
- ³⁷ Samanta S., Laha S.C., Mal N.K., Bhaumik A., *J. of Molecular Catal A: Chemical*. **2004**, 222, 235–241.
- ³⁸ Salavatti-Niasari M., Farzaneh F., Ghandi M., *J of Mol. Catal A: Chemical*, **2002**, 186, 101-107.
- ³⁹ Titinchi J. J. S., Von W. G., Abbo S. H., Prasad R., *Catal. Sci. Technol.* **2014**,
- ⁴⁰ Lashanizadegan M., Zariaian Z., *Catal Lett.* **2011**, 141, 1698-1702.
- ⁴¹ Gupta K.C., Sutar A.K., *J. of Macromolecular Sci.* **2007**, 44, 1171–1185.
- ⁴² Gupta K.C., Sutar A.K., *J. of Molecular Catal A*, **2008**, 280, 173-185.
- ⁴³ Chang Y., Chen H., LV Y., Zha F., Liu H., *J. of Macromolecular Sci,A: Chemistry*, **2011**, 48, 441-446.
- ⁴⁴ a) Hereijgers B., Parton R. F., Weckhuysen B., *Catal. Sci. Technol.*, **2012**, 2, 951 – 960. 3b) Cao Y., Yu H., Peng F., Wang H. *ACS Catal*, **2014**, 4, 1617–1625.
- ⁴⁵ Wendlandt E. A., Suess M. A., Stahl S. S., *Angew. Chem. Ind. Ed.* **2011**, 50, 11062–11087.
- ⁴⁶ Van Leeuwen W.N.M P., *Homogeneous Catalysis*, Ed Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2004, pp 387-394.
- ⁴⁷ Chadra P., Pandhare L. S., Umbarkar B. S., Dongare K. M., Vanka K., *J. Chem. Eur.* **2013**, 19, 2030 – 2040
- ⁵⁰ Sharpless B., Johnson R. A. en *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Ed. I. Ojima) Wiley-VCH
- ⁵¹ Saisaha P., W de Boer J., R. Browne W., *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 2059--2074
- ⁵² Kuznetsov M. I., Costa P. J., *Dalton Trans.*, **2009**, 5460 – 5468.
- ⁵³ a) Ellen J. B., Ragsdale R. O.; Cap. III en *Inorganic Synthesis*, T. Moeller, Ed.; Mc Graw Hill, **1957**; Vol. 11, pp 82–84. b) Goff H. M., Hines J., Griesel J., Mossman C., *J. Chem. Edu.* **1982**, 59, 5, 422–423.

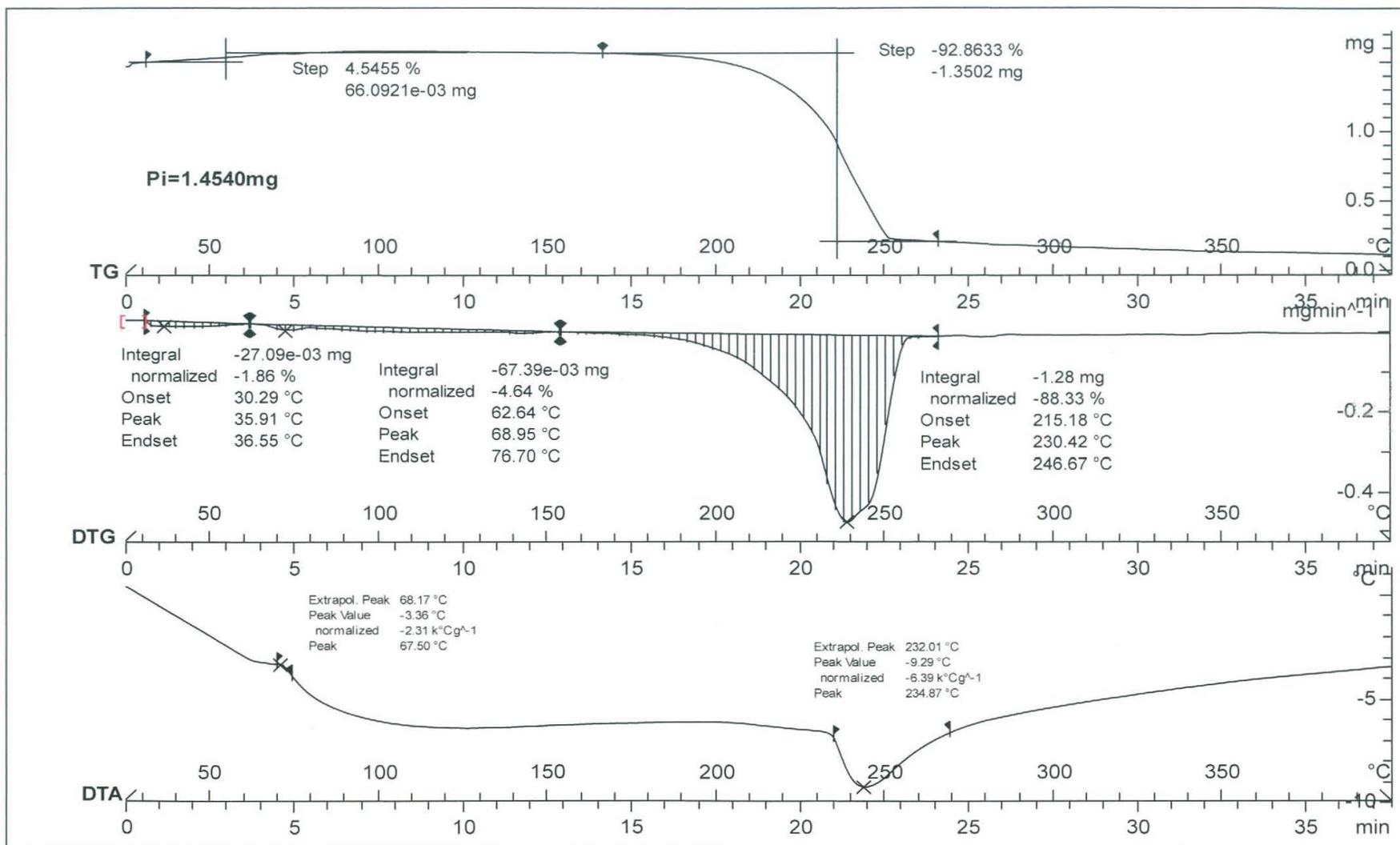
- ⁵⁴ David L., Cracium C., Cozar O., Chis V., August C., Rusu D., Rusu M. *J. Mol. Struct.* **2001**, 563, 573-578.
- ⁵⁵ Conard, F. W., Burl E. B.; Cap.VB en *Inorganic Synthesis*; T. Moeller, Ed.; Mc Graw Hill, **1957**; Vol. 5, pp 105–108.
- ⁵⁶ Nakamoto K., McCarthy P. J., Martell A. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, (6), 1272–1276.
- ⁵⁷ a) Nakamoto K, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and coordination compounds*, 5th ed, Wiley Interscience, **1997**; pp 259-265. b) Mikami M., Nakagawa I., Shimanouchi T., *Spectrochimica Acta A: Molecular Spectroscopy*, **1967**, 23, 1023–1053.
- ⁵⁸ Huhey J. E., Keiter E. A., Keiter R. L. *Química Inorgánica de estructura y reactividad*, Ed. Oxford, México, **2005**; pp 425–435.
- ⁵⁹ a) Sutton D., *Espectros electrónicos de los complejos de los metales de transición.*, Editorial Reverté S.A., España, **1975**, pp 177-180. b) Cotton F.A., Goodgame D.M.L., Goodgame M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 4680-4699.
- ⁶⁰ J. Gažo, I.B. Bersuker, J. Garaj, M. Kabešová, J. Kohout, H. Langfelderová, M. Melník, M.Seratátor, F. Valach, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, 19, 253–297.
- ⁶¹ Op Cit. 3.
- ⁶² Fackler J. P., Cotton F. A., Barnum D. W., *Inorg. Chem.*, **1963**, 2, 97 – 101.
- ⁶³ Greenwood N.N., Earnshaw A., *Chemistry of the elements.*, Pergamon Press, UK, **1986**, pp 1342–1346.
- ⁶⁴ Salem I. A., El-Maazawi M., Zaki A. B., *Int. J. Chem. Kinetics*, **2000**, 32, 643 – 666.
- ⁶⁵ Sato K., Aoki M., Noyori R., *Science*, **1998**, 281, 1646–1647.
- ⁶⁶ Bujak P., Bartczak P., Polanski J., *Journal of Catalysis* **2012**, 295, 15–21.
- ⁶⁷ Purcell K.F., Kotz J. C., *Química Inorgánica*, Ed. Reverté S.A., España, **1979**, p. 705.

ANEXO

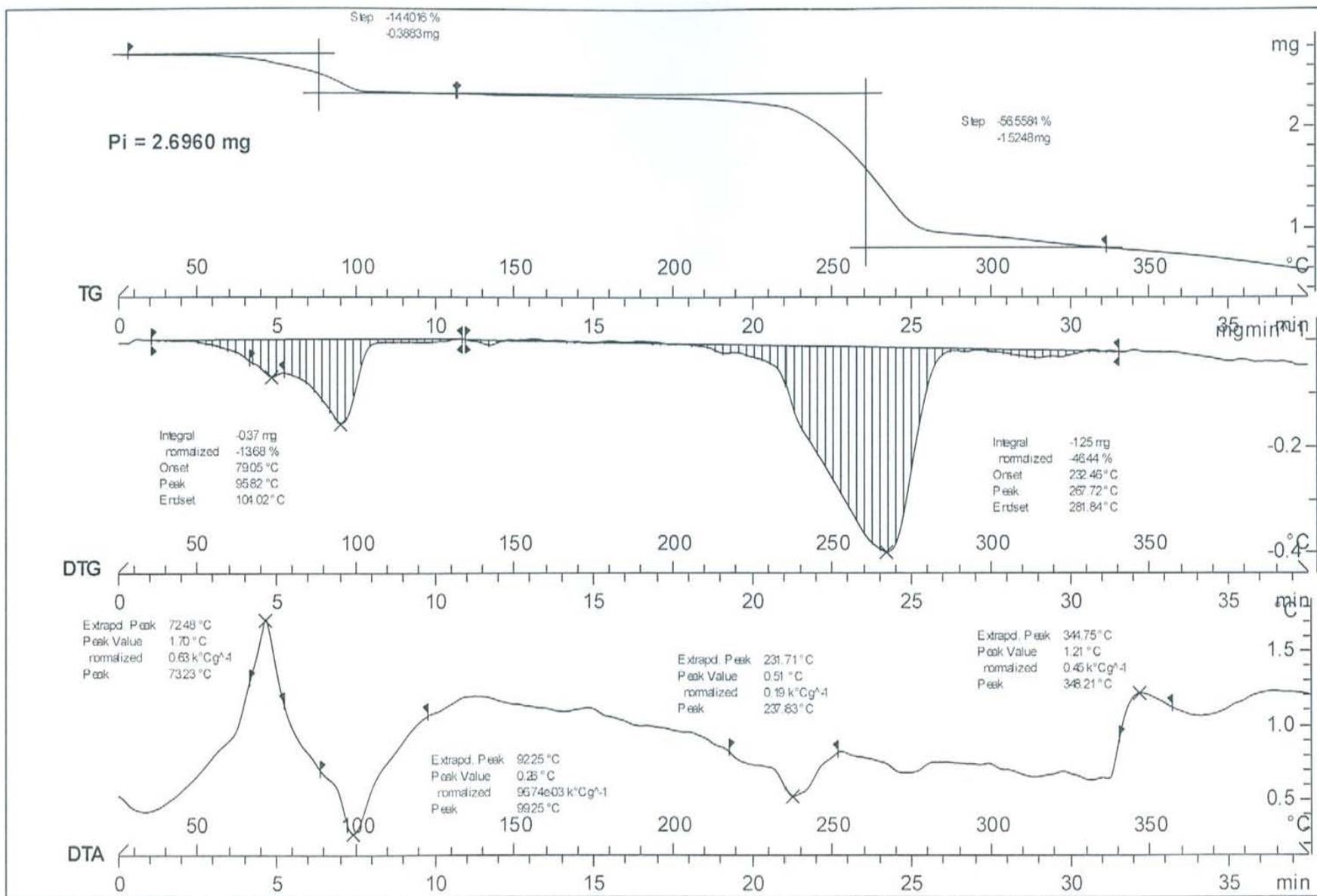
A. Termogramas	
1. Termograma de C1 , diacuo <i>bis</i> -acetilacetato de cobalto(II).	62
2. Termograma de C2 , <i>bis</i> -acetilacetato de cobre(II).	63
3. Termograma de C3 , diacuo <i>bis</i> -acetilacetato de níquel(II).	64
B. Configuraciones excitadas	
1. Términos espectroscópicos	65
2. Diagrama para configuración d^7	67
3. Diagrama para configuración d^8	68
4. Diagrama para configuración d^9	69



Termograma de C1, diacuo *bis*-acetilacetonato de cobalto(II).



Termograma de **C2**, bis-acetilacetonato de cobre(II).



Termograma de **C3**, bis-acetilacetato de níquel(II).

ANEXO B. Configuraciones excitadas.

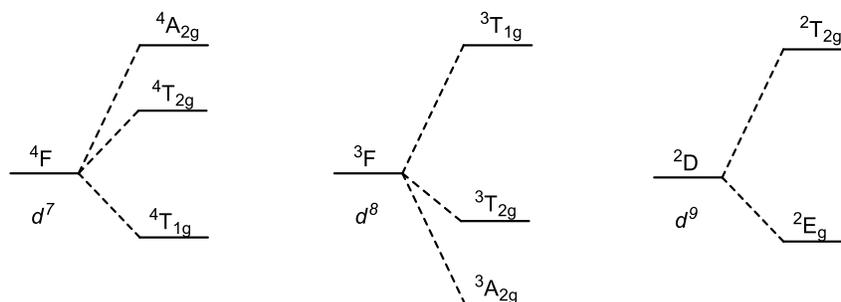
B.1 Términos espectroscópicos

Para determinar las transiciones entre términos espectroscópicos es necesario conocer la multiplicidad del sistema mediante la ecuación $2S+1$, donde S =número de espín.

Con ello calcular el valor de $ML = 2S+1L$

Los términos espectroscópicos fundamental es característico para una configuración d determinada está dada por término de S, P, D, F y G para los correspondientes valores de $L=0, 1, 2, 3$ y 4 . Así, el término fundamental debe ser aquel con mayor multiplicidad o mayor valor de ML .

Cada uno de estos términos se modifica al ser excitados por un campo de energía externa como sigue:



Lo anterior se puede resumir en el siguiente esquema donde se tienen configuraciones excitadas en términos de la misma multiplicidad de espín que el término fundamental de compuestos octaédricos * para las configuraciones d^7 , d^8 y d^9 .

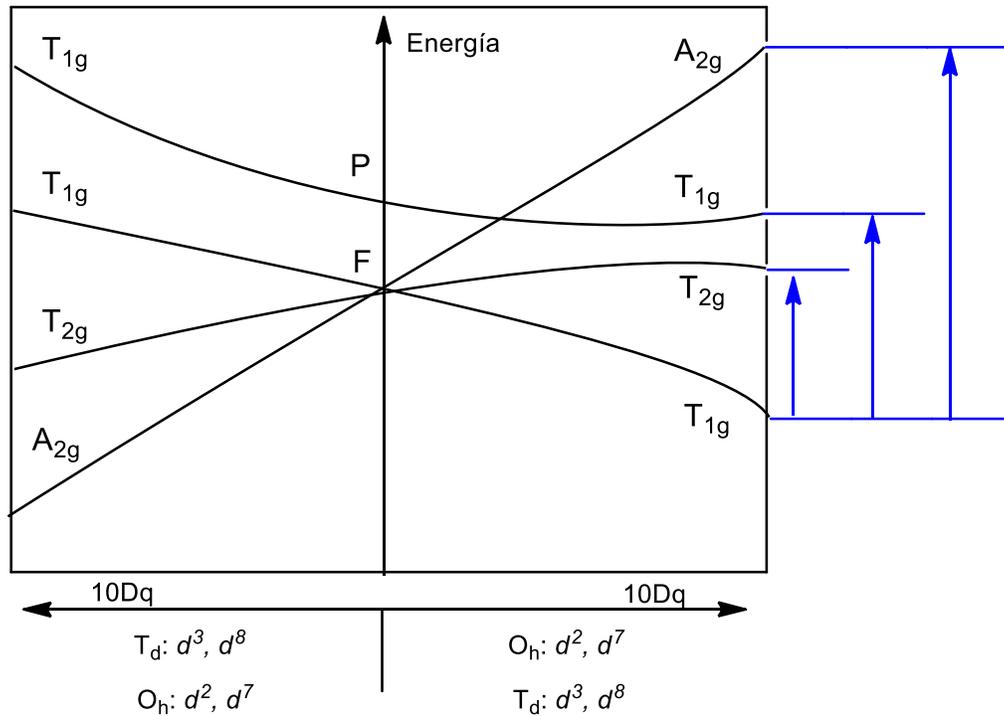
* Modificada de Op. Cit 67

Configuración del metal	d^7	d^8	d^9
Número de transiciones			
Multiplicidad ($2S + 1$)	$2(3/2)+1=4$	$2(2/2)+1=3$	$2(1/2)+1=2$
Energía ↑ Configuraciones excitadas	4A_2 4T_1 4T_2	3T_1 3T_1 3T_2	 2T_2
Configuración fundamental	4T_1	3A_2	2E

B.2 Diagrama para configuración d^7 .

Se determina la multiplicidad y el tipo de geometría del compuesto. Posteriormente se utiliza el diagrama de Orgel.

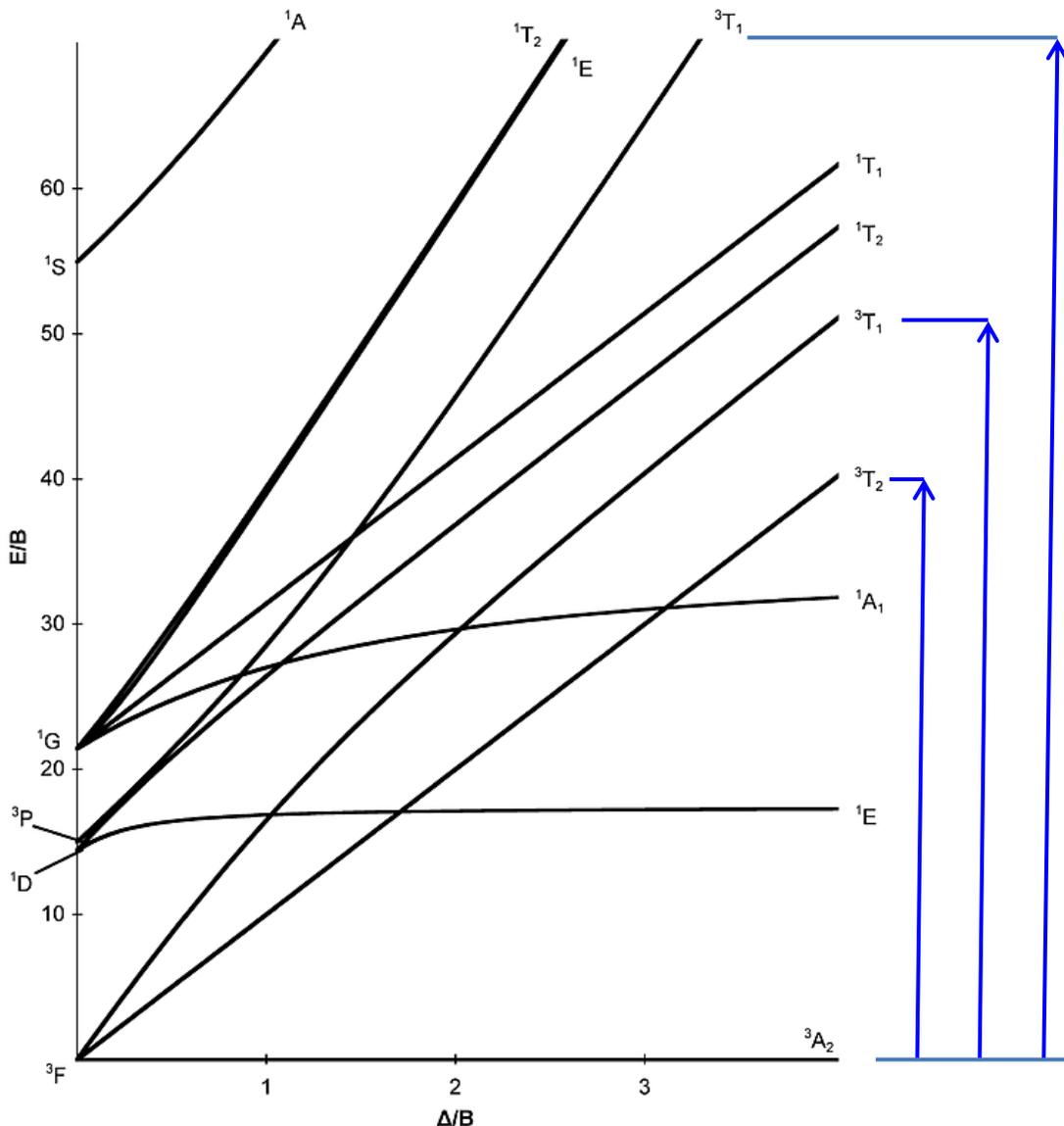
Diagrama de Orgel para compuestos octaédricos (d^2 y d^7) y tetraédricos (d^3 y d^8).



Así para el compuesto de Co^{II} con tres electrones desapareados en una configuración d^7 presenta una multiplicidad de espín $S=4$ cuadruplete que corresponden al término F ; así, las transiciones entre términos espectroscópicos se señalan como las flechas azules: ${}^4T_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$, ${}^4A_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$ y ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$

B.3 Diagrama para configuración d^8 .

Se determina la multiplicidad y el tipo de geometría del compuesto. Posteriormente se utiliza el diagrama Tanabe-Sugano para una configuración d^8 .

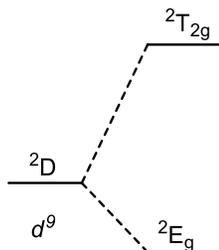


Así para el compuesto de Ni^{II} con dos electrones desapareados en una configuración d^8 presenta una multiplicidad de espín $S=3$ triplete que corresponde al término F; con ello, las transiciones entre términos espectroscópicos se señalan con las flechas azules para dar: $^3T_{2g}(F) \leftarrow ^3A_{2g}(F)$, $^3T_{1g}(F) \leftarrow ^3A_{2g}(F)$ y $^3T_{1g}(P) \leftarrow ^3A_{2g}(F)$.

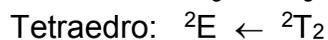
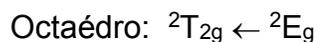
B.4 Diagrama para la configuración d^9

Se determina la multiplicidad. Posteriormente se determina el término basal.

El término basal doblete D (2D) puede desdoblarse ante un campo externo como sigue:



Este término resulta complementario cuando se trata de una geometría octaédrica y una tetraédrica, presentando las siguientes transiciones:



Así para el compuesto de Cu^{II} con un electrón desapareado en una configuración d^9 presenta una multiplicidad de espín $S=2$, doblete; Así, las transiciones entre términos espectroscópicos: $^2T_{2g} \leftarrow ^2E_g$.