



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**Estudio cinético y electroquímico de la reacción de
deshidrogenación oxidante de aminas promovida por
hierro(III) bajo atmósfera de oxígeno**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. ALFONSO RITO MORALES

TUTORA

DRA. MARTHA ELENA SOSA TORRES
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, ENERO 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens

VOCAL: Dra. Angelina Flores Parra

VOCAL: Dr. Juventino José García Alejandre

VOCAL: Dr. Noé Zúñiga Villarreal

SECRETARIO: Dr. Víctor Manuel Ugalde Saldívar

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

LABORATORIO 212, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y NUCLEAR, DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO, FACULTAD DE QUÍMICA, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

ESTE TRABAJO SE PRESENTÓ EN FORMA ORAL EN:

El 8° Encuentro de Química Inorgánica (EQI 2017) llevado a cabo del 5 al 8 de septiembre de 2017 en Hermosillo, Sonora

ASESOR DE TEMA:

DRA. MARTHA ELENA SOSA TORRES

SUSTENTANTE:

Q. ALFONSO RITO MORALES

DEDICATORIA

A mis padres y a mi hermana, porque siempre han estado conmigo en todo momento.

AGRADECIMIENTOS

A mi mamá Patricia por siempre darme ánimo a que siempre debo salir adelante, por los buenos momentos que hemos compartido y el apoyo invaluable que me ha brindado, te quiero mucho. A mi papá Alfonso por estar conmigo en todo momento, estar pendiente de mí y seguir apoyándome y regalándome una sonrisa y muestra de orgullo. Sin ustedes no estaría en este lugar.

A mi hermana Elizabeth Rito porque siempre seremos los mejores hermanos y nos tendremos el uno al otro.

A la Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México por haberme dado la oportunidad de formar parte de esta grandiosa comunidad. Tantos sacrificios pero al mismo tiempo tantas satisfacciones, alegrías y aprendizajes, gracias por una de las mejores etapas de mi vida.

Al Posgrado de Ciencias Químicas por permitir el desarrollo de este proyecto de investigación.

A CONACyT por la beca otorgada para la realización de los estudios de maestría (No. de becario 606149).

A PAIP por el apoyo al proyecto 5000-9048.

A PAEP-UNAM por el apoyo otorgado para asistir al El 8° Encuentro de Química Inorgánica (EQI 2017).

A la Dra. Martha Elena Sosa Torres por la dirección de este proyecto y por dejarme ser parte de este equipo de trabajo, los buenos valores y mostrarme que hay que trabajar siempre viendo hacia adelante.

A los miembros del jurado asignados por la Coordinación del Posgrado en Ciencias Químicas; la Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens por las magníficas charlas que tuvimos que enriquecieron el trabajo, la Dra. Angelina Flores Parra por su interés y las aportaciones al proyecto, el Dr. Juventino José García Alejandro por la revisión y los puntos de vista que tuvo hacia el proyecto, el Dr. Noé Zúñiga Villarreal por sus aportaciones y su crítica hacia el trabajo y el Dr. Víctor Manuel Ugalde Saldívar por sus aportaciones a la sección de electroquímica .

A la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y la Industria por el apoyo técnico. Al Dr. Marcos Flores Álamo por el apoyo en la difracción de rayos X de monocristal, a la M. en C. Rosa Isela del Villar Morales y la M. en C. Nayeli López Balbiaux por el apoyo en la obtención de los espectros de RMN, al M. en I. Víctor Lemus Neri por el apoyo en la

AGRADECIMIENTOS

determinación de los análisis elementales y a la Q. Marisela Gutiérrez Franco por el apoyo en la obtención de los espectros de infrarrojo.

A mis compañeros Lizbeth Rodríguez, Luis Tello, César Augusto y Malinali Sánchez, un abrazo muy especial para ustedes. Al Dr. Alejandro Solano por las aportaciones al proyecto.

A Rubí Navarro por la gran persona que es, por las pláticas, risas y momentos únicos que hemos tenido, mi oficial pareja de baile por siempre.

A Daniel Páez por toda la ayuda al estudio cinético, no hubiera sido lo mismo sin ti y por la valiosa amistad y la confianza, arriba los 49ers.

A Pedro Sarmiento por las grandes aportaciones y discusiones al proyecto y por la invaluable amistad y grandes momentos esperando que sean más.

A Mauricio Flores por ser mi persona favorita y sentir su apoyo en los momentos más estresantes y estar ahí incondicionalmente, de todo corazón gran compañero de viajes.

A Erika Cedillo por todo el apoyo que me brindó y la gran amistad que nunca se acabe.

A Alma García por todas las horas de pláticas mañaneras y confianza que me brindó, una gran amistad.

A mis Tíos Lupe y Jorge por la enseñanza de siempre alcanzar mis metas y ver siempre hacia el futuro.

LISTA DE LIGANTES	10
1. RESUMEN	13
2. INTRODUCCIÓN	15
2.1 Transferencias electrónicas.....	15
2.1.1 Mecanismo por esfera interna.....	15
2.1.2 Mecanismo por esfera externa	20
3. ANTECEDENTES	29
3.1 Reacción de deshidrogenación oxidante	29
3.3.1 Antecedentes de la reacción de deshidrogenación oxidante en compuestos de hierro y su interacción con oxígeno	32
4. HIPÓTESIS.....	46
5. OBJETIVO GENERAL.....	47
5.1 Objetivos particulares	47
6. PARTE EXPERIMENTAL	48
6.1 Reactivos	48
6.1.1 Sólidos.....	48
6.1.2 Líquidos.....	48
6.1.3 Gases.....	48
6.2 Equipos y técnicas empleadas.....	49
6.3 Síntesis y purificación de los ligantes y compuestos de coordinación	50
6.3.1 Síntesis de nitrato de hexadimetilsulfóxidohierro(III)	50
6.3.2 Síntesis del triclorohidrato de 2,10-bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundecano (L ⁵ ·3HCl)	50
6.3.3 Síntesis del ligante 1-[3-aza-4-(2'-piridil)pentil]-2-(2''-piridil)-3-[1-(2'''-piridiletil)-imidazolidina (L ⁶).....	51
6.3.4 Síntesis de tetrafenilborato de 2,10-bis(2'-piridil)-6-[1etoxi-1-(2''-piridilmetil)-3,6,9,-triazaundec-2-enohierro(II): [FeL ⁸][BΦ ₄] ₂ en atmósfera de oxígeno.....	51
6.3.5 Síntesis del triclorohidrato de 1,11-bis(2'-piridil)-2,6,10-triazaundecano (L ⁹ ·3HCl).....	51
6.3.6 Síntesis del ligante 1-[4-aza-5-(2'-piridil)pentil]-2-(2''-piridil)-3-[(2'''-piridil)metil]hexahidropirimidina (L ¹⁰).....	52
6.3.7 Síntesis de tetrafenilborato de 1,11-bis(2' piridil)-6-[(etoxi-2'' piridil)metil]-2,6,10-triazaunde-1-enohierro(II): [FeL ¹²][BΦ ₄] ₂ en atmósfera de oxígeno.....	52
6.4 Condiciones generales para el estudio cinético.....	52

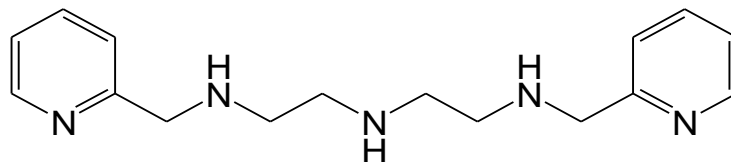
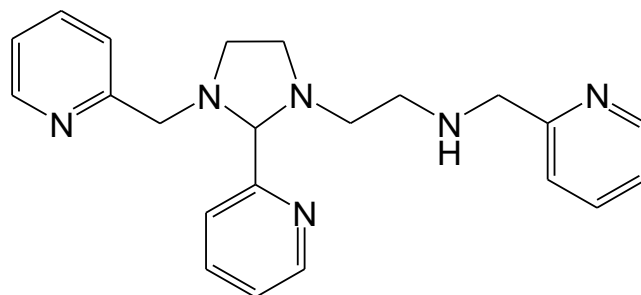
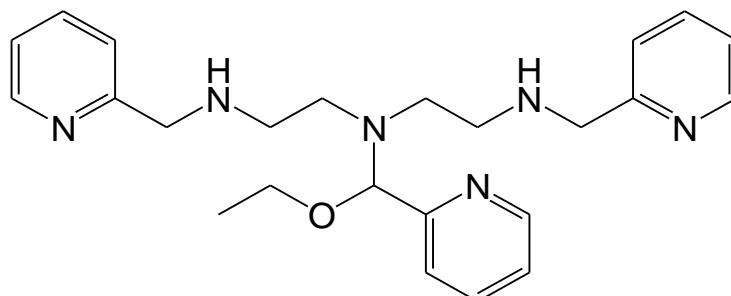
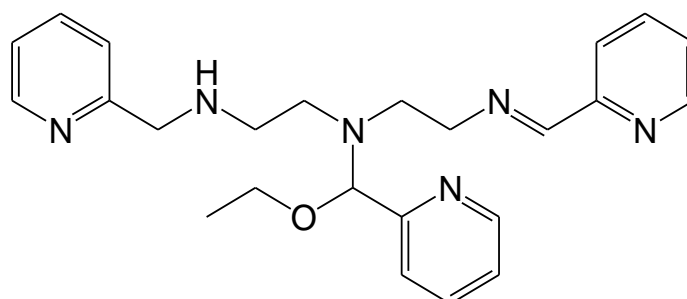
6.4.1 Escala y determinación pH* en etanol	52
6.4.2 Buffer en etanol.....	53
6.4.3 Espectroscopía electrónica para la realización del estudio cinético	54
6.4.4 Cinética de formación del complejo con oxígeno.....	54
6.4.5 Cinética de la reacción de deshidrogenación oxidante con oxígeno	54
6.5 Condiciones generales para el estudio electroquímico.....	55
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	57
7.1 Caracterización del nitrato de hexadimetilsulfóxidohierro(III): $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$	57
7.2 Caracterización del triclorohidrato de 2,10-bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundecano ($\text{L}^5 \cdot 3\text{HCl}$) .	57
7.2.1 Análisis elemental.....	57
7.2.2 Espectroscopía IR.....	57
7.2.3 Espectro de RMN	59
7.3 Caracterización del ligante 1-[3-aza-4-(2'-piridil)pentil]-2-(2''-piridil)-3-[1-(2'''-piridiletíl)-imidazolidina (L^6)	62
7.3.1 Análisis elemental.....	62
7.3.2 Espectroscopía IR.....	62
7.3.3 Espectro de RMN	63
7.4 Caracterización de tetrafenilborato de 2,10-bis(2'-piridil)-6-[1etoxi-1-(2''-piridilmetil)-3,6,9-triazaundec-2-enohierro(II): $[\text{FeL}^8][\text{B}\Phi_4]_2$	66
7.4.1 Análisis elemental.....	66
7.4.2 Espectroscopía IR.....	67
7.4.3 Espectro de RMN	68
7.4.4 Difracción de rayos X de monocristal	75
7.5 Estudio cinético de la reacción de deshidrogenación oxidante entre $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_3$ y L^6 en presencia de oxígeno	79
7.5.1 Reacción de formación de complejo (primer paso).....	81
7.5.2 Reacción de deshidrogenación oxidante (segundo paso)	83
7.6 Estudio electroquímico de la reacción de deshidrogenación oxidante entre $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_3$ y L^6 en presencia de oxígeno	90
7.7 Caracterización del triclorohidrato de 1,11-bis(2'-piridil)-2,6,10-triazaundecano ($\text{L}^9 \cdot 3\text{HCl}$) 100	
7.7.1 Análisis elemental.....	100
7.7.2 Espectroscopía IR.....	100
7.7.3 Espectro de RMN	101

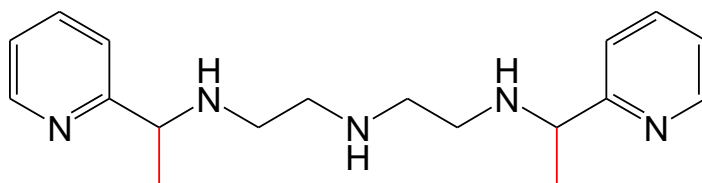
7.8 Caracterización del ligante 1-[4-aza-5-(2'-piridil)pentil]-2-(2''-piridil)-3-[(2'''-piridil)metil]hexahidropirimidina (L ¹⁰)	104
7.8.1 Análisis elemental.....	104
7.8.2 Espectroscopía IR.....	104
7.8.3 Espectro de RMN	105
7.9 Caracterización de tetrafenilborato de 1,11-bis(2' piridil)-6-[(etoxi-2'' piridil)metil]-2,6,10-triazaunde-1-enohierro(II): [FeL ¹²][BΦ ₄] ₂	106
7.9.1 Análisis elemental.....	106
7.9.2 Espectroscopía IR.....	107
7.10 Estudio cinético de la reacción de deshidrogenación oxidante entre Fe(Me ₂ SO) ₆](NO ₃) ₃ y L ¹⁰ en presencia de oxígeno.....	108
7.10.1 Reacción de formación de complejo (primer paso).....	110
7.10.2 Reacción de deshidrogenación oxidante (segundo paso)	111
7.11 Correlación Lineal de Energía Libre de Marcus.....	114
8. CONCLUSIONES.....	116
9. PERSPECTIVAS	119

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

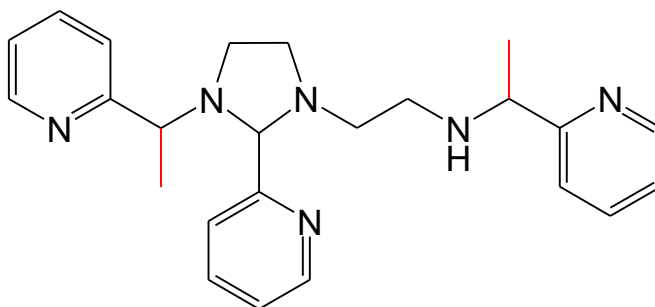
DO	Deshidrogenación oxidante
IR	Infrarrojo
RMN	Resonancia magnética nuclear
J	Constante de acoplamiento
ppm	Partes por millón
EM	Espectrometría de masas
Abs	Absorbancia
DMSO	Dimetilsulfóxido
EtOH	Etanol
γ-colidina	12,4,6-trimetilpiridina
λ	Longitud de onda
ϵ	Coefficiente de absortividad molar
Φ	Fenilo
E	Potencial termodinámico
$E_{1/2}$	Potencial de media onda
E_{PA}	Potencial pico anódico
E_{PC}	Potencial pico catódico
Fc	Ferroceno
$Fc^+ - Fc^0$	Par redox ferroceno ferrocinio
ET	Transferencia electrónica
ROS	Especies reactivas de oxígeno

LISTA DE LIGANTES

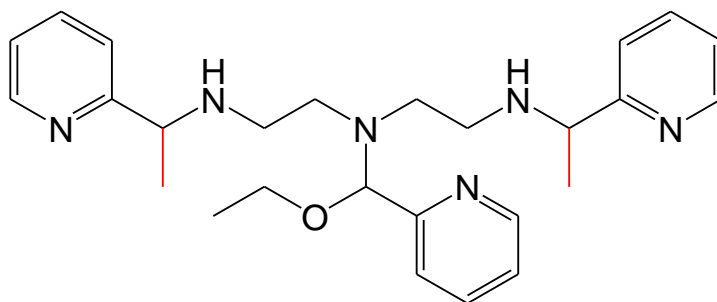
L¹ = 1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanonanoL² = 1-[3-aza-4-(2'-piridil)butil]-2-(2''-piridil)-3-[(2'''-piridil)metil]-imidazolidinaL³ = 1,9-bis(2'-piridil)-5-[etoxi-(2''-piridil)metil]-2,5,8-triazanonanoL⁴ = 1,9-bis(2'-piridil)-5-[etoxi-(2''-piridil)metil]-2,5,8-triazanon-1-eno



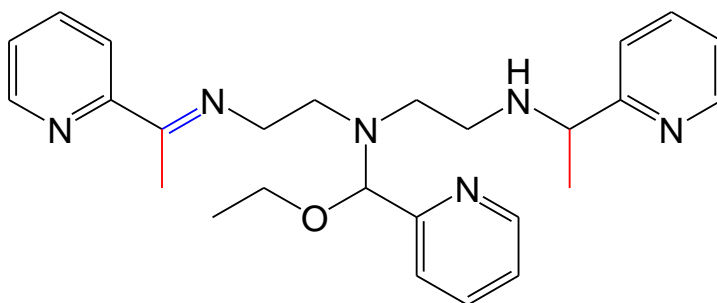
$L^5 = 2,10\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}3,6,9\text{-triazaundecano}$



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

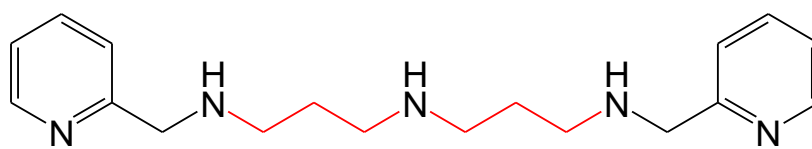


$L^7 = 2,10\text{-bis}(2'\text{ piridil})\text{-}6\text{-}[1\text{-etoxi-}1\text{-}(2''\text{-piridil})\text{metil}]\text{-}3,6,9\text{-triazaundecano}$

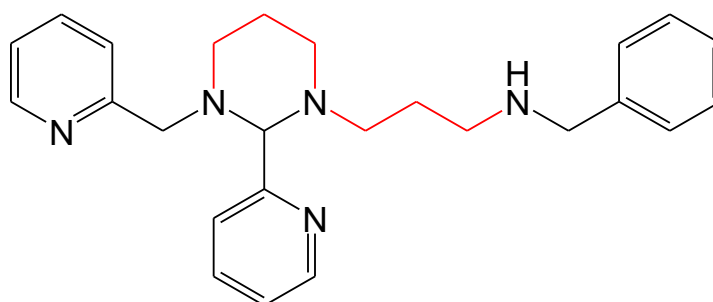


$L^8 = 2,10\text{-bis}(2'\text{ piridil})\text{-}6\text{-}[1\text{-etoxi-}1\text{-}(2''\text{-piridil})\text{metil}]\text{-}3,6,9\text{-triazaundec-}2\text{-eno}$

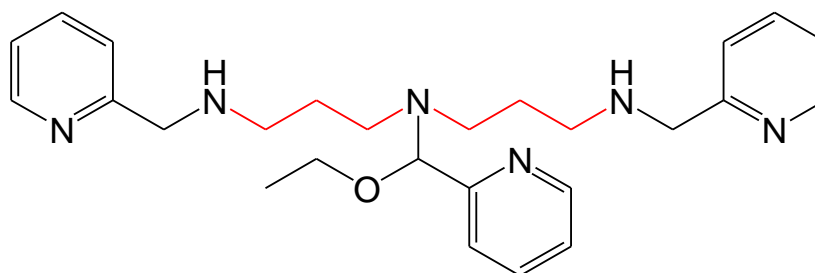
LISTA DE LIGANTES



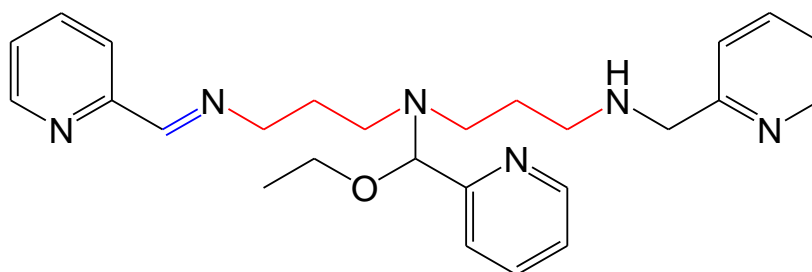
$L^9 = 1,11\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}2,6,10\text{-triazaundecano}$



$L^{10} = 1\text{-}[4\text{-aza-}5\text{-}(2'\text{-piridil})\text{pentil}]\text{-}2\text{-}(2''\text{-piridil})\text{-}3\text{-}[(2'''\text{-piridil})\text{metil}]\text{hexahidropirimidina}$



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



$L^{12} = 1,11\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}6\text{-}[(\text{etoxi-}2''\text{-piridil})\text{metil}]\text{-}2,6,10\text{-triazaunde-1-eno}$

1. RESUMEN

Se ha estudiado la reactividad entre los compuestos de hierro con oxígeno molecular mediante la reacción de deshidrogenación oxidante, para esto se llevó a cabo la reacción entre los ligantes amínicos $L^6 = 1$ -[3-aza-4-(2'-piridil)pentil]-2-(2''piridil)-3-[1-(2'''-piridiletil)-imidazolidina y el ligante $L^{10} = 1$ -[4-aza-5-(2'-piridil)pentil]-2-(2''-piridil)-3-[(2'''-piridil)metil]hexahidropirimidina con $[Fe(Me_2SO)_6](NO_3)_3$ bajo atmósfera de oxígeno, obteniéndose los productos finales $[FeL^8][B\Phi_4]_2$: tetrafenilborato de 2,10-bis(2'-piridil)-6-[1etoxi-1-(2''-piridilmetil)-3,6,9,-trizaundec-2-enohierro(II) y $[FeL^{12}][B\Phi_4]_2$: tetrafenilborato de 1,11-bis(2'piridil)-6-[(etoxi-2''piridil)metil]-2,6,10-trizaunde-1-enohierro(II). En el proceso se partió de un complejo de Fe(III) (d^5 de alto espín) a un producto de Fe(II) (d^6 de bajo espín) con el ligante oxidado con un enlace imina. El producto final fue caracterizado por RMN y análisis elemental, confirmándose la estructura por rayos X de monocristal para el compuesto $[FeL^8][B\Phi_4]_2$.

Se hicieron dos estudios cinéticos, partiendo de los dos ligantes L^6 y L^{10} con $[Fe(Me_2SO)_6](NO_3)_3$ utilizando espectrofotometría UV/vis en presencia de oxígeno. Se observaron que las reactividades en ambos procesos se llevaron a cabo en dos pasos. La primera corresponde a la reacción de coordinación, obteniéndose las especies $[FeL^7]^{3+}$ y $[FeL^{11}]^{3+}$. La segunda pertenece a la reacción de deshidrogenación oxidante, teniendo como productos los compuestos $[FeL^8]^{2+}$ y $[FeL^{12}]^{2+}$ respectivamente. Variando el pH^* del medio a una concentración inicial de oxígeno $[O_2]$ se descubrió que la segunda reacción depende de la concentración de $[EtO^-]$, es decir, la velocidad de reacción incrementa a un pH^* más alcalino. Se realizó además un estudio variando la concentración inicial de oxígeno y a un pH^* constante, donde se observó que al incrementar la concentración de oxígeno en el medio, la velocidad de la reacción aumentaba. Espectrofotométricamente se detectaron los intermediarios que en ambos casos son de color verde que corresponde a las reacciones de formación de los complejos iniciales. El estudio cinético permitió obtener la ley de velocidad experimental para el sistema

$$-\frac{d[FeL_7^{3+}]}{dt} = k_{DO}[FeL_7^{3+}][EtO^-][O_2]$$

Los estudios electroquímicos permitieron detectar al complejo de hierro(III) $[FeL^7]^{3+}$, intermediario que da paso inmediatamente a la DO, cuyo potencial de media onda fue de -0.373 V/ Fc^+-Fc° .

Cabe mencionar que estudios anteriores a este proyecto se realizaron para el complejo $[\text{FeL}^3]^{3+}$ en presencia de la enzima catalasa revelando especies reactivas de oxígeno (ROS) en el medio, hallazgo que se explica por medio de un mecanismo por esfera externa. Es importante resaltar que en los tres sistemas $[\text{FeL}^3]^{3+}$, $[\text{FeL}^7]^{3+}$ y $[\text{FeL}^{11}]^{3+}$ se observaron las mismas reactividades, es decir, inicialmente hay una reacción rápida de formación de complejo seguida de la deshidrogenación oxidante más lenta, por lo que se propone que la reactividad de los tres sistemas reaccionan vía un mecanismo de esfera externa y que cumplen con la teoría de Marcus (correlación lineal de energía libre entre los potenciales redox y las constantes de velocidad de DO).

2. INTRODUCCIÓN

El tema principal de este proyecto es el estudio de las transferencias electrónicas entre los compuestos de coordinación de hierro y el oxígeno por lo que a continuación se dará una introducción acerca de este tema.

2.1 Transferencias electrónicas

Una de las reacciones más importantes y comunes dentro de la química son las reacciones de tipo óxido-reducción (redox), las cuales podemos encontrar en toda una gama de procesos que en la actualidad han tenido una gran relevancia e innovación, tal como, la creación de baterías orgánicas¹, capacitores², organelos artificiales³ en biología, desarrollo de la bioelectrónica⁴, etcétera. También se encuentra en procesos bioquímicos de vital importancia como la glucólisis⁵ o la cadena respiratoria⁶, etcétera. Las reacciones redox consisten en la transferencia de electrones entre dos especies químicas, así como el cambio en el estado de oxidación de las especies involucradas.

Los trabajos de Henry Taube⁷, permitieron clasificar las transferencias electrónicas en dos distintos mecanismos: transferencia electrónica por esfera interna y transferencia electrónica por esfera externa. A continuación se explicarán los dos modelos y daremos algunos ejemplos para esclarecer las diferencias entre los dos mecanismos.

2.1.1 Mecanismo por esfera interna

El mecanismo por esfera interna consiste básicamente en la formación de un puente entre dos compuestos químicos para que se lleve a cabo la transferencia electrónica de una especie a otra⁸. Esto se logra gracias a la formación de un enlace covalente entre estas dos especies como se muestra en la figura 2.1 a continuación:

¹ Dai, G., Wang, X., Qian, Y., Niu, Z., Zhu, X., Ye, J., Zhao, Y., Zhang, X., *Energy Storage Materials*, 16, **2019**, 236

² Sharma, V., Singh, I., Chandra, A., *Scientific Reports*, 8, **2018**, 1307

³ Einfalt, T., Witzigmann, D., Edlinger, C., Sieber, S., Goers, R., Najer, A., Spulber, M., Onaca-Fischer, O., Huwyler, J., Palivan, C.G., *Nature Communications*, 9, **2018**, 1127

⁴ Inal, S., Rivnay, J., Suiu, A., Malliaras, G. G., McCulloch, I., *Acc. Chem. Res.*, 51, **2018**, 1368

⁵ Nelson, D. L., Cox, M. M., Lehninger, A. L., Principios de bioquímica, Omega, 2006, pp. 522.

⁶ Nelson, D. L., Cox, M. M., Lehninger, A. L., Principios de bioquímica, Omega, 2006, pp. 691. Gómez-Manzo S., Solano-Peralta, A., Saucedo-Vázquez, J. P., Escamilla-Marván, J. E., Kroneck, P. M. H., Sosa-Torres, M. E., *Biochemistry*, 49, **2010**, 2409

⁷ Creutz, C., Ford, P. C., Meyer, T. J., *Inorg. Chem.*, 45, **2006**, 7059

⁸ Burgess, J., Tobe, M.L., *Inorganic Reaction Mechanisms*, Harlow, Essex, England; New York: Longman, **1999**, pp 379.

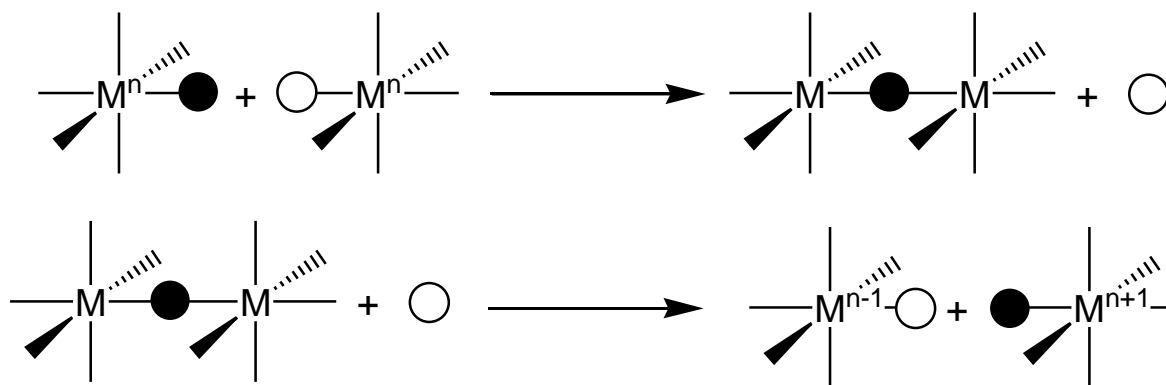


Figura 2.1 Reacción general para una transferencia electrónica por esfera interna observándose la formación de un puente

Se puede observar como un primer paso que la posición del ligante de círculo blanco en uno de los compuestos de coordinación tiene que ser lábil para que se descoordine del catión metálico y esa posición sea sustituida por el otro compuesto de coordinación y así se forme un enlace de tipo covalente, posteriormente en un segundo paso se producirá la transferencia electrónica, cambiando los estados de oxidación de los centros metálicos y por último habrá una ruptura del enlace que une los dos compuestos de coordinación.

El mecanismo general por esfera interna puede resumirse en 6 pasos para cualquier reacción,¹⁹ (figura 2.2). Primero se tiene que formar una asociación entre los dos reactivos que pueden ser por esfera externa (a). Posteriormente se forma un enlace entre las dichas especies químicas (b) para que de paso a la transferencia electrónica por dicho enlace (c) y así los electrones lleguen de una especie a otra (d). Ya completado el proceso de transferencia se lleva a cabo la ruptura del puente antes formado (e), para que al final del proceso terminen separados los productos ya con los cambios en los estados de oxidación de sus respectivos cationes metálicos. La prueba para que la transferencia electrónica en una reacción química sea clasificada como un mecanismo por esfera interna, es que se compruebe o que haya evidencia de que se formó dicho puente entre las dos especies redox.

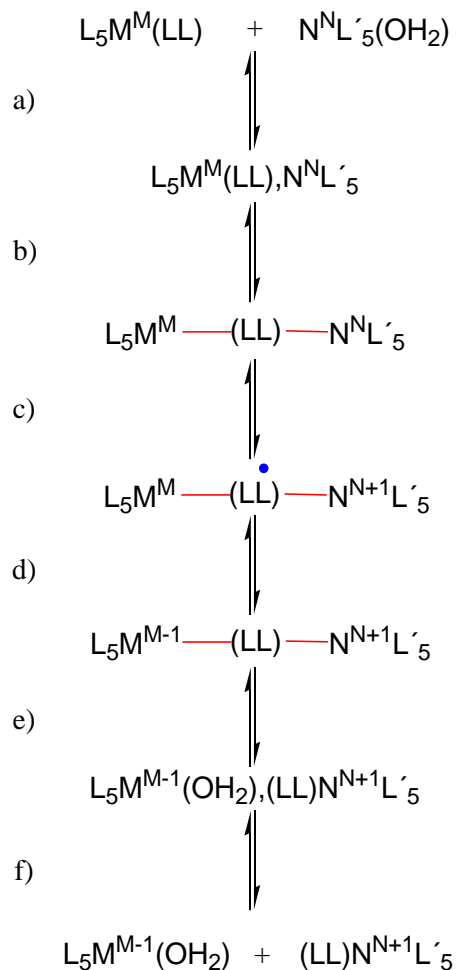
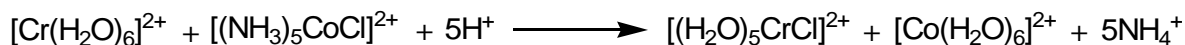


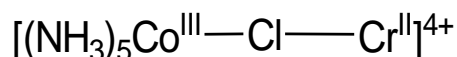
Figura 2.2 Mecanismo general para una reacción de transferencia electrónica por esfera interna

Este mecanismo se propuso por primera vez debido a resultados a los experimentos⁹ llevados a cabo por Henry Taube. El experimento consistió en una reacción entre los complejos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ (azul cielo) y $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (púrpura). Las dos disoluciones se mezclaron en medio ácido y dio como resultado una disolución color verde fuerte, que este correspondió al complejo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$, además se observaron los cambios en los estados de oxidación de los dos metales, lo que confirmó la transferencia electrónica del cromo hacia el cobalto. La reacción redox entre estos dos compuestos de coordinación se muestra a continuación:



⁹ Myers, H., Taube, H., *J. Am. Chem. Soc.*, 76, **1954**, 2103

Lo que se observó fue la sustitución de una molécula de agua coordinada al cromo por un cloruro antes perteneciente al compuesto de cobalto, esto se demostró espectroscópicamente y por sustitución isotópica del cloro. Lo que da evidencia de la existencia de un puente entre estos compuestos y la posterior transferencia electrónica, es decir, el mecanismo por el cual se dio dicho intercambio de electrones fue por un mecanismo de esfera interna. El complejo intermediario entre las dos especies químicas es el siguiente:



Un campo donde se puede encontrar ejemplos de transferencias electrónicas por esfera interna es en el área biológica. El estudio de la oxidación de los aminoácidos es muy importante para el entendimiento de los mecanismos de las proteínas. La histidina se encuentra en los centros activos de muchas enzimas, además de que su abundancia es amplia en los tejidos nerviosos y musculosos¹⁰. Un ejemplo de dicho mecanismo se puede observar en la oxidación de la histidina activada por el ion permanganato¹¹, mostrándose a continuación la reacción global catalizada por ácido:



El estudio cinético de este proceso se realizó monitoreando los cambios espectrales a lo largo de la reacción, obteniéndose la ley de velocidad experimental. De tal manera que fue posible proponer un mecanismo de reacción para la oxidación de la histidina y de acuerdo a los valores termodinámicos de ΔG^* y ΔH^* obtenidos en el mismo trabajo, fue posible descubrir la formación de un complejo entre el oxidante y la histidina y en este paso darse la transferencia electrónica vía esfera interna. El mecanismo de reacción se muestra a continuación:

¹⁰ Nan, C. G., Ping, W. X., Ping, D. J., Qing, C. H., *Talanta*, 49, **1999**, 319

¹¹ Fawzy, A., Ashour, S. S., Musleh, M. A., *Int. J. Chem. Kinetics*, 46, **2014**, 370

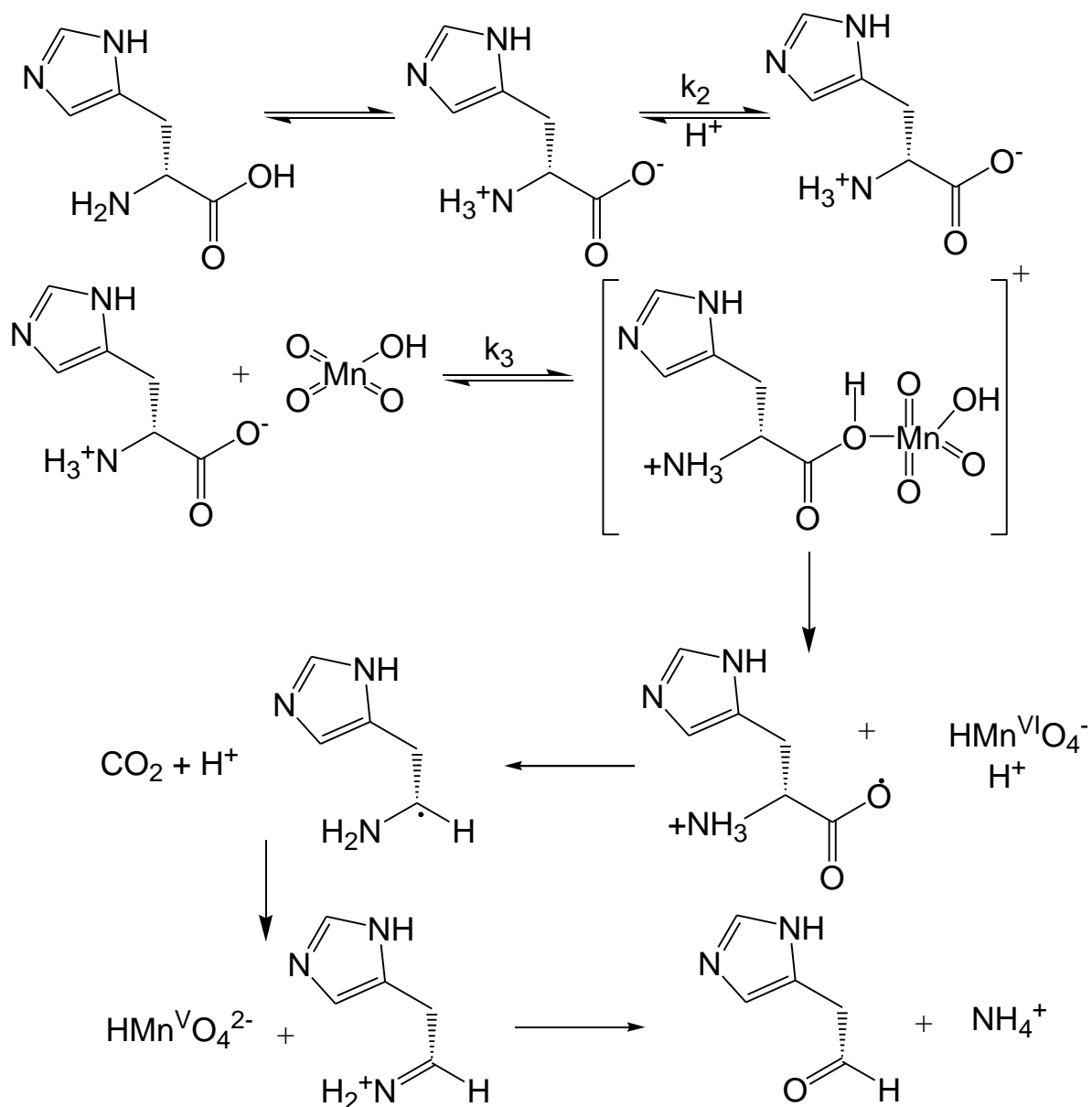


Figura 2.3 Mecanismo de la oxidación de la histidina con ácido permangánico, observándose el complejo formado por un puente entre las dos especies participantes, correspondiente a un mecanismo por esfera interna¹⁰

Otro ejemplo de una transferencia electrónica por esfera interna es con el compuesto de cobre trabajado por Khin *et al*¹². El ligante nitrogenado presenta propiedades luminiscentes que al momento de coordinarse con cobre(II) pierde dichas propiedades. Cuando el complejo reacciona con el ion nitrosinio, hay evidencia de que dicho compuesto se une al

¹² Khin, C., Lim, M. D., Tsuge, K., Iretskii, A., Wu, G., Ford, P. C., *Inorg. Chem.*, 46, **2007**, 9323

ligante cíclico nitrogenado, dando nuevamente las propiedades luminiscentes. De acuerdo con el estudio cinético hecho para esta reacción y apoyado con estudios de DFT, los autores concluyen que en el momento en el que el ion nitrosonio se enlaza a una posición de un nitrógeno del ligante cíclico, se produce una transferencia electrónica del monóxido de nitrógeno al centro de cobre(II), reduciéndolo y apoyando la teoría de que dicha transferencia se da por un mecanismo por esfera interna (figura 2.4).

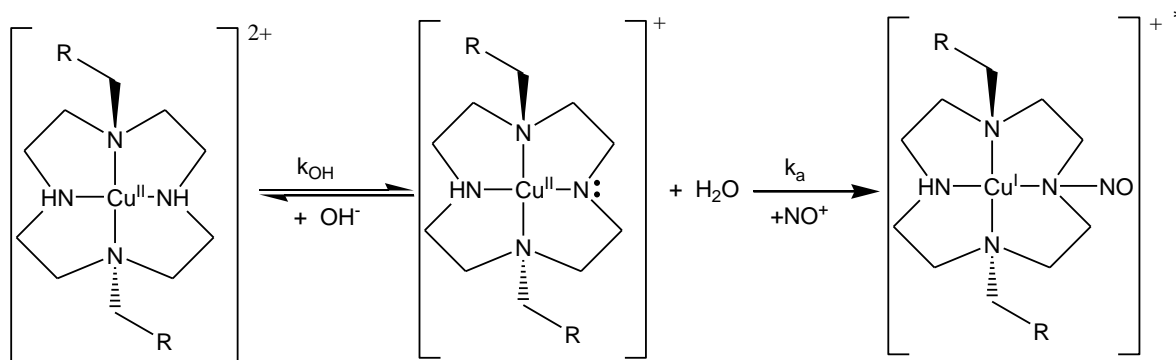


Figura 2.4 Mecanismo propuesto para la reacción de coordinación entre el cobre(II) y un ligante cíclico amínico, observándose la formación del puente y la transferencia electrónica para esfera interna.

Quedando claro que para que se produzca una transferencia electrónica por un mecanismo de esfera interna, es necesario que se forme un enlace o un puente por donde los electrones viajen de una especie química a otra. Ahora se verá cuáles son las características de una transferencia electrónica por vía esfera externa.

2.1.2 Mecanismo por esfera externa

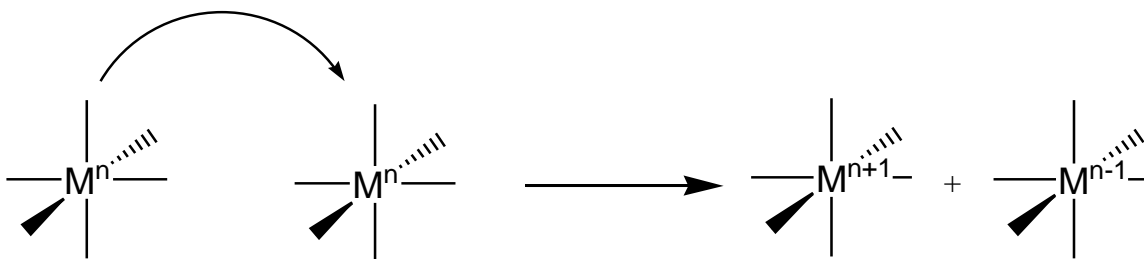


Figura 2.5 Reacción general para una transferencia electrónica por esfera externa.

La diferencia principal entre la transferencia electrónica por un mecanismo de esfera interna y esfera externa, es que en el primero se comparte un grupo químico o un átomo entre los dos reactivos para que se produzca la transferencia electrónica, mientras que el mecanismo por esfera externa no hay especies químicas que se compartan o que se unan entre los reactivos, simplemente hay un traslape muy débil de orbitales, por donde ocurre

la transferencia electrónica.¹³ Hay muchas reacciones químicas que sería muy difícil pensar que sus transferencias electrónicas se llevan a cabo por un mecanismo de esfera interna, ya sea por impedimento estérico que impida que la coordinación de un agente externo o por la estabilidad de los reactivos que impida la descoordinación de los ligantes o los difíciles cambios en los estados de oxidación de los cationes metálicos, por lo que se proponen que la transferencia se lleva a cabo por la vía externa.¹⁴ Generalmente las transferencias electrónicas por esfera externa son más rápidas debido a que no tienen la formación de enlace, por lo que no hay necesidad de formar y romper enlaces químicos. Sin embargo hay muchos ejemplos donde dichas transferencias por vía externa son lentas.

Tabla 2.1 Constantes de velocidad para las especies donde se llevan a cabo transferencias electrónicas por esfera externa.¹³

Reacción	$k_{\text{obs}} \text{ (M}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$
$\text{Ru(NH}_3\text{)}_6^{2+} + \text{Ru(NH}_3\text{)}_5\text{py}^{3+}$	1.4×10^6
$\text{Ru(NH}_3\text{)}_6\text{py}^{2+} + \text{Ru(NH}_3\text{)}_4(\text{bpy})^{3+}$	1.1×10^8
$\text{V}^{2+} + \text{Co(en)}_6^{3+}$	5.8×10^{-4}
$\text{V}^{2+} + \text{Ru(NH}_3\text{)}_6^{3+}$	1.3×10^3
$\text{Fe}^{2+} + \text{Os(bpy)}_3^{3+}$	1.4×10^3
$\text{Fe}^{2+} + \text{Fe(bpy)}_3^{3+}$	1.2×10^4
$\text{Mo(CN)}_8^{4-} + \text{IrCl}_6^{2-}$	1.9×10^6
$\text{Mo(CN)}_8^{4-} + \text{MnO}_4^{--}$	2.7×10^2

Para que la transferencia electrónica por un mecanismo de esfera externa se lleve a cabo con éxito, es necesario que ocurran dos pasos fundamentales. Primero se tiene que formar una pre-asociación entre las dos especies participantes y segundo que se lleve a cabo la transferencia electrónica (figura 2.6).

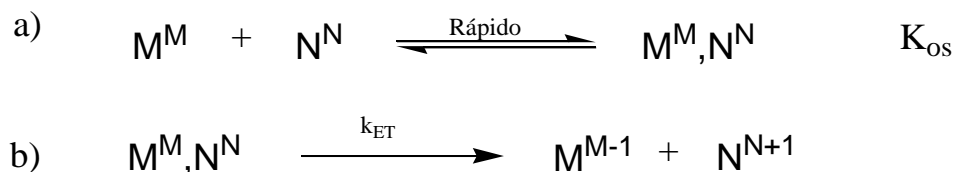
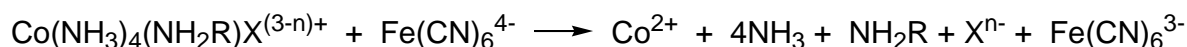


Figura 2.6 Mecanismo general para una reacción de transferencia electrónica por esfera externa

¹³ Marcus, R. A., Sutin, N., *Bio. Bioph. Acta*, 811, **1985**, 265

¹⁴ Tobe, M. L., Burgess, J., *Inorganic Reaction Mechanisms*, Longman, **1999**

En la literatura se encontró que ha sido posible detectar el paso de la pre-asociación en algunas reacciones. Si la constante de equilibrio de pre-asociación o también llamada K_{os} es lo suficientemente grande, es posible hacer un estudio determinando las constantes de velocidad en función de la concentración de los reactivos y observar si presenta una saturación. En la literatura se han encontrado ejemplos en los que se ha podido detectar la constante de equilibrio de pre-asociación en transferencias electrónicas por esfera externa, tanto en reacciones inorgánicas como en bioquímica. A continuación se presenta un ejemplo para la reacción:¹⁵



Se hicieron estudios cinéticos, primero variando la temperatura y segundo variando la presión en el sistema (figura 2.7). Lo que se puede apreciar en ambas gráficas es la curva que presentan las constantes cinéticas observadas, es decir, se presenta una saturación de las constantes en función de la variación de la concentración del reactivo hexacianoferrato(II).

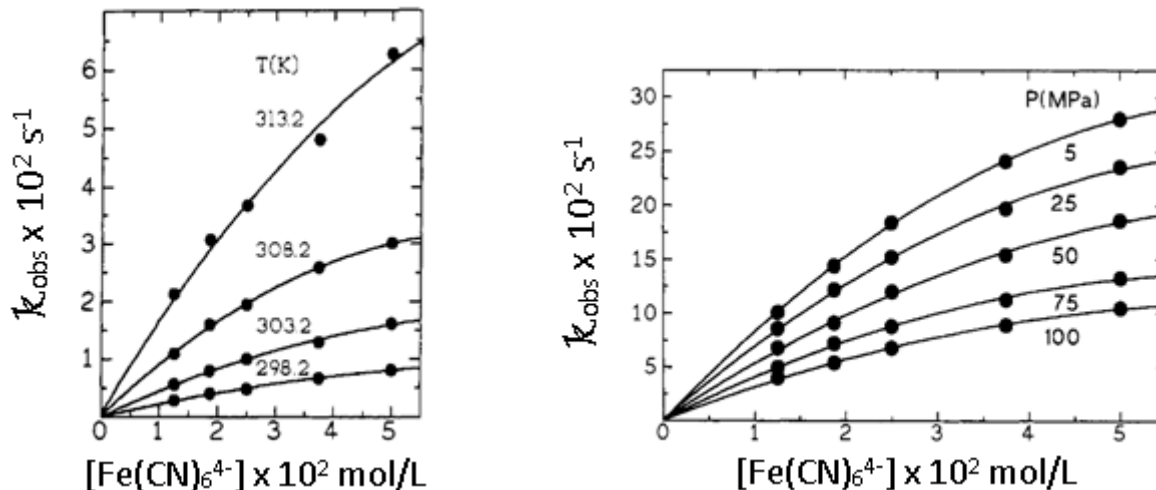


Figura 2.7 Estudio cinético para la transferencia electrónica entre los complejos de Fe y Co, a diferentes temperaturas y presiones. Variando la concentración de Fe y observándose la saturación en la constante de velocidad observada

Los resultados anteriores se graficaron como la inversa de la constante observada y la inversa de la concentración del reactivo, obteniéndose la gráfica de la figura 2.8. Se observó

¹⁵ Krack, I., van Eldik, R., *Inorg. Chem.*, 29, **1990**, 1701

un comportamiento lineal, determinando la constante de pre-asociación (K) mediante la siguiente ecuación, donde k es la constante de velocidad de transferencia electrónica por esfera externa.

$$k_{\text{obs}} = \frac{kK[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}{1 + K[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}$$

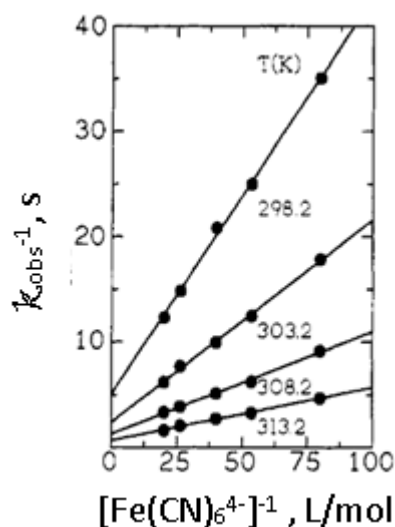


Figura 2.8 Gráfica de la inversa de la constante cinética observada contra la inversa de la concentración de Fe, observándose una linealidad

La transferencia electrónica por un mecanismo de esfera externa se ha observado en muchos sistemas químicos, por ejemplo en proteínas con sitios activos de hierro¹⁶, también en compuestos modelos al citocromo P450 con porfirinas de hierro sintetizados para la construcción de electrodos,¹⁷ incluso en compuestos inorgánicos de hierro con activación de oxígeno.¹⁸

- **Teoría de Marcus**

En muchas ocasiones las reacciones donde se llevan a cabo transferencias electrónicas, no es sencillo saber cuál es el mecanismo que gobierna dicha reacción. Sin embargo la

¹⁶ Mizrahi, I. A., Wood F. E., Cusanovich, M. A., *Biochemistry*, 15, **1976**, 343

¹⁷ Chatterjee, S., Sengupta, K., Samanta, S., Das, P. K., Dey, A., *Inorg. Chem.*, 52, **2013**, 9897

¹⁸ Bernhardt, P. V., Gonzalez, M. A., Martínez, M., *Inorg. Chem.*, 56, **2017**, 14284

investigación y exploración de los mecanismos por esfera externa está en constante desarrollo¹⁹ (figura 2.9).



Figura 2.9 Número de publicaciones por año sobre las transferencias electrónicas por esfera externa

Rudolph Marcus desarrolló la teoría que lleva su nombre para describir las transferencias electrónicas que se llevan a cabo por esfera externa, con esta teoría es posible hacer determinaciones cuantitativas de a) constantes de velocidad, b) relaciones entre las constantes de velocidad y la energía libre (que más adelante se explicara y será la base principal de este proyecto), c) efectos del disolvente en la rapidez de reacción, d) cálculo de la velocidad de las transferencias electrónicas y su relación con el tamaño de la molécula, longitudes de enlace y propiedades del disolvente.¹⁴

Para que se lleve a cabo la transferencia electrónica por este camino, primero se tienen que acercar los dos reactivos para mejorar el traslape de sus orbitales, teniendo la orientación y fluctuaciones adecuadas, junto con las moléculas de disolvente que también deben de tener una orientación adecuada para que promuevan la transferencia.

Dicho comportamiento se puede resumir en un esquema, presentado en la figura 2.10. Se pueden observar dos perfiles energéticos que correlacionan la energía libre y la coordenada de reacción. El primero está marcado con la letra "R" y corresponde a la interacción entre los reactivos junto con las moléculas de disolvente. El segundo que está marcado con la

¹⁹ Resultados obtenidos de la base de datos "Scopus" para el término "electron transfer outer-sphere"

letra "P" y corresponde a la interacción de los productos junto con el disolvente. En el esquema 2.10 es apreciable ver que los puntos A y C corresponden a una configuración en equilibrio tanto para los reactivos (A) como los productos (C), ya que es el estado de menor energía para ambas. La transferencia electrónica ocurrirá cuando la energía potencial de los reactivos con el medio sea igual al de los productos con el medio, correspondiente al punto B, es decir, en la intersección o cerca de la intersección de los dos perfiles energéticos R y P. El punto B también depende de la distancia entre las especies y su orientación, así como los ángulos y las fluctuaciones de los mismos.

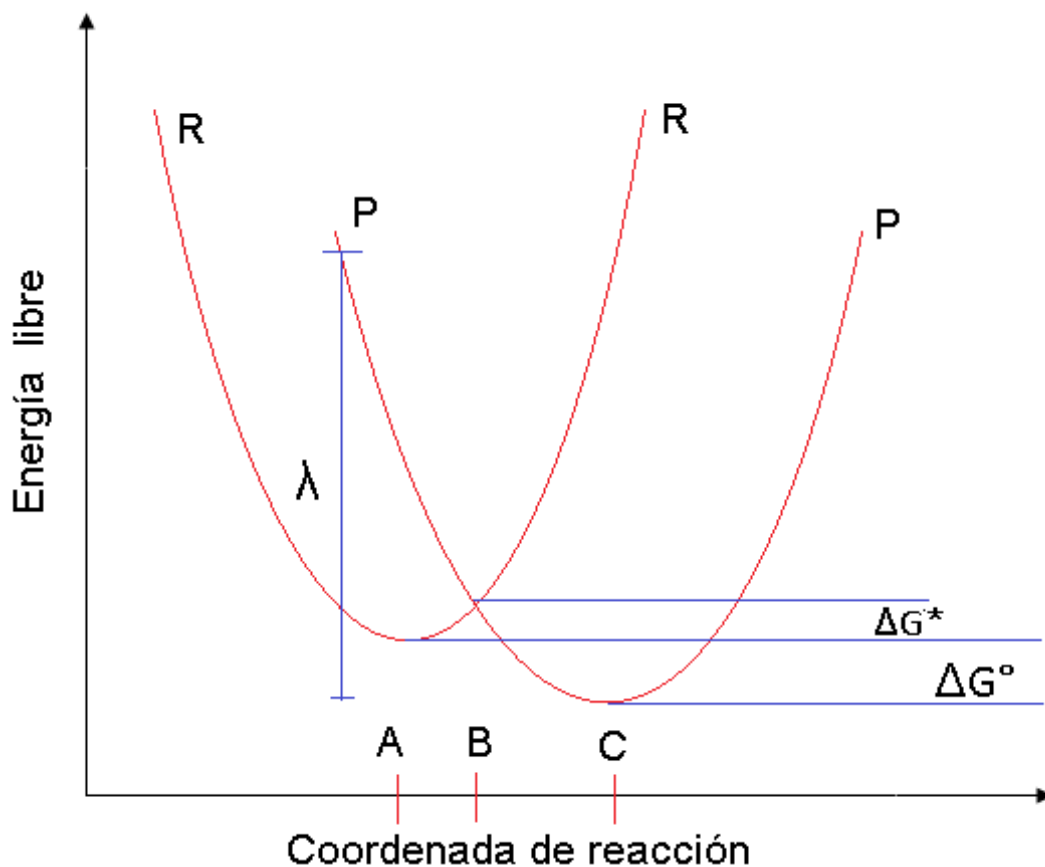


Figura 2.10 Perfil energético y configuracional de los reactivos más el medio (R) y los productos más el medio (P), mostrándose la intersección de ambos los dos estados, lugar donde se llevaría a cabo la transferencia electrónica

La teoría de Marcus comienza desde la ecuación de la teoría del estado estacionario:

$$k_{ET} = C \exp(-\Delta G^*/RT)$$

Así que la transferencia electrónica para una reacción bimolecular se puede escribir su constante de velocidad de la siguiente manera:

$$k_{ET} = \kappa A \sigma^2 \exp(-\Delta G^*/RT)$$

ΔG^* es la energía libre de activación que deben de alcanzar los reactivos para que se lleve a cabo la transferencia, σ es la distancia promedio centro-centro de los reactivos durante la transferencia. κA es la frecuencia de colisión promedio. Para conocer la energía de activación de la reacción en la transferencia se calcula con la siguiente ecuación:

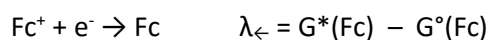
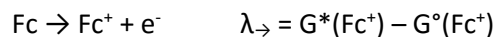
$$\Delta G^* = w^r + \frac{\lambda}{4} (1 + \Delta G^{\circ'}/\lambda)^2$$

$$\Delta G^{\circ'} = \Delta G^{\circ} + w^p - w^r$$

Donde w es el trabajo realizado por los reactivos o los productos según el superíndice r o p . La variable λ llamada la energía de reorganización y depende de los radios de los dos reactivos, del disolvente donde se lleve a cabo la transferencia y de su constante dieléctrica. La variable λ_{int} corresponde a los cambios geométricos de los reactivos y λ_{ext} son los cambios de solvatación del disolvente.

$$\lambda = \lambda_{\text{int}} + \lambda_{\text{ext}}$$

Ejemplo del cálculo de la energía de reorganización se puede observar en las reacciones de transferencias electrónicas activadas por fotoquímica, que utiliza dicha energía para que el reactivo llegue a un estado excitado y se tenga lugar a la transferencia electrónica en ejemplos como carbazoles²⁰, que son ligantes que promueven la luminiscencia y también observadas para el citocromo C^{21} . Dicha teoría es posible usarla en el área de la electroquímica para el cálculo de la energía de reorganización de las dos semi-reacciones del ferroceno para exploración de sus propiedades redox²². Se utilizó el programa Gaussian 3 y la teoría de funcionales de la densidad (DFT) para el cálculo de la energía de reorganización para la oxidación (λ_{\rightarrow}) y reducción (λ_{\leftarrow}) del ferroceno:



²⁰ Bonesi, S. M., Erra-Balsells, R. J., *Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2, **2000**, 1583

²¹ Meier, M., Sun, J., Wishart, J. F., van Eldik, R., *Inorg. Chem.*, 35, **1996**, 1564

²² Buda, M., *Electrochimica Acta*, 113, **2013**, 536

En la figura 2.11 se presenta el perfil energético para el cálculo de las energías de reorganización, en la parábola derecha se muestra la especie Fc (ferroceno) y en la izquierda la especie Fc⁺ (ferrocinio).

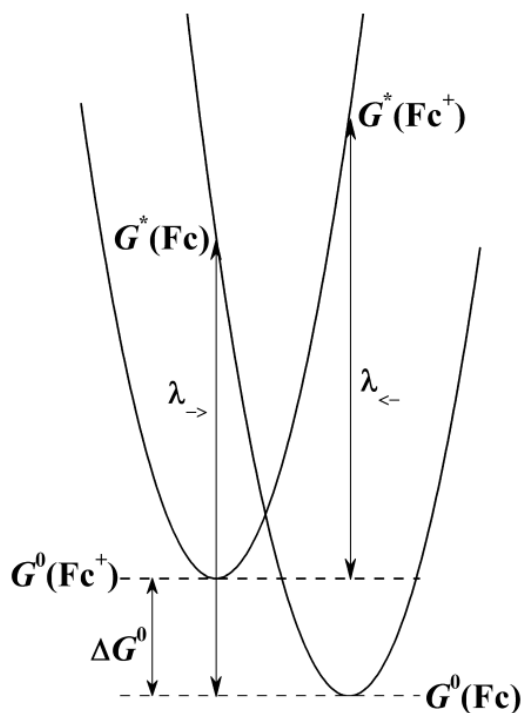
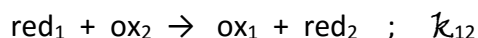


Figura 2.11 Perfil energético mostrando la energías de reorganización para las dos semi-reacciones del sistema Fc/Fc⁺

- **Relación entre constante termodinámica y constante cinética**

Una de las aplicaciones y ejemplos reportados son las correlaciones directas cinética-termodinámica, donde un conjunto de reacciones de transferencias electrónicas van por esfera externa correlacionan en línea recta.

En una reacción de transferencia electrónica por esfera externa tenemos un oxidante y un reductor, presentándose la siguiente reacción con la constante cinética de transferencia electrónica (k_{12}):



De acuerdo con la teoría de Marcus se puede escribir la siguiente relación en términos de la constante de equilibrio de la reacción (K_{eq}) que a su vez está relacionada con la energía libre estándar (ΔG°) y la constante cinética k_{12} de la transferencia electrónica donde f es una constante.

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

Posteriormente se obtiene:

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

La expresión anterior es la que se usa para hacer las correlaciones lineales de energía libre entre las constantes termodinámicas y cinéticas. Con este conocimiento se ha podido hacer correlaciones a diferentes sistemas químicos que tengan una transferencia electrónica por esfera externa. Se han encontrado evidencias de dichas correlaciones para compuestos orgánicos²³, rutenio²⁴, y para el siguiente ejemplo con compuestos de hierro²⁵. Se puede observar en la figura 2.12 la correlación de varios compuestos análogos de hierro(II), cuya transferencia electrónica es por un mecanismo de esfera externa para la siguiente reacción general:

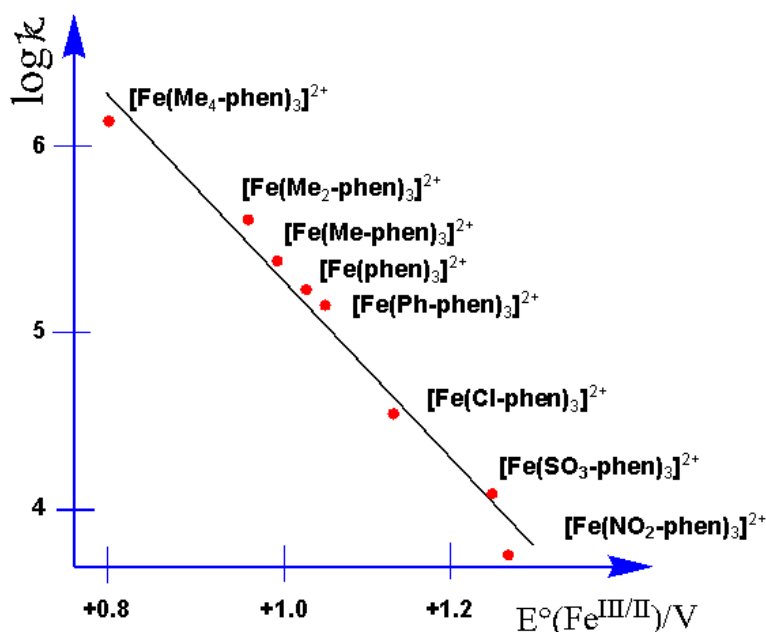
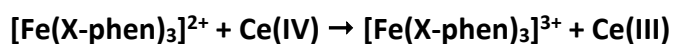


Figura 2.12 Gráfica de las constantes cinéticas contra los potenciales redox, mostrando la correlación de varios compuestos de hierro(II).

²³ Andrieux, C. P., Savéant, J. M., Su, K. B., *J. Phys. Chem.*, 90, **1986**, 3815

²⁴ Stanbury, D. M., Haas, O., Taube, H., *Inorg. Chem.*, 19, 2, **1980**, 518

²⁵ Dulz, G., Sutin, N., *Inorg. Chem.*, 2, **1963**, 917. Tobe, M. L., Burgess, J., *Inorganic Reaction Mechanisms*, Longman, **1999**

3. ANTECEDENTES

Se ha observado que en la reacción de deshidrogenación de algunos compuestos de hierro con ligantes nitrogenados hay transferencias electrónicas por esfera externa. A continuación se describirá qué es y las características de la reacción de DO y la evidencia que sostiene las transferencias por un mecanismo de esfera externa.

3.1 Reacción de deshidrogenación oxidante

La reacción de deshidrogenación oxidante es un proceso redox intramolecular que ocurre en compuestos de coordinación entre el ligante y el catión metálico, donde el ligante se oxida y el metal se reduce. La reacción de DO tiene como características las siguientes: la aparición de dos productos cuando se realiza en atmósfera de nitrógeno, en el primer producto ocurre la oxidación del ligante, aminas o alcoholes se transforman a iminas y aldehídos respectivamente. En el segundo producto, el ligante está intacto y tiene como característica la reducción del catión metálico.²⁶ Se puede observar en la figura 3.1 un esquema que ilustra de forma general la reacción de DO para aminas y para alcoholes.

Las reacciones de deshidrogenación oxidante en el ámbito biológico son de vital importancia, encontrándose en distintos procesos bioquímicos de enzimas tales como, la alcohol deshidrogenasa, la galactosa oxidasa, la amina oxidasa, etcétera. Así como en sistemas encargados de la degradación de proteínas, causantes del envejecimiento celular.

La reacción de DO también se ha observado, en compuestos de coordinación, principalmente con metales de la primera serie de transición, ya que dichos metales son capaces de promoverla. La DO se ha reportado en compuestos de coordinación en metales tales como: hierro,²⁷ cobre,²⁸ rutenio,²⁹ osmio,³⁰ cobalto,³¹ iridio,³² etcétera.

²⁶ Ugalde-Saldívar, V. M., Ortiz-Frade, L., Bernès, S., Höpfl, H., Sosa-Torres, M. E., *Dalton Trans.*, **2001**, 3099
Saucedo-Vázquez, J. P., Cinética de la deshidrogenación oxidativa en un compuesto de hierro con un ligante nitrogenado, Tesis de licenciatura, *Facultad de Química, UNAM*, **2004**

²⁷ Goto, M., Koga, N., Ohse, Y., Kudoh, Y., Kukihara, M., Okuno, Y., Kurosaki, H., *Inorg. Chem.* **43**, **2004**, 5120

²⁸ Christian, G. J., Llobet, A., Maseras F., *Inorg. Chem.*, **49**, **2010**, 5977

²⁹ Friedrich, A., Drees, M., Käss, M., Herdtweck, E., Schneider, S., *Inorg. Chem.* **49**, **2010**, 5482

³⁰ Tamura, M., Tsuge, K., Igashira-Kamiyama, A., Konno, T., *Chem. Commun.*, **47**, **2011**, 12464

³¹ Heider, S., Petzold, H., Speck, J. M., Ruffer, T., Schaarschmidt, D., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **640**, **2014**, 1360

³² Askevold, B., Friedrich, A., Buchner, M. R., Lewall, B., Filippou, A. C., Herdtweck, E., Schneider, S., *J. Organometallic Chem.* **744**, **2013**, 35

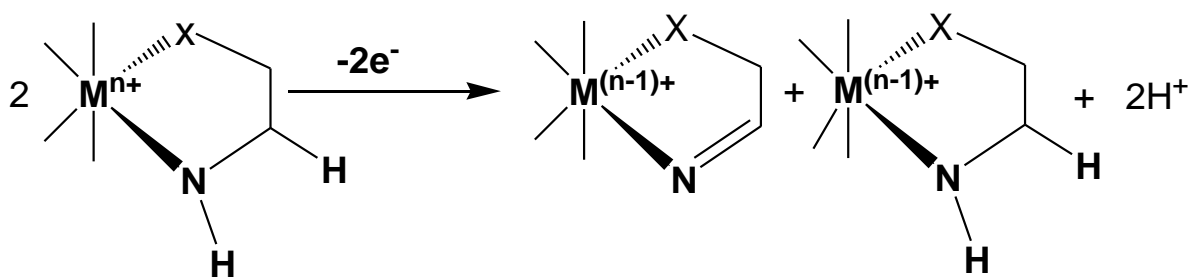


Figura 3.1 Reacción general de aminas para la deshidrogenación oxidante en atmósfera de nitrógeno, observándose la dismutación y apareciendo los dos productos característicos.

La reacción de DO se ha observado en distintos sistemas químicos y se explicarán algunos de ellos. Brooker *et al*³³ muestra que a partir de un ligante cíclico tetradentado donador de nitrógeno, que al coordinarse al níquel en presencia de oxígeno, la molécula adopta una geometría plana y la reducción del catión metálico de níquel(II) a níquel(I). Estos compuestos presentan propiedades químicas muy interesantes, ya que dependiendo el estado de espín del níquel, pueden tener una geometría plana o tetraédrica.

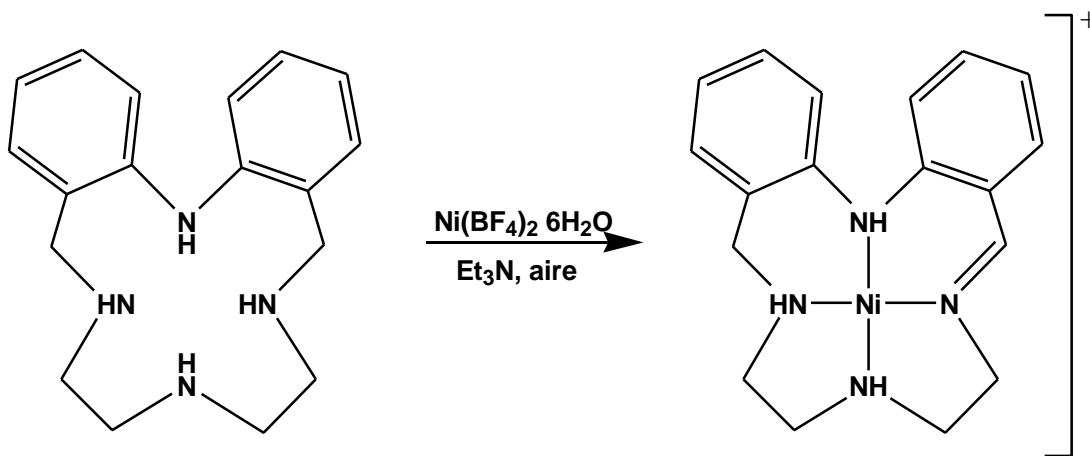


Figura 3.2 Reacción de deshidrogenación oxidante con níquel con un ligante cíclico, donador de nitrógeno

³³ Wilson, R. K., Brooker, S., *Dalton Trans.*, 42, **2013**, 12075

Un uso que se le da a la reacción de deshidrogenación oxidante es la cuantificación de metales, en especial cuando los ligantes son selectivos para un metal en particular. Wang *et al*³⁴ publicaron un ligante derivado de BODIPY coordinado al cobre (II), se produce la reacción de DO, formándose el enlace tipo imina necesario para producir un sistema conjugado a lo largo del ligante (figura 3.3), promoviendo la fluorescencia exclusivamente con cobre(II) y no con otro metal.

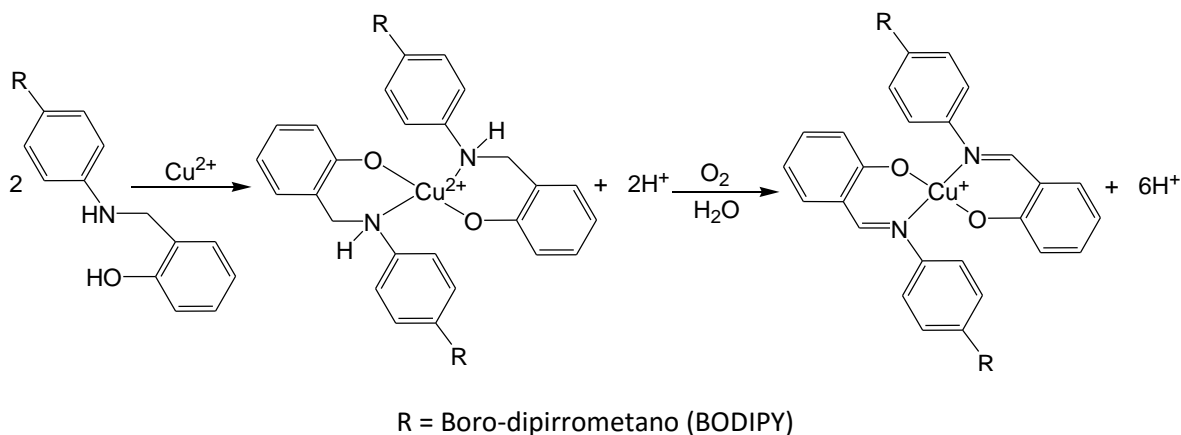


Figura 3.3 Reacción de DO con cobre(II) y el ligante BODIPY con propiedades luminiscentes, para la cuantificación de cobre

Otra de las áreas donde se ha observado un incremento en la exploración de la reacción de deshidrogenación oxidante es en el área de la catálisis, convirtiendo sustratos orgánicos a otros grupos funcionales. Por ejemplo, la transformación de alcoholes a aldehídos, de aminas a iminas, que incluso llegan a formar un triple enlace del grupo nitrilo, como se aprecia en la figura 3.4.³⁵ Son reacciones importantes dentro de la química orgánica sintética.

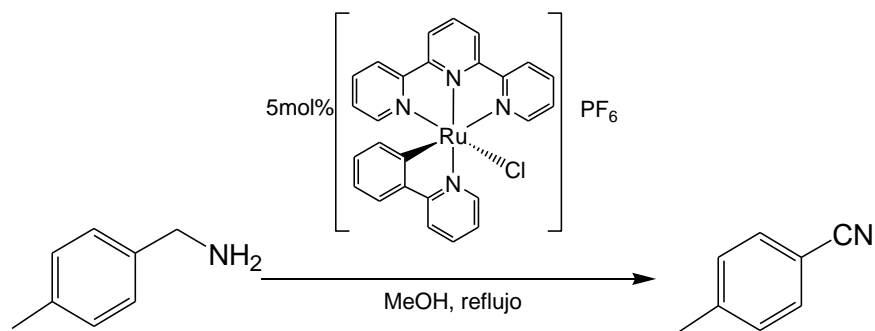


Figura 3.4 Trabajo de Taketoshi,¹⁹ para la producción de nitrilos a partir de aminas primarias.

³⁴ Wang, D., Shiraishi, Y., Hirai, T., *Chem. Commun.*, 47, **2011**, 2673

³⁵ Taketoshi, A., Koizumi, T., Kanbara T., *Tetrahedron Letters* 51, **2010**, 6457

3.3.1 Antecedentes de la reacción de deshidrogenación oxidante en compuestos de hierro y su interacción con oxígeno

En la literatura se han descrito distintos sistemas en torno a la reacción de deshidrogenación oxidante en hierro; dentro de los cuales se encuentran los compuestos de coordinación de hierro con ligantes amínicos y piridinas llamados tripodal aminopiridil para el tratamiento contra el cáncer, con actividad citotóxica.³⁶ Otro ejemplo de la DO con hierro es el que se presenta en la figura 3.5,³⁷ donde a partir de un ligante de nitrógeno se produce la DO, teniendo la peculiaridad de que en un metileno adyacente a la amina alifática coordinada se oxida hasta obtener un carbonilo.

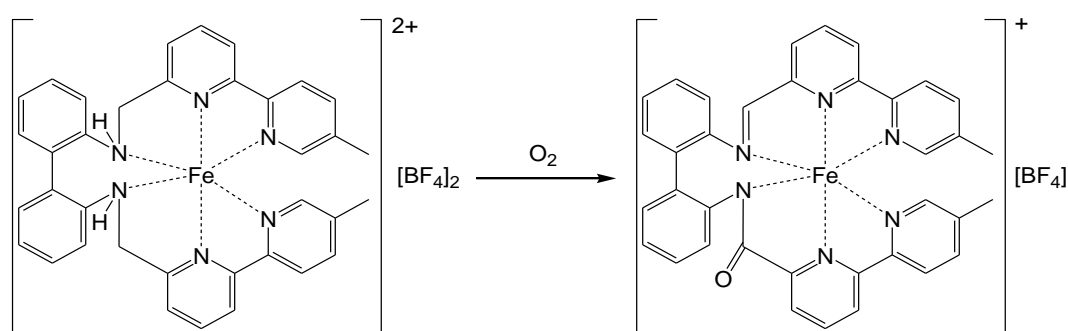


Figura 3.5 Reacción de deshidrogenación oxidante en compuestos de hierro, observándose la formación del enlace imina y la aparición de un carbonilo.

Tal como se observa en los ejemplos anteriores, el oxígeno molecular tiene un papel muy importante al servir como agente oxidante que promueve la reacción de DO.³⁸ A continuación se presenta un sistema oxidado en donde la molécula de oxígeno activa la reacción. Antes de que se lleve a cabo la DO el hierro presenta un estado de alto espín y después de la reacción cambia a un estado de bajo espín. Con hidróxido de potasio, se descoordinó y caracterizó el ligante con el enlace tipo imina formado (figura 3.6).

³⁶ M. L., Childers, Cho, J., Regino, C. A.S., Brechbiel, M. W., DiPasquale, A. G., Rheingold, A. L., Torti, S. V., Torti, F. M., Planalp, R. P., *J. Inorg. Biochem.*, 102, **2008**, 150

³⁷ Heider, S., Speck, J. M., Rüffer, T., Schaarschmidt, D., Petzold, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 640, **2014**, 1360

³⁸ Machkour, A., Lachkar, M., Welter, R., Mandon, D., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 158

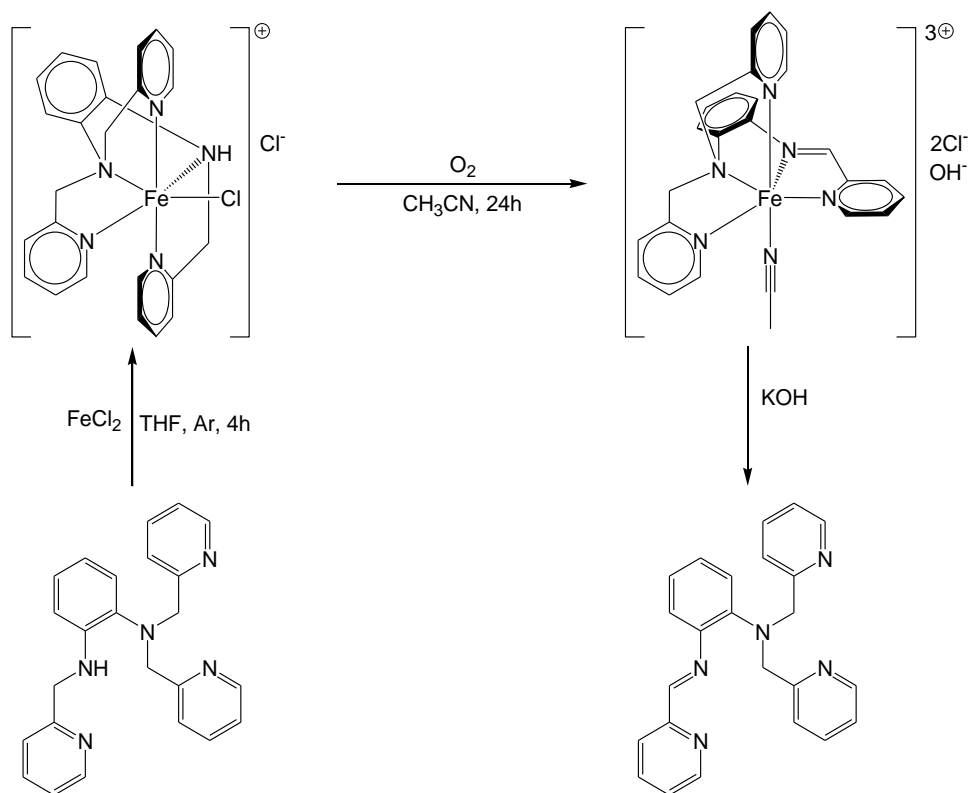


Figura 3.6 Reacción de deshidrogenación oxidante en hierro, donde se aisló el ligante con el enlace tipo imina.

El equipo de trabajo de Sosa-Torres se ha enfocado en el estudio de la reacción de deshidrogenación oxidante con el ligante picdien (L¹) (figura 3.9) y con los metales hierro y cobre; ambos son metales redox activos que pueden tener dos estados de oxidación estables.

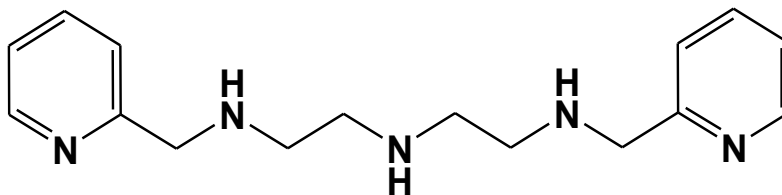


Figura 3.9 Ligante picdien (L¹), ligante base del trabajo de Sosa-Torres

Cuando el ligante pentadentado (L¹) donador de nitrógeno, se coordina con el hierro(III) en atmósfera de nitrógeno al final del proceso se obtiene como producto un compuesto de coordinación con un ligante hexadentado.³⁹ Hay evidencia de que se lleva a cabo la reacción de deshidrogenación oxidante, ya que en el producto se produjo la formación de un enlace imina y la reducción del catión metálico de hierro(III) a hierro(II). Se propuso como

³⁹ Ugalde-Saldívar, V. M., Ortiz-Frade, L., Bernès, S., Höpfl, H., Sosa-Torres, M. E., *Dalton Trans.*, **2001**, 3099

ANTECEDENTES

mecanismo de reacción un doble ataque por parte del disolvente hacia la imina producida, de tal forma que se desprende del compuesto, una especie acetal que posteriormente es atacada por otro complejo pentadentado formándose la especie hexadentada (figura 3.7).

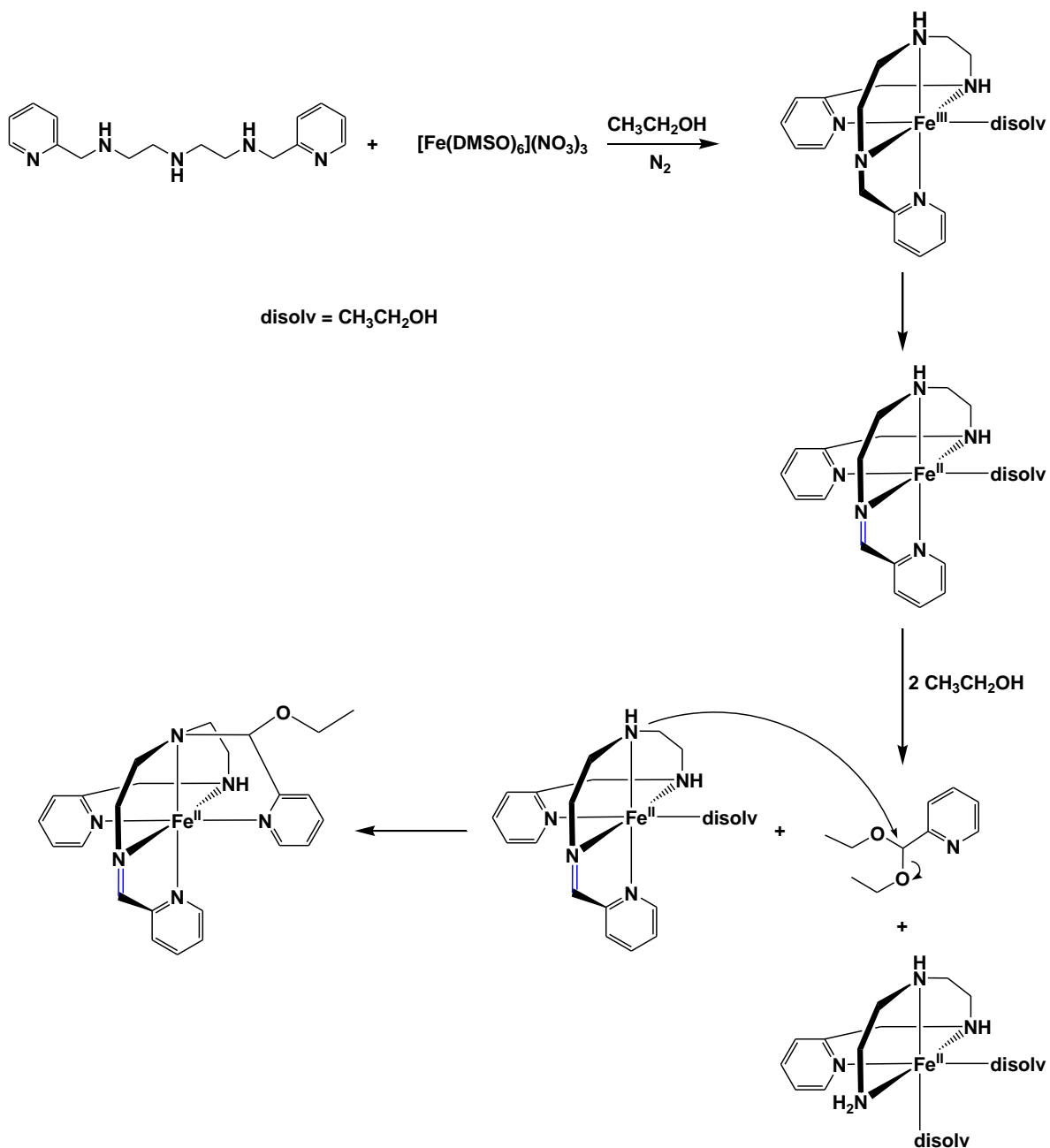


Figura 3.7 Mecanismo propuesto por Ugalde-Salvador,⁴² explicando el aumento de denticidad del ligante L¹.

Es importante mencionar que la reactividad de este sistema químico es diferente cuando se lleva a cabo en una atmósfera inerte (nitrógeno) o una atmósfera de oxígeno, tal como se muestra en el trabajo de Saucedo-Vázquez.^{42, 40} La reactividad comienza con la formación de un compuesto de coordinación a partir de un ligante hexadentado de imidazolidina (L^2) derivada del ligante L^1 y posteriormente ocurre el ataque nucleofílico del disolvente al carbono electrofílico del anillo de imidazolidina, causando la apertura del mismo anillo y la posterior coordinación de los demás nitrógenos al hierro(III) (figura 3.8).

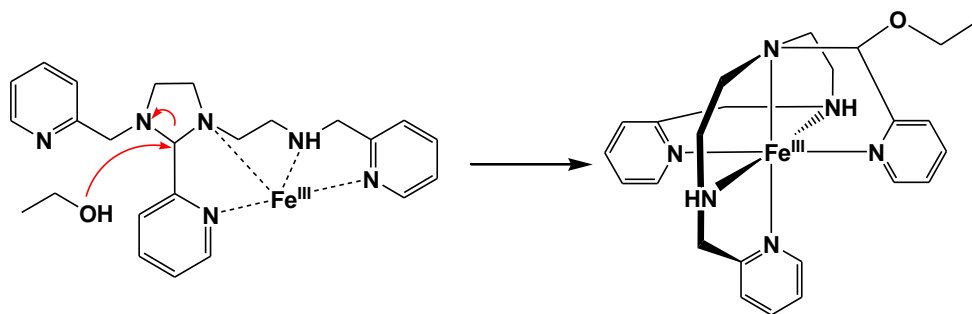


Figura 3.8 Reacción de formación de complejo entre el hierro(III) y el ligante L^2

En atmósfera de nitrógeno se llevaron a cabo estudios cinéticos por medio de espectroscopía UV/vis y se propuso el mecanismo siguiente figura 3.9:

⁴⁰ Saucedo-Vázquez J. P., Ugalde-Saldívar, V. M., Toscano, A. R., Kroneck, P. M. H., Sosa-Torres, M. E., *Inorg. Chem.* 48, **2009**, 1214

ANTECEDENTES

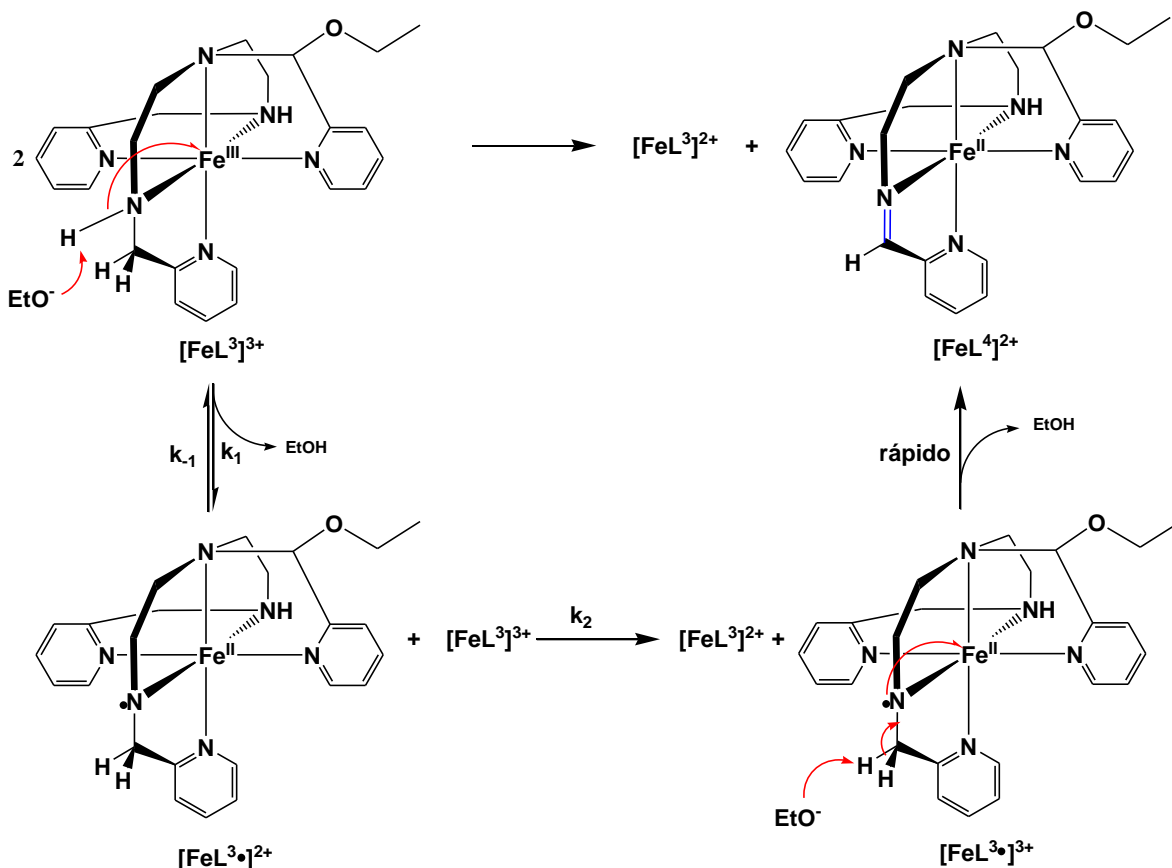


Figura 3.9 Mecanismo propuesto por Saucedo-Vázquez,⁴³ en atmósfera de nitrógeno.

Se propuso que el paso determinante de la reacción es la desprotonación de la amina alifática coordinada al hierro, esto apoyado por estudios cinéticos donde se hizo un estudio por efecto isotópico en dicho hidrógeno y en otro experimento con deuterio, en dichos experimentos se observan las variaciones de rapidez de cada reacción (figura 3.10). Probándose de esta manera que el paso lento de la reacción es la desprotonación de la amina.

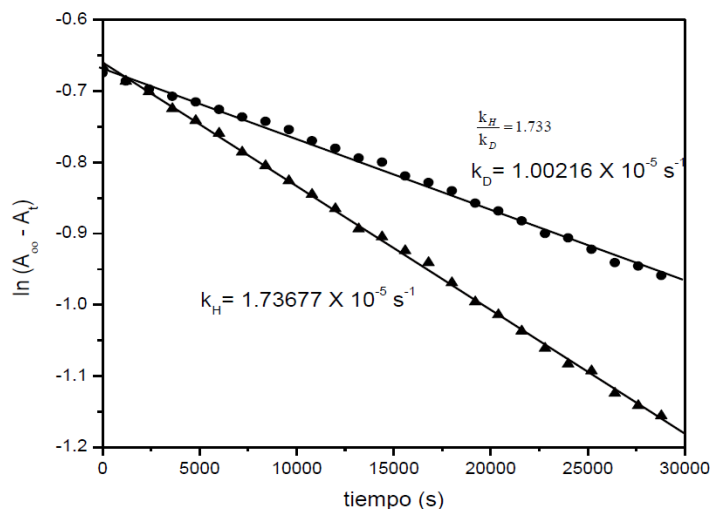


Figura 3.10 Estudios de efecto isotópico donde explica el paso lento de la reacción en atmósfera de nitrógeno.

Continuando con el trabajo, la misma reacción se llevó a cabo en atmósfera de oxígeno,⁴¹ no obstante se llega a un único producto, es decir, el compuesto con el enlace imina y metal reducido, sin formarse el compuesto con enlace sencillo (figura 3.1) por lo que el mecanismo es diferente al propuesto en atmósfera de nitrógeno. Sin embargo en presencia de oxígeno se observó que no hubo efecto isotópico similar en el protón de la amina alifática. Los estudios cinéticos dieron como resultado que el oxígeno está involucrado en la reacción de deshidrogenación oxidante obteniéndose la siguiente ley de velocidad con una constante cinética de $k_{DO} = 3.80 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$:

$$-\frac{d[FeL_3^{3+}]}{dt} = k_{DO}[FeL_3^{3+}][EtO^-][O_2]$$

Este resultado indicó que el oxígeno participa no sólo en la reacción, sino en una probable transferencia electrónica. En la sección de introducción se habló de que hay dos probables mecanismos para una transferencia electrónica: por vía de esfera interna o esfera externa, tratados en el punto 2.2 de este trabajo. Una característica de un mecanismo por esfera externa es la generación de las especies reactivas de oxígeno o reactive oxygen species (ROS): superóxido y peróxido. Para comprobar la generación de peróxido en el medio se monitoreó la concentración de oxígeno a lo largo de la reacción de deshidrogenación oxidante y se observó una disminución del oxígeno en el medio (figura 3.11).

⁴¹ Saucedo-Vázquez J. P., Kroneck, P. M. H., Sosa-Torres, M. E., *Dalton Trans.* 44, **2015**, 5510

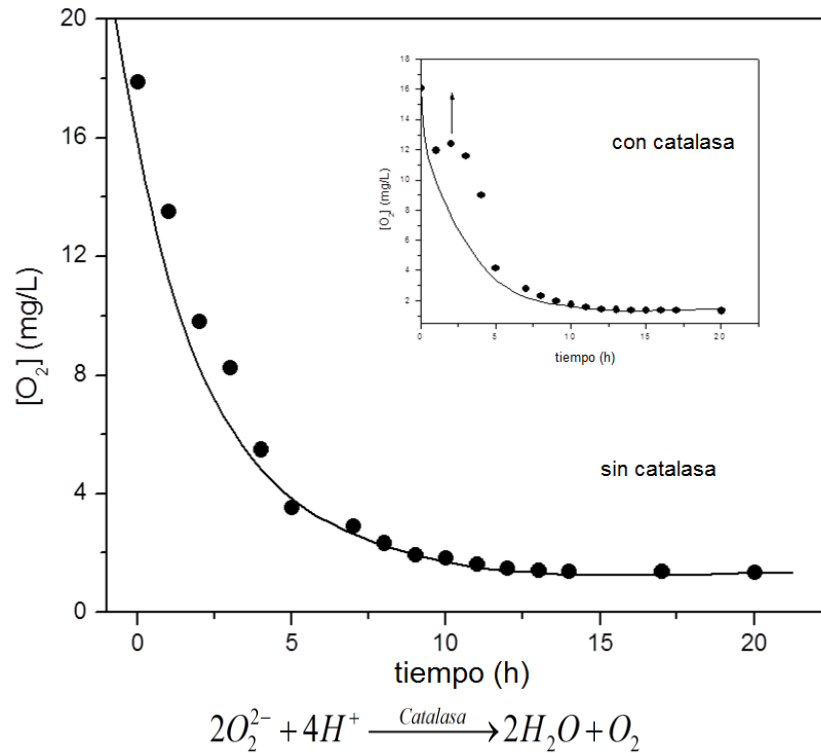
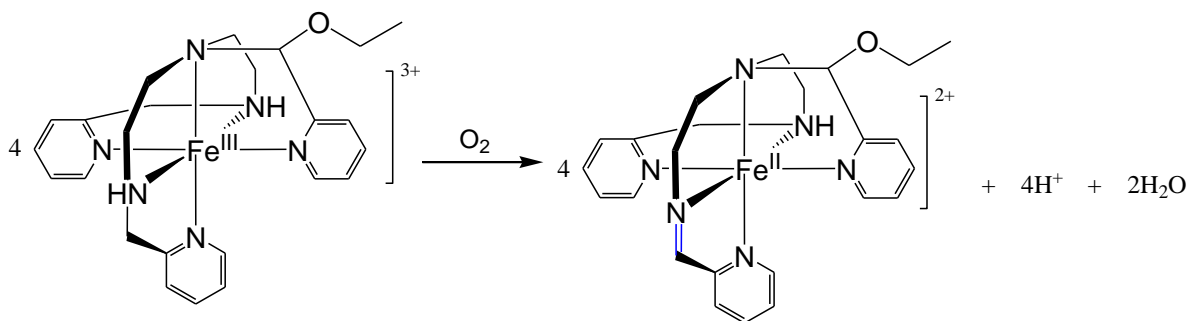


Figura 3.11 Monitoreo de la concentración de oxígeno en la reacción en ausencia y en presencia de catalasa.

En presencia de la enzima catalasa se observó un aumento en la concentración de oxígeno en el medio, debido a que la reacción de peróxido con catalasa da oxígeno molecular como uno de los productos, de esta forma se dio evidencia de que hay una probable transferencia electrónica por esfera externa entre el oxígeno y el compuesto de coordinación del hierro (gráfica superpuesta de la figura 3.15).

Comprobándose de que el oxígeno acelera la reacción de DO se propuso la siguiente reacción donde el oxígeno participa y se reduce hasta O^{2-} , proponiéndose además un mecanismo de reacción (figura 3.16).



ANTECEDENTES

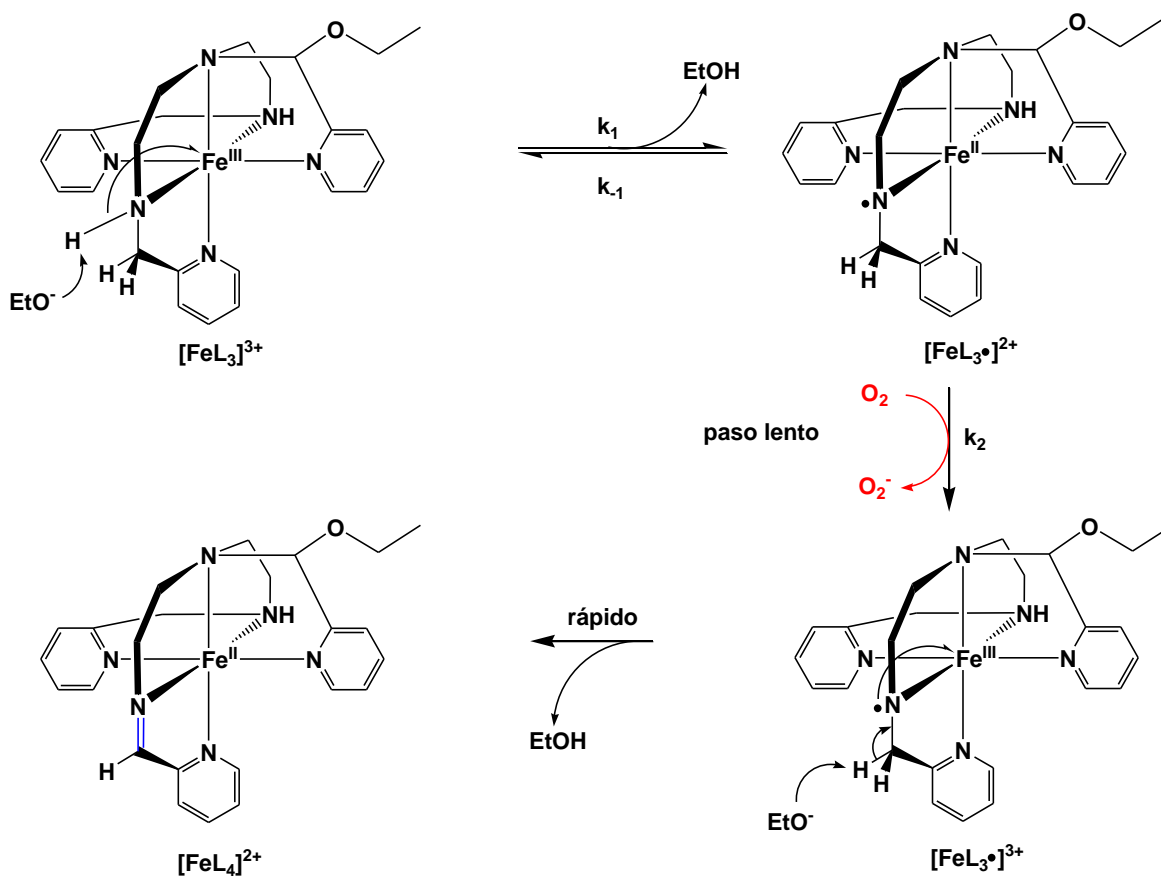


Figura 3.12 Mecanismo propuesto por Saucedo-Vázquez²⁹ en atmósfera de oxígeno, indicándose el paso lento de la reacción y la participación del oxígeno.

El mecanismo propone que la amina secundaria es desprotonada por una especie etoxido, formándose un radical. Posteriormente ocurre una transferencia electrónica del compuesto de coordinación al oxígeno molecular, reduciéndose a la especie superóxido. Es en este paso donde se propone que la transferencia electrónica es por un mecanismo de esfera externa. La teoría de Marcus explica que hay una correlación lineal de energía libre entre las constantes cinéticas y termodinámicas para reacciones que siguen un mecanismo de esfera externa para transferencias electrónicas en sistemas análogos, expuesto en la introducción del presente trabajo. Para obtener más evidencia de que la reacción de deshidrogenación oxidante trabajado por Saucedo-Vázquez se lleva a cabo por una transferencia electrónica por esfera externa, se recurrirá a la teoría de Marcus y a la correlación lineal de energía libre termodinámica-cinética.

Con el valor de la constante cinética de $k_{\text{DO}} = 3.80 \times 10^7 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ para la reacción de DO, se procedió a realizar un estudio electroquímico para obtener las propiedades redox del compuesto $[\text{FeL}^3]^{3+}$ y así poder utilizar la Teoría de Marcus para este sistema. Para el reactivo $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_3$ se obtuvo un potencial de media onda de $E_{1/2} = -0.542 \text{V}/\text{Fc}^+$.

Fc° (figura 3.13 d). Cuando se mezclaron los reactivos de Fe(III) y L² 1:1, se obtuvo una señal reversible en E_{1/2} = -0.425 V/Fc⁺-Fc°, el cual fue asignado al complejo intermediario [FeL³]³⁺ a una concentración de 0.002 M (inciso a, figura 3.13), el valor obtenido para la especie [FeL³]³⁺ es la necesaria para hacer la correlación de energía libre tipo Marcus. En la misma gráfica se observa el voltamperograma de inciso b que correspondió a la misma mezcla de reactivos pero después de una hora, observándose la disminución de la señal del intermediario [FeL³]³⁺ y la aparición de dos señales a E_{PA} = 0.013 y E_{PA} = 0.172 V/Fc⁺-Fc°, asignados al producto final [FeL⁴]²⁺.

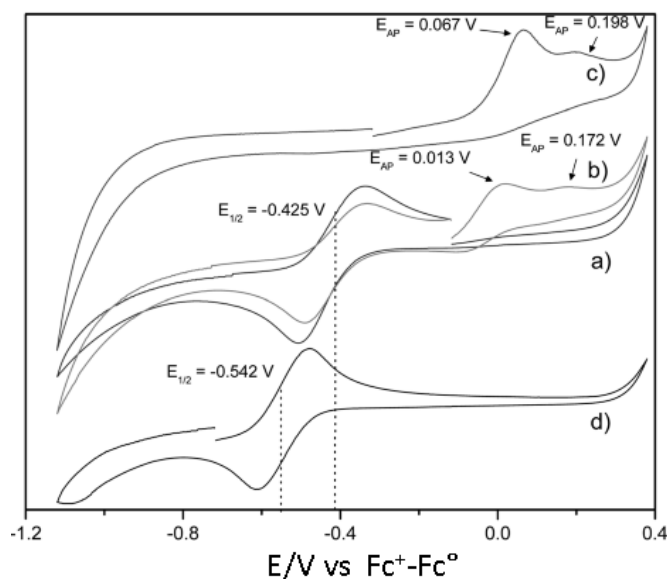


Figura 3.13 Voltamperogramas de la reacción de deshidrogenación oxidante. a) mezcla de los reactivos 1:1 a t = 0, b) mezcla de los reactivos al t = 1 h, c) compuesto final [FeL⁴][BΦ₄]₂, d) reactivo [Fe(Me₂SO)₆](NO₃)₃.

Para poder hacer uso de la Correlación Lineal de Energía Libre es necesario hacer estudios cinéticos y termodinámicos de compuestos análogos al sistema [FeL³]³⁺. Para esto, en el trabajo de Rito-Morales⁴² se sintetizaron los ligantes L_{PIRROL} = 1-[3-aza-4-(2'-piridil)butil]-2-(2-pirrol)-3-[(2''-piridil)metil]-imidazolidina y L_{2-METILPIRIDINA} = 1-[3-aza-4-(2'-piridil)butil]-2-metil-2-(2''-piridil)-3-[(2'''-piridil)metil]-imidazolidina, modificando el sexto grupo donador por un grupo pirrol y 2-metilpiridina respectivamente (figura 3.14).

⁴² Rito-Morales, A., Deshidrogenación oxidante en compuestos de coordinación con ligantes nitrogenados derivados del 2-pirrol y 2-metilpiridina con hierro (III), *Tesis de licenciatura, UNAM, 2016*

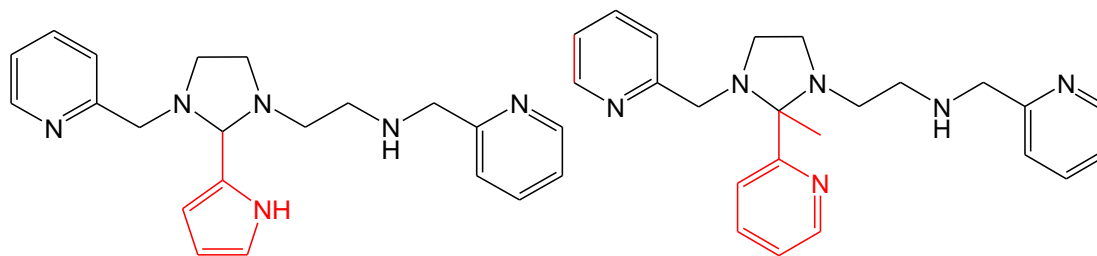


Figura 3.14 Ligantes L_{PIRROL} y $L_{2\text{-METILPIRIDINA}}$, utilizados para la reacción de deshidrogenación oxidante con hierro(III)

Sin embargo lo que se demostró fue la labilidad del sexto grupo donador, observándose su pérdida e intercambio por la piridina en ambos casos, concluyéndose la gran estabilidad del compuesto reportado $[\text{FeL}_4]^{2+}$ y confirmándose por difracción de rayos X de monocristal. En la figura 3.15 puede observarse la reacción llevada a cabo y el mecanismo propuesto se observa en la figura 3.16 explicando la pérdida del grupo pirrol, en el primer paso (i) ocurre el ataque nucleofílico del disolvente al carbono electrofílico del anillo de imidazolidina del ligante L_{PIRROL} ; este anillo se abre en dicho carbono y ocurre la posterior coordinación del ligante L_{PIRROL} al hierro(III). Posteriormente en el paso (ii); ocurre un segundo ataque nucleofílico de etanol al mismo carbono donde ocurrió el primer ataque, por lo que se rompe el enlace nitrógeno-carbono (ii), de esta manera el grupo pirrol se separa completamente del resto del ligante, y solamente queda el ligante pentadentado (L^1) coordinado al hierro(III). En el paso (iii) se lleva a cabo la reacción de deshidrogenación oxidante formándose un enlace tipo imina de acuerdo al mecanismo propuesto por Ugalde-Saldívar.⁴² Posteriormente ocurre un doble ataque nucleofílico por parte del etanol al carbono con el enlace imina, formándose una especie acetal con una piridina en el paso (iv). Por último la especie acetal formada, se acopla a otro compuesto de hierro pentadentado con el ligante L^1 (v), llegando al compuesto que finalmente se obtuvo experimentalmente $[\text{FeL}^4]^+$. La pérdida del grupo 2-metil es análoga al mecanismo 2.31. Estos resultados condujeron a que sí se quiere construir la recta de Marcus en la reacción de DO con ligantes análogos a L^2 , las modificaciones tendrían que hacer en la cadena alifática y no en el sexto grupo donador.

Los resultados obtenidos con los ligantes L_{PIRROL} y $L_{2\text{-METILPIRIDINA}}$ concluyeron que no eran viables para hacer una Correlación Lineal de Energía Libre, por un probable mecanismo distinto al sistema $[\text{FeL}^3]^{3+}$.

ANTECEDENTES

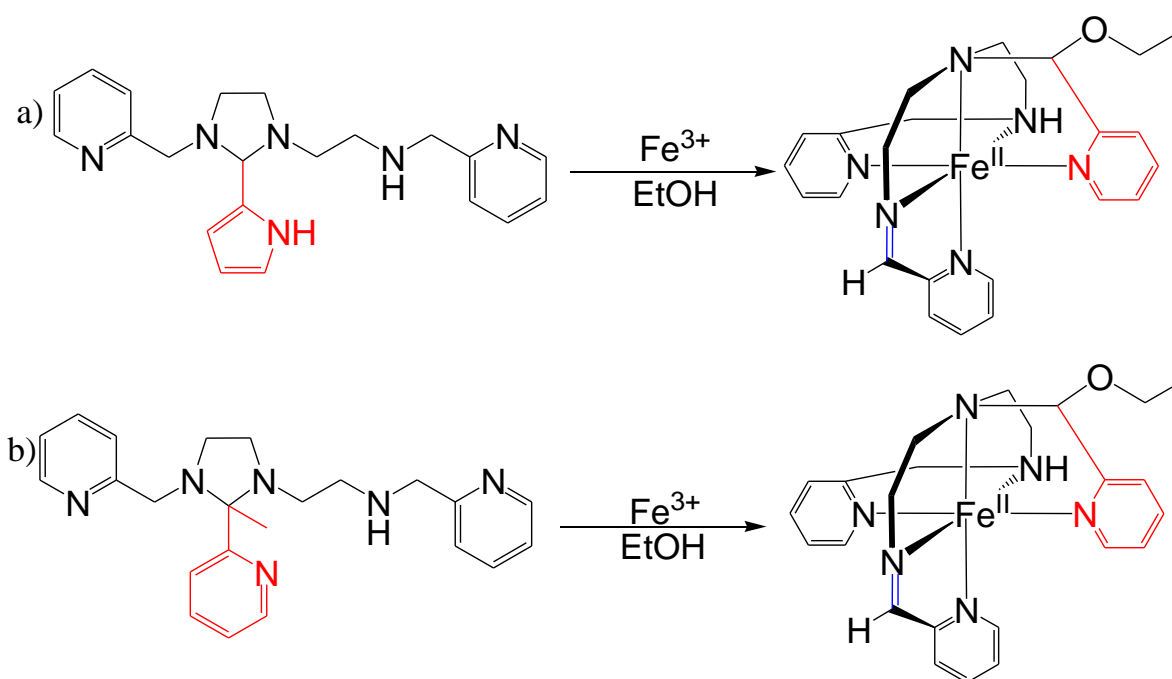


Figura 3.15 Reacción de DO de los ligantes a) L₂-METILPIRIDINA y b) L₂-METILPIRIDINA con hierro (III), da como producto final en ambos casos el compuesto $[\text{FeL}^4]^{2+}$.

ANTECEDENTES

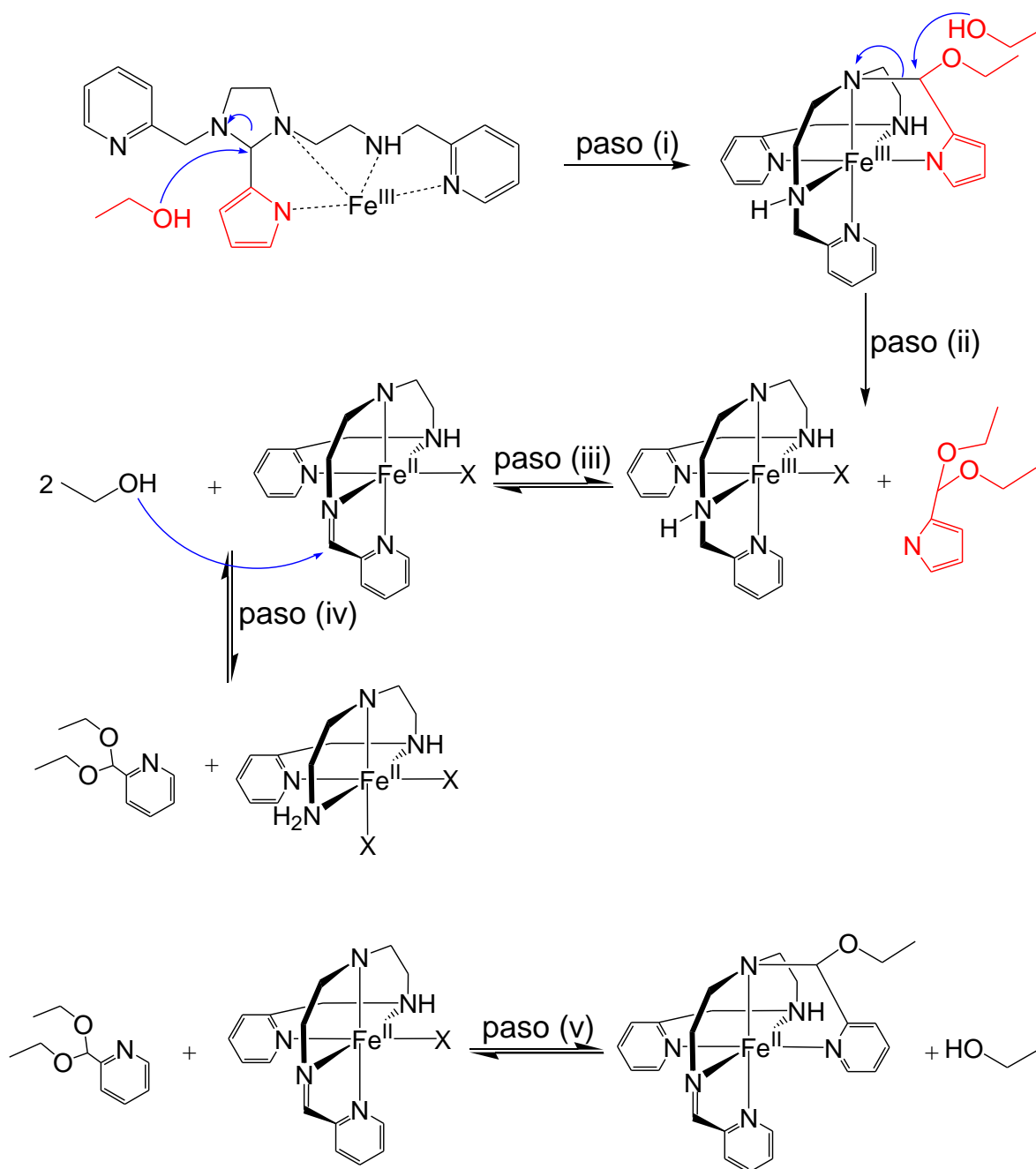


Figura 3.16 Mecanismo propuesto para la reacción de DO a partir del ligante L_{PIRROL} y Fe(III), para explicar la formación del compuesto [Fe^{IV}]²⁺ y la pérdida del pirrol.

Se llegó a la conclusión que la modificación se tendría que hacer en la cadena alifática y no en el sexto grupo donador como es el caso de los ligantes L_{PIRROL} y L_{2-METILPIRIDINA}.

Favela-Mendoza⁴³ sintetizó un ligante modificando la cadena alifática de L², aumentándole dos metilenos, observando que se lleva a cabo la reacción de deshidrogenación oxidante con Fe(III), pero con una velocidad mucho menor comparado con el sistema [FeL³]³⁺ (figura 3.17). Por otro lado Sarmiento-Pavía,⁴⁴ sintetizó un ligante añadiendo dos grupos metilo a la cadena alifática de L² y con el mismo ligante pentadentado, se observó que se lleva a cabo la reacción de DO con Fe(III) a una velocidad de reacción mayor en comparación con el sistema [FeL³]³⁺.

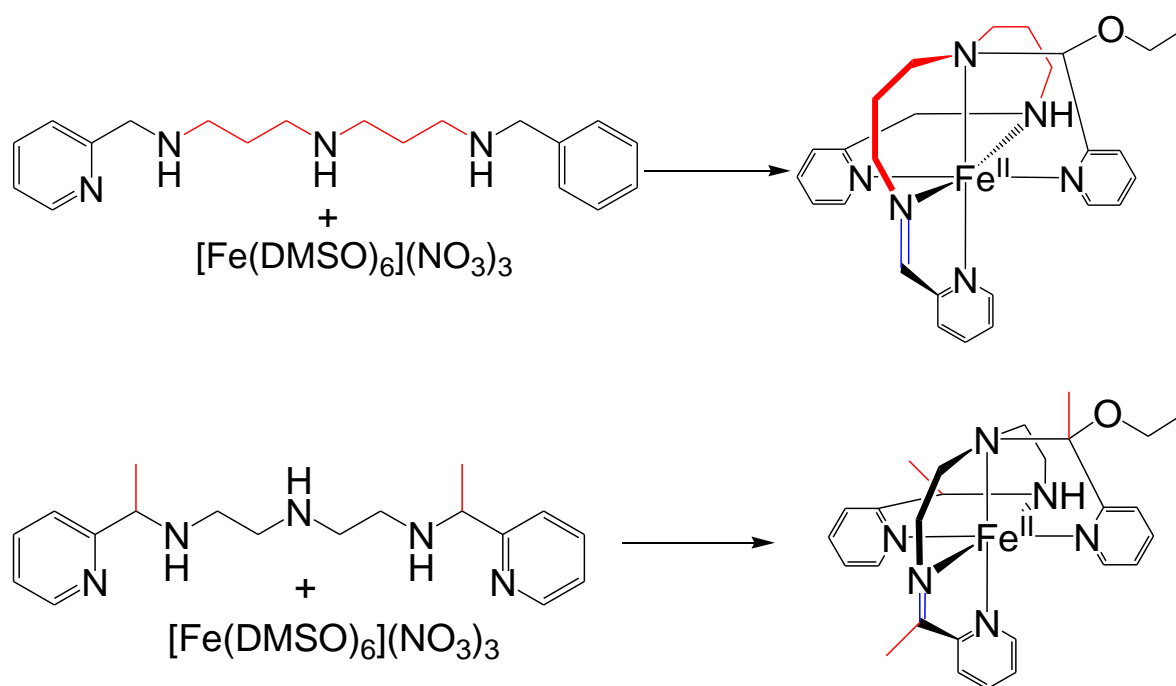


Figura 3.17 Reacción de DO de los ligantes a) L₂-METILPIRIDINA y b) L₂-METILPIRIDINA CON hierro (III), da como producto final en ambos casos el compuesto [FeL⁴]²⁺.

Los resultados encontrados por la enzima catalasa en el sistema [FeL³]³⁺, dan evidencia que la reacción en atmósfera de oxígeno se lleva a cabo por un mecanismo de esfera externa.⁴⁵ En los compuestos estudiados por Saucedo-Vázquez,⁴⁴ Sarmiento-Pavía⁴⁶ y Favela Mendoza,⁴⁵ en donde sólo varía la estructura del ligante en la cadena alifática, es posible

⁴³ Favela-Mendoza R., Deshidrogenación oxidativa en sistemas de hierro (III) con ligantes polidentados donadores de nitrógeno, *Tesis de licenciatura, UNAM, 2013*

⁴⁴ Sarmiento-Pavía P. D., Estudio de la deshidrogenación oxidativa de aminas promovida por hierro (III) y cobre (II), *Tesis de licenciatura, UNAM, 2014*

⁴⁵ Marcus, R., A., *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, 966

ANTECEDENTES

que también puedan seguir un mecanismo por esfera externa. Por lo que se determinará si los tres sistemas $[\text{FeL}^3]^{3+}$, $[\text{FeL}^7]^{3+}$ y $[\text{FeL}^{11}]^{3+}$ siguen la correlación de energía libre de Marcus obteniendo sus constantes cinéticas y termodinámicas, dando evidencia suficiente de que el mecanismo de transferencia electrónica que podría gobernar estos sistemas es por esfera externa.

4. HIPÓTESIS

Se plantea que los complejos $[\text{FeL}^7]^{3+}$ y $[\text{FeL}^{11}]^{3+}$, sintetizados a partir de los ligantes hexadentados análogos $\text{L}^6 = 1\text{-[3-aza-4-(2'-piridil)pentil]-2-(2''piridil)-3-[1-(2''''-piridiletil)-imidazolidina}$ y $\text{L}^{10} = 1\text{-[4-aza-5-(2'-piridil)pentil]-2-(2''-piridil)-3-[(2''''-piridil)metil]hexahidropirimidina}$ junto con el sistema $[\text{FeL}^3]^{3+}$, tendrán una transferencia electrónica por esfera externa con el O_2 en la reacción de deshidrogenación oxidante, siguiendo una Correlación Lineal de energía libre tipo Marcus.

5. OBJETIVO GENERAL

Obtener las propiedades redox de los sistemas $[\text{FeL}^7]^{3+}$ y $[\text{FeL}^{11}]^{3+}$, así como constantes cinéticas en la reacción de deshidrogenación oxidante en presencia de oxígeno.

5.1 Objetivos particulares

4.1.1 Sintetizar y caracterizar a partir del ligante L^5 y 2-piridilcarboxaldehído, el ligante $\text{L}^6 = 1$ -[3-aza-4-(2'-piridil)pentil]-2-(2'' piridil)-3-[1-(2'''-piridiletil)-imidazolidina.

4.1.2 Llevar a cabo la reacción de formación del complejo $[\text{FeL}^7]^{3+}$ entre el hierro(III) y ligante L^6 . Llevar a cabo la reacción de deshidrogenación oxidante para obtener $[\text{FeL}^8]^{2+}$ y caracterizarlo.

4.1.3 Llevar a cabo la reacción de formación del complejo $[\text{FeL}^{11}]^{3+}$ entre el hierro(III) y ligante L^{10} . Llevar a cabo la reacción de deshidrogenación oxidante para obtener $[\text{FeL}^{12}]^{2+}$ y cristalizarlo.

4.1.4 Realizar un estudio electroquímico, encontrando las propiedades redox de los dos compuestos de coordinación de hierro (III):

4.1.5 Realizar un estudio cinético mediante espectroscopía UV/vis entre el hierro(III) con el ligante L^6 y el ligante L^{10} para analizar la reacción de formación de complejo y su posterior reacción de deshidrogenación oxidante de los complejos $[\text{FeL}^7]^{3+}$ y $[\text{FeL}^{11}]^{3+}$, obteniendo así las constantes cinéticas.

4.1.6 Correlacionar los potenciales redox de los compuestos de coordinación $[\text{FeL}^7]^{3+}$ y $[\text{FeL}^{11}]^{3+}$ obtenidos en el estudio electroquímico y las constantes de velocidad de la reacción de deshidrogenación oxidante para los mismos sistemas obtenidos en el estudio cinético, junto con el sistema ya reportado $[\text{FeL}^3]^{3+}$.

4.1.7 Observar si existe una correlación lineal entre los sistemas $[\text{FeL}^3]^{3+}$, $[\text{FeL}^7]^{3+}$, $[\text{FeL}^{11}]^{3+}$, prueba de que la transferencia electrónica entre el oxígeno y los compuestos de coordinación son por un mecanismo de esfera externa.

6. PARTE EXPERIMENTAL

6.1 Reactivos

6.1.1 Sólidos

- **Nitrato de hierro (III) nonahidratado**, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, MM: 403.99 g/mol, 99.9%, Sigma-Aldrich, PF: 47°C.
- **Hidróxido de litio**, LiOH , MM: 23.95 g/mol, 98%, Sigma-Aldrich, PF: 462°C.
- **Paladio sobre carbón activado**, 10%, Sigma-Aldrich.
- **Tetrafenilborato de sodio**, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{BNa}$, MM: 342.22 g/mol, 99.5 %, Sigma-Aldrich.

6.1.2 Líquidos

- **Etanol**, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, MM: 46.07 g/mol, 99.9 %, Merck, PE: 78.37 °C, $\rho = 0.789$ g/mL.
- **Diclorometano**, CH_2Cl_2 , MM: 84.93 g/mol, 99.9 %, J. T. Baker, PF: 40° C, $\rho = 1.33$ g/mL.
- **Metanol**, CH_3OH , MM: 32.04 g/mol, 99.9 %, Merck, PE: 64.7 °C, $\rho = 0.792$ g/mL.
- **2-piridilcarboxaldehído**, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$, MM: 107.11 g/mol, 99 %, Sigma-Aldrich, PE: 77° C, $\rho = 1.126$ g/mL.
- **Dietilentriamina**, $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3$, MM: 103.17 g/mol, 99.9 %, Sigma-Aldrich, PE: 200°C, $\rho = 0.95$ g/mL.
- **2-acetilpiridina**, $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$, MM: 121.14 g/mol, 99%, Sigma-Aldrich, PE: 73 °C, $\rho = 1.08$ g/mL.
- **Acetona**, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, MM: 58.08 g/mol, 99.53 %, J. T. Baker, PE: 56 °C, $\rho = 0.791$ g/mL.
- **Acetonitrilo**, $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$, MM: 41.05 g/mol, 99.8%, Sigma-Aldrich, PE: 82 °C, $\rho = 0.786$ g/mL.
- **Éter etílico**, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, MM: 74.12 g/mol, 99.99 %, J. T. Baker, PE: 34.6 °C, $\rho = 0.7134$ g/mL.
- **γ -colidina (2, 4, 6-trimetilpiridina)**, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$, MM: 121.18 g/mol, 99.0%, Sigma-Aldrich, PE: 172 °C, $\rho = 0.917$ g/mL.
- **Dimetilsulfóxido**, $\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}$, MM: 78.13 g/mol, 99.9 %, J. T. Baker, PE: 189 °C, $\rho = 1.10$ g/mL.
- **2-propanol**, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, MM: 60.10 g/mol, 99.90 %, J. T. Baker, PE: 83 °C, $\rho = 0.7863$ g/mL.
- **Mezcla de hexanos**, C_6H_{14} , MM: 86.18 g/mol, 98.5 %, Sigma-Aldrich, PF: 69 °C, $\rho = 0.672$ g/mL.

6.1.3 Gases

- **Nitrógeno**, N_2 , 4.8, MM: 28.01 g/mol, Praxair.
- **Oxígeno**, O_2 , 2.6, MM: 31.99 g/mol, Praxair.

- **Cloruro de hidrógeno**, HCl, MM: 36.45 g/mol, 99.9 %, Sigma-Aldrich.
- **Hidrógeno**, H₂, 4.5, MM: 2.06 g/mol, Praxair.

6.2 Equipos y técnicas empleadas

- **Microanalizador elemental**

Los estudios de análisis elemental se llevaron a cabo en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación e Industria (USAII), en un Analizador Elemental Perkin Elmer 2400 para determinar el porcentaje de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre, utilizando cistina como estándar de calibración.

- **Espectrómetro de infrarrojo**

Los estudios de espectroscopía infrarroja se llevaron a cabo en la USAII en un Espectrofotómetro de Perkin-Elmer de FTIR/FIR Spectrum 400 en la USAII.

- **Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear**

Los estudios se llevaron a cabo en la USAII con un Espectrómetro de RMN de 9.4 T Marca Varian Modelo MR, de 400 MHz donde se hicieron las resonancias de RMN de protón, carbono 13 y los experimentos en dos dimensiones COSY y HSQC.

- **Espectrómetro de UV/vis**

Los estudios de espectroscopía UV/visible se llevaron a cabo en el laboratorio 212 en un espectrómetro Agilent 8453 de arreglo de diodos de barrido rápido, en conjunto con una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico.

- **Balanza de susceptibilidad magnética**

Las mediciones de susceptibilidad magnética se realizaron en la Facultad de Química, UNAM, edificio B, en el laboratorio 211 del posgrado, en una balanza de susceptibilidad magnética, Johnson Matthey SG8 5HJ.

- **Potenciómetro para medir pH**

Las mediciones de pH* en etanol se hicieron con un potenciómetro marca Orion modelo 720A en conjunto con un electrodo marca Orion 8102BNUWP Ag/AgCl.

- **Potenciómetro para medir concentración de oxígeno (oxímetro)**

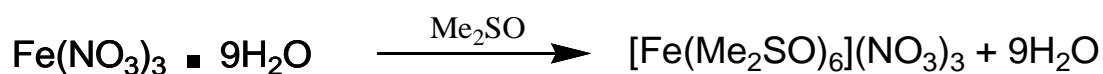
Las mediciones para determinar la concentración de oxígeno se llevaron a cabo en un oxímetro marca YSI modelo 5000 en conjunto con un electrodo YSI 5010 de un cátodo de oro y un ánodo de plata.

- **Difractómetro de rayos X de monocristal**

El estudio y la resolución de los monocristales obtenidos en este trabajo se realizaron en la USAII, en un difractómetro Bruker Smart APEX I con fuente de radiación $\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.71073$

6.3 Síntesis y purificación de los ligantes y compuestos de coordinación

6.3.1 Síntesis de nitrato de hexadimetilsulfóxidohierro(III)



La síntesis se realizó como está informada en la literatura.⁴⁶ Se disolvieron 5 g de nitrato de hierro(III) nonahidratado en 100 mL de dimetilsulfóxido a 100°C, posteriormente la mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente en donde comenzó a precipitar un sólido color amarillo limón el cual se recuperó por medio de filtración al vacío.

6.3.2 Síntesis del triclороhidrato de 2,10-bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundecano (L⁵·3HCl)

A partir de 9.58 mL (89.2 mmol) de dietilentriamina y 20 mL (178.3 mol) de 2-acetilpiridina se llevó a cabo la reacción de condensación en 200 mL de etanol anhidro. La reacción se siguió por medio de cromatografía en capa fina, en una proporción 1:2 de hexano y acetato de etilo. La reacción concluyó cuando desapareció la mancha del 2-piridilcarboxaldehído de la mezcla de reacción en la cromatoplaca después de 24 h. Posteriormente se hidrogenó la mezcla de reacción a 35 psi con 0.5 g de catalizador de paladio sobre carbón activado (Pd/C 10%), procedimiento que duró 8 horas aproximadamente. El último paso consistió en someter la mezcla de reacción a un flujo de cloruro de hidrógeno gaseoso para precipitar el

⁴⁶ Langford, H. C., Chung, F. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 16, **1968**, 4485

compuesto. El sólido obtenido fue de color blanco el cual inmediatamente se depositó en un recipiente con éter debido a su carácter altamente higroscópico.

6.3.3 Síntesis del ligante 1-[3-aza-4-(2'-piridil)pentil]-2-(2''piridil)-3-[1-(2'''-piridiletil)-imidazolidina (L⁶)

El ligante L⁵ se colocó en un matraz Schlenk inmediatamente después de haber sido precipitado con HCl, y se sometió a vacío para eliminar el exceso de éter. Una vez evaporado el éter, se tomó nota de la masa del compuesto el cual fue de 3.6547 g (8.64 mmol) y posteriormente se agregó 100 mL de etanol anhidro con 0.6208 g (25.93 mmol) de hidróxido de litio para neutralizarlo. Una vez disuelto el LiOH, se agregaron 825 µL (8.64 mmol) de 2-piridilcarboxaldehído y la mezcla se dejó reaccionar bajo reflujo durante 6 horas hasta que la prueba cromatográfica conformada por un sistema de elución acetato de etilo-hexano 2:1 demostró la desaparición del aldehído. Se obtuvo un compuesto de color ámbar el cual se vació a un matraz de 100 mL con aforo y se completó con etanol hasta la marca de aforo, para así tener una disolución del ligante L⁶ con concentración 0.086 mol/L.

6.3.4 Síntesis de tetrafenilborato de 2,10-bis(2'-piridil)-6-[1etoxi-1-(2''-piridilmetil)-3,6,9,- triazaundec-2-enohierro(II): [FeL⁸][BΦ₄]₂ en atmósfera de oxígeno

A partir de la disolución 0.086 mol/L del ligante L⁶, se tomó una alícuota de 10 mL (0.86 mmol) y se agregó a una disolución con 0.6111 g (0.86 mmol) de [Fe(DMSO)₆](NO₃)₃, en 50 mL de etanol anhidro en un matraz de dos bocas. En una boca se colocó un refrigerante en posición de reflujo y en la otra se conectó un sistema de flujo de oxígeno a 15 psi. En los primeros segundos de la reacción se apreció un color verde olivo y después de 1 hora se tornó a un color morado intenso, manteniéndose en ese color. Para precipitar el compuesto se agregó una disolución con 0.5886 g (1.72 mmol) de tetrafenilborato de sodio. El producto en crudo se vació en un vaso de precipitados con 2-propanol y se dejó en agitación por 3 horas para eliminar exceso de ligante. Posterior se filtró para separar el 2-propanol con el ligante en exceso disuelto. El sólido morado obtenido se puso en un embudo al vacío y se agregó gota a gota diclorometano, disolviéndose dicho sólido y dejando en el embudo las impurezas insolubles. A la disolución del compuesto morado en diclorometano se llevaron a cabo extracciones con agua para separar posibles subproductos, el compuesto morado se encontró en la fase orgánica. Por último se evaporó todo el diclorometano, obteniéndose un sólido color morado intenso.

6.3.5 Síntesis del triclorohidrato de 1,11-bis(2'-piridil)-2,6,10-triazaundecano (L⁹·3HCl)

A partir de 20.05 mL (0.15 mol) de dipropilendiamina y 28.53 mL (0.3 mol) de 2-piridilcarboxaldehído se llevó a cabo la reacción de condensación en 200 mL de etanol anhidro, en agitación constante a una temperatura de 70°C, durante 36 h, obteniéndose una disolución color café oscuro. Se procedió a hidrogenar la mezcla de reacción a 35 psi

con 0.5 g de catalizador de paladio sobre carbón activado (Pd/C 10%) durante 6 horas. Por último se sometió la mezcla de reacción a un flujo con cloruro de hidrógeno con el fin de precipitar el producto deseado. Se obtuvo un precipitado color café, se lavó con etanol hasta que se obtuvo un sólido color blanco.

6.3.6 Síntesis del ligante 1-[4-aza-5-(2'-piridil)pentil]-2-(2''-piridil)-3-[(2'''-piridil)metil]hexahidropirimidina (L¹⁰)

Un gramo (2.37 mmol) del ligante L⁹·3HCl se disolvió en 200 mL de etanol anhidro, en misma mezcla de reacción se agregaron 0.1698 g (7.09 mmol) de hidróxido de litio con el fin de neutralizar el triclorohidrato del ligante. Una vez disuelto todo, se agregaron 225.7 µL (2.37 mmol) de 2-piridilcarboxaldehído y se dejó reaccionar bajo reflujo durante 8 horas a 70°C. Al final de la reacción el compuesto obtenido se llevó a sequedad y se obtuvo una sustancia color ámbar muy viscosa.

6.3.7 Síntesis de tetrafenilborato de 1,11-bis(2' piridil)-6-[(etoxi-2'' piridil)metil]-2,6,10-triazaunde-1-enohierro(II): [FeL¹²][BΦ₄]₂ en atmósfera de oxígeno.

En un matraz de dos bocas se adaptó un sistema de flujo de oxígeno en uno de las bocas. Se agregó el ligante hexadentado L¹⁰ una disolución de 1.6807 g (2.37 mmol) de [Fe(DMSO)₆](NO₃)₃ disuelto en 50 mL de etanol anhidro en una cantidad estequiométrica 1:1. Una vez mezclados los reactivos se observó una disolución color verde olivo, después de 48 horas, la reacción adquirió una coloración morado intenso. Para precipitar el compuesto se agregó una disolución con 1.618 g (4.73 mmol) de tetrafenilborato de sodio. El producto en crudo se vació en un vaso de precipitados con 2-propanol y se dejó en agitación por 3 horas para eliminar exceso de ligante. Posterior se filtró para separar el 2-propanol con el ligante en exceso disuelto. El sólido morado obtenido se puso en un embudo al vacío y se agregó gota a gota diclorometano, disolviéndose dicho sólido y dejando en el embudo las impurezas insolubles. A la disolución del compuesto morado en diclorometano se llevaron a cabo extracciones con agua para separar posibles subproductos, nuestro compuesto morado se encontró en la fase orgánica. Por último se evaporó todo el diclorometano, obteniéndose un sólido color morado intenso.

6.4 Condiciones generales para el estudio cinético

6.4.1 Escala y determinación pH* en etanol

La reacción de deshidrogenación oxidante llevó a cabo en etanol anhidro, por lo que la escala de pH en etanol no es la misma que en agua. Es por esto que se tuvo que definir una escala de pH apropiada para el etanol anhidro. A partir de ahora cuando se refiera a pH en

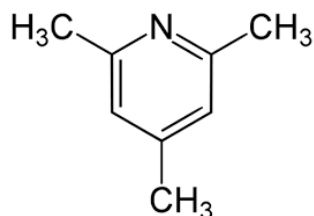
etanol se hará con el siguiente símbolo “pH*”. Para que se pudieran hacer las mediciones en etanol, fue necesario calibrar un potenciómetro con los siguientes estándares:

Tabla 6.1 Estándares para calibrar potenciómetro en etanol anhidro⁴⁷

Estándar 1 pH* = 5.018 (T = 25°C)	
Composición	Concentración [mmol/Kg]
HCl	2.548
NaCl	10.192

Estándar 2 pH* = 9.950 (T = 25°C)	
Composición	Concentración [mmol/Kg]
CH ₃ COOH	25.5
CH ₃ COONa	12.75
NaCl	6.38

6.4.2 Buffer en etanol



Uno de los productos de la reacción de deshidrogenación oxidante es la liberación de dos protones ácidos al medio, lo que ocasiona que conforme avanza la reacción, el medio se va acidificando, y para un estudio cinético es indispensable que el pH* se mantenga constante. Por lo que fue importante contar con una disolución amortiguadora adecuada para la reacción. La 2, 4, 6-trimetilpiridina (γ -colidina) es un buffer reportado en la literatura⁴⁸ que ha sido usada en estudios cinéticos de compuestos de coordinación con metales como cobre, níquel⁴⁹ y en hierro.⁵⁰ Un estudio realizado por Saucedo-Vázquez,⁵¹ determinó que el pKa para la γ -colidina en etanol es de 9.49 y su capacidad amortiguadora es $\text{pH}^* = \text{pKa} \pm 1 = 9.49 \pm 1$, de tal manera que el intervalo de pH* adecuado para trabajar es entre 8.5 y 10.5. También se determinó la variación de pH* al aumentar la temperatura, para así poder

⁴⁷ Galster, H., pH Measurement: Fundamentals, Methods, Applications, Instrumentations. VHC, Weinheim, **1991**.

⁴⁸ Bates, R. G., Ann. N. Y. Acad. Sci., 92, **1961**, 341

⁴⁹ Hauróder, M., Schütz, M., Wannowius, K. J., Elias, H., *Inorg. Chem.*, 28, **1989**, 736

⁵⁰ Zipplies, M. F., Lee, W. A., Bruice, T. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 108, **1986**, 4433

⁵¹ Saucedo-Vázquez, J. P., Reacciones de deshidrogenación oxidativa promovidas por hierro y rutenio. Un estudio mecanístico, *Tesis de doctorado, UNAM*, **2012**

trabajar a 60 °C la cinética en este trabajo⁵². Se determinó que el dpH^*/dT para la γ -colidina en etanol es -0.02, así que para calcular el pH^* a 60 °C se aplica la siguiente fórmula:

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

6.4.3 Espectroscopía electrónica para la realización del estudio cinético

El estudio cinético se hizo utilizando espectroscopia electrónica, mediante un espectrofotómetro Agilent 8453 de arreglo de diodos de barrido rápido. Al momento de hacer reaccionar L^6 y $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$, se detectaron dos reacciones distintas, los cuales se le asignaron: la primera, la reacción de formación del complejo y segunda, la reacción de deshidrogenación oxidante.

6.4.4 Cinética de formación del complejo con oxígeno

Para llevar a cabo el estudio cinético en un medio en oxígeno, se prepararon disoluciones etanólicas de $[L^6] = 2 \times 10^{-4}$ mol/L y $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3 = 2 \times 10^{-4}$ mol/L, e inmediatamente las dos disoluciones se sometieron a un burbujeo de oxígeno, dependiendo del tiempo de burbujeo la concentración de oxígeno fue diferente. Para poder medir la concentración de oxígeno en el medio, fue necesario tener la presencia de un oxímetro ISY modelo 5000, el cual consiste en un electrodo con un cátodo de oro y un ánodo de plata, acoplado a una membrana semipermeable que sólo permite la entrada de oxígeno molecular al electrodo. La fuerza iónica permaneció constante a 0.01 mol/L, ajustándolo con LiCl. Para captar los cambios espectrales en la reacción de formación, se tomaron barridos en un intervalo de longitud de onda de 200-800 nm en intervalos de tiempo de 4 minutos durante 1 h. Se observó una disminución de la absorbancia a una longitud de onda de 420 nm el cual a este fenómeno se le asoció a la reacción de formación de complejo.

6.4.5 Cinética de la reacción de deshidrogenación oxidante con oxígeno

Inmediatamente después de que ocurrió la reacción de formación de complejo, dio paso a la reacción de deshidrogenación oxidante. Se hicieron barridos en un intervalo de 200-800 nm en intervalos de tiempo de 30 minutos durante 15 h. Se observaron cambios espectrales ascendentes a las longitudes de onda de 384 y 585 nm. Es aquí donde se observó que la reacción de deshidrogenación oxidante fue más lenta que la reacción de formación de complejo. Como parte del estudio cinético, primero se determinó su dependencia a la concentración de $[EtO^-]$, por lo que los experimentos se hicieron a cuatro diferentes pH^* (tabla 6.2), a una concentración inicial de oxígeno a $[O_2] = 0.21$ mol/L y fuerza iónica $\mu=0.01$ mol/L para todos los experimentos.

⁵² Saucedo-Vázquez J. P., Kroneck, P. M. H., Sosa-Torres, M. E., *Dalton Trans.* 44, **2015**, 5510

Tabla 6.2. Diferentes valores de pH* trabajados para determinar la dependencia de [EtO⁻] en la rapidez de la reacción de deshidrogenación oxidante a [O₂] = 0.21 mmol/L y fuerza iónica μ=0.01 mol/L

pH* (25°C)	pH* (60°C)
8.74	8.06
9.07	8.37
9.25	8.55
9.36	8.66

Como segunda parte del estudio cinético de la reacción de deshidrogenación oxidante, para demostrar la dependencia que tiene la rapidez de reacción a la concentración de oxígeno en el medio, se obtuvieron las constantes cinéticas a un valor de pH* constante y a cuatro diferentes concentraciones de oxígeno (tabla 6.3). Para fijar la concentración de oxígeno, se burbujearon las disoluciones de los reactivos por un lapso de tiempo, tomando medida de su concentración con un oxímetro.

Tabla 6.3. Diferentes valores de concentración inicial de oxígeno trabajados para determinar la dependencia de [O₂] en la rapidez de la reacción de deshidrogenación oxidante a pH* = 8.98 y fuerza iónica μ=0.01 mol/L

[O ₂] (mg/L)	[O ₂] (mmol /L)
1.14	0.04
5.38	0.17
7.74	0.24
10.76	0.33

6.5 Condiciones generales para el estudio electroquímico

El estudio electroquímico se realizó un por medio de voltamperometría cíclica para obtener las propiedades redox del compuesto de coordinación de hierro(III) con el ligante L⁶ con el fin de obtener la constante termodinámica necesaria para la correlación lineal de energía libre de Marcus. El estudio se realizó en etanol anhidro y como electrolito soporte se utilizó LiCl a una concentración 0.1 mol/L. Los electrodos utilizados se encuentran en la tabla 6.4.

Tabla 6.4. Electrodos empleados para el estudio electroquímico

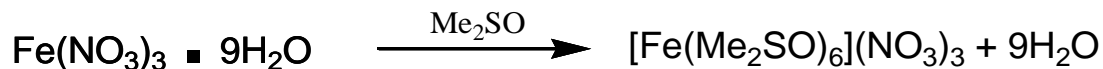
Tipo de electrodo	
Trabajo	Pt°
Referencia	Ag°-AgCl
Auxiliar	Pt°

PARTE EXPERIMENTAL

La concentración de todos los reactivos se trabajaron a 2×10^{-3} mol/L. Las especies químicas sometidas a este estudio fueron el ligante L^6 , el compuesto $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$, la mezcla equimolar entre los reactivos L^6 y $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$, y el compuesto final $[FeL^8][B\Phi_4]_2$. Todos los experimentos llevados a cabo se iniciaron a un potencial de corriente nula y se llevó a cabo un barrido de potencial en sentido positivo y luego negativo. Para referenciar los potenciales obtenidos se utilizó una disolución de ferroceno 10^{-3} mol/L.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

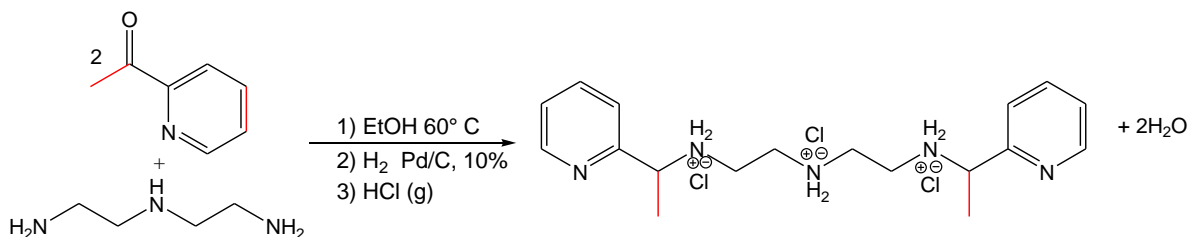
7.1 Caracterización del nitrato de hexadimetilsulfóxidohierro(III): $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$



El compuesto $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ es la materia prima necesaria para realizar la reacción de DO del proyecto, se obtuvo un compuesto color verde limón con un rendimiento del 77 %. El análisis elemental obtenido tuvo los siguientes porcentajes C: 20.28, H: 5.11, N: 5.91, S: 27% y ajustan con a un valor calculado mediante la fórmula mínima $\text{FeC}_{12}\text{H}_{36}\text{S}_6\text{O}_{18}\text{N}_3$, C: 20.64, H: 5.24, N: 6.04, S: 27.39%.

Se llevaron a cabo mediciones en la balanza de susceptibilidad magnética al compuesto, dando un momento magnético efectivo de 5.9 magnetones de Bohr, que equivale a 5 electrones desapareados e indicando que el compuesto de hierro(III) es de alto espín.

7.2 Caracterización del triclorohidrato de 2,10-bis(2'-piridil)-3,6,9-triazaundecano ($\text{L}^5 \cdot 3\text{HCl}$)



7.2.1 Análisis elemental

Para poder sintetizar el ligante L^6 fue necesario primero sintetizar un ligante precursor reportado por Sarmiento-Pavía⁴⁷ llamado L^5 , el cual fue un sólido blanco altamente higroscópico, por lo que fue necesario ponerlo en éter para evitar su hidratación, el compuesto se caracterizó por espectroscopía infrarroja, resonancia magnética nuclear y análisis elemental. El análisis elemental experimental correspondió a C: 37.42, H: 7.68 y N: 7.17 %, ajustándose a la fórmula mínima $[(\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_5\text{Cl}_3)(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_{3.1}(\text{H}_2\text{O})_{4.61}(\text{HCl})_7]$, con un análisis elemental calculado de C: 37.01, H: 7.89 y N: 7.10% con un rendimiento de 78.1%.

7.2.2 Espectroscopía IR

En la figura 7.1 se observa el espectro infrarrojo del ligante ($\text{L}^5 \cdot 3\text{HCl}$) y en la tabla 7.1 se encuentran sus respectivas asignaciones. Entre las bandas más importantes se encuentran

las aminas protonadas en 2607 y 2426 cm^{-1} , los metilenos en 2974 y 2875 cm^{-1} y en 1383 cm^{-1} se encuentra el grupo metilo.

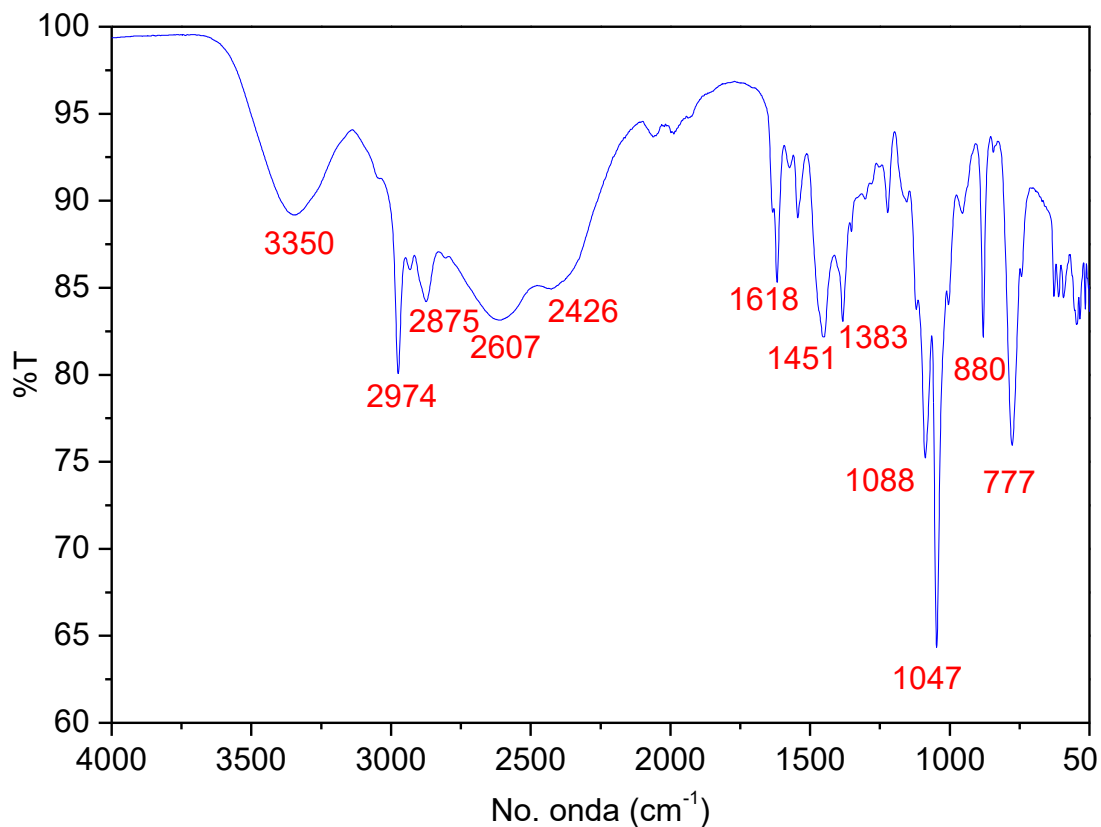


Figura 7.1 Espectro de IR del ligante ($\text{L}^5\cdot 3\text{HCl}$)

Tabla 7.1 Frecuencias asignadas a las vibraciones ligante $\text{L}^5\cdot 3\text{HCl}$

Número de onda (cm^{-1})	Asignación
3350	$\nu(\text{H-N})$
2974	$\text{CH}_3\text{-}\nu$
2875	$\text{-CH}_2\text{-}\nu$
2607 y 2426	N-H_2^+
1618	$\text{-C=N-}_{\text{arom}}$
1451	$\text{CH}_3\text{-}\delta_{\text{as}}$
1383	$\text{CH}_3\text{-}\delta_{\text{as}}$
1047 y 1088	-C=N-

7.2.3 Espectro de RMN

Con el fin de tener la certeza que se obtuvo el ligante L⁵, se realizó un estudio de RMN de ¹H. El espectro se observa en la figura 7.2 y en la tabla 7.2 se permite apreciar la asignación de los protones al ligante L⁵. Se resalta la presencia de los grupos metilos H-7 en 1.59 ppm, correspondientes a un doblete, los protones aromáticos de los anillos de piridina H-1, H-3, H-4 y H-2 se localizan en 8.67, 7.99, 7.76 y 7.50 ppm respectivamente. La asignación de señales en el espectro de RMN ¹H, fue posible mediante la realización de los experimentos en dos dimensiones COSY que se muestran en la figura 7.3. Ahí se encuentra la correlación entre los protones aromáticos H-2 con H-1 y H-3; y H-3 con H-4. En la sección alifática se encuentra la correlación entre H-6 y H-7 perteneciente a los grupos metilo. Por último se puede observar la correlación entre los protones de los grupos metileno H-8 y H-9. La molécula L⁵ tiene 2 centros estereogénicos en los carbonos C-6, los cuales pueden tener 4 estereoisómeros diferentes, que corresponden a las configuraciones RR, RS, SR y SS. Sin embargo no hay un isómero de mayor abundancia dentro de la síntesis debido al que el proceso de hidrogenación en la síntesis no es selectiva.

Tabla 7.2 Señales asignadas al espectro de RMN del ligante L⁵

Número de protón	δ (ppm)	Multiplicidad	Integración	Constante de acoplamiento (Hz)
1	8.67	dd	2	$J_{1-2}(7.3)$
3	7.99	dt	2	$J_{3-4}(8)$
4	7.76	dd	2	$J_{2-4}(1)$
2	7.50	ddt	2	$J_{2-1}(7.3), J_{2-3}(4.9)$
6	4.69	q	2	$J_{6-7}(6.5)$
7	1.59	dd	5	$J_{7-6}(6.5)$
8	--	--	--	$J_{8-9}(6.7)$
9	3.17	m	4	--

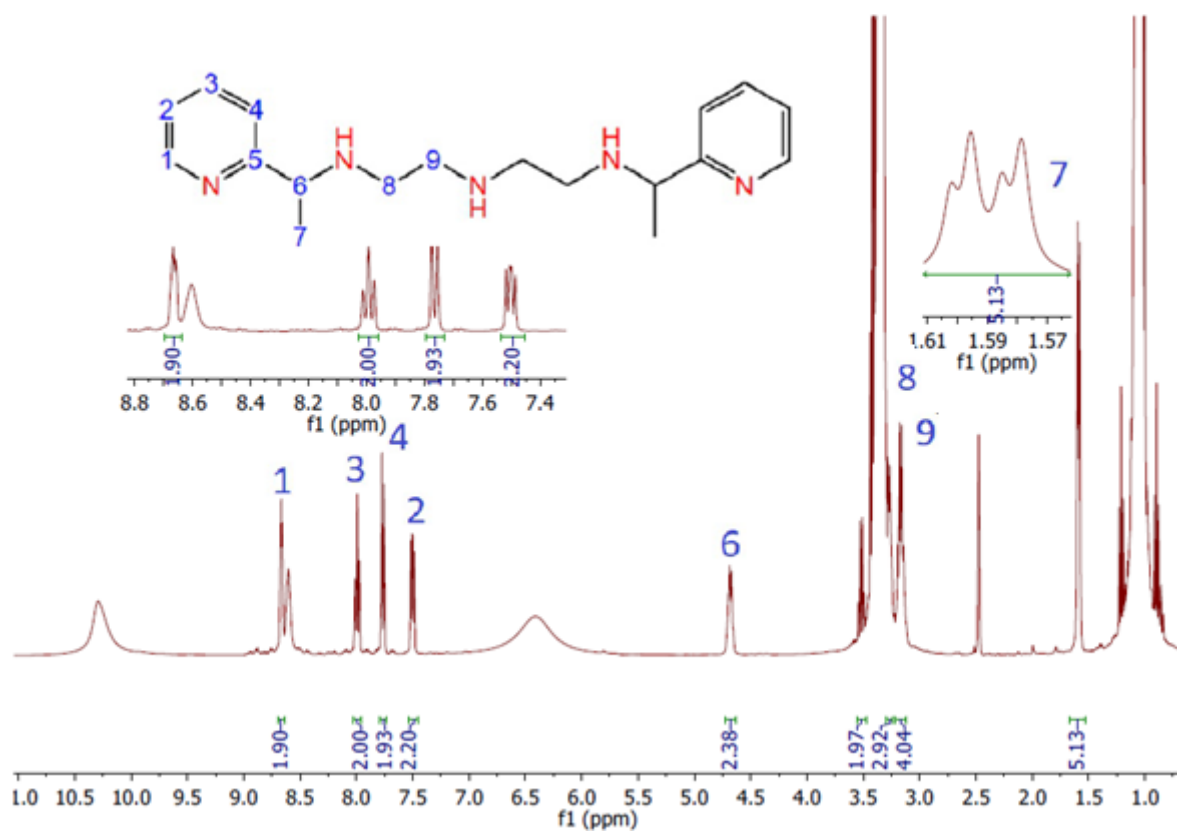


Figura 7.2 Espectro de RMN de ¹H del ligante L⁵ en DMSO-d₆ en un equipo de 400 MHz.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

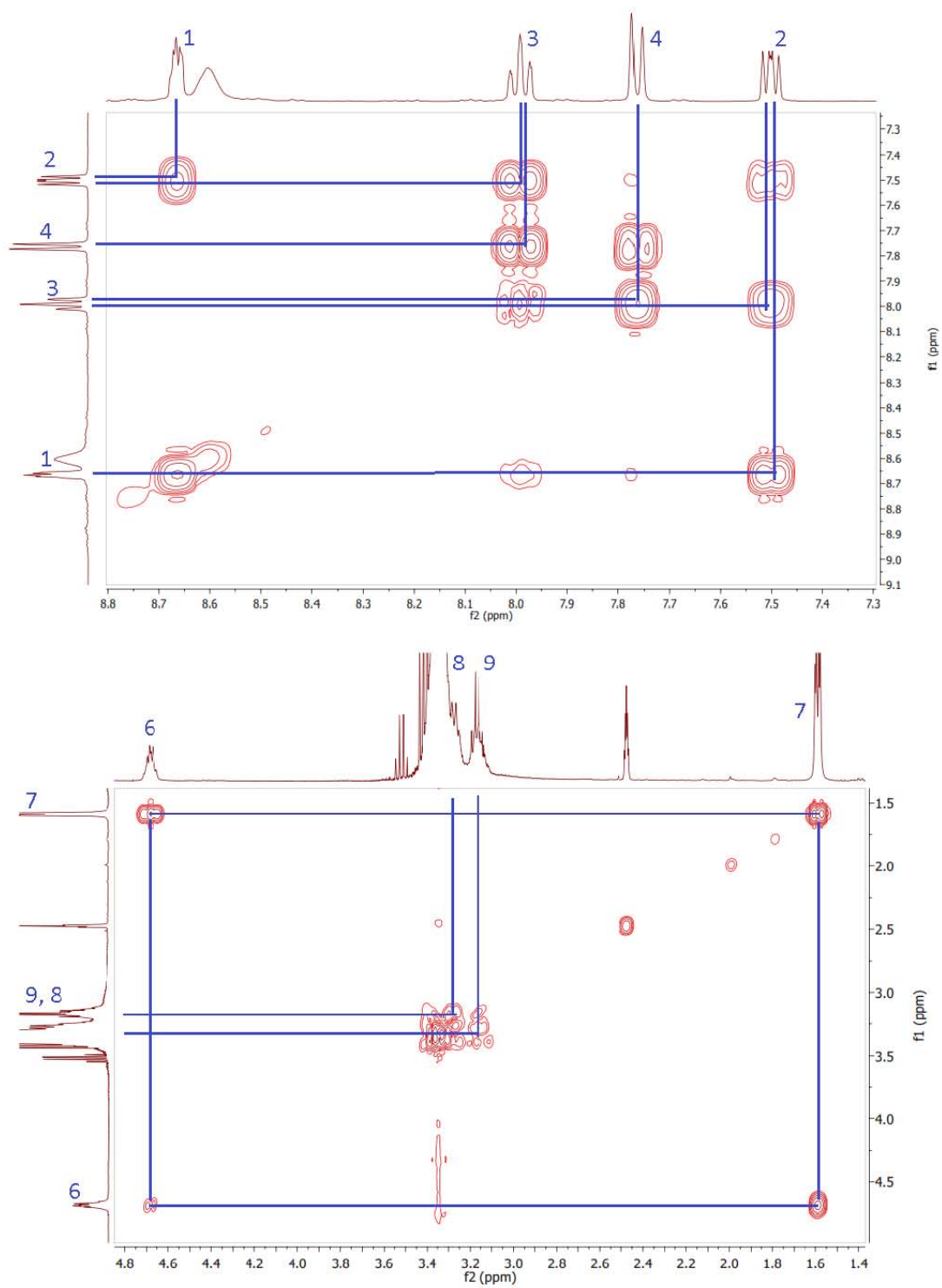
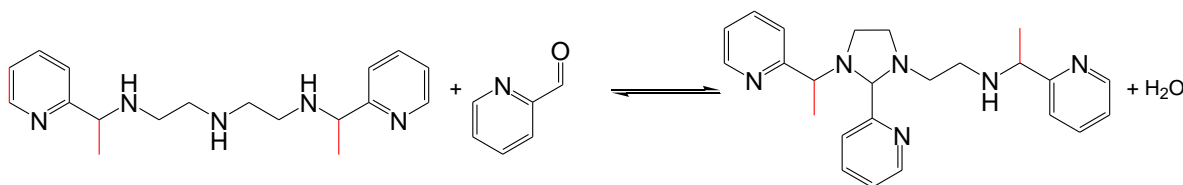


Figura 7.3. Espectros de RMN en dos dimensiones COSY para L^5 en $DMSO-d_6$ en un equipo de 400 MHz.

7.3 Caracterización del ligante 1-[3-aza-4-(2'-piridil)pentil]-2-(2''piridil)-3-[1-(2'''-piridiletil)-imidazolidina (L⁶)



7.3.1 Análisis elemental

Una vez obtenido y caracterizado el ligante L⁵, se procedió a sintetizar el ligante L⁶ con un equivalente de 2-piridilcarboxaldehído. El compuesto obtenido fue un líquido viscoso color ámbar altamente higroscópico. Para su caracterización, se obtuvo el espectro de RMN, el espectro de infrarrojo y además de un estudio por análisis elemental, el cual correspondió a una determinación experimental de C: 69.70, H: 7.39 y N: 19.68 %, ajustándose a la fórmula (C₂₄H₃₀N₆)(CH₃CH₂OH)_{0.8}, con un análisis elemental calculado de C: 69.96, H: 7.99 y N: 19.13%.

7.3.2 Espectroscopía IR

El espectro de IR del ligante L⁶ se puede observar en la figura 7.4 y en la tabla 7.3 se muestran las asignaciones a las vibraciones de la molécula. Dada la naturaleza higroscópica del ligante y su dificultad para remover el exceso de etanol, es posible observar las vibraciones por puentes de hidrógeno en 3320 cm⁻¹. Se presenta una señal en 1381 cm⁻¹ que fue asignada al grupo metilo y también se observan las señales de protones alifáticos en 2973 y 2896 cm⁻¹.

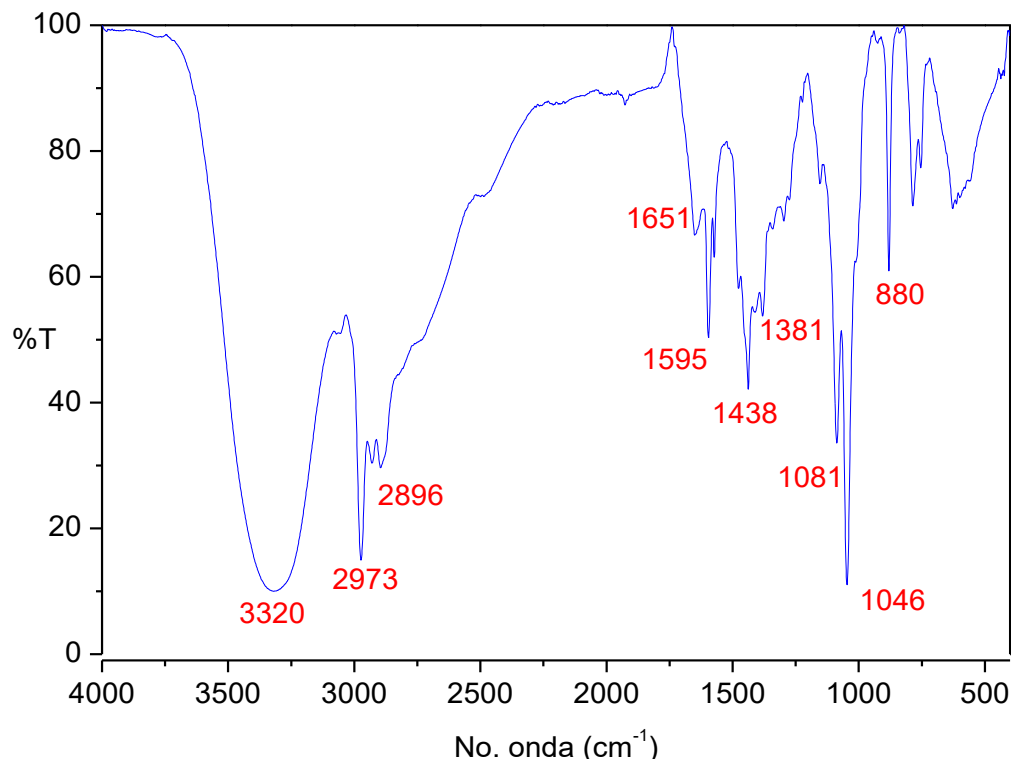


Figura 7.4 Espectro de IR del ligante L⁶

Tabla 7.3 Frecuencias asignadas a las vibraciones ligante L⁶

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
3320	O-H
2973	CH ₃ - v
2896	-CH ₂ - v
1651	-C=N- _{arom}
1595	C=C _{arom}
1438	CH ₃ - δ _{as}
1381	CH ₃ - δ _{as}
1081 y 1046	-C=N-

7.3.3 Espectro de RMN

En la figura 7.6 se encuentra el espectro de RMN ¹H del ligante L⁶ y en la tabla 7.4 se muestra un resumen de las señales observadas en el espectro y su asignación. Los experimentos en dos dimensiones COSY (figura 7.7) ayudaron a la asignación de las señales y el espectro de ¹³C (figura 7.5) sirvió para identificar los distintos tipos de carbono presentes. Se puede apreciar la correlación entre los protones H-6,H-7 y H-12,H-13 correspondientes los grupos metilo en 1.22 y 1.69 ppm. A 5.45 ppm se observa una señal singulete que no correlaciona a ninguna otra señal y es atribuida al protón perteneciente al carbono terciario y prueba de

la formación del anillo de imidazolidina. También se observa la correlación entre los protones H-10 y H-11 a 3.15 y 2.97 ppm respectivamente. Es importante mencionar la existencia de isómeros para el ligante L⁶ debido a que posee tres centros estereogénicos en su estructura, los cuales corresponden a los carbonos 6, 12 y 19 teniendo 8 posibles configuraciones.

Tabla 7.4 Señales asignadas al espectro de RMN del ligante L⁶

Número de protón	δ (ppm)	Multiplicidad	Integración	Constante de acoplamiento (Hz)
6	4.66	q	3	J ₆₋₇ (6.8)
7	1.69	d	4	J ₇₋₆ (6.8)
8	3.25	t	2	J ₈₋₉ (1.4)
9	3.00	t	--	J ₉₋₈ (1.4)
10	3.15	t	2	--
11	2.97	m	--	--
12	3.60	q	--	J ₁₂₋₁₃ (7.2)
13	1.22	d	4	J ₁₃₋₁₂ (7.0)
19	5.45	S	1	--
3, 22, 16, 1	7.39	m	4	--
2, 17, 18	7.59	m	3	--
4, 15, 24	7.88	m	3	--
23	8.64	dt	1	--
21	8.51	d	1	--

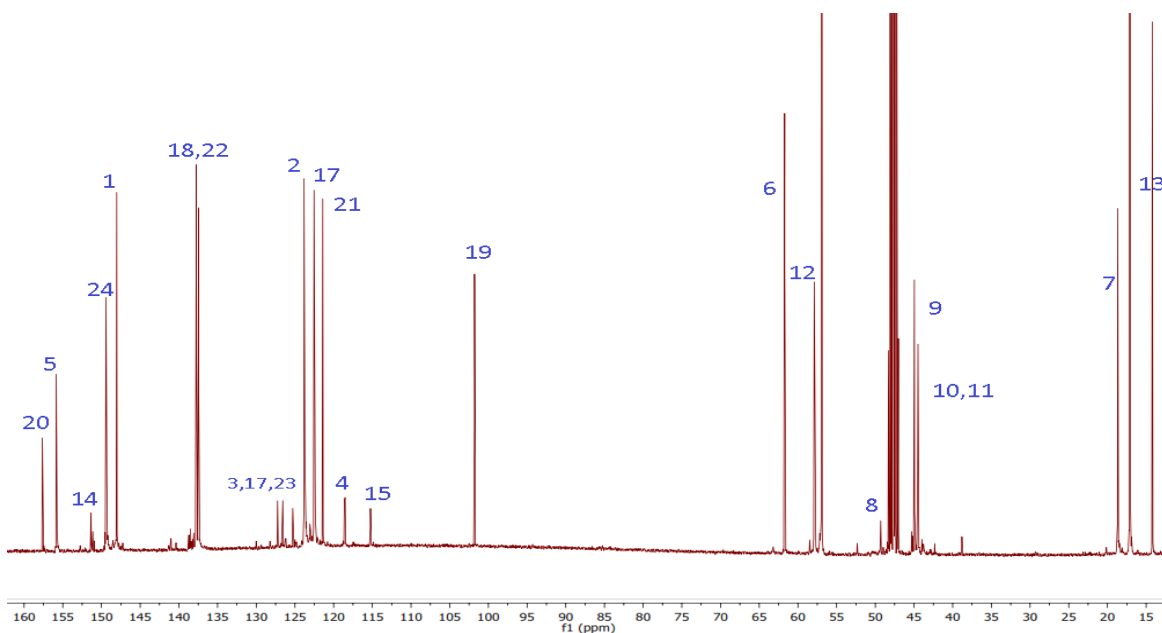


Figura 7.5 Espectro de RMN de ¹³C del ligante L⁶ en metanol-d en un equipo de 400 MHz.

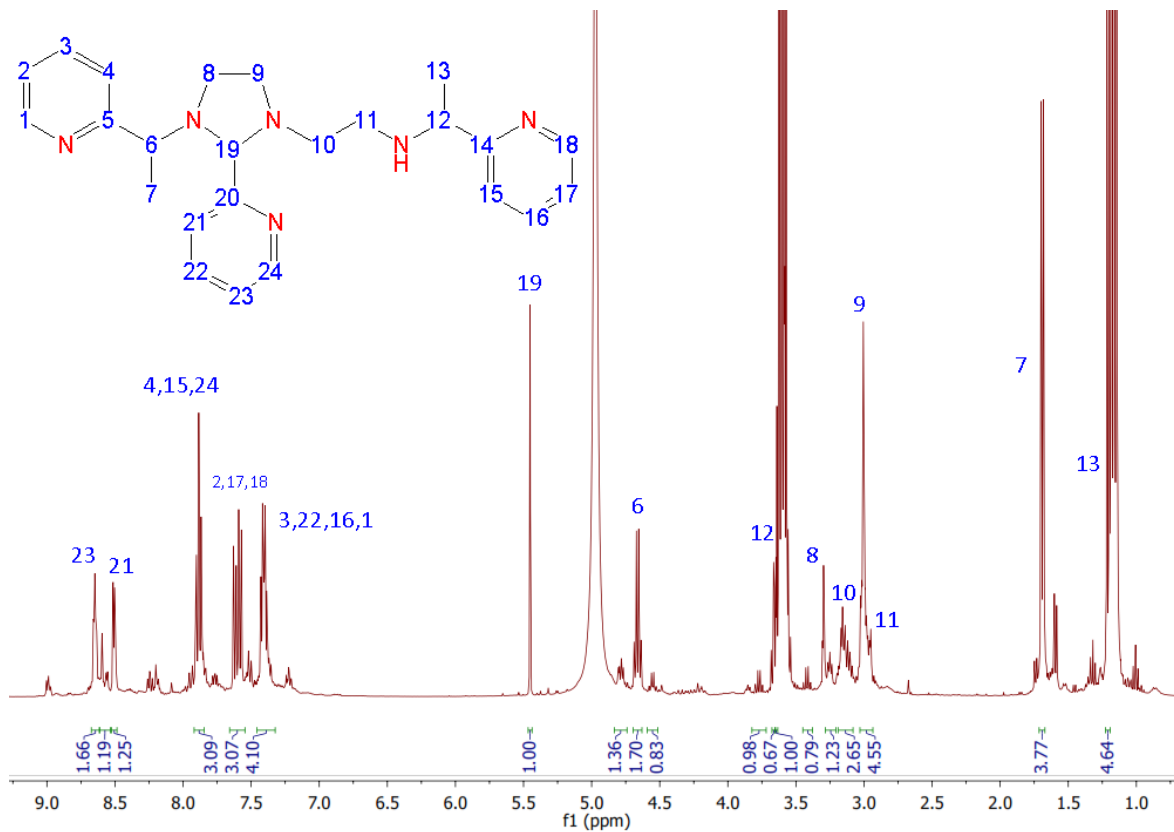


Figura 7.6 Espectro de RMN de ¹H del ligante L⁶ en metanol-d en un equipo de 400 MHz.

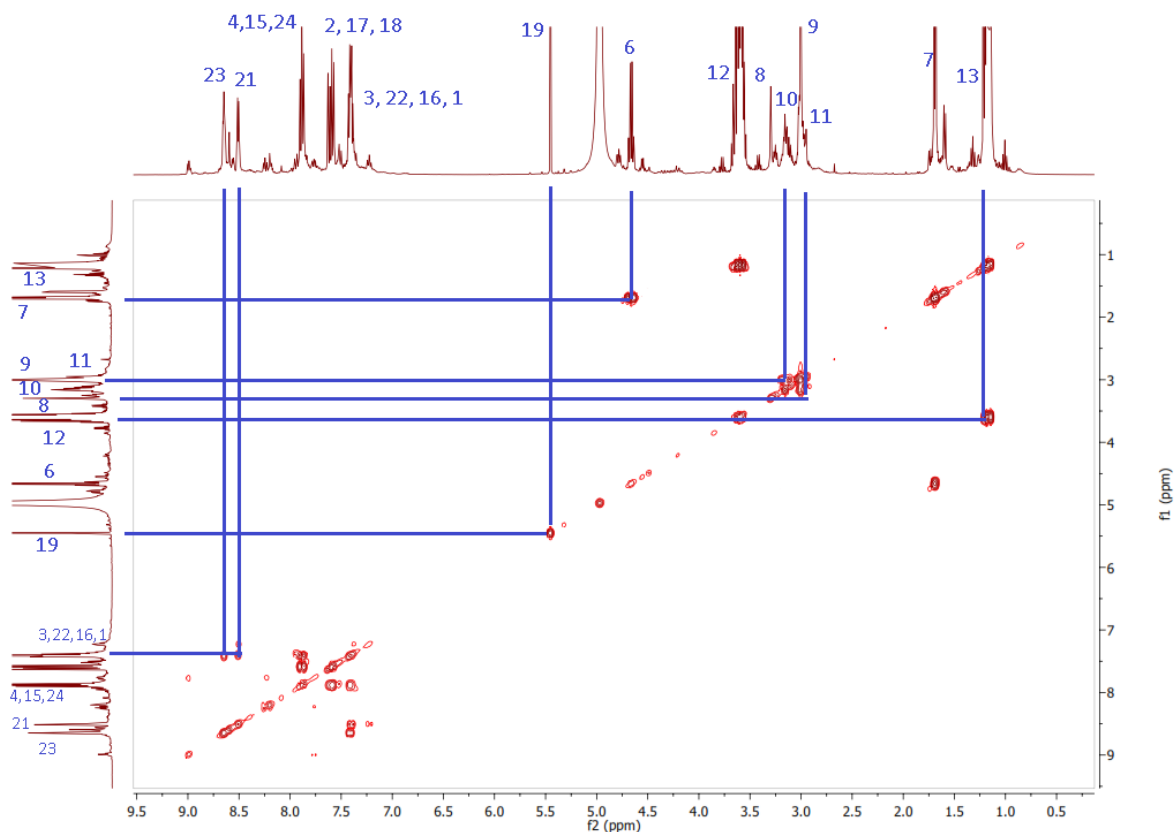
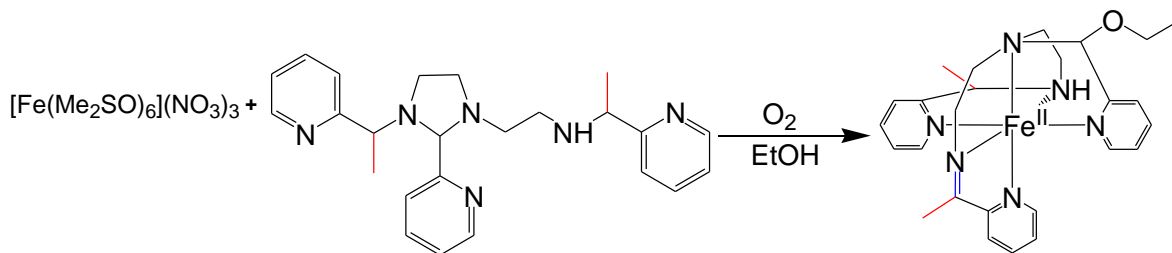


Figura 7.7 Espectro de RMN en dos dimensiones COSY para L^6 en metanol-d en un equipo de 400 MHz.

7.4 Caracterización de tetrafenilborato de 2,10-bis(2'-piridil)-6-[1etoxi-1-(2''-piridilmetil)-3,6,9,-trizaundec-2-enohierro(II): $[FeL^8][B\Phi_4]_2$



7.4.1 Análisis elemental

La reacción entre $[Fe(Me_2SO)_6](NO_3)_3$ y el ligante hexadentado L^6 en etanol y en atmósfera de oxígeno da como producto un compuesto con el ligante oxidado a imina y el catión metálico reducido a Fe^{2+} . El compuesto obtenido fue un sólido color morado intenso y diamagnético por su valor negativo en la susceptibilidad magnética de -9.72×10^{-6} y estable en atmósfera ambiente. Con el fin de caracterizar el compuesto, se sometió a estudios de

RMN, espectroscopía Infrarrojo y análisis elemental. Fue posible cristalizar el compuesto por lo que fue determinada su estructura por difracción de rayos X de monocristal. El análisis elemental experimental fue de C: 78.03, H: 6.67, N: 6.67 %, ajustándose a la fórmula mínima $C_{74}H_{74}N_6OFeB_2$, con un análisis elemental calculado de C: 77.90, H: 6.65, N: 7.37% y con un rendimiento de 19.96%.

7.4.2 Espectroscopía IR

A continuación se muestra el espectro de IR en la figura 7.8. En el espectro hay una señal en 3242 cm^{-1} que corresponde a la vibración de las aminas, en 3054 cm^{-1} se observa la señal atribuida a las piridinas y en 2983 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de los metilenos de la cadena alifática. Una señal muy importante es el movimiento del éter en 1082 cm^{-1} provocado por la anexión del disolvente etanol al compuesto de coordinación. Otra de las señales más importantes es la que está en 1327 cm^{-1} la cual se le atribuye al grupo metilo. En la tabla 7.5 es posible observar las vibraciones asignadas al espectro 6.6.

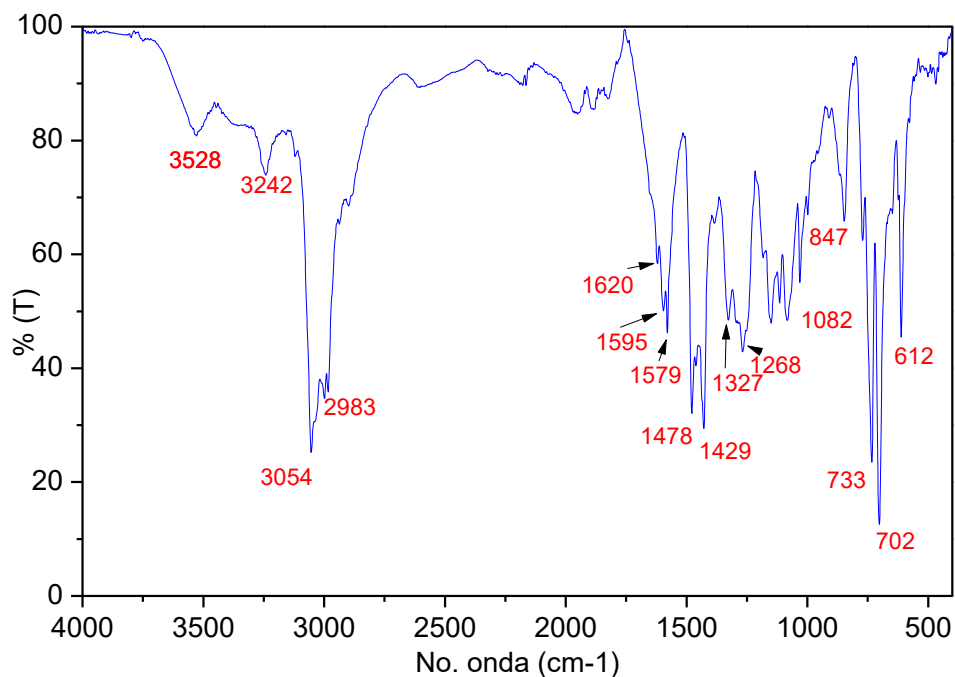


Figura 7.8 Espectro de IR del compuesto $[FeL^8][B\Phi_4]_2$

Tabla 7.5 Frecuencias asignadas a las vibraciones del compuesto $[\text{FeL}^{\text{8}}][\text{B}\Phi_4]_2$

Número de onda (cm^{-1})	Asignación
3242	N-H v
3054	C-H _{arom} v
2983	C-H _{alif}
1620	C=N _{arom}
1595 y 1579	C=C _{arom} v
1478	-CH ₂ - _{alif}
1429	CH ₂ -N=C
1327	-CH ₃
1082	C-O-C
733 y 702	C-H _{arom} (monosustitución)

7.4.3 Espectro de RMN

En la figura 7.9 se localiza el espectro de RMN de ^1H del producto final $[\text{FeL}^{\text{8}}][\text{B}\Phi_4]_2$, donde a primera vista se localizan los protones H-25 y H-26 correspondientes al fragmento etoxi de la molécula.

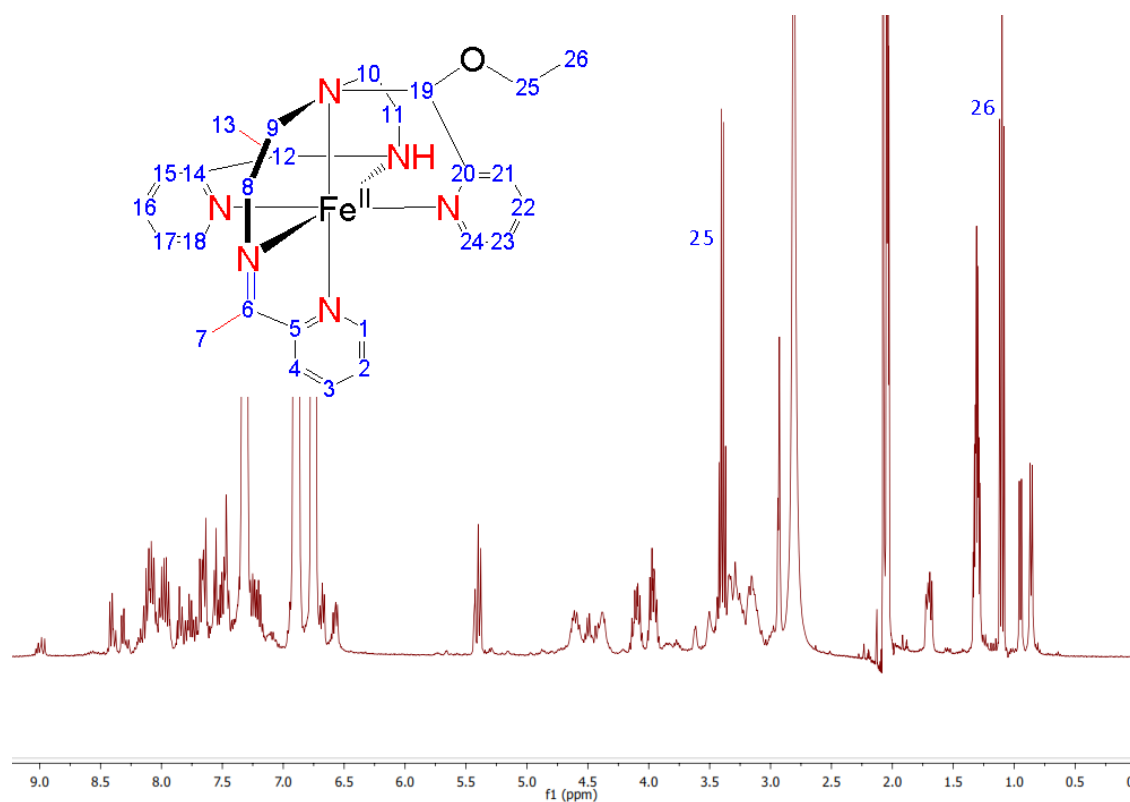


Figura 7.9 Espectro de RMN de ^1H del compuesto $[\text{FeL}^{\text{8}}][\text{B}\Phi_4]_2$ en acetona- d_6 en un equipo de 400 MHz.

Posteriormente haciendo una ampliación en la sección alifática (figura 7.10), y con ayuda del experimento COSY en aquella sección, se pudieron observar las correlaciones de los protones vecinos de la molécula. Las señales más fáciles de interpretar son los dobletes de los protones H-13 correspondientes al grupo metilo sin la imina adyacente y correlacionan con los protones H-12. El experimento COSY revela que cada doblete H-13 correlaciona para dos sistemas independientes entre sí mismos, sin embargo su desplazamiento es análogo entre los dos sistemas, por lo que se propone la presencia de dos isómeros en el producto final, los cuales se nombrarán isómero α y β . En el mismo espectro es posible encontrar los protones H-7 correspondientes a dos singuletes que no correlacionan a ninguna otra señal y pertenecen a los grupos metilo con el enlace imina adyacente, por lo que están a un mayor desplazamiento que los protones H-13. También es posible observar la correlación entre los protones H-8 y H-9 así como H-10 y H-11 correspondientes a los metilenos de la cadena alifática de la molécula.

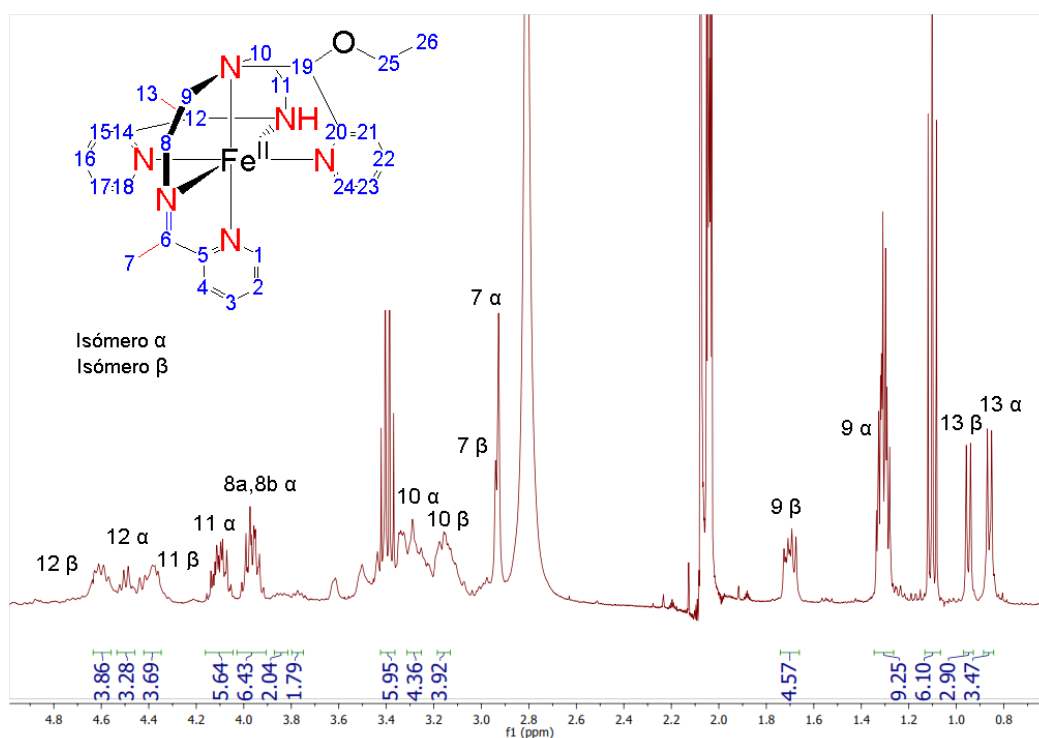


Figura 7.10 Espectro de RMN de ^1H en la sección alifática (0.8 – 4.8 ppm) del compuesto $[\text{FeL}^8][\text{BPh}_4]_2$ en acetona- d_6 en un equipo de 400 MHz.

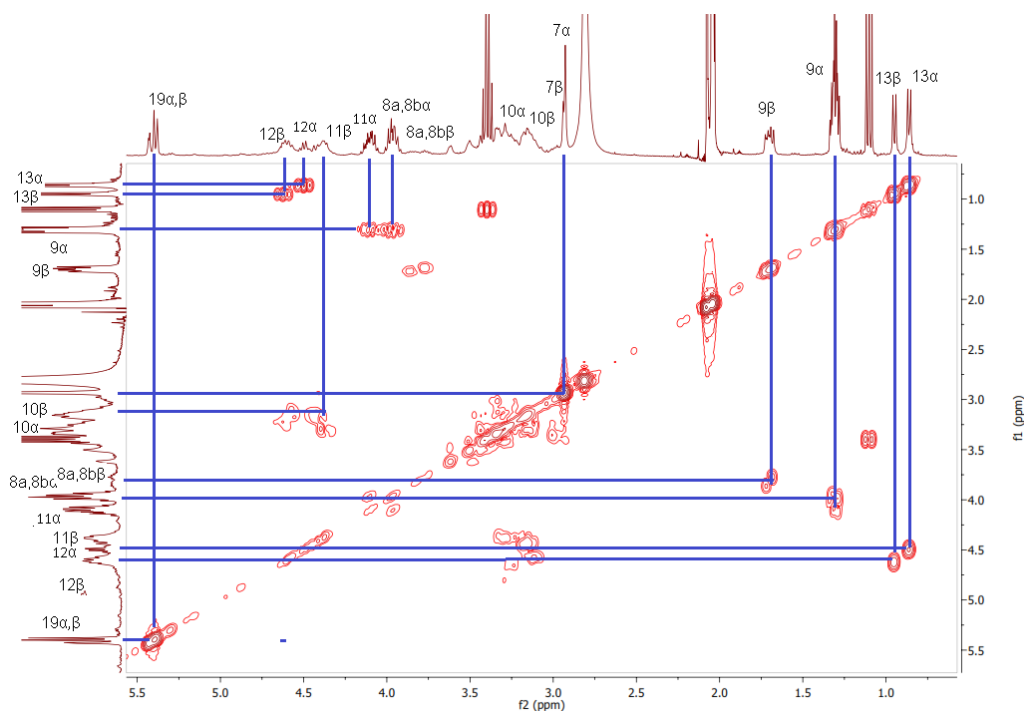


Figura 7.11 Espectro de RMN en dos dimensiones COSY para $[\text{FeL}^8][\text{B}\Phi_4]_2$ en acetona- d_6 en un equipo de 400 MHz, sección (0.4-5.5 ppm).

La siguiente sección a 5.5 – 9.5 ppm del espectro de RMN de ^1H se encuentra en la figura 7.12 que junto con el experimento COSY en la misma sección ayudaron a la asignación de los protones en la sección aromática. En el espectro es posible observar la correlación entre los protones H-15 con H-16 para los dos isómeros α y β y de manera análoga se observan dos sistemas independientes lo que sostiene la propuesta de la existencia de dos isómeros en el compuesto $[\text{FeL}^8][\text{B}\Phi_4]_2$. Otras señales fácilmente apreciables son los protones H-4 para los dos isómeros que correlacionan para señales multipletes donde se encuentran los protones H-3.

Dentro del campo de estudio de los compuestos de hierro con ligantes nitrogenados, Ugalde-Saldívar⁴² cristalizó una serie de compuesto análogos al sistemas $[\text{FeL}^4][\text{B}\Phi_4]_2$ con la única diferencia de que el fragmento etoxi cambia en función del alcohol utilizado en la síntesis, por ejemplo, si se utilizaba metanol el fragmento resultante sería el metoxi. En los espectros de RMN obtenidos para los compuestos sintetizados por Ugalde-Saldívar⁴² se pueden observar en la sección alifática señales dobleteadas causadas por efectos diastereotópicos y que concuerdan con lo visto para el sistema $[\text{FeL}^8][\text{B}\Phi_4]_2$, pero la sección aromática de dichos compuestos no se observan señales dobleteadas en los compuestos reportados, sin embargo para el sistema en estudio $[\text{FeL}^8][\text{B}\Phi_4]_2$ si se observan claramente las diferencias y la presencia de dos sistemas independientes entre sí, sosteniendo la propuesta de la existencia de dos isómeros.

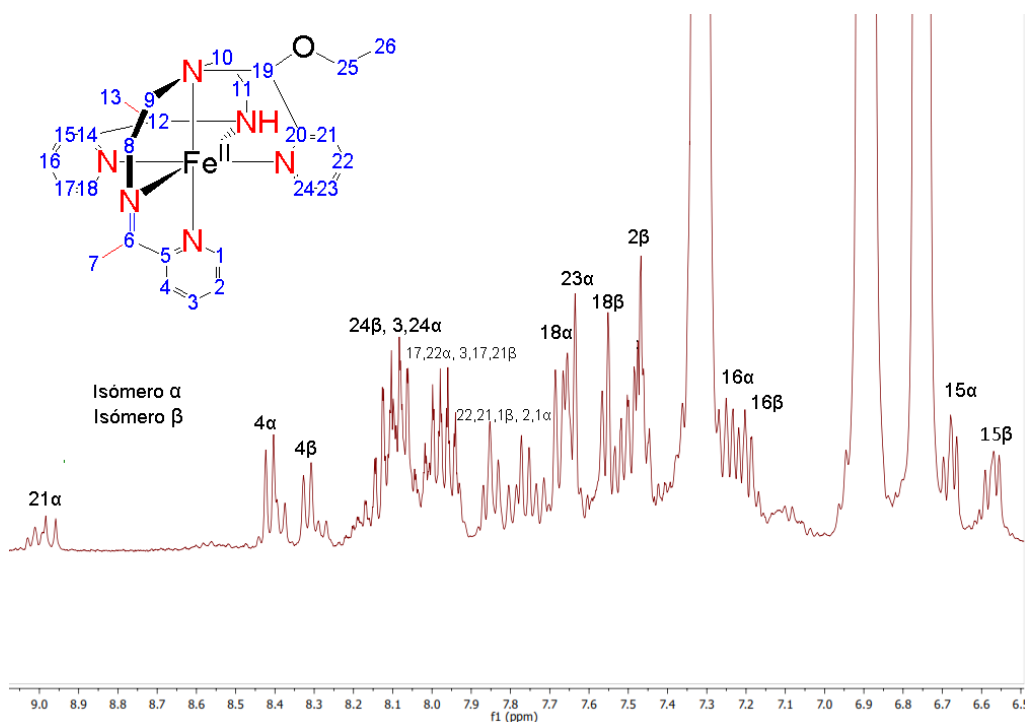


Figura 7.12 Espectro de RMN de ^1H en la sección aromática (9.5 – 5.5 ppm) del compuesto $[\text{FeL}^8][\text{B}\Phi_4]_2$ en acetona- d_6 en un equipo de 400 MHz.

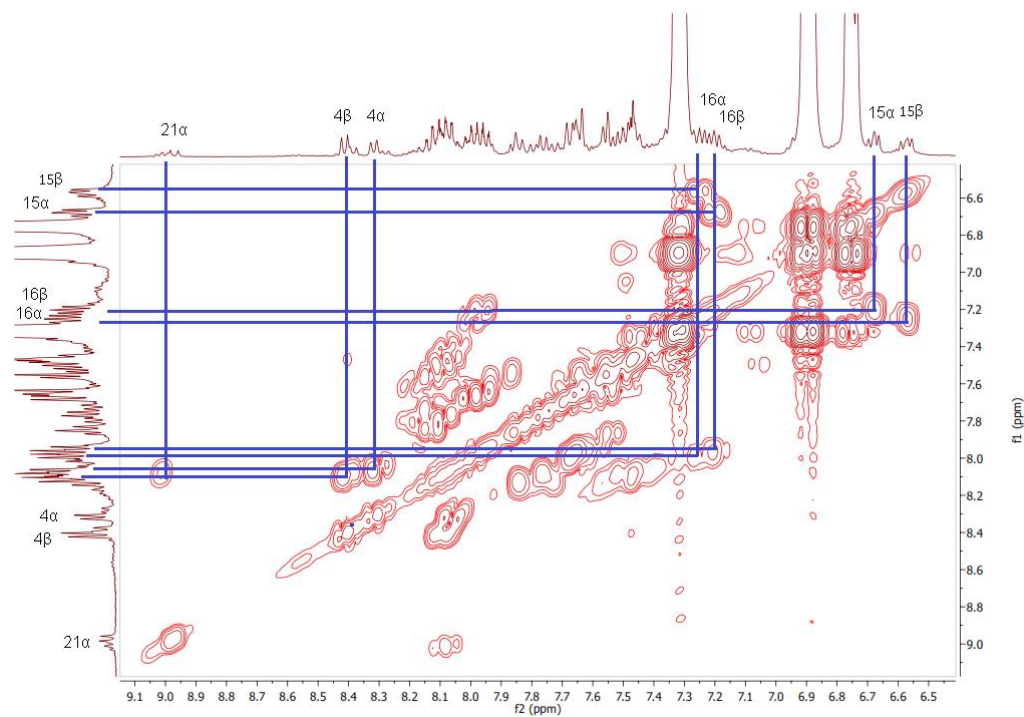


Figura 7.13 Espectro de RMN en dos dimensiones COSY para $[\text{FeL}^8][\text{B}\Phi_4]_2$ en acetona- d_6 en la sección (9.5-5.5 ppm) en un equipo de 400 MHz.

Continuando con la caracterización en la figura 7.14 se localiza el espectro de dos dimensiones HSQC que correlaciona los protones de la molécula con las señales de ^{13}C . Se puede apreciar en el espectro la correlación de las señales singuletes H-19 con dos carbonos diferentes para ambos isómeros. Para los protones singuletes H-7 correspondientes al grupo metilo con la imina adyacente existe una correlación con el carbono 7. Por último se observan que las señales de protón H-13 correlacionan con el carbono 13.

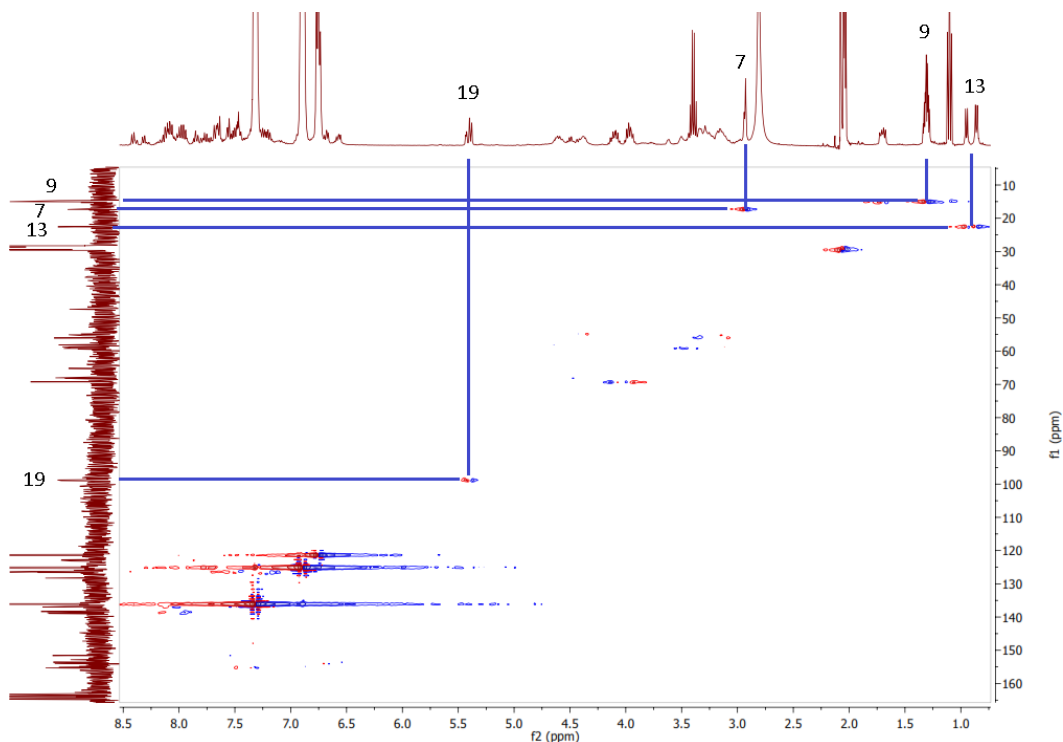


Figura 7.14 Espectro de RMN HSQC del compuesto $[\text{FeL}^8][\text{B}\Phi_4]_2$ en acetona- d_6 en un equipo de 400 MHz.

Haciendo una ampliación para observar con mayor detalle la naturaleza de los dobletes observados para H-13, en él se observan los dobletes correspondientes al protón H-13 de los metilos de los dos isómeros analizados en la figura 7.15 y su correlación con el espectro de ^{13}C . Puede percibirse que los dos dobletes correlacionan a dos diferentes carbonos, aunque estos dos carbonos tienen un desplazamiento cercano de 0.1 ppm, localizados en 22.59 y 22.49 ppm.

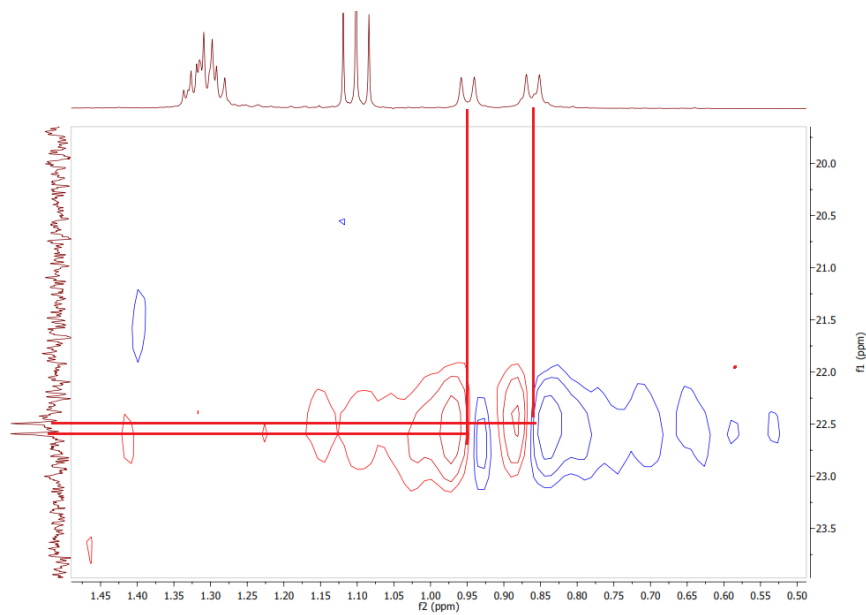


Figura 7.15 Espectro de RMN HSQC en la sección ^1H (0.5 – 1.3 ppm) y en la sección ^{13}C (20 – 23.5 ppm) del compuesto $[\text{FeL}^8][\text{B}\Phi_4]_2$ en acetona- d_6 en un equipo de 400 MHz.

Después de analizar toda la evidencia fue posible asignar las señales encontradas en el espectro de ^1H compuesto $[\text{FeL}^8][\text{B}\Phi_4]_2$. A continuación se presentan en la tabla 7.6 las señales correspondientes a los protones de los isómeros α y β .

Tabla 7.6 Señales asignadas al espectro de RMN de ^1H del isómero α compuesto $[\text{FeL}^8][\text{B}\Phi_4]_2$

Número de protón	δ (ppm)	Multiplicidad	Integración
1	7.72	d	1.55
2	7.85	t	2.49
3	8.10	t	1.15
4	8.41	d	1.75
7	5.42	s	0.79
8a	4.13	t	5.64
8b	3.97	t	6.46
9	1.31	t	9.25
10	3.29	t	4.36
11	4.38	t	3.69
12	4.49	q	3.67
13	0.86	d	3.47
15	6.68	d	1.25
16	7.25	t	1.38

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

17	7.99	t	0.86
18	7.66	d	1.05
19	5.40	s	1.02
21	8.97	d	1.26
22	8.08	t	1.23
23	7.64	t	1.30
24	8.12	d	0.94
25	3.40	q	5.84
26	1.10	t	6.10

Tabla 7.7 Señales asignadas al espectro de RMN de ^1H del isómero β compuesto $[\text{FeL}^8][\text{B}\Phi_4]_2$

Número de protón	δ (ppm)	Multiplicidad	Integración
1	7.76	d	1.68
2	7.45	t	1.34
3	8.06	t	0.97
4	8.32	d	1.62
7	5.43	s	0.65
8a	3.84	t	2.05
8b	3.77	t	1.79
9	1.70	t	4.57
10	3.16	t	3.92
11	4.50	t	--
12	4.60	q	4.40
13	0.94	d	2.90
15	6.57	d	1.25
16	7.20	t	1.20
17	7.98	t	0.81
18	7.65	d	0.93
19	5.38	s	0.84
21	7.94	d	0.76
22	7.96	t	0.93
23	7.55	t	1.29
24	8.14	d	0.77
25	1.10	t	6.10
26	1.10	t	5.61

La única diferencia entre el compuesto reportado $[\text{FeL}^4][\text{B}\Phi_4]_2$ y el compuesto en estudio $[\text{FeL}^8][\text{B}\Phi_4]_2$ son los dos metilos en este último caso en la cadena alifática, como se muestra en la figura 7.16.

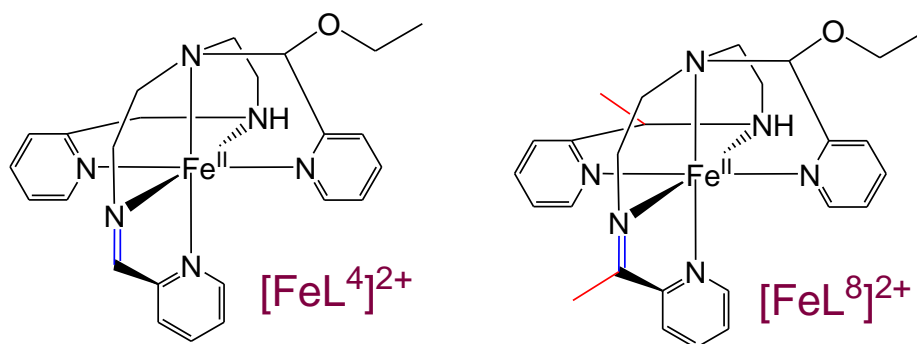


Figura 7.16 Diferencias entre el compuesto $[\text{FeL}^4][\text{B}\Phi_4]_2$ y $[\text{FeL}^8][\text{B}\Phi_4]_2$.

El compuesto ya reportado posee un centro quiral en el carbono que une al fragmento etoxi, mientras que el compuesto del presente proyecto posee dos centros: el mismo carbono C-19 que une al centro al etoxi y el carbono 12 que une al grupo metil, el carbono 6 no es centro quiral debido a que ahí se encuentra el ligante tipo imina. Lo que lleva a pensar que el metilo del carbono 6 probablemente sea la causante de la aparición de dos isómeros que son los que se observan en el espectro de RMN. Dichos compuestos es posible que se traten de diastereoisómeros con una configuración sin o anti como se presenta en la figura 7.17.

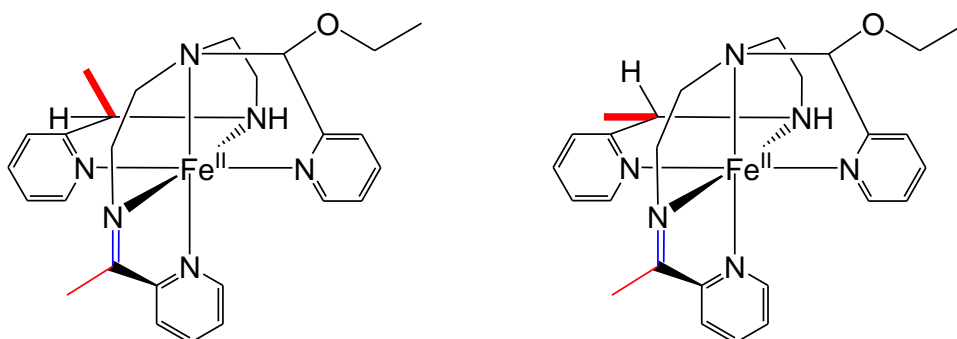


Figura 7.17 Diastereoisómeros sin y anti para el compuesto $[\text{FeL}^8][\text{B}\Phi_4]_2$ probable causante de las dos señales en el espectro de RMN

7.4.4 Difracción de rayos X de monocristal

Fue posible obtener cristales del producto final $[\text{FeL}^8][\text{B}\Phi_4]_2$. Mediante el método de difusión, se colocaron varios tubos de ensayos con diferentes disolventes y mezclas de los mismos, resultando que la mezcla ideal para cristalizar era en acetona con agua.

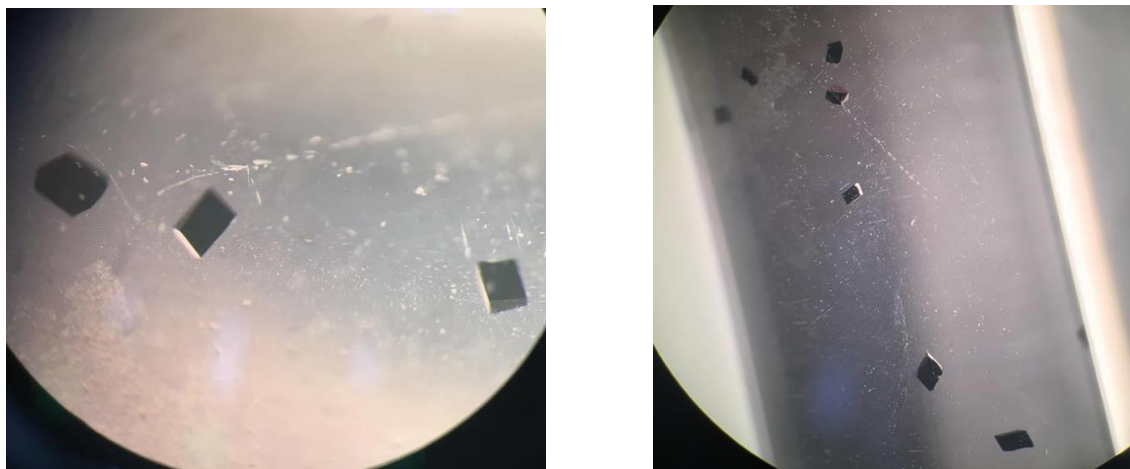


Figura 7.18 Fotografías de los cristales obtenidos del compuesto $[\text{FeL}^8][\text{B}\Phi_4]_2$

Los cristales fueron resueltos por difracción de rayos X, comprobándose la estructura química del producto final $[\text{FeL}^8][\text{B}\Phi_4]_2$ (figura 7.19). El análisis se hizo a una temperatura de 130 K.

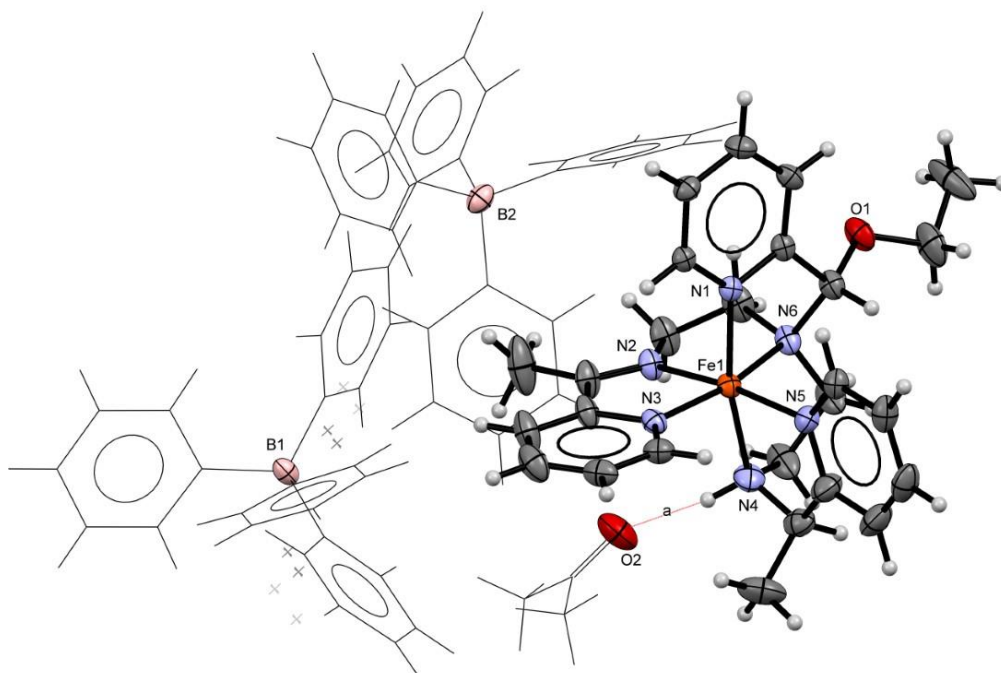


Figura 7.19 Estructura obtenida por difracción de rayos X del compuesto $[\text{FeL}^8][\text{B}\Phi_4]_2$

Los datos cristalográficos obtenidos experimentalmente se encuentran en la tabla 7.8, en la tabla 7.9, están las distancias entre el hierro y los nitrógenos coordinados. La distancia más importante que se puede observar es la que está marcado con rojo en la tabla 7.9, que corresponde a enlace tipo imina, cuya distancia es 1.284 Å, de esta manera se comprueba que la reacción de deshidrogenación oxidante se lleva a cabo y posiblemente haya una transferencia electrónica con el oxígeno por esfera externa. En el cristal puede observarse que hay una interacción entre el único protón de la amina alifática y una molécula de acetona, disolvente donde fue cristalizado, esto indica que la molécula de acetona estabiliza la estructura cristalina del compuesto.

Tabla 7.8 Datos cristalográficos obtenidos del estudio de difracción de rayos X del compuesto $[\text{FeL}^8][\text{B}\Phi_4]_2$ a 130 K

Datos	
Fórmula empírica	$\text{C}_{77} \text{H}_{80} \text{B}_2 \text{Fe} \text{N}_6 \text{O}_2$
Masa molecular	1198.94 g/mol
Temperatura	130 K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	$P 2_1/n$
Dimensiones de celda	$a = 20.4971 \text{ \AA}; \alpha = 90^\circ$ $b = 14.9431 \text{ \AA}; \beta = 112.254(7)^\circ$ $c = 25.0202 \text{ \AA}; \gamma = 90^\circ$
Volumen	7092.6 \AA^3
Z	4
Dimensiones del cristal	0.410 x 0.260 x 0.230 mm ³
Rangos de índices	$-19 \leq h \leq 28, -13 \leq k \leq 20, -34 \leq l \leq 33$
Reflexiones medidas	37784
Reflexiones independientes	16891
Índices R finales	$R1 = 0.0690, wR2 = 0.1585$

Tabla 7.9 Distancias seleccionadas de difracción de rayos X para el compuesto $[\text{FeL}^8][\text{B}\Phi_4]_2$

	Longitudes de enlace (Å)
Fe(1)-N(2)	1.877
Fe(1)-N(3)	1.955
Fe(1)-N(1)	1.956
Fe(1)-N(5)	1.988
Fe(1)-N(6)	2.003
Fe(1)-N(4)	2.010
Fe(1)-N(2)	1.877
Fe(1)-N(3)	1.955
N(2)-C(8)	1.284
N(2)-C(7)	1.460
N(4)-C(16)	1.492
N(4)-C(17)	1.441
N(6)-C(2)	1.488
N(6)-C(15)	1.492
N(6)-C(6)	1.512

Tabla 7.10 Ángulos seleccionados de la difracción de rayos X para el compuesto $[\text{FeL}^8][\text{B}\Phi_4]_2$

Ángulos de enlace	
N(2)-Fe(1)-N(1)	91.54
N(2)-Fe(1)-N(3)	81.45
N(2)-Fe(1)-N(4)	93.27
N(2)-Fe(1)-N(5)	172.97
N(2)-Fe(1)-N(6)	85.95
N(3)-Fe(1)-N(1)	96.63
N(3)-Fe(1)-N(4)	96.68
N(3)-Fe(1)-N(5)	93.73
N(3)-Fe(1)-N(6)	167.23
N(1)-Fe(1)-N(4)	166.38
N(5)-Fe(1)-N(4)	82.17
N(6)-Fe(1)-N(4)	86.04
N(1)-Fe(1)-N(5)	94.11
N(2)-Fe(1)-N(6)	85.95
N(1)-Fe(1)-N(6)	81.60
N(5)-Fe(1)-N(6)	99.01

La estructura cristalina revela un modo de coordinación el cual se representa en la figura 7.20 inciso a. Haciendo una revisión a las estructuras análogas a $[\text{FeL}^8][\text{B}\Phi_4]_2$ obtenidas por cristalografía reportadas por Ugalde-Saldívar⁴² y Páez-López⁵³ se puede observar que todas las estructuras mencionadas siguen el tipo de coordinación de la figura 7.20(a). Sin embargo es posible que se tenga además la forma de coordinación del inciso b), de tal manera que las dos estructuras son enantiómeros y posiblemente sean éstas dos configuraciones las que causen las señales dobleteadas que se mostraron en el espectro de RMN.

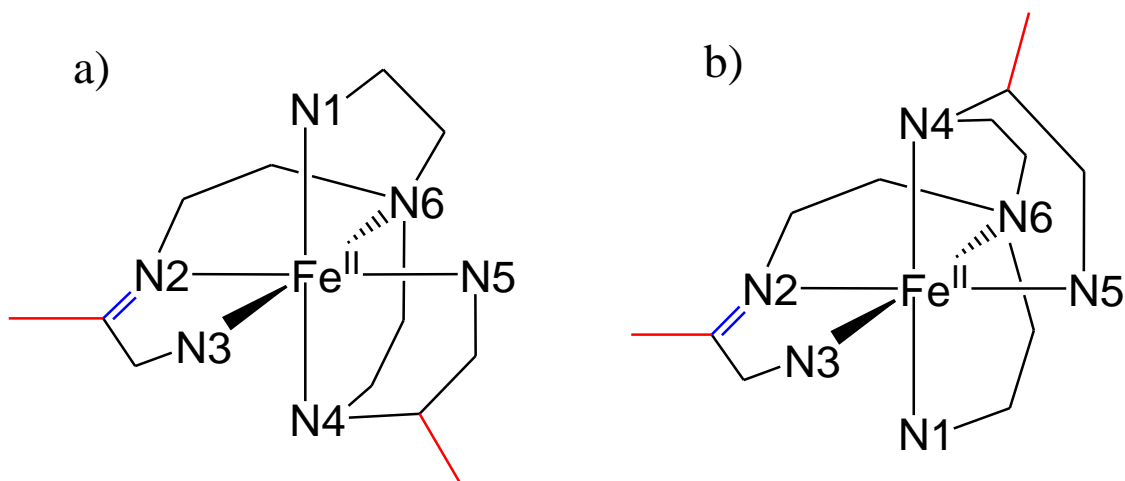


Figura 7.20 Dos diferentes modos de coordinación del ligante al catión metálico para el compuesto $[\text{FeL}^8][\text{B}\Phi_4]_2$.

7.5 Estudio cinético de la reacción de deshidrogenación oxidante entre $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_3$ y L^6 en presencia de oxígeno

Para saber si el oxígeno promueve una transferencia electrónica por esfera externa en la reacción de deshidrogenación oxidante, es necesario hacer un estudio cinético que lo confirme variando las concentraciones de los reactivos, oxígeno y pH. Si existe tal interacción entre los compuestos de coordinación y el oxígeno se podrá además obtener la constante de velocidad para el proceso de transferencia electrónica entre las dos especies químicas, además de que este parámetro servirá para ver si existe una correlación lineal de energía libre entre las constantes cinéticas y termodinámicas de los sistemas en estudio y prueba de que la transferencia electrónica se lleva a cabo por esfera externa.

Para proceder a hacer el estudio cinético por espectrofotometría, primero se hicieron mediciones por UV/vis de los reactivos iniciales. El espectro de UV/vis de una disolución etanólica de $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_3$ se representa en la figura 7.21, además en la misma figura

⁵³ Páez-López, Ricardo Daniel, Mecanismo de la deshidrogenación oxidante de aminas coordinadas a hierro(III), *Tesis de licenciatura*, Facultad de Química UNAM, 2017

se presenta el espectro de UV/vis de una disolución etanólica del ligante L⁶, ahí es posible observar tres máximos de absorbancia a tres longitudes de onda que corresponden a los anillos aromáticos de piridina a 205 y 260 nm que son causadas por las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$. En 240 nm también es causada por los anillos de piridina y por el efecto que ejercen los grupos metilo alifáticos que están a los costados de dichos anillos, ejemplo que se puede observar en el trabajo realizado por Rito-Morales.⁵⁴

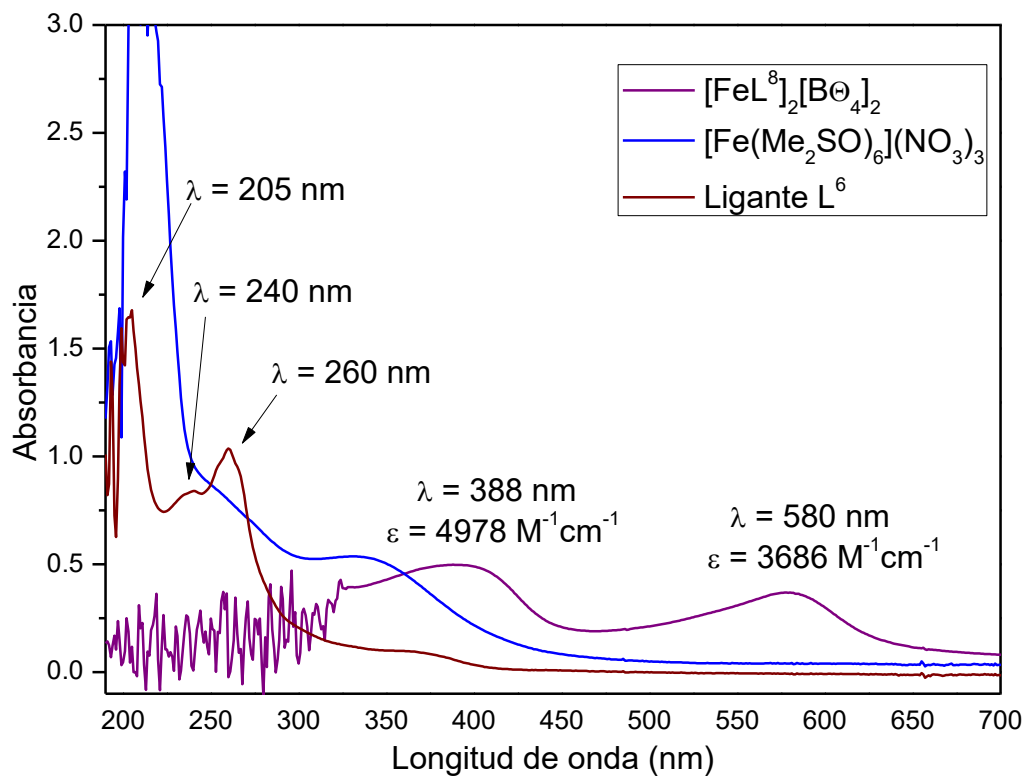


Figura 7.21 Espectro de UV/vis de una disolución etanólica 1×10^{-4} mol/L del complejo $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_3$, ligante L⁶ y el compuesto final $[\text{FeL}^8][\text{B}\Phi_4]_2$.

Por último, se tomó el espectro de UV/vis de una disolución en acetona del producto final de la reacción de deshidrogenación oxidante, $[\text{FeL}^8][\text{B}\Phi_4]_2$, con el hierro reducido Fe(II) y con el enlace tipo imina en el ligante coordinado (figura 7.21) Es posible observar dos máximos de absorbancia a dos longitudes de onda en $\lambda_1 = 388 \text{ nm}$ ($\epsilon = 4978 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) y $\lambda_2 = 580 \text{ nm}$ ($\epsilon = 3686 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Los valores de coeficientes de absorptividad molar para ambas señales indican que corresponden a transferencias de carga. Un experimento de susceptibilidad magnética para el compuesto final arroja un valor negativo, lo que indica que el compuesto es diamagnético y sólo puede explicarse si la configuración electrónica

⁵⁴ Rito-Morales, A., Deshidrogenación oxidante en compuestos de coordinación con ligandos nitrogenados derivados del 2-pirrol y 2-metilpiridina con hierro (III), *Tesis de licenciatura, UNAM, 2016*

corresponde a d^6 de bajo espín, por lo que se espera que las transiciones electrónicas para un compuesto octaédrico de Fe(II) sean ${}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ y ${}^1T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$, pero debido a que las bandas de transferencia de carga son muy grandes, es posible que dichas transferencias estén enmascaradas.

Se realizó el estudio cinético entre los reactivos L^6 y $[Fe(Me_2SO)_6](NO_3)_3$ monitoreando los cambios espectrales en función del tiempo y se logró identificar dos procesos durante el estudio cinético asignados a dos reacciones distintas, los cuales se describirán con mayor detalle a continuación.

7.5.1 Reacción de formación de complejo (primer paso)

Se mezclaron cantidades estequiométricas 1:1 del ligante L^6 y $[Fe(Me_2SO)_6](NO_3)_3$ a una concentración de 2×10^{-4} mol/L a cuatro diferentes pH* (tabla 6.2). La reacción se monitoreó espectrofotométricamente y se observaron tres variaciones en la absorbancia a 325, 420 y 585 nm (figura 7.22). A 325 nm es posible observar una disminución en la absorbancia, mientras que a 420 nm hay un incremento de la misma y además se puede ver un punto isobéptico a 344 nm, marcando el punto de inflexión entre estos dos cambios espectrales.

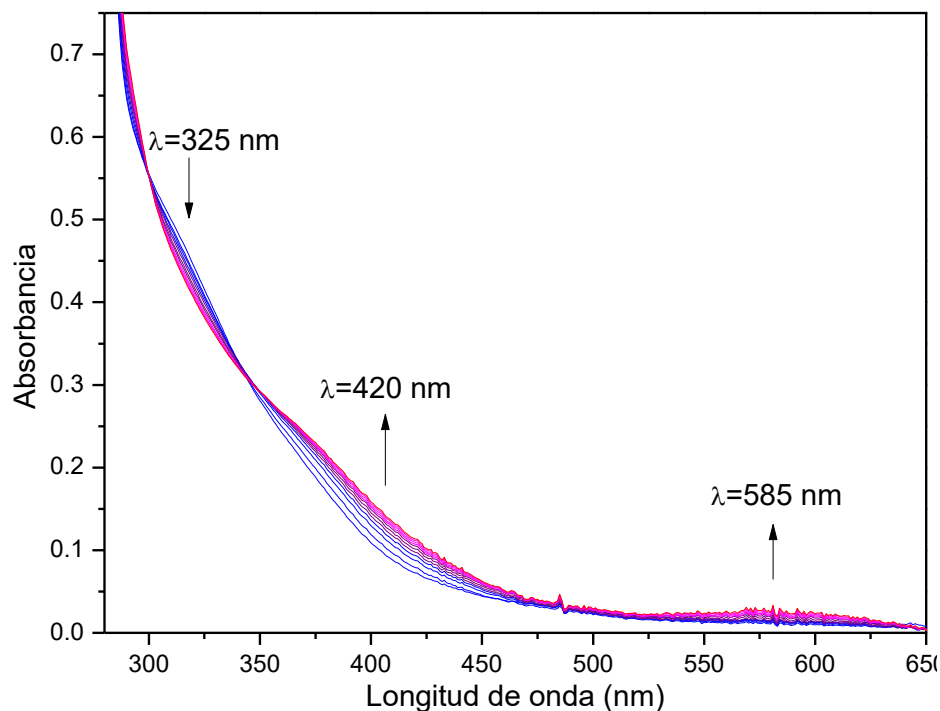


Figura 7.22 Cambios espectrales medidos por UV/vis para la reacción de formación de complejo entre el ligante L^6 y $[Fe(Me_2SO)_6](NO_3)_3$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para poder hacer un estudio cinético de este primer paso de la reacción por medio de espectroscopía UV/vis se monitorearon los cambios espectrales en 325 y 420 nm ya mencionados, cada cuatro minutos y durante una hora. Se construyó una gráfica de $\ln[A_{\infty}-A]$ respecto al tiempo (figura 7.23) y se obtuvieron las constantes de velocidad observadas a cuatro diferentes pH* y a una misma concentración inicial de oxígeno para todos los experimentos ($[O_2] = 0.21 \text{ mM}$), a una fuerza iónica $\mu = 0.01 \text{ M}$ y a una temperatura de 60° C . Las constantes ajustaron para una reacción de primer orden, los resultados se muestran en la tabla 7.11.

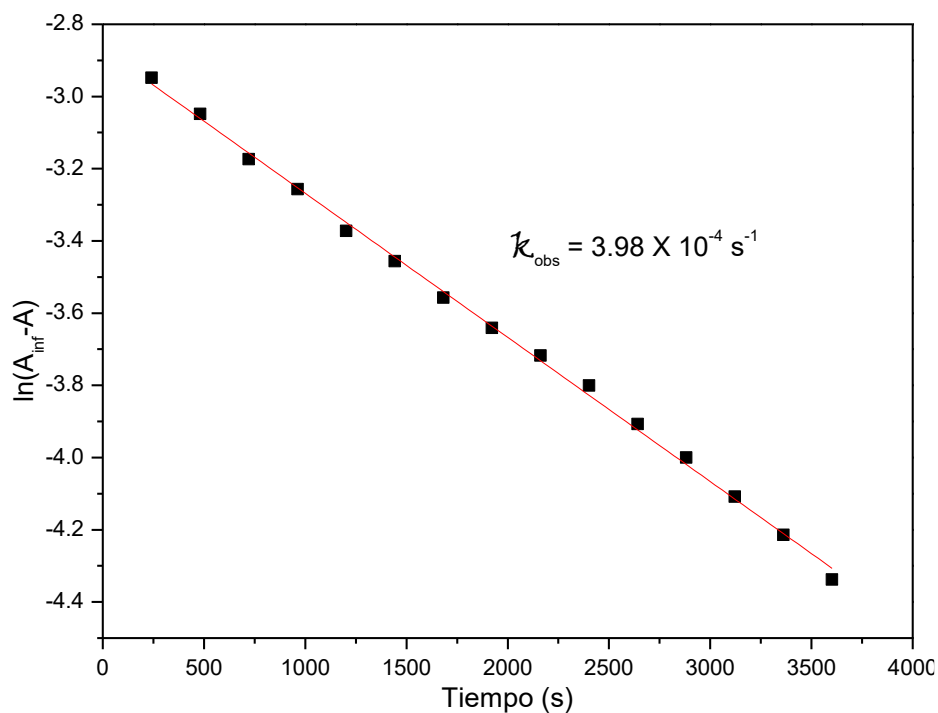


Figura 7.23 Variación en la absorbancia a $\lambda=420 \text{ nm}$ para la determinación de la constante observada de la reacción de formación de complejo a un $\text{pH} = 8.37$, $[O_2]_i = 0.21 \text{ mM}$, $\mu = 0.01 \text{ M}$ y $T = 60^\circ \text{ C}$.

Tabla 7.11 Constantes de velocidad observadas de primer orden para la formación de complejo entre L^6 y Fe(III) para dar $[\text{FeL}^7]^{3+}$, a $[O_2]_i = 0.21 \text{ mmol/L}$, $\mu = 0.01 \text{ mol/L}$ y $T = 60^\circ \text{ C}$.

$\text{pH}^* (60^\circ \text{C})$	$10^4 k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$
8.06	4.95
8.37	3.98
8.55	3.88
8.66	5.23

Se puede observar que las constantes observadas para el primer paso de la reacción no muestran una tendencia clara o da evidencia de que dicha velocidad dependa de la concentración de $[\text{EtO}^-]$ por lo que se puede afirmar que dicha reacción es independiente del pH*.

A esta esta primera reacción se le asignó como la reacción de coordinación de hierro al ligante L^6 , ocurriendo lo siguiente: el hierro (III) se coordina a los nitrógenos y simultáneamente hay un ataque nucleofílico del disolvente etanol al carbono terciario que se encuentra en el anillo de imidazolidina y que une al anillo de piridina (figura 7.24), lo que ocasiona que se abra el anillo de imidazolidina y además que se incorpora el fragmento etoxi al compuesto de coordinación. En este proceso se puede observar que no hay intervención de la concentración de $[\text{EtO}^-]$, por lo que es independiente del pH.

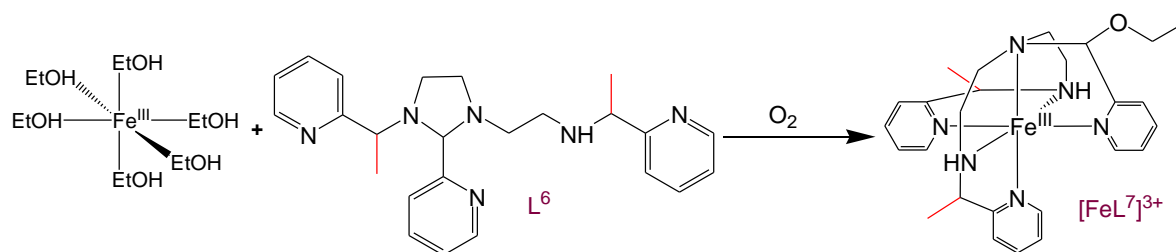


Figura 7.24 Reacción de formación de complejo entre el ligante L^6 y Fe(III)

Sin embargo en el estudio cinético hay un segundo proceso que se logra identificar y se le asigna a la formación del enlace imina y la reducción del catión metálico, el cual se explica con mayor detalle a continuación.

7.5.2 Reacción de deshidrogenación oxidante (segundo paso)

De la misma forma que en el primer paso de la reacción, se monitorearon los cambios de absorbancia mediante UV/vis respecto al tiempo (figura 7.25). Dichos cambios se pudieron observar aumentos en las absorbancias a 388 y 585 nm. Las mediciones se hicieron cada 30 minutos durante 15 h.

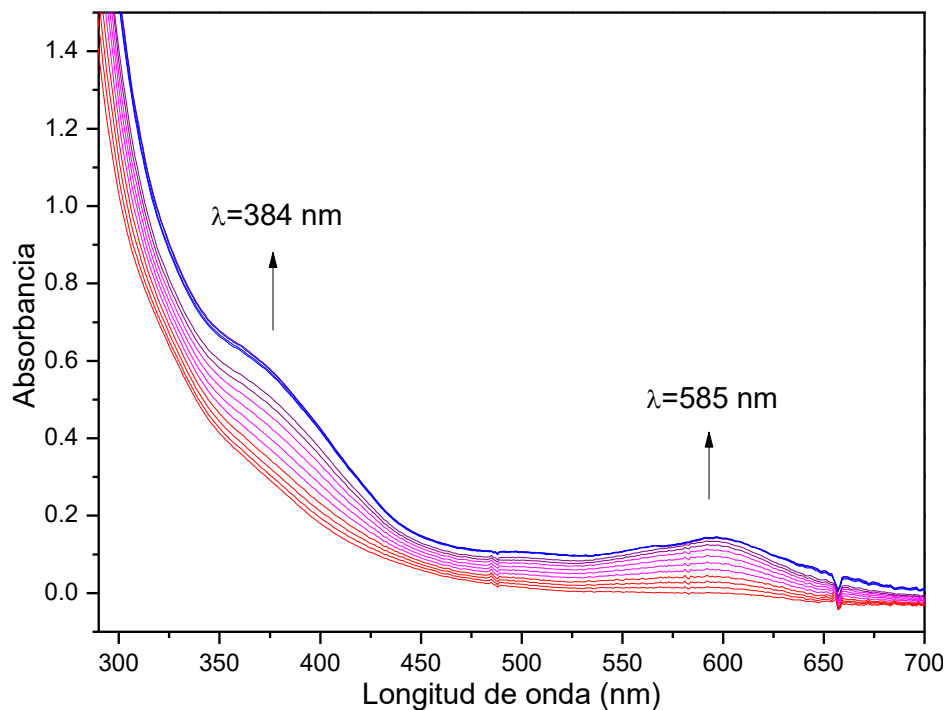


Figura 7.25 Cambios espectrales medidos por UV/vis para la reacción de deshidrogenación oxidante del compuesto $[\text{FeL}^7]^{3+}$

Es posible observar en la figura 7.25 que la reacción es más lenta que la reacción previa y no es posible marcar un punto final en la reacción. Por lo que se utilizó el método de aproximación de Swinbourne que estima el valor de la propiedad al tiempo infinito, cuya propiedad es la absorbancia. Con los datos de obtenidos de absorbancia se construyó la gráfica $\ln[A_\infty - A]$ respecto al tiempo, dando como resultado un comportamiento lineal e indicando que la reacción de deshidrogenación oxidante obedece una reacción de primer orden (figura 7.26).

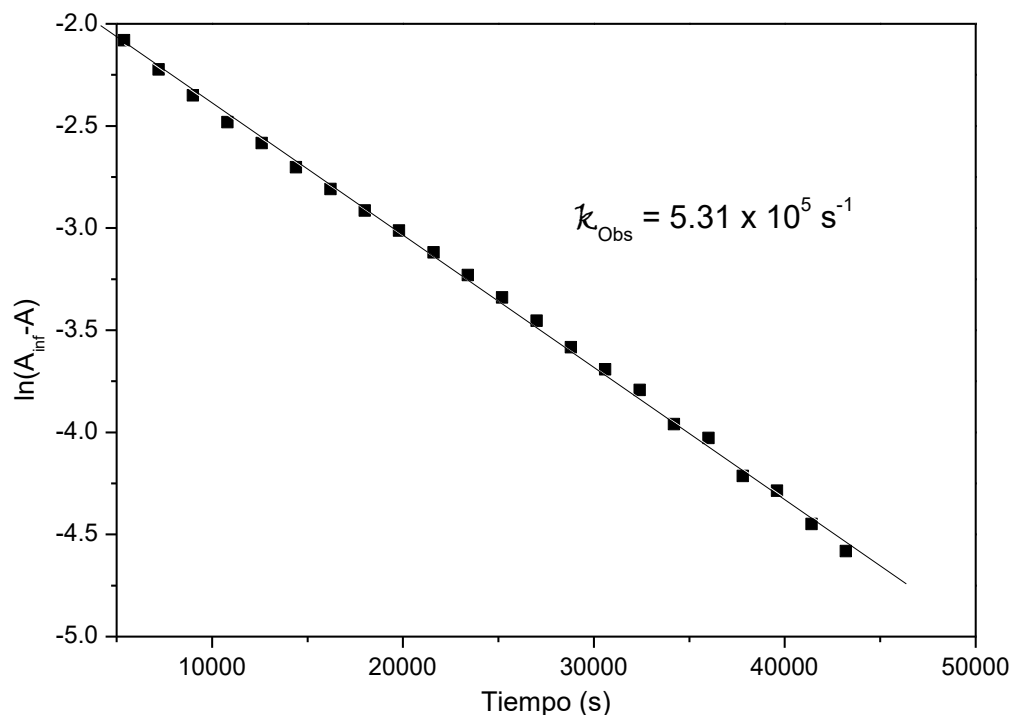


Figura 7.26 Variación en la absorbancia a $\lambda=585$ nm para la determinación de la constante observada de la reacción de formación de complejo $[\text{FeL}^7]^{3+}$ a un pH = 8.37, $[\text{O}_2]_i = 0.21$ mmol/L, $\mu = 0.01$ mol/L y $T = 60^\circ \text{C}$.

Para conocer la dependencia de la reacción a la concentración de $[\text{EtO}^-]$ se hicieron cuatro experimentos a diferentes pH*. En la tabla 7.12 se muestran las constantes cinéticas observadas a diferentes concentraciones de $[\text{EtO}^-]$, con estos resultados fue posible graficar las constantes cinéticas observadas en función del pH y se encuentra en la figura 7.27.

Tabla 7.12 Constantes observadas de velocidad de primer orden para la reacción de deshidrogenación oxidante de $[\text{FeL}^7]^{3+}$ bajo las siguientes condiciones: $[\text{O}_2]_i = 0.21$ mmol/L, $\mu = 0.01$ mol/L y $T = 60^\circ \text{C}$.

pH*(60°)	$10^{11} [\text{EtO}^-] (\text{M})$	$10^5 k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$
8.06	0.91	1.91
8.37	1.89	5.31
8.55	2.82	6.83
8.66	3.63	7.53

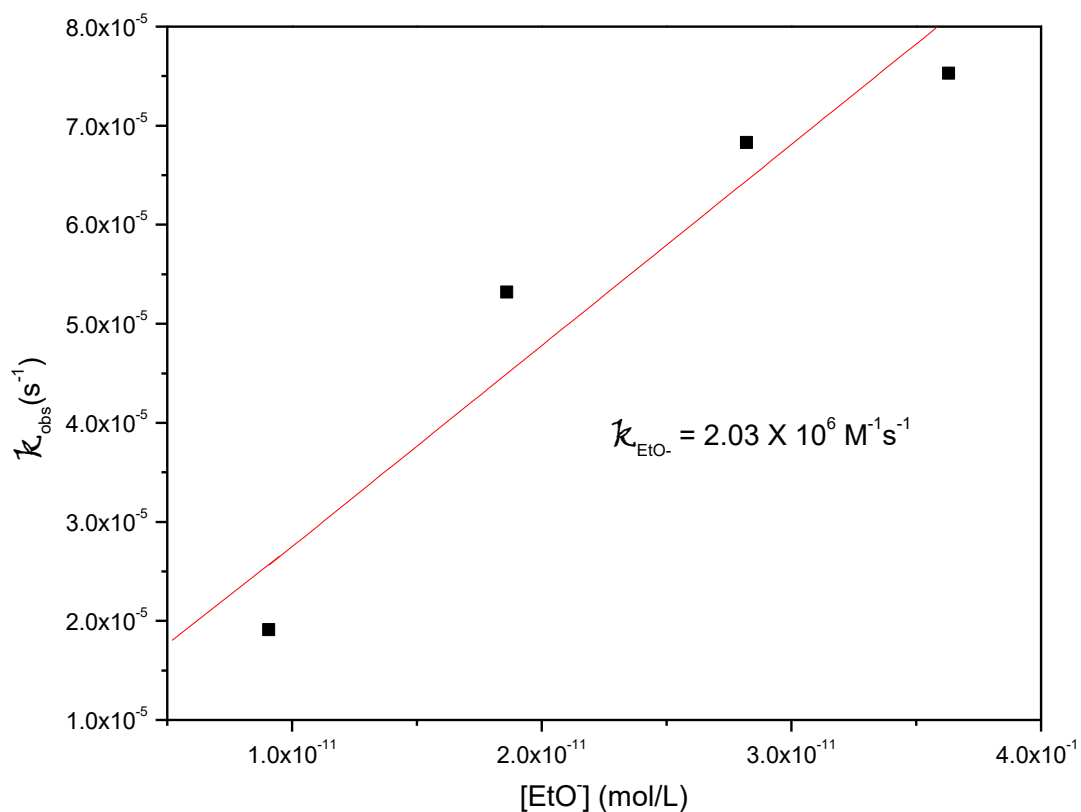


Figura 7.27 Determinación de k_{EtO^-} para la reacción de deshidrogenación oxidante de $[\text{FeL}^7]^{3+}$ bajo las siguientes condiciones: $[\text{O}_2]_i = 0.21 \text{ mmol/L}$, $\mu = 0.01 \text{ mol/L}$ y $T = 60^\circ \text{ C}$

El experimento anterior demuestra la dependencia de la velocidad de reacción a la concentración de $[\text{EtO}^-]$, es decir, pH^* del medio. Se puede observar que entre el pH^* sea más alcalino, la velocidad de reacción incrementa. Sin embargo a pesar de observar la tendencia de velocidad en función del pH^* , hay una tendencia no lineal para esta gráfica, esta observación se puede explicar debido a que puede haber una competencia de reacciones dentro del sistema en estudio, es probable que la causa sea la misma que da origen a la formación de los isómeros que se observaron en los espectros de RMN en la sección 7.4.3, por lo que se propone una separación de los isómeros desde el ligante L^6 para evitar dicha competencia.

Otra pregunta que queda por contestar es si hay una dependencia de la rapidez de reacción respecto a la concentración de oxígeno, recordando que se tiene la hipótesis de que hay una transferencia electrónica por esfera externa entre el compuesto de coordinación y el oxígeno. Para contestar esto se hizo un estudio cinético a cuatro diferentes concentraciones de oxígeno y a un $\text{pH}^* = 8.98$ constante para todos los experimentos de variación de oxígeno. A continuación en la tabla 7.13 se presenta los resultados de las constantes observadas obtenidas en este experimento a diferentes concentraciones de oxígeno.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 7.13 Constantes observadas de velocidad de primer orden y constantes de velocidad calculadas de segundo orden para la reacción de deshidrogenación oxidante de $[\text{FeL}^7]^{3+}$ bajo las siguientes condiciones: $\text{pH}^* = 8.98$, $\mu = 0.01 \text{ mol/L}$ y $T = 60^\circ \text{ C}$.

$[\text{O}_2]$ (mg/L)	$[\text{O}_2]$ (M)	$10^4 k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$
1.14	0.04	0.80
5.38	0.17	1.18
7.74	0.24	1.57
10.76	0.33	1.63

Con los resultados mostrados en la tabla anterior se construyó una gráfica de las constantes cinéticas observadas en función de la concentración inicial de oxígeno y se muestra en la figura 7.28, es posible observar una dependencia de la velocidad de reacción con respecto a la concentración inicial de oxígeno en el medio. Se puede ver que cuando aumenta la concentración inicial de oxígeno en el medio, la reacción se acelera, es decir, hay una activación por parte del oxígeno. Con estos resultados fue posible calcular la constante k_{O_2} de segundo orden que tiene un valor de $0.3007 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

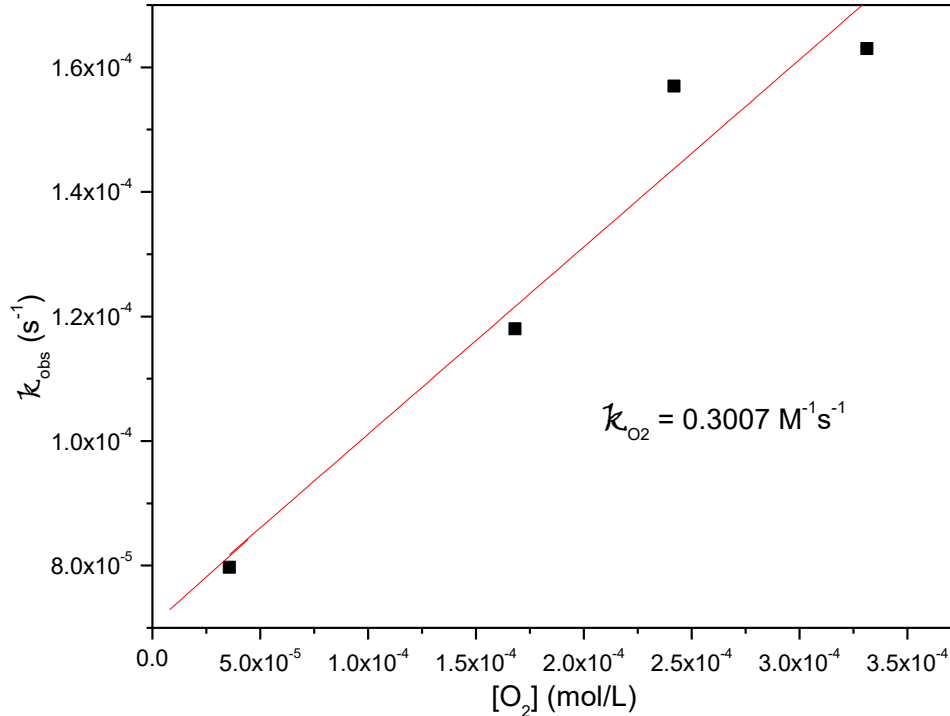


Figura 7.28 Determinación de k_{O_2} para la reacción de deshidrogenación oxidante de $[\text{FeL}^7]^{3+}$ bajo las siguientes condiciones: $\text{pH} = 8.98$, $\mu = 0.01 \text{ mol/L}$ y $T = 60^\circ \text{ C}$

Con la evidencia cinética obtenida y la caracterización del producto final $[\text{FeL}^8][\text{B}\Phi_4]_2$, se propone que el segundo proceso del estudio cinético corresponde a la reacción de deshidrogenación oxidante, ejemplificada en la figura 7.29 que es donde se lleva a cabo la transferencia electrónica entre el compuesto de coordinación y el oxígeno, apareciendo el enlace tipo imina y la reducción del catión metálico a hierro(II), además explicando el papel del oxígeno dentro de la reacción.

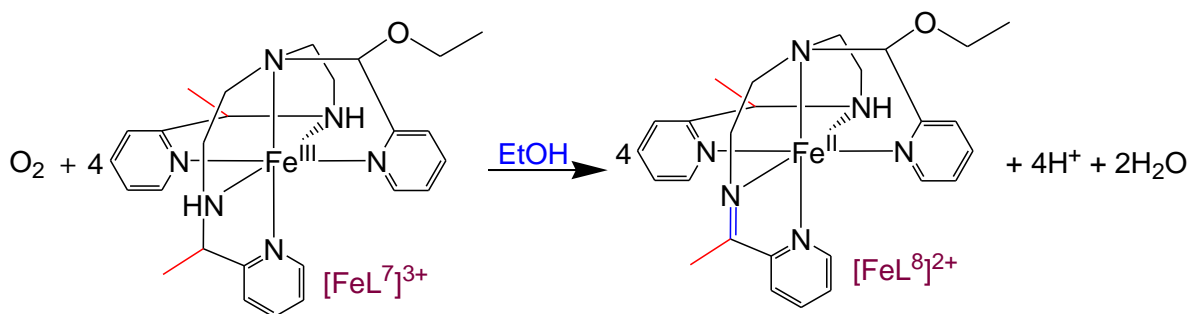


Figura 7.29 Reacción de deshidrogenación oxidante de compuesto $[\text{FeL}^7]^{3+}$ a $[\text{FeL}^8]^{2+}$ en presencia de oxígeno

Con los resultados del estudio cinético fue posible observar la dependencia del pH^* y la concentración de oxígeno en la reacción de deshidrogenación oxidante, por lo que la ley de velocidad experimental para dicho proceso queda de la siguiente manera:

$$-\frac{d[\text{FeL}_7^{3+}]}{dt} = k_{DO}[\text{FeL}_7^{3+}][\text{EtO}^-][\text{O}_2]$$

Con los resultados obtenidos se puede concluir que la reactividad del sistema $[\text{FeL}^7]^{3+}$ es análoga al sistema ya reportado en la literatura $[\text{FeL}^3]^{3+}$, en donde reporta que el proceso se da en dos pasos: la primera es la reacción de formación de complejo y la segunda es la reacción de deshidrogenación oxidante, donde ocurre la desprotonación del ligante, formando el enlace tipo imina y la reducción del catión metálico a hierro(II). Con esto puede afirmarse que los dos sistemas $[\text{FeL}^3]^{3+}$ y $[\text{FeL}^7]^{3+}$ poseen la misma reactividad.

La comparación entre las constantes de velocidad entre el sistema estudiado en este trabajo $[\text{FeL}^7]^{3+}$ respecto al sistema ya reportado⁵⁵ $[\text{FeL}^3]^{3+}$. Se muestran en la tabla 7.14 exponen las constantes obtenidas experimentalmente.

⁵⁵ Saucedo-Vázquez J. P., Kroneck, P. M. H., Sosa-Torres, M. E., *Dalton Trans.* 44, **2015**, 5510

Tabla 7.14 Comparación entre las constantes cinéticas dependientes de la concentración de $[\text{EtO}^-]$ y $[\text{O}_2]$, (k_{EtO^-} y k_{O_2}) para los sistemas $[\text{FeL}^3]^{3+}$ y $[\text{FeL}^7]^{3+}$ a 60°C

	$[\text{FeL}^7]^{3+} (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$	$[\text{FeL}^3]^{3+} (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$
k_{EtO^-}	2.03×10^6	3.02×10^5
k_{O_2}	0.3007	0.0914

Para la constante k_{EtO^-} puede apreciarse que el sistema $[\text{FeL}^7]^{3+}$ estudiado en este proyecto es más grande que el sistema ya estudiado $[\text{FeL}^3]^{3+}$, esto mismo ocurre con la constante cinética k_{O_2} , que en nuestro sistema la constante es $0.3007 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, mientras que para el sistema $[\text{FeL}^3]^{3+}$ es de $0.0914 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Se puede afirmar que en el sistema $[\text{FeL}^7]^{3+}$ es más rápida la reacción de deshidrogenación oxidante que el sistema reportado $[\text{FeL}^3]^{3+}$.

Una explicación de la diferencia de velocidad entre estas dos especies puede deberse al efecto inductivo que ejercen los metilos de la cadena alifática. Como primer paso se tiene la reacción ácido-base del $[\text{EtO}^-]$ que extrae al protón de la amina alifática, formándose un radical en el compuesto de coordinación, de esta manera se explica la dependencia del pH^* en la reacción. El efecto inductivo que ejerce el grupo metilo hace que se concentre la densidad electrónica entre el átomo de nitrógeno y el de carbono, de tal manera que cuando la molécula de oxígeno se acerca al compuesto, es más fácil que se lleve a cabo la transferencia electrónica y se reduzca el oxígeno.

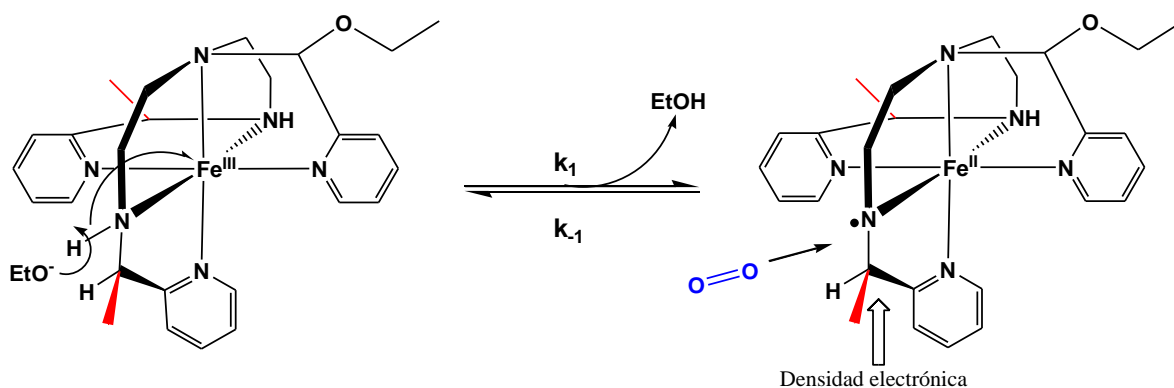


Figura 7.30 Reacción ácido-base donde se explica la acción del metilo por efecto inductivo y su posterior transferencia electrónica con el oxígeno para el compuesto $[\text{FeL}^7]^{3+}$.

Sin embargo para obtener la constante de velocidad experimental k_{OD} , es necesario hacer más experimentos cinéticos, variando las concentraciones de los reactivos para así obtener diferentes k_{EtO^-} y graficarlos en función de la concentración de oxígeno. Es necesario

obtener el valor de k_{OD} para ocuparla en el estudio de la Correlación de Energía Libre tipo Marcus que daría evidencia de un mecanismo por esfera externa.

7.6 Estudio electroquímico de la reacción de deshidrogenación oxidante entre $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_3$ y L^6 en presencia de oxígeno

La Correlación de Energía Libre de Marcus, relaciona las constantes cinéticas con las constantes termodinámicas en una reacción de transferencia electrónica por esfera externa, en la sección anterior se hizo un estudio cinético para obtener la constante cinética para la reacción de DO para el sistema $[\text{FeL}^7]^{3+}$. Ahora es necesario obtener la constante termodinámica para el mismo sistema, por lo que se optó llevar a cabo experimentos por voltamperometría cíclica para obtener las propiedades redox del sistema $[\text{FeL}^7]^{3+}$. Para poder iniciar el estudio termodinámico de la reacción de deshidrogenación oxidante, primero se analizaron las materias primas con las que procede hacer la reacción, entre el $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_3$ y L^6 , determinándose sus propiedades redox en presencia de oxígeno.

El estudio electroquímico se llevó a cabo a una concentración inicial $[\text{O}_2] = 0.19 \text{ mmol/L}$ a un $\text{pH} = 9.71$ utilizando γ -colidina como amortiguador y una concentración $[(\text{Fe}(\text{Me}_2\text{SO})_6)(\text{NO}_3)_3] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ en etanol. Para obtener el voltamperograma de la materia prima de hierro(III) se empezaron los voltamperogramas a un potencial de corriente nula en sentido anódico y en sentido catódico. En la figura 7.31 puede observarse que el voltamperograma inicia a un potencial de corriente nula en sentido anódico en sentido anódico, observándose que no hay señales que indiquen una oxidación del compuesto, lo cual es lógico porque la especie que se tiene en estudio es Fe(III), posteriormente se alcanza un potencial de inversión y se logra ver un pico catódico $E_{PC} = -0.632 \text{ V}$ lo que indica una reacción de reducción de Fe(III) a Fe(II). Se alcanza nuevamente un potencial de inversión y ahora se logra observar un pico anódico $E_{PA} = -0.556 \text{ V}$ correspondiente a la oxidación de Fe(II) previamente formado en el electrodo. La reacción electroquímica que se observa en este sistema corresponde a:



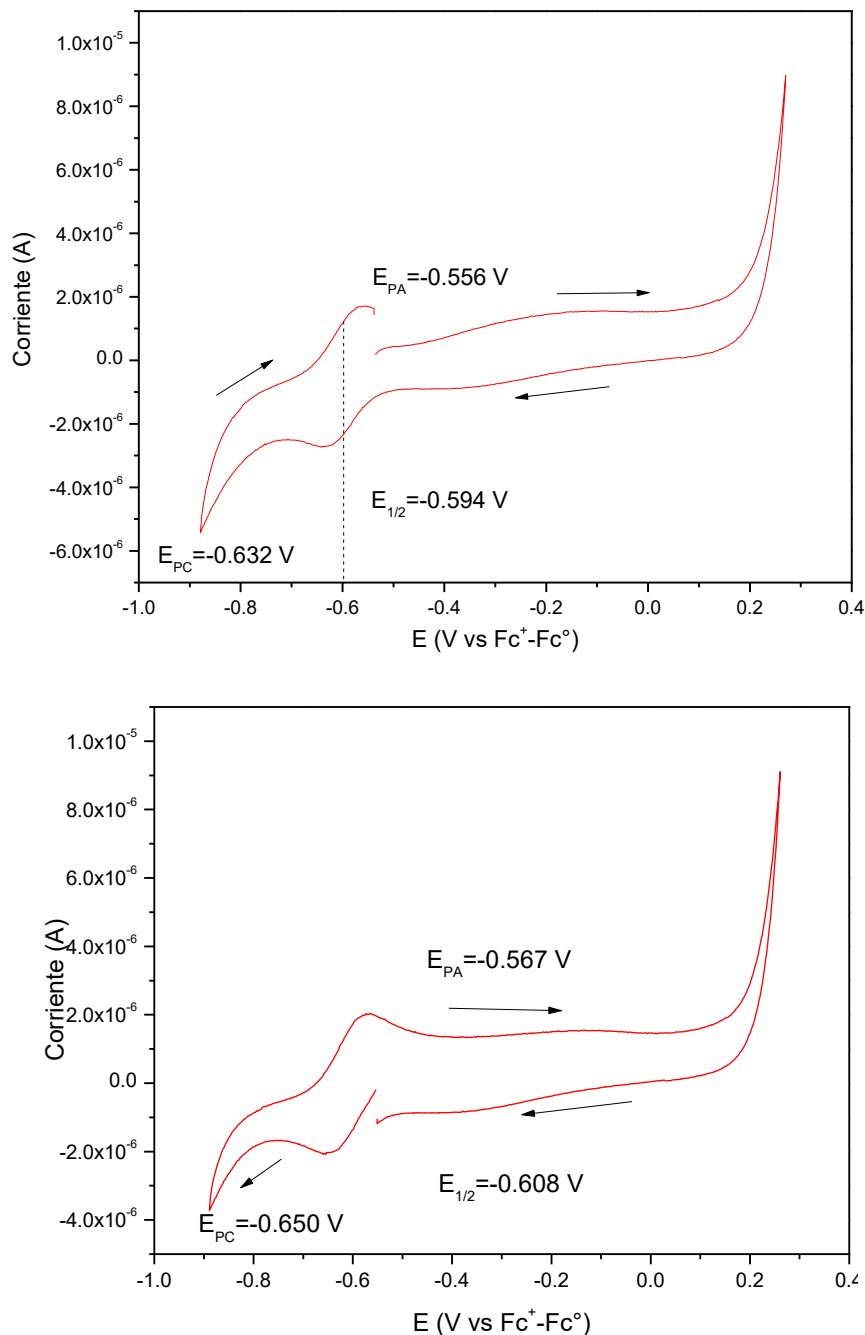


Figura 7.31 Voltamperogramas de una disolución etanólica de $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_3$ 2×10^{-3} mol/L, LiCl 0.1 mol/L como electrolito soporte, utilizando ferroceno como referencia, pH = 9.71, $[\text{O}_2] = 0.19$ mmol/L en sentido anódico (arriba) y en sentido catódico (abajo).

Se llevó a cabo un estudio electroquímico del ligante L^6 en sentido anódico y en sentido catódico para observar las propiedades redox que pudiese tener el ligante. En la figura 7.32 se encuentra el voltamperograma ligante L^6 en sentido anódico, observándose

simplemente un pico anódico $E_{PA} = 0.099 \text{ V}$, indicando que la oxidación que se presenta es irreversible. Las condiciones a las que se hicieron son las mismas que para el voltamperograma del compuesto $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_3$.

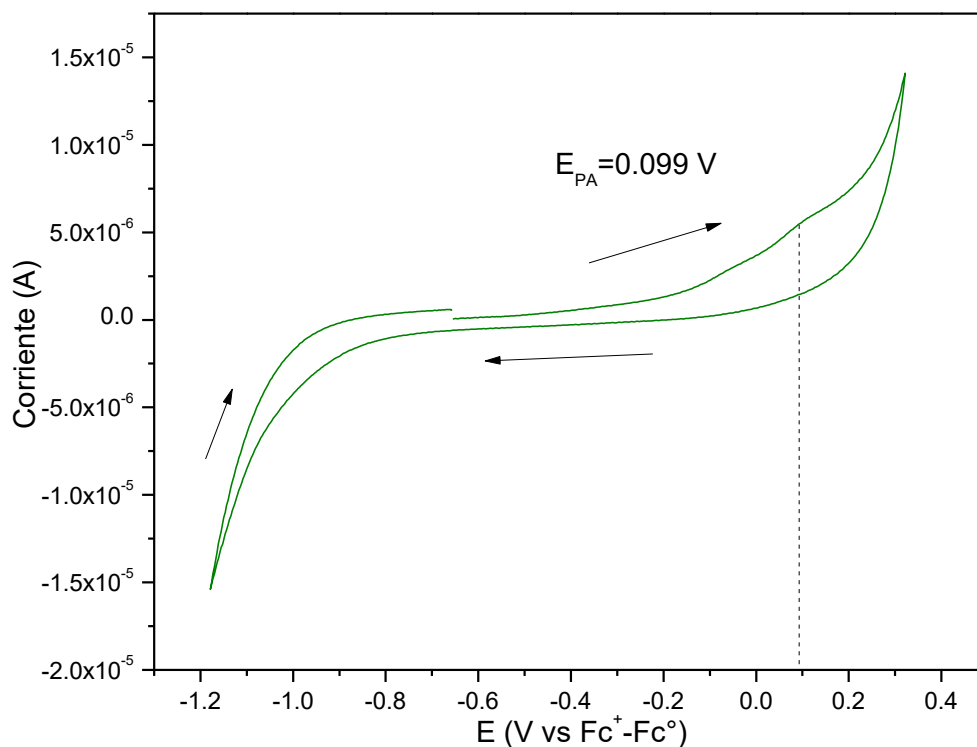


Figura 7.32 Voltamperograma de una disolución etanólica de L^6 $2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, LiCl 0.1 mol/L como electrolito soporte, utilizando ferroceno como referencia, $\text{pH} = 9.71$, $[\text{O}_2] = 0.19 \text{ mmol/L}$.

La especie que se desea conocer sus propiedades redox para obtener la constante termodinámica, en este caso el potencial de media onda (parámetro necesario para la construcción de la Correlación Lineal de Energía Libre) es la especie previa antes de que se dé la reacción de DO, es decir, el compuesto de coordinación $[\text{FeL}^7]^{3+}$ de hierro(III) y sin el enlace imina. Para lo cual se procedió a mezclar los reactivos $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_3$ y L^6 , a una concentración $2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, a un $\text{pH} = 9.71$ y $[\text{O}_2]_i = 0.19 \text{ mmol/L}$ con Buffer. Los experimentos se llevaron a cabo en sentido anódico y en sentido catódico. En la figura 7.33 puede observarse la mezcla de los reactivos al $t = 0$ en sentido anódico, sin embargo no es posible observar en el voltamperograma alguna señal de la reducción u oxidación de la especie $[\text{FeL}^7]^{3+}$, se observa una un pico anódico $E_{PA} = 0.091 \text{ V}$ que posiblemente corresponda a la especie $[\text{FeL}^7]^{3+}$, el ligante L^6 o la formación del el producto final.

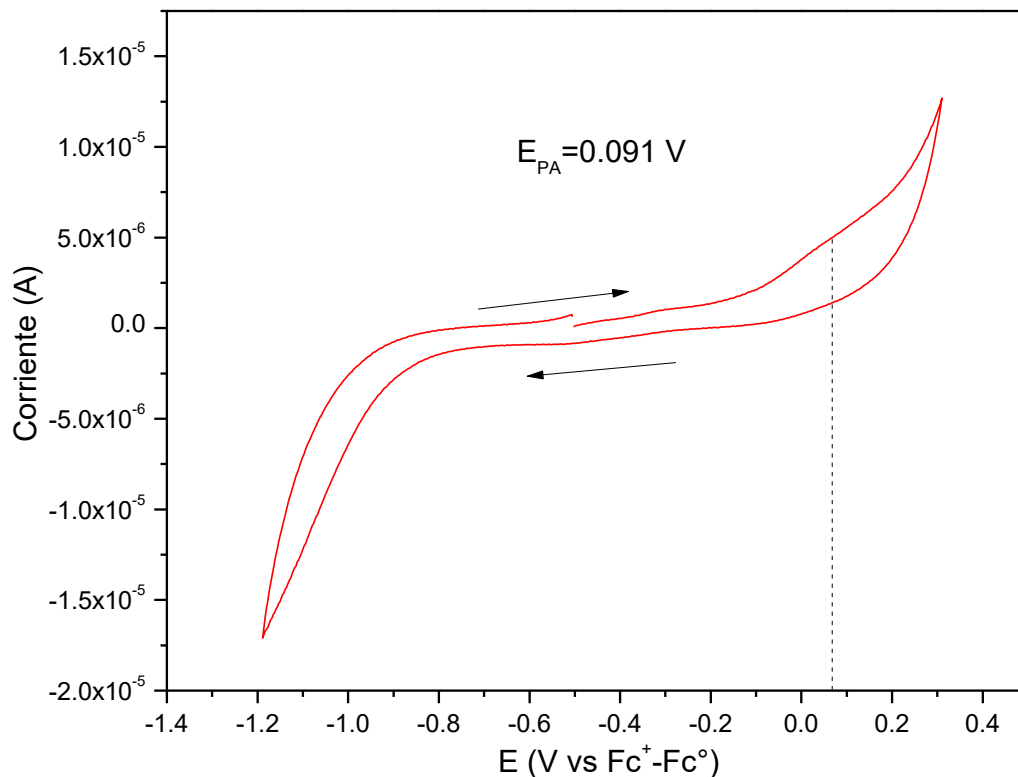


Figura 7.33 Voltamperograma de la mezcla 1:1 de $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_3$ y L^6 , al tiempo 0, a una concentración 2×10^{-3} mol/L, LiCl 0.1 mol/L como electrolito soporte, pH = 9.71, $[\text{O}_2] = 0.19$ mmol/L.

Sin embargo en la figura 7.34 es posible observar que la señal a mostrada en el voltamperograma anterior crece a lo largo del tiempo a 0.144 V, además se muestra el voltamperograma del compuesto final $[\text{FeL}^8][\text{B}\Phi_4]_2$ que presenta dos picos anódicos en $E_{\text{PA}} = 0.020$ V y $E_{\text{PA}} = 0.144$ V. Lo que lleva a pensar que el crecimiento de dicha señal corresponde a la formación del producto de la reacción de DO, por lo tanto, en ningún momento fue posible observar la reacción electroquímica de la especie $[\text{FeL}^7]^{3+}$ que es la necesaria para la construcción de la Correlación Lineal de Energía Libre. Una hipótesis que se tuvo es que el proceso es tan rápido que no fue posible captar dicha especie debido al pH alcalino del medio, recordando que el estudio cinético se comprobó la velocidad de reacción incrementa a pH* más básicos. Por lo que se hizo el mismo estudio electroquímico con la diferencia de la ausencia del buffer en el medio y así hacer el estudio a un pH más ácido.

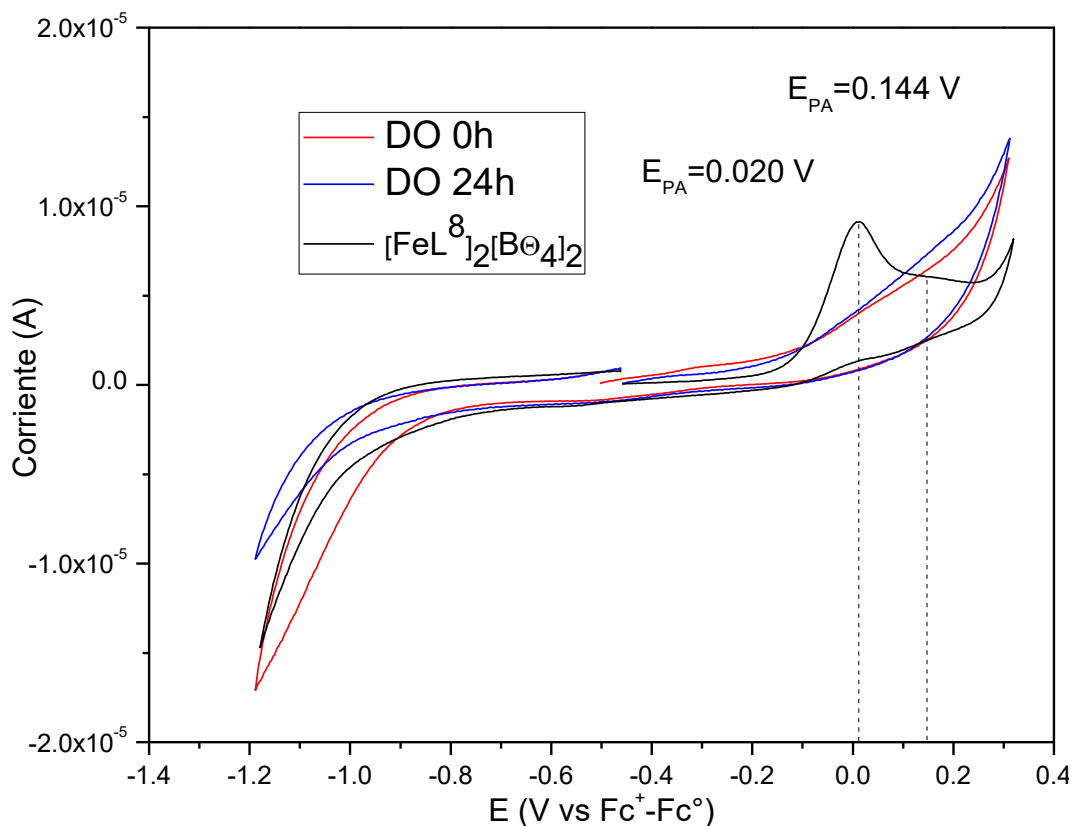


Figura 7.34 Voltamperogramas de la mezcla 1:1 de $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_3$ y L^6 , a una concentración 2×10^{-3} mol/L, LiCl 0.1 mol/L como electrolito soporte, pH = 9.71, $[\text{O}_2] = 0.19$ mmol/L, medidos a diferentes tiempos.

Para realizar el estudio electroquímico ahora sin buffer se volvió a obtener voltamperogramas de los reactivos sin el amortiguador. Los experimentos se tomaron a un potencial de corriente nula en sentido anódico y en sentido catódico, observándose un comportamiento análogo al voltamperograma del mismo reactivo de Fe(III) pero con buffer. En la figura 7.35 se observa el voltamperograma en sentido anódico, teniendo un pico catódico $E_{\text{PC}} = -0.623$ V presentándose en este paso la reducción del Fe(III) y posteriormente se observa un pico anódico $E_{\text{PA}} = -0.557$ V marcando la oxidación del hierro(II) formado.

La reacción electroquímica que se observa en este sistema sin buffer corresponde a:



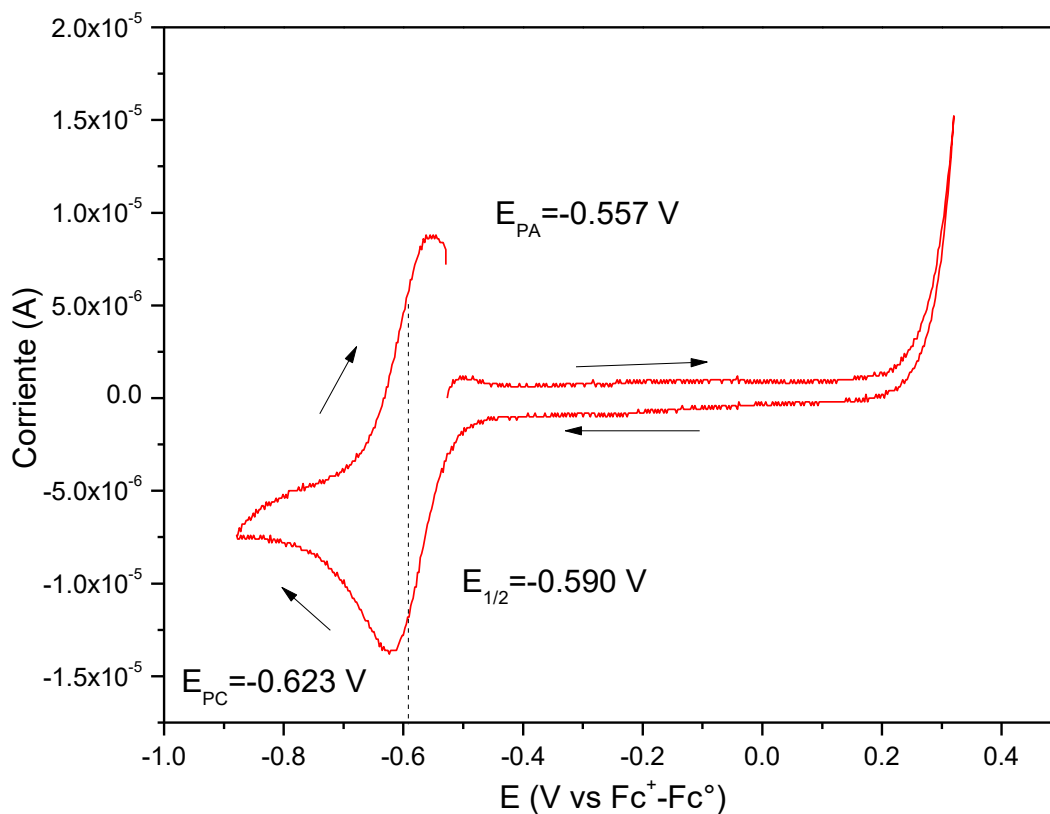


Figura 7.35 Voltamperograma de una disolución etanólica de $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_3$ $2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, LiCl 0.1 mol/L como electrolito soporte, utilizando ferroceno como referencia, sin buffer, $[\text{O}_2] = 0.19 \text{ mmol/L}$.

Se obtuvo también el voltamperograma del ligante a las mismas condiciones que el estudio sin buffer. Comenzando los experimentos a un potencial de corriente nula en sentido anódico y en sentido catódico. En la figura 7.36 es posible observar el voltamperograma obtenido en sentido anódico, se muestra un pico anódico $E_{PA} = 0.102 \text{ V}$ muy similar al voltamperograma obtenido con buffer.

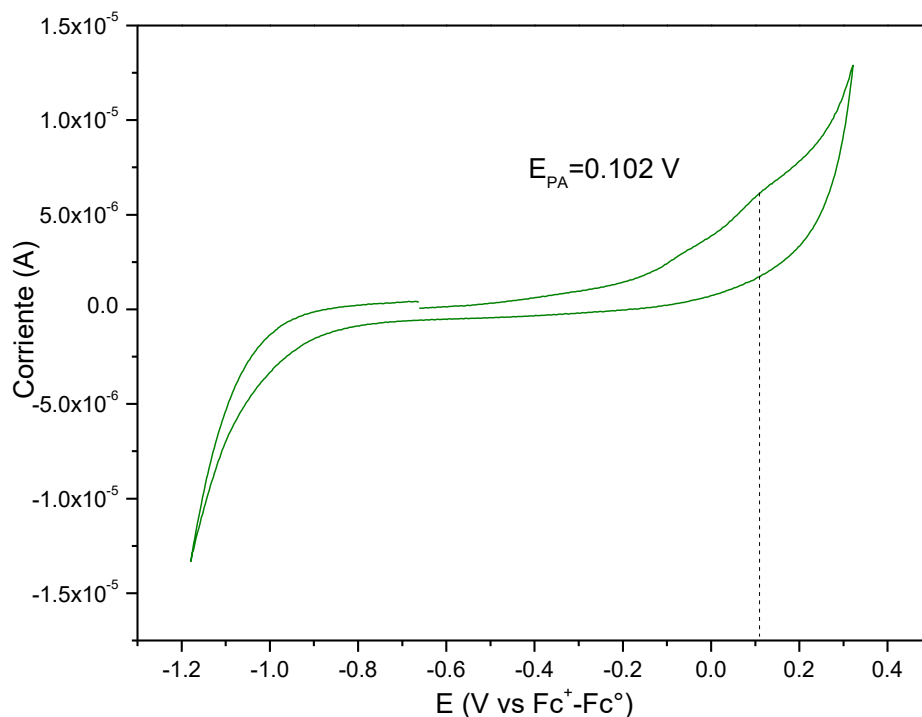


Figura 7.36 Voltamperograma de una disolución etanólica de L^6 2×10^{-3} mol/L, LiCl 0.1 mol/L como electrolito soporte, utilizando ferroceno como referencia, sin buffer, $[O_2] = 0.19$ mmol/L.

Se procedió a mezclar los reactivos $[Fe(Me_2SO)_6](NO_3)_3$ y L^6 , a una concentración 2×10^{-3} mol/L sin buffer. Los experimentos se llevaron a cabo en sentido anódico (figura 7.37) y en sentido catódico (figura 7.38) al tiempo cero.

Contrario a lo que se observó en el sistema con buffer, es posible apreciar señales que antes no se apreciaban. En sentido anódico es posible ver una señal de reducción en $E_{PC} = -0.525$ V y una posterior señal de oxidación en $E_{PA} = -0.434$ V, teniendo un potencial de media onda de $E_{1/2} = 0.479$ V. Observándose que hubo un desplazamiento del potencial de media de $\Delta E = 0.111$ V con respecto al par redox del reactivo $[Fe(Me_2SO)_6](NO_3)_3$, por lo que se propone que la señal de potencial de media obtenido corresponde al compuesto de hierro(III) coordinado al ligante L^7 , previo a que se de la reacción de DO. Sin embargo cuando el experimento se lleva a cabo en sentido catódico es posible observar una señal de oxidación en $E_{PA} = -0.321$ V que posiblemente se pueda explicar gracias a los protones que libera la reacción de DO y no tener un pH^* controlado a lo largo de la reacción. Por lo que se propone la realización de los estudios cinéticos con un amortiguador a pH^* más bajos.

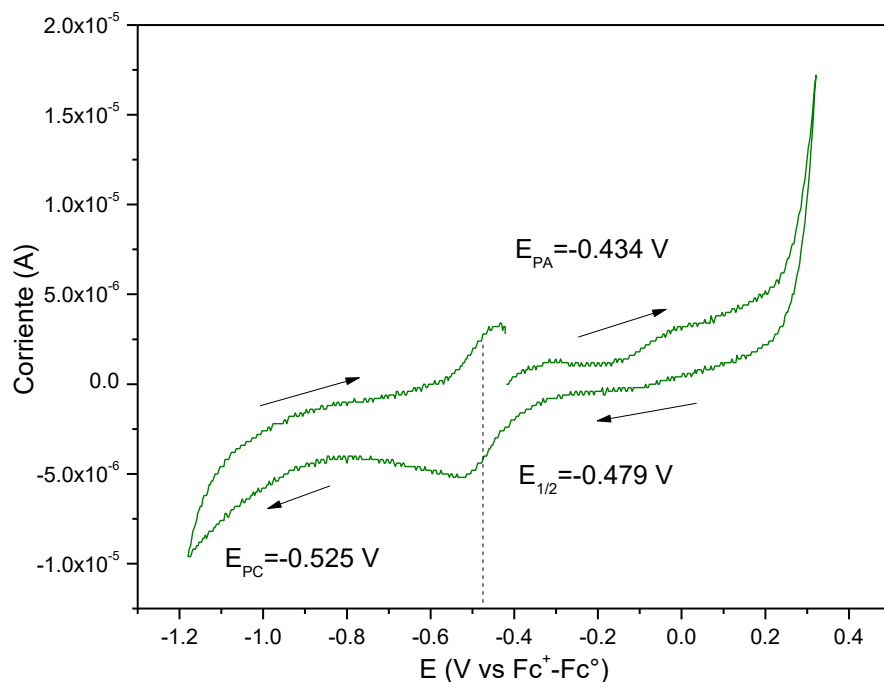


Figura 7.37 Voltamperograma de la mezcla 1:1 de $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_3$ y L^6 , al tiempo 0, a una concentración 2×10^{-3} mol/L, LiCl 0.1 mol/L como electrolito soporte, pH = 9.71, $[\text{O}_2] = 0.19$ mmol/L en sentido anódico.

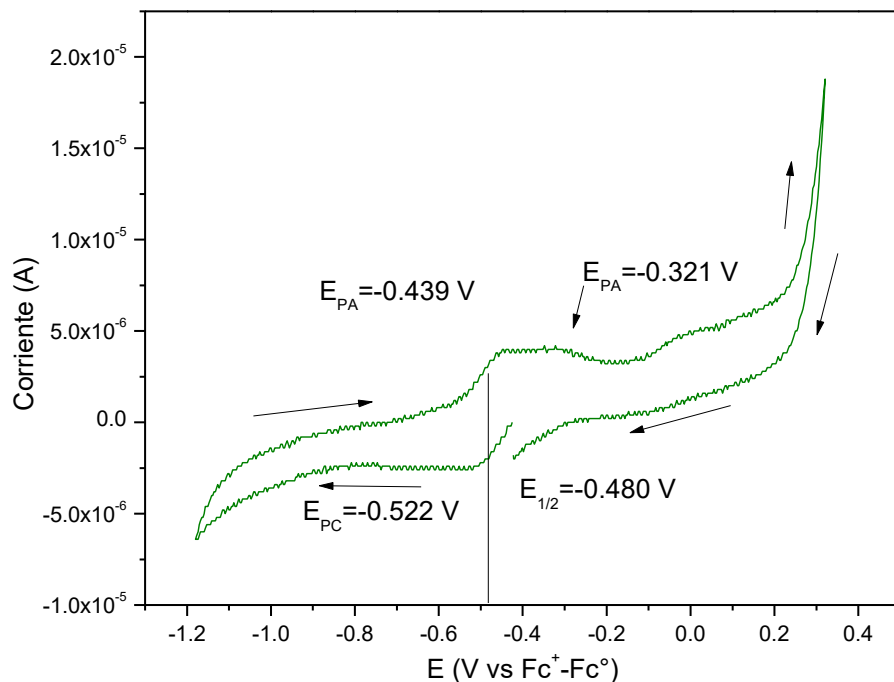


Figura 7.37 Voltamperograma de la mezcla 1:1 de $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_3$ y L^6 , al tiempo 0, a una concentración 2×10^{-3} mol/L, LiCl 0.1 mol/L como electrolito soporte, pH = 9.71, $[\text{O}_2] = 0.19$ mmol/L en sentido catódico.

Después de tomar una primera lectura de la mezcla entre $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_3$ y L^6 al $t = 0$, se tomaron más mediciones a 24 horas, los cuales los podemos encontrar en la figura 7.39. En dichos voltamperogramas se puede observar que conforme pasa el tiempo de reacción, la señal del complejo intermediario $[\text{FeL}^7]^{3+}$ va desapareciendo a $E_{1/2} = -0.479 \text{ V}$, lo cual concuerda con lo observado en el estudio cinético. Primero se observa la reacción de formación de complejo (que es el par redox que se logra observar en el voltamperograma) y después ocurre la reacción de deshidrogenación oxidante. En los voltamperogramas de la figura 7.39, puede observarse que la señal en $E_{\text{PA}} = 0.127 \text{ V}/\text{Fc}^+/\text{Fc}$ va aumentando conforme pasa el tiempo, esta señal se le atribuye al producto final de la reacción de deshidrogenación oxidante, es decir, el complejo $[\text{FeL}^8]^{2+}$ con el enlace tipo imina y el hierro reducido a 2+.

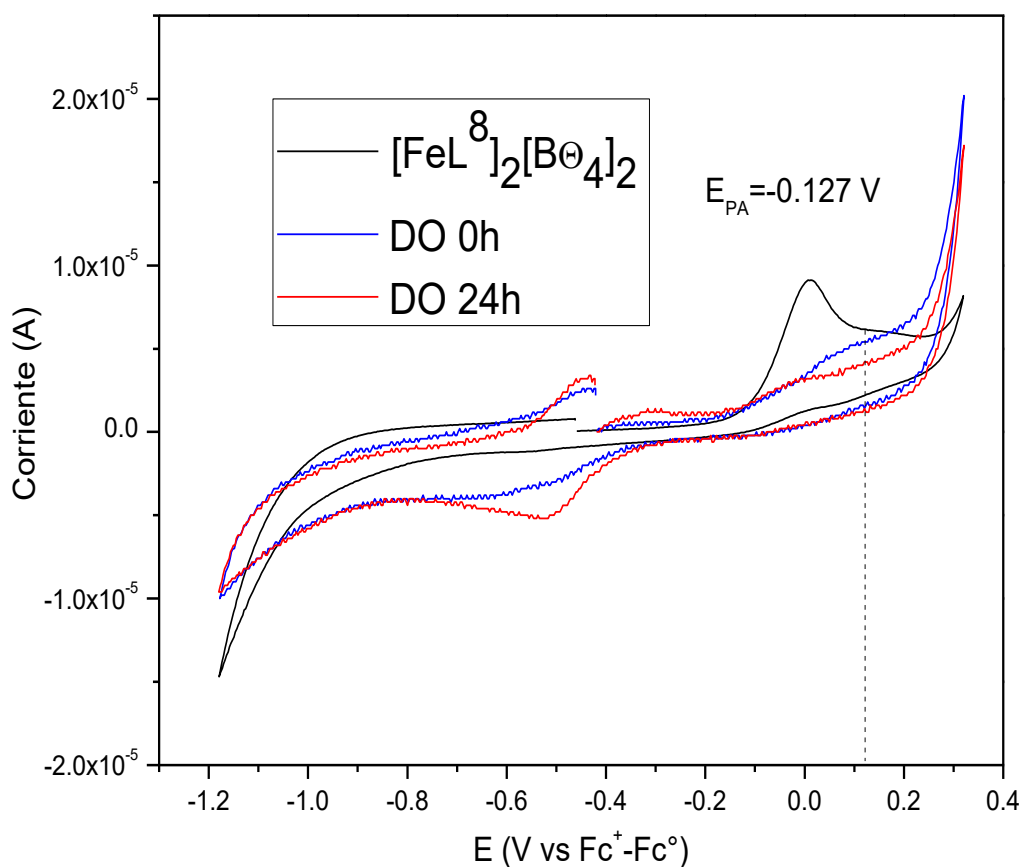


Figura 7.39 Voltamperogramas de la mezcla 1:1 de $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_3$ y L^6 , a una concentración $2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, LiCl 0.1 mol/L como electrolito soporte, sin buffer, $[\text{O}_2] = 0.19 \text{ mmol/L}$, medidos a diferentes tiempos.

Por último se hizo una comparación entre el estudio electroquímico del compuesto ya reportado⁵⁶ $[\text{FeL}^3]^{3+}$ y nuestro compuesto $[\text{FeL}^7]^{3+}$. En la tabla 7.15 puede observarse dicha comparación y el potencial de media onda para el compuesto $[\text{FeL}^3]^{3+}$ es $-0.425 \text{ V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$ es menor que para el sistema $[\text{FeL}^7]^{3+}$ con $-0.479 \text{ V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$, estas dos constantes termodinámicas son las que se necesitan para la construcción de la correlación lineal de energía libre de Marcus para una transferencia electrónica de esfera externa con el oxígeno molecular.

Tabla 7.15 Comparación entre las constantes termodinámicas $E_{1/2}$ para los sistemas $[\text{FeL}^3]^{3+}$ y $[\text{FeL}^7]^{3+}$

	$[\text{FeL}^3]^{3+}$	$[\text{FeL}^7]^{3+}$
$E_{1/2} \text{ (V}/\text{Fc}^+-\text{Fc.})$	-0.425	-0.479

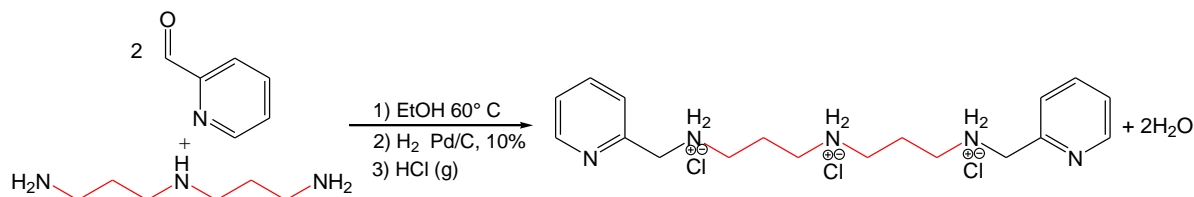
Para los compuestos finales $[\text{FeL}^4][\text{B}\Phi_4]_2$ y $[\text{FeL}^8][\text{B}\Phi_4]_2$ se hicieron las comparaciones electroquímicas en la tabla 7.16, puede observarse que los picos anódicos (0.094 y $0.276 \text{ V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$) del compuesto $[\text{FeL}^8][\text{B}\Phi_4]_2$ están más arriba en potencial que los picos anódicos (0.007 y $0.127 \text{ V}/\text{Fc}^+-\text{Fc}$) del compuesto reportado $[\text{FeL}^4][\text{B}\Phi_4]_2$, indicando una menor estabilidad termodinámica para nuestro compuesto.

Tabla 7.16 Comparación entre las constantes termodinámicas E_{PA} para los compuestos finales $[\text{FeL}^4][\text{B}\Phi_4]_2$ y $[\text{FeL}^8][\text{B}\Phi_4]_2$

	$[\text{FeL}^4][\text{B}\Phi_4]_2$	$[\text{FeL}^8][\text{B}\Phi_4]_2$
$E_{PA1} \text{ (V}/\text{Fc}^+-\text{Fc.})$	0.067	0.007
$E_{PA2} \text{ (V}/\text{Fc}^+-\text{Fc.})$	0.198	0.127

⁵⁶ Ugalde-Saldívar, V. M., Ortiz-Frade, L., Bernès, S., Höpflb, H., Sosa-Torres, M. E., *Dalton Trans.*, **2001**, 3099. Saucedo-Vázquez J. P., Kroneck, P. M. H., Sosa-Torres, M. E., *Dalton Trans.* **44**, **2015**, 5510

7.7 Caracterización del triclorhidrato de 1,11-bis(2'-piridil)-2,6,10-triazaundecano ($L^9 \cdot 3HCl$)



7.7.1 Análisis elemental

El otro sistema que se tiene contemplado para averiguar si existe una transferencia electrónica por esfera externa con el oxígeno es con el ligante L^{10} y hierro(III), para obtener dicho ligante hexadentado es necesario sintetizar su precursor pentadentado L^9 , este ligante ya ha sido reportado por Favela-Mendoza⁴⁶ por lo cual se pone su caracterización con el objetivo de tener la evidencia de tener dicho compuesto.

Se obtuvo un sólido color blanco, a este compuesto se le realizaron estudios por espectroscopía infrarrojo, RMN y análisis elemental. El análisis elemental experimental obtenido fue: C: 50.72; H: 7.65; N: 16.49 %, este análisis se ajusta a la fórmula mínima $C_{18}H_{30}N_5Cl_3$, con un análisis elemental calculado de C: 51.13; H: 7.15; N: 16.56 %. El rendimiento de esta reacción fue de 35.2 %.

7.7.2 Espectroscopía IR

En la figura 7.37 se observan bandas a 2940 y 2899 cm^{-1} que corresponden a los movimientos simétricos y asimétricos de los enlaces C-H de los metilenos. Las bandas a 2718, 2572 y 2410 cm^{-1} corresponden a las animas protonadas. En 1590, 1455 y 1438 cm^{-1} se encuentran las bandas asignados a los dobles enlaces de las especies C=N y C=C.

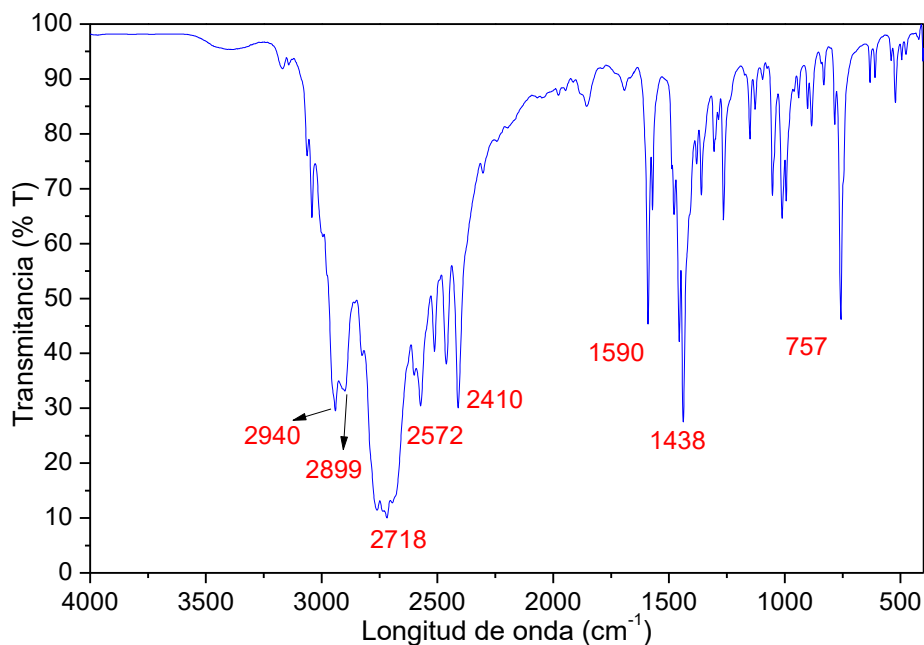


Figura 7.37 Espectro de IR del ligante ($L^9 \cdot 3HCl$)

Tabla 7.17 Frecuencias asignadas a las vibraciones ligante $L^9 \cdot 3HCl$

Número de onda (cm^{-1})	Asignación
3350	H-N v
2974	CH ₃ - v
2875	-CH ₂ - v
2607 y 2426	N-H ₂ ⁺
1618	-C=N _{-arom}
1451	CH ₃ - δas
1383	CH ₃ - δas
1047 y 1088	-C=N-

7.7.3 Espectro de RMN

Se llevó a cabo un estudio por RMN de ¹H mostrada en la figura 7.38 que junto con los experimentos en dos dimensiones COSY (figura 7.39) ayudaron a la asignación de los protones al ligante resumido en la tabla 7.18. Se observa que hay una correlación entre los protones aromáticos H-2 con H-1; H-3 y H-3 con H-2; H-4 de los anillos de piridina. Para el protón H-6 es posible ver que hay un singulete y no correlaciona con alguna otra señal dentro del espectro. Por último es posible observar las señales alifáticas donde H-8 correlaciona para H-7 y H-9, el protón H-8 se observa la existencia de un quintuplete.

Mientras que los protones H-7 y H-9 se observan los tripletes esperados. La integración concuerda con el número de protones en la molécula.

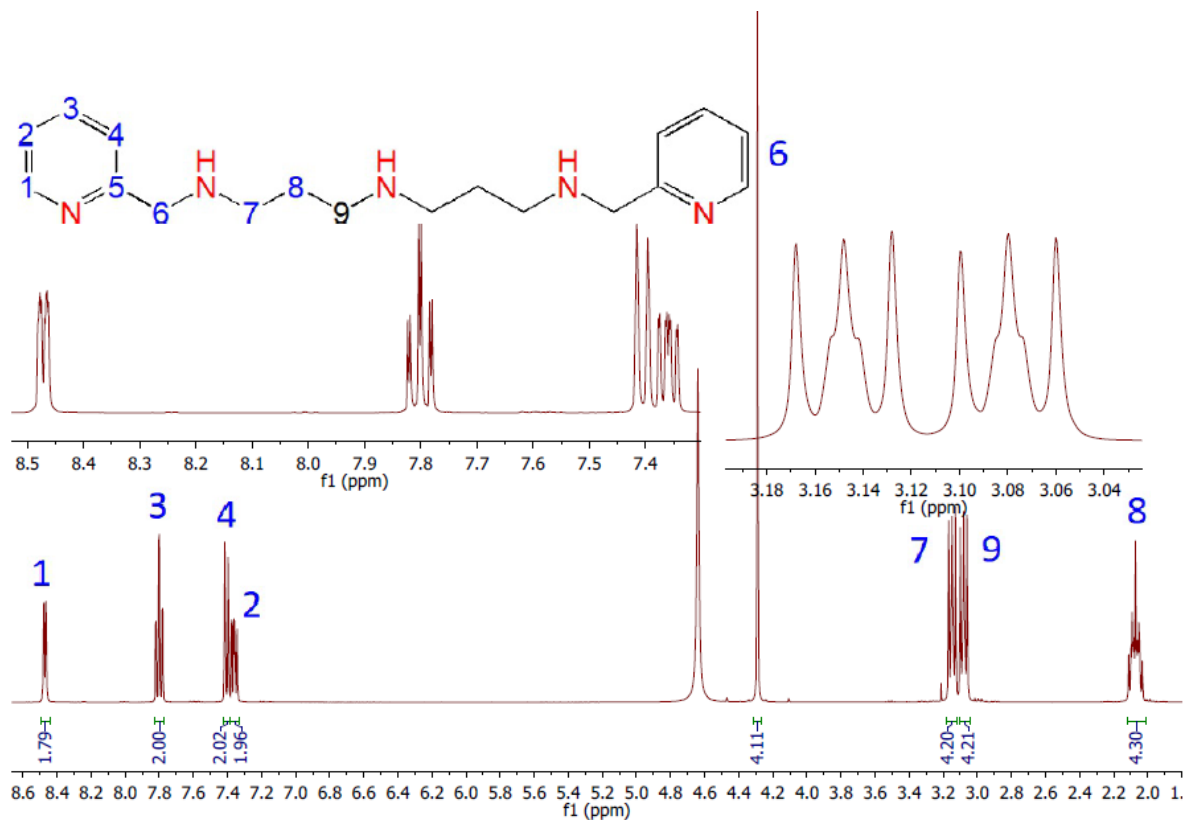


Figura 7.38 Espectro de RMN de ^1H del ligante L^9 en D_2O en un equipo de 400 MHz.

Tabla 7.18 Señales asignadas al espectro de RMN del ligante L^9 en D_2O .

Número de protón	δ (ppm)	Multiplicidad	Integración
1	8.47	d	2
3	7.80	td	2
4	7.41	d	2
2	7.37	td	2
6	4.29	s	4
7	3.15	ddd	4
9	3.08	ddd	4
8	2.07	Quintuplete	4

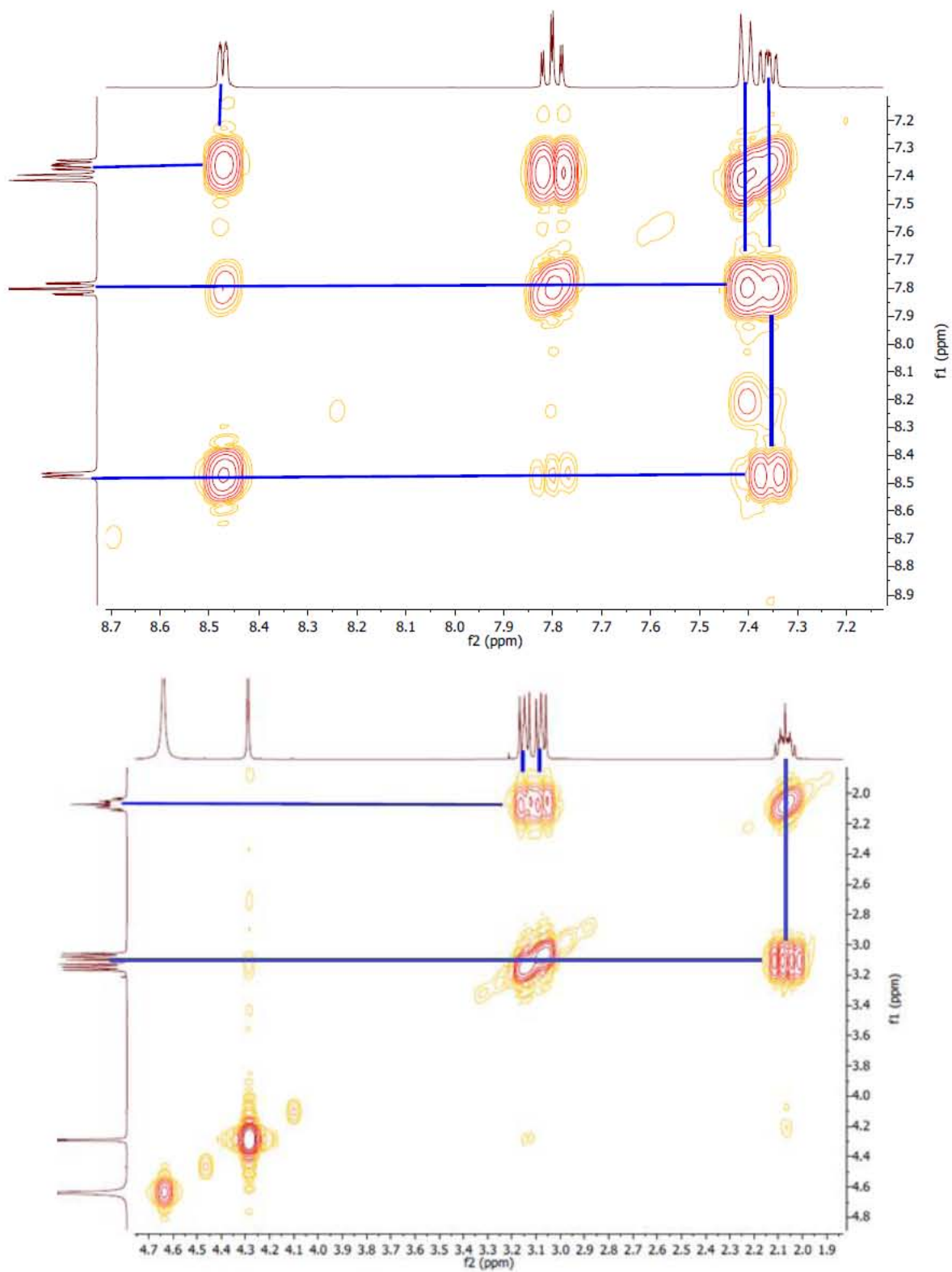
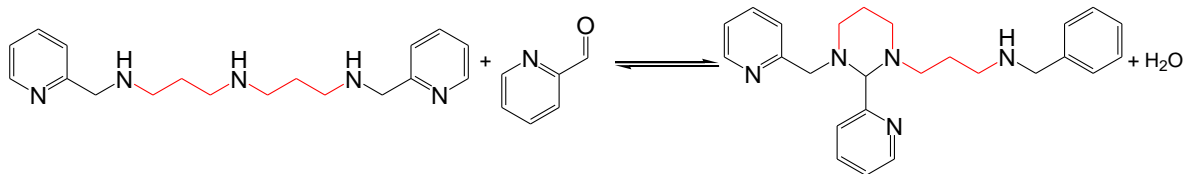


Figura 7.39 Espectros de RMN en dos dimensiones COSY para L⁹ en D₂O en un equipo de 300 MHz.

7.8 Caracterización del ligante 1-[4-aza-5-(2'-piridil)pentil]-2-(2''-piridil)-3-[(2'''-piridil)metil]hexahidropirimidina (L¹⁰)



7.8.1 Análisis elemental

A partir del ligante L⁹ se sintetizó el ligante hexadentado L¹⁰ con el que se pretende hacer el estudio cinético y termodinámico. El compuesto obtenido es un líquido color ámbar altamente viscoso y muy higroscópico, el cual se le realizaron análisis por espectroscopía infrarroja, RMN y análisis elemental. Este último tiene una determinación experimental de C: 50.37, H: 8.21 y N: 10.79 %, ajustándose a la fórmula (C₂₄H₃₀N₆)(CH₃CH₂OH)₅(LiCl)₃(H₂O)₃, con un análisis elemental calculado de C: 50.22, H: 8.19 y N: 10.34%.

7.8.2 Espectroscopía IR

En la figura 7.40 se observa el espectro de IR del ligante L¹⁰ y en la tabla 7.19 se muestra un resumen con las asignaciones más importantes. Dada la naturaleza higroscópica del compuesto y su dificultad para remover exceso de etanol se puede observar las vibraciones por puentes de hidrógeno en 3308 cm⁻¹. Se observan las señales de protones alifáticos en 2971 y 2897 cm⁻¹. También se aprecian las señales aromáticas en 1631 y 1597 cm⁻¹ para C=N y C=C.

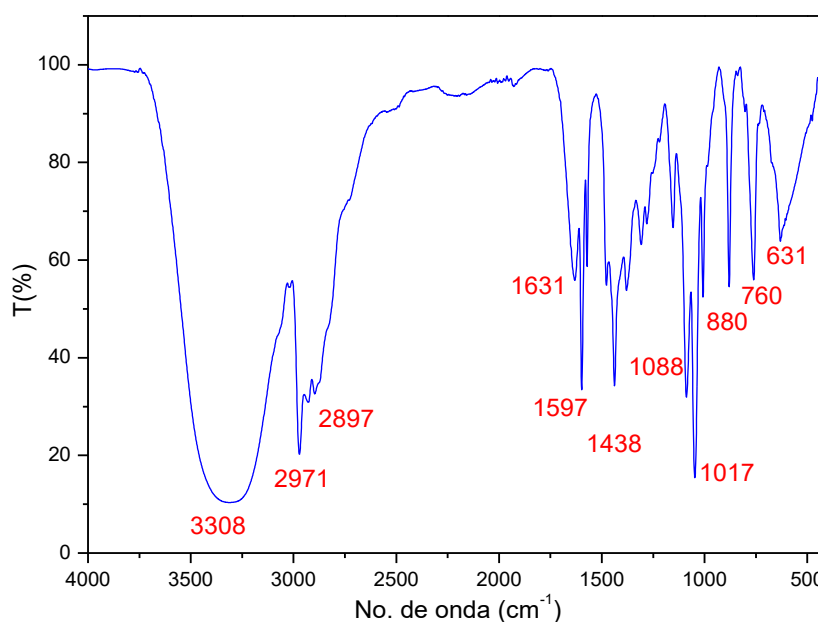


Figura 7.40 Espectro de IR del ligante L¹⁰

Tabla 7.19 Frecuencias asignadas a las vibraciones ligante L¹⁰

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
3308	O-H
2971	CH ₃ - v
2897	-CH ₂ - v
1631	-C=N- _{arom}
1597	C=C _{arom}
1438	CH ₃ - δ _{as}
1088 y 1017	-C=N-

7.8.3 Espectro de RMN

En la figura 7.41 se observa el espectro de ¹H RMN del ligante L¹⁰, el portón H-19 se le asigna a la señal singulete del anillo de imidazolidina, es de las señales más representativas de la molécula y se encuentra a 4.45 ppm. Otros grupos importantes del ligante son los quintupletes que se encuentran a 1.95, y 1.73 ppm y que fueron asignados a los protones H-8 y H-11 respectivamente.

Tabla 7.20 Señales asignadas al espectro de RMN ¹H del ligante L¹⁰ “cadena larga”

Número de protón	δ (ppm)	Multiplicidad	Integración
6 y 13	4.09	s	4
7a	3.30	m	1
7b	2.94	m	1
8	1.95	q	2
9, 10 y 12	2.68	m	6
11	1.73	q	2
19	4.45	s	1
1	7.53	s	1
2	7.90	m	1
3 y 16	7.38	m	2
4	8.80	d	1
15	8.67	d	1
17	7.88	m	1
18	7.51	m	1
21	8.86	d	1
22	8.00	t	1
23	7.47	t	1
24	7.87	m	1

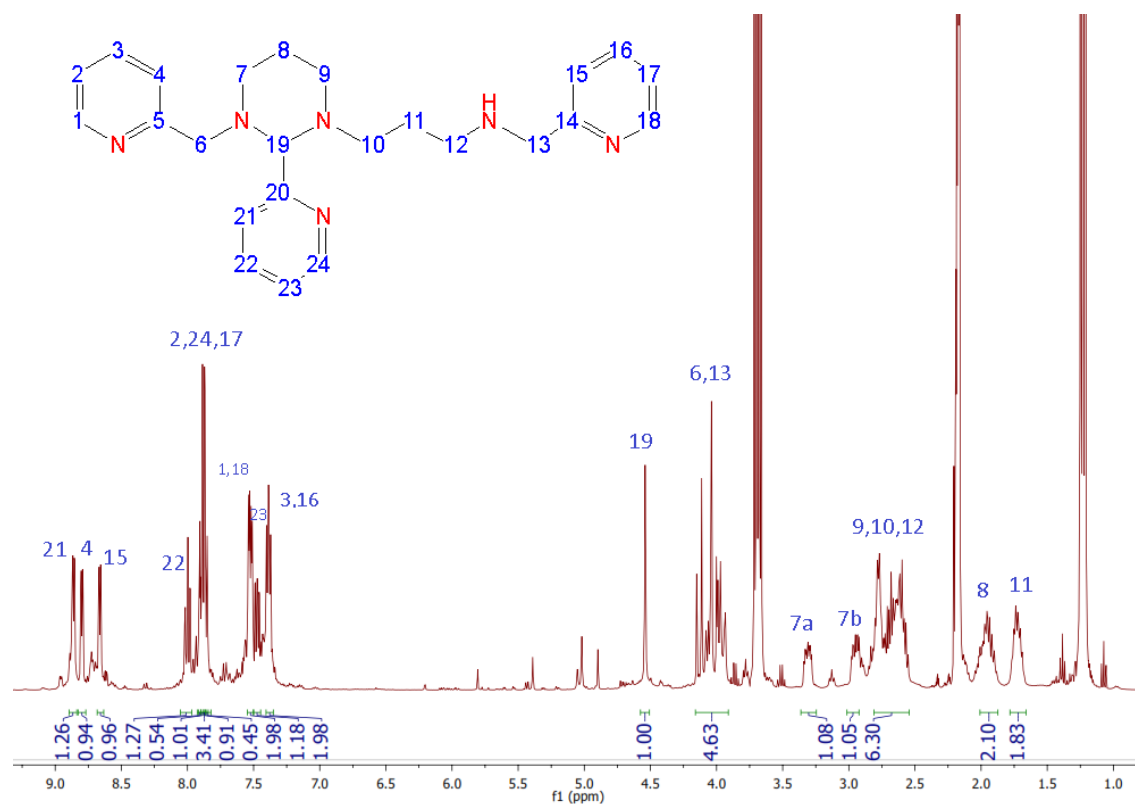
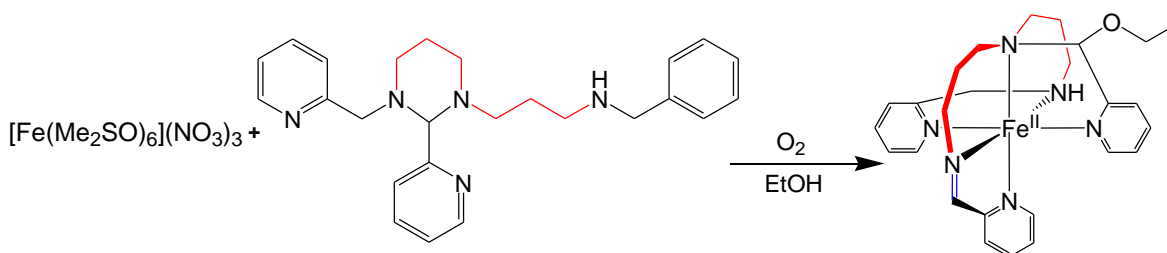


Figura 7.41 Espectro de RMN de ^1H del ligante L^{10} en acetona- d_6 en un equipo de 400 MHz.

7.9 Caracterización de tetrafenilborato de 1,11-bis(2' piridil)-6-[(etoxi-2'' piridil)metil]-2,6,10-triazaunde-1-enohierro(II): $[\text{FeL}^{12}][\text{B}\Phi_4]_2$



7.9.1 Análisis elemental

La reacción entre $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_3$ y el ligante hexadentado L^{10} en etanol y en atmósfera de oxígeno da como producto un compuesto con el ligante oxidado a imina y el catión metálico reducido a Fe^{2+} . Se obtuvo con sólido color morado intenso el cual es soluble en acetona, acetonitrilo y diclorometano e insoluble en agua y hexano, además ligeramente soluble en alcoholes. Para su caracterización se analizaron por las siguientes técnicas: espectroscopía infrarrojo, RMN y análisis elemental. El análisis elemental experimental fue de C: 77.39, H: 6.14 y N: 8.68 %, este análisis se ajusta a la fórmula mínima $\text{C}_{74}\text{H}_{74}\text{N}_6\text{OFeB}_2$,

con un análisis elemental calculado de C: 77.9, H: 6.65 y N: 7.37% con un rendimiento de 14.8%.

7.9.2 Espectroscopía IR

A continuación se muestra el espectro de IR en la figura 7.42 para el compuesto $[\text{FeL}^{12}][\text{B}\Phi_4]_2$. En él se observa una señal a 3237 cm^{-1} que corresponde a la vibración de las aminas. En 3053 cm^{-1} se observan las piridinas y en 2998 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de los metilenos de la cadena alifática. Al igual que en el espectro del compuesto final $[\text{FeL}^8][\text{B}\Phi_4]_2$, una señal muy importante es el movimiento del éter en 1030 cm^{-1} que igualmente es provocado por la adición de la molécula de etanol al compuesto de coordinación. En la tabla 7.21 están las vibraciones asignadas al compuesto final.

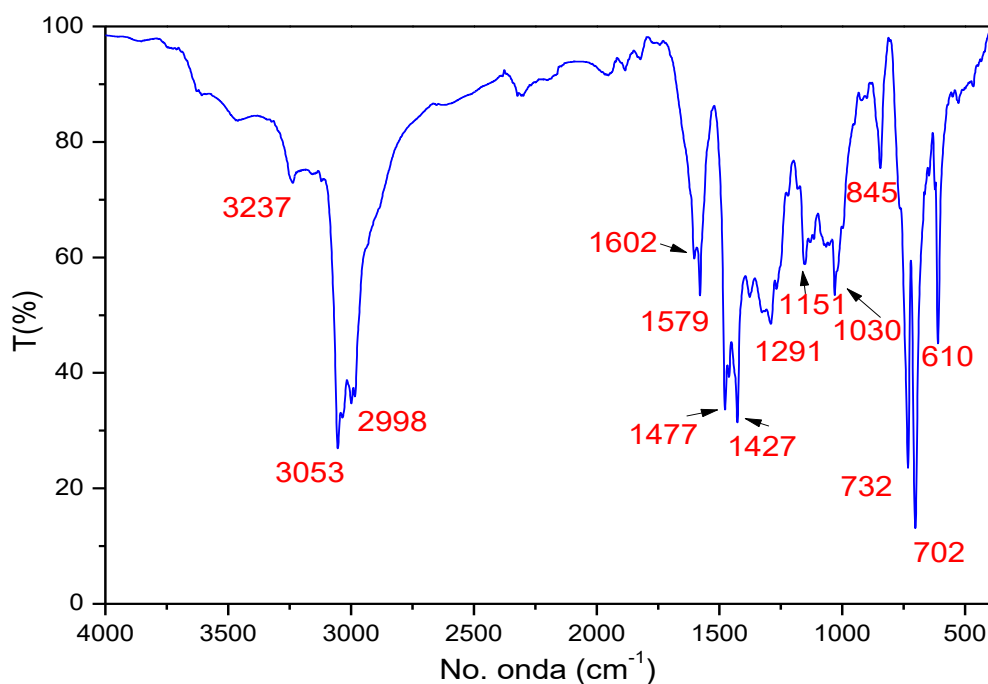


Figura 7.42 Espectro de IR del compuesto $[\text{FeL}^{12}][\text{B}\Phi_4]_2$

Tabla 7.21 Frecuencias asignadas a las vibraciones del compuesto $[\text{FeL}^{12}][\text{B}\Phi_4]_2$

Número de onda (cm^{-1})	Asignación
3237	N-H v
3053	C-H _{arom} v
2998	C-H _{alif}
1602	C=N _{arom}
1579	C=C _{arom} v
1477	-CH ₂ - _{alif}
1427	CH ₂ -N=C
1030	C-O-C
732 y 702	C-H _{arom} (monosustitución)

El compuesto final de la deshidrogenación oxidante $[\text{FeL}^{12}][\text{B}\Phi_4]_2$ cristalizó mostrándose las fotografías en la figura 7.43. Los cristales no resultaron adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. Para obtener dichos cristales se utilizó la técnica de purificación y cristalización descrita para el producto final $[\text{FeL}^8][\text{B}\Phi_4]_2$ en la sección 6.4.4.

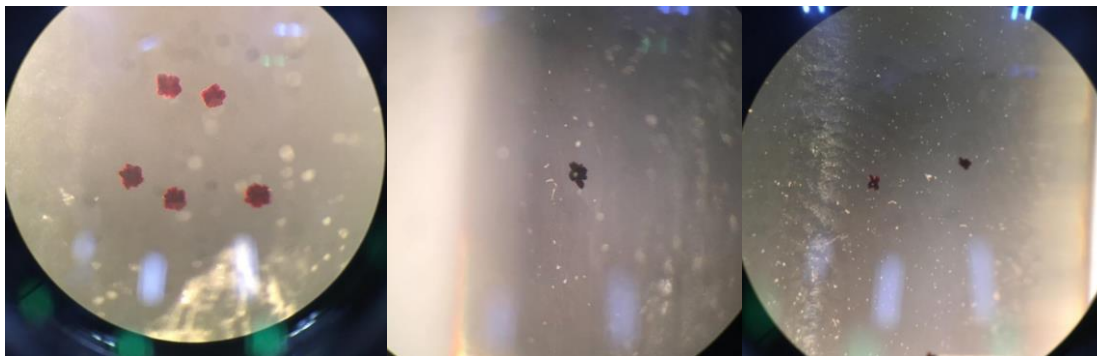


Figura 7.43 Fotografías de los cristales obtenidos del compuesto $[\text{FeL}^{12}][\text{B}\Phi_4]_2$

7.10 Estudio cinético de la reacción de deshidrogenación oxidante entre $\text{Fe}(\text{Me}_2\text{SO})_6(\text{NO}_3)_3$ y L^{10} en presencia de oxígeno

Hasta ahora se sabe que la reacción entre $\text{Fe}(\text{Me}_2\text{SO})_6(\text{NO}_3)_3$ y el ligante hexadentado L^{10} da como producto un compuesto de coordinación con el ligante oxidado a imina y el catión reducido a $\text{Fe}(\text{II})$, por lo que se propone que en esta reacción hay una transferencia electrónica por esfera externa, para lo cual se obtendrá con el estudio cinético la constante de velocidad y las propiedades redox del sistema para llevar a cabo la correlación lineal de energía libre de Marcus.

Al igual que en el sistema $[\text{FeL}^7]^{3+}$, se obtuvieron los espectros de UV/vis de las materias primas. El espectro del ligante L^{10} se observa en la figura 7.44, ahí hay dos bandas a 205 y 262 nm correspondientes a los anillos aromáticos de las piridinas y son causadas por las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de las mismas. A diferencia del espectro electrónico del ligante L^6 , no se encuentra la banda de 240 nm (figura 7.21) ya que aquella banda es causada por los efectos de los grupos metilos de la cadena alifática y que en el ligante L^{10} no posee.

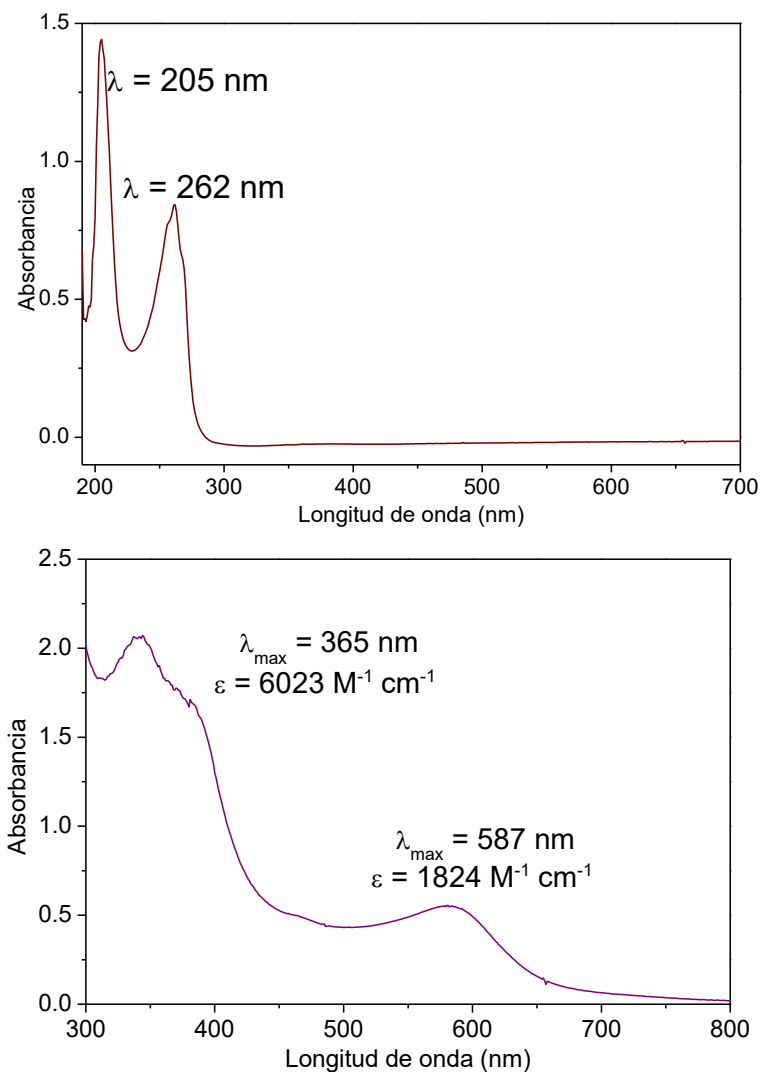


Figura 7.44 Espectro de UV/vis de una disolución etanólica 1×10^{-4} mol/L del ligante L^{10} (arriba) y el compuesto final $[FeL^{12}][B\Phi_4]_2$ (abajo).

Por último, el espectro de UV/vis se tomó de una disolución en acetona del compuesto final $[FeL^{12}][B\Phi_4]_2$, con Fe(II) y con el enlace tipo imina en el ligante coordinado (figura 7.44). Es posible observar dos máximos de absorbancia a dos longitudes de onda en $\lambda_1 = 365 \text{ nm}$ ($\epsilon = 6023 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) y $\lambda_2 = 587 \text{ nm}$ ($\epsilon = 1824 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Los valores de coeficientes de absorptividad molar son grandes para ambas señales, indicando que corresponden a transferencias de carga. Al igual que el compuesto $[FeL^8][B\Phi_4]_2$, se espera que las transiciones electrónicas para un compuesto octaédrico de Fe(II) sean ${}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ y ${}^1T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$, pero debido a que las bandas de transferencia de carga son muy grandes, es posible que dichas transferencias estén enmascaradas.

Se realizó el estudio cinético entre los reactivos L^{10} y $[Fe(Me_2SO)_6](NO_3)_3$ monitoreando los cambios espectrales en función del tiempo y se logró identificar dos procesos durante el

estudio cinético asignados a dos reacciones distintas, los cuales se describirán con mayor detalle a continuación.

7.10.1 Reacción de formación de complejo (primer paso)

Se mezclaron cantidades estequiométricas del ligante L^{10} y $[Fe(Me_2SO)_6](NO_3)_3$ a una concentración de 2×10^{-4} g/mol y a un $pH^* =$ de 8.52. La reacción se siguió espectrofotométricamente y se observaron variaciones en las absorbancias a 320 nm (disminución) y 400 nm (aumento) figura 7.45. La constante de velocidad observada de primer orden en este primer paso fue $k_{obs} = 1.43 \times 10^{-5} s^{-1}$.

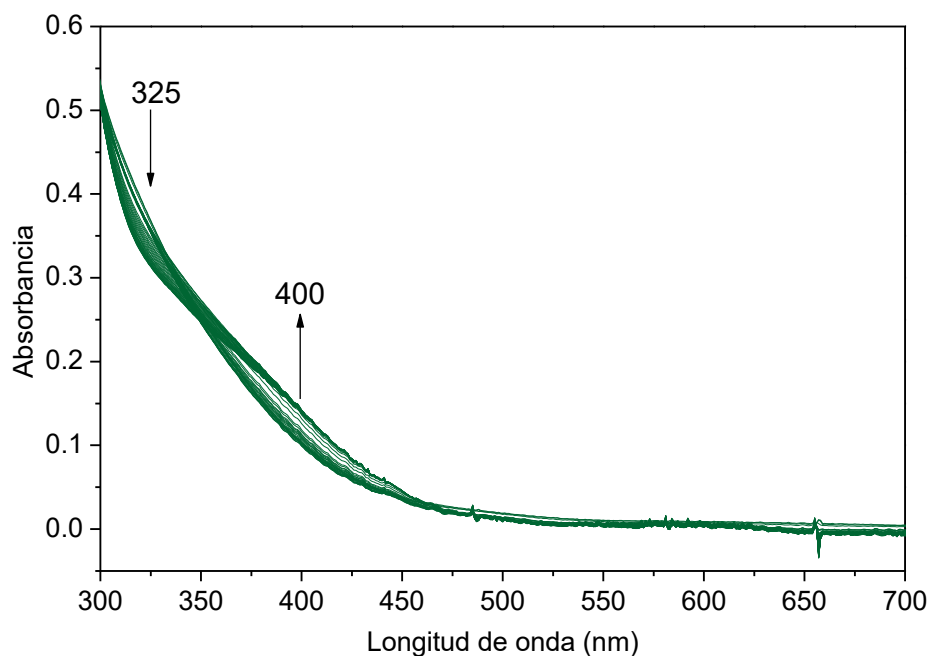


Figura 7.45 Cambios espectrales medidos por UV/vis para la reacción de formación de complejo entre el ligante L^{10} y $Fe(III)$

Este comportamiento es similar al ya trabajado en la sección anterior $[FeL^7]^{3+}$, por lo que se propone que siga la misma reactividad, sin embargo hace falta el estudio cinético completo para que se compruebe dicha hipótesis. Al igual que la reactividad observada para la formación de complejo de los reactivos L^6 y $[Fe(Me_2SO)_6](NO_3)_3$, el hierro (III) se coordina a los nitrógenos y simultáneamente hay un ataque nucleofílico del etanol al carbono terciario

que se encuentra en el anillo de imidazolidina (figura 7.46), lo que ocasiona que se abra el anillo de imidazolidina y además que se incorpore el fragmento etoxi al compuesto de coordinación.

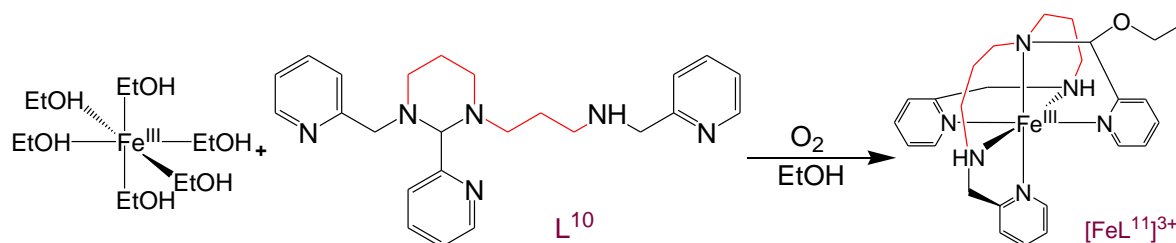


Figura 7.46 Reacción de formación de complejo entre el ligante L^{10} y $Fe(III)$

7.10.2 Reacción de deshidrogenación oxidante (segundo paso)

Análogo al sistema ya reportado $[FeL^7]^{3+}$, aparece un segundo proceso dentro del estudio cinético. Para lo cual se monitorearon los cambios de absorbancia mediante UV/vis cada hora durante 48 horas, fue posible observar aumentos en las absorbancias a 400 y 609 nm (figura 7.47). Con estos datos se construyó una gráfica $\ln[A_{\infty} - A]$ respecto al tiempo (figura 7.48). La reacción obedeció una reacción de primer orden con un valor de $k_{obs} = 6.135 \times 10^{-6} s^{-1}$.

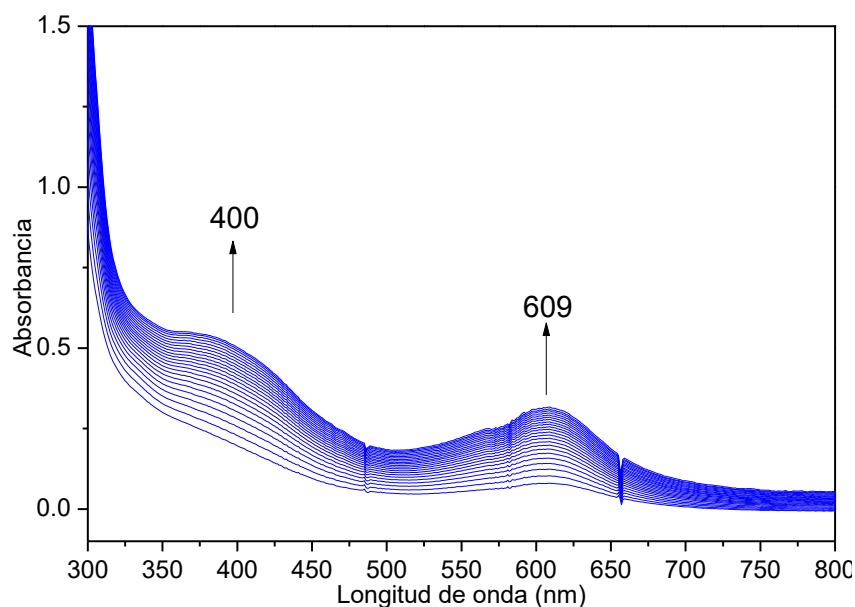


Figura 7.47 Cambios espectrales medidos por UV/vis para la reacción de deshidrogenación oxidante del compuesto $[FeL^{11}]^{3+}$.

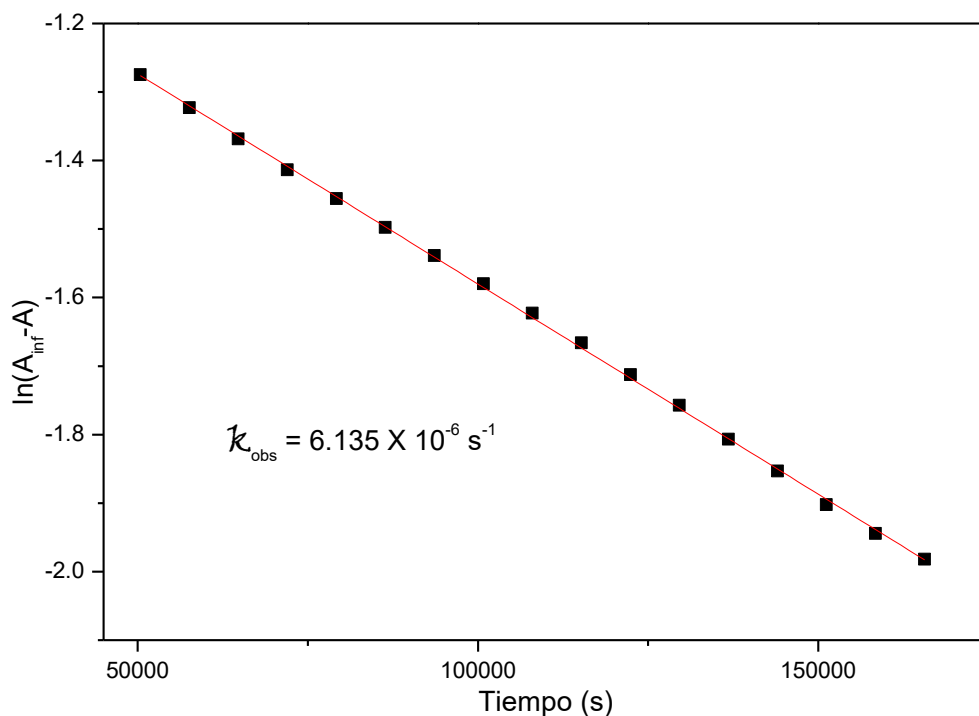


Figura 7.48 Variación en la absorbancia a $\lambda=400$ nm para la determinación de la constante observada de la deshidrogenación oxidante del compuesto $[\text{FeL}^{11}]^{3+}$ a un pH = 8.52, $[\text{O}_2] = 0.07$ mmol/L, $\mu = 0.01$ M y $T = 60^\circ \text{C}$.

Se propone el segundo paso del proceso corresponda a la reacción de deshidrogenación oxidante, donde se lleva a cabo la transferencia electrónica entre el compuesto de coordinación y el oxígeno, apareciendo el enlace tipo imina y la reducción de hierro.

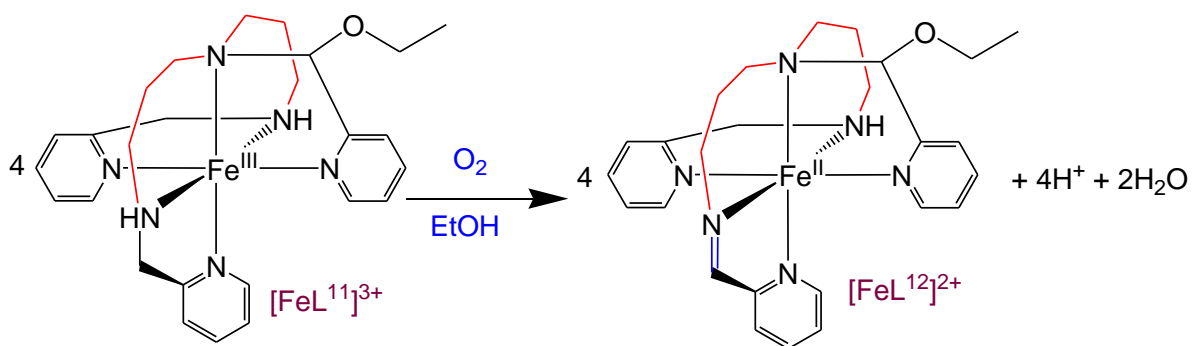


Figura 7.49 Reacción de deshidrogenación oxidante de compuesto $[\text{FeL}^{11}]^{3+}$ a $[\text{FeL}^{12}]^{2+}$ en presencia de oxígeno

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Es importante mencionar que la reacción de deshidrogenación para el sistema $[\text{FeL}^{11}]^{3+}$, es el más lento de los tres sistemas abordados en este proyecto ya que se obtuvo una constante de velocidad $k_{\text{obs}} = 6.135 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ y es el que tiene el valor más bajo de todos los sistemas estudiados. Esto se puede explicar gracias a que los anillos quelatos que se forman en el compuesto de coordinación del sistema $[\text{FeL}^{11}]^{3+}$ son de seis miembros, y este tipo de arreglos son menos estables que los de cinco miembros, tal como se muestran en los sistemas $[\text{FeL}^3]^{3+}$ y $[\text{FeL}^7]^{3+}$.

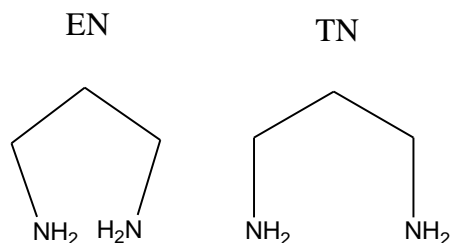


Tabla 7.22 Parámetros termodinámicos para compuestos de coordinación con ligantes donadores de nitrógeno.

Ion metálico	Complejo	EN			TN		
		log K	ΔH	ΔS	log K	ΔH	ΔS
Cu(II)	ML	10.48	-12.6	6	9.68	-11	6
Cu(II)	ML ₂	19.57	-25.2	5	16.79	-22	2
Ni(II)	ML	7.33	-9	3	6.3	-7.8	3
Ni(II)	ML ₂	13.41	-18.3	0	10.78	-15	-2
Cd(II)	ML	5.42	-6	5	4.47	-5	4
Cd(II)	ML ₂	9.600	-13.3	-1	7.18	-10	-1

En la tabla 7.22 se muestra que la menor estabilidad de los anillos de seis miembros frente a los de cinco miembros, tiene una menor contribución de la entalpía. Se puede afirmar que también depende del ángulo de mordida la estabilidad de los anillos, en la figura 7.50 es posible observar los ángulos ideales para los anillos de cinco y seis miembros.

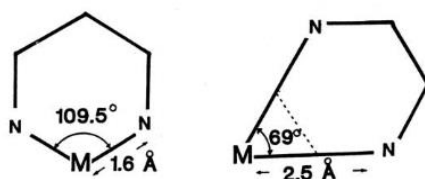


Figura 7.50 Ángulos de mordida ideales para anillos de cinco y seis miembros dentro de un compuesto de coordinación.

Sea observado que los ligantes cíclicos, pueden estabilizar la formación de los anillos de seis miembros, explicándose porque el ángulo de mordida es mayor para esos ligantes que para nuestro sistema que es un ligante lineal.

7.11 Correlación Lineal de Energía Libre de Marcus

Los sistemas que se tienen contemplados para la realización de la recta de Marcus son $[\text{FeL}^3]^{3+}$, $[\text{FeL}^7]^{3+}$ y $[\text{FeL}^{11}]^{3+}$, para lo cual en el sistema $[\text{FeL}^3]^{3+}$ ya se cuenta con el valor de la constante de velocidad $k_{\text{DO}} = 3.80 \times 10^7 \text{M}^{-2}\text{s}^{-1}$ y un potencial de media onda $E_{1/2} = -0.425 \text{V}/\text{Fc}^+ - \text{Fc}$. Para el sistema $[\text{FeL}^3]^{3+}$, se obtuvo en el presente trabajo el potencial de media onda $E_{1/2} = -0.479 \text{V}/\text{Fc}^+ - \text{Fc}$, con los estudios cinéticos se obtuvieron las constantes $k_{\text{EtO}} = 2.03 \times 10^6 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $k_{\text{O}_2} = 0.3007 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ indicando una mayor velocidad para el sistema $[\text{FeL}^7]^{3+}$ que el sistema ya reportado $[\text{FeL}^3]^{3+}$, sin embargo falta obtener la constante de velocidad k_{DO} . Para el sistema $[\text{FeL}^{11}]^{3+}$ el estudio cinético muestra que dicho sistema es el más lento de los tres sistemas con una constante observada $k_{\text{obs}} = 6.135 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$, a pesar de que falta hacer más experimentación y de que no se puede hacer una comparación directa con los otros sistemas, estos resultados experimentales muestran la lentitud del sistema $[\text{FeL}^{11}]^{3+}$ frente a los sistemas $[\text{FeL}^3]^{3+}$ y $[\text{FeL}^7]^{3+}$. Con los resultados obtenidos hasta este momento es posible hacer una representación de lo que sería la Correlación Lineal de Energía Libre de Marcus mostrada a continuación:

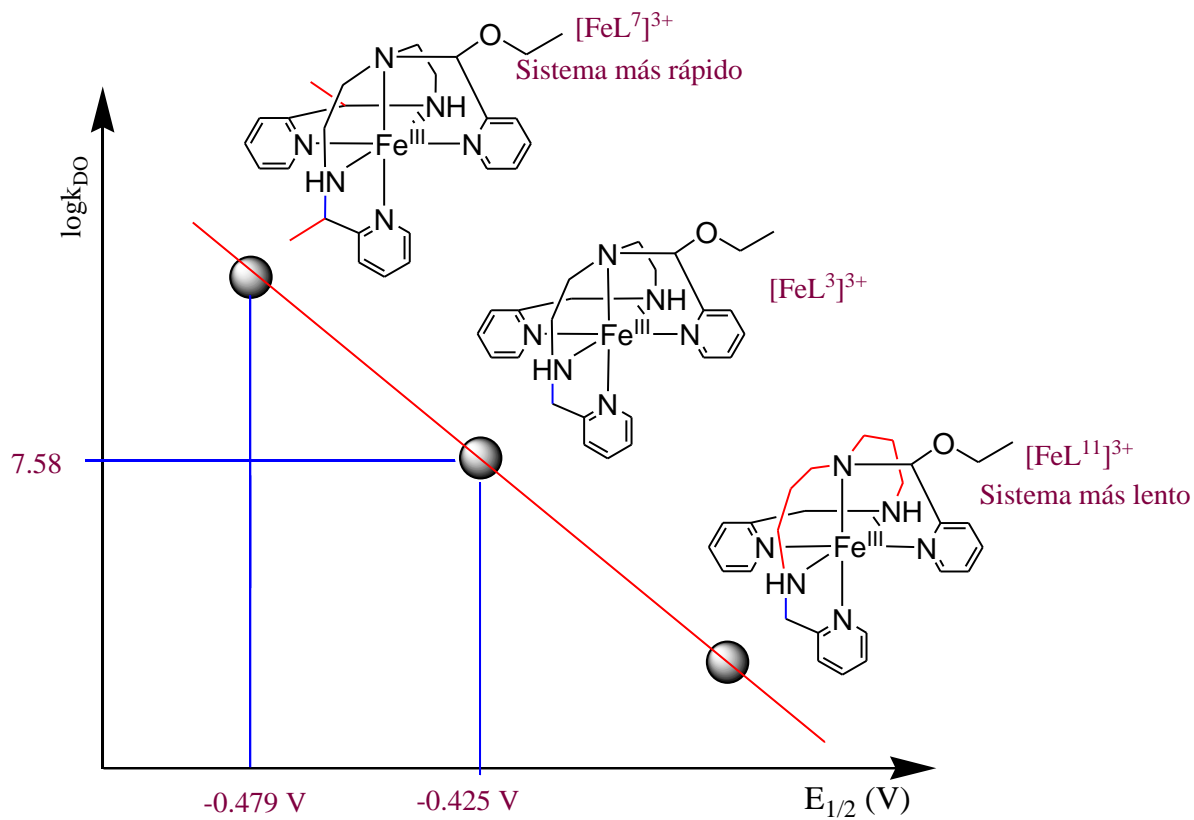


Figura 7.51 Representación de la Correlación Lineal de Energía Libre de Marcus, representando las velocidades de los tres sistemas $[\text{FeL}^3]^{3+}$, $[\text{FeL}^7]^{3+}$ y $[\text{FeL}^{11}]^{3+}$ y mostrando el potencial de media onda obtenido para los sistemas $[\text{FeL}^3]^{3+}$ y $[\text{FeL}^7]^{3+}$.

8. CONCLUSIONES

Se llevó a cabo la reacción entre L^6 y $[Fe(Me_2SO)_6](NO_3)_3$ para la síntesis de $[FeL^8][B\Phi_4]_2$, y confirmado su estructura mediante análisis elemental, RMN y difracción de rayos X de monocristal.

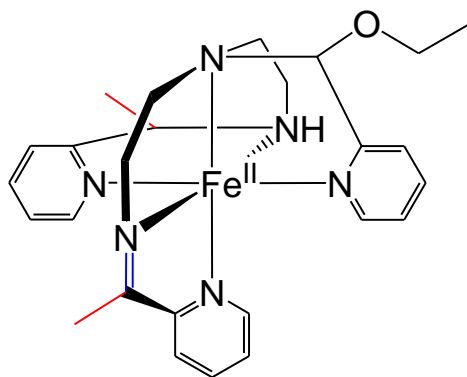


Figura 8.1 Compuesto final $[FeL^8]^{2+}$, producto de la deshidrogenación oxidante

Se llevó a cabo el estudio cinético entre los reactivos L^6 y $[Fe(Me_2SO)_6](NO_3)_3$ mediante espectrofotometría UV/vis en oxígeno, observándose que la reactividad se lleva a cabo en dos pasos: La primera corresponde a la formación de complejo $[FeL^7]^{3+}$ y la segunda es la reacción de deshidrogenación oxidante $[FeL^8]^{2+}$, el hallazgo es importante porque esta reacción sigue la misma reactividad que el compuesto ya reportado $[FeL^3]^{3+}$ por lo que se propone que siguen el mismo mecanismo propuesto por esfera externa, importante para la Correlación Lineal de Energía Libre de Marcus.

Se encontró una nueva metodología de purificación y cristalización para los compuestos de hierro $[FeL^8][B\Phi_4]_2$ y $[FeL^{12}][B\Phi_4]_2$, consiguiéndose alta pureza de los productos y una forma de obtener cristales constantemente que ayudó a obtener la estructura química del compuesto $[FeL^8][B\Phi_4]_2$.

En el sistema $[FeL^7]^{3+}$, los estudios cinéticos confirmaron que la reacción de formación de complejo es independiente de la concentración del pH^* .

Al igual que el compuesto ya reportado $[FeL^3]^{3+}$, el estudio cinético realizado en el sistema $[FeL^7]^{3+}$, indica que la reacción de deshidrogenación oxidante en oxígeno depende de la concentración de $[EtO^-]$ y que entre a un pH^* más alcalino la reacción se acelera, obteniéndose una constante de segundo orden $k_{EtO^-} = 2.03 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. De manera análoga cuando el pH^* se mantiene constante y la concentración de oxígeno en el medio incrementa, la reacción de DO se acelera, obteniéndose una constante de segundo orden

de $k_{O_2} = 0.3007 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ e indicando que la reacción de DO tiene una activación por parte del oxígeno y así obteniéndose la siguiente ley de velocidad:

$$-\frac{d[FeL_7^{3+}]}{dt} = k_{DO}[FeL_7^{3+}][EtO^-][O_2]$$

Haciendo una comparación entre las constantes de velocidad de segundo orden obtenidas en este trabajo en el sistema $[FeL^7]^{3+}$ y para el sistema ya estudiado $[FeL^3]^{3+}$, en la tabla 7.1 se observan que las dos constantes (k_{EtO^-} y k_{O_2}) son mayores para el sistema $[FeL^7]^{3+}$ “metilado”, por lo que podemos concluir que la velocidad en la deshidrogenación oxidante en el sistema $[FeL^7]^{3+}$ es mayor que para el sistema $[FeL^3]^{3+}$. La diferencia de velocidad puede explicarse en base al efecto inductivo que ejercen los grupos metilo de la cadena alifática.

Tabla 8.1 Comparación entre las constantes cinéticas dependientes de la concentración de $[EtO^-]$ y $[O_2]$ (k_{EtO^-} y k_{O_2}) para los sistemas $[FeL^3]^{3+}$ y $[FeL^7]^{3+}$

	$[FeL^3]^{3+} (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$	$[FeL^7]^{3+} (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$
k_{EtO^-}	3.02×10^5	2.03×10^6
k_{O_2}	0.0914	0.3007

El estudio electroquímico permitió detectar el intermediario de la reacción, que es el complejo de hierro (III) $[FeL^7]^{3+}$. El valor de potencial de media onda para dicho complejo en la tabla 8.2, comparándose con el sistema ya reportado $[FeL^3]^{3+}$. En donde se puede apreciar que el potencial de media onda para el compuesto $[FeL^7]^{3+}$ es menor y es el valor necesario para construir la gráfica una correlación lineal de Marcus.

Tabla 8.2 Comparación entre las constantes termodinámicas $E_{1/2}$ para los sistemas $[FeL^3]^{3+}$ y $[FeL^7]^{3+}$

	$[FeL^3]^{3+}$	$[FeL^7]^{3+}$
$E_{1/2} (\text{V}/\text{Fc}^+ - \text{Fc})$	-0.425	-0.479

El estudio cinético comparativo entre los reactivos L^{10} y $[Fe(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_3$ mediante espectrofotometría UV/vis, al igual que para los sistemas $[FeL^3]^{3+}$ y $[FeL^7]^{3+}$, se observó que la reacción se lleva a cabo en dos pasos: La primera correspondiendo a la formación de complejo $[FeL^{11}]^{3+}$ y la segunda a la reacción de deshidrogenación oxidante $[FeL^{12}]^{2+}$. Con estos resultados se puede concluir ahora que los tres sistemas: $[FeL^3]^{3+}$, $[FeL^7]^{3+}$ y $[FeL^{11}]^{3+}$

CONCLUSIONES

poseen la misma reactividad, por lo que se propone que pueden llegar a correlacionar linealmente sus constantes cinéticas y termodinámicas para dar evidencia de que la transferencia electrónica entre el oxígeno y el compuesto de coordinación es por esfera externa.

En el estudio cinético para el sistema $[\text{FeL}^{11}]^{3+}$ y oxígeno, se observa que la velocidad de reacción es más lenta porque se obtuvo una constante de velocidad $k_{\text{obs}} = 6.135 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ y presenta el valor más bajo de todos los sistemas estudiados, esto se puede explicar en base a los anillos quelatos que se forman en el compuesto de coordinación, ya que los anillos de seis miembros son menos estables que los de cinco miembros.

Con el trabajo ya realizado es posible construir una representación de la Correlación Lineal de Energía Libre con los sistemas $[\text{FeL}^3]^{3+}$, $[\text{FeL}^7]^{3+}$ y $[\text{FeL}^{11}]^{3+}$.

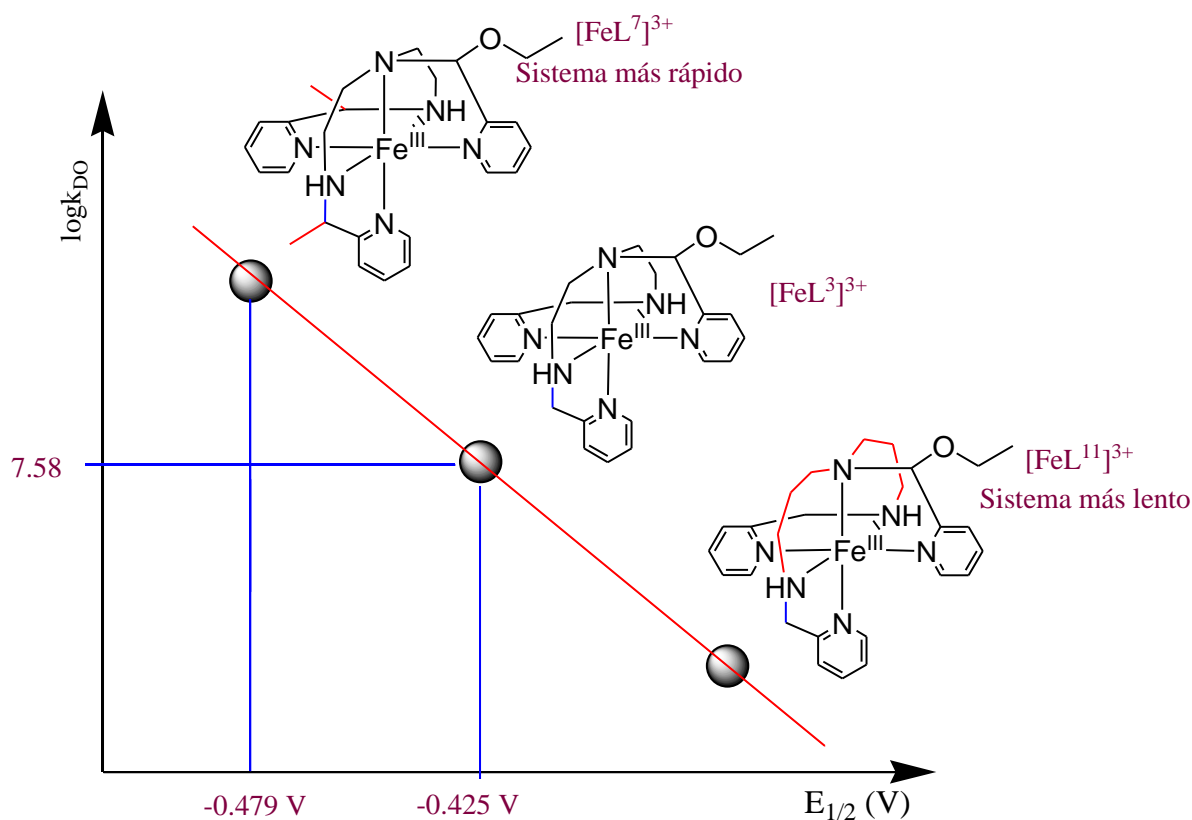


Figura 8.2 Representación de la Correlación Lineal de Energía Libre de Marcus, representando las velocidades de los tres sistemas $[\text{FeL}^3]^{3+}$, $[\text{FeL}^7]^{3+}$ y $[\text{FeL}^{11}]^{3+}$ y mostrando el potencial de media onda obtenido para los sistemas $[\text{FeL}^3]^{3+}$ y $[\text{FeL}^7]^{3+}$.

9. PERSPECTIVAS

Se podrá obtener la constante cinética de tercer orden para el compuesto $[\text{FeL}^7]^{3+}$, variando la constante de velocidad $k_{\text{Eto-}}$ con respecto a la concentración de oxígeno en el medio.

Se podrá estimar la constante cinética k_{DO} de tercer orden para el compuesto $[\text{FeL}^7]^{3+}$ “metilado”, que junto con el valor de potencial de media onda $E_{1/2} = -0.373 \text{ V/Fc}^+ - \text{Fc}$ obtenido en el estudio electroquímico, ya se obtendría un punto más para continuar con la construcción de la correlación lineal de energía libre termodinámica-cinética.

Se podrán resolver los cristales de compuesto final obtenido $[\text{FeL}^{12}][\text{B}\Phi_4]_2$ “cadena larga”, y se obtendrá la estructura química.

Se podrá hacer todo el estudio cinético para la reacción de deshidrogenación oxidante entre los reactivos L^{10} “cadena larga” y $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_3$ para dar $[\text{FeL}^{11}]^{3+}$ mediante espectrofotometría UV/vis. Esto para obtener la constante cinética k_{DO} de tercer orden.

Se podrá realizar el estudio electroquímico entre los reactivos L^{10} “cadena larga” y $[\text{Fe}(\text{Me}_2\text{SO})_6](\text{NO}_3)_3$ para iniciar la búsqueda del intermediario $[\text{FeL}^{11}]^{3+}$ y detectar el valor de potencial de media onda $E_{1/2}$. Con esto se tendrán tres puntos en la correlación de Marcus.

Con el fin de ampliar la gráfica de la correlación de Marcus, se proponen las siguientes estructuras:

