



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO



FACULTAD DE QUÍMICA

CINÉTICA DE LA DESHIDROGENACIÓN
OXIDATIVA DE UN COMPUESTO DE
HIERRO CON UN LIGANTE NITROGENADO.

T E S I S

Que para obtener el título de:

QUÍMICO

PRESENTA:

JUAN PABLO SAUCEDO VÁZQUEZ



MÉXICO, D.F.

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

MAYO DE 2004



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

JURADO:

Presidente	Dra. Norah Yolanda Barba Beherens.
Vocal	Dra. Laura María Gasque Silva.
Secretario	Dra. Martha Elena Sosa Torres.
1er Suplente	Dra. Silvia Elena Castillo Blum.
2º Suplente	Dr. Juvenal Flores de la Rosa.

LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

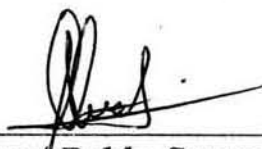
Laboratorio 212.
Departamento de Química Inorgánica.
División de estudio de Posgrado.
Facultad de Química.
Universidad Nacional Autónoma de México.

Asesor



Dra. Martha Elena Sosa Torres.

Sustentante




Juan Pablo Saucedo Vázquez.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Saucedo Vázquez

Juan Pablo

FECHA: 28 Mayo 2004

FIRMA: 

México, D. F., mayo de 2004

DEDICATORIAS

A mis padres

Por brindarme su amor, su apoyo, su ejemplo, su fortaleza y sobre todo por regalarme la mejor familia que se puede tener. (Los amo)

A Maura

Por estar junto a mi en todo momento,
por ser el complemento que llena
mi vida y sobre todo por el amor
que nos mantiene unidos.
(I love you to much)

A Masarely

Por soportarme todos estos años,
por que siempre serás mi hermanita
y por el cariño que me has dado desde
que diste tus primeros pasos.
(te quiero Masita)

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

A la Facultad de Química.

A la Dra. Martha Elena Sosa Torres por la dirección de esta tesis, por todo su apoyo y por creer en mí.

A la Dra. Noráh Barba Behrens, a la Dra. Laura Gasque y a la Dra. Silvia Castillo por los valiosos comentarios.

Al Dr. Peter M. H. Kroneck por su valiosa colaboración en los experimentos de EPR.

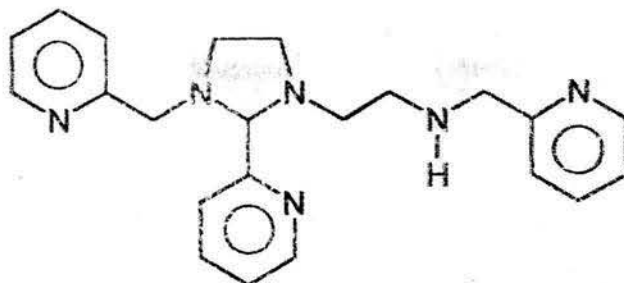
A mis compañeros del laboratorio 212: Marcos Flores, Ana Laura, Alejandro Solano, Jayanthi Narayanan, Enrique Alducín, Víctor Ugalde, Idania Vargas y Ociel Cortéz.

A los amigos que siempre han estado conmigo: Ramón González Blancas, Rocío Cervantes (chío), Alberto Romero, Patricia Villarreal, Silvia, Agustín, Apolinar, Omar y Daniel.

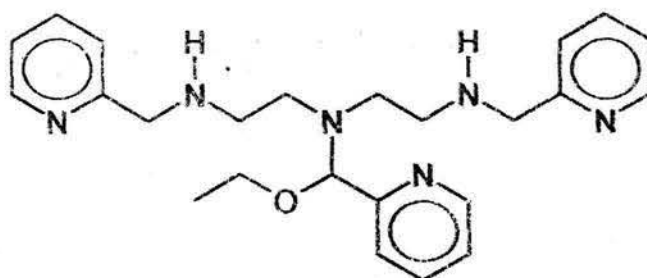
Y por supuesto en especial al Sr. Arturo Hernández, a la Sra. Micaela Liñán, a sus hijos Gerardo, Gustavo, Arturo y a Viridiana por su cariño y por considerarme parte de su familia.

Abreviatura	Interpretación
EPR	"Electronic Paramagnetic Resonance", Resonancia Paramagnética Electrónica
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
UV	Ultravioleta
Vis	Visible
λ	Longitud de onda
Ppm	Parte por millón
MHz	Mega Hertz
IR	Infrarrojo
μ_{ef}	Momento magnético efectivo
MB	Magnetón de Bohr
PM	Peso molecular
TF	Temperatura de fusión
TE	Temperatura de ebullición
ρ	Densidad
DMSO	Dimetilsulfóxido
$\text{B}\phi_4^-$	Tetrafenilborato

CLAVES DE LOS DIFERENTES LIGANTES

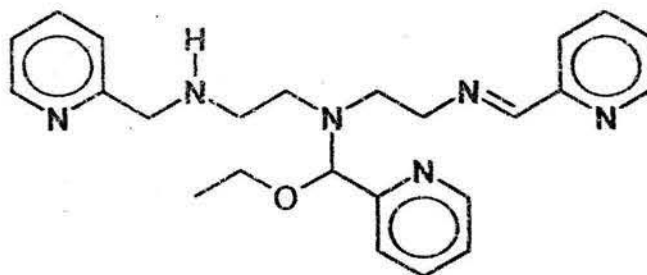


Tripod en su forma imidazolidinica.



L

tripod=1,9-bis(2'-piridil)-5-[etoxi-2"-pidil]metil]-2,5,8-triazanonano

L²

1,9-bis(2'-piridil)-5-[etoxi-2"-pidil]metil]-2,5,8-triazanon-1-eno

	PÁGINA
INTRODUCCIÓN	2
CAPÍTULO I	
1.0 ANTECEDENTES	3
1.1 GENERALIDADES DEL HIERRO	3
1.2 REACCIONES DE DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA	4
1.2.1 LIGANTES MACROCÍCLICOS	6
1.2.2 LIGANTES BIDENTADOS	7
1.2.3 DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA EN COMPLEJOS DE HIERRO	9
1.2.4 MECANISMOS DE LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA	11
1.3 RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (EPR)	17
1.3.1 COMPUESTOS DE HIERRO ESTUDIADOS MEDIANTE EPR	19
CAPÍTULO II	
2.0 OBJETIVO	28
2.1 OBJETIVOS PARTICULARES	28
CAPÍTULO III	
3.0 PARTE EXPERIMENTAL	29
3.1 REACTIVOS	29
3.1.1 LÍQUIDOS	29
3.1.2 SÓLIDOS	29
3.2 TÉCNICAS EMPLEADAS	30
3.2.1 ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA	30
3.2.2 RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA	30
3.2.3 MEDICIONES POTENCIOMÉTRICAS	30
3.2.4 ESPECTRO DE ABSORCIÓN INFRARROJO	30
3.2.5 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	30
3.2.6 ANÁLISIS ELEMENTAL	30
3.3 SÍNTESIS Y PURIFICACIÓN DE MATERIAS PRIMAS	31
3.3.1 SÍNTESIS DE TRICLORHIDRATO DE 1,9-BIS(2'-PIRIDIL)-2,5,8- TRIAZANONANO, (PICDIEN•3 HCl)	31
3.3.2 SÍNTESIS DEL LIGANTE 1-[3'-AZA-4'-(2"-PIRIDIL)-BUTANO]-2-(2"- PIRIDIL)-3-[METIL-(2""-PIRIDIL)]-IMIDAZOLIDINA	31
3.3.3 SÍNTESIS DE NITRATO DE HEXADIMETILSULFÓXIDOHIERRO(III), [Fe(DMSO) ₆](NO ₃) ₃	32
3.4 pH EN ETANOL	32
3.5 MEDICIONES CINÉTICAS	34
3.5.1 MEDICIONES EN ATMÓSFERA DE NITRÓGENO	35
3.5.2 CINÉTICA EN ATMÓSFERA DE OXÍGENO	38
3.5.3 EFECTO DE LiCl EN LA CINÉTICA DE LA REACCIÓN	40
3.6 ESTUDIO DE RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (EPR)	44

CAPITULO IV

4.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46
4.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS	47
4.1.1 picdien•3HCl	47
4.1.2 [Fe(DMSO) ₆](NO ₃) ₃	48
4.2 CINÉTICA	50
4.2.1 CINÉTICA EN ATMÓSFERA DE NITRÓGENO	52
4.2.2 CINÉTICA EN ATMÓSFERA DE OXÍGENO	60
4.2.3 INFLUENCIA DE LiCl EN LA CINÉTICA DE LA REACCIÓN	67
4.2.3.1 INFLUENCIA DE LiCl SOBRE LA CINÉTICA EN ATMÓSFERA DE NITRÓGENO	67
4.2.3.2 INFLUENCIA DE LiCl SOBRE LA CINÉTICA EN ATMÓSFERA DE OXÍGENO	71
4.3 ESTUDIO DE RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA	74
4.3.1 ESTUDIO DE EPR DE LA REACCIÓN EN ATMÓSFERA DE NITRÓGENO	75
4.3.2 ESTUDIO DE EPR DE LA REACCIÓN EN PRESENCIA DE LiCl Y ATMÓSFERA DE NITRÓGENO	77
4.3.3 ESTUDIO DE EPR DE LA REACCIÓN EN ATMÓSFERA DE OXÍGENO	86

CAPITULO V

5.0 CONCLUSIONES	89
ÍNDICE DE FIGURAS	94
ÍNDICE DE TABLAS	98

INTRODUCCIÓN

El hierro es uno de los metales de transición más versátil, un ejemplo de esta versatilidad es su presencia dentro de los sistemas biológicos. Participa como centro activo en enzimas como la hemoglobina y mioglobina cuyas funciones son el transporte y almacenamiento de O_2 respectivamente, en la catalasa la cual participa en el metabolismo del H_2O_2 , en oxidasas y en enzimas como los citocromos que participan en el transporte de electrones.

Uno de los procesos de transferencia de electrones más importantes en los seres vivos se da durante la respiración celular. Un miembro muy importante de esta cadena de transferencia electrónica es el citocromo en el que encontramos al hierro como centro activo coordinado a un anillo de porfirina y a dos aminoácidos en posiciones axiales. Por esta razón la síntesis y el estudio de la reactividad de compuestos de hierro con ligantes donadores por N toma gran importancia para el entendimiento de estas reacciones biológicas.

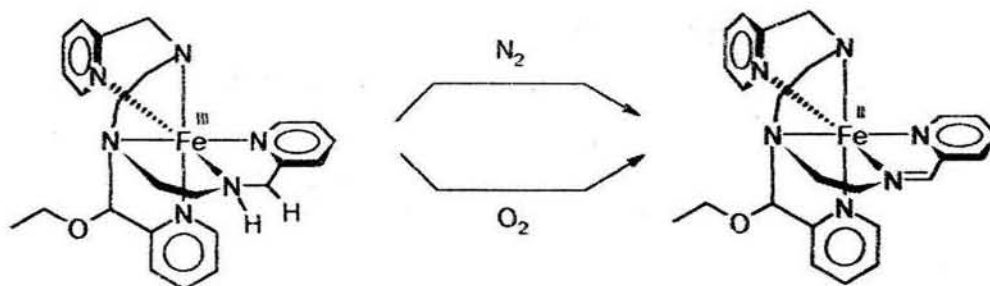
Las reacciones de deshidrogenación oxidativa de alcoholes y aminas se encuentran dispersas en la bioquímica, por ejemplo en las reacciones catalizadas por la alcohol deshidrogenasa, galactosa oxidasa y la amino oxidasa, o en sistemas que participan en los procesos de degradación de proteínas y tienen una potencial importancia con miras a la operación de celdas de combustible basadas en alcoholes simples como el metanol.

Se han encontrado compuestos de hierro(III) con aminas primarias y secundarias que presentan reacciones de deshidrogenación oxidativa, llegando a la obtención de ligantes oxidados imina y la reducción del metal. Pocos ejemplos encontramos de este tipo de reacciones con ligantes polidentados y partiendo del complejo con Fe(III). A pesar de que este tipo de reacciones se viene estudiando desde los años 60s con ligantes macrocíclicos no hay evidencia que nos explique los mecanismos de reacción que se han propuesto para la reacción de deshidrogenación oxidativa.

En este trabajo se da evidencia cinética y espectroscópica del mecanismo de reacción propuesto para la reacción de deshidrogenación oxidativa (Figura 1) que sufre el ligante 1,9-bis(2'-piridil)-5-[(etoxi-2"-piridil)metil]-2,5,8-triazanonano (tripod) reportada por nuestro grupo de trabajo¹.

¹ Ugalde-Saldivar, V. M.; Sosa-Torres, M. E.; Ortiz-Frade, L.; Bernès, S.; Höpft, H. J. *Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 3099

El estudio cinético fue realizado usando espectrofotometría UV-visible en condiciones de atmósfera de nitrógeno y en atmósfera de oxígeno. Además se evaluó la influencia del LiCl en las reacciones involucradas en el sistema en estudio. La presencia de radicales libres como especies intermediarias en el mecanismo de reacción se pudo demostrar mediante un estudio de epr.



$$\text{N}_2 : -\frac{d[\text{Fe}(\text{Tripod})]^{3+}}{dt} = 5.268 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} [\text{Fe}(\text{Tripod})]^{3+} [\text{OH}^-]$$

$$\text{O}_2 : -\frac{d[\text{Fe}(\text{Tripod})]^{3+}}{dt} = 2.52 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} [\text{Fe}(\text{Tripod})]^{3+} [\text{OH}^-]$$

Figura 1 Reacción de deshidrogenación oxidativa que sufre el ligante tripod en el complejo $[\text{FeL}]^{3+}$.

1.0 ANTECEDENTES

1.1 Generalidades del hierro

El hierro se conoce desde tiempos prehistóricos y ningún otro elemento ha jugado un papel tan importante en el progreso material del hombre. El hierro es el metal más abundante después del aluminio y ocupa el cuarto lugar en abundancia en la corteza terrestre (4.7 %). Se considera que el núcleo terrestre consiste en su mayoría de hierro y níquel y la presencia de numerosos meteoritos que contienen hierro sugiere que abunda en todo el sistema solar. Los principales minerales del hierro son: hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), limonita [$\text{FeO}(\text{OH})$] y la siderita (FeCO_3)¹.

El hierro es el metal de transición más común en la biología. Todas las plantas, animales y bacterias usan el hierro, los procesos y reacciones en los cuales participa el hierro son cruciales para la sobrevivencia de los organismos terrestres, e incluyen la reducción de ribonucleótidos (síntesis de ADN), producción de energía (respiración), conversión de energía (fotosíntesis), reducción de nitrógeno, transporte de oxígeno (respiración, contracción muscular), y oxigenación. A lo largo de los metales de transición usados en organismos vivos, el hierro es el más abundante en el ambiente. Este podría ser un factor que explique la predominancia biológica del hierro.

La versatilidad de la química del hierro se refleja en la variedad de papeles que juega dentro de los sistemas biológicos, por eso es común encontrarlo como centro activo en procesos de transporte de oxígeno y electrones en nitrogenasas, en muchas oxidasas y metaloenzimas como las hidrogenasas y reductasas.

La distribución de complejos específicos de hierro en los organismos vivos depende mucho de la función de este. Por ejemplo, encontramos al hierro en enzimas como los *citocromos* los cuales son miembros importantes en las cadenas de transferencia de electrones como la de la respiración celular. La cantidad total de hierro en los humanos es alta, promediando entre tres y cinco gramos de hierro para un adulto sano. La mayoría del hierro está presente en el cuerpo humano en la hemoglobina, la proteína del plasma encargada del transporte de oxígeno, donde la función del hierro es liberar oxígeno para la respiración. Una cantidad mucho más pequeña de hierro está presente en la mioglobina, una proteína muscular encargada del almacenamiento de oxígeno. Para el transporte, la más importante de este grupo de proteínas que contienen hierro es la transferrina, la proteína del plasma que se encarga de la transferencia del

¹Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the elements*. 1ª ed. Pergamon Press. NY, USA, 1990. pp. 1242-1253

hierro de los sitios de almacenamiento del cuerpo a lugares donde las células realizan la síntesis de proteínas con hierro; los mayores consumidores de hierro en los vertebrados son los glóbulos rojos de la sangre².

En proteínas como la *citocromo c* nitrito reductasa³, el centro activo contiene cinco átomos de hierro coordinados a un grupo hemo cada uno y dos histidinas en las posiciones axiales. Por ello, la síntesis de muchos compuestos de coordinación con hierro se realizan pensando en modelos químicos que reproduzcan las propiedades espectroscópicas, estructurales, redox, electroquímicas, etc. de este tipo de complejos biológicos de hierro que de otra forma serían propiedades difíciles de estudiar en los procesos biológicos reales.

1.2 Reacciones de deshidrogenación oxidativa

Los metales de transición pueden jugar un papel determinante en la reactividad de sustratos orgánicos. Su influencia va desde la inhibición o activación de sustituciones nucleofílicas, promoción de algunos tipos especiales de síntesis asistida por el metal, la inducción de oxidación de ligantes, hasta la introducción de nuevos patrones de reactividad en los sustratos. Un caso especial de reactividad de los ligantes se da en numerosos aminocomplejos de Cu(II)⁴, Ni(II)⁵, Co(III)⁶, Fe(II)⁷, Os(II)⁸ y Ru(II)⁹ en los cuales se observa una oxidación de los ligantes dando especies

²Bertini, I.; Gray, H.; Lippard, S.; Valentine, J. S. *Bioinorganic Chemistry*. University Science Books. USA 1994, pp. 1-9.

³Kroneck, P. M. H.; Einsle, O.; Messerschmidt, A.; Stach, P.; Bourenkov, G. P.; Bartunik, H. D.; Huber, R.; *Nature*. 400, 1999, 476-480.

⁴Olson, D.C.; Vasilevskis, J. *Inorg. Chem.* 10 No. 3 (1971) 463.

⁵Dilli, S.; Maitra, A. S.; Patsalides, E. *Inorg. Chem.* Vol. 21, No. 7 (1982) 2832; Holm, R. H., Truex, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 4529; Curtis, N.F. *J. Chem. Soc. A.*(1971) 2834.

⁶Murakami, N. Y.; Almeida, M. A.; Utsuno, S.; *Polyhedron*. Vol. 17, No. 19 (1998) 3379; Yamaguchi, M.; Saburi, M.; Yoshikawa, S. *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 8293

⁷Goto, M.; Koga, N.; Ohse, Y.; Kurosaki, H.; Komatsu, T.; Kuroda, Y. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1994) 2015; Goedken, V.; Busch D. *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 7355; Da Costa, F. M.; Toma, H. E. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* (1983) 2051; Goto, M.; Tanaka, N.; Kuroda, Y.; Sakai, T. *Inorg. Chem.* 28, (1989) 2163; Morgenstern-Baradau, I.; Lambert, F.; Maseras, F. *Inorg. Chim. Acta.* 297 (2000) 338; Ugalde-Saldivar, V. M.; Sosa-Torres, M. E.; Ortiz-Frade, L.; Bernès, S.; Höpft, H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2001, 3099; Goto, M.; Takeshita, M.; Kanda, N.; Sakai, T. *Inorg. Chem.* 24, (1985), 582;

⁸Lay, P. A.; Sargeson, A. M. *Inorg. Chim. Acta.* 449 (1992) 198; Lay, P. A.; Sargeson, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 616; Dwyer, J. W.; Hogarth, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 1008; Hogarth, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 6152.

⁹Cabort, A.; Therrien, B.; Stoekli-Evans, H.; Bernauer, K.; Süss-link, G. *Inorg. Chem. Com.* 5 (2002) 787; Lane, B. C.; Lester, J. E.; Basolo, F. *J. Am. Chem. Soc. Chem. Commun* (1971) 1618; Keene, F. R.; Adcock, P. A.; Smythe, R. S.; Snow, M. R. *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2336; Keene, F. R.; Meyer, T. *J. Am. Chem. Soc.* 98(1976) 1884; F. Richard Keene, M. Ridd, *J. Am. Chem. Soc.* 103(1981) 5733.

imino y la reducción del metal. Esta reactividad hacia los ligantes amino promovida por su coordinación a metales de transición es la llamada reacción de deshidrogenación oxidativa.

Las reacciones de deshidrogenación oxidativa de alcoholes y aminos se encuentran dispersas en la bioquímica, por ejemplo en las reacciones catalizadas por la alcohol deshidrogenasa, galactosa oxidasa y la amino oxidasa, o en sistemas que participan en los procesos de degradación de proteínas y tienen una potencial importancia con miras a la operación de celdas de combustible basadas en alcoholes simples como el metanol.

La naturaleza de los productos obtenidos y sus velocidades de formación pueden variar dependiendo de las condiciones de reacción, pero están profundamente influenciadas por la presencia de los iones metálicos. En los procesos bioquímicos mencionados anteriormente, el Zn(II) está presente como sitio activo de la alcohol deshidrogenasa¹⁰, el Cu(II) tanto en la galactosa oxidasa^{11,12} (Figura 1.1) como en la amino oxidasa⁶. El Fe(II) está presente en sistemas que contribuyen a la degradación de enzimas por deshidrogenación¹³.

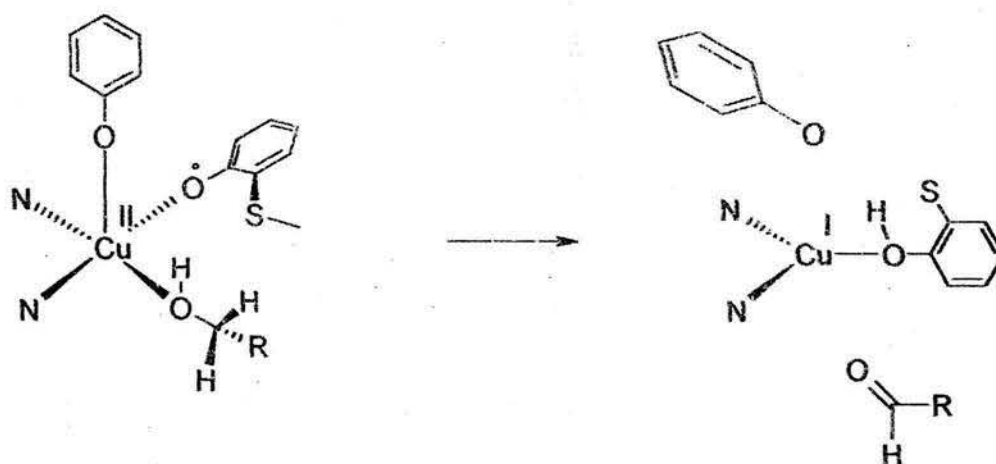


Figura 1.1 Reacción catalizada por la galactosa oxidasa¹³.

¹⁰ Höög, J. O.; Strömberg, P.; Hedberg, J. J.; Griffiths, W. J.; *Chemico-Biological Interactions*. 143 (2003) 175-181.

¹¹ Hamilton, G.A.; Adolf, P. K. *J. Am. Chem. Soc.* 100(1978) 1899.

¹² Klinman, J.P. *Chem. Rev.* 96 (1996) 2541.

¹³ Stadman, E. *Science*. 257 (1992) 1220.

La oxidación de aminas puede llevar a la obtención de gran variedad de productos (incluyendo nitrilos, especies nitro y compuestos carbonílicos formados por rompimiento de especies imina altamente reactivas formadas en la oxidación), sin embargo, la oxidación de aminas coordinadas a centros metálicos nos lleva cuantitativamente al producto de deshidrogenación.

1.2.1 Ligantes Macrocíclicos

El fenómeno de la deshidrogenación oxidativa de ligantes, atrajo particular atención durante el rápido desarrollo de la química de los macrociclos, la cual ocurrió en los años 60s. Curtis¹⁴ reportó la oxidación de un número de macrociclos de Ni(II) por ácido nítrico, en esta reacción él sospechaba que en el proceso de oxidación participaban intermediarios con altos estados de oxidación del metal. Estudios electroquímicos realizados por otros investigadores fueron consistentes con esta hipótesis, por ejemplo, en la oxidación un ligante macrocíclico derivado del ciclam (Figura 1.2), estudios polarográficos y de voltamperometría cíclica indican la participación de especies intermediarias de Cu(III)¹⁵, reportando para el sistema $[\text{CuL}]^{2+} / [\text{CuL}]^{3+}$ un potencial $E_{1/2} = +1.33\text{V}$.

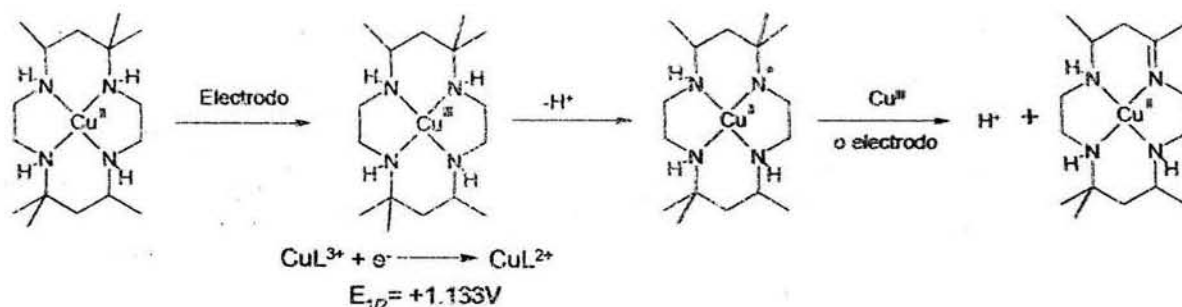


Figura 1.2 Intermediarios de Cu(III) en una reacción de deshidrogenación oxidativa¹⁵.

¹⁴ Curtis, N.F. *J. Chem. Soc. A.* (1971) 2834

¹⁵ Olson, D.C. and Vasilevskis, J. *Inorg. Chem.* 10 No. 3 (1971) 463.

Goedken y Busch¹⁶ investigaron la deshidrogenación oxidativa de ligantes macrocíclicos tetraaza coordinados a hierro(II) (Figura 1.3). Estos investigadores pudieron aislar un intermediario de Fe(III) en acetonitrilo el cual según su planteamiento para el mecanismo de reacción, sufre la reacción de deshidrogenación oxidativa. Plantean que esta reacción redox intramolecular se da vía un mecanismo de radicales libres, aunque como en los casos mencionados anteriormente no se tiene evidencia experimental que sustente esta hipótesis.

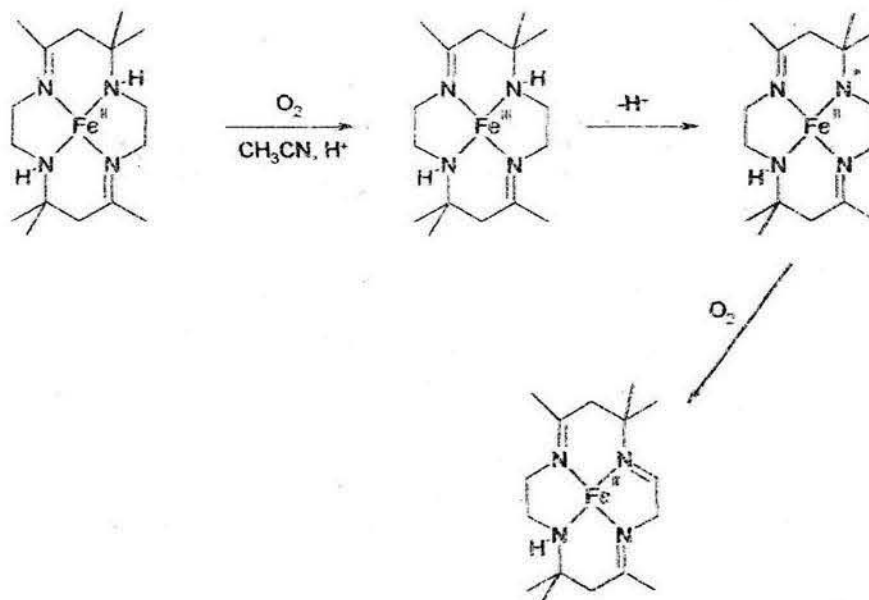


Figura 1.3 Deshidrogenación oxidativa de un ligante tetraaza coordinado a Fe(II)¹⁶.

1.2.2 Ligantes Bidentados

La oxidación de aminas coordinadas no está restringida a ligantes macrocíclicos. Los estudios de reacciones de deshidrogenación oxidativa de aminas sencillas se iniciaron observando que el complejo trisetilendiaminrutenio(II), $[Ru(en)_3]^{2+}$ sufre una oxidación de cuatro electrones. El producto fue asignado erróneamente en un principio como una especie de Ru(IV)¹⁷, pero trabajos subsecuentes demostraron que el ligante etilendiamina sufre una reacción de deshidrogenación oxidativa para dar un complejo de rutenio con un ligante α, α' diimino¹⁸(Figura 1.4).

¹⁶ Goedken V.; Busch D. *J. Am. Chem. Soc.* 94(1972) 7355.

¹⁷ Elsbernd, H.; Beattie, J. K. *J. Chem. Soc.* (1970) 2598.

¹⁸ Mahoney, D.F.; Beattie, J. K. *Inorg. Chem.* 12 (1973) 2561.

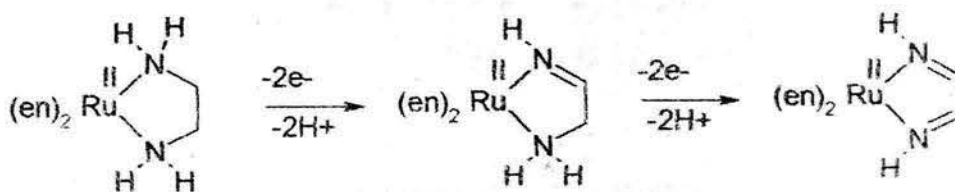


Figura 1.4 Deshidrogenación oxidativa del complejo $[\text{Ru}(\text{en})_3]^{2+18}$.

La oxidación química y electroquímica de una serie de aminas bidentadas a sus derivados α,α' diimino ha sido estudiada por Meyer y sus colaboradores (Figura 1.5; bpy=2,2'-bipiridina)¹⁹.

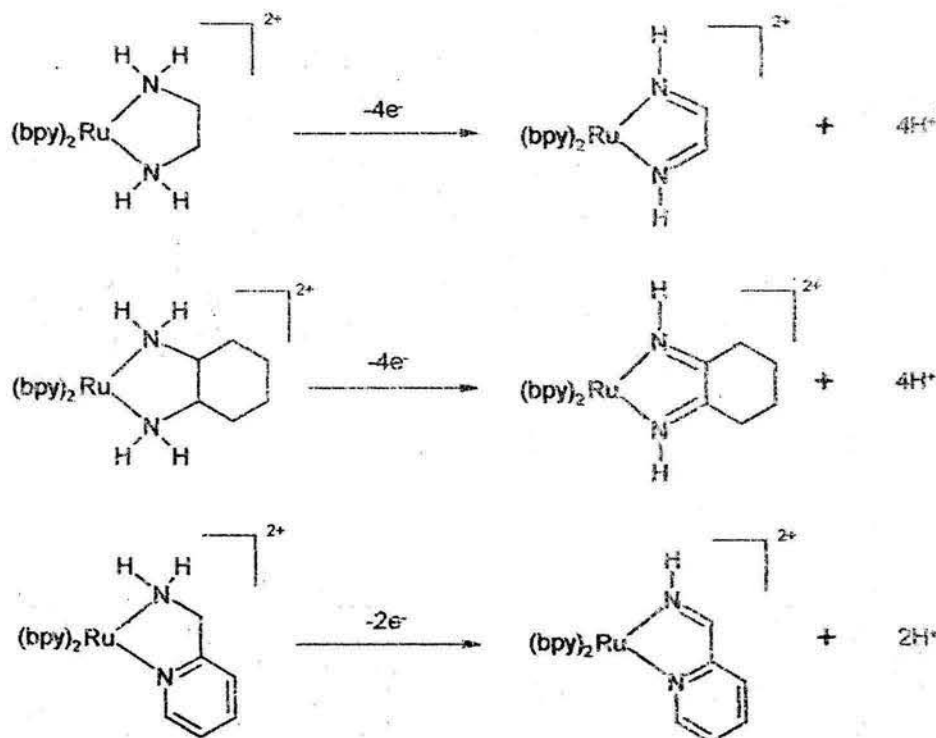


Figura 1.5 Oxidación de una serie de ligantes estudiados por Meyer¹⁹.

Ford²⁰ y colaboradores han observado la oxidación del último ligante de esta serie, 2-(aminometil)piridina (ampy), en el complejo $[\text{NH}_3)_4\text{Ru}(\text{ampy})]^{2+}$. En este caso se forma un complejo estable de Ru(III) a pH bajo, pero al aumentar el pH se da la oxidación de la amina. El sistema $[(\text{bpy})_2\text{Ru}(\text{ampy})]^{2+}$ fue usado por Keene^{21,22} en un estudio del mecanismo de la deshidrogenación oxidativa.

¹⁹ Brown, G.M.; Weaver, T.R.; Keene, F.R.; Meyer, T.J. *Inorg. Chem.* 15 (1976) 190

²⁰ Alvarez, V. E.; Allen, R. J.; Matsubara, T.; Ford, J. *Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 7686

²¹ Keene, F. R.; Meyer, T. *J. Am. Chem. Soc.* 98(1976) 1884.

²² Keene, F. R.; Ridd, M. *J. Am. Chem. Soc.* 103(1981) 5733.

1.2.3 Deshidrogenación oxidativa en complejos de Hierro

En la literatura existe información sobre sistemas de hierro con poliaminas coordinadas que manifiestan reacciones de intercambio electrónico entre el ligante y el metal (procesos redox intramoleculares como la deshidrogenación oxidativa). Da Costa²³ y colaboradores informan un estudio de la reacción de deshidrogenación oxidativa que realiza el complejo $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{en})]^{2-}$ (Figura 1.6) en presencia de diferentes oxidantes como O_2 , H_2O_2 , Cl_2 , quinona y un estudio cinético detallado con el complejo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ como oxidante, el mecanismo propuesto para esta reacción se presenta en la sección 1.2.4

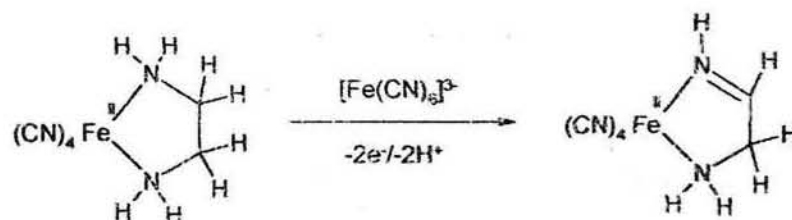


Figura 1.6 Formación de una monoimina a partir de un complejo de $\text{Fe}(\text{II})$ ²³.

Otro estudio de la deshidrogenación oxidativa del complejo $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{en})]^{2-}$ es presentado por Goto²⁴ y sus colaboradores, en este estudio se plantea la participación de iones OH^- en el mecanismo de reacción, además reportan un estudio cinético usando espectroscopía UV-visible.

A pesar de que existen reportadas en la literatura un sinnúmero de reacciones de deshidrogenación oxidativa pocos ejemplos encontramos de este tipo de reactividad para complejos con ligantes poliamínicos que partan de hierro(III). Existen informes en la literatura sobre sistemas de $\text{Fe}(\text{III})$ con ligantes poliamínicos, Morgenstern-Badarau²⁵ y sus colaboradores, presentan evidencias de un sistema de $\text{Fe}(\text{III})$ con un ligante que contiene tres piridinas (TPAA) en el que procede una reacción redox interna entre el ion metálico y el ligante, sin embargo, las evidencias que muestran y que permiten comprobar este hecho son la síntesis de tres compuestos, dos de $\text{Fe}(\text{II})$ con TPAA (ligante reducido) y uno de $\text{Fe}(\text{II})$ con $(\text{py})_3\text{tren}$ (ligante TPAA oxidado)(Figura 1.7).

²³ Da Costa, F. M.; Toma, H. E. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* (1983) 2051.

²⁴ Goto, M.; Tanaka, N.; Kuroda, Y.; Sakai, T. *Inorg. Chem.* 28, (1989) 2163.

²⁵ Morgenstern-Baradau, I.; Lambert, F.; Maseras, F. *Inorg. Chim. Acta.* 297 (2000) 338.

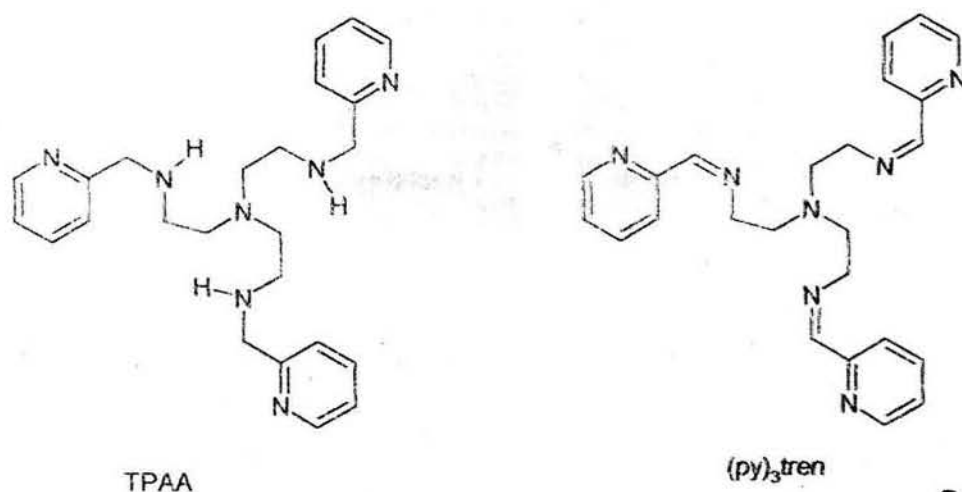


Figura 1.7 Ligantes TPAAs reducido y TPAAs oxidado ((py)₃tren) obtenidos por Morgenstern-Baradau en una reacción de deshidrogenación oxidativa²⁵.

Ugalde y Sosa^{26,27} informan una reacción de deshidrogenación oxidativa que sufre un complejo de Fe(III) donde el ligante presenta un aumento en el tamaño y la denticidad además de la reacción de deshidrogenación oxidativa (Figura 1.8).

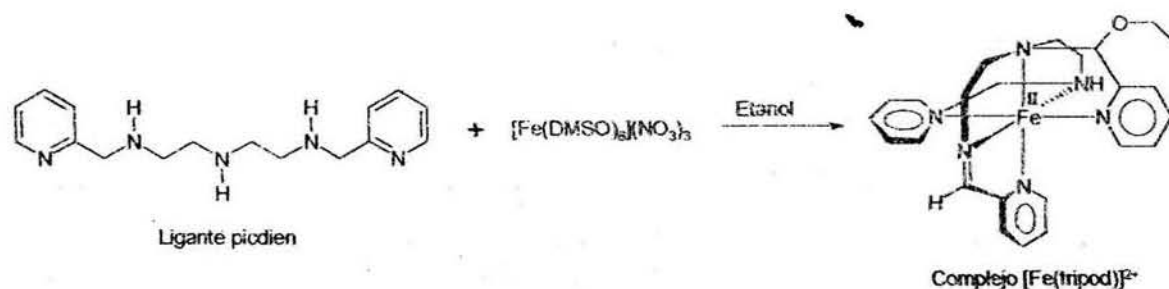


Figura 1.8 Reacción de deshidrogenación oxidativa donde el ligante sufre un aumento en su tamaño y denticidad^{26,27}.

²⁶ Ugalde-Saldivar, V. M.; Sosa-Torres, M. E.; Ortiz-Frade, L.; Bernès, S.; Höpft, H. J. *Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 3099; Ugalde-Saldivar, V. M.; Sosa-Torres M. E.; Gonzáles, I.; *Eur. J. Inor. Chem.* **2003**, 978-987.

²⁷ Ugalde Saldivar, V. M. "Evaluación de la reactividad de compuestos de hierro con el ligante picdien". Tesis doctoral. Universidad Nacional Autónoma de México. **2002**.

1.2.4 Mecanismos de la deshidrogenación oxidativa

Las reacciones de deshidrogenación oxidativa de ligantes promovidas por metales requieren necesariamente de la remoción de pares de electrones y pares de protones del sustrato durante el proceso (Figura 1.9).

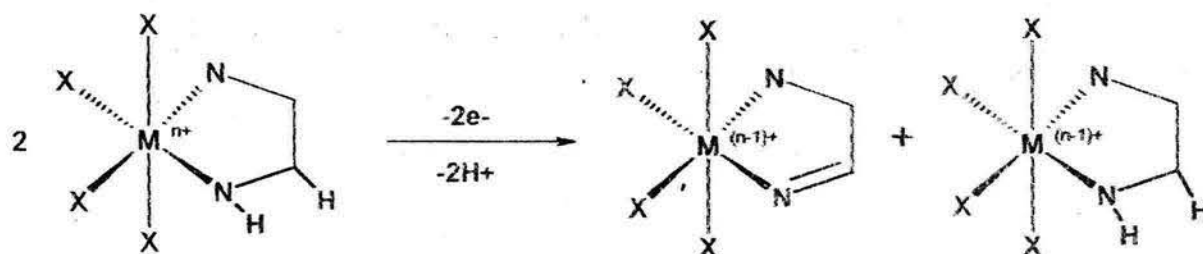


Figura 1.9 Pérdida de dos electrones y dos protones en el ligante en una reacción de deshidrogenación oxidativa.

Para la reacción de deshidrogenación oxidativa existen dos mecanismos posibles:

Tipo 1: Esquemas que involucran transferencias de dos electrones del ligante al metal, lo cual puede resultar de una transferencia de hidruro (transfiriendo tanto un protón como dos electrones simultáneamente), o vía la extracción de un protón con una transferencia subsiguiente de dos electrones.

Tipo 2: Esquemas que involucran oxidaciones consecutivas de un electrón del ligante, acopladas a remociones de protones, lo cual involucra necesariamente radicales libres como intermediarios.

En algunos casos cuando se parte de metales con bajos estados de oxidación como Ru(II), Os(II), Ni(II), Co(II) y Fe(II), es claro que el paso inicial es la oxidación de un electrón del centro metálico para que posteriormente se dé espontáneamente la deshidrogenación oxidativa.

La oxidación de ligantes dentro de una serie de complejos del tipo $[\text{Fe}(\text{CN})_4(1,2\text{-diamina})]^-$ {1,2-diamina = etilendiamina, (R-1,2-diaminopropano, (R,R)-1,2-diaminociclopentano, (R,R)-1,2-diaminociclohexano, N,N'-dimetiletilendiamina} ha sido estudiada por Goto²⁸ y sus colaboradores, los resultados obtenidos para cada complejo son similares. La desproporción de productos en un complejo con la diamina intacta y uno con el ligante oxidado (diimina) y la dependencia de la velocidad de reacción con los iones OH^- confirma la presencia de intermediarios de Fe(III) además de que la transferencia intramolecular de un electrón del nitrógeno desprotonado al centro de Fe(III) permite la formación de especies Fe(II)-radical, la cual posteriormente se oxida a una especie (FeIII)-radical. Una transferencia posterior del radical de nitrógeno al Fe(III) genera el producto final de Fe(II)-diimina con la liberación de dos protones (Figura 1.10).

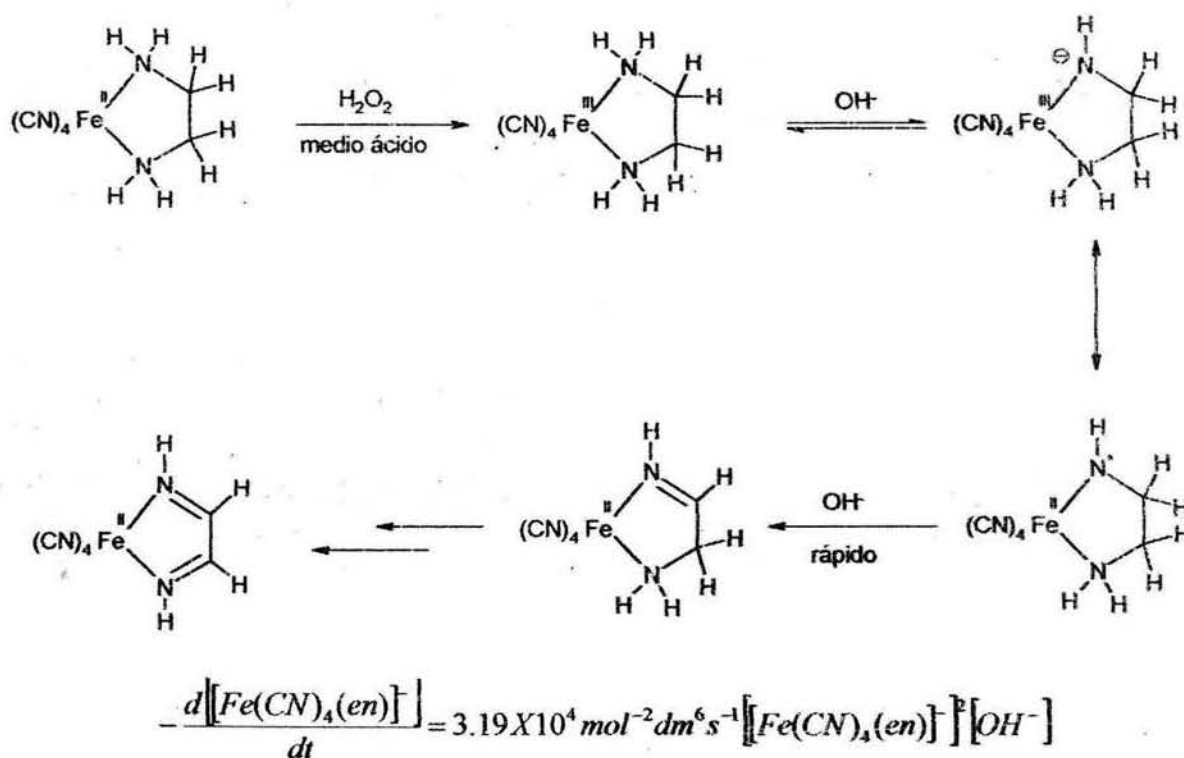


Figura 1.10 Mecanismo de reacción propuesto por Goto para la deshidrogenación oxidativa del complejo $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{en})]^{2-}$.

²⁸ Goto, M.; Takeshita, M.; Kanda, N.; Sakai, T. *Inorg. Chem.* 24, (1985), 582.

Un mecanismo similar plantea Da Costa²⁹ para el mismo complejo $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{en})]^{2+}$, la participación de la base OH^- la verifican con un estudio cinético a diferentes valores de pH, además su sistema involucra la participación de oxidantes externos como $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Las especies intermediarias propuestas por los autores son similares a las planteadas anteriormente (Fe(III)-radical), aunque como en el caso anterior no se tiene evidencia experimental de la participación de las mismas en el proceso redox intarmolecular (Figura 1.11).

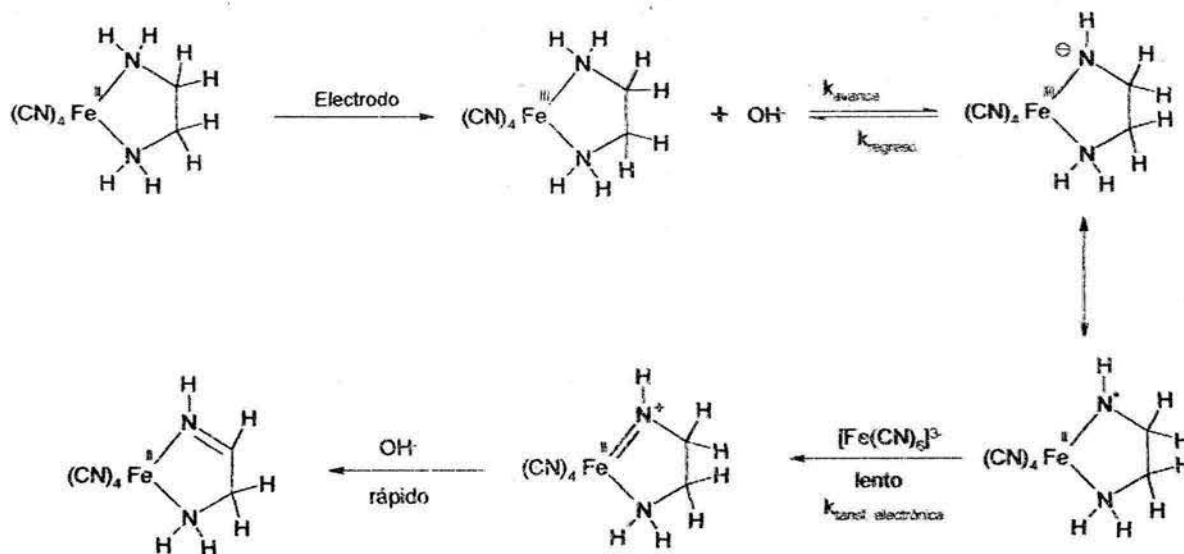


Figura 1.11 Mecanismo propuesto para la formación de una monoimina a partir de un complejo de Fe(II)²⁹.

Otros mecanismos se han reportado para complejos con metales diferentes al Fe, Keene³⁰ y colaboradores han realizado un extenso estudio cinético de la reacción de deshidrogenación oxidativa que sufre el complejo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{ampy})]^{2+}$ (Figura 1.12; 2,2'-bipiridina). Los autores concluyen que la particular eficacia que tiene el rutenio en la promoción de los procesos de deshidrogenación, se debe en parte a la habilidad del metal para adquirir un estado de oxidación dos unidades mayor al del compuesto final, permitiendo una ruta de baja energía para el proceso de intercambio electrónico que se requiere para la oxidación del ligante.

²⁹ Da Costa, F. M.; Toma, H. E. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* (1983) 2051.

³⁰ Keene, F. R.; Ridd, M. J.; Snow, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7075

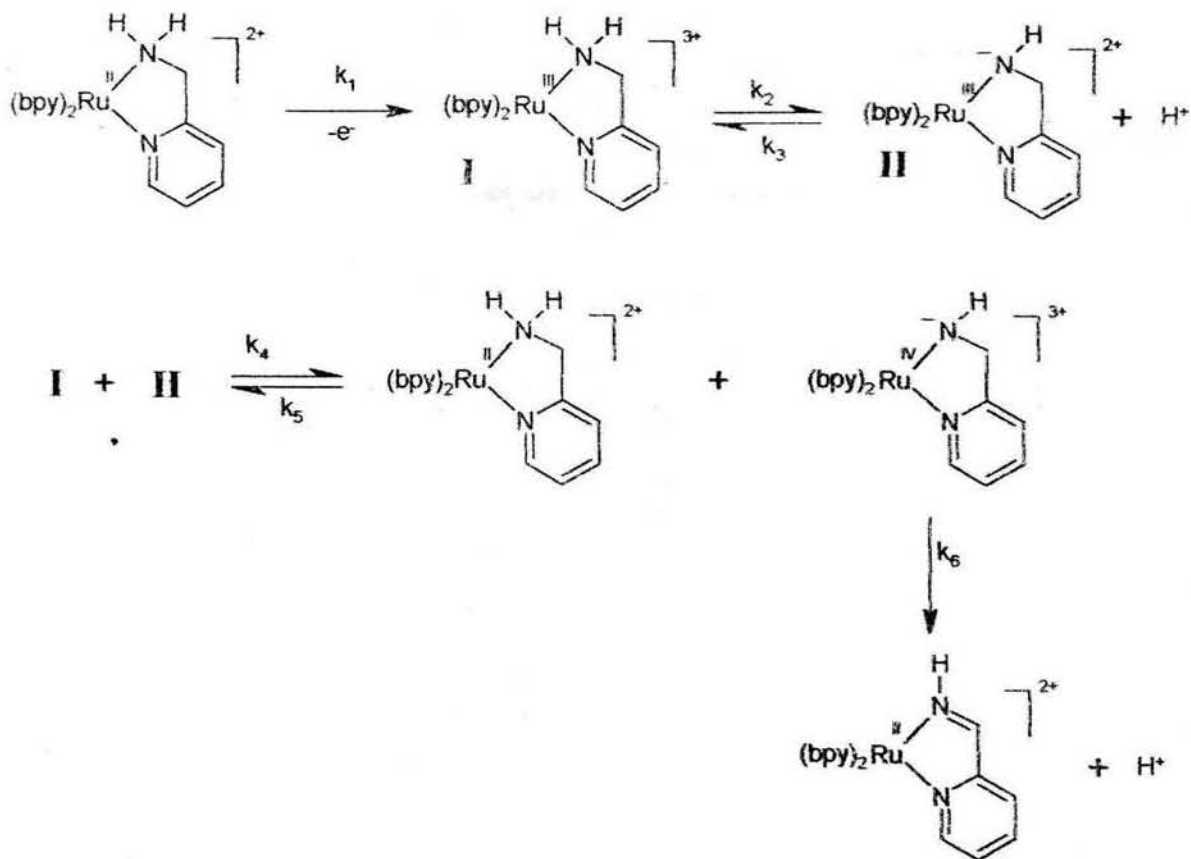


Figura 1.12 Mecanismo propuesto para la deshidrogenación oxidativa del complejo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{ampy})]^{2+}$.³⁰

Otro ejemplo de la reactividad de este tipo de sistemas, es la reacción de deshidrogenación oxidativa que presentan algunos compuestos con cobalto, en este caso en un compuesto con el ligante pentadentado *picdien*³¹ se da una oxidación asistida por oxígeno dando el correspondiente producto de deshidrogenación, los autores proponen un mecanismo que explica la formación de la imina, vía radicales libres (Figura 1.13), aunque las evidencias para comprobarlo son escasas.

³¹ Raleigh, C. J. Y Martell, A. E.; *Inorg. Chem.* 25, (1986), 1190.

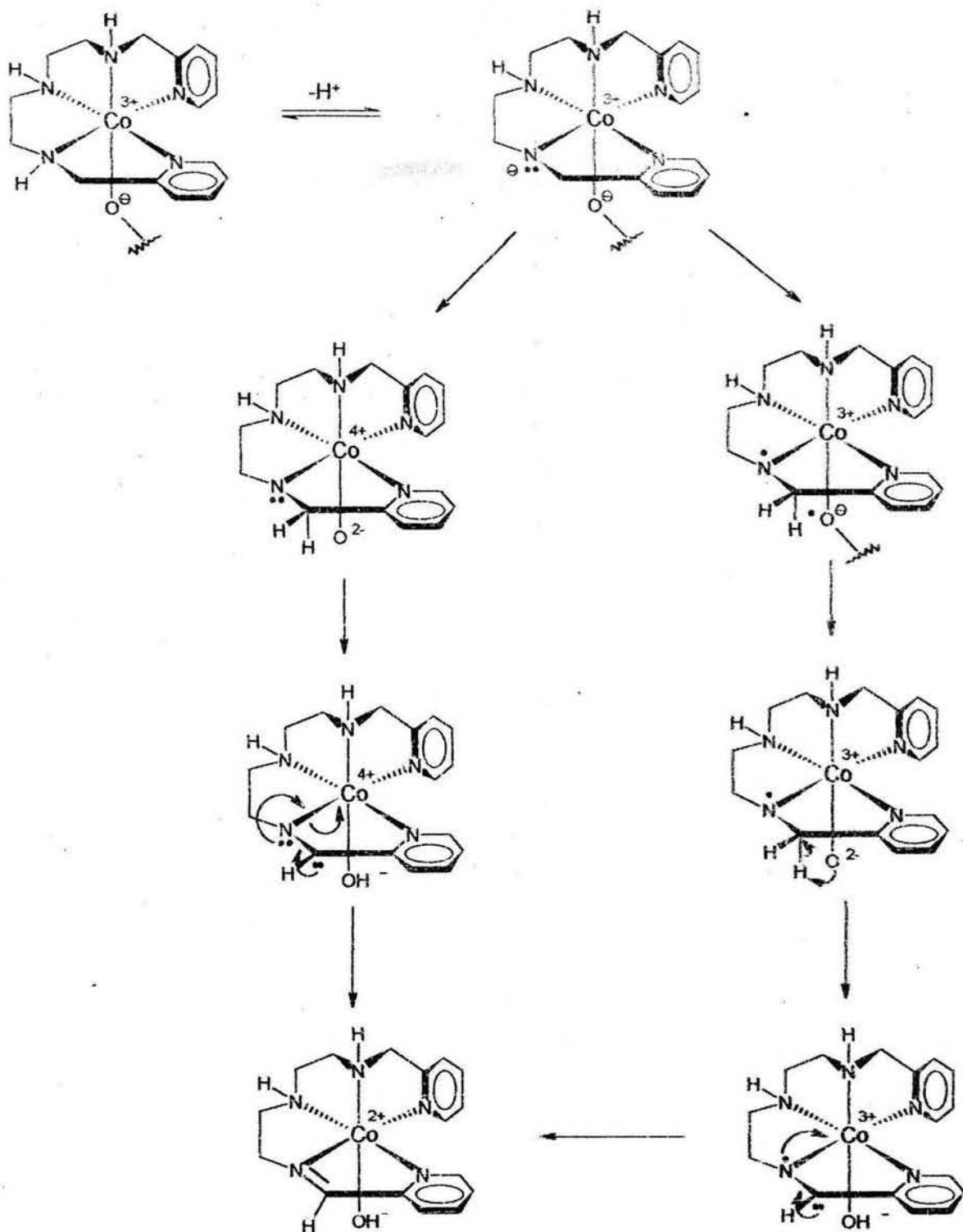


Figura 1.13 Mecanismo de reacción propuesto para una deshidrogenación oxidativa via radicales libres³¹.

1.3 Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR)

La Resonancia Paramagnética Electrónica es una rama de la espectroscopia en la que la radiación de frecuencia de microondas es absorbida por moléculas, iones o átomos que poseen electrones desapareados. Este fenómeno se ha designado por diferentes nombres: "Resonancia Paramagnética Electrónica" (EPR), Resonancia de Espín Electrónico (esr) y "Resonancia Magnética Electrónica" (emr). Existen algunas similitudes entre la resonancia magnética nuclear (rmn) y la de epr que son de ayuda para el entendimiento de la técnica de EPR. En RMN, los dos diferentes estados energéticos (cuando $I=1/2$) surgen de la orientación del momento magnético nuclear al campo aplicado y ocurre una transición entre ellos cuando se aplica radiación del orden de la radiofrecuencia. En EPR los diferentes estados energéticos de la interacción del momento de espín del electrón desapareado (dado por $m_s = \pm 1/2$) con el campo magnético aplicado, el también llamado efecto electrónico de Zeeman. Estos nombres son equivalentes y cada uno enfatiza diferentes aspectos del mismo fenómeno. El Hamiltoniano de Zeeman para la interacción de un electrón con el campo magnético está dado por la ecuación:

$$\hat{H} = g\beta H S_z$$

Donde g para un electrón libre tiene el valor 2.0023193; β es el magnetón de Bohr, $eh/2m_e c$, el cual tiene un valor de $9.274096 \pm (0.000050) \times 10^{-21}$ erg gauss $^{-1}$; S_z es el operador de espín en la componente z ; y H es la magnitud del campo magnético aplicado. Este Hamiltoniano operando sobre las funciones de espín electrónico α y β que corresponden a $m_s = +1/2$ y $-1/2$ respectivamente, da el resultado que se muestra en la Figura 1.14

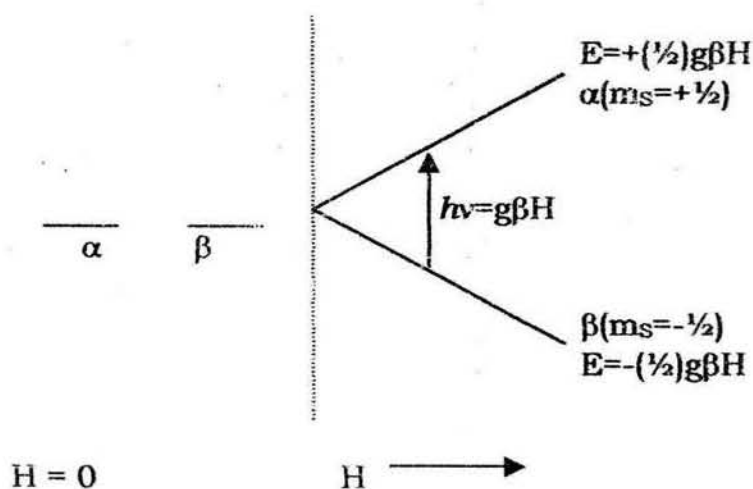


Figura 1.14 Desdoblamiento de los estados magnéticos de espín α y β al aplicar un campo magnético H .

El experimento de EPR se lleva a cabo generalmente a frecuencia fija. Dos frecuencias son las más comunes para experimentos de EPR, la frecuencia en banda X (cerca de 9500 MHz o 9.5 GHz, donde se emplea un campo magnético de 3,400 gauss) y la llamada frecuencia en banda Q (35 GHz, donde se usa un campo magnético de 12,500 gauss).

El espectrómetro de EPR está diseñado para operar a una frecuencia de microondas fija. El campo magnético es barrido y el eje horizontal está en unidades de gauss. La difenilpicrilhidrazina, DPPH, es utilizada como estándar junto con un controlador de frecuencia de microondas. La DPPH tiene un valor de g de 2.0037 ± 0.0002 . Se asume que el barrido del campo es lineal y los valores de g de otros picos son cálculos relativos a este estándar.

Para compuestos d^5 de bajo espín ($S=1/2$) en un campo de simetría octaédrica, el estado basal es 2T_2 y el acoplamiento espín-órbita desplaza este término en tres dobletes de Kramer espaciados; sin embargo, el espectro de EPR puede observarse únicamente a temperaturas cercanas a la del helio líquido debido a la gran cantidad de acoplamiento espín-órbita presente. Las fuerzas de Jahn-Teller tienden a distorsionar sistemas como los MX_6^n , grandes desviaciones de la simetría octaédrica causan un estado orbital singulete de baja energía, apartado de los estados orbitales excitados no degenerados. De esto resulta un tiempo de relajación del electrón mayor y se puede observar un espectro de EPR a mayor temperatura. Ejemplos de este tipo de sistemas son los derivados de bajo espín de la hemoglobina férrica, la cual posee una gran distorsión tetragonal como resultado del plano hemo (Figura 1.15).

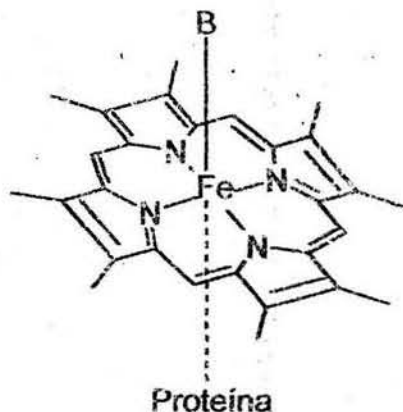


Figura 1.15 Grupo hemoglobina férrica, sistema de bajo espín.

Ejemplos de bases B, que producen un ambiente de bajo espín son N_3^- , CN^- y OH^- . Los valores experimentales de g para las especies N_3^- son $g_x=1.72$, $g_y=2.22$, y $g_z=2.80$. La gran anisotropía en g_x y g_y surge de la interacción de un orbital d del hierro con un orbital π del grupo histidina coordinado que une a la proteína con el grupo prostético hemo.

Los compuestos con configuración d^5 de alto espín han sido minuciosamente estudiados. Estos complejos de alto espín tienen estados basales 6S y no existen otros estados sextupletes. El tiempo de relajación del espín electrónico es grande y fácilmente detectable a temperatura ambiente en todas las simetrías de campo cristalino. Además, con un número impar de electrones, existe la degeneración de Kramer aún cuando hay gran acoplamiento de campo cero.

En complejos de hierro(III) con pequeñas distorsiones tetragonales, $D \ll h\nu$ y $E = 0$, se observan valores de g muy cercanos a 2.00 debido a la pequeña cantidad de acoplamiento espín órbita. Además este hecho permite la fácil observación del espectro de EPR a temperatura ambiente.

1.3.1 Compuestos de hierro estudiados mediante EPR

Como se ha descrito en páginas anteriores, la espectroscopía de EPR es una técnica que los químicos han utilizado para el estudio de las propiedades electrónicas de los compuestos con metales de transición y/o que contengan sistemas con electrones desapareados como los radicales libres, esto se debe a la riqueza de información que se obtiene de estos espectros sobre la estructura electrónica, la geometría y en general el ambiente químico de los centros paramagnéticos en estudio. En la literatura se han reportado un sinnúmero de compuestos de origen biológico y sintético que se han estudiado mediante esta técnica.

Un estudio en el que la caracterización de las especies que involucran al hierro ha sido mediante EPR, es el reportado por B. Pispisa³² y colaboradores, en el cual se presenta la oxidación de L-tioles en presencia de complejos hexacoordinados de hierro(III), anclados a polímeros asimétricos. La oxidación de tioles a disulfuros es un proceso importante en el aspecto biológico y el papel de los iones metálicos en las reacciones de sustratos que contienen sulfidrilos tiene una significativa importancia desde el punto de vista en el que se estudia la naturaleza de enzimas que participan en el transporte electrónico. Los compuestos que presentan complejos tiolatos de hierro(III) y hierro(II) son de particular interés pues representan posibles modelos de enzimas que poseen hierro en sus grupos hemo, tales como el citocromo P-450. En el trabajo de Pispisa y colaboradores, se muestra la oxidación de L-cisteína por H_2O_2 en presencia de sistemas enantioméricos formados por iones que son compuestos octaédricos hexacoordinados de tipo $[Fe(tetpy)(OH)_2]^+$ (representados como (FeT) y donde $tetpy = 2, 2', 2'', 2'''$ -tetrapiridil), y que son anclados a poli-D-glutamato (FeTD) o poli-L-glutamato (FeTL).

³² Pispisa, B.; Paradossi, G.; Paleschi, A.; Desideri, A.; *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 3422-3429.

En ausencia de peróxido de hidrógeno, se forma el compuesto de coordinación $\text{Fe}^{\text{III}}\text{T}$ -cisteinato, el cual es caracterizado mediante EPR y cuyo espectro presenta señales en $g=2.20$, 2.15 y 1.92 . los complejos finales presentan espectros típicos a 10 K , los cuales se muestran en la Figura 1.16.

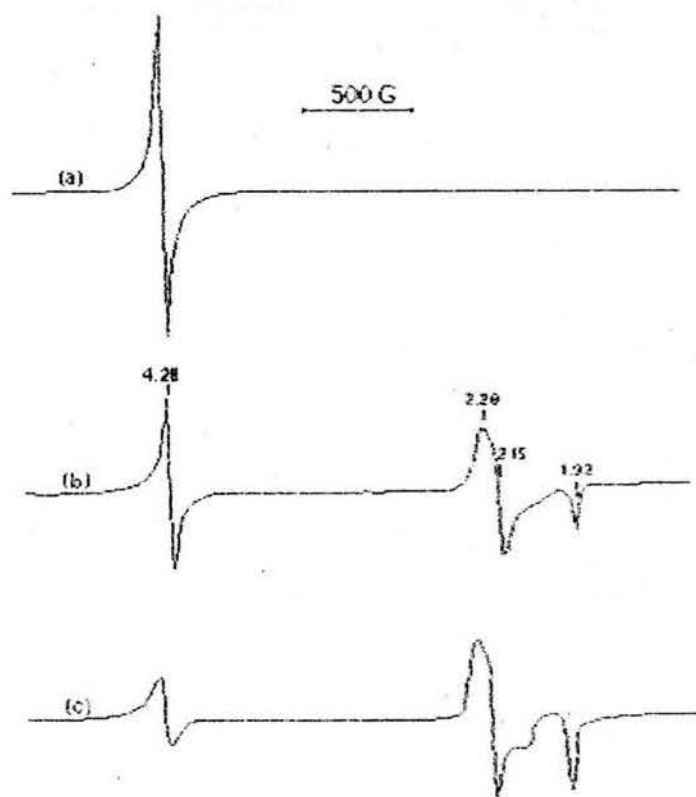


Figura 1.16 Espectros de EPR para los compuestos finales tipo (FeTL); a) Solución libre de sustrato FeT-poliglutamato; b) Solución FeT-poliglutamato más cisteína; c) Solución final FeT-poliglutamato más cisteína³².

En la figura 1.16a, la solución inicial libre de sustrato del sistema FeT-poliglutamato, muestra una señal en $g=4.28$, la cual es característica de $\text{Fe}(\text{III})$ de alto espín ($S=5/2$) con distorsión rómbica. Cuando se adiciona cisteína, la señal inicial es reemplazada por nuevas señales en $g=2.20$, 2.15 y 1.92 (Figura 1.16b), las cuales incrementan su intensidad a medida que se incrementa el tiempo de mezclado de la solución a temperatura ambiente y llega a su máximo después de 30 minutos de haber iniciado la reacción (Figura 1.16c). Estas señales se observan en una gran variedad de centros hexacoordinados de hierro(III) de bajo espín ($S=1/2$) $[\text{N}_4\text{LFe}^{\text{III}}\text{S}]$, en los cuales existe coordinación de azufre en la posición axial y presentan espectros rómbicos con valores de g similares, incluyendo biomoléculas como el citocromo P-450 oxidado, la mioglobina y la hemoglobina en presencia de tioles.

Sakurai³³ H. y colaboradores, realizan la caracterización de complejos de bis (tiolato)-Fe(III) no hemo usando espectroscopía EPR y proponen una estructura del sitio activo del monómero de la enzima nitrilohidratasa, la cual es aislada de las bacterias *Brevibacterium* R312 y *Pseudomonas chlororaphis* B23, cuyas enzimas nitrilohidratasa catalizan la conversión de nitrilos alifáticos a sus correspondientes amidas: $\text{RCN} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RCONH}_2$. Se propone que el sitio activo de estas enzimas tiene una típica estructura de coordinación férrica de bajo espín, similar a la de las hemoproteínas tales como el citocromo P-450. En este estudio, se rEPResenta el EPR obtenido de un experimento en el que la adición aeróbica de TBAH (hidróxido de tetrabutilamonio) a una solución que contiene el complejo de coordinación Fe(III)(salen) (salen= N, N'-disalicililendiaminato) y tioglicolato de etilo (TGE) en acetona. El complejo Fe(III)(salen) en acetona muestra una señal en EPR en $g=4.5$ a 77K (Figura 1.17a). Cuando se lleva a cabo la adición de TBAH, el resultado es la aparición de nuevas señales debidas a un complejo férrico rómbico de bajo espín, similar a los complejos de porfirinas férricas, junto con una señal en $g=4.3$ (Figuras 1.17b y c).

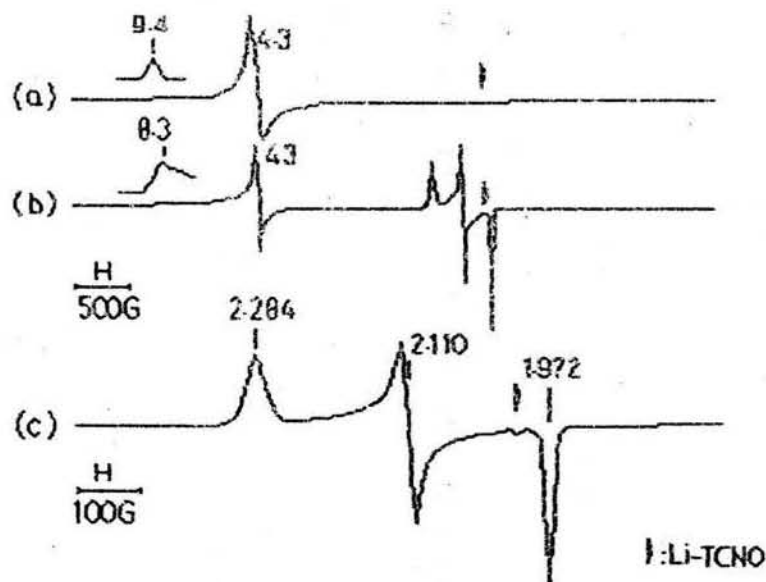


Figura 1.17 Espectros de EPR a 77K para complejos bis(tiolato)(salen); a) Solución de complejo Fe(III)salen en acetona; b) y c) Aparición de nuevas señales al agregar TBAH (hidróxido de tetrabutilamonio)³³.

³³ Sakurai, H.; Tsuchiya, K.; Migita, K; *Inorg. Chem.* Vol. 27, No. 22, 1988, 3877-3879

El mismo complejo preparado en metanol, da un espectro de EPR similar, lo cual sugiere que no se coordina ninguna molécula de metanol en posición axial al complejo de Fe(salen). Estos resultados indican que los grupos tiolato del tioglicolato de etilo-desprotonado (TGE(S⁻)) se coordinan axialmente a la estructura plana cuadrada del compuesto de coordinación Fe(salen) para formar el complejo bis(tiolato)Fe(salen). Los valores de g calculados para este compuesto ($g_z = 2.284$, $g_x = 2.110$, $g_y = 1.972$) difieren de los valores de un cúmulo hierro-azufre típico (no hemo; $g_z = 2.05$, $g_x = 1.94$, $g_y = 1.88$). Es interesante que los valores de g que presentan complejos férricos de bajo espín sean muy similares a los de la nitrilohidratasa R312 ($g_z = 2.284$, $g_x = 2.140$, $g_y = 1.971$), la cual es propuesta como una proteína no hemo con una estructura de coordinación férrica de bajo espín.

Meyer³⁴ y Hu reportan una combinación de espectroscopia EPR y Mössbauer junto con técnicas de IR, UV-Vis de reflectancia difusa y difracción de rayos X como herramientas para identificar y caracterizar la estructura electrónica y molecular de varios complejos de hierro formados dentro supercajas de zeolita-Y. En este trabajo se pone especial énfasis en la identificación de *trans*-[(ciclám)Fe(N₃)₂]⁺@NaY como un potente precursor para la síntesis de especies Fe(V)-nitrido catalíticamente activas. Estas especies nitrido-hierro(V)-ciclám han sido reconocidos como intermediarios altamente reactivos en reacciones de transferencia de átomos, y se pueden obtener por fotólisis del correspondiente complejo azidohierro(III)-ciclám.

El espectro de EPR de la matriz de zeolita con hierro (Figura 1.18) presenta una señal en $g=4.25$ con un hombro en $g\approx 9.0$ y una señal débil separada en $g=2.0$. la primera señal corresponde a un complejo con Fe(III) de alto espín, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}\text{O}_n]^{(3-2n)+}$, en un ambiente octaédrico distorsionado y/o $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{4-n}\text{O}_n]^{(n-5)+}$ en un ambiente tetraédrico distorsionado con los iones Fe unidos al esqueleto de la zeolita a través de la red de oxígeno.

³⁴ Meyer, K.; Hu, X.; *Inorgánica Chimica Acta*. 337 (2002) 53-58.

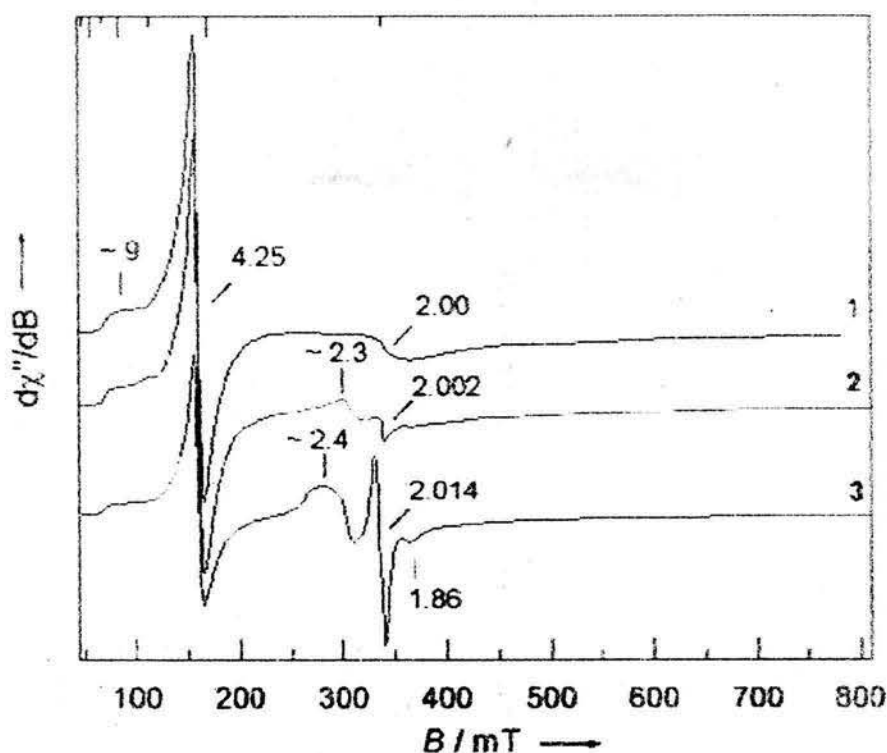


Figura 1.18 Espectros de EPR en banda X de los complejos octaédricos encapsulados en zeolita; 1) Espectro asignado al complejo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}\text{O}_n]^{(3-2n)+}$; 2) Aparición de señales al agregar ciclam; 3) Espectro final de la zeolita al hacerla reaccionar con N_3^{34} .

Se observa que la señal en $g=4.25$ y $g\approx 9.0$ disminuyen muy poco en su intensidad de los espectros 1 al 3, este efecto se presenta en especies de hierro inertes al cambio de ligantes. Sin embargo, después del tratamiento del complejo hexaacuo con ciclam, la señal en $g=2.00$ es reemplazada por una central centrada en $g=2.002$ con un hombro en $g\approx 2.3$ (espectro 2). Esta señal sugiere la existencia de un complejo de hierro(III) de bajo espín ($S=1/2$), se concluye que esta especie es el complejo *trans*- $[(\text{ciclam})\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$. La formación de un complejo azida-ciclam-Fe después del tratamiento del complejo ciclam-Fe con TMSN_3 se refleja en el espectro 3, esta especie presenta señal rómbica intensa centrada en $g=2.014$ con un hombro en $g\approx 2.4$ y una resonancia característica en $g=1.86$. Esta señal se asigna a la especie *trans*- $[(\text{ciclam})\text{Fe}(\text{N}_3)_2]^+$ con un centro de Fe(III) de bajo espín.

Complejos de hierro(III) con pirazoliltiosemicarbazonas han sido estudiados por Saha³⁵ y colaboradores, la caracterización física y química se realizó haciendo mediciones magnéticas, espectros electrónicos y espectros de IR y EPR. Un número de tiosemicarbazonas N-heterocíclicas y sus complejos metálicos han tenido considerable interés en química y biología por sus actividades biológicas potencialmente benéficas (antibacteriales, antimalariales, antivirales, etc.), las cuales han sido relacionadas a fenómenos con iones metálicos traza. Los espectros de EPR del complejo $[\text{Fe}(\text{MP}_2\text{NPr}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se tomaron a temperatura de nitrógeno líquido (77K) en estado sólido y en vidrio de MeOH, confirmando el carácter de bajo espín de los iones hierro(III). En estado policristalino, ambos complejos tienen espectros axiales, pero en condiciones de congelamiento, presentan espectros rómbicos bien definidos con tres valores de g ; los espectros rEPResentativos se presentan en la Figura 1.19, los valores de g a bajas temperaturas son ligeramente mayores que los encontrados a temperatura ambiente (Tabla 1.1).

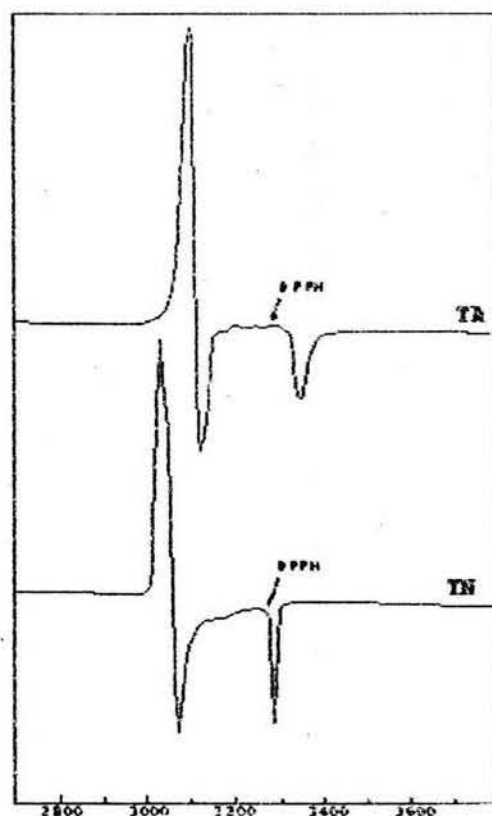


Figura 1.19 Espectros de EPR en banda x del complejo $[\text{Fe}(\text{MP}_2\text{NPr}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a temp. ambiente y a temp. de nitrógeno³⁵.

³⁵ Saha, N. C.; Saha, A.; Butcher, R. J.; Chaudhuri, S.; Saha, N.; *Inorgánica Chimica Acta*. 339 (2002) 348-354.

La ausencia de acoplamiento hiperfino de los valores mayores de g , indica que no existe interacción del electrón desapareado con el nitrógeno de la imina. La desviación de los valores de g de 2.00 implica que el electrón no apareado está en el orbital d_{xy} con la configuración $d^2_{xz} d^2_{yz} d^1_{xy}$ de los cationes hierro(III) de bajo espín.

Complejo	Estado	Temperatura	Valores de g		
[Fe(MP _z NPr ₂) ₂]NO ₃ ·H ₂ O	Sólido	T. A. (25° C)	$g_{ }=2.09$	$g_{\perp}=1.949$	
	Vidrio	T. N. (77 K)	$g_1=2.158$	$g_2=2.14$	$g_3=1.99$
			9	5	4

Tabla 1.1 Parámetros espectrales de EPR del complejo [Fe(MP_zNPr₂)₂]NO₃·H₂O.

Méndez³⁶ presenta un estudio de la reactividad de complejos hierro-picdien hacia oxígeno molecular, los productos obtenidos se caracterizan utilizando varias técnicas espectroscópicas, entre ellos se realizaron estudios de EPR de los compuestos. El primer compuesto estudiado fue el complejo [Fe₂(picdien)₂O₂](PF₆)₄·H₂O (figura 1.20a), mientras que el segundo compuesto obtenido fue el catión [Fe(picdien)-OH]O₂³⁺ (Figura 1.20b).

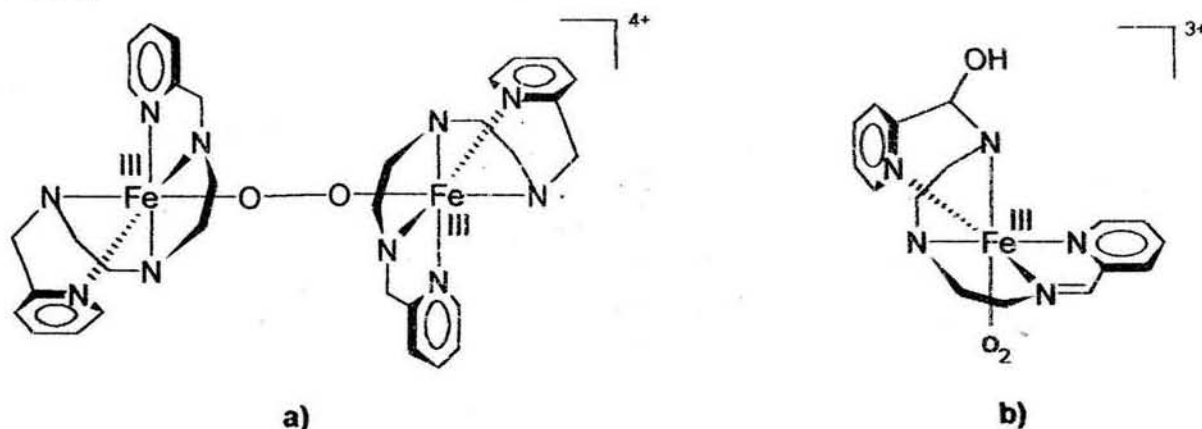


Figura 1.20 Compuestos sintetizados por Méndez, a) [Fe₂(picdien)₂O₂]⁴⁺
b) [Fe(picdien)-OH]O₂³⁺³⁶.

Para el complejo [Fe₂(picdien)₂O₂](PF₆)₄·H₂O se reporta un espectro de EPR en polvos a 300 K (Figura 1.24), el cual presenta una señal en forma de singulete muy ancho (539 gauss) en $g=1.925$, esta señal se asigna a un Fe(III) de bajo espín ($S=1/2$). Cuando la temperatura es disminuida hasta 77 K (Figura 1.20), el espectro de EPR que se obtiene aumenta en

³⁶ Méndez Ortiz, M. M.; Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM. 2000.

intensidad y resolución y presenta una respuesta en $g=2.02$ la cual está compuesta de tres señales $g=2.199$, $g=2.020$ y $g=2.003$, esta última asignada a un radical libre.

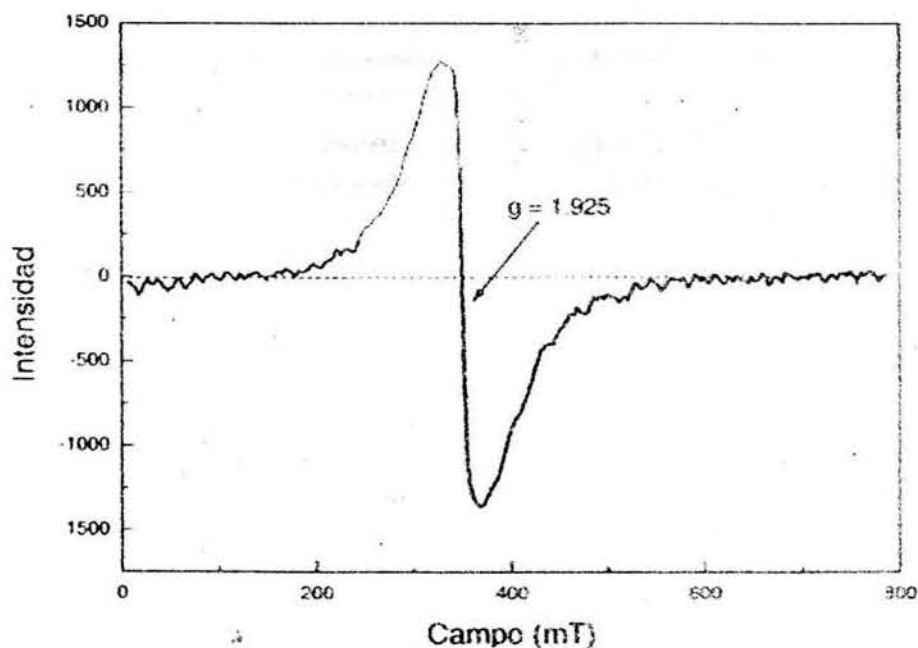


Figura 1.21 Espectros de EPR del compuesto $[\text{Fe}_2(\text{picdien})_2\text{O}_2](\text{PF}_6)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a $T=300$ K.

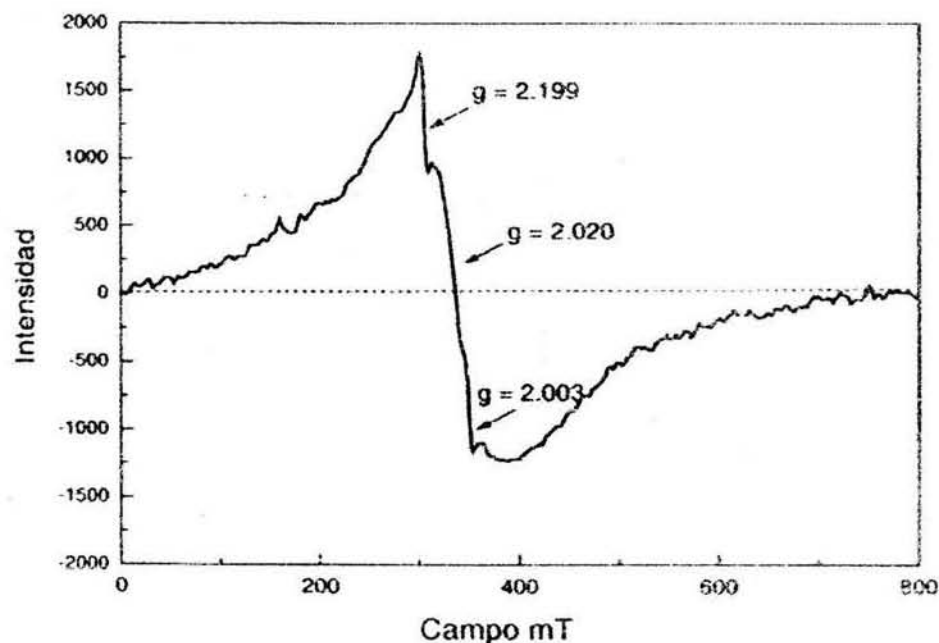


Figura 1.22 Espectros de EPR del compuesto $[\text{Fe}_2(\text{picdien})_2\text{O}_2](\text{PF}_6)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a $T=77$ K.

Los espectros de resonancia paramagnética electrónica del compuesto $[\text{Fe}(\text{picdien-OH})\text{O}_2]^{3+}$ muestran a 300 K (Figura 1.21) una señal centrada en $g=4.1$ que se asigna a un compuesto de hierro(III) de alto espín que corresponde al contraion $[\text{FeCl}_4]$, otra señal en $g=2.1$ se asigna a un compuesto de hierro(III) de bajo espín correspondiente al hierro octaédrico y finalmente 2 señales muy angostas (2.22 gauss) en $g=1.98$ y $g=1.95$ que se asignan a dos radicales libres provenientes del oxígeno.

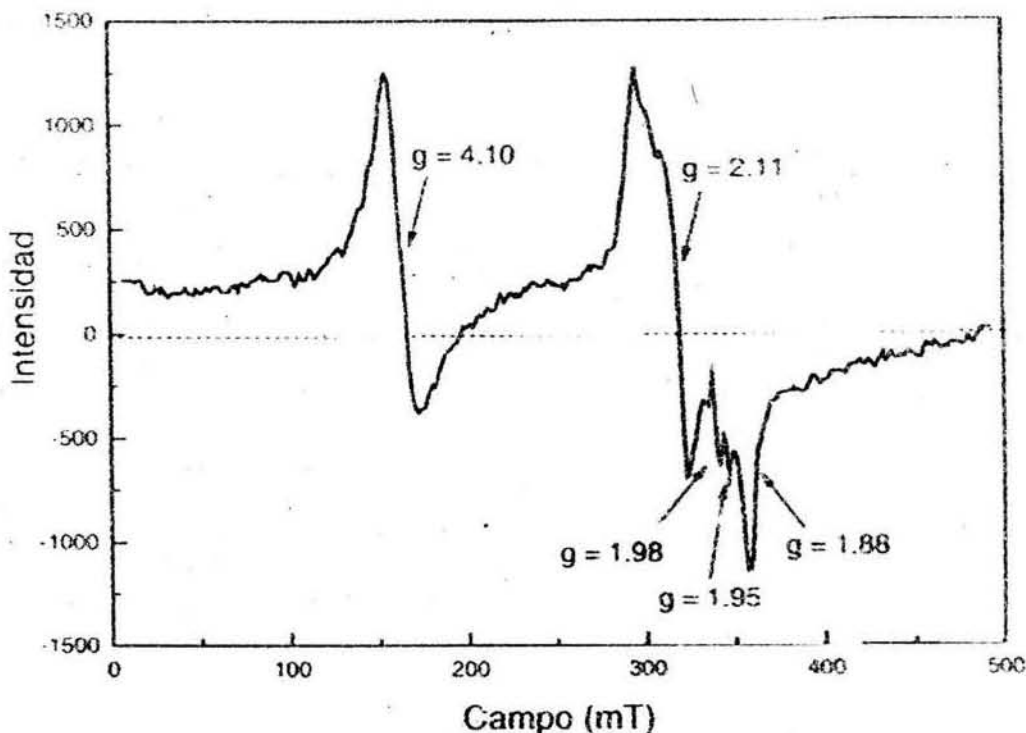


Figura 1.23 Espectros de EPR del compuesto $[\text{Fe}(\text{picdien-OH})\text{O}_2]^{3+}$ a $T=300\text{ K}$.

Al obtener el espectro del compuesto a 77 K, se observa que desaparece una de las señales asignadas a los radicales libres ($g=1.98$) mientras que la que aparece en $g=1.95$ no cambia de posición. La señal correspondiente a Fe(III) de alto espín presenta mayor estructura espectral y aumenta su intensidad.

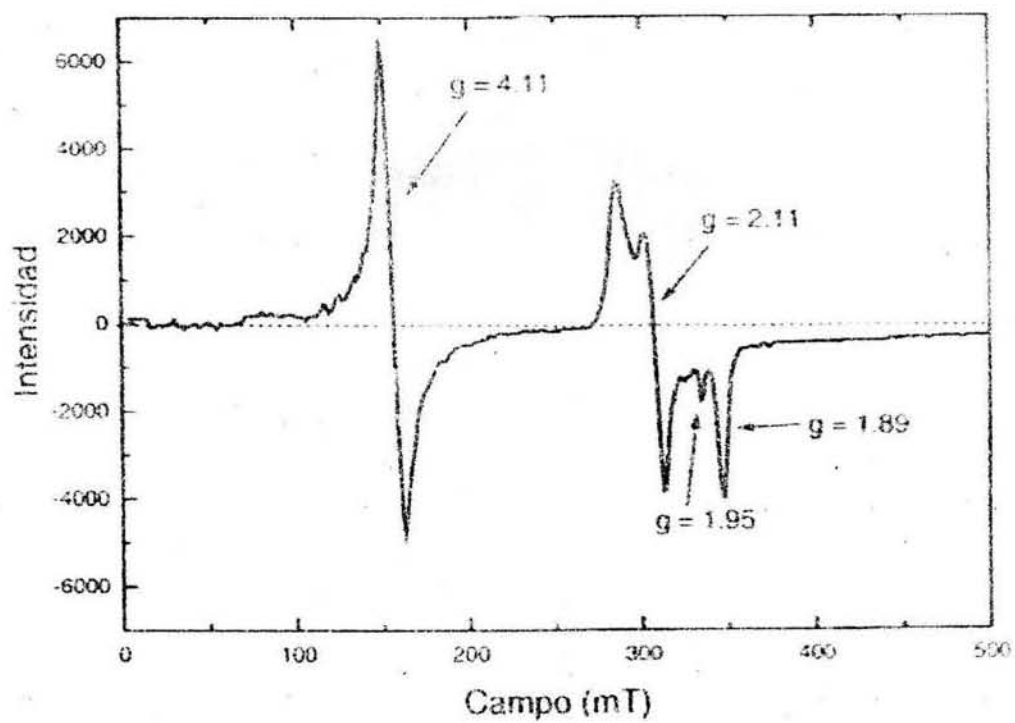


Figura 1.24 Espectros de EPR del compuesto $[\text{Fe}(\text{picdien-OH})_2]^{3+}$ a $T=77\text{ K}$.

2.0 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

- El presente trabajo tiene como objetivo principal determinar la ley de velocidad y hacer una propuesta mecanística de la reacción de deshidrogenación oxidativa que se da en el complejo $[\text{FeL}]^{3+}$.

2.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- Obtener la constante de velocidad de formación del complejo $[\text{FeL}]^{3+}$ a partir del complejo $[\text{Fe}(\text{EtOH})_6]^{3+}$ y el ligante hexadentado tripod en un caso y a partir del complejo $[\text{FeCl}_4]^-$ y tripod en otro caso, usando estudios de espectroscopia UV-visible.
- Determinar la ley de velocidad correspondiente a la reacción de deshidrogenación oxidativa para el complejo $[\text{FeL}]^{3+}$ mediante un estudio cinético usando espectroscopia U.V.-visible.
- Realizar un estudio de la variación de las constantes de velocidad de la reacción de deshidrogenación oxidativa con respecto al pH.
- Realizar una comparación de la cinética de la reacción en atmósfera de nitrógeno y en atmósfera de oxígeno.
- Realizar un estudio de EPR en solución con el fin de identificar posibles especies intermediarias en la reacción de deshidrogenación oxidativa.
- Plantear un mecanismo de reacción que explique los pasos que de acuerdo con el estudio cinético, lleven a la formación del producto de deshidrogenación.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 REACTIVOS

Las características físicas de los reactivos sólidos y líquidos usados durante la realización de este trabajo de investigación, así como sus propiedades fisicoquímicas e información sobre su procedencia se enlistan a continuación.

3.1.1 LÍQUIDOS

Dietilentriamina ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$): Líquido incoloro, viscoso, irritante al contacto con la piel, TE=199-209 °C, PM=78.13 g/mol, ρ^{20° =0.955 g/mL, marca Aldrich 99% de pureza, Num. Cat. D9,385-6.

2-piridincarboxaldehído ($\text{C}_6\text{H}_4\text{NCHO}$): Líquido incoloro, viscoso, irritante al contacto con la piel, TE=181 °C, PM=107.11g/mol, ρ^{25° =1.122 g/mL, marca Aldrich 99% de pureza, Num. Cat. P6, 220-8.

Alcohol etílico absoluto ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$): Líquido incoloro, volátil, inflamable, TE=78.3 °C, PM=46.07 g/mol, ρ^{25° =0.793 g/mL, marca Merck 99.8% de pureza, Num. de Artículo 1/15853.

Dimetilsulfóxido ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}$): Líquido incoloro, viscoso, irritante al contacto con la piel, TE=189 °C, PM=78.13 g/mol, ρ^{20° =1.10 g/mL, marca Aldrich 99% de pureza, Num. Cat. P6,200-3.

Alcohol metílico (CH_3OH): Líquido incoloro, volátil, inflamable, TE=64.5 °C, PM=32.04 g/mol, ρ^{20° =0.79 g/mL, marca Aldrich 99.8% de pureza, Num. Cat. 17, 933-7.

3.1.2 SÓLIDOS

Nitrato de hierro(III) nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$): Sólido cristalino color rosa pardo, PF= °C, PM=404.018 g/mol, marca J. T. Baker 98% de pureza, Num. Cat. 2018.

Hidróxido de litio (LiOH): Sólido incoloro, PF= °C, PM=23.95 g/mol, marca Merck 98% de pureza, Num. artículo 5691.

Cloruro de litio (LiCl): Sólido incoloro, PF > 300°C, PM= 42.39 g/mol, marca Aldrich 99+ % de pureza, num. Cat. 31,046-8.

3.2 TÉCNICAS EMPLEADAS

3.2.1 Espectroscopía electrónica.- La cinética de las reacciones en estudio se siguió en el UV-visible usando un espectrofotómetro HP 8452A con arreglo de diodos de barrido rápido. Las reacciones se llevaron a cabo empleando mezclas de disoluciones etanólicas de los reactivos. Las mediciones se realizaron dentro de celdas de cuarzo de 1 cm de paso óptico.

3.2.2 Resonancia Paramagnética Electrónica.- Los espectros de resonancia paramagnética electrónica se obtuvieron en el Instituto de Química, un equipo JEOL JES-RE3X en banda X, en disoluciones etanólicas con LiCl 0.1M a 77 K.

3.2.3 Mediciones Potenciométricas.- Las mediciones de pH en etanol se realizaron con un potenciómetro Orion 720A empleando un electrodo combinado. Para la calibración del electrodo se utilizaron estándares de pH=5.018 y pH=9.95.

3.2.4 Espectro de absorción infrarrojo.- Los espectros infrarrojo se obtienen en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , en pastilla de KBr empleando un equipo de FT-IR 1600 Perkin Elemer.

3.2.5 Resonancia Magnética Nuclear.- Los espectros de ^1H se determinan en D_2O empleando un espectrómetro Varian 400 NMR Unity-Inova MHz.

3.2.6 Análisis Elemental.- Los porcentajes de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre se determinan en un microanalizador Fisons Instruments modelo EA 1108, en el laboratorio de la USAI, Facultad de Química, UNAM.

3.3 SÍNTESIS Y PURIFICACIÓN DE MATERIA PRIMAS

3.3.1 SÍNTESIS DE TRICLORHIDRATO DE 1,9-BIS(2'-PIRIDIL)-2,5,8-TRIAZANONANO, (PICDIEN•3 HCl)

La síntesis del ligante pentadentado picdien se realizó de acuerdo a lo reportado en la literatura¹. En un matraz pera de dos bocas se colocan 100 mL de etanol anhidro, se agregan 5 mL (0.06 mol) de 2-piridincarboxaldehído y 3 mL (0.03 mmol) de dietilentriamina, la mezcla de reacción se calienta a 55 °C con agitación constante. La reacción se sigue llevando a cabo pruebas de cromatografía en capa fina usando una mezcla metanol:clorformo:hexano 1:5:3 como eluyente para verificar la desaparición del aldehído. El producto de condensación (imina del ligante picdien) se somete posteriormente a una hidrogenación catalítica colocando la solución en una celda para altas presiones en un hidrogenador marca Parr modelo 2911EA durante 4 horas a 40 psi de presión de H₂ usando paladio sobre carbón activado al 10% como catalizador, el producto de la hidrogenación es un líquido aceitoso color amarillo difícil de manejar, por lo que para poder manipular y almacenar este ligante sin que sufra reacciones no deseadas se sintetiza el triclorhidrato del compuesto burbujeando cloruro de hidrógeno a la solución que se obtiene después de la hidrogenación. Se obtienen hojuelas blancas nacaradas con un rendimiento del 70%. El análisis elemental encontrado es : C:48.32; H:6.12 y N:18.1% que corresponde a la fórmula mínima C₁₆H₂₆N₅Cl₃. El análisis elemental calculado es: C: 48.7; H:6.64 y N: 17.7%

3.3.2 SÍNTESIS DEL LIGANTE 1-[3'-AZA-4'-(2''-PIRIDIL)-BUTANO]-2-(2'''-PIRIDIL)-3-[METIL-(2''''-PIRIDIL)]-IMIDAZOLIDINA.

El ligante hexadentado tripod se sintetiza de acuerdo al método de síntesis informado en la literatura². En un matraz pera de dos bocas se colocan 20 mL de etanol anhidro, se agregan 112 mg (0.285 mmol) del clorhidrato de picdien y 20.45 mg (0.84 mmol) de LiOH para neutralizar. La mezcla se agita a 50 °C hasta que se disuelven los sólidos. Se sigue el avance de la reacción llevando a cabo pruebas de cromatografía en capa fina usando una mezcla metanol:clorformo:hexano 1:5:3 como eluyente para verificar la desaparición del aldehído. Posteriormente se agregan a la mezcla de reacción 28 µL (0.28 mmol) de 2-piridincarboxaldehído, la mezcla de reacción se agita a 55°C. La reacción se sigue llevando a cabo pruebas de cromatografía en capa fina usando una mezcla metanol:clorformo:hexano 1:5:3 como eluyente para verificar la desaparición del aldehído. Se obtiene

¹Raleigh, C. J.; Martell, A. E. *Inorg. Chem.* 24, **1985**, 142-148.

²Ugalde-Saldívar, V. M.; Sosa-Torres, M. E.; Ortiz-Frade, L. A.; Bernès, S.; Höpft, H.; J. *Chem. Soc. Dalton Trans.* (2001) 3099.

una solución color amarillo intenso, cuando esta solución se lleva a sequedad se obtiene el ligante en su forma de anillo de imidazolidina el cual es un sólido color amarillo muy higroscópico.

3.3.3 SÍNTESIS DE NITRATO DE HEXADIMETILSULFÓXIDOHIERRO(III), $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$

La síntesis del compuesto se realiza de acuerdo con el procedimiento que se describe en la literatura³. En un matraz pera de dos bocas se colocan 100 mL de DMSO y se disuelven 5 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, la mezcla se calienta a 90 °C durante una hora. Pasado este tiempo se lleva la mezcla a temperatura ambiente observándose la formación de un sólido de color amarillo limón que se filtra y se seca al vacío. Se obtiene un rendimiento del 75% después de su recristalización en DMSO, el análisis elemental encontrado es: C: 20.35; H: 5.09; N: 5.85 y S: 27.61% que corresponde a una fórmula mínima $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{O}_{15}\text{S}_6\text{Fe}$. El análisis elemental calculado es: C: 20.3; H: 5.11; N: 5.91 y S: 27.1%.

3.4 pH EN ETANOL

Para las mediciones de pH se usó un potenciómetro Orion 720A con un electrodo combinado. El electrodo de referencia fue de Ag-AgCl en un electrolito que consistió en una solución etanólica saturada de LiCl. Para la calibración del equipo es importante que los estándares utilizados estén en el mismo disolvente que la muestra que se va a medir⁴. Los estándares utilizados para la calibración fueron:

Estándar 1

Composición: 2.548 mmol/kg de HCl
10.192 mmol/kg de NaCl
pH=5.018 a T=25 °C.

Estándar 2

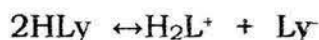
Composición: 25.5 mmol/kg de Ácido acético
12.75 mmol/kg de Acetato de sodio
6.38 mmol/kg de Cloruro de sodio
pH=9.950 a T=25 °C.

³ Langford, H. C.; Chung, F. M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 16, 4485.

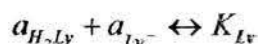
⁴ Galster, H.; *pH Measurement: Fundamentals, Methods, Applications, Instrumentations*. VCH, Weinheim, **1991**.

Las variaciones de pH indicadas en las mediciones cinéticas se realizaron agregando alícuotas de una solución 10^{-4} M de LiOH en etanol. El pH de la solución después de la reacción aumento entre 0.1 y 0.3 unidades en todos los casos.

Los disolventes no acuosos, pero parecidos al agua, que se disocian de acuerdo a la siguiente ecuación general para un solvente HLy.



con el producto iónico



La tabla 3.1 enlistan los logaritmos negativos de los productos iónicos de algunos disolventes.

Disolvente	Ion Lionio	Ion Liato	pK_{Ly}
Ácido sulfúrico	H_3SO_4^+	HSO_4^-	3.6
Agua	H_3O^+	OH^-	14.0
Óxido de deuterio	D_3O^+	OD^-	14.8
Metanol	CH_3OH_2^+	CH_3O^-	16.7
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	19.1
Ácido fórmico	HCOOH_2^+	HCOO^-	6.2
Ácido acético	$\text{CH}_2\text{COOH}_2^+$	CH_2COO^-	14.45
Amonio	NH_4^+	NH_2^-	22.0
Etilendiamina	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3^+$	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}^-$	15.3

Tabla 3.1 Valores de pK_{Ly} de algunos disolventes a 25°C .

Para el cálculo de $[\text{OH}^-]$ a partir de los valores de pH utilizados se debe tomar en cuenta que el valor de la constante de disociación K_{dis} ($K_{\text{W}}=10^{-14}$ para el agua) tiene un valor de $K_{\text{EtOH}}=10^{-19.1}$ para el etanol⁵, por lo que el cálculo de $[\text{OH}^-]$ para cada valor de pH se hace de la siguiente forma:

$$\text{pK}_{\text{EtOH}} = 19.1 = \text{pH} + \text{pOH}$$

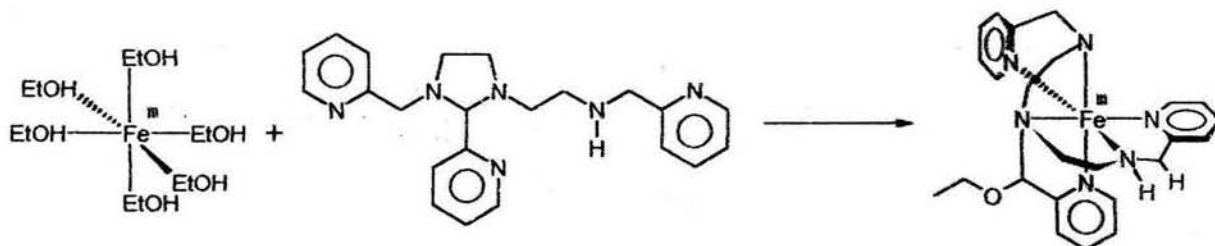
$$\text{pOH} = 19.1 - \text{pH}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-(19.1-\text{pH})}$$

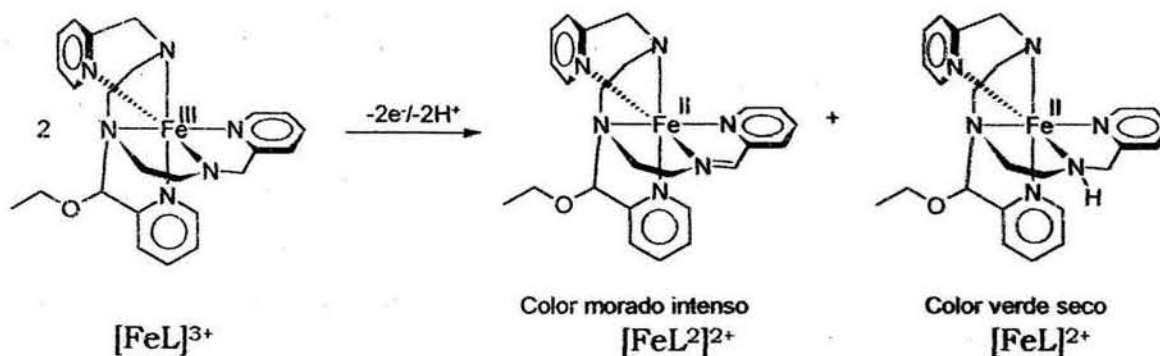
⁵ Galster, H.; *pH Measurement: Fundamentals, Methods, Applications, Instrumentation*. VCH, Weinheim, 1991.

3.5 MEDICIONES CINÉTICAS

La reacción entre $\text{Fe}(\text{EtOH})_6^{3+}$ y el ligante tripod en su forma de imidazolidina se dio en dos pasos y para cada paso se determinó un conjunto de constantes de velocidad que corresponden a las condiciones: atmósfera de nitrógeno, atmósfera de aire, atmósfera de nitrógeno con presencia de LiCl y atmósfera de aire con presencia de LiCl .



Primer paso de la reacción entre $[\text{Fe}(\text{EtOH})_6]^{3+}$ y el ligante tripod para formar el complejo $[\text{FeL}]^{3+}$.



Segundo paso de la reacción correspondiente a la deshidrogenación oxidativa que se da en el complejo $[\text{FeL}]^{3+}$.

3.5.1 CINÉTICA EN ATMÓSFERA DE NITRÓGENO

Antes de describir las características del estudio cinético en las diferentes condiciones trabajadas, cabe mencionar que la reacción de deshidrogenación oxidativa es espontánea después de la formación del complejo octaédrico $[\text{FeL}]^{3+}$, por lo que las condiciones de reacción siempre serán las mismas para los pasos de la reacción. Para la reacción de formación del complejo octaédrico y la reacción de deshidrogenación oxidativa en atmósfera de nitrógeno se realizó un estudio con soluciones etanólicas de concentración $[\text{tripod}] = 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3 = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$, el pH de esta mezcla fue de $\text{pH} = 6.5$, la fuerza iónica se mantiene constante (0.01 mol/L) empleando la cantidad adecuada de NaCl . Para mantener la atmósfera de nitrógeno se adaptó al sistema un flujo permanente de nitrógeno como se describe a continuación: las disoluciones son previamente purgadas con N_2 ; a la celda de cuarzo de paso óptico de 1 cm se le adapta un flujo continuo de N_2 utilizando una septa de plástico con una aguja de entrada y una aguja de salida como se ilustra en la Figura 3.1.

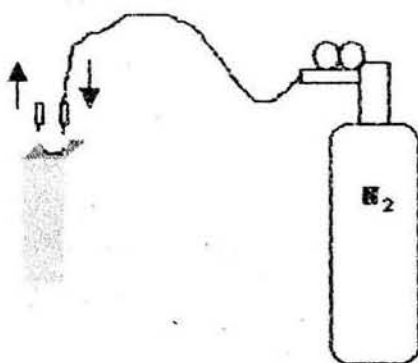


Figura 3.1 Flujo continuo de N_2 adaptado a una celda de cuarzo.

Los cambios de color en la disolución debidos a la reacción de formación del complejo octaédrico $[\text{FeL}]^{3+}$ se siguieron en el UV-visible, para lo cual se usó un espectrofotómetro HP 8452A con arreglo de diodos de barrido rápido. La temperatura se mantuvo constante ($60 \pm 0.1^\circ\text{C}$) usando un controlador de temperatura Peltier adaptado al espectrofotómetro.

Las variaciones de absorbancia durante la reacción de formación del complejo $[\text{FeL}]^{3+}$ se obtuvieron en el intervalo de $300\text{-}750 \text{ nm}$ durante periodos de tiempo constantes y adecuados. Esto con el objeto de registrar las familias de espectros y los puntos isobésticos de la reacción en curso. Una vez obtenidos estos registros se determinó que en $\lambda = 344 \text{ nm}$ se medirían los cambios en la absorbancia durante la reacción, para la evaluación de la constante de velocidad de formación.

Para la evaluación de la constante de velocidad en la reacción de formación del complejo $[\text{FeL}]^{3+}$ se realizó una gráfica de $\ln |A_t - A_\infty|$ vs. t , que para las reacciones de primer orden la representación gráfica obedece a una línea recta, el valor de la pendiente de esta recta es la constante de velocidad de la reacción (k_{obs}). La expresión algebraica que representa esta recta es:

$$\ln |A_t - A_\infty| = \ln |A_0 - A_\infty| - k_{\text{obs}} t$$

A_0 representa el valor de la absorbancia inicial, mientras que A_∞ representa el valor de la absorbancia al infinito. Se probó este método con los datos de absorbancia a 344 nm de la reacción de formación del complejo $[\text{FeL}]^{3+}$ y con ayuda del análisis por regresión lineal se determinaron los valores de constantes de velocidad.

Como puede observarse en la Figura 3.2, en la longitud de onda de 344 nm se registran las mayores variaciones de absorbancia con el tiempo. Los experimentos se realizaron por triplicado para obtener un valor confiable de la constante de velocidad.

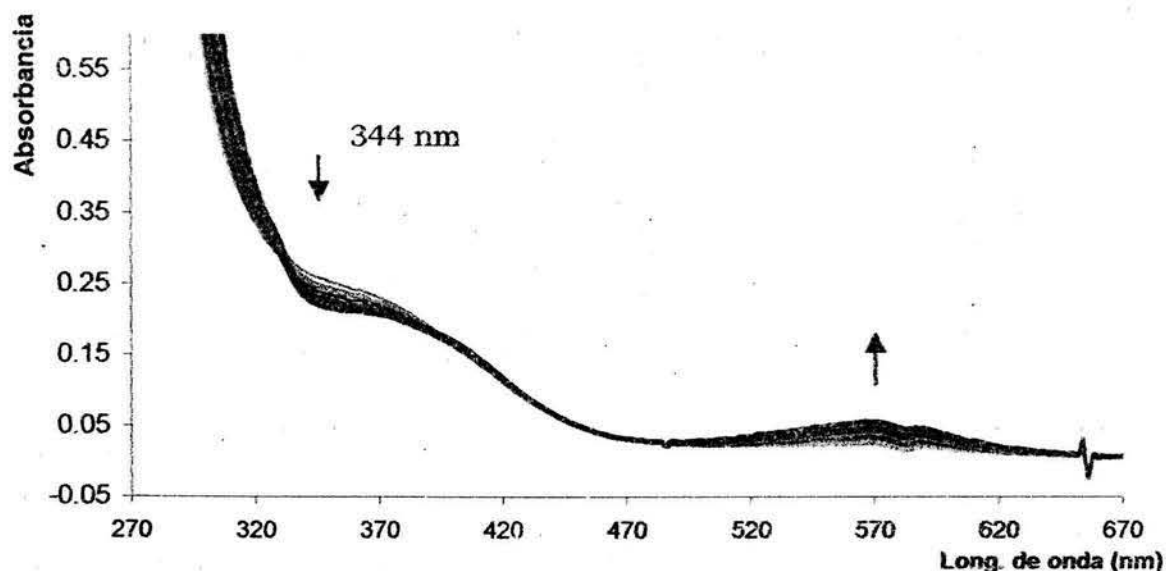


Figura 3.2 Espectros con respecto al tiempo del primer paso de la reacción entre $[\text{Fe}(\text{EtOH})_6]^{3+}$ y el ligante tripod en atmósfera de N_2 .

La reacción de deshidrogenación oxidativa que se da en el complejo $[\text{FeL}]^{3+}$ se estudia por la técnica descrita anteriormente. El intervalo que se empleó para el estudio, involucra tiempos de vida media lo suficientemente grandes para poder ser estudiados con medidas precisas en el espectrofotómetro.

La temperatura a la que se realizaron las determinaciones fue de 60 ± 0.1 °C, la fuerza iónica se mantiene constante (0.01 mol/L) empleando la cantidad adecuada de NaCl.

Las familias de espectros se obtuvieron en el intervalo de onda de 350 a 650 nm a diferentes tiempos. Se puede observar que las variaciones de absorbancia entre cada espectro son más significativas a 374 nm (Figura 3.3). Por ello se analizaron estadísticamente las variaciones de absorbancia a ésta longitud de onda.

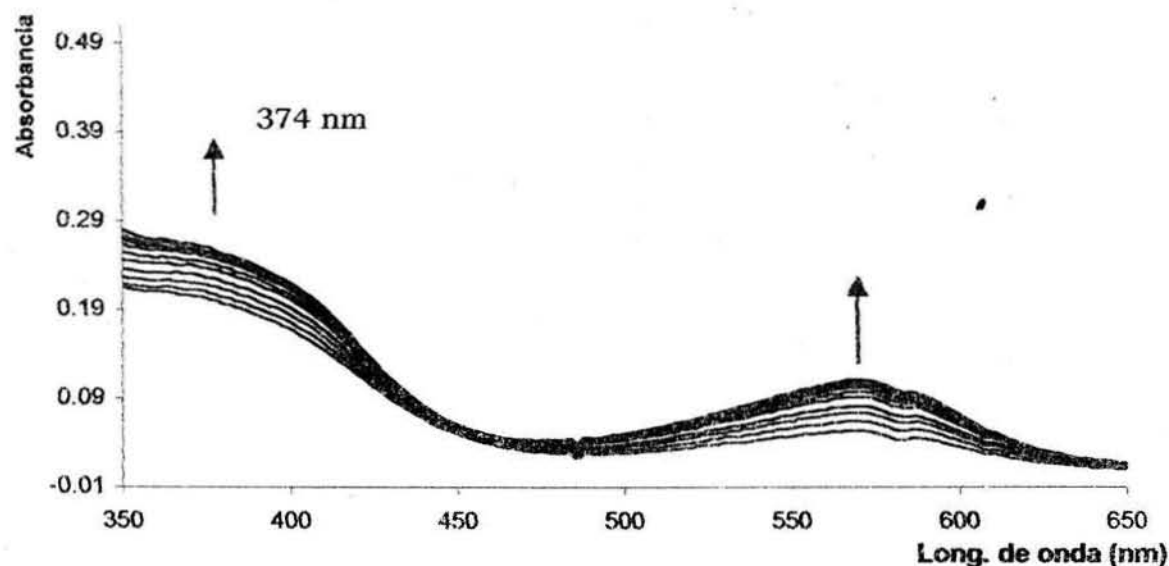


Figura 3.3 Espectros con respecto al tiempo de la reacción de deshidrogenación oxidativa del complejo $[\text{FeL}]^{3+}$ (segundo paso de la reacción entre $[\text{Fe}(\text{EtOH})_6]^{3+}$ y el ligante tripod-imidazolidina) en atmósfera de N_2 .

Para determinar la ley de velocidad de esta reacción de deshidrogenación se hizo un estudio de la influencia del pH en la constante de velocidad haciendo experimentos a valores de pH= 6.5, 7.12, 7.56, 8.11 y 8.6. Los valores de pH se seleccionaron después de estimar la velocidad de reacción con base en los cambios observados a 374 nm.

3.5.2 CINÉTICA EN ATMÓSFERA DE OXÍGENO

Uno de los objetivos del presente trabajo de investigación es realizar un estudio cinético comparativo tanto de la reacción de formación del complejo $[\text{FeL}]^{3+}$ como de la reacción de deshidrogenación oxidativa que realiza dicho complejo en atmósfera de nitrógeno y en atmósfera de oxígeno. Este estudio comparativo surge de la reactividad observada del Fe(III) frente al ligante tripod, ya que en atmósfera de nitrógeno y en atmósfera de oxígeno se llega al producto de deshidrogenación oxidativa pero se observan rendimientos mayores para la reacción en atmósfera de oxígeno⁶.

Para la reacción de formación del complejo octaédrico $[\text{FeL}]^{3+}$ en atmósfera de aire se realizó primero un estudio con soluciones etanólicas de concentración $[\text{tripod}] = 10^{-4}$ M, $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6]^{3+} = 2 \times 10^{-4}$ M, el pH de esta mezcla fue de pH=6.5, la fuerza iónica se mantiene constante (0.01 mol/L) empleando la cantidad adecuada de NaCl. Los cambios de color en solución debidos a las reacciones mencionadas se siguieron por espectrofotometría dentro de una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico, para lo cual se usó un espectrofotómetro HP 8452A con arreglo de diodos de barrido rápido. La temperatura se mantuvo constante ($60 \pm 0.1^\circ\text{C}$) usando un controlador de temperatura Peltier adaptado al espectrofotómetro.

Para el registro de las variaciones de absorbancia durante la reacción de formación del complejo $[\text{FeL}]^{3+}$ se obtienen los espectros en el intervalo de 300-650 nm durante periodos de tiempo constantes y adecuados, esto con el objeto de registrar la familia de espectros de la reacción en curso.

En este caso, los cambios en la absorbancia de la disolución a 344 nm en función del tiempo de reacción, se emplearon para la evaluación de la k_{obs} de la reacción. Como puede observarse en la Figura 3.4, es en esta longitud de onda donde se registran las mayores variaciones de absorbancia con el tiempo. Los experimentos se realizaron por triplicado para obtener un valor confiable de la constante de velocidad.

⁶ Ugalde Saldívar, V. M. "Evaluación de la reactividad de compuestos de hierro con el ligante picdien". Tesis doctoral. Universidad Nacional Autónoma de México. 2002.

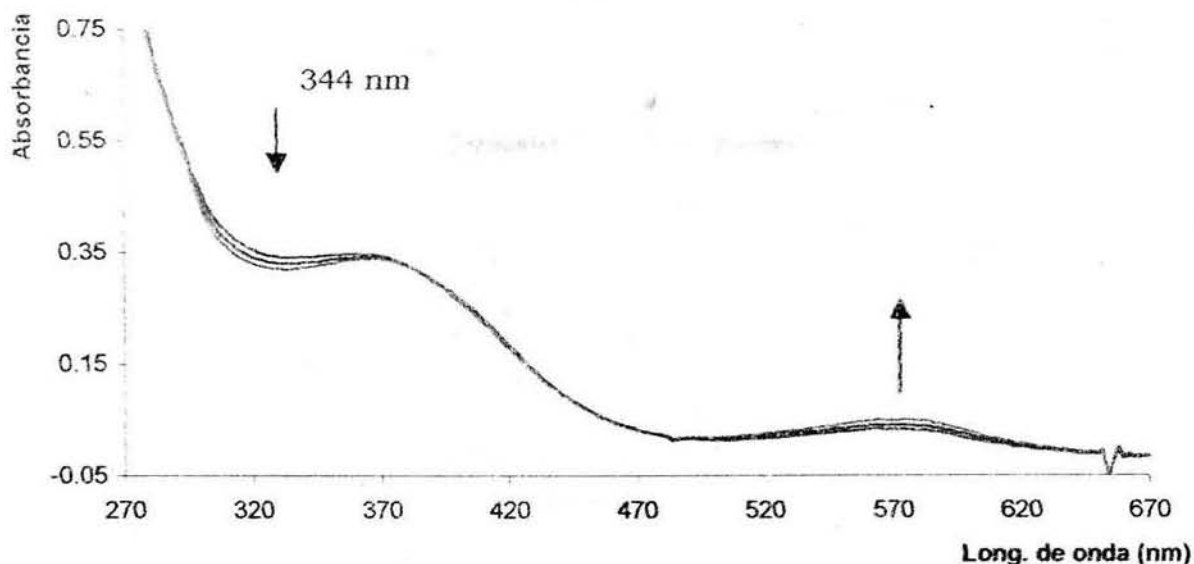


Figura 3.4 Espectros con respecto al tiempo del primer paso de la reacción entre $[\text{Fe}(\text{EtOH})_6]^{3+}$ y el ligante tripod en atmósfera de aire.

El segundo paso de la reacción entre $[\text{Fe}(\text{EtOH})_6]^{3+}$ y el ligante tripod, que se asigna a la deshidrogenación oxidativa que sufre el complejo $[\text{FeL}]^{3+}$ en atmósfera de aire se estudia por la técnica descrita anteriormente. Para determinar la ley de velocidad de reacción se hizo un estudio de la influencia del pH en la constante de velocidad, se hicieron experimentos a valores de pH= 6.5, 7.02, 7.56 y 8.02. Los valores de pH se seleccionaron después de estimar la velocidad de reacción con base en los cambios observados a 384 nm para los diferentes valores de pH. El intervalo que se empleó para el estudio, involucra tiempos de vida media lo suficientemente grandes para poder ser estudiados con medidas precisas en el espectrofotómetro.

Para obtener valores confiables de constante de velocidad, se realizan experimentos por triplicado de cada uno de los 4 valores de pH que se emplearon para la realización de dicho estudio. La temperatura a la que se realizaron las determinaciones fue de $60 \pm 0.1^\circ \text{C}$, la fuerza iónica se mantiene constante (0.01 mol/L) empleando la cantidad adecuada de NaCl.

Las familias de espectros en cada experimento se obtuvieron en el intervalo de longitud de onda de 260 a 660 nm a diferentes tiempos. Se puede observar que las variaciones de absorbancia entre cada espectro de absorción son más significativas a 384 nm (Figura 3.5). Por ello se analizaron estadísticamente las variaciones de absorbancia a ésta longitud de onda.

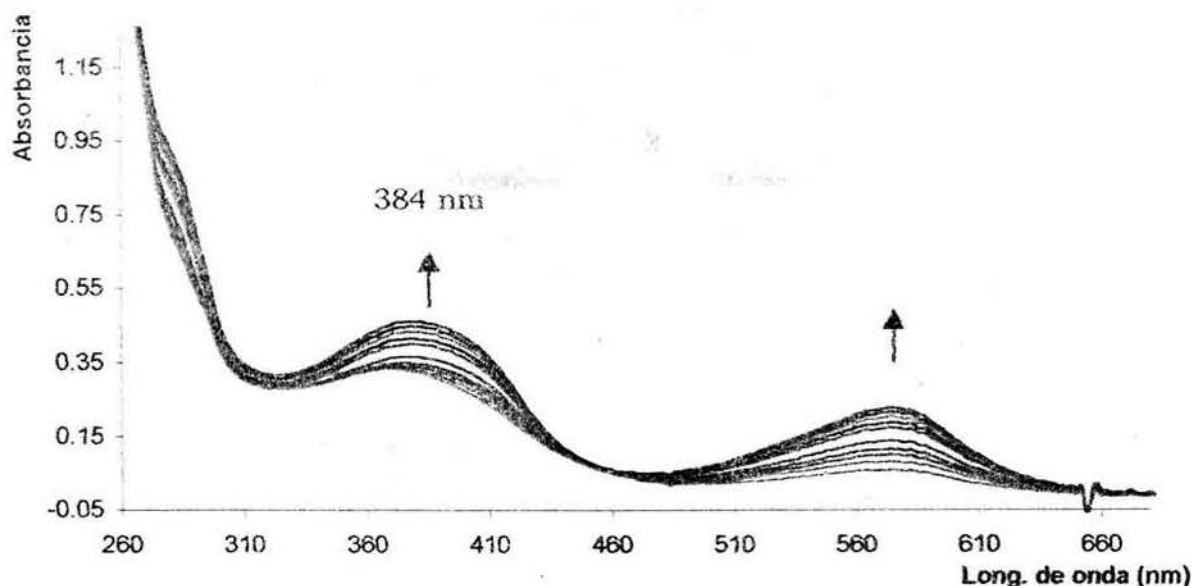


Figura 3.5 Espectros con respecto al tiempo de la reacción de deshidrogenación oxidativa del complejo $[\text{FeL}]^{3+}$ (segundo paso de la reacción entre $[\text{Fe}(\text{EtOH})_6]^{3+}$ y el ligante tripod-imidazolidina) en atmósfera de aire.

3.5.3 CINÉTICA DE LA REACCIÓN EN PRESENCIA DE LiCl .

Debido a que se observó que la presencia de LiCl en el medio de reacción nos permitió realizar estudios de EPR de nuestro sistema, se realizó un estudio cinético de la reacción de formación del complejo y de la reacción de deshidrogenación oxidativa en presencia de LiCl para encontrar la influencia de éste último en la reacción.

ESTUDIO BAJO ATMÓSFERA DE NITRÓGENO

En la metodología empleada para las reacciones con LiCl bajo atmósfera de nitrógeno, se adaptó al sistema un flujo permanente de nitrógeno como el descrito anteriormente, se utilizaron soluciones de concentración $[\text{tripod}] = 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6]^{3+} = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{LiCl}] = 0.01 \text{ M}$. Los cambios en solución provocados por las reacciones mencionadas se siguieron por espectrofotometría dentro de una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico, para lo cual se usó un espectrofotómetro HP 8452A con arreglo de diodos de barrido rápido. La temperatura se mantuvo constante ($60 \pm 0.1^\circ \text{ C}$) usando un controlador de temperatura Peltier adaptado al espectrofotómetro.

Las familias de espectros para la reacción de formación del complejo octaédrico $[\text{FeL}]^{3+}$ se obtuvieron en el intervalo de longitud de onda de 310 a 650 nm a diferentes tiempos(Figura 3.6). De la misma forma que en la reacción sin LiCl, las variaciones de absorbancia entre cada espectro son más significativas a 344 nm.

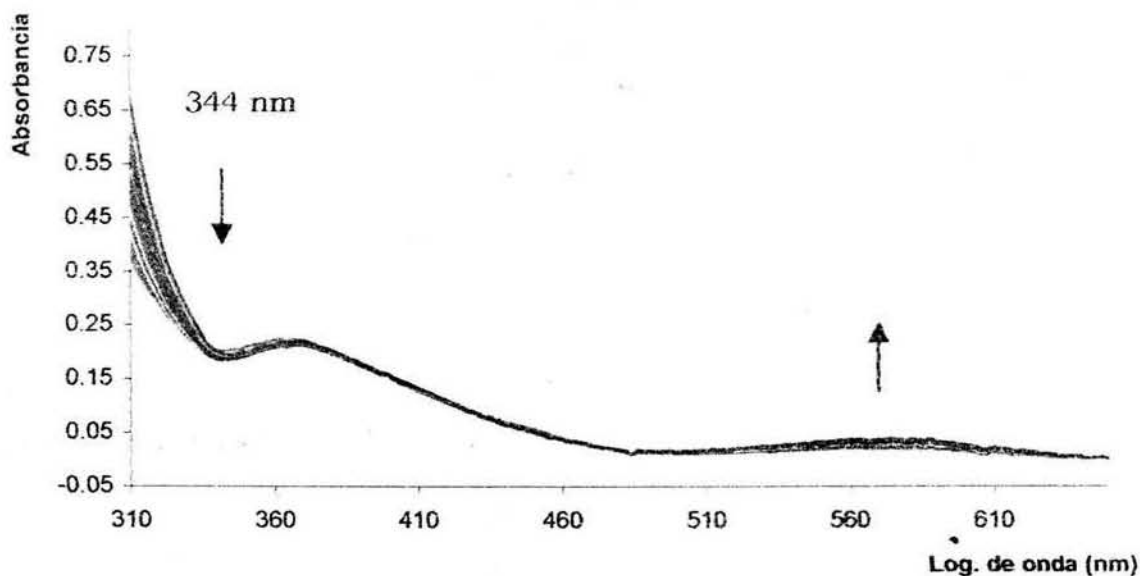


Figura 3.6 Espectros con respecto al tiempo del primer paso de la reacción entre $[\text{Fe}(\text{EtOH})_6]^{3+}$ y el ligante tripod en presencia de LiCl en atmósfera de nitrógeno.

En el caso de la cinética de la reacción de deshidrogenación oxidativa bajo atmósfera de nitrógeno se emplearon las mismas condiciones de reacción usadas para la reacción de formación del complejo. En este caso, los cambios de la absorbancia de la disolución a 384 nm en función del tiempo, se emplearon para la evaluación de la constante de velocidad de la reacción. En la Figura 3.7 se observa que en esta longitud de onda donde se registran las mayores variaciones de absorbancia con el tiempo.

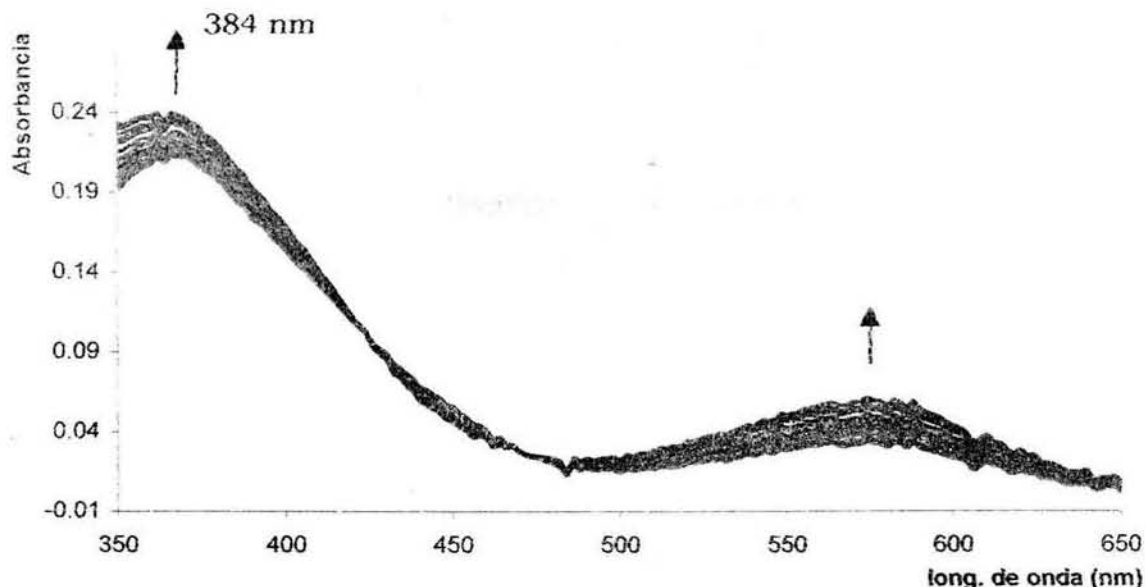


Figura 3.7 Espectros con respecto al tiempo del segundo paso de la reacción entre $[\text{Fe}(\text{EtOH})_6]^{3+}$ y el ligante tripod bajo atmósfera de nitrógeno.

Por esta razón se analizaron estadísticamente las variaciones de absorbancia a esta longitud de onda, para evaluar la constante de reacción bajo las condiciones de pseudo primer orden a las que se somete.

ESTUDIO BAJO ATMÓSFERA DE OXÍGENO

Para la reacción de formación del complejo octaédrico $[\text{FeL}]^{3+}$ en presencia de LiCl en atmósfera de aire se realizó un estudio con soluciones de concentración $[\text{tripod}] = 10^{-4}$ M, $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6]^{3+} = 2 \times 10^{-4}$ M, $[\text{LiCl}] = 0.01$ M. Para el registro de las variaciones de absorbancia durante la reacción de formación del complejo $[\text{FeL}]^{3+}$ en presencia de LiCl, se obtienen los espectros en el intervalo de 300-650 nm durante periodos de tiempo constantes y adecuados, esto con el objeto de registrar los puntos isosbéticos de la reacción en curso.

En este caso, los cambios en la absorbancia de la disolución a 344 nm en función del tiempo de reacción, se emplearon para la evaluación de la k_{obs} de la reacción. Como puede observarse en la Figura 3.8, es en esta longitud de onda donde se registran las mayores variaciones de absorbancia con el tiempo.

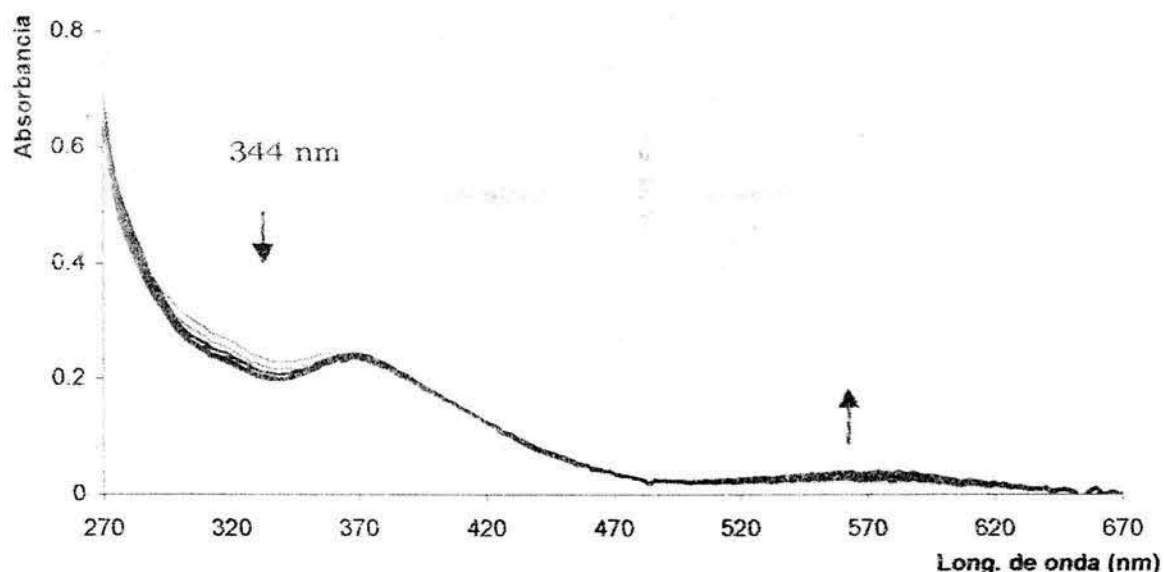


Figura 3.8 Espectros con respecto al tiempo del primer paso de la reacción entre $[\text{Fe}(\text{EtOH})_6]^{3+}$ y el ligante tripod en presencia de LiCl y atmósfera de aire.

En el caso de la cinética de la reacción de deshidrogenación oxidativa bajo atmósfera de aire se emplearon las mismas condiciones de reacción usadas para la reacción de formación del complejo. En este caso, los cambios de la absorbancia de la disolución a 384 nm en función del tiempo, se emplearon para la evaluación de la constante de velocidad de la reacción. En la Figura 3.9 se observa que en esta longitud de onda donde se registran las mayores variaciones de absorbancia con el tiempo

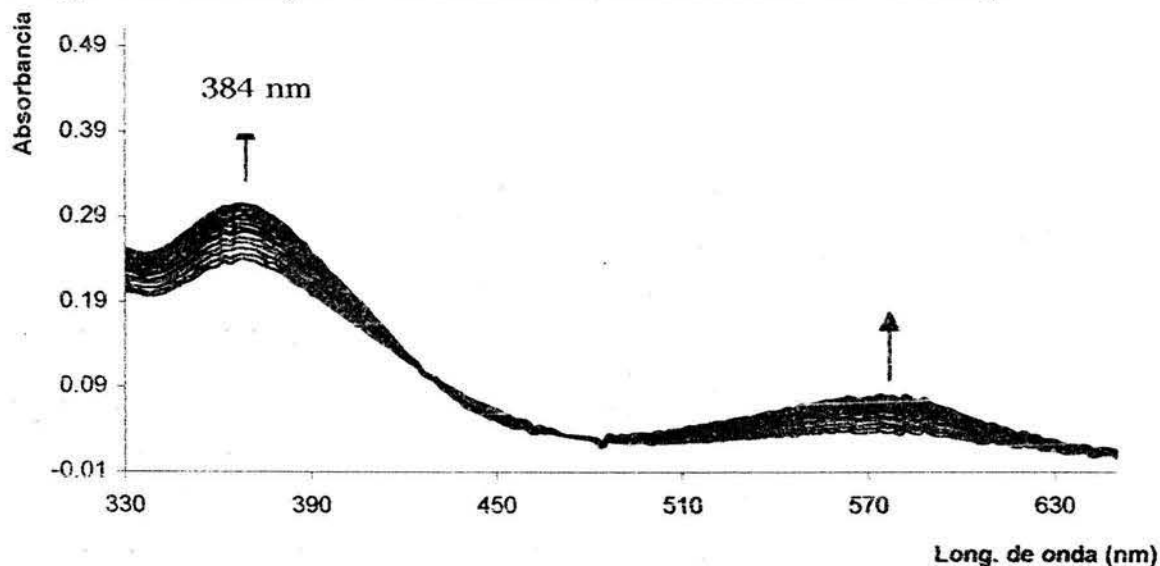


Figura 3.9 Espectros con respecto al tiempo del segundo paso de la reacción entre $[\text{Fe}(\text{EtOH})_6]^{3+}$ y el ligante tripod bajo atmósfera de aire.

3.6 ESTUDIO DE RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (EPR)

El estudio de resonancia paramagnética electrónica en atmósfera de N_2 se realizó empleando soluciones etanólicas de $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$ 0.005 M y de ligante Tripod_{imidazolidina} 0.0025 M, ambos en LiCl 0.1 M. Para la realización de dicho estudio, se empleó la línea doble de vacío-gas inerte para mantener una atmósfera de N_2 durante la realización del experimento. Se emplearon tubos de EPR, los cuales fueron purgados previamente durante 20 minutos en atmósfera de N_2 en una caja de guantes. La temperatura se mantuvo constante (50 ± 0.3 °C) usando un baño de agua calentado por un termostato Buchi. Las muestras se tomaron a 0, 2, 4 y 6 minutos después de realizada la mezcla, la toma de muestra se realizó extrayendo 0.5 mL de la solución de reacción con una jeringa previamente purgada, posteriormente se inyecta el volumen extraído en una celda de EPR y ésta se sumerge en un recipiente que contiene nitrógeno líquido (77 K). Se obtienen los espectros de EPR bajo las siguientes condiciones: 77 K, 8.893490 GHz de frecuencia, 1 mW de potencia, 0.3 s de constante de tiempo, 100 kHz en frecuencia de modulación y 2.0×100 gauss en amplitud de modulación.

En el caso del estudio de resonancia paramagnética electrónica en atmósfera de oxígeno, se emplean soluciones etanólicas de $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$ 0.005 M y de ligante tripod_{imidazolidina} 0.0025 M, ambos en LiCl 0.1 M. La mezcla de las soluciones así como la toma de muestra se realizaron bajo condiciones atmosféricas ambientales. La temperatura se mantuvo constante (50 ± 0.3 °C) usando un baño de agua calentado por un termostato Buchi. Las muestras se tomaron a 0, 1, 3, 4 y 5 minutos después de realizada la mezcla, la toma de muestra se realizó extrayendo 0.5 mL de la mezcla de reacción con una jeringa, posteriormente se inyecta el volumen extraído en una celda de EPR y esta se sumerge en un recipiente que contiene nitrógeno líquido. Se obtienen los espectros de EPR bajo las siguientes condiciones: 77 K, 8.892260 GHz de frecuencia, 1 mW de potencia, 0.3 s de constante de tiempo, 100 kHz en frecuencia de modulación y 1.6×100 gauss en amplitud de modulación.

Adicionalmente se realizó un estudio con la muestra que presentó la mejor señal de radical libre, en este estudio se sometió a la muestra a variaciones en la temperatura de medición, así como en la potencia y el tiempo. Las condiciones para cada experimento se presentan en la tabla 3.2.

Espectro	Centro	Ancho	Potencia	Barridos	Temp.	Ganancia	Frecuencia
Fig. 4.30	3430	6000	2	4	30	2/e05	9,658,377
Fig. 4.31	3430	600	2	16	30	2/e05	9,651,922
Fig. 4.32	3430	600	0.2	16	30	2/e05	9,658,624
Fig. 4.33	3430	600	0.02	16	30	2/e05	9,658,604
Fig. 4.34	3430	6000	0.02	4	30	2/e05	9,658,607
Fig. 4.35	3430	6000	2	5	15	2/e05	9,657,130
Fig. 4.36	3430	6000	20	5	15	5/e04	9,658,727
Fig. 4.37	3430	6000	0.02	5	15	5/e04	9,658,667
Fig. 4.38	3430	6000	2	5	10	5/e04	9,658,627
Fig. 4.39	3430	6000	20	5	10	5/e04	9,658,870

Tabla 3.2 Condiciones experimentales para diferentes espectros de EPR medidos a una solución congelada de la reacción de deshidrogenación oxidativa en atmósfera de nitrógeno.

4.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados y discusión del trabajo se presentan en tres secciones. En la primera sección (4.1) se describen las características espectroscópicas de las materias primas con la finalidad de tener materias primas puras y de concentración conocida para llevar a cabo el estudio cinético. En la sección 4.2 se presentan los resultados del estudio cinético del primer y segundo paso de la reacción entre $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6]^{3+}$ y tripod-imidazolidina que se describe en la parte experimental. Debido a que este estudio se realizó en diferentes condiciones, los resultados se presentan en tres secciones particulares. En la sección 4.2.1 se presentan los resultados del estudio cinético de la reacción de formación del complejo $[\text{FeL}]^{3+}$ y de la reacción de deshidrogenación oxidativa en atmósfera de nitrógeno. En la sección 4.2.2 se analizan los resultados obtenidos para la cinética de las reacciones antes mencionadas cuando la atmósfera se cambia a oxígeno, además se presenta el resultado del estudio de la influencia del pH en la velocidad de la reacción. Para completar el estudio cinético se presenta en la sección 4.2.3 el resultado del estudio de la influencia del LiCl sobre la cinética de la reacción. Finalmente, en la sección 4.3 se presenta un estudio de EPR tanto en atmósfera de nitrógeno como en atmósfera de oxígeno. Este estudio aporta evidencias sobre la formación de especies intermediarias poco estables (radicales libres) durante la reacción redox intramolecular que sufre el complejo $[\text{FeL}]^{3+}$.

Del espectro de ^1H RMN (Figura 4.2) se asignaron las señales que se presentan en la tabla 4.2

δ (ppm)	Asignación	Tipo de señal	Integración
3.08	H ₆ , H ₇	Triplete	8H
4.25	H ₅	Singulete	4H
7.49	H ₂	Doble de dobles	2H
7.65	H ₄	Doblete	2H
8.04	H ₃	Triple de dobles	2H
8.39	H ₁	Doble de dobles	2H

Tabla 4.2 Desplazamiento químico de las diferentes señales de ^1H RMN del ligante *picdien*.

Las asignaciones presentadas para los protones del ligante *picdien* coinciden con los trabajos informados previamente¹.

4.1.2 $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$

El compuesto obtenido de la reacción entre FeCl_3 y DMSO se recristaliza en dimetilsulfóxido y se seca en una estufa a presión reducida. El espectro de IR del compuesto presenta señales en 2921, 2998 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de los metilos del DMSO. En 1348 cm^{-1} se observa la vibración de NO_3^- iónicos y en 1050, 982 y 935 cm^{-1} las bandas correspondientes al grupo C-S=O. El μ_{ef} del sólido presentó un valor de $\mu_{\text{ef}}=5.19$ MB. Los resultados de IR y análisis elemental muestran que el compuesto se obtiene en forma pura.

¹ Raleigh, C. J. Y Martell, A. E.; *Inorg. Chem.* 25, (1986), 1190.

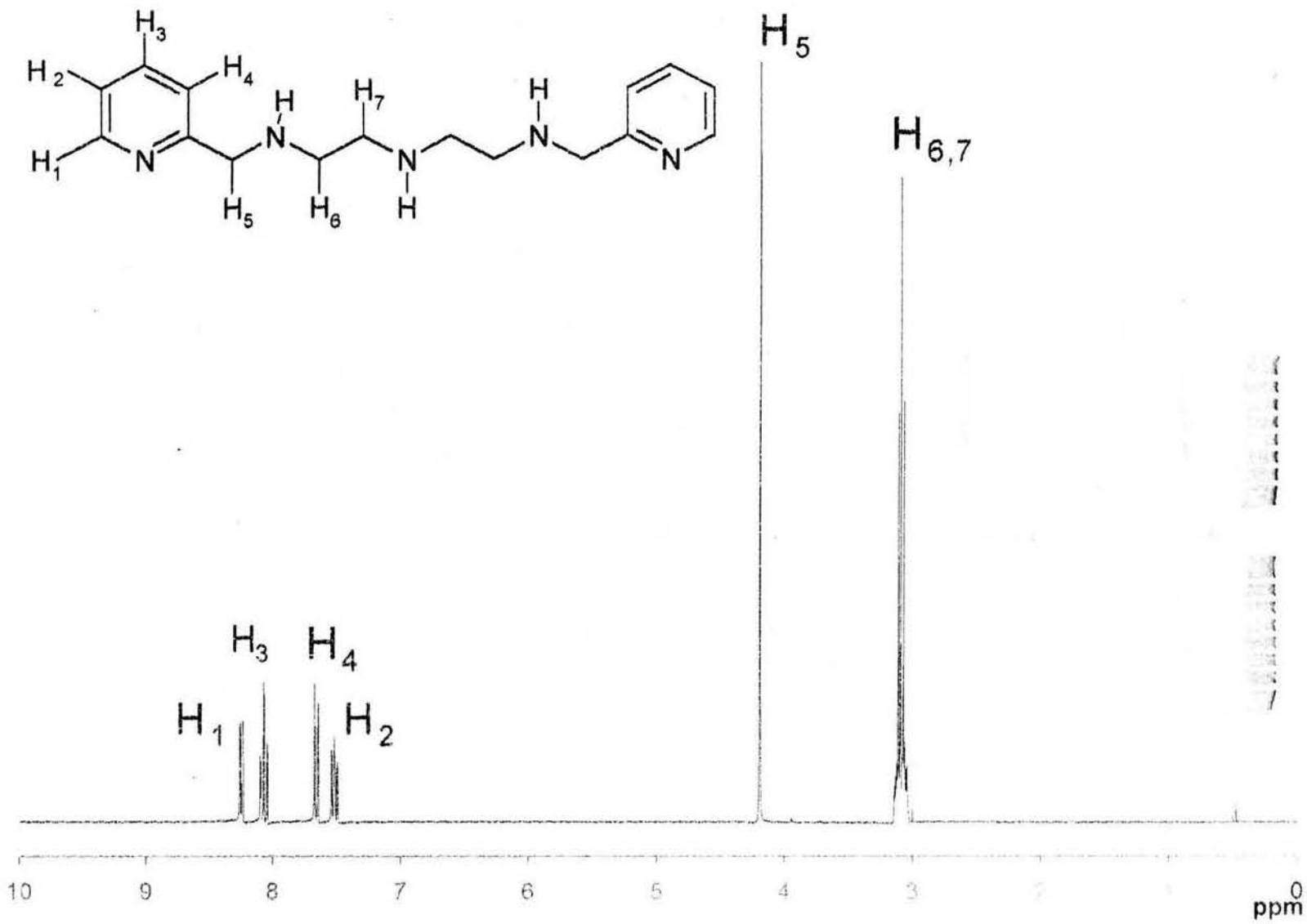


Figura 4.2 Espectro de RMN de ^1H del ligante picdien en D_2O .

4.2 CINÉTICA

Un aspecto importante en nuestro estudio es la discusión acerca de los reactivos en solución con los que se realizó el estudio cinético. En cuanto al compuesto de hierro, se parte del complejo $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ en estado sólido cuyo espectro de UV-vis se presenta en la figura 4.3. Cuando este complejo se disuelve en etanol su espectro de UV-vis (figura 4.3) presenta cambios notables, por lo que se asigna este espectro en solución a un complejo donde se sustituyeron las moléculas de DMSO por moléculas de disolvente.

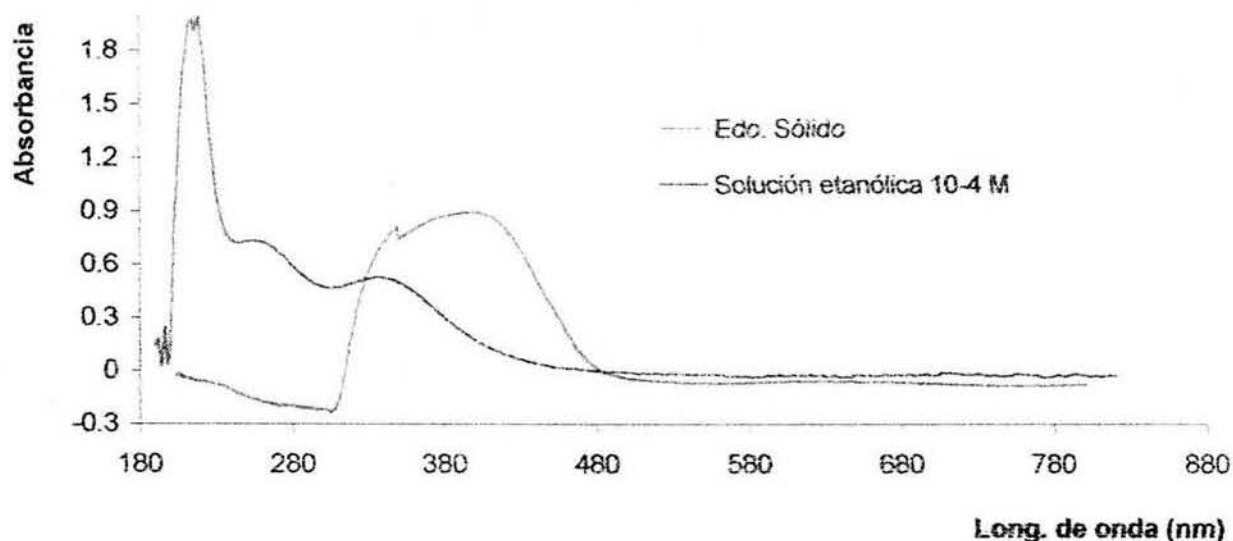
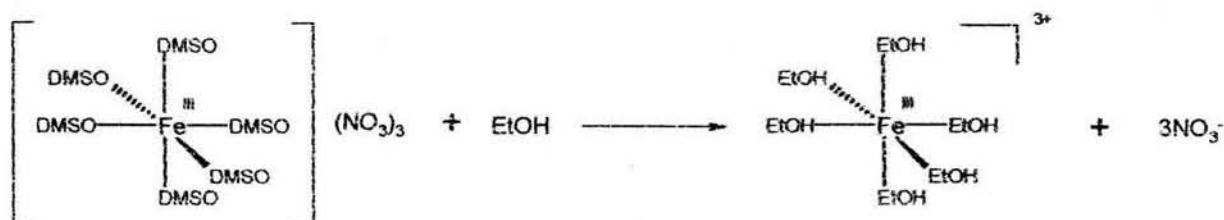


Figura 4.3 Espectros de UV-Vis del complejo $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ en estado sólido y de una solución etanólica 10^{-4} M del mismo complejo.

Esta evidencia espectroscópica nos indica que el complejo con el que se inician las reacciones en estudio es $[\text{Fe}(\text{EtOH})_6]^{3+}$:



El ligante hexadentado inicial se obtiene en su forma de anillo de imidazolidina en solución etanólica, el espectro de UV-vis de una solución 10^{-4} M de este ligante se presenta en la figura 4.4. Como se verá más adelante este ligante cambia en su estructura al coordinarse con el Fe(III), ya que se abre el anillo imidazolidínico y se une una molécula del disolvente al ligante.

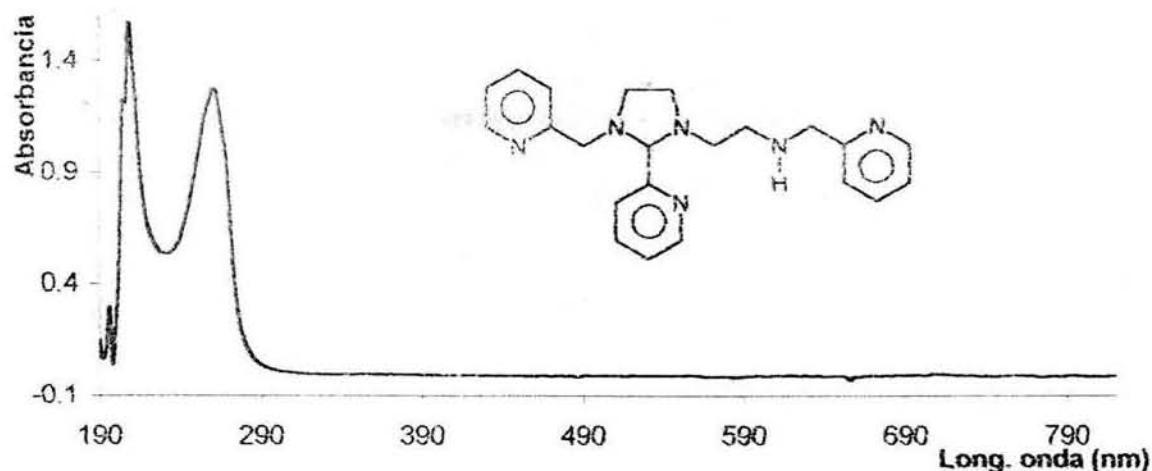
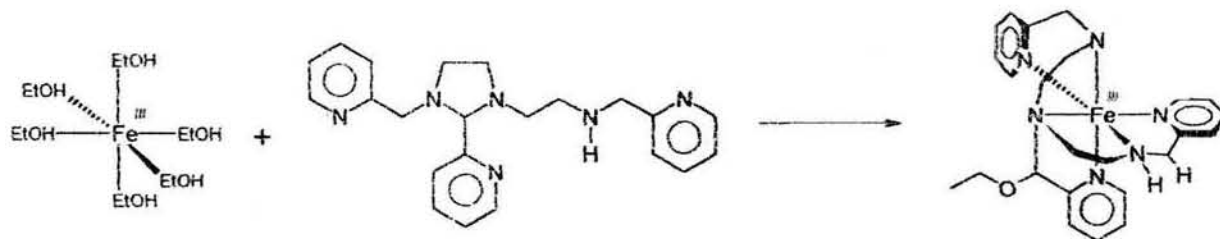
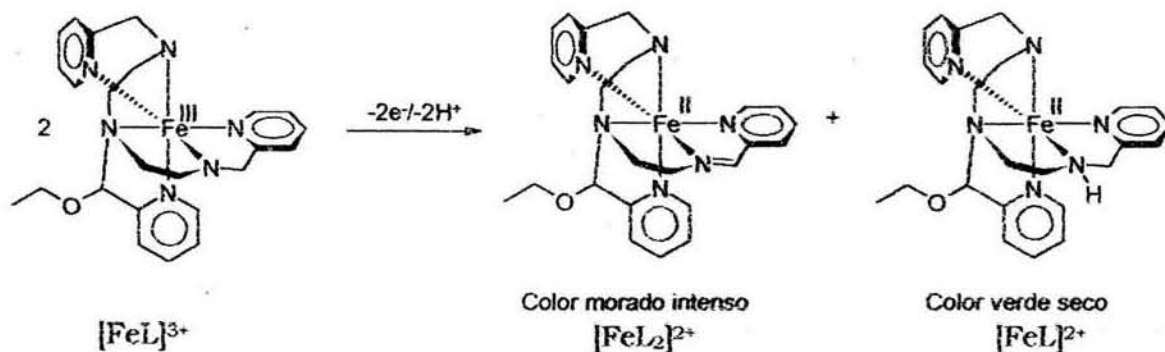


Figura 4.4 Espectro UV-Vis de una solución etanólica 10^{-4} M del ligante tripod en su forma imidazolidínica.

Como se mencionó anteriormente; bajo las condiciones de reacción planteadas en la parte experimental, se observan dos pasos en la reacción entre $[\text{Fe}(\text{EtOH})_6]^{3+}$ y el ligante tripod, el primer paso de reacción se asigna a la reacción de formación del complejo octaédrico $[\text{FeL}]^{3+}$ y el segundo paso se asigna a la reacción de deshidrogenación oxidativa.



Primer paso de la reacción entre $[\text{Fe}(\text{EtOH})_6]^{3+}$ y el ligante tripod para formar el complejo $[\text{FeL}]^{3+}$.



Segundo paso de la reacción correspondiente a la deshidrogenación oxidativa que se da en el complejo $[\text{FeL}]^{3+}$.

4.2.1 CINÉTICA EN ATMÓSFERA DE NITRÓGENO

Los resultados de los experimentos realizados para el estudio de la reacción de formación del complejo $[\text{FeL}]^{3+}$ mostraron cambios en los espectros de UV-visible que son atribuidos a la ruptura de enlaces Fe-EtOH y a la formación de nuevos enlaces Fe-N con los nitrógenos del ligante hexadentado tripod. El color verde observado para el complejo $[\text{FeL}]^{3+}$ producto del primer paso de la reacción entre $[\text{Fe}(\text{EtOH})_6]^{3+}$ y el ligante tripod, no se puede atribuir a transiciones d-d debidas a la presencia del ion metálico ya que el complejo tiene un Fe^{3+} de alto espín el cual es una especie d^5 en un ambiente octaédrico, el estado basal de esta especie es ${}^6A_{2g}$ por lo que las transiciones d-d son prohibidas por espín y por Laporte, el espectro UV-Vis de este complejo demuestra que efectivamente no hay transiciones d-d (Figura 4.5). Entonces el color verde de la disolución se debe probablemente a las transferencias de carga debidas a la presencia del ligante hexadentado tripod coordinado al hierro y a pequeñas distorsiones geométricas que provocan esta coloración en el complejo.

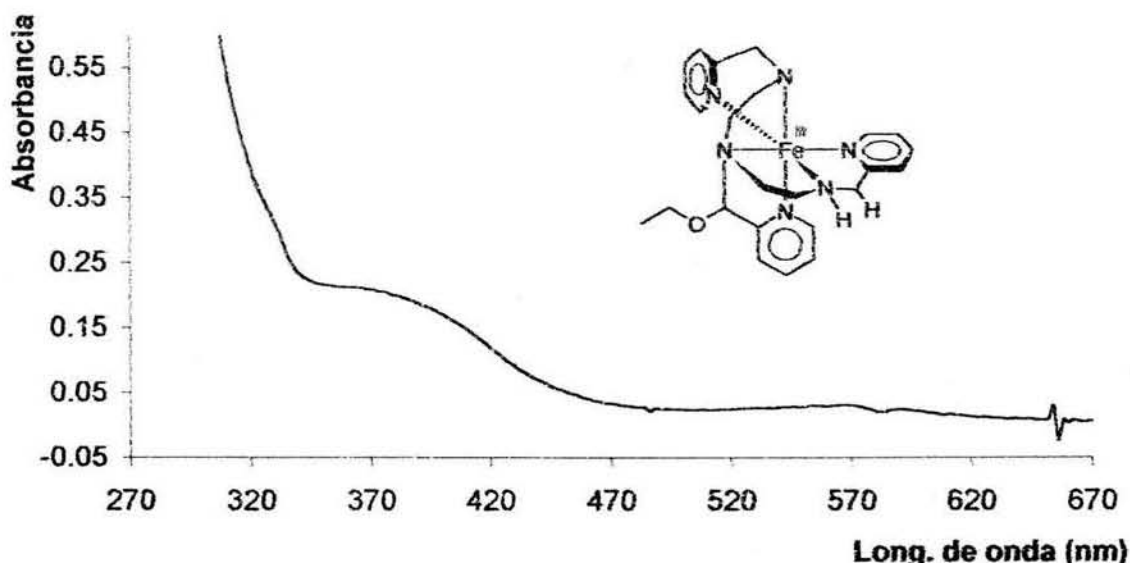


Figura 4.5 Espectro de absorción de la disolución etanólica que contiene al complejo $[\text{FeL}]^{3+}$.

Para realizar el estudio cinético de la formación del complejo octaédrico $[\text{FeL}]^{3+}$ se hicieron reaccionar el complejo $[\text{Fe}(\text{etOH})_6]^{3+}$ y el ligante L en solución etanólica bajo atmósfera de nitrógeno a pH 6.5. Los datos de las mediciones de absorbancia en función del tiempo se ajustaron a un modelo matemático adecuado para reacciones de primer orden. La evaluación de los cambios de concentración con respecto al tiempo del

producto inicial se realizó con base en la disminución de la absorbancia a 344 nm durante la reacción. El modelo matemático se basa en valores de absorbancia y requiere del conocimiento del valor de absorbancia al final de la reacción, en la longitud de onda de trabajo, la cual se define como la absorbancia al infinito A_{∞} . Este dato puede ser evaluado experimentalmente, realizando la medición de absorbancia en la disolución, después de haber transcurrido 10 tiempos de vida media en la reacción. Es posible estimar el valor de A_{∞} empleando métodos algebraicos, uno de ellos es el método de Swinbourne².

En la Figura 4.6 se muestran los resultados obtenidos para uno de los experimentos realizados para el primer paso de la reacción entre $[\text{Fe}(\text{EtOH})_6]^{3+}$ y el ligante tripod bajo atmósfera de nitrógeno a pH=6.5.

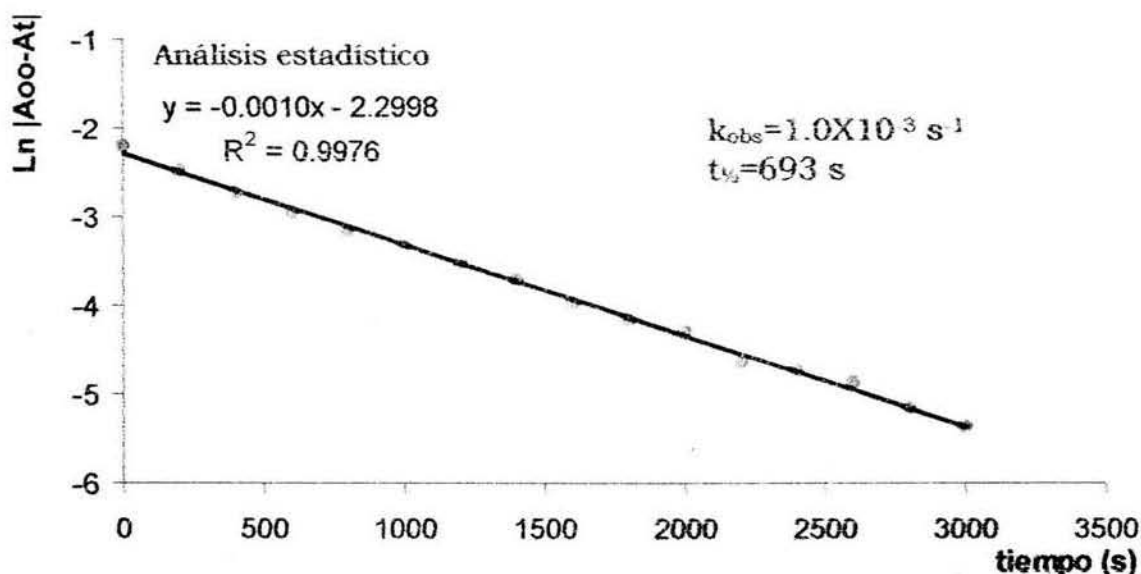


Figura 4.6 Ajuste para primer orden de la constante de velocidad de la reacción de formación del complejo $[\text{FeL}]^{3+}$ bajo atmósfera de nitrógeno.

Para determinar el valor más confiable de constante de velocidad se promediaron los tres valores obtenidos para la reacción bajo estas condiciones, la k_{obs} para la reacción de formación del complejo bajo atmósfera de N_2 a pH=6.5 tiene un valor de $k_{\text{obs}} = 1.1 \times 10^{-3} \pm 0.003 \text{ s}^{-1}$.

² Swinbourne, E. S.; *Studies in Modern Chemistry, Analysis of Kinetic Data*; C. Tinsling & Co.; Great Britain, (1971), pp. 71-104.

En el segundo paso de reacción, los cambios espectrofotométricos obtenidos en las disoluciones que llevan al producto de deshidrogenación oxidativa son evidentes incluso a simple vista ya que el color verde de la solución de $[\text{FeL}]^{3+}$ se transforma a un color morado intenso. Este color morado es debido a la formación del complejo $[\text{FeL}^2]^{2+}$ el cual presenta dos absorciones en la región del visible una en 384 nm y otra en 574 nm las cuales coinciden con las reportadas anteriormente³. Estas bandas corresponden a las transiciones en la región esperada para un d^5 de bajo espín⁴: la transición ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ para la banda en 384 nm y la transición ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ para la banda en 574 nm (Figura 4.7 intervalo de 300 a 700 nm).

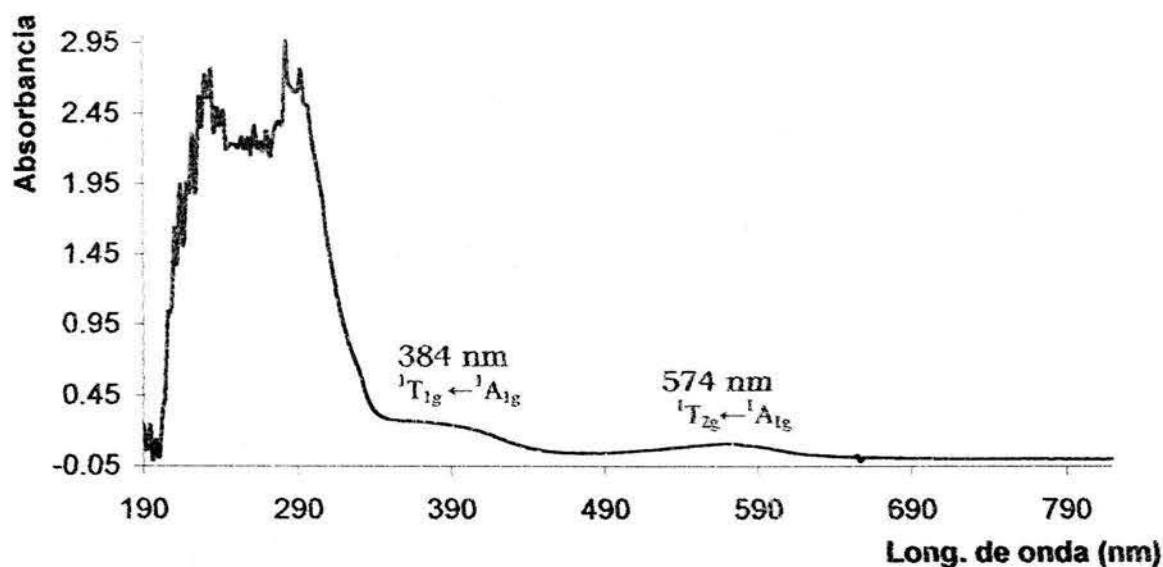


Figura 4.7 Espectro electrónico al final del segundo paso de reacción, la disolución etanólica contiene al producto de deshidrogenación $[\text{FeL}^2]^{2+}$.

La reacción de deshidrogenación oxidativa que experimenta el complejo $[\text{FeL}]^{3+}$ da como productos los complejos $[\text{FeL}]^{2+}$ y $[\text{FeL}^2]^{2+}$, este último al precipitarlo con el anión $\text{B}\phi_4^-$ da un sólido cristalino de color morado, estable al aire cuyo espectro electrónico se presenta en la Figura 4.6 y concuerda perfectamente con el espectro de UV-visible que se obtiene de la solución al final de la reacción redox intramolecular (Figura 4.8).

³ Ugalde-Saldivar, V. M.; Sosa-Torres, M. E.; Ortiz-Frade, L.; Bernès, S.; Höpft, H. J. *Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 3099

⁴ Huheey, J. E.; Keiter, E. A. y Keiter, R.L.; *Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity.* **1993**, 444.

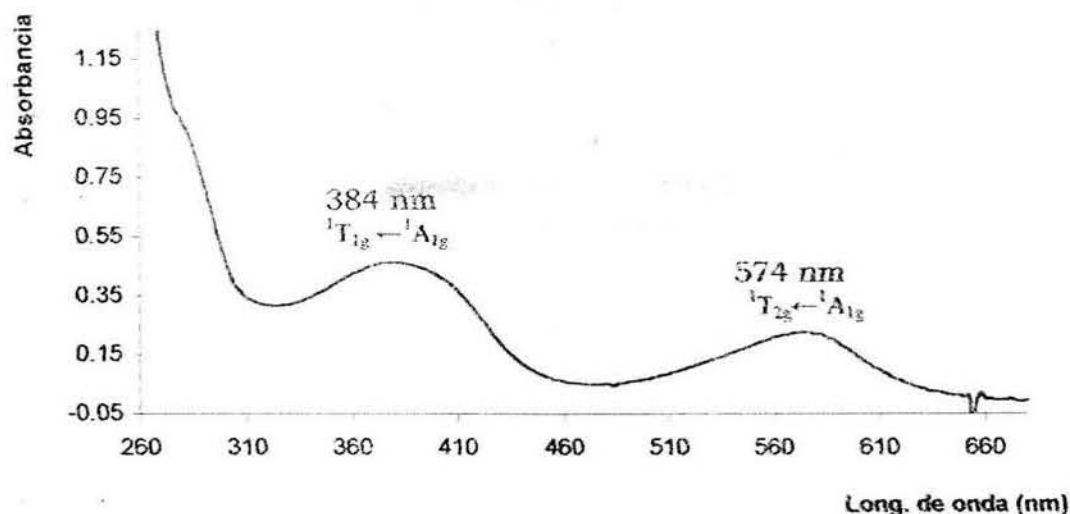


Figura 4.8 Espectro electrónico del complejo $[\text{FeL}^2](\text{B}\phi_4)_2$ puro³.

Un segundo compuesto que se obtiene es el complejo $[\text{FeL}]^{2+}$, el cual es un producto que al igual que el complejo $[\text{FeL}^2]^{2+}$ (Figura 4.9) provienen de una reacción de desproporción en la deshidrogenación oxidativa, el mecanismo que describe los pasos que llevan a la formación de los productos se describe más adelante.

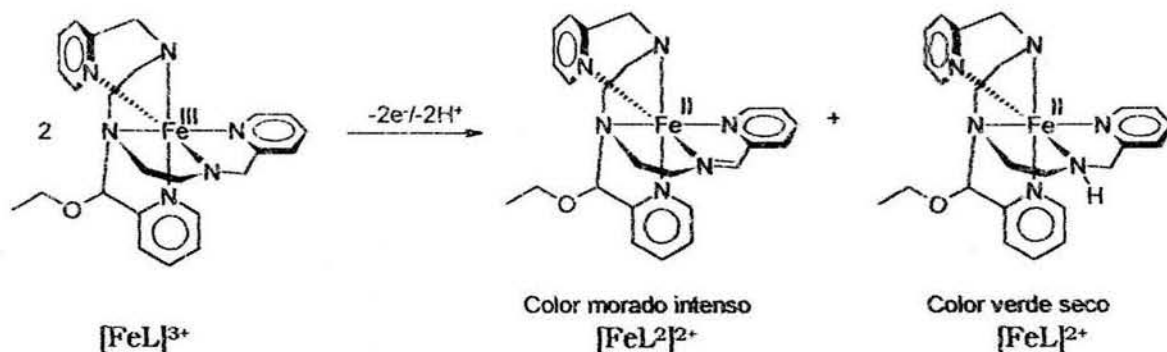


Figura 4.9 Reacción de desproporción en la deshidrogenación oxidativa bajo atmósfera de nitrógeno.

Haciendo un análisis del espectro electrónico de la solución al final del segundo paso de reacción (figura 4.7) en el intervalo de 190 a 820nm, se puede observar en la región del ultravioleta una serie de bandas que no están presentes cuando se obtiene el espectro del compuesto $[\text{FeL}^2](\text{B}\phi_4)_2$ aislado por separado, estas bandas que probablemente son bandas de transferencia de carga se atribuyen a la presencia del segundo producto de desproporción $[\text{FeL}]^{2+}$ el cual es un compuesto color verde seco muy reactivo bajo atmósfera ambiental debido a que es rápidamente oxidado por el oxígeno del aire. Este compuesto color verde seco se logró separar

del complejo $[\text{FeL}]^{2+}$ y se obtuvo su espectro electrónico (Figura 4.10). Este espectro muestra el perfil que se observa en la región del ultravioleta del espectro de la solución final de la reacción bajo atmósfera de nitrógeno.

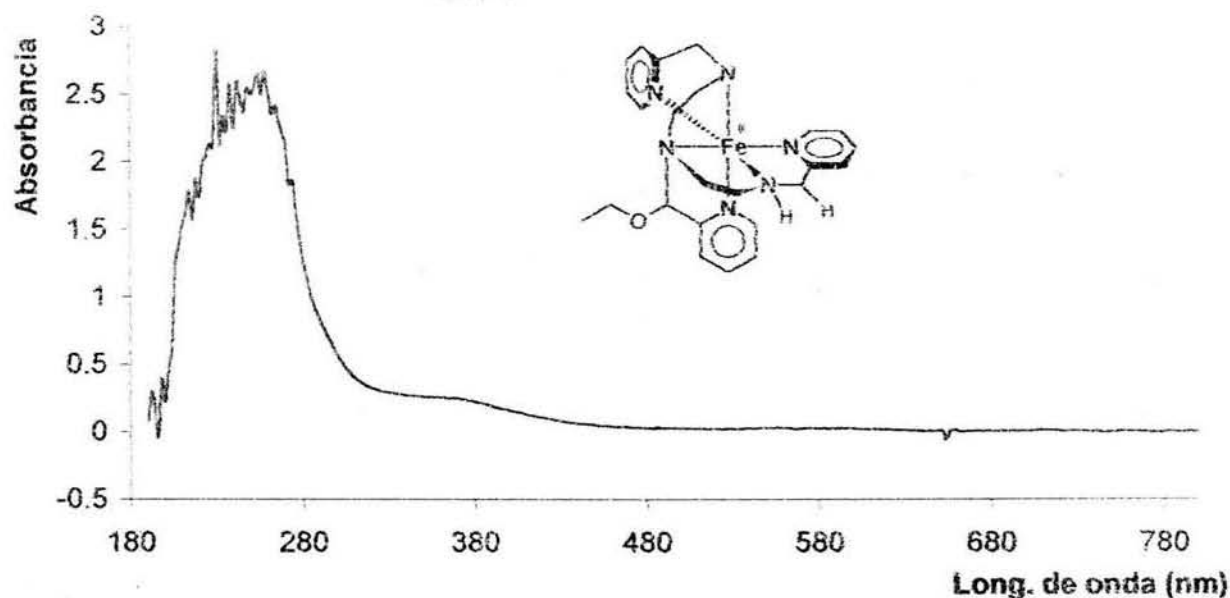


Figura 4.10 Espectro electrónico en solución etanólica del complejo $[\text{FeL}]^{2+}$.

Para realizar el estudio cinético de la reacción de deshidrogenación oxidativa se utilizaron las mismas condiciones de reacción usadas en la reacción de formación del complejo. El tratamiento matemático que se hizo con los datos de absorbancia obtenidos a 384 nm fue similar al mencionado anteriormente. El análisis cinético se realizó con un modelo matemático adecuado para reacciones de primer orden, en donde se utilizan los datos de absorbancia al infinito y absorbancias a cada tiempo. De la pendiente de la gráfica $\ln |A_{\infty} - A_t|$ vs. t obtenemos directamente el valor de la k_{obs} como se muestra en la Figura 4.11. Para obtener un valor confiable de constante de velocidad se toma el promedio de los tres estudios realizados bajo las mismas condiciones para esta reacción.

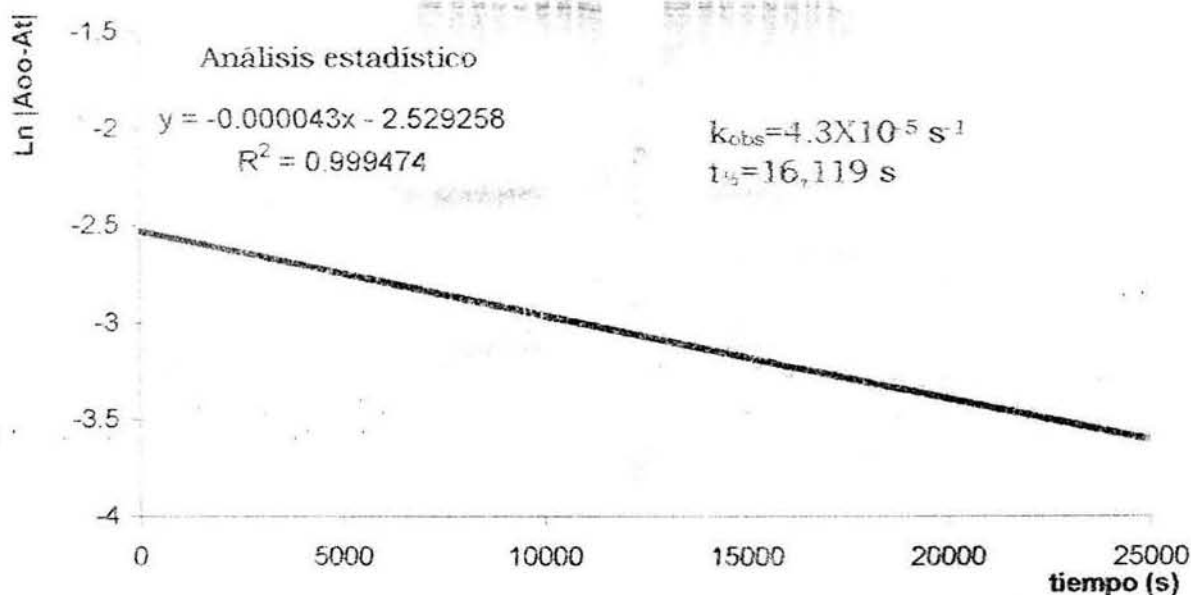


Figura 4.11 Ajuste de primer orden para la constante de velocidad de la reacción de deshidrogenación oxidativa bajo atmósfera de nitrógeno.

El valor del promedio de la k_{obs} en los tres experimentos realizados para la reacción de deshidrogenación oxidativa es de $k_{obs} = 4.3 \times 10^{-5} \pm 0.000005 \text{ s}^{-1}$ y el tiempo de vida media para la reacción tiene un valor de 16,119 s.

ESTUDIO CON RESPECTO AL pH

Los datos que se presentan en el estudio cinético con respecto al pH, inician en un valor de pH igual a 6.5 ya que a valores más bajos la reactividad observada para el sistema en estudio es diferente y no son el objeto de estudio en el presente trabajo.

El primer pH en estudio fue de 6.5 cuyo resultado ya se mencionó anteriormente, para obtener un perfil de la variación de la k_{obs} en función del pH se trabajó además a valores de pH=7.13, 7.65, 8.12 y 8.6, para cada valor de pH se realizaron tres experimentos para obtener valores confiables de constante de velocidad. Los resultados de las constantes de velocidad obtenidas a cada pH se presentan en la tabla 4.3.

pH	k_{obs}
6.50	$4.30 \times 10^{-5} \pm 0.000005 \text{ s}^{-1}$
7.13	$5.27 \times 10^{-5} \pm 0.000003 \text{ s}^{-1}$
7.65	$7.02 \times 10^{-5} \pm 0.000004 \text{ s}^{-1}$
8.12	$9.39 \times 10^{-5} \pm 0.000003 \text{ s}^{-1}$
8.60	$2.13 \times 10^{-4} \pm 0.000005 \text{ s}^{-1}$

Tabla 4.3 Resultados de k_{obs} para cada pH trabajado en la reacción deshidrogenación oxidativa e atmósfera de N_2 .

Por los resultados ilustrados en la tabla anterior es evidente que el pH tiene una influencia directa en la constante de velocidad de reacción, los tiempos de vida media presentan una clara evidencia de que el aumento del pH en la solución hace que la reacción sea mucho más rápida. Otra forma de analizar el comportamiento del valor de la k_{obs} en función del pH es hacer una gráfica de $\log k_{obs}$ vs. pH como se muestra en la figura 4.12.

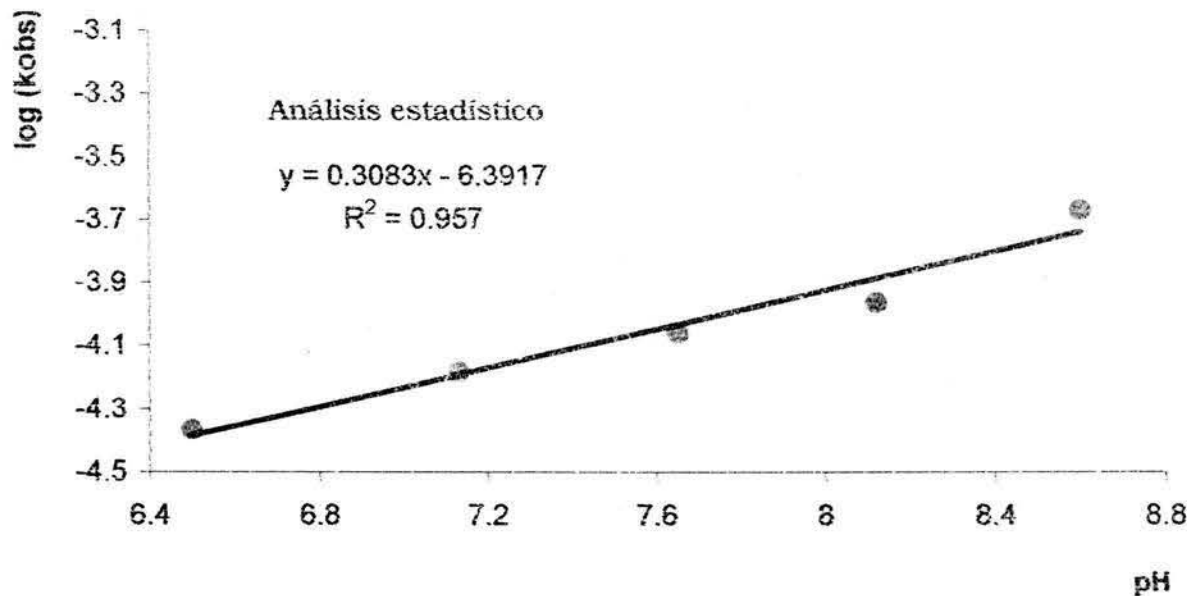


Figura 4.12 Influencia del pH sobre la k_{obs} de la reacción de Deshidrogenación oxidativa en atmósfera de N_2 .

En la gráfica anterior es evidente que conforme se aumenta el pH de la solución, es decir, la concentración de iones $[OH^-]$ la k_{obs} aumenta de manera notable. El coeficiente de correlación de la gráfica $\log k_{obs}$ vs. pH nos indica que la relación es lineal por lo que podemos concluir que los iones $[OH^-]$ tienen una participación como reactivos en el mecanismo de la reacción de deshidrogenación oxidativa.

De acuerdo con los resultados anteriores, si la concentración de $[\text{OH}^-]$ permanece constante, el valor de k_{obs} para una condición preestablecida de pH será una constante también. La expresión matemática que sigue esta relación es:

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{OH}} \cdot [\text{OH}^-]$$

Con el correspondiente valor de $K_{\text{E:OH}}$ y los valores de pH medidos para cada solución, se evalúan las concentraciones de $[\text{OH}^-]$, en la Figura 4.13 se rEPResenta la gráfica de k_{obs} vs. $[\text{OH}^-]$.

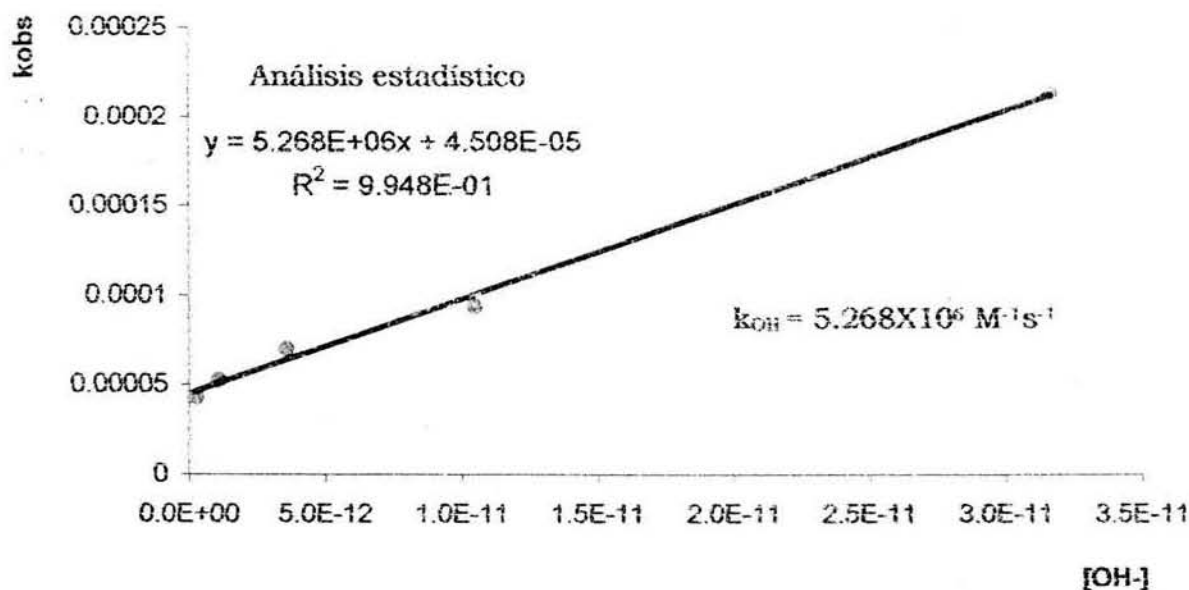


Figura 4.13 Determinación de k_{OH} para la reacción de deshidrogenación oxidativa en atmósfera de aire.

La gráfica anterior presenta una relación lineal y de la pendiente se obtiene el valor de $k_{\text{OH}} = 5.268 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ el cual es el valor de la constante total para la ley de velocidad de la reacción de deshidrogenación oxidativa en atmósfera de aire. En la figura 4.14 se presenta la ley de velocidad de reacción que se plantea para la deshidrogenación.

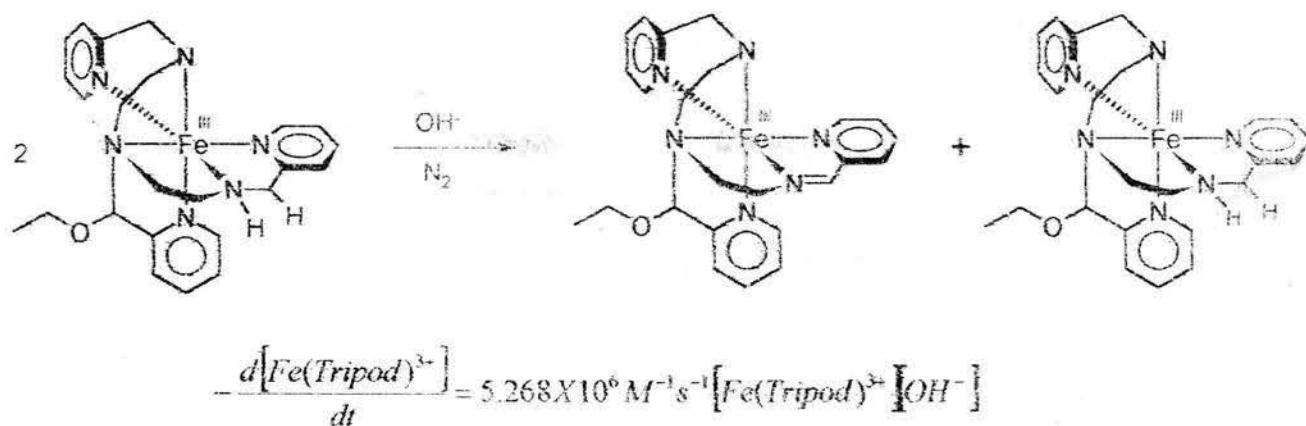


Figura 4.14 Ley de velocidad encontrada para la reacción de deshidrogenación oxidativa en atmósfera de N₂.

4.2.2 CINÉTICA EN ATMÓSFERA DE OXÍGENO

Los espectros de UV-Vis de las soluciones al final del segundo paso de la reacción entre [Fe(EtOH)₆]³⁺ y el ligante tripod demuestran que tanto en atmósfera de nitrógeno (figura 4.7) como en atmósfera de aire (Figura 4.17) se obtiene como producto final el producto de deshidrogenación [FeL²⁺]²⁺, observándose para la reacción bajo condiciones oxidantes un rendimiento mayor que el observado en el estudio en atmósfera inerte. Por esta razón se realizó el estudio cinético de la reacción bajo atmósfera de aire.

El estudio espectrofotométrico de la reacción entre el complejo [Fe(EtOH)₆]³⁺ y el ligante tripod bajo atmósfera de aire demostró que los cambios en solución llevan a la formación del complejo color verde [FeL]³⁺ el cual es un intermediario para llegar al producto final de deshidrogenación oxidativa. El espectro electrónico de la solución que contiene a este complejo (Figura 4.15) es el mismo que se obtiene en la reacción bajo condiciones de atmósfera inerte, con este hecho experimental podemos decir que el mecanismo que lleva a la formación del complejo [FeL]³⁺ a partir de [Fe(EtOH)₆]³⁺ y el ligante tripod es el mismo en ambas condiciones de reacción.

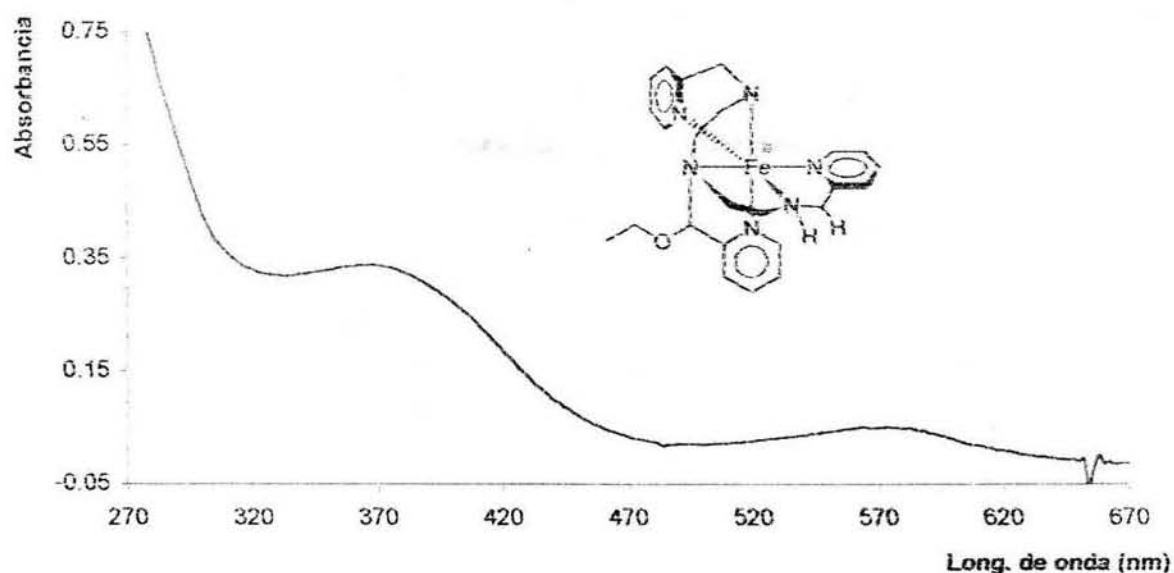


Figura 4.15 Espectro electrónico de la solución al final del primer paso de la reacción entre $[\text{Fe}(\text{EtOH})_6]^{3+}$ y el ligante tripod en atmósfera de aire.

En una forma análoga a la anterior, los datos de absorbancias con respecto al tiempo se ajustaron a un modelo cinético de primer orden. La absorbancia al infinito A_∞ se obtuvo realizando un tratamiento de datos correspondiente al método de Swinbourne. En la figura 4.16 se presenta el resultado de la gráfica $\ln|A_\infty - A_t|$ vs. t para uno de los experimentos realizados a $\text{pH}=6.5$ para la reacción de formación del complejo $[\text{FeL}]^{3+}$ bajo atmósfera de aire.

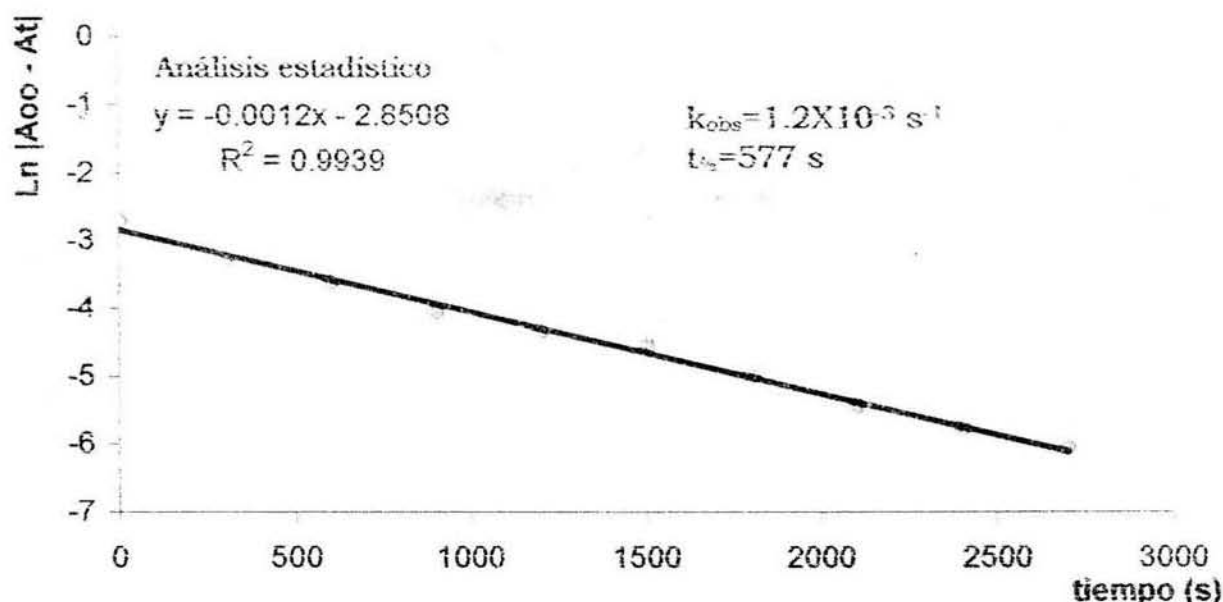


Figura 4.16 Ajuste de primer orden para la constante de velocidad de la reacción de formación del complejo $[\text{FeL}]^{3+}$ bajo atmósfera de aire.

Para obtener un valor confiable de constante de velocidad se realizaron tres determinaciones bajo condiciones oxidantes, el valor de la k_{obs} para la reacción es de $k_{obs} = 1.5 \times 10^{-3} \pm 0.0003 \text{ s}^{-1}$, la cual comparada con la obtenida para la reacción en condiciones bajo atmósfera de nitrógeno es prácticamente la misma ya que tal constante tiene un valor de $k_{obs} = 1.1 \times 10^{-3} \pm 0.0003 \text{ s}^{-1}$. Esto nos permite concluir que no sólo el mecanismo de reacción por el cual se forma el complejo $[\text{FeL}]^{3+}$ es el mismo en condiciones de atmósfera inerte y atmósfera de aire, sino que tampoco existe diferencia cinética para la reacción en ambas condiciones.

Un análisis del espectro final de la solución que contiene el producto de deshidrogenación oxidativa después de la reacción a $\text{pH} = 6.5$, demuestra que el compuesto al que se llega al final de la reacción bajo atmósfera aire es el mismo que se obtiene en condiciones de atmósfera inerte. En el espectro electrónico ilustrado en la Figura 4.17 se pueden observar las bandas en 384 nm y 584 nm que corresponden a las transiciones ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ y ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ respectivamente, las cuales son esperadas para un complejo octaédrico d^6 de bajo espín.

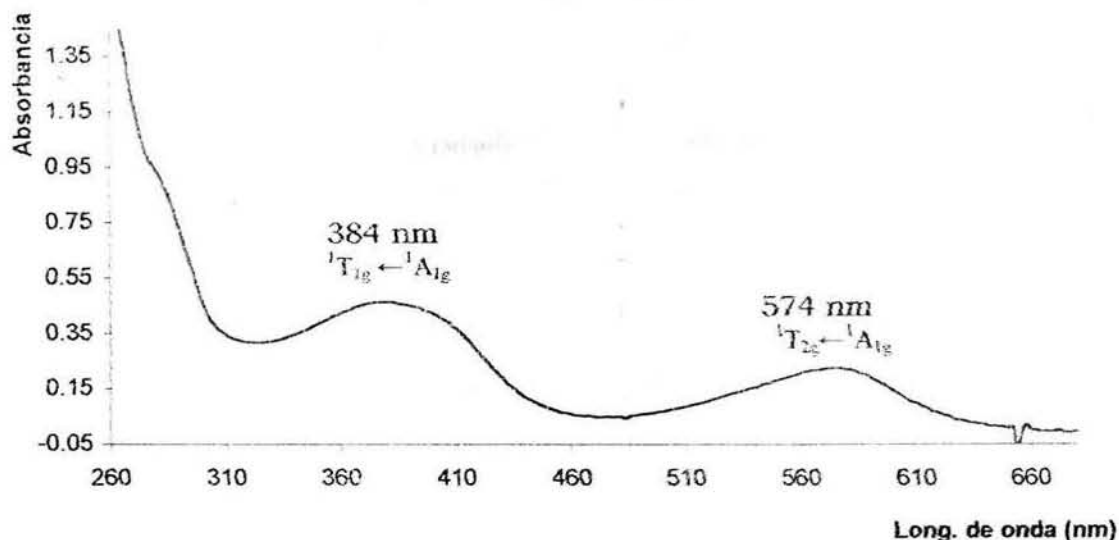


Figura 4.17 Espectro electrónico de la solución al final del segundo paso de la reacción entre $[\text{Fe}(\text{EtOH})_6]^{3+}$ y el ligante tripod bajo atmósfera de aire.

Un detalle notable en este último espectro es que las bandas en la región del ultravioleta encontradas en el espectro de la solución final en atmósfera de nitrógeno no están presentes en este espectro, lo que nos habla de que en condiciones de atmósfera de aire sólo se llega a obtener el complejo $[\text{FeL}^2]^{2+}$ en la deshidrogenación oxidativa.

Más adelante se propone un mecanismo de reacción que involucra la participación del oxígeno del aire como oxidante del complejo $[\text{FeL}]^{2+}$ el cual al convertirse en el complejo $[\text{FeL}]^{3+}$ sufre la reacción de deshidrogenación.

El tratamiento de datos para el estudio cinético se realizó empleando el mismo modelo matemático para reacciones de primer orden empleado en los análisis anteriores. La absorbancia al infinito A_∞ se determinó experimentalmente después de que transcurrieron 10 tiempos de vida media. El ajuste de primer orden se realizó empleando los datos de absorbancias correspondientes a una longitud de onda de 384 nm, en la Figura 4.18 se presentan los resultados de la gráfica $\ln |A_\infty - A_t|$ vs. t para uno de los experimentos realizados a $\text{pH}=6.5$ para la reacción de deshidrogenación oxidativa bajo atmósfera de aire.

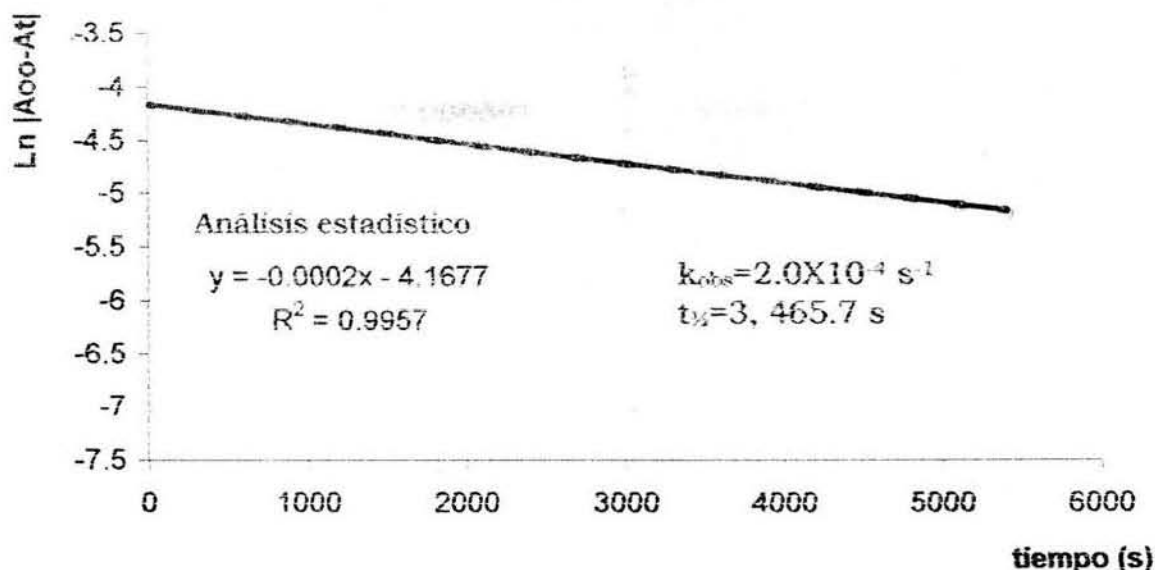


Figura 4.18 Ajuste de primer orden para los datos de la reacción de deshidrogenación oxidativa bajo atmósfera de aire.

El promedio de las constantes de velocidad obtenidas en los experimentos realizados a $\text{pH}=6.5$ nos da un valor de $k_{obs}=1.8 \times 10^{-4} \pm 0.00003 \text{ s}^{-1}$, esta constante de velocidad comparada con la obtenida para la reacción de deshidrogenación oxidativa bajo atmósfera de nitrógeno es casi 10 veces mayor ya que en N_2 tiene un valor de $k_{obs}=4.3 \times 10^{-5} \pm 0.000005 \text{ s}^{-1}$. Esto nos habla de que el oxígeno presente en el aire juega un papel de catalizador de la reacción de deshidrogenación oxidativa, oxidando uno de los intermediarios de la reacción, haciendo de esta forma que la reacción sea más rápida en atmósfera de oxígeno que en atmósfera de nitrógeno, además debido a este hecho los rendimientos del complejo $[\text{FeL}^2]^{2+}$ son considerablemente mayores en atmósfera de aire.

ESTUDIO CINÉTICO CON RESPECTO AL pH

El primer pH en estudio fue de $\text{pH}=6.5$ cuyo resultado ya se mencionó anteriormente, para obtener un perfil de la variación de la k_{obs} en función del pH se trabajó además a valores de $\text{pH}=7.03$, 7.58 y 8.02 , para cada valor de pH se realizaron tres experimentos para obtener valores confiables de constante de velocidad. Los resultados de las constantes de velocidad obtenidas a cada pH se presentan en la tabla 4.4.

pH	k_{obs}
6.50	$1.80 \times 10^{-4} \pm 0.00003 \text{ s}^{-1}$
7.03	$3.22 \times 10^{-4} \pm 0.00002 \text{ s}^{-1}$
7.58	$7.21 \times 10^{-4} \pm 0.00004 \text{ s}^{-1}$
8.02	$2.03 \times 10^{-3} \pm 0.0003 \text{ s}^{-1}$

Tabla 4.4 Resultados de k_{obs} para cada pH trabajado en la reacción deshidrogenación oxidativa e atmósfera de aire.

Por los resultados ilustrados en la tabla anterior es evidente que el pH tiene una influencia directa en la constante de velocidad de reacción, los tiempos de vida media presentan una clara evidencia de que el aumento del pH en la solución hace que la reacción sea mucho más rápida. Otra forma de analizar el comportamiento del valor de la k_{obs} en función del pH es hacer una gráfica de $\log k_{obs}$ vs. pH como se muestra en la figura 4.19.

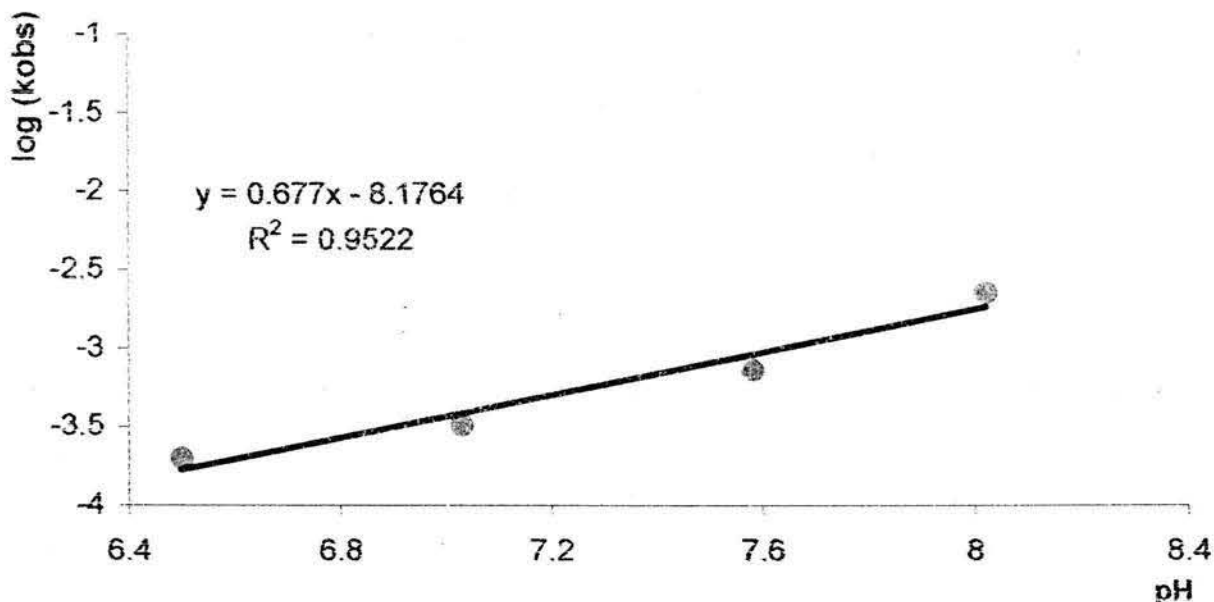


Figura 4.19 Influencia del pH sobre la k_{obs} de la reacción de deshidrogenación oxidativa en atmósfera oxidante.

En la gráfica anterior se observa que conforme se aumenta el pH de la solución, es decir, la concentración de iones $[\text{OH}^-]$ la k_{obs} aumenta de manera notable. El coeficiente de correlación de la gráfica $\log k_{obs}$ vs. pH nos indica que la relación es lineal por lo que podemos concluir que los iones $[\text{OH}^-]$ tienen una participación como reactivos en el mecanismo de la reacción de deshidrogenación oxidativa.

Con el correspondiente valor de K_{EtOH} y los valores de pH medidos para cada solución, se evalúan las concentraciones de $[OH^-]$, en la Figura 4.20 se rEPResenta la gráfica de k_{obs} vs. $[OH^-]$.

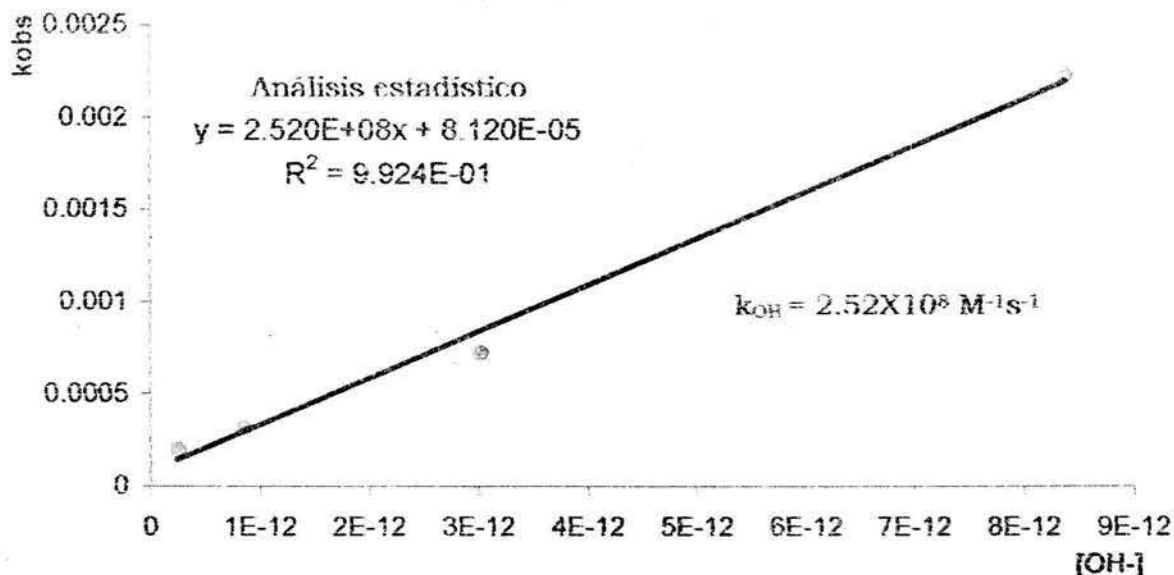


Figura 4.20 Determinación de k_{OH} para la reacción de deshidrogenación oxidativa en atmósfera oxidante.

La gráfica anterior presenta una relación lineal y de la pendiente se obtiene el valor de $k_{OH} = 2.52 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ el cual es el valor de la constante total para la ley de velocidad de la reacción de deshidrogenación oxidativa en atmósfera de aire. En la figura 4.21 se presenta la ley de velocidad de reacción que se plantea para la deshidrogenación.

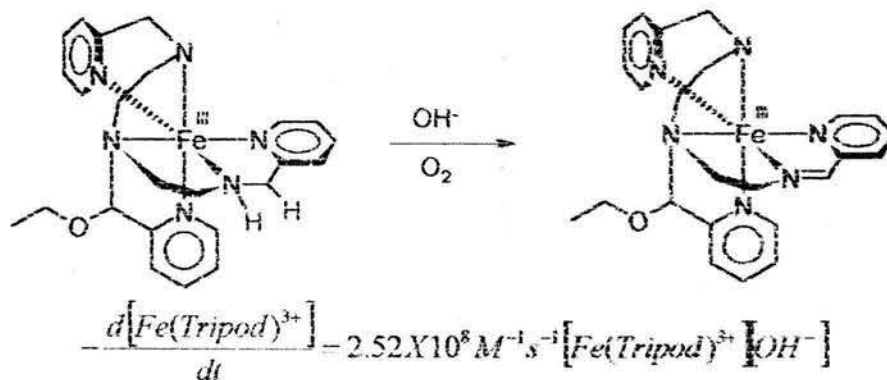


Figura 4.21 Ley de velocidad encontrada para la reacción de deshidrogenación oxidativa bajo atmósfera de aire.

4.2.3 INFLUENCIA DEL LiCl SOBRE LA CINÉTICA DE LA REACCIÓN

Uno de los objetivos del presente trabajo ha sido presentar evidencias acerca de los intermediarios involucrados en el mecanismo que lleva a la formación del producto de deshidrogenación oxidativa; para llevar a cabo este objetivo se realizaron experimentos utilizando la técnica de EPR. En la tesis doctoral de Ugalde⁵ se muestra un estudio de EPR con soluciones usadas para un estudio electroquímico, estas soluciones contenían como electrolito soporte LiCl, lo cual permitía detectar los intermediarios en la reacción mediante la técnica de EPR. Para explicar la influencia que tiene el LiCl en el mecanismo de reacción que sigue nuestro sistema, se realizó un estudio cinético de la reacción de formación del complejo $[\text{FeL}]^{3+}$ y de la reacción de deshidrogenación oxidativa tanto en atmósfera de nitrógeno como en atmósfera de oxígeno en presencia de LiCl, los resultados del estudio cinético se presentan a continuación.

4.2.3.1 INFLUENCIA DEL LiCl SOBRE LA CINÉTICA EN ATMÓSFERA DE NITRÓGENO

Las condiciones experimentales que se siguieron para la realización de este estudio fueron las descritas en la sección 4.2.1, el único cambio fue que se trabajó en presencia de LiCl 0.1M. El primer cambio que se observó en este estudio con respecto al estudio en ausencia de LiCl se da en el espectro UV-vis que presenta la solución al inicio de la reacción de formación del complejo $[\text{FeL}]^{3+}$. En la figura 4.22 se presentan los espectros correspondientes a las soluciones iniciales del estudio cinético en presencia y en ausencia de LiCl.

⁵ Ugalde Saldivar, V. M. "Evaluación de la reactividad de compuestos de hierro con el ligante picdien". Tesis doctoral. Universidad Nacional Autónoma de México. 2002.

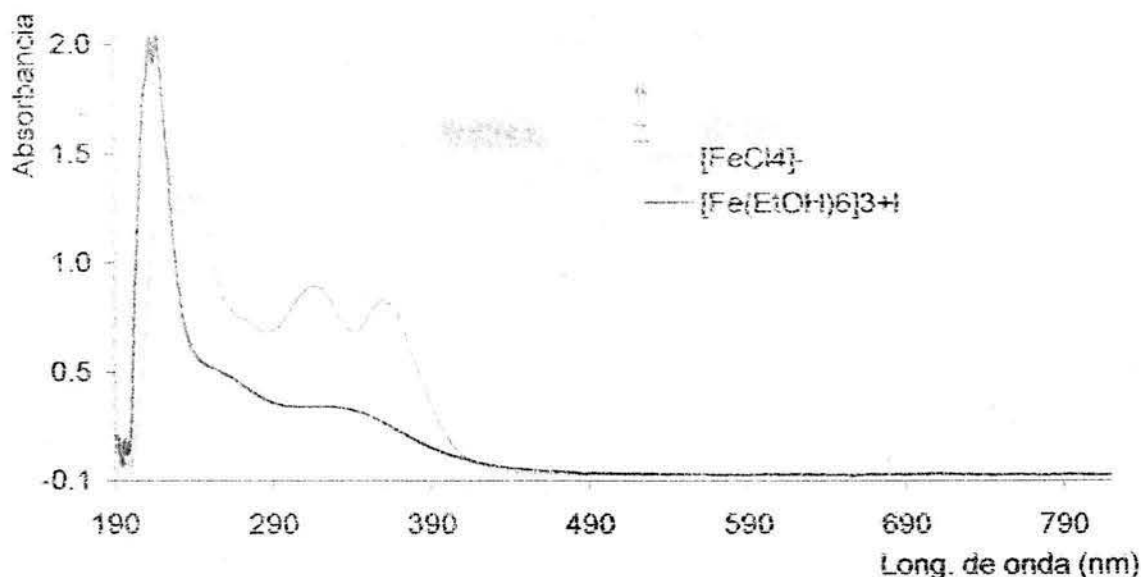


Figura 4.22 Espectros UV-Vis de las soluciones iniciales en presencia y en ausencia de LiCl en atmósfera de nitrógeno. a) solución de $[\text{FeCl}_4]^-$ en etanol; b) solución de $[\text{Fe}(\text{EtOH})_6]^{3+}$ en etanol.

Los espectros electrónicos iniciales de las soluciones en ausencia y en presencia de LiCl son diferentes, esta diferencia se atribuye a que el complejo inicial de Fe(III) en cada caso es diferente; en la solución en ausencia de LiCl se tiene como complejo inicial el compuesto $[\text{Fe}(\text{EtOH})_6]^{3+}$ el cual es uno de los reactivos de partida, mientras que el compuesto del que se parte en la solución que contiene LiCl es el clorocomplejo $[\text{FeCl}_4]^-$ ⁶.

En cuanto a la cinética en atmósfera de nitrógeno para la reacción de formación del complejo $[\text{FeL}]^{3+}$ observamos cambios en los espectros electrónicos que se atribuyen al rompimiento de los enlaces Fe-Cl para formar nuevos enlaces Fe-N con los nitrógenos del ligante tripod. El modelo matemático utilizado para el tratamiento de los datos de absorbancia a 374 nm es el utilizado anteriormente para hacer el ajuste de primer orden con los datos ya mencionados. En la figura 4.23 se presenta el resultado de uno de los estudios cinéticos en presencia de LiCl con las condiciones de reacción ya mencionadas.

⁶ Sreekanth, A.; Kurup, M.R. *Polyhedron*. 23, **2004**, 969; Shapley, P.; Bigham, W. S.; Hay, M. T.; *Inorg. Chim. Acta*. 345, **2003**, 255.

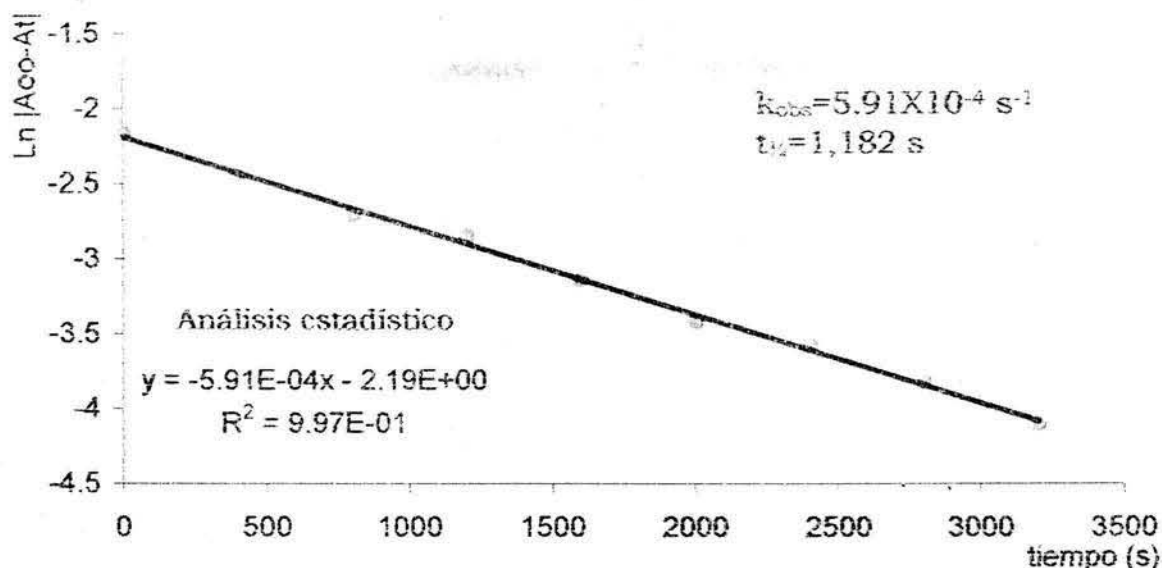


Figura 4.23 Ajuste de primer orden para los datos de la constante de velocidad de reacción entre $[\text{FeCl}_4]$ y tripod en atmósfera de N_2 .

El promedio de las constantes de reacción obtenidas en los experimentos realizados en presencia de LiCl nos da un valor de $k_{\text{obs}} = 5.91\text{X}10^{-4} \pm 0.00004 \text{ s}^{-1}$, esta constante de reacción comparada con la obtenida para la reacción de formación del complejo bajo atmósfera de nitrógeno en ausencia de LiCl es casi 5 veces menor ya que en estas condiciones tiene un valor de $k_{\text{obs}} = 1.1\text{X}10^{-3} \pm 0.003 \text{ s}^{-1}$.

En cuanto al estudio cinético de la reacción de deshidrogenación oxidativa en atmósfera de nitrógeno y presencia de LiCl obtenemos como productos de la reacción los complejos $[\text{FeL}^2]^{2+}$ y $[\text{FeL}]^{2+}$ los cuales se obtuvieron también en la reacción en ausencia de LiCl . El espectro final de la solución en la que se llevó a cabo la reacción de deshidrogenación oxidativa, es el mismo que se obtiene cuando se trabaja en ausencia de LiCl como se muestra en la Figura 4.24.

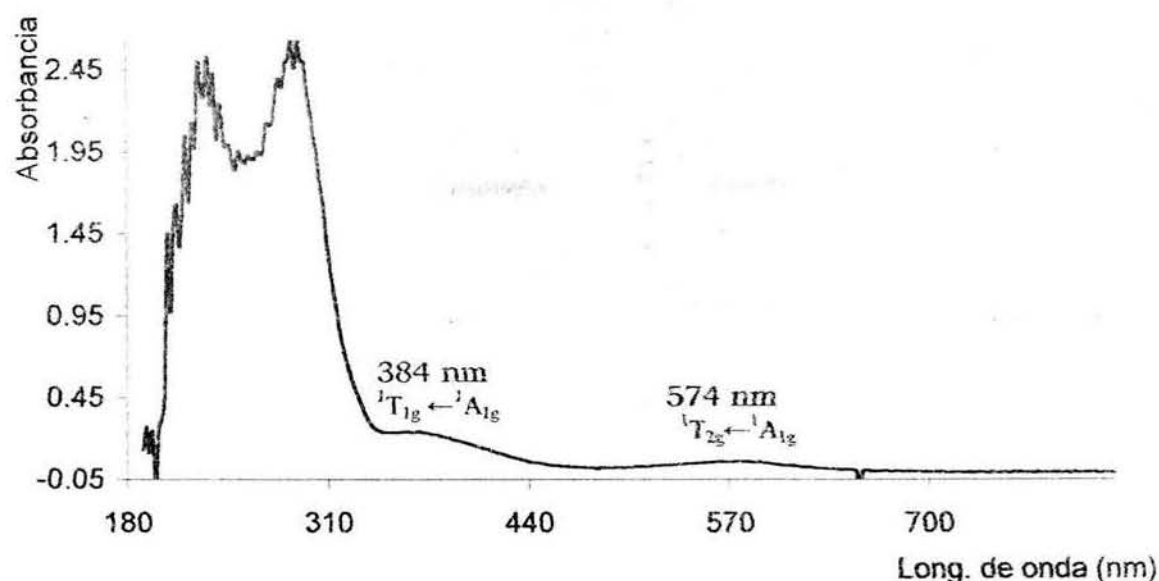


Figura 4.24 Espectro electrónico de la solución al final de la reacción de deshidrogenación oxidativa en presencia de LiCl y atmósfera de nitrógeno.

Al igual que en los experimentos anteriores se observan las transiciones esperadas para el complejo $[FeL^2]^{2+}$ el cual es una especie d^6 de alto espín. El tratamiento de los datos para el análisis cinético se realizó utilizando los datos de absorbancia correspondientes a 384 nm. En la Figura 4.25 se presentan los resultados de uno de los experimentos realizados bajo estas condiciones de reacción.

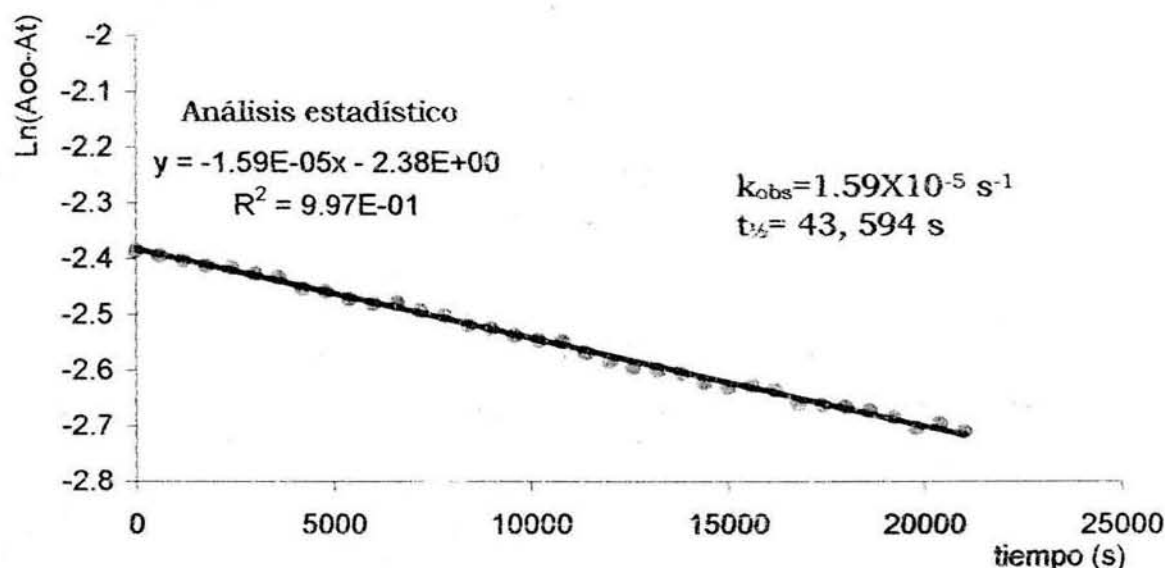


Figura 4.25 Ajuste de primer orden para los datos de la reacción de deshidrogenación oxidativa bajo atmósfera de nitrógeno en presencia de LiCl.

El promedio de las constantes observadas para la reacción de deshidrogenación oxidativa en presencia de LiCl nos da un valor de

$k_{\text{obs}}=1.60 \times 10^{-5} \pm 0.000004 \text{ s}^{-1}$; este valor es similar al obtenido en ausencia de LiCl ya que se obtuvo un valor de constante de $k_{\text{obs}}=4.3 \times 10^{-5} \pm 0.000005 \text{ s}^{-1}$.

4.2.3.2 INFLUENCIA DEL LiCl SOBRE LA CINÉTICA EN ATMÓSFERA DE OXÍGENO

Para terminar el estudio cinético se determinó la influencia del LiCl en las reacciones involucradas en nuestro sistema bajo condiciones oxidantes. Al igual que en el caso anterior el primer cambio que se observa con respecto a los estudios realizados en ausencia de LiCl es el espectro de la solución inicial en el cual se puede apreciar nuevamente la presencia del clorocomplejo $[\text{FeCl}_4]^-$.

En el estudio cinético de la reacción de deshidrogenación oxidativa se tomaron los datos de absorbancia correspondientes a una longitud de onda de 384 nm para realizar el análisis estadístico, los resultados de uno de los experimentos bajo estas condiciones de reacción se presentan en la Figura 4.26.

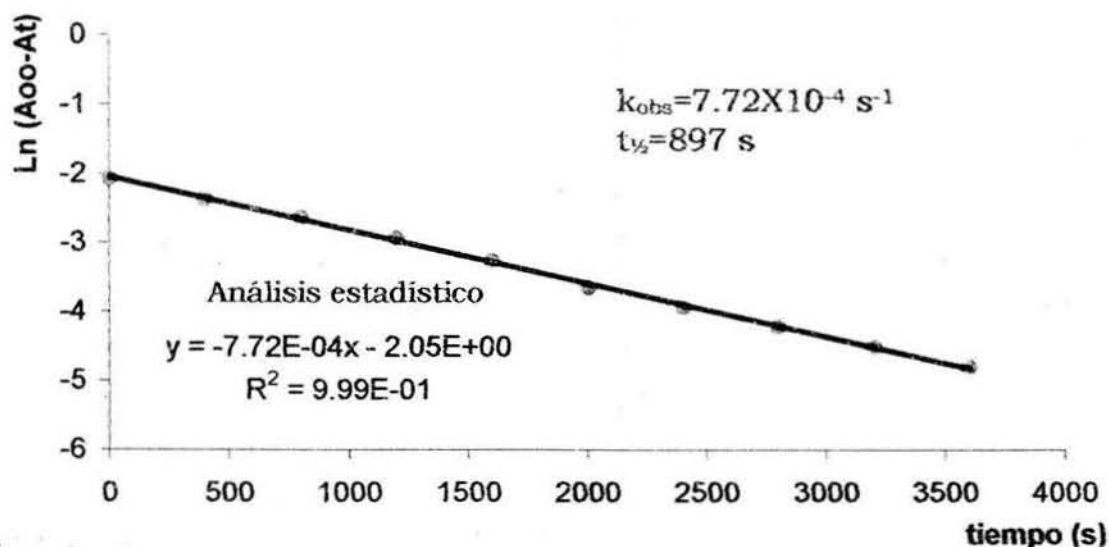


Figura 4.26 Ajuste de primer orden para los datos de la reacción entre $[\text{FeCl}_4]^-$ y tripod en atmósfera de aire.

Del ajuste de primer orden para la reacción de formación del complejo en condiciones de atmósfera oxidante y en presencia de LiCl obtenemos una $k_{\text{obs}} = 7.60 \times 10^{-4} \pm 0.000003 \text{ s}^{-1}$ el cual es un valor de constante mayor que

para la reacción en atmósfera de nitrógeno y presencia de LiCl y es menor con respecto al valor de la constante obtenida en atmósfera de oxígeno sin LiCl.

En el caso del estudio cinético para la reacción de deshidrogenación oxidativa se utilizaron los datos de absorbancia a 384 nm para realizar el análisis estadístico, los resultados se presentan en la Figura 4.27

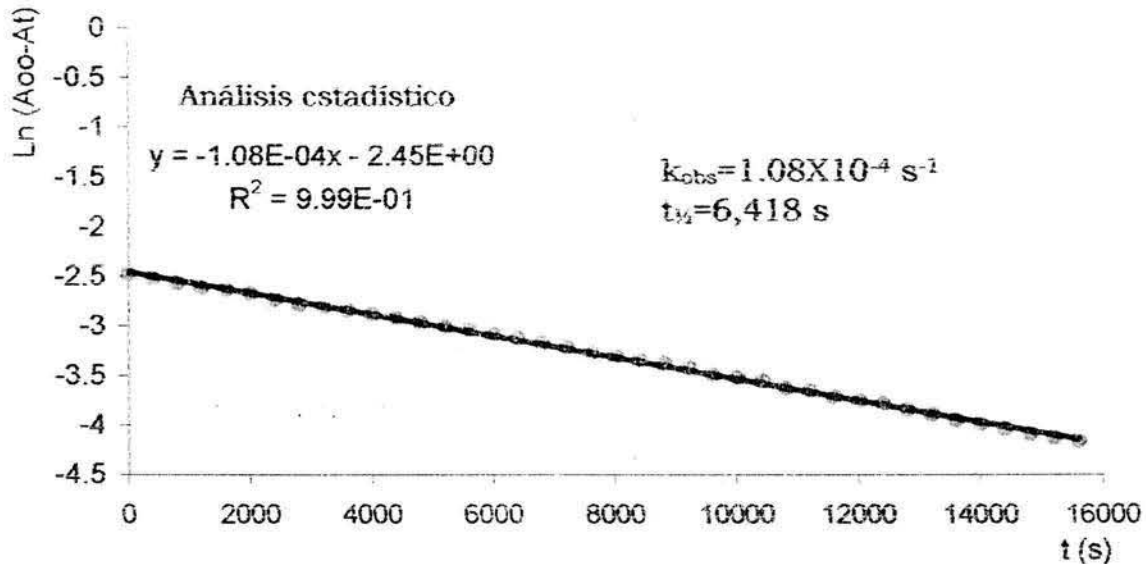


Figura 4.27 Ajuste de primer orden para los datos de la reacción de deshidrogenación oxidativa en presencia de LiCl (Atm. de aire)

Del análisis estadístico obtenemos una $k_{obs} = 1.08 \times 10^{-4} \pm 0.00005 \text{ s}^{-1}$ la cual es consistente con los resultados presentados anteriormente ya que al comparar este valor de constantes con las obtenidas en las diferentes condiciones se observa la influencia del LiCl al hacer más lenta la reacción.

Para finalizar el análisis de los resultados del estudio cinético, se presenta en la tabla 4.5 un resumen de todas las constantes obtenidas bajo las diferentes condiciones de reacción.

Condiciones de Reacción	k_{obs} reacción de formación del complejo $[\text{FeL}]^{3+}$.	k_{obs} reacción de deshidrogenación oxidativa.
N_2 , pH=6.5, T=60° C.	$k_{obs} = 1.1 \times 10^{-3} \pm 0.003 \text{ s}^{-1}$	$k_{obs} = 4.3 \times 10^{-5} \pm 0.000005 \text{ s}^{-1}$
Aire, pH=6.5, T=60° C.	$k_{obs} = 1.5 \times 10^{-3} \pm 0.0003 \text{ s}^{-1}$	$k_{obs} = 1.80 \times 10^{-4} \pm 0.00003 \text{ s}^{-1}$
N_2 , LiCl, pH=6.5, T=60° C.	$k_{obs} = 5.91 \times 10^{-4} \pm 0.00004 \text{ s}^{-1}$	$k_{obs} = 1.60 \times 10^{-5} \pm 0.000004 \text{ s}^{-1}$
Aire, LiCl, pH=6.5, T=60° C.	$k_{obs} = 7.6 \times 10^{-4} \pm 0.00003 \text{ s}^{-1}$	$k_{obs} = 1.08 \times 10^{-4} \pm 0.00005 \text{ s}^{-1}$

Tabla 4.5 Resumen de k_{obs} obtenidas para cada una de las condiciones de reacción.

4.3 ESTUDIO DE RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA

Uno de los objetivos principales en la realización de este trabajo de investigación es hacer una propuesta mecanística que explique los pasos que llevan a la formación de los productos de deshidrogenación oxidativa. En la literatura se han publicado reacciones de deshidrogenación oxidativa en donde se proponen dos tipos de mecanismos posibles para este tipo de reacciones sin evidencia experimental que los sustente. Los mecanismos del tipo 1 en los que se ven involucrados los intercambios por pares de electrones y la participación de hidruros en el mecanismo de reacción y los del tipo 2 en los cuales cuáles los intercambios son electrón por electrón dando pie a la formación de especies radicales como intermediarios en la reacción, además en este último tipo de mecanismo la pérdida de protones en el ligante. Como se muestra en la Figura 4.28 este tipo de reacciones involucra pérdidas de pares de electrones y pares de protones en el ligante por ello los dos tipos de mecanismos que se proponen tienen que explicar como se da la salida de electrones y protones. Por otro lado la especie que se reduce en la transferencia de electrones es el metal, quedando este con estados de oxidación menores al final de la reacción.

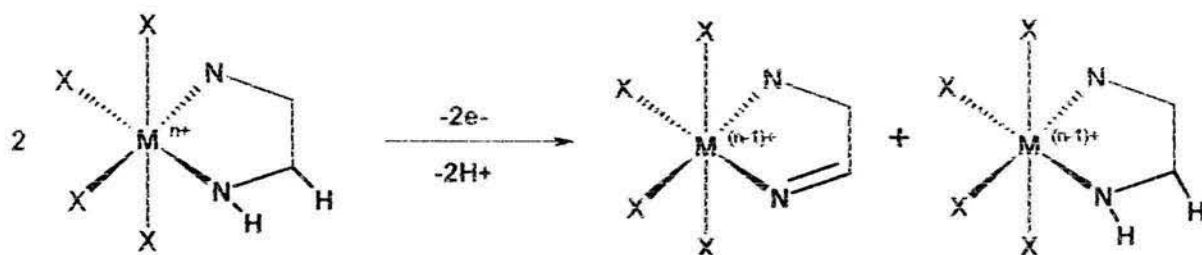


Figura 4.28 Pérdida de dos electrones y dos protones en el ligante en una reacción de deshidrogenación oxidativa.

Una herramienta muy útil que nos ayudó a determinar el tipo de mecanismo que sigue nuestro sistema es la espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR) ya que esta técnica nos permite estudiar sustancias químicas que contengan electrones desapareados como es el caso de los radicales libres. El estudio de EPR de nuestra reacción se realizó tomando muestras directamente de la mezcla de reacción, esto con objeto de poder identificar los posibles intermediarios involucrados en nuestra reacción. En las siguientes secciones se muestran los resultados de los experimentos de EPR realizados bajo diferentes condiciones de reacción.

4.3.1 ESTUDIO DE EPR DE LA REACCIÓN REALIZADA EN ATMÓSFERA DE NITRÓGENO.

El primer estudio de EPR fue de la reacción de deshidrogenación oxidativa realizada bajo atmósfera de nitrógeno a 50 °C, se tomaron alícuotas de la reacción a los 0, 2, 4, 5 y 6 minutos después de realizar la mezcla de las soluciones de la reacción. En la figura 4.29 se presenta el espectro obtenido al inicio de la reacción.

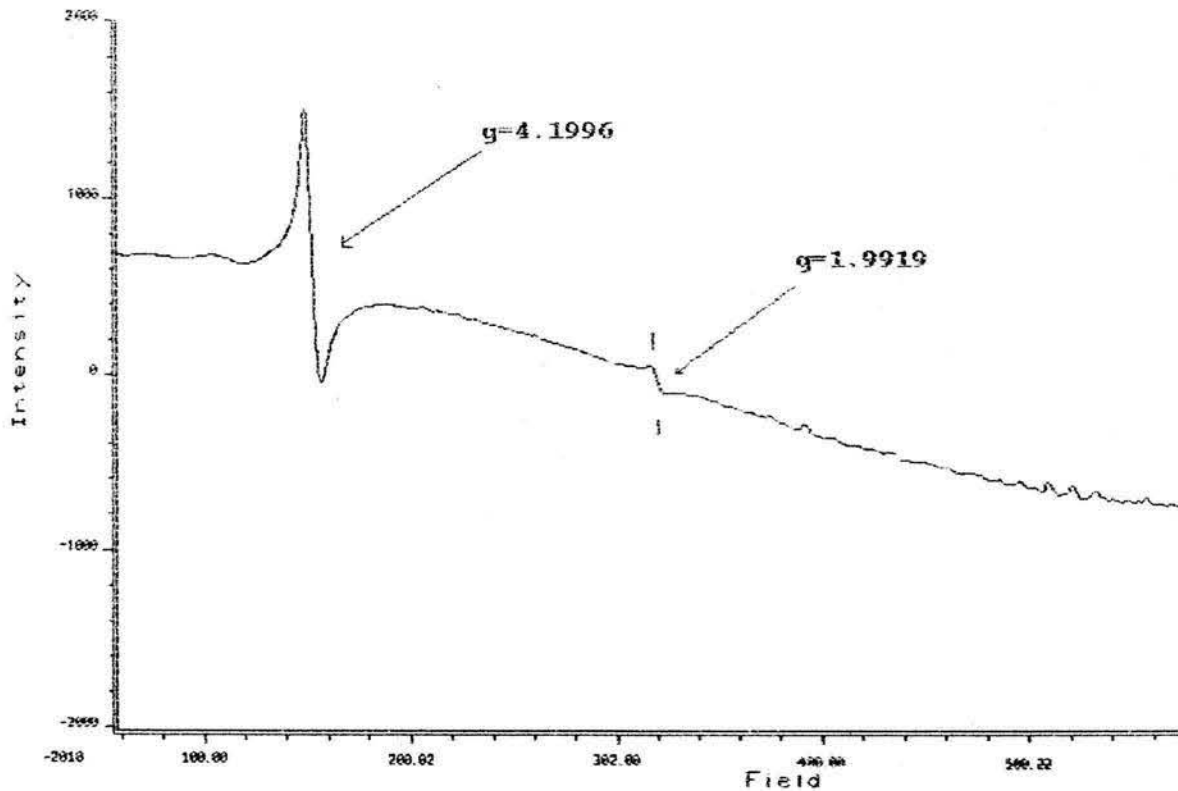


Figura 4.27 Espectro EPR en atmósfera de nitrógeno al tiempo 0.0 minutos.

En el espectro de EPR presentado en la figura anterior se pueden observar dos señales, un en $g=4.1996$ la cual corresponde a una especie de Fe(III) de alto espín⁷ y otra señal en $g=1.9919$ la cual presenta las características de una señal de radical⁸. Con base a estos resultados se propone un intermediario radical (Figura 4.30) en el mecanismo de reacción que lleva a la formación del producto de deshidrogenación oxidativa.

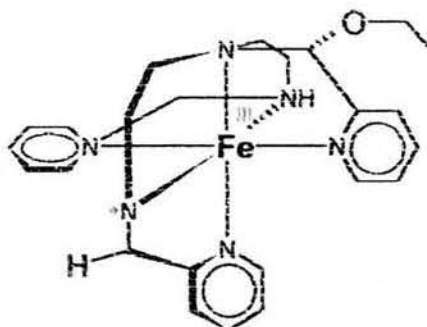


Figura 4.30 Intermediario radical propuesto en la reacción de deshidrogenación oxidativa.

Los espectros obtenidos después de 2, 4, 5 y 6 minutos de haberse realizado la mezcla de los reactivos presentan sólo la señal en $g=4.1996$, lo cual nos indica que la especie que presenta la señal en $g=1.9919$ que se asigna a una especie radical es muy reactiva y bajo estas condiciones de trabajo y después de estos lapsos de tiempo ya reaccionó para dar paso a la formación de las siguientes especies. En la Figura 4.31 se presenta el espectro de EPR correspondiente a la muestra tomada dos minutos después de iniciada la reacción; sólo se presenta este espectro debido a que en los espectros correspondientes a 4, 5 y 6 minutos después de iniciada la reacción se observa básicamente la misma señal.

⁷ Pilbrow, J. R. *Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance*. Oxford Science Publications. Gran Britain. 1990. pp. 10, 319.

⁸ Drago, R. *Physical Methods for Chemists*. Saunders College Publishing. 1992. pp. 360-408, 559-586..

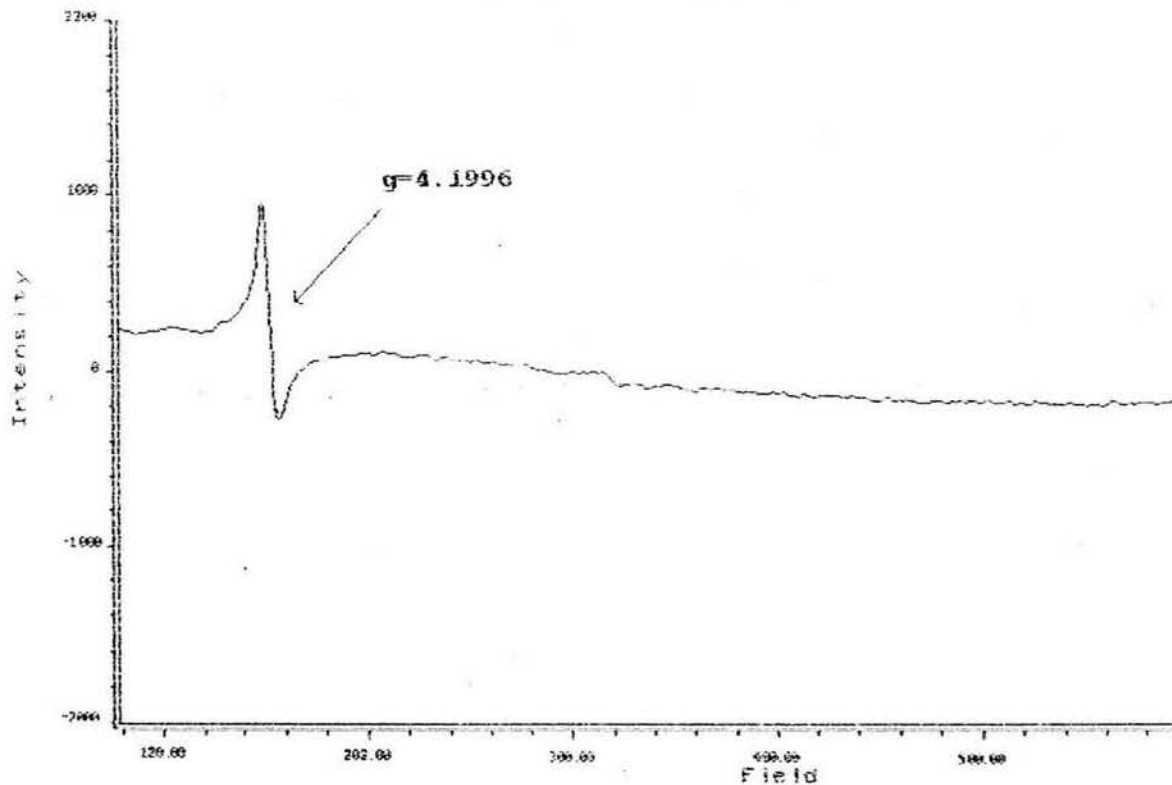


Figura 4.31 Espectro EPR en atmósfera de nitrógeno tomado 2.0 minutos después de iniciada la reacción.

4.3.2 ESTUDIO DE EPR DE LA REACCIÓN EN ATMÓSFERA DE NITRÓGENO Y PRESENCIA DE LiCl.

Las condiciones de reacción que presentaron mejores resultados en el estudio de EPR fueron en atmósfera de nitrógeno y presencia de LiCl, además en este estudio se hizo un ajuste en la técnica experimental, este ajuste fue haber purgado los tubos de EPR en una caja de guantes. Se tomaron alícuotas en el inicio de la reacción y a los 2.0, 4.0, 5.0 y 6.0 minutos después de haber iniciado la reacción. En la tabla 4.6 se presentan los parámetros instrumentales bajo los cuales se tomaron los espectros de EPR.

Tiempo	Centro	Ancho	Potencia	Barridos	Temp	Ganancia	Frecuencia
0.0 min	3430	6000	2	4	30	2/e05	9,658,377
2.0 min	3430	6000	2	4	10	5/e04	9,658,730
4.0 min	3430	6000	2	4	10	5/e04	9,659,000
5.0 min	3430	6000	2	5	10	5/e04	9,658,839
6.0 min	3430	6000	2	4	10	5/e04	9,657,173

Tabla 4.6 Parámetros usados para los espectros de EPR en atmósfera de nitrógeno y presencia de LiCl.

En la figura 4.32 se presenta el espectro de EPR de la solución al inicio de la reacción.

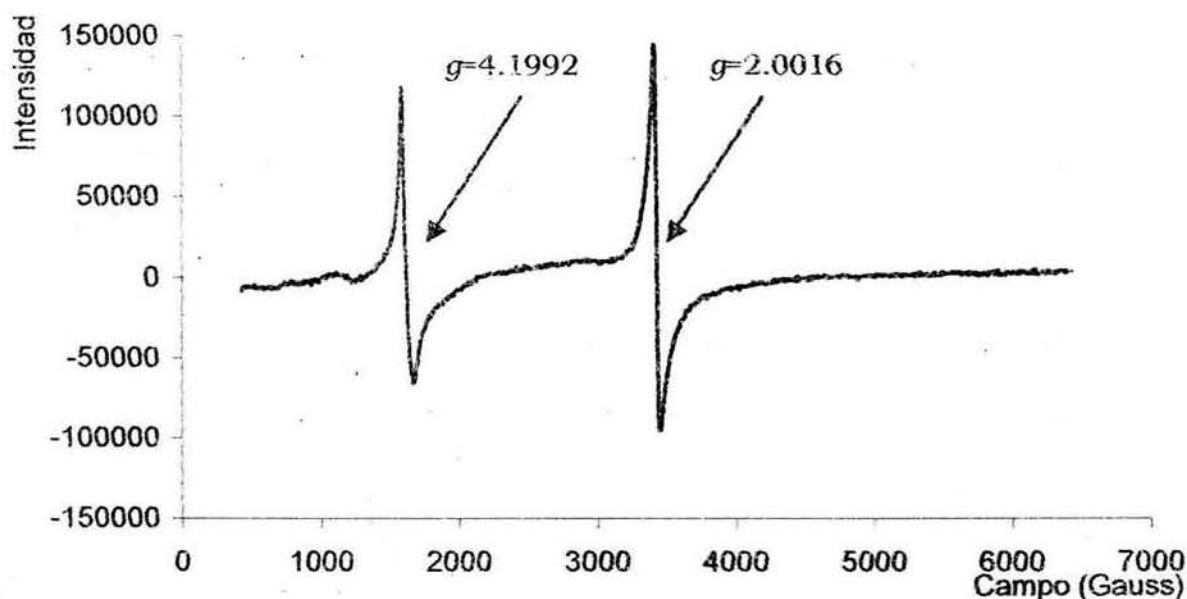


Figura 4.32 Espectro de EPR de la solución al inicio de la reacción en presencia de LiCl, atmósfera de nitrógeno.

En el espectro de EPR presentado en la figura anterior se observan dos señales, una en $g=4.1992$ y otra en $g=2.0016$ las cuales nos hablan de la presencia de una especie de Fe(III) de alto espín y de una especie radical libre. Estos resultados indican la presencia del intermediario Fe(III)-radical propuesto en la figura 4.35 como uno de los intermediarios para llegar a los productos de deshidrogenación.

Los resultados de los espectros tomados a tiempos de 2, 4, 5 y 6 minutos después de iniciada la reacción presentan una disminución en la intensidad de la señal de radica, lo cual es consistente con la alta reactividad que presentan estas especies intermediarias. En las siguientes figuras se presentan los espectros de EPR correspondientes a dichos lapsos de tiempo.

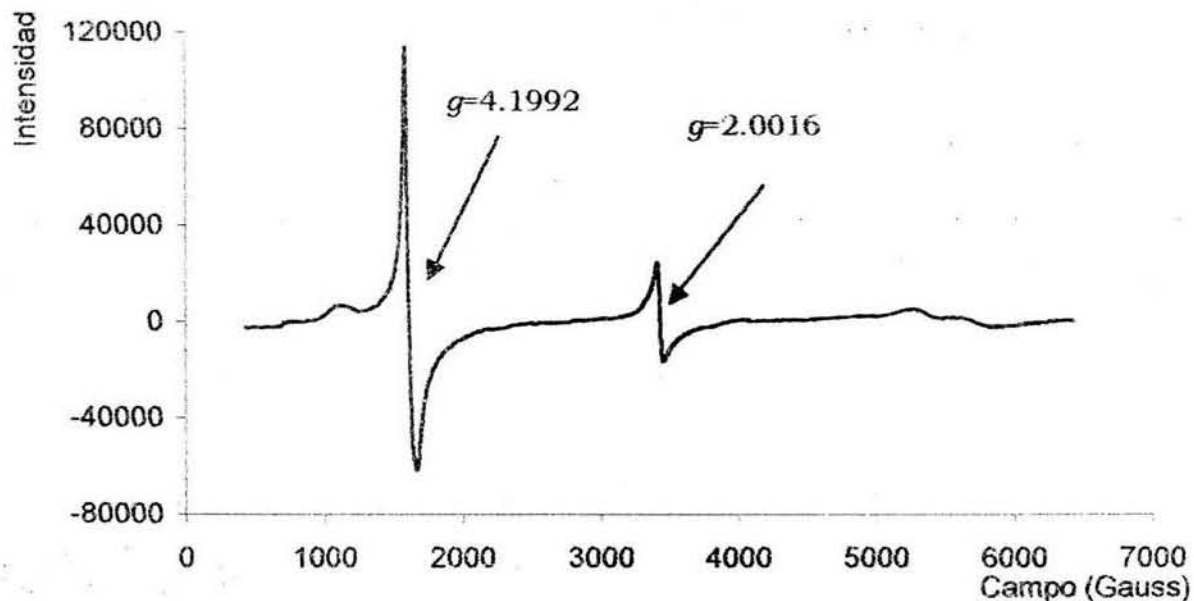


Figura 4.33 Espectro EPR en atmósfera de nitrógeno y presencia de LiCl tomado 2 minutos después de iniciada la reacción.

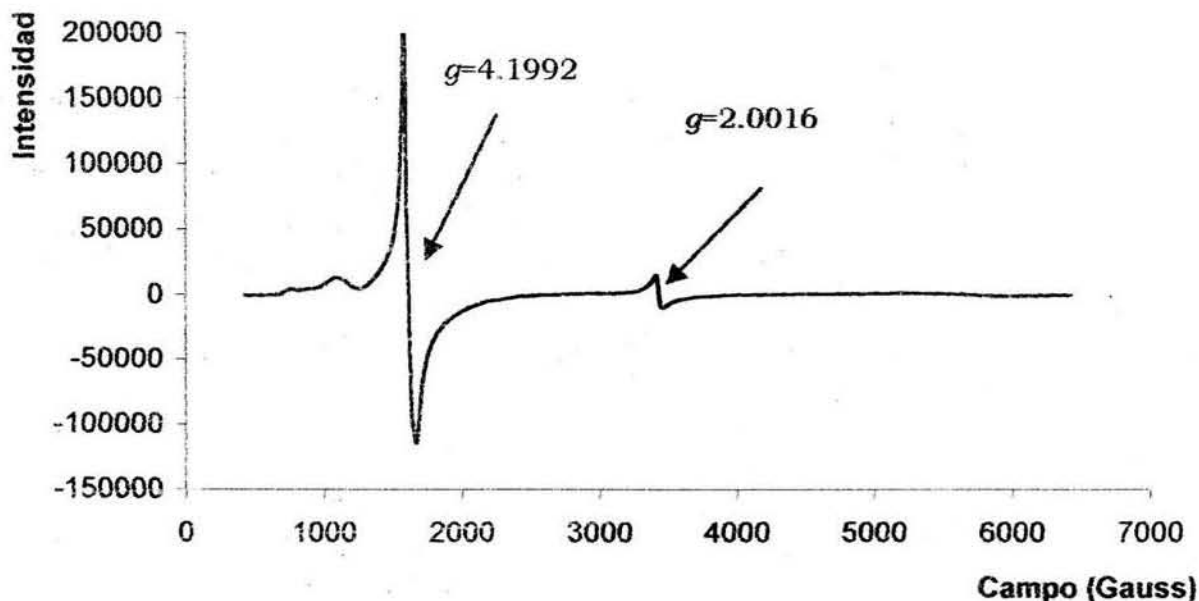


Figura 4.34 Espectro EPR en atmósfera de nitrógeno y presencia de LiCl tomado 5 minutos después de iniciada la reacción.

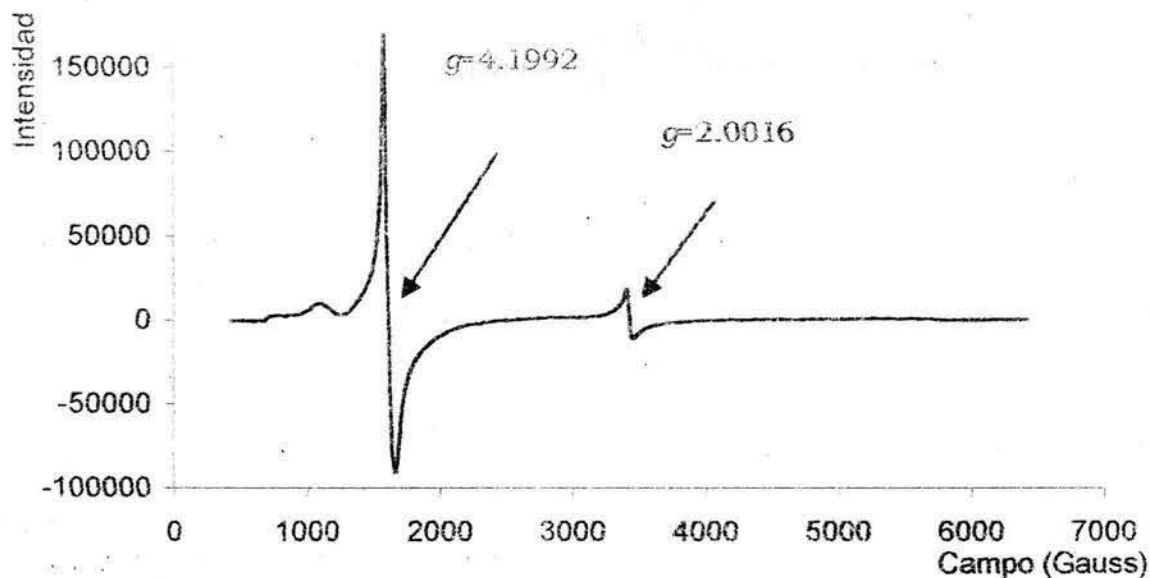


Figura 4.35 Espectro EPR en atmósfera de nitrógeno y presencia de LiCl tomado 6 minutos después de iniciada la reacción.

El estudio de EPR muestra la presencia de especies radicales como intermediarios en la reacción de deshidrogenación oxidativa, con esta evidencia experimental y los resultados del estudio cinético se propone el mecanismo de reacción ilustrado en la figura 4.36

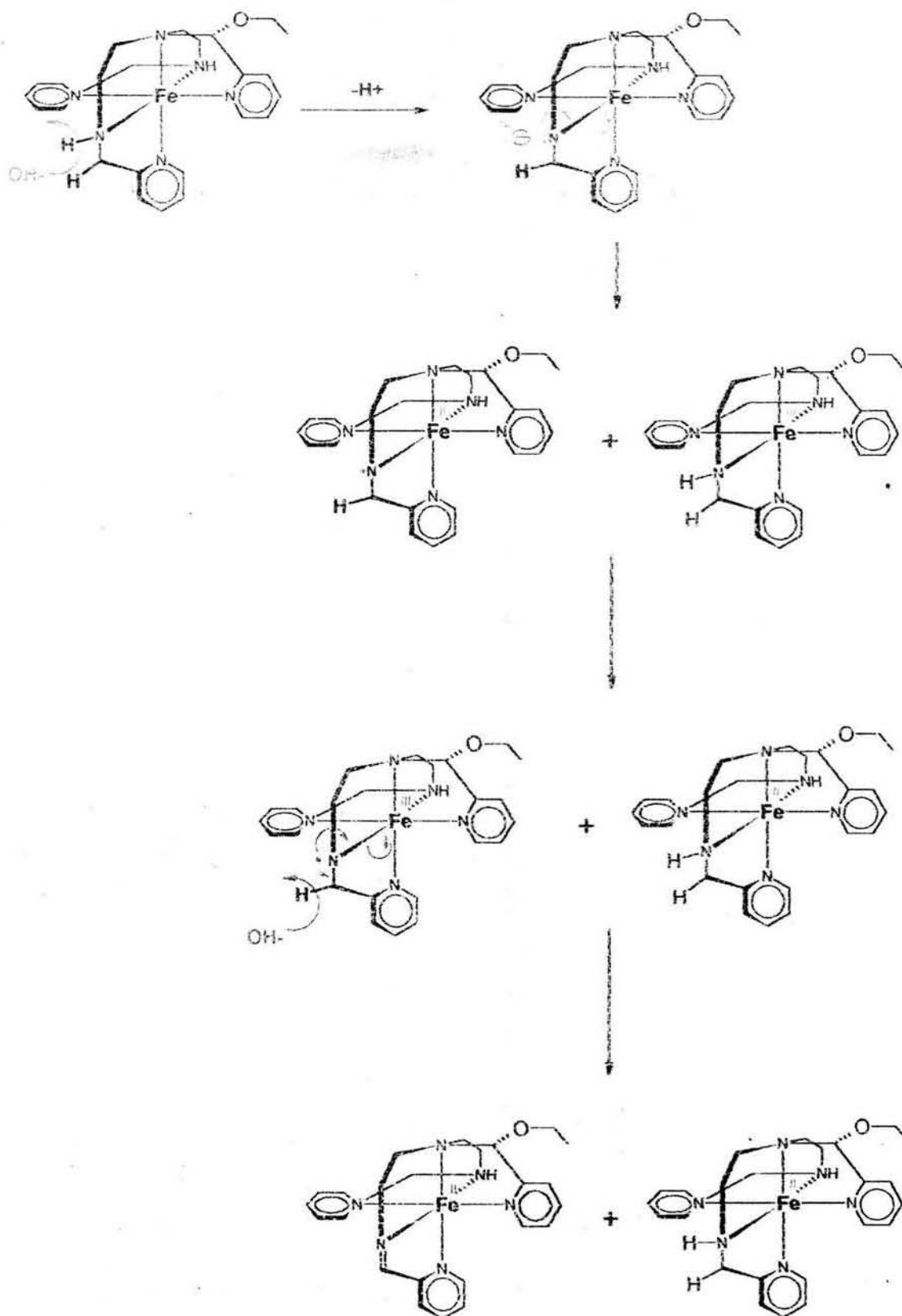


Figura 4.36 Mecanismo de reacción propuesto para la reacción de deshidrogenación oxidativa en atmósfera de nitrógeno.

Siguiendo con la caracterización de las señales en $g=4.1992$ y en $g=2.0016$ se realizó un experimento adicional en donde se cambiaron los parámetros experimentales que se usaron para obtener los espectros de EPR de una muestra en particular, esta muestra es la correspondiente al tiempo cero en la reacción de deshidrogenación oxidativa en atmósfera de nitrógeno y presencia de LiCl. En la siguiente tabla se presentan los parámetros utilizados en cada caso.

Espectro	Centro	Ancho	Potencia	Barridos	Temp.	Ganancia	Frecuencia
Fig. 4.35	3430	6000	2	4	30	2/e05	9,658,377
Fig. 4.36	3430	6000	0.02	4	30	2/e05	9,658,607
Fig. 4.37	3430	6000	2	5	15	2/e05	9,657,130
Fig. 4.38	3430	6000	20	5	15	5/e04	9,658,727
Fig. 4.39	3430	6000	0.02	5	15	5/e04	9,658,667
Fig. 4.40	3430	6000	2	5	10	5/e04	9,658,627
Fig. 4.41	3430	6000	20	5	10	5/e04	9,658,870

Tabla 4.7 Parámetros experimentales usados para diferentes espectros de la muestra correspondiente a 0 minutos en la reacción de deshidrogenación oxidativa en atmósfera de nitrógeno y presencia de LiCl.

En las siguientes figuras se muestran los espectros correspondientes a los parámetros presentados en la tabla anterior

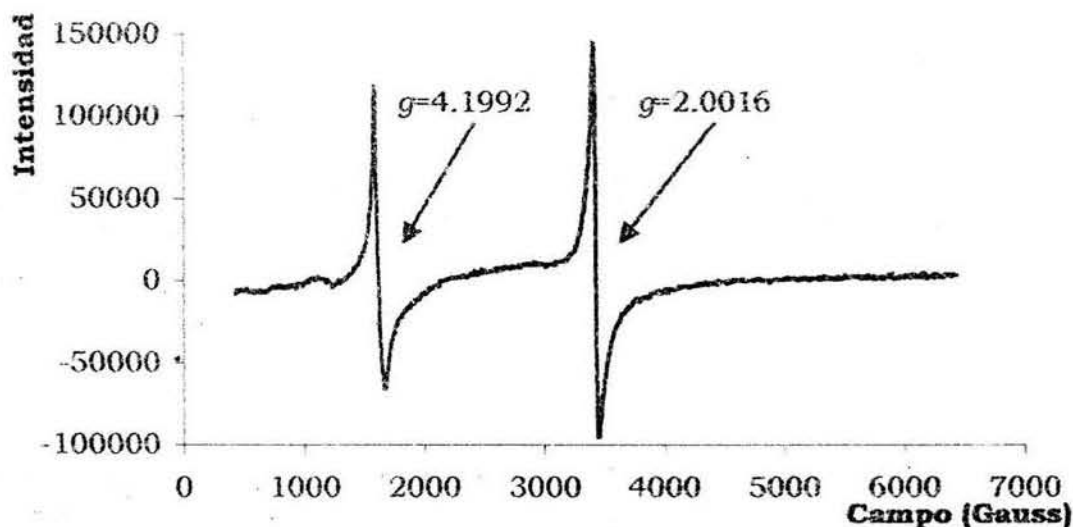


Fig. 4.37 Espectro de EPR solución correspondiente a $t=0$ min.; centro= 3430, ancho=6000, potencia= 2, barridos= 4, temperatura= 30 K, ganancia= 2/e05, frecuencia= 9,658,377.

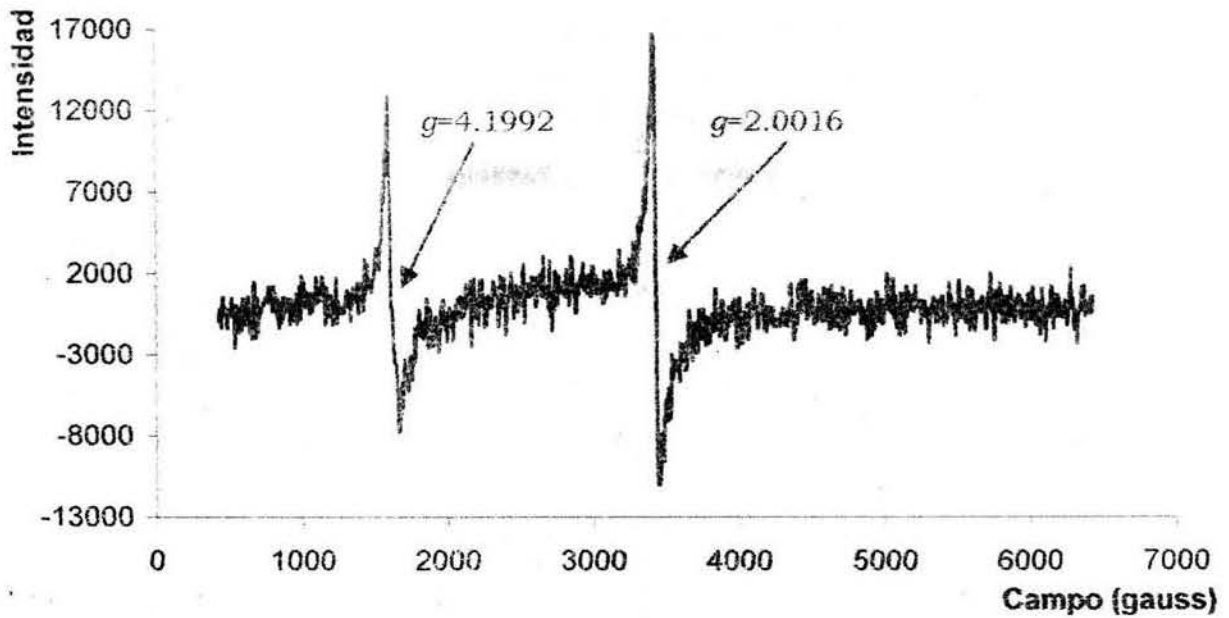


Fig. 4.38 Espectro de EPR solución correspondiente a $t=0$ min.; centro= 3430, ancho=6000, potencia= 0.02, barridos= 4, temperatura= 30 K, ganancia= $2/e05$, frecuencia= 9,658,607.

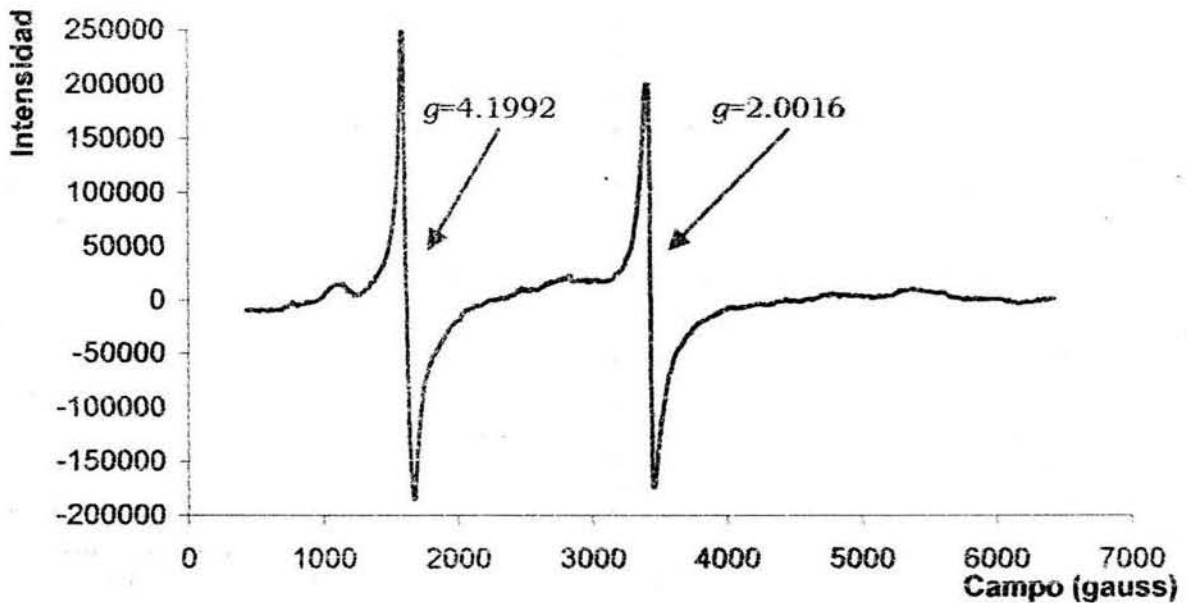


Fig. 4.39 Espectro de EPR solución correspondiente a $t=0$ min.; centro= 3430, ancho=6000, potencia= 2, barridos= 5, temperatura= 15 K, ganancia= $2/e05$, frecuencia= 9,657,130.

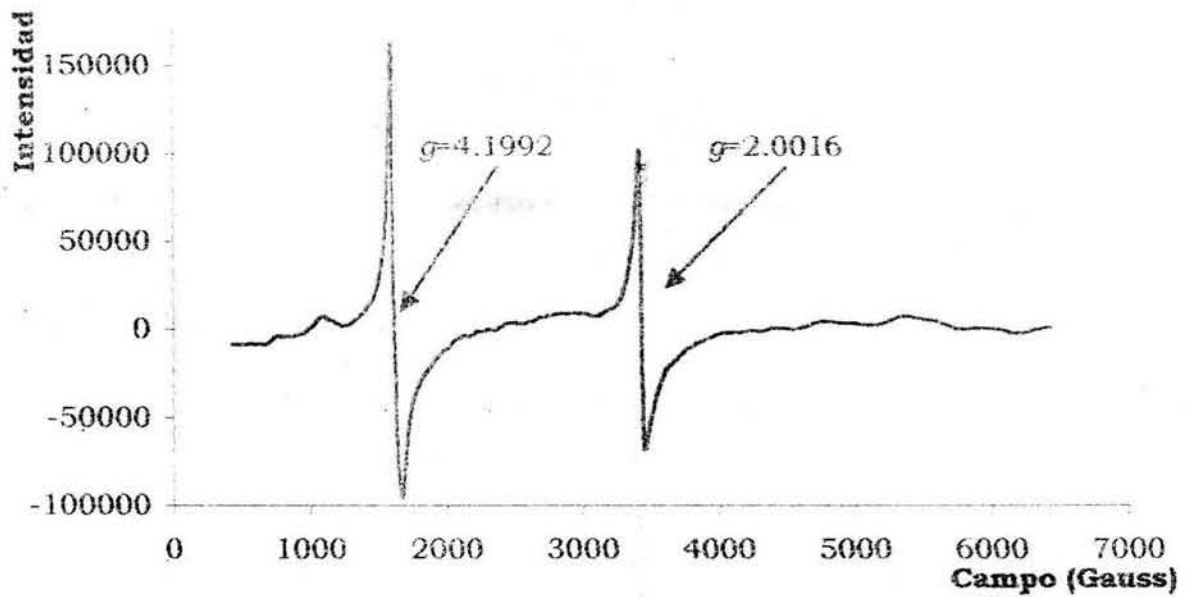


Fig. 4.40 Espectro de EPR solución correspondiente a $t=0$ min.; centro= 3430, ancho=6000, potencia= 20, barridos= 5, temperatura= 15 K, ganancia= $5/e04$, frecuencia= 9,658,727.

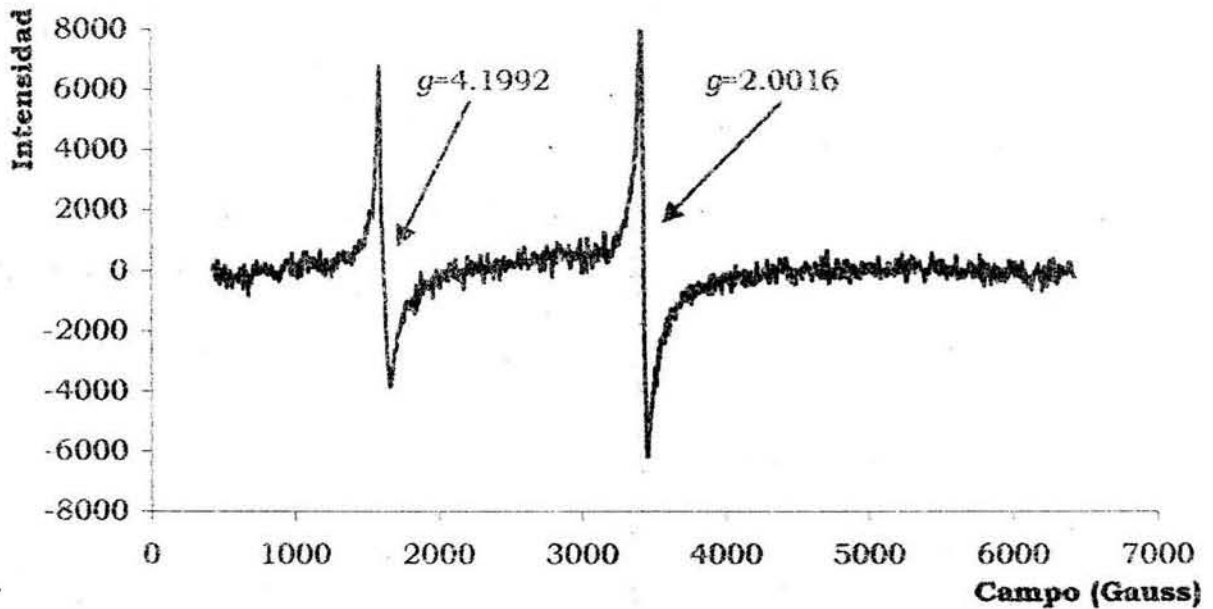


Fig. 4.41 Espectro de EPR solución correspondiente a $t=0$ min.; centro= 3430, ancho=6000, potencia= 0.02, barridos= 5, temperatura= 15 K, ganancia= $5/e04$, frecuencia= 9,658,667.

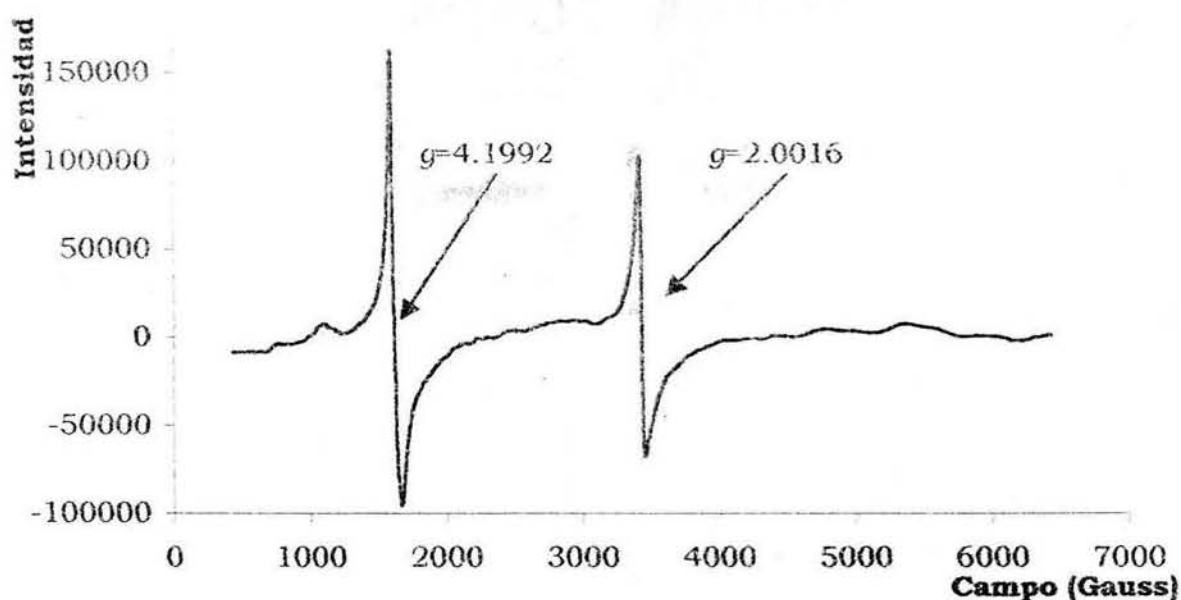


Fig. 4.40 Espectro de EPR solución correspondiente a $t=0$ min.; centro= 3430, ancho=6000, potencia= 20, barridos= 5, temperatura= 15 K, ganancia= 5/e04, frecuencia= 9,658,727.

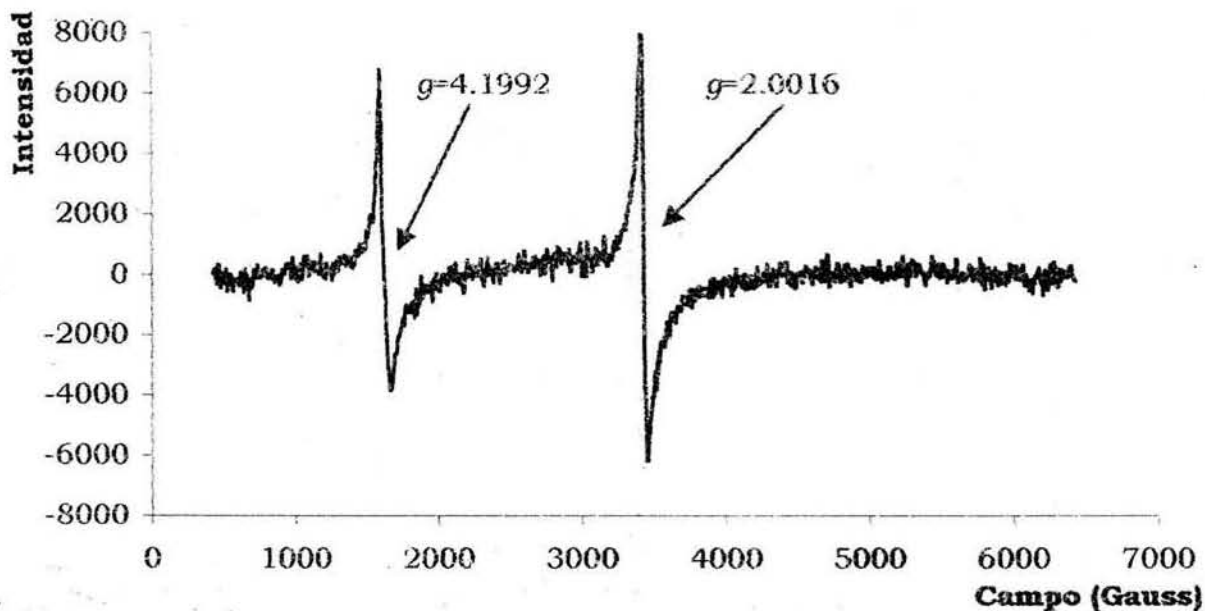


Fig. 4.41 Espectro de EPR solución correspondiente a $t=0$ min.; centro= 3430, ancho=6000, potencia= 0.02, barridos= 5, temperatura= 15 K, ganancia= 5/e04, frecuencia= 9,658,667.

La técnica espectroscópica de EPR es una técnica que nos puede dar una gran riqueza de información cuando se estudian centros paramagnéticos de cualquier índole, pero así como nos provee de una gran cantidad de información, también debemos tener cuidado de controlar en la medida de lo posible los parámetros experimentales que se tienen a la hora de tomar un espectro para no obtener información errónea. Un ejemplo de esto son los experimentos que se realizaron con la muestra correspondiente a $t=0$ min. en atmósfera de nitrógeno y presencia de LiCl, los espectros correspondientes a cada condición experimental se presentan de la figura 4.35 a la 4.41. Observando estos espectros que son todos de la misma muestra, se observa claramente que la señal en $g=2.0016$ asignada al radical libre cambia en su intensidad mientras que la señal en $g=4.1992$ asignada al Fe(III) de alto espín no cambia en ningún espectro. Dos parámetros que son importantes cuando se hace un estudio de EPR son la potencia y la temperatura de medición, en el caso presentado aquí son estos dos parámetros los que provocan el cambio en la intensidad de la señal asignada al radical libre, cuando se aplica una potencia mayor la señal disminuye la intensidad, mientras que en el caso de la señal en $g=4.1992$ no se observa cambio alguno a pesar de que ambos centros paramagnéticos se encuentran en la misma molécula. Esto se explica debido a que estos dos centros son totalmente diferentes ya que uno es un metal de transición y otro es un radical libre en un átomo de nitrógeno.

4.3.3 ESTUDIO DE EPR DE LA REACCIÓN EN ATMÓSFERA DE OXÍGENO.

Se realizó un estudio de EPR para la reacción de deshidrogenación oxidativa en atmósfera de oxígeno, a $T=50$ °C, se tomaron alícuotas al inicio de la reacción y después de 2, 4,5 y 6 minutos. En ninguno de los espectros tomados para estas soluciones se observa la presencia de la señal de radical libre. Este hecho y el resultado del estudio cinético nos indican que la reacción sufre una especie de catálisis por la presencia del oxígeno del medio ambiente que hace que la reacción sea mucho más rápida en atmósfera de oxígeno y es muy difícil detectar la especies intermediarias de la reacción. En la siguiente Figura se presenta el espectro de EPR de la solución al inicio de la reacción.

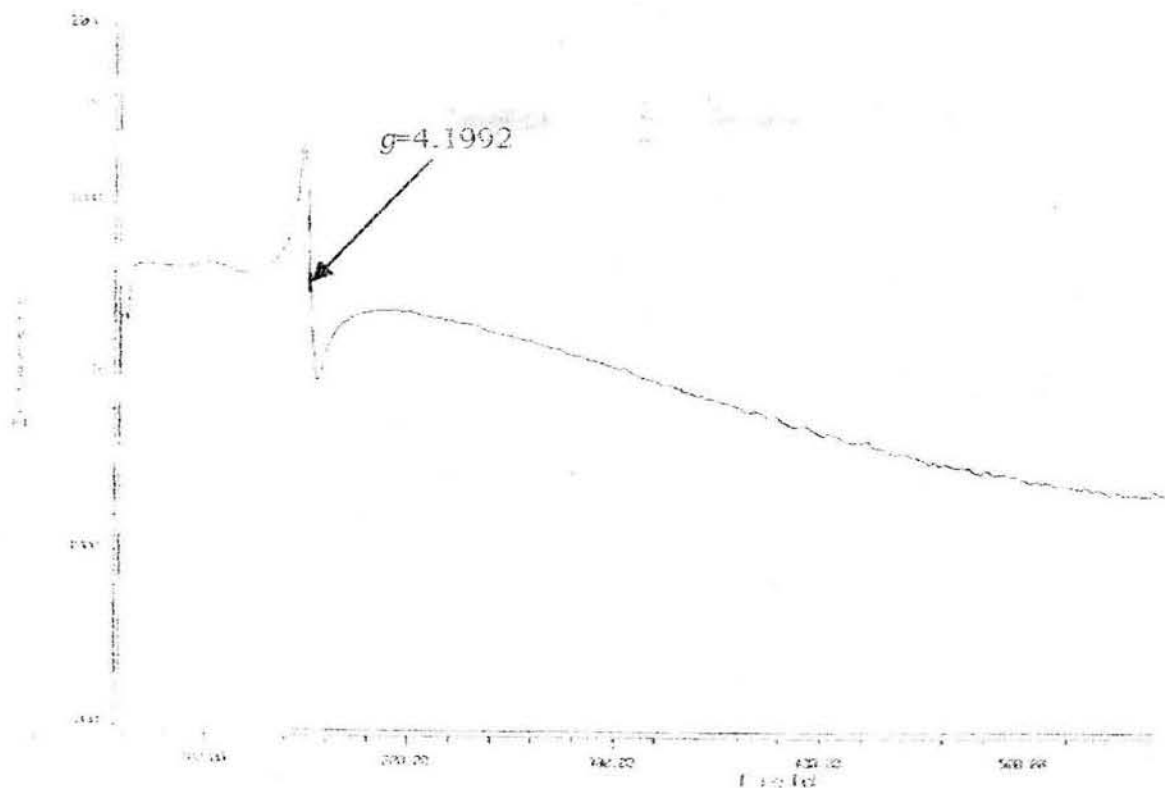


Figura 4.42 Espectro EPR en atmósfera de oxígeno tomado al inicio de la reacción, $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Otra evidencia experimental que nos ayudó a hacer un planteamiento del posible mecanismo de reacción mediante el que se lleva a cabo la reacción de deshidrogenación oxidativa en atmósfera de nitrógeno, es el hecho de no haber detectado mediante espectroscopia UV-visible el producto de desproporción $[\text{FeL}]^{2+}$ obtenido en la reacción bajo atmósfera de nitrógeno, esto nos dio indicio de que en el caso de atmósfera de oxígeno no existe una desproporción sino que el oxígeno actúa como oxidante en una de las reacciones. El mecanismo que propone se presenta en la figura 4.43.

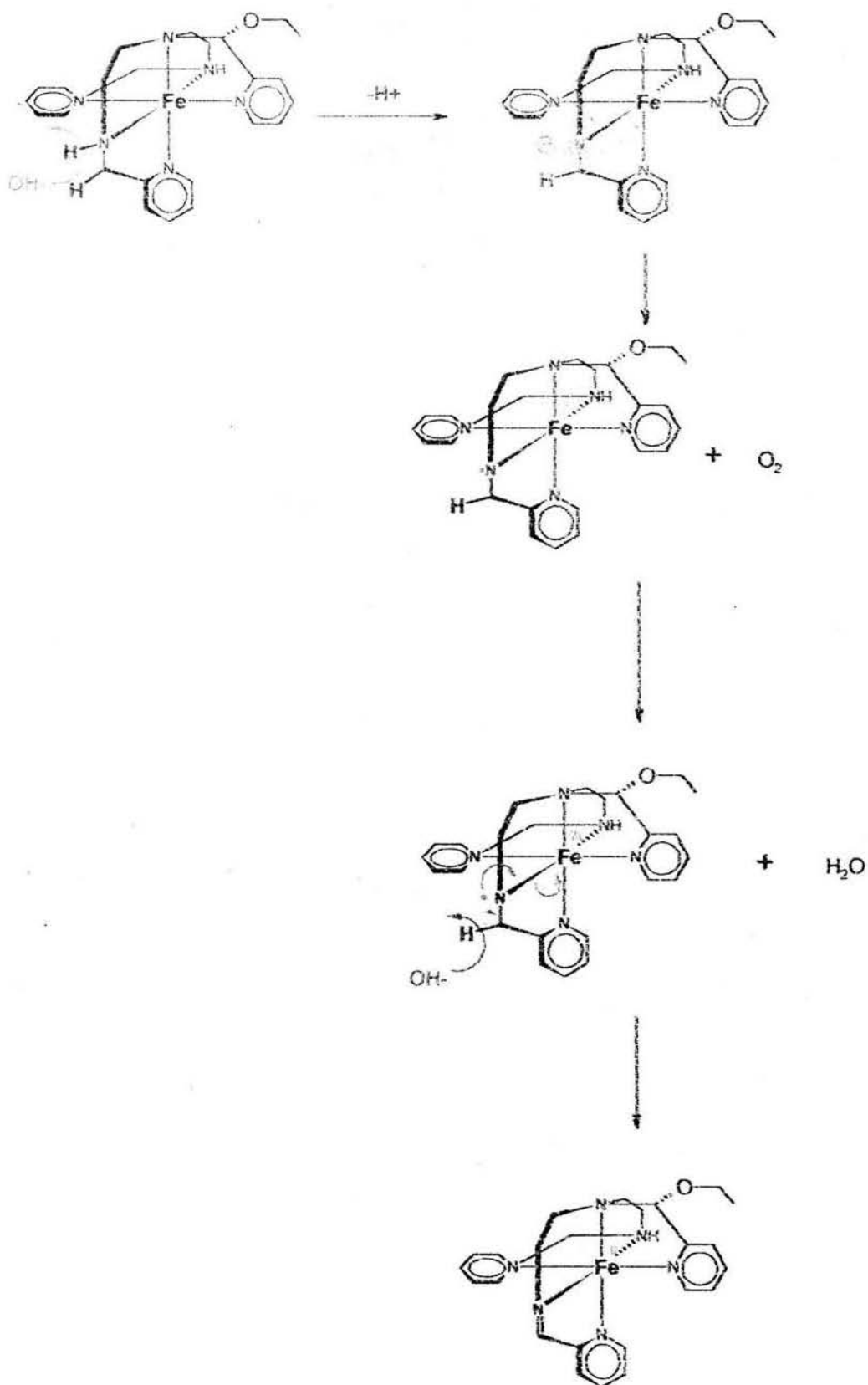
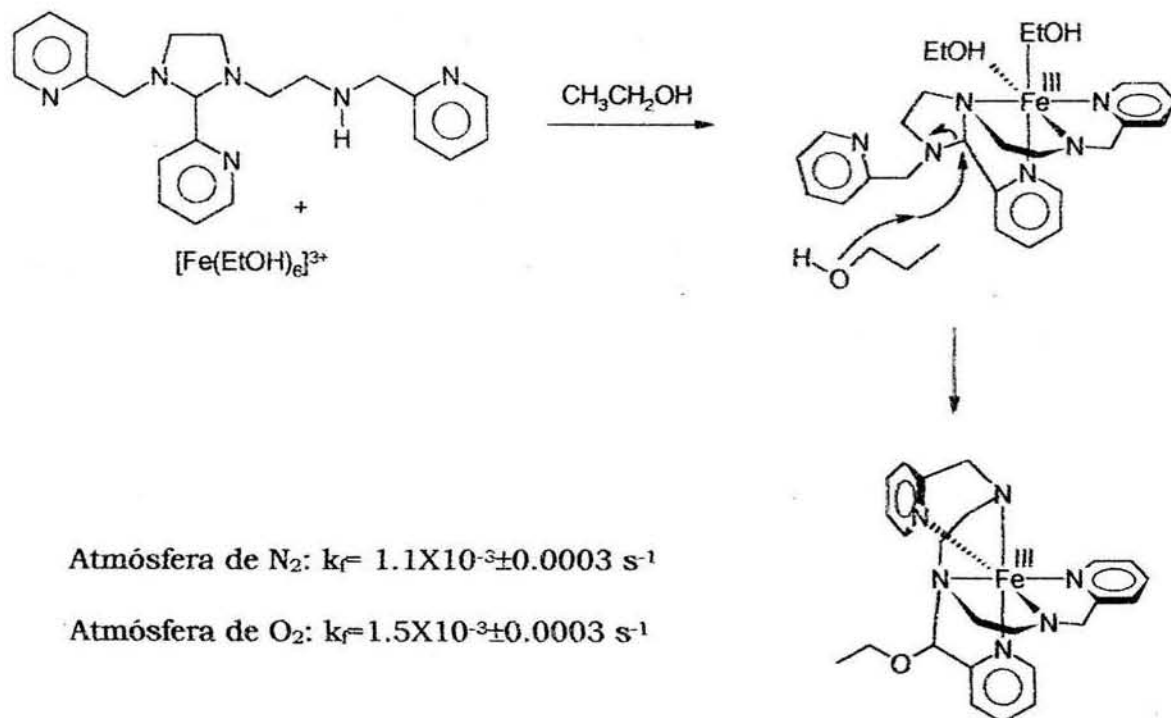


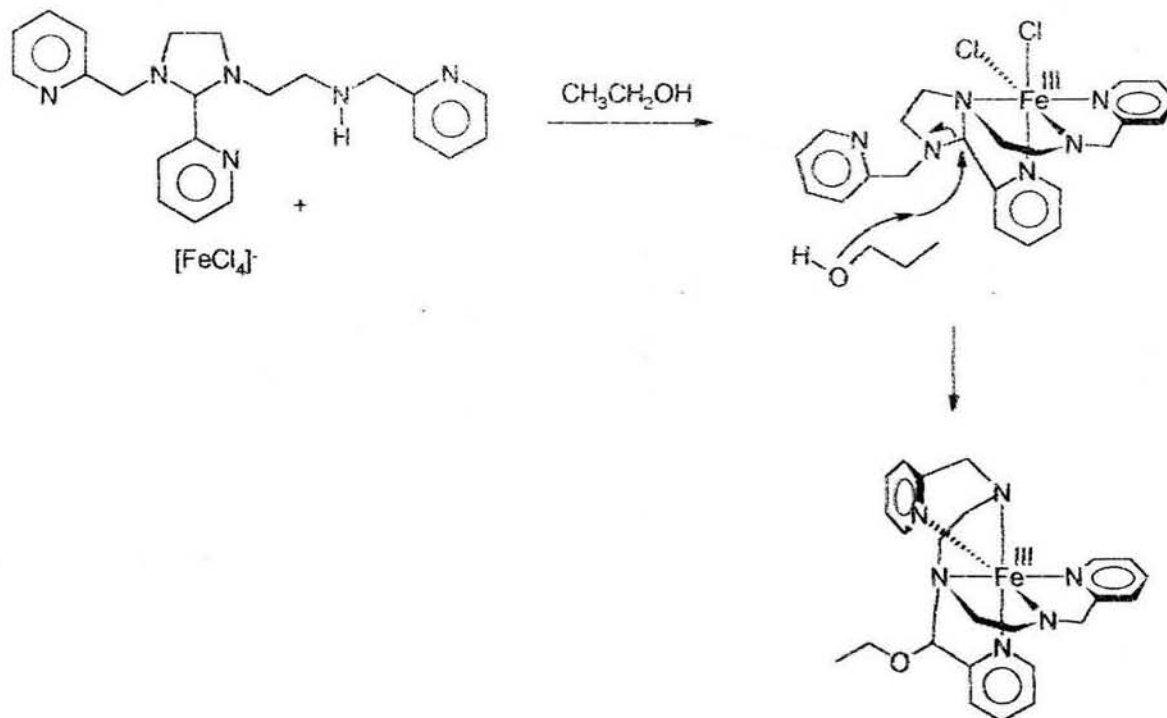
Figura 4.43 Mecanismo de reacción propuesto para la reacción de deshidrogenación oxidativa en atmósfera de aire.

5.0 CONCLUSIONES

- La reacción de formación del complejo octaédrico $[\text{FeL}]^{3+}$ no se ve afectada por el cambio de atmósfera de nitrógeno a oxígeno. El mecanismo de reacción se propone en base al rompimiento de enlaces Fe-EtOH para la formación de nuevos enlaces Fe-N con los nitrógenos del ligante Tripod incluyendo la apertura del anillo de imidazolidina por un ataque nucleofílico de una molécula del disolvente. El mecanismo propuesto se presenta en la siguiente figura:



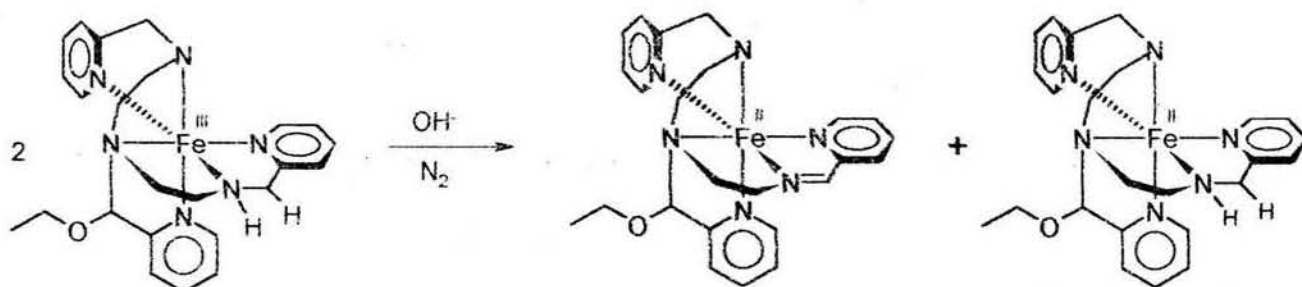
- Cuando se agrega LiCl al medio de reacción la constante de velocidad correspondiente a la reacción de formación del complejo disminuye considerablemente su valor debido a que el complejo inicial es el complejo $[\text{FeCl}_4]^-$, con esto el mecanismo de reacción planteado se basa en el rompimiento de enlaces Fe-Cl para la formación de nuevos enlaces Fe-N.



Atmósfera de N_2 : $k_f = 5.91 \times 10^{-4} \pm 0.00004 \text{ s}^{-1}$

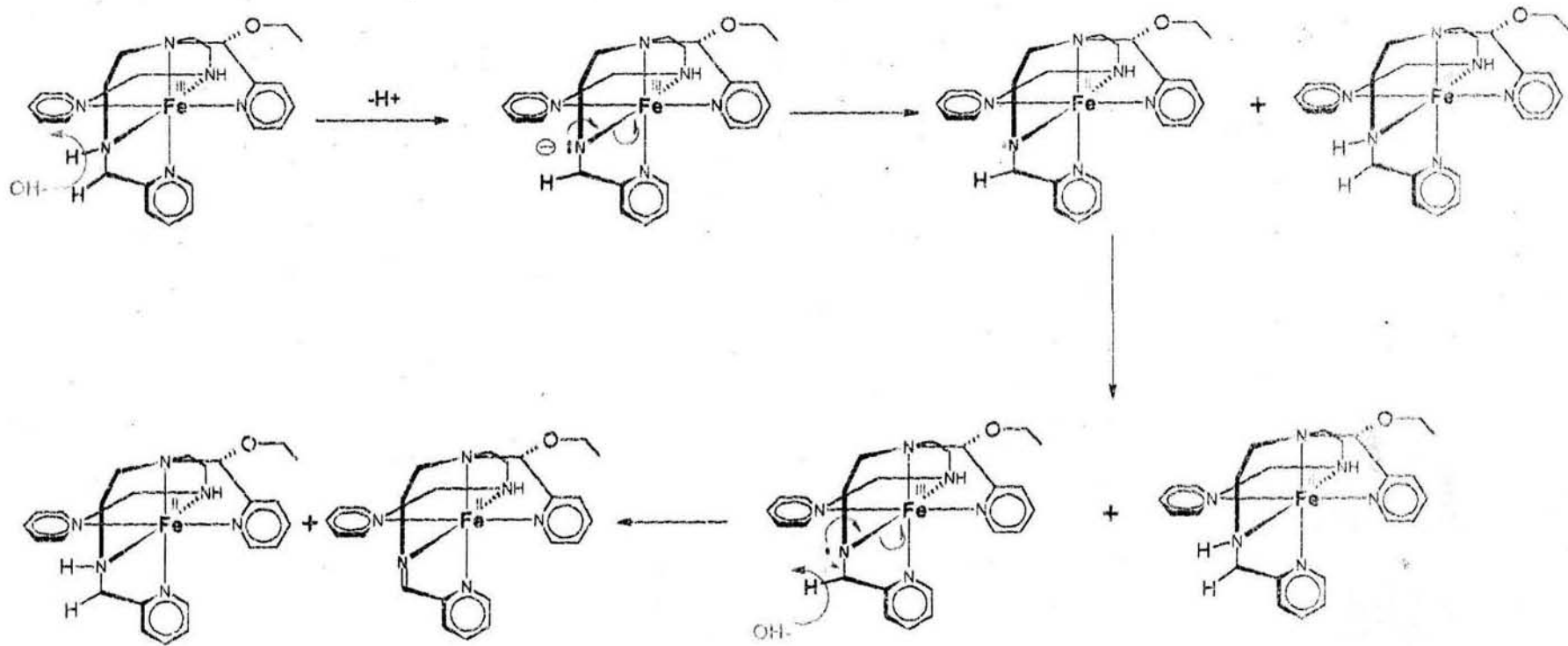
Atmósfera de O_2 : $k_f = 7.6 \times 10^{-4} \pm 0.00003 \text{ s}^{-1}$

- El estudio cinético de la reacción de deshidrogenación oxidativa con respecto al pH en atmósfera de nitrógeno demuestra la participación de los iones $[\text{OH}^-]$ en el mecanismo de la reacción obteniéndose una constante de velocidad $k_{\text{OH}} = 5.268 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ que nos lleva al planteamiento de la ley de velocidad que se ilustra en la siguiente figura.



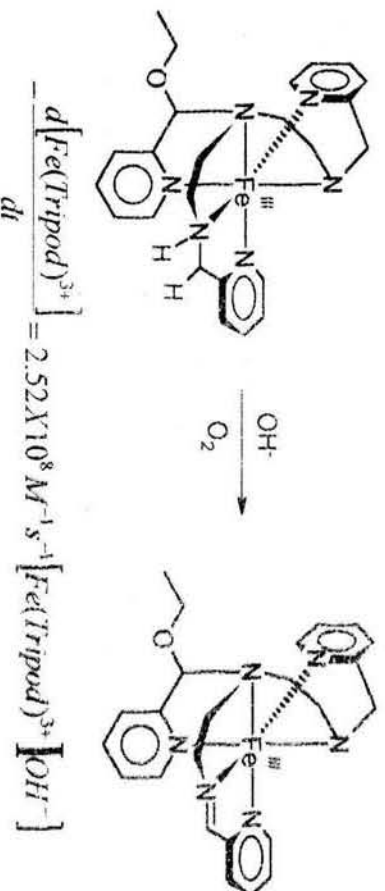
$$-\frac{d[\text{Fe}(\text{Tripod})^{3+}]}{dt} = 5.268 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} [\text{Fe}(\text{Tripod})^{2+}] [\text{OH}^-]$$

- Con los estudios cinéticos y espectroscópicos se demostró que la reacción de deshidrogenación oxidativa que sufre el complejo $[\text{FeL}]^{3+}$ en atmósfera de nitrógeno sigue un mecanismo de reacción del tipo 2 en el que se plantean radicales libres como intermediarios en la reacción. Además las evidencias espectroscópicas nos indican que se lleva a cabo una reacción de desproporción obteniéndose los productos $[\text{FeL}^{2+}]^{2+}$ y $[\text{FeL}]^{2+}$. En la siguiente figura se presenta el mecanismo propuesto para la reacción de deshidrogenación en atmósfera de nitrógeno..

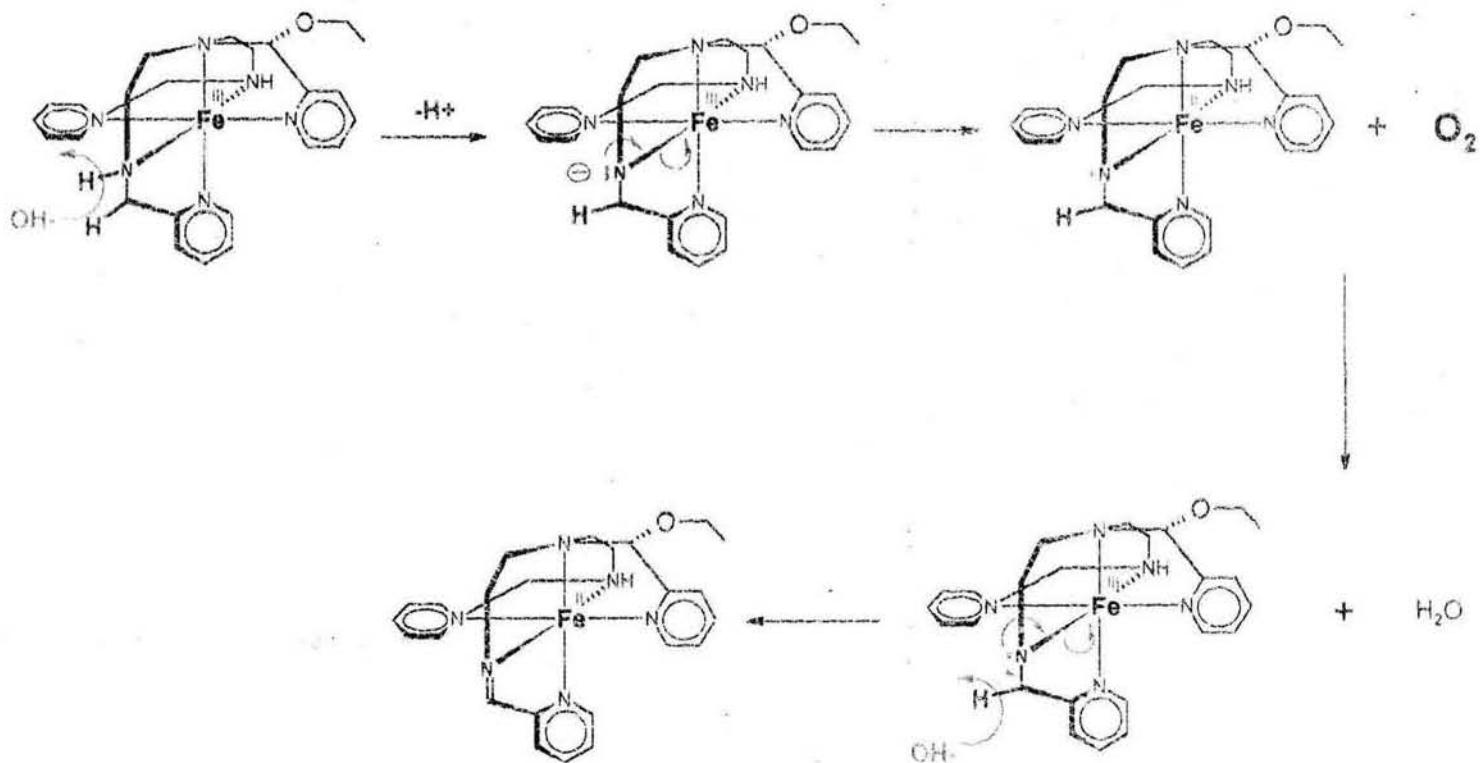


$$-\frac{d[[\text{Fe}(\text{Tripod})]^{3+}]}{dt} = 5.268 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} [[\text{Fe}(\text{Tripod})]^{3+}] [\text{OH}^-]$$

- El estudio cinético de la reacción de deshidrogenación oxidativa con respecto al pH en atmósfera de oxígeno demuestra la participación de los iones $[\text{OH}^-]$ en el mecanismo de la reacción obteniéndose una constante de velocidad $k_{\text{OH}}=2.52 \times 10^8 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ que nos lleva al planteamiento de la ley de velocidad que se ilustra en la siguiente figura.



- El oxígeno juega un papel muy importante en el mecanismo de la reacción de deshidrogenación oxidativa ya que es un catalizador de la reacción oxidando el intermediario $\text{Fe}(\text{II})$ -radical para dar el intermediario $\text{Fe}(\text{III})$ -radical el cual es reducido mediante una reacción redox intramolecular para dar como único producto el complejo $[\text{FeL}^{2+}]^{2+}$ en lo que sería una reacción de reducción del $\text{Fe}(\text{II})$ catalizada por oxígeno. En la siguiente figura se presenta el mecanismo para la reacción de deshidrogenación oxidativa en presencia de oxígeno.



$$-\frac{d[[Fe(Tripod)]^{3+}]}{dt} = 2.52 \times 10^8 M^{-1} s^{-1} [[Fe(Tripod)]^{3+}] [OH^-]$$

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO I	Página
Figura 1.1 Reacción catalizada por la galactosa oxidasa	5
Figura 1.2 Intermediarios de Cu(III) en una reacción de deshidrogenación oxidativa.	6
Figura 1.3 Deshidrogenación oxidativa de un ligante tetraaza coordinado a Fe(II).	7
Figura 1.4 Deshidrogenación oxidativa del complejo $[\text{Ru}(\text{en})_3]^{2+}$.	8
Figura 1.5 Oxidación de una serie de ligantes estudiados por Meyer.	8
Figura 1.6 Formación de una monoimina a partir de un complejo de Fe(II).	9
Figura 1.7 Ligantes TPAA (reducido) y $(\text{py})_3\text{tren}$ (oxidado) obtenidos por Morgenstern-Baradau en una reacción de deshidrogenación oxidativa.	10
Figura 1.8 Reacción de deshidrogenación oxidativa donde el ligante sufre un aumento en su tamaño y denticidad.	10
Figura 1.9 Pérdida de dos electrones y dos protones en el ligante en una reacción de deshidrogenación oxidativa.	11
Figura 1.10 Mecanismo de reacción propuesto por Goto para la deshidrogenación oxidativa del complejo $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{en})]$.	12
Figura 1.11 Mecanismo propuesto para la formación de una monoimina a partir de un complejo de Fe(II).	13
Figura 1.12 Mecanismo propuesto para la deshidrogenación oxidativa del complejo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{ampy})]^{2+}$.	14
Figura 1.13 Mecanismo de reacción propuesto para una deshidrogenación oxidativa vía radicales libres.	15
Figura 1.14 Desdoblamiento de los estados magnéticos de espín α y β al aplicar un campo magnético H .	16
Figura 1.15 Grupo hemoglobina férrica, sistema de bajo espín.	17
Figura 1.16 Espectros de epr para los compuestos finales tipo (FeTL).	19
Figura 1.17 Espectros de epr a 77K para complejos bis(tiolato)(salen).	20
Figura 1.18 Espectros de epr en banda X de los complejos octaédricos encapsulados en zeolita.	22
Figura 1.19 Espectros de epr en banda x del complejo $[\text{Fe}(\text{MP}_2\text{NPr}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a temp. ambiente y a temp. de nitrógeno.	23
Figura 1.20 Compuestos sintetizados por Méndez, a) $[\text{Fe}_2(\text{picdien})_2\text{O}_2]^{4+}$ b) $[\text{Fe}(\text{picdien})\text{-OH})\text{O}_2]^{3+}$.	24
Figura 1.21 Espectros de epr del compuesto $[\text{Fe}(\text{picdien}\text{-OH})\text{O}_2]^{3+}$ a $T=300$ K.	25
Figura 1.22 Espectros de epr del compuesto $[\text{Fe}(\text{picdien}\text{-OH})\text{O}_2]^{3+}$ a $T=77$ K.	25
Figura 1.23 Espectros de epr del compuesto $[\text{Fe}(\text{picdien}\text{-OH})\text{O}_2]^{3+}$ a $T=300$ K.	26
Figura 1.24 Espectros de epr del compuesto $[\text{Fe}(\text{picdien}\text{-OH})\text{O}_2]^{3+}$ a $T=77$ K.	27

CAPITULO III

Figura 3.1 Flujo continuo de N ₂ adaptado a una celda de cuarzo.	35
Figura 3.2 Espectros con respecto al tiempo del primer paso de la reacción entre [Fe(EtOH) ₆] ³⁺ y el ligante tripod en atmósfera de N ₂ .	36
Figura 3.3 Espectros con respecto al tiempo de la reacción de deshidrogenación oxidativa del complejo [FeL] ³⁺ (segundo paso de la reacción entre [Fe(EtOH) ₆] ³⁺ y el ligante tripod-imidazolidina) en atmósfera de N ₂ .	37
Figura 3.4 Espectros con respecto al tiempo del primer paso de la reacción entre [Fe(EtOH) ₆] ³⁺ y el ligante tripod en atmósfera de aire.	39
Figura 3.5 Espectros con respecto al tiempo de la reacción de deshidrogenación oxidativa del complejo [FeL] ³⁺ (segundo paso de la reacción entre [Fe(EtOH) ₆] ³⁺ y el ligante tripod-imidazolidina) en atmósfera de aire.	40
Figura 3.6 Espectros con respecto al tiempo del primer paso de la reacción entre [Fe(EtOH) ₆] ³⁺ y el ligante tripod en presencia de LiCl en atmósfera de nitrógeno.	41
Figura 3.7 Espectros con respecto al tiempo del segundo paso de la reacción entre [Fe(EtOH) ₆] ³⁺ y el ligante tripod bajo atmósfera de nitrógeno.	42
Figura 3.8 Espectros con respecto al tiempo del primer paso de la reacción entre [Fe(EtOH) ₆] ³⁺ y el ligante tripod en presencia de LiCl y atmósfera de aire.	43
Figura 3.9 Espectros con respecto al tiempo del segundo paso de la reacción entre [Fe(EtOH) ₆] ³⁺ y el ligante tripod bajo atmósfera de aire.	43

CAPITULO IV

Figura 4.1 Protones del ligante <i>picdien</i> .	47
Figura 4.2 Espectro de RMN ¹ H del ligante <i>picdien</i> en D ₂ O.	49
Figura 4.3 Espectros de UV-Vis del complejo [Fe(DMSO) ₆](NO ₃) ₃ en estado sólido y de una solución etanólica 10 ⁻⁴ M del mismo complejo.	50
Figura 4.4 Espectro UV-Vis de una solución etanólica 10 ⁻⁴ M del ligante tripod en su forma imidazolidínica.	51
Figura 4.5 Espectro de absorción de la disolución etanólica que contiene al complejo [FeL] ³⁺ .	52
Figura 4.6 Ajuste para primer orden de la constante de velocidad de la reacción de formación del complejo [FeL] ³⁺ bajo atmósfera de nitrógeno.	53
Figura 4.7 Espectro electrónico de la disolución etanólica que contiene al producto de deshidrogenación [FeL ²] ²⁺ .	54
Figura 4.8 Espectro electrónico del complejo [FeL ²](Bφ ₄) ₂ puro.	55
Figura 4.9 Reacción de desproporción en la deshidrogenación oxidativa.	55
Figura 4.10 Espectro electrónico en solución etanólica del complejo [FeL] ²⁺ .	56
Figura 4.11 Ajuste de primer orden para los datos de la reacción de deshidrogenación oxidativa bajo atmósfera de nitrógeno.	57

Figura 4.12 Influencia del pH sobre la k_{obs} de la reacción de deshidrogenación oxidativa en atmósfera de N_2 .	58
Figura 4.13 Determinación de k_{OH} para la reacción de deshidrogenación oxidativa en atmósfera de aire.	59
Figura 4.14 Ley de velocidad encontrada para la reacción de deshidrogenación oxidativa en atmósfera de N_2 .	60
Figura 4.15 Espectro electrónico de la solución al final de la reacción entre $[Fe(DMSO)_6]^{3+}$ y el ligante tripod en atmósfera de aire.	61
Figura 4.16 Ajuste de primer orden para los datos de la reacción de formación del complejo $[FeL]^{3+}$ bajo atmósfera de aire.	62
Figura 4.17 Espectro electrónico de la solución al final del segundo paso de la reacción entre $[Fe(EtOH)_6]^{3+}$ y el ligante tripod bajo atmósfera de aire.	63
Figura 4.18 Ajuste de primer orden para los datos de la reacción de deshidrogenación oxidativa bajo atmósfera de aire.	63
Figura 4.19 Influencia del pH sobre la k_{obs} de la reacción de deshidrogenación oxidativa en atmósfera oxidante.	64
Figura 4.20 Determinación de k_{OH} para la reacción de deshidrogenación oxidativa en atmósfera oxidante.	65
Figura 4.21 Ley de velocidad encontrada para la reacción de deshidrogenación oxidativa.	66
Figura 4.22 Espectros UV-Vis de las soluciones iniciales en presencia y en ausencia de LiCl en atmósfera de nitrógeno. a) solución de $[FeCl_4]^-$ en etanol; b) solución de $[Fe(EtOH)_5]^{3+}$ en etanol.	68
Figura 4.23 Ajuste de primer orden para los datos de la constante de velocidad de reacción entre $[FeCl_4]^-$ y tripod en atmósfera de N_2 .	69
Figura 4.24 Espectro electrónico de la solución al final de la reacción de deshidrogenación oxidativa en presencia de LiCl y atmósfera de nitrógeno.	70
Figura 4.25 Ajuste de primer orden para los datos de la reacción de deshidrogenación oxidativa bajo atmósfera de nitrógeno en presencia de LiCl.	69
Figura 4.26 Ajuste de primer orden para los datos de la reacción entre $[FeCl_4]^-$ y tripod en atmósfera de aire.	70
Figura 4.27 Ajuste de primer orden para los datos de la reacción de deshidrogenación oxidativa en presencia de LiCl (Atm. de aire)	72
Figura 4.28 pérdida de dos electrones y dos protones en el ligante en una reacción de deshidrogenación oxidativa.	74
Figura 4.29 Espectro EPR en atmósfera de nitrógeno al tiempo 0.0 minutos.	75
Figura 4.30 Intermediario radical propuesto en la reacción de deshidrogenación oxidativa.	76
Figura 4.31 Espectro EPR en atmósfera de nitrógeno tomado 2 minutos después de iniciada la reacción.	76
Figura 4.32 Espectro de EPR de la solución al inicio de la reacción en presencia de LiCl, atmósfera de nitrógeno.	77
Figura 4.33 Espectro EPR en atmósfera de nitrógeno y presencia de LiCl tomado 2 minutos después de iniciada la reacción.	79

Figura 4.34 Espectro EPR en atmósfera de nitrógeno y presencia de LiCl tomado 5 minutos después de iniciada la reacción.	79
Figura 4.35 Espectro EPR en atmósfera de nitrógeno y presencia de LiCl tomado 6 minutos después de iniciada la reacción.	80
Figura 4.36 Mecanismo de reacción propuesto para la reacción de deshidrogenación oxidativa en atmósfera de nitrógeno.	81
Fig. 4.37 Espectro de epr solución correspondiente a $t=0$ min.; centro= 3430, ancho=6000, potencia= 2, barridos= 4, temperatura= 30 K, ganancia= $2/e05$, frecuencia= 9,658,377.	82
Fig. 4.38 Espectro de epr solución correspondiente a $t=0$ min.; centro= 3430, ancho=6000, potencia= 0.02, barridos= 4, temperatura= 30 K, ganancia= $2/e05$, frecuencia= 9,658,607.	83
Fig. 4.39 Espectro de epr solución correspondiente a $t=0$ min.; centro= 3430, ancho=6000, potencia= 2, barridos= 5, temperatura= 15 K, ganancia= $2/e05$, frecuencia= 9,657,130.	83
Fig. 4.40 Espectro de epr solución correspondiente a $t=0$ min.; centro= 3430, ancho=6000, potencia= 20, barridos= 5, temperatura= 15 K, ganancia= $5/e04$, frecuencia= 9,658,727.	84
Fig. 4.41 Espectro de epr solución correspondiente a $t=0$ min.; centro= 3430, ancho=6000, potencia= 0.02, barridos= 5, temperatura= 15 K, ganancia= $5/e04$, frecuencia= 9,658,667.	84
Fig. 4.42 Espectro de epr solución correspondiente a $t=0$ min.; centro= 3430, ancho=6000, potencia= 2, barridos= 5, temperatura= 10 K, ganancia= $5/e04$, frecuencia= 9,658,627.	85
Fig. 4.43 Espectro de epr solución correspondiente a $t=0$ min.; centro= 3430, ancho=6000, potencia= 20, barridos= 5, temperatura= 10 K, ganancia= $5/e04$, frecuencia= 9,658,870.	85
Figura 4.44 Espectro EPR en atmósfera de oxígeno tomado al inicio de la reacción.	87
Figura 4.45 Mecanismo de reacción propuesto para la reacción de deshidrogenación oxidativa en atmósfera de nitrógeno.	88

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO I	Página
Tabla 1.1 Parámetros espectrales de epr del complejo $[\text{Fe}(\text{MP}_z\text{NPr}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.	24
CAPÍTULO III	
Tabla 3.1 Valores de pK_{L} de algunos disolventes a 25° C.	33
Tabla 3.2 Condiciones experimentales para diferentes espectros de epr medidos a una solución congelada de la reacción de deshidrogenación oxidativa en atmósfera de nitrógeno.	45
CAPÍTULO IV	
Tabla 4.1 Frecuencias encontradas para las vibraciones del ligante <i>picdien</i> .	47
Tabla 4.2 Desplazamiento químico de las diferentes señales de ^1H RMN del ligante <i>picdien</i> .	48
Tabla 4.3 Resultados de k_{obs} para cada pH trabajado en la reacción deshidrogenación oxidativa e atmósfera de N_2 .	57
Tabla 4.4 Resultados de k_{obs} para cada pH trabajado en la reacción deshidrogenación oxidativa e atmósfera de aire.	64
Tabla 4.5 Resumen de k_{obs} obtenidas para cada una de las condiciones de reacción.	72
Tabla 4.6 Parámetros usados para los espectros de epr en atmósfera de nitrógeno y presencia de LiCl.	77
Tabla 4.7 Parámetros experimentales usados para diferentes espectros de la muestra correspondiente a 0 minutos en la reacción de deshidrogenación oxidativa en atmósfera de nitrógeno y presencia de LiCl.	81