



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**OXIDACIÓN CATALÍTICA DE GLICEROL A DIHIDROXIACETONA CATALIZADA POR
HIERRO Y LIGANTES NITROGENADOS**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA**

PRESENTA

ALINE AKETZALI SÁNCHEZ MORALES



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.

AÑO 2018



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: Profesor: Dr. Víctor Manuel Ugalde Saldívar.

VOCAL: Profesor: Dr. Marcos Flores Alamo.

SECRETARIO: Profesor: Dra. Itzel Guerrero Ríos.

1er. SUPLENTE: Profesor: M. en C. Luis Alejandro Díaz Flores.

2° SUPLENTE: Profesor: M. en C. Luis Guillermo Moreno Alcantar.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**LABORATORIO 209 F2, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y NUCLEAR.
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.**

ASESOR DEL TEMA:

DRA. ITZEL GUERRERO RÍOS.

SUSTENTANTE:

ALINE AKETZALI SÁNCHEZ MORALES.

Este trabajo fue presentado en:

51° Congreso Nacional de Química y
35° Congreso Nacional de Educación Química

Aline Sánchez-Morales, Itzel Guerra Ríos

en la modalidad de cartel estudiantil

en el área de Catálisis

28 de septiembre al 1° de octubre del 2016

Pachuca, Hidalgo, México.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Programa de Apoyo de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM, Proyecto con clave IA205816, RA205816, por el apoyo brindado para el desarrollo de éste proyecto de investigación y por la beca otorgada.

Agradezco a la Dra. Itzel Guerrero Ríos por permitirme participar en el proyecto y con ello realizar esta tesis.

Al jurado el Dr. Víctor Manuel Ugalde Saldívar, el Dr. Marcos Flores Alamo y al M. en C. Luis Guillermo Moreno Alcantar, por el tiempo dedicado en la revisión y corrección de esta tesis y su disposición.

Agradezco a la Dra. Karla Patricia Salas Martin por todo su apoyo y asesoría técnica en el desarrollo de este trabajo.

ABREVIATURAS

2D-COSY	Espectroscopia de correlación de núcleos de la misma especie protón-protón.
2D-HMBC	Correlación heteronuclear a dos y tres enlaces de distancia.
2D-HSQC	Correlación heteronuclear a un enlace de distancia.
AF	Ácido fórmico
BIP	Bis(imino)piridílicos
BIP ^H	Bis(2,6-piridin)(fenil)imina
BIP ^{iPr}	Bis(2,6- piridin)(diisopropilfenil)imina
BPA	Bis(2-piridinilmetil)amina
CG	Cromatografía de gases
CG-EM	Cromatografía de gases-Espectrometría de masas
DHA	Dihidroxiacetona
DMAc	N,N-dimetilacetamida
Fe(OTf) ₂	Triflato de hierro
Gly	Glicerol
iPr	Isopropilo
IR	Infrarrojo
<i>OTf</i> ⁻	Triflato
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia magnética nuclear
TCD	Detector de conductividad térmica
TEMPO	2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil
TMDA	Tetrametiletildiamina
TPA	Tris(2-piridilmetil)amina
tr	Tiempo de retención para CG

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES.....	4
2.1 Catálisis.....	4
2.1.1 Actividad y selectividad de un catalizador.....	5
2.2 Catálisis sustentable.....	5
2.2.1 Generalidades del hierro y algunos compuestos de coordinación.....	6
2.3 Oxidación de glicerol catalizada.....	13
2.3.1 Generalidades de la reacción.....	14
2.4 Mecanismos posibles para la oxidación de glicerol.....	17
3. OBJETIVOS	21
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	22
4.1 Instrumentación y equipo.....	23
4.1.1 Resonancia magnética nuclear.....	23
4.1.2 Cromatografía de gases.....	23
4.1.3 Espectroscopia infrarroja.....	26
4.2 Síntesis de los ligantes bis(imino)piridílicos.....	27
4.3 Oxidación del glicerol catalizada.....	29
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
5.1 Ligantes precursores piridílicos.....	31
5.2 Precursor catalítico [Fe(BIP ^{iPr})] Cl ₂	36
5.3 Oxidación del glicerol catalizada por ligantes nitrogenados.....	38
6. CONCLUSIONES.....	58
7. REFERENCIAS	60
8. APÉNDICE	62

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, los combustibles y la mayoría de los productos químicos básicos se producen a partir de recursos fósiles no renovables, como el carbón, el petróleo y el gas natural, lo que implica efectos negativos importantes para el medio ambiente, ya que contribuyen al aumento de contaminantes atmosféricos, por lo que la búsqueda de recursos alternativos y el desarrollo de nuevos procesos para la producción de productos químicos y combustibles se vuelven esenciales. Una de las alternativas a la cual se ha recurrido es al empleo de la biomasa como materia prima, ya que se puede convertir en productos químicos y en combustible, el caso más conocido es el biodiesel.

En los últimos años se ha generado una creciente demanda comercial del biodiesel, lo que ha dado lugar a un aumento en la oferta del glicerol, ya que éste es un subproducto importante del proceso de producción de biodiesel. Se estima que aproximadamente 1 kg de glicerol se genera por cada 10 kg de biodiesel producido (S. Hu *et al.*, 2012).

A nivel mundial, el glicerol en bruto derivado de la conversión de biodiesel ha aumentado de 200,000 toneladas en 2004 a 1.224 millones de toneladas en 2008, mientras que el mercado mundial para el glicerol refinado era de aproximadamente 900,000 toneladas en 2005 (S. Hu *et al.*, 2012). Por lo que es de gran importancia encontrar nuevas aplicaciones tanto para el glicerol refinado como para el crudo.

Para aprovechar al glicerol como recurso, en los últimos años se han estudiado diversas vías para su oxidación encontrando entre ellos a los métodos electroquímicos, biotecnológicos y catalíticos, la diferencia entre cada método, radica en la actividad y selectividad hacia la formación de un solo producto.

Los métodos catalíticos oxidativos muestran eficiencias notables, además de contener una variada gama de transformaciones oxidativas, dentro de estos métodos, se encuentra la catálisis homogénea, en la cual se han estudiado catalizadores basados en metales nobles, tales como: paladio, rodio, iridio y rutenio, los cuales han demostrado ser eficientes para un gran número de aplicaciones; sin embargo, estos últimos no han sido aplicados a escala industrial debido a su alto costo. Por otro lado, los métodos o protocolos ya existentes se basan en el uso de oxidantes no tan convencionales, así como del empleo de disolventes halogenados, causando la generación de grandes cantidades de subproductos los cuales se vuelven desechos.

La necesidad de implementar procesos químicos más sostenibles ha impulsado el desarrollo de métodos de oxidación suaves y selectivos basados en el uso de reactivos y disolventes verdes. En este contexto, el uso directo de peróxido de hidrógeno como reactivo oxidante es una característica muy deseable para los métodos o protocolos modernos. Además del empleo de catalizadores a base de los metales de transición de la primera fila, tales como: hierro, cobre, zinc y manganeso.

Debido a su abundancia, su gran compatibilidad con el medio ambiente y su efectividad para la oxidación de alcoholes en general, los compuestos de Fe(II) hechos a base de ligantes polinitrogenados se han empleado para la oxidación de glicerol a través de la catálisis homogénea, por tal motivo en el presente trabajo se estudiarán dos tipos de ligantes polinitrogenados: flexibles y rígidos (Farnetti & Crotti, 2016; Kaizer, Costas & Que, 2003), los primeros son denominados así porque su capacidad de coordinarse al centro metálico de más de una forma, por la estructura que presenta el ligante y los átomos donadores que posee, es decir, los compuestos obtenidos presentan estereoquímica, de ahí su nombre de ligantes flexibles, mientras que los ligantes rígidos se coordinan al hierro de una sola forma por la estructura que presentan, es decir, no poseen estereoquímica, provocando así la formación de una estructura en la cual los átomos donadores y el centro metálico forman una estructura rígida.

Se sabe que complejos de Fe(II) en combinación con ligantes polinitrogenados flexibles, (amino)piridílicos, mejoran la actividad y selectividad en la oxidación del glicerol (Farnetti & Crotti, 2016), debido posiblemente a la versatilidad que presentan dichos compuestos de coordinación al emplear ligantes flexibles, los cuales se pueden coordinar al centro metálico de más de una forma, como es el caso del sistema catalítico formado por el Fe(II) y el ligante bis(2-piridinilmetil)amina (BPA) el cual presenta una conversión de 20% a productos con una selectividad a dihidroxiacetona (DHA) del 80% y 20% hacía el ácido fórmico (AF).

Es de notar en los últimos años, un grupo específico de compuestos de Fe(II) con ligantes polinitrogenados, los denominados ligantes bis(imino)piridílicos (BIP) (Salanouve *et al.*, 2014), los cuales han sido exitosamente probados en reacciones catalíticas como: polimerización, oligomerización, isomerización cíclica, cicloadición, hidrosilación e hidroboración, entre otras, siendo capaces de promover y aumentar la actividad catalítica en diversos sistemas catalíticos en los cuales, otros ligantes han fallado. El éxito de este tipo de compuestos se debe posiblemente a la geometría rígida que puede llegar a presentar el Fe(II) con los átomos donadores.

La justificación del presente trabajo es diseñar catalizadores a base de Fe(II) y ligantes polinitrogenados (bis(imino)piridílicos y (amino)piridílicos) para la oxidación del glicerol, empleando como oxidante al peróxido de hidrógeno, para comparar entre sí el comportamiento catalítico que presentan dichos compuestos y, al final, proponer el mejor sistema catalítico con el cual se obtenga una mayor conversión de glicerol y una mayor selectividad hacia la formación de un solo producto.

2. ANTECEDENTES

2.1 Catálisis

Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de reacción sin consumirse, ya que disminuye la energía de activación de la reacción, lo que conduce a un menor consumo de energía. Se une a los reactivos o sustratos, para llevar a cabo la reacción catalítica, una vez concluida la reacción deseada, libera los productos de reacción para regenerar el catalizador (van Leeuwen, 2004).

La catálisis se clasifica en dos tipos: la heterogénea y la homogénea. La catálisis heterogénea es utilizada en reacciones que presentan dos fases, normalmente el catalizador está en una fase sólida y los sustratos de la reacción en otra fase (líquido o gas), los cuales reaccionan con la superficie del catalizador, por lo que al final de la reacción es sencillo separar el catalizador de los productos de reacción. La catálisis heterogénea presenta varias desventajas, ya que en general no exhiben una buena actividad y se deben emplear condiciones de reacción más severas, lo cual conlleva a procesos poco selectivos. En cambio, en la catálisis homogénea las sustancias moleculares que interaccionan con los sustratos en la misma fase, presentan una alta actividad y selectividad en condiciones más suaves de reacción, además tienen una gran compatibilidad con distintos grupos funcionales. Sin embargo, al emplear catalizadores homogéneos es difícil la separación de los productos del catalizador, ya que ambos se encuentran en la misma fase. Por lo que recientemente se han desarrollado diversas metodologías para inmovilizar al catalizador en fases sólidas (soportes inorgánicos) o líquidos (medios no convencionales como líquidos iónicos y fluidos supercríticos) (Parmeggiani & Cardona, 2012).

2.1.1 Actividad y selectividad de un catalizador

Dentro de los catalizadores homogéneos se encuentran los precursores catalíticos formados por compuestos de coordinación, los cuales están hechos a base de un metal central rodeado de ligantes (compuestos orgánicos o inorgánicos). Tanto el metal como la gran variedad de ligantes que puede poseer, determinan las propiedades del catalizador, como pueden ser actividad, selectividad y estabilidad. El éxito de los catalizadores radica en la relativa facilidad de la modificación del catalizador cambiando el entorno del ligante. Las propiedades cruciales a influenciar son la velocidad de la reacción y la selectividad para ciertos productos (van Leeuwen, 2004).

Los siguientes tipos de selectividad se pueden distinguir en una reacción química (figura 1):

- *Quimioselectividad*: selectividad entre grupos funcionales diferentes, tales como un alqueno y un hidroxilo, que son susceptibles a sufrir reacciones de oxidación, la quimioselectividad indica si el hidroxilo o el alqueno está siendo oxidado;
- *Regioselectividad*: en el caso de una oxidación donde existen alcoholes primarios y secundarios, uno de éstos puede ser oxidado preferentemente.

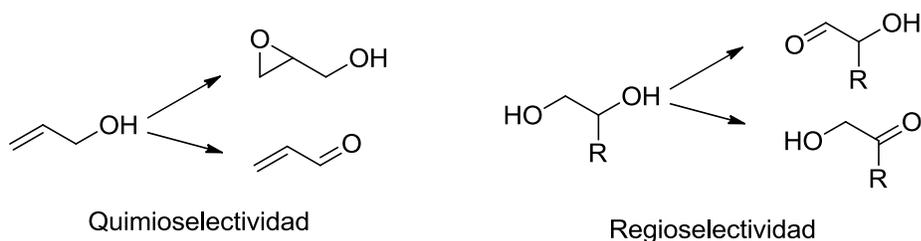


Figura 1. Selectividad de las conversiones químicas.

2.2 Catálisis sustentable

El desarrollo de procesos más eficientes, más selectivos y sostenibles es uno de los objetivos fundamentales de la química. En este sentido, la catálisis es clave ya que aproximadamente 80% de todos los productos químicos y farmacéuticos

fabricados a escala industrial son obtenidos empleando catalizadores (Salanouve *et al.*, 2014). Durante las últimas décadas se ha demostrado que los catalizadores formados con metales de transición, especialmente los conformados con metales nobles tales como paladio, rodio, iridio y rutenio, son eficientes para un gran número de aplicaciones. Sin embargo, la disponibilidad limitada de estos metales, así como su elevado precio y su toxicidad significativa, hacen necesaria la búsqueda de alternativas más económicas y respetuosas con el medio ambiente. Una posible solución a este problema podría ser incrementar el uso de catalizadores basados en metales de transición de la primera serie, tales como el hierro, el cobre, el zinc y el manganeso. Especialmente, el hierro ofrece ventajas significativas en comparación con los metales preciosos, ya que es el segundo metal más abundante en la corteza terrestre y el primero de los metales de transición. Varias sales de hierro y complejos de hierro son comercialmente accesibles a gran escala o fáciles de sintetizar. Además, los compuestos de hierro presentan baja toxicidad. En contraste con los catalizadores de metales preciosos hechos por el hombre, el hierro participa en varios sistemas biológicos, como elemento clave y esencial, por ejemplo, en las metaloproteínas para el transporte de pequeñas moléculas (oxígeno, nitrógeno, metano, etcétera) y las reacciones de transferencia de electrones. Por el carácter ácido de Lewis que poseen los iones de hierro, los catalizadores a base de éste, permiten una amplia gama de reacciones químicas, por ejemplo adiciones, sustituciones, cicloadiciones, hidrogenaciones, reducciones, oxidaciones y polimerizaciones (Enthaler, Junge & Beller, 2008).

2.2.1 Generalidades del hierro y algunos compuestos de coordinación

El hierro es un elemento químico situado en el grupo 8, periodo 4 de la tabla periódica, su configuración electrónica es $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$, como metal elemental raramente se encuentra disponible puesto que se oxida fácilmente en presencia de oxígeno, por tal motivo, el hierro se encuentra formando sales de hierro, en las cuales por lo general presenta un estado de oxidación de II y III.

El hierro puede formar compuestos de coordinación con estados de oxidación frecuentemente de II (d^6) y III (d^5), en ambos casos el número de coordinación más común para el hierro es de seis, presentando arreglos geométricos octaédricos (Plietker *et al.*, 2011).

La versatilidad en la química del hierro se refleja en la variedad de papeles que juega dentro de los sistemas biológicos, por tal motivo, en las últimas décadas se han estudiado detalles sobre el entorno de coordinación del hierro en diversos sistemas biológicos importantes como el citocromo P450, el cual es una familia de hemoproteínas que utilizan múltiples sustratos para producir reacciones enzimáticas (Svvhróder, Junge, Bitterlich & Beller, 2011).

Dentro de las hemoproteínas encontramos a la hemoglobina, la cual es una proteína que se encarga del transporte de oxígeno por los glóbulos rojos, su centro activo contiene un átomo de hierro coordinado a un grupo hemo y un fragmento de histidina. La mayoría de los compuestos de coordinación con hierro se sintetizan pensando en la biomimética que existe con los procesos de respiración de los sistemas biológicos existentes, en donde el hierro se encuentra coordinado a los nitrógenos de los grupos hemo (Schöder *et al.*, 2011), por eso una de las características importantes de los compuestos de coordinación con hierro que se sintetizan, es que los átomos donadores que se emplean generalmente son nitrógenos, es decir, ligantes nitrogenados.

2.2.1.1 Ligantes del tipo bis(imino)piridílicos y (amino)piridílicos

La mayoría de los ligantes nitrogenados están compuestos por aminas y piridinas, que son moléculas conocidas en química de coordinación y en el área de catálisis. En el caso de las aminas, contienen un nitrógeno híbrido sp^3 , son donadores σ fuertes en comparación con las fosfinas y estabilizan complejos metálicos de altos niveles de oxidación, como por ejemplo el paladio(IV) y el platino(IV). Los ligantes

de piridina son muy estables por lo que no son propensos a la oxidación, las características de unión de la piridina (y otros ligantes centrados con nitrógeno híbrido sp^2 , como las iminas), es que son buenos donadores σ y pobres aceptores π , pero no al extremo de las aminas. Al igual que las aminas, estabilizan altos estados de oxidación en los complejos metálicos (van Leeuwen, 2004).

De los ligantes nitrogenados hechos a base de iminas encontramos a los ligantes BIP, los cuales se han popularizado mediante su uso exitoso con hierro en las reacciones catalíticas de polimerización, isomerización cíclica, cicloadición, hidrosililación e hidroborcación (Salanouve *et al.*, 2014). Estos ligantes están conformados por un anillo de piridina y dos grupos imino, los cuales presentan sustituyentes arilo (figura 2).

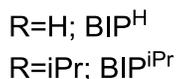
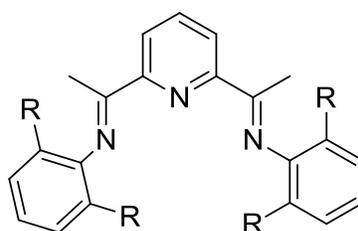


Figura 2. Estructura general de los ligantes tipo bis(imino)piridílicos, con distintos sustituyentes arilo.

Cuando este tipo de ligantes se coordina al Fe(II) la geometría que probablemente describe mejor al hierro es una pirámide de base cuadrada distorsionada, un ejemplo de este tipo de compuestos es el formado por el ligante bis(2,6-piridin)(fenil)imina (BIP^{iPr}) y el Fe(II), [Fe(BIP^{iPr})Cl₂], empleando como contraiones cloruros (Cl^-). Un ión Cl^- ocupa la posición apical (Cl2). Los cuatro átomos basales (N1, N2, N3, Cl1) son coplanares, estando el átomo de hierro fuera de este plano con dirección al cloruro apical (Cl2). Los enlaces Fe-Cl son notablemente asimétricos, con lo que el cloruro apical es significativamente más largo que el de su contrapartida basal. La unidad bis(imino)piridina es coplanar,

extendiéndose el plano para incluir al cloruro basal (Cl1), los anillos 2,6-diisopropilfenilo, están cada uno inclinado en 80° con respecto a este plano (figura 3) (Britovsek *et al.*, 1998; Britovsek *et al.*, 1999).

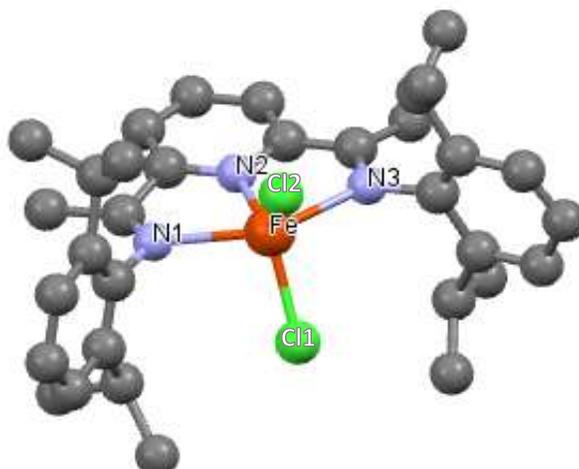


Figura 3. Estructura molecular para el compuesto $[\text{Fe}(\text{BIP}^{\text{iPr}})\text{Cl}_2]$, en donde la geometría que describe mejor al Fe(II) es un pirámide de base cuadrada.

Lo atractivo de este tipo de compuestos de Fe(II) con ligantes BIP, es que la unidad bis(imino)piridina que presentan es coplanar, y que dicho plano se puede extender para incluir al contraión (figura 4), lo que permite tener un plano libre o una cara libre del compuesto al emplear un contraión lábil, el cual se puede desplazar fácilmente para dejar libre dicho plano, y poderse llevar a cabo las reacciones químicas en las cuales el centro metálico tenga que intervenir directamente (Britovsek *et al.*, 1998; Britovsek *et al.*, 1999).

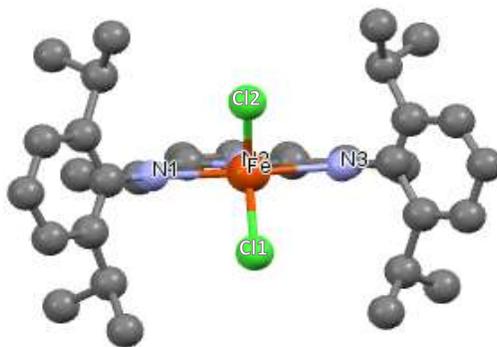


Figura 4. Estructura molecular para el compuesto $[\text{Fe}(\text{BIP}^{\text{IPr}})]\text{Cl}_2$, en la cual se puede apreciar que la unidad bis(imino)piridina es coplanar, y que dicho plano se puede extender para incluir al contraión (Cl1).

Los ligantes del tipo BIP se pueden denominar como ligantes rígidos, ya que al coordinarse con Fe(II) no presenta ningún tipo de estereoquímica, es decir, sólo hay una forma por la cual se puede coordinar al hierro, y ésta es mediante la formación de una estructura planar (N1-N2-N3-Fe-Cl1), la cual presenta nulas o escasas torsiones por ser una estructura rígida (figura 4).

Dentro de los ligantes formados por aminas y piridinas se encuentra a los ligantes tris(2-piridinilmetil)amina (TPA) y BPA (figura 5), los cuales en combinación con Fe(II) pueden formar compuestos de coordinación, teniendo como contraiones lábiles los iones Cl^- y OTf^- (Diebold & Hagen, 1998;).

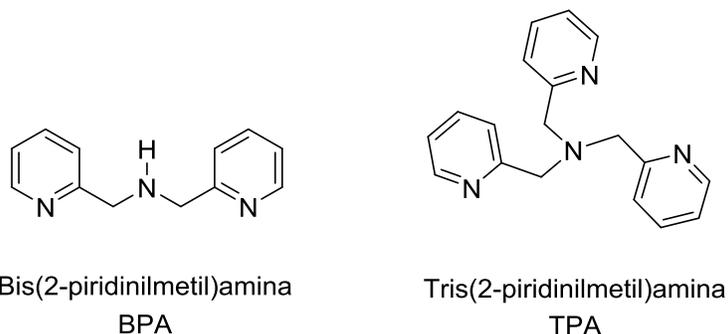


Figura 5. Estructura para los ligantes BPA y TPA, los cuales están conformados por piridinas y aminas. El ligante BPA presenta una amina secundaria y el ligante TPA presenta una amina terciaria.

El ligante tetradentado TPA puede formar compuestos de coordinación con Fe(II), empleando la sal de triflato de hierro(II) $\text{Fe}(\text{OTf})_2$, para dar el compuesto $[\text{Fe}(\text{TPA})]\text{OTf}_2$, en donde el Fe(II) presenta una geometría próxima a un octaedro distorsionado, el ligante TPA se coordina al hierro por medio de las piridinas (N2, N3, N4) y la amina terciara (N1) que posee, los otros dos sitios de coordinación están ocupados por los iones OTf^- (O1, O2), uno de estos iones se encuentra en posición *trans* a la amina terciaria y el otro en posición *trans* a una piridina (figura 6) (Diebold & Hagen, 1998; Davies, Solan & Fawcett, 2004).

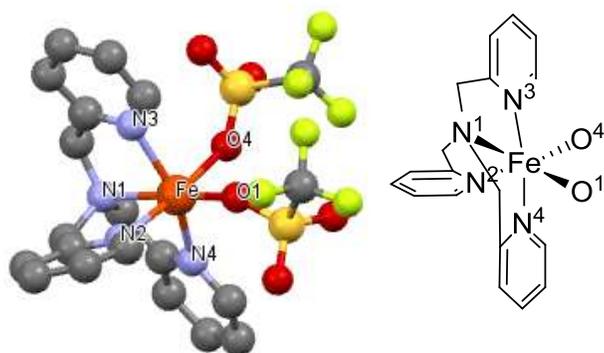


Figura 6. Estructura molecular para el compuesto $[\text{Fe}(\text{TPA})]\text{OTf}_2$ en donde el Fe(II) presenta una geometría octaédrica distorsionada.

El otro compuesto de esta misma familia que se conoce es el $[\text{Fe}(\text{TPA})_2]\text{OTf}_2$ en donde cada ligante TPA está coordinado en posición facial con el Fe(II), por medio de la amina terciaria y las dos piridinas que posee, quedando libre una piridina al no interactuar con el centro metálico (figura 7). Este compuesto presenta un equilibrio en disolución, en donde coexisten con el compuesto $[\text{Fe}(\text{TPA})](\text{OTf})_2$, al perder fácilmente una molécula de TPA (figura 8) (Diebold & Hagen, 1998; Davies, Solan & Fawcett, 2004).

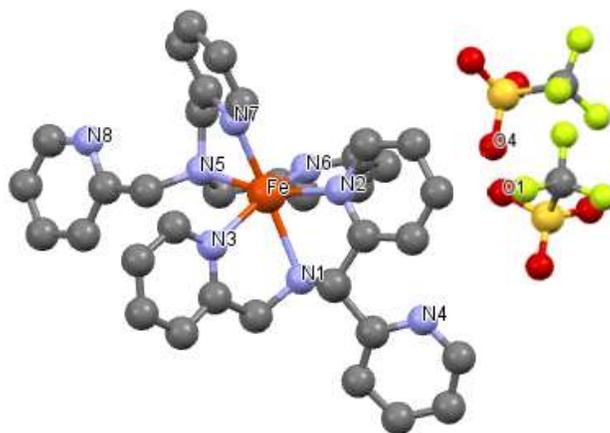


Figura 7. Estructura molecular para el compuesto $[\text{Fe}(\text{TPA})_2]\text{OTf}_2$ en donde el $\text{Fe}(\text{II})$ presenta una geometría octaédrica distorsionada, ya que al poseer iones lábiles como el OTf^- (O1, O4) permite la coordinación de dos moléculas de TPA.

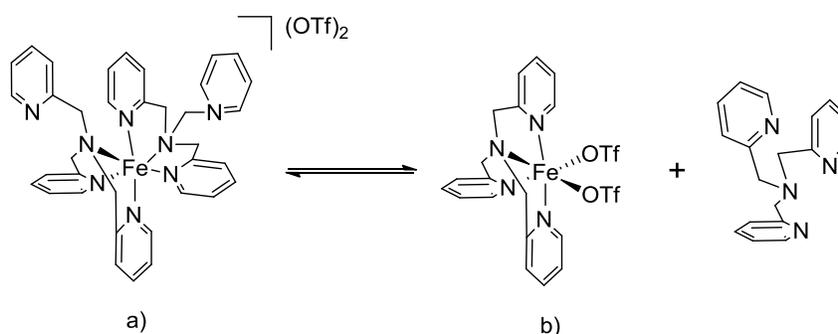


Figura 8. Equilibrio en disolución que presenta el compuesto $[\text{Fe}(\text{TPA})_2]\text{OTf}_2$ (a) al perder fácilmente una molécula de TPA, para formar así el compuesto $[\text{Fe}(\text{TPA})]\text{OTf}_2$ (b).

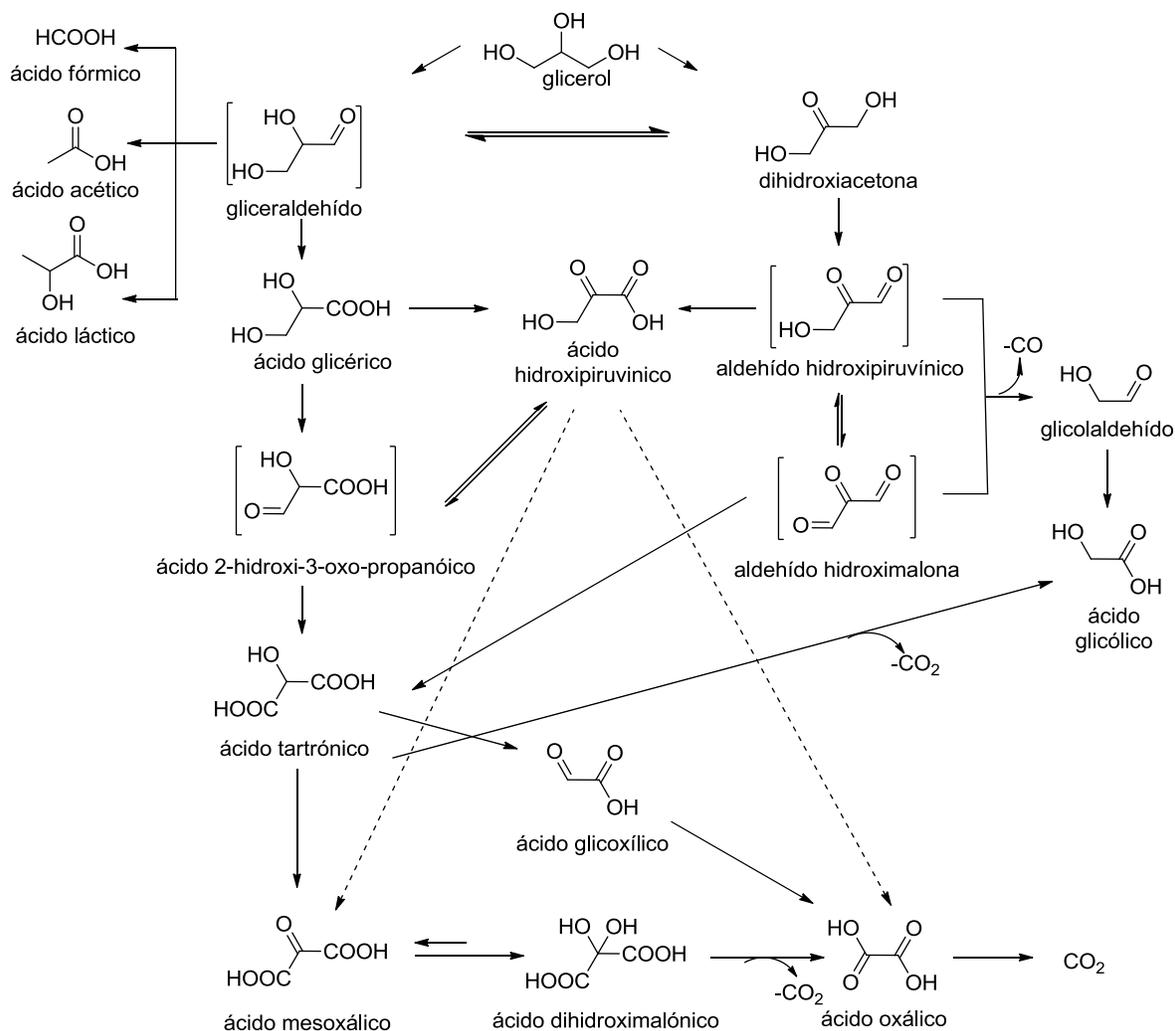
Otro tipo de ligante formado por piridinas y aminas es el BPA, el cual presenta en su estructura dos piridinas y una amina secundaria (figura 5), este ligante en combinación con $\text{Fe}(\text{II})$ se ha estudiado ampliamente, empleando distintos tipos de sales de hierro(II) como FeCl_2 , FeBr_2 y $\text{Fe}(\text{OTf})_2$, la fórmula general de los compuestos que se obtienen es $[\text{Fe}(\text{BPA})_2]\text{X}_2$, en dichos compuestos el $\text{Fe}(\text{II})$ presenta una geometría próxima a un octaedro distorsionado, con dos ligantes BPA unidos al centro metálico, siendo desplazados con facilidad los iones (Cl^- , Br^- , OTf^-), para este tipo de compuestos los grupos amino (N-H) están en posición *cis* entre sí (Lenze, *et al.*, 2013).

2.3 Oxidación de glicerol catalizada

La gran cantidad de glicerol que se forma como subproducto durante la producción de biodiesel brinda nuevas oportunidades para convertirlo en productos químicos de valor agregado. El glicerol puede convertirse en productos químicos mediante procesos catalíticos, tales como la oxidación selectiva, la hidrogenólisis selectiva, la deshidratación, la transesterificación y la esterificación selectiva de glicerol, la eterificación selectiva y la carboxilación, entre otros procesos. Existe un gran campo de investigación con el fin de encontrar nuevas aplicaciones para esta materia prima a bajos costos.

Los procesos de oxidación selectiva incluyen: (1) la oxidación de grupos hidroxilo primarios, que produce ácido glicérico, ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico y también ácido tartrónico; (2) la oxidación del grupo hidroxilo secundario, que produce la dihidroxiacetona (DHA) o ácido hidroxipiruvínico; y (3) la oxidación de los tres grupos hidroxilo, lo que produce una molécula altamente funcionalizada, el ácido mesoxálico. Todos los derivados funcionales obtenidos tienen valor comercial (esquema 1). Por citar algunos ejemplos, la DHA es el ingrediente activo principal en todas las preparaciones para el cuidado del bronceado sin sol y puede ser un componente básico de nuevos polímeros biodegradables; el ácido mesoxálico es un agente quelante potencialmente valioso que, además puede utilizarse como intermediario para la síntesis de productos químicos finos y nuevos polímeros. El ácido fórmico es ampliamente utilizado en la industria química y recientemente se investiga su capacidad como una fuente potencial de H_2 (Farnetti & Crotti, 2016).

La funcionalización extensiva de la molécula del glicerol con grupos hidroxilo de reactividad similar hace que su conversión selectiva sea particularmente difícil (Ciriminna & Pagliario, 2003).



Esquema 1. Productos de la oxidación de glicerol.

2.3.1 Generalidades de la reacción

2.3.1.1 Oxidantes empleados

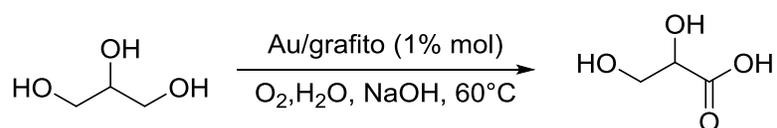
La oxidación de alcoholes primarios y secundarios a sus correspondientes compuestos carbonilo juega un papel central en la síntesis orgánica. Los métodos tradicionales para realizar tales transformaciones implican generalmente el uso de cantidades estequiométricas de oxidantes inorgánicos, especialmente reactivos de cromo (VI). Sin embargo, desde el punto de vista económico y ambiental, son deseables los métodos catalíticos que emplean oxidantes limpios tales como el aire, el O_2 y el H_2O_2 (Sheldon & Arends, 2003).

El peróxido de hidrógeno se considera como un oxidante "verde" que posee un alto contenido de oxígeno activo, la principal ventaja del H₂O₂ sobre otros oxidantes consiste en razones ambientales, debido a la generación de agua como el único subproducto (Mandelli *et al.*, 2014).

2.3.1.2 Precursores catalíticos empleados

Para controlar la oxidación selectiva del glicerol se han empleado distintos sistemas catalíticos homogéneos y heterogéneos, en los cuales se han empleado metales como el Pd, Pt, Mg, Cu y Au, así como diversos oxidantes como el aire, oxígeno molecular, peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de tert-butilo y 2,2,6,6-tetrameilpiperidina-1-oxil (TEMPO).

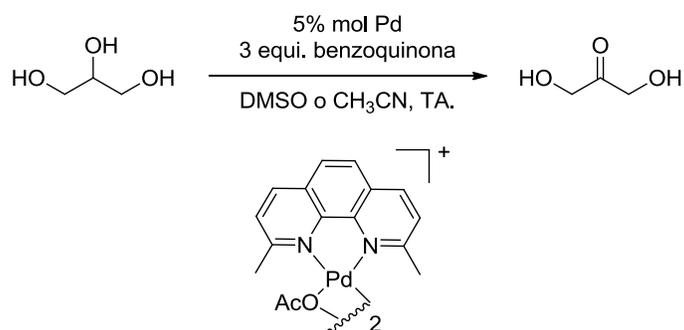
Dentro de los sistemas catalíticos heterogéneos que se han estudiado, se encuentra el conformado por Au soportado sobre grafito, el cual es capaz de oxidar al glicerol a glicerato con 100% de selectividad y una conversión aproximada de 60%, empleando como oxidante O₂ (3 O₂/bar) (esquema 2) (Ciriminna & Pagliario, 2003; Carrettin *et al.*, 2002).



Esquema 2. Oxidación del glicerol utilizando catalizadores de Au/grafito.

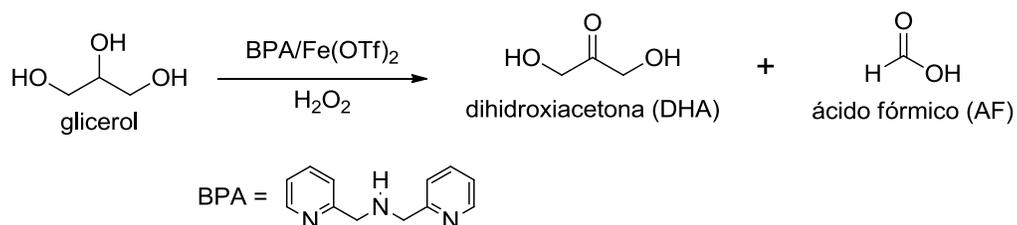
Uno de los sistemas catalíticos que se ha estudiado dentro de la catálisis homogénea es el conformado por el compuesto de Pd(II) y el ligante (2,9-dimetil-1,10-fenantrolina), para formar el compuesto [(2,9-dimetil-1,10-fenantrolina)Pd(μ -OAc)]₂(OTf)₂, el cual emplea como oxidante a la benzoquinona en presencia de aire, dicho sistema es selectivo a la oxidación del alcohol secundario para formar DHA con una selectividad de 96% y una conversión de 97%, en un tiempo de

reacción de 24 horas a temperatura ambiente (esquema 3) (Painter, Pearson & Waymounth, 2010; Conley *et al.*, 2007).



Esquema 3. Oxidación del glicerol utilizando un compuesto de Pd(II).

Con la finalidad de sustituir a los metales nobles como catalizadores, se han estudiado compuestos hechos a base de Fe(II) y ligantes nitrogenados polidentados, como es el caso del sistema catalítico formado por el ligante BPA y la sal de $\text{Fe}(\text{OTf})_2$, el cual emplea como oxidante al H_2O_2 , presentando una conversión del 26% a productos, con una selectividad a DHA del 80% y a AF del 20% (esquema 4) (Farnetti & Crotti, 2016). Este tipo de sistemas catalíticos presentan un menor impacto ambiental dado que el centro metálico es biocompatible, y los subproductos generados por el empleo de H_2O_2 como oxidante son inocuos, por lo que representa un protocolo sustentable.



Esquema 4. Oxidación del glicerol utilizando un compuesto de Fe(II) y ligantes nitrogenados polidentados, $[\text{Fe}(\text{BPA})_2](\text{OTf})_2$.

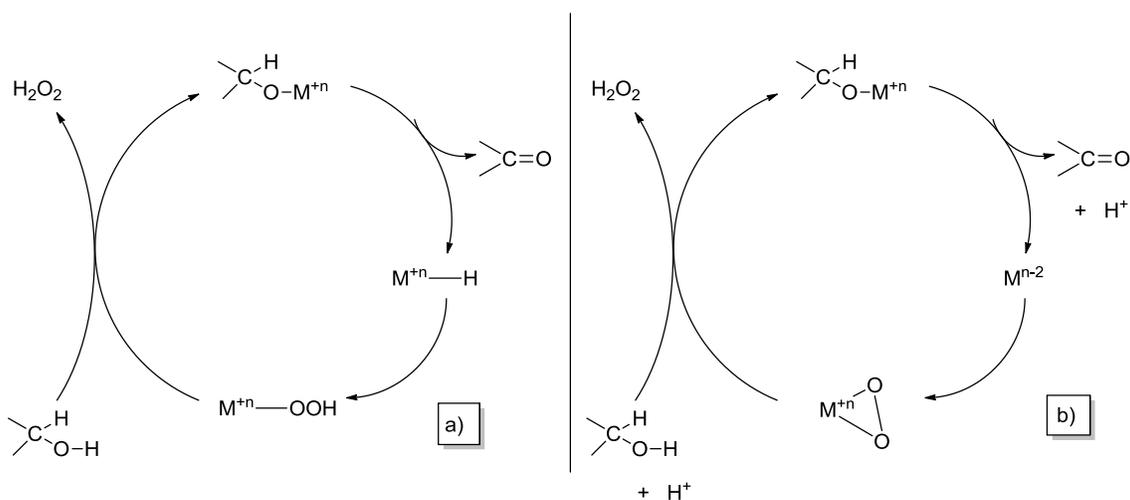
Para este sistema catalítico es necesaria la presencia de un exceso de ligante (BPA/Fe, 3:1) para aumentar la selectividad hacia un solo producto en particular, la DHA. La influencia del ligante en la selectividad está ligada a la capacidad que

presenta éste para mantenerse unido al menos un BPA hacia el hierro durante la reacción catalítica. Por otro lado, la formación de AF es promovida por otro tipo de catalizador, probablemente sin la coordinación de BPA al Fe(II), es decir, el Fe(OTf)₂ es el responsable de la actividad catalítica observada (Farnetti & Crotti, 2016).

2.4 Mecanismos posibles para la oxidación de glicerol

Las propuestas mecanísticas para la oxidación de glicerol están basadas en los mecanismos propuestos para la oxidación catalizada de alcoholes por compuestos de metales de transición tardía, particularmente aquellos elementos del grupo VIII. Los principales pasos para la oxidación de alcoholes catalizada (esquema 5a) son:

- i. La deshidrogenación del alcohol por medio de la eliminación β -hidruro a partir del intermediario meta-alcoxi para generar una especie metal-hidruro.
- ii. La oxidación de la especie metal-hidruro por la presencia de O₂, presumiblemente a través de la inserción del oxígeno en el enlace M-H con la formación de H₂O₂.

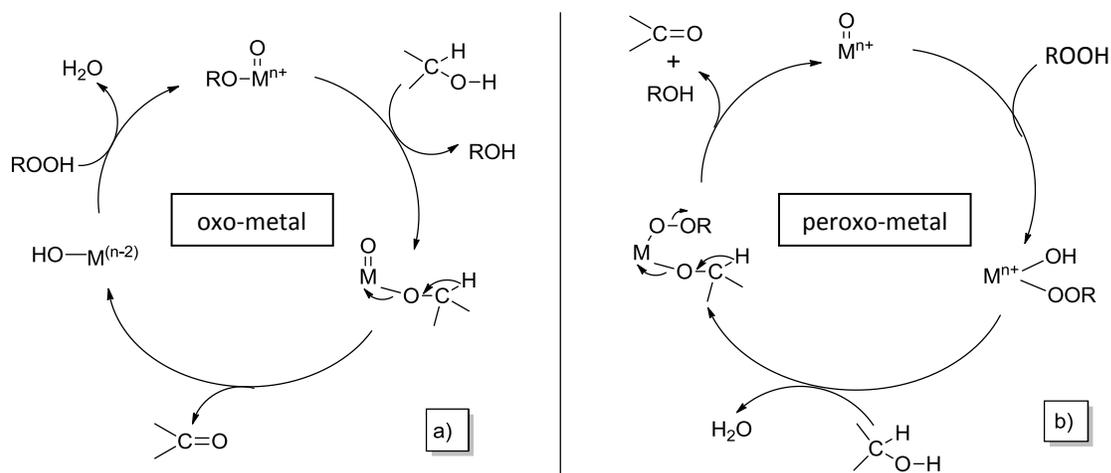


Esquema 5. Mecanismo para la oxidación aeróbica de alcoholes catalizada por compuestos metálicos, en donde “n” representa el estado de oxidación del centro metálico.

De manera alterna pueden existir otros pasos a los ya mencionados anteriormente para la oxidación de alcoholes catalizada, como es la eliminación reductiva de la especie metal-alcoxi, liberando así el alcohol oxidado y el protón, este paso puede llevarse a cabo directamente o por la vía de un intermediario metal-hidruro (esquema 5b). Estas reacciones son promovidas por bases, las cuales se emplean como cocatalizadores, ya que presumiblemente facilitan la formación de un intermediario alcoxi-metálico y/o la eliminación β -hidruro. Algunos iones metálicos que operan a través de esta vía son el Pd(II), Ru(III) y Rh(III).

Las oxidaciones de alcoholes catalizadas por metales empleando como oxidante al peróxido de hidrógeno o hidroperóxido de alquilo pueden proceder por dos vías, que incluyen las especies peroxo-metal y oxo-metal, como oxidantes activos, respectivamente (esquema 6). En la vía peroxo-metal el ión metálico permanece en el mismo estado de oxidación durante todo el ciclo catalítico, y la presencia de H_2O_2 es necesaria para llevarse a cabo la oxidación. Por el contrario, la vía oxo-metal implica reacciones redox, un cambio en el estado de oxidación del ión metálico de dos electrones y la oxidación del alcohol se lleva a cabo en ausencia de H_2O_2 (Mandelli *et al.*, 2014).

Las vías de peroxo-metal son comunes con iones de metales de transición tempranos con una configuración d^0 , como el Mo(IV), el W(VI), el Ti(V) y el Re(VII), que son oxidantes relativamente débiles. Las vías de oxo-metal son características de los últimos elementos de transición y los elementos de transición de la primera serie, como el Cr(VI), el Mn(V), el Os(VIII), el Ru(VI) y el Fe(V), que son oxidantes fuertes con altos estados de oxidación. Algunos metales pueden funcionar a través de ambas vías dependiendo del sustrato, por ejemplo, el vanadio(V) opera a través de una vía peroxo-metal en la epoxidación de olefinas, pero en las oxidaciones de alcoholes, emplea una vía oxo-metal (Mandelli *et al.*, 2014).



Esquema 6. Mecanismos de oxidación vía oxo-metal y peroxo-metal para la oxidación de alcoholes.

Los pasos claves que presenta la vía oxo-metal como la vía peroxo-metal (esquema 6) son:

- i. La formación de una especie intermediaria metal-alcoxi.
- ii. La deshidrogenación del alcohol por medio de una eliminación β -hidruro a partir del intermediario metal-alcoxi formado, para la obtención del alcohol oxidado.
- iii. La formación de H_2O como único subproducto de reacción.

Un intermediario oxo-metal puede formarse a partir de una reacción de transferencia de carga ligante-metal, que experimenta la especie peroxo-metal formada inicialmente, para dar como resultado la oxidación de la especie peroxo y la reducción del centro metálico (Mandelli *et al.*, 2014).

En síntesis, el empleo de sistemas catalíticos conformados por compuestos de Fe(II) con ligantes polinitrogenados, y el empleo de H_2O_2 como oxidante para la oxidación de glicerol, involucran la posible formación de isómeros geométricos de los compuestos de coordinación de Fe(II), cambios en el estado de oxidación del hierro y la posibilidad de presentar dos vías de reacción para la oxidación de glicerol.

Con base en todo lo planteado anteriormente, en el presente trabajo se aborda el estudio de la actividad catalítica de los compuestos de coordinación de Fe(II) con ligantes nitrogenados rígidos y flexibles para la oxidación de glicerol, proponiendo un protocolo sustentable al emplear como oxidante H_2O_2 , dicho protocolo se apoya en la caracterización de los distintos compuestos a obtener con técnicas de RMN y CG.

En los dos siguientes apartados se detallan los objetivos del trabajo y el procedimiento experimental empleado para la síntesis de los compuestos, así como las técnicas y los métodos instrumentales que se emplearon con cada compuesto sintetizado y con cada sistema catalítico empleado.

3. OBJETIVOS

Objetivo General

- El presente trabajo tiene como objetivo estudiar los compuestos de coordinación formados por Fe(II) y ligantes polinitrogenados (BPA, TPA, BIP^H, BIP^{iPr}) como precursores catalíticos en la oxidación de glicerol, para analizar la correlación que pudiera existir entre la estructura que presentan dichos precursores catalíticos con la selectividad y conversión que puedan exhibir, ya que algunos de ellos pueden llegar a presentar isomería geométrica.

Objetivos Particulares

- Sintetizar y caracterizar los ligantes polinitrogenados BIP^H y BIP^{iPr}.
- Establecer condiciones de reacción adecuadas para la oxidación catalítica de glicerol, empleando como precursores catalíticos a los compuestos de Fe(II) con ligantes polinitrogenados y empleando como oxidante H₂O₂.
- Estudiar la correlación entre el precursor catalítico formado con los ligantes polinitrogenados (rígido o flexible) en combinación con Fe(II), y la actividad y selectividad en la reacción de oxidación de glicerol con H₂O₂.
- Caracterizar los posibles productos a obtener de la oxidación catalítica de glicerol mediante CG, CG-EM y RMN ¹H y ¹³C.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe detalladamente el equipo instrumental empleado, las materias primas y la metodología utilizada en la síntesis y caracterización del compuesto 2,6-diacetilpiridina y los ligantes bis(imino)piridílicos (BIP^H y BIP^{iPr}). Además se especifica sobre los métodos utilizados para las evaluaciones catalíticas en la oxidación de glicerol, empleando como precursores catalíticos a los compuestos formados por Fe(II) y ligantes polinitrogenados, empleando como oxidante H₂O₂.

La síntesis de los ligantes y de las reacciones catalíticas fueron llevadas a cabo bajo atmósfera de nitrógeno, utilizando técnicas estándar de Schlenck en una línea de vacío/N₂. Los disolventes utilizados durante las síntesis se secaron usando desecantes apropiados, CH₃CN con CaH₂, THF con Na/benzofenona, y se utilizaron después de destilarse en atmósfera de nitrógeno. El naftaleno que se emplea como estándar interno en la cromatografía de gases se recristalizó en etanol. Los reactivos 2,6-dibropiridina (24%), n-butil litio 2.5 mol/L en hexano, tetrametiletilendiamina (TMEDA) (99%), *N,N*-dimetilacetamida (DMA) (99%), Bis(2-piridinilmetil)amina (BPA) (97%), Tris(2-piridilmetil)amina (TPA) (98%), ácido fórmico (88%), ácido clorhídrico 2 eq/L, naftaleno (99%), 2,6-diisopropilanilina (90%), anilina (≥99.5%), glicerol (99.5%), peróxido de hidrogeno (30%), trifenilfosfina (≥95%), y triflato de hierro(II) (85%) son comerciales y se compraron a Sigma-Aldrich. Para la síntesis del compuesto 2,6-diacetilpiridina se siguieron los procedimientos descritos en la literatura (Cai, Hughes & Verhoeven, 1996; Salanouve *et al.*, 2014; Totts, Raiford & Keshavarz-K, 1993). Para la síntesis de los ligantes BIP^{iPr} y BIP^H se siguió el método ya reportado (Fan *et al.*, 2004) con algunas modificaciones; para cada compuesto sintetizado se verificó su formación empleando RMN ¹H, y por último se comenta el método utilizado para las evaluaciones catalíticas de los compuestos de hierro con ligantes nitrogenados.

4.1 Instrumentación y equipo

4.1.1 Resonancia magnética nuclear

Los espectros de RMN ^1H y ^{13}C fueron obtenidos utilizando espectrómetros de resonancia magnética nuclear Varian (Unity Inova) operando a 400 y 300 MHz, de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAI). Para todos los compuestos se utilizó CDCl_3 como disolvente, el cual se utilizó para referenciar los espectros de ^1H ($\delta = 7.26$), a excepción de las determinaciones de reacción por RMN en donde se empleó una mezcla 1:1 $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$, los espectros obtenidos se reportan en ppm y las constantes de acoplamiento se reportan en Hz. Se utiliza el programa Mestrenova para la visualización y manejo de los espectros.

4.1.2 Cromatografía de gases

La conversión y la selectividad de las reacciones catalíticas fueron determinadas con un cromatógrafo de gases, de la marca Agilent 7890A, empleando como gas acarreador nitrógeno y un detector TCD. La mezcla de reacción se inyectó con split 1:100 a 100°C con una columna capilar CP-WAX 52CB (30 m de longitud, 0.25 mm de diámetro, 0.25 mm de grosor), dicho equipo se encuentra en el laboratorio 100 del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, bajo resguardo del Dr. Jesús Gracia Mora.

Tabla 1. Condiciones de operación del CG (método para determinar DHA y AF).

Temperatura del Inyector	220 °C
Temperatura del Detector TCD	220 °C
Temperatura de la Columna	100°C [0 min] y rampa hasta 220°C [22 min] con velocidad de calentamiento de 10°C/min.
Split	100
Gas Acarreador	N_2
Flujo de N_2	2 mL/min

Tabla 2. Tiempo de retención para los reactivos, productos y estándar interno (método para determinar DHA y AF).

Compuestos	Tiempo de retención
Ácido Fórmico	7.2 min
Naftaleno	10.3 min
Dihidroxiacetona	14.3 min
Glicerol	17.8 min

Tabla 3. Condiciones de operación del CG (método para determinar ácido acético entre otros).

Temperatura del Inyector	220°C
Temperatura del Detector TCD	220°C
Temperatura de la Columna	80°C [15 min] y rampa hasta 220°C [22 min] con velocidad de calentamiento de 10°C/min.
Split	100
Gas Acarreador	N ₂
Flujo de N ₂	2 mL/min

Tabla 4. Tiempo de retención para los reactivos, productos y estándar interno (Método para determinar ácido acético entre otros).

Compuestos	Tiempo de retención
Ácido acético	17.41 min
Ácido fórmico	20.02 min
Dihidroxiacetona	29.9 min
Glicerol	34.8 min

Se realizaron disoluciones para el 20, 40, 60 y 80% de conversión para el sustrato y los posibles productos (DHA y AF). Para cada disolución se pesó lo correspondiente al porcentaje de conversión, tanto para el sustrato como para los posibles productos a obtener, para todos los casos se empleó 1 mL de metanol añadido con una pipeta volumétrica y 13.20 mg de naftaleno (0.103 mmol), estándar interno. Dichas disoluciones se colocaron en los viales para el CG y se inyectaron con las condiciones ya determinadas (tabla 5).

Se emplea naftaleno como estándar interno aunque éste no presente un tr y una estructura similar a la DHA y el AF, ya que al no contar con la absoluta certeza de que son los únicos productos a obtener de la oxidación de glicerol, se debe de

evitar el empleo de estándares internos cuyos tr se encuentre en un intervalo de 6 a 9 min y de 12 a 20 min, ya que dichos rangos albergan los tr de la DHA y AF, y por ende también los tr de los posibles nuevos productos a detectar, ya que se espera que estos productos varíen muy poco entre la DHA y el AF en cuanto a su masa y estructura, además en la literatura no se ha reportado ningún tipo de solapamiento entre la señal del naftaleno y la señal de algún otro producto diferente a la DHA y AF.

Tabla 5. Disoluciones para curvas de calibración empleando como estándar interno naftaleno (0.103 mmol).

1 mL MeOH	Gly mmol/mg	DHA mmol/mg	AF mmol/mg
20% solución 1	0.0412/3.81	0.0206/3.82	0.0412/2.12
40% solución 2	0.0824/7.63	0.0412/7.65	0.0824/4.24
60% solución 3	0.1236/11.44	0.0618/11.47	0.1236/6.378
80% solución 4	0.1648/15.25	0.0824/15.29	0.1648/8.49

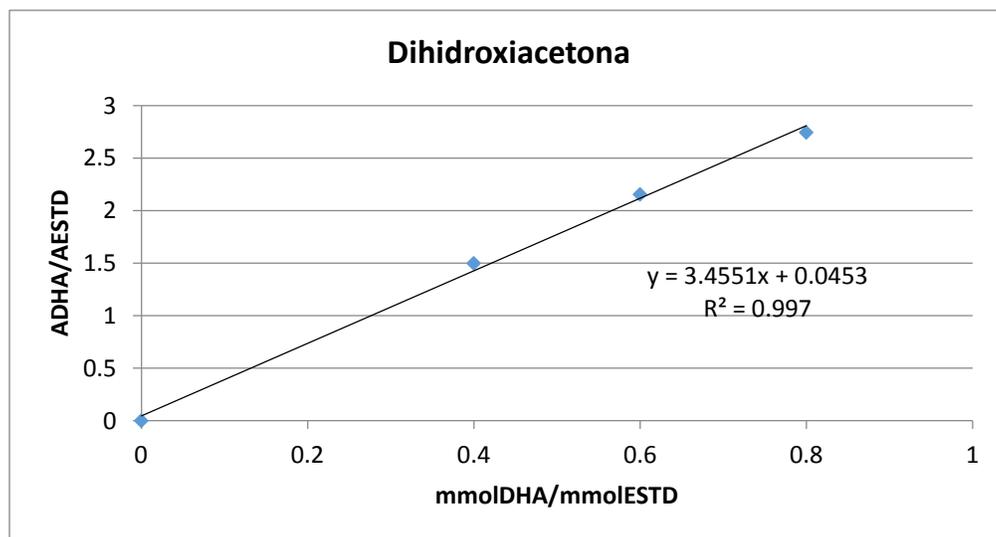


Figura 9. Curva de calibración para la dihidroxiacetona.

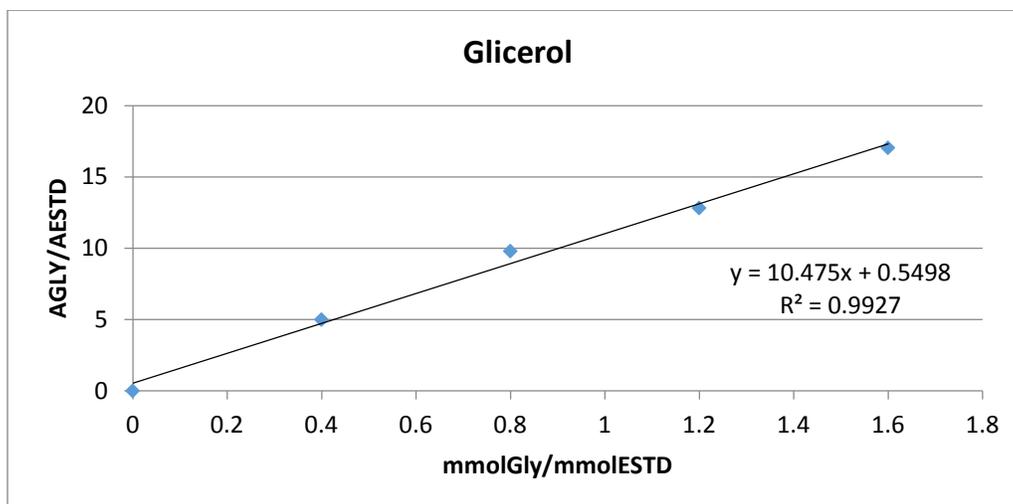


Figura 10. Curva de calibración para el glicerol.

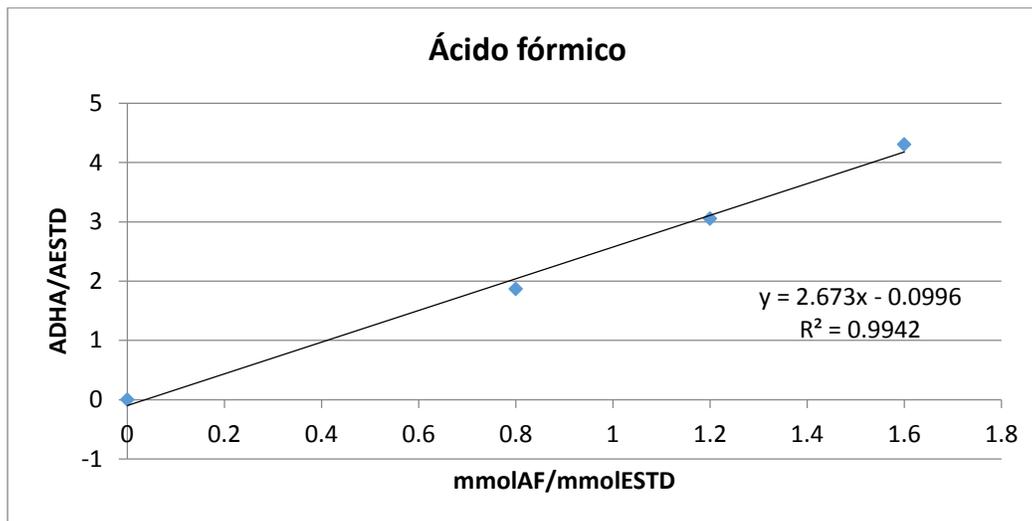


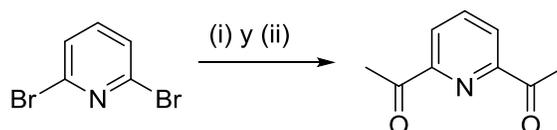
Figura 11. Curva de calibración para el ácido fórmico.

4.1.3 Espectroscopia infrarroja

Los espectros de IR fueron obtenidos utilizando un espectrómetro FT-IR de la marca PerkinElmer modelo (Spectrum Two), el cual se encuentra dentro de la Facultad de Química, UNAM. Se utiliza el programa OriginPro8 para la visualización y manejo de los espectros.

4.2 Síntesis de los ligantes bis(imino)piridílicos

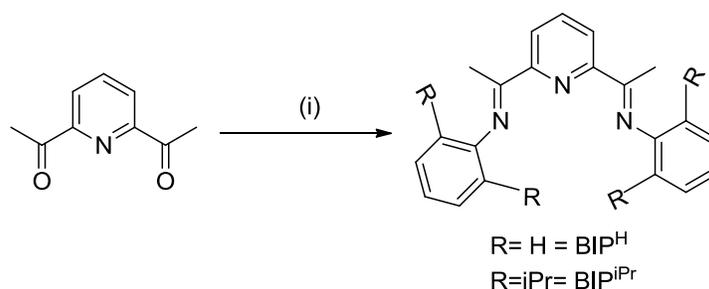
2,6-diacetilpiridina. En un matraz Schlenk se colocó n-butil litio 1.5 mol/L (13.5 mL 33.76 mmol) y tetrametiletilendiamina (5.05 mL, 33.76 mmol) en THF (20 mL) a -78°C . Se adicionó gota a gota una disolución de 2,6-dibropiridina (2 g, 8.44 mmol) en THF (27 mL). La reacción se mantuvo a -78°C por 2 h. Posteriormente, se adicionó gota a gota N,N-dimetilacetamida (1.12 mL, 22.81 mmol) a -78°C . La reacción alcanzó la temperatura ambiente en un lapso de 4 h. Para finalizar la reacción se hidroliza con HCl 6 eq/L (15 mL). Se extrajo la fase acuosa con éter dietílico (3 x 10 mL), las fases orgánicas se secaron con sulfato de magnesio y se concentraron a baja presión, para resultar en un aceite amarillo, el cual se purificó mediante una cromatografía en columna (eluyente hexano:acetato de etilo 10:1). Se aisló un sólido blanco. (Rendimiento: 10.7 %). RMN ^1H (CDCl_3) δ : 8.21 (doblete, 2H, $^3\text{J} = 7.5$ Hz), 7.98 (pseudo triplete, 1H, $^3\text{J} = 7.5$ Hz), 2.79 (singulete, 6H).



Esquema 7. (i) nBuLi, TMEDA en THF, -78°C , 2 h; (ii) N,N-dimetilacetamida, -78°C a 25°C , 4 h.

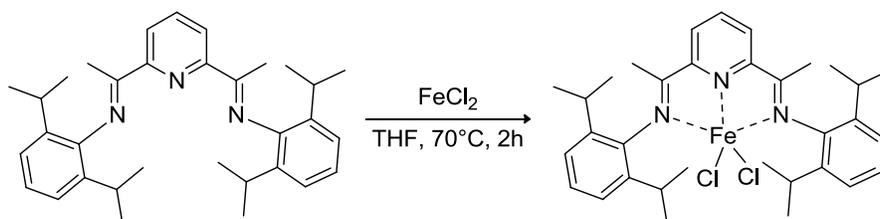
Síntesis del ligante bis(2,6-piridin)(fenil)imina (BIP^H). En un matraz de bola se colocaron 2,6-diacetilpiridina (0.074 g, 0.456 mmol) y anilina (0.087 mL, 0.9576 mmol), se disolvieron en MeOH (5 mL) junto con unas gotas de ácido fórmico. La mezcla resultante se agita bajo reflujo (70°C) por 15 h. Al término del tiempo de la reacción, se deja enfriar a 0°C por 5 h. Una vez terminado el tiempo de enfriado se obtienen unos cristales de color amarillo-naranja del producto deseado, los cuales se aislaron por filtración como cristales de color amarillo. (Rendimiento 63%). RMN ^1H (CDCl_3) δ : 8.35 (doblete, 2H, $\text{J} = 7.8$ Hz), 7.87 (pseudo triplete, 1H, $^3\text{J} = 7.8$ Hz), 7.38 (múltiplete, 4H), 7.11 (múltiplete, 2H), 6.84 (doblete dobleteado, 4H, $^3\text{J} = 8.4$ Hz, $^4\text{J} = 1.2$ Hz), 2.4 (singulete, 6H).

Síntesis del ligante bis(2,6- piridin)(diisopropilfenil)imina (BIP^{iPr}). Se realizó un procedimiento similar al descrito para BIP^H empleando diisopropilanilina (0.9576 mmol) en vez de anilina. Se obtuvieron cristales de color amarillo-naranja del producto deseado. (Rendimiento 80%). RMN ¹H (CDCl₃) δ: 8.53 (doblete, 2H, ³J=7.8 Hz), 7.95 (pseudo triplete, 1H, ³J=7.8 Hz), 7.19 (múltiplete, 4H), 7.12 (doble de doble, 2H, ³J= 7.11 Hz), 2.78 (múltiplete, 2H, ³J=6.8 Hz), 2.29 (singulete, 6H), 1.18 (doblete dobleteado, 24H, ³J=6.8 Hz, ⁴J=2.0 Hz). IR (cm⁻¹): 1641 (C=N).



Esquema 8. (i) Anilina o 2,6-diisopropilanilina en metanol con ácido fórmico, 70°C por 15 h.

Síntesis del compuesto [Fe(II)BIP^{iPr}Cl₂]. En un schlenk previamente purgado, bajo atmósfera de nitrógeno, se agregó el ligante BIP^{iPr} (50 mg, 0.104 mmol) y FeCl₂ anhidro (12.60 mg, 0.099 mmol), se agregan 5 mL de THF. La mezcla resultante se agita bajo reflujo (70°C) por 2 horas, obteniendo una disolución azul intenso con un precipitado, se enfría la disolución a 0 °C y se filtra, se lava con THF frío y se seca a vacío. Se obtuvo un sólido de color azul intenso. (Rendimiento 53%) IR (cm⁻¹): 2964 (=C-H), 1576 ν(C=N) y 1450 (C=C).



Esquema 9. Síntesis del complejo [Fe(BIP^{iPr})Cl₂].

4.3 Oxidación del glicerol catalizada

Método general. En un matraz Schlenk la sal de $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ (3.54 mg, 0.010 mmol) y el ligante nitrogenado (0,1, 2 o 3 equivalentes) en acetonitrilo seco (0.35 mL), después de 5 min, se le añadió el glicerol en agua (disolución 1.0 mol/L, 0.35 mmol) con la ayuda de una microjeringa se agregó el H_2O_2 (2.8 o 1 equivalente) gota a gota a través de una microjeringa, dejándose en agitación vigorosa por 90 min a 25°C. Para detener la reacción de oxidación se añadió trifenilfosfina, verificando la nula presencia de peróxidos mediante una prueba con yoduro de potasio. Se agregó el naftaleno (0.103 mmol) como estándar interno para la determinación por CG. La determinación por CG se realizó directamente del crudo de reacción y en algunos casos se secó previo al análisis de CG con sulfato de sodio. La conversión y la selectividad de la oxidación del glicerol catalizada por el Fe y los ligantes nitrogenados se determinaron por cromatografía de gases, por lo cual fue necesario el montaje del método cromatográfico (tabla 5) y de la calibración con los reactivos y productos posibles (tabla 7 y 8). La conversión y la selectividad se calcularon utilizando el área integrada de cada señal del cromatograma y analizándolas con las curvas de calibración con estándar interno (naftaleno).

Determinación de actividad y selectividad por RMN. En un matraz Schlenk se colocó la sal de $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ (3.54 mg, 0.010 mmol) y el ligante nitrogenado (1 o 3 equivalentes) en CD_3CN seco (0.35 mL), después de 5 min se le añadió el glicerol en D_2O (disolución 1.0 M, 0.35 mmol). Se agregó el H_2O_2 (2.8 o 1 equivalente) gota a gota a través de una microjeringa, dejándose en agitación vigorosa por el tiempo deseado (90 min o 30 min) a 25°C. Para detener la reacción de oxidación se añadió trifenilfosfina, verificando la nula presencia de peróxidos mediante una prueba con yoduro de potasio. La determinación de los productos de la oxidación se realizó directamente del crudo de la reacción mediante RMN unidimensional y/o bidimensional, empleando como disolvente cloroformo deuterado, y para unos casos se empleó metanol deuterado, cuando se observaba la formación de un precipitado en el crudo de reacción.

RMN ^1H (CD_3OD , 400 MHz) δ : glicerol (3.71 ppm, 3.62 ppm y 3.56 ppm); DHA (3.32 ppm); ácido acético (2.00 ppm).

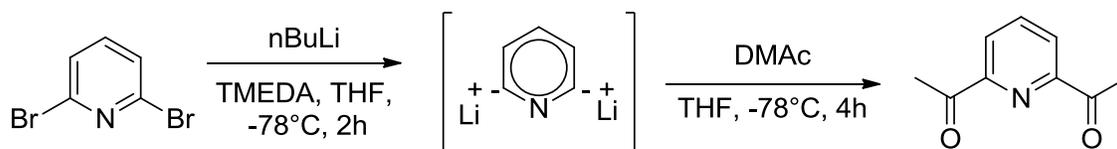
RMN ^{13}C (CD_3OD , 400 MHz) δ : glicerol (73.41 ppm y 64.01 ppm); DHA (212.33 ppm y 66.45 ppm); ácido acético (176.39 ppm).

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se discuten los resultados del proyecto en cuanto a la actividad de los diferentes compuestos de hierro empleados en la oxidación catalizada del glicerol.

5.1 Ligantes precursores piridílicos

La obtención de los ligantes bis(imino)piridílicos requiere del compuesto 2,6-diacetilpiridina, el cual se obtuvo a partir del derivado bromado (2,6-dibromopiridina), este último se hace reaccionar con n-butilio en presencia de tetrametiletilendiamina (TMEDA) para favorecer la formación del derivado piridina litiado. El último paso de la reacción es la adición de N,N-dimetilacetamida (DMAc), para obtener el compuesto 2,6-diacetilpiridina. Se obtuvo con un rendimiento bajo, debido a que el intercambio de litio-halógeno es un proceso reversible que conduce a un equilibrio químico (esquema 7), en donde resulta favorecido el compuesto monolitiado al ser más estable que el compuesto dilitiado (Potts, Raiford & Keshavarz-K, 1993), y por ende, se obtiene en mayor proporción el compuesto monoacetilado que el diacetilado. La mezcla de productos se purificó por cromatografía en columna soportada en sílice. La caracterización del compuesto se realizó mediante RMN-¹H, y el espectro obtenido coincide con el reportado (Potts, Raiford & Keshavarz-K, 1993).



Esquema 10. Litiación y acetilación del compuesto 2,6-dibromopiridina para la obtención del compuesto 2,6-diacetilpiridina.

En el espectro de RMN de ¹H para el compuesto 2,6-diacetilpiridina se aprecian 3 grupos de señales (figura 12). La primera señal se asigna al protón unido al C2, el

cual origina un doblete centrado en 8.21 ppm, integra para dos protones y presenta una constante de acoplamiento a tres enlaces de distancia con el protón unido al C1 de $^3J=7.5$ Hz (C2-C1), este desplazamiento observado es el resultado del campo inducido por el grupo carbonilo, grupo electroattractor que provoca que las señales aparezcan hacia campo bajo (Wade, 2011). La señal alrededor de 7.98 ppm corresponde al protón unido al C1, el cual origina un pseudo triplete que integra para un protón, con una constante de acoplamiento de $^3J=7.5$ Hz (C2-C1) con el protón unido al C2 a tres enlaces de distancia. Por último se aprecia un singulete en 2.79 ppm que integra para seis protones, el cual se asigna a los protones unidos al C3 (grupo metilo), dichos protones presentan ambientes magnéticos equivalentes, por lo que tienen un mismo desplazamiento químico.

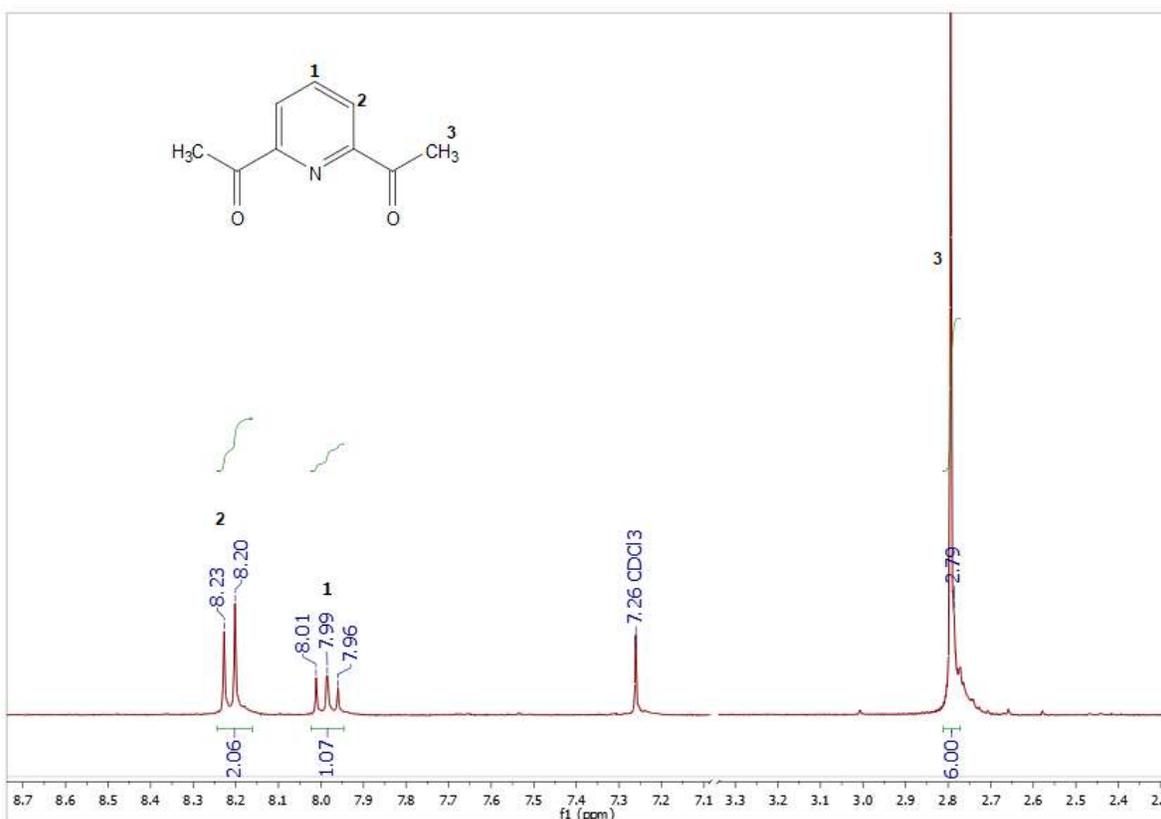
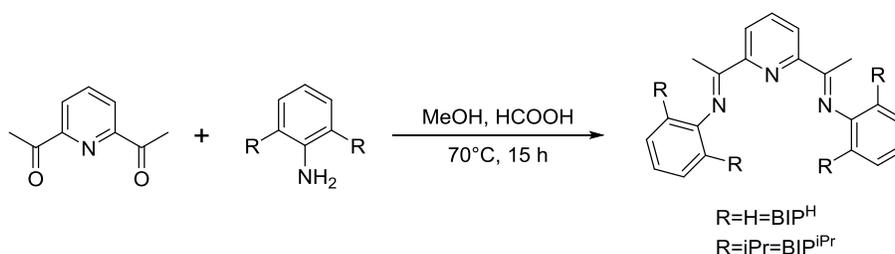


Figura 12. Espectro de RMN- ^1H (300 MHz, CDCl₃) para el compuesto 2,6-diacetilpiridina.



Esquema 11. Reacciones de condensación para la obtención de los ligantes bis(imino)piridílicos.

La síntesis de los ligantes bis(imino)piridílicos se realizaron mediante la condensación promovida por ácido fórmico del compuesto 2,6-diacetilpiridina con la amina correspondiente (anilina o 2,6-diisopropilanilina), empleando como disolvente metanol. El ácido fórmico promueve el ataque nucleofílico de la amina hacia los grupos carbonilos del compuesto 2,6-diacetilpiridina. Los compuestos obtenidos se recrystalizaron en metanol, obteniéndose rendimientos del 63% para el compuesto BIP^H y 80% para el compuesto BIP^{iPr} (esquema 11). Para el ligante BIP^H se obtuvieron microcristales de color amarillo y para el ligante BIP^{iPr} se obtuvieron cristales de color amarillo-naranja. La caracterización de los compuestos se realizó mediante RMN- 1H , y los espectros obtenidos coinciden con los reportados (Guo *et al.*, 2015; Salanouve *et al.*, 2014).

Para el ligante BIP^H se obtuvo el espectro de RMN de 1H donde se aprecian seis grupos de señales (figura 13), de las cuales dos corresponden al anillo de la piridina y las otras cuatro pertenecen a sus sustituyentes. La señal alrededor de 8.35 ppm es originada por el protón unido al C2, el cual origina un doblete que integra para dos protones, con una constante de acoplamiento con el protón unido al C1 a tres enlaces de distancia de $^3J=7.8$ Hz (C1-C2). El desplazamiento químico de esta señal es debido a la presencia del grupo imino, grupo electroattractor, en donde se observa que dicho grupo es más electroattractor que el grupo carbonilo. El protón unido al carbono C1 genera un pseudo triplete centrado en 7.87 ppm que integra para un protón con una constante de acoplamiento de $^3J=7.8$ Hz (C1-C2) con el protón unido al C2 a tres enlaces de distancia.

Para el sustituyente arílico del grupo imino, el protón unido al C5 presenta un múltiplete centrado en 7.38 ppm que integra para cuatro protones. El protón unido al C6 presenta un multiplete centrado en 7.11 ppm, el cual integra para dos protones. Los protones unidos al C4, originan un doblete dobleteado centrado en 6.84 ppm que integra para cuatro protones con dos constantes de acoplamiento, una con el protón unido al C5 a tres enlaces de distancia de $^3J=8.4$ Hz y otra con el protón unido al C6 a cuatro enlaces de distancia de $^4J=1.2$ Hz. Los protones del metino, los protones unidos al C3, originan un singulete en 2.42 ppm que integra para seis protones, dichos protones tienen ambientes magnéticos equivalentes y presentan los mismos desplazamientos químicos.

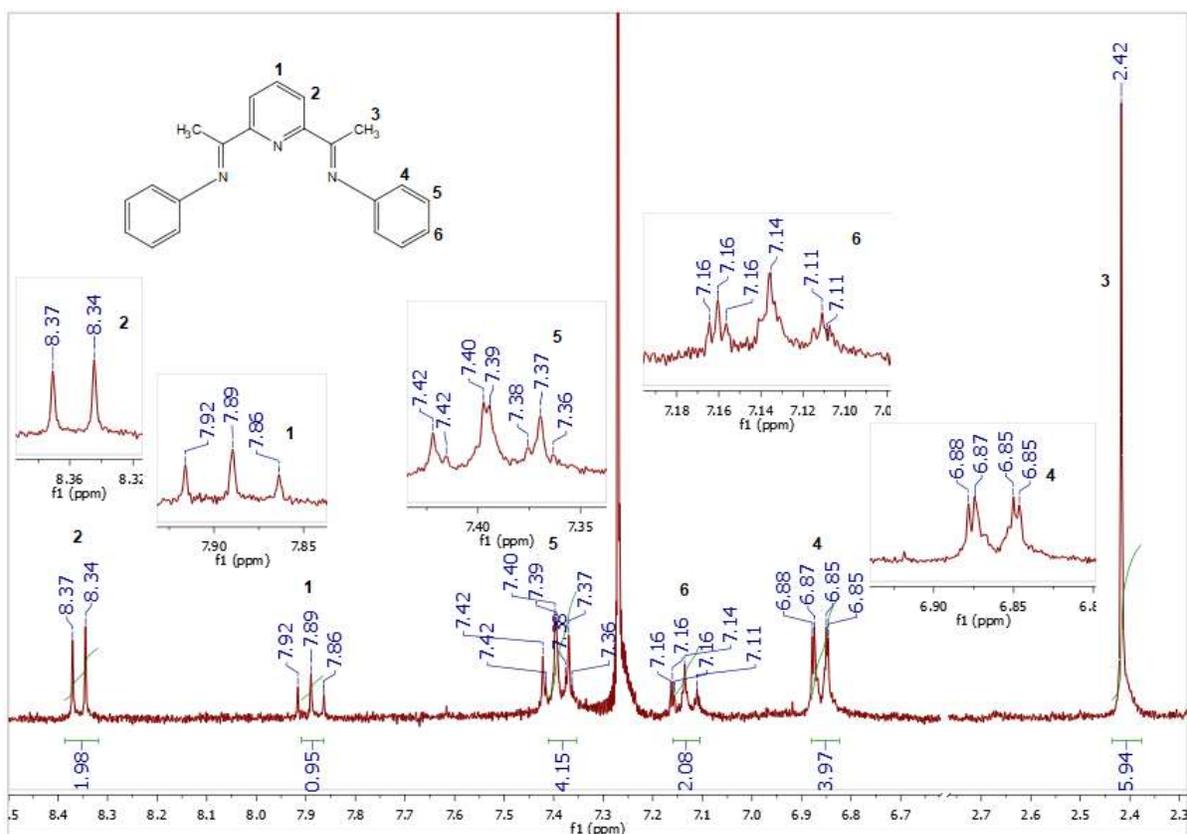


Figura 13. Espectro de RMN- ^1H (300 MHz, CDCl_3) para el ligante bis(2,6-piridín)(fenil)imina (BIP^{H}).

El ligante BIP^{iPr} (figura 14) presenta señales para protones de la piridina similares al ligante BIP^{H} , así, el doblete centrado en 8.53 ppm que integra para dos protones

es asignado al protón unido al C2 y presenta una constante de acoplamiento con el protón unido al C1 a tres enlaces de distancia de ${}^3J=7.8$ Hz (C2-C1), el pseudo triplete que aparece en 7.95 ppm integra para un protón y presenta una constante de acoplamiento con el protón unido al C2 de ${}^3J=7.8$ Hz (C1-C2) a tres enlaces de distancia.

Para el sustituyente arílico del grupo imino, el protón unido al C6 origina un múltiplete centrado en 7.19 ppm que integra para cuatro protones, dicho desplazamiento observado se debe a la presencia del grupo isopropilo. El protón unido al C7 origina un doble de doble centrado en 7.12 ppm que integra para dos protones, con una constante de acoplamiento a tres enlaces de distancia con el protón unido al C6 de ${}^3J = 7.11$ Hz (C7-C6). Los protones unidos al C3 (grupo metilo) el cual se encuentra unido al grupo imino producen un singulete en 2.29 ppm que integra para seis protones. El protón unido al C4 (grupo metino) origina un múltiplete centrado en 2.78 ppm e integra para 2 protones y presenta una constante de acoplamiento de ${}^3J=6.8$ Hz (C4-C5) con el protón unido al C5 a tres enlaces de distancia. Los metilos que conforman al grupo iPr presentan una multiplicidad de doblete dobleteado en 1.18 ppm, que integra para 24 protones, con dos constantes de acoplamiento, una a tres enlaces de distancia de ${}^3J=6.8$ Hz con el protón unido al C4 (C5-C4) y otra a cuatro enlaces de distancia de ${}^4J = 2.0$ Hz (C5-C5') con los protones unidos al C5' ya que los metilos no tienen los mismos ambientes magnéticos, dado que el anillo del sustituyente arílico es perpendicular al plano formado por los átomos N(im)-N(Pi)-N(im), restringiendo así el libre giro del grupo arilo, y por ende también se ve restringido el libre giro de los grupos iPr.

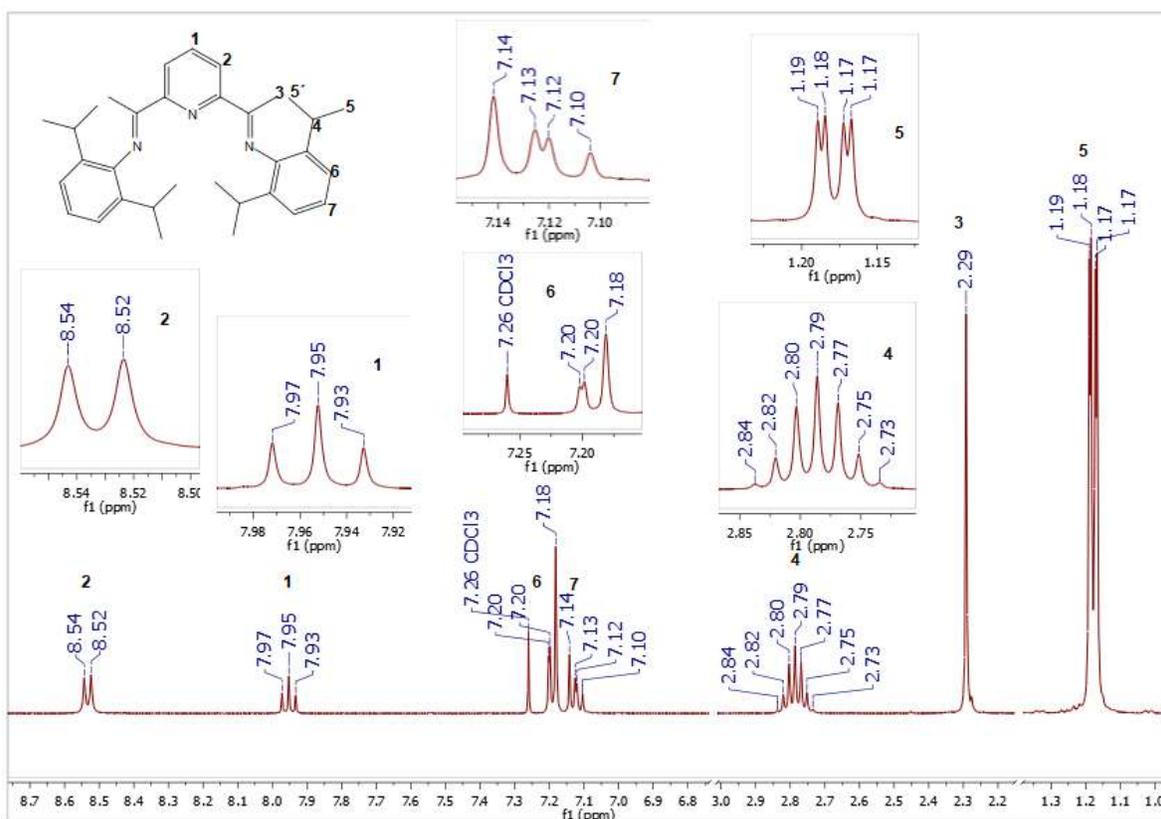
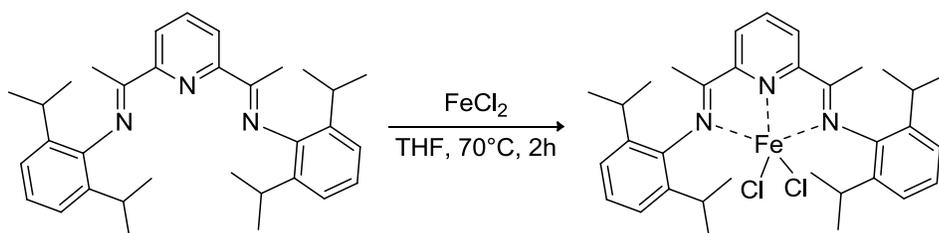


Figura 14. Espectro de RMN- ^1H (400 MHz, CDCl_3) para el ligante bis(2,6-piridin)(diisopropilfenil)imina (BIP^{iPr}).

5.2 Precursor Catalítico [$\text{Fe}(\text{BIP}^{\text{iPr}})\text{Cl}_2$]

La formación del complejo [$\text{Fe}(\text{BIP}^{\text{iPr}})\text{Cl}_2$] se llevó a cabo de manera instantánea al agregarle al ligante una disolución de FeCl_2 en THF, dando como resultado un precipitado de color azul intenso (esquema 12). La confirmación de la formación del compuesto se puede verificar por espectroscopia infrarrojo, comparando las señales para el grupo $\text{C}=\text{N}$ en el ligante solo y en el complejo. El ligante BIP^{iPr} presenta una banda en 1642 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{N})$, y cuando tenemos la formación del complejo, la banda aparece aproximadamente a 1590 cm^{-1} , lo cual indica la coordinación del ligante al FeCl_2 (figura 15) (Nakamoto, 1970). Cuando el grupo imino se coordina al hierro $\text{Fe}(\text{II})$ a través del N, existe una retrodonación electrónica entre el $\text{Fe}(\text{II})$ y el grupo imino, es decir, los electrones donados por el nitrógeno al $\text{Fe}(\text{II})$ a través de un enlace σ , provoca un aumento en la densidad electrónica del centro metálico, por lo que parte de esta densidad electrónica

recibida es devuelta al ligante a través de un enlace π , ya que el grupo imino posee orbitales de antienlace (π^*), los cuales pueden recibir la densidad electrónica donada, dicha retrodonación provoca una disminución en el orden de enlace del grupo C=N, el cual se puede observar en el espectro de infrarrojo, en donde la señal del grupo C=N en el compuesto se desplaza hacia una frecuencia menor (1579 cm^{-1}).



Esquema 12. Síntesis del compuesto $[\text{Fe}(\text{BIP}^{\text{iPr}})\text{Cl}_2]$ a partir de los compuesto BIP^{iPr} y FeCl_2 .

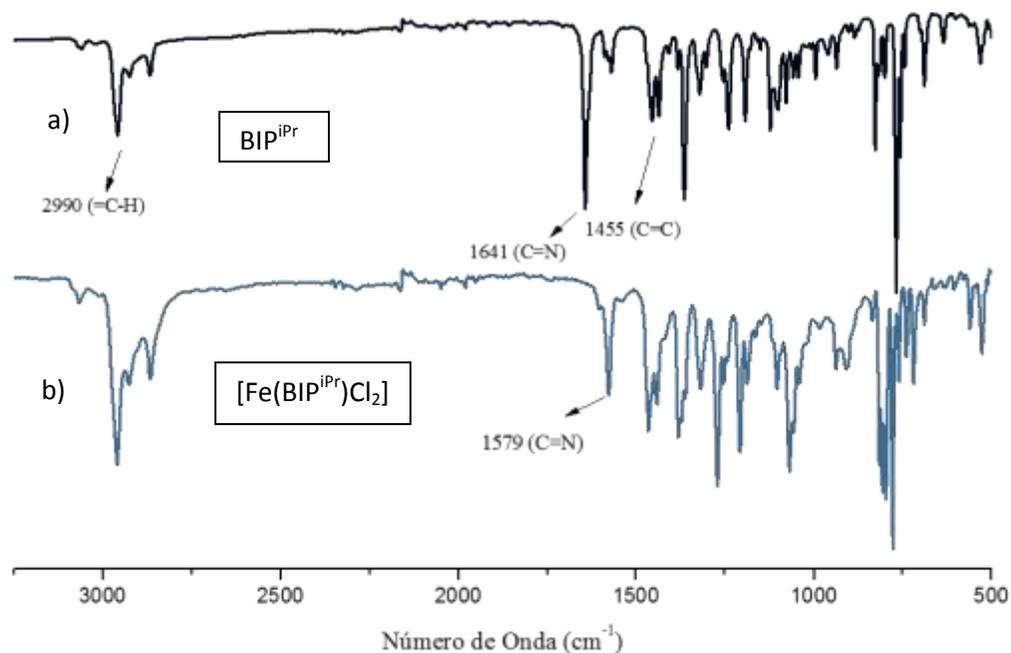
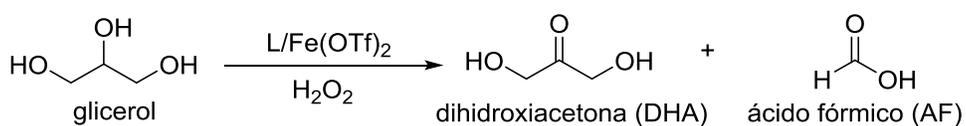


Figura 15. Espectros de IR: a) ligante BIP^{iPr} , b) compuesto $[\text{Fe}(\text{BIP}^{\text{iPr}})\text{Cl}_2]$.

5.3 Oxidación del glicerol catalizada por ligantes nitrogenados

En este trabajo se ha estudiado la oxidación de glicerol empleando precursores catalíticos formados *in situ* a base de Fe(II) y ligantes polinitrogenados (BIP^H, BIP^{iPr}, TPA y BPA) utilizando como oxidante al H₂O₂, generando como productos principales la DHA y el AF (esquema 13), los cuales fueron detectados por medio de CG y RMN (figura 16 y 17).



Esquema 13. Oxidación del glicerol catalizada por compuestos de Fe(I), empleando como oxidante el H₂O₂.

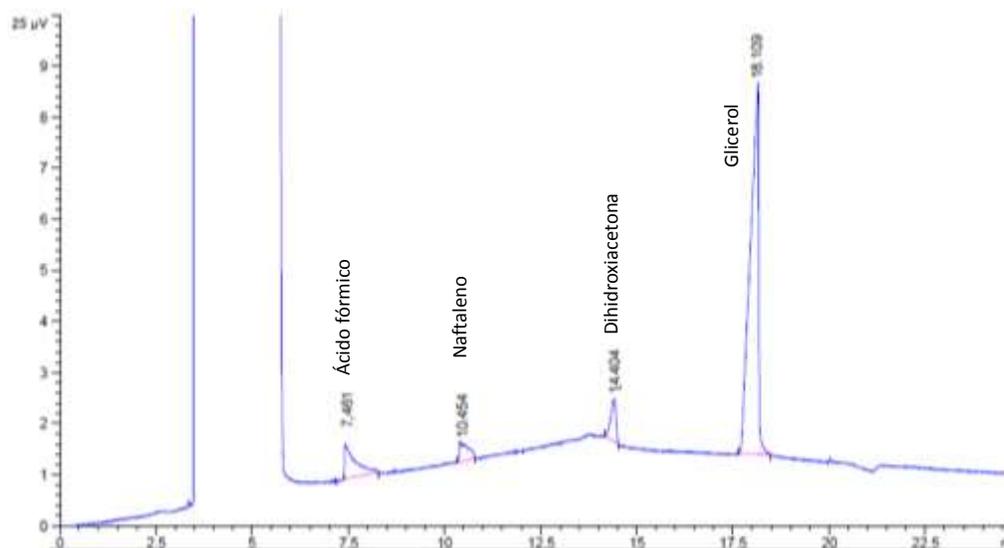


Figura 16. Señales y tiempo de retención para los productos a obtener en la oxidación catalítica de glicerol.

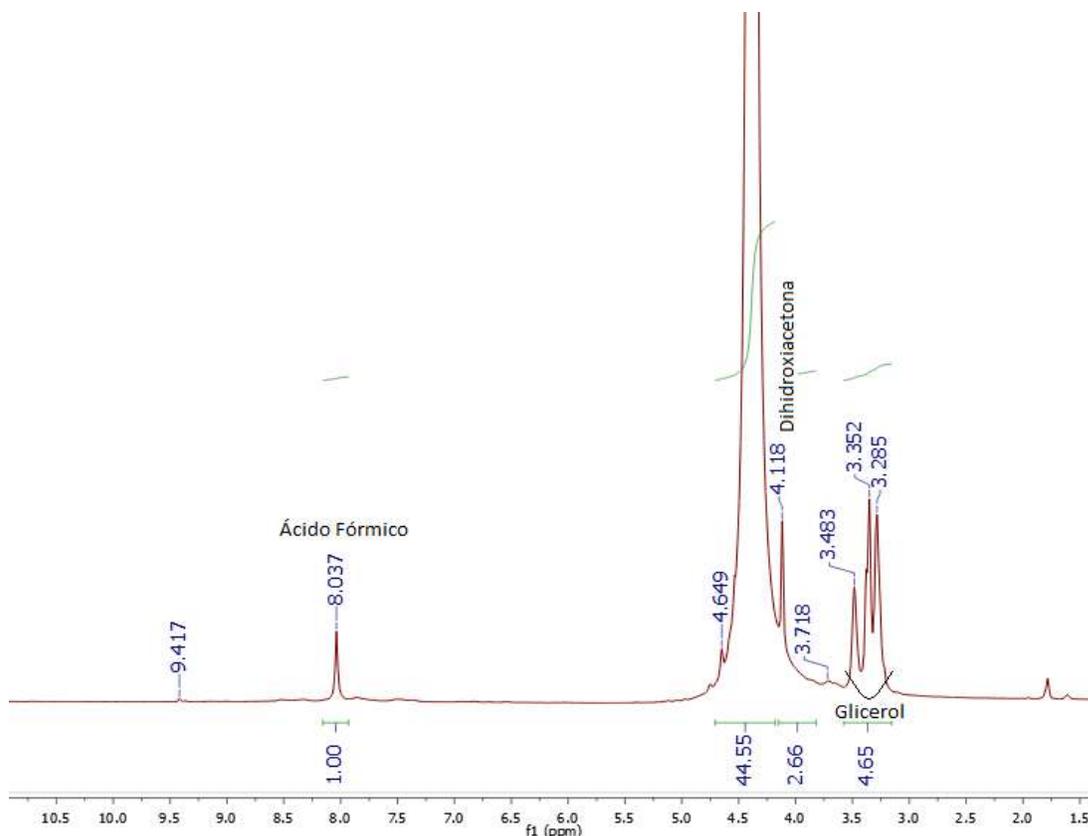


Figura 17. RMN-¹H (400 MHz, D₂O, CD₃CN) para el sistema BPA/Fe(OTf)₂ en la oxidación catalítica del glicerol.

Para determinar la actividad y selectividad de los complejos de Fe(II) con ligantes polinitrogenados en la oxidación catalítica de glicerol por medio de CG¹ se realizaron pruebas preliminares empleando el sistema catalítico BPA/Fe(OTf)₂, por ser uno de los sistemas más estudiados (Farnetti & Crotti, 2016; Lenze *et al.*, 2013), permitiendo encontrar las mejores condiciones de reacción y de tratamiento pre-inyección para la mezcla de reacción. Las variables que se estudiaron para montar el método cromatográfico fueron: tipo de atmósfera para la reacción de oxidación (N₂ u O₂, este último proveniente del aire) y disolventes ideales (CH₃CN o H₂O) para la preparación de la disolución de glicerol (1 mol/L), los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6.

¹ Esta determinación se realizó empleando los reactivos y productos puros (DHA, AF, Glicerol) y calibrando el método con respecto a estándar interno naftaleno.

La atmósfera ideal para llevar a cabo la reacción de oxidación de glicerol es nitrógeno y no oxígeno (proveniente del aire), ya que para el segundo caso se observa una disminución en la conversión de glicerol (tabla 6, reacción 1 vs 2, reacción 3 vs 4), además de que posiblemente el oxígeno en determinado momento podría fungir como oxidante para la reacción de oxidación de glicerol, por lo tanto, el oxígeno presente en el aire no es una variable controlable, cuando el empleo de H_2O_2 sí lo es, por lo que se prefirió evaluar únicamente la influencia del peróxido de hidrógeno en la actividad catalítica, empleando así, una atmósfera de nitrógeno.

Como se mencionó en el apartado de *Desarrollo experimental* (oxidación del glicerol catalizada, p. 29), la forma en la que se emplea el glicerol es mediante una disolución de éste (1 mol/L), por tal motivo es indispensable encontrar el disolvente ideal para dicho compuesto, el primer disolvente que se estudio fue el CH_3CN por dos motivos: el primero es porque al ocupar un detector TCD en el CG se debe de evitar la presencia o el empleo de agua, ya que puede llegar a oxidar los componentes de dicho detector, el segundo motivo se debe a que el CH_3CN es el disolvente ideal para llevarse a cabo la formación de los precursores catalíticos de forma *in situ*, por lo que era necesario corroborar si este disolvente era capaz de disolver completamente al glicerol, evitando así el empleo de un disolvente adicional. El segundo y último disolvente que se estudió fue el agua, por ser el disolvente reportado en las hojas de seguridad para el glicerol, en el cual es soluble; los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6.

La cuantificación de la oxidación de glicerol se ve favorecida al emplear una disolución de glicerol en agua (1 mol/L), por ser el disolvente en el cual se disuelve completamente el glicerol, lo cual se ve reflejado al tener una mejor cuantificación en la selectividad (tabla 6, reacción 4).

Tabla 6. Pruebas preliminares, determinación de condiciones de reacción.^a

Reacción	Disoluciones de glicerol en:	Atmósfera	Conversión ^c (%)	Selectividad ^d (%)	
				DHA (%)	AF (%)
1 ^b	CH ₃ CN	Aire	11	<7	>93
2 ^b	CH ₃ CN	N ₂	51	5	95
3 ^c	H ₂ O	Aire	28	<5	>95
4 ^c	H ₂ O	N ₂	43	29	71

Condiciones de reacción: ^aPara las condiciones experimentales se empleó: 0.35 mmol de glicerol, 0.98 mmol de H₂O₂, 0.35% de Fe (0.028 mmol), T= 25°C; t=90min; la formación del compuesto BPA/Fe(OTf)₂ se realiza de forma *in situ*, empleando como disolvente CH₃CN. ^bDisolución de glicerol 1 mol/L en acetonitrilo. ^cDisolución de glicerol 1 mol/L en agua. ^dDeterminado por CG con naftaleno como estándar interno.

Como se mencionó, al emplear un detector TCD en el CG se debe de evitar el uso de agua, así que, si analizamos de qué está compuesta la mezcla de reacción una vez que ha concluido la reacción de oxidación de glicerol, encontramos la presencia de agua debido a: la disolución empleada de glicerol en agua (1 mol/L) y a la obtención de agua como único subproducto al emplear como oxidante H₂O₂, por tal motivo fue necesario estudiar un tratamiento previo a la inyección de la mezcla de reacción en el CG, el cual permitiera retirar toda el agua presente en la mezcla.

El tratamiento de la mezcla de reacción previa a la cuantificación por CG consiste en secar a la mezcla con sulfato de sodio anhidro. Para corroborar la eficacia de este tratamiento de pre-inyección, se realizó una inyección directa de la mezcla de reacción (sin tratamiento previo) (tabla 7, reacción 1 vs 2). Cuando se realiza un tratamiento de pre-inyección, la cuantificación de la conversión y la selectividad se ve afectada probablemente porque el glicerol no convertido y los productos obtenidos pueden ser retenidos por el sulfato de sodio, así que, para no afectar dichas cuantificaciones lo ideal es realizar la inyección directa de la mezcla de reacción, sin tratamiento previo (tabla 7, reacción 2). El método cromatográfico

implementado fue verificado mediante RMN-¹H, donde se aprecian los mismos productos determinados por CG (figura 17).

Tabla 7. Pruebas preliminares, determinación de tratamiento pre-inyección.^a

Reacción	Disoluciones de glicerol en:	Atmosfera	Tratamiento pre-inyección.	Conversión ^c (%)	Selectividad ^d (%)	
					DHA (%)	AF (%)
1	H ₂ O	N ₂	NaSO ₄	58	17	83
2	H ₂ O	N ₂	Inyección directa	43	29	71

Condiciones de reacción: ^aPara las condiciones experimentales se empleó: 0.35 mmol de glicerol, 0.98 mmol de H₂O₂, 0.35% de Fe (0.028 mmol), T= 25°C; t=90 min; la formación del compuesto BPA/Fe(OTf)₂ se realiza de forma *in situ*, empleando como disolvente CH₃CN. Disolución de glicerol 1 mol/L en agua. ^dDeterminado por CG con naftaleno como estándar interno.

Una vez que se determinaron las mejores condiciones de reacción (atmósfera de N₂, disolución de glicerol en agua e inyección directa, sin tratamiento previo a la mezcla de reacción), se realizaron las pruebas catalíticas con los diferentes ligantes polinitrogenados a estudiar (figura 18), los cuales en presencia de Fe(OTf)₂ generan los compuestos de coordinación de Fe(II), mismos que ya han sido previamente estudiados y reportados (Britovsek *et al.*, 1999; Diebold & Hagen, 1998), y que se emplearon en el presente trabajo como precursores catalíticos.

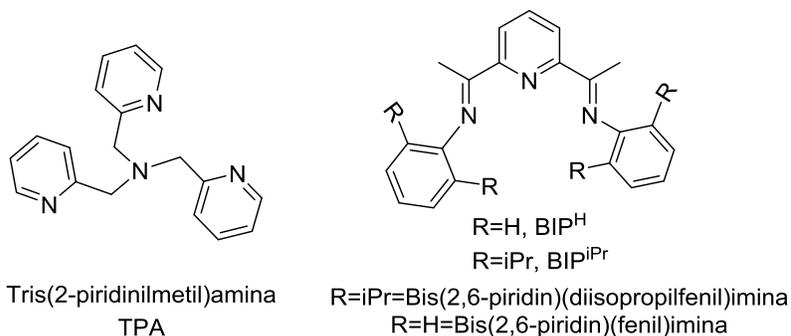


Figura 18. Ligantes (amino)piridílicos y bis(imino)piridílicos empleados para la reacción de oxidación del glicerol.

Los ligantes polinitrogenados mencionados se eligieron para ser estudiados en combinación con Fe(II) como precursores catalíticos en la oxidación de glicerol, para conocer la relación que pueda existir entre la estructura que presentan dichos compuestos de Fe(II) con la actividad catalítica que exhiben, estudiando así al TPA como ligante flexible al presentar estereoquímica los compuestos de coordinación que se forman con Fe(II), al coordinarse dicho ligante al centro metálico de diferentes maneras a través de los nitrógenos que posee, como se mencionó en el apartado de *Antecedentes* (Ligantes del tipo bis(imino)piridílicos y (amino)piridílicos, p. 7).

Los ligantes BIP se estudiaron como ligantes rígidos al no presentar estereoquímica los compuestos de coordinación que se forman con Fe(II), es decir, solamente se pueden coordinar al centro metálico de una sola forma, conduciendo a la formación de una estructura planar entre los nitrógenos del ligante y el Fe(II), ya que por la forma que presenta el ligante, los nitrógenos que posee se coordinan al hierro inmovilizándolo o atrapándolo en una única posición, creando así una estructura rígida, ver apartado de *Antecedentes*.

Los resultados obtenidos para los precursores catalíticos mencionados se compararan con los resultados ya reportados para el sistema catalítico BPA/Fe(OTf)₂ por Farnetti & Crotti, debido a que en dicho sistema el ligante BPA en combinación con Fe(II) presenta estereoquímica al contener nitrógenos que se pueden coordinar al centro metálico de diferentes maneras.

En la tabla 8 se informan los porcentajes de conversión y selectividad obtenidos para los distintos ligantes utilizados (BIP^{H,iPr}, TPA) en combinación con Fe(OTf)₂, para la oxidación de glicerol, empleando como oxidante H₂O₂. Se puede observar que la actividad del precursor catalítico depende del ligante empleado. En general, los precursores catalíticos en donde están involucrados los ligantes flexibles BPA y TPA (tabla 8, reacción 1-4) son menos activos al presentar una conversión menor al 50%. En contraste, los precursores catalíticos en donde se involucran los ligantes rígidos planares BIP^{iPr} y BIP^H (tabla 8, reacción 5-7) son más activos al

presentar una conversión mayor al 90%. La sal de $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ presenta actividad catalítica al dar como resultado 52% de conversión y una selectividad notable para producir AF. El empleo de ligantes rígidos (BIP) conlleva a un aumento en la actividad catalítica.

Tabla 8. Oxidación del glicerol con BPA, TPA, $\text{BIP}^{\text{iPr,H}}$ y $\text{Fe}(\text{OTf})_2$.

Reacción	Compuesto	L/Fe	Conversión ^a (%)	Selectividad ^a (%)	
				DHA(%)	AF(%)
1 ^b	BPA	3	26	80	20
2 ^b	BPA	2	47	49	51
3	TPA	3	0	----	----
4		2	0	----	----
5		1	16	<1	>99
6	BIP^{H}	2	75	<2	>98
7		1	93	<4	>96
8	BIP^{iPr}	1	98	<1	>99
9	$\text{Fe}(\text{OTf})_2$	----	52	----	>99

Condiciones de reacción: 0.35 mmol de glicerol (disolución 1mol/L en agua), 0.98 mmol de H_2O_2 , 0.35% de Fe (0.028 mmol), $T = 25^\circ\text{C}$; $t = 90\text{min}$; la formación de los compuesto L/ $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ se realizan de forma *in situ*, empleando como disolvente CH_3CN . ^aDeterminado por CG con naftaleno como estándar interno. ^bReportado por Farnetti & Crotti.

Para el sistema catalítico $\text{BPA}/\text{Fe}(\text{OTf})_2$ con una estequiometría 3/1 (Tabla 8, reacción 1^b), al emplear un exceso de ligante se favorece la formación del compuesto de coordinación $[\text{Fe}(\text{BPA})_2](\text{OTf})_2$, siendo el responsable de la actividad catalítica observada, la cual es baja debido a que al emplear un exceso de ligante, el compuesto de coordinación formado está protegido de cierta forma por el ligante libre, evitando la interacción del oxidante con el centro metálico. Por otro lado, se sabe que el compuesto $[\text{Fe}(\text{BPA})_2](\text{OTf})_2$ presenta todos los sitios de coordinación del Fe(II) ocupados, lo cual permite intuir que probablemente algún tipo de nitrógeno, ya sea de la amina o de la piridina, es capaz de descoordinarse del centro metálico para permitir la interacción del metal con el oxidante para llevar a cabo la reacción de oxidación del glicerol. Posiblemente la selectividad observada se deba a la posición en la que se encuentra el sitio de coordinación en el cual se va a llevar a cabo la reacción de oxidación, ya que éste determinará la

forma en la cual el glicerol será oxidado, ya sea por el alcohol primario o secundario.

Para el mismo sistema catalítico, BPA/Fe(OTf)₂, pero ahora con una estequiometría 2/1 (tabla 8, reacción 2^b), se obtiene una conversión mayor a la observada para una estequiometría 3/1 (tabla 8, reacción 1^b), siendo responsable de dicha actividad, el mismo compuesto de coordinación que se forma para una estequiometría 3/1, el [Fe(BPA)₂](OTf)₂, la actividad se ve favorecida al no emplear un exceso de ligante, lo que permite una interacción directa del oxidante con el centro metálico sin tener como obstáculos a las moléculas de ligante, además otra razón por la cual se ve favorecido el aumento en la actividad catalítica es porque probablemente se pueda llegar a formar el compuesto de coordinación [Fe(BPA)](OTf)₂ en baja concentración, el cual podría llegar a presentar actividad catalítica, así que dicha mejora en la actividad catalítica podría ser la suma de las tres posibilidades descritas anteriormente. Para esta estequiometría empleada también se espera que algún tipo de nitrógeno, ya sea de la amina o de la piridina, sea capaz de descoordinarse del centro metálico para liberar un sitio de coordinación en el cual se pueda llevar a cabo la reacción de oxidación del glicerol (figura 19 y 20).

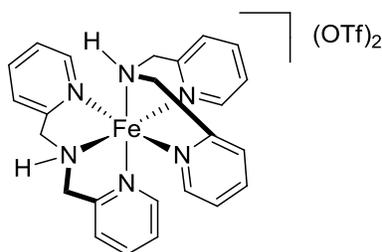


Figura 19. Compuesto de coordinación [Fe(BPA)₂](OTf)₂ responsable de la actividad catalítica observada para el sistema BPA/Fe(OTf)₂ empleando una estequiometría 3/1 y 2/1.

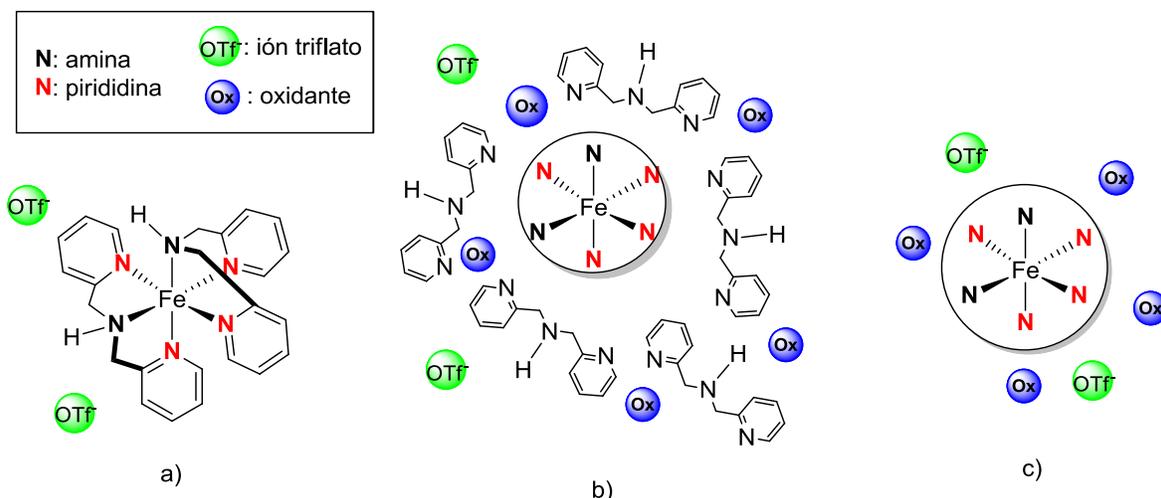


Figura 20. Sistema BPA/(OTf)₂. a) Posible compuesto de coordinación que se puede llegar a formar al emplear una estequiometría 2/1 y 3/1. b) Al emplear un exceso de ligante el oxidante presenta dificultades para interactuar con el centro metálico por el ligante libre que le obstruye el paso. c) Al no emplear un exceso de ligante, el oxidante puede interactuar directamente con el centro metálico, sin tener que evitar obstáculos (moléculas del ligante BPA).

Por otro lado, para el sistema TPA/Fe(OTf)₂ al emplear un exceso de ligante con una estequiometría 3/1 (tabla 8, reacción 3), no presenta actividad catalítica porque se favorece la formación del compuesto de coordinación [Fe(TPA)₂](OTf)₂, el cual es protegido de cierta forma por el ligante que no se coordinó al centro metálico, evitando así la disociación de dicho compuesto para la liberación de sitios de coordinación, aunado al hecho de que el compuesto de coordinación que se forma pierde fácilmente una molécula de TPA para dar paso a la formación del compuesto [Fe(TPA)](OTf)₂, pero al haber un exceso de ligante proveniente de la estequiometría que se empleó y de la disociación del compuesto [Fe(TPA)₂](OTf)₂ al liberar una molécula de TPA, siempre se estará favoreciendo la formación del compuesto de coordinación [Fe(TPA)₂](OTf)₂ evitando así que el oxidante nunca se llegue a coordinar al centro metálico por la falta de sitios de coordinación para dar inicio a la reacción de oxidación del glicerol (figura 21).

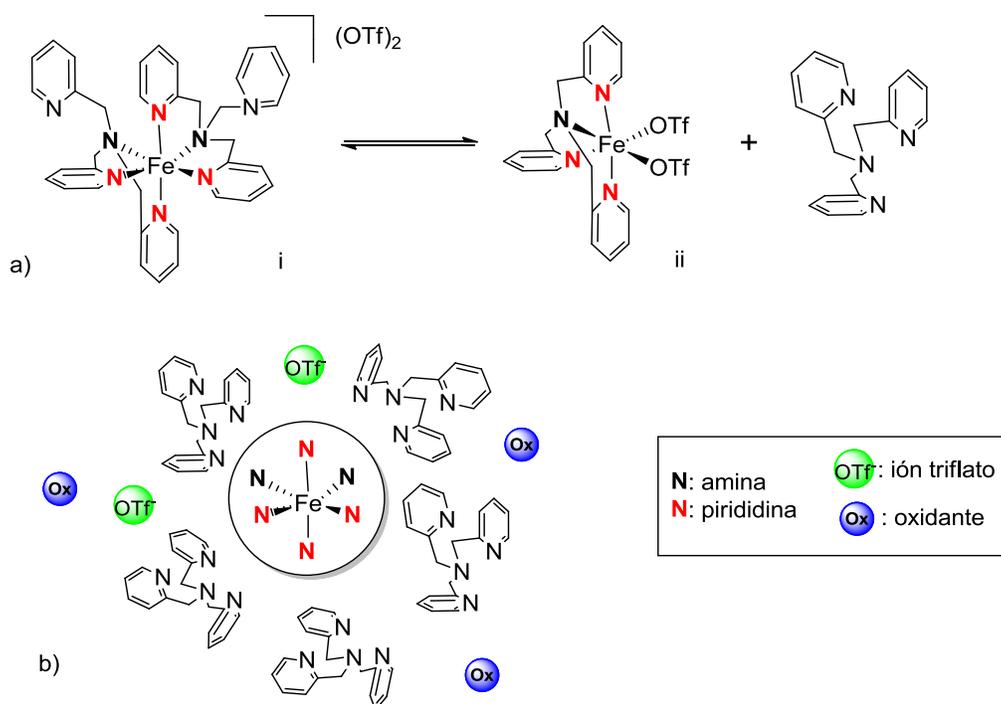


Figura 21. Sistema TPA/Fe(OTf)₂ empleando una estequiometría 3/1. a) El compuesto que se favorece el emplear esta estequiometría es el i, en cuya disolución esta en equilibrio con el compuesto ii liberando una molécula de TPA. b) Al haber un exceso de ligante 3/1, 2/1 siempre se formará el compuesto i, por tal motivo no hay actividad catalítica significativa al emplear una estequiometría 3/1 o 2/1.

Continuando con el mismo sistema catalítico TPA/Fe(OTf)₂, cuando se emplea una estequiometría 2/1 (tabla 8, reacción 4) no hay actividad catalítica, posiblemente debido a que el compuesto de coordinación que se forma [Fe(TPA)₂](OTf)₂ es muy estable el cual se encuentra en una concentración mayor con respecto al compuesto de coordinación [Fe(TPA)](OTf)₂ el cual se puede llegar a formar por la pérdida de una molécula de TPA del compuesto [Fe(TPA)₂](OTf)₂ (figura 21a), teniendo así actividad catalítica nula.

Sólo al emplear una relación equimolar TPA/ Fe(OTf)₂ (tabla 8, reacción 5) se observa una baja actividad, con una selectividad del 99% a AF, probablemente la razón por la que nada más se pueda observar actividad catalítica en una relación equimolar de TPA/ Fe(OTf)₂ se deba a lo lábil que es el enlace que hay entre el ión OTf⁻ hacia el Fe(II), liberando así sitios de coordinación en los cuales el

oxidante pueden interactuar con el centro metálico para iniciar así con la reacción de oxidación del glicerol (figura 22).

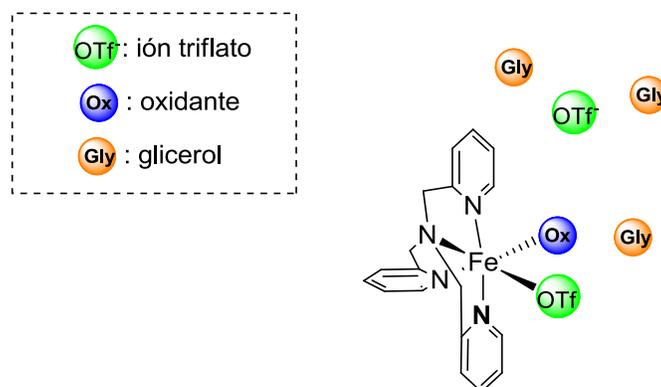


Figura 22. Sistema TPA/Fe(OTf)₂ con una relación equimolar, en donde se aprecia lo lábil que es el enlace Fe-OTf, ya que al perder fácilmente una molécula de OTf⁻ se puede llevar a cabo la reacción de oxidación del glicerol.

Para el caso de los compuestos formados por los ligantes rígidos bis(imino)piridílicos y Fe(II), en específico para el ligante BIP^H, un aumento en la estequiometría 2/1 (BIP^H/Fe(OTf)₂) provoca una actividad moderada al tener 75% de conversión (tabla, reacción 8) por la estequiometría empleada el compuesto de coordinación que se forma es el [Fe(BIP^H)₂](OTf)₂, cuando se emplea una estequiometría 1/1 (tabla 8, reacción 7) la actividad incrementa hasta un 93% de conversión, lo que nos indica que un exceso de ligante desfavorece a la actividad catalítica, al comparar las dos estequiometrías (2/1 y 1/1) se puede deducir que el compuesto de coordinación [Fe(BIP^H)₂](OTf)₂ es un compuesto relativamente estable, dicha estabilidad se ve reflejada por la disminución en la actividad catalítica y esta actividad catalítica observada probablemente sea la suma de la actividad que muestra el compuesto [Fe(BIP^H)](OTf)₂ que se encuentra en menor concentración con respecto al compuesto [Fe(BIP^H)₂](OTf)₂, y la posible descoordinación de un N de la piridina o de la imina del compuesto [Fe(BIP^H)₂](OTf)₂ para dar paso a la interacción del oxidante con el Fe(II), para formar así a la especie activa catalíticamente.

Cuando se emplea una relación equimolar para el mismo sistema catalítico $\text{BIP}^{\text{H}}/\text{Fe}(\text{OTf})_2$ (tabla 8, reacción 7) la conversión es muy alta con 93% de conversión porque ya no están saturados los sitios de coordinación y hay ligantes lábiles (ión triflato) en la esfera de coordinación (figura 23).

La selectividad que se observa para dichos sistemas catalíticos tiene que ver con la forma en la que el glicerol interacciona, la cual posiblemente sea por su alcohol primario, porque la formación de AF se deriva de la formación de gliceraldehído, el cual sólo se pudo haber formado por la oxidación de un alcohol primario.

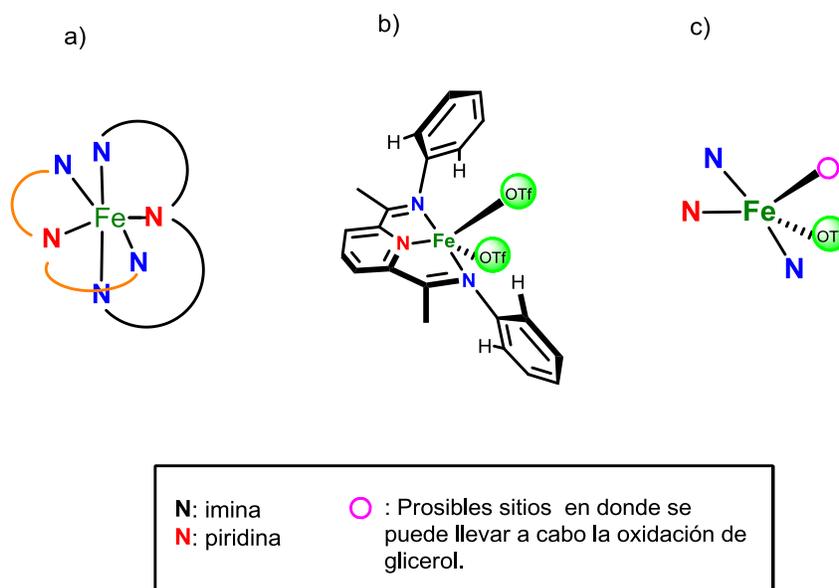


Figura 23. Sistema $\text{BIP}^{\text{H}}/\text{Fe}(\text{OTf})_2$. a) Compuesto formado al emplear una relación estequiométrica de 2/1. Cuando se emplea una estequiometría 2/1 la conversión disminuye porque el exceso de ligante favorece la formación del compuesto $[\text{Fe}(\text{BIP}^{\text{H}})_2](\text{OTf})_2$ y disminuye la actividad catalítica. b) y c) Al emplear una relación equimolar, la conversión aumenta al no estar saturados los sitios de coordinación y tener ligantes lábiles en la esfera de coordinación.

El compuesto formado por el ligante BIP^{iPr} y Fe(II), [Fe(BIP^{iPr})](OTf)₂ (tabla 8, reacción 8), presenta una mayor conversión que su homólogo, el complejo [Fe(BIP^H)](OTf)₂, esta conversión probablemente se deba a lo ya comentado anteriormente para el compuesto [Fe(BIP^H)](OTf)₂, pero esta diferencia del 5% de conversión que existe entre un ligante y otro (BIP^H y BIP^{iPr}) permite pensar que muy probablemente los sustituyentes isopropilo del arilo pueden atrapar de cierta forma a las moléculas de glicerol, las cuales serán forzosamente oxidadas al no poder librarse (figura 24).

Para el sistema catalítico BIP^{iPr}/Fe(OTf)₂ no se estudio una estequiometría 2/1, puesto que con la prueba anterior (estequiometría 1/1) se alcanza una conversión casi del 100% y una selectividad casi al 100% de AF.

Para corroborar que la actividad catalítica en la oxidación de glicerol catalizada depende de los precursores catalíticos empleados, y por ende, del tipo de ligante utilizado, se realizó la reacción de oxidación del glicerol empleando únicamente como precursor catalítico al Fe(OTf)₂ (tabla 8, reacción 9), alcanzando una conversión del 52% con una selectividad a AF de 100%, dicha conversión y selectividad es modificada por el empleo de los ligantes (amino)piridílicos y BIP como se ha estado observado a lo largo de este trabajo, siendo los ligantes BIP los que ofrecen una mayor conversión y selectividad hacia la formación de AF.

El precursor catalítico que presenta la mayor conversión para la oxidación del glicerol, es el compuesto formado por el ligante rígido BIP^{iPr} y Fe(II) (tabla 8, reacción 8), y con la finalidad de comprender un poco más a este tipo de precursor catalítico, se empleó el complejo aislado, [Fe(BIP^{iPr})]Cl₂, y el complejo formado *in situ*, [Fe(BIP^{iPr})](OTf)₂, estudiando a la par junto con estos compuestos el efecto que puede tener el oxidante sobre la reacción de oxidación del glicerol, modificando así, la naturaleza y concentración del oxidante, los resultados se encuentra resumidos en la tabla 9.

Tabla 9. Oxidación del glicerol con BIP^{iPr}.

Reacción	Precursor Catalítico	[H ₂ O ₂]mmol	Tiempo	Conversión ^c (%)	Selectividad ^c (%)	
					DHA (%)	AF (%)
1	[Fe(BIP ^{iPr})](Cl ₂) ^a	0.98	90 min	94	n.d ^d	>99
2	[Fe(BIP ^{iPr})](OTf ₂) ^b	0.98	90 min	98	n.d ^d	>99
3		-----	16 hrs	0	-----	-----
4		0.35	90 min	94	n.d ^d	>99
5		0.35	30 min	36	33.3	50

Condiciones de reacción: 0.35 mmol de glicerol (disolución 1mol/L en agua), 0.35% de Fe (0.028 mmol), T= 25°C; ^a0.028 mmol del complejo formado. ^bCompuesto formado de forma *in situ*. ^cDeterminado por CG con naftaleno como estándar interno. ^dno detectadas. Reacciones realizadas con disolventes deuterados.

Al comparar la actividad que muestra tanto el complejo aislado como el formado *in situ* (tabla 9, reacción 1 vs 2) se puede observar que el tipo de anión que se emplee (OTf⁻ o Cl⁻) no es un factor que influya en la conversión y en la selectividad de la oxidación catalítica del glicerol, ya que con ambas especies aniónicas se obtiene una conversión completa y una selectividad total hacia el AF, así que el ligante BIP^{iPr} coordinado al Fe(II) se comportará de la misma forma, independientemente del tipo de contraión que tenga presente, por lo que dicha conversión y selectividad observadas se pueden deber a la interacción del oxidante con el centro metálico a través del sitio de coordinación vacante que posee el compuesto, o por medio de la liberación de un sitio de coordinación por el ión OTf⁻.

La naturaleza del oxidante influye de manera notoria en la conversión del sustrato, independientemente del tiempo de reacción que se emplee (tabla 9, reacción 1-3), cuando no se emplea al peróxido de hidrógeno como oxidante y se deja la reacción de oxidación de glicerol al medio ambiente para que se lleve a cabo, empleando al oxígeno proveniente del aire, no hay conversión alguna, caso contrario a lo que pasa cuando empleamos 0.98 mmol de H₂O₂ (tabla 9, reacción 1-2) en donde se obtiene casi 100% de conversión y una selectividad del 99% hacia la formación de AF. Para validar lo observado por CG se empleó un estudio RMN de ¹H y de ¹³C, para el caso en el que se emplea al oxígeno del aire como

oxidante (tabla 9, reacción 3), se puede confirmar por RMN-¹H y RMN-¹³C que no hay actividad catalítica al observarse solamente los desplazamientos químicos para los carbonos y protones del glicerol (tabla 10) (figura 24 y 25).

Tabla 10. Desplazamientos químicos para los carbonos y protones del glicerol en RMN-¹H y RMN-¹³C a 400 MHz.

	$\delta(\text{ppm})$		
	C1	C1'	C2
RMN- ¹ H	3.62	3.56	3.71
RMN- ¹³ C	63.75	63.75	73.23

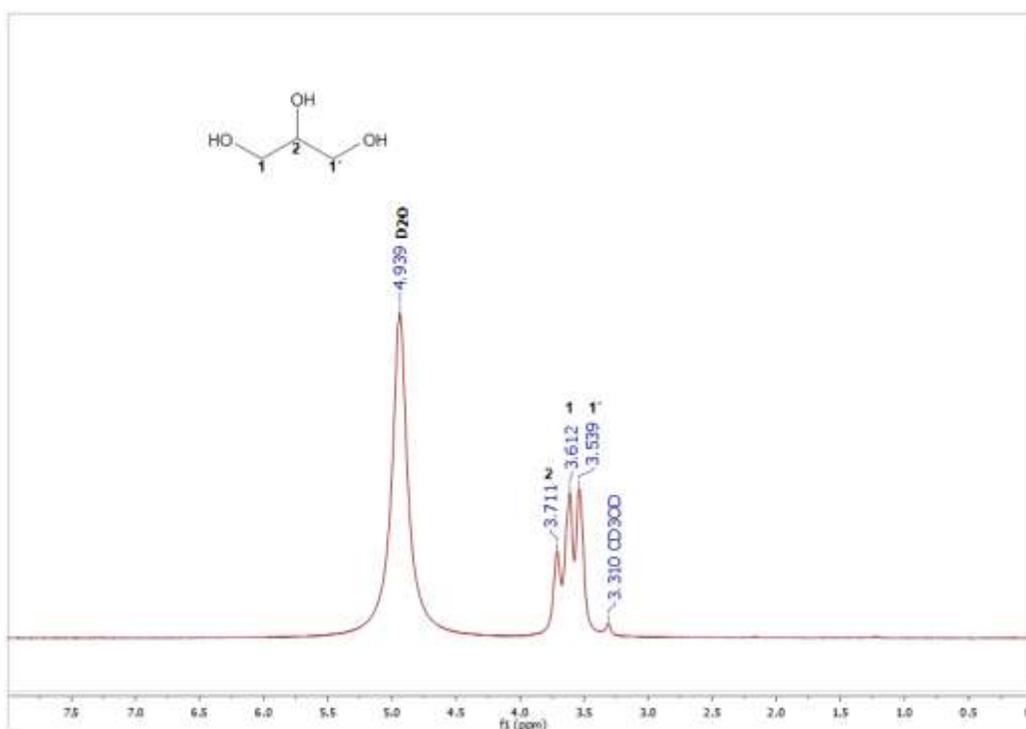


Figura 24. Espectro de RMN-¹H (300 MHz, CD₃CN, D₂O, CD₃OD) para la reacción de oxidación del glicerol en el cual se emplea al oxígeno proveniente del aire como oxidante.

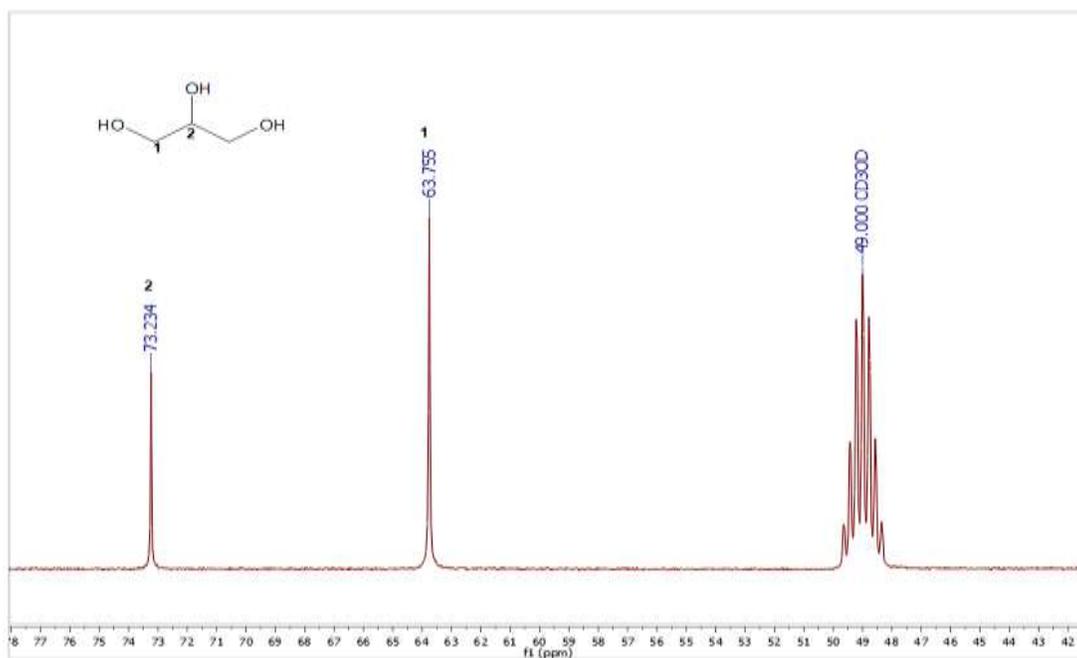


Figura 25. Espectro de RMN- ^{13}C (300 MHz, CD_3CN , D_2O , CD_3OD) para la reacción de oxidación del glicerol en el cual se emplea al oxígeno proveniente del aire como oxidante.

Una vez que se estudió acerca de la naturaleza del oxidante, y se observó que ésta sí influye en la oxidación del glicerol, se prosiguió a estudiar la concentración del oxidante (tabla 9, reacción 2 vs 4), la cual no es un factor a considerar puesto que no genera cambios en la actividad o selectividad, ya sea que se emplee 0.98 mmol o 0.35 mmol de peróxido de hidrógeno, para ambos casos la actividad y la selectividad son similares.

Al concluir que la concentración del oxidante no influye en la actividad catalítica, se trató de detectar algún producto intermediario oxigenado del glicerol que propicie la obtención de DHA y AF, empleando 0.35 mmol de H_2O_2 y un tiempo de reacción de 30 min (tabla 9, reacción 5), esta reacción primero se analizó por CG (figura 26), en la cual se observó la presencia de glicerol, DHA, AF y ácido acético, siendo este último un nuevo producto determinado. Al no poder asignar las demás señales que aparecen en el cromatograma, se prosiguió a analizar la reacción mediante RMN monodimensional (^1H y ^{13}C) y bidimensional (2-D COSY, 2D-HSQC y 2D-HMBC), este último se implementó esencialmente para poder corroborar la presencia de AF y ácido acético debido a que por RMN

monodimensional no es posible determinarlas, por presentar desplazamientos químicos similares. Por RMN (figura 27 y 28) se confirmaron los productos determinados por CG, no fue posible determinar más productos a los ya conocidos por CG, puesto que los desplazamientos químicos de todos los productos posibles a obtener son muy parecidos.

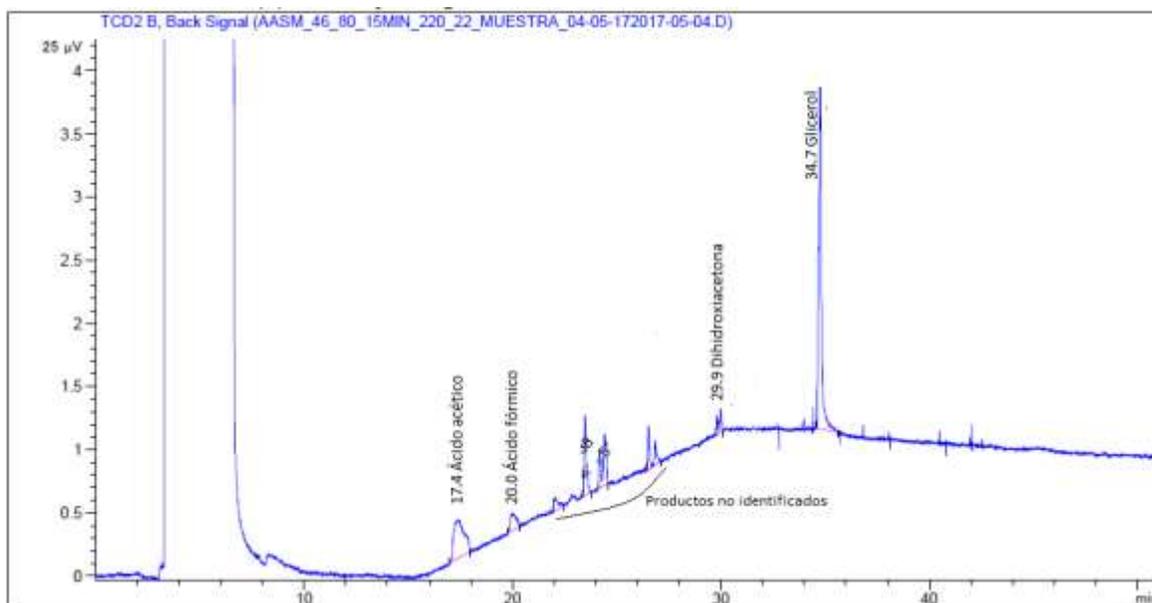


Figura 26. Cromatograma para determinar productos intermedarios. Condiciones de reacción: $[H_2O_2] = 0.35$ mmol, $[glicerol] = 0.35$ mmol de glicerol (disolución 1 mol/L en agua), 0.35% de Fe (0.028 mmol), tiempo de reacción 30 min.

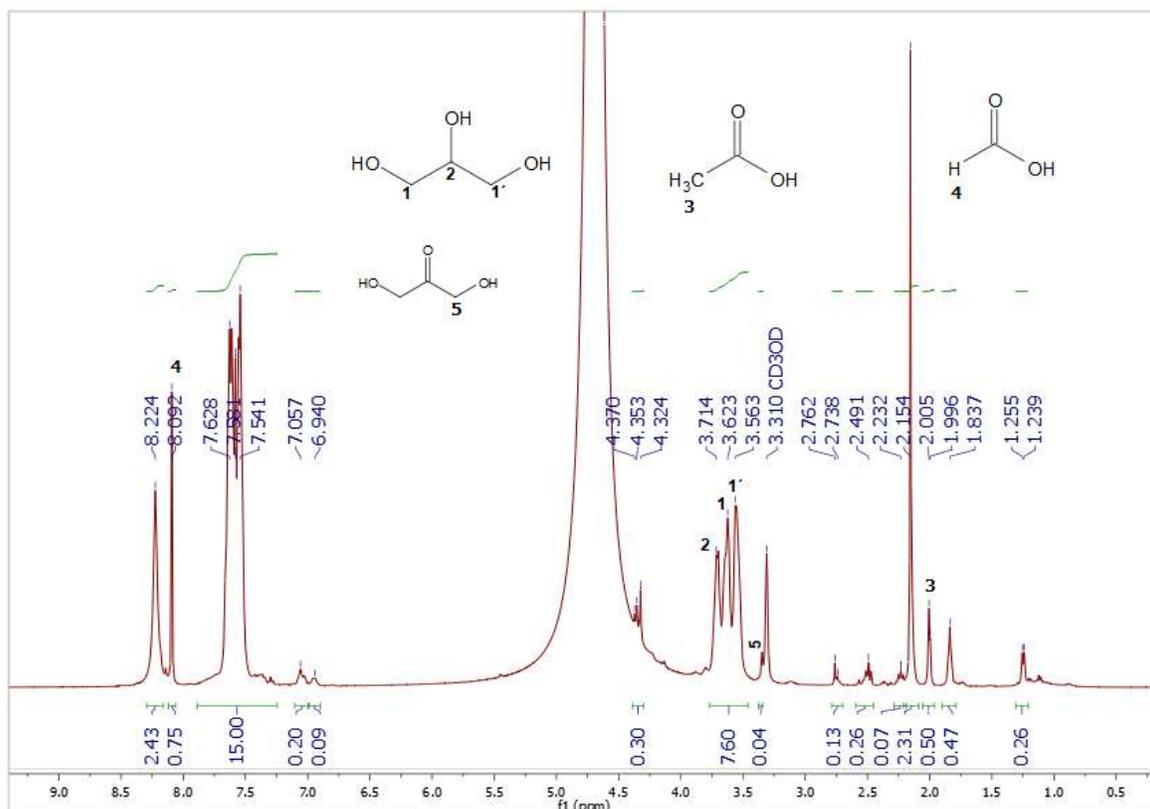


Figura 27. Espectro de RMN- ^1H (400 MHz, CD_3OD , CD_3CN , D_2O) para determinar productos intermedarios. Condiciones de reacción: $[\text{H}_2\text{O}_2]= 0.35$ mmol, $[\text{glicerol}]= 0.35$ mmol de glicerol (disolución 1mol/L en agua), 0.35% de Fe (0.028 mmol), tiempo de reacción 30 min.

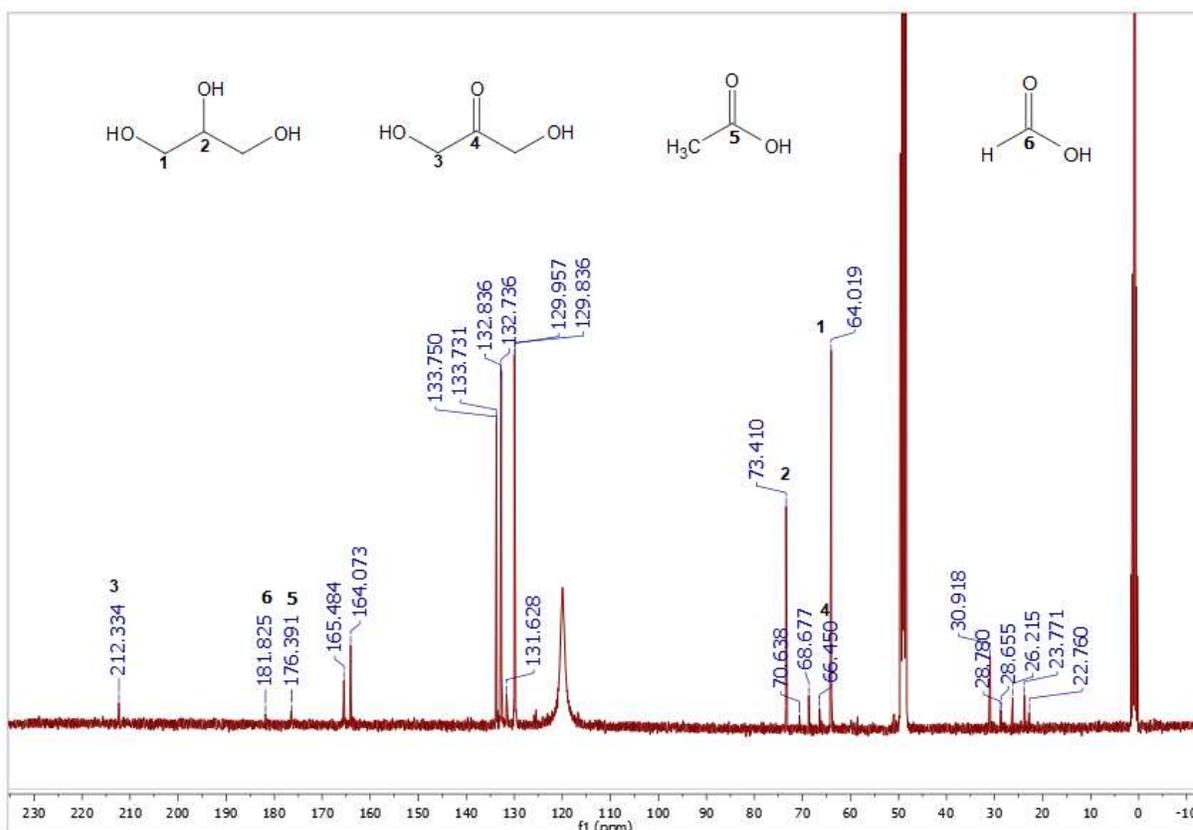


Figura 28. Espectro de RMN-¹³C (400 MHz, CD₃OD, CD₃CN, D₂O) para determinar productos intermedarios. Condiciones de reacción: [H₂O₂]= 0.35 mmol, [glicerol]= 0.35 mmol de glicerol (disolución 1mol/L en agua), 0.35% de Fe (0.028 mmol), tiempo de reacción 30 min.

Para seguir identificando a los demás productos intermedarios presentes en la mezcla de reacción empleando 0.35 mmol de peróxido de hidrógeno y un tiempo de reacción de 30 min se empleó CG-EM (figura 29), con la cual fue posible identificar al ácido glicoxílico y al gliceraldeído, aparte de los otros productos ya identificados (AF, DHA, ácido acético) por las otras técnicas. La proporción de productos identificados es mayoritariamente para ácido acético (tabla 11). Posiblemente los productos no identificados son especies intermedias que propicien la formación de AF (*capítulo 2, esquema 1*), producto principal a obtener después de 90 min.

Tabla 11. Proporción de los productos identificados por CG-EM para la oxidación catalítica de glicerol.

Conversión (%)	Selectividad (%)				
	DHA o Gliceraldehído	AF	Ácido acético	Ácido glicoxílico	No identificados
36	5.6	8.8	34.2	5.2	46.2

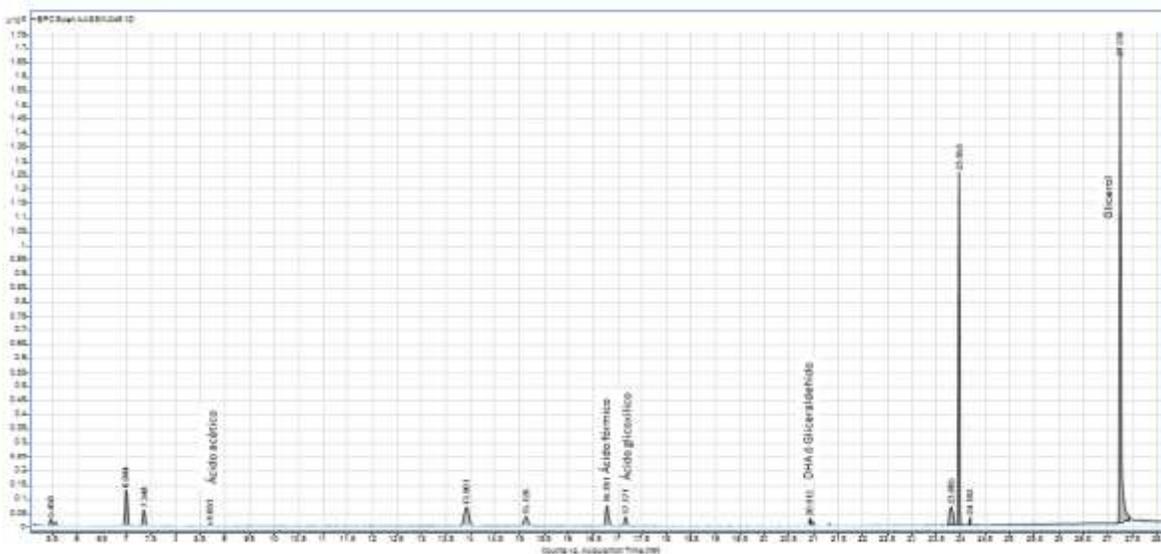


Figura 29. Cromatograma para el sistema $BIP^{iPr}/Fe=1$, $[H_2O_2]/[glicerol]=1$ equivalente, 30 min, señales asignadas a partir de los análisis obtenidos por EM.

6. CONCLUSIONES

De acuerdo a los objetivos planteados al inicio de este trabajo se realizó la síntesis y caracterización de los dos ligantes bis(imino)piridílicos: bis(2,6-piridin)(fenil)imina (BIP^{H}) y bis(2,6- piridin)(diisopropilfenil)imina (BIP^{iPr}), los cuales se emplearon para la formación *in situ* de los compuestos de $[\text{Fe}(\text{BIP}^{\text{iPr}})]\text{OTf}_2$ y $[\text{Fe}(\text{BIP}^{\text{H}})]\text{OTf}_2$, de igual forma se sintetizó el compuesto $[\text{Fe}(\text{BIP}^{\text{iPr}})]\text{Cl}_2$, el cual fue caracterizado por IR. Los compuestos (amino)piridílicos se obtuvieron *in situ* al emplear los ligantes amino adquiridos comercialmente.

La evaluación catalítica de los tipos de precursores catalíticos estudiados, bis(imino)piridílicos y (amino)piridílicos, demostró que son capaces de cambiar la actividad catalítica del Fe(II) ya que al emplear únicamente como precursor catalítico al $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ la conversión obtenida es mayor a la exhibida por los ligantes flexibles ((amino)piridílicos) y menor a la observada con los ligantes rígidos (BIP). Entre los ligantes rígidos y los ligantes flexibles, los que resultaron ser más activos fueron los rígidos.

Para los precursores catalíticos formados a base de los ligantes BIP y Fe(II), $[\text{Fe}(\text{BIP}^{\text{iPr}})]\text{OTf}_2$, $[\text{Fe}(\text{BIP}^{\text{H}})]\text{OTf}_2$ y $[\text{Fe}(\text{BIP}^{\text{iPr}})]\text{Cl}_2$ empleados en la reacción de oxidación de glicerol, se encontró que:

- Estos compuestos presentan casi 100% de conversión para el glicerol y favorecen la selectividad hacia la formación de AF.
- No hay influencia del contraión (OTf^- o Cl^-) en la oxidación del glicerol ya que para ambos casos se obtienen porcentajes de conversión similares.

En los resultados observados en la evaluación catalítica de los compuestos (amino)piridílicos: $[\text{Fe}(\text{BPA})_2]\text{OTf}_2$, $[\text{Fe}(\text{TPA})]\text{OTf}_2$ y $[\text{Fe}(\text{TPA})_2]\text{OTf}_2$, en la oxidación del glicerol, se encontró que:

- La actividad de estos precursores catalíticos es menor al 50% de conversión, y relaciones altas L/Fe disminuyen o inhiben la actividad catalítica.
- El compuesto $[\text{Fe}(\text{BPA})_2]\text{OTf}_2$ favorece la selectividad hacia la formación de AF, en cambio el compuesto $[\text{Fe}(\text{TPA})]\text{OTf}_2$ favorece la formación hacia AF.

Por los resultados obtenidos pareciera que el gliceraldehído sólo es un compuesto intermedio el cual rápidamente sufre reacciones adicionales de oxidación e hidrolisis para dar paso a la formación del ácido fórmico y el ácido acético.

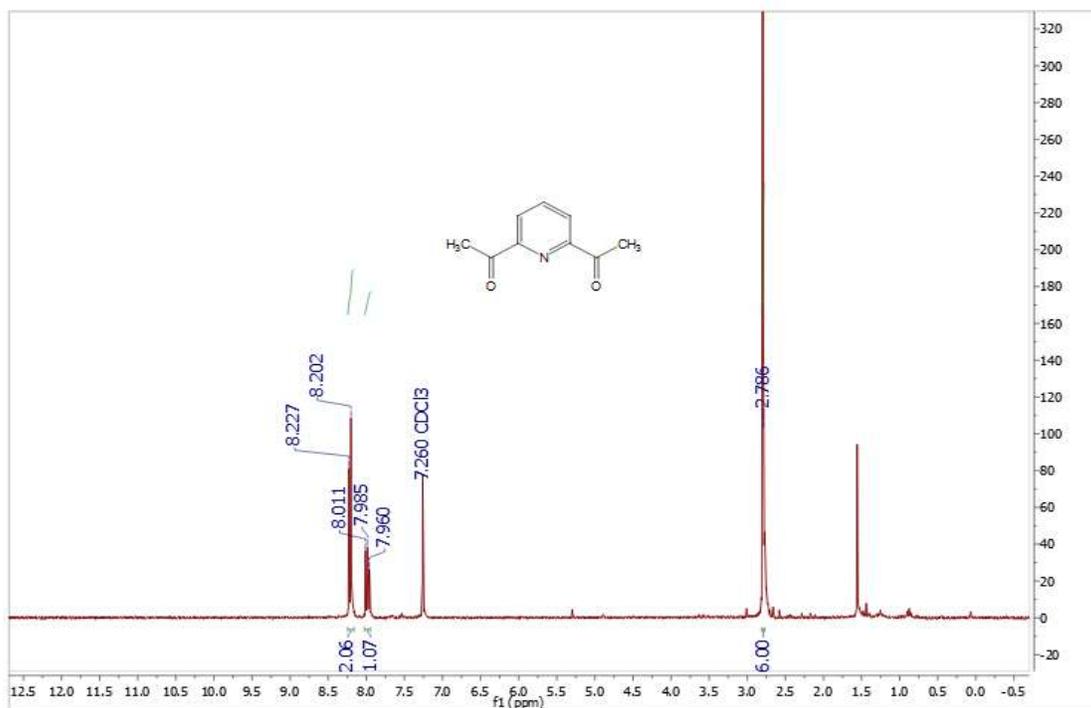
7. REFERENCIAS

1. Beller, M.; Bitterlich, B.; Che, C.; Fisher, D.F.; Itazaki, M.; Jautze, S.; Jegelka, M.; Junge, K.; Martín, V. S.; Nakazawa, H.; Padrón, J. I.; Peters, R.; Plietker, b.; Schröder, K.; Wong, E. L.; Zhou, C.; "Iron catalysis, fundamentals and applications" en "Topics in organometallic chemistry"; B. Plietker; Springer-Verlag; 2011; Alemania, pp. 3-15.
2. Britovsek, G, J. P.; Gibson, V.C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; McTavish, S. J.; Solan, G. A.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; *Chem. Commun.* **1998**, 0, 849-850.
3. Britovsek, G. J. P.; Bruce, M.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; Mastroianni, S.; McTavish, S. J.; Redshaw, C.; Solan, G. A.; Strömberg, S.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; *Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8728-8740.
4. Cai, D.; Hughes, D. L.; Verhoeven, T. R.; *Tetrahedron Letters.* **1996**, 37, 2537-2540.
5. Carretin, S.; McMorn, P.; Johnston, P.; Griffin, K.; Hutchings, G. J.; *Chem. Commun.* **2002**, 33, 696-697.
6. Ciriminna, R.; Pagliario, M.; *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 383-388.
7. Conley, N. R.; Labios, L. A.; Pearson, D. M.; McCrory, C. C. L.; Waymouth, R. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 23, 5447-5453.
8. Davies, C. J.; Solan, G. A.; Fawcett, J.; *Polyhedron.* **2004**, 23, 3105-3114.
9. Diebold, A.; Hagen, K. S.; *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 215-223.
10. Enthaler, S.; Junge, K.; Beller, M.; *Angew. Chem.* **2008**, 47, 3317-3321.
11. Fan, R.; Zhu, D.; Mu, Y.; Li, G.; Yang, Y.; Su, Q.; Feng, S.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 11, 4891-4897.
12. Farnetti, E.; Crotti, C.; *Cat. Commun.* **2016**, 84, 1-4.
13. Guo, J.; Wang, B.; Bi, J.; Zhang, C.; Zhang, H.; Bai, C. Hu, Y.; Zhang, X.; , *Polymer.* **2015**, 59, 124-132.
14. Hu, S.; Luo, X.; Wan, C.; Li, Y.; *Agric. J. Agric. Food Chem.* **2012**, 60, 5915-5921.
15. Kaizer, J.; Costas, M.; Que, L.; *Angew. Chem. Int.* **2003**, 42, 3671-3673.
16. Lenze, M.; Martin, E. T.; Rath, N. P.; Bauer, E. B.; *ChemPlusChem.* **2013**, 78, 101-116.
17. Mandelli, D.; Carvalho, W. A.; Shul'Pina, L. S.; Kirillov, A. M.; Kirillova, M. V.; Pombeiro, A. J. L.; Shul'Pin, G. B.; "Oxidation of Glycerol with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Metal Complexes" en " Advances in Organometallic Chemistry and Catalysis: The Silver/Gold Jubilee International Conference on Organometallic

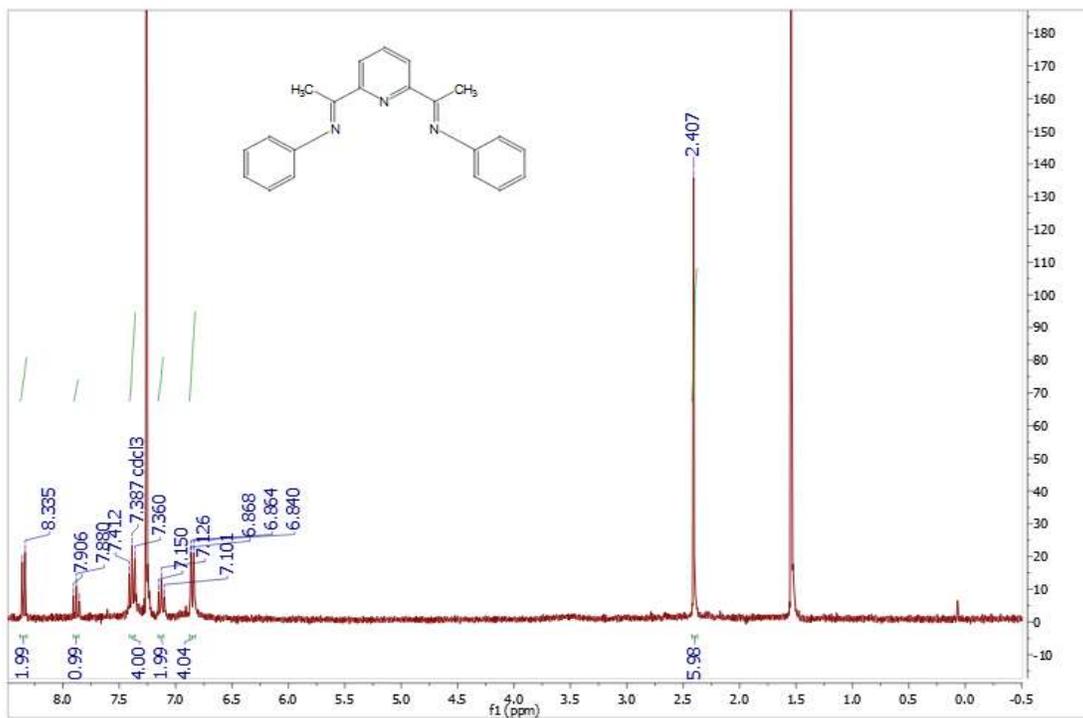
- Chemistry Celebratory Book”; J.L. Pombeiro; John Wiley & Sons; 2014; Portugal, pp. 247-256.
18. Nakamoto, K.; “Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds”; John Wiley & Sons; Brasil, 1970.
 19. Oyama, S. T.; Gaffney, A. M.; Lyons, J. E.; Grasselli, R. K.; “Plenary Lectures” en “Third World Congress on Oxidation Catalysis; S.T. Oyama; Elsevier Science, 1997, U.S.A., pp. 152-155.
 20. Painter, R. M.; Pearson, D. M.; Waymouth, R. M.; *Angew. Chem. Int.* **2010**, *49*, 9456-9459.
 21. Parmeggiani, C.; Cardona, F.; *Green Chem.* **2012**, *14*, 547-564.
 22. Potts, K. T.; Raiford, A. G.; Keshavarz-K, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2793-2897.
 23. Salanouve, E.; Bousemame, G.; Blanchard, S.; Derat, E.; Murr, M. D.; Fensterbank, L.; *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 4754-4761.
 24. Schröder, K.; Junge, K.; Bitterlich, B.; Beller, M.; *Organomet. Chem.* **2011**, *33*, 83-109.
 25. Sheldon, R. A.; Arends, I. W. C. E.; “Catalytic oxidations of alcohols” en “Advances in Catalytic Activation of Dioxygen by Metal Complexes”; László I. Simándi; Kluwer Academic Publishers”; 2003; Holanda, pp. 123-125.
 26. Van Leeuwen, Piet W. N. M.; “Catalysis” en “Homogeneous Catalysis”; Kluwer Academic Publishers; 2004; Holanda, pp. 1-10.
 27. Wade Jr, L. G. “Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear” en Química Orgánica, Vol. 1; Pearson Educación; 2011; México, pp. 124-132.

8. APÉNDICE

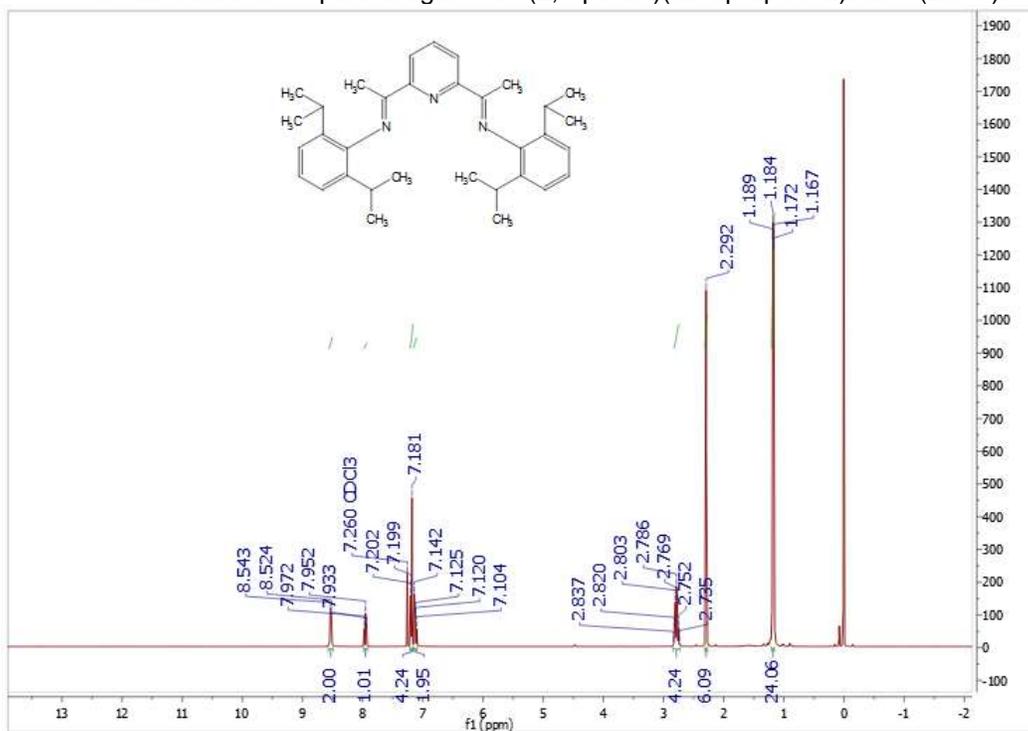
A. I.- RMN de ^1H para el precursor de los ligantes bis(imino)piridílicos.



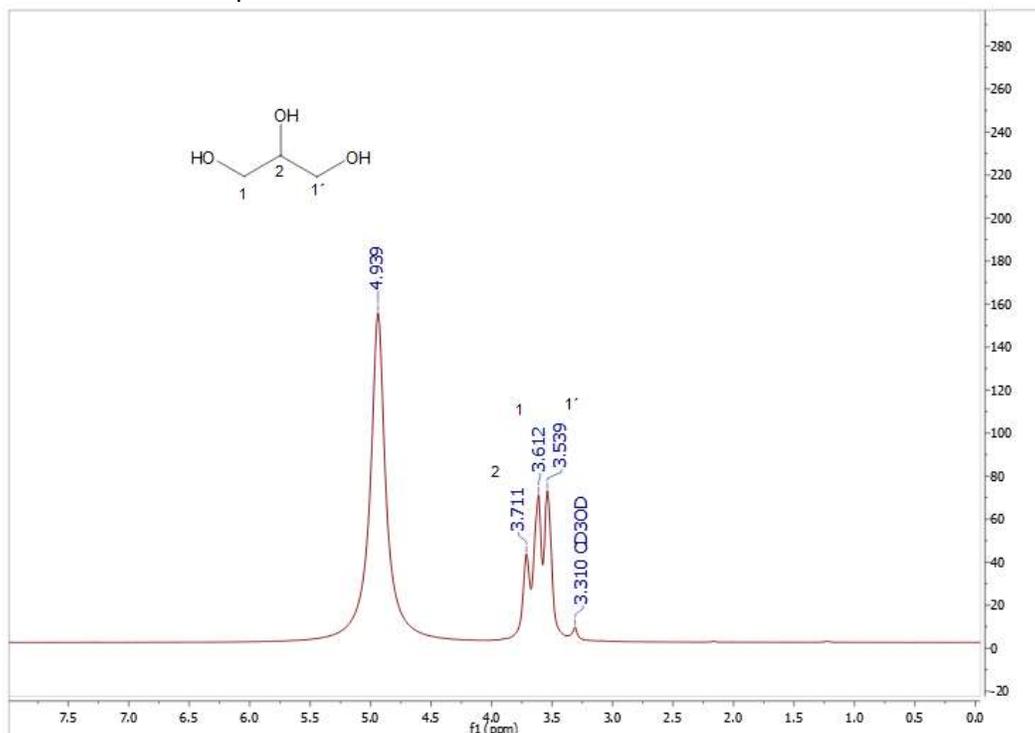
A. II.- RMN de ^1H para el ligante bis(2,6-piridin)(fenil)imina (BIP^{H}).



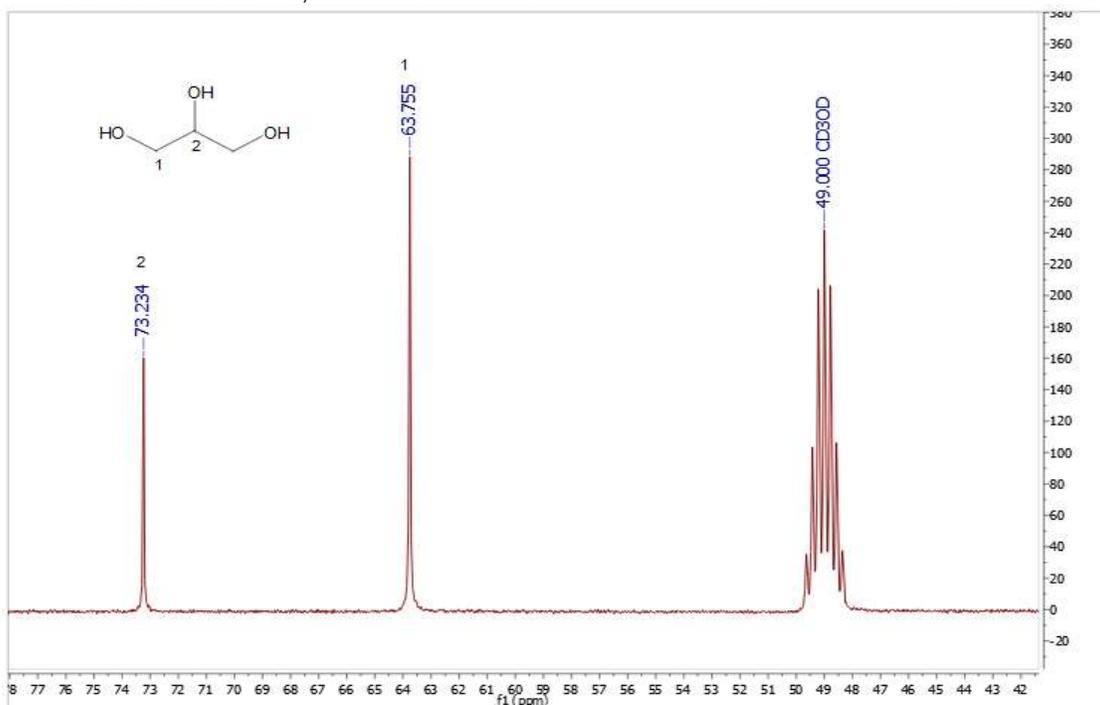
A. III.- RMN de ^1H para el ligante bis(2,6-piridin)(diisopropilfenil)imina (BIP^{iPr}).



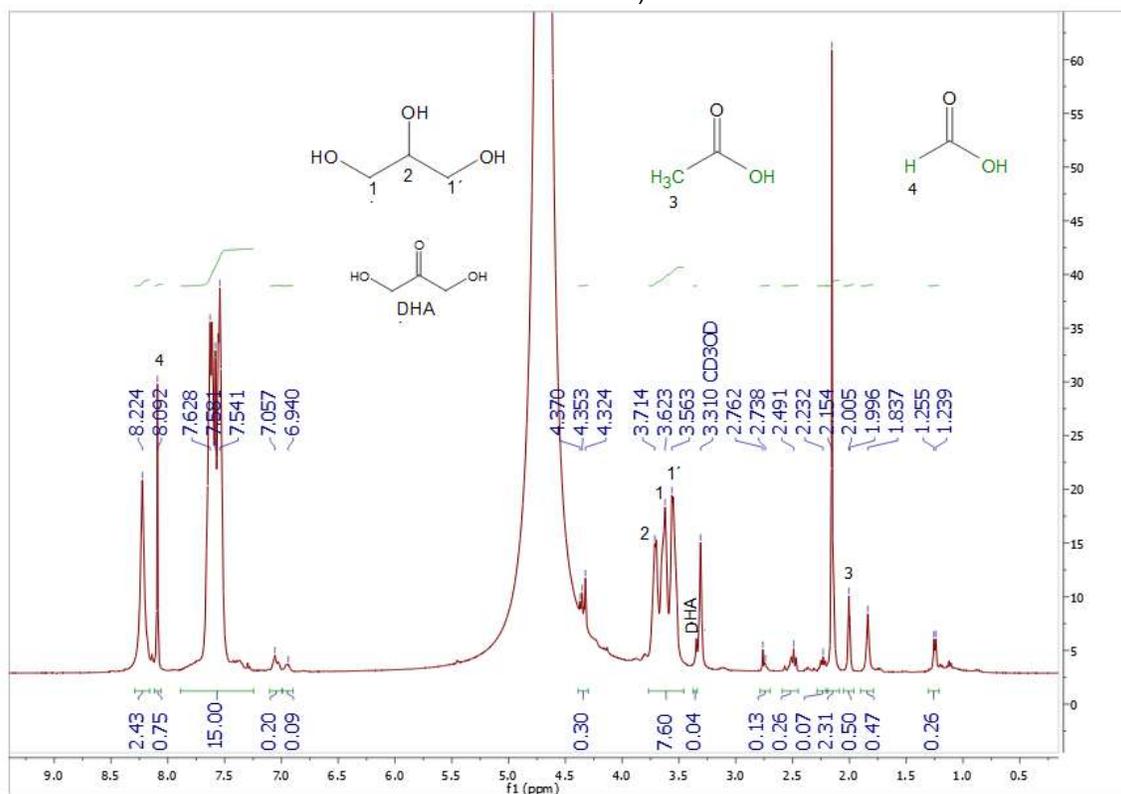
A. IV.- RMN de ^1H para la reacción catalítica en medio ambiente con disolventes deuterados.



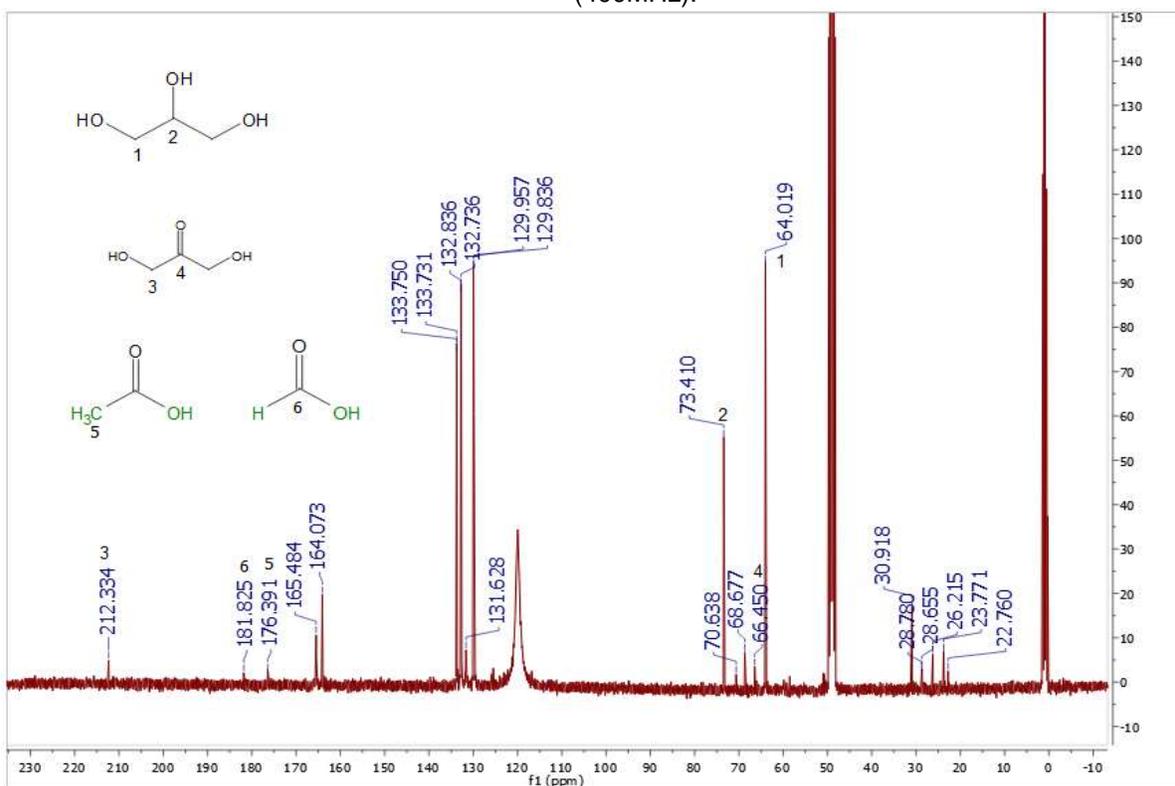
A. V.- RMN de ^{13}C , reacción catalítica en medio ambiente con disolventes deuterados.



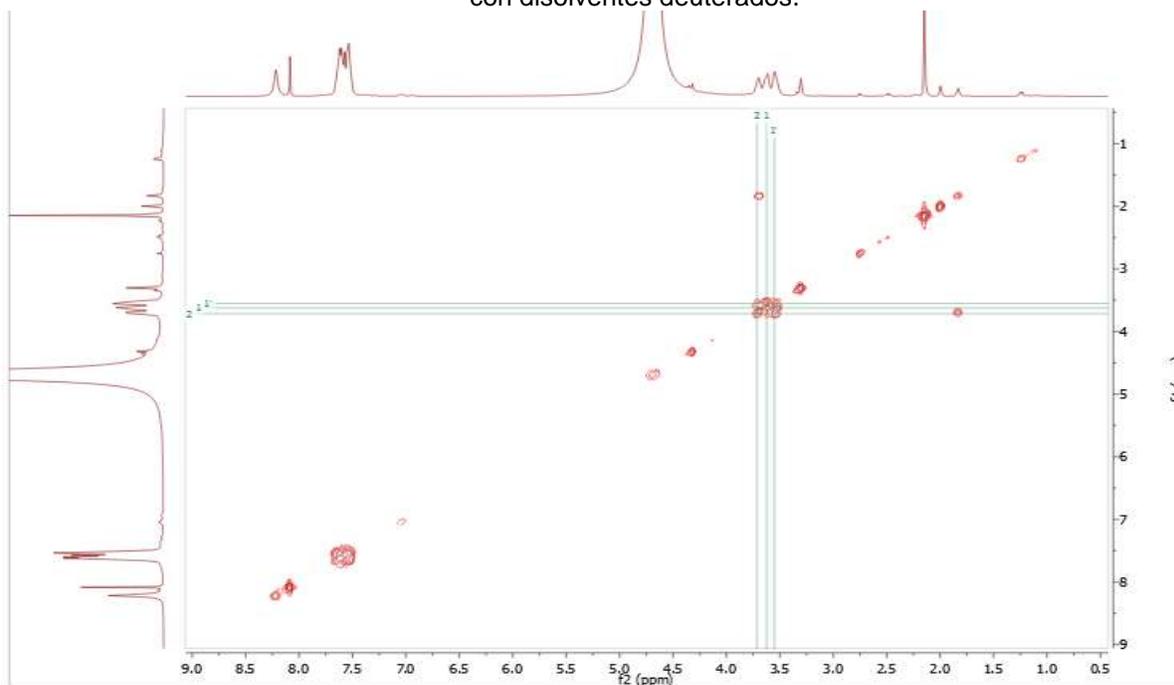
A. VI.- RMN de ^1H , reacción catalítica a 30 min de reacción con disolventes deuterados (400 MHz).



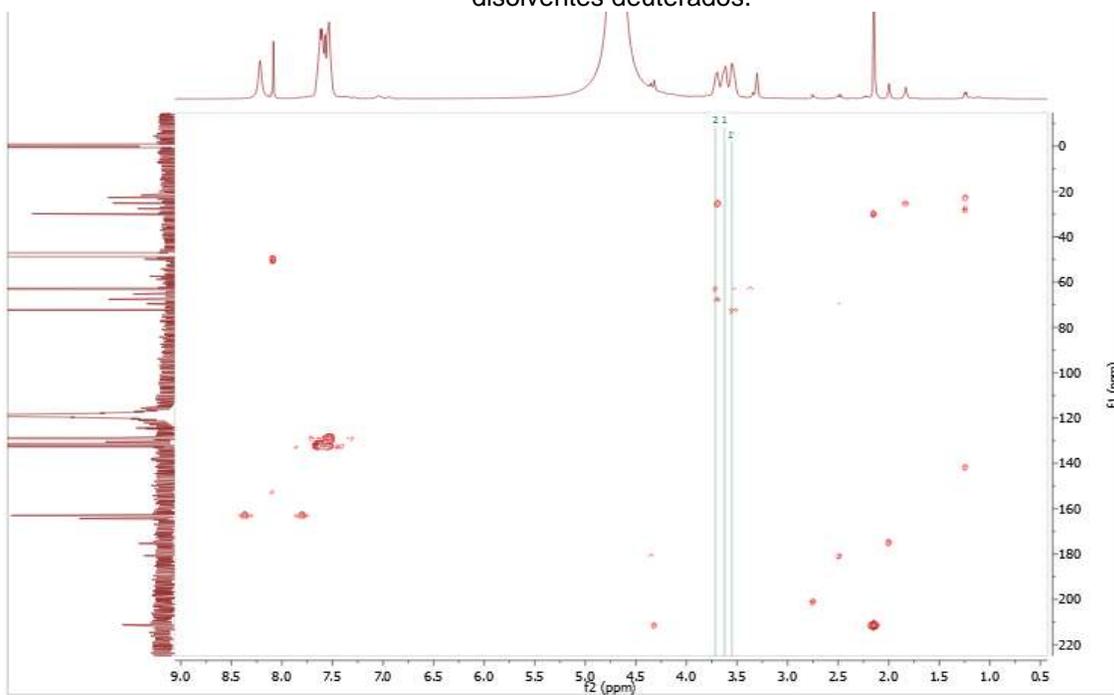
A. VII.- RMN de ^{13}C , reacción catalítica a 30 min de reacción con disolventes deuterados (400MHz).



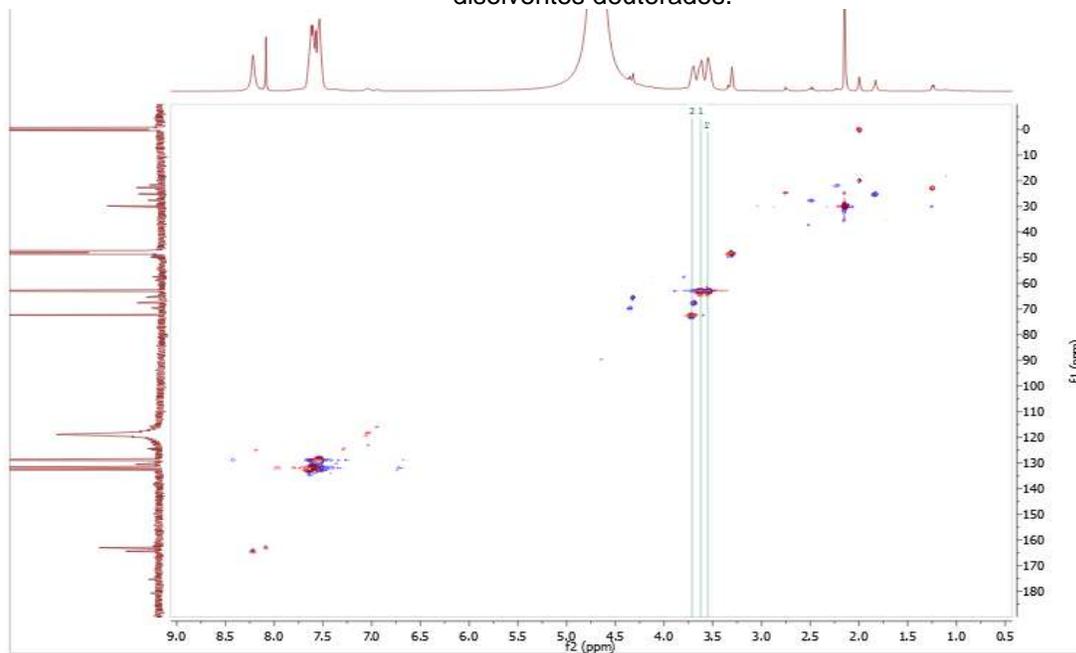
A. VIII.- RMN bidimensional (2D-COSY, 400MHz), reacción catalítica a 30 min de reacción con disolventes deuterados.



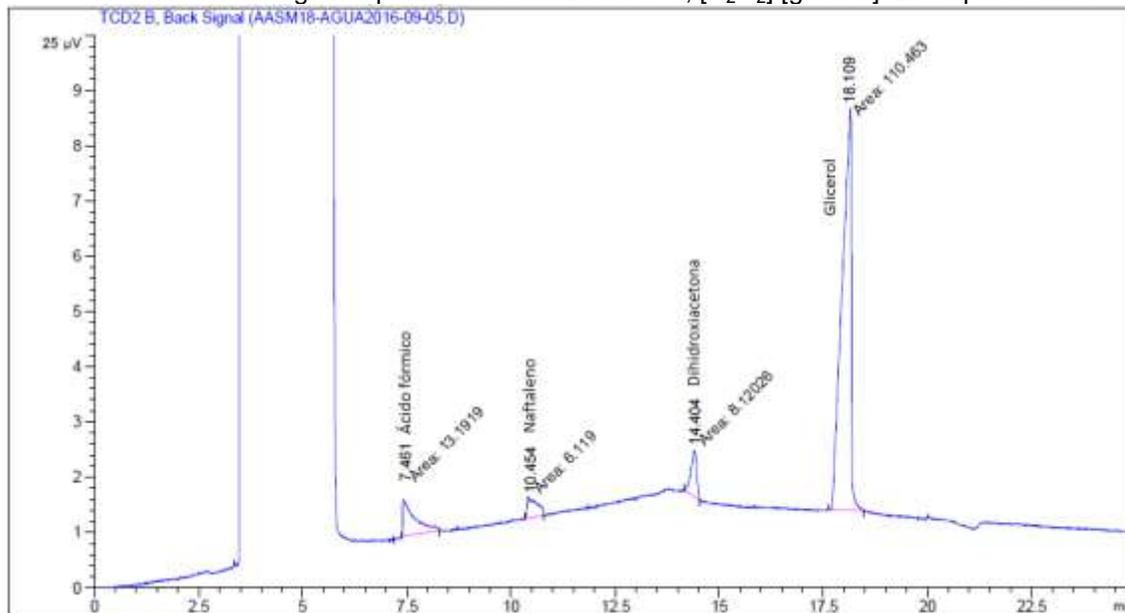
A. IX.- RMN bidimensional (2D-HMBC, 400 MHz), reacción catalítica a 30 min de reacción con disolventes deuterados.



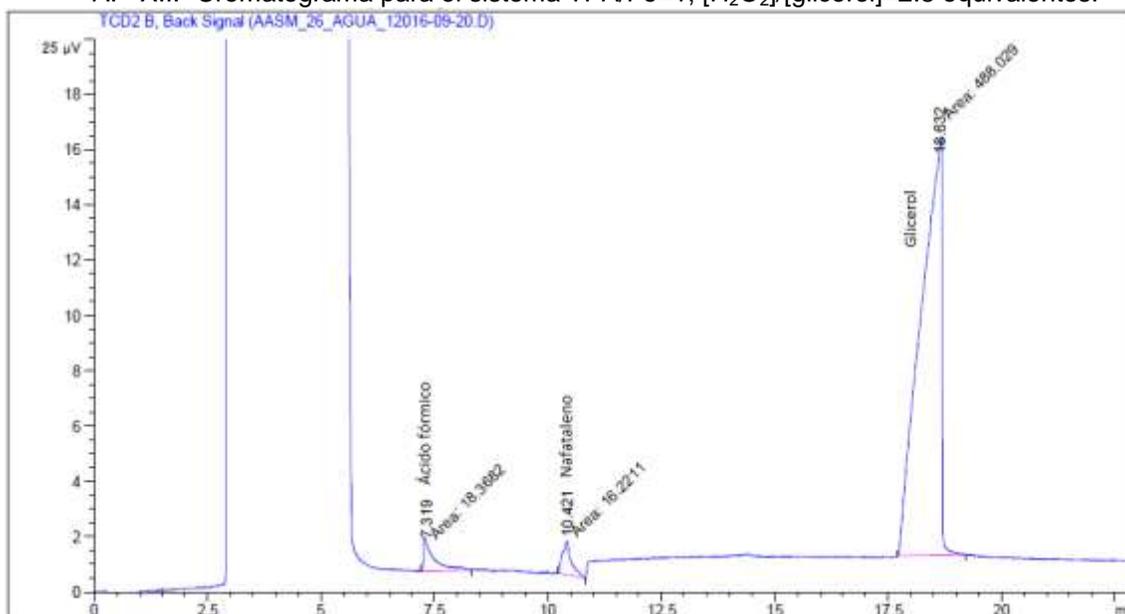
A. X.- RMN bidimensional (2D-HSQC, 400 MHz), reacción catalítica a 30 min de reacción con disolventes deuterados.



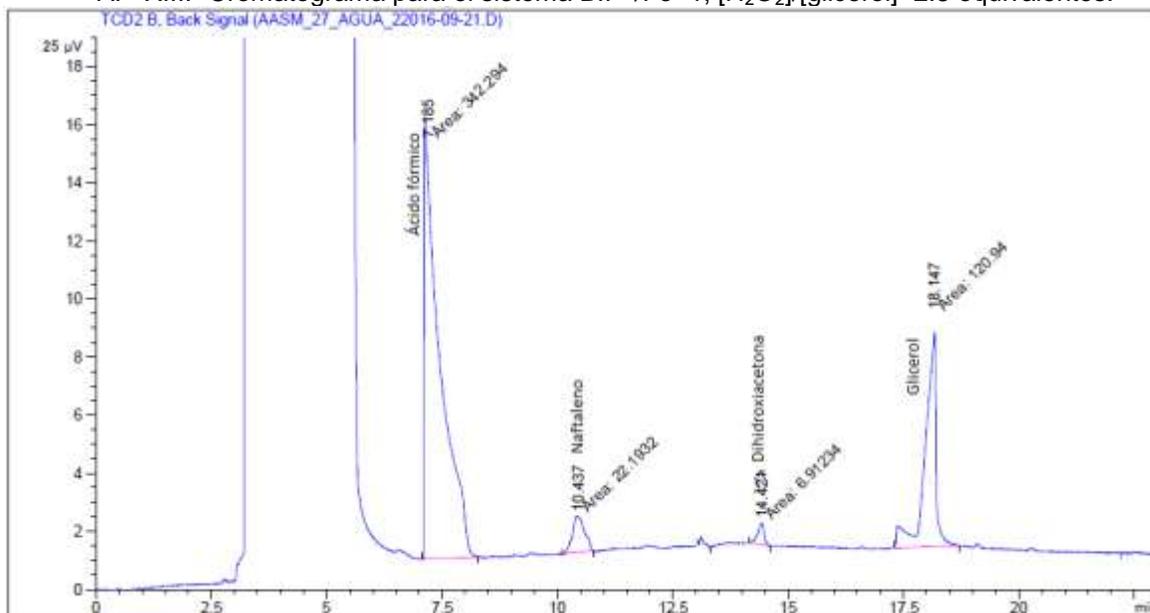
A. XI.- Cromatograma para el sistema BPA/Fe=3, [H₂O₂]/[glicerol]=2.8 equivalentes.



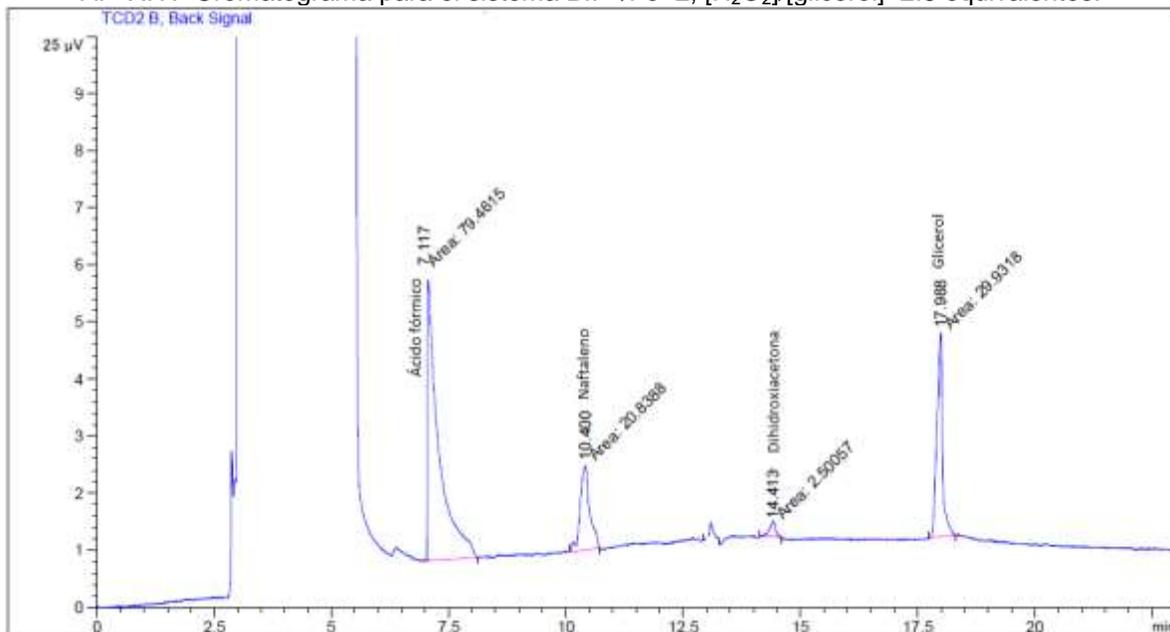
A. XII.- Cromatograma para el sistema TPA/Fe=1, [H₂O₂]/[glicerol]=2.8 equivalentes.



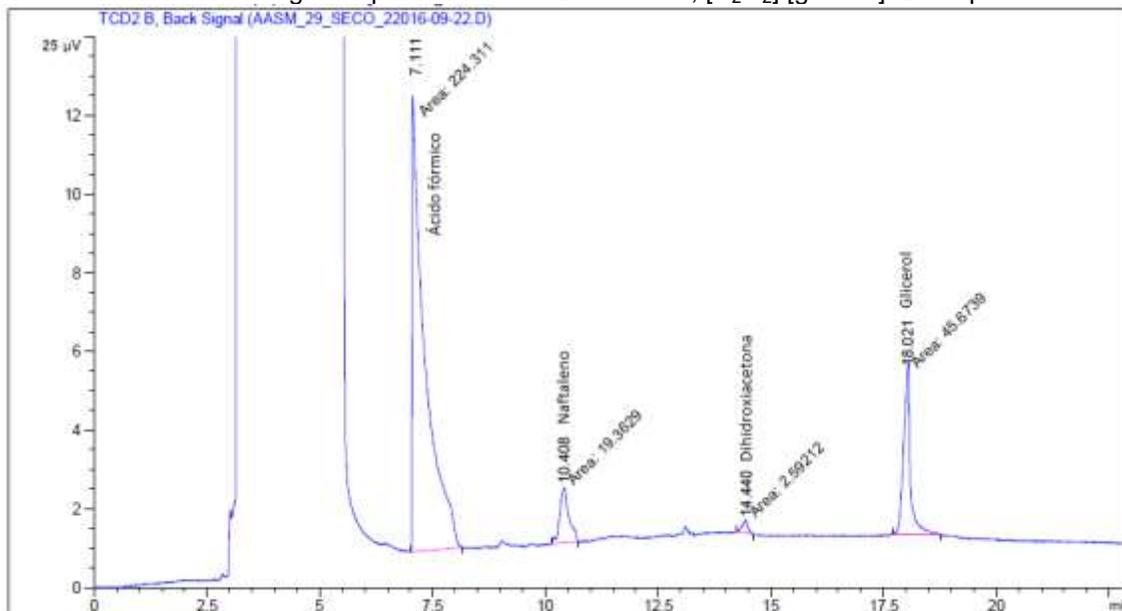
A. XIII.- Cromatograma para el sistema BIP^H/Fe=1, [H₂O₂]/[glicerol]=2.8 equivalentes.



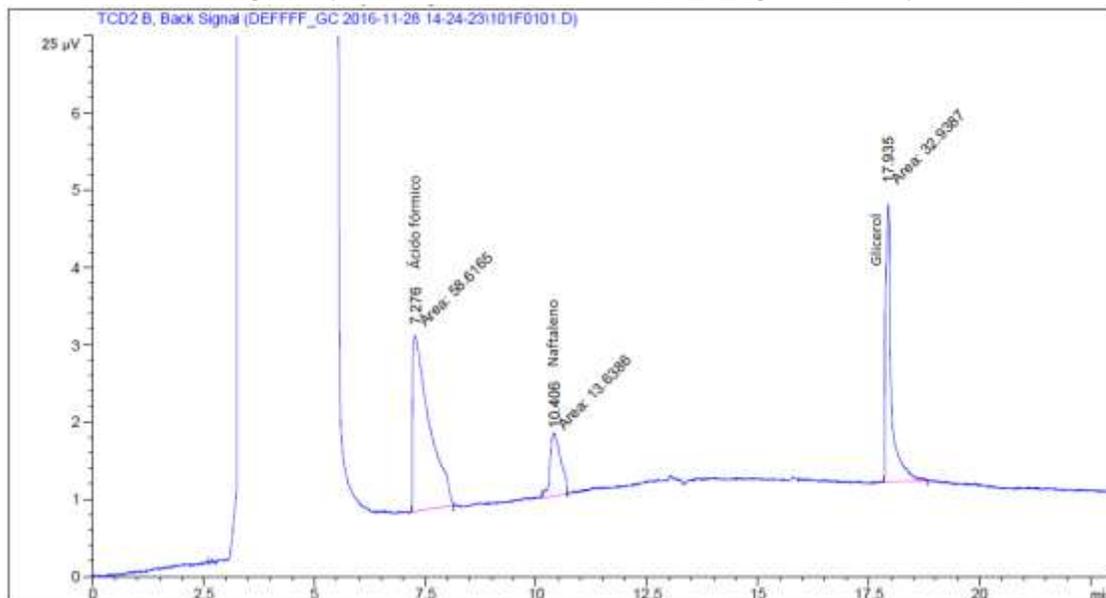
A. XIV.- Cromatograma para el sistema BIP^H/Fe=2, [H₂O₂]/[glicerol]=2.8 equivalentes.



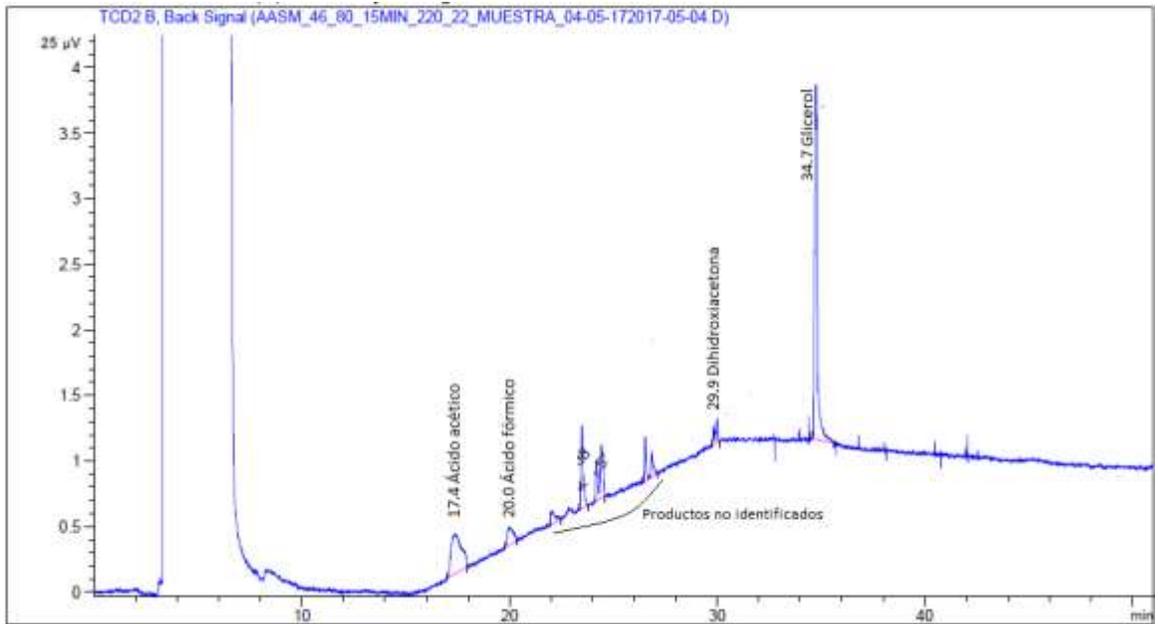
A. XV.- Cromatograma para el sistema BIP^{iPr}/Fe=1, [H₂O₂]/[glicerol]=2.8 equivalentes.



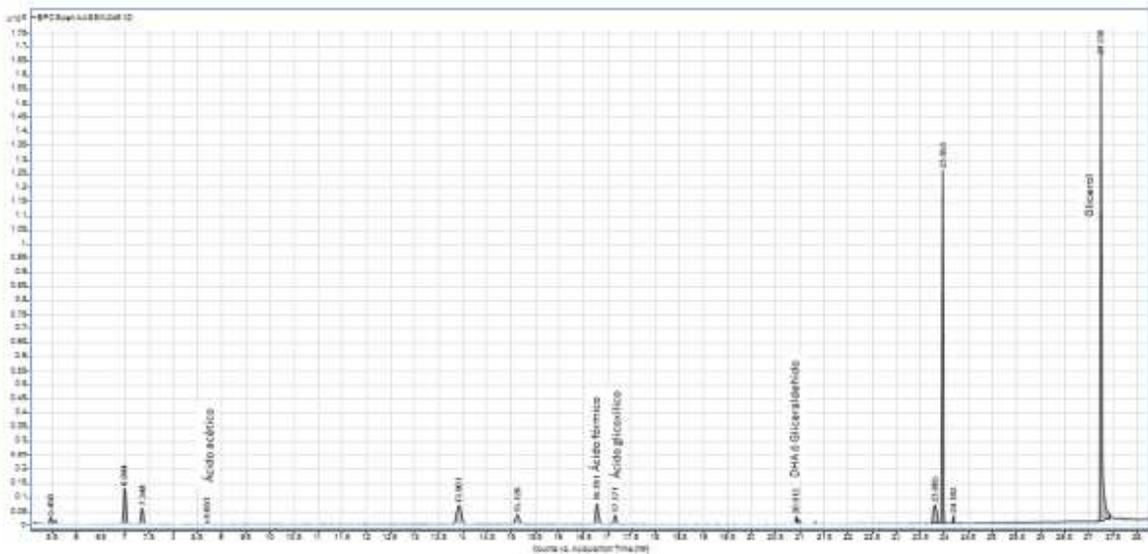
A. XVI. Cromatograma para el sistema BIP^{iPr}/Fe=1, [H₂O₂]/[glicerol]=1 equivalente, 90 min.



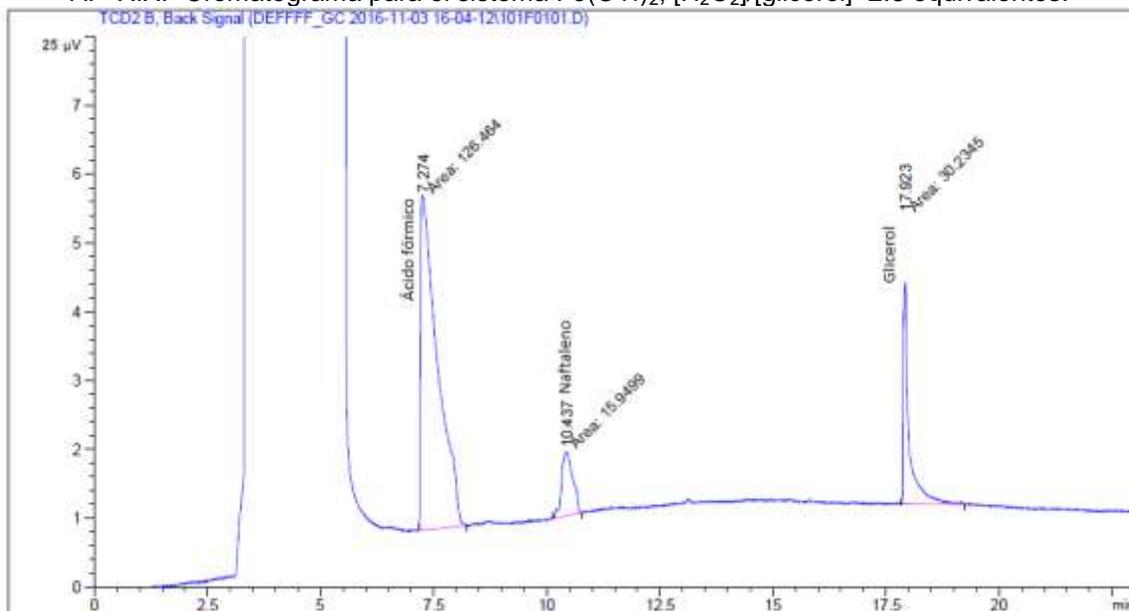
A. XVII. Cromatograma para el sistema BIP^{iPr}/Fe=1, [H₂O₂]/[glicerol]=1 equivalente, 30 min.



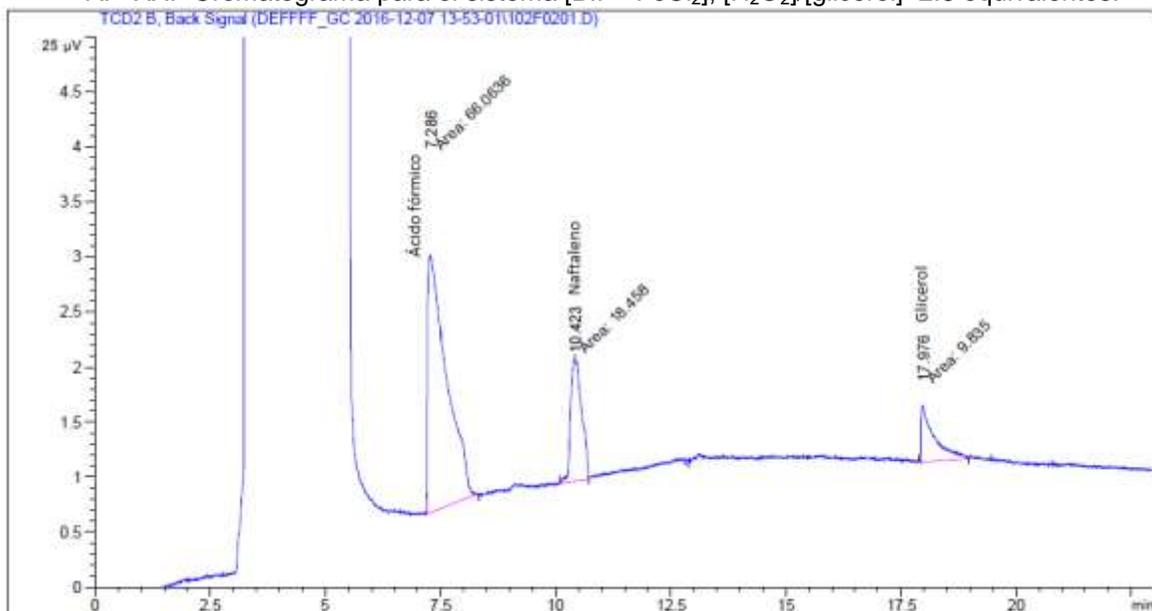
A. XVIII. Cromatograma para el sistema BIP^{iPr}/Fe=1, [H₂O₂]/[glicerol]=1 equivalente, 30 min, señales asignadas a partir de los análisis obtenidos por EM.



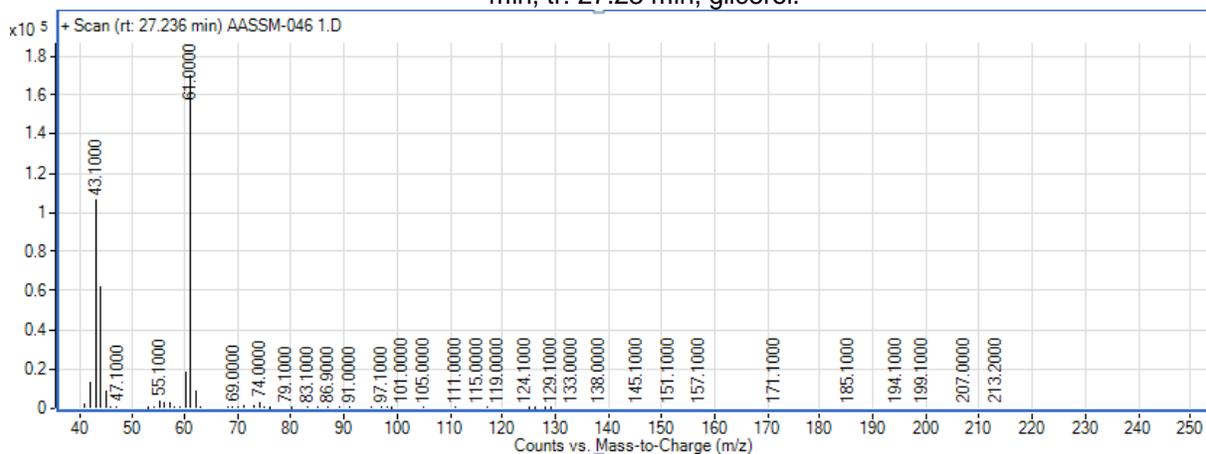
A. XIX.- Cromatograma para el sistema $\text{Fe}(\text{OTf})_2$, $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{glicerol}]=2.8$ equivalentes.



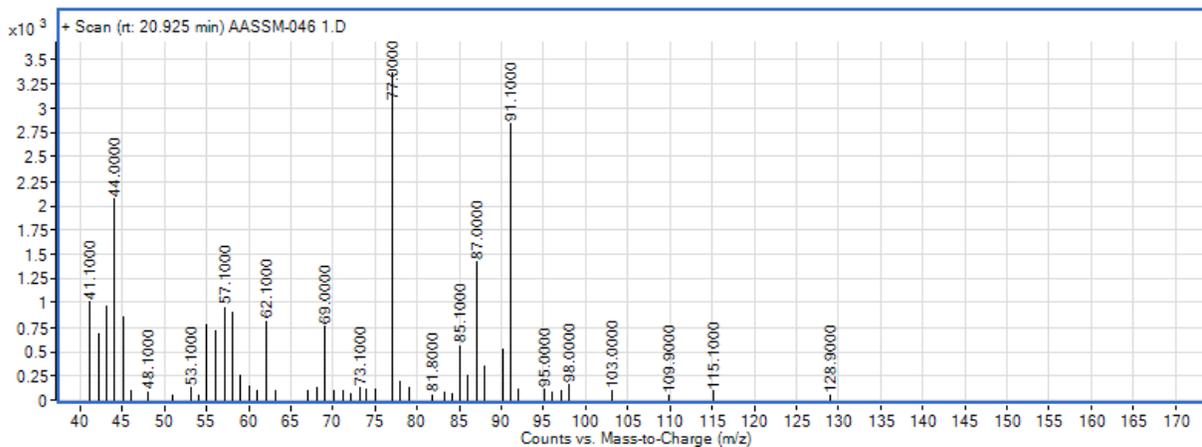
A. XX.- Cromatograma para el sistema $[\text{BIP}^{\text{IPr}}\text{FeCl}_2]$, $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{glicerol}]=2.8$ equivalentes.



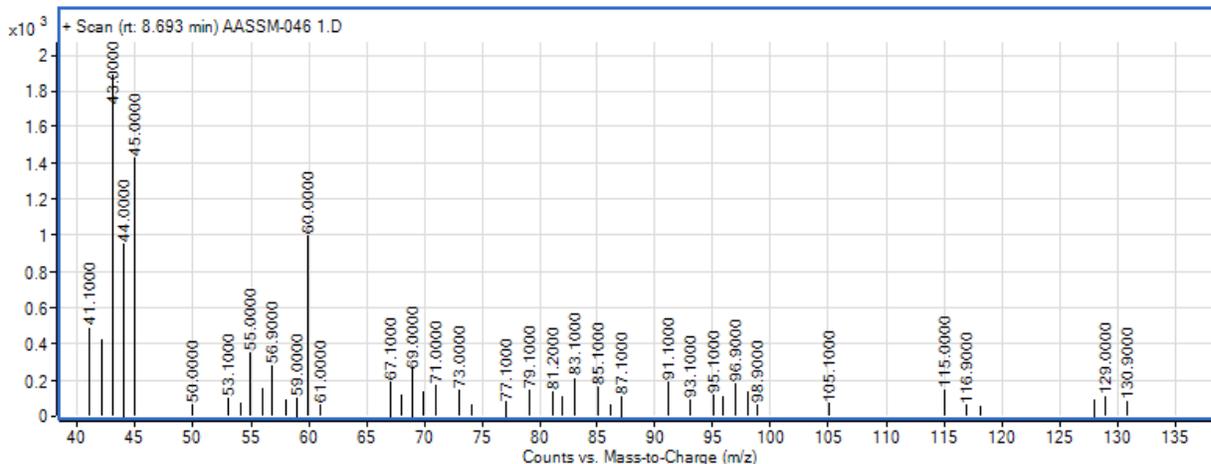
A. XXI.- Espectro de Masas para el sistema BIP^{iPr}/Fe=1, [H₂O₂]/[glicerol]=1 equivalente, 30 min, tr: 27.23 min, glicerol.



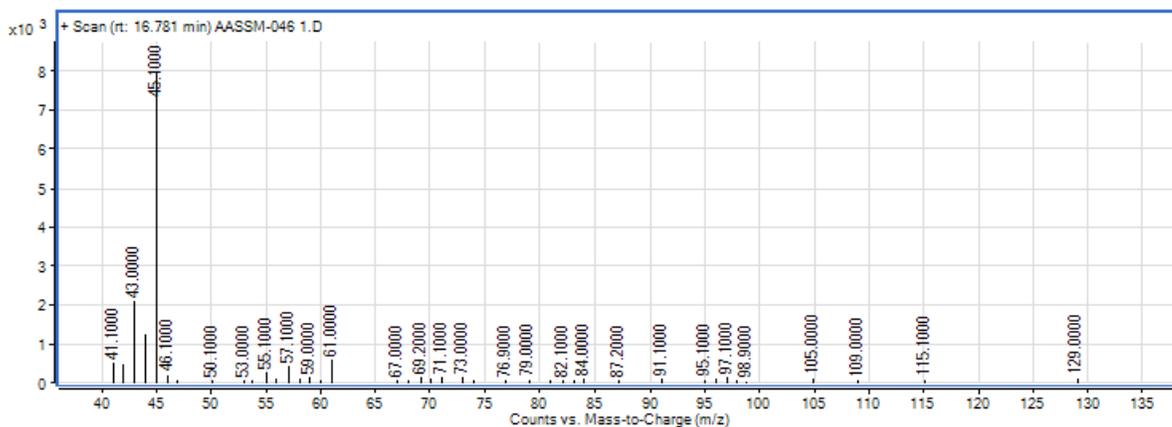
A. XXII.- Espectro de Masas para el sistema BIP^{iPr}/Fe=1, [H₂O₂]/[glicerol]=1 equivalente, 30 min, tr: 20.91 min, DHA ó gliceraldehído.



A. XXIII.- Espectro de Masas para el sistema BIP^{iPr}/Fe=1, [H₂O₂]/[glicerol]=1 equivalente, 30 min, tr: 8.69 min, ácido acético.



A. XXIV.- Espectro de Masas para el sistema BIP^{iPr}/Fe=1, [H₂O₂]/[glicerol]=1 equivalente, 30 min, tr: 16.78 min, AF.



A. XXV.- Espectro de Masas para el sistema BIP^{iPr}/Fe=1, [H₂O₂]/[glicerol]=1 equivalente, 30 min, tr: 17.17 min, ácido glicoxílico.

