



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**MECANISMO DE LA DESHIDROGENACIÓN OXIDANTE DE AMINAS
COORDINADAS A HIERRO (III)**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

Ricardo Daniel Páez López



Ciudad de México, 2016



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. Norah Yolanda Barba Behrens

VOCAL: Dra. Martha Elena Sosa Torres

SECRETARIO: Dr. José Juventino García Alejandre

1er. SUPLENTE: Dr. Jorge Luis López Zepeda

2° SUPLENTE: Dr. José Enrique Barquera Lozada

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 212

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y NUCLEAR

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO, FACULTAD DE QUÍMICA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Martha Elena Sosa Torres

SUSTENTANTE:

Ricardo Daniel Páez López

A mis padres Ricardo y Teresa

A mi hermana Andrea

Agradecimientos

Agradezco a la UNAM y a la Facultad de Química por permitirme ser parte de esta comunidad que me ha otorgado una formación científica y humanista durante tantos años.

Al subprograma 127 “Formación básica en investigación” de la Facultad de Química, por el apoyo brindado para obtener esta tesis.

A la doctora Martha Sosa por dirigir este trabajo, por permitirme ser parte de su grupo de investigación, por motivarnos siempre a ser mejores profesionales y personas, y por todas las enseñanzas que nos transmite siempre con pasión y alegría.

A los miembros del jurado, Dra. Norah Barba y Dr. Juventino García por sus oportunos comentarios para enriquecer este escrito.

Al Dr. Peter Kröneck por sus consejos para mejorar este trabajo. Al Dr. Juan Pablo Saucedo, por su atención para compartir conmigo su experiencia académica y por toda la ayuda recibida. Al Dr. Alejandro Solano por sus valiosos comentarios sobre este trabajo durante las discusiones de grupo.

Al Dr. Rubén Toscano, por su ayuda para esclarecer las dudas sobre el estudio de rayos-X.

A mis amigos del laboratorio 212, Lizzy Rodríguez, Malinilla Sánchez, Brenda Ruiz, Luis Tello, Poncho Rito, Pedro Sarmiento y Juan Pablo León; que hacen del laboratorio un lugar demasiado agradable en el cual estar.

A todos mis amigos de la carrera, la generación de químicos del 2010, Pepe Cortés, Anita Lozada, Avril Picazo, Damián Alexander, Selene Jiménez, Ale Marín, Rubí Navarro, Erika Cedillo, los amigosh de doña Ara, Luis Alejandro Díaz y en especial Ana Cristina Heredia por todo su cariño, su apoyo y momentos de gran alegría que me ha regalado estos últimos años.

A mis amigos de la prepa 9, Monse, Jess, Karen, Karla, David, Alejandro, Beto, Jossimar y Aldo ¡Somos como somos!

Agradezco a toda mi familia, abuelos, tíos, primos, porque es una bendición tenerlos en mi vida.

Por último quiero agradecer a mis padres Teresa y Ricardo, por el esfuerzo que han hecho para que todas estas cosas buenas ocurran, por su amor y su comprensión. También a mi hermanita Andrea, que es mi persona consentida. Los amo.

Símbolos y abreviaciones

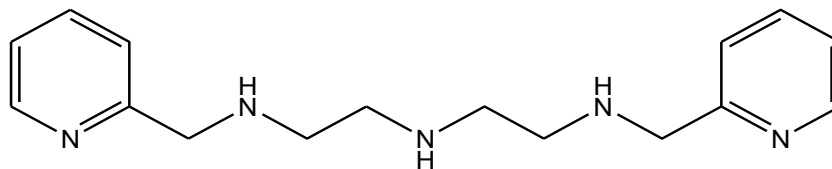
Símbolos

ϵ	Coefficiente de absorptividad molar
λ	Longitud de onda
μ	Fuerza iónica
D	Constante dieléctrica
pH*	pH medido en escala prótica no acuosa
μ_{ef}	Momento magnético efectivo
μ_B	Magnetón de Bohr
Å	Angstrom
A	Absorbancia
A^∞	Absorbancia al infinito
A_t	Absorbancia al tiempo t
k	Constante de velocidad
k_{obs}	Constante de velocidad observada
k_{EtO^-}	Constante de velocidad de segundo orden dependiente de la concentración de etóxido
k_{MeO^-}	Constante de velocidad de segundo orden dependiente de la concentración de metóxido
E	Potencial redox
$E_{1/2}$	Potencial de media onda
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico

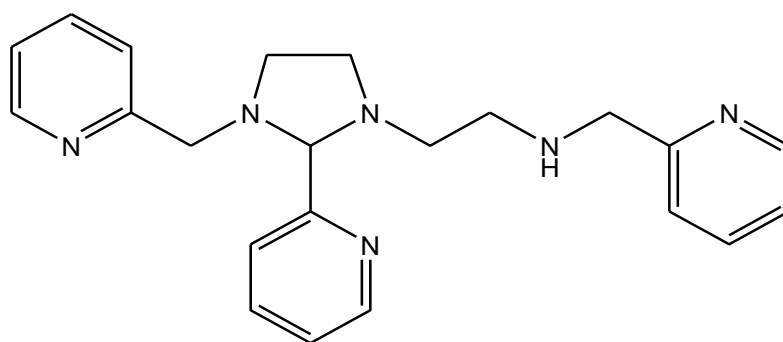
Abreviaciones

DO	Deshidrogenación oxidante
DMSO	Dimetilsulfóxido
EtOH	Etanol
MeOH	Metanol
IR	Infrarrojo
RMN	Resonancia nuclear magnética
UV-vis	Ultravioleta –visible
ROS	Especies reactivas de oxígeno
SOD	Superóxido dismutasa
CAT	Catalasa

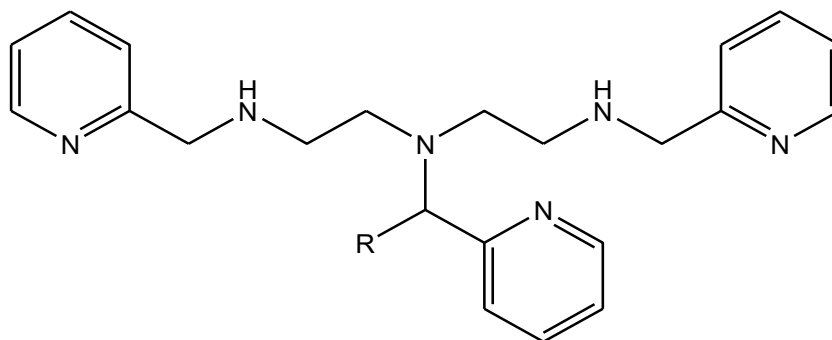
Ligantes



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

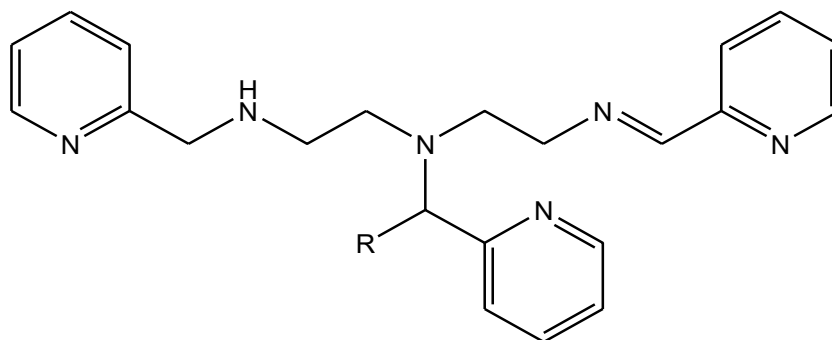


$L^2 = 1\text{-}[3\text{-aza-}4\text{-}(2'\text{-piridil})\text{butil}]\text{-}2\text{-}(2''\text{-piridil})\text{-}3\text{-}[(2'''\text{-piridil})\text{metil}]\text{-imidazolidina}$

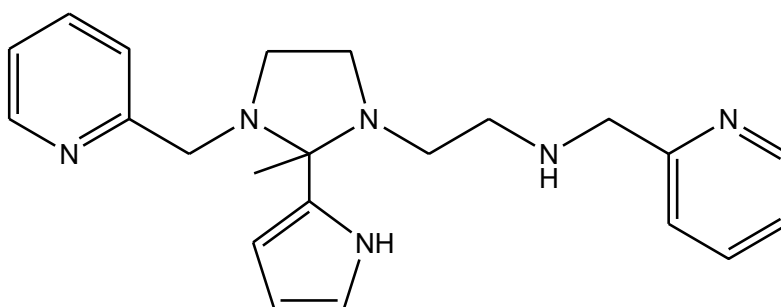


$1,9\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}5\text{-}[(R\text{-}2''\text{-piridil})\text{metil}]\text{-}2,5,8\text{-triazanonano}$

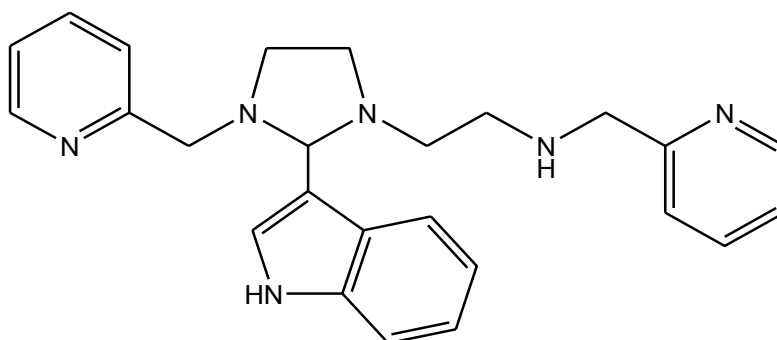
$R = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, para L^3 ; $R = \text{CH}_3\text{O}$, para L^{14}



1,9-bis(2'-piridil)-5-[(R-2''-piridil)metil]-2,5,8-triazanon-1-eno
 R = CH₃CH₂O, para L⁴; R = CH₃O, para L¹⁵ y R = OH, para L³⁰



L¹⁸ = 1-[3-aza-4-(2-piridil)butil]-2-metil-2-(1H-pirrol-2-il)-3-[(2-piridil)metil]imidazolidina



L²⁴ = 3-[1-aza-4-(2-piridil)butil]-3-[(2-piridil)metil]imidazolidina]-1H-indol

Índice

Símbolos y abreviaciones	5
Nombre de los ligantes por discutir	6
1. Introducción	12
2. Antecedentes	13
2.1. Química del hierro.....	13
2.2. Reacciones de deshidrogenación oxidante.....	14
2.2.1. Aportaciones del estudio de la deshidrogenación oxidante	15
2.2.2. Mecanismos generales de la deshidrogenación oxidante	17
2.2.3. Deshidrogenación oxidante del ligante pentadentado L ¹ promovido por su coordinación a Fe (III)	19
2.2.4. Estudio mecanístico de la DO del complejo [FeL ³] ³⁺ bajo atmósfera de N ₂	23
2.2.5. Estudio mecanístico de la activación de oxígeno en la DO del complejo [FeL ³] ³⁺	29
2.3. Mecanismos de transferencia electrónica.....	36
2.3.1. Mecanismo de transferencia electrónica de esfera interna	36
2.3.2. Mecanismo de transferencia electrónica de esfera externa	39
2.3.3. Relación de Marcus para transferencias electrónicas de esfera externa.....	41
3. Objetivos	46
4. Parte experimental	47
4.1. Reactivos.....	47
4.1.1. Líquidos.....	47
4.1.2. Sólidos.....	48
4.1.3. Gases.....	49

4.2. Técnicas empleadas.....	49
4.2.1. Análisis elemental.....	49
4.2.2. Difracción de rayos-X.....	49
4.2.3. Espectroscopía de IR.....	49
4.2.4. Resonancia Nuclear Magnética.....	50
4.2.5. Espectrofotometría de UV-visible.....	50
4.2.6. Potenciometría.....	50
4.2.7. Voltamperometría cíclica de barrido.....	50
4.2.8. Espectroscopía de masas.....	50
4.2.9. Susceptibilidad magnética.....	51
4.3. Síntesis y purificación de materias primas.....	51
4.3.1. Síntesis de nitrato de hexadimetilsulfóxidohierro(III), [Fe(DMSO) ₆](NO ₃) ₃	51
4.3.2. Síntesis de triclorhidrato de 1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanonano, (L ¹ .3HCl).....	51
4.4. Síntesis y purificación de ligantes poliamínicos hexadentados.....	52
4.4.1. Síntesis del ligante hexadentado 1-[3-aza-4-(2-piridil)butil]-2-(2'- piridil)-3-[(2-piridil)metil]imidazolidina, (L ²).....	52
4.4.2. Síntesis del ligante hexadentado 1-[3-aza-4-(2-piridil)butil]-2-metil- 2-(1 <i>H</i> -pirrol-2-il)-3-[(2-piridil)metil]imidazolidina, (L ¹⁸).....	52
4.4.3. Síntesis del ligante hexadentado 3-[1-aza-4-(2-piridil)butil]-3-[(2- piridil)metil]imidazolidina]-1 <i>H</i> -indol, (L ²⁴).....	53
4.5. Síntesis de compuestos de coordinación del tipo [Fe(II)-monoimina]	53
4.5.1. Síntesis de tetrafenilborato de 1,9-bis(2'-piridil)-5-[(metoxi-2''- piridil)metil]-2,5,8-triazanon-1-eno hierro (II): [Fe(L ¹⁵)] [B(C ₆ H ₅) ₄] ₂	53
4.5.2. Síntesis de tetrafenilborato de 1,9-bis(2'-piridil)-5-[(etoxi-2- metilpirrol)metil]-2,5,8-triazanon-1-eno hierro (II): [Fe(L ¹⁹)] [B(C ₆ H ₅) ₄] ₂	54

4.5.3. Síntesis de tetrafenilborato de 1,9-bis(2'-piridil)-5-[(metoxi-3-indol)metil]-2,5,8-triazanon-1-eno hierro (II): $[\text{Fe}(\text{L}^{25})][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$	54
4.5.4. Síntesis de hexafluorofosfato de [(1,9-bis-(2'-piridil)-5-(hidroxi-2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)hierro(II)]: $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^{30}][\text{PF}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	54
4.6. Determinación de pH^* en metanol.....	55
4.6.1. Amortiguador de pH^*	56
4.6.2. Determinación de pK_a de 2,4,6-trimetilpiridina en metanol	56
4.6.3. Determinación de la diferencial dpH^*/dT para los amortiguadores de 2,4,6-trimetilpiridina.....	56
4.7. Mediciones espectrofotométricas para el estudio de la deshidrogenación oxidante de $[\text{Fe}(\text{L}^{14})]^{3+}$ en atmósfera de N_2	57
4.7.1. Caracterización de los reactivos por espectroscopía electrónica	57
4.7.2. Condiciones generales del estudio cinético.....	57
4.7.3. Formación del complejo $[\text{FeL}^{14}]^{3+}$	58
4.7.4. Deshidrogenación oxidante del complejo $[\text{FeL}^{3}]^{3+}$	58
4.7.5. Experimentos a diferentes pH^* a temperatura y fuerza iónica constantes.....	58
5. Resultados y discusión.....	60
5.1. Caracterización de materias primas.....	60
5.1.1. Nitrato de (hexadimetilsulfóxido)hierro (III), $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$	60
5.1.2. Triclorhidrato de 1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanonano, $(\text{L}^1 \cdot 3\text{HCl})$	60
5.2. Ligante (L^2): 1-[3-aza-4-(2-piridil)butil]-2-(2'-piridil)-3-[(2-piridil)metil]imidazolidina.....	63
5.3. Caracterización de tetrafenilborato de 1,9-bis(2'-piridil)-5-[(metoxi-2'-piridil)metil]-2,5,8-triazanon-1-eno hierro (II): $[\text{Fe}(\text{L}^{15})][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$	66
5.4. Escala de pH^* en metanol y efectos inter-iónicos.....	75

5.5. Caracterización del amortiguador de pH* en metanol.....	77
5.6 Estudio cinético de la deshidrogenación oxidante de $[\text{Fe}(\text{L}^{14})]^{3+}$ bajo atmósfera de nitrógeno.....	80
5.6.1 Primer paso de la reacción, formación del complejo $[\text{Fe}(\text{L}^{14})]^{3+}$	83
5.6.2 Segundo paso de la reacción, deshidrogenación oxidante del complejo $[\text{Fe}(\text{L}^{14})]^{3+}$ bajo atmósfera de nitrógeno.....	85
5.7. Caracterización de nuevos ligantes poliamínicos hexadentados de tipo imidazolidina.....	89
5.7.1 Caracterización de L^{18} : 1-[3-aza-4-(2-piridil)butil]-2-metil-2-(1 <i>H</i> -pirrol-2-il)-3-[(2-piridil)metil]imidazolidina.....	89
5.7.2 Caracterización de L^{24} : 3-[1-aza-4-(2-piridil)butil]-3-[(2-piridil)metil]imidazolidina]-1 <i>H</i> -indol.....	96
5.8. Caracterización de compuestos hierro (II)-imina a partir de los ligantes poliamínicos hexadentados L^{18} y L^{24}	100
5.8.1 Reacción entre L^{18} y $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6]^{3+}$	100
5.8.2. Reacción entre L^{24} y $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6]^{3+}$	106
5.8.3. Estabilidad de los complejos Fe(II)-monoimina con grupos pirrol e indol.....	107
5.9. Reacción de deshidrogenación oxidante de ligante amínico pentacoordinado a Fe (III) en agua.....	109
5.9.1. Caracterización del compuesto hexafluorofosfato de [(1,9-bis-(2'-piridil)-5-(hidroxi-2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)hierro(II)]: $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^{\text{OH}}][\text{PF}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	109
5.9.2. Mecanismo propuesto para la formación de $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^{30}]^{2+}$	126
6. Conclusiones.....	131
7. Referencias.....	132
Anexo 1: índice de figuras.....	134
Anexo 2: índice de tablas.....	138
Anexo 3: índice de esquemas.....	139

1. Introducción

Desde los primeros artículos en los años sesenta del siglo pasado, sobre la deshidrogenación oxidante de alcoholes y aminas promovida por metales de transición, el número de publicaciones ha incrementado año con año, debido a la importante presencia de este tipo de reacciones en sistemas biológicos, procesos químicos industriales y en la generación de fuentes de energía alternativa.

El presente trabajo puede dividirse en tres partes. La primera trata del estudio cinético de la deshidrogenación oxidante de $[\text{Fe(III)L}^{14}]$ en atmósfera de N_2 , el cual es un primer acercamiento para poder establecer posteriormente una relación lineal de energía libre de tipo Marcus, que permita esclarecer el mecanismo de la activación de oxígeno que ocurre en la DO de $[\text{Fe(III)L}^{14}]$ y de compuestos análogos, en los cuales se producen compuestos del tipo Fe(II)-imina con diferentes grupos alcóxido provenientes del disolvente alcohólico empleado. Anteriormente se ha observado que la activación de oxígeno por Fe(III) en sistemas con ligantes voluminosos hexadentados es a través de un mecanismo de esfera externa.

La segunda parte tiene la misma finalidad que la primera, se sintetizaron ligantes hexadentados nitrogenados derivados de pirrol (L^{18} y L^{24}), tomando como precursor el ligante L^1 , para coordinarlos a Fe(III) y generar una serie de compuestos análogos $[\text{Fe(II)L}^{19}]$ y $[\text{Fe(II)L}^{25}]$, que permitan establecer una relación de Marcus para la activación de oxígeno en sus respectivas reacciones de deshidrogenación oxidante. En este caso la variación estructural de los compuestos análogos no es dependiente del disolvente.

La tercera parte abarca la síntesis del producto de DO, $[\text{Fe(II)L}^{30}]$ que ocurre entre el ligante poliamínico pentadentado (L^1) y hierro(III) en agua y en presencia de oxígeno. En este caso, la estereoquímica del complejo precursor de hierro(III) hace posible que su interacción con oxígeno sea a través de un mecanismo de transferencia electrónica de esfera interna. Además, el agua juega un papel importante en esta reacción, favoreciendo otras reacciones que compiten con la deshidrogenación oxidante.

2. Antecedentes

2.1. Química del hierro

El hierro es el cuarto elemento más abundante sobre la tierra y el segundo en cuanto a metales se refiere.¹ En la tabla periódica se ubica como el elemento número 26, situado en la mitad de la primera serie de transición, y puede encontrarse en la naturaleza en diversos estados de oxidación (desde -II hasta +VI), siendo Fe(II) (d^6) y Fe(III) (d^5) los más comunes.

El hierro es además el metal de transición más común en la biología debido a la extrema variabilidad del potencial redox del par Fe^{2+}/Fe^{3+} que puede ser ajustado mediante la elección apropiada de ligantes para abarcar casi toda la gama biológicamente significativa de potenciales. Plantas, animales y bacterias utilizan al hierro en procesos y reacciones que son esenciales para la supervivencia de organismos terrestres.² La síntesis de ADN, la respiración, la fotosíntesis y el transporte de oxígeno son ejemplos de estos procesos.

El número de coordinación 6, asociado con la geometría octaédrica, es la forma más frecuente de encontrar a los complejos de Fe(II) y Fe(III), ejemplo de ello son sistemas biológicos como los citocromos c nitrito reductasa, enzimas que catalizan la reducción de nitrito a amoníaco, en los cuales los centros de hierro se encuentran unidos ecuatorialmente a un grupo hemo y a dos histidinas en posición axial.³ Por tanto, la elección de los ligantes poliamínicos hexadentados que se presentarán, se hizo pensando en reproducir químicamente algunas de las características estructurales y funcionales encontradas en complejos biológicos de hierro.

¹Crichton, R.R. *Biological Inorganic Chemistry and Introduction*. Elsevier. Italy, **2008**, pp. 211-239.

²Bertini, I; Gray, H.; Lippard, S.; Valentine, J.S. *Bioinorganic Chemistry*. University Science Books. USA, **1994**, pp. 1-8.

³Kröneck, P.M.H., Einsle, O., Messerschmidt, A., Stach, P., Bourenkov, G.P., Bartunik, H.D., Huber, R. *Nature*. 400, **1999**, 476.

2.2. Reacciones de deshidrogenación oxidante

La deshidrogenación oxidante es un tipo especial de reacción de oxidación donde se generan insaturaciones en compuestos orgánicos. En alcoholes y aminas, la DO es promovida por su coordinación a metales de transición (hierro⁴, cobre⁵, níquel⁶, rutenio⁷, osmio⁸, platino⁹ y cobalto¹⁰) en la cual se observa la formación de enlaces carbonílicos en el caso de los alcoholes, y la formación de enlaces tipo imina en el caso de las aminas.

La figura (2.1) muestra de manera general la reacción de deshidrogenación oxidante de aminas promovida por un metal de transición. Cuando la reacción se lleva a cabo en atmósfera inerte, se observa la dismutación del complejo inicial para producir dos complejos ambos con el metal en su estado reducido, donde en uno de estos se encuentra el ligante oxidado a una imina, mientras que en el otro el ligante permanece intacto. Para que se lleve a cabo la reacción de deshidrogenación oxidante necesariamente tiene que ocurrir la transferencia de al menos un par de electrones y un par de protones.

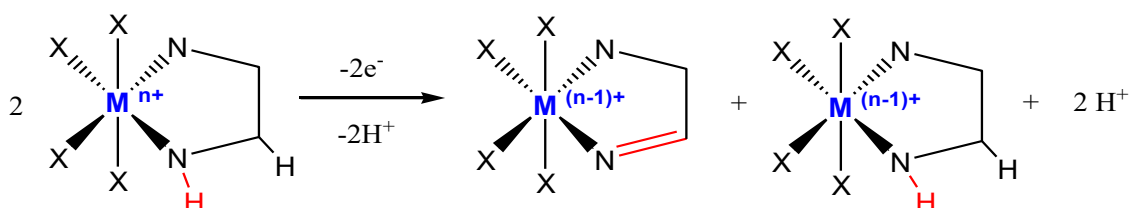


Figura 2.1 Pérdida de dos electrones y dos protones en el ligante en una reacción de DO.¹¹

⁴ (a) Goto, M., Takeshita, M., Kanda, N., Sakai, T., Goedken, V.L., *Inorg. Chem.* 24, **1985**, 582.; (b) Goedken, V.L., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 207.; (c) Ugalde-Saldívar, V.M., Sosa-Torres, M.E., Ortiz-Frade, L., Bernès, S., Höpfl, H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 3099. ; (d) Ugalde-Saldívar, V.M. Evaluación de la reactividad de compuestos de hierro con ligante picdien. Tesis de doctorado. UNAM, Facultad de Química, **2002**.; (e) Ugalde-Saldívar, V.M., Sosa-Torres, M.E., González, I. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 978.; (f) Ugalde-Saldívar, V.M., Höpfl, H., Farfán, N., Toscano, A.R., Sosa-Torres, M.E. *Inorg. Chim. Acta.* 358, **2005**, 3545.; (g) Saucedo-Vázquez, J.P., Ugalde-Saldívar, V.M., Toscano, A.R., Kröneck, P.M.H., Sosa-Torres, M.E. *Inorg. Chem.* 48, **2009**, 1214.; (h) Saucedo-Vázquez, J.P., Kröneck, P.M.H., Sosa-Torres, M.E. *Dalton Trans.* 44, **2015**, 5510.

⁵ Ardizzoia, G., Brenna, S., Castelli, F., Galli, S., Masciocchi, N. *Inorg. Chim. Acta.* 363, **2010**, 324.

⁶ Wilson, R.K., Brooker, S. *Dalton Trans.* 42, **2013**, 12075.

⁷ Rudd, D.F.P., Taube, H. *Inorg. Chem.* 7, **1971**, 1543.

⁸ Lay, P.A., Sargeson, A.M. *Inorg. Chim. Acta.* 449, **1992**, 198.

⁹ Schwarz, F., Schöllhorn, H., Thewalt, U., Lippert, B. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1282.

¹⁰ Iha, N.Y.M., Almeida, M.A., Utsuno, S. *Polyhedron.* 17, **1998**, 3379.

¹¹ Saucedo-Vázquez, J.P. Reacciones de deshidrogenación oxidativa promovidas por hierro y rutenio. Un estudio mecanístico. Tesis de doctorado. UNAM, Facultad de Química, **2012**.

2.2.1. Aportaciones del estudio de la deshidrogenación oxidante

En el caso de aminas alifáticas y aromáticas, las reacciones de DO, presentan una alta selectividad para la formación de iminas sobre otros productos de la oxidación de aminas como son nitrilos, especies nitro y compuestos carbonílicos; lo cual es una gran ventaja para los fines de la química sintética.

Una de las aplicaciones más relevantes de las reacciones de deshidrogenación oxidante es la producción industrial de compuestos carbonílicos a partir de alcoholes, estos procesos industriales comúnmente involucran el uso de metales pesados que funcionan como catalizadores. Sin embargo con el avance de la química verde, se han buscado nuevos catalizadores redox biomiméticos, principalmente de hierro y cobre, de los cuales muchos funcionan a través de reacciones de DO.¹²

Entre los sistemas biológicos que inspiran el desarrollo de nuevos catalizadores se encuentran las enzimas alcohol deshidrogenasa¹ (Zn^{2+}), galactosa oxidasa¹³ (Cu^{2+}) y amina oxidasa¹⁴ (Cu^{2+}), las cuales llevan a cabo reacciones de DO en sus respectivos ciclos catalíticos (Figura 2.2).

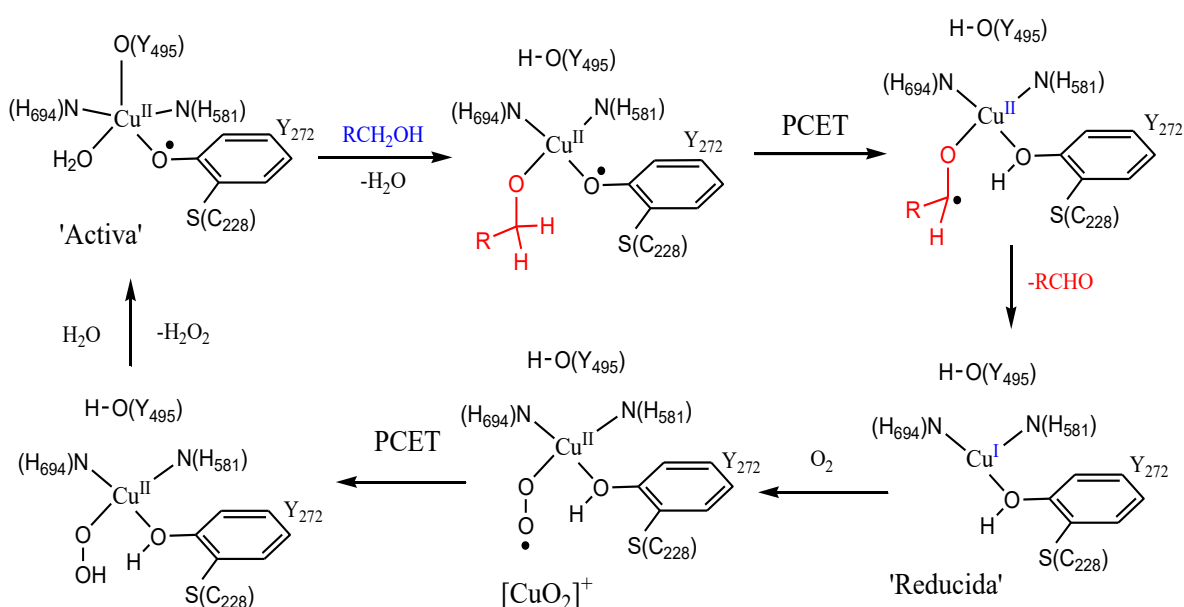


Figura 2.2 Mecanismo propuesto para la galactosa oxidasa, donde PCET = transferencia de electrón acoplada a un protón; R= alquil.¹²

¹² Que, L., Tolman, W. *Nature*. 455, **2008**, 333.

¹³ Whittaker, M.M., Whittaker, J. W. *Biophys. J.* 64, **1993**, 762.

¹⁴ Mure, M., Mills, S. A., Klinman, J. P. *Biochemistry* 41, **2002**, 9269.

Se observa en la figura anterior la oxidación del grupo alcohol coordinado al centro de Cu(II) para producir un aldehído, por medio de una reacción de deshidrogenación oxidante.

En el caso de hierro, el Fe (II) se encuentra presente en sistemas biológicos que contribuyen al proceso envejecimiento celular por degradación de enzimas a través un mecanismo de deshidrogenación oxidante en el cual se lleva a cabo la reducción de Fe(III) a Fe(II) y la oxidación un ligante amino para formar un enlace imina. Esta reacción se ve activada por oxígeno el cual se reduce para formar radicales libres de oxígeno y peróxido.¹⁵

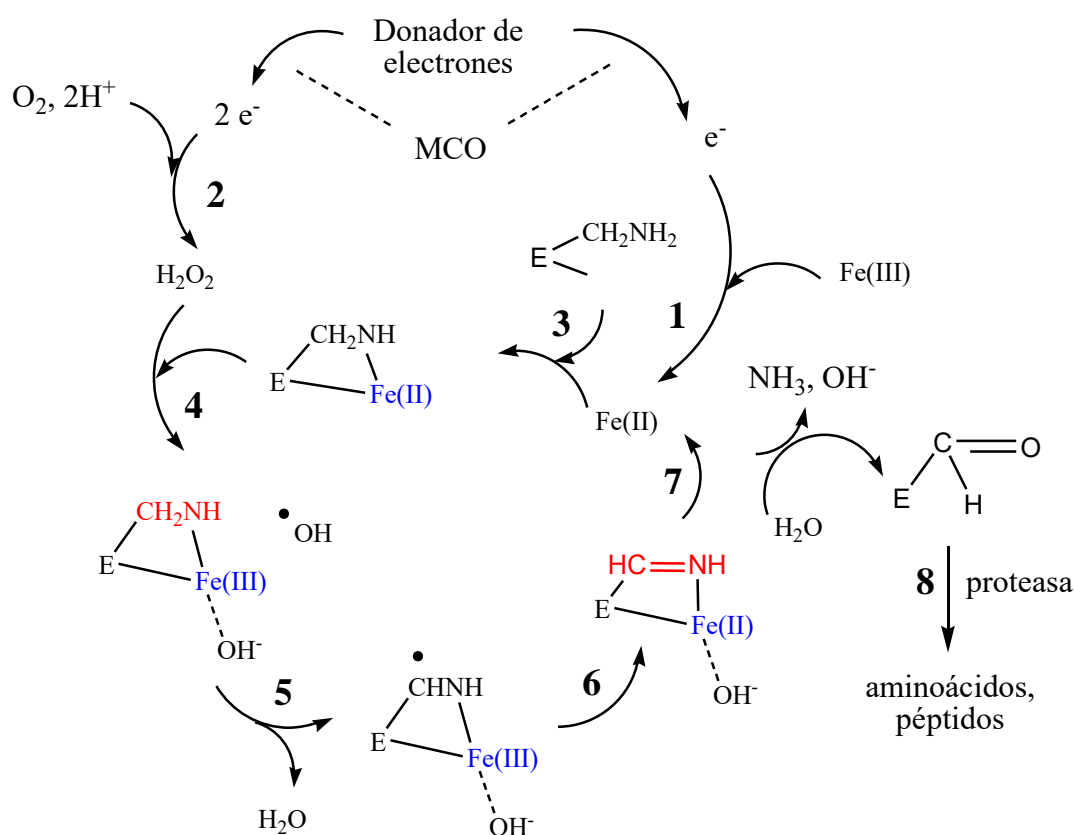


Figura 2.3 Mecanismo de la oxidación de proteínas por sistemas MCO (oxidación catalizada por metales) causante del proceso de envejecimiento celular. El grupo amina proveniente de un residuo lisil se coordina al hierro y por medio de una reacción de deshidrogenación oxidante promovida por un radical libre $OH\cdot$ se convierte en imina.¹⁵

Además de las ventajas de la DO con fines de síntesis química, otra aplicación potencial se encuentra en la producción de baterías que funcionen a partir de la

¹⁵ Stadtman, E. R., *Science*. 257, 1992, 1220.

oxidación de alcoholes y aminas para generar hidrógeno aprovechando el par de protones y electrones que libera la reacción ($2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$).

En el artículo publicado por Trincado¹⁶, se presentan diversas reacciones de deshidrogenación oxidante de alcoholes y aminas, y su potencial uso como fuente de energía.

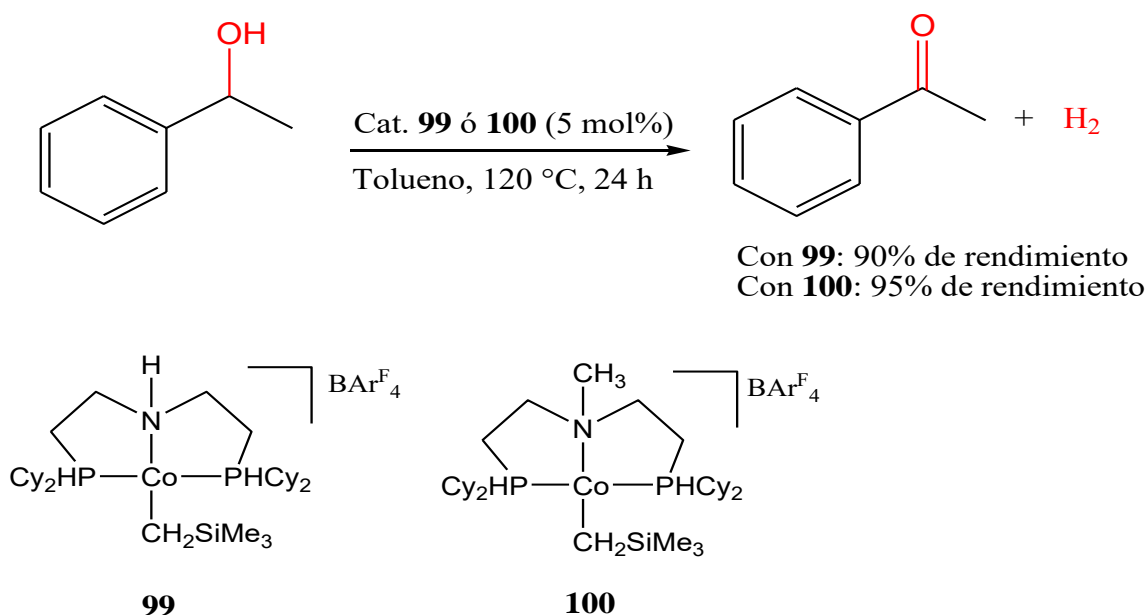


Figura 2.4 Ejemplo de reacción de deshidrogenación oxidante de un alcohol utilizando catalizadores de Co(II). Además de observarse una oxidación selectiva y altos rendimientos para la conversión de alcohol a cetona, la reacción es una fuente de hidrógeno.¹⁶

2.2.2. Mecanismos generales de la deshidrogenación oxidante

Como se vio en la sección anterior, para llevar a cabo reacciones de DO es necesaria la transferencia de dos electrones y dos protones durante el proceso de oxidación del ligante. Existen diversos mecanismos mediante los cuales se puede llevar a cabo dicha transferencia, estos dependen del tipo de atmósfera bajo la cual se realiza la síntesis. Para los casos en los cuales no hay un oxidante externo participando reacción, se han propuesto en la literatura los siguientes mecanismos:

¹⁶ Trincado, M., Banerjee, D., Grützmacher, H. *Energy Environ. Sci.* **7**, 2014, 2464.

- *Mecanismo de oxidaciones monoeléctricas (radicales libres)*

El primer tipo de mecanismo de DO implica oxidaciones monoeléctricas consecutivas, acopladas con la remoción de protones, lo cual involucra necesariamente radicales libres como intermediarios (Figura 2.5).¹⁷

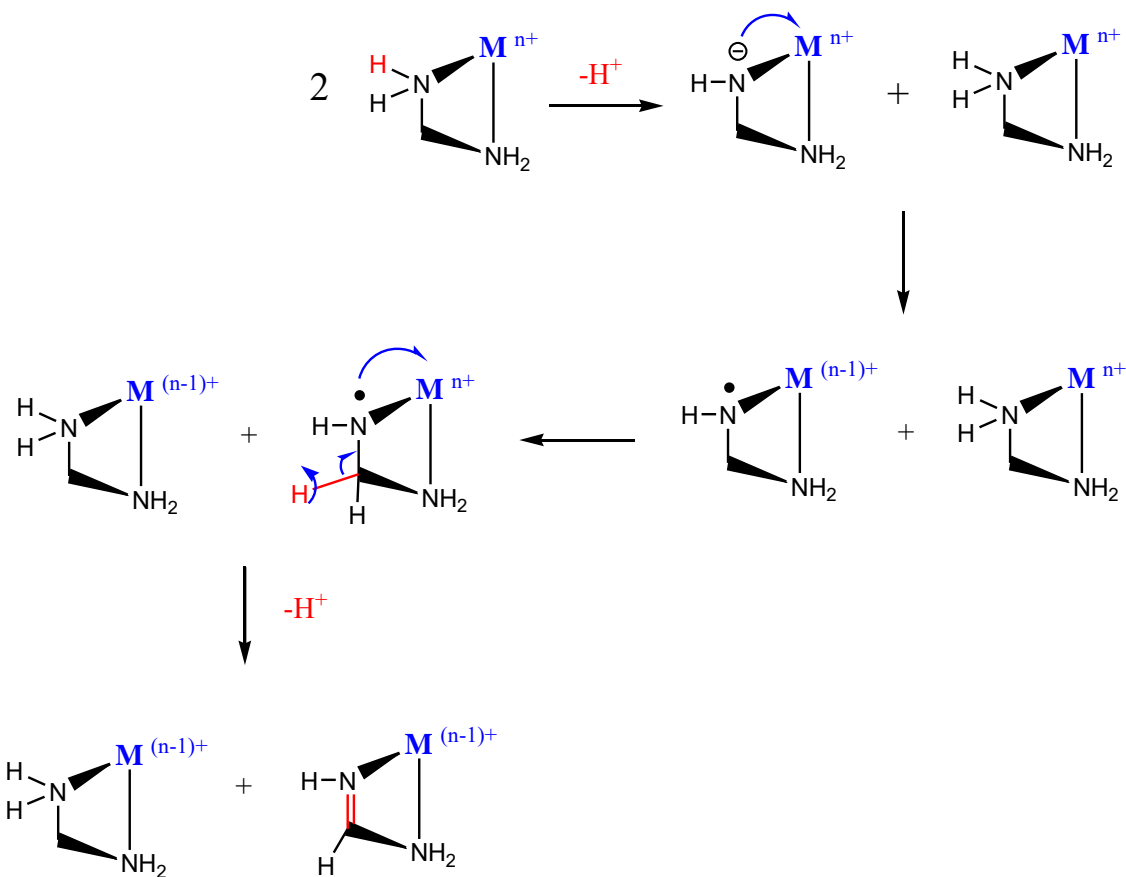


Figura 2.5 Mecanismo de la reacción de DO a través de transferencias monoeléctricas.¹⁸

- *Mecanismo de transferencia simultánea de dos electrones*

El segundo tipo de mecanismo involucra la transferencia de un par de electrones del ligante hacia el metal, lo cual puede suceder de dos maneras: a través de una transferencia simultánea de un protón y dos electrones conocida como transferencia de hidruro (Figura 2.6a) ó por la extracción de un protón con la subsecuente transferencia de dos electrones (Figura 2.6b).¹⁷

¹⁷ Keene, F. R., *Coord. Chem. Rev.*, 187, 1999, 121.

¹⁸ Sarmiento-Pavía, P. D., Estudio de la deshidrogenación oxidativa de aminas promovida por Fe(III) y Cu(II). Tesis para obtener el título de Químico, UNAM, Facultad de Química, 2014.

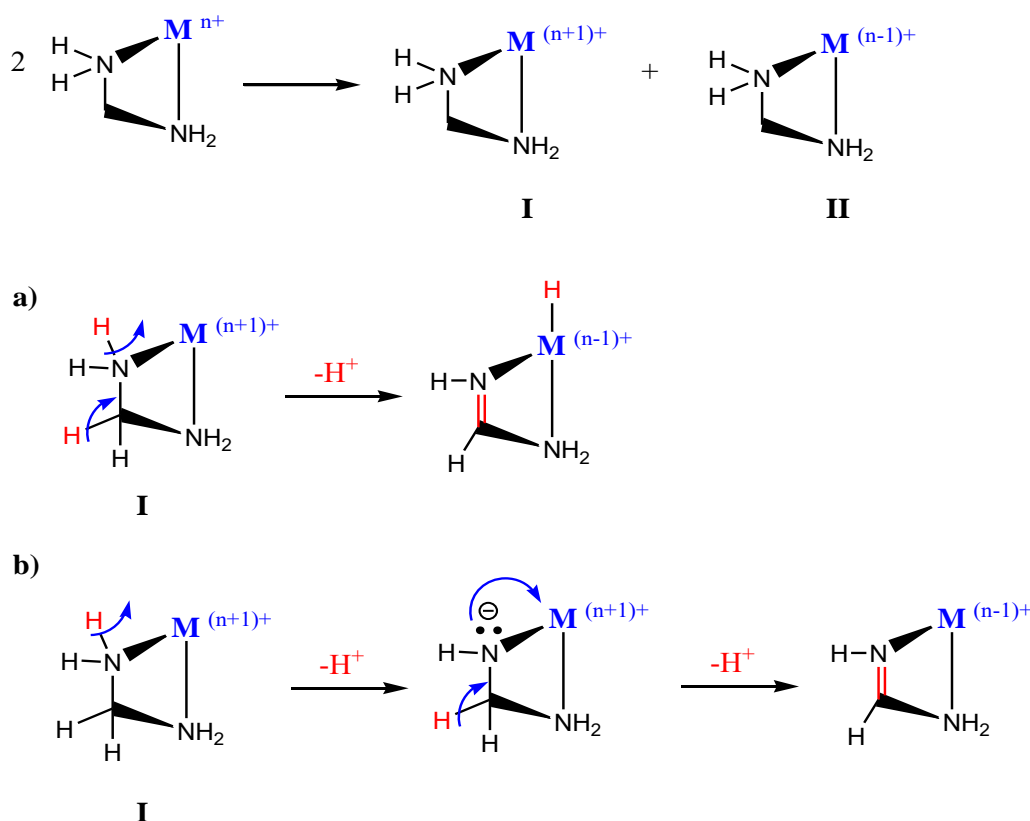


Figura 2.6 Mecanismo de la reacción de DO a través de transferencias bielectrónicas a) transferencia de hidruro del ligante al metal b) transferencia bielectrónica promovida por la remoción de un protón.¹⁸

Ambos tipos de mecanismo explican la formación de los productos de la dismutación mostrados en la sección anterior y ambos pueden existir a la vez.

2.2.3. Deshidrogenación oxidante del ligante pentadentado L^1 (picdien) promovido por su coordinación a Fe(III)

Un estudio completo sobre las reacciones de DO ha sido presentado por el grupo de investigación de Sosa-Torres. En un primer trabajo, se estudió por voltamperometría la reacción bajo atmósfera de N_2 entre el compuesto de hierro(III) de alto espín $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$ y el ligante poliamínico pentadentado $L^1 = 1,9\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}2,5,8\text{-triazanonano}$, utilizando etanol como medio disolvente. Se obtuvo como uno de los productos el complejo diamagnético de bajo espín $[Fe(L^4)][BPh_4]_2$ con el centro metálico de hierro en su estado reducido Fe(II) y el ligante inicial oxidado $L^4 = 1,9\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}5\text{-[etoxi-}2''\text{-piridil)metil]}\text{-}2,5,8\text{-triazanon-1-eno}$, un ligante hexadentado de tipo imina (Figura 2.7).^{4c, 4d}

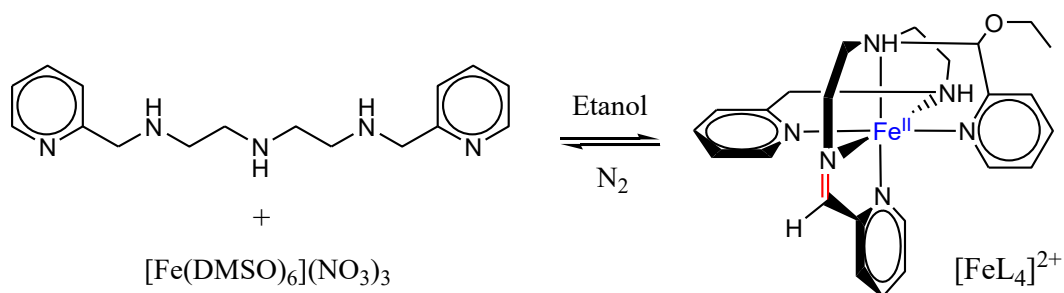


Figura 2.7 Reacción entre el complejo $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6]^{3+}$ y el ligante L^1 en la cual se produce un complejo de hierro (II) con el ligante oxidado a una imina.^{4c, 4d}

La obtención de cristales para el producto $[\text{FeL}_4]^{2+}$ permitió la determinación de la estructura por medio de difracción de rayos-X y debido al diamagnetismo del complejo también fue posible su caracterización por RMN de ^1H y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Se observó que el producto posee un ligante hexadentado, lo que implica un aumento de tamaño y denticidad del ligante durante la reacción.^{4c, 4d, 4e}

Por medio de voltamperometría cíclica de barrido se realizó un seguimiento de la reacción y se demostró que el primer paso es la coordinación del ligante pentadentado al $\text{Fe}(\text{III})$. A partir de esto se propuso el siguiente mecanismo de D.O. (Figura 2.8) que explica el aumento en la denticidad del ligante inicial y la incorporación de diferentes fragmentos alcóxido al ligante cuando la reacción se lleva a cabo en etanol, metanol o butanol, observados en la estructura cristalina de los productos (Figura 2.9).^{4c, 4d, 4e}

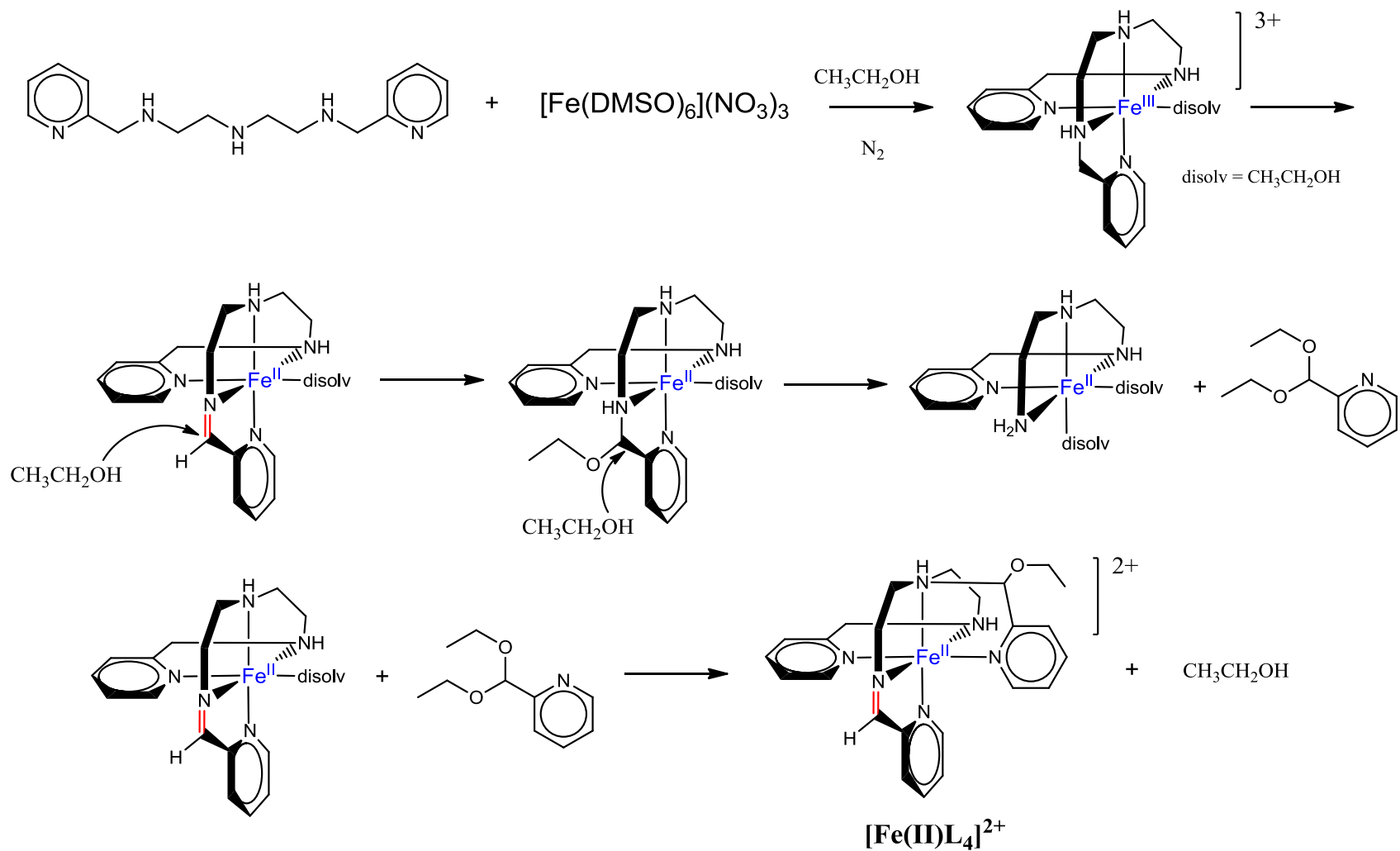


Figura 2.8 Mecanismo de reacción propuesto por Ugalde-Saldívar para la reacción entre L^1 y $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6]^{3+}$ en etanol como disolvente.^{4c, 4d}

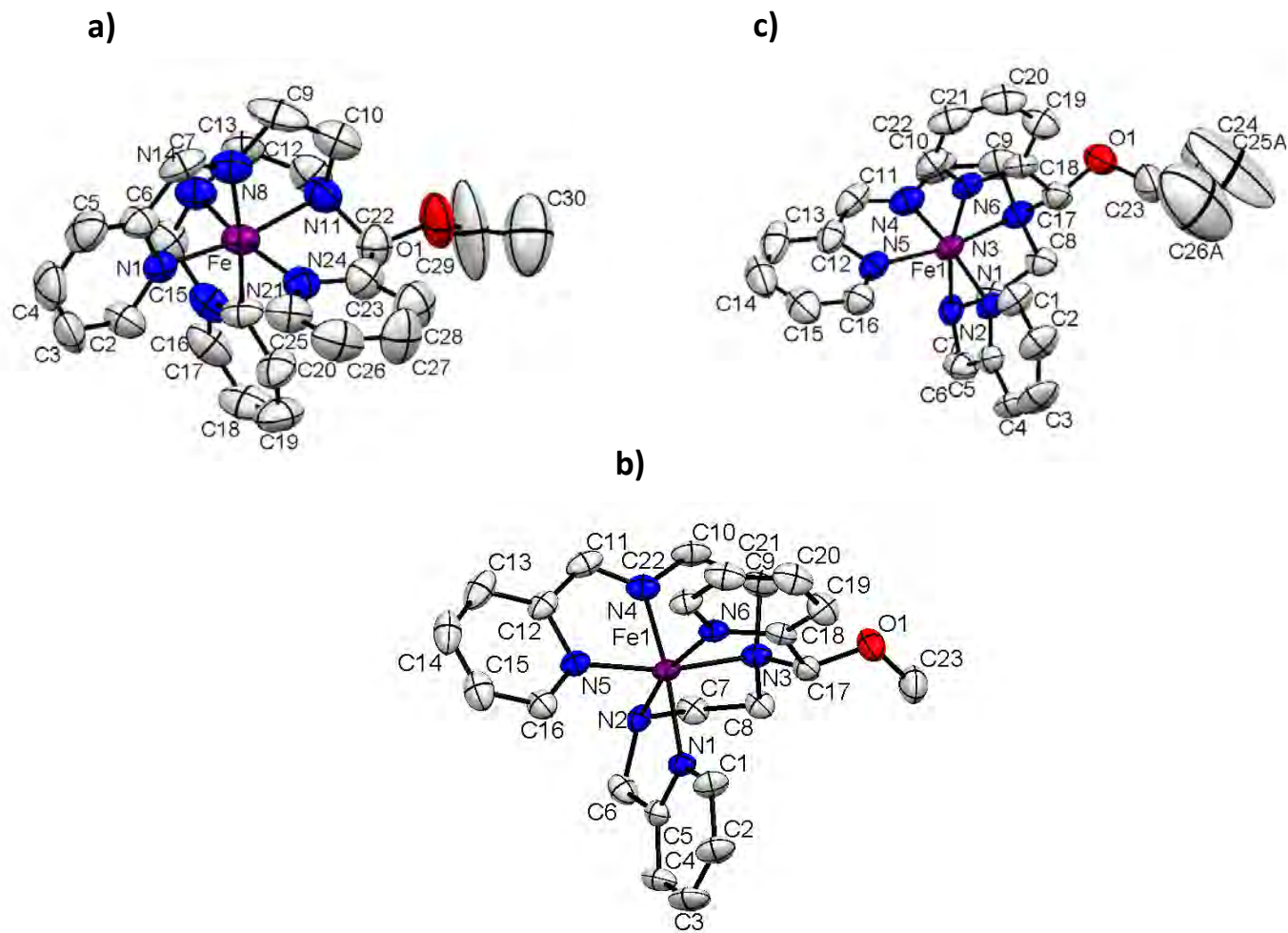


Figura 2.9 Estructura de rayos-X de los compuestos análogos del tipo Fe(II)-monoimina con un diferentes grupos alcóxido en su estructura. Los números CCDC se indican entre paréntesis: a) Etoxi (168496), b) Metoxi (168495), c) Butoxi (205971).^{4c, 4d, 4f}

2.2.4. Estudio mecanístico de la DO del complejo $[\text{FeL}^3]^{3+}$ bajo atmósfera de N_2

Un segundo método para obtener los sistemas de hierro(II)-imina fue reportado. En este método se crece primero el ligante pentadentado L^1 con un equivalente de 2-piridilcarboxaldehído para formar la imidazolidina $\text{L}^2 = 1$ -[3-aza-4-(2'-piridil)butil]-2-(2'-piridil)-3-[(2-piridil)metil] imidazolidina (Figura 2.10). Cuando éste reacciona con hierro(III) en diferentes alcoholes ocurre la apertura del anillo de imidazolidina para formar el ligante hexadentado $\text{L}^3 = 1,9$ -bis(2'-piridil)-5-[R-2''-piridil]metil]-2,5,8-triazanonano (Figura 2.11), el cual se coordina al centro de hierro(III) para llevar a cabo la reacción de D.O. (Figura 2.12).^{4f}

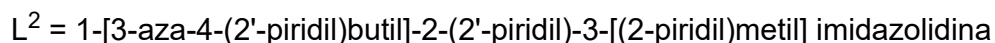
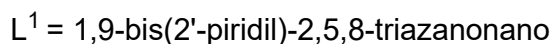
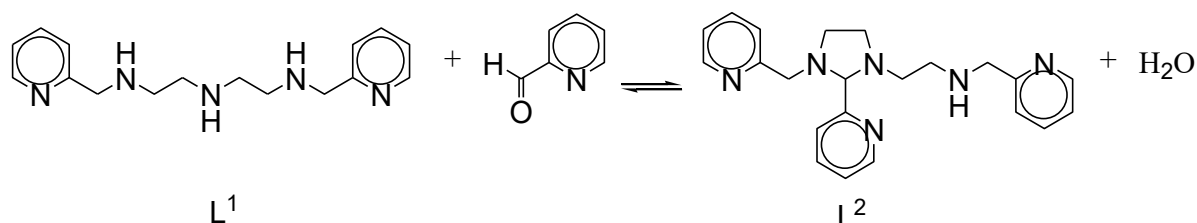


Figura 2.10 Formación del anillo de imidazolidina a partir de la condensación del ligante pentadentado L^1 y 2-piridilcarboxaldehído.^{4f}

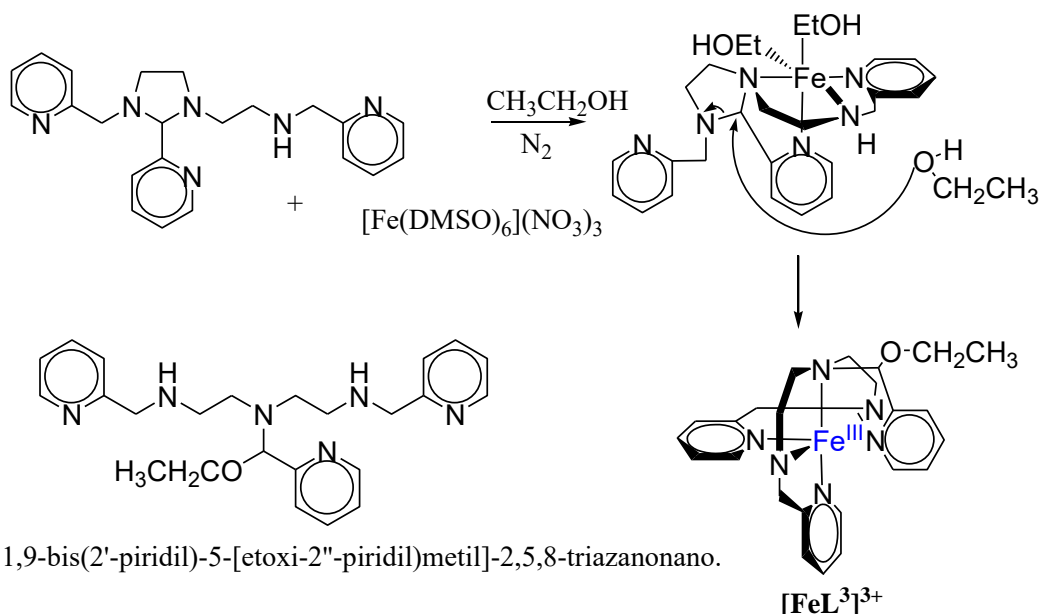


Figura 2.11 Apertura del anillo de imidazolidina promovido por Fe(III) para formar el ligante poliamínico hexadentado $L^3 = 1,9\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}5\text{-[etoxi-}2''\text{-piridil]metil}\text{-}2,5,8\text{-triazanonano}.$ ^{4f}

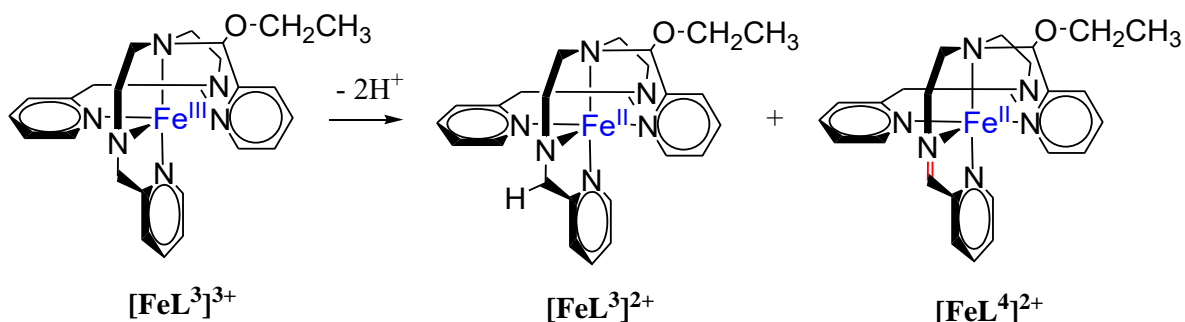


Figura 2.12 Reacción de deshidrogenación oxidante del complejo $[\text{FeL}^3]^{3+}$ bajo atmósfera de nitrógeno.^{4f}

Un estudio mecanístico de la reacción de DO partiendo del ligante hexadentado L^2 en etanol y el compuesto $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6]^{3+}$; bajo atmósfera de N_2 , fue reportado por Saucedo-Vázquez (Esquema 2.1) .^{4g, 11}

Los experimentos espectroscópicos y electroquímicos bajo exclusión de oxígeno, ayudaron a identificar los intermediarios de reacción y el producto final, el complejo Fe(II)-imina $[\text{FeL}^4]^{2+}$, el cual se forma a través de la desproporción del complejo inicial $[\text{FeL}^3]^{3+}$ por un mecanismo de reacción consistente en tres pasos a través de radicales libres centrados en el ligante.

La ley de velocidad experimental se describe por la ecuación de velocidad de segundo orden:

$$-\frac{d[\text{FeL}^3]^{3+}}{dt} = k_{\text{EtO}^-}[\text{FeL}^3]^{3+}[\text{EtO}^-] \quad (1)$$

donde $k_{\text{EtO}^-} = 4.92 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (60°C , $\mu = 0.01 \text{ M}$).

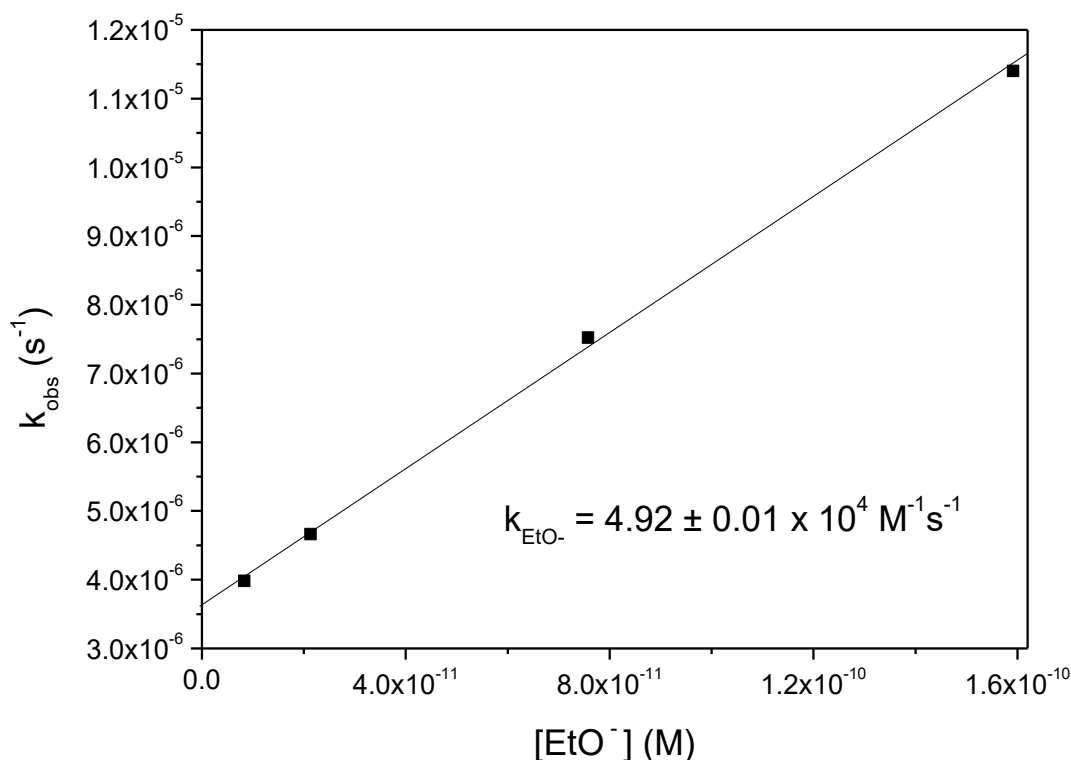
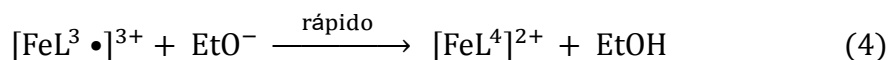
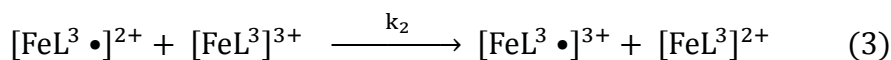
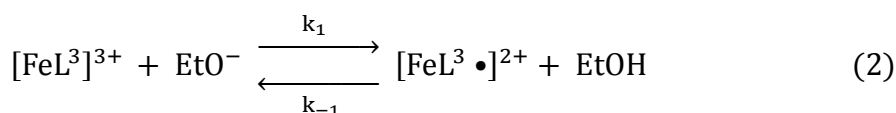


Figura 2.13 Determinación de k_{EtO^-} para la reacción de deshidrogenación oxidante de $[\text{FeL}^3]^{3+}$ en atmósfera de N_2 .

La ley de velocidad propuesta para el mecanismo de reacción se presenta a continuación:



Esquema 2.1 Mecanismo de tres pasos propuesto para la reacción de deshidrogenación oxidante de $[\text{FeL}^3]^{3+}$ bajo atmósfera de N_2 .

El primer paso (ec 2), requiere de la desprotonación de un grupo amina coordinado al hierro en $[\text{Fe}(\text{L}^3)]^{3+}$ en el que se produce un radical de vida corta centrado en el ligante $[\text{Fe}(\text{L}^{3\bullet})]^{2+}$. En el segundo paso (ec 3), este radical intermediario reacciona con una molécula del complejo inicial $[\text{Fe}(\text{L}^3)]^{3+}$ para formar un segundo radical de vida corta $[\text{Fe}(\text{L}^{3\bullet})]^{3+}$. En el tercer paso (ec 4), este segundo radical intermediario, después de una desprotonación, forma el complejo imina $[\text{Fe}(\text{L}^4)]^{2+}$ como producto final de una reacción rápida.

La aplicación de la aproximación de estado estacionario conduce a la siguiente ley de velocidad:

$$-\frac{d[\text{FeL}^3]^{3+}}{dt} = \frac{2k_1k_2[\text{FeL}^3]^{3+}[\text{EtO}^-]}{k_{-1} + k_2[\text{FeL}^3]^{3+}} \quad (5)$$

Donde $k_2[\text{FeL}^3]^{3+} \gg k_{-1}$, por lo tanto la ecuación (5) se reduce a:

$$-\frac{d[\text{FeL}^3]^{3+}}{dt} = 2k_1[\text{FeL}^3]^{3+}[\text{EtO}^-] \quad (6)$$

En la siguiente figura (Figura 2.14) se muestra el mecanismo propuesto para esta reacción:

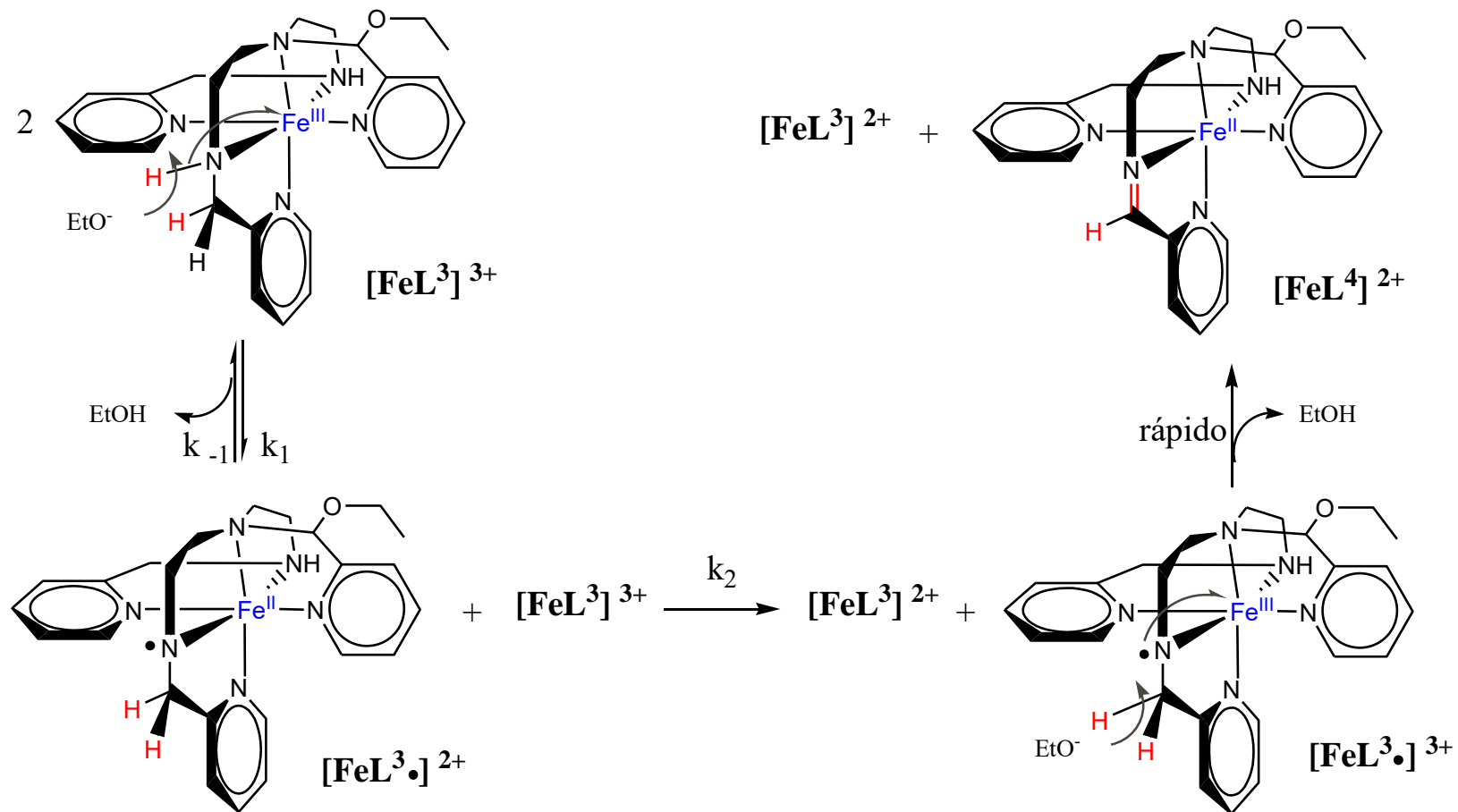


Figura 2.14 Mecanismo propuesto por Saucedo-Vázquez para la DO de $[\text{Fe}(\text{L}^3)](\text{BPh}_4)_3$ bajo atmósfera de nitrógeno, donde el paso determinante de la reacción incluye la desprotonación del enlace N-H seguido de la transferencia monoeléctrica hacia $[\text{FeL}^3]^{3+}$ para formar el complejo radical $[\text{FeL}^{3\cdot}]^{2+}$.^{49,11}

La ocurrencia de catálisis básica general (Figura 2.15) y de un efecto isotópico primario (Figura 2.16), demostraron que la desprotonación seguida por la primera transferencia electrónica es el paso determinante de la reacción en el mecanismo de deshidrogenación oxidante.^{4g, 11}

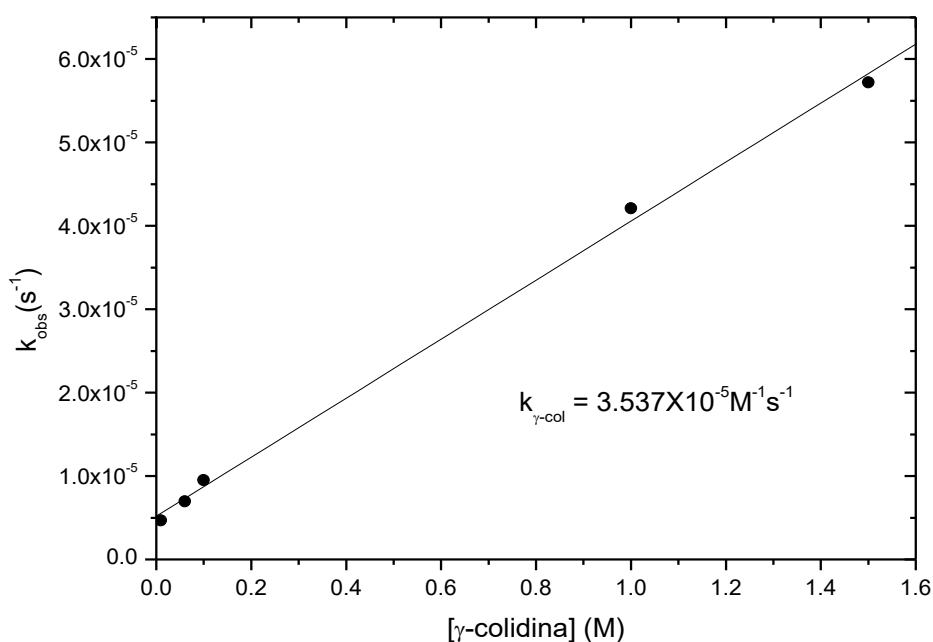


Figura 2.15 Determinación de la constante de velocidad de segundo orden para la deshidrogenación oxidante de $[FeL^3]^{3+}$ en atmósfera de N_2 , como función de la concentración de γ -colidina en etanol.^{4g, 11}

Cabe destacar que para el estudio del efecto isotópico cinético, se llevó a cabo la síntesis del ligante L^2 deuterado, disolviéndose el ligante L^2 (L^2 -NH) en una mezcla de etanol deuterado y agua deuterada (1:1). Se registró la desaparición por espectroscopía infrarroja la desaparición de la banda N-H ($\nu = 3384 \text{ cm}^{-1}$) la cual fue reemplazada por la banda N-D ($\nu = 2504 \text{ cm}^{-1}$) para obtener la forma deuterada del ligante (L^2 -ND).

El hecho de que en la deshidrogenación oxidante se presente un efecto isotópico cinético primario de $k^H/k^D = 1.73$, además de confirmar que la primera desprotonación es el paso determinante de la reacción, también confirmó que la desprotonación ocurre sobre el enlace N-H. Esta es otra de las

características importantes que se presentan en la deshidrogenación oxidante bajo atmósfera de N₂.

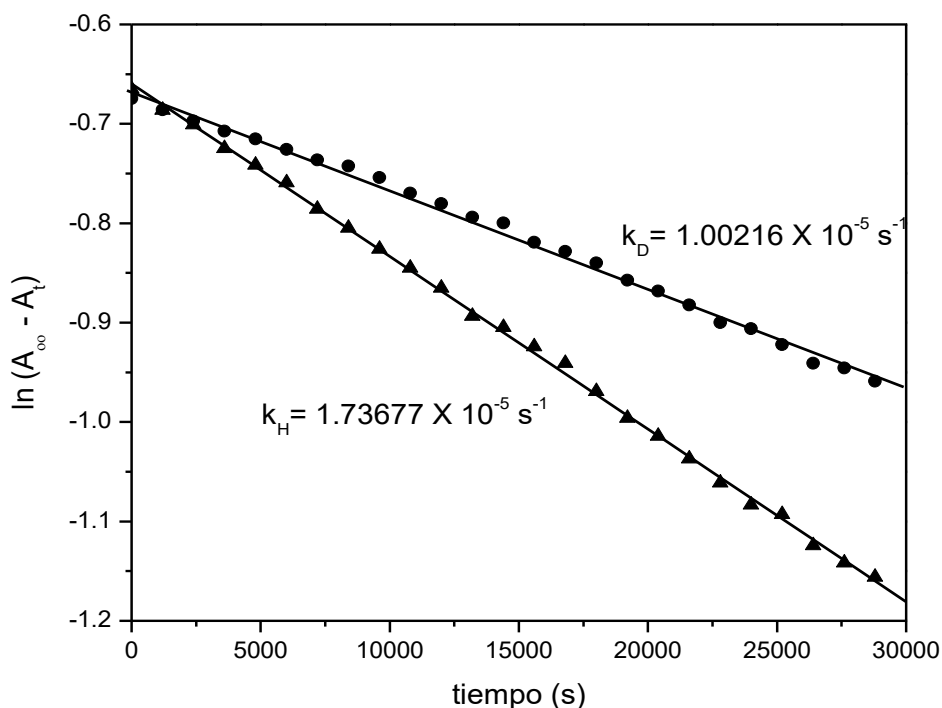


Figura 2.16 Determinación del efecto isotópico primario para la DO de los complejos $-\blacktriangle-$ $[\text{Fe}(\text{L}_3\text{H})]^{3+}$ y $-\bullet-$ $[\text{Fe}(\text{L}_3\text{D})]^{3+}$; 0.01 M; $\text{pH}^* = 9.52$, 60°C ; $k_{obs}^H/k_{obs}^D = 1.73$.^{4g, 11}

2.2.5. Estudio mecanístico de la activación de oxígeno en la DO del complejo $[\text{FeL}^3]^{3+}$

Un artículo sobre el papel de oxígeno en la deshidrogenación oxidante ha sido publicado recientemente por el grupo de investigación de Sosa-Torres.^{4h} En él se presenta el estudio cinético de la DO del complejo $[\text{Fe}(\text{L}^3)]^{3+}$ en etanol, esta vez bajo atmósfera de oxígeno molecular (Figura 2.17). El producto de reacción, el cual fue identificado por resonancia magnética nuclear y difracción de rayos X, es el complejo hierro(II)-imina $[\text{Fe}(\text{L}^4)]^{2+}$, el mismo producto formado al realizar la reacción bajo atmósfera de nitrógeno.^{4g, 11}

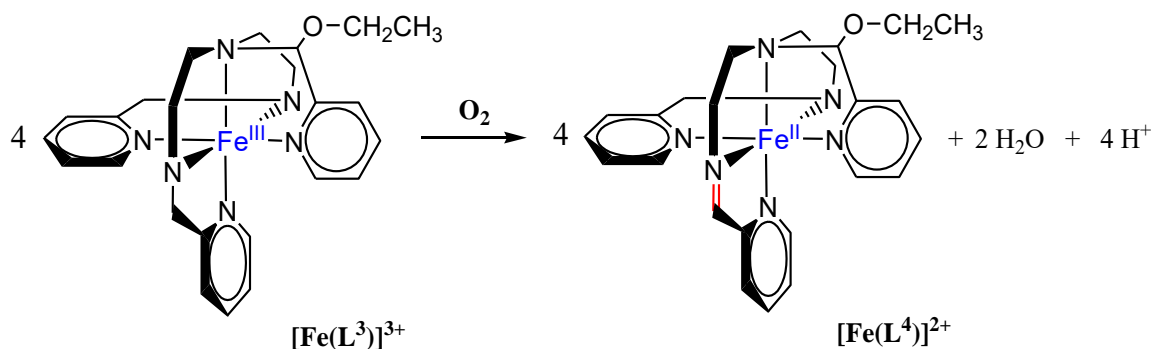
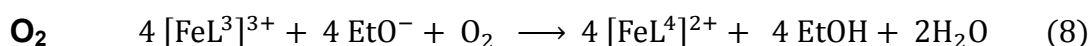
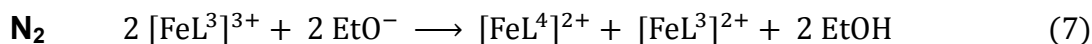


Figura 2.17 Reacción de DO del complejo $[\text{Fe}(\text{L}^3)]^{3+}$ en atmósfera de oxígeno.^{4h, 11}

En condiciones de atmósfera de oxígeno se ve favorecida la obtención de un mayor porcentaje de rendimiento para el producto Fe(II)-imina que en atmósfera de nitrógeno, lo cual puede explicarse por las ecuaciones globales para cada caso. Así vemos que en el caso de nitrógeno (ec 7) se observa la dismutación del complejo inicial que produce dos complejos de hierro; mientras que en el caso de oxígeno (ec 8) no ocurre la dismutación, produciéndose solamente el compuesto de coordinación Fe(II)-imina.



Esta es una notable diferencia debida a la presencia de oxígeno en la reacción, que además de favorecer la formación del producto hierro (II)-imina, también favorece la velocidad de reacción como se presenta a continuación.

La ecuación de velocidad experimental de la reacción en oxígeno se puede describir por la ecuación de tercer orden:

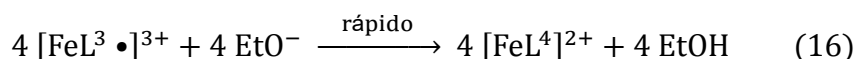
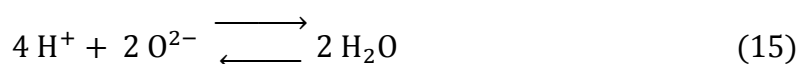
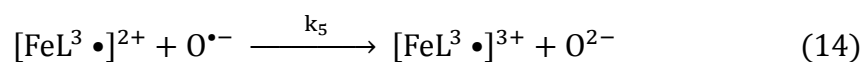
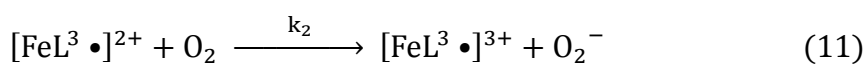
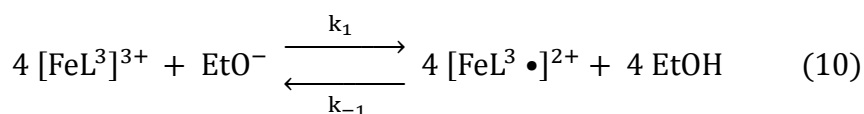
$$-\frac{d[\text{FeL}^3]^{3+}}{dt} = k_{\text{DO}}[\text{FeL}^3]^{3+}[\text{EtO}^-][\text{O}_2] \quad (9)$$

$$\text{donde } k_{\text{OD}} = 3.80 \times 10^7 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1} \text{ (60 }^\circ\text{C, } \mu = 0.01 \text{ M).}$$

Cuando la reacción se realiza en atmósfera de N₂, la constante de velocidad de segundo orden es de $k_{\text{EtO}^-} = 4.92 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. En atmósfera de oxígeno esa constante de velocidad es de $k_{\text{EtO}^-} = 3.02 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Este aumento de un orden de magnitud en la constante de velocidad, k_{EtO^-} , es una comparación directa entre ambas reacciones que documenta la participación del oxígeno molecular como reactivo y activador de la reacción de deshidrogenación oxidante.

En esta reacción, destaca la aparición de especies reactivas de oxígeno (ROS) como son las especies superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) y peróxido (O_2^{2-}), las cuales son formadas a través de transferencias monoelectrónicas con complejos radicales intermediarios de hierro, y participan de manera importante en el mecanismo de reacción.

Basado en la ley de velocidad experimental, se propuso un mecanismo para el cual se tiene la siguiente serie de ecuaciones de velocidad:



Esquema 2.2 Mecanismo de reacción propuesto para la deshidrogenación oxidante de $[\text{FeL}^3]^{3+}$ en presencia de O_2 .^{4h, 11}

Primero, ocurre la desprotonación del ligante amino en el complejo inicial $[\text{FeL}^3]^{3+}$ para formar un intermediario radical de vida corta $[\text{FeL}^3\cdot]^{2+}$ centrado en el ligante (ec 10), el cual reacciona con O_2 para formar un segundo radical de vida corta $[\text{FeL}^3\cdot]^{3+}$ y el anión superóxido, $\text{O}_2^{\cdot-}$ (ec 11). En pasos consecutivos (ec 12-14), $[\text{FeL}^3\cdot]^{2+}$ reacciona con las especies reactivas de oxígeno ($\text{O}_2^{\cdot-}$, O_2^{2-} , O^-) para producir $[\text{FeL}^3\cdot]^{3+}$ y dos moléculas de H_2O . Por razones de simplicidad se omiten los pasos de protonación de las especies de oxígeno, con excepción de O^{2-} (ec 15). El radical $[\text{FeL}^3\cdot]^{3+}$ es convertido al producto final Fe(II)-imina $[\text{FeL}^4]^{2+}$, después de una reacción de desprotonación por parte del etóxido (ec 16).

Aplicando la aproximación de estado estacionario al primer intermediario radical, se obtiene la siguiente ecuación de velocidad:

$$-\frac{d[\text{FeL}^3]^{3+}}{dt} = \frac{4k_1k_2[\text{FeL}^3]^{3+}[\text{EtO}^-][\text{O}_2]}{k_{-1} + k_2[\text{O}_2]} \quad (17)$$

En el caso límite donde $k_{-1} \gg k_2[\text{O}_2]$, la expresión anterior se reduce a la ley de velocidad de tercer orden (ec 18), con la constante experimental de tercer orden, k_{OD} , la cual está relacionada a las constantes de velocidad individuales que se muestran en (ec 19).

$$-\frac{d[\text{FeL}^3]^{3+}}{dt} = \frac{4k_1k_2}{k_{-1}} [\text{FeL}^3]^{3+}[\text{EtO}^-][\text{O}_2] \quad (18)$$

$$k_{\text{OD}} = \frac{4k_1k_2}{k_{-1}} \quad (19)$$

A continuación se muestra el mecanismo propuesto de esta reacción (Figura 2.18):

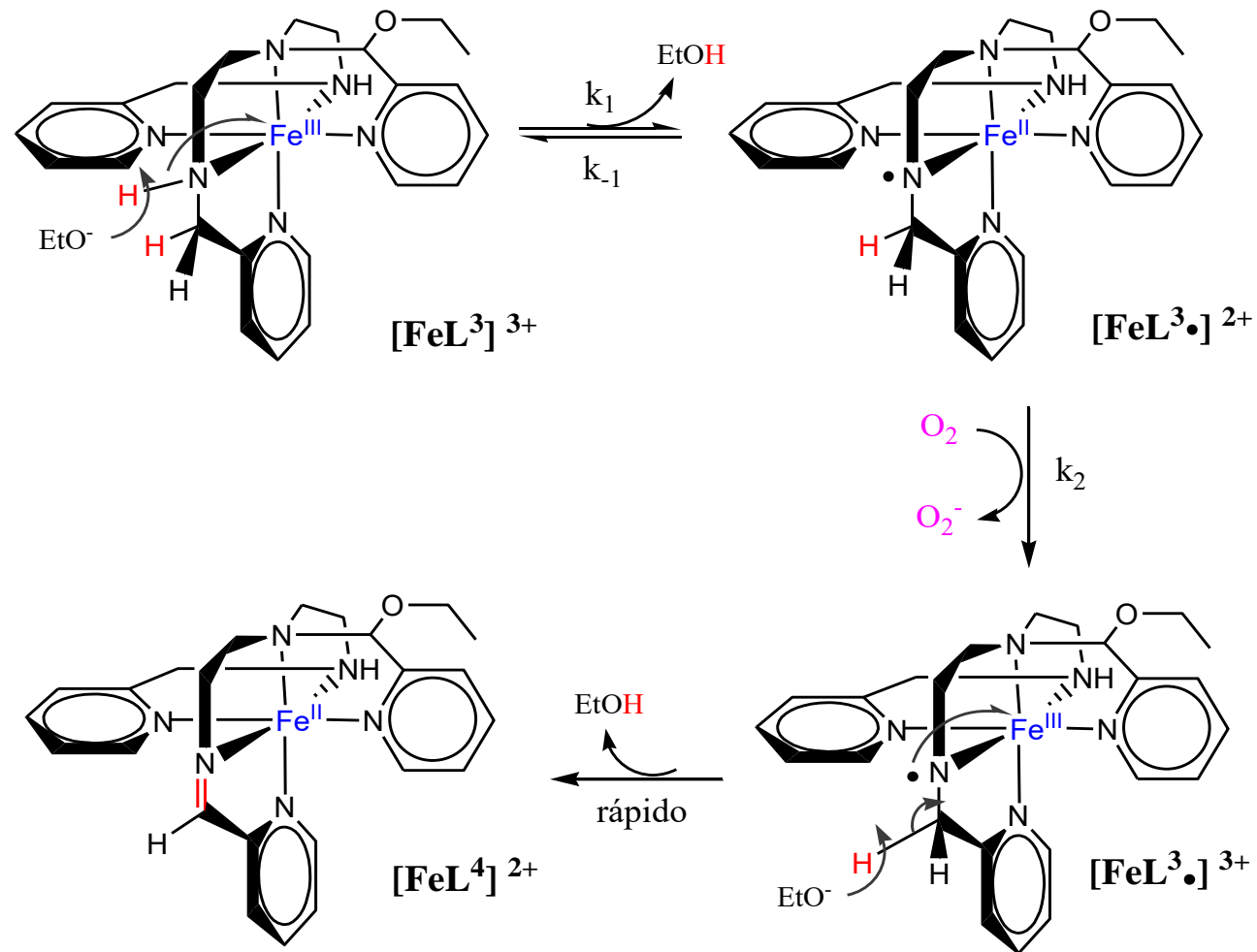


Figura 2.18 Reacción de DO bajo atmósfera de oxígeno, donde el paso determinante de la reacción es la primera reducción del oxígeno para formar la especie superóxido. Por facilidad solamente se muestra esta primera reducción de O_2 .^{4h, 11}

Bajo las condiciones experimentales, la reducción de O_2 a $O_2^{\bullet-}$ (ec 11), k_2 , es el paso determinante de la reacción en vista de que este proceso es termodinámicamente desfavorable. Cabe destacar también que en este caso, a diferencia de condiciones de atmósfera de nitrógeno, no se observa efecto isotópico cinético en el enlace N-D del ligante L^3 deuterado.

La evidencia del rol activador del O_2 y la formación de las especies reducidas de oxígeno durante la reacción de deshidrogenación oxidante provienen de experimentos con la enzima catalasa (CAT). Cuando cantidades fijas de catalasa fueron adicionadas a alícuotas de la reacción a diferentes tiempos, un incremento de O_2 disuelto fue detectado, documentando así la formación de peróxido de hidrógeno y su descomposición a O_2 y agua (Figura 2.19).^{4h, 11}

La reacción que se lleva a cabo es la siguiente (ec 20):

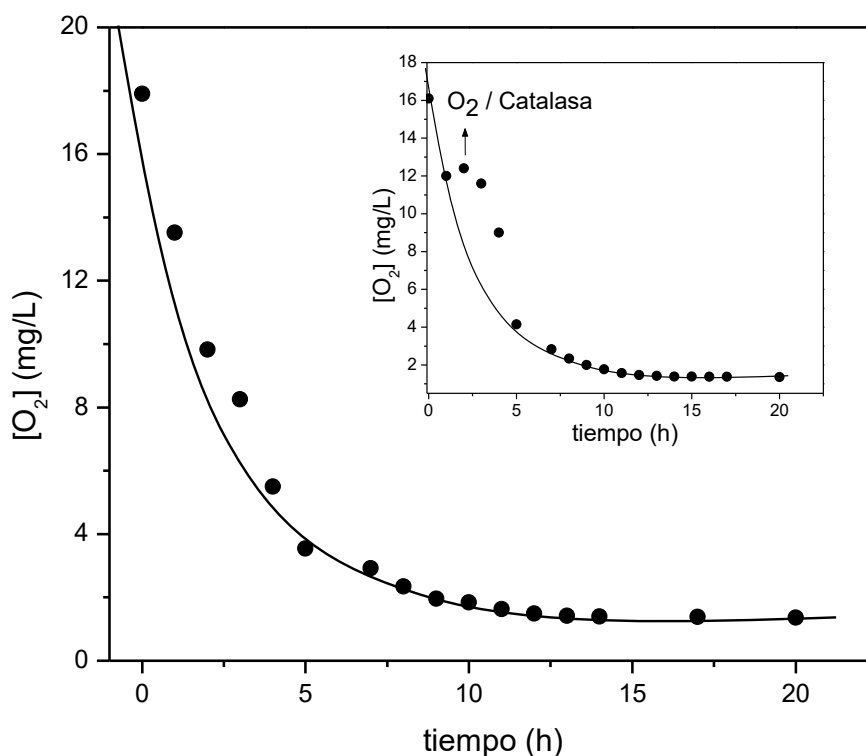
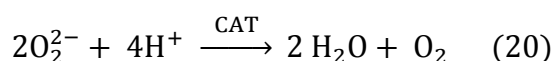


Figura 2.19 Consumo de O_2 durante la DO del complejo $[Fe(L^3)]^{3+}$ medido por un oxímetro en una mezcla de reacción 0.02M de $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$ y L^2 en etanol como disolvente; $pH^* = 9.89$. El oxígeno se libera durante la reacción en presencia de catalasa de acuerdo con la ecuación $2 H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2 H_2O$.^{4h, 11}

Los intentos de detectar el superóxido libre ($O_2^{\bullet-}$) durante el curso de la reacción, utilizando tanto carboxi-H₂DCFDA o superóxido dismutasa (SOD) hasta ahora han sido infructuosos a las condiciones experimentales reportadas^{4h,11} debido a su rápida conversión a peróxido.

Las especies superóxido (KO_2 disuelto en DMF) y peróxido (H_2O_2 , 30% en agua) fueron también examinadas como agentes oxidantes en estudios cinéticos independientes llevados a cabo en etanol, a pH* 9.55. El superóxido reacciona, pero no se obtuvieron datos cinéticos reproducibles.

En el caso del peróxido, otra prueba de su participación como especie oxidante en la reacción de DO, fue un estudio cinético de la dependencia de la constante de velocidad en función de la concentración de peróxido de hidrógeno en el medio de reacción en ausencia de O_2 para evaluar únicamente la influencia del peróxido en la velocidad de reacción. La constante de velocidad obtenida: $-d[FeL^3]^{3+}/dt = k_{H_2O_2} [FeL^3]^{3+} [H_2O_2]$, donde $k_{H_2O_2} = 6.25 \times 10^3 M^{-1}s^{-1}$, es lenta comparada con la reacción en oxígeno molecular y esto seguramente se debe a que el agua (3-30 mM en el experimento cinético) interfiere con la reacción principal. Es por esta razón que en el presente trabajo, un compuesto análogo al sistema hierro(II)-monoimina hexadentada, fue sintetizado en agua como disolvente y caracterizado para conocer su reactividad.^{4h, 11, 19}

Ya que el oxígeno puede participar como oxidante en un mecanismo de esfera interna ó en un mecanismo de esfera externa; la presencia de peróxido en el medio de reacción, confirmado por la reacción con catalasa, la dependencia de la constante de velocidad en función de la concentración de O_2 y la ausencia de compuestos de tipo oxo-hierro: ferrilo ($Fe^{IV}=O$) y ferroilo ($Fe^V=O$), etc., como productos de reacción, demuestran que la transferencia electrónica en la DO del compuesto $[FeL^3]^{3+}$ se lleva a cabo a través de mecanismos de esfera externa.^{4h, 11}

¹⁹ Mendéz-Ortíz, M.M. Estudio de compuestos de coordinación de hierro-picdien y su reactividad hacia oxígeno molecular. Tesis de doctorado. UNAM, Facultad de Química, 2000.

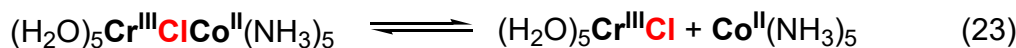
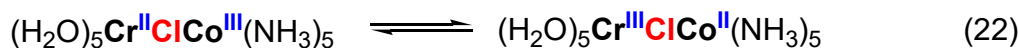
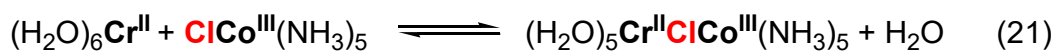
2.3. Mecanismos de transferencia electrónica

Las reacciones de transferencia de electrones entre complejos han sido muy estudiadas desde el punto de vista cinético y pueden transcurrir por dos tipos de mecanismos: el de esfera interna que ocurre a través de un intermediario con un ligante puente y el de esfera externa que ocurre a través de las capas externas de los complejos.²¹ En 1983, Henry Taube obtuvo el Premio Nobel de Química por sus estudios pioneros y clasificación de estas reacciones.

2.3.1. Mecanismo de transferencia electrónica de esfera interna

El mecanismo de transferencia electrónica de esfera interna procede por medio de la formación de un enlace entre las esferas de coordinación oxidante y reductora, cuyos centros metálicos son unidos covalentemente por medio de un ligante puente que comparten en el estado de transición. Este ligante puente es una especie atómica o poliatómica que típicamente posee más de un par de electrones no enlazantes, lo cual le permite ser un donador de electrones tanto para el oxidante como para el reductor y funcionar como un conducto para el flujo de electrones.²⁰

En la década de los 50, Taube, propuso el mecanismo de esfera interna a partir de la reacción entre Cr(II) y Co(III) (Esquema 2.3), donde observó la transferencia de Cl⁻ desde el complejo oxidante de cobalto (III) hacia el complejo reductor de cromo (II).²¹



Esquema 2.3 Reacción redox por mecanismo de esfera interna.²¹

²⁰ Atkins, P. W., Overton, T. L., Rourke, J. P., Weller, M. T., Armstrong, F. A. Inorganic Chemistry, Oxford University Press, UK, 2014, pp. 568-73.

²¹ Wilkins, R. G. *Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes 2nd edition*, Wiley-VCH, USA, 1991, pp. 258-269.

En la figura anterior el primer paso (ec 21) presenta la formación del complejo precursor. A partir de la transferencia electrónica intramolecular del complejo precursor se forma el complejo sucesor (ec 22). El complejo sucesor se descompone para dar lugar a los productos (ec 23).

Dicho experimento se llevó a cabo en ácido perclórico 1 M que contenía cloro radioactivo (^{36}Cl) con ello se pudo distinguir entre el Cl proveniente del complejo de cobalto y el ^{36}Cl radioactivo del medio de reacción, demostrando que la transferencia del ligante puente es directa y proveniente del complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$. El intermediario formado (Figura 2.20) es consistente con estas observaciones.²²

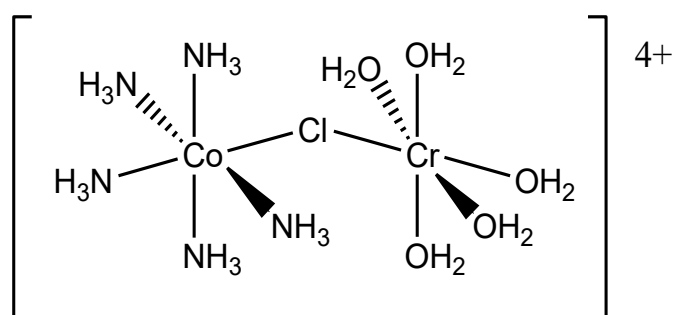


Figura 2.20 Intermediario de la reacción redox de esfera interna entre los compuestos de coordinación de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ y $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.²²

En el caso específico de hierro, la interacción con oxígeno debida a mecanismos de esfera interna, necesariamente produce intermediarios de hierro enlazados covalentemente al oxígeno llamados complejos oxo-hierro. Los ligantes oxo constan de un átomo de oxígeno unido a uno o más centros metálicos. Pueden existir como ligantes terminales o más comúnmente como ligantes puente, y tienen la característica de estabilizar altos estados de oxidación del hierro. El siguiente es un esquema general que muestra la reactividad del hierro frente al oxígeno y las especies que pueden formarse de ésta (Figura 2.21).

²² Housecroft, C. E., Sharpe, A. G. *Inorganic Chemistry 2nd edition*, Pearson Ed, UK, **2005**, pp. 777-782.

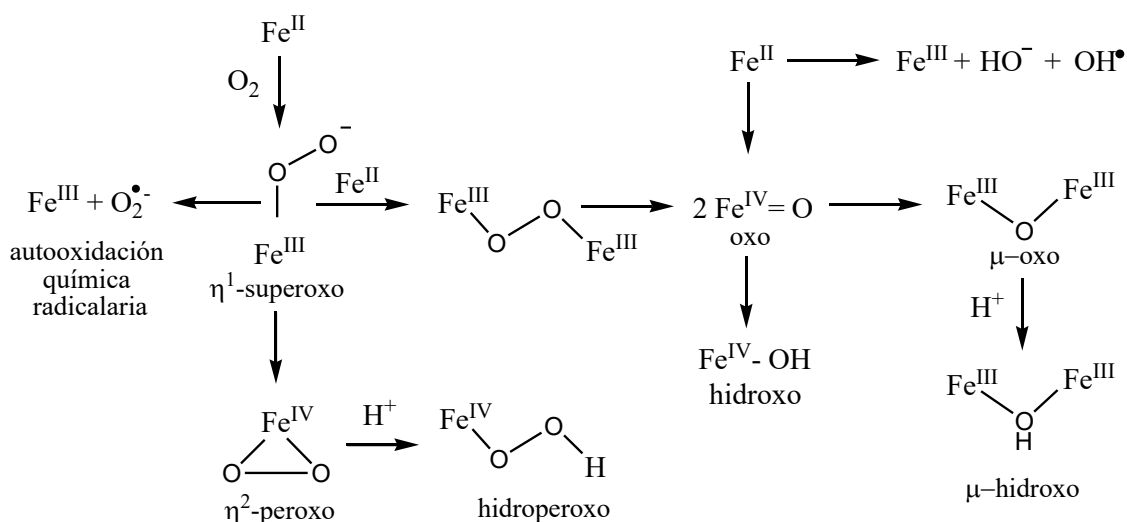


Figura 2.21 Especies formadas de la interacción hierro-oxígeno en mecanismos de esfera interna.¹

Algunos ejemplos de compuestos $\text{Fe}=\text{O}$ con altos estados de oxidación han sido sintetizados y reportados en la literatura. La característica de estos complejos es que los ligandos utilizados en sus respectivas síntesis son macrociclos tetradentados y pentadentados, lo cual permite al oxígeno el espacio para interactuar con el centro de hierro de los complejos (figura 2.22).^{23, 24}

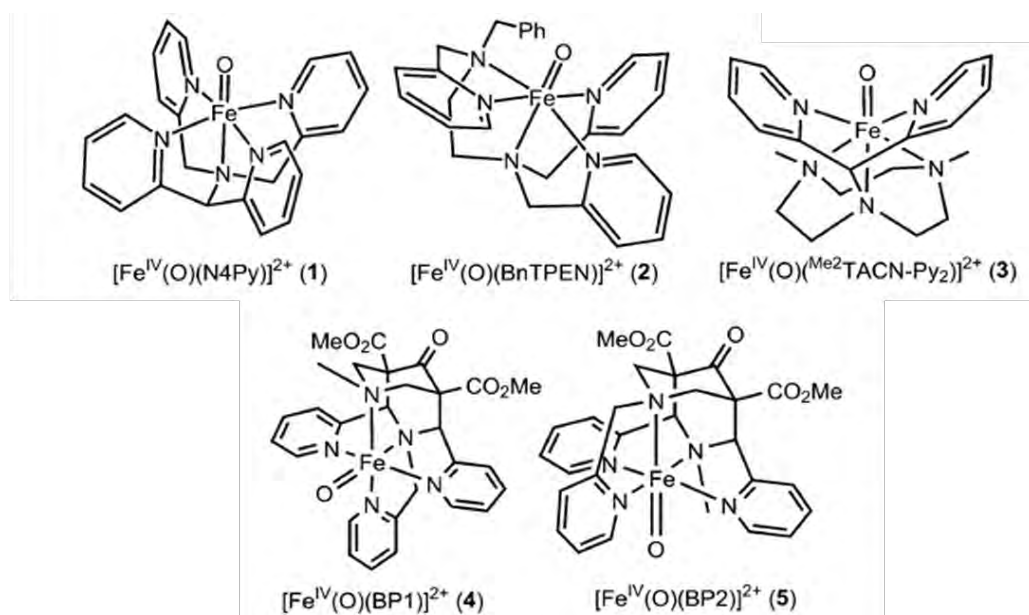


Figura 2.22 Estructura de los complejos oxo-hierro(IV) con ligandos N_5 reportados por Que.²³

²³ Wang, D., Ray, K., Collins, J. M., Farquhar, E. R., Frisch, J. R., Gómez, L., Jackson, T. A., Kerscher, M., Waleska, A., Comba, P., Costas, M., Que, L. Jr. *Chem Sci.* 4 (1), **2013**, 282.

²⁴ Nam, W. *Acc. Chem. Res.* 40, **2007**, 522.

2.3.2. Mecanismo de transferencia electrónica de esfera externa

El mecanismo de transferencia electrónica de esfera externa tiene como principal característica que los dos reactivos que participan en la reacción no comparten en ningún momento un átomo o grupo en común, por lo que la migración de un electrón desde el reductor hacia el oxidante ocurre por el acercamiento de las esferas de coordinación. En el mecanismo de esfera externa, el estado de transición es resultado de un ligero traslape entre los orbitales de los reactivos, y no hay formación ni ruptura de enlaces para alcanzar dicho estado.²⁵

Las reacciones de esfera externa más comunes son las reacciones de autointercambio, en las cuales el lado izquierdo y el derecho de la ecuación son idénticos. En estas sólo tiene lugar la transferencia de electrones y no hay reacción química neta.

Tabla 2.1 Constantes de velocidad de segundo orden, k , para algunas reacciones redox de autointercambio de esfera externa a 298 K en disolución acuosa.²²

Reacción de autointercambio	k (Lmol ⁻¹ s ⁻¹)
$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+} + [\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+} + [\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$	$>10^6$
$[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+} + [\text{Os}(\text{bpy})_3]^{3+} \rightarrow [\text{Os}(\text{bpy})_3]^{3+} + [\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$	$>10^6$
$[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+} + [\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+} \rightarrow [\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+} + [\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$	40
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	3
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+} + [\text{Co}(\text{en})_3]^{3+} \rightarrow [\text{Co}(\text{en})_3]^{3+} + [\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$	10^{-4}
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	10^{-6}

El cambio en los estados de oxidación de los centros redox es gobernado por el principio de Franck-Condon, el cual afirma que durante una transición electrónica, el movimiento electrónico es tan rápido que los núcleos (incluyendo ligantes metálicos y moléculas de disolvente) no tienen tiempo para moverse. Ya que, en la transferencia electrónica, los núcleos son esencialmente estacionarios, la transferencia entre un par redox (pares con diferentes longitudes de enlace) puede ocurrir sólo entre estados excitados vibracionales

²⁵ Marcus, R. A. *J. Chem. Phys.* 24, 1956, 966.

con idéntica estructura (Figura 2.23). Este par reductor-oxidante se conoce como complejo precursor.²⁶

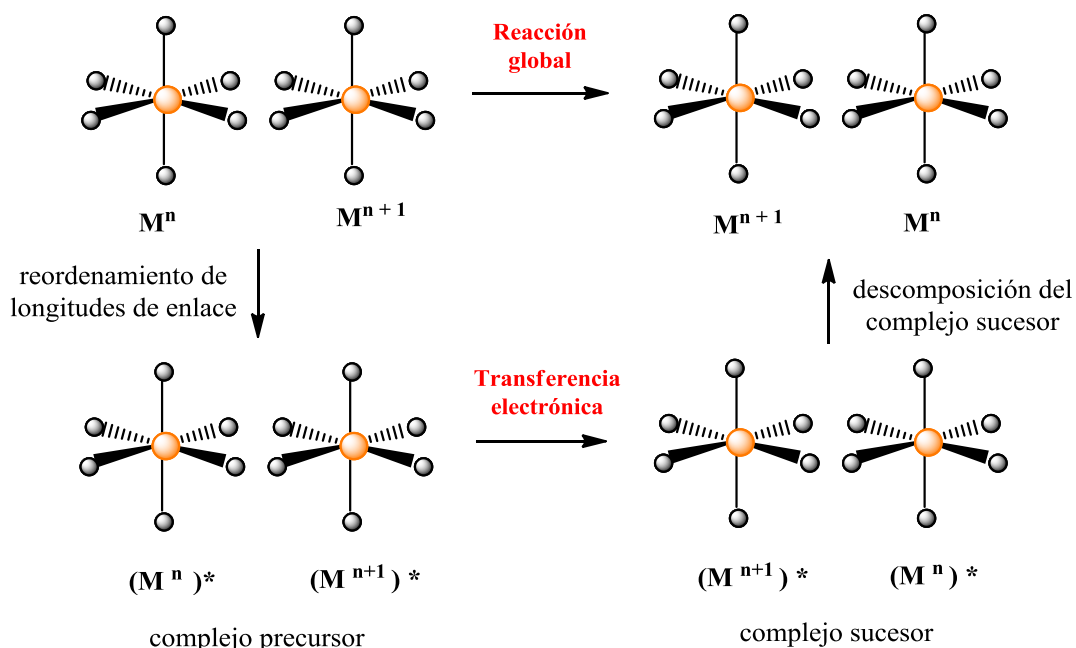
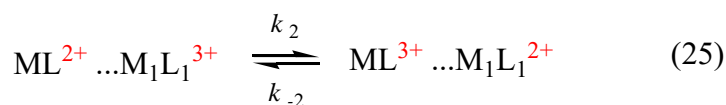
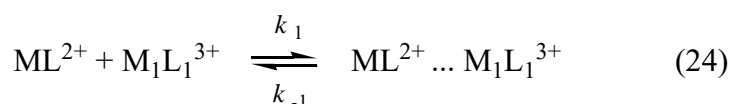


Figura 2.23 Mecanismo de esfera externa: cuando los reactantes tienen longitud de enlace diferente, deben formarse estados excitados vibracionales de igual longitud de enlace para dar lugar a la transferencia de electrones.²²

El mecanismo de esfera externa puede expresarse de la siguiente manera:



Esquema 2.4 Mecanismo de esfera externa: ML^{2+} y $M_1L_1^{3+}$ reaccionan para formar el estado intermedio $ML^{2+} \dots M_1L_1^{3+}$ (ec 24) el cual puede desaparecer para regenerar los reactivos o por medio de un salto electrónico formar el estado $ML^{3+} \dots M_1L_1^{2+}$ (ec 25) el cual se descompone rápidamente para formar los productos (ec 26).²¹

²⁶ Atkins, P., de Paula, J. *Physical Chemistry for the Life Sciences*. Oxford University Press, UK, 2006, pp. 563-564.

2.3.3. Relación de Marcus para transferencias electrónicas de esfera externa

Si bien el conocer la cinética de una reacción sigue siendo el método más poderoso al explorar un mecanismo, es útil conocer técnicas complementarias que proveen información mecanística. Las relaciones lineales de energía libre (LFER) consisten en correlaciones de cambios experimentales observados en las constantes de velocidades de reacción (ec 27) con cambios ocurridos en la estructura molecular de una serie de compuestos análogos los cuáles a su vez se relacionan con una constante de equilibrio (ec 28).²⁷

$$k = \frac{RT}{Nh} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (27)$$

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \quad (28)$$

Se ha observado empíricamente que en ocasiones, un grupo de reacciones que comparten una gran similitud, tienen constantes de velocidad que correlacionan con otros parámetros. Usualmente la correlación es de tipo logarítmica en la cual las constantes cinéticas $\log k_i$ varían linealmente con $\log K_i$, las constantes de equilibrio para la serie de reacciones análogas. Esta correlación se observa en la siguiente ecuación:

$$\log k_i = m \log K_i + b \quad (29)$$

Sustituyendo en términos de los valores de ΔG^\ddagger y ΔG° , la ecuación anterior queda de este modo:

$$\Delta G^\ddagger = m(\Delta G^\circ) + C \quad (30)$$

Rudolph A. Marcus, ganador del premio Nobel en 1992, desarrolló un método de LFER para calcular la velocidad de las reacciones de transferencia electrónica bimolecular de esfera externa, tomando en cuenta todas las contribuciones al ΔG^\ddagger debidas a cada uno de los varios pasos a través de los cuáles ocurre la reacción (Figura 2.24). Estos términos incluyen (1) el trabajo

²⁷ Espenson, J. H. *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*. Mc Graw Hill, USA, **1981**, pp. 193-195.

requerido para traer los reactivos desde su estado basal a la distancia de reacción (ω_r) y después para reorganizar el medio disolvente hacia los nuevos productos formados ($-\omega_p$), (2) la energía libre del proceso por el cual las esferas de coordinación adquieren la orientación que prevalece en el estado de transición (λ_r) y una contribución similar por la cual los nuevos productos formados se relajan hacia sus configuraciones de equilibrio ($-\lambda_r$), (3) el paso de transferencia electrónica, para el cual no se requiere energía libre de activación adicional, ya que los reactivos han sido llevados a la misma energía que el complejo activado.

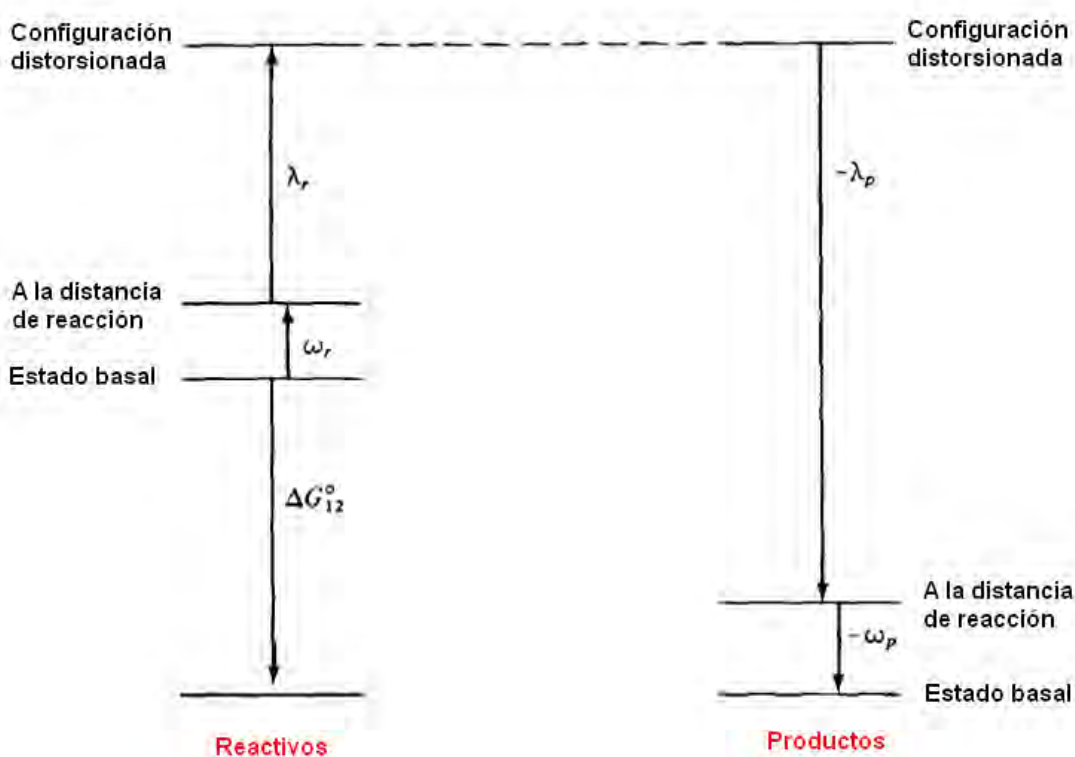


Figura 2.24 Cambios de energía libre en una reacción bimolecular de transferencia electrónica.²⁷

La popularidad de esta teoría, especialmente para complejos con metales de transición, ha derivado de su uso como medio para correlacionar velocidades de las reacciones dadas con otros parámetros de interés.²⁸

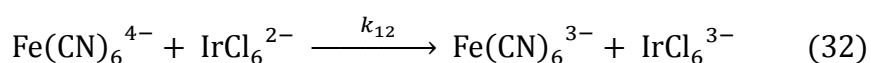
²⁸ Marcus, R. A. *J. Phys. Chem.* 67, 4, 1963, 853.

Para su aplicación la relación de Marcus puede escribirse mediante la siguiente ecuación (ec 31):

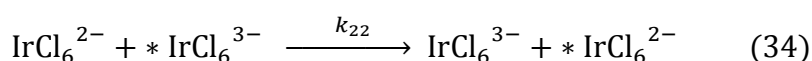
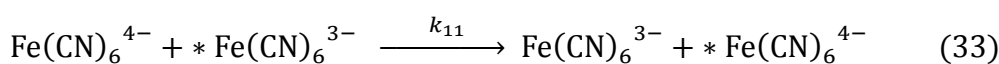
$$k_{12} = (k_{11}k_{22}K_{12}f_{12})^{1/2} \quad (31)$$

Donde k_{12} y K_{12} son las constantes de velocidad y de equilibrio para una reacción cruzada (ec 32), k_{11} y k_{22} son las constantes de velocidad de autointercambio de cada pareja (ec 33 y ec 34), y f_{12} (ec 35) es un factor, usualmente cercano a uno.

Un ejemplo de lo anterior es la ecuación neta:²⁷



Se tienen las reacciones de autointercambio (ec 33-34):



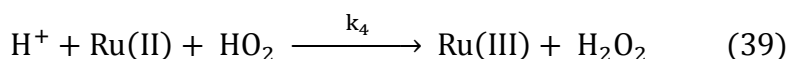
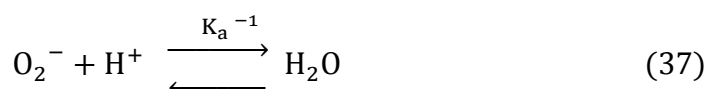
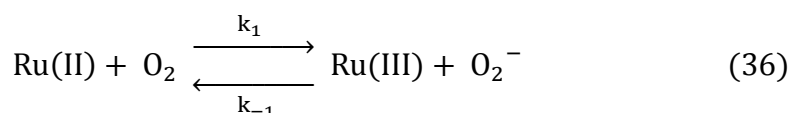
$$f_{12} = \frac{(\log K_{12})^2}{4 \log(k_{11}k_{22}/Z^2)} \quad (35)$$

La expresión para f contiene a la cantidad Z que se refiere a la velocidad de colisiones a difusión controlada entre partículas no cargadas en disolución, que frecuentemente se toma como $10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Los usos de la relación de Marcus están los siguientes: (1) cuando los valores de k_{11} , k_{22} y K_{12} son conocidos, para afirmar que los valores experimentales y calculados de k_{12} están en concordancia; (2) para comparar diferentes oxidantes con las mismas series de reductores; (3) para checar si existen desviaciones considerables de la teoría, lo cual puede ser señalar un mecanismo diferente; (4) para estimar las constantes de velocidad de autointercambio para un reactivo cuando el valor es desconocido, en base a valores medidos para una o más reacciones de entrecruzamiento.²⁷

En la literatura, uno de los trabajos experimentales destacados que utilizan la relación de Marcus, trata la reducción de O_2 a H_2O_2 por una serie de compuestos de rutenio (II) coordinados a aminas en los cuales la transferencia

electrónica entre metal y oxígeno se lleva a cabo por un mecanismo de esfera externa que incluye la formación de la especie superóxido (O_2^-). En dicho trabajo, Henry Taube y colaboradores a partir de resultados experimentales propusieron la siguiente ley de velocidad:²⁹



$$-\frac{d[Ru(II)]}{dt} = 2 k_1 [Ru(II)][O_2] \quad (40)$$

Esquema 2.5 Mecanismo de reacción y ley de velocidad propuesto por Taube para la reducción de O_2 por amino-complejos de Ru(II).²⁹

Los valores obtenidos experimentalmente para k_1 se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 2.2 Constantes de velocidad y potencial de media onda para complejos de Ru(II).²⁹

	Complejo	$E_{1/2}$ (volts)	k_1 ($M^{-1}s^{-1}$)
1	$[Ru(NH_3)_5isn]^{2+}$	0.387	1.08×10^{-1}
2	$[Ru(NH_3)_4phen]^{2+}$	0.533	7.73×10^{-3}
3	$trans-[Ru(NH_3)_4isn(H_2O)]^{2+}$	0.437	3.03×10^{-2}
4	$cis-[Ru(NH_3)_4isn(H_2O)]^{2+}$	0.340	1.38×10^{-1}
5	$trans-[Ru(NH_3)_4isnCl]^+$	0.279	7.85×10^{-1}

²⁹ Stanbury, D.M., Haas, O., Taube, H. *Inorg. Chem.* 19, 2, **1980**, 518-524.

6	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(4\text{-vinil-py})]^{2+}$	0.302	5.7×10^{-1}
7	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	0.051	6.30×10
8	$[\text{Ru}(\text{en})_3]^{2+}$	0.172	3.62×10

Las constantes de velocidad fueron correlacionadas por una LFER de tipo Marcus, mediante una gráfica de $\log k_1$ vs $E_{1/2}$ (Figura 2.25) para lo cual determinaron el potencial de media onda de cada uno de los complejos estudiados. Como resultado de este trabajo, los autores determinaron una constante de velocidad de autointercambio para el par O_2/O_2^- con un valor de $k_{11} = 1 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y demostraron que la reducción de O_2 por una serie de complejos amino-rutenio (II) proceden por una transferencia monoelectrónica de esfera externa.

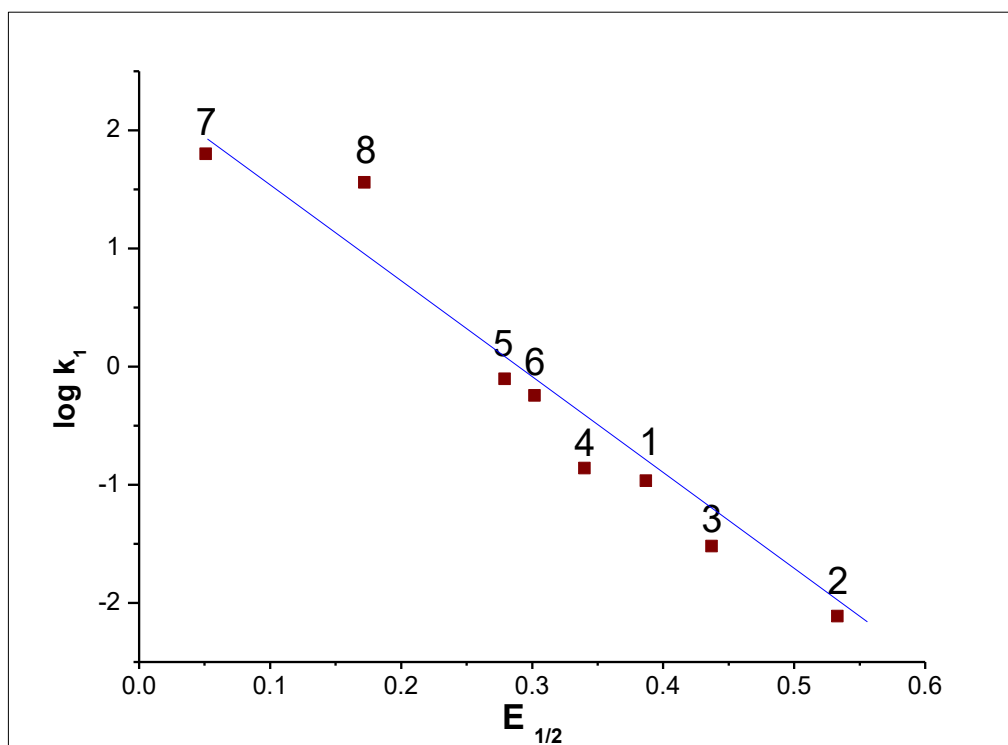


Figura 2.25 Relación de tipo Marcus $\log k_1$ vs $E_{1/2}$ para varios complejos amino-rutenio (II). La línea dibujada corresponde a $\log k_1 \propto 1/2 \log K_{\text{eq}}$.²⁹

3. Objetivos

Objetivo general

Estudiar las reacciones de deshidrogenación oxidante que se presentan en complejos de hierro (III) con ligantes poliamínicos hexadentados.

Objetivos particulares

- Realizar la síntesis de distintos compuestos de hierro(II) con ligantes hexadentados monoimínicos, derivados de L^1 y caracterizarlos por medio de las técnicas espectroscópicas de 1H RMN, $^{13}C\{^1H\}$ RMN, COSY, HSQC, infrarrojo, análisis elemental y difracción de rayos-X de monocristal (en caso de que sea posible obtenerse un cristal adecuado).
- Realizar el estudio cinético de la reacción de deshidrogenación oxidante en metanol del complejo de hierro(III): [(1,9-bis(2'-piridil)-5-[(metoxi-2''-piridil)metil]-2,5,8-triazanonanohierro(III)], $[FeL^{14}]^{3+}$, bajo atmósfera de nitrógeno y proponer un mecanismo acorde a los resultados experimentales.
- Sintetizar los nuevos ligantes poliamínicos hexadentados análogos: 1-[3-aza-4-(2-piridil)butil]-2-(1-metil-2-pirrol)-3-[(2-piridil)metil]imidazolidina, L^{18} , y 1-[3-aza-4-(2-piridil)butil]-2-(3-indol)-3-[(2-piridil)metil]imidazolidina, L^{24} , y caracterizar los productos de deshidrogenación oxidante en alcoholes provenientes de su coordinación a hierro (III).
- Obtener el estudio por difracción de rayos X de monocristal del compuesto de coordinación de hierro (II): hexafluorofosfato de [(1,9-bis(2'-piridil)-5-(hidroxi-2''-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)hierro(II)], $[FeL^{30}]^{2+}$, el cual es producto de la reacción de L^1 y Fe(III) en medio acuoso; y evaluar el papel del oxígeno en la reacción.

4. Parte experimental

4.1. Reactivos

A continuación se enlistan por orden alfabético los reactivos utilizados en la parte experimental de este proyecto de investigación.

4.1.1. Líquidos

2-piridilcarboxaldehído (C_6H_5NO): Marca Aldrich 98% de pureza; PM = 107.11 g/mol; p.e. = 181 °C a 760 mmHg; $\rho^{25^\circ C} = 1.126$ g/ml; No. CAS: 1121-60-4. Aspecto: Líquido incoloro de olor característico a amina.

2,4,6-trimetilpiridina ($C_8H_{11}N$): Marca Aldrich 99% de pureza; PM = 121.18 g/mol; p. e. = 171 – 172 °C a 760 mmHg; $\rho^{25^\circ C} = 0.917$ g/ml; No. CAS: 108-75-8. Aspecto: Líquido incoloro de fuerte olor a amina.

Acetona (CH_3COCH_3): Marca J.T. Baker 99.5% de pureza; PM = 58.08 g/mol; p. e. = 56.5 °C a 760 mmHg; $\rho^{25^\circ C} = 0.788$ g/ml; No. CAS: 67-64-1. Aspecto: Líquido incoloro.

Dietilentriamina ($C_4H_{13}N_3$): Marca Aldrich 99% de pureza; PM = 103.17 g/mol; p. e. = 199 - 200 °C a 760 mmHg; $\rho^{25^\circ C} = 0.955$ g/ml; No. CAS: 111-40-0. Aspecto: Líquido incoloro.

Dimetilsulfóxido (C_2H_6SO): Marca J.T. Baker 99.9% de pureza; PM = 78.13 g/mol; p. e. = 189 °C a 760 mmHg; $\rho^{25^\circ C} = 1.10$ g/ml; No. CAS: 67-68-5. Aspecto: Líquido incoloro. Tóxico.

Metanol (CH_3OH): Marca Merck 99.9% de pureza; PM = 32.04 g/mol; p. e. = 64.7 °C a 760 mmHg; $\rho^{25^\circ C} = 0.791$ g/ml; No. CAS: 67-56-1. Aspecto: líquido incoloro.

Etanol (CH_3CH_2OH): Marca Merck 99.9% de pureza; PM = 46.06 g/mol; p. e. = 78 °C a 760 mmHg; $\rho^{25^\circ C} = 0.789$ g/ml; No. CAS: 64-17-5. Aspecto: Líquido incoloro.

4.1.2. Sólidos

2-acetilpirrol (C_6H_7NO): Marca Aldrich 99% de pureza; PM = 109.13 g/mol; p.f. = 88-93 °C; No. CAS: 1072-83-9. Aspecto: sólido cristalino de color blanco.

Catalizador Pd/C: Marca Aldrich 10% en peso de paladio sobre carbón en polvo, seco; PM = 106.42 g/mol; No. CAS: 778-26-18. Aspecto: polvo fino muy reactivo de color negro.

Cloruro de hierro (III) hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$): Marca Baker, alta pureza; PM = 270.317 g/mol; No. CAS: 7705-08-0. Apariencia: sólido color naranja.

Cloruro de litio (LiCl): Marca Aldrich 99% + de pureza; PM = 42.39 g/mol; p.f. = 605 °C; No. CAS: 7447-41-8. Aspecto: polvo blanco higroscópico.

Cloruro de sodio (NaCl): Marca J.T. Baker 99% + de pureza, PM = 58.44 g/mol; No. CAS: 7647-14-5. Aspecto: polvo blanco cristalino.

Hexafluorofosfato de amonio (NH_4PF_6): Marca Aldrich 95 + % de pureza; PM = 163 g/mol; No. CAS: 16941-11-0. Aspecto: polvo blanco cristalino. Higroscópico.

Hidróxido de litio (LiOH): Marca Merck 98% de pureza; PM = 23.95 g/mol; p. f. = 470 °C; No. CAS: 1310-65-2. Aspecto: polvo blanco.

Indol-3-carboxaldehído (C_9H_7NO): Marca Aldrich 97% de pureza; PM = 145.16 g/mol; p. f. = 195-198 °C; No. CAS: 487-89-8. Aspecto: Sólido color marrón claro.

Nitrato de hierro (III) nonahidrato ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$): Marca Aldrich 98% de pureza; PM = 404 g/mol; p. f. = 47 °C; No. CAS: 7782-61-8. Aspecto: sólido cristalino color rosa.

Tetrafenilborato de sodio ($NaBCl_4$): Marca Sigma-Aldrich 99.5% de pureza; PM = 342.22 g/mol; No. CAS: 143-66-8. Aspecto: polvo color blanco.

4.1.3. Gases

Cloruro de Hidrógeno (HCl): Marca Aldrich 99% de pureza; PM = 36.46 g/mol; No. CAS: 7647-01-0. Aspecto: Gas comprimido color blanco.

Hidrógeno (H₂): Marca Praxair grado 4.5; PM = 2.02 g/mol. Aspecto: gas comprimido incoloro. Altamente inflamable

Nitrógeno (N₂): Marca Praxair grado 4.8; PM = 28.01 g/mol. Aspecto: gas comprimido incoloro.

Oxígeno (O₂): Marca Praxair grado 2.6; PM = 31.99 g/mol. Aspecto: gas comprimido incoloro.

4.2. Técnicas empleadas

4.2.1. Análisis Elemental

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

4.2.2. Difracción de rayos-X

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

4.2.3. Espectroscopía de IR

Los espectros fueron obtenidos mediante reflectancia ATR por un espectrofotómetro FT-IR modelo Spectrum 400 Perkin Elmer, en intervalos de 400 a 4000 cm⁻¹, en el laboratorio de la USAI, Facultad de Química, UNAM.

4.2.4. Resonancia Nuclear Magnética

Los espectros de resonancia de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ fueron obtenidos en un equipo VARIAN de 400 y 300 MHz en el laboratorio de la USAI, Facultad de Química, UNAM.

4.2.5. Espectrofotometría de UV-visible

Los espectros electrónicos se obtuvieron empleando un espectrofotómetro Agilent 8453 con detector de arreglo de diodos de barrido rápido en celdas de cuarzo con 1 cm de longitud de paso óptico. La temperatura se controla con un aditamento Peltier HP 89090a. ($T \pm 0.1$ °C).

4.2.6. Potenciometría

Las mediciones de pH* en metanol se realizaron con un potenciómetro Orion 720a empleando un electrodo combinado de Ag/AgCl. Para la calibración del electrodo se utilizaron estándares de Ácido trifluoroacético/acetato de amonio ($\text{pH}^* = 3.15$) y acetato de amonio ($\text{pH}^* = 10.51$) a 25 °C de temperatura.

4.2.7. Voltamperometría cíclica de barrido

Las mediciones de voltamperometría cíclica se realizaron con un potencióstato-galvanostato EG&G PAR modelo 273-A, en celdas de 10 mL de capacidad con un sistema de tres electrodos, electrodo de referencia $\text{Ag}^0\text{-AgCl}$, electrodo de trabajo Pt^0 y electrodo auxiliar Pt^0 a temperatura ambiente. El electrolito soporte usado fue cloruro de litio en concentración 0.1 M.

4.2.8. Espectroscopía de masas

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

4.2.9. Susceptibilidad magnética

Las propiedades magnéticas de los compuestos se determinaron en una balanza de susceptibilidad magnética marca Johnson Matthey, la cual fue previamente calibrada con un estándar de $\text{HgCo}(\text{NCS})_4$.

4.3. Síntesis y purificación de materias primas

4.3.1. Síntesis de nitrato de [(hexadimetilsulfóxido)hierro (III)], $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$

Este compuesto se sintetizó de acuerdo a lo reportado en la literatura.³⁰ Fueron disueltos 5 g nitrato férrico nonahidrato en 100 mL de dimetilsulfóxido mediante un reflujo a 80 °C de temperatura, en agitación constante y durante un tiempo de 15 minutos. Al finalizar el tiempo de reacción se observa una mezcla de color amarillo la cual se enfría a temperatura ambiente para obtener un precipitado. Dicho precipitado fue recristalizado en DMSO caliente. Este compuesto se caracterizó por análisis elemental y por susceptibilidad magnética.

4.3.2. Síntesis de triclorhidrato de 1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanonano, ($\text{L}^1 \cdot 3\text{HCl}$)

Este compuesto, conocido comúnmente como triclorhidrato de picdien, fue sintetizado de acuerdo a lo reportado en la literatura.^{4c, 4d} Se disolvieron en un matraz bola de 3 bocas, 11.3 mL (0.105 mol) de dietilentriamina, 20 mL (0.21 mol) de 2-piridilcarboxaldehído y 75 mL de metanol anhidro mediante un reflujo a 60 °C, en agitación constante. Se monitoreó por cromatografía en capa fina la desaparición del 2-piridilcarboxaldehído utilizando acetona:hexano (1:1) como eluyente. La desaparición del aldehído ocurrió después de 4 horas de iniciada la reacción. La di-imina producida de la condensación fue colocada en una celda para altas presiones y se le agregó catalizador de Pd/C al 10 % para ser sometida a hidrogenación a una presión de 30 psi de H_2 durante 4 horas después de las cuales el catalizador fue filtrado al vacío para obtener el producto líquido color canela L^1 , éste se precipitó burbujeando con $\text{HCl}_{(g)}$ para obtener $\text{L}^1 \cdot 3\text{HCl}$ el cual se recristaliza de metanol para su purificación. La

³⁰ Langford, H.C.; Chung, F. M. J. Am. Chem. Soc. **1968**, 90, 16, 4485.

caracterización de este compuesto se llevó a cabo por análisis elemental, espectroscopía de IR y ^1H RMN.

4.4. Síntesis y purificación de ligantes poliamínicos hexadentados

4.4.1. Síntesis del ligante hexadentado 1-[3-aza-4-(2-piridil)butil]-2-(2'-piridil)-3-[(2-piridil)metil]imidazolidina, (L^2)

Se agregaron 0.491 g (1.24 mmol) de triclorhidrato de picdien ($\text{L}^1 \cdot 3\text{HCl}$) en un matraz de dos bocas a reflujo, seguido de 0.090 g (3.72 mmol) de hidróxido de litio y se disolvieron en 75 mL de metanol anhidro para neutralizar el ligante y obtener L^1 al cual se le agregan 119 μL de 2-piridilcarboxaldehído (1.24 mmol) para hacer una reacción de condensación y producir L^2 . La reacción estuvo a reflujo durante 3 horas a 60 °C de temperatura y en agitación, siguiendo la desaparición del aldehído por cromatografía en capa fina para determinar el final de la reacción. El ligante L^2 de color ámbar es altamente higroscópico y fue caracterizado por IR y ^1H RMN obteniendo los resultados reportados en la literatura.^{4e, 11}

4.4.2. Síntesis del ligante hexadentado 1-[3-aza-4-(2-piridil)butil]-2-metil-2-(1H-pirrol-2-il)-3-[(2-piridil)metil]imidazolidina, (L^{18})

En un matraz de dos bocas sometido a reflujo a 60 °C y en agitación constante, se colocaron: 70 mL de etanol anhidro, 1.9 g (4.8 mmol) de triclorhidrato de picdien ($\text{L}^1 \cdot 3\text{HCl}$) y 0.351 g (14.4 mmol) de hidróxido de litio para neutralizar. Una vez disueltos los reactivos se agregaron 0.523 g (4.8 mmol) de 2-acetilpirrol y se monitoreó mediante cromatografía en capa fina usando una mezcla acetona/hexano (30:70) hasta la desaparición del pirrol. La reacción tuvo una duración de 3 horas desde que fue añadido el pirrol. Con ayuda del rotavapor se evaporó el etanol de la mezcla de reacción y se obtuvo como producto un líquido viscoso de color ámbar el cual es altamente higroscópico que corresponde al ligante L^{18} en su forma de imidazolidina. Este compuesto fue caracterizado por espectroscopía de RMN, infrarrojo y espectrometría de masas.

4.4.3. Síntesis del ligante hexadentado 3-[1-aza-4-(2-piridil)butil]-3-[(2-piridil)metil]imidazolidina]-1H-indol, (L²⁴)

Este ligante fue sintetizado de la misma manera que L¹⁸, excepto que para este compuesto se agregaron 0.718 g (4.8 mmol) de 3-indolcarboxaldehído al matraz que contenía picdien neutro (L¹). La duración de la reacción fue de 3 horas hasta que se observó la desaparición del aldehído por cromatografía en capa fina utilizando como eluyente una mezcla de acetona/hexano (30:70). Después de evaporar el etanol de la mezcla de reacción se obtuvo un líquido viscoso de color amarillo altamente higroscópico que corresponde al ligante L²⁴ en su forma de imidazolidina. La estructura de este ligante se determinó por estudios de resonancia magnética nuclear y espectroscopía de infrarrojo.

4.5. Síntesis de compuestos de coordinación del tipo [Fe(II)-imina]

4.5.1. Síntesis de tetrafenilborato de [(1,9-bis(2'-piridil)-5-[(metoxi-2"-piridil)metil]-2,5,8-triazanon-1-en)hierro(II)]: [Fe(L¹⁵)] [B(C₆H₅)₄]₂

La síntesis de este compuesto se llevó a cabo en metanol bajo dos condiciones atmosféricas diferentes: oxígeno y nitrógeno; ambas partiendo del ligante hexadentado imidazolidínico (L²), según lo reportado en la literatura.^{4f,4g, 11}

En un matraz de dos bocas a reflujo, se colocaron 0.598 g (1.59 mmol) del ligante imidazolidínico, L², disuelto en metanol anhidro (el ligante fue liofilizado previamente). Por otro lado se disolvieron 1.133 g (1.59 mmol) de nitrato de hexadimetilsulfóxido hierro (III) en metanol anhidro. La disolución de hierro se agregó lentamente al matraz de reacción observándose una coloración amarilla que gradualmente se tornó en roja para finalizar en un color morado intenso. La mezcla de reacción se precipitó en caliente con 3 g (8.8 mmol) de tetrafenilborato de sodio disueltos en 10 mL de metanol anhidro. El producto se lavó con metanol frío y se recristalizó en acetona. El producto fue caracterizado por análisis elemental, espectroscopía de infrarrojo, susceptibilidad magnética, resonancia nuclear magnética (¹H y ¹³C{¹H}), voltamperometría cíclica de barrido y espectroscopía electrónica.

4.5.2. Síntesis de tetrafenilborato de [(1,9-bis(2'-piridil)-5-[(etoxi-2-metilpirrol)metil]-2,5,8-triazanon-1-eno)hierro(II)]: [Fe(L¹⁹)] [B(C₆H₅)₄]₂

Este compuesto se sintetizó en etanol como disolvente y bajo atmósfera de N₂. Una vez obtenido el ligante hexadentado L¹⁸ (4.8 mmol), se agregaron lentamente 0.524 g de nitrato de hexadimetilsulfóxido hierro (III) disuelto en etanol anhidro. La reacción permaneció en reflujo durante dos y media horas para finalmente obtener un sólido de color morado intenso el cual se precipitó con una disolución sobresaturada de tetrafenilborato de sodio. El sólido se lavó con etanol frío y diclorometano. Se obtuvieron monocristales al disolver el producto en una mezcla acetona/hexano. Este producto fue caracterizado por análisis elemental, IR y ¹H RMN. Se obtuvo una estructura diferente a la esperada.

4.5.3. Síntesis de tetrafenilborato de [(1,9-bis(2'-piridil)-5-[(metoxi-3-indol)metil]-2,5,8-triazanon-1-eno)hierro(II)]: [Fe(L²⁵)] [B(C₆H₅)₄]₂

Este complejo fue sintetizado en metanol y bajo atmósfera de N₂. Se agregaron 0.397 g (0.96 mmol) de ligante L²⁴ y 0.684 g de nitrato de hexadimetilsulfóxido hierro (III). La reacción permaneció en reflujo durante 16 horas observando que la mezcla de reacción era de color café con una ligera tonalidad morada, después se agregó una disolución sobresaturada de tetrafenilborato de sodio para precipitar. Al filtrar la mezcla de reacción se obtuvo un sólido morado impregnado en el papel filtro. Éste sólido se disolvió acetona y en un lapso de una semana, se obtuvieron cristales. Se caracterizó este compuesto por difracción de rayos-X de monocristal, obteniendo una estructura diferente a la esperada.

4.5.4. Síntesis de hexafluorofosfato de [(1,9-bis-(2'-piridil)-5-(hidroxi-2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)hierro(II)]: [Fe(L³⁰)] [PF₆]₂ · 2H₂O

Este compuesto se sintetizó según lo reportado en la literatura.¹⁹ Fueron disueltos 1.267 g (3.2 mmol) de L¹·3HCl en agua destilada y se agregó hidróxido de litio (0.233 g) hasta obtener un pH de 4.7 con el fin de desprotonar los nitrógenos del ligante para que se coordinasen al hierro. Por otro lado 0.860 g (3.2 mmol) de cloruro de hierro(III) hexahidratado fueron disueltos en agua. Se añadió poco a poco la disolución de hierro(III) al matraz con la disolución de

L¹ y se observó rápidamente la aparición del producto al tornarse la mezcla de reacción de color morado. También se observó una disminución del pH de 4.7 a 2.2. La mezcla de reacción se dejó en agitación durante un tiempo total de una hora, pasada la cual fueron agregados 1.280 g (7.8 mmol) de hexafluorofosfato de amonio como contraión. La mezcla de reacción se guardó en el refrigerador a 2 °C de temperatura durante dos días, lapso en el cual ocurrió la formación del precipitado. El producto se recuperó por filtración y se caracterizó por análisis elemental, espectroscopía de infrarrojo, espectroscopía electrónica y RMN de ¹H, ¹³C{¹H}, COSY y HSQC. Se obtuvo un monocristal a partir de la recristalización del precipitado en agua a 70 °C y se caracterizó por difracción de rayos-X.

4.6. Determinación de pH* en metanol

Debido a que las mediciones de pH se llevan a cabo en metanol, es necesario utilizar una escala de pH referida a este medio prótico no acuoso. En la literatura se hace la distinción utilizando el símbolo pH* cuando se trata de una escala de pH no acuosa. Para establecer la escala de pH* en metanol se utilizó un potenciómetro Orion 720A con un electrodo combinado, calibrado con los estándares para metanol: ácido trifluoroacético / acetato de amonio (pH* = 3.15) y acetato de amonio (pH* = 10.51). El electrodo de referencia fue de Ag-AgCl en LiCl 1M en metanol como electrolito soporte. El electrolito soporte, el electrodo de referencia y los estándares fueron tomados de la literatura.³¹

Tabla 4.1 Estándares para establecer escala de pH* en metanol.³²

Composición	pH*
2 M TFA; 20 mM NH ₄ OAc	2.90
1 M TFA; 20 mM NH ₄ OAc	3.15
10 mM ácido oxálico; 10 mM oxalato ácido de amonio	5.79
10 mM ácido succínico; 10 mM succinato ácido de litio	8.75
20 mM NH ₄ OAc	10.51
50 mM NaOCH ₃ ; 20 mM NH ₄ OAc	13.50

³¹ Galster, H. *pH Measurement. Fundamentals, Methods, Applications, Instrumentation*. VHC, **1991**, pp. 258.

³² Belder, D.; Elke, K.; Husmann, H. *Journal of Chromatography A*. **868**, **2000**, 63-71.

4.6.1. Amortiguador de pH*

En la reacción de deshidrogenación oxidante por cada mol del ligante poliamínico hexadentado que se oxida, se liberan dos mol de protones al medio, al formarse la mono-imina. Para evitar una disminución drástica del pH* se debe utilizar una solución amortiguadora en el intervalo de pH* en el que se trabaja, el cual es prácticamente neutro. Una opción reportada en la literatura es la 2,4,6-trimetilpiridina, la cual presenta características deseadas de un amortiguador: una alta solubilidad en disolventes polares y estabilidad a temperatura ambiente cuando se protege del dióxido de carbono presente en el ambiente.³³

4.6.2. Determinación de pK_a de 2,4,6-trimetilpiridina en metanol

Para establecer el intervalo de amortiguamiento en el que es posible trabajar sin observar cambios significativos de pH*, primero se debe determinar el pK_a de la 2,4,6-trimetilpiridina en metanol. Para la determinación del pK_a, se titularon 100 mL de una disolución 0.5 M de 2,4,6-trimetilpiridina en metanol con una disolución de HCl 0.3 M en metanol y después se revirtió el proceso titulado con LiOH 0.3 M en metanol. Este experimento se realizó por triplicado. El recipiente en que se titula debe estar sellado para evitar la evaporación del disolvente.

4.6.3. Determinación de la diferencial dpH*/dT para los amortiguadores de 2,4,6-trimetilpiridina.

Este experimento se realiza con la finalidad de observar cómo cambia el pH* de los amortiguadores de 2,4,6-trimetilpiridina en función de la temperatura, para lo cual en una celda sellada dentro de un baño de agua termostateado BUCHI, se introdujo el electrodo de Ag/AgCl y se registró el pH* del buffer conforme aumentaba la temperatura del termostato en intervalos de 2 °C, a partir de 26 °C hasta llegar a 56 °C, ya que a temperaturas mayores no se

³³ Bates, R. G. *Amine buffers for pH control*. Ann N Y Acad. Sci. Jun 17, 92, **1961**, 341-356.

estabilizó la medición. Durante cada medición de pH* se debe esperar a que se estabilice la temperatura para obtener lecturas fiables.

4.7. Mediciones espectrofotométricas para el estudio de la deshidrogenación oxidante de $[\text{Fe}(\text{L}^{14})]^{3+}$ en atmósfera de N_2

Para el estudio cinético se utilizó la técnica de espectroscopía de UV-visible, ya que el compuesto final $[\text{Fe}(\text{L}^{15})]^{2+}$ es intensamente colorido debido al fenómeno de transferencia de carga que se manifiesta por la alta aromaticidad del compuesto y más importante, por el grupo imina presente en la estructura.

La concentración inicial de las especies reactivas en la celda antes de comenzar las mediciones se mantuvo para todos los experimentos en 10^{-4} M, lo que garantiza que se cumpla con la ley de Lambert-Beer.³⁴

4.7.1. Caracterización de los reactivos por espectroscopía electrónica

Se obtuvieron los espectros electrónicos de los reactivos: $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ y el ligante L^2 en metanol a una concentración de 1×10^{-4} M.

También se obtuvo el espectro electrónico del compuesto $[\text{Fe}(\text{L}^{15})][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$ en acetona a diferentes concentraciones en el orden de 10^{-4} M.

4.7.2. Condiciones generales del estudio cinético

Las disoluciones 10^{-4} M del ligante L^2 y $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6]^{3+}$ fueron burbujeadas con nitrógeno gaseoso durante 3 horas a 10 psi antes de iniciar cada experimento. Las mediciones fueron realizadas en un espectrofotómetro Agilent 8453 con detector de arreglo de diodos y se controló la temperatura con un aditamento Peltier. Los espectros se obtuvieron en un intervalo de longitud de onda de 190-800 nm, durante periodos de tiempo constantes con la finalidad de registrar las familias de espectros y los puntos isobésticos de la reacción.

La reacción entre el ligante imidazolidínico L^2 y el complejo $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6]^{3+}$ produce dos familias de espectros asociadas a dos pasos de la reacción y para

³⁴ Harris, D. C. *Análisis químico cuantitativo* 3ª edición. Reverté, 2007, pp. 443.

cada paso se determinó un conjunto de constantes de velocidad. La primer familia corresponde a la formación del complejo y la segunda, que es más lenta, corresponde a la deshidrogenación oxidante

4.7.3. Formación del complejo $[\text{FeL}^{14}]^{3+}$

El primer paso de la reacción corresponde a la formación del complejo octaédrico Fe(III)-amina, al que llamamos $[\text{Fe}(\text{L}^{14})]^{3+}$, a partir de los reactivos iniciales. Este paso se sigue midiendo los cambios de absorbancia a la longitud de onda de 320 nm.

4.7.4. Deshidrogenación oxidante del complejo $[\text{FeL}^{14}]^{3+}$

La segunda familia de espectros corresponde a la reacción de deshidrogenación oxidante en donde se forma el complejo Fe(II)-imina $[\text{Fe}(\text{L}^{15})]^{2+}$ inmediatamente después de la formación del complejo $[\text{Fe}(\text{L}^{14})]^{3+}$. La velocidad de reacción se obtuvo midiendo los cambios de absorbancia a 398 nm, donde las variaciones entre cada espectro son más significativas debido a que en esta longitud de onda se presenta el mayor cambio de absorbancia.

Este segundo paso tiene la característica de ser más lento que el primer paso en donde se forma el complejo, por lo tanto el punto final de cada reacción (A_{∞}) se determinó mediante el método de Swinbourne.³⁵

Para determinar la constante de velocidad de DO, se realizó una gráfica de $\ln[A_{\infty} - A_t]$ vs. t , que para reacciones de primer orden es una recta con pendiente igual a la constante de velocidad (k_{obs}) de la reacción.

4.7.5. Experimentos a diferentes pH^* a temperatura y fuerza iónica constantes

Ya que el segundo paso de la reacción, es decir el de deshidrogenación oxidante es dependiente de la concentración de metóxido presente en el medio, se realiza un estudio para observar la variación de las constantes de velocidad (k_{obs}) en función del pH^* , para ello se prepararon amortiguadores de pH^* con base en el intervalo de amortiguamiento del sistema 2,4,6-

³⁵ Swinbourne, E. S. Analysis of Kinetic Data. New South Wales Institute of Technology, 1971.

trimetilpiridina / 2,4,6-trimetilpiridinio en metanol, que es de 7.7 ± 1 unidades de pH^* (a $25\text{ }^\circ\text{C}$).

Deben tenerse en cuenta los diversos factores que pueden afectar a la velocidad de reacción, que son: 1) la concentración inicial de los reactivos $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ y L^2 , 2) la temperatura y 3) la fuerza iónica. Estos tres factores por tanto, deben mantenerse constantes para evitar su influencia en el estudio de pH^* variable.

De este experimento se obtiene la constante de velocidad: k_{MeO} .

Tabla 4.2 Condiciones para el estudio de la velocidad de reacción de DO a pH^* variable.

pH^*	pH^* (a $60\text{ }^\circ\text{C}$)	[Reactivos] _i (M)	[2,4,6-trimetilpiridina] _i (M)	Fuerza iónica (M)
6.70	6.00	1×10^{-4}	0.01 M	0.01
8.17	7.47	1×10^{-4}	0.01 M	0.01
8.50	7.80	1×10^{-4}	0.01 M	0.01
8.65	7.95	1×10^{-4}	0.01 M	0.01

5. Resultados y discusión

5.1. Caracterización de materias primas

5.1.1. Nitrato de [(hexadimetilsulfóxido)hierro(III)], [Fe(DMSO)₆](NO₃)₃

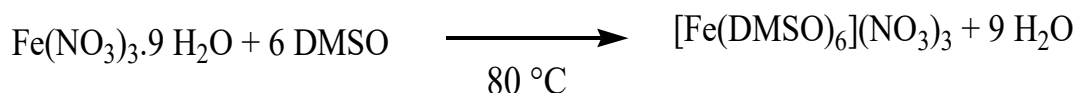


Figura 5.1 Reacción de síntesis del complejo [Fe(DMSO)₆](NO₃)₃.

Esta síntesis se llevó a cabo según lo reportado en la literatura.³⁰ De la reacción entre nitrato de hierro(III) noahidratado con dimetilsulfóxido, se obtuvo después de 30 minutos un sólido de color amarillo limón el cual se filtró y se recristalizó en dimetilsulfóxido. Después de secar al vacío, se obtuvo un rendimiento de 85 %. Para su caracterización, se midió la susceptibilidad magnética del compuesto y se obtuvo el momento magnético efectivo $\mu_{\text{ef}} = 5.91$ M.B., lo cual corresponde a un hierro(III) en una geometría octaédrica con configuración d^5 de alto espín. El análisis elemental encontrado: C: 20.53 %; H: 5.09 %; N: 5.89 %; S: 27.74 % corresponde con el análisis elemental calculado: C: 20.53 %; H: 5.11 %; N: 5.91 %; S: 27.10 %.

5.1.2. Triclorhidrato de 1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanonano, (L¹.3HCl)

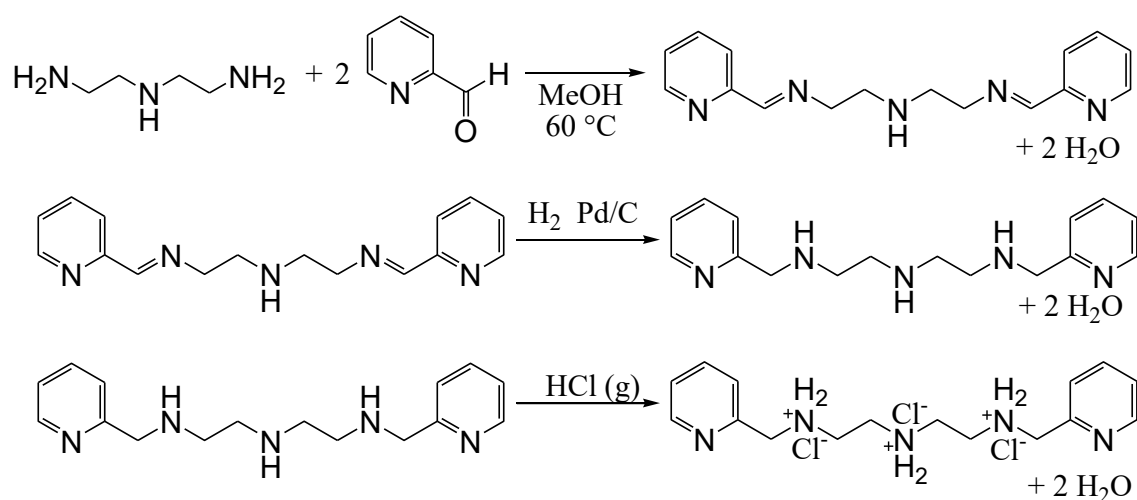


Figura 5.2 Reacción de síntesis de triclorhidrato de L¹.^{4d}

Después de precipitar el ligante L¹ con cloruro de hidrógeno, se obtuvo un sólido color blanco en forma de hojuelas, con un rendimiento de 65 %. El punto de fusión fue de 213 -214 °C. El análisis elemental encontrado: C: 48.35 %; H: 6.84 %; N: 17.70 % corresponde con el análisis elemental calculado: C: 48.70 %; H: 6.64 %; N: 17.70 % el cual está reportado en la literatura.^{4c,4d}

- *Espectro de Infrarrojo*

En el espectro de IR del triclórhidrato de picdien (L¹.3HCl) destacan las bandas en 3041cm⁻¹ para la vibración νN-H y las bandas entre 2756 y 2383 cm⁻¹ correspondientes a las vibraciones de los enlaces νN-H₂⁺ de las aminas protonada. La vibración correspondiente a los enlaces νC=N aromáticos aparece en la banda de 1570 cm⁻¹. Dos bandas se observan en 1590 y 1493 cm⁻¹ para la vibración νC=C de los anillos aromáticos. Se observa el patrón de monosustitución para las vibraciones δC-H de los anillos aromáticos en las bandas de 755 y 814 cm⁻¹. En 1478 cm⁻¹ aparece la banda correspondiente a la vibración δC-H de los metilenos presentes en la parte alifática del compuesto.

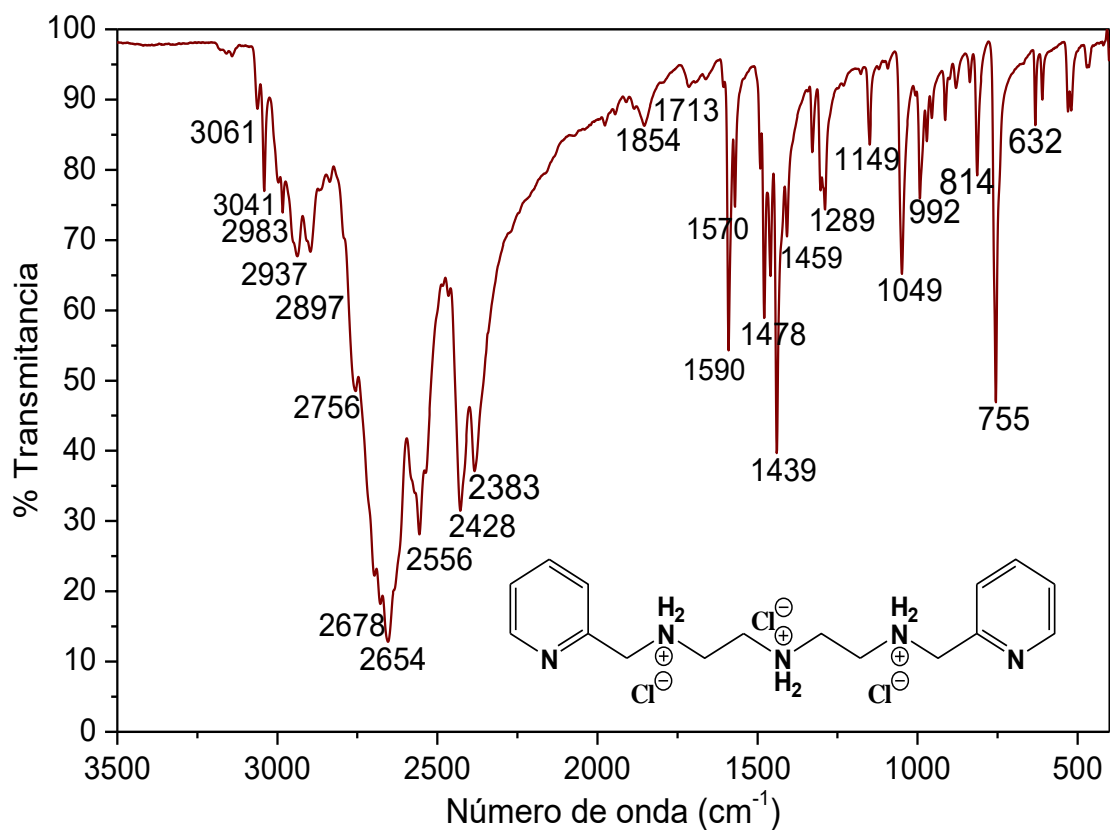


Figura 5.3 Espectro de infrarrojo para el compuesto L¹.3HCl obtenido por reflectancia ATR.

- Resonancia magnética nuclear de ^1H

En el siguiente espectro se observan las señales para los diferentes protones del triclóridrato de picdien ($\text{L}^1 \cdot 3\text{HCl}$).

Tabla 5.1 Desplazamiento químico de las señales observadas para el ^1H RMN a 300 MHz del triclóridrato de picdien ($\text{L}^1 \cdot 3\text{HCl}$) empleando metanol deuterado como disolvente.

^1H RMN (metanol- d_4)			
δ (ppm)	Integración	Multiplicidad	Protón asignado
8.71	2 H	Doblete dobleteado	1
7.99	2 H	Triplete dobleteado	3
7.60	2 H	Doblete	4
7.51	2 H	Triplete dobleteado	2
4.53	4 H	Singulete	5
3.55	8 H	Multiplete	7, 8

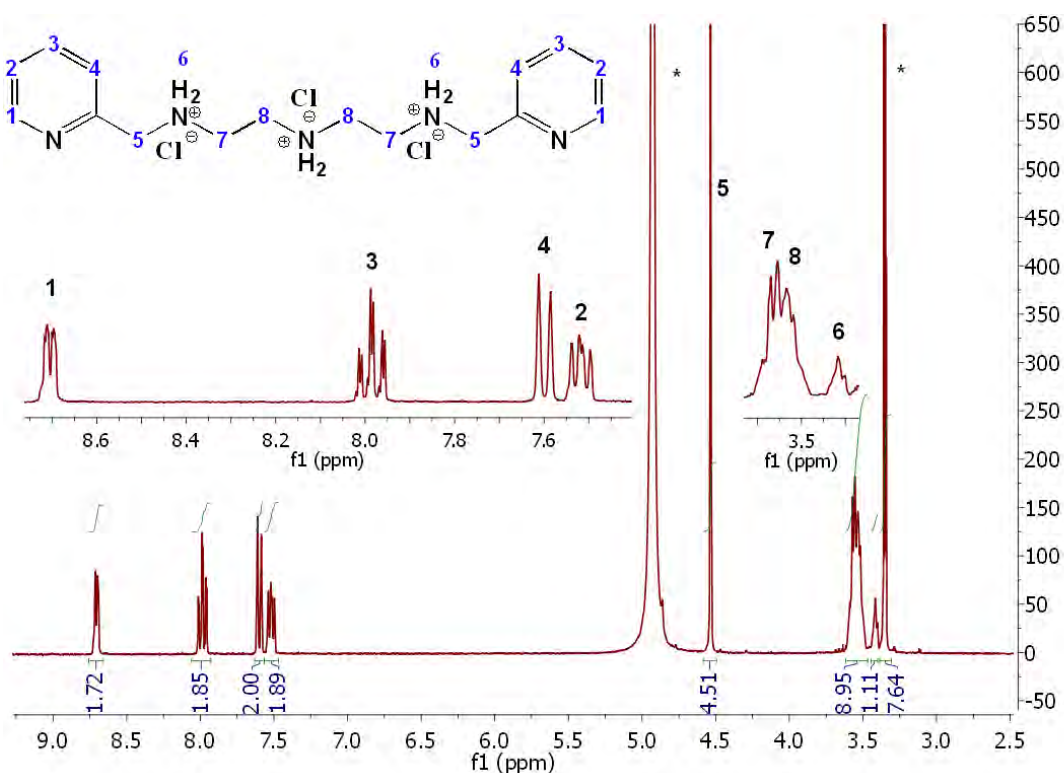


Figura 5.4 Espectro de ^1H RMN del compuesto $\text{L}^1 \cdot 3\text{HCl}$ en metanol a 300 MHz. Las señales marcadas (*) corresponden al metanol deuterado.

5.2. Ligante (L^2): 1-[3-aza-4-(2-piridil)butil]-2-(2'-piridil)-3-[(2-piridil)metil]imidazolidina

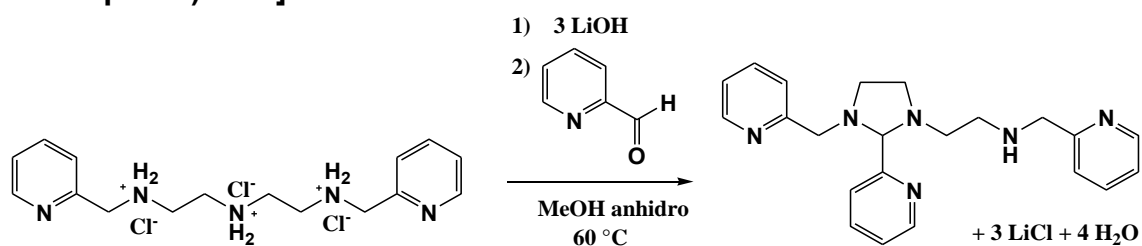


Figura 5.5 Reacción de síntesis del ligante hexadentado L^2 en metanol.

De la reacción entre L^1 neutro y 2-piridilcarboxaldehído, se obtuvo después de tres horas un compuesto líquido viscoso de color ámbar, el cual es altamente higroscópico. Antes de ser caracterizado, se eliminó el exceso de disolvente mediante una liofilización, aún así no se logró secar completamente. Mediante una prueba de cromatografía en placa fina se observó la desaparición completa del aldehído lo cual indica que la reacción se lleva a cabo con un rendimiento cercano al 100%.

- *Espectro de infrarrojo*

En el espectro de IR de la imidazolidina destacan las bandas en 3360 cm^{-1} para la vibración $\nu\text{N-H}$ de la amina secundaria de la cadena alifática, la cual se encuentra ensanchada debido a la presencia de grupos $-\text{OH}$ del metanol remanente en la reacción. Dos bandas son observadas en 2948 cm^{-1} y 2850 cm^{-1} para las vibraciones $\nu\text{C-H}$ aromáticas y $\nu\text{C-H}$ alifáticas respectivamente. En 1638 cm^{-1} se observa la banda de la vibración $\delta\text{N-H}$ de la amina secundaria. En 1598 cm^{-1} , 1572 cm^{-1} y 1438 cm^{-1} se tienen la bandas de las vibraciones $\nu\text{C=C}$ de los carbonos aromáticos. La presencia de los metilenos de la parte alifática del compuesto, se confirma por la banda en 1478 cm^{-1} para la vibración $\delta\text{C-H}$.

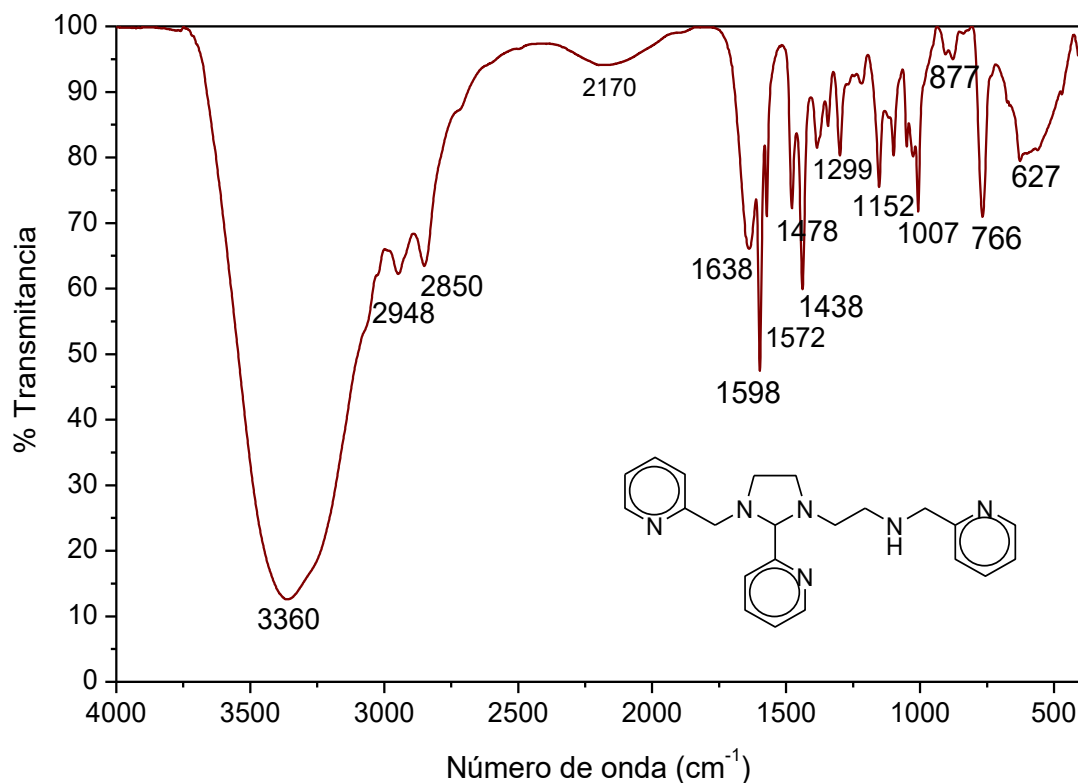


Figura 5.6 Espectro de infrarrojo para el ligante hexadentado L^2 obtenido por reflectancia ATR.

- *Resonancia magnética nuclear de 1H*

En el siguiente espectro se observan las señales para los diferentes protones del ligante hexadentado L^2 en metanol deuterado a una frecuencia de 300 MHz (Figura 5.7). Estas señales están reportadas en la literatura para el ligante L^2 disuelto en cloroformo- d_4 .^{4f}

Tabla 5.2 Desplazamiento químico de las diferentes señales de 1H RMN a 300 MHz del ligante imidazolidínico L^2 empleando metanol deuterado como disolvente.

1H RMN (metanol- d_4)			
δ (ppm)	Integración	Multiplicidad	Protón asignado
8.57	1 H	Doblete	19
8.48	1 H	Doblete	14
8.43	1 H	Doblete	1
7.88	1 H	Doblete	16
7.87	1 H	Triplete	13
7.86	1 H	Triplete dobleteado	17

7.79	1 H	Triplete dobleteado	3
7.44	1 H	Doblete	11
7.40	2 H	Doblete	4
7.40	1 H	Triplete	13
7.38	1 H	Triplete dobleteado	18
7.30	1 H	Triplete	2
4.18	1 H	Singulete	15
3.82	2 H	Singulete	5a, 5b
3.78	2 H	Doble de dobles	10a, 10b
3.40	2 H	Multiplete	9a, 9b
2.72	6 H	Multiplete	7, 8, 6a, 6b

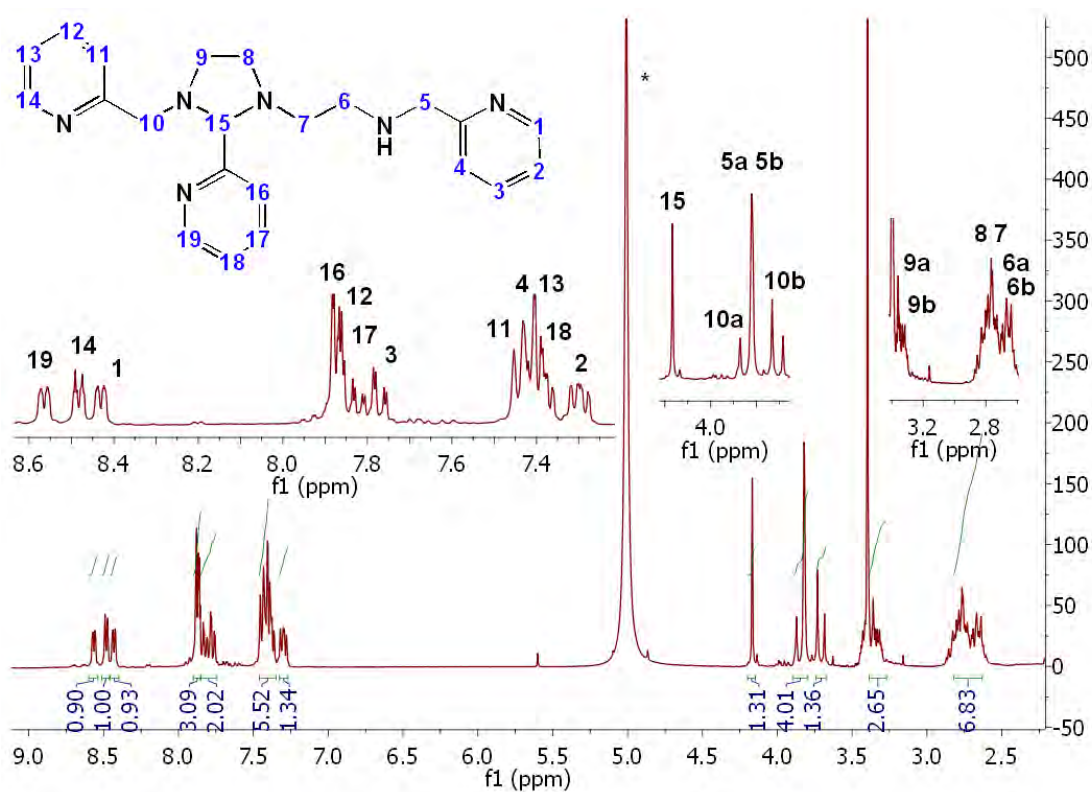


Figura 5.7 Espectro de ^1H RMN del ligante imidazolidínico L^2 en metanol deuterado a 300 MHz de frecuencia. Las señales marcadas con asterisco (*) pertenecen al disolvente.

5.3. Caracterización de tetrafenilborato de [(1,9-bis(2'-piridil)-5-[(metoxi-2''-piridil)metil]-2,5,8-triazanon-1-eno)hierro(II)]: $[\text{Fe}(\text{L}^{15})][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$

La síntesis del compuesto $[\text{Fe}(\text{L}^{15})][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$ se llevó a cabo en dos condiciones atmosféricas diferentes: oxígeno y nitrógeno; ambas partiendo del ligante hexadentado imidazolidínico (L^2), según lo reportado en la literatura. Si bien, se han reportado diferentes mecanismos dependiendo de la atmósfera empleada, el producto final imínico se obtiene en ambos casos.^{4f, 4g}

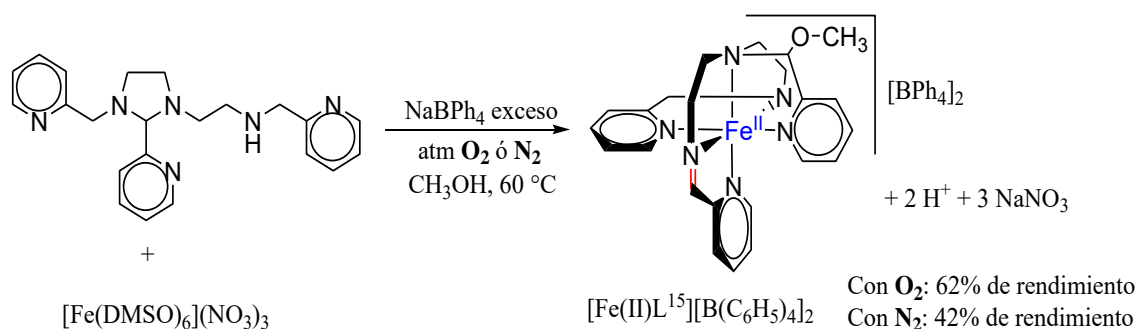


Figura 5.8 Reacción de síntesis del complejo tetrafenilborato de $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^{15}]^{2+}$.

- Atmósfera de O_2

De esta síntesis bajo oxígeno, se obtuvo un sólido de color morado después de una hora de reacción. El análisis elemental obtenido fue de %C: 77.65, %N: 8.42, %H: 5.81; con respecto al esperado %C: 77.60, %N: 7.65, %H: 6.24. El rendimiento obtenido para esta reacción fue de 62%.

- Atmósfera de N_2

Se obtuvo el mismo producto de color morado intenso que para la reacción en oxígeno, sin embargo el tiempo de reacción en este caso es de dos horas. El análisis elemental obtenido en este caso fue de %C: 77.10, %N: 10.64, %H: 5.95 con respecto al esperado %C: 77.60, %N: 7.65, %H: 6.24. Bajo atmósfera de nitrógeno se obtuvo un rendimiento de 42%.

Es de llamar la atención que el compuesto sólido sintetizado bajo O_2 es diamagnético mientras que bajo atmósfera de N_2 es paramagnético ($\mu_{\text{ef}} = 2.32$

M.B.), y en disolución ambos son diamagnéticos, razón por la cual fue posible caracterizarlos por resonancia nuclear magnética. Las propiedades magnéticas de estos compuestos son una característica importante, ya que parecen depender de la atmósfera empleada en la síntesis.

- *Espectroscopía de Infrarrojo*

En el espectro de IR del compuesto $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^{15}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$ se observa a mayor número de onda, la banda en 3245 cm^{-1} asignada a una vibración $\nu\text{N-H}$ de amina secundaria coordinada al hierro(II). Las siguientes bandas en 3053 y 2998 cm^{-1} corresponden a las bandas de vibraciones $\nu\text{C-H}$ aromáticas y $\nu\text{C-H}$ alifáticas respectivamente. La banda en 1603 cm^{-1} corresponde a la vibración $\nu\text{C=N}$ aromática correspondiente a los anillos de piridina presentes en el sistema. Las bandas entre 1578 y 1443 cm^{-1} corresponden a los enlaces aromáticos $\nu\text{C=C}$ de las piridinas del compuesto de coordinación y de los fenilos del contraión. En 1093 cm^{-1} se observa la banda asignada a la vibración de tipo éter C-O-C especialmente útil para dar evidencia del grupo metoxi presente en la estructura del complejo. Las siguientes bandas que aparecen a más bajas energías, ayudan a identificar el patrón de monosustitución de las piridinas del complejo: 844 y 765 cm^{-1} , esta última enmascarada por la intensidad de la banda en 732 cm^{-1} , que junto a las bandas de 703 y 611 cm^{-1} permiten identificar el patrón de monosustitución de los fenilos de tetrafenilborato.

Una observación importante es que por infrarrojo no se observa ninguna banda para la vibración N=C del grupo imina, lo que indica que un bajo momento dipolar de este enlace en el complejo. Esta es una característica que se presenta en todos los compuestos análogos de Fe (II) que se han sintetizado en el grupo de investigación de la Dra. Sosa-Torres.^{4f, 18}

En la siguiente tabla se enlistan las vibraciones asignadas a cada banda, las cuales coinciden con lo reportado en la literatura:^{4c, 4d}

Tabla 5.3 Frecuencias asignadas para las vibraciones del compuesto $[\text{Fe(II)L}^{15}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$

Número de onda (cm^{-1})	Vibración
3245	N-H v
3053	C-H _{arom} v
3034	C-H _{arom} v
2998	C-H _{alif} v
2983	C-H _{alif} v
1603	C=N _{arom} v
1578, 1461, 1425	C=C _{arom} piridina V _{as}
1543, 1477, 1443	C=C _{arom} fenilo v
1093	C-O-C éter
844, 765	C-H _{arom} piridina v
732, 703, 611	C-H _{arom} fenilo v

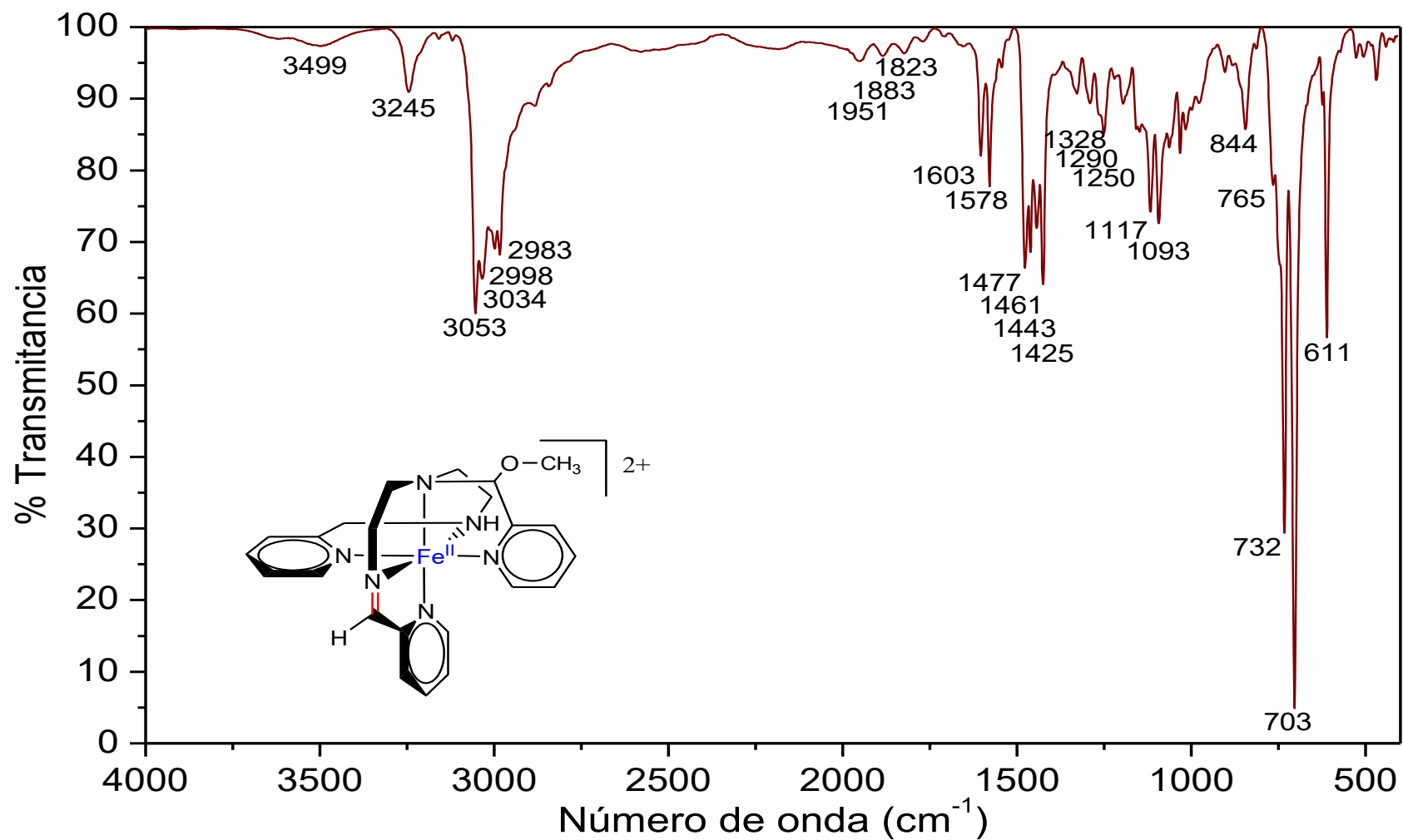


Figura 5.9 Espectro de IR por reflectancia de ATR para el compuesto de coordinación: $[\text{Fe}(\text{L}^{15})][\text{BPh}_4]_2$.

- *Resonancia magnética nuclear*

Las siguientes señales son observadas en el espectro de resonancia magnética nuclear del compuesto $[\text{FeL}^{15}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$, las asignaciones presentadas coinciden con lo reportado en la literatura en acetona- d_6 .^{4c,4d}

Tabla 5.4 Desplazamiento químico de las diferentes señales de ^1H RMN a 400 MHz del compuesto $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^{15}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$ empleando como disolvente acetona- d_6 .

^1H RMN (acetona- d_6)			
δ (ppm)	Integración	Multiplicidad	Protón asignado
9.71	1 H	Singulete	11
8.34	1 H	Doblete	16
8.15	1 H	Triplete dobleteado	21
8.09	1 H	Triplete dobleteado	15
8.04	1 H	Triplete dobleteado	2
7.86	1 H	Doblete	22
7.79	1 H	Doblete	19
7.65	1 H	Doblete	1
7.59	1 H	Triplete	20
7.44	1 H	Multiplete	14
7.30	1 H	Triplete	3
6.66	1 H	Doblete	4
5.39	1 H	Singulete	17
4.70	1 H	Multiplete	10b
4.45	1 H	Multiplete	10a
4.32	1 H	Doblete	6b
4.20	1 H	Doblete dobleteado	6a
4.04	1 H	Singulete	-NH-
3.85	2 H	Singulete	23
3.50	2 H	Multiplete	7
3.28	3 H	Multiplete	9, 8a
3.14	1 H	Doblete dobleteado	8b

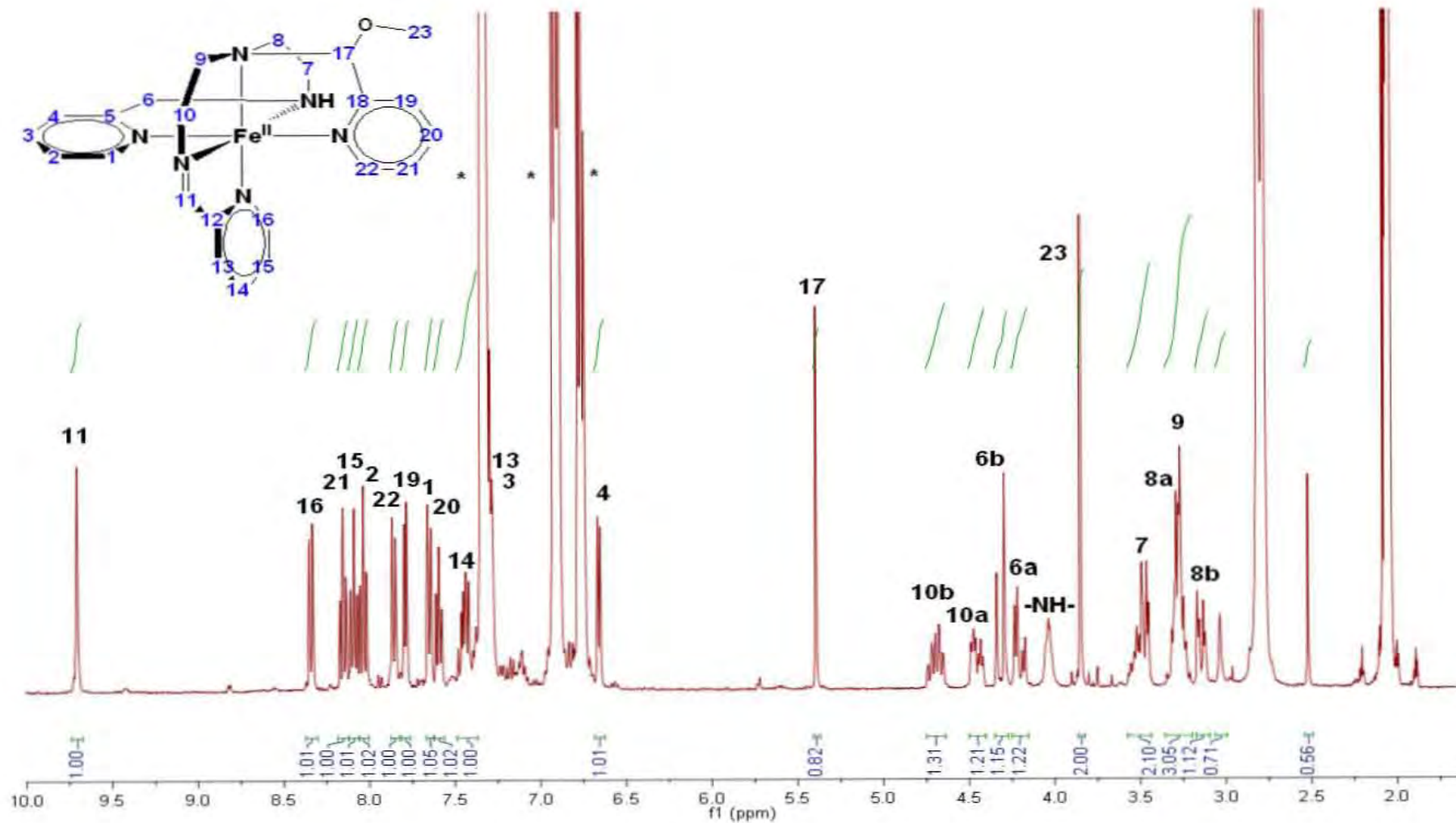


Figura 5.10 Espectro de ¹H RMN del compuesto [Fe(L¹⁵)] [BPh₄]₂ en acetona deuterada a 400 MHz. Las señales marcadas con asterisco pertenecen al tetrafenilborato utilizado como contraión y al disolvente.

Las siguientes señales son observadas en el espectro de resonancia nuclear magnética de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^{15}]^{2+}$:

Tabla 5.5 Desplazamiento químico de las diferentes señales de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN a 400 MHz del compuesto $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^{15}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$ empleando acetona- d_6 como disolvente.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (acetona- d_6)	
δ (ppm)	Carbono asignado
169.67	11
166.02	5
164.77	Contraión
164.28	Contraión
163.79	Contraión
163.43	18
163.30	Contraión
162.60	12
154.53	13
153.67	4
152.33	19
138.61	2
136.84	15, 21
136.12	Contraión
128.18	16
126.81	3
126.30	14
126.13	20
124.99	1
122.45	22
121.35	Contraión
99.92	17
60.81	23
59.81	6a, 6b
59.70	7a, 7b
58.13	8, 10
55.03	9

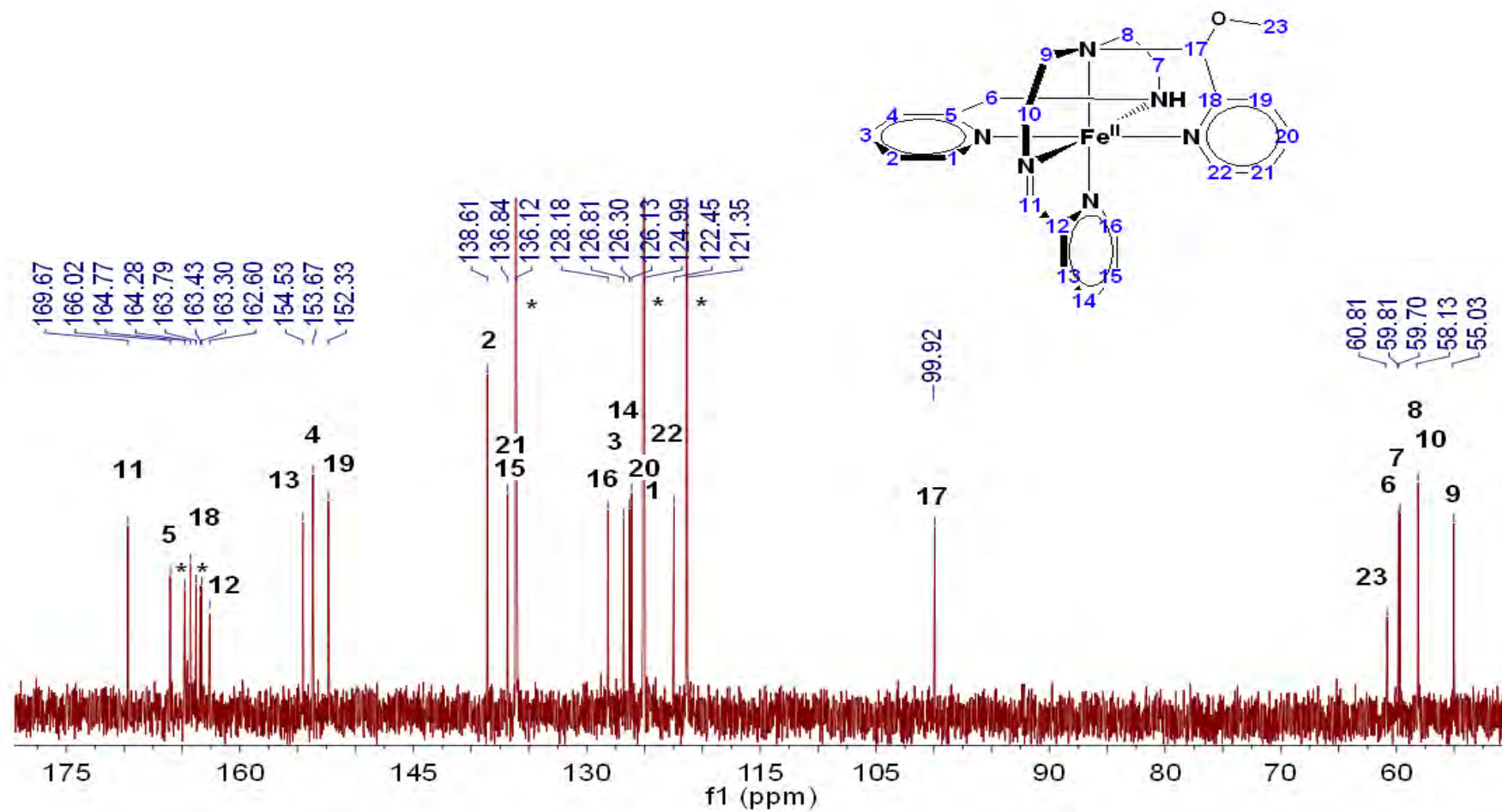


Figura 5.11 Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN para el compuesto $[\text{Fe}(\text{L}^{15})][\text{BPh}_4]_2$ en acetona- d_6 en un equipo de 400 MHz. Las señales marcadas con asterisco (*) pertenecen al tetrafenilborato utilizado como contraión.

- *Voltamperometría cíclica*

En el voltamperograma cíclico del compuesto $[\text{Fe}(\text{L}^{15})]^{2+}$ en metanol, se observa la aparición de una señal de oxidación irreversible con un $E_{\text{pa}} = 0.082$ V vs Fc^+/Fc para el sistema redox $[\text{Fe}(\text{L}^{15})]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{L}^{15})]^{3+} + 1e^-$. Si se compara con la primera señal de oxidación reportada para el compuesto análogo $[\text{Fe}(\text{L}^4)]^{2+}$ ($E_{\text{pa1}} = 0.062$ V, $E_{\text{pa2}} = 0.198$ V) vs Fc^+/Fc tenemos que el compuesto $[\text{Fe}(\text{L}^{15})]^{2+}$ tiene una mayor estabilidad con respecto a la oxidación por oxígeno molecular. Esta estabilidad característica de los compuestos Fe(II)-imina es debida a la presencia del enlace doble C=N que posee una fuerte capacidad π aceptora, por lo que la formación de la segunda imina u otros productos de oxidación del ligante no ocurre.

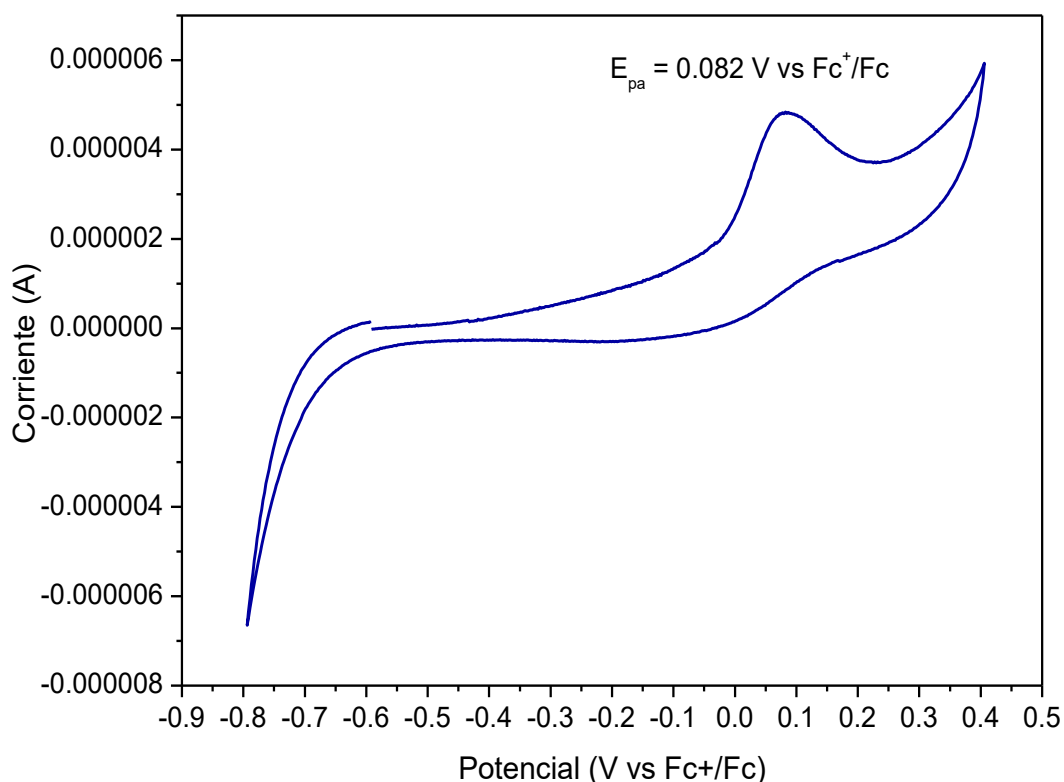
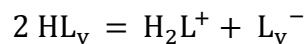


Figura 5.12 Voltamperograma cíclico del compuesto $[\text{Fe}(\text{L}^{15})][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$ en metanol usando como electrolito soporte LiCl. Los potenciales están referidos al potencial del par Fc^+/Fc .

5.4. Escala de pH* en metanol y efectos inter-iónicos

Los disolventes no acuosos pero próticos como el agua, se disocian de acuerdo a la siguiente ecuación general para un disolvente HL_y.



Con la constante de autoprotólisis expresado por el producto de las actividades de los iones lio y liato.

$$K_{L_y} = (a_{\text{H}_2\text{L}_y^+}) * (a_{\text{L}_y^-})$$

En la siguiente tabla se muestran los valores de pK_{L_y} de agua, metanol y etanol a condiciones normales.

Tabla 5.6 Valores de constante de autoprotólisis para algunos disolventes próticos.²¹

Sustancia prótica	Ion lio	Ion liato	pK _{L_y} (a 25 °C)
Agua	H ₃ O ⁺	OH ⁻	14
Metanol	CH ₃ OH ₂ ⁺	CH ₃ O ⁻	16.7
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH ₂ ⁺	CH ₃ CH ₂ O ⁻	19.1

Ya que el sistema amortiguador se trabaja a condiciones de 60 °C y fuerza iónica de 0.01 M, es necesario hacer la corrección de los valores de las constantes de autoprotólisis reportadas en la literatura para condiciones normales (coeficiente de actividad $f = 1$), recalculando el valor de los coeficientes de actividad.

$$K_{L_y}^{T,\mu} = (a_{\text{MeOH}_2^+}) * (a_{\text{MeO}^-})$$

$$K_{L_y}^{T,\mu} = [\text{MeOH}_2^+] * [\text{MeO}^-] * f_{\text{MeOH}_2^+} * f_{\text{MeO}^-}$$

$$K_{L_y}^{T,\mu} = \frac{10^{-16.7}}{f_{\text{MeOH}_2^+} * f_{\text{MeO}^-}}$$

A partir de la teoría de Debye-Hückel se tiene la siguiente ecuación, que relaciona los coeficientes de actividad con la temperatura y la fuerza iónica del sistema.³⁶

$$\log f_i = -\frac{z_i^2 e_0^3 \sqrt{2N_A 1000}}{2.303 \cdot 8\pi (k\epsilon_0)^2 (DT)^2} \sqrt{\mu}$$

Donde:

$$e_0 = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C} = \text{carga del electrón}$$

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \frac{1}{\text{mol}} = \text{número de Avogadro}$$

$$D = 33.1 = \text{constante dieléctrica del metanol (adimensional)}^{37}$$

$$\epsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-12} \frac{\text{C}}{\text{Vm}} = \text{permitividad del espacio libre}$$

$$k = 1.3807 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} = \text{constante de Boltzman}$$

$$T = 333.15 \text{ K} = \text{temperatura absoluta}$$

$$\mu = 0.01 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = \text{fuerza iónica}$$

$$z = \pm 1 = \text{carga del ion aislado}$$

Reemplazando los valores en la ecuación anterior, se tiene:

$$\log f_i = -1.825 \times 10^6 \frac{z_i^2}{(DT)^2} \sqrt{\mu}$$

$$\log f_i = -1.576 z_i^2 \sqrt{\mu}$$

$$f_i = 10^{-(1.576 z_i^2 \sqrt{\mu})}$$

$$f_i = 10^{-(1.576 z_i^2 \sqrt{\mu})} = 0.6956$$

³⁶ Rieger, P. H. Electrochemistry. Ed. Chapman & Hall; 2nd edition, New York, **1994**.

³⁷ Lide, D.R. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th edition, **2004**, 6, 155.

Una vez obtenido el coeficiente de actividad, se obtiene el valor de constante de autoprotólisis a las condiciones experimentales de trabajo (T= 60 °C, $\mu = 0.01$ M):

$$K_{Ly}^{T,\mu} = \frac{10^{-16.7}}{f_{MeOH_2^+} * f_{MeO^-}} = \frac{10^{-16.7}}{0.6956^2} = \mathbf{10^{-16.385}}$$

El cálculo de la concentración de metóxido se realiza a partir del valor de la constante de disociación del metanol $K_{Ly}^{T,\mu} = 10^{-16.385}$, por lo que el valor de $[MeO^-]$ para cada valor de pH* obtenido experimentalmente se calcula a partir de las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} K_{Ly}^{T,\mu} &= [MeO^-][H^+] \\ \log K_{Ly}^{T,\mu} &= \log[MeO^-] + \log[H^+] \\ \log[MeO^-] &= \log K_{Ly}^{T,\mu} - \log[H^+] \\ [MeO^-] &= 10^{(\log K_{Ly}^{T,\mu} - \log[H^+])} \\ [MeO^-] &= 10^{(\log K_{Ly}^{T,\mu} + pH^*)} \end{aligned}$$

5.5. Caracterización del amortiguador de pH* en metanol

La 2,4,6-trimetilpiridina, es una base débil utilizada como amortiguador, en presencia de su ácido conjugado, en diversos sistemas acuosos donde se encuentran presentes aminas sin que ocurran reacciones. Este compuesto tiene la ventaja de ser soluble en alcoholes y de ser estable a temperatura ambiente durante periodos de tiempo de dos meses.³³ Este compuesto se ha utilizado anteriormente como amortiguador para la reacción de DO de aminas.⁴⁹

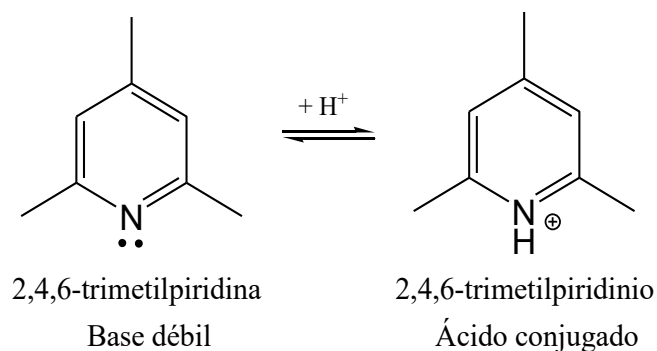


Figura 5.13 Sistema ácido-base utilizado como amortiguador de pH* en el estudio cinético.

Para conocer las propiedades ácido-base del sistema amortiguador en metanol y los valores de pH* en los que puede estudiarse la cinética de reacción de DO, se determinó el valor de pK_a de la 2,4,6-trimetilpiridina a través de una titulación con HCl 0.3 M de una disolución 0.5 M de 2,4,6-trimetilpiridina en metanol.

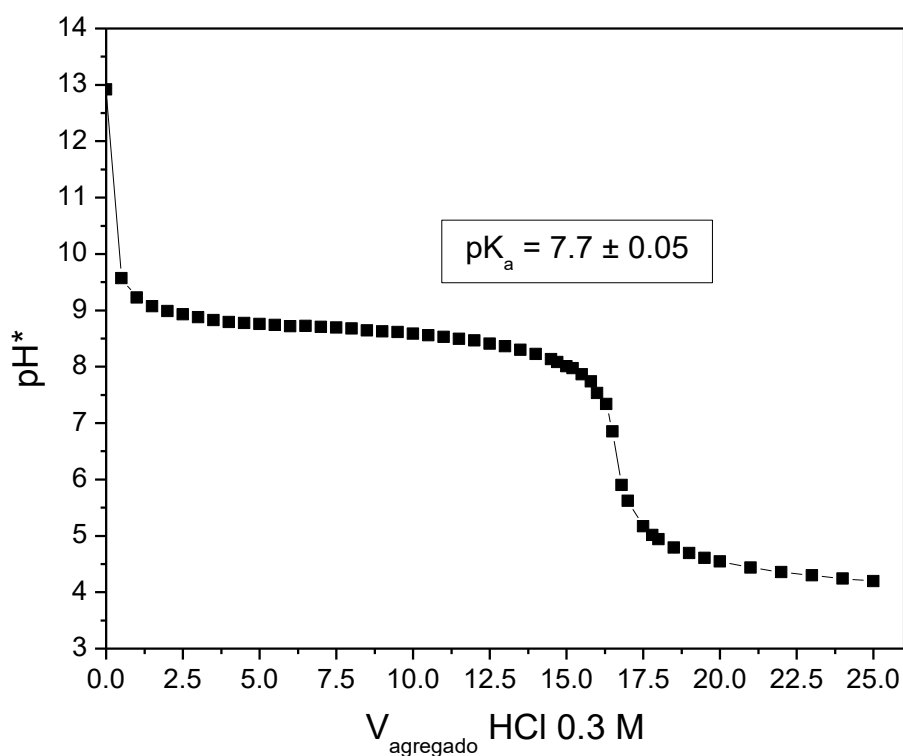


Figura 5.14 Titulación de 2,4,6-trimetilpiridina 0.5 M en metanol con HCl 0.3 M.

El valor de pK_a obtenido para la 2,4,6-trimetilpiridina en metanol es de 7.7 ± 0.05 que se determinó al realizar la titulación con LiOH 0.3 M en metanol

después de titulada la disolución de 2,4,6-trimetilpiridina con HCl 0.3 M. El valor de capacidad de amortiguamiento es de $pH^* = pK_a \pm 1 = 7.7 \pm 1$. A partir de estos resultados, se sabe que la 2,4,6-trimetilpiridina es útil para preparar disoluciones amortiguadoras para el estudio cinético, en un intervalo de 6.7 – 8.7 unidades de pH^* .

Ya que las mediciones cinéticas se realizarán a temperaturas de 60 °C, se determinó la diferencial dpH^*/dT para conocer la variación del pH^* de los sistemas amortiguadores con respecto a las temperatura.

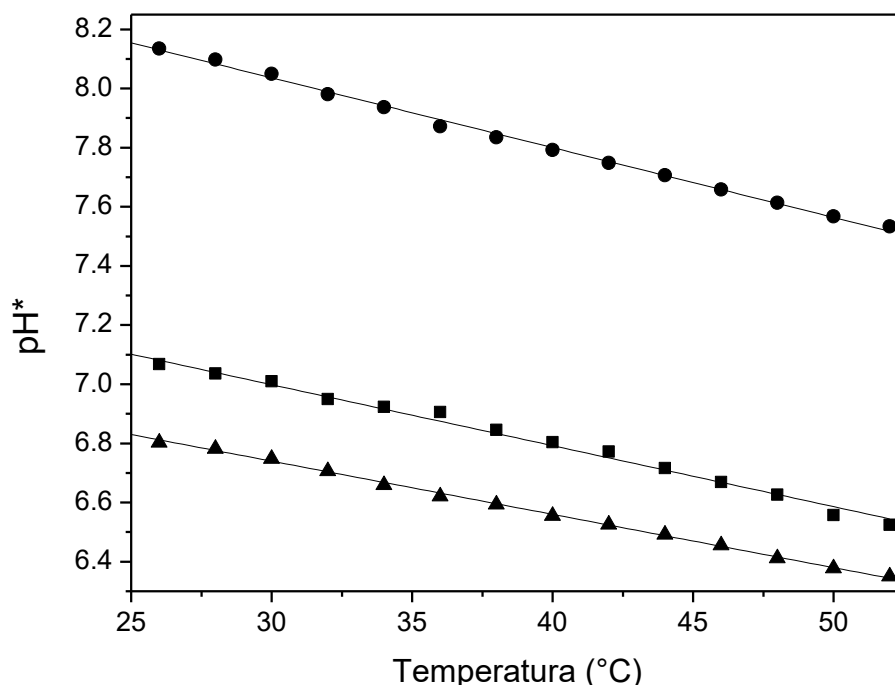


Figura 5.15 Determinación de la diferencial dpH^*/dT para 2,4,6-trimetilpiridina.

El valor determinado para la diferencial dpH^*/dT es de -0.02, a partir de éste, es posible determinar el valor de pH^* a 60 °C, mediante la siguiente ecuación.

$$pH^*_{60^\circ C} = pH^*_{25^\circ C} - (0.02)(\Delta T)$$

5.6 Estudio cinético de la deshidrogenación oxidante de $[\text{Fe(III)L}^{14}]^{3+}$ bajo atmósfera de nitrógeno

La reacción entre L^2 y $[\text{Fe(DMSO)}_6]^{3+}$ en metanol ocurre en dos pasos. En un primer paso L^2 y $[\text{Fe(DMSO)}_6]^{3+}$ reaccionan rápidamente para formar el complejo $[\text{Fe(III)L}^{14}]^{3+}$, y después en un segundo paso se forma el complejo $[\text{Fe(II)L}^{15}]^{2+}$ a partir de la deshidrogenación oxidante de $[\text{Fe(III)L}^{14}]^{3+}$.

En la reacción de deshidrogenación oxidante del complejo $[\text{Fe(III)L}^{14}]^{3+}$ bajo atmósfera de nitrógeno se obtienen como productos finales dos especies de hierro(II), una de esas especies con el ligante oxidado a la imina y la otra en donde el ligante permanece sin cambio.

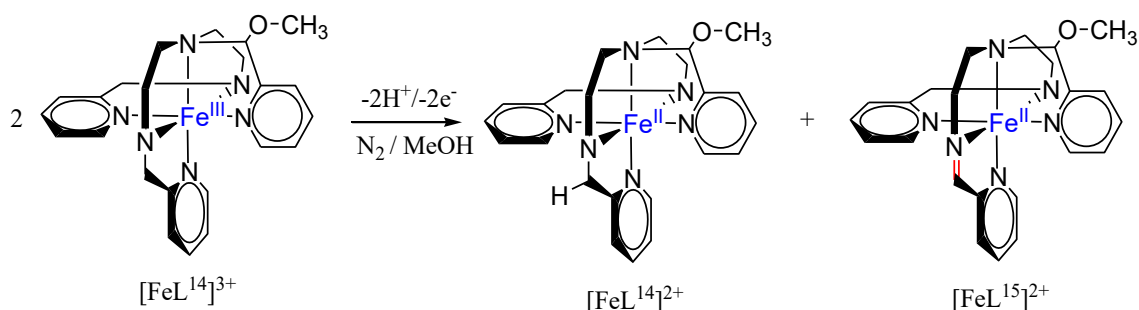


Figura 5.16 Productos de la deshidrogenación oxidante de $[\text{Fe(III)L}^{14}]^{3+}$ bajo atmósfera de nitrógeno.

Antes de realizar el estudio cinético por espectroscopía UV-Vis, se requiere la caracterización por espectroscopía electrónica de las especies involucradas en la reacción, por lo que, primeramente se llevó a cabo la caracterización de los reactivos.

El espectro de $[\text{Fe(DMSO)}_6](\text{NO}_3)_3$ fue disuelto en metanol formando una disolución 1×10^{-4} M. El complejo de hierro es solvatado por las moléculas de metanol, desplazando a los ligandos dimetilsulfóxido para formar la especie $[\text{Fe(MeOH)}_6]^{3+}$.

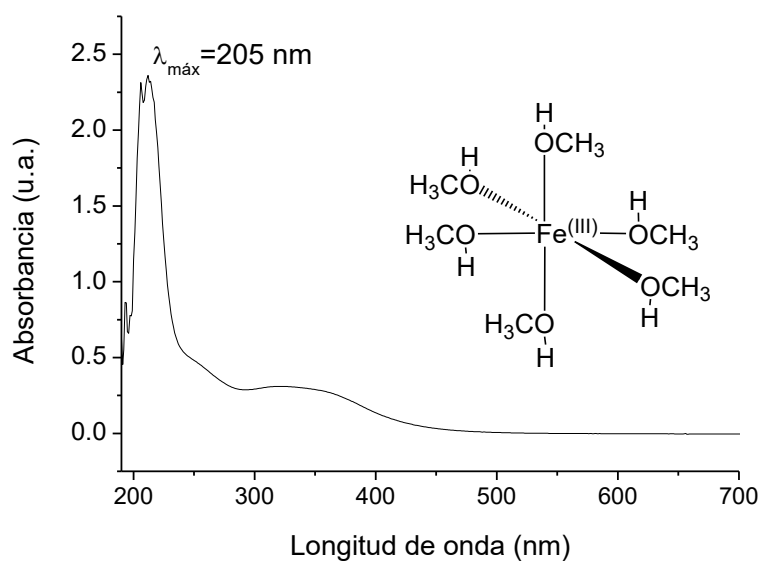


Figura 5.17 Espectro electrónico de una disolución 1×10^{-4} M de $[\text{Fe}(\text{MeOH})_6]^{3+}$ formada al disolver el complejo $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6]^{3+}$ en metanol.

En cuanto a L^2 , se obtuvo un espectro electrónico donde se observan dos bandas debidas a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ características de los anillos aromáticos presentes en la estructura el ligante.

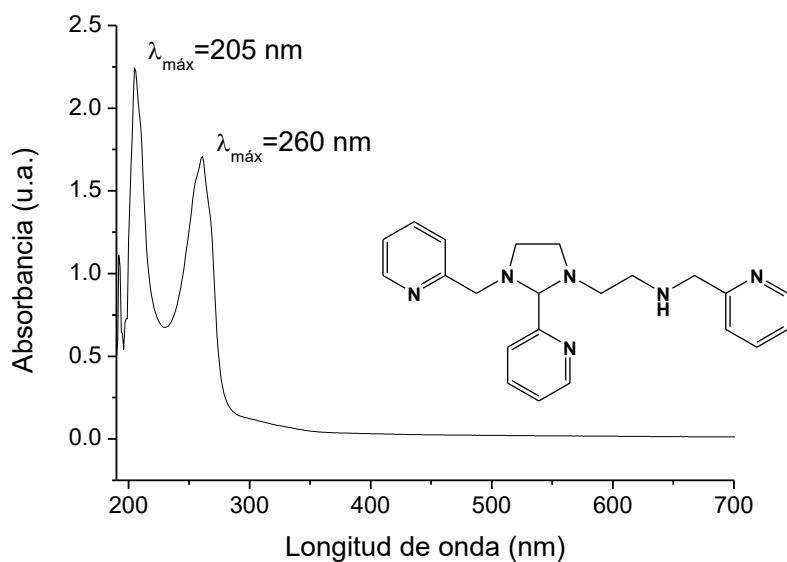


Figura 5.18 Espectro electrónico de una disolución 1×10^{-4} M de ligante L^2 en metanol.

La caracterización por espectroscopía de UV-visible del producto hierro(II)-imina $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^{15}]^{2+}$ se hizo para el compuesto en disolución de metanol y para el sólido aislado por separado el cual tiene como contraión tetrafenilborato.

De la caracterización por espectroscopía de UV-visible hecha para el compuesto sólido: $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^{15}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$, los espectros se obtuvieron a partir de disoluciones diluidas (10^{-5} M) en acetona. Tal compuesto de hierro(II)-imina tiene una configuración electrónica d^6 de bajo espín en una geometría octaédrica, las transiciones electrónicas permitidas por espín son las siguientes: ($^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$ y $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{2g}$). Debido a la doble ligadura de la imina en el compuesto, son las bandas de transferencia de carga las que se observan en el espectro electrónico enmascarando las transiciones d-d. Los máximos de absorción se observan en $\lambda_1 = 398$ nm ($8132 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) y $\lambda_2 = 576$ nm ($6819 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

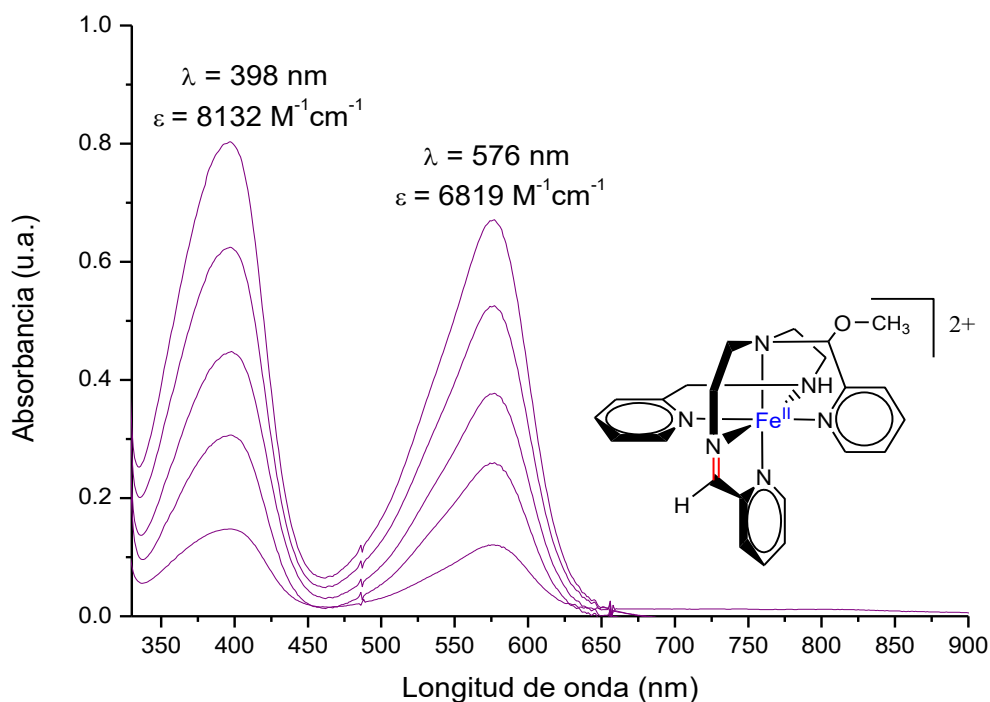


Figura 5.19 Espectros electrónicos del compuesto hierro(II)-imina: $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^{15}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$ en acetona, tomados a $(2,4,6,8 \text{ y } 10) \times 10^{-5}$ M de concentración.

Con respecto al otro producto de hierro(II) proveniente de la dismutación, en el cual el ligante permanece sin cambios $[\text{Fe(II)L}^{14}]^{2+}$ es difícil dar evidencia a través de espectroscopía electrónica, ya que al no tener la insaturación del enlace imina, este compuesto pierde la propiedad de tener transferencia de carga y sus transferencias electrónicas d-d, prohibidas por la regla de selección de Laporte, tienen valores de coeficientes de extinción molar despreciables.

5.6.1 Primer paso de la reacción, formación del complejo $[\text{Fe(L}^{14})]^{3+}$

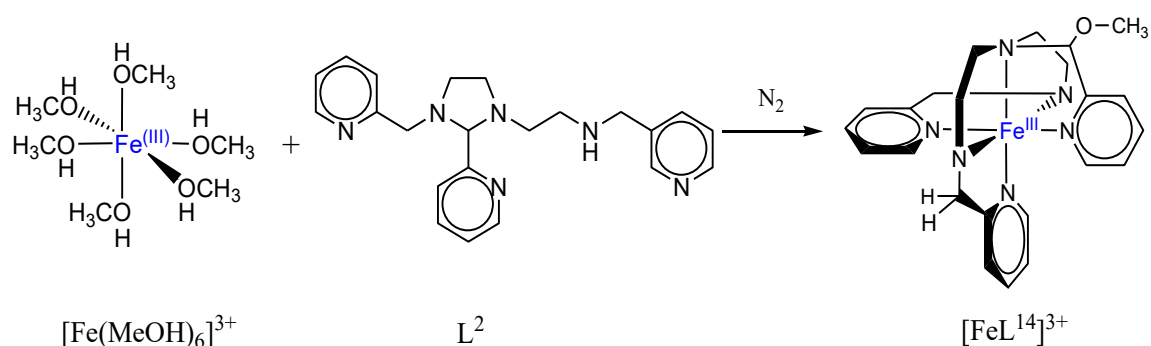


Figura 5.20 Primer paso de reacción: formación del complejo $[\text{Fe(II)L}^{14}]^{3+}$.

La cinética para este primer paso de reacción se sigue a través de los cambios en la absorbancia de los espectros en función del tiempo a una longitud de onda de $\lambda = 320 \text{ nm}$, para la desaparición del compuesto $[\text{Fe(L}^{14})]^{3+}$. La velocidad del primer paso es de un orden de magnitud mayor a la del segundo paso, el cual comienza a observarse con el aumento de la absorbancia en el espectro a las longitudes de onda de $\lambda = 398$ y 576 nm .

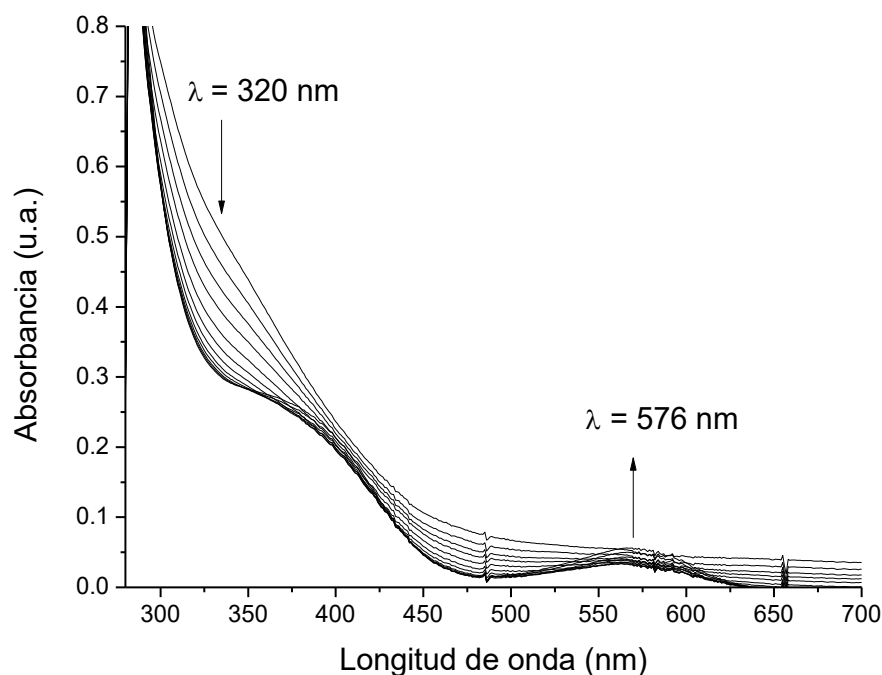


Figura 5.21 Familia de espectros del primer paso de reacción, la formación del complejo $[\text{Fe}(\text{L}^{14})]^{3+}$ a $\text{pH}^* = 7.80$. Para obtener la constante de velocidad de este paso, se midió el cambio de absorbancia a 320 nm ($t_{1/2} = 3136.4$ s).

Ya que, este primer paso de formación de complejo es un orden de magnitud más grande que el segundo, éste se hizo por separado para poder observar de mejor manera los cambios espectrales y cómo influía el pH^* en la constante de velocidad. En este caso, los valores de k_{obs} provienen directamente del espectrofotómetro (ver en parte experimental), el cual se programó para realizar una aproximación de primer orden en un intervalo de 0 a 8000 s, obteniendo espectros cada 120 segundos.

Tabla 5.7 Constantes de velocidad observadas de primer orden para la reacción de formación del complejo $[\text{Fe}(\text{III})\text{L}^{14}]^{3+}$ a diferentes pH^* s, en atmósfera de N_2 (60 °C; $\mu = 0.01$ M).

pH^*	$10^{10} [\text{MeO}]$ (M)	$10^4 k_{\text{obs}}$ (s^{-1})
7.95	36.73	---
7.80	26.00	2.21
7.32	8.61	2.21
6.00	0.41	2.25

Se observa que el primer paso de reacción, la formación del complejo $[\text{Fe}(\text{III})\text{L}^{14}]^{3+}$, no depende de la concentración de metóxido.

5.6.2 Segundo paso de la reacción, deshidrogenación oxidante del complejo $[\text{Fe}(\text{L}^{14})]^{3+}$ bajo atmósfera de nitrógeno

Una vez que el compuesto de coordinación $[\text{Fe}(\text{III})\text{L}^{14}]^{3+}$ se ha formado, ocurre subsecuentemente el segundo paso de reacción, la deshidrogenación oxidante, el cual se siguió observándose los cambios espectrales mostrados en la figura 5.22.

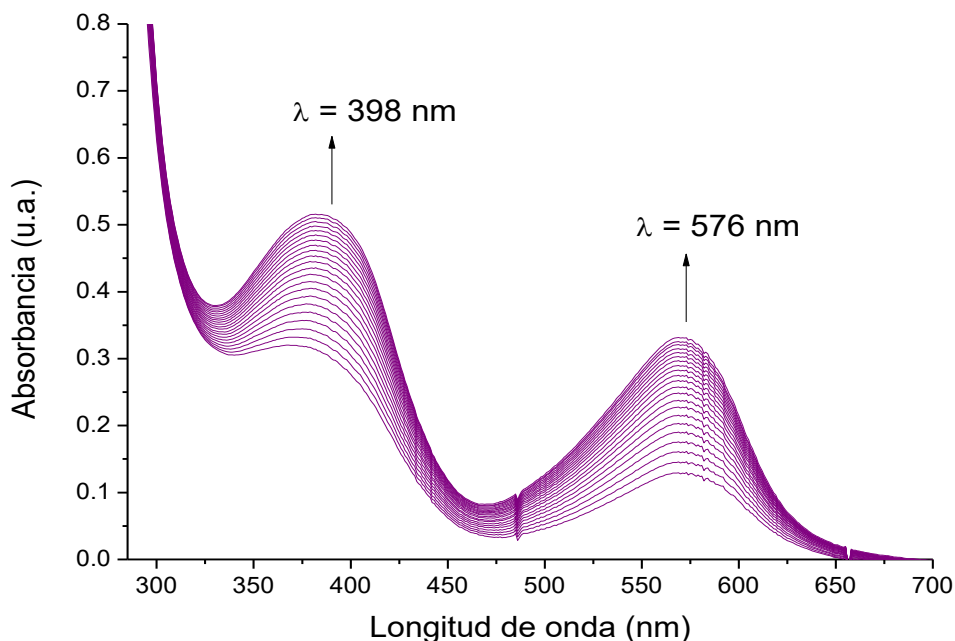


Figura 5.22 Familia de espectros del segundo paso de reacción, la deshidrogenación oxidante de $[\text{Fe}(\text{L}^{14})]^{3+}$ a $\text{pH}^* = 7.80$ para formar $[\text{Fe}(\text{L}^{15})]^{2+}$. Para obtener las constantes de velocidad de deshidrogenación oxidante, se midieron los cambios de absorbancia a 398 nm cada 2000 segundos, ($t_{1/2} = 27505$ s).

La cinética de reacción se siguió midiendo los cambios de absorbancia en la longitud de onda de 398 nm. Ya que la reacción es lenta, se utilizó el método de aproximación de Swinbourne para estimar el punto final de la reacción y construir las gráficas para una reacción de pseudo-primer orden, como la que se muestra en la figura 5.23.

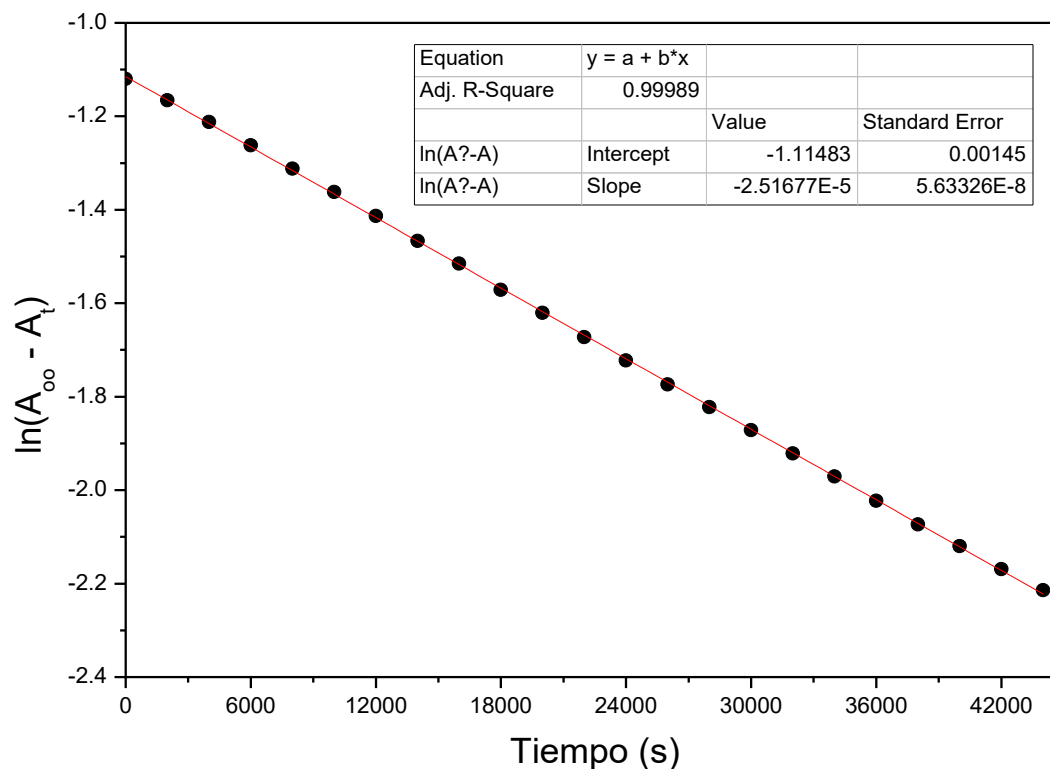


Figura 5.23 Variación de la absorbancia a $\lambda = 398 \text{ nm}$ para la determinación de la constante de velocidad de deshidrogenación oxidante de $[\text{Fe}(\text{L}^{14})]^{3+}$ a $\text{pH}^* = 7.80$ bajo atmósfera de N_2 (60°C , intervalos de 2000 s).

Un estudio de la variación de las constantes observadas de pseudo-primer orden en función del pH^* , muestra que conforme el pH^* aumenta, la reacción se hace más lenta, es decir, tiene una dependencia inversamente proporcional a la concentración de base presente en el medio de reacción, que en este caso es MeO^- ya que el disolvente de trabajo es metanol. De la siguiente gráfica donde se muestra la variación de la k_{obs} en función de $[\text{MeO}^-]$ (Figura 5.24) se obtiene la constante k_{MeO^-} de segundo orden.

Este es un resultado sorprendente, ya que un estudio anterior llevado a cabo en etanol por Saucedo-Vázquez, indicaba una dependencia proporcional de las k_{obs} en función de $[\text{EtO}^-]$ (ver figura 2.13), lo que haría suponer que en metanol, la reacción seguiría la misma tendencia, que sin embargo es contraria.

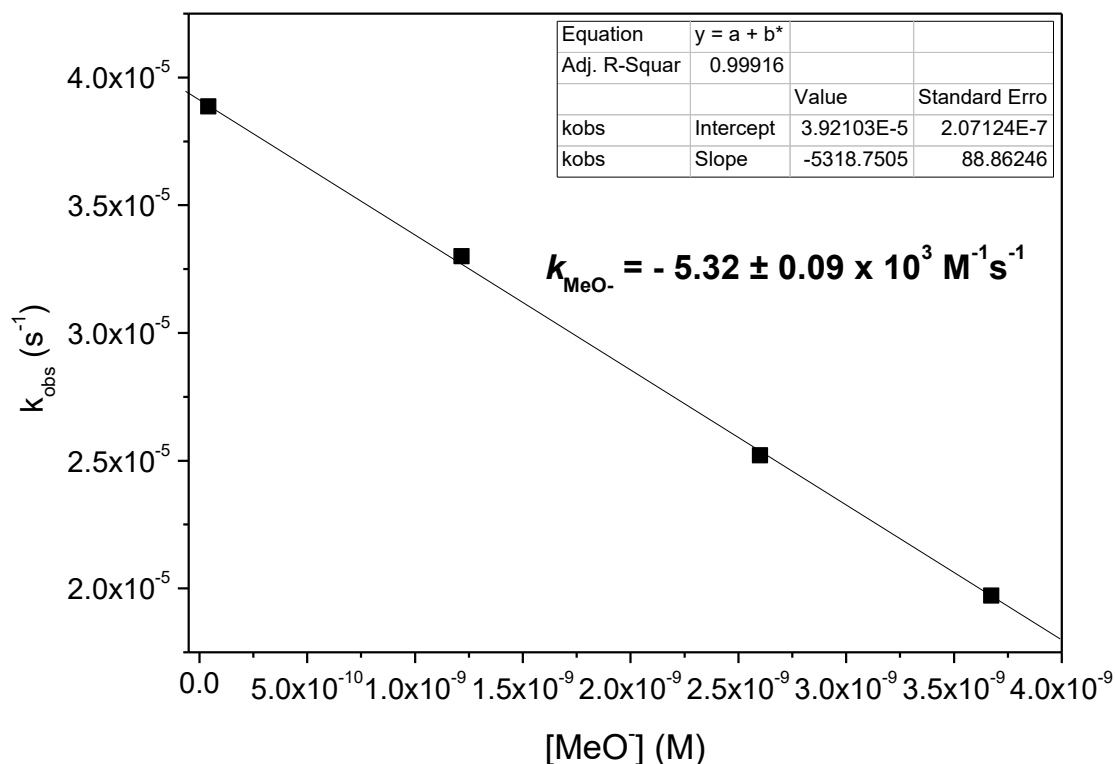


Figura 5.24 Determinación de k_{MeO^-} para la reacción de deshidrogenación oxidante de $[\text{Fe}(\text{L}^{14})]^{3+}$ en atmósfera de N_2 .

Tabla 5.8 Constantes de velocidad observadas y constantes de velocidad calculadas de segundo orden para la reacción de deshidrogenación oxidante de $[\text{Fe}(\text{III})\text{L}^{14}]^{3+}$ en atmósfera de N_2 (60°C , $\mu = 0.01 \text{M}$).

pH*	$10^{10} [\text{MeO}^-] \text{ (M)}$	$10^5 k_{\text{obs}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
6.00	0.41	3.89
7.47	8.61	3.30
7.80	26.00	2.52
7.95	36.73	1.97

De las mediciones cinéticas, obtenidas bajo atmósfera de N_2 , se obtiene la siguiente ley de velocidad experimental, que indica que la deshidrogenación oxidante es dependiente de ácido.

$$-\frac{d[\text{Fe}(\text{III})\text{L}^{14}]}{dt} = k_{\text{MeO}^-} [\text{Fe}(\text{III})\text{L}^{14}] [\text{MeO}^-]^{-1}$$

Haciendo una comparación entre las constantes de velocidad de la DO bajo nitrógeno en etanol y en metanol, las constantes de velocidad, k_{obs} , más altas para metanol, se pueden explicar por el mayor valor de constante dieléctrica de este disolvente, $D = 32.66$, frente la constante dieléctrica de etanol, $D = 24.55$. La mayor constante dieléctrica del metanol es proporcional a su polaridad, y al haber especies iónicas en el medio de reacción, éstas se desenvuelven mejor en medios polares y facilitan la reorganización del medio para que se lleve a cabo la transferencia electrónica.

Tabla 5.9 Comparación de los valores obtenidos para las constantes de velocidad observadas a diferentes pH^* en etanol y metanol en el primer paso de reacción, la formación del complejo.

Etanol ^{4g,11}		Metanol	
pH^* (a 60 °C)	$10^5 k_{obs} (s^{-1})$	pH^* (a 60 °C)	$10^4 k_{obs} (s^{-1})$
7.92	3.13	6.00	2.25
8.34	3.25	7.32	2.21
8.99	3.09	7.80	2.21
9.21	3.35	7.95	---

Tabla 5.10 Comparación de los valores obtenidos para las constantes de velocidad observadas a diferentes pH^* en etanol y metanol en el segundo paso de reacción, la deshidrogenación oxidante.

Etanol		Metanol	
pH^*	$10^6 k_{obs} (s^{-1})$	pH^*	$10^5 k_{obs} (s^{-1})$
7.92	0.83	6.00	3.89
8.34	2.13	7.47	3.30
8.99	7.58	7.80	2.52
9.21	15.92	7.95	1.97

La diferencia fundamental de la reacción en metanol, se presenta al hacer el estudio de la velocidad del segundo paso de reacción, la DO, en función del pH^* , ya que, contrario a lo que sucede en etanol donde la velocidad es proporcional al pH^* , es decir a la concentración de etóxido, en metanol la velocidad depende de manera inversa del pH^* dejando ver que en este caso la

reacción se encuentra catalizada por una especie ácida, lo que conlleva un diferente mecanismo.

El mecanismo de catálisis ácida, no es común en la literatura y por ahora se requieren más detalles experimentales para poder proponer un mecanismo de la deshidrogenación oxidante de $[\text{Fe(III)L}^{14}]^{3+}$ en metanol.

5.7. Caracterización de nuevos ligandos poliamínicos hexadentados de tipo imidazolidina

Otra alternativa de obtener complejos análogos de Fe(III) para el estudio cinético de las reacciones de deshidrogenación oxidante y el posterior planteamiento de una relación de Marcus, fue realizar una modificación del ligante hexadentado, sólo que esta vez la modificación consistió en variar no sólo el grupo alcóxido proveniente del disolvente alcohólico empleado, sino en agregar un sexto donador amino-aromático, diferente del 2-piridil, al ligante L^1 mediante reacciones de condensación.

5.7.1 Caracterización de L^{18} : 1-[3-aza-4-(2-piridil)butil]-2-metil-2-(1H-pirrol-2-il)-3-[(2-piridil)metil]imidazolidina

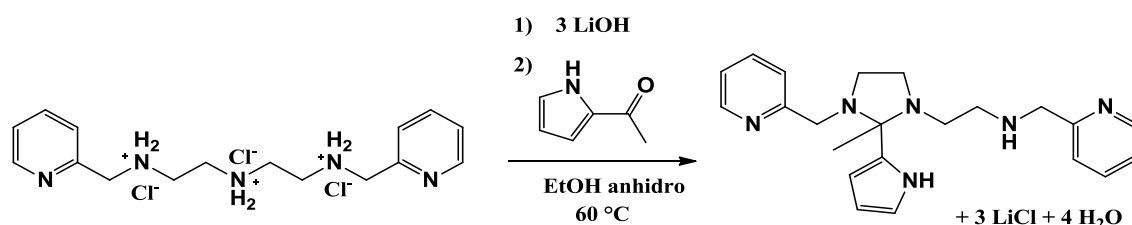


Figura 5.25 Reacción de síntesis del ligante L^{18} en etanol.

De la síntesis de este ligante a partir de $L^1 \cdot 3\text{HCl}$ y 2-acetilpirrol, se obtuvo un ligante de aspecto líquido color café el cual resultó ser altamente higroscópico y que no pudo llevarse a sequedad completamente. La reacción se siguió por cromatografía de placa fina hasta observar la desaparición del aldehído cuatro horas después de iniciar la reacción. Si bien no se pudo obtener el rendimiento debido a la higroscopia del ligante, éste debe ser alto, ya que en su caracterización por IR, RMN y masas, no se observa la presencia de subproductos.

- *Espectro de infrarrojo*

En el espectro de IR del ligante L¹⁸ destacan las bandas en 3252 cm⁻¹ para la vibración νN-H de la amina secundaria de la cadena alifática. En 2970 cm⁻¹ y se observan las vibraciones νC-H aromáticas y en 2898 cm⁻¹ las vibraciones νC-H alifáticas. En 1635 cm⁻¹ se observa la señal para la vibración δN-H de la amina secundaria. En 1599 cm⁻¹ y 1548 cm⁻¹ se tienen la señales para las vibraciones νC=C de los carbonos aromáticos. La presencia de metilenos, se confirma por la banda en 1478 cm⁻¹ para la vibración δC-H. Una señal muy característica de este ligante es la que aparece en 1396 cm⁻¹ la cual pertenece al grupo metilo que se encuentra en posición alfa al pirrol. Las bandas en 1135, 1088 y 1045 cm⁻¹ son características del pirrol.

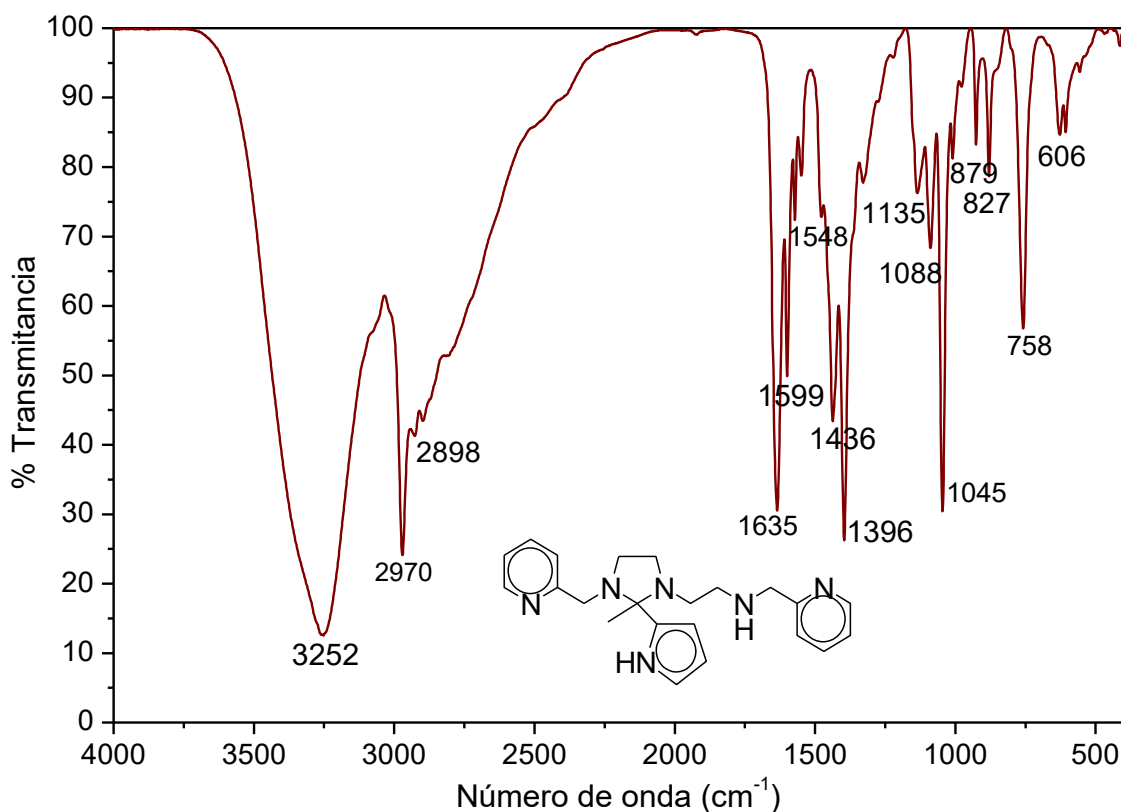


Figura 5.26 Espectro de infrarrojo del ligante derivado del pirrol, L¹⁸ obtenido por reflectancia ATR.

- *Resonancia magnética nuclear*

Las siguientes señales son observadas en el espectro de resonancia nuclear magnética de protón del ligante L¹⁸.

Tabla 5.11 Desplazamiento químico de las señales observadas para el ¹H RMN a 400 MHz del ligante hexadentado L¹⁸ empleando metanol-d₄ como disolvente.

¹ H RMN (metanol-d ₄)			
δ (ppm)	Integración	Multiplicidad	Protón asignado
8.50	2 H	Doblete dobleteado	1, 14
7.80	2 H	Triplete dobleteado	3, 12
7.48	2 H	Doblete	4, 11
7.31	2 H	Triplete dobleteado	2, 13
7.08	1 H	Doble de dobles	18
6.99	1 H	Doble de dobles	17
6.22	1 H	Doblete	16
4.04	4 H	Singulete	5, 10
3.10	4 H	Triplete dobleteado	9, 8
3.02	4 H	Triplete dobleteado	7, 6
2.40	3 H	Singulete	15

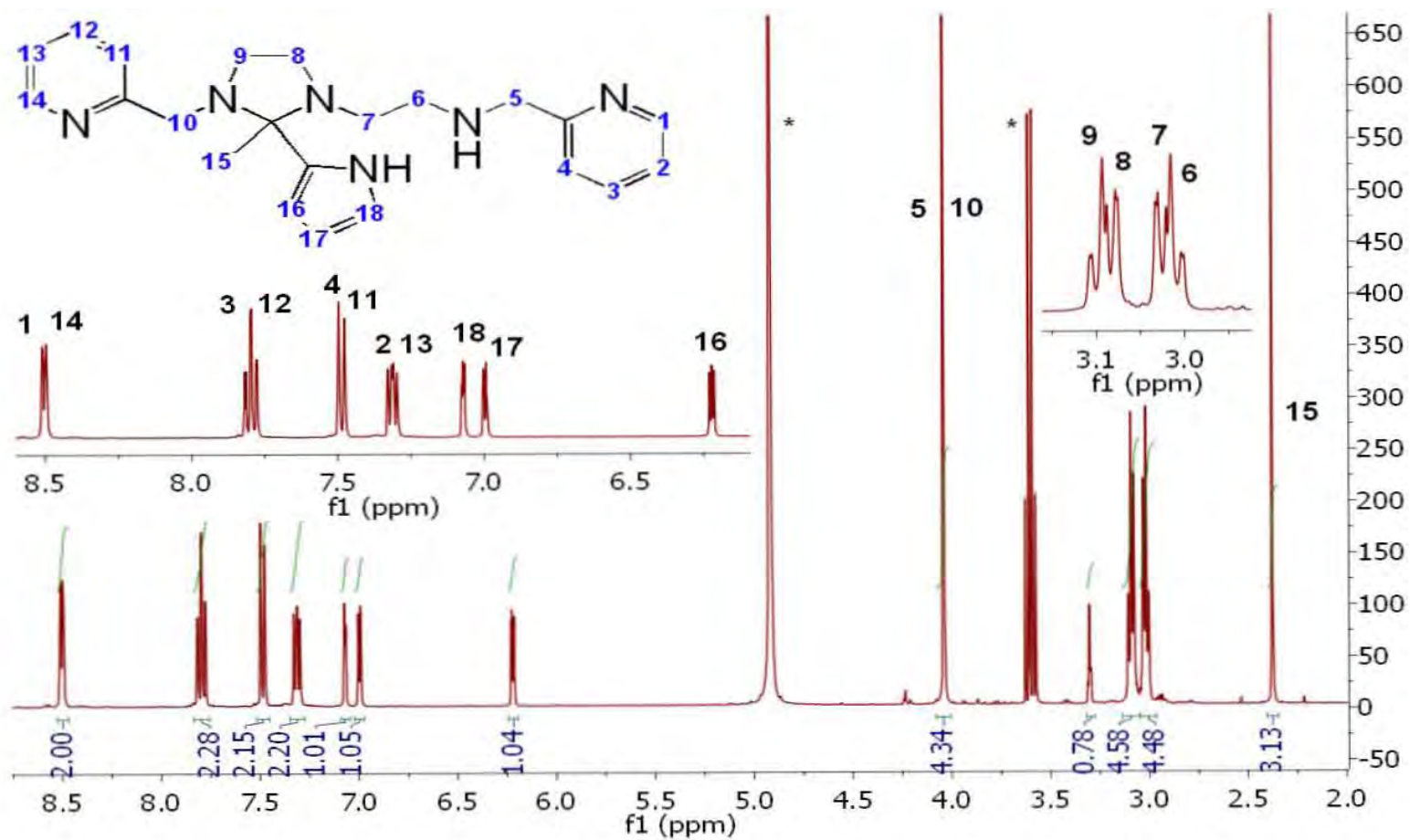
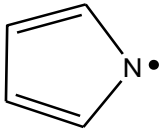
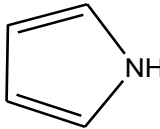
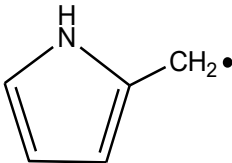
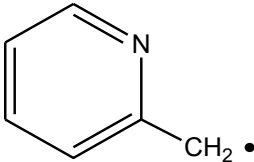
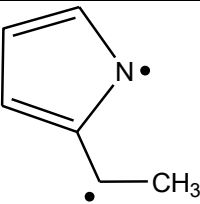
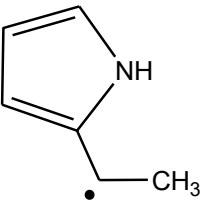
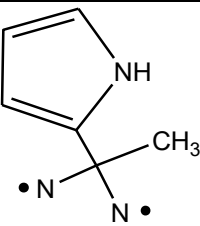


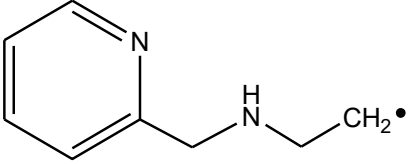
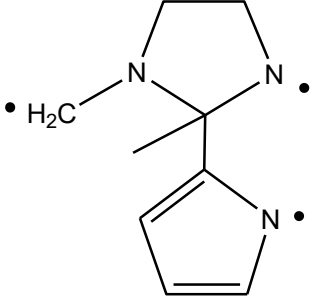
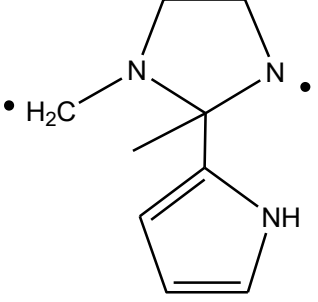
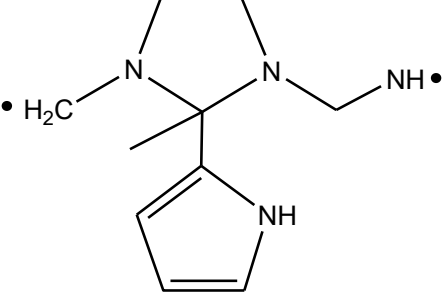
Figura 5.27 Espectro de ¹H RMN del ligante L¹⁸ en metanol deuterado a 400 MHz. Las señales marcadas con asterisco pertenecen al disolvente.

- *Espectrometría de masas*

En la siguiente tabla se observan los fragmentos que se encontraron en el espectro de masas del ligante L¹⁸.

Tabla 5.12 Iones producto de la fragmentación del ligante hexadentado L¹⁸ por medio de ionización por “electrospray” en metanol.

Fragmento	m/z
Ion molecular	361
	65
	66
	80
	92
	93
	94
	121

	135
	164
	165
	193

D:\Xcalibur\data\USA\IND\DANL18__1_1
szComment

10/28/2014 2:15:04 PM

DANL18__1_1 #12-14 RT: 1.20-1.42 AV: 3 NL:
T: + c EI Full ms [32.50-600.50]

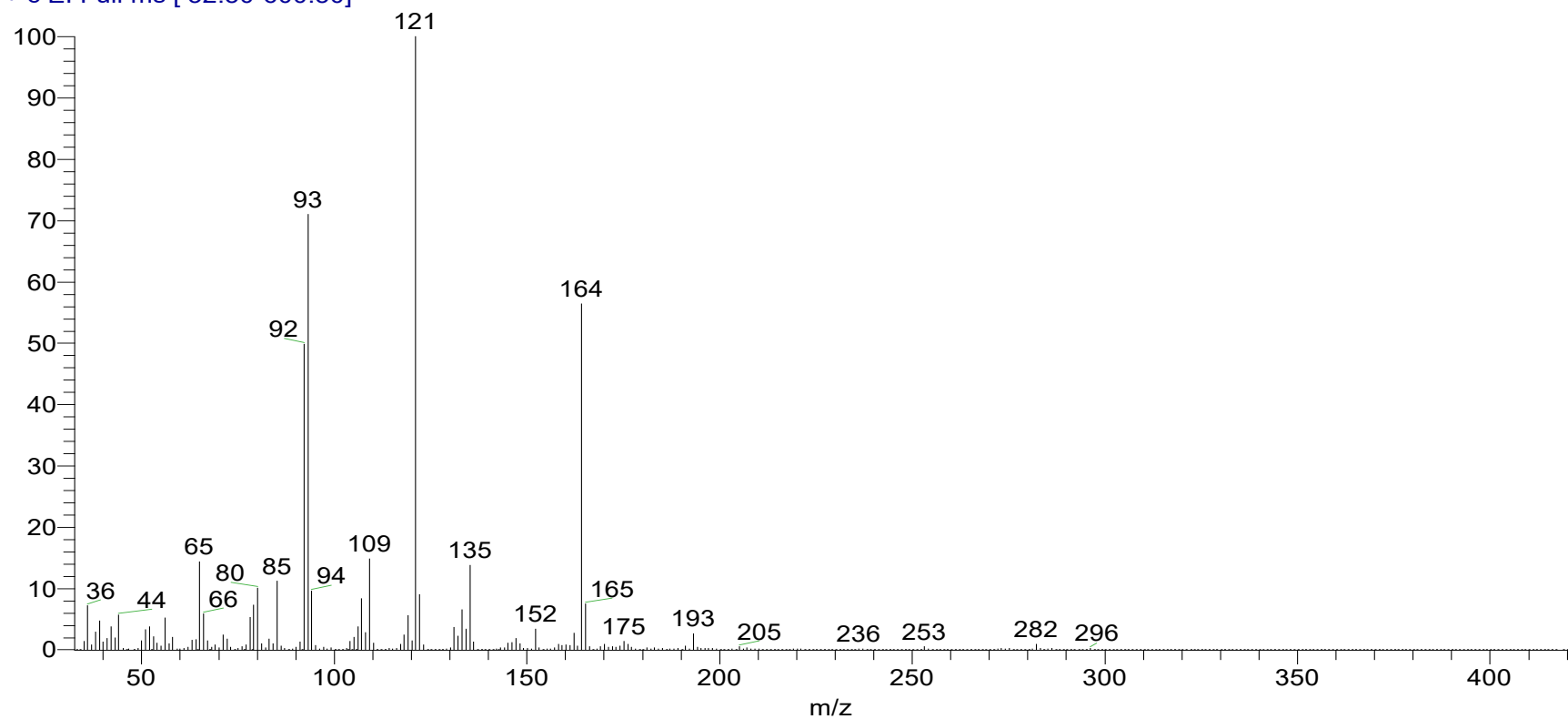


Figura 5.28 Espectro de masas del ligante hexadentado L¹⁸ por la técnica “electrospray”

5.7.2 Caracterización de L²⁴: 3-[1-aza-4-(2-piridil)butil]-3-[(2-piridil)metil]imidazolidina]-1H-indol

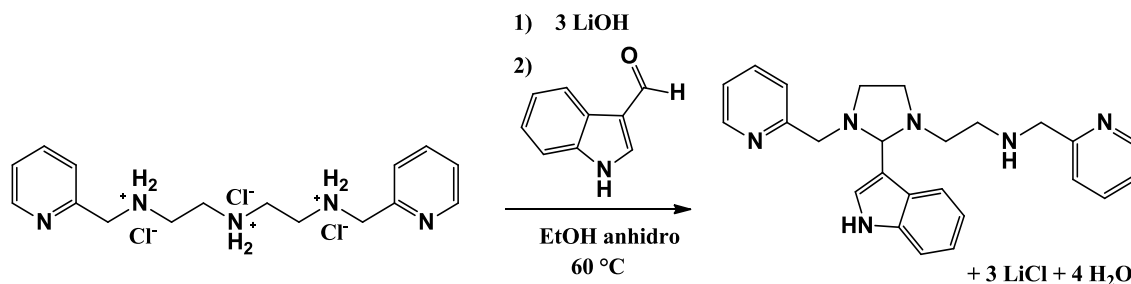


Figura 5.29 Reacción de síntesis del ligante L²⁴ en etanol.

De la síntesis de este ligante a partir de L¹.3HCl y 3-indolcarboxaldehído, se obtuvo un ligante de aspecto líquido color café el cual resultó ser altamente higroscópico por lo que no pudo llevarse a sequedad completamente. Aunque la reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina y se apagó la reacción después de 15 horas. Este método no resulta eficiente, ya que se presenta la aparición de otros subproductos de reacción no identificados además del ligante hexadentado L²⁴. Aun así, se llevó a cabo la caracterización y el ligante presenta en general las características observadas en sus ligantes imidazolidínicos análogos.

- *Espectro de infrarrojo*

En el espectro de IR del ligante L²⁴ se destacan las bandas en 3251 cm⁻¹ para la vibración νN-H de la amina secundaria de la cadena alifática. En 2949 cm⁻¹ y se observan las vibraciones νC-H aromáticas y en 2834 cm⁻¹ las vibraciones νC-H alifáticas. En 1642 cm⁻¹ se observa la señal para la vibración δN-H de la amina secundaria. En 1578 cm⁻¹ y 1571 cm⁻¹ se tienen las señales para las vibraciones νC=C de los carbonos aromáticos. La presencia de metilenos, se confirma por la banda en 1478 cm⁻¹ para la vibración δC-H. Las señales características del grupo indol aparecen en 1438 cm⁻¹, 1101 cm⁻¹ y 1023 cm⁻¹.

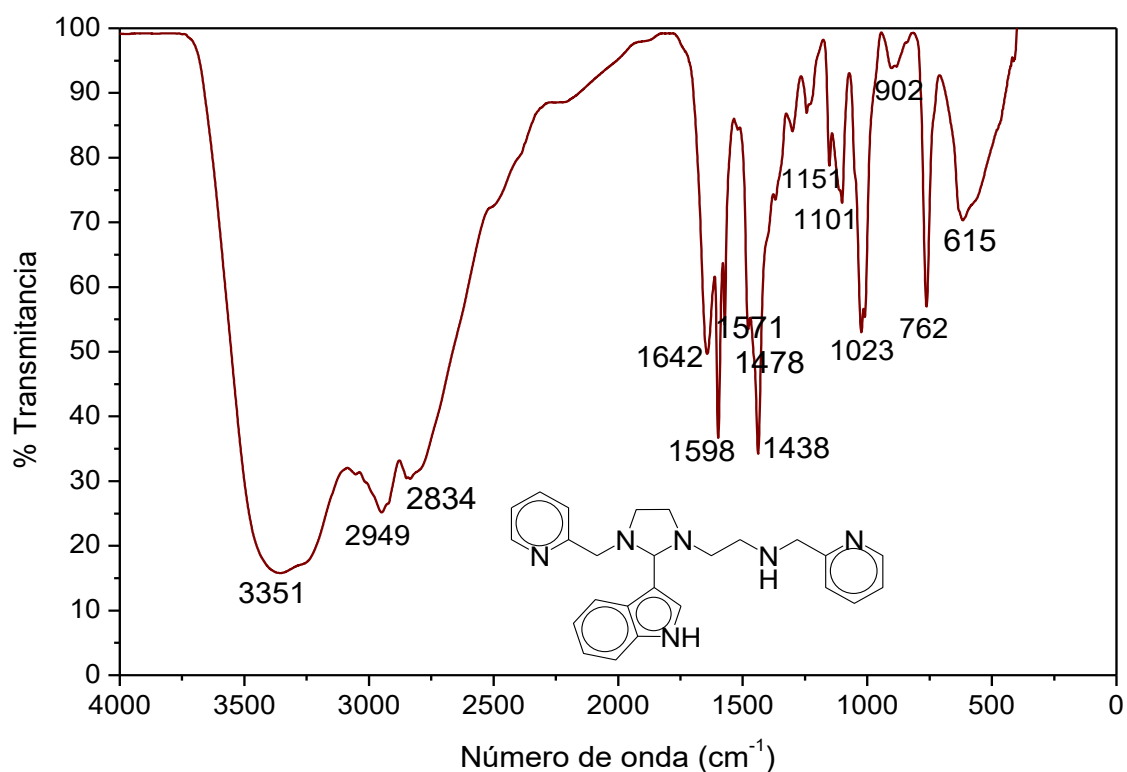


Figura 5.30 Espectro de infrarrojo del ligante L²⁴ obtenido por reflectancia ATR.

- *Resonancia nuclear magnética*

Las siguientes señales son observadas en el espectro de resonancia magnética nuclear de protón del ligante imidazolidínico L²⁴.

Tabla 5.13 Desplazamiento químico de las señales observadas para el ¹H RMN a 400 MHz del ligante hexadentado L²⁴ empleando metanol-d₆ como disolvente.

¹ H RMN (metanol-d ₄)			
δ (ppm)	Integración	Multiplicidad	Protón asignado
8.53	1 H	Doblete dobleteado	14
8.15	1 H	Doblete dobleteado	1
8.10	1 H	Singulete	15
7.81	1 H	Triplete dobleteado	12
7.69	1 H	Triplete dobleteado	3
7.50	1 H	Doblete	11
7.47	1 H	Doblete	4
7.37	1 H	Doblete	19
7.33	1 H	Doblete	13

7.27	1 H	Triplete dobleteado	16
7.24	1 H	Triplete dobleteado	2
7.10	1 H	Triplete dobleteado	17
6.96	1 H	Triplete dobleteado	18
4.09	2 H	Singulete	5
3.76	2 H	Singulete	10
3.33	4 H	Multiplete	6, 7
3.04	4 H	Multiplete	9, 8

Además de las señales asignadas, se observa en el siguiente espectro de ^1H RMN que la reacción no se llevó a cabo completamente, ya que hay presencia del 3-indolcarboxaldehído confirmado por la señal en 9.75 ppm.

Una señal muy importante que no se observa es la del hidrógeno (20), esto debido a que la señal está enmascarada por una señal grande perteneciente al metanol deuterado en 5.00 ppm. Sin embargo la presencia de este protón quiral propicia que el desdoblamiento de las señales vecinas tenga anisotropía.

En 3.6 ppm y 1.25 ppm se encuentran las señales cuadruplete y triplete del etanol utilizado como medio de reacción.

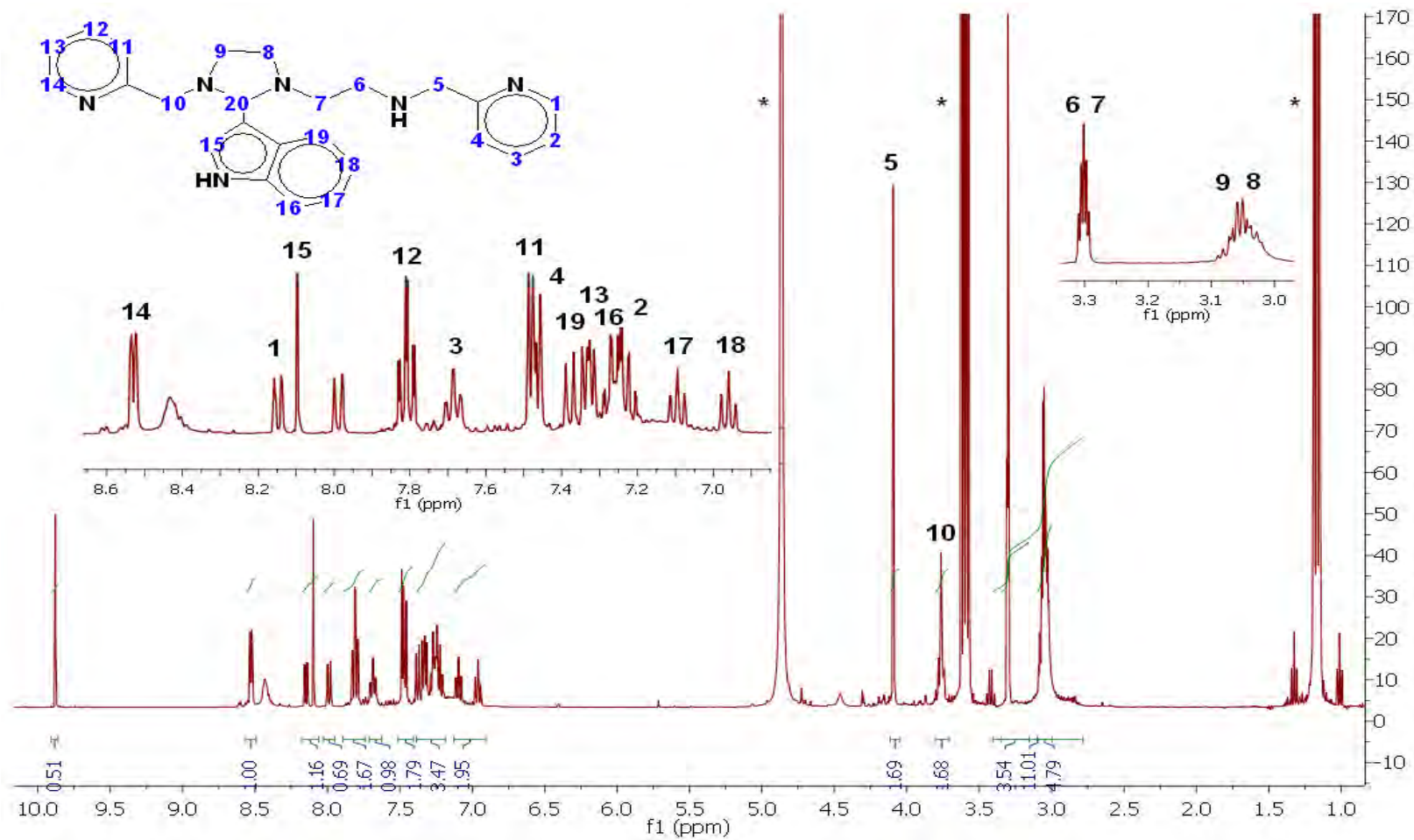


Figura 5.31 Espectro ^1H RMN del ligante L^{24} en metanol deuterado a 400 MHz. Las señales marcadas con asterisco pertenecen al disolvente.

5.8. Caracterización de compuestos hierro (II)-imina a partir de los ligantes poliamínicos hexadentados L¹⁸ y L²⁴

5.8.1 Reacción entre L¹⁸ y [Fe(DMSO)₆]³⁺

A pesar de que el ligante L¹⁸ fue obtenido, durante la reacción con [Fe(DMSO)₆]³⁺ el producto final no es el esperado ya que ni el grupo pirrol ni el metilo característico del ligante aparecen en el complejo hierro(II)-imina. Lo que se observa es que el producto final es el compuesto anteriormente reportado [FeL⁴]²⁺, y se confirmó por medio de espectroscopía de infrarrojo y resonancia de protón. El rendimiento obtenido para el complejo [Fe(L⁴)]²⁺ es de 16%.

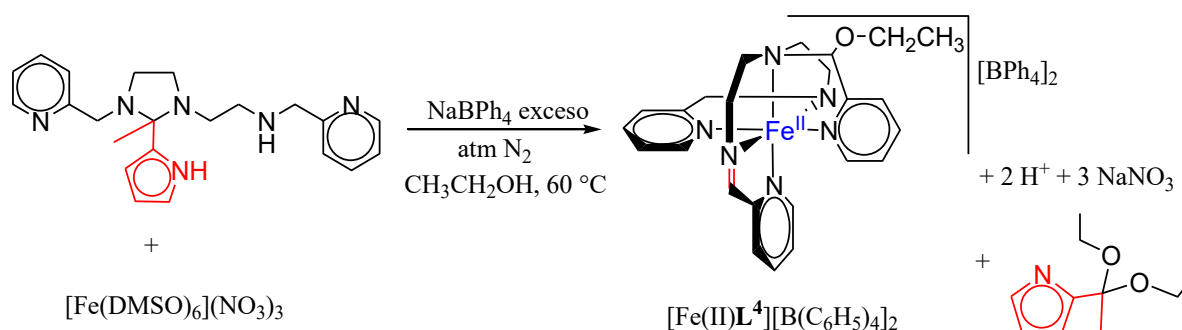


Figura 5.32 Reacción entre L¹⁸ y [Fe(DMSO)₆]³⁺ en donde se pierde el grupo metilpirrol del ligante inicial y se forma el compuesto [FeL⁴]²⁺.

- *Espectro de infrarrojo*

El espectro de infrarrojo tiene las mismas bandas y frecuencias que el compuesto [Fe(II)L⁴][B(C₆H₅)₄]₂, el cual está reportado en la tesis de doctorado de Ugalde-Saldívar.^{4d}

En el espectro de IR se observa una banda en 3245 cm⁻¹ que se asigna a la vibración de νN-H coordinado. Se observan las bandas de absorción de las vibraciones νC-H de alifáticos y aromáticos en 2982 y 3053 cm⁻¹ respectivamente. La señal en 1603 cm⁻¹ corresponde a la vibración νC=N de piridina. Entre 1578 cm⁻¹ y 1425 cm⁻¹ se observan las bandas de las absorciones C-H de los anillos de piridina y los fenilos de tetrafenilborato. El patrón de mono-sustitución de las piridinas se observa en las bandas de 845 y

en una banda que está enmascarada cercana a 732 cm^{-1} . El patrón de monosustitución de los fenilos se encuentra en $732, 703$ y 611 cm^{-1} . En 1090 cm^{-1} se encuentra la vibración C-O-C de éter, la cual aporta evidencia del fragmento *etoxi*. Un remanente del etanol utilizado como medio de reacción, se observa en la banda de 3481 cm^{-1} para una vibración $\nu\text{O-H}$.

Tabla 5.14 Frecuencias asignadas para las vibraciones del compuesto $[\text{FeL}^4][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$.

Número de onda (cm^{-1})	Vibración
3481	$\nu\text{O-H}$
3245	N-H ν
3053	C-H _{arom} ν
2983	C-H _{alif} ν
1603	C=N _{arom} ν
1543, 1477, 1442	C=C _{arom} piridina ν_{as}
1578, 1460, 1425	C=C _{arom} fenilo ν
1090	C-O-C éter
845	C-H _{arom} piridina ν
732, 703, 611	C-H _{arom} fenilo ν

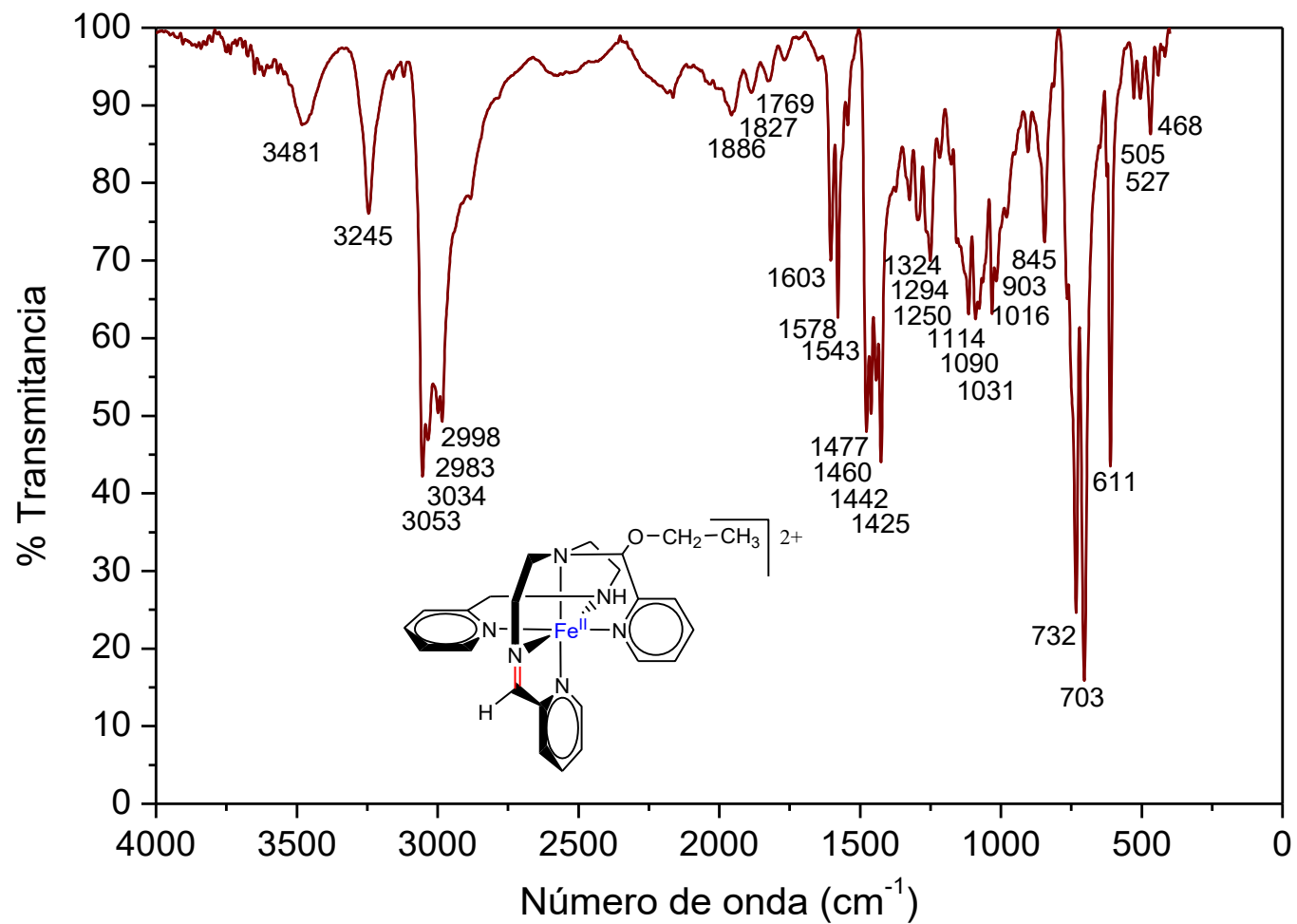


Figura 5.33 Espectro de infrarrojo por reflectancia para el compuesto obtenido de la reacción entre L^{19} y $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6]^{3+}$ el cual es igual al espectro reportado por Ugalde-Saldívar para el compuesto $[\text{FeL}]^{4+2+}$.

- *Resonancia magnética nuclear*

Las siguientes señales son observadas en el espectro de ^1H RMN del compuesto $[\text{FeL}^4][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$, éstas coinciden con lo reportado en la literatura donde emplean acetona- d_6 como disolvente.^{4c, 4d}

Tabla 5.15 Desplazamiento químico de las diferentes señales de ^1H RMN del compuesto $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^4][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$ a 400 MHz empleando metanol- d_6 como disolvente.

^1H RMN (acetona- d_6)			
δ (ppm)	Integración	Multiplicidad	Protón asignado
9.70	1 H	Singulete	11
8.35	1 H	Doblete	16
8.14	1 H	Triplete dobleteado	21
8.09	1 H	Triplete dobleteado	15
8.03	1 H	Triplete dobleteado	2
7.87	1 H	Doblete	22
7.80	1 H	Triplete	20
7.69	1 H	Triplete	14
7.66	1 H	Doblete	19
7.58	1 H	Triplete	3
7.44	1 H	Doblete	1
7.28	1 H	Doblete	13
6.66	1 H	Doblete	4
5.45	1 H	Singulete	17
4.72	1 H	Multiplete	10b
4.49	1 H	Multiplete	10a
4.32	1 H	Singulete	6b
4.28	1 H	Singulete	6a
4.20	1 H	Doblete dobleteado	7b
4.13	1 H	Multiplete	23a
4.00	1 H	Multiplete	23b
3.42	1 H	Doblete dobleteado	8b
3.29	2 H	Multiplete	9
3.14	1 H	Doblete dobleteado	8a
3.11	1 H	Doblete dobleteado	7a
1.32	3 H	Triplete	24

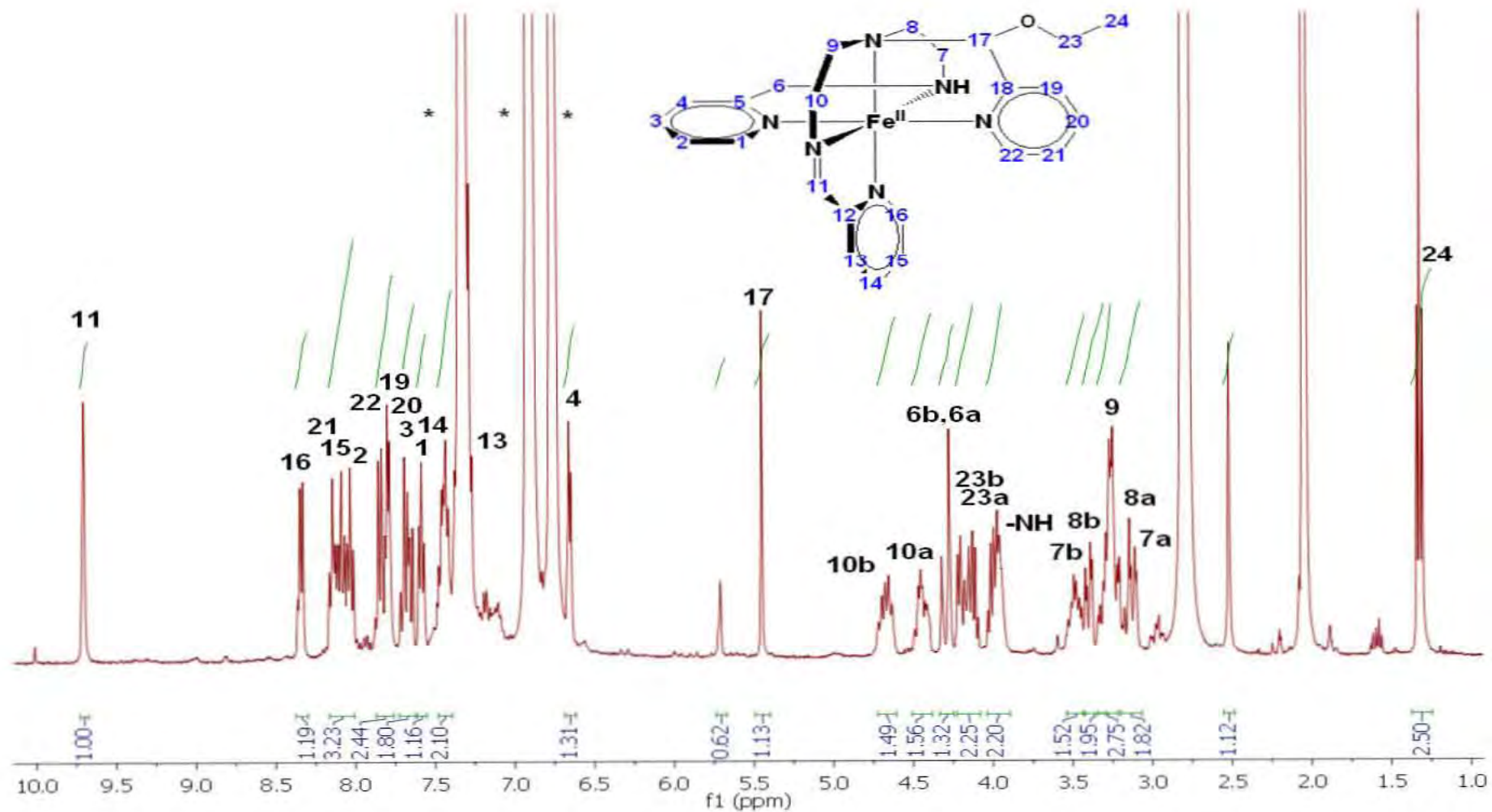


Figura 5.34 Espectro de ^1H RMN en acetona deuterada a 400 MHz de frecuencia del compuesto $[\text{FeL}^4]^{2+}$ obtenido como producto principal de la reacción entre el complejo $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6]^{3+}$ y el ligante L^{18} .

- *Desprendimiento del grupo pirrol*

Se propone que una serie de ataques nucleofílicos del disolvente aunado a la acidez del hierro propician la ruptura del pirrol el cual termina formando un acetal y en su lugar una piridina se agrega a la estructura para formar el compuesto más estable $[\text{FeL}^4]^{2+}$. Una vez formado el compuesto $[\text{Fe}(\text{L}^1)\text{EtOH}]^{3+}$ ocurre el mecanismo propuesto por Ugalde-Saldívar (ver figura 2.8) en el cual ocurre el aumento de denticidad y la deshidrogenación oxidante.^{4c,4d}

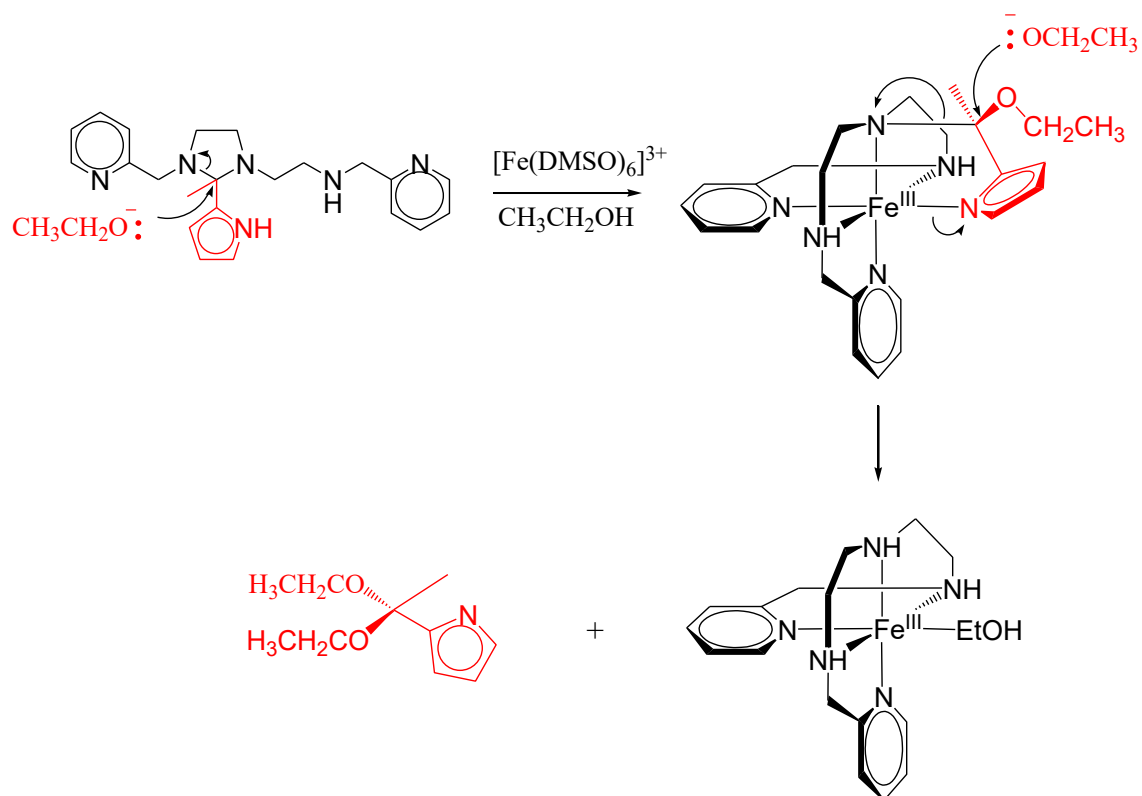


Figura 5.35 Desprendimiento del grupo metilpirrol del ligante L¹⁹ debida a ataques nucleofílicos del disolvente y formación de acetal.

5.8.2. Reacción entre L^{24} y $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6]^{3+}$

Un caso similar al anterior, ocurre al reaccionar en metanol el complejo $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ con el ligante L^{24} . Aunque hay evidencia de que el indol se encuentra presente en el ligante hexadentado L^{24} , después de que ocurre la deshidrogenación oxidante el indol ya no aparece en la estructura del compuesto Fe(II)-imina y lo que se forma es el compuesto $[\text{Fe}(\text{L}^{15})]^{2+}$, lo cual se confirmó por difracción de rayos-X de los monocristales obtenidos.

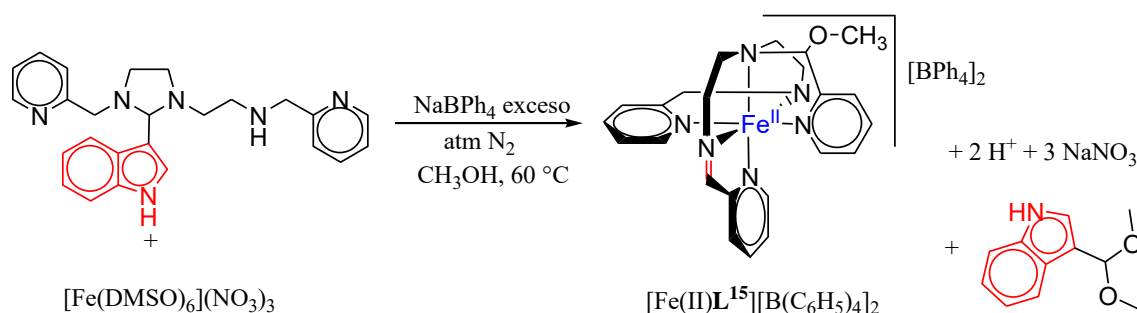


Figura 5.36 Reacción entre ligante L^{24} y $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6]^{3+}$, donde se forma el complejo $[\text{Fe}(\text{L}^{15})]^{2+}$ y el indol del ligante inicial se desprende.

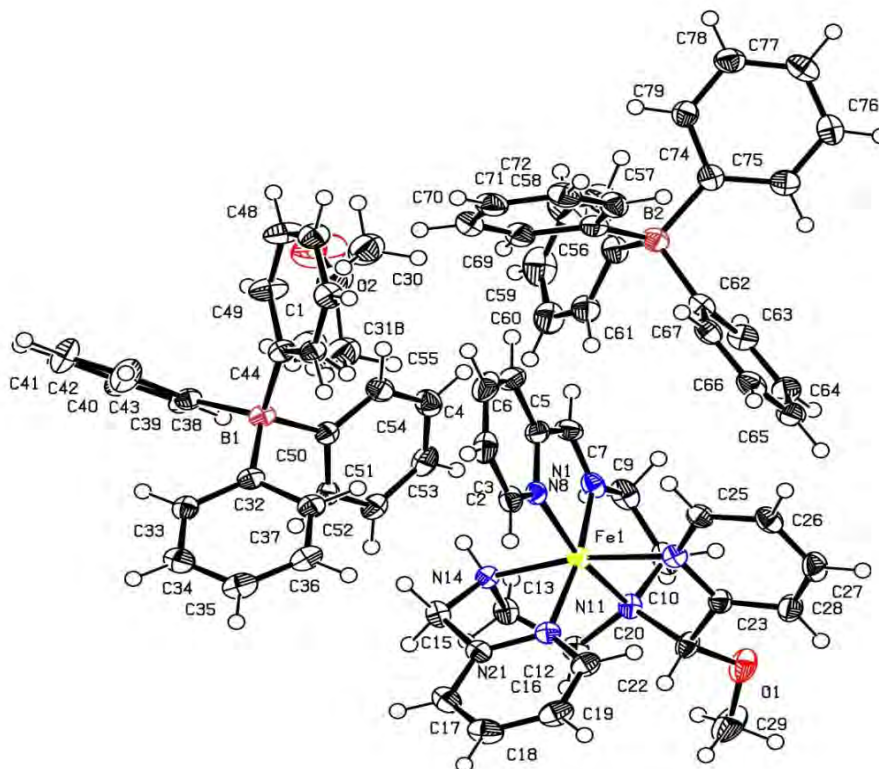


Figura 5.37 Difracción de Rayos-X para el compuesto $[\text{Fe}(\text{L}^{15})][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$ obtenido de la reacción entre el ligante L^{24} y $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6]^{3+}$.

- *Desprendimiento del grupo indol*

Al igual que el caso anterior, se propone que el grupo indol se desprende en forma de acetal a través de ataques nucleofílicos del metanol y una vez formado el compuesto $[\text{Fe}(\text{L}^1)\text{MeOH}]^{3+}$, ocurre el mecanismo propuesto por Ugalde-Saldívar (ver figura 2.8) en el cual ocurre el aumento de denticidad y la deshidrogenación oxidante.^{4c,4d}

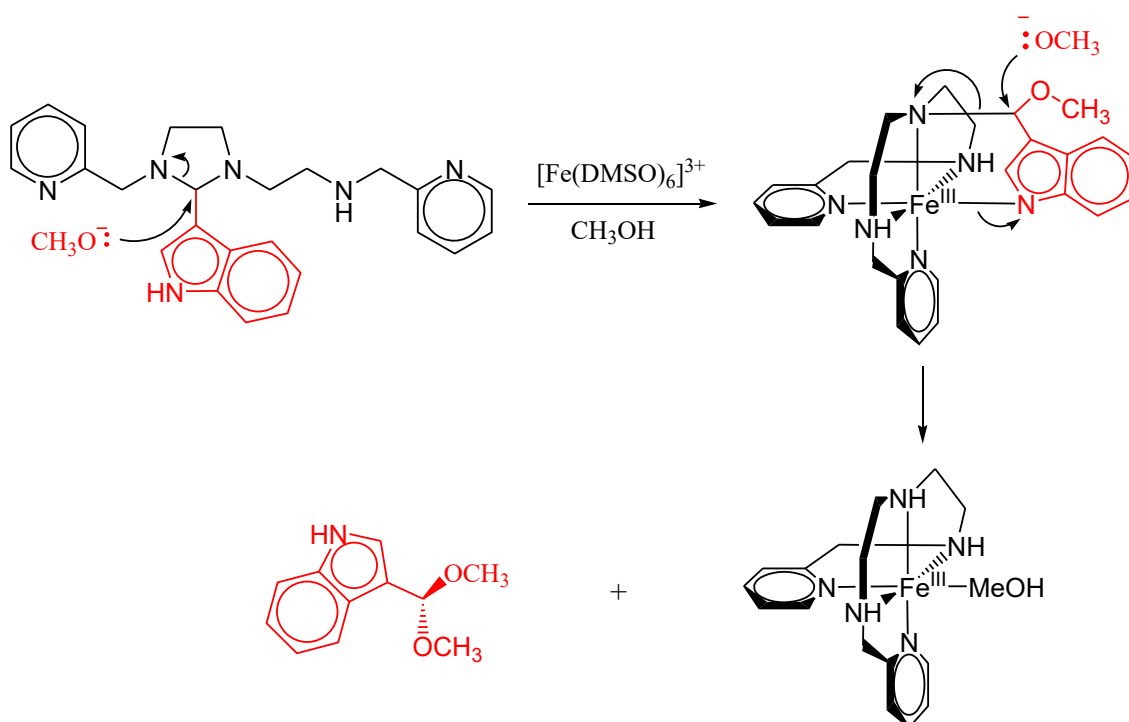


Figura 5.38 Desprendimiento del grupo indol del ligante L²⁴ debida a ataques nucleofílicos del disolvente y formación de acetal.

5.8.3. Estabilidad de los compuestos Fe(II)-imina con grupos pirrol, indol y piridina

Al hacer reaccionar los ligantes L¹⁸ y L²⁴ con $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ en metanol y etanol respectivamente, el producto resultante no es el que se esperaba, ya que éste no presenta más los grupos pirrol e indol de sus ligantes. Lo que se observa mediante las técnicas de caracterización espectroscópica es que una piridina proveniente del mismo ligante se condensa con el ligante pentadentado

L¹ y se coordina al centro de hierro(III) para obtener como producto de DO los compuestos [Fe(II)L¹⁵]²⁺ y [Fe(II)L⁴]²⁺.

La estabilidad de la formación del compuesto de coordinación de hierro con piridinas frente a la del pirrol e indol, puede explicarse con base en el momento dipolar de la piridina y el pirrol. Mientras la piridina tiene un par electrónico libre en el nitrógeno (especie n donadora), los grupos pirrol e indol al ser desprotonados, ambos meten el par electrónico libre del nitrógeno en un sistema deslocalizado (especies π donadoras). Por esta razón, mientras en la piridina la densidad electrónica se concentra sobre el nitrógeno, en el pirrol e indol la densidad electrónica está concentrada mayoritariamente en el anillo aromático y consecuentemente ambas son bases de Lewis débiles en comparación con la piridina.³⁸

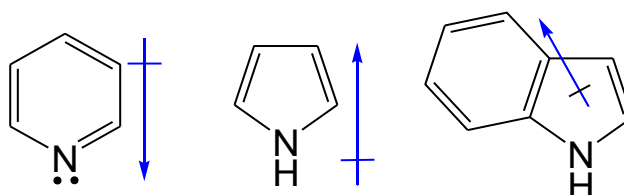


Figura 5.39 Propiedades electrónicas de la piridina, pirrol e indol.³⁸

Ya que, hay evidencia de que los grupos pirrol e indol no se hallan en la estructura final, quiere decir que éstos deben hallarse disueltos en las aguas madres de la reacción, se propone con base mecanismos publicados anteriormente (ver figura 2.8) que estos se desprendan en forma de acetales a través de ataques nucleofílicos de los alcoholes disolventes (ver figuras 5.35 y 5.38). Una manera de comprobar que esto sucede, es estudiar por resonancia nuclear magnética las aguas madres de reacción y a partir de éstos localizar evidencia de acetales pirrólicos e indólicos.

Con la finalidad de sintetizar compuestos de hierro(III) análogos para estudiar la transferencia electrónica de esfera externa mediante una relación de Marcus, se propone que la modificación a la estructura de los ligantes no se haga

³⁸ Wilkinson, G., Comprehensive coordination chemistry, The synthesis, reaction, properties and applications of coordination compounds, Vol. 2, Pergamon Press, 1987.

cambiando el sexto grupo donador de piridina, sino haciendo modificaciones en la parte alifática como se muestra a continuación (figura 5.40).³⁹

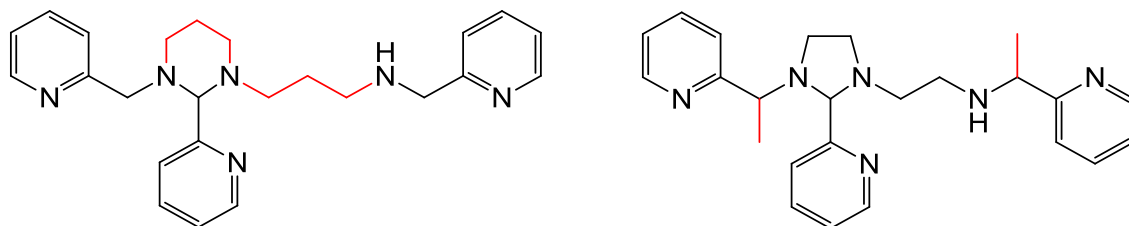


Figura 5.40 Ligante 1-[4-aza-5-(2-piridil)pentil]-2-(2-piridil)-3-[(2-piridil)metil]-hexahidropirimidina y ligante 1-[3-aza-4-(2'-piridil)pentil]-2-metil-2-(2''-piridil)-3-[1-(2''-piridil)metil]imidazolidina. La modificación con respecto al ligante imidazolidina L² está marcada en rojo.³⁹

5.9. Reacción de deshidrogenación oxidante de ligante amínico pentacoordinado a Fe(III) en agua

A diferencia de los compuestos hierro(II)-imina presentados en esta tesis, el compuesto $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^{30}][\text{PF}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fue sintetizado a partir de un ligante pentadentado L¹, en agua y bajo atmósfera de oxígeno. Estas condiciones de reacción son importantes las transferencias electrónicas de esfera interna entre los intermediarios de hierro y el O₂.

5.9.1. Caracterización del compuesto hexafluorofosfato de [(1,9-bis-(2'-piridil)-5-(hidroxi-2'-piridil)-2,5,8-triazanon-1-eno)hierro(II)] dihidratado: $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^{30}][\text{PF}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

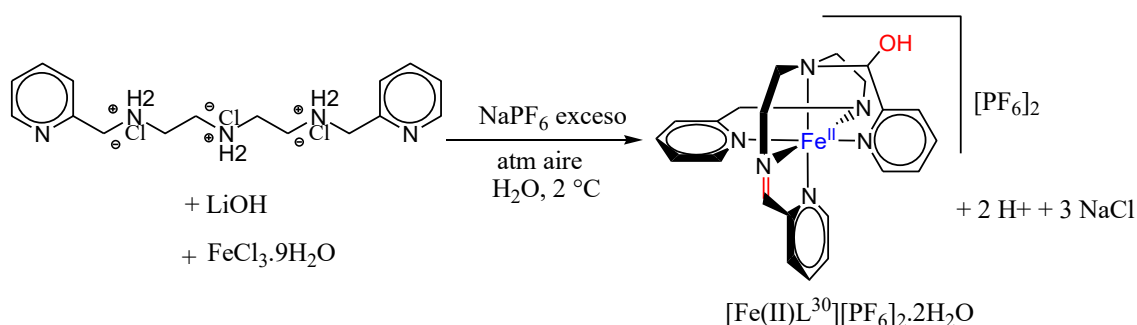


Figura 5.41 Reacción de síntesis del compuesto $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^{30}][\text{PF}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en agua.

³⁹ Rito Morales, Alfonso. Deshidrogenación oxidante en compuestos de coordinación con ligandos nitrogenados derivados del 2-pirrol y 2-metilpiridina con hierro(III). Tesis de licenciatura, UNAM, **2016**.

Para la síntesis de este compuesto se hizo reaccionar estequiométricamente el ligante pentadentado L^1 con una disolución acuosa de cloruro de hierro (III) en medio ácido. El producto se formó tres días después de mantener la reacción en el refrigerador a 2 °C. El compuesto es de color morado intenso semejante a la de los compuestos hierro(II)-imina anteriormente presentados y es importante señalar que ocurrió un aumento en la denticidad del ligante, presentando el producto un ligante mono-imina hexadentado, L^{30} , coordinado a un centro de hierro(II), aunque se partió del ligante poliamínico pentadentado L^1 .

Se midió la susceptibilidad magnética de este compuesto y resultó ser negativa, por lo que el compuesto es diamagnético, y entonces se puede decir que se tiene un compuesto de coordinación con una configuración d^6 de espín bajo. El análisis elemental obtenido fue de %C: 35.03, %N: 10.98, %H: 2.99; con respecto al esperado %C: 34.21, %N: 10.88, %H: 3.91.

El rendimiento obtenido para esta reacción fue del 9%.

- *Espectro electrónico*

Se obtuvieron los espectros de UV-visible de $[Fe(II)L^{30}][PF_6]_2 \cdot 2H_2O$ a partir de disoluciones diluidas (10^{-6} M) del compuesto en agua destilada. Para un compuesto d^6 de espín bajo con geometría octaédrica se esperarían dos transiciones electrónicas permitidas por espín ($^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ y $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$), sin embargo, las señales de estas transiciones se ven enmascaradas por la fuerte intensidad de las bandas de transferencia de carga metal-ligante debidas a la presencia de la imina en el sistema y confirmadas por los altos valores en los coeficientes de absorptividad para cada banda.

En el siguiente espectro se observan dos señales con máximos de absorbancia en las longitudes de onda: 392 y 576 nm.

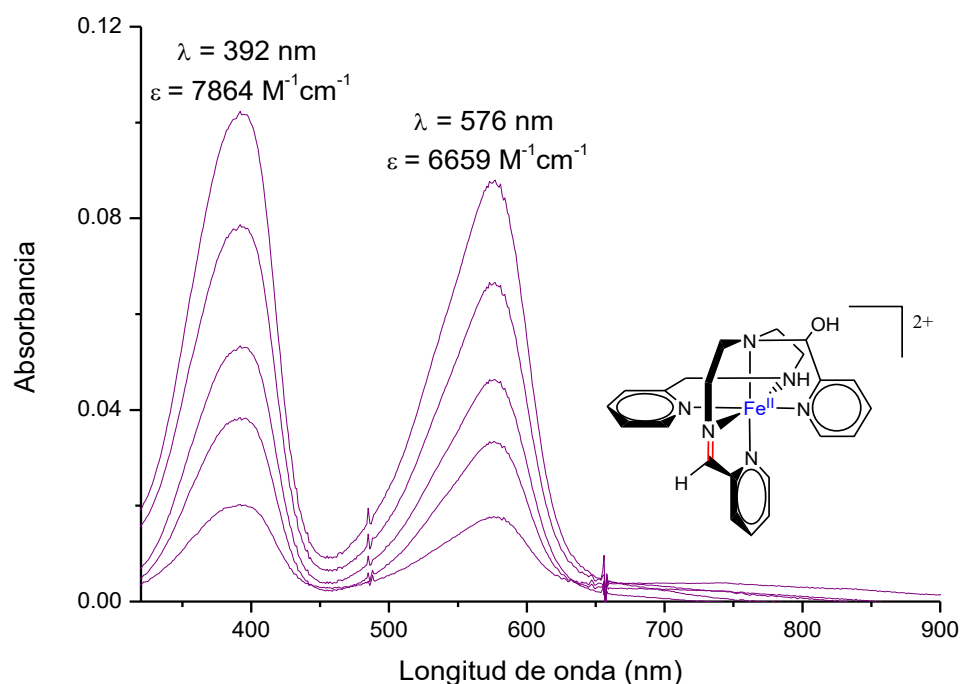


Figura 5.42 Espectro electrónico del compuesto $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^{30}][\text{PF}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a diferentes concentraciones equidistantes entre sí.

- *Espectroscopía de Infrarrojo*

En el espectro de IR del compuesto $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^{30}][\text{PF}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ destacan las bandas en 3644 cm^{-1} asignada a la vibración $\nu\text{O-H}$ de las moléculas de agua remanentes, la cual se confirma por la banda en 1637 cm^{-1} para la vibración $\nu\text{C-OH}$. En 3562 cm^{-1} aparece una señal de vibración $\nu\text{O-H}$ para el grupo hidroxilo presente en la estructura.

En 3310 y 3224 cm^{-1} se observan dos señales correspondientes a la vibración $\nu\text{N-H}$ del grupo amina. Esta señal se desdobra debido a la interacción por enlace de hidrógeno de la amina secundaria con los grupos flúor del contraión hexafluorofosfato.

En 3082 cm^{-1} se observa una banda general de vibración $\nu\text{C-H}$ aromático y en 1607 , 1584 y 1445 cm^{-1} las bandas de vibraciones $\text{C}=\text{C}$ y $\text{C}=\text{N}$ aromáticas de las piridinas. En 2926 cm^{-1} se encuentra una banda general de $\nu\text{C-H}$ alifáticos que se confirma con la banda en 1463 cm^{-1} para la vibración $\delta\text{C-H}$. Las bandas en 826 , 760 y 554 cm^{-1} pertenecen al hexafluorofosfato utilizado como contraión.

Tabla 5.16 Frecuencias asignadas para las vibraciones del compuesto $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^{30}][\text{PF}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Número de onda (cm^{-1})	Vibración
3644	O-H v (H_2O)
3562	O-H v
3310	N-H v_{as}
3224	N-H--- PF_6 v
3082	C- H_{arom} v
2926	C- H_{alif} v_{as}
1607, 1584	C=C $_{\text{arom}}$ v
1544	N-H δ
1463	CH-H δ
1445	C=N $_{\text{arom}}$ v
1075	C-OH v
826	contraión
760	contraión
554	contraión

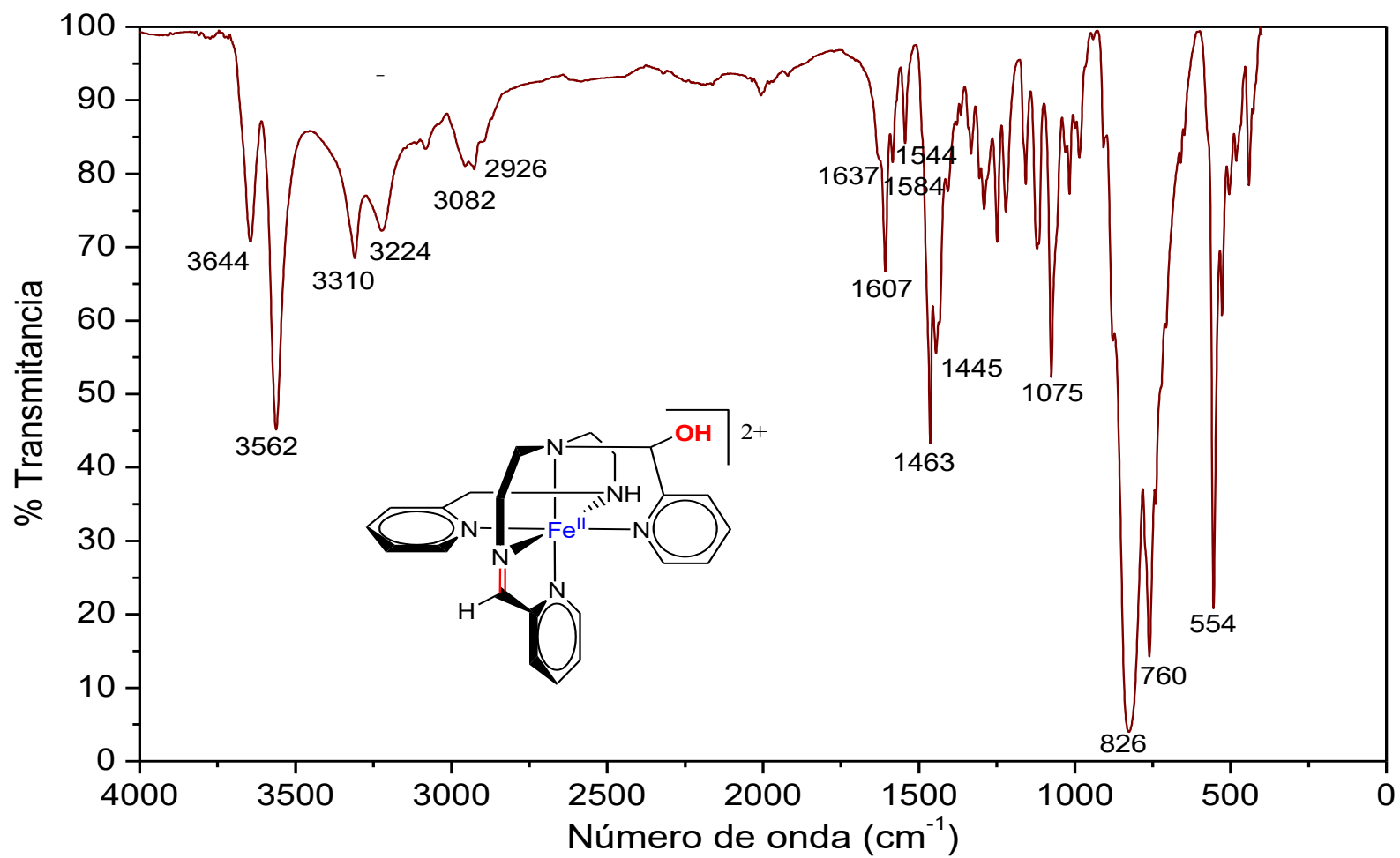


Figura 5.43 Espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^{30}][\text{PF}_6]_2$ obtenido por reflectancia de ATR.

- *Resonancia magnética nuclear*

Las siguientes señales de ^1H RMN son observadas para el compuesto $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^{30}][\text{PF}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Tabla 5.17 Desplazamiento químico de las señales observadas para el ^1H RMN del compuesto $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^{30}][\text{PF}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en acetona- d_6 a 400 MHz.

^1H RMN (acetona- d_6)			
δ (ppm)	Integración	Multiplicidad	Protón asignado
9.95	1 H	Singulete	11
8.46	1 H	Doblete	1
8.19	1 H	Triplete dobleteado	14
8.15	1 H	Triplete dobleteado	3
8.09	1 H	Triplete dobleteado	20
7.93	1 H	Doblete	16
7.86	1 H	Doblete	13
7.73	1 H	Doblete	22
7.67	1 H	Triplete	15
7.56	1 H	Triplete	2
7.44	1 H	Doblete	4
7.36	1 H	Triplete	21
7.14	1 H	Doblete	-OH
6.74	1 H	Doblete	19
5.75	1 H	Singulete	17
4.81	1 H	Doblete tripleteado	10a
4.65	1 H	Doblete tripleteado	10b
4.46	1 H	Doblete	6 ^a
4.27	1 H	Doble de dobles	6b
4.07	1 H	Singulete	-NH-
3.61	1 H	Multiplete	7 ^a
3.40	1 H	Doble de dobles	8 ^a
3.36	2 H	Multiplete	9
3.28	1 H	Doble de dobles	7b
3.03	1 H	Triplete dobleteado	8b

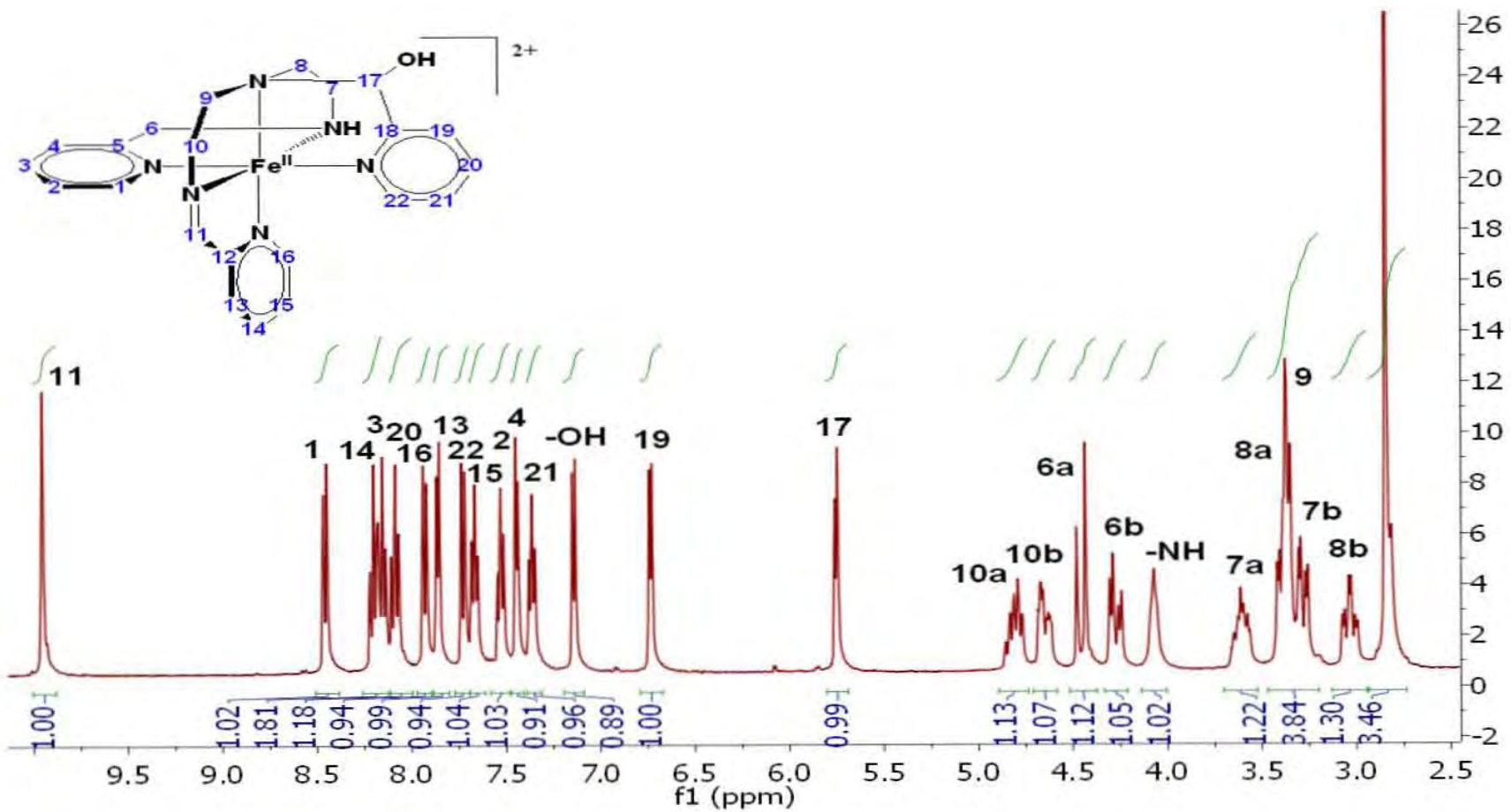


Figura 5.44 Espectro de ¹H RMN para el catión [Fe(II)L³⁰]²⁺ en acetona deuterada a una frecuencia de 400 MHz. Las señales marcadas con (*) pertenecen al disolvente.

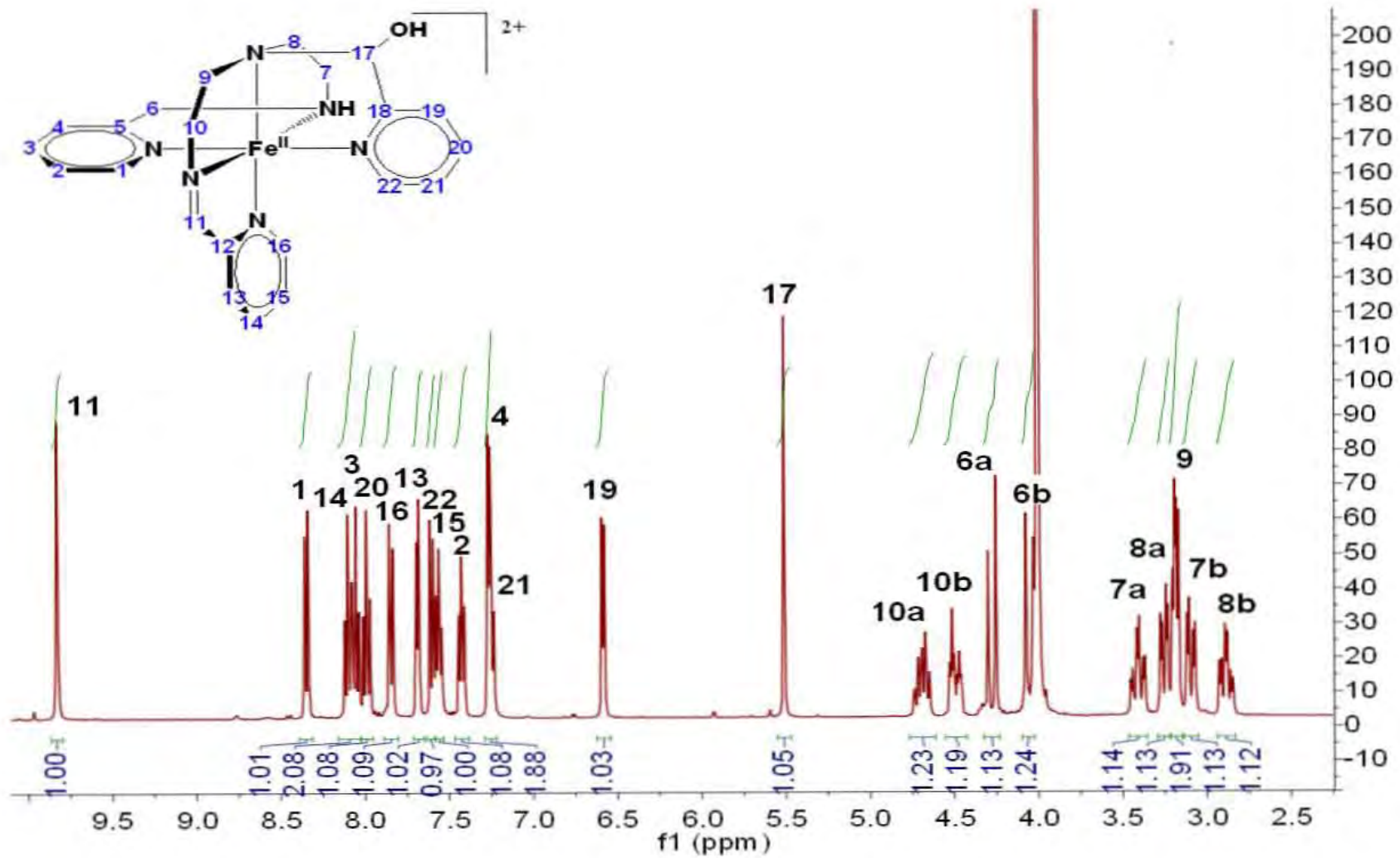


Figura 5.45 Espectro de ¹H RMN para el catión [Fe(II)L³⁰]²⁺ en acetona deuterada, después del intercambio con D₂O a una frecuencia de 400 MHz.

Las siguientes señales son observadas en el espectro de resonancia magnética nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^{30}]^{2+}$.

Tabla 5.18 Desplazamiento químico de las señales observadas para el $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^{30}][\text{PF}_6]_2$ en acetona- d_6 a 400 MHz.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (acetona d_6)	
δ (ppm)	Carbono asignado
169.57	11
166.14	5
164.51	18
162.75	12
154.63	4
153.75	19
152.31	3
138.61	20
138.59	14
136.72	3
128.18	1
126.60	21
126.26	2
126.05	15
124.53	22
122.56	16
91.67	17
59.77	6
58.41	8
58.04	10
57.84	7
55.01	9

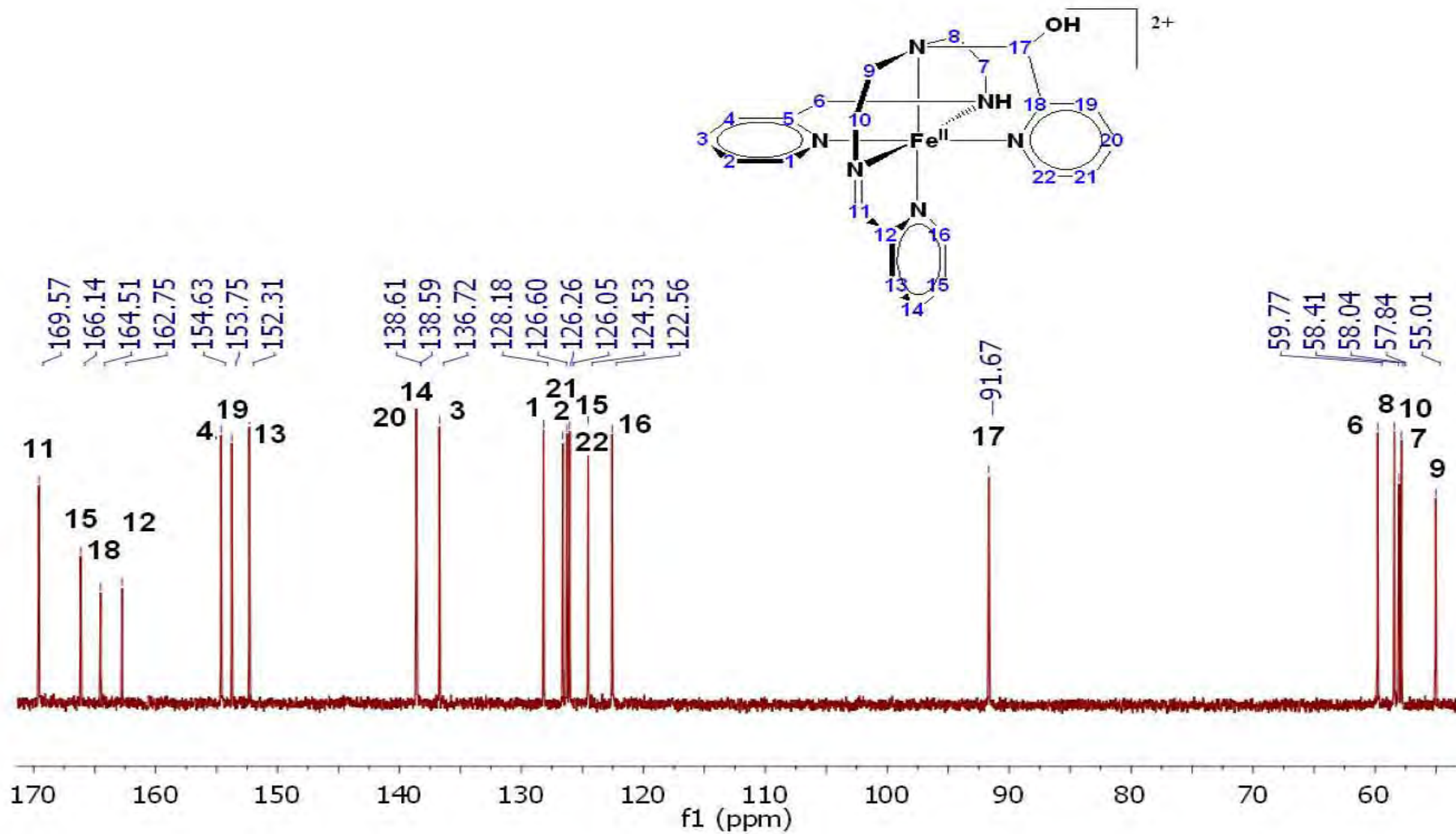


Figura 5.46 Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN para el compuesto $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}]^{30}2+$ en acetona deuterada en un equipo de 400 MHz.

El espectro bidimensional COSY de protón muestra la correlación entre núcleos de protones pertenecientes a carbonos vecinos:

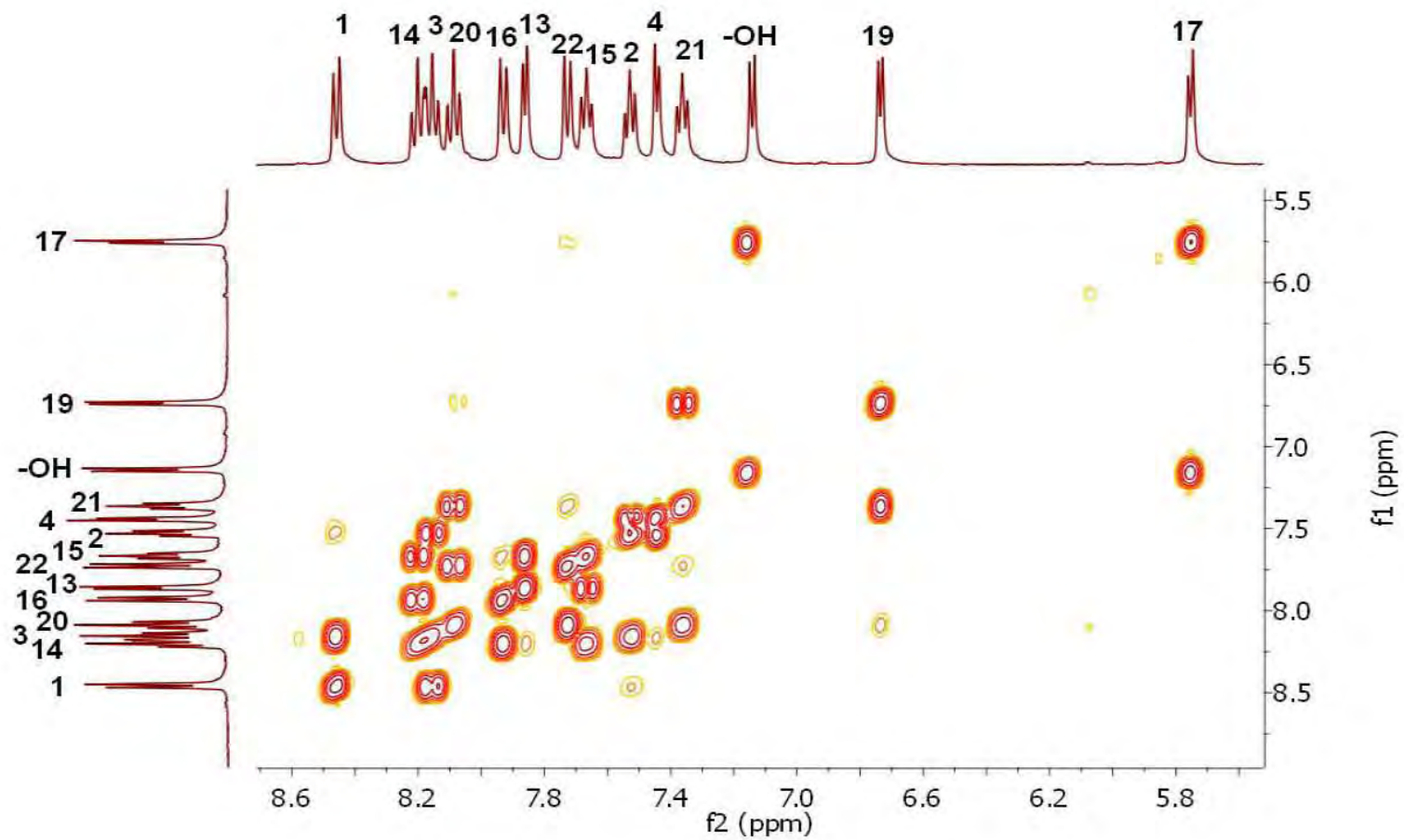


Figura 5.47 Espectro COSY en acetona deuterada a 400 MHz del catión $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^{30}]^{2+}$ en la región de 8.5 a 5.8 ppm.

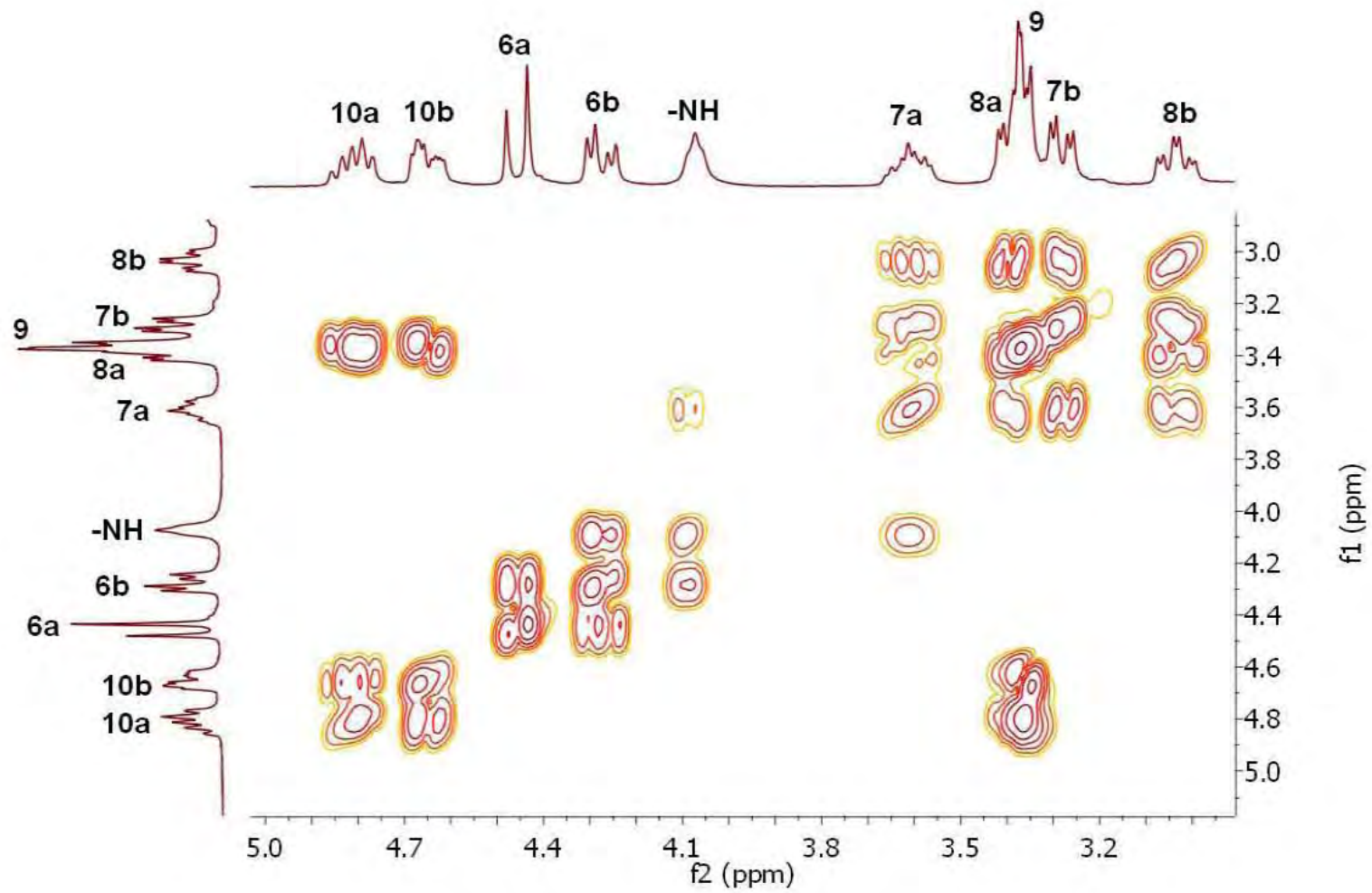


Figura 5.48 Espectro COSY en acetona deuterada a 400 MHz del catión $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^{30}]^{2+}$ en la región de 5.0 a 2.8 ppm.

En el espectro de HSQC se muestra la correlación por el acoplamiento de las señales de cada protón con su correspondiente carbono:

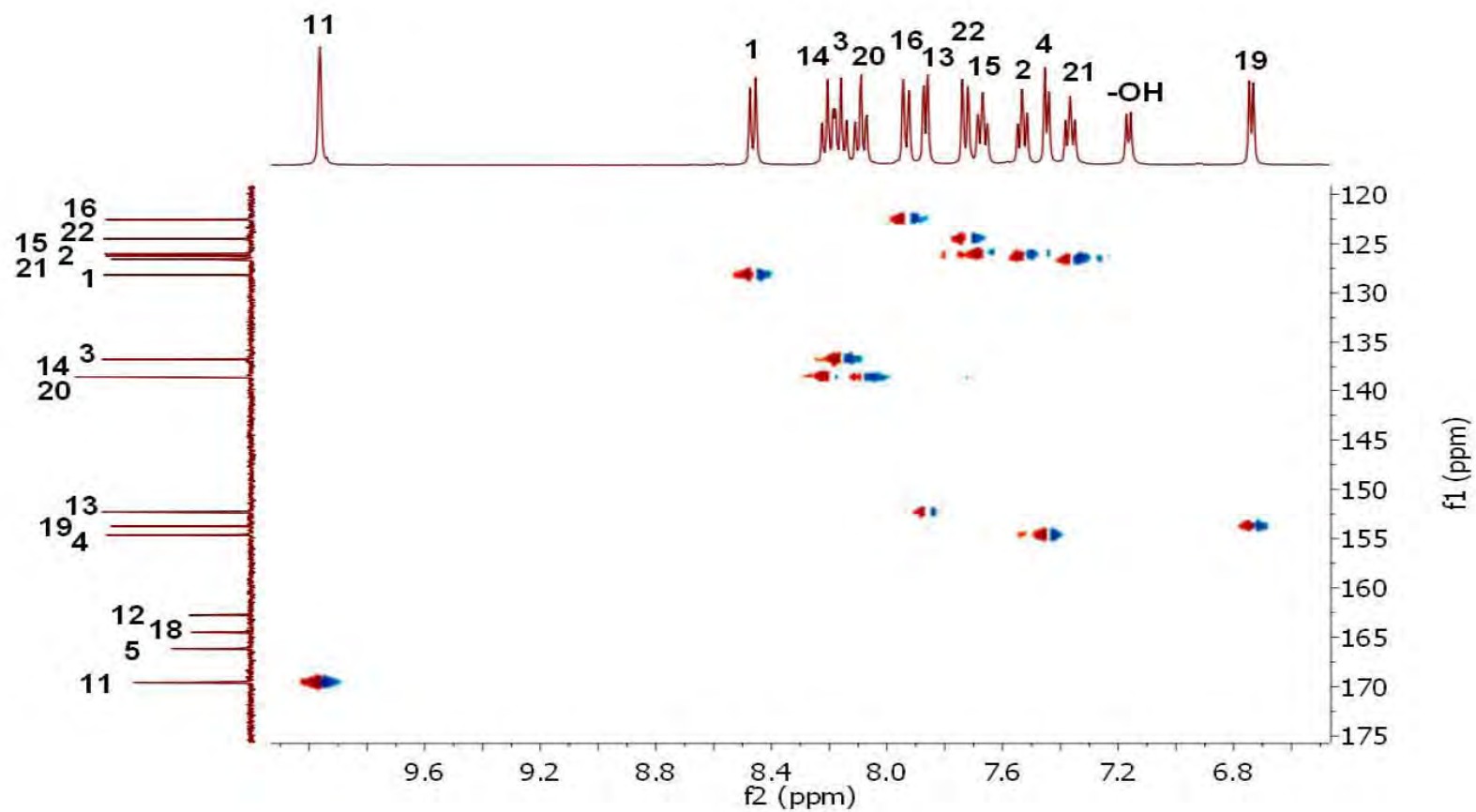


Figura 5.49 Espectro HSQC en acetona deuterada a 400 MHz para protón, del catión $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^{30}]^{2+}$ en la región de campo bajo de ^1H .

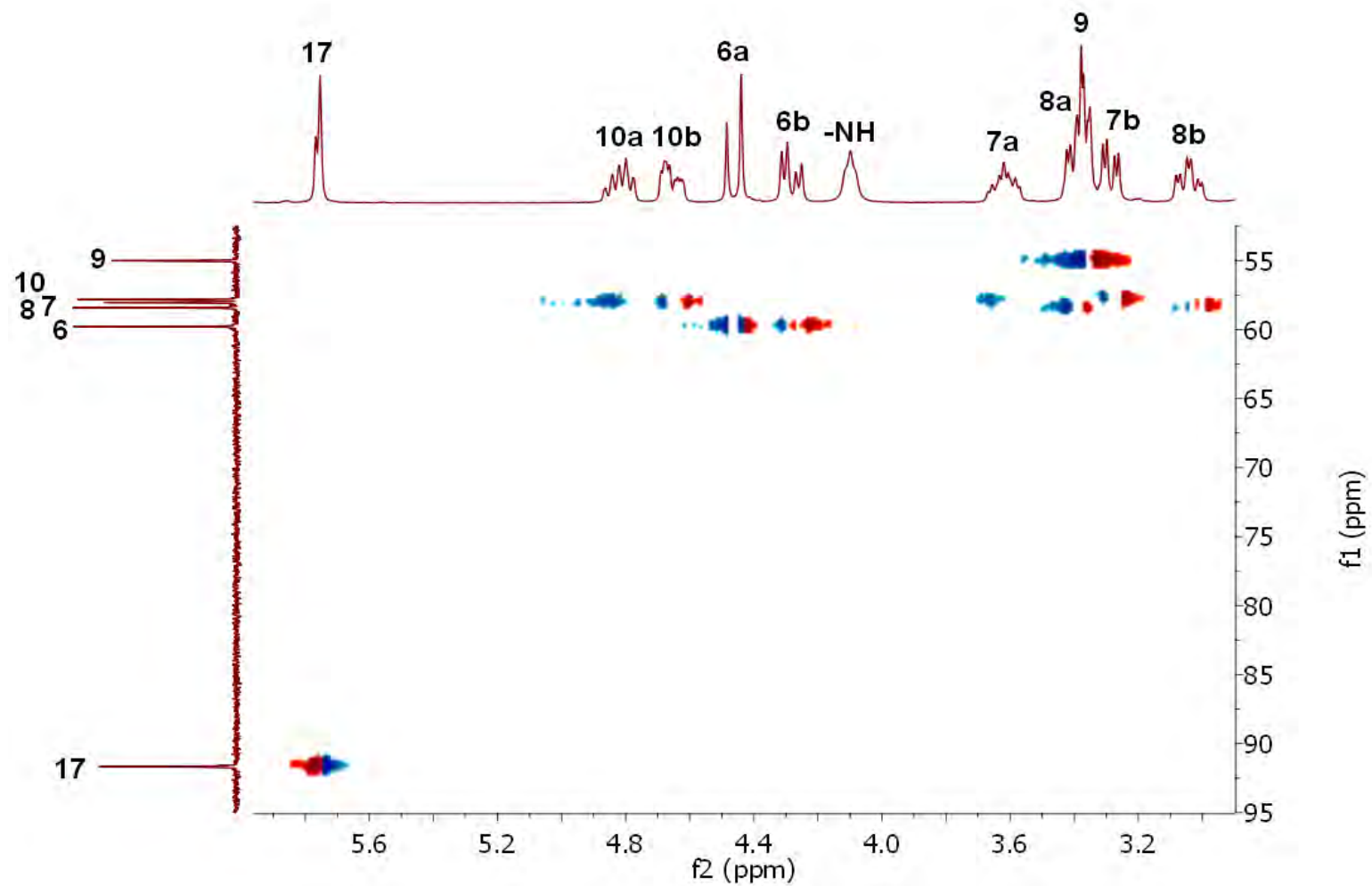


Figura 5.50 Espectro HSQC en acetona deuterada a 400 MHz para protón, del catión $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^{30}]^{2+}$ en la región de campo alto de ^1H .

- *Difracción de rayos-X de monocristal*

De los monocristales obtenidos para el compuesto $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^{30}][\text{PF}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se realizaron estudios de difracción de rayos-X y se obtuvo una estructura molecular con el ligante L^{30} coordinado al centro metálico de hierro(II). Sin embargo otro grupo -OH aparece en la estructura del ligante L^{30} , el cual posee en la estructura dos grupos hidroxilo. Los resultados de la difracción de rayos-X se muestran en la figura 5.53 y las tablas 5.17 y 5.18.

Como contraiones del catión $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^{30}]^{2+}$ se encuentran dos moléculas de hexafluorofosfato. Además dos moléculas de agua se hallan presentes en la estructura cristalina.

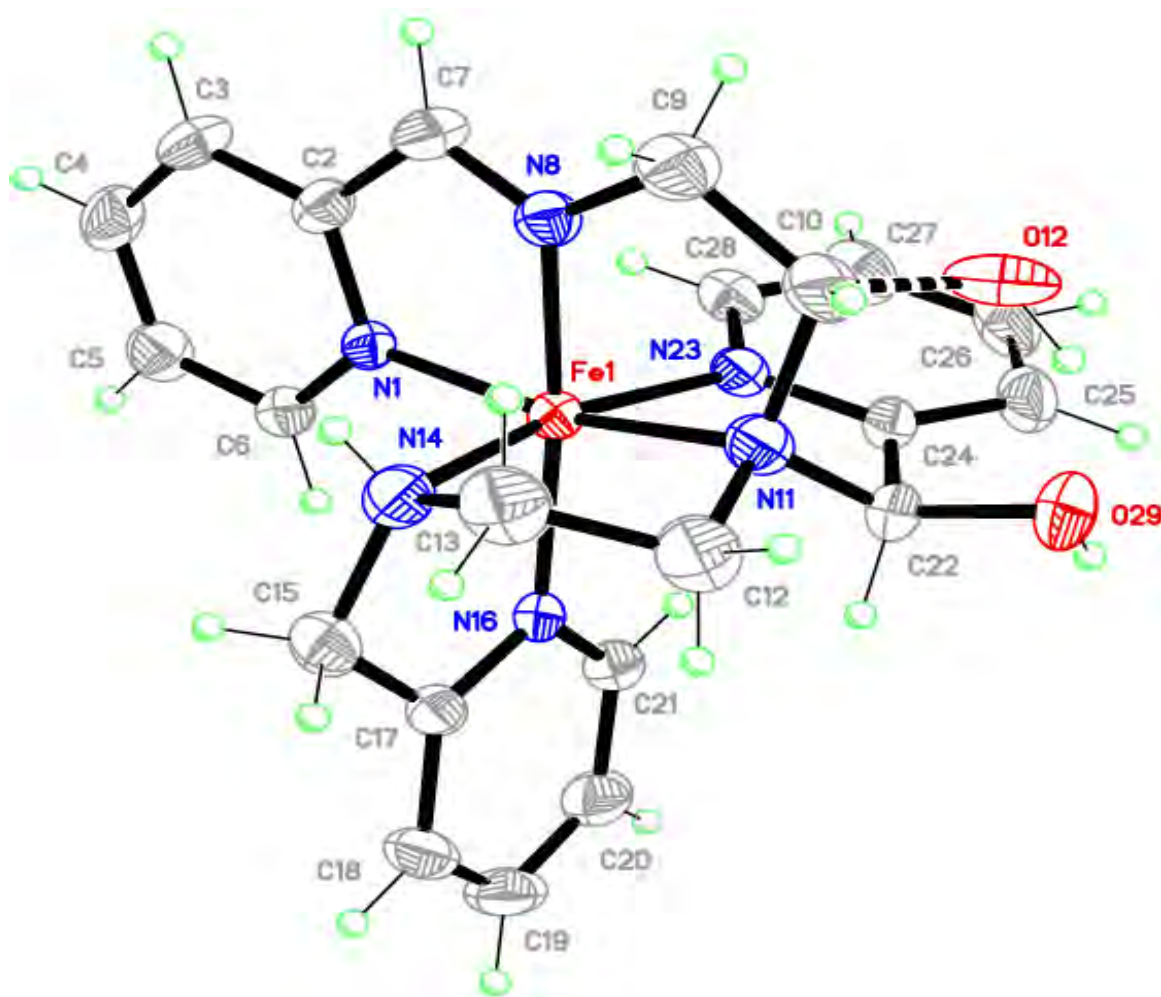


Figura 5.51 Representación de la estructura obtenida por difracción de rayos-X del catión $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^{30}]^{2+}$.

De las interacciones en la red cristalina, se observan los puentes de hidrógeno que forma el grupo -OH(29) con las moléculas de agua, así como los puentes de hidrógeno que forma la amina secundaria del ligante L³⁰ con los átomos de flúor del contraión.

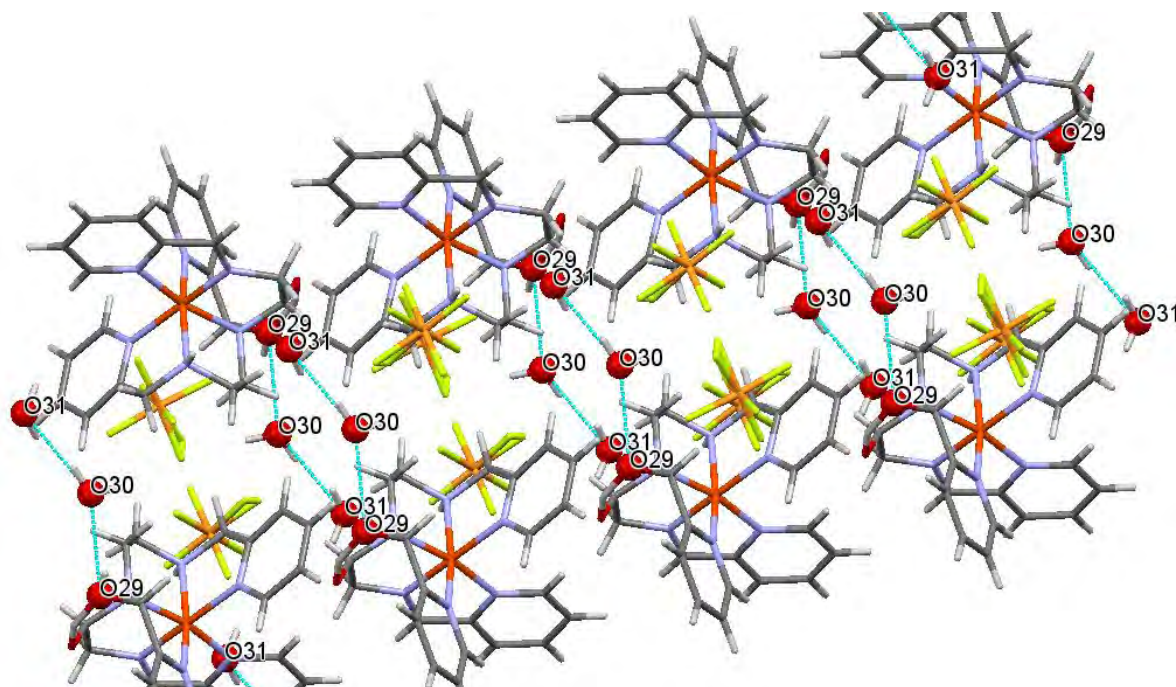


Figura 5.52 Interacciones por enlace de hidrógeno del grupo hidroxilo (O29) del catión [Fe(II)L³⁰]²⁺ con las moléculas de agua (O30) y (O31).

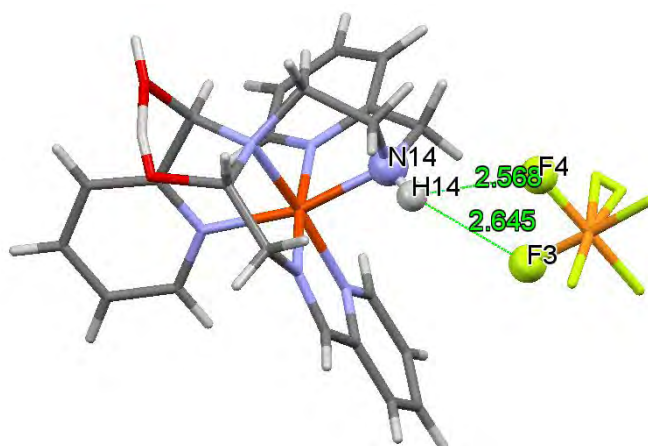


Figura 5.53 Interacciones por puentes de hidrógeno entre el grupo amina secundaria -NH- del catión [Fe(II)L³⁰]²⁺ con las moléculas de flúor del contraion hexafluorofosfato.

Tabla 5.19 Datos cristalográficos de la difracción de rayos-X del compuesto $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^{30}][\text{PF}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Fórmula empírica	$\text{C}_{22}\text{H}_{29.21}\text{F}_{12}\text{FeN}_6\text{O}_{3.21}\text{P}_2$	
Peso molecular	774.83	
Temperatura	298 K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Dimensiones de celda unitaria	$a = 8.57(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 83.67(3)^\circ$
	$b = 10.78(3) \text{ \AA}$	$\beta = 77.64(6)^\circ$
	$c = 16.30(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 89.81(3)^\circ$
Volumen	1463(7) Å ³	
Z	2	
Índices R finales	R1 = 0.0668, wR2 = 0.1745	

Tabla 5.20 Distancias y ángulos seleccionados de la difracción de rayos X de $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^{30}][\text{PF}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Distancia (Å)	
Fe(1)-N(1)	1.955
Fe(1)-N(8)	1.853
Fe(1)-N(12)	1.993
Fe(1)-N(14)	1.994
Fe(1)-N(16)	1.976
Fe(1)-N(23)	1.955
C(7)-N(8)	1.281
C(15)-N(14)	1.466
C(22)-O(29)	1.395
C(10)-O(12)	1.461
Ángulo (°)	
N(1)-Fe(1)-N(8)	81.93
N(1)-Fe(1)-N(12)	167.06
N(1)-Fe(1)-N(14)	94.42
N(1)-Fe(1)-N(16)	94.63
N(1)-Fe(1)-N(23)	99.69
C(7)-N(8)-C(9)	123.04
C(15)-N(14)-C(13)	113.45
N(12)-C(22)-O(29)	112.35
N(12)-C(10)-O(12)	102.08

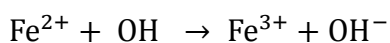
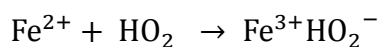
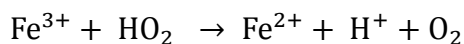
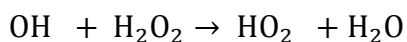
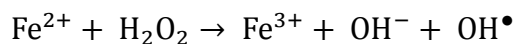
5.9.2 Mecanismo propuesto para la formación de $[\text{Fe(II)L}^{30}]^{2+}$

De los datos obtenidos por la caracterización, se tiene evidencia del producto de la deshidrogenación oxidante $[\text{Fe(II)L}^{30}]^{2+}$, que se forma cuando reacciona el ligante pentadentado L^1 con Fe(III) bajo atmósfera de oxígeno en medio acuoso.

Se propone un mecanismo de esfera interna para la DO de la especie inicial $[\text{Fe(III)L}^1]^{3+}$ (Figura 5.54), donde el oxígeno entra en la esfera de coordinación, oxidando el centro de hierro(III) a hierro(IV), y reduciéndose a superóxido. A través de una desprotonación, justificada por el decremento de pH medido experimentalmente, se genera un par de electrones del cual un electrón reduce el centro de hierro(IV) a hierro(III) y formándose un intermediario radical centrado en el átomo de nitrógeno. A través de una desprotonación en un enlace C-H por el superoxo, se genera un enlace imina y la reducción del centro de hierro(III) a hierro(II). Posteriormente una segunda protonación del superóxido ocurre, liberando peróxido en el medio de reacción y generando el producto A, el cual es una especie de hierro(II) con un ligante pentadentado de tipo imina.

Una vez formado el producto Fe(II) -imina, A, de la DO del compuesto $[\text{Fe(III)L}^1]^{3+}$, lo siguiente que ocurre es el aumento en la denticidad del ligante pentadentado para formar el ligante hexadentado L^{30} (Figura 5.55). Se propone que una vez formada la imina, su fuerte capacidad π aceptora estabiliza el estado de oxidación de hierro(II) frente a la oxidación por oxígeno molecular. En este caso, en el compuesto A ocurre una desproporción debida a ataques nucleofílicos por parte del agua disolvente, donde se rompe el ligante pentadentado para formar 2-piridilmetandiol, esta especie reacciona el compuesto inicial A para formar por ataques nucleofílicos de los nitrógenos el compuesto $[\text{Fe(II)L}^{30}]^{2+}$, B, que fue observado y caracterizado por espectroscopía de infrarrojo y resonancia magnética nuclear.

Por último, se propone que la reacción de hidroxilación observada en el estudio de difracción de rayos-X, ocurre a través de un mecanismo de Fenton⁴⁰ (Esquema 5.1), ya que esta reacción ocurre entre especies de hierro(II) con peróxido y se ve favorecida en medios ácidos, como en el que se llevó a cabo la reacción.



Esquema 5.1 Mecanismo radicalario propuesto para la reacción de Fenton.⁴⁰

El mecanismo propuesto para la hidroxilación del compuesto $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^{30}]^{2+}$ (Figura 5.56) muestra la reacción de formación del radical hidroxilo, que provoca la ruptura homolítica del enlace C-H, el cual se polariza debido a su coordinación al centro de hierro, para formar un intermediario radical centrado en un átomo de carbono. Por el ataque de otra molécula de radical hidroxilo, se forma un enlace C-OH obteniendo el producto hidroxilado, C.

⁴⁰ Barbusinski, K. Ecological Chemistry and Engineering S. 16, 3, 2009.

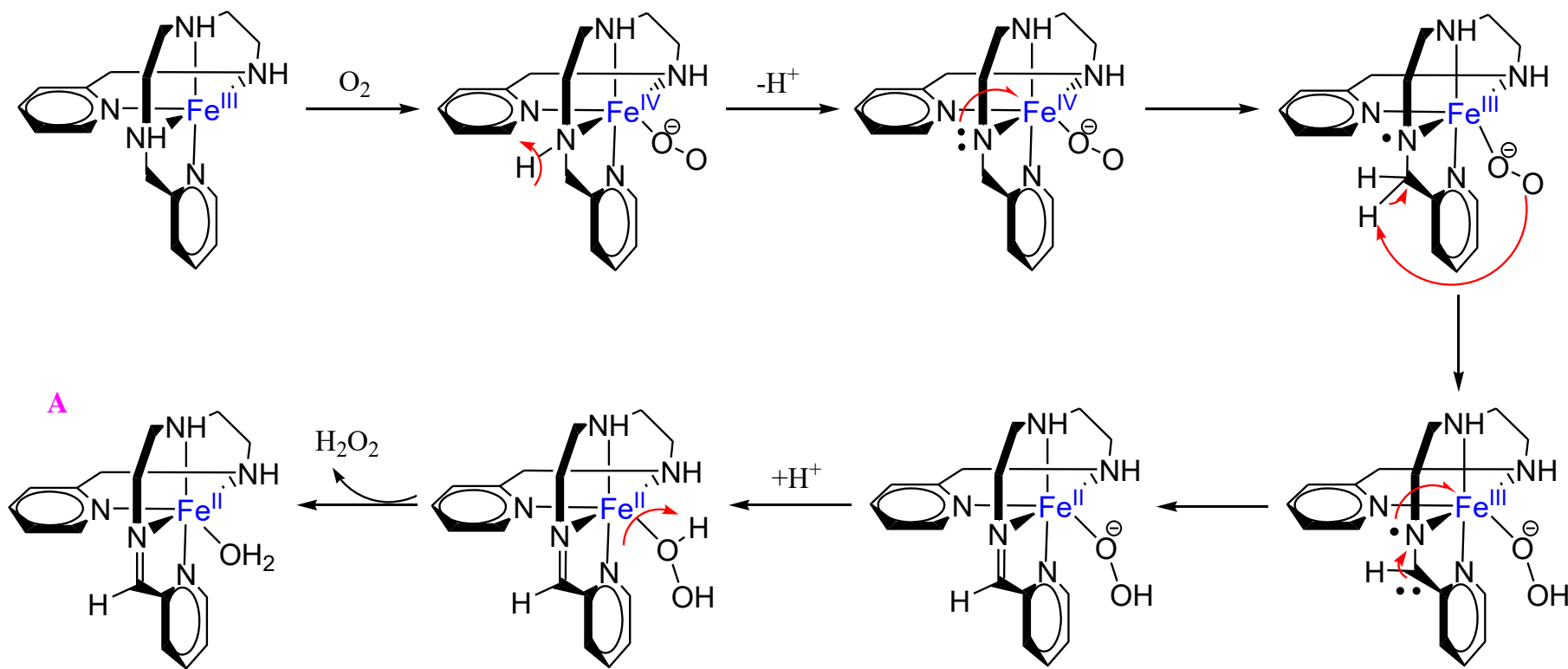


Figura 5.54 Reacción de deshidrogenación oxidante del compuesto $[\text{Fe(III)L}]^{3+}$ por un mecanismo de esfera interna.

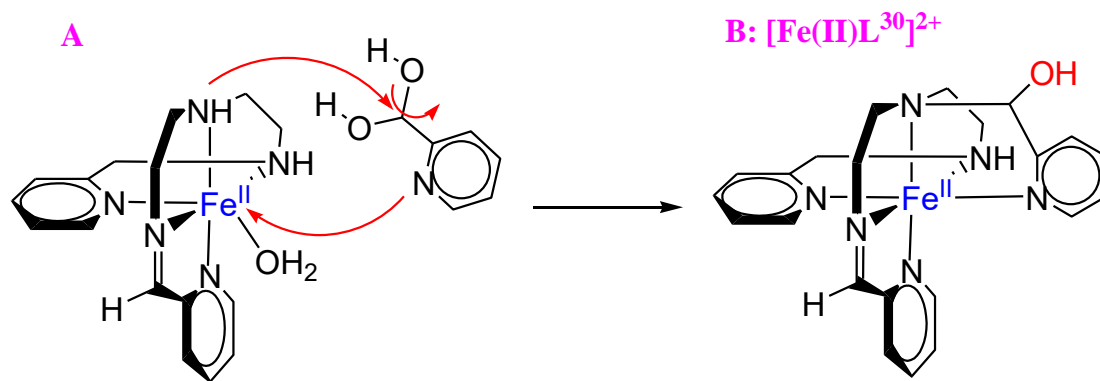
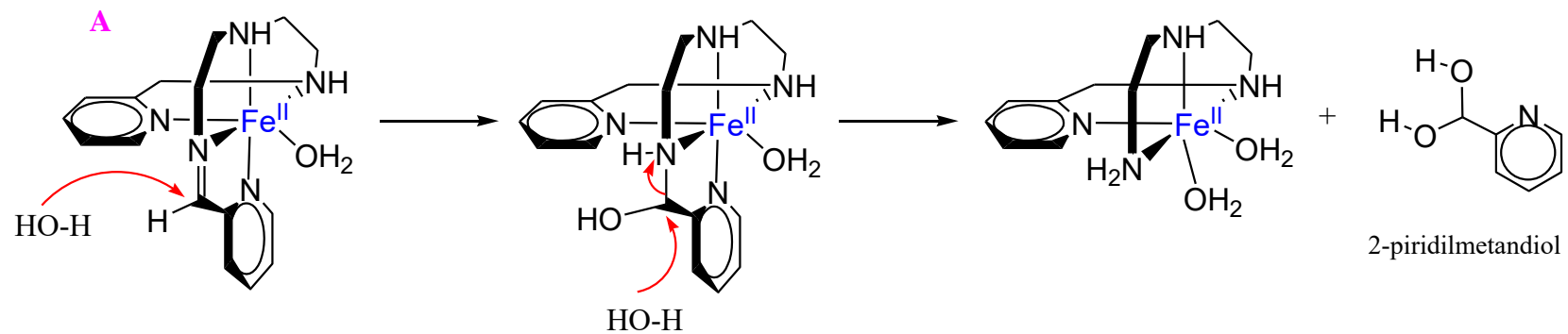


Figura 5.55 Mecanismo de aumento de denticidad del ligante imínico pentadentado del compuesto **A** para obtener el ligante imínico hexadentado L³⁰ del compuesto [Fe(II)L³⁰]²⁺.

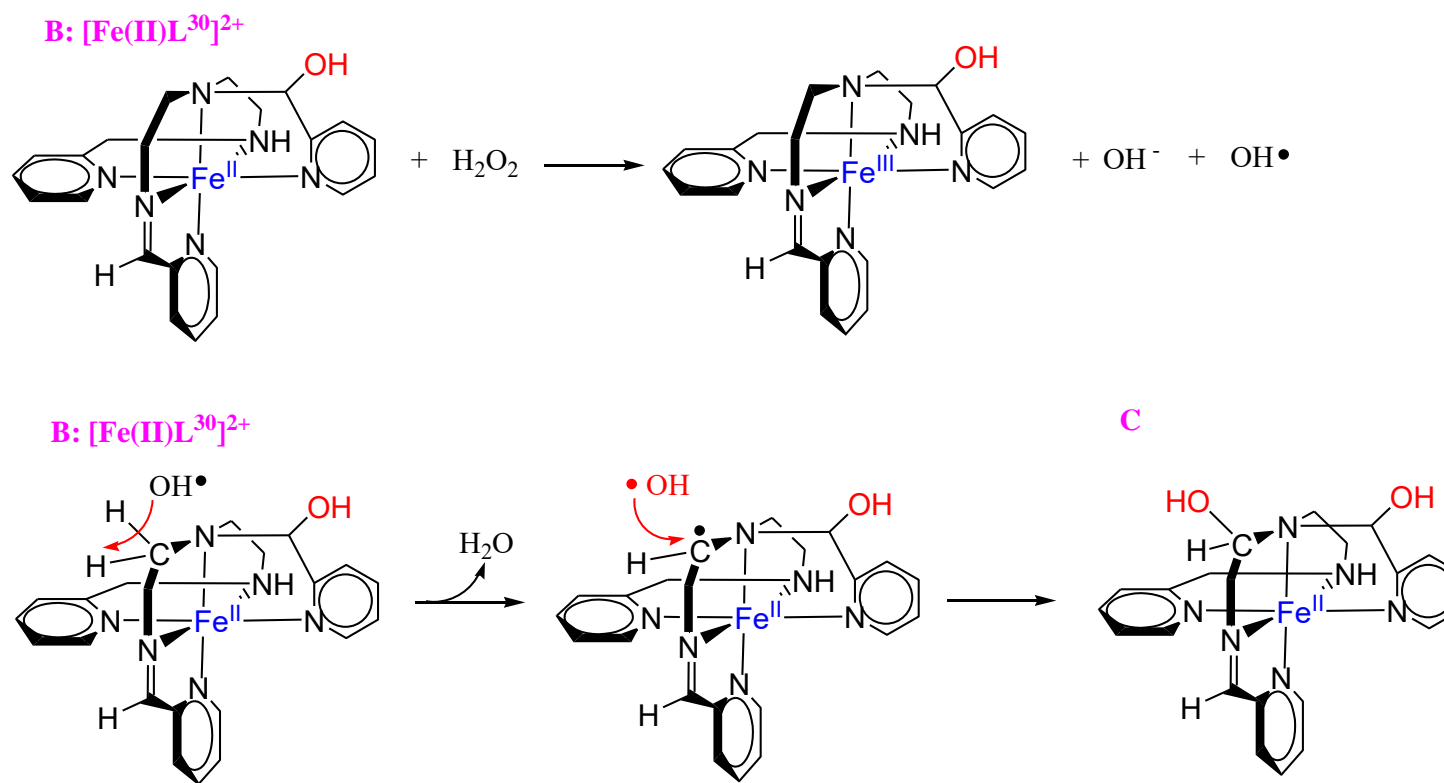


Figura 5.56 Mecanismo propuesto para la hidroxilación del compuesto [Fe(II)L³⁰]²⁺ a través de la reacción de Fenton.

6. Conclusiones

- Se realizó la caracterización espectroscópica del compuesto hierro(II)-imina, $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^{15}]^{2+}$, el cual se sintetizó en metanol y que es el producto de la reacción de deshidrogenación oxidante del compuesto Fe(III)-amina $[\text{Fe}(\text{III})\text{L}^{14}]^{3+}$. Se obtuvieron las condiciones de control de pH^* , fuerza iónica y temperatura, para el estudio cinético de la reacción en metanol y se realizó el estudio cinético por espectrofotometría de UV-visible observando que la deshidrogenación oxidante de $[\text{Fe}(\text{III})\text{L}^{14}]^{3+}$ es una reacción de segundo orden con dependencia inversa del pH^* , lo que sugiere que la DO es promovida por una especie ácida, que puede ser MeOH_2^+ . La cinética de DO en metanol es distinta a la cinética de DO reportada en etanol,^{49,11} ya que la última tiene una dependencia directa con el pH^* y es promovida por la concentración de etóxido. En ambos disolventes, la reacción de DO se lleva a cabo por un mecanismo de transferencia electrónica de esfera externa, ya que se hacen reaccionar especies hexacoordinadas con espacio insuficiente para permitir interacción de especies externas con el centro metálico de hierro.
- Se realizó la síntesis y caracterización espectroscópica de los ligantes poliamínicos pirrólico, L^{18} , e indólico, L^{24} , con motivo de obtener nuevos ligantes susceptibles a reacciones de DO promovidas por su coordinación a Fe(III), y establecer a través de una serie de compuestos análogos una relación de energía libre de Marcus, sin embargo, la estabilidad de estos compuestos es baja frente a los fragmentos de piridina de los mismos ligantes, por lo cual se obtuvieron como productos de DO los compuestos $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^4]^{2+}$ y $[\text{Fe}(\text{L}^{15})]^{2+}$, que evidencian la estabilidad de la piridina frente a los grupos pirrol e indol, los cuales, se propone que se desprenden de la estructura del compuesto de coordinación de hierro(III) en forma de acetales.
- Se realizó la síntesis y caracterización espectroscópica del compuesto $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^{30}]^{2+}$ obtenido a partir de la reacción de DO del ligante poliamínico pentadentado L^1 promovida por hierro(III), en agua y bajo atmósfera de

oxígeno. La característica de esta reacción es que por la estereoquímica del primer compuesto de coordinación formado $[\text{Fe(III)L}^1]^{3+}$, se propone que el mecanismo de DO se lleve a cabo por un mecanismo de esfera interna, donde posteriormente ataques nucleofílicos del disolvente promueven el aumento de la denticidad del ligante, que pasa de ser un ligante imínico pentadentado a un ligante imínico hexadentado, L^{30} coordinado al centro de hierro(II). Los estudios de difracción de rayos X, muestran que en el compuesto $[\text{Fe(II)L}^{30}]^{2+}$, además del grupo $-\text{OH}$ proveniente de un ataque nucleofílico del disolvente, otro grupo $-\text{OH}$ está presente. Una propuesta es que este segundo grupo hidroxilo, sea el resultado de una hidroxilación por un mecanismo radicalario de Fenton, promovido por las condiciones de reacción durante la cristalización de $[\text{Fe(II)L}^{30}][\text{PF}_6]_2$.

7. Referencias

1. Crichton, R.R. *Biological Inorganic Chemistry and Introduction*. Elsevier. Italy, **2008**, pp. 211-239.
2. Bertini, I; Gray, H.; Lippard, S.; Valentine, J.S. *Bioinorganic Chemistry*. University Science Books. USA, **1994**, pp. 1-8.
3. Kröneck, P.M.H., Einsle, O., Messerschmidt, A., Stach, P., Bourenkov, G.P., Bartunik, H.D., Huber, R. *Nature*. **400**, **1999**, 476.
4. Goto, M., Takeshita, M., Kanda, N., Sakai, T., Goedken, V.L., *Inorg. Chem.* **24**, **1985**, 582.; (b) Goedken, V.L., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 207.; (c) Ugalde-Saldívar, V.M., Sosa-Torres, M.E., Ortiz-Frade, L., Bernès, S., Höpfl, H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 3099. ; (d) Ugalde-Saldívar, V.M. Evaluación de la reactividad de compuestos de hierro con ligante picdien. Tesis de doctorado. UNAM, Facultad de Química, **2002**.; (e) Ugalde-Saldívar, V.M., Sosa-Torres, M.E., González, I. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 978.; (f) Ugalde-Saldívar, V.M., Höpfl, H., Farfán, N., Toscano, A.R., Sosa-Torres, M.E. *Inorg. Chim. Acta.* **358**, **2005**, 3545.; (g) Saucedo-Vázquez, J.P., Ugalde-Saldívar, V.M., Toscano, A.R., Kröneck, P.M.H., Sosa-Torres, M.E. *Inorg. Chem.* **48**, **2009**, 1214.; (h) Saucedo-Vázquez, J.P., Kröneck, P.M.H., Sosa-Torres, M.E. *Dalton Trans.* **44**, **2015**, 5510.
5. Ardizzoia, G., Brenna, S., Castelli, F., Galli, S., Masciocchi, N. *Inorg. Chim. Acta.* **363**, **2010**, 324.
6. Wilson, R.K., Brooker, S. *Dalton Trans.* **42**, **2013**, 12075.
7. Rudd, D.F.P., Taube, H. *Inorg. Chem.* **7**, **1971**, 1543.
8. Lay, P.A., Sargeson, A.M. *Inorg. Chim. Acta.* **449**, **1992**, 198.
9. Schwarz, F., Schöllhorn, H., Thewalt, U., Lippert, B. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1282.
10. Iha, N.Y.M., Almeida, M.A., Utsuno, S. *Polyhedron.* **17**, **1998**, 3379.

11. Saucedo-Vázquez, J.P. Reacciones de deshidrogenación oxidativa promovidas por hierro y rutenio. Un estudio mecanístico. Tesis de doctorado. UNAM, Facultad de Química, **2012**.
12. Que, L., Tolman, W. *Nature*. 455, **2008**, 333.
13. Whittaker, M.M., Whittaker, J. W. *Biophys. J.* 64, **1993**, 762.
14. Mure, M., Mills, S. A., Klinman, J. P. *Biochemistry* 41, **2002**, 9269.
15. Stadtman, E. R., *Science*. 257, **1992**, 1220.
16. Trincado, M., Banerjee, D., Grützmacher, H. *Energy Environ. Sci.* 7, **2014**, 2464.
17. Keene, F. R., *Coord. Chem. Rev.*, 187, **1999**, 121.
18. Sarmiento-Pavía, P. D., Estudio de la deshidrogenación oxidativa de aminas promovida por Fe(III) y Cu(II). Tesis para obtener el título de Químico, UNAM, Facultad de Química, **2014**.
19. Mendéz-Ortíz, M.M. Estudio de compuestos de coordinación de hierro-picdien y su reactividad hacia oxígeno molecular. Tesis de doctorado. UNAM, Facultad de Química, **2000**.
20. Atkins, P. W., Overton, T. L. , Rourke, J. P., Weller, M. T., Armstrong, F. A. Inorganic Chemistry, Oxford University Press, UK, **2014**, pp. 568- 73.
21. Wilkins, R. G. *Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes 2nd edition*, Wiley-VCH, USA, **1991**, pp. 258-269.
22. Housecroft, C. E., Sharpe, A. G. *Inorganic Chemistry 2nd edition*, Pearson Ed, UK, **2005**, pp. 777-782.
23. Wang, D., Ray, K., Collins, J. M., Farquhar, E. R., Frisch, J. R., Gómez, L., Jackson, T. A., Kerscher, M., Waleska, A., Comba, P., Costas, M., Que, L. Jr. *Chem Sci.* 4 (1), **2013**, 282.
24. Nam, W. *Acc. Chem. Res.* 40, **2007**, 522.
25. Marcus, R. A. *J. Chem. Phys.* 24, **1956**, 966.
26. Atkins, P., de Paula, J. *Physical Chemistry for the Life Sciences*. Oxford University Press, UK, **2006**, pp. 563-564.
27. Espenson, J. H. *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*. Mc Graw Hill, USA, **1981**, pp. 193-195.
28. Marcus, R. A. *J. Phys. Chem.* 67, 4, **1963**, 853.
29. Stanbury, D.M., Haas, O., Taube, H. *Inorg. Chem.* 19, 2, **1980**, 518-524.
30. Langford, H.C.; Chung, F. M. J. *Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 16, 4485.
31. Galster, H. *pH Measurement. Fundamentals, Methods, Applications, Instrumentation*. VHC, **1991**, pp. 258.
32. Belder, D.; Elke, K.; Husmann, H. *Journal of Chromatography A.* 868, **2000**, 63-71.
33. Bates, R. G. *Amine buffers for pH control*. *Ann N Y Acad. Sci.* Jun 17, 92, **1961**, 341-356.
34. Harris, D. C. *Análisis químico cuantitativo 3^o edición*. Reverté, **2007**, pp. 443.
35. Swinburne, E. S. *Analysis of Kinetic Data*. New South Wales Institute of Technology, **1971**.
36. Rieger, P. H. *Electrochemistry*. Ed. Chapman & Hall; 2nd edition, New York, **1994**.
37. Lide, D.R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th edition, **2004**, 6, 155.
38. Wilkinson, G., *Comprehensive coordination chemistry, The synthesis, reaction, properties and applications of coordination compounds, Vol. 2*, Pergamon Press, **1987**.
39. Rito Morales, Alfonso. Deshidrogenación oxidante en compuestos de coordinación con ligantes nitrogenados derivados del 2-pirrol y 2-metilpiridina con hierro(III). Tesis de licenciatura, UNAM, **2016**.
40. Barbusinski, K. *Ecological Chemistry and Engineering S.* 16, 3, **2009**.

ANEXO 1

Índice de figuras

Capítulo 2.	Antecedentes	Página
Figura 2.1	Pérdida de dos electrones y dos protones en el ligante en una reacción de DO	14
Figura 2.2	Mecanismo propuesto para la galactosa oxidasa	15
Figura 2.3	Mecanismo de la oxidación de proteínas por sistemas MCO (oxidación catalizada por metales) causante del proceso de envejecimiento celular.	16
Figura 2.4	Ejemplo de reacción de deshidrogenación oxidante de un alcohol como fuente de H ₂ utilizando catalizadores de Co(II)	17
Figura 2.5	Mecanismo de la reacción de DO a través de transferencias monoeléctricas	18
Figura 2.6	Mecanismo de la reacción de DO a través de transferencias bielectricas	19
Figura 2.7	Reacción entre el complejo [Fe(DMSO) ₆] ³⁺ y el ligante L ¹ en la cual se produce un complejo de hierro (II) con el ligante oxidado a una imina	20
Figura 2.8	Mecanismo de reacción propuesto por Ugalde-Saldívar para la reacción entre L ¹ y [Fe(DMSO) ₆] ³⁺ en etanol como disolvente	21
Figura 2.9	Estructura de rayos-X de los compuestos análogos del tipo Fe(II)-monoimina con un diferentes grupos alcóxido en su estructura	22
Figura 2.10	Formación del anillo de imidazolidina a partir de la condensación del ligante pentadentado L ¹ y 2-piridilcarboxaldehído	23
Figura 2.11	Apertura del anillo de imidazolidina promovido por Fe(III) para formar el ligante poliamínico hexadentado L ³ = 1,9-bis(2'-piridil)-5-[etoxi-2''-piridil)metil]-2,5,8-triazanonano	24
Figura 2.12	Reacción de deshidrogenación oxidante del complejo [FeL ³] ³⁺ bajo atmósfera de nitrógeno	24
Figura 2.13	Determinación de k _{ETO-} para la reacción de deshidrogenación oxidante de [FeL ³] ³⁺ en atmósfera de N ₂ .	25
Figura 2.14	Mecanismo propuesto por Saucedo-Vázquez para la DO de [Fe(L ³)] ₂ [BPh ₄] ₂ bajo atmósfera de nitrógeno	27
Figura 2.15	Determinación de la constante de velocidad de segundo orden para la deshidrogenación oxidante de [FeL ³] ³⁺ en atmósfera de N ₂	28
Figura 2.16	Determinación del efecto isotópico primario para la DO de los complejos [Fe(L ³ -H)] ³⁺ y [Fe(L ³ -D)] ³⁺	29
Figura 2.17	Reacción de DO del complejo [Fe(L ³)] ³⁺ en atmósfera de oxígeno	30

Figura 2.18	Reacción de DO bajo atmósfera de oxígeno	33
Figura 2.19	Consumo de O ₂ durante la DO del complejo [Fe(L ³)] ³⁺ en presencia de catalasa	34
Figura 2.20	Intermediario de la reacción redox de esfera interna entre los compuestos de coordinación de [Co(NH ₃) ₅ Cl] ²⁺ y [Cr(H ₂ O) ₆] ²⁺	37
Figura 2.21	Especies formadas de la interacción hierro-oxígeno en mecanismos de esfera interna	38
Figura 2.22	Estructura de los complejos oxo-hierro(IV) con ligantes N ₅ reportados por Que	38
Figura 2.23	Mecanismo de esfera externa	40
Figura 2.24	Cambios de energía libre en una reacción bimolecular de transferencia electrónica	42
Figura 2.25	Relación de tipo Marcus log k ₁ vs E _{1/2} para varios complejos amino-rutenio (II)	45

Capítulo 5.	Resultados y discusión	Página
Figura 5.1	Reacción de síntesis del complejo [Fe(DMSO) ₆] ³⁺	60
Figura 5.2	Reacción de síntesis de triclorhidrato de L ¹	60
Figura 5.3	Espectro de infrarrojo para el compuesto L ¹ .3HCl	61
Figura 5.4	Espectro de ¹ H RMN del compuesto L ¹ .3HCl en metanol deuterado a 300 MHz	62
Figura 5.5	Reacción de síntesis del ligante hexadentado L ² en metanol	63
Figura 5.6	Espectro de infrarrojo para el ligante hexadentado L ²	64
Figura 5.7	Espectro de ¹ H RMN del ligante imidazolidínico L ² en metanol deuterado	65
Figura 5.8	Reacción de síntesis del complejo tetrafenilborato de [FeL ¹⁵] ²⁺	66
Figura 5.9	Espectro de IR por reflectancia de ATR para el compuesto de coordinación: [Fe(L ¹⁵)] [BPh ₄] ₂	69
Figura 5.10	Espectro de ¹ H RMN del compuesto [Fe(L ¹⁵)] [BPh ₄] ₂ en acetona deuterada a 400 MHz	71
Figura 5.11	Espectro de ¹³ C{ ¹ H} RMN para el compuesto [Fe(L ¹⁵)] [BPh ₄] ₂ en acetona-d ₆ a de 400 MHz	73
Figura 5.12	Voltamperograma cíclico del compuesto [Fe(L ¹⁵)] [B(C ₆ H ₅) ₄] ₂ en metanol	74
Figura 5.13	Sistema ácido-base utilizado como amortiguador de pH* en el estudio cinético	78
Figura 5.14	Titulación de 2,4,6-trimetilpiridina en metanol con HCl	78
Figura 5.15	Determinación de la diferencial dpH*/dT para 2,4,6-trimetilpiridina	79
Figura 5.16	Productos de la deshidrogenación oxidante de [FeL ¹⁴] ³⁺ bajo atmósfera de nitrógeno	80
Figura 5.17	Espectro electrónico de de [Fe(MeOH) ₆] ³⁺	81

	formado al disolver el complejo $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6]^{3+}$ en metanol	
Figura 5.18	Espectro electrónico del ligante L^2 en metanol.	81
Figura 5.19	Espectros electrónicos del compuesto hierro(II)-monoimina: $[\text{Fe}(\text{L}^{15})][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$ en acetona	82
Figura 5.20	Primer paso de reacción: formación del complejo $[\text{Fe}(\text{L}^{14})]^{3+}$	83
Figura 5.21	Familia de espectros del primer paso de reacción, la formación del complejo $[\text{Fe}(\text{L}^{14})]^{3+}$.	84
Figura 5.22	Familia de espectros del segundo paso de reacción, la deshidrogenación oxidante de $[\text{Fe}(\text{L}^{14})]^{3+}$ para formar $[\text{Fe}(\text{L}^{15})]^{2+}$	85
Figura 5.23	Variación de la absorbancia a $\lambda = 398 \text{ nm}$ para la determinación de la constante de velocidad de deshidrogenación oxidante de $[\text{Fe}(\text{L}^{14})]^{3+}$ a $\text{pH}^* = 7.80$ bajo atmósfera de N_2	86
Figura 5.24	Determinación de k_{MeO} para la reacción de deshidrogenación oxidante de $[\text{Fe}(\text{L}^{14})]^{3+}$ en atmósfera de N_2	87
Figura 5.25	Reacción de síntesis del ligante L^{18} en etanol	89
Figura 5.26	Espectro de infrarrojo del ligante L^{18}	90
Figura 5.27	Espectro de ^1H RMN del ligante L^{18} en metanol deuterado a 400 MHz	92
Figura 5.28	Espectro de masas del ligante hexadentado L^{18} por electrospray	95
Figura 5.29	Reacción de síntesis del ligante L^{24} en etanol	96
Figura 5.30	Espectro de infrarrojo del ligante L^{24}	97
Figura 5.31	Espectro de ^1H RMN del ligante L^{24} en metanol deuterado a 400 MHz	99
Figura 5.32	Reacción entre L^{19} y $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6]^{3+}$ en donde se pierde el grupo metilpirrol del ligante inicial y se forma el compuesto $[\text{FeL}^4]^{2+}$	100
Figura 5.33	Espectro de infrarrojo del compuesto obtenido de la reacción entre L^{19} y $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6]^{3+}$ el cual es igual al espectro reportado por Ugalde-Saldívar para el compuesto $[\text{FeL}^4]^{2+}$.	102
Figura 5.34	Espectro de ^1H RMN en acetona- d_6 a 400 MHz de frecuencia del compuesto $[\text{FeL}^4]^{2+}$ obtenido como producto principal de la reacción entre el complejo $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6]^{3+}$ y el ligante L^{18}	104
Figura 5.35	Desprendimiento del grupo metilpirrol del ligante L^{19} debida a ataques nucleofílicos del disolvente y formación de acetal	105
Figura 5.36	Reacción entre ligante L^{24} y $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6]^{3+}$, donde se forma el complejo $[\text{FeL}^{15}]^{2+}$ y el indol del ligante inicial se desprende	106
Figura 5.37	Difracción de Rayos-X para el compuesto $[\text{FeL}^{15}][\text{BPh}_4]_2$ obtenido de la reacción entre el ligante L^{24} y $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6]^{3+}$	106

Figura 5.38	Desprendimiento del grupo indol del ligante L ²⁴ debida a ataques nucleofílicos del disolvente y formación de acetal	107
Figura 5.39	Propiedades electrónicas de la piridina y del pirrol	108
Figura 5.40	Modificaciones propuestas en ligantes hexadentados: 1-[4-aza-5-(2-piridil)pentil]2-(2-piridil)-3-[(2-piridil)metil]-hexahidropirimidina y ligante 1-[3-aza-4-(2'-piridil)pentil]-2-metil-2-(2''-piridil)-3-[1-(2''-piridil)metil]imidazolidina	109
Figura 5.41	Reacción de síntesis del compuesto [Fe(II)L ³⁰][PF ₆] ₂ ·2H ₂ O en agua	109
Figura 5.42	Espectro electrónico del compuesto [Fe(II)L ³⁰][PF ₆] ₂ ·2H ₂ O	111
Figura 5.43	Espectro de infrarrojo del compuesto [Fe(II)L ³⁰][PF ₆] ₂ ·2H ₂ O	113
Figura 5.44	Espectro de ¹ H RMN para el catión [Fe(II)L ³⁰] ²⁺ en acetona-d ₆ a una frecuencia de 400 MHz	115
Figura 5.45	Espectro de ¹ H RMN para el catión [Fe(II)L ³⁰] ²⁺ en acetona-d ₆ , después del intercambio con D ₂ O	116
Figura 5.46	Espectro de ¹³ C{ ¹ H} RMN para el compuesto [Fe(II)L ³⁰][PF ₆] ₂ en acetona-d ₆	118
Figura 5.47	Espectro COSY en acetona-d ₆ a 400 MHz del catión [Fe(II)L ³⁰] ²⁺ en la región de 8.5 a 5.8 ppm	119
Figura 5.48	Espectro COSY en acetona-d ₆ a 400 MHz del catión [Fe(II)L ³⁰] ²⁺ en la región de 5.0 a 2.8 ppm	120
Figura 5.49	Espectro HSQC en acetona-d ₆ a 400 MHz para protón, del catión [Fe(II)L ³⁰] ²⁺ en la región de campo bajo de ¹ H	121
Figura 5.50	Espectro HSQC en acetona-d ₆ a 400 MHz para protón, del catión [Fe(II)L ³⁰] ²⁺ en la región de campo alto de ¹ H	122
Figura 5.51	Representación de la estructura molecular obtenida por difracción de rayos-X del compuesto [Fe(II)L ³⁰][PF ₆] ₂ ·2H ₂ O	123
Figura 5.52	Interacciones por enlace de hidrogeno del grupo hidroxilo (O29) del catión [Fe(II)L ³⁰] ²⁺ con las moléculas de agua (O30) y (O31)	124
Figura 5.53	Interacciones por puentes de hidrógeno entre el grupo amina secundaria -NH- del catión [Fe(II)L ³⁰] ²⁺ con las moléculas de flúor del contraion hexafluorofosfato.	124
Figura 5.54	Reacción de deshidrogenación oxidante del compuesto [Fe(III)L ¹] ³⁺ por un mecanismo de esfera interna.	128
Figura 5.55	Mecanismo de aumento de denticidad del ligante imínico pentadentado del compuesto A para obtener el ligante imínico hexadentado L ³⁰ del compuesto [Fe(II)L ³⁰] ²⁺ .	129

Figura 5.56	Mecanismo propuesto para la hidroxilación del compuesto $[\text{Fe(II)L}^{30}]^{2+}$ a través de la reacción de Fenton.	130
-------------	---	-----

ANEXO 2

Índice de tablas

Capítulo 2	Antecedentes	Página
Tabla 2.1	Constantes de velocidad de segundo orden, k, para algunas reacciones redox de autointercambio de esfera externa a 298 K en disolución acuosa	39
Tabla 2.2	Constantes de velocidad y potencial de media onda para complejos de Ru(II)	44
Capítulo 4	Parte experimental	Página
Tabla 2.1	Estándares para establecer escala de pH* en metanol	55
Tabla 2.2	Condiciones para el estudio de la velocidad de reacción de DO a pH* variable	59
Capítulo 5	Resultados y discusión	Página
Tabla 5.1	Desplazamiento químico de las señales observadas para el ^1H RMN del triclorhidrato de picdien ($\text{L}^1 \cdot 3\text{HCl}$)	62
Tabla 5.2	Desplazamiento químico de las diferentes señales de ^1H RMN del ligante imidazolidínico L^2	64
Tabla 5.3	Frecuencias asignadas para las vibraciones del compuesto $[\text{Fe(II)L}^{15}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$	68
Tabla 5.4	Desplazamiento químico de las diferentes señales de ^1H RMN del compuesto $[\text{Fe(II)L}^{15}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$ a 400 MHz	70
Tabla 5.5	Desplazamiento químico de las diferentes señales de ^{13}C RMN del compuesto $[\text{Fe(II)L}^{15}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$ a 400 MHz	72
Tabla 5.6	Valores de constante de autoprotólisis para algunos disolventes próticos	75
Tabla 5.7	Constantes de velocidad observadas de primer orden para la reacción de formación del complejo $[\text{Fe(III)L}^{14}]^{3+}$ en atmósfera de N_2 (60 °C; $\mu = 0.01$ M)	84
Tabla 5.8	Constantes de velocidad observadas y constantes de velocidad calculadas de segundo orden para la reacción de deshidrogenación oxidante de $[\text{Fe(III)L}^{14}]^{3+}$ en atmósfera de N_2 (60°	87

C, $\mu = 0.01 \text{ M}$		
Tabla 5.9	Comparación de los valores obtenidos para las constantes de velocidad observadas en etanol y metanol en el primer paso de reacción, la formación del complejo $[\text{Fe(III)L}^{14}]^{3+}$	88
Tabla 5.10	Comparación de los valores obtenidos para las constantes de velocidad observadas en etanol y metanol en el segundo paso de reacción, la deshidrogenación oxidante de $[\text{Fe(III)L}^{14}]^{3+}$	88
Tabla 5.11	Desplazamiento químico de las señales observadas para el ^1H RMN del ligante hexadentado L^{18} a 400 MHz	91
Tabla 5.12	Fragmentación del ligante hexadentado L^{18} por medio de ionización por electrospray en metanol	93
Tabla 5.13	^1H RMN del ligante hexadentado L^{24} a 400 MHz	97
Tabla 5.14	Frecuencias asignadas para las vibraciones del compuesto $[\text{FeL}^4][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$	101
Tabla 5.15	^1H RMN del compuesto $[\text{Fe(II)L}^4][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$ a 400 MHz obtenido a partir de la reacción entre L^{18} y $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6]^{3+}$	103
Tabla 5.16	Frecuencias asignadas para las vibraciones del compuesto $[\text{Fe(II)L}^{30}][\text{PF}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	112
Tabla 5.17	^1H RMN del compuesto $[\text{Fe(II)L}^{30}][\text{PF}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en acetona- d_6 a 400 MHz	114
Tabla 5.18	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del compuesto $[\text{Fe(II)L}^{30}][\text{PF}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en acetona- d_6 a 400 MHz	117
Tabla 5.19	Datos cristalográficos de la difracción de rayos X del compuesto $[\text{Fe(II)L}^{30}][\text{PF}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	125
Tabla 5.20	Distancias y ángulos seleccionados de la difracción de rayos X de $[\text{Fe(II)L}^{30}][\text{PF}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	125

ANEXO 3

Índice de esquemas

Capítulo 2	Antecedentes	Página
Esquema 2.1	Mecanismo de tres pasos propuesto para la reacción de deshidrogenación oxidante de $[\text{FeL}^3]^{3+}$ bajo atmósfera de N_2	25
Esquema 2.2	Mecanismo de reacción propuesto para la deshidrogenación oxidante de $[\text{FeL}^3]^{3+}$ en presencia de O_2	31
Esquema 2.3	Reacción redox por mecanismo de esfera interna	36
Esquema 2.4	Reacción redox por mecanismo de esfera externa	40
Capítulo 5	Resultados y discusión	Página
Esquema 5.1	Mecanismo radicalario propuesto para la reacción de Fenton.	127