



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

Efecto isotópico cinético del enlace C-H en reacciones de deshidrogenación oxidante de aminas promovida por hierro(III) bajo atmósfera de oxígeno

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. Ricardo Daniel Páez López

ASESORA

Dra. Martha Elena Sosa Torres  
Facultad de Química

Ciudad de México, enero de 2019



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: DR. ANATOLY YATSIMIRSKY

VOCAL: DR. JUVENTINO JOSÉ GARCÍA ALEJANDRE

VOCAL: DR. RONAN MARIE LE LAGADEC

VOCAL: DR. JUAN OLGUÍN TALAVERA

SECRETARIO: DRA. ITZEL GUERRERO RÍOS

## SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 212

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y NUCLEAR

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO, FACULTAD DE QUÍMICA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

ASESOR DEL TEMA:

DRA. MARTHA ELENA SOSA TORRES

SUSTENTANTE:

Q. RICARDO DANIEL PÁEZ LÓPEZ

Este trabajo se presentó en forma de póster en el 8° Encuentro de Química Inorgánica (EQI-2017) que se llevó a cabo del 5 al 8 de septiembre de 2017 en Hermosillo, Sonora.

### **Agradecimientos**

Agradezco a la UNAM y a la Facultad de Química por permitirme ser parte de esta comunidad que me ha otorgado una formación científica y humanista. Por mi raza hablaré el espíritu.

Al Posgrado en Ciencias Químicas por permitirme realizar mis estudios de maestría.

Al proyecto PAIP 5000 9048.

A PAEP-UNAM por el apoyo otorgado para asistir al congreso Encuentro de Química Inorgánica (EQI-2017) que se llevó a cabo en Hermosillo, Sonora.

A CONACYT por la beca otorgada (No. de becario 620257).

Al laboratorio universitario de resonancia magnética nuclear del Instituto de Química LURMN y a las doctoras Beatriz Quiroz García y Nuria Esturau Escofet por la obtención de los espectros de RMN a 700 MHz.

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

Al Dr. Juan Pablo Saucedo, al Dr. Peter Kröneck y al Dr. Alejandro Solano por sus asesorías.

Al Dr. Miguel Castro y al Dr. Héctor Fabio Cortés por los cálculos computacionales mediante teoría de funcionales de la densidad (DFT).

Al Dr. Marcos Flores por su ayuda para la discusión de la difracción de rayos-X de monocristal.

A los miembros del jurado: Dr. Anatoly Yatsimirsky, Dr. Juventino García, Dr. Ronan Le Lagadec, Dr. Juan Olgún y Dra. Itzel Guerrero por sus oportunos comentarios para enriquecer este escrito.

A los doctores Héctor García Ortega, Karla Salas e Itzel Guerrero, por permitirme el uso de los reactores para los experimentos de fotoquímica, así como al Dr. David Atahualpa por sus asesorías; así como a los doctores César Fernández y Margarita Romero por su apoyo para programar experimentos de RMN.

Al grupo 212 y ex miembros: Lizbeth Rodríguez, Malinali Sánchez, Luis Tello, Juan Pablo León, César Fernández, Pedro Sarmiento y Alfonso Rito.

## AGRADECIMIENTOS

A mis amigos del 211, especialmente a Rubí Navarro por su enorme amistad durante estos años. También a mi amigos Cristina Heredia, Cristina Lozada, Jesús Hernández, Erika Cedillo y Alma González.

A mis abuelos Isaías y Gudelia, y a toda mi familia por el apoyo de toda la vida.

Por último quiero agradecer a mi madre Teresa y mi padre Ricardo, por el esfuerzo que han hecho por mí, por su amor y su comprensión; y también a mi hermana Andrea. Los amo.

**Contenido**

<b>Símbolos y abreviaciones</b> .....	<b>9</b>
<b>Ligantes</b> .....	<b>10</b>
<b>1. Introducción</b> .....	<b>12</b>
<b>2. Antecedentes</b> .....	<b>13</b>
2.1 Deshidrogenación oxidante .....	<b>13</b>
2.2 Mecanismos de la deshidrogenación oxidante de aminas .....	<b>16</b>
2.3 Deshidrogenación oxidante de $[\text{Fe}(\text{III})\text{L}^3]^{3+}$ bajo atmósfera de nitrógeno .....	<b>17</b>
2.4 Activación de $\text{O}_2$ en la deshidrogenación oxidante de $[\text{Fe}(\text{III})\text{L}^3]^{3+}$ .....	<b>23</b>
2.5 Activación de la molécula de $\text{O}_2$ promovida por hierro .....	<b>30</b>
2.6 Activación de C-H en sistemas hierro-dioxígeno de esfera interna .....	<b>33</b>
2.7 Activación de C-H en sistemas hierro-dioxígeno de esfera externa .....	<b>40</b>
<b>3. Hipótesis</b> .....	<b>45</b>
<b>4. Objetivos</b> .....	<b>46</b>
4.1 Objetivo general .....	<b>46</b>
4.2 Objetivos particulares .....	<b>46</b>
<b>5. Parte experimental</b> .....	<b>47</b>
5.1 Reactivos .....	<b>47</b>
5.1.1 Líquidos .....	<b>47</b>
5.1.2 Sólidos .....	<b>47</b>
5.1.3 Gases .....	<b>48</b>
5.2 Técnicas empleadas .....	<b>48</b>
5.2.1 Análisis elemental .....	<b>48</b>
5.2.2 Espectroscopía de infrarrojo (IR) .....	<b>48</b>
5.2.3 Resonancia Magnética Nuclear (RMN) .....	<b>48</b>
5.2.4 Difracción de Rayos-X .....	<b>49</b>
5.2.5 Espectroscopía electrónica .....	<b>49</b>
5.2.6 Mediciones de oxígeno (oxímetro) .....	<b>49</b>
5.2.7 Potenciometría .....	<b>49</b>
5.2.8 Fotoquímica .....	<b>50</b>
5.3 Síntesis y purificación de materias primas .....	<b>51</b>
5.3.1 Síntesis de nitrato de hexadimetilsulfóxido hierro(III); $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ .....	<b>50</b>

## SÍMBOLOS Y ABREVIACIONES

5.3.2 Síntesis de triclorhidrato de 1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanonano; L <sup>1</sup> .3HCl	51
5.3.3 Síntesis del ligante hexadentado 1-[3-aza-4-(2-piridil)butil]-2-(2'-piridil)-3-[(2-piridil)metil]imidazolidina; L <sup>2</sup>	52
5.3.4 Síntesis del compuesto de coordinación tetrafenilborato de [(1,9-bis(2'-piridil)-5-[(etoxi-2''-piridil)metil]-2,5,8-triazanon-1-en)hierro(II)]: [Fe(II)L <sup>4</sup> ] <sup>2+</sup>	53
5.3.5 Síntesis fotocatalítica de 2-bis(2-piridil)-1,2-etanodiona	54
5.3.6 Síntesis de triclorhidrato de 1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanonano: L <sup>1</sup> -d <sub>2</sub> .3HCl	55
5.3.7 Síntesis del ligante hexadentado deuterado 1-[3-aza-4-(2-piridil)butil]-2-(2'-piridil)-3-[(2-piridil)metil]imidazolidina: L <sup>2</sup> -d <sub>2</sub>	57
5.4 Condiciones para la determinación del efecto isotópico cinético (KIE) por espectrofotometría de UV-visible	58
5.4.1 Escala de pH* en etanol	58
5.4.2 Amortiguador de pH*	59
5.4.3 Determinación de la concentración inicial de O <sub>2</sub>	59
5.4.4 Condiciones generales de la reacción de deshidrogenación oxidante	60
5.4.5 Determinación del efecto isotópico cinético (KIE)	61
5.5 Detalles computacionales de los cálculos DFT	61
<b>6. Resultados y discusión</b>	<b>62</b>
6.1 Caracterización de triclorhidrato de 1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanonano; L <sup>1</sup> .3HCl	63
6.2 Caracterización del ligante 1-[3-aza-4-(2-piridil)butil]-2-(2'-piridil)-3-[(2-piridil)metil]imidazolidina; L <sup>2</sup>	65
6.3 Caracterización del compuesto tetrafenilborato de [(1,9-bis(2'-piridil)-5-[(etoxi-2''-piridil)metil]-2,5,8-triazanon-1-en)hierro(II)]: [Fe(II)L <sup>4</sup> ] <sup>2+</sup>	68
6.4 Deuteración en posiciones C-H alfa piridínicos de los ligantes L <sup>1</sup> y L <sup>2</sup>	74
6.4.1 Caracterización del compuesto 2-bis(2-piridil)-1,2-etanodiona obtenido por reacción fotoquímica	75

## SÍMBOLOS Y ABREVIACIONES

6.4.2 Mecanismo propuesto para la síntesis fotocatalítica de 2-bis(2-piridil)-1,2-etanodiona-----	77
6.4.3 Caracterización del ligante triclorhidrato de 1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanonano deuterado; L <sup>1</sup> -d <sub>2</sub> .3HCl-----	79
6.4.4 Caracterización del ligante 1-[3-aza-4-(2-piridil)butil]-2-(2'-piridil)-3[(2-piridil)metil] imidazolidina deuterado; L <sup>2</sup> -d <sub>2</sub> -----	84
6.5 Estudio del efecto isotópico cinético (KIE) de la DO de [Fe(III)L <sup>3</sup> ] <sup>3+</sup> -----	92
6.5.1 Espectro electrónico del compuesto [Fe(EtOH) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup> -----	92
6.5.2 Espectro electrónico de los ligantes L <sup>2</sup> y L <sup>2</sup> -d <sub>2</sub> -----	93
6.5.3 Espectro electrónico del compuesto [Fe(II)L <sup>4</sup> ] <sup>2+</sup> -----	93
6.5.4 Primer paso de la reacción, formación del compuesto [Fe(III)L <sup>3</sup> ] <sup>3+</sup> bajo atmósfera de O <sub>2</sub> -----	94
6.5.5 Segundo paso de la reacción, deshidrogenación oxidante del complejo [Fe(III)L <sup>3</sup> ] <sup>3+</sup> bajo atmósfera de O <sub>2</sub> -----	96
6.5.6 Efecto isotópico cinético de enlace C-H -----	97
6.6 Cálculos DFT para la interacción entre O <sub>2</sub> y compuestos de hierro de la DO de [Fe(III)L <sup>3</sup> ] <sup>3+</sup> -----	101
6.6.1 Energía total de los reactivos [Fe(III)L <sup>3</sup> ] <sup>3+</sup> y O <sub>2</sub> sin interacción química -----	101
6.6.2 Interacción del O <sub>2</sub> por tres distintos sitios activos del radical [Fe(II)L <sup>3•</sup> ] <sup>2+</sup> -----	101
6.6.3 Interacción de esfera externa del O <sub>2</sub> por sitio activo C-H alifático del radical [Fe(II)L <sup>3•</sup> ] <sup>2+</sup> -----	103
6.6.4 Interacción de O <sub>2</sub> a través de sitio activo C-H alifático del compuesto inicial [Fe(III)L <sup>3</sup> ] <sup>3+</sup> -----	103
6.6.5 Energía del radical hidroperoxil (*OOH) y el compuesto radical [Fe(III)L <sup>3•</sup> ] <sup>3+</sup> formados vía transferencia de átomo de hidrógeno (HAT) -----	105
6.7 Propuesta mecanística vía HAT para la DO de [Fe(III)L <sup>3</sup> ] <sup>3+</sup> -----	107



## SÍMBOLOS Y ABREVIACIONES

6.7.1 Ley de velocidad del mecanismo de DO de $[\text{Fe}(\text{III})\text{L}^3]^{3+}$ vía HAT -----	<b>108</b>
<b>7. Conclusiones</b> -----	<b>113</b>

## Símbolos y abreviaciones

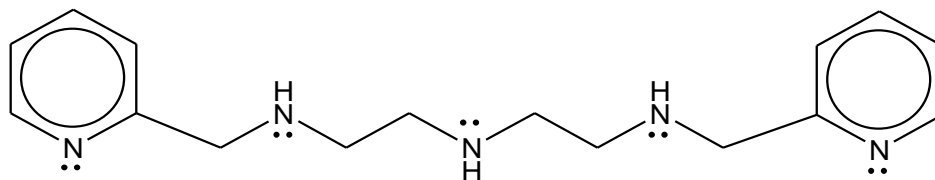
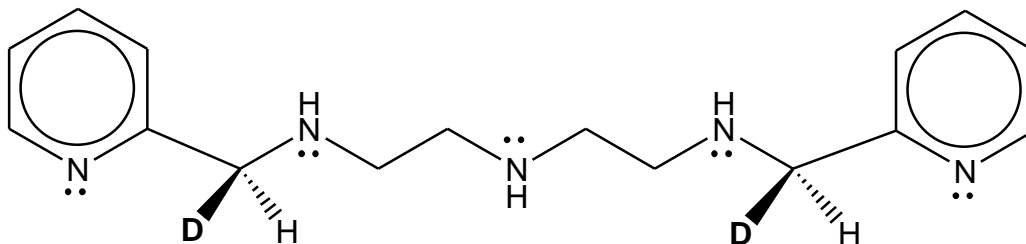
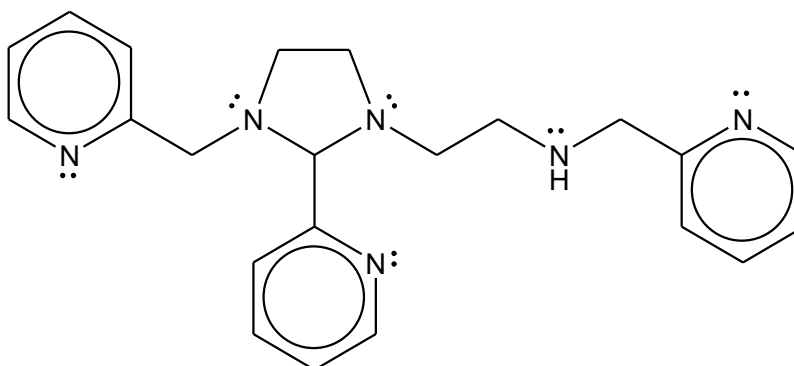
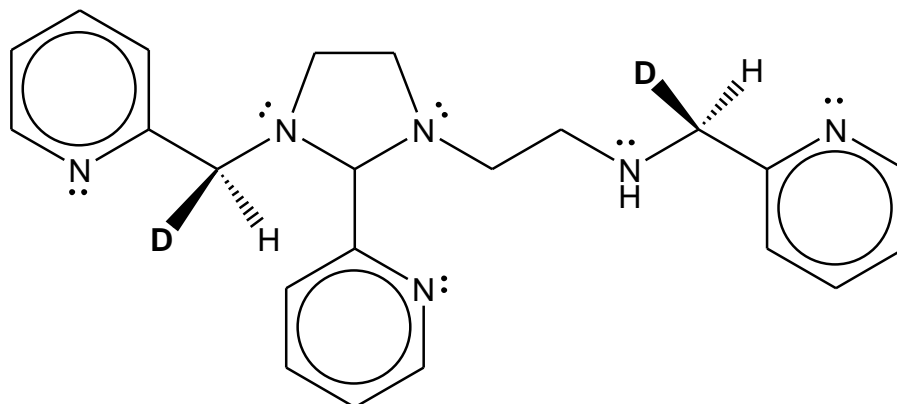
### Símbolos

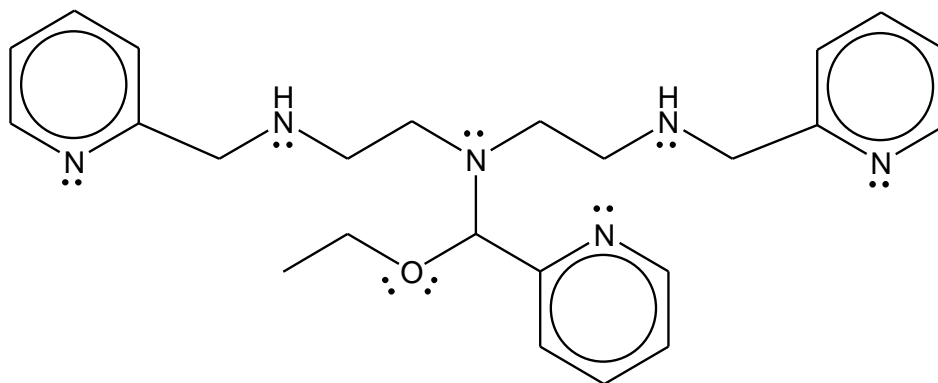
$\epsilon$	Coefficiente de absorptividad molar
$\lambda$	Longitud de onda
$\mu$	Fuerza iónica
pH*	pH medido en escala práctica no acuosa
Å	Angstrom ( $10^{-10}$ m)
A	Absorbancia
$A_{\infty}$	Absorbancia al infinito
$A_t$	Absorbancia al tiempo t
k	Constante de velocidad
$k_{obs}$	Constante de velocidad observada
$k_{EtO-}$	Constante de velocidad de segundo orden dependiente de la concentración de etóxido

### Abreviaciones

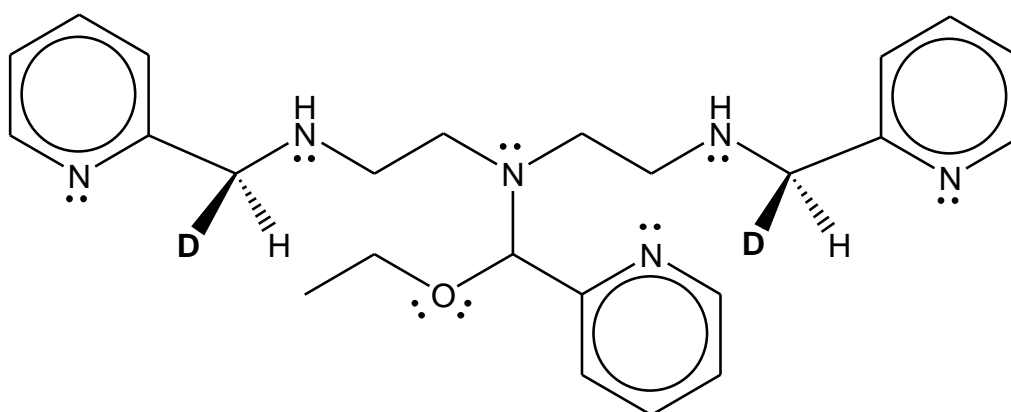
DO	Deshidrogenación oxidante
KIE	Efecto isotópico cinético
HAT	Transferencia de átomo de hidrógeno
DFT	Teoría de funcionales de la densidad
IR	Infrarrojo
RMN	Resonancia nuclear magnética
UV-vis	Ultravioleta –visible
ROS	Especies reactivas de oxígeno
SOD	Superóxido dismutasa
Carboxi- $H_2$ DCFDA	Diacetato de 6-carboxi-2',7'-diclorodihidrofluoresceína
MCO	Oxidación catalizada por metales

## Ligantes

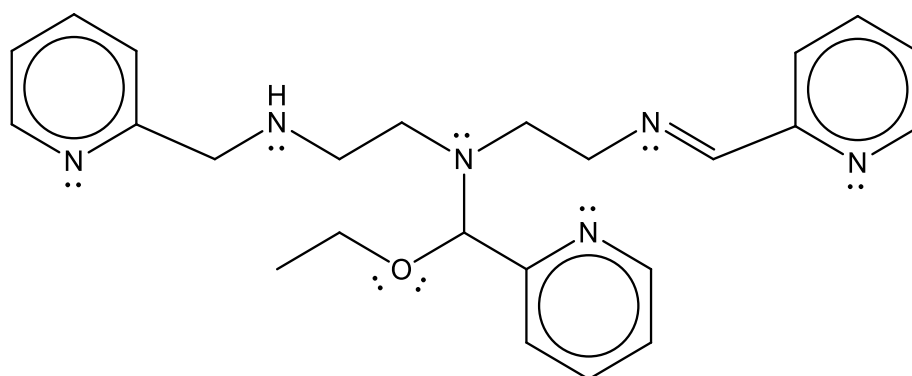

 $L^1 = 1,9\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}2,5,8\text{-triazanonano}$ 

 $L^1\text{-}d_2 = 1,9\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}2,5,8\text{-triazanonano mono-deuterado}$ 

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

 $L^2\text{-}d_2 = 1\text{-}[3\text{-aza-}4\text{-}(2'\text{-piridil})\text{butil}]\text{-}2\text{-}(2''\text{-piridil})\text{-}3\text{-}[(2'''\text{-piridil})\text{metil}]\text{-imidazolidina mono-deuterado}$



$L^3 = 1,9\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}5\text{-}[(\text{etoxi}\text{-}2''\text{-piridil})\text{metil}]\text{-}2,5,8\text{-triazanonano}$



$L^3\text{-}d_2 = 1,9\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}5\text{-}[(\text{etoxi}\text{-}2''\text{-piridil})\text{metil}]\text{-}2,5,8\text{-triazanonano mono-deuterado}$

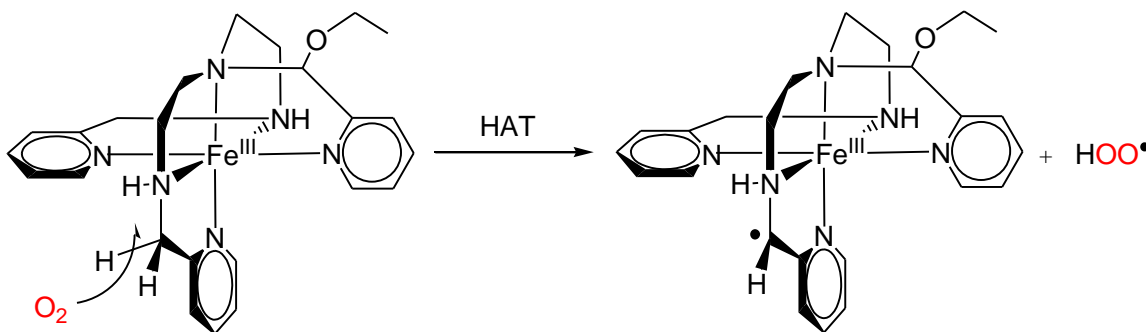


$L^4 = 1,9\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}5\text{-}[(\text{etoxi}\text{-}2''\text{-piridil})\text{metil}]\text{-}2,5,8\text{-triazanon-1-eno}$

## 1. Introducción

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

Anteriormente, se ha estudiado el papel del  $O_2$  en la deshidrogenación oxidante (DO) promovida por Fe(III) del ligante poliamínico hexadentado  $L^3=1,9\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}5\text{-}[(\text{etoxi-}2''\text{-piridil})\text{metil}]\text{-}2,5,8\text{-triazanonano}$ , que da como producto el compuesto de coordinación Fe(II)-monoimina,  $[\text{Fe(II)}L^4]^{2+}$ , donde  $L^4 = 1,9\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}5\text{-}[(\text{etoxi-}2''\text{-piridil})\text{metil}]\text{-}2,5,8\text{-triazanon-}1\text{-eno}$ . Los estudios cinéticos han demostrado que dicha reacción tiene una ley de velocidad experimental de tercer orden con dependiente de las concentraciones del compuesto de coordinación inicial  $[\text{Fe(III)}L^3]^{3+}$ , etóxido y dioxígeno.



**Figura 1.1** Reacción de transferencia de átomo de hidrógeno (HAT) propuesta como primer paso de la deshidrogenación oxidante de  $[\text{Fe(III)}L^3]^{3+}$  bajo  $O_2$ .

En el presente trabajo, se propone un mecanismo de la DO de  $[\text{Fe(III)}L^3]^{3+}$  consistente con los resultados cinéticos, basados en el experimento de efecto isotópico cinético primario (KIE) obtenido a partir del marcaje con deuterio de los grupos C-H alfa piridínicos del ligante  $L^3$ , con la finalidad de demostrar que el  $O_2$  puede ser una especie que extrae un átomo de hidrógeno de dichos grupos C-H vía una reacción de transferencia concertada de un protón y un electrón (HAT) (Figura 1.1).

## 2. Antecedentes

### 2.1 Deshidrogenación oxidante

La deshidrogenación oxidante (DO) es un tipo especial de reacción de oxidación donde se generan insaturaciones en compuestos orgánicos. En aminas, la DO es promovida por su coordinación a metales de transición (hierro<sup>1</sup>, cobre<sup>2</sup>, níquel<sup>3</sup>, rutenio<sup>4</sup>, osmio<sup>5</sup>, platino<sup>6</sup> y cobalto<sup>7</sup>) y recientemente se ha reportado su ocurrencia en aminas coordinadas a lantánidos (europio<sup>8</sup>). En dicha reacción se observa la formación cuantitativa de enlaces tipo imina C=N-H sobre otros productos de la oxidación de aminas que incluyen nitrilos, especies nitro y carbonilos, por lo cual son ampliamente requeridas en procesos industriales.

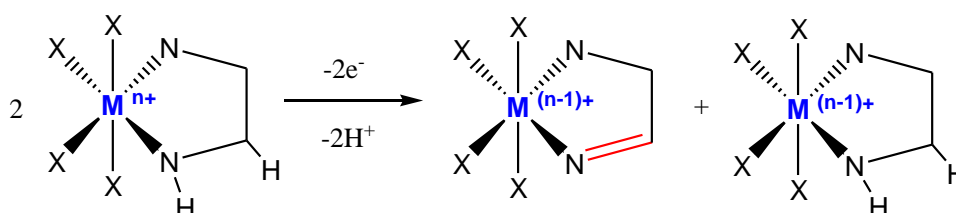


Figura 2.1 Pérdida de dos electrones y dos protones en la reacción de deshidrogenación oxidante.<sup>9</sup>

La figura (2.1) muestra de manera general la reacción de DO de aminas en ligantes macrocíclicos bajo exclusión de O<sub>2</sub>. En esta reacción redox intramolecular, la pérdida de dos electrones y de dos protones provenientes del ligante amínico del compuesto de

<sup>1</sup> (a) Goto, M., Takeshita, M., Kanda, N., Sakai, T., Goedken, V.L., *Inorg. Chem.* 24, **1985**, 582.; (b) Goedken, V.L., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 207.; (c) Ugalde-Saldívar, V.M., Sosa-Torres, M.E., Ortiz-Frade, L., Bernès, S., Höpfl, H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 3099. ; (d) Ugalde-Saldívar, V.M. Evaluación de la reactividad de compuestos de hierro con ligante picdien. Tesis de doctorado, UNAM, Facultad de Química, **2002**.; (e) Ugalde-Saldívar, V.M., Sosa-Torres, M.E., González, I. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 978.; (f) Ugalde-Saldívar, V.M., Höpfl, H., Farfán, N., Toscano, A.R., Sosa-Torres, M.E. *Inorg. Chim. Acta.* 358, **2005**, 3545.

<sup>2</sup> (a) Sarmiento-Pavía, P.D., Flores-Álamo, M., Solano-Peralta, A., Kroneck, P.M.H., Sosa-Torres, M.E. *Inorg. Chim. Acta.* 481, **2018**, 189. (b) Sarmiento-Pavía, P. D., Estudio de la deshidrogenación oxidativa de aminas promovida por Fe(III) y Cu(II). Tesis de licenciatura, UNAM, Facultad de Química, **2014**.

<sup>3</sup> Wilson, R.K., Brooker, S. *Dalton Trans.* 42, **2013**, 12075.

<sup>4</sup> Rudd, D.F.P., Taube, H. *Inorg. Chem.* 7, **1971**, 1543.

<sup>5</sup> Lay, P.A., Sargeson, A.M. *Inorg. Chim. Acta.* 449, **1992**, 198.

<sup>6</sup> Schwarz, F., Schöllhorn, H., Thewalt, U., Lippert, B. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1282.

<sup>7</sup> Iha, N.Y.M., Almeida, M.A., Utsuno, S. *Polyhedron.* 17, **1998**, 3379.

<sup>8</sup> Tello de Meneses-Vega, L. Radicales estables en materiales funcionales sintetizados a partir de ligantes polidentados donadores de nitrógeno y lantánidos(III). Tesis de maestría, UNAM, Facultad de Química, **2017**.

<sup>9</sup> Saucedo-Vázquez, J.P. Reacciones de deshidrogenación oxidativa promovidas por hierro y rutenio. Un estudio mecanístico. Tesis de doctorado. UNAM, Facultad de Química, **2012**.

coordinación inicial, provoca una reacción de dismutación, produciéndose dos compuestos de coordinación con el metal en su estado reducido, de los cuales, uno de éstos contiene coordinado al ligante oxidado (imina), mientras que en el otro, el ligante coordinado no presenta ningún cambio.

La DO ha sido estudiada desde la década de los sesenta a partir del desarrollo de ligantes macrocíclicos, siendo el primero el sintetizado por Curtis<sup>10</sup> (Figura 2.2). En dicha publicación se informa la conversión de aminas secundarias de ligantes tetradentados, los cuales están inicialmente coordinados a Ni(II) y donde se utiliza ácido nítrico como agente oxidante para promover la oxidación de Ni(II) a Ni(III) y posteriormente la DO.

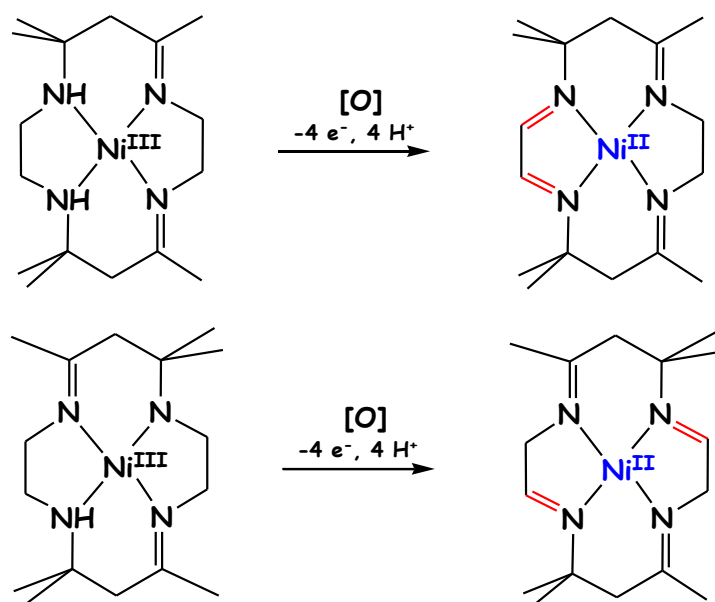


Figura 2.2 DO de aminas en ligantes macrocíclicos coordinados a Ni reportada por Curtis.<sup>12</sup>

La reactividad anterior se ha observado para varios metales de transición con diferentes tipos de ligantes, desde monodentados hasta hexadentados, en los cuales la naturaleza de los productos obtenidos (mono-iminas, di-iminas, tetra-iminas y hasta hexa-iminas<sup>11</sup>) y las velocidades con las que estas reacciones ocurren, dependen de la naturaleza de los ligantes y de los iones metálicos a los que las aminas se encuentran coordinadas. Es importante resaltar que para la mayoría de estas reacciones se reporta el uso de agentes

<sup>10</sup> Curtis, N.F., Curtis, Y.M., Powell, H.K.J. *J. Chem. Soc. A*, **1966**, 1015.

<sup>11</sup> Bernhard, P., Sargeson, A.M. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, **1989**, 597.

oxidantes, ya que, como se presentó en el ejemplo anterior, la DO ocurre partiendo del centro metálico en alto estado de oxidación.

Además de aminas, la reacción de deshidrogenación oxidante ocurre de manera semejante en alcoholes coordinados a centros metálicos, en los cuales se forman aldehídos a partir de alcoholes primarios, y cetonas a partir de alcoholes secundarios.

La deshidrogenación oxidante electrocatalítica de aminas y alcoholes con catalizadores moleculares ha sido estudiada por su potencial aplicación en la producción de baterías no dependientes de combustibles fósiles, debido a que la producción de hidrógeno a partir de la oxidación de estos sustratos está íntimamente conectada con la generación reversible de corriente eléctrica por medio del el par de protones y electrones que son liberados en la reacción ( $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ ).<sup>12, 13</sup>

La importancia de la reacción de deshidrogenación oxidante se relaciona también por su abundancia en sistemas bioquímicos. Ésta se encuentra presente en los ciclos catalíticos de sistemas como: alcohol deshidrogenasa (Zn)<sup>14</sup>, galactosa oxidasa<sup>15</sup> y en el caso particular de la DO de aminas, las aminas oxidasas (Cu) encontradas en bacterias, plantas y mamíferos, están involucradas en importantes procesos biológicos como la oxidación de lisil en el entrecruzamiento de colágeno y la regulación de neurotransmisores como dopamina y serotonina.<sup>16</sup> La DO de aminas también se encuentra presente en el proceso de envejecimiento celular (Fe) por un mecanismo de oxidación de proteínas provocada por especies reactivas de oxígeno.<sup>17</sup>

---

<sup>12</sup> Trincado, M., Banerjee, D., Grützmacher, H. *Energy Environ. Sci.* 7, **2014**, 2464.

<sup>13</sup> Bonitatibus, P.J., Chakraborty, S., Doherty, M.D., Siclovan, O., Jones, D., Soloveichik, G.L. *PNAS.* 112(6), **2015**, 1687.

<sup>14</sup> Dalziel, K., Dickinson, F.M. *Biochem J.* 100, **1966**, 34.

<sup>15</sup> a) Whittaker, M.M., Whittaker, J. W. *Biophys. J.* 64, **1993**, 762. b) Que, L., Tolman, W. *Nature.* 455, **2008**, 333.

<sup>16</sup> Klinman, J.P. *Chem. Rev.* 96, **1996**, 2541.

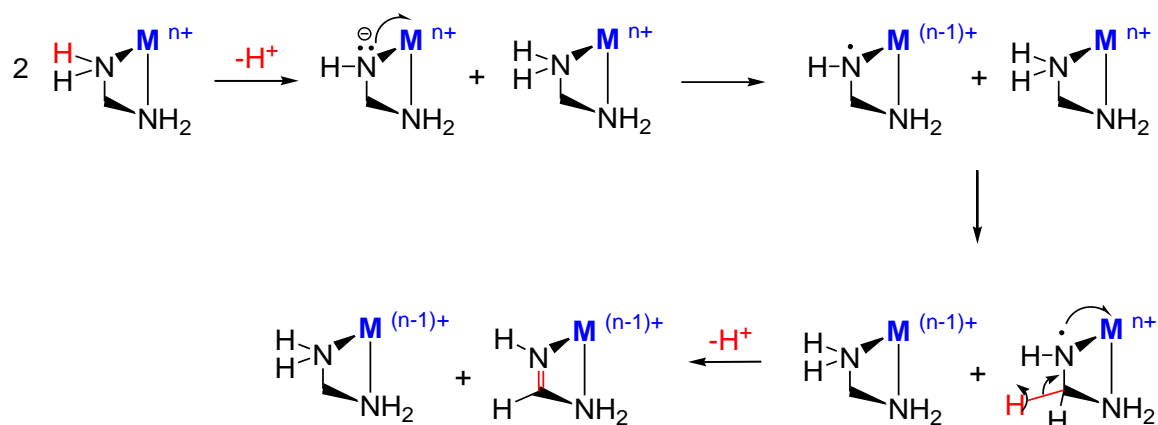
<sup>17</sup> Stadtman, E. R., *Science.* 257, **1992**, 1220.



## 2.2 Mecanismos de la deshidrogenación oxidante de aminas

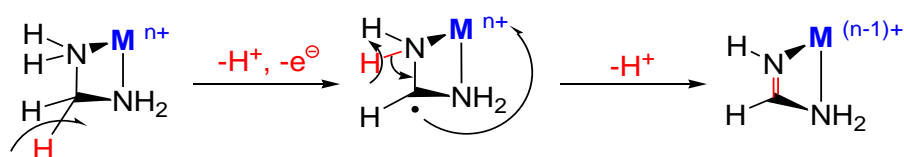
La remoción de (al menos) dos electrones y dos protones que se ha mencionado anteriormente, necesaria para que ocurra la DO puede llevarse a cabo por diferentes mecanismos. A continuación se presentan las características de éstos.

*Mecanismo de transferencia monoeléctrica:* Este mecanismo de DO implica oxidaciones monoeléctricas consecutivas, acopladas con la remoción de protones, lo cual involucra necesariamente radicales libres como intermediarios (Figura 2.3).



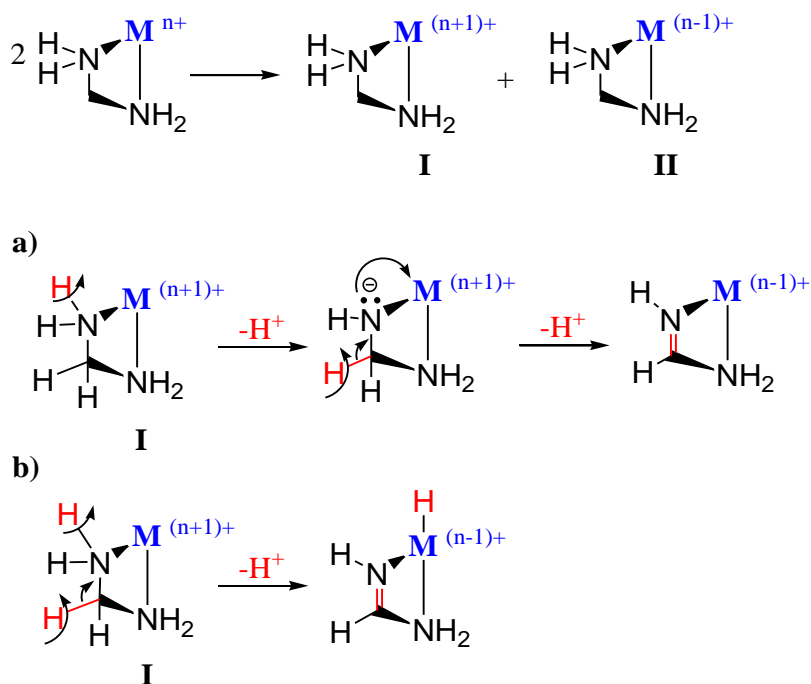
**Figura 2.3** Mecanismo de deshidrogenación oxidante a través de transferencias monoeléctricas.<sup>4b</sup>

*Mecanismo de transferencia de átomo de hidrógeno (HAT):* La transferencia de átomo de hidrógeno ocurre en un mecanismo concertado, que tiene como característica la activación de un enlace C-H para formar una especie radicalaria centrada sobre carbono (Figura 2.4).



**Figura 2.4** Mecanismo de deshidrogenación oxidante a través de la transferencia de un átomo de hidrógeno (HAT).

*Mecanismo de transferencia bielectrónica:* Este tipo de mecanismo involucra la transferencia simultánea de un par de electrones del ligante hacia el metal, lo cual puede suceder de dos maneras: por la extracción de un protón con la subsecuente transferencia de dos electrones (Figura 2.5a) ó a través de una transferencia simultánea de un protón y dos electrones conocida como transferencia de hidruro (Figura 2.5b).

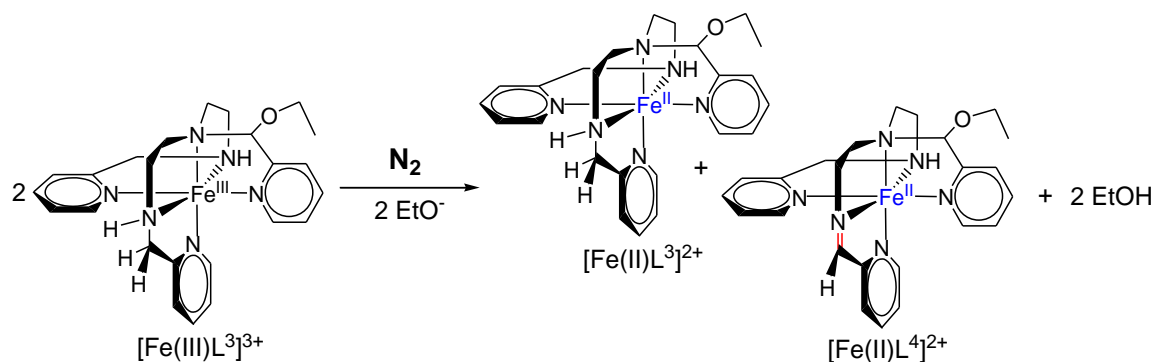


**Figura 2.5** Mecanismo de deshidrogenación oxidante a través de transferencias bielectrónicas: a) promovida por la remoción de un protón b) transferencia de hidruro del ligante al metal.<sup>4b</sup>

### 2.3 Deshidrogenación oxidante de $[Fe(III)L^3]^{3+}$ bajo atmósfera de nitrógeno

En 2009, fue reportado por el grupo de Sosa-Torres un mecanismo de la DO bajo atmósfera de nitrógeno de la amina hexadentada  $L^3 = 1,9\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-}5\text{-}[(\text{etoxi}\text{-}2''\text{-piridil})\text{metil}]\text{-}2,5,8\text{-triazanonano}$  coordinada a un centro de hierro(III) (Figura 2.6).<sup>18</sup> La novedad de dicha reacción es que fue la primera reportada en la cual la DO ocurre espontáneamente sin necesidad de un oxidante externo.

<sup>18</sup> Saucedo-Vázquez, J.P., Ugalde-Saldívar, V.M., Toscano, A.R., Kröneck, P.M.H., Sosa-Torres, M.E. *Inorg. Chem.* 48, **2009**, 1214.



**Figura 2.6** Deshidrogenación oxidante de  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$  bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ .<sup>18</sup>

Los experimentos espectroscópicos y electroquímicos bajo exclusión de oxígeno, ayudaron a identificar los intermediarios de reacción y el producto final, el compuesto de coordinación monoimin-hierro(II),  $[\text{Fe(II)L}^4]^{2+}$ , el cual se forma a través de la dismutación del amino-complejo de hierro(III) inicial,  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$  (Figura 2.6).

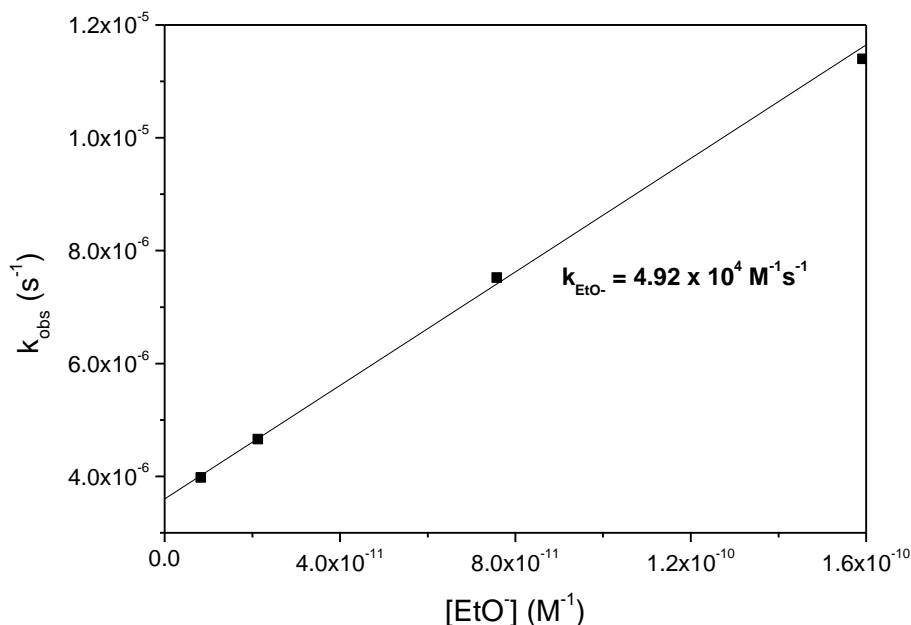
Del estudio cinético de la DO de  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$  por espectrofotometría de ultravioleta-visible se observó una dependencia de la velocidad de reacción con respecto al  $\text{pH}^*$  (Tabla 2.1), es decir, con respecto a la concentración de etóxido presente en el medio de reacción (la reacción se lleva a cabo en etanol como disolvente). La ley de velocidad experimental está representada por la siguiente ecuación de segundo orden:

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

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

**Tabla 2.1** Constantes de velocidad observadas y constantes de velocidad calculadas de segundo orden para la deshidrogenación oxidante de  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$  bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  ( $T = 60^\circ\text{C}$ ,  $\mu = 0.01 \text{ M}$ ).<sup>18</sup>

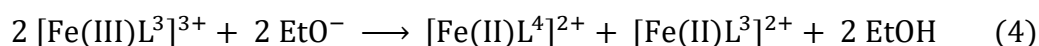
$\text{pH}^*$	$10^{11} [\text{EtO}^-] \text{ (M)}$	$10^6 k_{\text{obs}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$10^{-4} k_{\text{EtO}^-} \text{ (M}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$
7.92	0.83	3.98	4.84
8.34	2.13	4.66	5.05
8.99	7.58	7.52	5.19
9.21	15.92	11.4	4.91



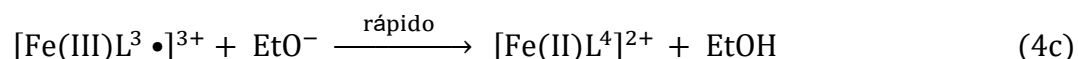
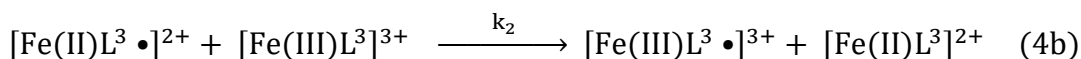
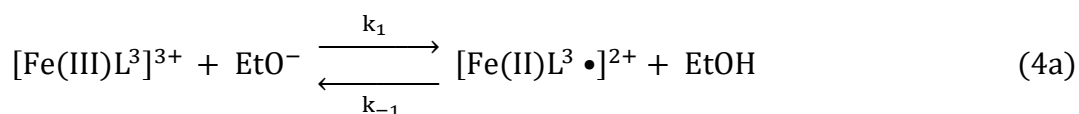
**Figura 2.7** Gráfica de la variación de la constante de velocidad de pseudo-primer orden,  $k_{obs}$ , con respecto a la concentración de etóxido, para la determinación de la constante de velocidad de segundo orden,  $k_{EtO^-}$ , bajo  $N_2$  ( $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\mu = 0.01\text{ M}$ ).<sup>18</sup>

El mecanismo propuesto con base en el estudio cinético para la DO de  $[Fe(III)L^3]^{3+}$  consiste en tres pasos a través de un mecanismo de transferencias monoelectrónicas que incluye la formación de radicales libres centrados en el ligante (Esquema 2.1).

Reacción global:



Mecanismo propuesto:



**Esquema 2.1** Mecanismo de tres pasos propuesto para la reacción de deshidrogenación oxidante de  $[Fe(III)L^3]^{3+}$  bajo atmósfera de  $N_2$ .<sup>18</sup>

El primer paso (ec 4a), requiere de la desprotonación de un enlace N-H coordinado al hierro en  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$  en el que se produce un radical de vida corta centrado en el ligante  $[\text{Fe(II)L}^{3\bullet}]^{2+}$ . En el segundo paso (ec 4b), este radical intermediario reacciona con una molécula del compuesto inicial  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$  para formar un segundo radical de vida corta  $[\text{Fe(III)L}^{3\bullet}]^{3+}$ . En el tercer paso (ec 4c), después de la desprotonación de un enlace N-H perteneciente al radical  $[\text{Fe(III)L}^{3\bullet}]^{3+}$  se forma el compuesto monoimin-hierro(II),  $[\text{Fe(II)L}^4]^{2+}$ , como producto final de una reacción rápida.<sup>18</sup>

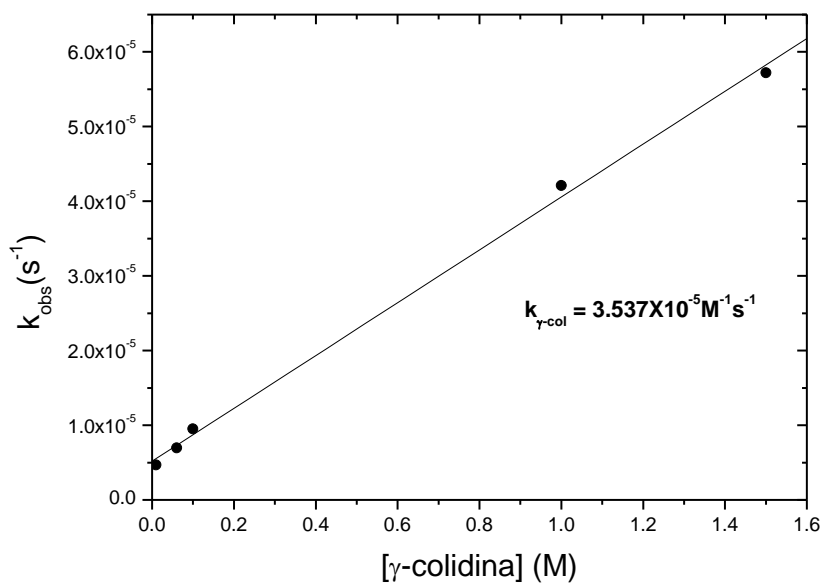
Del mecanismo anterior, se obtiene la siguiente ley de velocidad al aplicar la aproximación de estado estacionario:

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

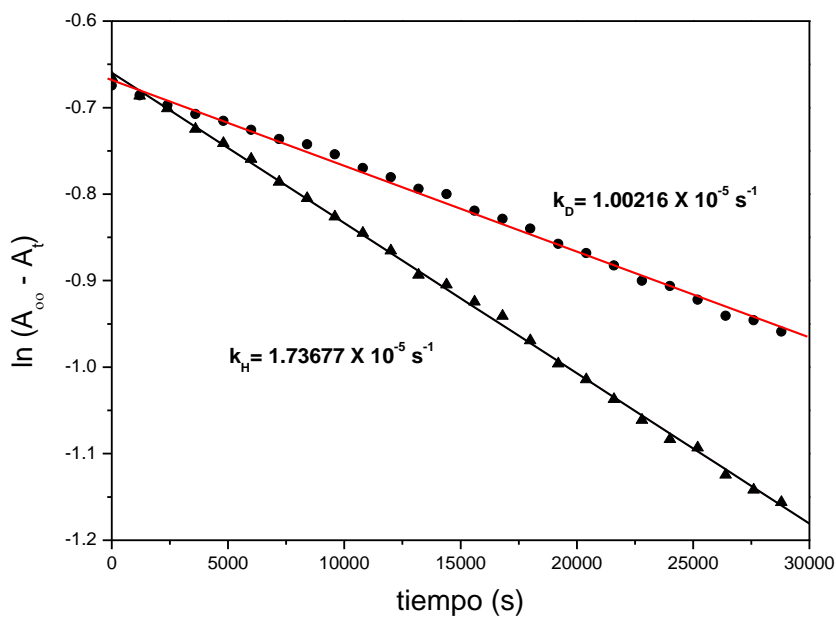
En el límite donde  $k_2 [\text{Fe(III)L}^3]^{3+} \gg k_{-1}$ , la ecuación (3) se reduce a:

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

De esta manera, la ley de velocidad del mecanismo propuesto coincide con la ley de velocidad experimental de segundo orden, siendo el paso determinante la desprotonación de  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$  por etóxido (4a). Esto fue confirmado a través de la ocurrencia de catálisis básica general (Figura 2.8). Es decir, la velocidad de la DO se ve incrementada en función de concentración de la base  $\gamma$ -colidina,<sup>9,18</sup> y de la observación de un efecto isotópico cinético primario presente al marcar con deuterio los grupos amino del compuesto inicial  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$  (Figura 2.9).<sup>18</sup>

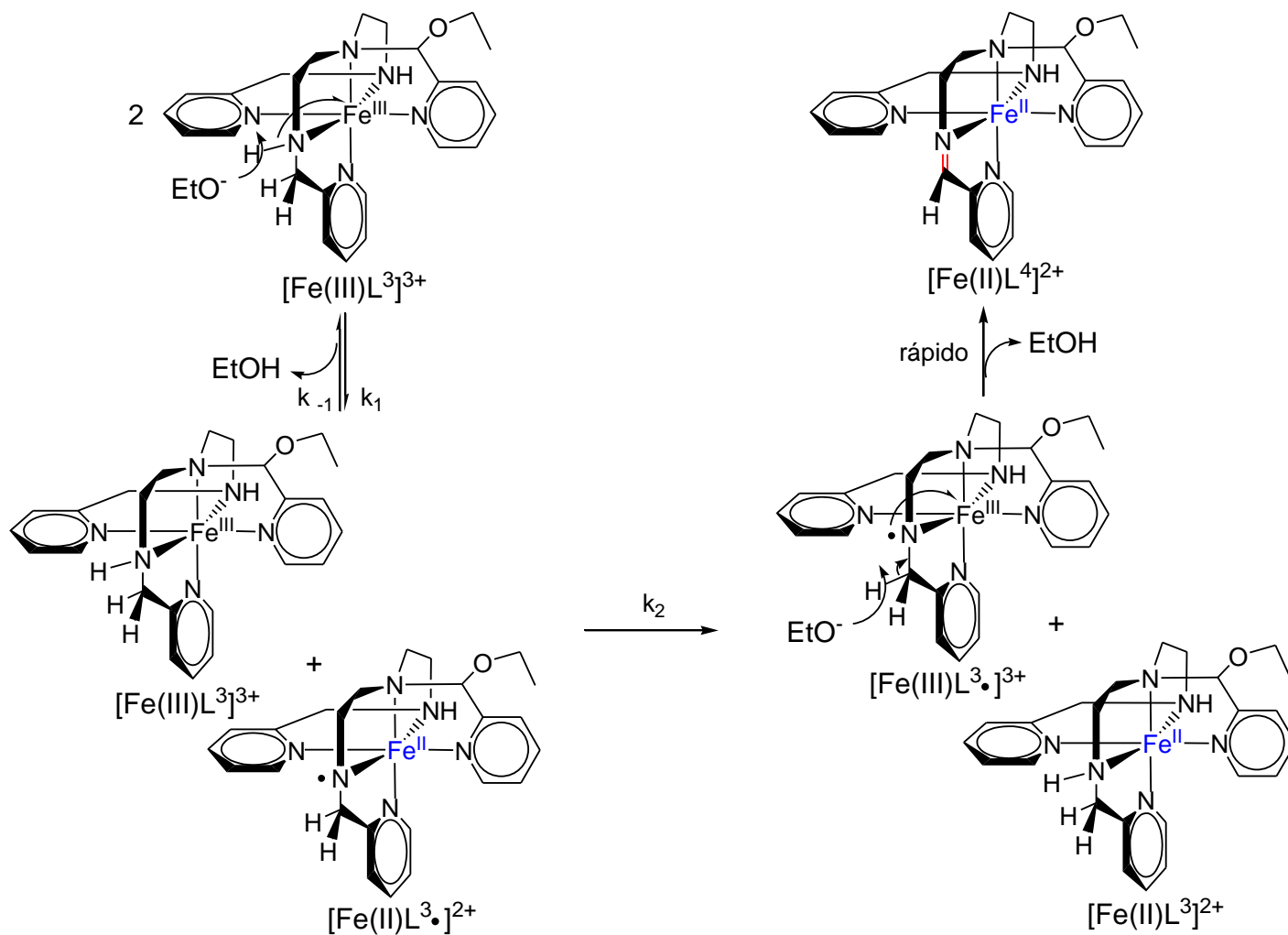


**Figura 2.8.** Determinación de la constante de velocidad de segundo orden para la deshidrogenación oxidante de  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$  en atmósfera de  $\text{N}_2$ , como función de la concentración de  $\gamma$ -colidina en etanol.<sup>18</sup>



**Figura 2.9** Determinación del efecto isotópico primario para la DO de los complejos  $\blacktriangle$ -  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$  y  $\bullet$ -  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}\text{-d}$ ; 0.01 M;  $\text{pH}^* = 9.52$ , 60 °C;  $k_{obs}^H/k_{obs}^D = 1.73$ .<sup>18</sup>

La siguiente figura (Figura 2.10) resume las características del mecanismo propuesto para la deshidrogenación oxidante de  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$  bajo  $\text{N}_2$ .



**Figura 2.10** Mecanismo propuesto para la DO de  $[\text{Fe}(\text{III})\text{L}^3]^{3+}$  bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ , donde el paso determinante de la reacción incluye la desprotonación del enlace N-H seguido de la transferencia monoeléctronica hacia  $[\text{Fe}(\text{III})\text{L}^3]^{3+}$  para formar el complejo radical  $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^3\cdot]^{2+}$ .<sup>18</sup>

Las energías correspondientes a cada paso del mecanismo de DO de  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$ , fueron calculadas a través de modelos computacionales de Teoría de Funcionales de la Densidad (Tabla 2.2) con la finalidad de conocer los aspectos que hacen de este mecanismo dependiente de la una base externa.<sup>19</sup>

**Tabla 2.2** Energías potenciales calculadas por DFT para cada paso de la DO de  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$ .<sup>21</sup>

Mecanismo vía aceptor externo de protón en la DO de $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$	$\Delta E$ (kJ/mol)
$2[\text{Fe(III)L}^3]^{3+} + 2\text{EtO}^- \rightarrow [\text{Fe(II)L}^3]^{2+} + [\text{Fe(II)L}^4]^{2+} + 2\text{EtOH}$ (4)	-433.0
$[\text{Fe(III)L}^3]^{3+} + \text{EtO}^- \rightleftharpoons [\text{Fe(II)L}^{3\bullet}]^{2+} + \text{EtOH}$ (4a)	-149.5
$[\text{Fe(II)L}^{3\bullet}]^{2+} + [\text{Fe(III)L}^3]^{3+} \rightarrow [\text{Fe(III)L}^{3\bullet}]^{3+} + [\text{Fe(II)L}^3]^{2+}$ (4b)	+79.7
$[\text{Fe(III)L}^{3\bullet}]^{3+} + \text{EtO}^- \rightarrow [\text{Fe(II)L}^4]^{2+} + \text{EtOH}$ (4c)	-363.3

Los cálculos DFT muestran que la reacción global es fuertemente exotérmica (-433 kJ/mol), lo cual puede ser atribuido a que los pasos correspondientes a las desprotonaciones (4a y 4c) son exotérmicos por 149.5 y 363.3 kJ/mol respectivamente. Por otra parte, el paso de transferencia electrónica (4b) es endotérmico por 80 kJ/mol. La naturaleza de la base  $\text{EtO}^-$  es fundamental termodinámicamente ya que si se reemplaza por  $\text{H}_2\text{O}$  la primera desprotonación resulta ser endotérmica por 186 kJ/mol.

#### 2.4 Activación de $\text{O}_2$ en la deshidrogenación oxidante de $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$

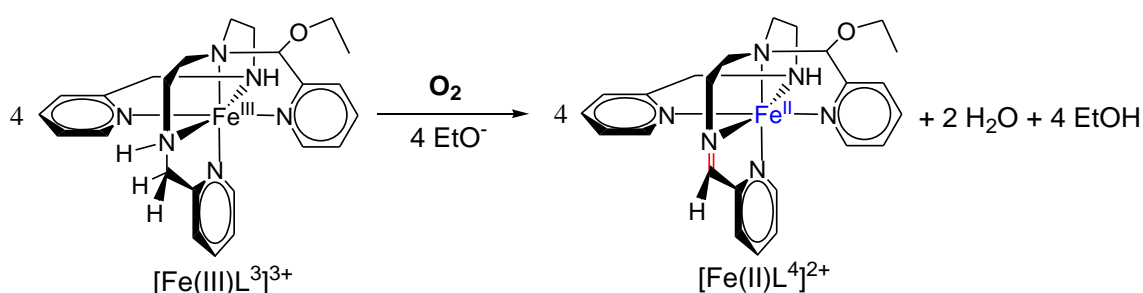
Se ha observado en la literatura que gran parte de las reacciones de deshidrogenación oxidante reportadas requieren el uso de agentes oxidantes como son:  $[\text{Fe(CN)}_6]^{3-}$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , y  $\text{O}_2$ . De estos oxidantes el  $\text{O}_2$  ha resultado particularmente efectivo y su uso es conveniente desde el punto de vista de la síntesis a gran escala y de la química verde por ser un oxidante amigable con el medio ambiente y con abundante disponibilidad.

<sup>19</sup> Christian, G.J., Arbuse, A., Fontrodona, X., Martinez, Ma. A., Llobet, A., Maseras, F. *Dalton Trans.*, **2009**, 6013–6020.



Como se vio en el apartado anterior, el mecanismo de DO de  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$  no requiere la presencia de un oxidante externo para que ocurra espontáneamente, sin embargo, se ha observado que la presencia de  $\text{O}_2$  incrementa su velocidad e influye en el rendimiento del imino-complejo de hierro(II),  $[\text{Fe(II)L}^4]^{2+}$ , (69 % bajo  $\text{O}_2$ , 33 % bajo  $\text{N}_2$ ).<sup>20</sup>

Un estudio sobre la influencia del oxígeno en la DO del compuesto  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$  fue publicado en 2015 por el grupo de investigación de Sosa-Torres.<sup>20</sup> La obtención de un mayor porcentaje de rendimiento para el producto mono-imínico,  $[\text{Fe(II)L}^4]^{2+}$ , bajo  $\text{O}_2$ , se puede explicar debido a que en este caso no ocurre la dismutación del compuesto de coordinación inicial (Figura 2.12):



**Figura 2.12** Reacción de deshidrogenación oxidante del compuesto  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$  bajo  $\text{O}_2$ .<sup>20</sup>

Del estudio cinético realizado por espectrofotometría de ultravioleta-visible, se obtuvo la siguiente ecuación de velocidad de tercer orden:

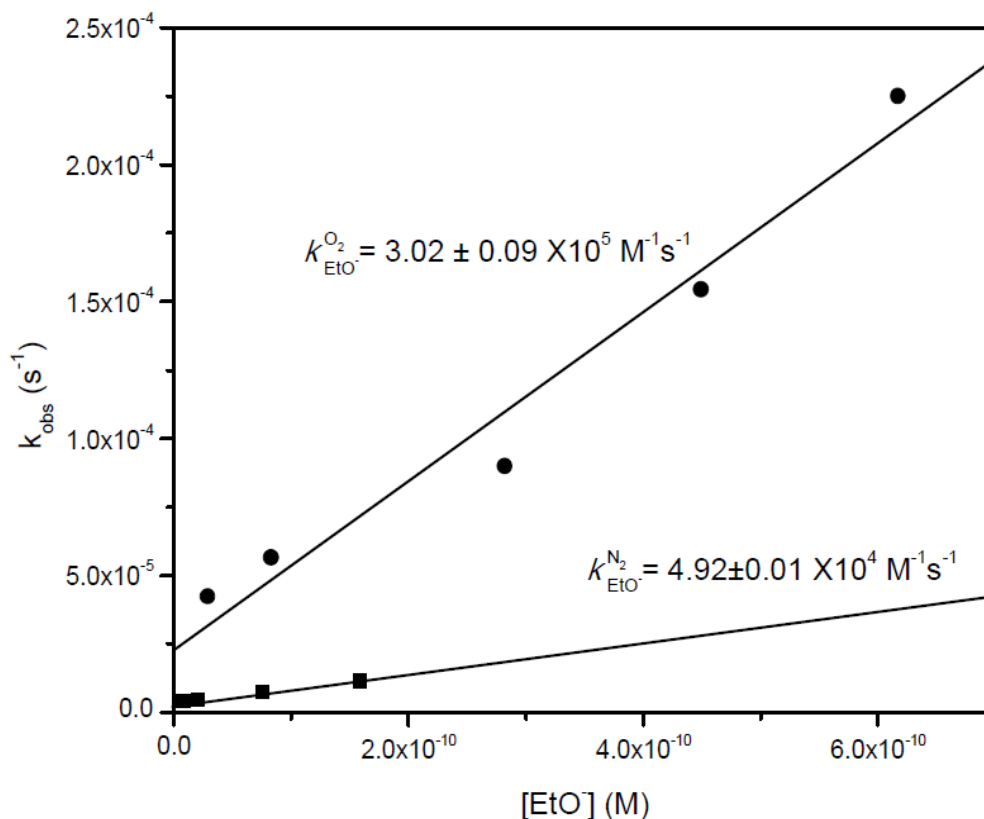
$$-\frac{d[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}}{dt} = k_{\text{DO}} [\text{Fe(III)L}^3]^{3+} [\text{EtO}^-] [\text{O}_2] \quad (8)$$

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

Al comparar la constante de velocidad de segundo orden dependiente de  $\text{pH}^*$  obtenida bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  ( $k_{\text{EtO}^-} = 4.92 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) con aquella obtenida bajo  $\text{O}_2$  ( $k_{\text{EtO}^-} = 3.02 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) se presenta un aumento de un orden de magnitud (Figura 2.13) que

<sup>20</sup>Saucedo-Vázquez, J.P., Kröneck, P.M.H., Sosa-Torres, M.E. *Dalton Trans.* 44, **2015**, 5510.

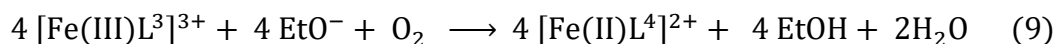
documenta la participación del oxígeno molecular como reactivo y activador de la reacción de deshidrogenación oxidante.<sup>20</sup>



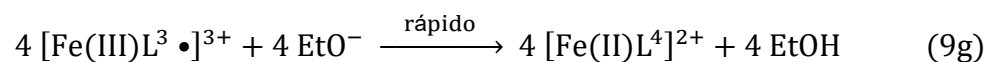
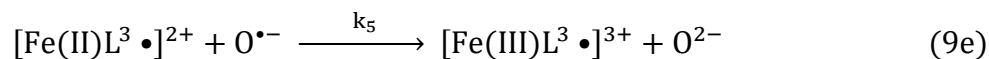
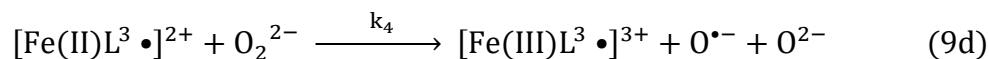
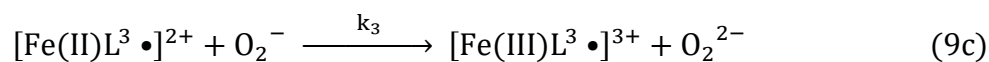
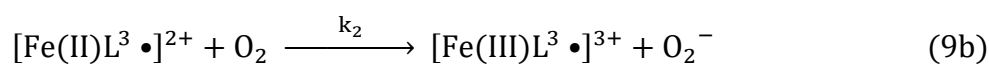
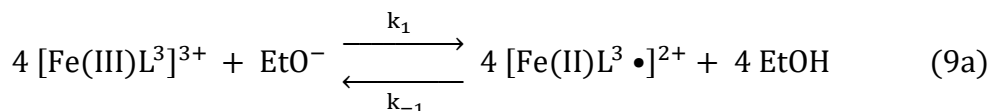
**Figura 2.13** Gráfica comparativa de las constantes de velocidad de segundo orden,  $k_{EtO-}$ , determinadas bajo atmósfera de O<sub>2</sub> y de N<sub>2</sub>.<sup>20</sup>

Con base en la ley de velocidad experimental, el siguiente mecanismo fue propuesto (Esquema 2.2). En éste destaca la activación de O<sub>2</sub> por un mecanismo de transferencia electrónica de esfera externa con los intermediarios radicalarios de hierro, que da lugar a la formación de especies reactivas de oxígeno (ROS), como son las especies superóxido (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>), peróxido (O<sub>2</sub><sup>2-</sup>), y el radical hidroxilo (OH<sup>•</sup>).<sup>20</sup>

Reacción global:



Mecanismo propuesto:



**Esquema 2.2** Mecanismo de reacción propuesto para la deshidrogenación oxidante de  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$  en presencia de  $\text{O}_2$ .<sup>20</sup>

En el primer paso, ocurre la desprotonación del ligante amino en el complejo inicial  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$  para formar un intermediario radical de vida corta  $[\text{Fe(II)L}^3 \bullet]^{2+}$  centrado en el ligante (ec 9a), el cual reacciona con  $\text{O}_2$  para formar un segundo radical de vida corta  $[\text{Fe(III)L}^3 \bullet]^{3+}$  y el anión superóxido,  $\text{O}_2^{\bullet -}$  (ec 9b). En pasos consecutivos (ec 9c - 9e),  $[\text{Fe(II)L}^3 \bullet]^{2+}$  reacciona con las especies reactivas de oxígeno ( $\text{O}_2^{\bullet -}$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{O}^{\bullet -}$ ) que se forman consecutivamente produciéndose cuatro moléculas del intermediario radical  $[\text{Fe(III)L}^3 \bullet]^{3+}$  y dos moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . Por razones de simplicidad se omiten los pasos de protonación de las especies de oxígeno, con excepción de  $\text{O}^{2-}$  (ec 9f). Las moléculas formadas del radical  $[\text{Fe(III)L}^3 \bullet]^{3+}$  son convertidas al producto final  $[\text{Fe(II)L}^4]^{2+}$ , después de una reacción de desprotonación por parte de cuatro moléculas de etóxido (ec 9g).

De este mecanismo, al aplicar la aproximación de estado estacionario a todas las especies radicalarias, se obtiene la siguiente ley de velocidad:

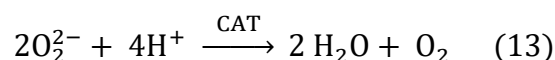
$$-\frac{d[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}}{dt} = \frac{4k_1k_2[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}[\text{EtO}^-][\text{O}_2]}{k_{-1} + k_2[\text{O}_2]} \quad (10)$$

En el caso límite donde  $k_{-1} \gg k_2[\text{O}_2]$ , la expresión anterior se reduce a la ley de velocidad de tercer orden (ec 11), con la constante de tercer orden,  $k_{\text{OD}}$ , la cual está relacionada a las constantes de velocidad individuales que se muestran en (ec 12). De esta manera, el mecanismo propuesto cumple con la ley de velocidad experimental, siendo el segundo paso (9b), que corresponde a la primera reducción de  $\text{O}_2$ , el paso determinante de la velocidad.<sup>20</sup>

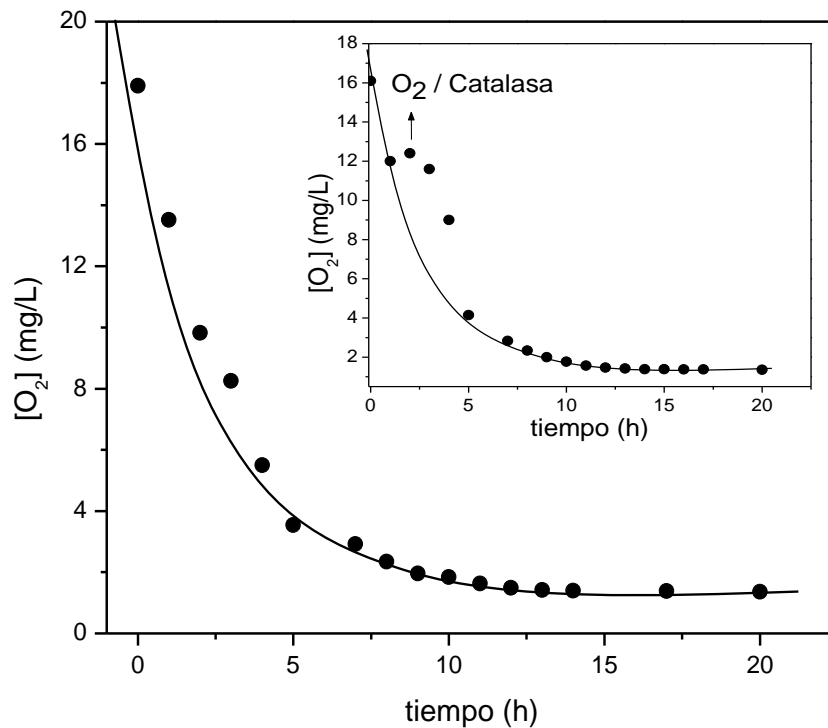
$$-\frac{d[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}}{dt} = \frac{4k_1k_2}{k_{-1}} [\text{Fe(III)L}^3]^{3+}[\text{EtO}^-][\text{O}_2] \quad (11)$$

$$k_{\text{OD}} = \frac{4k_1k_2}{k_{-1}} \quad (12)$$

Intentos de detectar el superóxido libre ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) durante el curso de la reacción, utilizando tanto carboxi-H2DCFDA o superóxido dismutasa (SOD) hasta ahora han sido infructuosos a las condiciones experimentales reportadas<sup>20</sup> debido a su rápida conversión a peróxido, sin embargo, éste último se ha logrado detectar libre en el medio de reacción a través de un ensayo acoplado a la enzima catalaza (Figura 2.14), la cual lleva a cabo la conversión de peróxido a oxígeno molecular y agua a través de la siguiente reacción (ec 13):

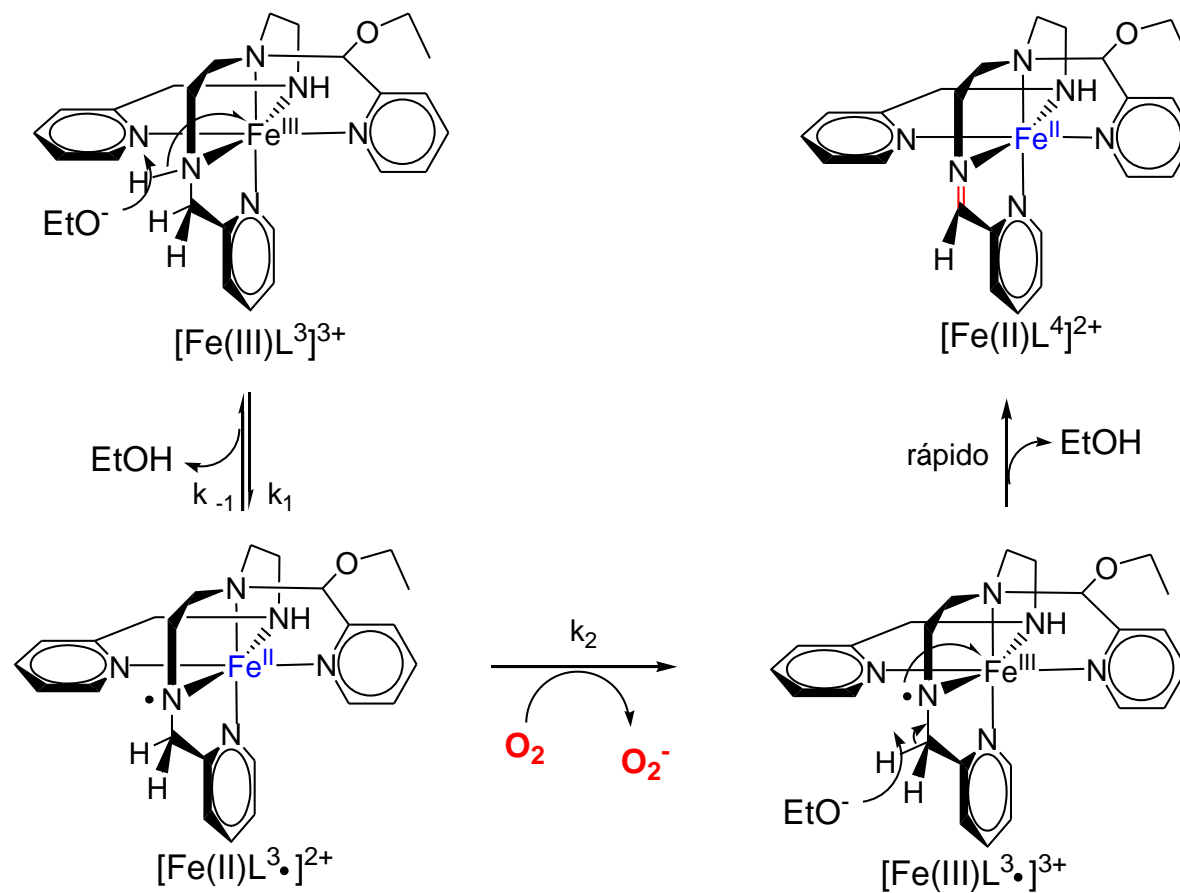


De esta manera se da evidencia de que la activación de  $\text{O}_2$  se lleva a cabo por un mecanismo de transferencia electrónica de esfera externa.



**Figura 2.14** Consumo de  $O_2$  durante la DO de  $[Fe(III)L^3]^{3+}$  medido por un oxímetro en una mezcla de reacción 0.02M de  $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$  y  $L^2$  en etanol como disolvente;  $pH^* = 9.89$ . El oxígeno se libera durante la reacción en presencia de catalasa de acuerdo con la ecuación  $2 H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2 H_2O$ .<sup>23</sup>

La siguiente figura (Figura 2.15) resume las características del mecanismo propuesto para la deshidrogenación oxidante de  $[Fe(III)L^3]^{3+}$  bajo  $O_2$ :



**Figura 2.15** Reacción de DO bajo atmósfera de oxígeno, donde el paso determinante de la reacción es la primera reducción del oxígeno para formar la especie superóxido. Por facilidad solamente se muestra esta primera reducción de  $\text{O}_2$ .<sup>20</sup>

Del mecanismo anterior se propone como primer paso una reacción de desprotonación (ec 9a) y que ésta ocurre sobre un enlace N-H. Sin embargo, en comparación con el mecanismo propuesto bajo  $N_2$ , no se observa efecto isotópico cinético primario al marcar las posiciones de los grupos N-H con deuterio.<sup>20</sup> Tampoco se obtuvo una catálisis básica general.<sup>20</sup>

Estos resultados experimentales son muy importantes, pues a partir de éstos, se plantea en esta tesis la posibilidad un nuevo mecanismo para la DO de  $[Fe(III)L^3]^{3+}$  bajo atmósfera de  $O_2$ . En este mecanismo el iniciador de la reacción es la molécula de oxígeno, que actúa extrayendo un átomo de hidrógeno de los enlaces C-H activados del compuesto inicial  $[Fe(III)L^3]^{3+}$ , mediante la transferencia concertada de un protón y un electrón (HAT).

## 2.5 Activación de la molécula de $O_2$ promovida por hierro

La molécula de  $O_2$  es esencial para la vida en la Tierra ya que funciona como una fuente de energía debido a su participación en la cadena respiratoria como aceptor de electrones para producir moléculas de  $H_2O$ , y además es un reactivo fuente de átomos de O para la funcionalización de compuestos orgánicos de importancia biológica.

La fuerza directriz de las reacciones biológicas de oxigenación, derivan en última instancia del gran cambio de energía (80 Kcal/mol) entálpicamente favorable inherente a la reducción de cuatro electrones de dióxígeno para formar agua.

No obstante de ser el  $O_2$  una especie biradical con multiplicidad triplete en su estado basal (Figura 2.16), el  $O_2$ , es un oxidante lento cinéticamente debido a su estabilidad termodinámica atribuida a la grande energía de estabilización que promueve la deslocalización de los dos electrones desapareados del triplete (Figura 2.17).<sup>21</sup>

Una característica del  $O_2$  es su capacidad para aceptar pares de electrones, sin embargo las transferencias bielectrónicas entre el estado basal de  $O_2$  ( $S=1$ ) con sustratos orgánicos de

---

<sup>21</sup> Borden, W.T., Hoffmann, R., Stuyver, T., Chen, B. *J. Am. Chem. Soc.* 139, **2017**, 9010.

capa cerrada están prohibidas por espín, por lo tanto toman importancia las transferencias monoeléctricas para la reducción del dióxígeno, y aunque éstas tienen un mayor costo energético, el uso de metales de transición con electrones *d* desapareados facilita la activación del oxígeno triplete y participa en sus diferentes etapas de reducción.<sup>22</sup>

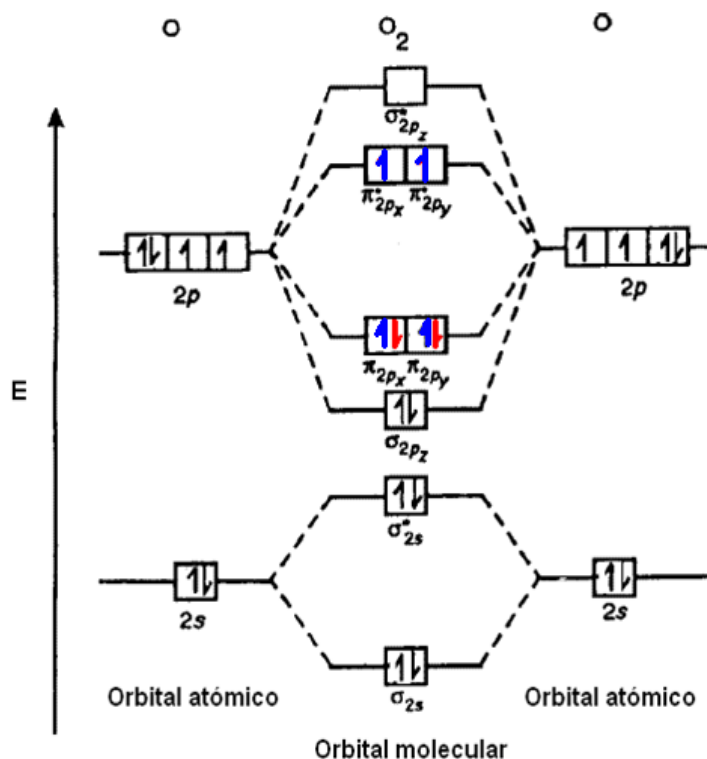
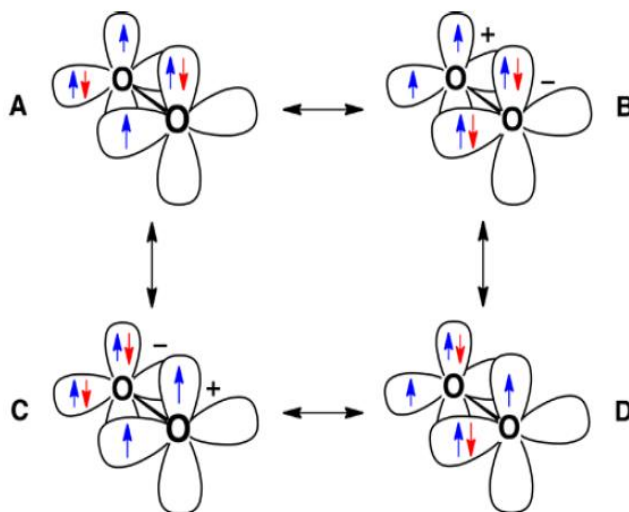


Figura 2.16 Diagrama de orbitales moleculares de la molécula de O<sub>2</sub> en su estado basal triplete.

<sup>22</sup> Huang, X., Groves, J.T. *Chem. Rev.* 118, 2018, 2491.





**Figura 2.17** Distribuciones posibles, **A-D** de los dos electrones  $\beta$ -espín en los dos sistemas  $\pi$  ortogonales del  $O_2$  tripleto. Los cuatro electrones  $\alpha$ -espín ocupan cada uno de los cuatro orbitales atómicos  $2p-\pi$ . Las estructuras resonantes **A-D** muestran que sólo los electrones  $\beta$ -espín están deslocalizados.<sup>24</sup>

El hierro, al ser un metal redox activo y poder ser estabilizado en diferentes estados de oxidación y de espín, es empleado en numerosas transformaciones oxidantes biológicas como las hidroxilaciones C-H alifáticas, con la característica que la molécula de oxígeno es secuencialmente reducida a intermediarios superoxo, peroxo, hidroxilo e intermediarios con altos estados de oxidación Fe(IV)-oxo y hasta Fe(V)-oxo, los cuales son capaces de activar sustratos orgánicos por medio de la reacción de transferencia de átomo de hidrógeno (HAT).

La activación de la molécula de  $O_2$  se divide en dos tipos de mecanismos de transferencia electrónica: el de esfera interna y el de esfera externa.<sup>23</sup> En las siguientes secciones se describirán las características de ambos mecanismos en sistemas con centros metálicos de hierro y cómo se promueve la activación de enlaces C-H por medio de reacciones de transferencia de átomo de hidrógeno (HAT) en dichos sistemas.

<sup>23</sup> Stanbury, D.M., Haas, O., Taube, H. *Inorg. Chem.* 19, 2, 1980, 518-524.

### 2.6 Activación de C-H en sistemas hierro-dioxígeno de esfera interna

El mecanismo de transferencia electrónica de esfera interna procede por medio de la formación de un enlace entre las esferas de coordinación oxidante y reductora. En el caso específico de hierro, su interacción con dioxígeno mediante mecanismos de esfera interna necesariamente produce intermediarios de hierro enlazados covalentemente al oxígeno llamados complejos oxo-hierro. Los ligantes oxo constan de un átomo de oxígeno unido a uno o más centros metálicos. Pueden existir como ligantes terminales o como ligantes puente, y tienen la característica de estabilizar altos estados de oxidación del hierro. El siguiente es un esquema general que muestra la reactividad vía esfera interna del hierro frente al oxígeno y las especies que pueden formarse de ésta (Figura 2.18).<sup>24</sup>

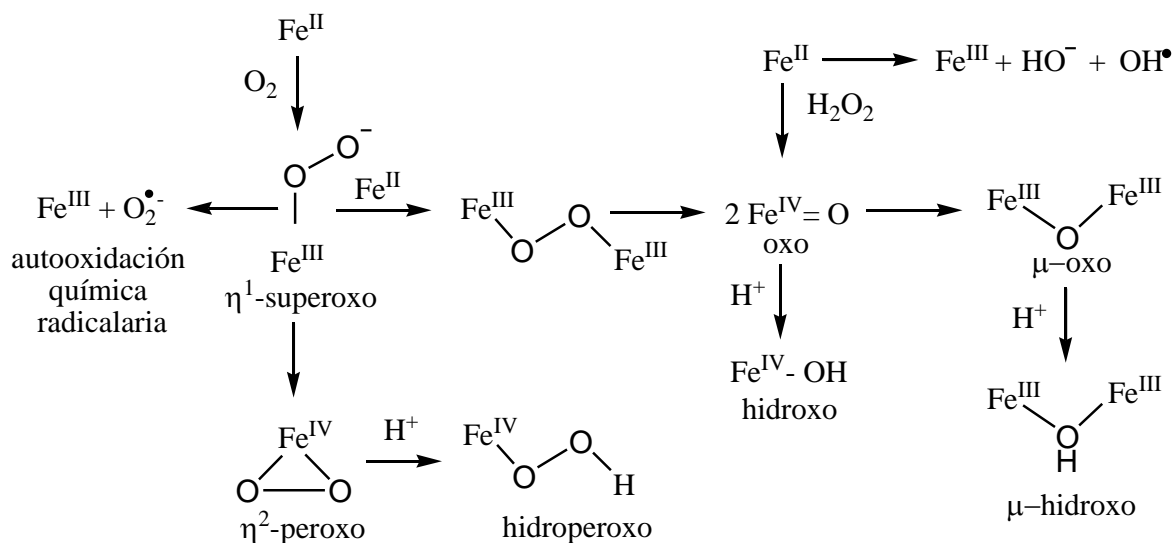
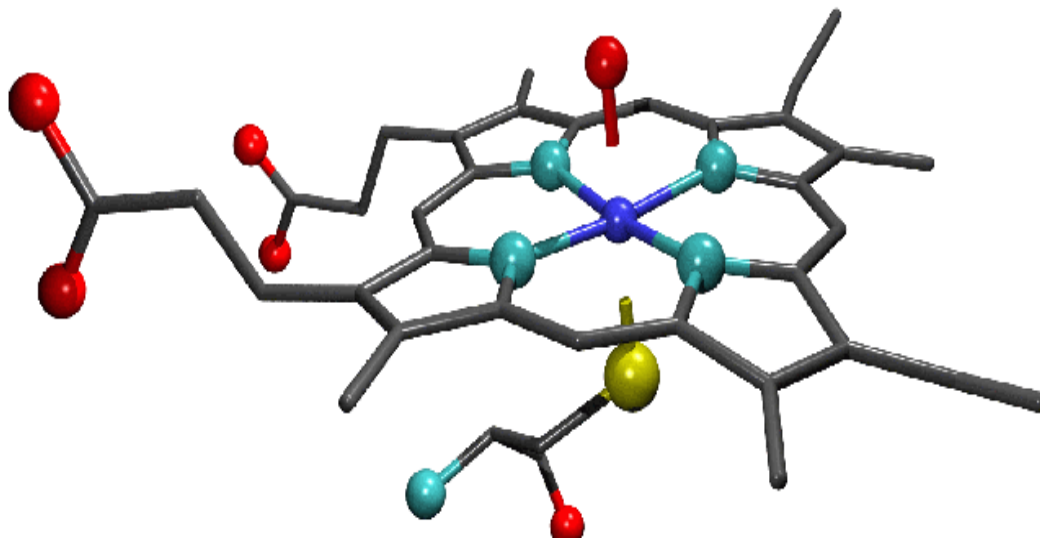


Figura 2.18 Especies formadas de la interacción hierro-oxígeno en mecanismos de esfera interna.<sup>27</sup>

Un ejemplo de la activación de  $\text{O}_2$  vía esfera interna ocurre en las enzimas monooxigenasas citocromo P450, las cuales contienen como grupo prostético un hemo coordinado a un centro de hierro(III) unido covalentemente a la enzima mediante la coordinación de un azufre de un residuo de cisteína proximal, la sexta posición es ocupada por una molécula de agua (Figura 2.19). El ciclo catalítico de la citocromo P450<sub>cam</sub> la cual lleva a cabo la

<sup>24</sup> Crichton, R.R. *Biological Inorganic Chemistry and Introduction*. Elsevier. Italy, 2008, pp. 211-239.

hidroxilación de alcanfor (Figura 2.20) ha servido como paradigma para entender la activación de  $O_2$  por enzimas hémicas y modelos químicos de éstas.<sup>25</sup>



**Figura 2.19** Sitio activo de la enzima hémica citocromo P450 de alcanfor. oxígeno (rojo), nitrógeno (verde-azul), hierro (azul marino), azufre (amarillo).

El ciclo catalítico (Fig 2.20) comienza cuando el sustrato desplaza a la molécula de agua en posición axial (1) produciendo un complejo pentacoordinado con un desplazamiento del hierro fuera del plano de la porfirina, lo cual provoca un cambio del estado de espín del hierro(III) ( $d^5$ ), de bajo espín a alto espín (2). El cambio de estado de espín facilita la reducción de la enzima férrica, la cual puede aceptar un electrón proveniente de una reductasa para formar de la enzima con el hierro en estado de oxidación  $2+$  (3). En el estado de oxidación de Fe(II) de la enzima se enlaza la molécula de  $O_2$  para formar una especie Fe(III)-superóxido (4). La subsecuente reducción de la especie Fe(III)-superóxido por la donación de un segundo electrón proveniente de enzimas reductasas forma a la especie Fe(III)-peróxido (5), la cual se protona en la posición del oxígeno distal para formar un complejo Fe(III)-hidroperoxo (6); una segunda protonación ocurre por la posición distal de este complejo para provocar la ruptura del enlace O-O formando el intermediario radical catión porfirínico Fe(IV)-oxo conocido como Compuesto I y una molécula de agua (7); el

<sup>25</sup> Yee, G., Tollman, W.B. *Met.Ions Life Sci.* 15, **2015**, 131.

Compuesto I es la especie activa que extrae un átomo de hidrógeno (HAT) del sustrato para formar el complejo hidroxohierro(IV) conocido como Compuesto II (8) y un sustrato orgánico radicalario, que se recombinan rápidamente para producir el producto hidroxilado y la enzima férrica (9). El producto hidroxilado se disocia y la molécula de agua se re-coordina al hemo para regenerar la enzima férrica inicial (1).<sup>26</sup>

Se conoce como mecanismo de re-enlazamiento de oxígeno (Figura 2.21) al proceso por el cual el enlace C-H es activado vía HAT mediado por el Compuesto I para formar un sustrato radical y el complejo hidroxohierro(IV) (Compuesto II) que da lugar a la hidroxilación del sustrato, sin embargo, no sólo reacciones de hidroxilación son llevadas a cabo por éste catión radical de Fe(IV)-oxo, sino que puede promover una serie de transformaciones oxidantes como son: desaturación, descarboxilación, epoxidación de enlaces dobles, reacciones de desalquilación, y ruptura de enlaces C-C en un amplio intervalo de sustratos.

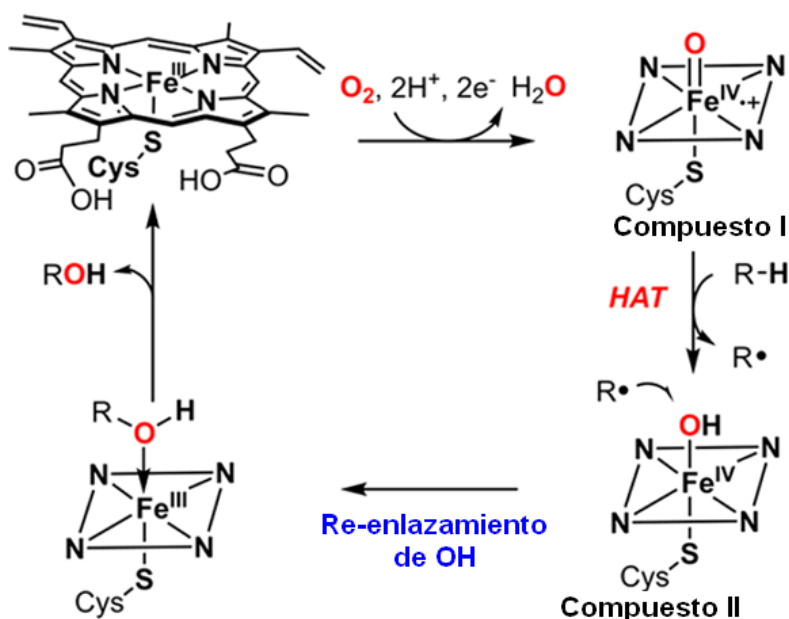


Figura 2.21 Mecanismo de re-enlazamiento de oxígeno.<sup>25</sup>

<sup>26</sup> Yosca, T.H., Ledray, A.P., Ngo, J., Green, M.T. J. Biol. Inorg. Chem, 22, 2017, 209.

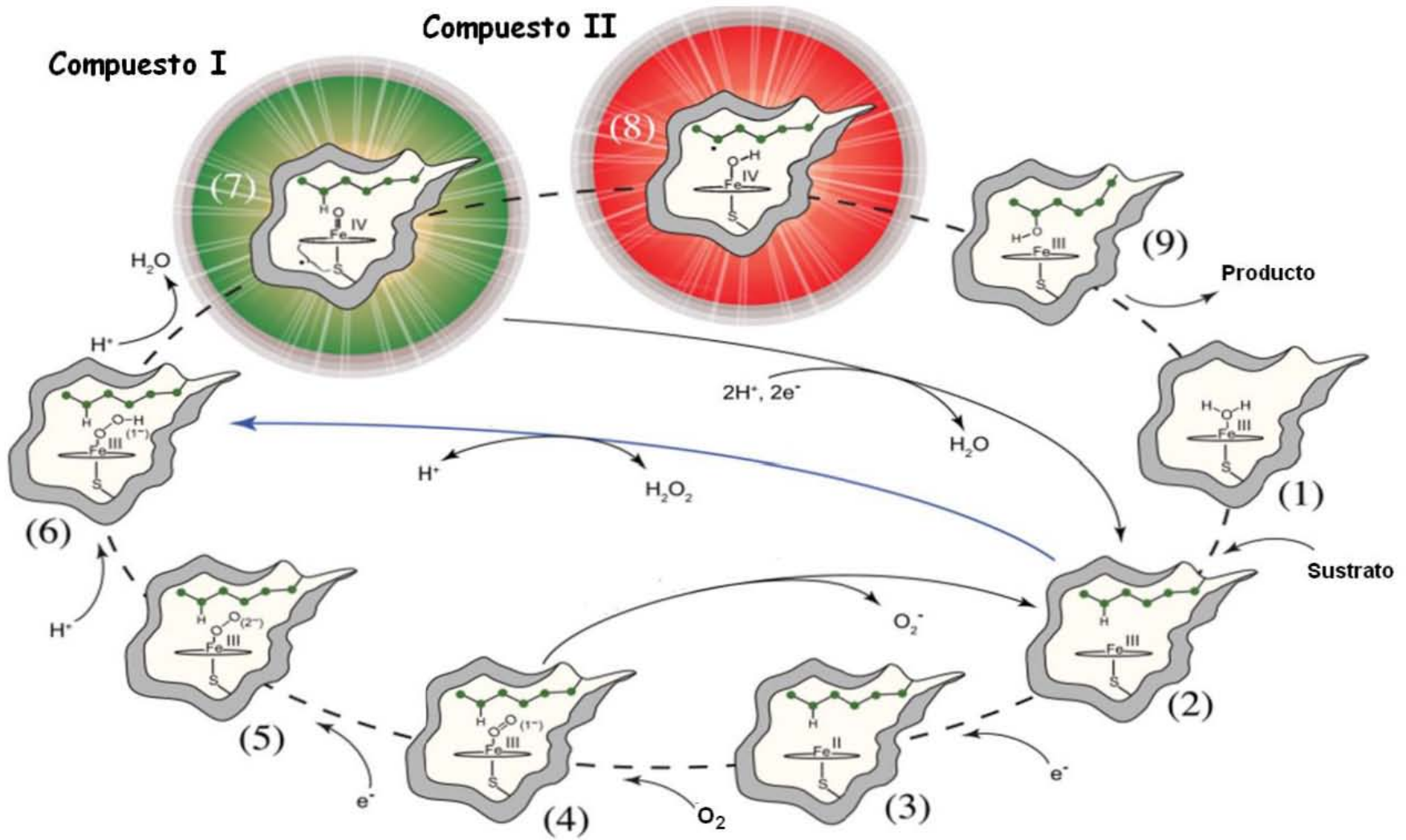


Figura 2.20 Paradigma general de la reacción de hidroxilación catalizada por enzimas citocromo-P450.<sup>26</sup>

La fuerza directriz de la reacción de transferencia de átomo de hidrógeno (HAT) en el mecanismo de re-enlazamiento de O<sub>2</sub> está determinada termodinámicamente por la energía de disociación que del enlace O-H del compuesto [Fe(IV)O-H] (Compuesto II), D(O-H), determinada por la ecuación (ec. 14) la cual muestra la dependencia de D(O-H) con respecto al potencial de reducción monoelectrónico del Compuesto I y el pKa del Compuesto II.<sup>25</sup> El papel del ligante tiolato axial proveniente del residuo de cisteína es clave, pues al ser un grupo fuertemente donador de densidad electrónica incrementa la basicidad del Compuesto II, y por tanto su energía de disociación D(O-H), con respecto a la coordinación de otros ligantes axiales (como la histidina en el caso de las globinas).<sup>25</sup>

$$D(O - H) = 23.06 E^0(\text{Compuesto I}) + 1.37 \text{ pKa}(\text{Compuesto II}) + 57.6 \pm 2 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

— — — ( ec14)

Con la finalidad de reproducir la reactividad de las reacciones de hidroxilación llevadas a cabo por el complejo hierro(IV)-oxo (Compuesto II) de la enzima citocromo P450, se han sintetizado compuestos análogos, algunos ejemplos de éstos, han sido reportados por el grupo de Nam (Figura 2.22).<sup>27</sup> Los sistemas mencionados, fueron generados a 15 °C y posteriormente utilizados en la hidroxilación de diferentes sustratos. Los estudios cinéticos muestran que una característica del mecanismo de transferencia de átomo de hidrógeno (HAT) son sus grandes valores de efectos isotópicos cinéticos (20 para DHA y 21 para xanteno) indicativos de que la ruptura del enlace C-H es el paso determinante de la velocidad de reacción (Figura 2.23), además de que fueron encontradas correlaciones lineales entre log(k) de hidroxilación y la energía de disociación del enlace C-H (Figura 2.24).

---

<sup>27</sup> Jeong, Y.J., Kang, Y., Han, A-R., Lee, Y-M., Kotani, H., Fukuzumi, S., Nam, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7321.

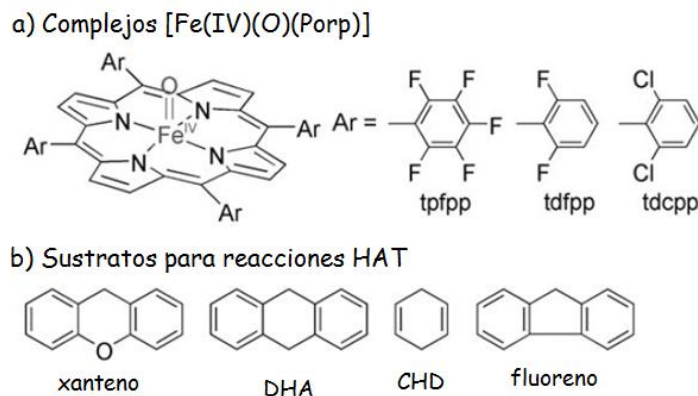


Figura 2.22 Porphirinas hierro(IV)-oxo y sustratos utilizados en su estudio cinético.<sup>27</sup>

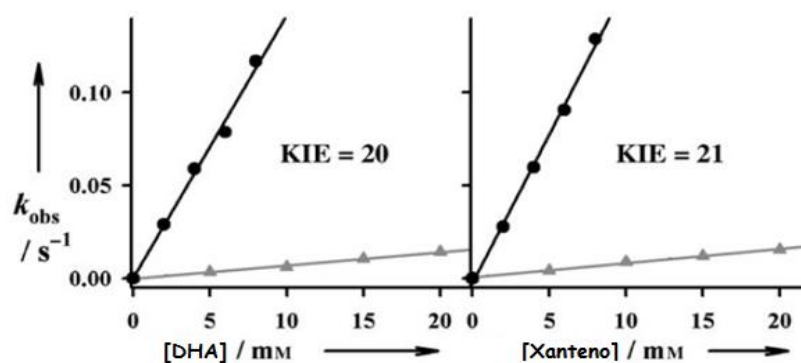


Figura 2.23 Valores del efecto isotópico cinético (KIE por sus siglas en inglés) encontrado en la hidroxilación vía HAT de sustratos por complejos [Fe(IV)(O)(Porp)].<sup>27</sup>

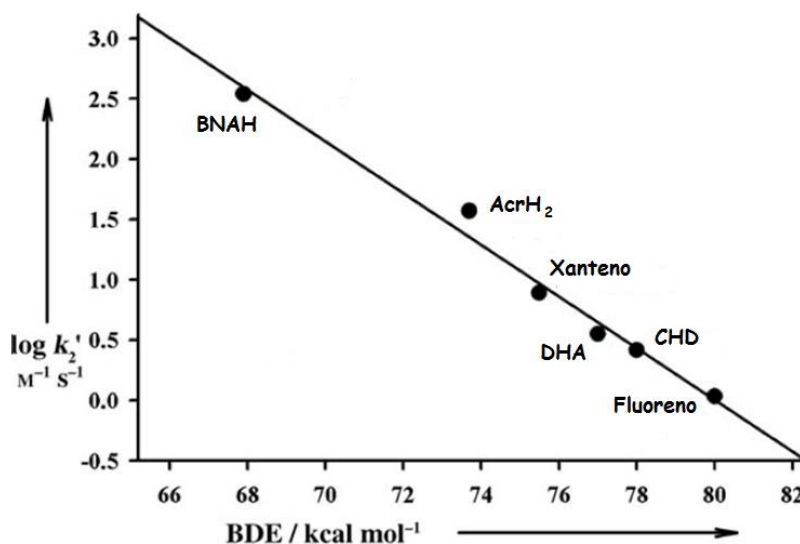


Figura 2.24 Correlación lineal de  $\log k_2'$  de [Fe(IV)(O)(tpfpf)] en función de la entalpía de disociación del enlace C-H (BDE) de los sustratos.<sup>27</sup>

La ocurrencia del efecto isotópico cinético (KIE) en la determinación de reacciones de activación de C-H y su importancia para distinguir entre diferentes mecanismos que conducen a su ruptura se pone en manifiesto en la oxidación de una serie de alcoholes bencílicos por el compuesto no hémico  $[\text{Fe}(\text{IV})(\text{O})(\text{N4Py})]^{2+}$  (Figura 2.25). En este caso la propiedad que dirige si la ruptura de C-H es concertada u ocurre en dos pasos es el potencial redox de  $[\text{Fe}(\text{IV})(\text{O})(\text{N4Py})]^{2+}$  y éste se ve modificado mediante la presencia de  $\text{Sc}^{3+}$  (0.51 V sin  $\text{Sc}^{3+}$ , 1.19 V con  $\text{Sc}^{3+}$  vs SCE). Se observa en la activación de C-H concertada sin  $\text{Sc}^{3+}$  la presencia de grandes valores de efecto isotópico cinético, y que éstos desaparecen en presencia de  $\text{Sc}^{3+}$  (Figura 2.26) para dar lugar a una activación de C-H en dos pasos iniciada por una transferencia electrónica y la formación de un catión radical seguida de una transferencia de protón.<sup>28</sup>

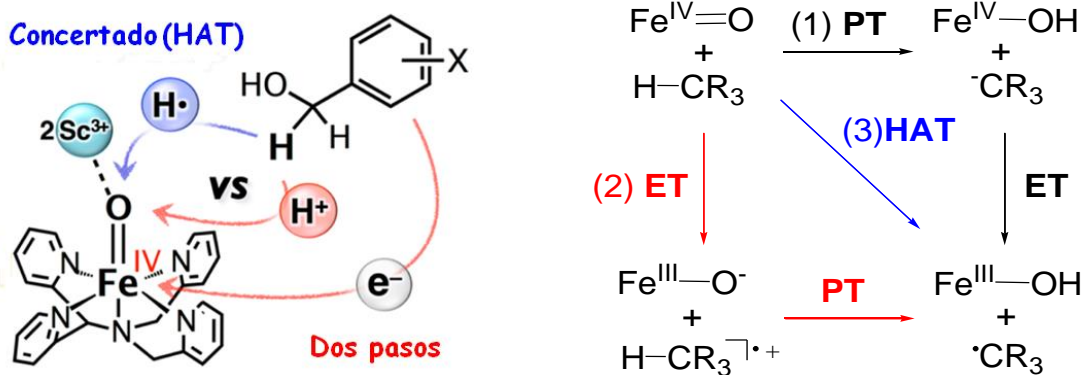
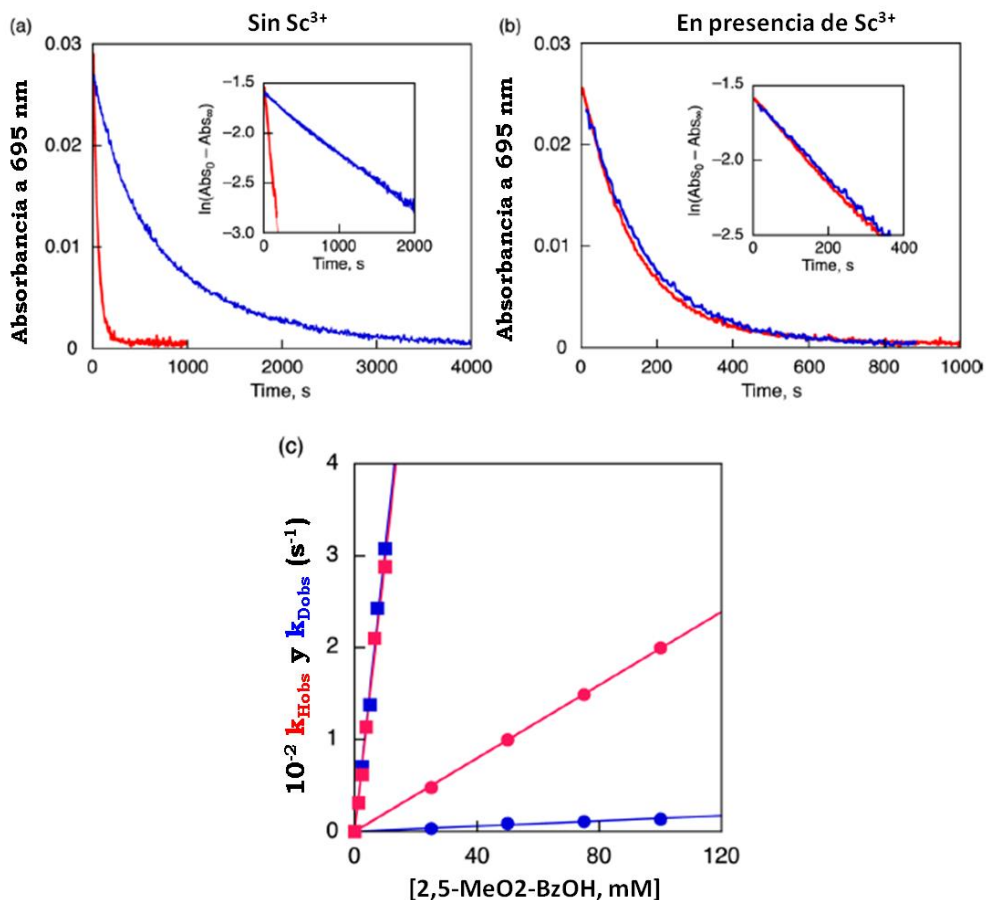


Figura 2.25 Mecanismos de la ruptura de C-H de alcoholes bencílicos por  $[\text{Fe}(\text{IV})(\text{O})(\text{N4Py})]^{2+}$ .<sup>28</sup>

<sup>28</sup> Morimoto, Y., Park, J., Suenobu, T., Lee, Y.-M., Nam, W., Fukuzumi, S. *Inorg. Chem.* 51, 2012, 10025.



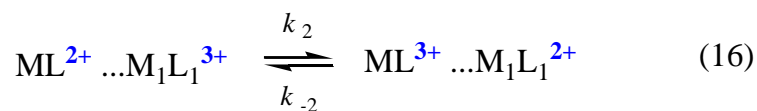
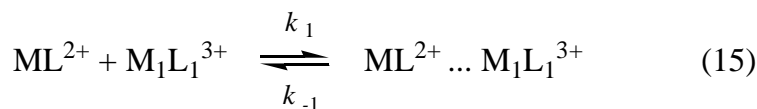


**Figura 2.26** a) Cambios espectrales a 695 nm en función del tiempo debidos a la especie [Fe(IV)(O)(N4Py)]<sup>2+</sup> para la oxidación de 2,5-(MeO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (rojo) y 2,5-(MeO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CD<sub>2</sub>OH (azul) en ausencia de Sc<sup>3+</sup> y b) en presencia de Sc<sup>3+</sup>. c) Gráficas de k<sub>Hobs</sub> (rojo) y k<sub>Dobs</sub> (azul) en función de [2,5-(MeO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH] y 2,5-(MeO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CD<sub>2</sub>OH en ausencia (círculos) y presencia (cuadrados) de Sc<sup>3+</sup>.<sup>28</sup>

## 2.7 Activación de C-H en sistemas hierro-dioxígeno de esfera externa

La activación de la molécula de oxígeno promovida por hierro mediante mecanismos de transferencia electrónica de esfera externa, ocurre sin la formación de enlaces hierro-oxígeno, en este caso un ligero traslape entre los orbitales de las dos especies redox provoca el intercambio electrónico, dando como resultado la producción de especies reactivas de oxígeno (O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>2-</sup>, <sup>•</sup>OH) libres en el medio de reacción. El entendimiento de este tipo de

reactividad está fundamentado por la teoría de Marcus el cual desarrolla un mecanismo general para explicar el proceso de transferencia de esfera externa (Esquema 2.3).



**Esquema 2.3** Mecanismo general de transferencia electrónica vía esfera externa.<sup>29</sup>

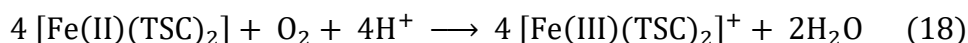
En el mecanismo propuesto por Marcus, el primer paso consiste en un pre-equilibrio, en el cual los reactivos interactúan entre ellos, de tal forma que existen cambios estructurales, alcanzando así un estado energético favorable. Dichos cambios estructurales, provocan que las geometrías de los reactivos en el aducto sean intermedias entre reactivo y producto, mediante un ligero traslape entre los orbitales de las dos especies químicas (ec 15). Una vez formado el aducto, ocurre la transferencia electrónica (16) y el intermediario se descompone liberando los productos oxidado y reducido (17).<sup>29</sup>

En comparación con los mecanismos de esfera interna para la activación de O<sub>2</sub> por hierro, los de esfera externa son mucho menos abundantes en la literatura. Recientemente, se ha informado un mecanismo de esfera externa para la oxidación de complejos de tipo [Fe(II)(TSC)<sub>2</sub>] (TSC = tiosemicarbazonas) bajo atmósfera de aire.<sup>30, 31</sup> En éste se propone un mecanismo a través de una serie consecutiva de transferencias monoeléctricas entre los compuestos [Fe(II)(TSC)<sub>2</sub>] y el O<sub>2</sub> y sus especies radicales que producen al compuesto [Fe(III)(TSC)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> y agua (Esquema 2.4). Este estudio muestra que las velocidades de oxidación para las tiosemicarbazonas están fuertemente influidas por interacciones no-covalentes entre O<sub>2</sub> y el grupo NH<sub>2</sub> terminal de ciertas tiosemicarbazonas que promueven un anclaje del O<sub>2</sub> con cierta direccionalidad que orienta de manera adecuada la molécula para una

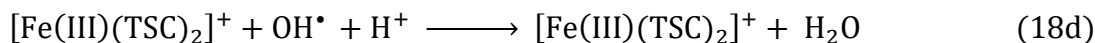
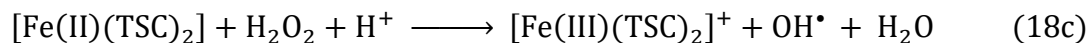
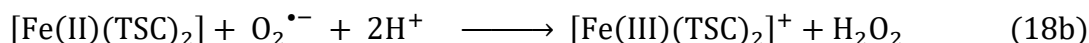
<sup>29</sup> Marcus, R. A. *J. Chem. Phys.* 24, 1956, 966.

mejor transferencia electrónica en el estado de transición. Un experimento de efecto isotópico cinético de disolvente, al intercambiar CH<sub>3</sub>OH por CH<sub>3</sub>OD en la oxidación de [Fe(II)(DpT)<sub>2</sub>] (donde DpT = Di-2-piridilcetona tiosemicarbazona) muestra una disminución en la velocidad de oxidación ( $k_{\text{obs}} = 4.9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  en CH<sub>3</sub>OH contra  $3.7 \times 10^{-4}$  en CH<sub>3</sub>OD) (Figura 2.27) debido a la menor acidez de los grupos ND, que generan interacciones ND---O<sub>2</sub> más débiles que NH---O<sub>2</sub>.<sup>30, 31</sup>

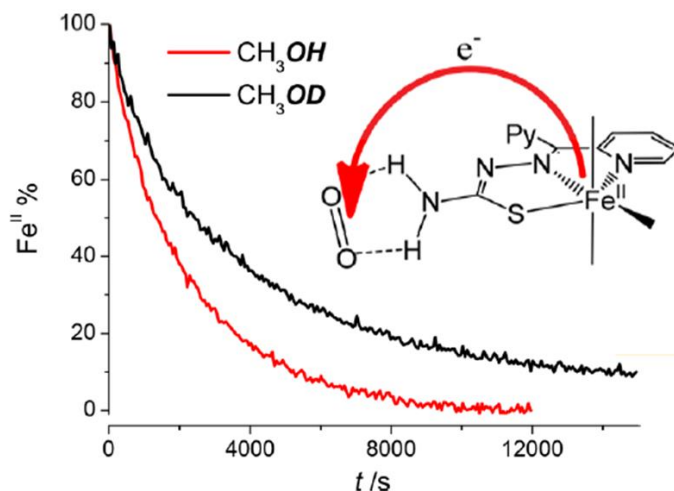
Reacción global:



Mecanismo propuesto:



**Esquema 2.4** Mecanismo de reacción propuesto para la oxidación de [Fe(II)(TSC)<sub>2</sub>] en presencia de aire.<sup>33</sup>



**Figura 2.27** Comparación de los cambios de absorbancia a 640 nm en función del tiempo para las especies [Fe(II)(DpT)<sub>2</sub>] (rojo) y [Fe(II)(DpT-d<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (azul) en presencia de O<sub>2</sub>.<sup>33</sup>

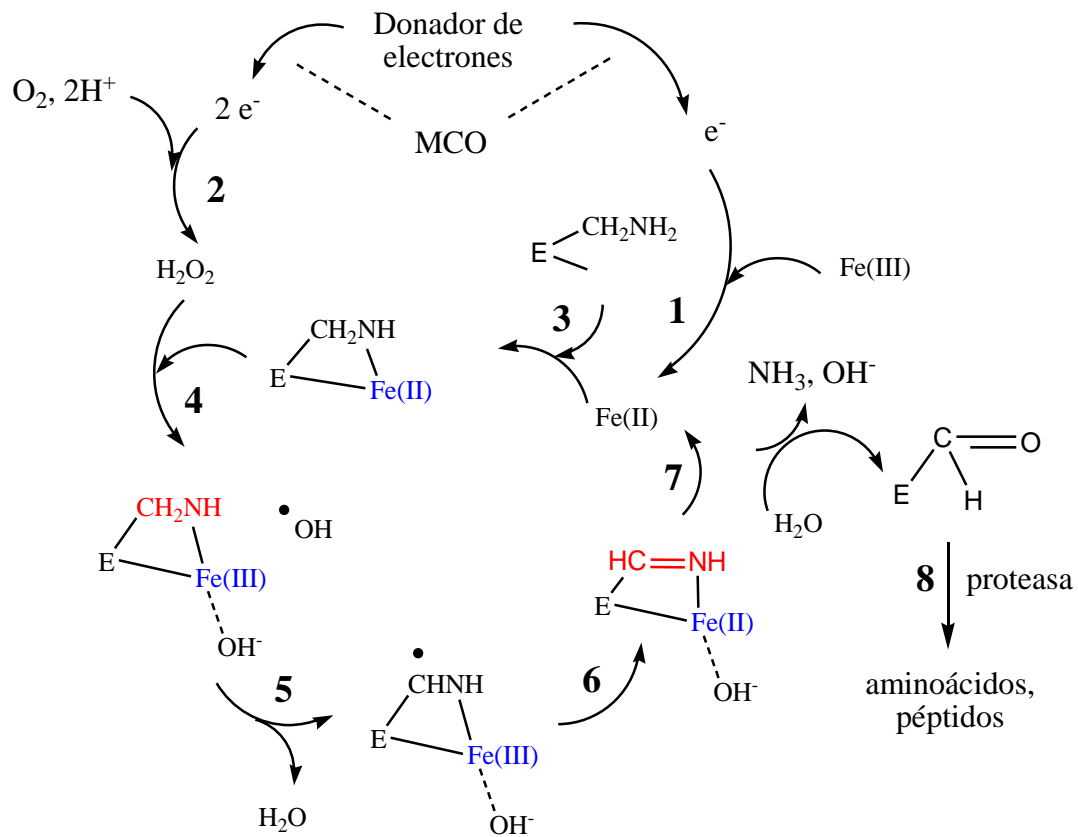
<sup>30</sup> Bernhardt, P.V., González, M.A., Martínez, M. *Inorg. Chem.* 56, **2017**, 14284.

<sup>31</sup> Basha, M.T., Rodríguez, C., Richardson, D.R., Martínez, M., Bernhardt, P.V. *J. Biol. Inorg. Chem.* 19, **2014**, 349.

Uno de los ejemplos interesantes de la activación de  $O_2$  a través de un proceso de transferencia electrónica de esfera externa, se encuentra en el mecanismo de oxidación de proteínas catalizadas por hierro, que es causa de la del envejecimiento celular ocasionado por acumulación de proteínas dañadas.

En este mecanismo (Figura 2.28) sistemas oxidantes catalizados por metales (MCO incluye: flavoproteínas, formas reducidas de [NAD(P)H] oxidasas, deshidrogenasas y citocromo P450 reductasas) llevan a cabo la reducción de un centro de Fe(III) a Fe(II) (1) y la reducción bieletrónica de  $O_2$  a  $H_2O_2$  (2). Los grupos aminos de residuos de lisil son uno de los varios ligantes provenientes de aminoácidos enzimáticos que se coordinan a Fe(II) (3). La oxidación del enlace proteína-Fe(II) por acción de  $H_2O_2$  conduce a la producción del radical  $\cdot OH$  e hidróxido  $OH^-$  (4). El radical  $\cdot OH$  extrae un átomo de hidrógeno activado del carbono de un grupo  $-CH_2NH_2$  vía HAT para formar un radical intermediario de hierro(III) centrado en carbono (5). A partir de la desprotonación del grupo  $NH_2$  alfa al carbono radical, se forma un enlace imina y se reduce el centro de hierro(III) a hierro(II) (6). La hidrólisis espontánea del grupo imina conduce a la liberación del hierro(II) y a la generación de un aldehído derivado de la cadena lateral de lisil (7). Finalmente la proteína modificada es degradada por proteasas intracelulares (8).<sup>17</sup>

Es de notar, que una reacción de deshidrogenación oxidante ocurre de los pasos (4) a (6) en donde la amina de lisil es oxidada a una imina y que este proceso conlleva la reducción del centro de hierro(III) a hierro(II). Este mecanismo ocurre vía transferencia de átomo de hidrógeno (HAT) provocada por el radical hidroxilo  $\cdot OH$  hacia un C-H activado por la polarización que se genera en dicho enlace al estar coordinado el ligante lisil a hierro(III).



**Figura 2.28** Mecanismo de la oxidación de proteínas por sistemas MCO (oxidación catalizada por metales) causante del proceso de envejecimiento celular. El grupo amina proveniente de un residuo lisil enzimático se coordina al hierro y por medio de una reacción de DO promovida vía HAT por un radical  $OH^\bullet$  se convierte en imina.<sup>17</sup>

### 3. Hipótesis

Si el paso determinante de la velocidad en la deshidrogenación oxidante del compuesto de coordinación  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$  ocurre por la activación de enlaces C-H, promovida por la interacción con  $\text{O}_2$ , entonces se observará un efecto isotópico cinético (KIE) primario que podrá ser observado cuando las posiciones C-H alifáticas correspondientes sean sustituidas con deuterio.

## 4. Objetivos

### 4.1 Objetivo General

- Proponer un mecanismo alternativo de reacción para la deshidrogenación oxidante del complejo  $[\text{Fe}(\text{III})\text{L}^3]^{3+}$  bajo atmósfera de dioxígeno que cumpla con las observaciones cinéticas experimentales: una ley de velocidad de tercer orden dependiente de la concentración del complejo inicial  $[\text{Fe}(\text{III})\text{L}^3]^{3+}$ ,  $\text{O}_2$  y de etóxido, y un posible efecto isotópico cinético primario de la ruptura de enlace C-H.

### 4.2 Objetivos Particulares

- Realizar el marcaje isotópico con deuterio del proto-ligante pentadentado  $\text{L}^1 = 1,9$ -bis(2-piridil)-2,5,8-triazanonano deuterado en las posiciones C-H alfa piridínicos, para obtener el ligante deuterado  $\text{L}^1\text{-d}_2$ .
- Sintetizar el ligante hexadentado  $\text{L}^2\text{-d}_2 = 1$ -[3-aza-4-(2-piridil)butil]-2-(2-piridil)-3-[(2-piridil)metil]imidazolidina a partir del ligante pentadentado  $\text{L}^1\text{-d}_2$ .
- Dar evidencia de un efecto isotópico cinético  $k_{\text{C-H}}/k_{\text{C-D}}$  durante la reacción de deshidrogenación oxidante de  $[\text{Fe}(\text{III})\text{L}^3\text{-d}_2]^{3+}$  bajo atmósfera de  $\text{O}_2$ .
- Analizar la interacción del oxígeno y el complejo inicial,  $[\text{Fe}(\text{III})\text{L}^3]^{3+}$ , por medio de estudios computacionales DFT.

## 5. Parte experimental

### 5.1 Reactivos

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

#### 5.1.1 Líquidos

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

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

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

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

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

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

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

#### 5.1.2 Sólidos

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

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

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

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



Nitrato de hierro (III) nonahidrato ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ): Marca Aldrich 98% de pureza; PM = 404 g/mol; p. f. = 47 °C; No. CAS: 7782-61-8.

Tetrafenilborato de sodio ( $\text{NaBCl}_4$ ): Marca Sigma-Adrich 99.5% de pureza; PM = 342.22 g/mol; No. CAS: 143-66-8.

### 5.1.3 Gases

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

Deuterio ( $\text{D}_2$ ) Marcha: Aldrich 99.9% de pureza; PM = 4.02 g/mol; No. CAS: 7782-39-0.

Hidrógeno ( $\text{H}_2$ ): Marca Praxair grado 4.5; PM = 2.02 g/mol.

Oxígeno ( $\text{O}_2$ ): Marca Praxair grado 2.6; PM = 31.99 g/mol.

## 5.2 Técnicas empleadas

### 5.2.1 Análisis elemental

Los resultados de análisis elemental fueron obtenidos en el laboratorio de la USAII, Facultad de Química, UNAM, utilizando un equipo analizador elemental Perkin Elmer serie II modelo 2400 para determinar el porcentaje de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre, empleando un estándar de cistina para su calibración.

### 5.2.2 Espectroscopía de infrarrojo (IR)

Los espectros fueron obtenidos mediante reflectancia ATR por un espectrofotómetro FT-IR modelo Spectrum 400 Perkin Elmer, en intervalos de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , en el laboratorio de la USAII, Facultad de Química, UNAM.

### 5.2.3 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los espectros de resonancia de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , COSY y HSQC fueron obtenidos en un equipo Bruker AVANCE III HD 700 MHz con criosonda TCI 700 H-C/N-D de 5mm en el laboratorio LURMN del Instituto de Química, UNAM.

#### 5.2.4 Difracción de Rayos-X

El estudio de difracción de rayos-X de monocristal se realizó en un difractómetro Oxford Diffraction Gemini "A" con un detector de área CCD ( $\lambda\text{MoK}\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$ , monocromador: grafito) en el laboratorio de la USAII, Facultad de Química, UNAM. La colección de datos se hizo a  $T = 100 \text{ K}$  para la determinación de las constantes unitarias de celda mediante los software CrysAlisPro y CrysAlis RED. La solución de la estructura y su refinamiento se llevaron a cabo con los programas SHELXS97. Los átomos diferentes de hidrógeno fueron refinados anisotrópicamente, los átomos de hidrógeno de los grupos N-H fueron localizados en un mapa de densidad de diferencia y refinados isotrópicamente con  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 \text{ Ueq}(\text{N})$  y los átomos de hidrógeno de los enlaces C-H se colocaron en posiciones calculadas geométricamente usando un modelo de montaje ( $0.95 \text{ \AA}$ ).

#### 5.2.5 Espectroscopía electrónica

Los espectros electrónicos del estudio cinético de la reacción de deshidrogenación oxidante, se obtuvieron empleando un espectrofotómetro Agilent 8453 con detector de arreglo de diodos de barrido rápido en celdas de cuarzo con  $1 \text{ cm}$  de longitud de paso óptico. La temperatura se controla con un aditamento Peltier HP 89090a ( $T \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

#### 5.2.6 Mediciones de $\text{O}_2$ (Oxímetro)

Las mediciones para determinar la concentración de oxígeno se llevaron a cabo en un oxímetro marca YSI modelo 5000 provisto de un cátodo de oro y un ánodo de plata, calibrado previamente en una celda con 98% de humedad a  $T = 25^\circ\text{C}$  y  $P_{\text{atm}} = 570 \text{ mmHg}$ .

#### 5.2.7 Potenciometría

Las mediciones de  $\text{pH}^*$  en etanol se realizaron con un potenciómetro marca Orion modelo 720A provisto de un electrodo combinado de Ag/AgCl. Para su calibración se utilizaron estándares de HCl ( $\text{pH}^* = 5.018$ ) y ácido acético/acetato ( $\text{pH}^* = 9.95$ ) a  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 5.2.8 Fotoquímica

Se utilizó un fotoreactor marca Luzchem modelo LZC-4X equipado con 8 lámparas marca Hitachi FL8BL-B UVA ( $\lambda = 350$  nm) de 8 watts de potencia.

## 5.3 Síntesis y purificación de materias primas

### 5.3.1 Síntesis de nitrato de hexadimetilsulfóxido hierro(III); $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$

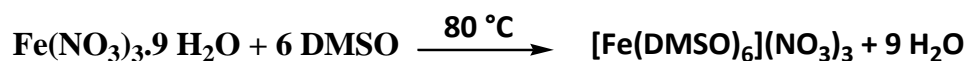


Figura 5.1 Reacción de síntesis del compuesto de coordinación  $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$ .

Este compuesto se sintetizó de acuerdo a lo reportado en la literatura.<sup>32, 1c, 1d</sup> Se obtuvo un sólido cristalino color verde-amarillo con un rendimiento de 85 %. Se midió la susceptibilidad magnética de este compuesto y se obtuvo un momento magnético efectivo de  $\mu_{\text{ef}} = 5.91$  M.B., lo cual corresponde a un hierro(III) en una geometría octaédrica con configuración  $d^5$  de alto espín. El análisis elemental experimental de este compuesto: C: 20.53 %; H: 5.09 %; N: 5.89 %; S: 27.74 % corresponde con el análisis elemental calculado: C: 20.53 %; H: 5.11 %; N: 5.91 %; S: 27.10 %.

<sup>32</sup> Langford, H.C.; Chung, F. M. J. Am. Chem. Soc. **1968**, 90, 16, 4485.

5.3.2 Síntesis de triclorhidrato de 1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanonano; L<sup>1</sup>.3HCl

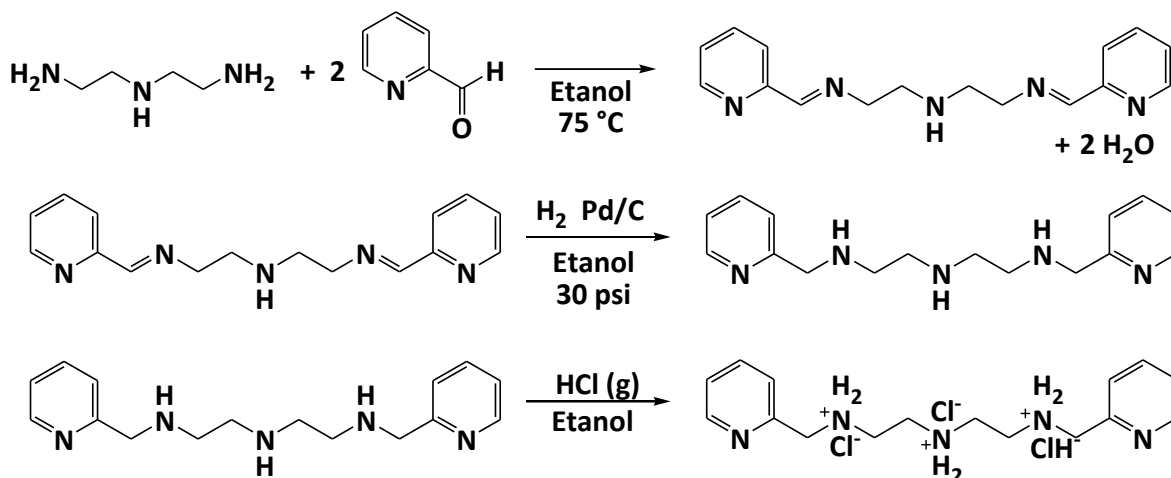


Figura 5.2 Reacción de síntesis del compuesto L<sup>1</sup>.3HCl.

Este compuesto, conocido comúnmente como triclorhidrato de picdien, fue sintetizado de acuerdo a lo informado en la literatura,<sup>1c,1d</sup> pero realizando algunas modificaciones en el procedimiento. Se disolvieron en un matraz bola, 11.3 mL (0.105 mol) de dietilentriamina, 20 mL (0.210 mol) de 2-piridilcarboxaldehído y 250 mL de etanol anhidro mediante un reflujo a  $75\text{ }^\circ\text{C}$ , en agitación constante. Para eliminar el agua que se forma al llevar a cabo esta reacción de condensación, se utilizó una trampa de Dean-Stark, eliminando constantemente el azeótropo etanol/agua formado. La reacción se siguió por cromatografía en capa fina utilizando como eluyente una mezcla metanol-cloroformo-hexano en relación 1:5:3 hasta la desaparición del aldehído. Posteriormente, la mezcla de reacción color roja producida de la condensación fue colocada en una celda para altas presiones y se le agregaron 2 g de catalizador de Pd/C al 10 % para ser sometida a hidrogenación a una presión de 30 psi de  $\text{H}_2$  durante 4 horas, después de las cuales el catalizador fue filtrado al vacío para obtener una disolución de color amarillo claro a la cual le burbujeó  $\text{HCl}_{(g)}$  para obtener la sal triclorhidratada, L<sup>1</sup>.3HCl. El sólido fue purificado lavando con etanol caliente hasta obtener un sólido color blanco en forma de hojuelas con un punto de fusión de  $212\text{ }^\circ\text{C}$ . Se obtuvo un rendimiento de 75 %. El análisis elemental encontrado: C: 48.35 %; H: 6.84

%; N: 17.70 % corresponde con el análisis elemental calculado: C: 48.70 %; H: 6.64 %; N: 17.70 %.

**IR (ATR):** 3041  $\text{cm}^{-1}$   $m[\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})]$ ; 2983, 2937  $\text{cm}^{-1}$   $m[\nu(\text{CH}_2)]$ ; 2654, 2556, 2428, 2383  $\text{cm}^{-1}$   $m[\nu(\text{NH}_2^+)]$ ; 1590  $\text{cm}^{-1}$   $m[\nu(\text{C=N})]$ ; 1570, 1493  $\text{cm}^{-1}$   $m[\nu(\text{C=C})]$ ; 1478  $\text{cm}^{-1}$   $m[\delta(\text{CH}_2)]$ ; 814, 755  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{asym}}(\text{C-H}_{\text{arom}})$ ).  **$^1\text{H RMN (400 MHz) D}_2\text{O}$ :** **H<sub>6</sub>, H<sub>7</sub>**,  $\delta = 3.49 - 3.35$  m (8H); **H<sub>5</sub>**,  $\delta = 4.36$  s(4H); **H<sub>2</sub>**,  $\delta = 7.51$  dd(2H),  $^3J_{2-J_3}$  (7.6Hz),  $^3J_{2-J_1}$  (5.3Hz); **H<sub>4</sub>**,  $\delta = 7.57$  d(2H)  $^3J_{4-J_3}$  (8.1Hz); **H<sub>3</sub>**,  $\delta = 7.99$  td(2H),  $^3J_{3-J_4}$  (8Hz),  $^3J_{3-J_2}$  (7.6, Hz),  $^4J_{3-J_1}$  (1.7Hz) ; **H<sub>1</sub>**,  $\delta = 8.52$ , dd(2H),  $^3J_{1-J_2}$  (5.3Hz),  $^4J_{1-J_2}$  (1.7Hz).  **$^{13}\text{C RMN (100 MHz) D}_2\text{O}$ :** **C7**,  $\delta = 43.16$ ; **C8**,  $\delta = 44.16$ ; **C6**,  $\delta = 50.42$ ; **C4**,  $\delta = 124.90$ ; **C2**,  $\delta = 125.24$ ; **C3**,  $\delta = 141.24$ ; **C1**,  $\delta = 146.96$ ; **C5**,  $\delta = 149.64$  (q).

### 5.3.3 Síntesis del ligante hexadentado 1-[3-aza-4-(2-piridil)butil]-2-(2'-piridil)-3-[(2-piridil)metil]imidazolidina; L<sup>2</sup>

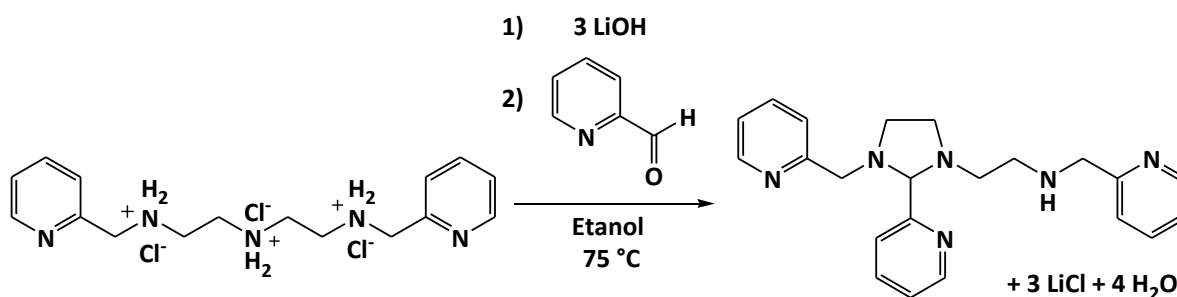


Figura 5.3 Reacción de síntesis del ligante hexadentado imidazolidínico L<sup>2</sup>.

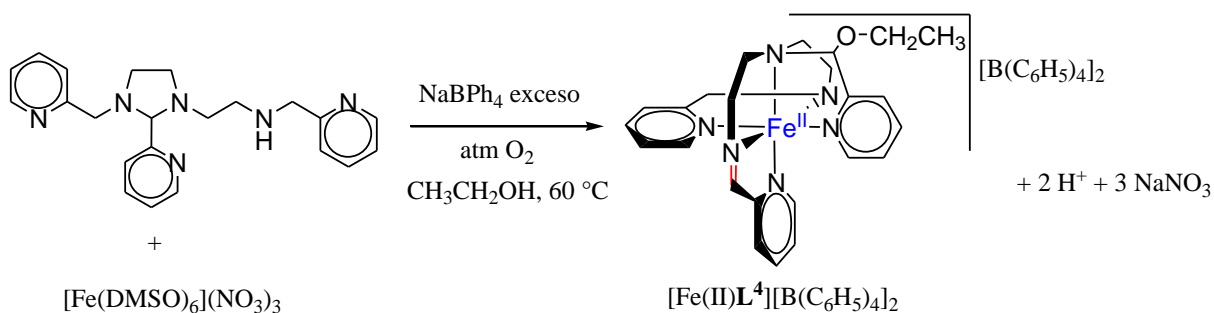
La síntesis del ligante L<sup>2</sup> se realizó de acuerdo a lo informado en la literatura,<sup>1d, 1f</sup> realizando modificaciones en el procedimiento. Se agregaron 0.5 g (1.26 mmol) de trichlorhidrato de picdien (L<sup>1</sup>.3HCl) en un matraz de bola, seguido de 0.091 g (3.79 mmol) de hidróxido de litio y se disolvieron en 200 mL de etanol anhidro para neutralizar el ligante y obtener L<sup>1</sup> al cual se le agregaron 121.6  $\mu\text{L}$  de 2-piridilcarboxaldehído (1.26 mmol) para formar L<sup>2</sup> a partir de una reacción de condensación.<sup>3f</sup> Se utilizó una trampa de Dean-Stark para eliminar el azeótropo agua/etanol que se produce en la condensación. La reacción estuvo a reflujo durante 4 horas a 75 °C de temperatura y en agitación, hasta que se observó la desaparición del aldehído por cromatografía en capa fina, utilizando como eluyente una mezcla metanol-

cloroformo-hexano en relación 1:5:3, para determinar el final de la reacción. Se obtuvo una disolución color naranja, la cual se filtró al vacío. Después de filtrar, la fase líquida se llevó a sequedad en el rotavapor a 65 °C durante una hora hasta observarse un sólido de color café claro, el cual es altamente higroscópico.

**IR (ATR):** 3360  $\text{cm}^{-1}$  i[v(N-H)]; 2948  $\text{cm}^{-1}$  m[v(C-H<sub>arom</sub>)]; 2850  $\text{cm}^{-1}$  m[v[CH<sub>2</sub>]]; 1638  $\text{cm}^{-1}$  i[ $\delta$ (N-H)]; 1598, 1572, 1438  $\text{cm}^{-1}$  m[v(C=C)]; 1478  $\text{cm}^{-1}$  m[ $\delta$ (CH<sub>2</sub>)].

**<sup>1</sup>H RMN (400 MHz) metanol-d<sub>4</sub>:** H<sub>9a-b</sub>, H<sub>7a-b</sub>, H<sub>8a-b</sub>,  $\delta = 2.58 - 2.88$  m(6H); H<sub>6a-b</sub>,  $\delta = 3.28 - 3.46$  m(2H); H<sub>5b</sub>,  $\delta = 3.73$  s(1H); H<sub>10a-b</sub>,  $\delta = 3.82$  s(2H); H<sub>5a</sub>,  $\delta = 3.87$  s(1H); H<sub>15</sub>,  $\delta = 4.17$  s(1H); H<sub>13</sub>,  $\delta = 7.30$  dd(1H), <sup>3</sup>J<sub>13-12</sub> (7.6Hz), <sup>3</sup>J<sub>13-14</sub> (5Hz); H<sub>4</sub>, H<sub>11</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>18</sub>,  $\delta = 7.47 - 7.35$  m(4H); H<sub>12</sub>,  $\delta = 7.78$  td(1H), <sup>3</sup>J<sub>12-13</sub> (7.6Hz), <sup>4</sup>J<sub>12-14</sub> (1.8Hz); H<sub>16</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>17</sub>,  $\delta = 7.90 - 7.82$  m(3H); H<sub>14</sub>,  $\delta = 8.43$  dd(1H), <sup>3</sup>J<sub>14-13</sub> (5Hz), <sup>4</sup>J<sub>14-12</sub> (1.8 Hz); H<sub>1</sub>,  $\delta = 8.48$  dt(1H), <sup>3</sup>J<sub>1-2</sub> (5Hz), <sup>4</sup>J<sub>1-3</sub> (1.8Hz); H<sub>19</sub>,  $\delta = 8.56$ , dd(1H), <sup>3</sup>J<sub>19-18</sub> (5Hz), <sup>4</sup>J<sub>19-17</sub> (1.8Hz). **<sup>13</sup>C RMN (100 MHz) cloroformo-d<sub>3</sub>:** C<sub>8</sub>,  $\delta = 44.28$ ; C<sub>6</sub>,  $\delta = 48.75$ ; C<sub>11</sub>,  $\delta = 48.82$ ; C<sub>9</sub>,  $\delta = 49.49$ ; C<sub>10</sub>,  $\delta = 49.63$ ; C<sub>7</sub>,  $\delta = 57.20$ ; C<sub>17</sub>,  $\delta = 84.29$ ; C<sub>15</sub>,  $\delta = 119.75$ ; C<sub>2</sub>,  $\delta = 119.86$ ; C<sub>4</sub>,  $\delta = 120.42$ ; C<sub>13</sub>,  $\delta = 120.70$ ; C<sub>19</sub>,  $\delta = 121.18$ ; C<sub>21</sub>,  $\delta = 121.51$ ; C<sub>20</sub>,  $\delta = 134.09$ ; C<sub>14</sub>,  $\delta = 134.82$ ; C<sub>3</sub>,  $\delta = 134.89$ ; C<sub>1</sub>,  $\delta = 146.38$ ; C<sub>16</sub>,  $\delta = 146.69$ ; C<sub>22</sub>,  $\delta = 146.81$ ; C<sub>5</sub>,  $\delta = 156.00$  (q); C<sub>12</sub>,  $\delta = 158.16$  (q); C<sub>18</sub>,  $\delta = 158.38$  (q).

### 5.3.4 Síntesis del compuesto de coordinación tetrafenilborato de [(1,9-bis(2'-piridil)-5-[(etoxi-2''-piridil)metil]-2,5,8-triazanon-1-en)hierro(II)]: [Fe(II)L<sup>4</sup>]<sup>2+</sup>



**Figura 5.4** Reacción de síntesis del compuesto tetrafenilborado de [Fe(II)L<sup>4</sup>]<sup>2+</sup>.

La síntesis de este compuesto se llevó a cabo en etanol bajo atmósfera de O<sub>2</sub>; partiendo del ligante hexadentado imidazolidínico (L<sup>2</sup>) y [Fe(DMSO)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, según lo reportado en la literatura.<sup>1c, 1d, 1e</sup> El producto es un sólido de color morado intenso, para su purificación, éste se lavó con isopropanol frío y posteriormente se recristalizó en acetona obteniendo un rendimiento de 52%. El análisis elemental experimental de este compuesto: C: 77.65%; H: 5.81%; N: 8.42% corresponde con el análisis elemental calculado: C: 77.71 %; H: 6.34 %; N: 7.55 %.

**IR (ATR):** 3245 cm<sup>-1</sup> m[v(NH)]; 3053, 3034 cm<sup>-1</sup> m[v(C=C-H)]; 2982 cm<sup>-1</sup> m[v(CH<sub>2</sub>)]; 1603 cm<sup>-1</sup> m[v(C=N)]; 1578, 1543, 1460 cm<sup>-1</sup> m[v(C=C)]; 1460 cm<sup>-1</sup> m[δ(CH<sub>2</sub>)]; 1090 cm<sup>-1</sup> s[v(C-O)], 732, 703 cm<sup>-1</sup> (δ<sub>asym</sub>(C-H<sub>arom</sub>)). **<sup>1</sup>H RMN (400 MHz) acetona-d<sub>6</sub>:** H<sub>24</sub>, δ = 1.32, t(3H); H<sub>7a</sub>, δ = 2.96 m(1H); H<sub>8a</sub>, δ = 3.13, <sup>3</sup>J<sub>8a-8b</sub> (14Hz), dd(1H); H<sub>9</sub>, δ = 3.25 (2H); H<sub>8b</sub>, δ = 3.41 d(1H); H<sub>7b</sub>, δ = 3.49 tt(1H); H<sub>23b</sub>, H<sub>N-H</sub>, δ = 3.91 – 4.04, m(2H); H<sub>23a</sub>, δ = 4.09 – 4.19, m(1H); H<sub>6b</sub>, δ = 4.21, d(1H); H<sub>6a</sub>, δ = 4.29, d(1H); H<sub>10b</sub>, δ = 4.44 dd(1H), <sup>3</sup>J<sub>10b-10a</sub> (9Hz); H<sub>10a</sub>, δ = 4.62 - 4.72 m(1H); H<sub>17</sub>, δ = 5.45 s(1H); H<sub>4</sub>, δ = 6.65 d(1H); H<sub>p</sub>(BPh<sub>4</sub>), δ = 6.75 t(8H); H<sub>m</sub>(BPh<sub>4</sub>), δ = 6.90 t(16H); H<sub>o</sub>(BPh<sub>4</sub>), 7.26 – 7.36 m(16H); H<sub>14</sub>, H<sub>13</sub>, δ = 7.49 - 7.39 m(2H); H<sub>3</sub>, δ = 7.58 t(1H); H<sub>1</sub>, δ = 7.65 d(1H); H<sub>20</sub>, δ = 7.69 t(1H); H<sub>19</sub>, δ = 7.79 d(1H); H<sub>22</sub>, δ = 7.84 d(1H); H<sub>2</sub>, δ = 8.03 t(1H); H<sub>15</sub>, δ = 8.09 t(1H); H<sub>21</sub>, δ = 8.14 t(1H); H<sub>16</sub>, δ = 8.34 d(1H); H<sub>11</sub>, δ = 9.70 s(1H).

### 5.3.5 Síntesis fotocatalítica de 2-bis(2-piridil)-1,2-etanodiona

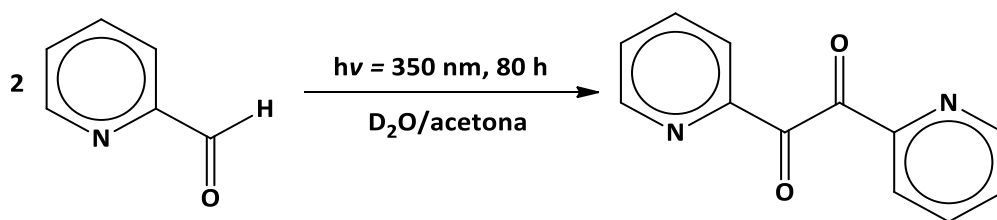


Figura 5.5 Reacción fotoquímica de síntesis de 2-bis(2-piridil)-1,2-etanodiona.

Con base en experimentos de deuteración de aldehídos aromáticos mediante reacciones fotoradicalarias que se han descrito en la literatura,<sup>33</sup> se buscó la deuteración del reactivo 2-piridilcarboxaldehído utilizado en la síntesis de L<sup>1</sup>. En un matraz bola de base plana, fueron

<sup>33</sup> Defoin A., Defoin-Straatmann, R., Kuhn, H.J. J. Labelled Comp. 19(7), 1982, 891.

agregados 2.75 mL (0.029 mol) de 2-piridilcarboxaldehído, 75 mL de acetona y 25 mL de D<sub>2</sub>O con pureza de 99%. A la mezcla de reacción se le burbujeó N<sub>2(g)</sub> durante un lapso de 1 hora y se colocó en el fotoreactor Luzchem con agitación constante e irradiando luz ultravioleta de 350 nm. Durante la reacción se tomaron alícuotas de la mezcla de reacción, se llevaron a sequedad en el rotavapor y se disolvieron en cloroformo-d para observar por <sup>1</sup>H RMN (300 MHz) la disminución de la señal del aldehído con respecto a la de los protones aromáticos del 2-piridilcarboxaldehído. Después de 80 horas transcurridas en las que la integración de la señal del aldehído disminuyó un tercio de su integración inicial. Así, se agregaron 10 mL de diclorometano para extraer (3 veces) el producto orgánico de la fase acuosa. Al no observar una clara separación de las fases orgánica y acuosa, se decidió evaporar el disolvente en el rotavapor a 40 °C de temperatura, y una vez evaporado el diclorometano, se formó un sólido cristalino amarillo con un punto de fusión de 155 °C, el cual es insoluble en agua. La diona: 1,2-bis(2-piridil)-1,2-etanodiona fue obtenida por la dimerización de 2 moléculas de 2-piridilcarboxaldehído.

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz) cloroformo-d: H<sub>2</sub>, δ = 7.18 dd(1H), <sup>3</sup>J<sub>2-J3</sub>(7.3Hz), <sup>3</sup>J<sub>2-J1</sub>(5.0Hz); H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>, δ = 7.93-7.79(2H); H<sub>1</sub>, δ = 8.47, d(1H), <sup>3</sup>J<sub>1-J2</sub>(5.0Hz).

### 5.3.6 Síntesis de triclorhidrato de 1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanonano deuterado; L<sup>1</sup>-d<sub>2</sub>.3HCl

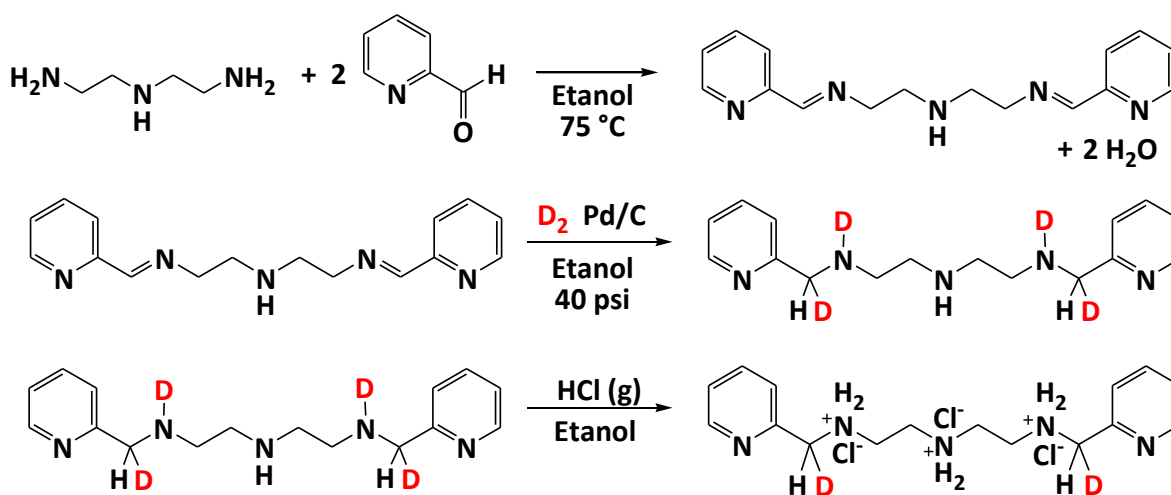


Figura 5.6 Reacción de síntesis del compuesto deuterado L<sup>1</sup>-d<sub>2</sub>.3HCl.



Para el primer paso de la reacción consistente en la formación de una base de Schiff (di-imina) se disolvieron en un matraz bola, 11.3 mL (0.105 mol) de dietilentriamina, 20 mL (0.21 mol) de 2-piridilcarboxaldehído y 250 mL de etanol anhidro mediante un reflujo a 75 °C, en agitación constante. Para eliminar el agua que se forma al llevar a cabo esta reacción de condensación, se utilizó una trampa de Dean-Stark, eliminando constantemente el azeótropo etanol/agua formado. Para determinar el final de la reacción de condensación, se observó por cromatoplasmas la desaparición del aldehído, utilizando como eluyente una mezcla metanol-cloroformo-hexano en relación 1:5:3. Además, para confirmar el final de la condensación, una alícuota de la mezcla de reacción fue llevada a sequedad para tomar un espectro de  $^1\text{H}$  RMN (300 MHz) en acetonitrilo- $\text{d}_3$ , observando la desaparición de la señal característica del protón del grupo aldehído en 9.7 ppm (300 MHz). En el segundo paso, la mezcla de reacción color canela obtenida después de la formación de la di-imina, se colocó en un reactor para altas presiones y se agregaron 5 g de catalizador de Pd/C al 10%, la presión de  $\text{D}_2(\text{g})$  fue de 40 psi durante un lapso de 9 horas. Una vez finalizado este proceso, en el tercer paso, se filtró el catalizador, se burbujeó el líquido de color amarillo claro con  $\text{HCl}(\text{g})$  y el precipitado se lavó con etanol caliente tres veces para obtener un sólido de color blanco con punto de fusión de 210-212 °C con un rendimiento de 72%. Los valores del análisis elemental experimental: C: 48.11 %; H: 6.71 %; N: 17.23 % corresponden al análisis elemental calculado: C: 48.43 %; H: 7.11 %; N: 17.65 %.

**IR (ATR):** 3041  $\text{cm}^{-1}$   $m[\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})]$ ; 2967  $\text{cm}^{-1}$   $m[\nu(\text{CH}_2)]$ ; 2667, 2568, 2437, 2383  $\text{cm}^{-1}$   $m[\nu(\text{NH}_2^+)]$ ; 2012  $\text{cm}^{-1}$   $m[\nu(\text{C-D})]$ ; 1607  $\text{cm}^{-1}$   $m[\nu(\text{C=N})]$ ; 1589, 1535, 1493  $\text{cm}^{-1}$   $m[\nu(\text{C=C})]$ ; 1476  $\text{cm}^{-1}$   $m[\delta(\text{CH}_2)]$ ; 812, 755  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{asym}}(\text{C-H}_{\text{arom}})$ ).  **$^1\text{H}$  RMN (700 MHz)  $\text{D}_2\text{O}$ :**  $\text{H}_6, \text{H}_7, \delta = 3.54 - 3.48$  m (8H);  $\text{H}_{5a}, \delta = 4.44$  s(2H);  $\text{H}_{5b}, \delta = 4.42$  s(1H);  $\text{H}_2, \delta = 7.44$  dd(2H),  $^3J_{2-3}$  (7.6Hz),  $^3J_{2-1}$  (5.2Hz);  $\text{H}_4, \delta = 7.57$  d(2H),  $^3J_{4-3}$  (7.8Hz);  $\text{H}_3, \delta = 7.91$  t(2H),  $^3J_{3-4}$  (7.8Hz),  $^3J_{3-2}$  (7.6, Hz);  $\text{H}_1, \delta = 8.61$ , dd(2H),  $^3J_{1-2}$  (5.2Hz).  **$^{13}\text{C}$  RMN (175 MHz)  $\text{D}_2\text{O}$ :** C7a,  $\delta = 43.14$ ; C7b,  $\delta = 43.18$ ; C8a,  $\delta = 43.83$ ; C8b,  $\delta = 43.85$ ; C6a,  $\delta = 50.11$  t, J (0.13Hz), C6b,  $\delta = 50.37$ ; C4a,  $\delta = 123.26$ ; C4b,  $\delta = 123.27$ ; C2a,  $\delta = 124.11$ ; C2b,  $\delta = 124.12$ ; C3a,  $\delta = 148.09$ ; C3b,  $\delta = 148.13$ ; C1a,  $\delta = 148.09$ ; C1b,  $\delta = 148.13$ ; C5a,  $\delta = 150.79$ ; C5b,  $\delta = 150.86$ .

### 5.3.7 Síntesis del ligante hexadentado deuterado 1-[3-aza-4-(2-piridil)butil]-2-(2'-piridil)-3-[(2-piridil)metil]imidazolidina; L<sup>2</sup>-d<sub>2</sub>

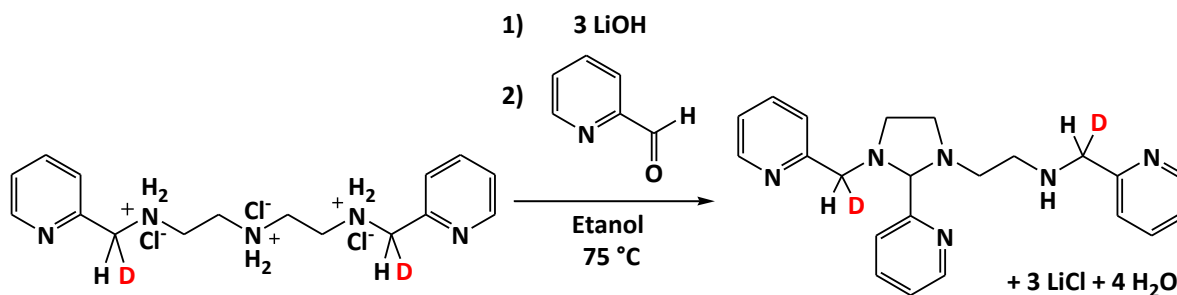


Figura 5.7 Reacción de síntesis del ligante deuterado imidazolidínico hexadentado L<sup>2</sup>-d<sub>2</sub>.

Para la síntesis de este compuesto se agregaron en un matraz bola 0.5 g (1.26 mmol) de trichlorhidrato de picdien deuterado (L<sup>1</sup>-d<sub>2</sub>.3HCl), 0.091 g (3.79 mmol) de hidróxido de litio y 200 mL de etanol anhidro para neutralizar el ligante y obtener L<sup>1</sup>-d<sub>2</sub> al cual se le agregaron 121.6 µL de 2-piridilcarboxaldehído (1.26 mmol). Se utilizó una trampa de Dean-Stark para eliminar el azeótropo agua/etanol que se produce en la condensación. La reacción estuvo a reflujo durante 4 horas a 75 °C de temperatura y en agitación, hasta que se observó la desaparición del aldehído por cromatografía en capa fina para determinar el final de la reacción, obteniéndose un líquido color naranja. La mezcla de reacción se filtró al vacío y la fase líquida se llevó a sequedad en el rotavapor a 65 °C durante una hora hasta observarse un sólido de color café claro que corresponde al ligante L<sup>2</sup>-d<sub>2</sub> que al igual que su análogo no deuterado L<sup>2</sup>, es altamente higroscópico.

**IR (ATR):** 3369 cm<sup>-1</sup> i[v(N-H)]; 3057 cm<sup>-1</sup> m[v(C-H<sub>arom</sub>)]; 2850 cm<sup>-1</sup> m[v(CH<sub>2</sub>)]; 1632 cm<sup>-1</sup> i[δ(N-H)]; 1596, 1439 cm<sup>-1</sup> m[v(C=C)]; 1478 cm<sup>-1</sup> m[δ(CH<sub>2</sub>)].

**<sup>1</sup>H RMN (700 MHz) metanol-d<sub>4</sub>:** H<sub>9b</sub>, δ = 2.75 - 2.80 m(1H); H<sub>8b</sub>, δ = 2.80 - 2.84 m(1H); H<sub>9a</sub>, δ = 2.84 - 2.89 m(1H); H<sub>7b</sub>, δ = 2.89 - 2.93 m(1H); H<sub>7a</sub>, δ = 3.00 - 3.05 m(1H); H<sub>8a</sub>, δ = 3.45 dd(1H), <sup>1</sup>J<sub>8a</sub>-J<sub>8b</sub> (9.3 Hz), <sup>3</sup>J<sub>8a</sub>-J<sub>9a</sub> (7.3 Hz), <sup>3</sup>J<sub>8a</sub>-J<sub>9b</sub> (5.8 Hz); H<sub>6b</sub>, δ = 3.76 - 3.70 m(1H); H<sub>6a</sub>, δ = 3.83-3.88 m(1H); H<sub>15</sub>, δ = 4.25 s(1H); H<sub>5(L2-d2)</sub>, δ = 4.42 s(1H); H<sub>5(L2)</sub>, δ = 4.44 s(1H); H<sub>13</sub>, δ = 7.27 dd(1H), <sup>3</sup>J<sub>13</sub>-J<sub>14</sub> (7.6Hz); H<sub>18</sub>, δ = 7.39 ddt(1H), <sup>3</sup>J<sub>18</sub>-J<sub>19</sub> (8.0Hz), <sup>3</sup>J<sub>18</sub>-J<sub>17</sub> (7.8Hz); H<sub>11</sub>, δ = 7.41 d(1H); H<sub>2</sub>, δ = 7.45(1H), <sup>3</sup>J<sub>2</sub>-J<sub>3</sub> (7.6Hz); H<sub>4</sub>, δ = 7.54 d(1H); H<sub>12</sub>, δ = 7.75 td(1H), <sup>3</sup>J<sub>12</sub>-J<sub>11</sub>

(7.8Hz),  $^3J_{12-J13}$  (7.6Hz); **H<sub>16</sub>**,  $\delta = 7.83$ , dd(1H),  $^3J_{16-J17}$  (7.6Hz); **H<sub>17</sub>**,  $\delta = 7.87$  td(1H),  $^3J_{17-J18}$  (7.8Hz),  $^3J_{17-J16}$  (7.6Hz); **H<sub>3</sub>**,  $\delta = 7.90$ , td(1H),  $^3J_{3-J4}$ (7.8Hz),  $^3J_{3-J2}$ (7.6Hz); **H<sub>14</sub>**,  $\delta = 8.42$ , d(1H); **H<sub>19</sub>**,  $\delta = 8.52$ , d(1H); **H<sub>1</sub>**,  $\delta = 8.67$ , d(1H). **<sup>13</sup>C RMN (175 MHz) metanol-d<sub>4</sub>**: **C8**,  $\delta = 44.38$ ; **C6**,  $\delta = 50.10$ (t); **C9**,  $\delta = 50.33$ ; **C10**,  $\delta = 51.00$ ; **C7**,  $\delta = 58.12$ ; **C17**,  $\delta = 88.35$ ; **C15**,  $\delta = 122.45$ ; **C2**,  $\delta = 122.75$ ; **C4**,  $\delta = 123.05$ ; **C13**,  $\delta = 123.32$ ; **C19**,  $\delta = 123.66$ ; **C21**,  $\delta = 123.89$ ; **C20**,  $\delta = 137.26$ ; **C14**,  $\delta = 137.50$ ; **C3**,  $\delta = 137.67$ ; **C16**,  $\delta = 148.05$ ; **C22**,  $\delta = 148.11$ ; **C1**,  $\delta = 149.21$ ; **C5**,  $\delta = 151.39$ (q); **C12**,  $\delta = 158.05$ (q); **C18**,  $\delta = 159.69$ (q).

#### 5.4 Condiciones para la determinación del efecto isotópico cinético (KIE) por espectrofotometría de UV-visible

##### 5.4.1 Escala de pH\* en etanol

En la literatura se hace la distinción utilizando el símbolo pH\* cuando se trata de una escala de pH no acuosa. Debido a que las mediciones de pH se llevan a cabo en etanol, es necesario utilizar una escala de pH referida a este medio prótico no acuoso. De esta manera el potenciómetro Orion 720A fue calibrado con dos estándares de pH\* en etanol reportados en la literatura:<sup>34</sup>

*Estándar 1 (pH\* = 5.018 a 25 °C)*

Composición: HCl (2.548 mmol/kg)

NaCl (10.192 mmol/kg)

*Estándar 2 (pH\* = 9.950 a 25 °C)*

Composición: Ácido acético (25.5 mmol/kg)

Acetato de sodio (12.75 mmol/kg)

NaCl (6.38 mmol/kg)

Se utilizó un electrodo de Ag-AgCl como electrodo de referencia y dentro de éste una disolución saturada de LiCl en etanol se colocó como electrolito soporte.

<sup>34</sup> Galster, H. *pH Measurement. Fundamentals, Methods, Applications, Instrumentation*. VHC, 1991, pp. 258.

#### 5.4.2 Amortiguador de pH\*

En la reacción de deshidrogenación oxidante por cada mol del ligante poliamínico hexadentado que se oxida, se liberan dos mol de protones al medio, al formarse la mono-imina. Para evitar una disminución drástica del pH\* se debe utilizar una solución amortiguadora en el intervalo de pH\* de trabajo. Una opción reportada en la literatura es la 2,4,6-trimetilpiridina, la cual presenta características deseadas de un amortiguador: una alta solubilidad en disolventes polares y estabilidad a temperatura ambiente cuando se protege del dióxido de carbono presente en el ambiente.<sup>35, 11, 20</sup>

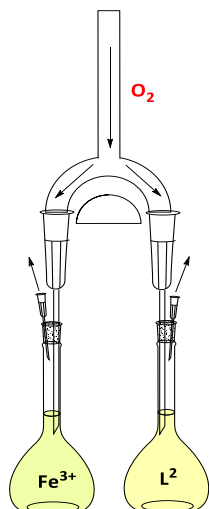
El pKa en etanol de la 2,4,6-trimetilpiridina es de  $9.49 \pm 0.05$ , fue determinado anteriormente por el grupo de Sosa-Torres para conocer el intervalo de pH\* en el que este compuesto funciona como amortiguador ( $pK_a \pm 1$ ). Además, se determinó la diferencial de pH\* con respecto a la temperatura para verificar la estabilidad del sistema amortiguador ( $pH^*_{60\text{ }^\circ\text{C}} = pH^*_{25\text{ }^\circ\text{C}} - 0.02\Delta T$ ), temperatura a la que se lleva a cabo el estudio cinético. La fuerza iónica  $\mu$  se mantuvo a 0.01 M con LiCl.<sup>11</sup>

#### 5.4.3 Determinación de la concentración inicial de O<sub>2</sub>

Las disoluciones de concentración  $2 \times 10^{-4}$  M de  $[\text{Fe}(\text{DMSO})_6](\text{NO}_3)_3$  y  $2 \times 10^{-4}$  M de  $\text{L}^2$  en el buffer de pH\* = 9.08 fueron burbujeadas durante un lapso de dos horas con O<sub>2</sub> a una presión de 10 psi, utilizando un sistema como el que ejemplifica la (figura 5.8). Utilizando jeringas de 3 mL, se inyectó 1 mL de cada una de las disoluciones en una celda sellada para evitar la salida de oxígeno del sistema, y se sumergió el electrodo del oxímetro YSI 5000, previamente calibrado, para medir la concentración inicial de O<sub>2</sub> en la reacción.

---

<sup>35</sup> Bates, R. G. *Amine buffers for pH control*. Ann N Y Acad. Sci. Jun 17, 92, 1961, 341-356.



**Figura 5.8** Flujo de  $O_2$  burbujeado a las disoluciones de los reactivos iniciales de la DO de  $[Fe(III)L^3]^{3+}$ .

#### 5.4.4 Condiciones generales del estudio cinético de la reacción de DO

Una vez determinada la concentración inicial de  $O_2$  en las disoluciones, 1 mL de cada una de éstas fue agregado a la celda de cuarzo en el porta muestras de un sistema Peltier a 60 °C. En este momento la concentración inicial de  $[Fe(DMSO)_6](NO_3)_3$  y de  $L^2$  es de  $2 \times 10^{-4}$  M y la de oxígeno es de  $1.2 \times 10^{-4}$  M. Inyectados los reactivos en la celda, la reacción da inicio. Durante el transcurso de la reacción se pueden observar dos familias de espectros.

La primera familia de espectros corresponde a la reacción de formación del compuesto de coordinación  $[Fe(III)L^3]^{3+}$  cuyo color verde puede observarse en la mezcla de reacción al finalizar este paso. Para la obtención de su constante de velocidad se siguió el decremento en la absorbancia a 344 nm.

El segundo paso corresponde la deshidrogenación oxidante (DO) de  $[Fe(III)L^3]^{3+}$  para formar el compuesto hierro(II)-monoimina  $[Fe(II)L^4]^{2+}$  observándose en la celda de reacción una coloración morada. La constante de velocidad de éste fue determinada a partir de los cambios de absorbancia observados en el espectro electrónico a 398 nm.

Para ambos pasos de reacción, se determinaron las gráficas de primer orden mediante la siguiente ecuación:

$$\ln|A_{\infty} - A_t| = \ln|A_0 - A_{\infty}| - k_{obs}t \quad (19)$$

Donde  $A_0$  representa el valor de la absorbancia inicial,  $A_t$  el valor de la absorbancia al tiempo  $t$ , y  $A_{\infty}$  es el valor de la absorbancia al infinito. Dado que el proceso de deshidrogenación oxidante es más lento que el proceso de formación del complejo, para el paso de la DO, el punto final de la reacción  $A_{\infty}$  fue obtenido a partir del método de Swinbourne-Kezdy.<sup>36</sup>

#### 5.4.5 Determinación del efecto isotópico cinético (KIE)

Una vez determinadas las velocidades para la reacción de deshidrogenación oxidante de  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$  partiendo de los ligantes no-deuterado  $\text{L}^2$  ( $k_H$ ) y deuterado  $\text{L}^2\text{-d}_2$  ( $k_D$ ) a las mismas condiciones de reacción ( $\text{pH}^*$ ,  $T$ ,  $\mu$  y  $[\text{O}_2]_0$ ), el valor del efecto isotópico cinético es obtenido a través de la relación entre ambas constantes de velocidad observadas  $k_H/k_D$ .

#### 5.5 Detalles computacionales de los cálculos DFT

Cálculos de la teoría de funcionales de la densidad (DFT) fueron llevados a cabo utilizando el software Gaussian 09 en el equipo de supercómputo Miztli de la Universidad Nacional Autónoma de México. Se utilizaron los funcionales B3LYP y BPW91 con la aproximación de gradiente generalizado (GGA) y la base 6-311+G(d,p) para los cálculos que consideran “todos los electrones”, obteniendo las geometrías optimizadas para cada complejo. El funcional B3LYP es conocido también como funcional híbrido, porque mezcla funcionales que dependen de la densidad con una expresión de HF. Está formado por el funcional de intercambio de tres parámetros de Becke (B3) y los funcionales de correlación de Lee, Yang y Parr (LYP). El funcional BPW91 se considera un funcional puro, ya que no considera el intercambio de HF. Está formado por los funcionales: de intercambio de Becke (B) y el de correlación de Perdew y Wang de 1991 (PW91). Los resultados obtenidos por esta metodología se indican en el texto. Se aplicó un criterio de convergencia para la energía total minimizada hasta  $10^{-8}$  u.a. (unidades atómicas).

<sup>36</sup> Espenson, J. H. *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*. Mc Graw Hill, USA, 1981, pp. 193-195.

## 6. Resultados y discusión

### 6.1 Caracterización de triclórhidrato de 1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanonano; L<sup>1</sup>·3HCl

Una vez precipitado el ligante L<sup>1</sup> con cloruro de hidrógeno, y después de recrystalizar tres veces con etanol anhidro, se obtuvo un sólido color blanco en forma de hojuelas con punto de fusión obtenido 212 -213 °C. El compuesto L<sup>1</sup>·3HCl es muy soluble en agua y parcialmente soluble en metanol y etanol.

El compuesto L<sup>1</sup>·3HCl ha sido informado en la literatura.<sup>1c, 1d</sup> Sin embargo, para fines prácticos, se muestra su caracterización por las técnicas de IR y RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C con el objetivo realizar la comparación de éste con respecto a su análogo deuterado L<sup>1</sup>-d<sub>2</sub>·3HCl.

- **Espectro de infrarrojo del compuesto L<sup>1</sup>·3HCl**

En el espectro de infrarrojo del triclórhidrato de picdien (L<sup>1</sup>·3HCl) (Figura 6.1) se observan las bandas en 3041cm<sup>-1</sup> para la vibración νC-H de los grupos aromáticos de piridina y las bandas para las vibraciones νC-H de la parte alifática del compuesto en 2983 y 2937 cm<sup>-1</sup>. En 2654, 2556, 2428 y 2383 cm<sup>-1</sup> se observan las vibraciones correspondientes a los enlaces νN-H<sub>2</sub><sup>+</sup> de las aminas protonadas. La vibración νC=N correspondiente a los grupos piridina, se observa en la banda de 1590 cm<sup>-1</sup>. Dos bandas se observan en 1570 y en 1493 cm<sup>-1</sup> para la vibración νC=C de los anillos de piridina. Se observa el patrón de monosustitución para las vibraciones δC-H de los anillos de piridina en las bandas de 755 y 814 cm<sup>-1</sup>. En 1478 cm<sup>-1</sup> se observa la banda correspondiente a la vibración δC-H de los metilenos presentes en la parte alifática del compuesto.

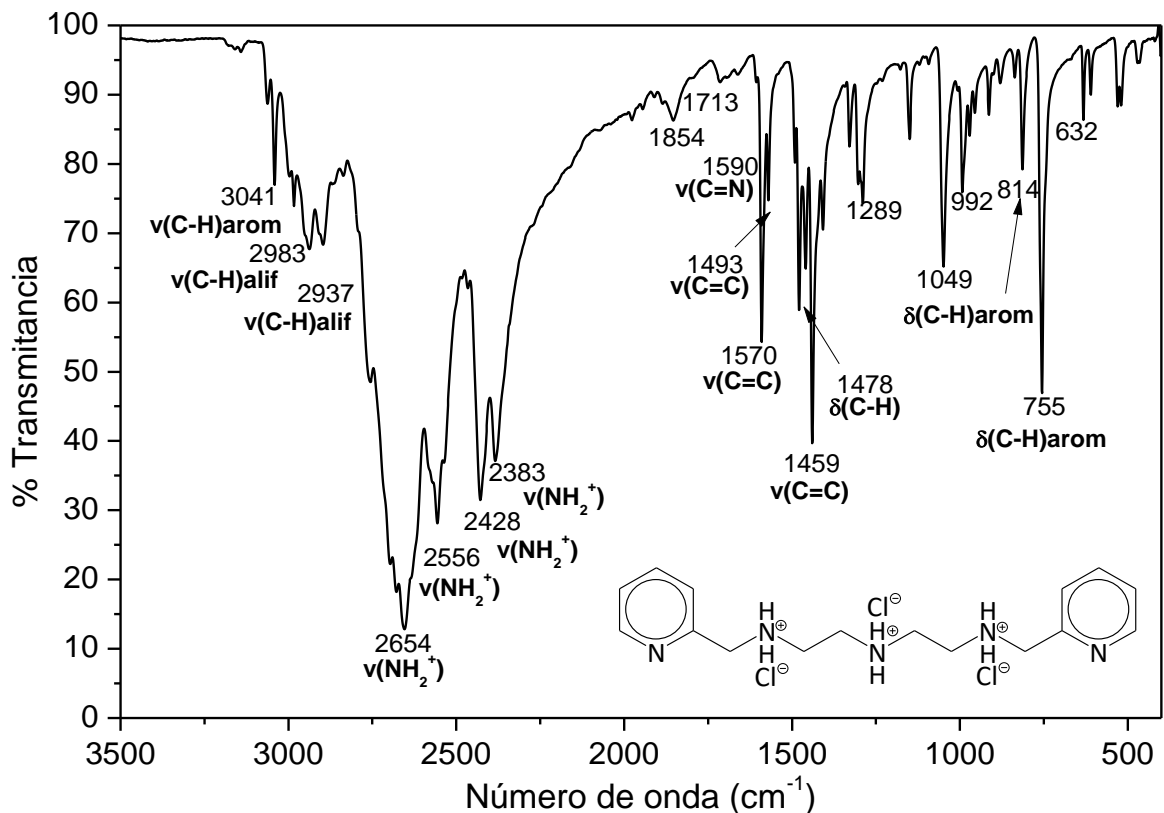


Figura 6.1 Espectro de infrarrojo para el compuesto L<sup>1</sup>.3HCl obtenido por reflectancia ATR.

- **Resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H del compuesto L<sup>1</sup>.3HCl**

En el espectro de <sup>1</sup>H RMN a 400 MHz de L<sup>1</sup>.3HCl disuelto en agua deuterada (Figura 6.2), se identifican seis señales correspondientes a los diferentes tipos de protones presentes en dicho compuesto. De las seis señales mencionadas, cuatro de ellas se observan a campo bajo entre 8.52 - 7.51 ppm y corresponden a los protones aromáticos de los anillos de piridina **H**<sub>1</sub>-**H**<sub>4</sub>. La señal de los grupos metileno en posición alfa a los anillos de piridina **H**<sub>5</sub>, se observa como un singulete a un desplazamiento químico de  $\delta = 4.35$  ppm que integra para cuatro protones. Entre  $\delta = 3.49 - 3.35$  ppm, se observa una señal multiplete que integra para 8 protones, y que corresponde a los protones **H**<sub>6</sub> y **H**<sub>7</sub>.



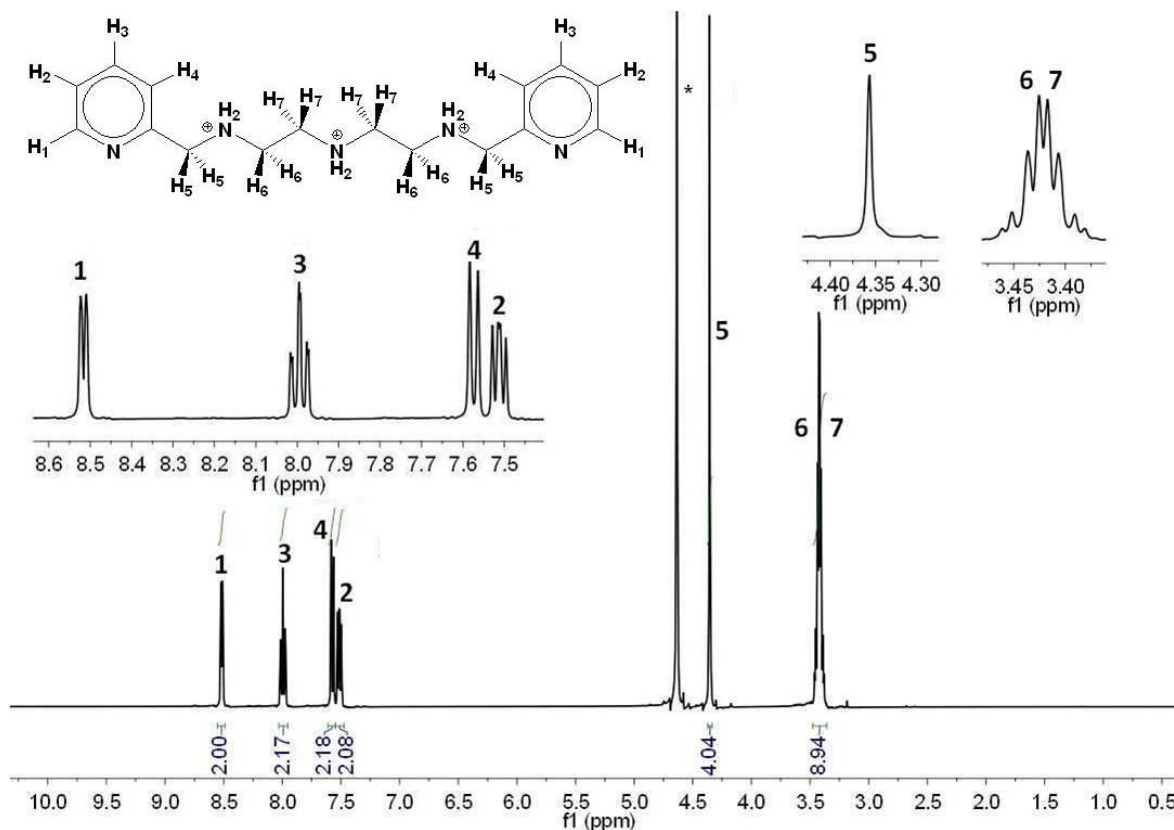


Figura 6.2 Espectro de  $^1\text{H}$  RMN en 400 MHz del ligante  $\text{L}^1 \cdot 3\text{HCl}$  en  $\text{D}_2\text{O}$ .

- **Resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  del compuesto  $\text{L}^1 \cdot 3\text{HCl}$**

A continuación se muestra el espectro de resonancia nuclear magnética de  $^{13}\text{C}$  del compuesto  $\text{L}^1 \cdot 3\text{HCl}$  disuelto en agua deuterada a 100 MHz (Figura 6.3). En éste, se observan 8 señales correspondientes a los diferentes tipos de carbono de  $\text{L}^1 \cdot 3\text{HCl}$ . En el intervalo de desplazamiento químico entre  $\delta = 149.69 - 124.90$  ppm, se observan las señales de los carbonos pertenecientes a los anillos de piridina  $\text{C}_1 - \text{C}_5$ . En  $\delta = 50.42$  ppm, se observa la señal para  $\text{C}_6$  que corresponde a los grupos metilenos en posición alfa a los anillos de piridina. Las señales en  $\delta = 44.16$  y  $43.16$  ppm corresponden a los carbonos  $\text{C}_8$  y  $\text{C}_7$  respectivamente.

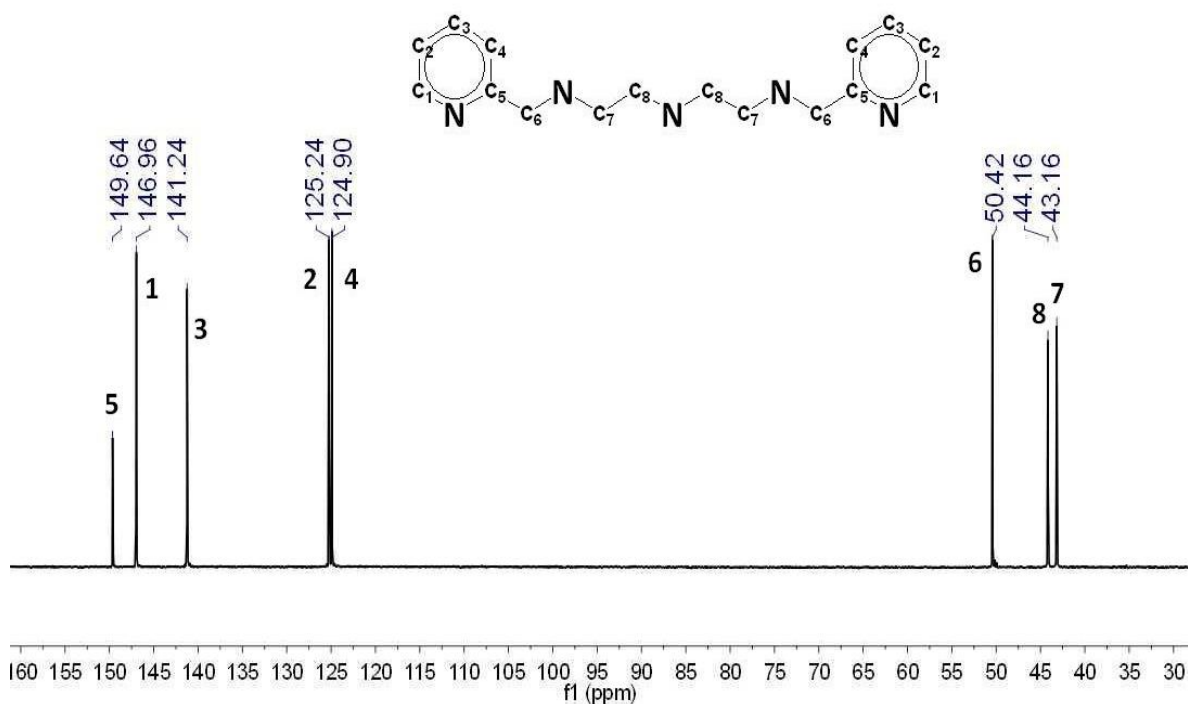


Figura 6.3 Espectro de <sup>13</sup>C RMN a 100 MHz del ligante L<sup>1</sup>.3HCl en D<sub>2</sub>O.

## 6.2 Caracterización del ligante 1-[3-aza-4-(2-piridil)butil]-2-(2'-piridil)-3[(2-piridil)metil]imidazolidina; L<sup>2</sup>

De la reacción de condensación entre L<sup>1</sup> y 2-piridilcarboxaldehído, tres horas después se evaporó el disolvente de la mezcla de reacción en el rotavapor y se obtuvo un compuesto sólido de color ámbar, el cual es altamente higroscópico. Al igual que el compuesto anterior, este ligante ha sido caracterizado e informado en la literatura.<sup>1d, 1f</sup> Sin embargo, es importante presentar su caracterización para realizar una comparación con su análogo deuterado L<sup>2</sup>-d<sub>2</sub>, el cual se discutirá más adelante.

- Espectro de infrarrojo del ligante L<sup>2</sup>

En el espectro de IR de la imidazolidina L<sup>2</sup> (Figura 6.4) destacan las bandas en 3360 cm<sup>-1</sup> para la vibración ν<sub>N-H</sub> de la amina secundaria de la cadena alifática, la cual se encuentra ensanchada debido a la presencia de grupos -OH del etanol remanente en la reacción. Dos bandas son observadas en 2948 cm<sup>-1</sup> y 2850 cm<sup>-1</sup> para las vibraciones ν<sub>C-H</sub> aromáticas y ν<sub>C-</sub>

H alifáticas respectivamente. En  $1638\text{ cm}^{-1}$  se observa la banda de deformación  $\delta\text{N-H}$  del grupo amino secundario. En  $1598\text{ cm}^{-1}$ ,  $1572\text{ cm}^{-1}$  y  $1438\text{ cm}^{-1}$  se observan las bandas de las vibraciones  $\nu\text{C=C}$  de los carbonos aromáticos. La presencia de los metilenos de la parte alifática del compuesto, se confirma por la banda en  $1478\text{ cm}^{-1}$  para la vibración de deformación  $\delta\text{C-H}$ .

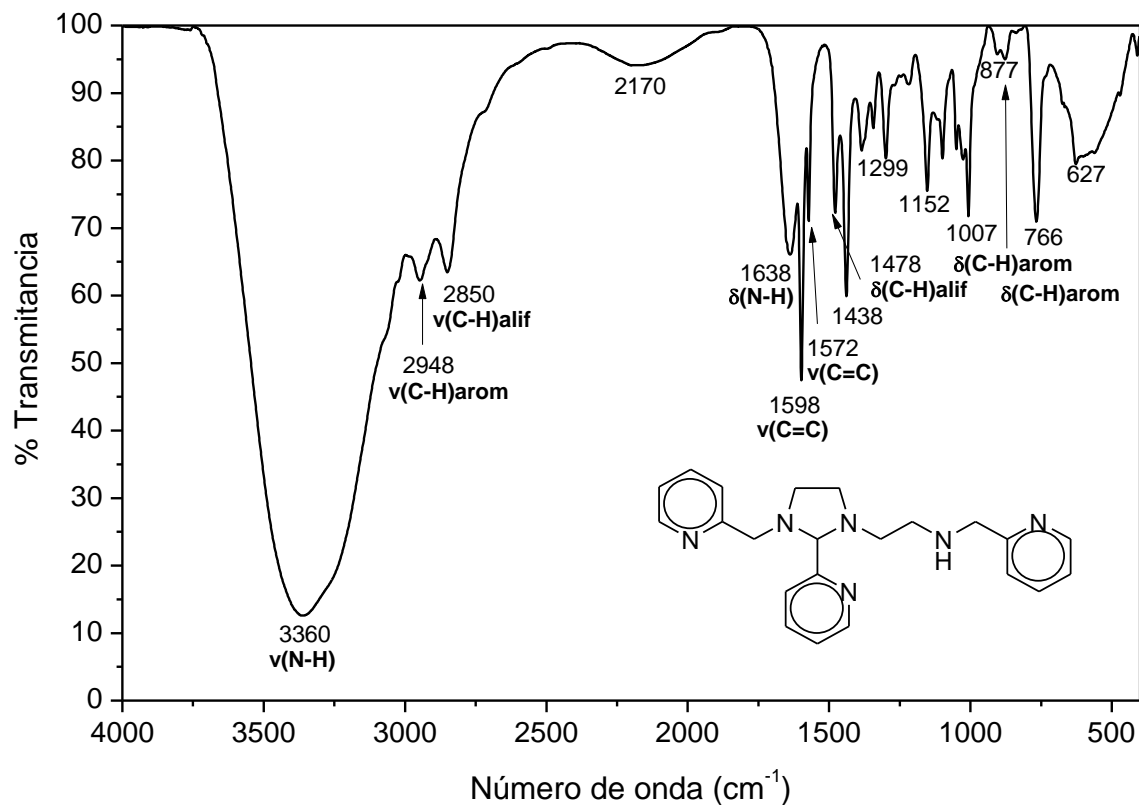
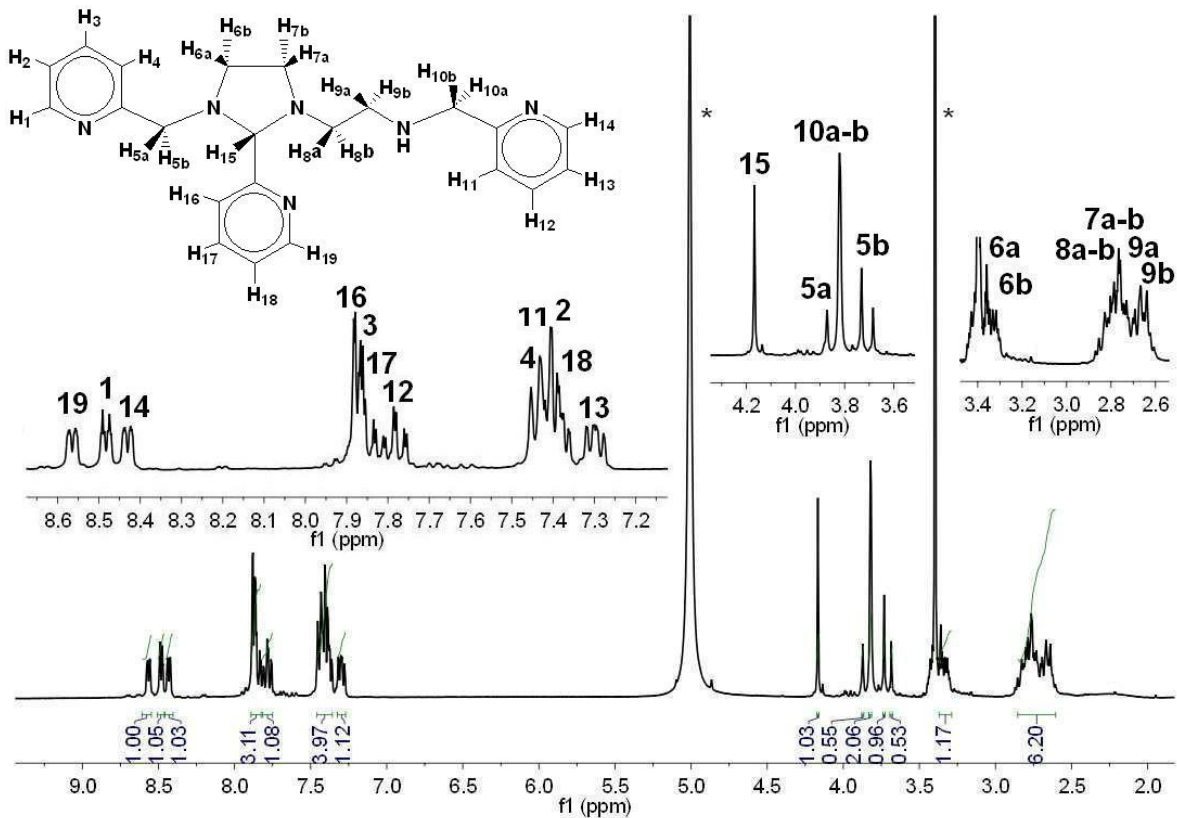


Figura 6.4 Espectro de infrarrojo para el proto-ligante hexadentado  $L^2$  obtenido por reflectancia ATR.

- **Resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  del ligante  $L^2$**

En el espectro de  $^1\text{H}$  RMN a 400 MHz del ligante  $L^2$  disuelto en metanol- $d_4$  (Figura 6.5), se identifican las señales correspondientes a los protones de dicho ligante. En la zona de campo bajo, a un desplazamiento químico entre  $\delta = 8.56 - 7.30\text{ ppm}$ , se observan las señales correspondientes a los doce protones aromáticos de los anillos de piridina. En cuanto a la zona de campo alto, se observan las señales para los protones de los metilenos alifáticos de  $L^2$ . Debido a la presencia del centro quiral ubicado en el carbono (**C17**), se

produce el desdoblamiento de las señales para los protones de los metilenos aledaños a dicho centro quiral, los cuales son diasterotópicos, y por lo tanto tienen un ambiente magnético diferente a pesar de pertenecer a un mismo carbono. Para distinguir entre dos protones diasterotópicos se utilizan las letras a y b.



**Figura 6.5** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del ligante imidazolidínico  $\text{L}^2$  en metanol deuterado a 400 MHz de frecuencia. Las señales marcadas con asterisco (\*) pertenecen al disolvente.

- **Resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  del ligante  $\text{L}^2$**

A continuación se muestra el espectro de resonancia nuclear magnética de  $^{13}\text{C}$  del ligante  $\text{L}^2$  disuelto en cloroformo- $\text{d}_3$  a 100 MHz de frecuencia (Figura 6.6). En el campo bajo, a un desplazamiento entre  $\delta = 146.81 - 119.75$  ppm se observan 15 señales de los carbonos de los anillos de piridina, de las cuales ( $\text{C}_{18}$ ,  $\text{C}_{12}$  y  $\text{C}_5$ ) corresponden a carbonos cuaternarios. En un desplazamiento químico de 84.29 ppm se observa la señal para el carbono quiral  $\text{C}_{17}$ . A campo alto, a un desplazamiento entre  $\delta = 57.20 - 44.28$  ppm, se encuentran las señales para los carbonos alifáticos del ligante  $\text{L}^2$ .

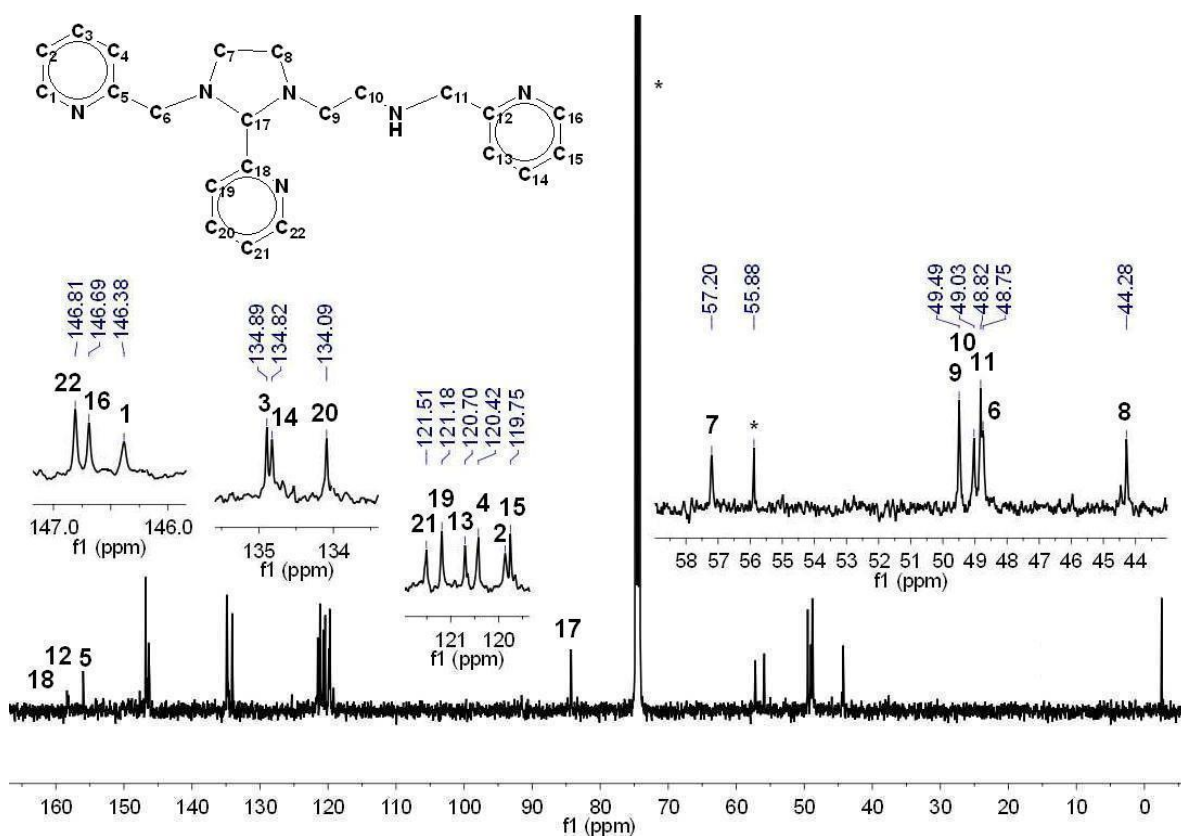


Figura 6.6 Espectro de <sup>1</sup>H RMN del ligante imidazolidínico L<sup>2</sup> en cloroformo-d<sub>3</sub> 400 MHz de frecuencia. Las señales marcadas con asterisco (\*) pertenecen al disolvente.

### 6.3 Caracterización del compuesto tetrafenilborato de [(1,9-bis(2'-piridil)-5-[(etoxi-2''-piridil)metil]-2,5,8-triazanon-1-en)hierro(II)]: [Fe(II)L<sup>4</sup>]<sup>2+</sup>

De esta síntesis bajo atmósfera de O<sub>2</sub>, se obtuvo un sólido diamagnético de color morado después de una hora de reacción. A continuación se presenta su caracterización por IR, RMN y difracción de rayos-X, ya que se ha observado que el producto de la síntesis bajo atmósfera de oxígeno, presenta diferencias con respecto al producto obtenido de la síntesis bajo atmósfera de nitrógeno. Esta diferencia se discutirá más adelante en la sección de difracción de rayos-X de monocristal.

- Espectro de infrarrojo del compuesto [Fe(II)L<sup>4</sup>]<sup>2+</sup>

El espectro de infrarrojo de [Fe(II)L<sup>4</sup>]<sup>2+</sup> (Figura 6.7) coincide con el informado anteriormente en la literatura.<sup>1c,1d</sup> Se observa una banda en 3245 cm<sup>-1</sup> que se asigna a la vibración de ν<sub>N-</sub>

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

H coordinado. Se observan las bandas de absorción de las vibraciones  $\nu$ C-H de alifáticos y aromáticos en 2982 y 3053  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. La señal en 1603  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la vibración  $\nu$ C=N de piridina. Entre 1578  $\text{cm}^{-1}$  y 1425  $\text{cm}^{-1}$  se observan las bandas de las absorciones C-H de los anillos de piridina y los fenilos de tetrafenilborato. El patrón de mono-sustitución de las piridinas se observa en las bandas de 845  $\text{cm}^{-1}$  y en una banda que está enmascarada cercana a 732  $\text{cm}^{-1}$ . El patrón de mono-sustitución de los fenilos se encuentra en 732  $\text{cm}^{-1}$ , 703  $\text{cm}^{-1}$  y 611  $\text{cm}^{-1}$ . En 1090  $\text{cm}^{-1}$  se encuentra la vibración C-O-C de éter, la cual aporta evidencia del fragmento *etoxi*. Un remanente del etanol utilizado como medio de reacción, se observa en la banda de 3481  $\text{cm}^{-1}$  para una vibración  $\nu$ O-H.

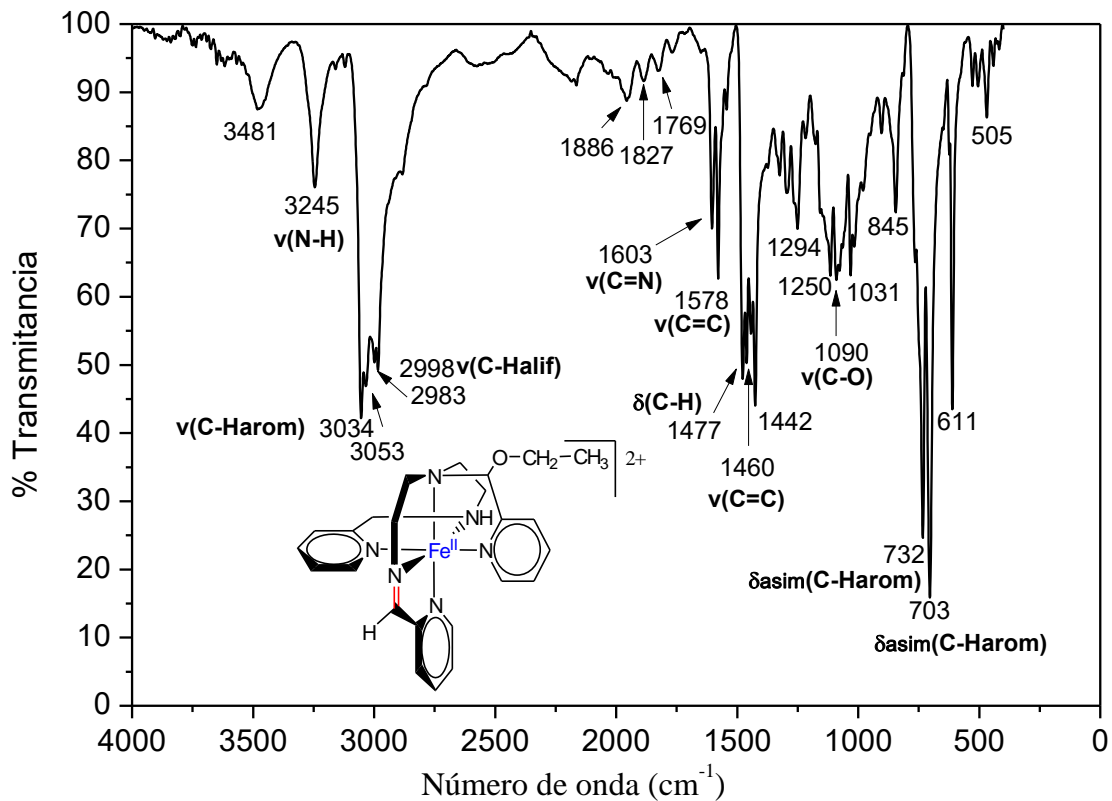


Figura 6.7 Espectro de infrarrojo por reflectancia para el compuesto  $\text{Fe}(\text{II})$ -imina  $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}_4]^{2+}$ .

- **Resonancia magnética nuclear  $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}_4]^{2+}$**

Las siguientes señales son observadas en el espectro de  $^1\text{H}$  RMN del compuesto  $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$  (Figura 6.8), éstas coinciden con lo reportado en la literatura donde emplean acetona- $\text{d}_6$  como disolvente.<sup>1c, 1d</sup>

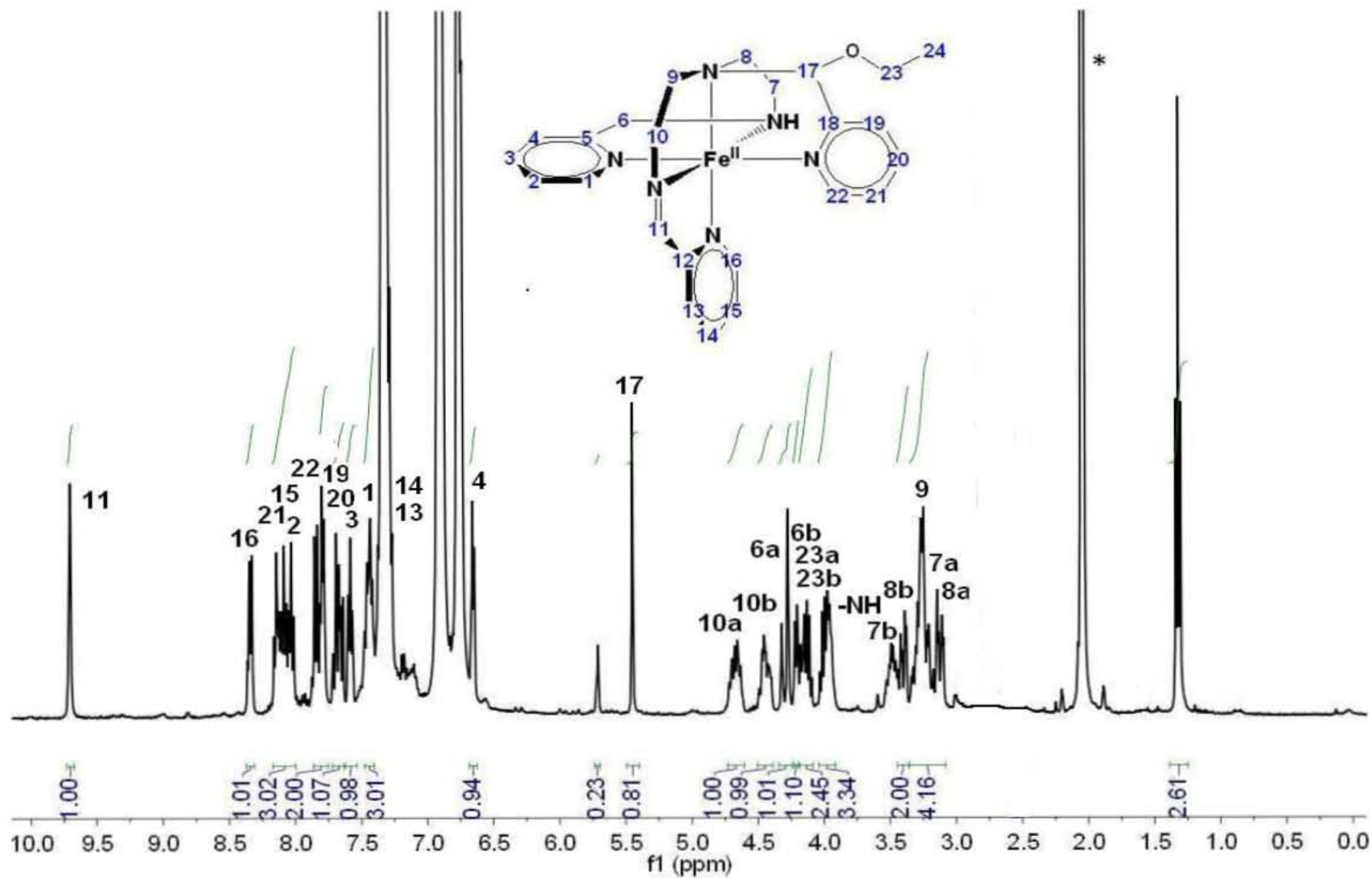
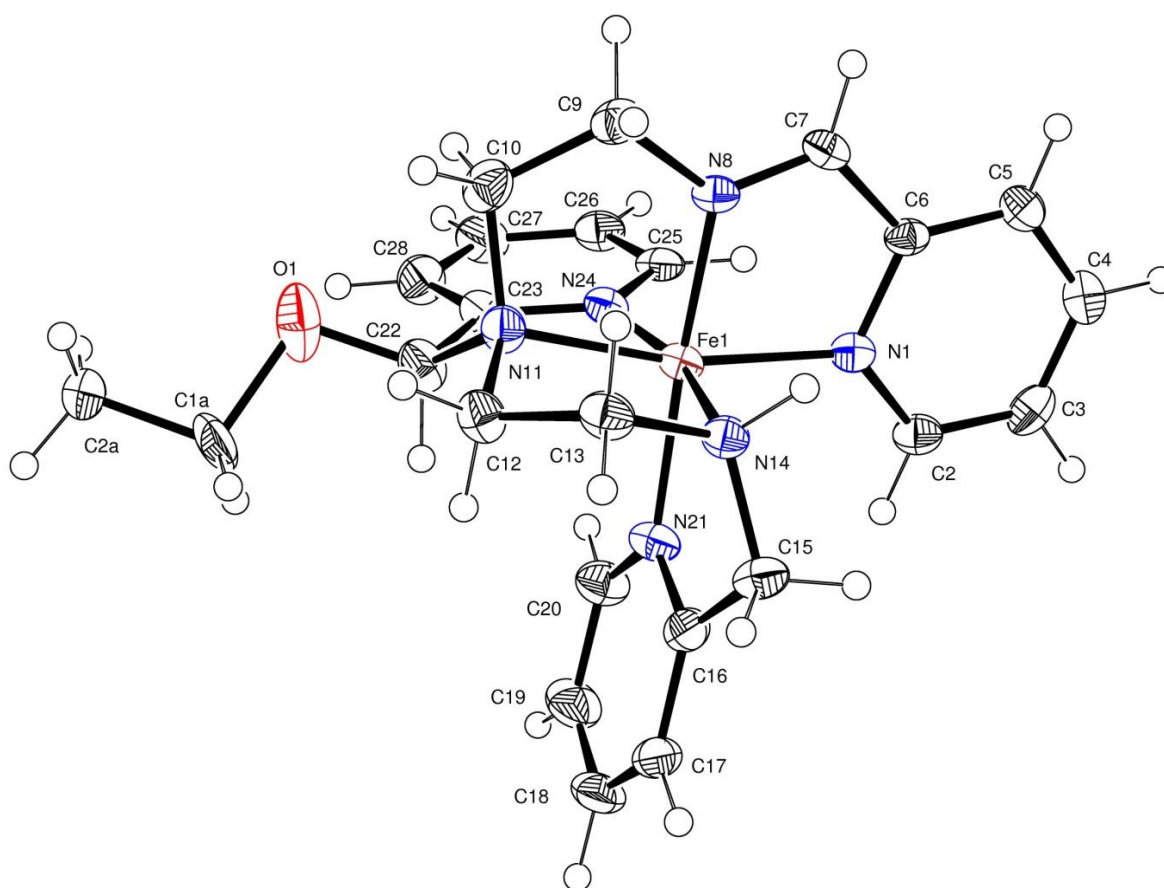


Figura 6.8 Espectro de  $^1\text{H}$  RMN en acetona- $d_6$  a 400 MHz de frecuencia del compuesto  $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}_4]^{2+}$ .

- Difracción de rayos-X del catión  $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^4]^{2+}$

La estructura del producto mono-imina, sintetizado bajo atmósfera de  $\text{O}_2$ , fue obtenida por difracción de rayos-X de monocristal a 100 K de temperatura (Figura 6.9). La unidad asimétrica de este cristal contiene al compuesto  $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^4][\text{BPh}_4]_2$  con  $\text{L} = 1,9\text{-bis}(2'\text{-piridil})\text{-5-}[(\text{etoxi-}2''\text{-piridil})\text{metal}]\text{-}2,5,8\text{-triazanon-}1\text{-eno}$ , donde se confirma la presencia del enlace imina con la distancia de 1.282(5) Å obtenida para el enlace C(7)-N(8). Los datos cristalográficos correspondientes, se presentan en las tablas 6.1 y 6.2



**Figura 6.9** Estructura de difracción de rayos-X de monocristal del catión  $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^4]^{2+}$  sintetizado bajo atmósfera de  $\text{O}_2$ .

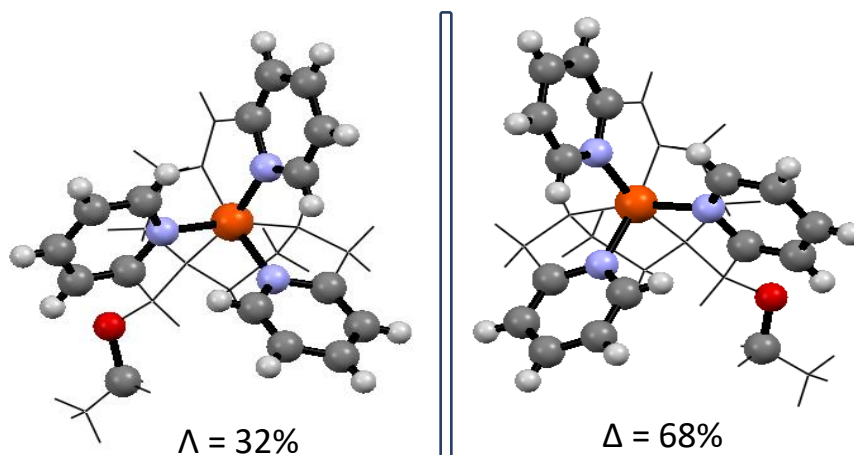


## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Tabla 6.1** Datos cristalográficos de la difracción de rayos-X del compuesto  $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^4][\text{BPh}_4]_2$  (**fel4o2b**).

Fórmula empírica	$\text{C}_{72}\text{H}_{70}\text{B}_2\text{FeN}_6\text{O}$	
Peso molecular	1112.81	
Temperatura	100 K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Ortorrómbico	
Grupo espacial	P 21 21 21	
Dimensiones de celda unitaria	$a = 17.1746(7)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 17.2354(6)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 20.3995(7)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	6038.5(4) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Índices R finales	R1 = 0.0572, wR = 0.1121	

La novedad de la estructura de  $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^4]^{2+}$  obtenida de la síntesis bajo atmósfera de  $\text{O}_2$  (**fel4o2b**), a diferencia de estructuras del mismo compuesto obtenidas de la síntesis bajo  $\text{N}_2$  (**2r**, **2oh**),<sup>1c, 18</sup> es que al llevar a cabo la recopilación de datos (Software CrysAlisPro y CrysAlis RED) para el monocristal de la síntesis bajo oxígeno, se resolvió la estructura con un exceso enantiomérico de la mezcla racémica que contiene 68 % del enantiómero  $\Delta$ - $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^4]^{2+}$  y 32 % del enantiómero  $\Lambda$ - $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^4]^{2+}$  (Figura 6.10).



**Figura 6.10** Isómeros ópticos de la mezcla racémica del compuesto  $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^4]^{2+}$ . De la síntesis bajo atmósfera de  $\text{O}_2$  se obtuvo un exceso enantiomérico del isómero  $\Delta$ - $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^4]^{2+}$ . (NOTA: El programa, resolvió la estructura con un exceso enantiomérico durante la colección de datos, sin embargo, no significa necesariamente que en la misma celda unitaria, se encuentren presentes ambos enantiómeros).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Tabla 6.2** Distancias y ángulos seleccionados de la difracción de rayos X de  $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^4][\text{BPh}_4]_2$ . La muestra **fel4o2b** obtenida de la síntesis bajo  $\text{O}_2$  que se presenta en esta tesis, es comparada con las muestras obtenidas de la síntesis bajo  $\text{N}_2$  **2r** y **2Oh** reportadas previamente en la literatura.<sup>1c, 18</sup>

Longitud de enlace (Å)	<b>2r</b> <sup>1c</sup>	<b>2Oh</b> <sup>18</sup>	<b>fel4o2b</b>
Fe(1)-N(21)	1.977(9)	1.989(8)	1.994(4)
Fe(1)-N(14)	2.007(8)	2.023(8)	2.017(3)
Fe(1)-N(11)	2.007(9)	2.020(9)	2.012(4)
Fe(1)-N(8)	1.853(9)	1.867(10)	1.875(3)
Fe(1)-N(1)	1.946(9)	1.960(8)	1.954(4)
Fe(1)-N(24)	1.942(9)	1.954(9)	1.963(3)
N(8)-C(7)	1.271(14)	1.269(16)	1.282(5)
Ángulos de enlace (°)	<b>2r</b>	<b>2Oh</b>	<b>fel4o2b</b>
N(21)-Fe(1)-N(14)	83.0(5)	82.9(4)	82.56(14)
N(21)-Fe(1)-N(11)	97.9(4)	97.5(4)	96.46(15)
N(14)-Fe(1)-N(11)	86.1(4)	86.8(4)	87.04(15)
N(21)-Fe(1)-N(8)	172.9(5)	173.2(4)	173.98(15)
N(14)-Fe(1)-N(8)	90.8(4)	90.8(4)	91.66(14)
N(11)-Fe(1)-N(8)	84.7(5)	84.8(4)	84.87(15)
N(21)-Fe(1)-N(1)	96.0(5)	95.4(4)	96.47(15)
N(8)-Fe(1)-N(1)	81.6(6)	82.3(4)	82.35(15)
N(21)-Fe(1)-N(24)	93.1(5)	93.0(4)	93.05(14)
N(14)-Fe(1)-N(24)	166.6(6)	167.8(4)	167.68(15)
N(11)-Fe(1)-N(24)	81.8(6)	82.4(4)	82.4(4)
N(8)-Fe(1)-N(24)	94.0(4)	93.6(4)	92.95(14)
N(1)-Fe(1)-N(24)	97.9(6)	97.1(4)	96.41(14)
C(9)-N(8)-Fe(1)	120.2(10)	118.1(9)	118.5(3)
C(7)-N(8)-Fe(1)	118.5(12)	118.2(9)	117.5(3)
<b>Temperatura (K)</b>	298	298	100
<b>Índices wR</b>	wR = 0.1505	wR = 0.1937	wR = 0.1121

El exceso enantiomérico observado para la difracción de rayos-X del monocristal  $[\text{Fe}(\text{II})\text{L}^4]^{2+}$  cuya síntesis se llevó a cabo bajo  $\text{O}_2$  (**fel4o2b**), contrasta con los resultados obtenidos para los monocristales del mismo compuesto sintetizado bajo  $\text{N}_2$  (**2r**<sup>1c</sup> y **2Oh**<sup>18</sup>), pues para estos últimos, ambas estructuras fueron resueltas con una proporción 1:1 de los isómeros ópticos  $\Delta$  y  $\Lambda$ . Por tal motivo, existe la posibilidad de que  $\text{O}_2$  juegue un papel importante en la enantioselectividad de la reacción de deshidrogenación oxidante.

### 6.4 Deuteración en posiciones C-H alfa piridínicos de los ligantes L<sup>1</sup> y L<sup>2</sup>

La siguiente metodología fue propuesta para el marcaje con deuterio de los metilenos alfa piridínicos de los ligantes L<sup>1</sup> y L<sup>2</sup> (Figura 6.11), ambos compuestos son precursores del ligante L<sup>3</sup> sobre cuyos enlaces C-H/C-D, se estudió el efecto isotópico cinético en la DO de [Fe(III)L<sup>3</sup>]<sup>3+</sup>. Esta metodología consiste en (i) la deuteración fotocatalítica de 2-piridilcarboxaldehído, (ii) la condensación de dos equivalentes de 2-piridilcarboxaldehído deuterado con un equivalente de dietrilentriamina, para formar la correspondiente base de Schiff, (iii) la deuteración catalítica de la base de Schiff para formar el compuesto L<sup>1</sup>-d<sub>4</sub> (iv) la formación de la sal triclorhidratada L<sup>1</sup>-d<sub>4</sub>·3HCl y (v) la neutralización de L<sup>1</sup>-d<sub>4</sub>·3HCl y su condensación con un equivalente de 2-piridilcarboxaldehído (no deuterado) para formar el ligante imidazolidínico deuterado L<sup>2</sup>-d<sub>4</sub>.

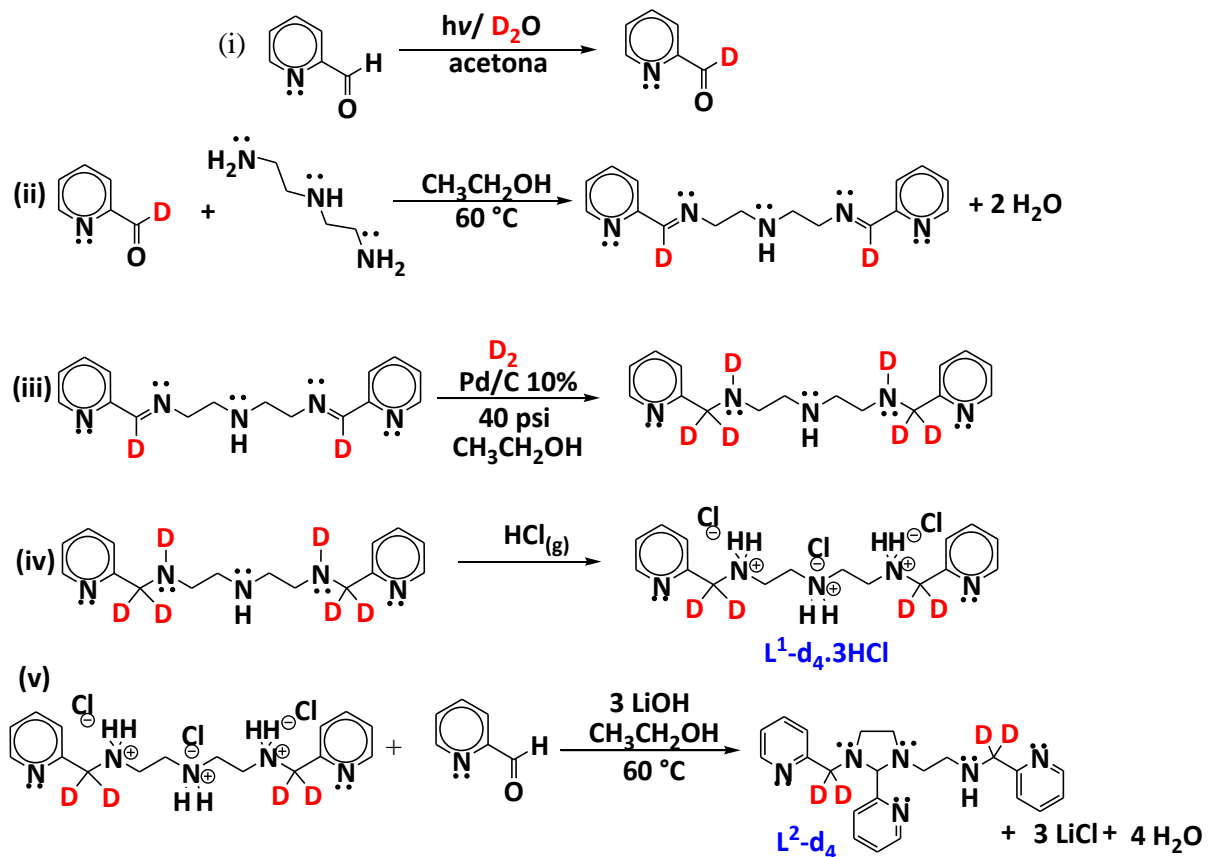


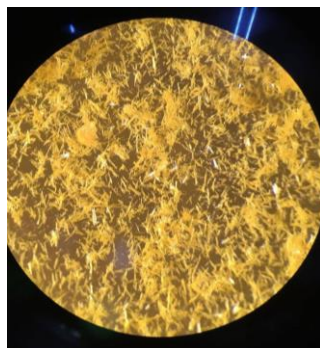
Figura 6.11 Metodología propuesta para la síntesis del ligante L<sup>2</sup>-d<sub>4</sub> marcado en las posiciones de los metilenos alfa a los anillos de piridina.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El marcaje selectivo con deuterio de los ligantes L<sup>1</sup> y L<sup>2</sup> en las posiciones C-H alfa piridínicos ha sido uno de los retos importantes de este trabajo. De la metodología que se propuso para tal fin (ver Figura 6.11, página anterior), el experimento correspondiente a la deuteración fotocatalítica de 2-piridilcarboxaldehído no resultó en el marcaje isotópico esperado, sino en la obtención de una 1,2-diona, a través de la dimerización de dos moléculas de 2-piridilcarboxaldehído. Por esta razón, se optó en este trabajo por utilizar 2-piridilcarboxaldehído no deuterado para la síntesis de los compuestos precursores en su forma metileno alfa piridínico monodeuterada L<sup>1</sup>-d<sub>2</sub>.3HCl y L<sup>2</sup>-d<sub>2</sub>.

### 6.4.1 Caracterización del compuesto 2-bis(2-piridil)-1,2-etanodiona obtenido por reacción fotoquímica

A las condiciones experimentales, UVA( $\lambda = 350$  nm), el producto obtenido no fue el 2-piridilcarboxaldehído deuterado deseado, sino el dímero de dicho aldehído, la diona 2-bis(2-piridil)-1,2-etanodiona. El producto obtenido es un sólido amarillo cristalino (Figura 6.12) que tiene un punto de fusión de 155 °C. Este compuesto es insoluble en agua, y muy soluble en acetona, cloroformo y diclorometano.

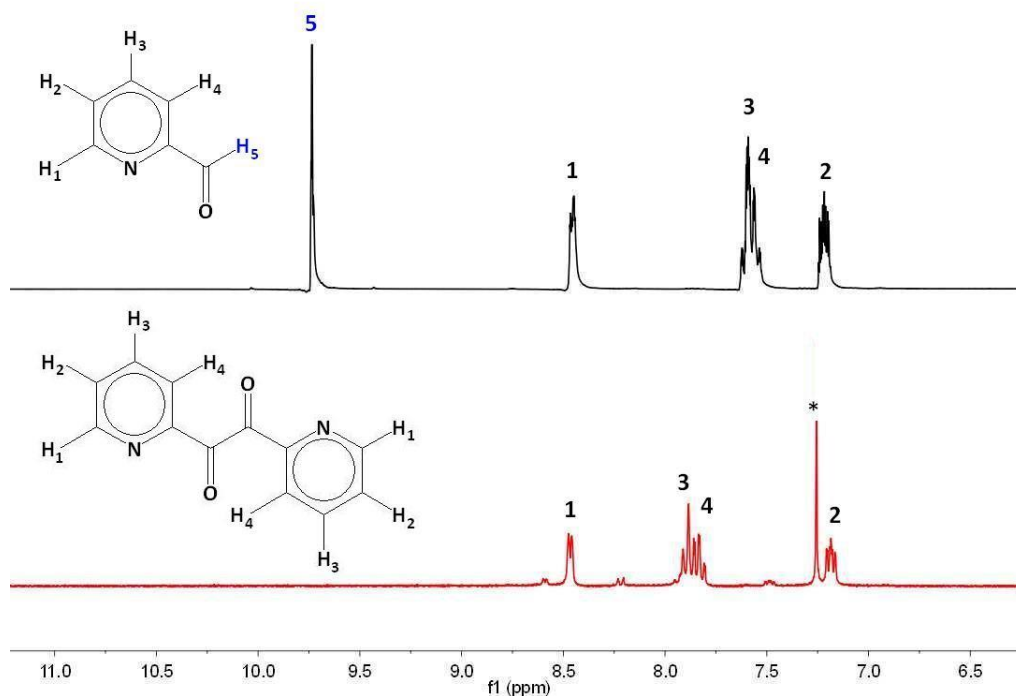


**Figura 6.12** Cristales de 2-bis(2-piridil)-1,2-etanodiona.

A continuación se presenta la caracterización por <sup>1</sup>H RMN y difracción de rayos-X de monocristal del compuesto 2-bis(2-piridil)-1,2-etanodiona.

- **Resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  del compuesto 2-bis(2-piridil)-1,2-etanodiona**

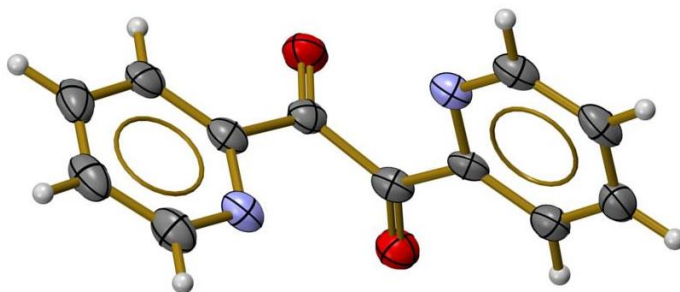
El espectro de  $^1\text{H}$  RMN se llevó a cabo a 300 MHz utilizando cloroformo-d como disolvente. A continuación se presentan los espectros del 2-piridilcarboxaldehído y del compuesto 2-bis(2-piridil)-1,2-etanodiona (Figura 6.13).



**Figura 6.13** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de 2-piridilcarboxaldehído (arriba) y de 2-bis(2-piridil)-1,2-etanodiona (abajo). La señal marcada con asterisco corresponde al cloroformo-d utilizado como disolvente.

- **Difracción de Rayos-X del compuesto 2-bis(2-piridil)-1,2-etanodiona**

La cristalización de 2-bis(2-piridil)-1,2-etanodiona se realizó disolviendo 10 mg de este compuesto en 1 mL de acetona. Al evaporarse la acetona, cristales amarillos en forma de aguja fueron formándose en el fondo del vial. Los resultados de la difracción de rayos-X se muestran a continuación (Figura 6.14).



**Figura 6.14** Estructura obtenida por difracción de rayos-X de monocristal del compuesto 2-bis(2-piridil)-1,2-etanodiona.

**Tabla 6.3** Datos cristalográficos de la difracción de rayos-X de monocristal de 2-bis(2-piridil)-1,2-etanodiona

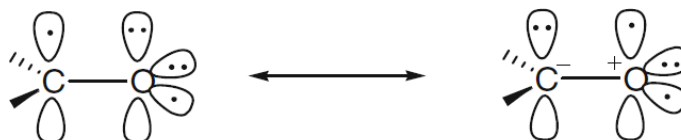
Fórmula empírica	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
Peso molecular	210.20 g/mol	
Temperatura	130(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P 21/n	
Dimensiones de celda unitaria	a = 6.3374(9) Å	α = 90°
	b = 13.0092(17) Å	β = 97.472(13)°
	c = 12.3808(17) Å	γ = 90°
Volumen	1012.1(2) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Índices R finales	R1 = 0.0882, wR2 = 0.2137	

#### 6.4.2 Mecanismo propuesto para la síntesis fotocatalítica de 2-bis(2-piridil)-1,2-etanodiona

Al irradiar compuestos carbonílicos con luz ultravioleta, existen dos transiciones electrónicas posibles que pueden ser promovidas ( $n \rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$ ). En general, la transición de más baja energía es la primera de éstas. Inicialmente, el estado excitado resultante es un estado singulete. Este puede experimentar inversión de espín dando un nuevo estado con dos electrones desapareados (triplete) mediante el fenómeno conocido como cruce intersistémico si la diferencia de energía entre ambos estados de espín ( $S_1-T_1$ ) es pequeña.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el estado triplete, los compuestos carbonílicos excitados tienen carácter de radical tanto en oxígeno como en carbono (Figura 6.15).



**Figura 6.15** Representación de enlace valencia de los compuestos carbonílicos fotoexcitados.

Se propone a continuación (Figura 6.16) un mecanismo vía radicales libres iniciado por la fotoexcitación con luz ultravioleta de 350 nm, para la formación de la 2-bis(2-piridil)-1,2-etanodiona. En este se propone que el oxígeno con carácter radical de la especie triplete del carbonilo excitado del 2-piridilcarboxaldehído (**A**), extrae un átomo de deuterio (vía HAT) en la cual se produce un radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ). Por otra parte, el átomo de carbono del carbonilo, el cual también posee carácter de radical, promueve mediante una transferencia monoeléctrica la formación del enlace C-C con una segunda molécula de 2-piridilcarboxaldehído, formando un dímero intermediario con el radical centrado en oxígeno (**B**). Posteriormente una segunda molécula del radical  $\bullet\text{OH}$  extrae del intermediario un átomo de hidrógeno, regenerándose el grupo carbonilo y formando la especie (**C**). Diversas rutas de síntesis de la diona convergen en la formación de (**C**), la cual es fácilmente oxidable por oxígeno molecular, el cual se encuentra presente en el momento de abrir el sistema de reacción para realizar las extracciones para regenerar el segundo grupo carbonilo y obtener la 1,2-diona.

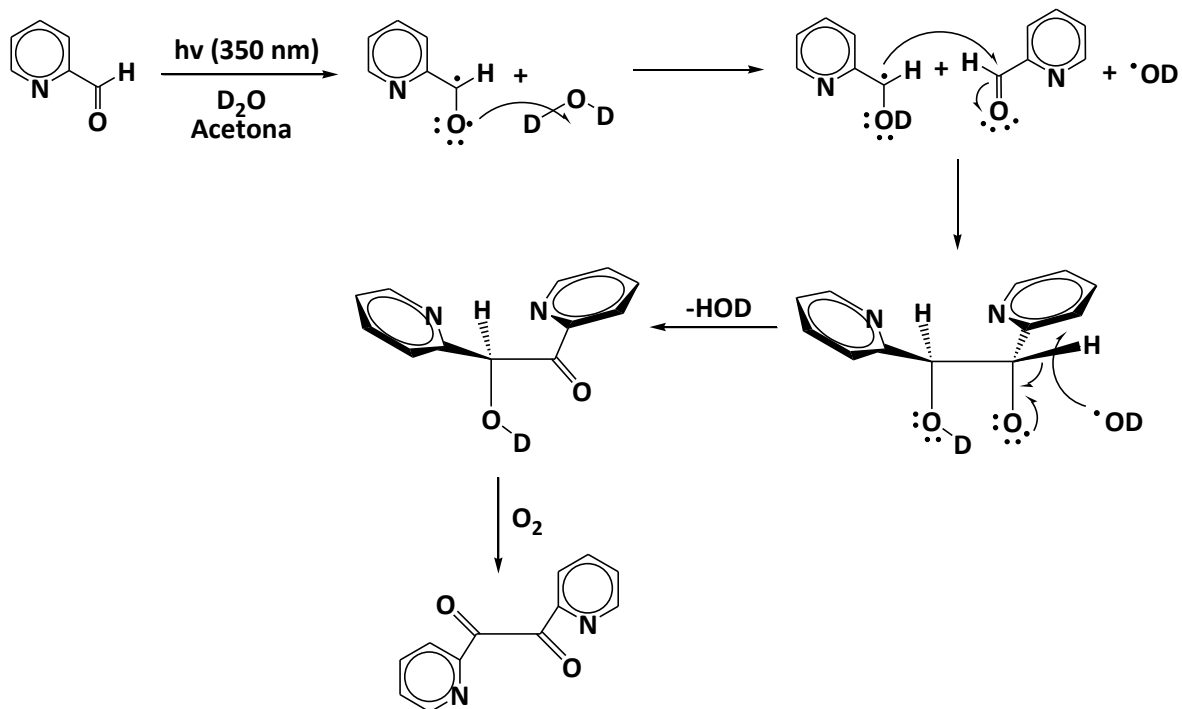


Figura 6.16 Mecanismo propuesto para la síntesis fotoquímica de 2-bis(2-piridil)-1,2-etanodiona.

#### 6.4.3 Caracterización del ligante triclorhidrato de 1,9-bis(2'-piridil)-2,5,8-triazanonano deuterado; L<sup>1</sup>-d<sub>2</sub>.3HCl

La síntesis del compuesto L<sup>1</sup>.3HCl ha sido ampliamente estudiada y se ha informado altos rendimientos para ésta en nuestro grupo de investigación.<sup>1d,9</sup> A pesar de que la síntesis del compuesto deuterado L<sup>1</sup>-d<sub>2</sub>.3HCl se realizó bajo la misma metodología que para el compuesto no deuterado L<sup>1</sup> (ver figuras 5.2 y 5.6), la primera requiere de un estricto control. Principalmente, es necesaria la eliminación del agua formada durante la reacción de condensación mediante una trampa de Dean-Stark, para evitar la hidrólisis de la base de Schiff. La razón de este exigente control recae en que el paso correspondiente a la deuteración catalítica de la base de Schiff, para formar L<sup>1</sup>-d<sub>2</sub>, es especialmente lenta comparada con la hidrogenación catalítica que conduce a la formación de L<sup>1</sup>; de esta manera, la base de Schiff durante la reacción de deuteración es más susceptible a la reversibilidad ocasionada por hidrólisis (Figura 6.17).



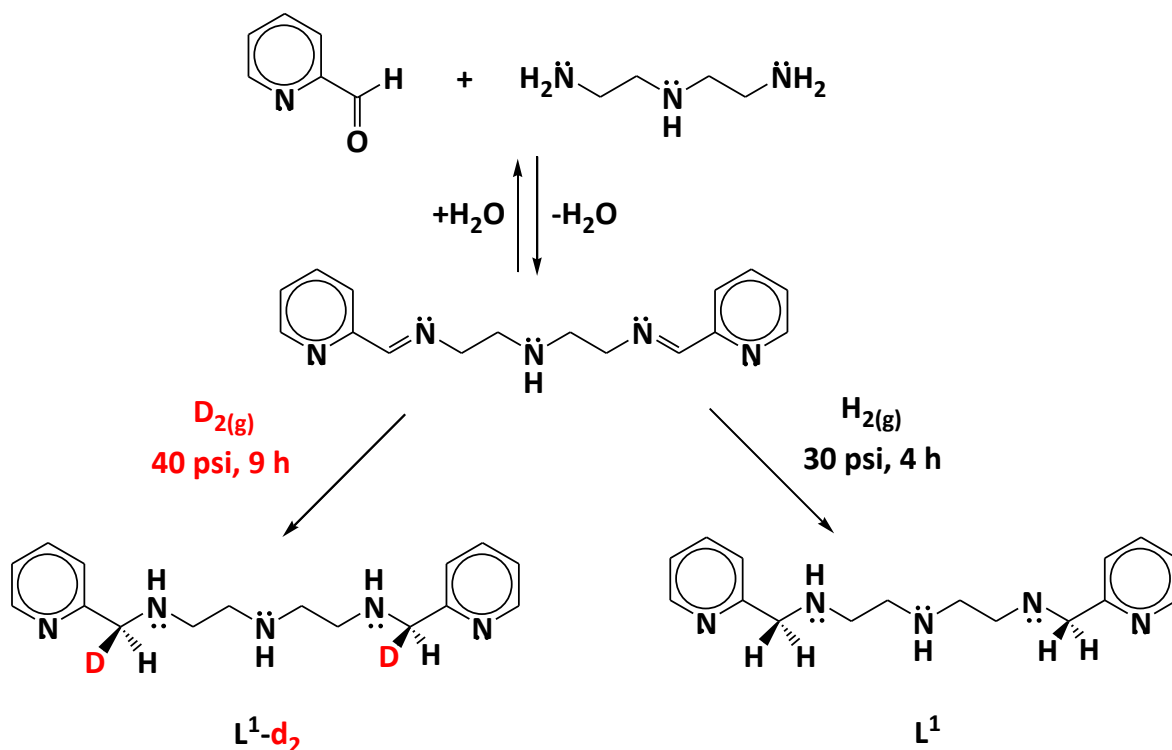


Figura 6.17 Comparación entre las condiciones de reacción para la deuteración y la hidrogenación catalítica.

Una vez precipitado el ligante  $L^1-d_2$ , con  $HCl(g)$ , se obtuvo el compuesto triclорhidratado  $L^1-d_2 \cdot 3HCl$ , el cual después de recristalizar tres veces en etanol anhidro, es un sólido blanco en forma de hojuelas muy soluble en agua y parcialmente soluble en metanol y etanol. A continuación, se muestra la caracterización del compuesto  $L^1-d_2 \cdot 3HCl$  por las técnicas de IR y RMN de  $^1H$  y  $^{13}C$ .

- **Espectro de infrarrojo del compuesto deuterado  $L^1-d_2 \cdot 3HCl$**

En el espectro de infrarrojo del triclорhidrato de picdien deuterado  $L^1-d_2 \cdot 3HCl$  (Figura 6.18), destaca la banda característica correspondiente a la vibración  $\nu_{C-D}$  la cual se observa en  $2012\text{ cm}^{-1}$ .

Las siguientes bandas también aparecen en su análogo no deuterado ( $L^1$ ): En  $3041\text{ cm}^{-1}$  la correspondiente a la vibración  $\nu_{C-H}$  de los grupos aromáticos de piridina y las bandas entre  $2987 - 2826\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones  $\nu_{C-H}$  de la parte alifática del

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

compuesto. Las cuatro bandas entre 2667 – 2383 corresponden a las vibraciones de los enlaces  $\nu\text{N-H}_2^+$ . La vibración correspondiente a los enlaces  $\nu\text{C=N}$  aromáticos aparece en la banda de  $1607\text{ cm}^{-1}$ . Dos bandas se observan en  $1589$  y  $1535\text{ cm}^{-1}$  para la vibración  $\nu\text{C=C}$  de los anillos aromáticos. Se observa el patrón de monosustitución para las vibraciones  $\delta\text{C-H}$  de los anillos aromáticos en las bandas de  $755$  y  $814\text{ cm}^{-1}$ . En  $1476\text{ cm}^{-1}$  aparece la banda correspondiente a la vibración  $\delta\text{C-H}$  de los metilenos presentes en la parte alifática del compuesto. Una característica importante en este espectro es que no se observa la banda fina de intensidad media para el enlace N-D que aparece en un valor cercano a  $2500\text{ cm}^{-1}$ ,<sup>9</sup> esto indica que los átomos de deuterio en el enlace N-D formados durante la deuteración de la base de Schiff, son intercambiados por  $\text{H}^+$  durante el burbujeo con  $\text{HCl}_{(\text{g})}$  en la formación del triclóridrato de  $\text{L}^1\text{-d}_2\cdot 3\text{HCl}$ .

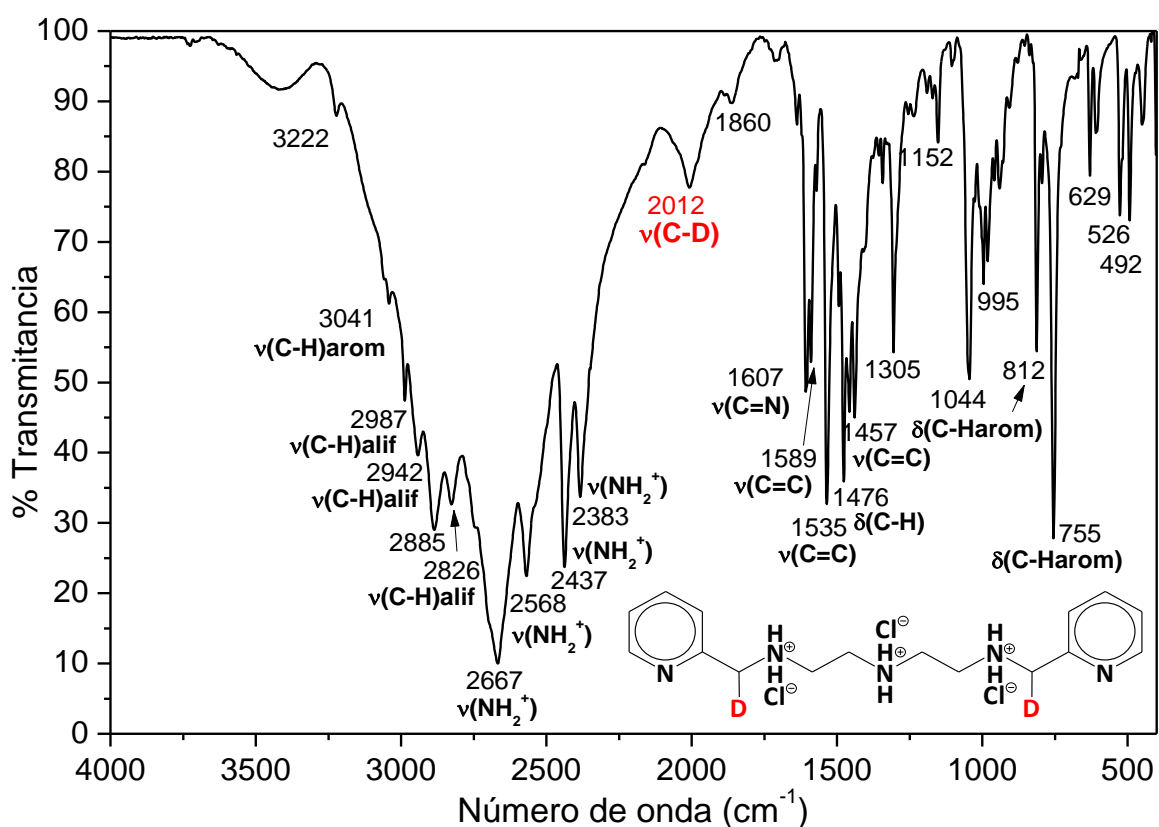


Figura 6.18 Espectro de infrarrojo para el compuesto  $\text{L}^1\text{-d}_2\cdot 3\text{HCl}$  obtenido por reflectancia ATR.

• Resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  del compuesto deuterado  $\text{L}^1\text{-d}_2\cdot 3\text{HCl}$

En el espectro de  $^1\text{H}$  RMN a 700 MHz del compuesto  $\text{L}^1\text{-d}_2\cdot 3\text{HCl}$  disuelto en  $\text{D}_2\text{O}$  (Figura 6.19), se identifican siete señales correspondientes a los diferentes tipos de protones presentes en dicho compuesto. De las señales mencionadas, se encuentran cuatro señales a un desplazamiento químico entre  $\delta = 8.61 - 7.44$  ppm correspondientes a los cuatro protones aromáticos de los anillos de piridina  $\text{H}_1\text{-H}_4$ . Se observan dos señales singuletes  $\text{H}_{5a}$  y  $\text{H}_{5b}$  a un desplazamiento químico de  $\delta = 4.44$  y  $4.42$  ppm, dichas señales integran para 2H y 1H respectivamente. Se considera por la integración, que el producto es una mezcla en proporción 1:1 del compuesto hidrogenado  $\text{L}^1\cdot 3\text{HCl}$  y el compuesto deuterado  $\text{L}^1\text{-d}_2\cdot 3\text{HCl}$ , dado que la integración de este último debe ser la mitad que el primero, debido a que los átomos de deuterio no presentan señal a la frecuencia de resonancia magnética nuclear de hidrógeno. En el desplazamiento químico entre  $\delta = 3.54 - 3.48$  ppm, se observa la señal multiplete que integra para 8 hidrógenos que corresponden a  $\text{H}_6$  y  $\text{H}_7$ .

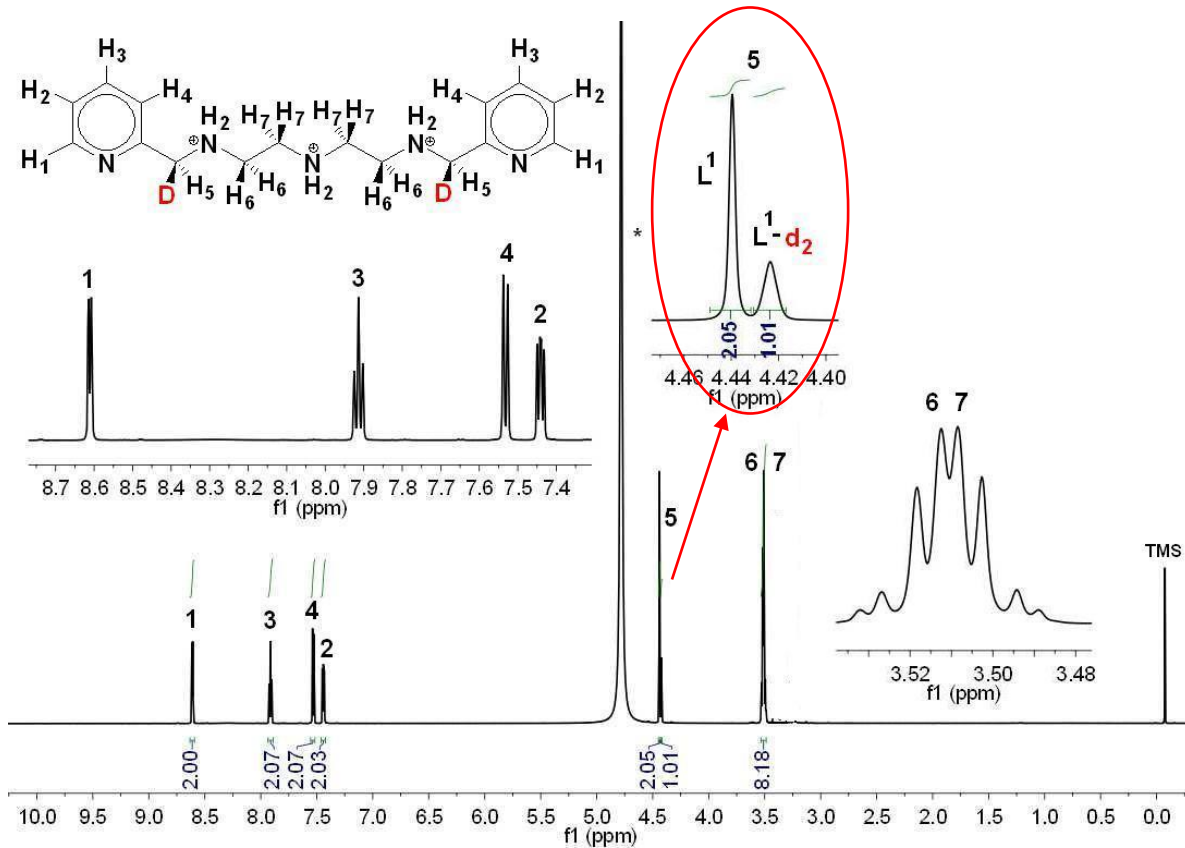


Figura 6.19 Espectro de  $^1\text{H}$  RMN a 700 MHz del compuesto deuterado  $\text{L}^1\text{-d}_2\cdot 3\text{HCl}$  disuelto en  $\text{D}_2\text{O}$ .

• Resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  del compuesto deuterado  $\text{L}^1\text{-d}_2\cdot 3\text{HCl}$

En la figura (6.20) se muestra el espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  del compuesto  $\text{L}^1\text{-d}_2\cdot 3\text{HCl}$ . Se observan a un desplazamiento químico entre  $\delta = 150.86 - 123.26$  ppm cinco señales  $\text{C}_1\text{-C}_5$  correspondientes a los carbonos aromáticos de los anillos de piridina. En la zona de desplazamiento químico entre  $\delta = 43.85 - 43.14$  ppm, se encuentran las señales de los carbonos alifáticos correspondientes a  $\text{C}_8$  y  $\text{C}_7$ . Al realizar el acercamiento a cada una de las señales del espectro, se observa que todas se presentan dobleteadas, lo cual confirma que en el producto se encuentran presentes dos compuestos: el compuesto hidrogenado  $\text{L}^1\cdot 3\text{HCl}$  y el compuesto deuterado  $\text{L}^1\text{-d}_2\cdot 3\text{HCl}$ . Estos dos compuestos pueden distinguirse en  $^{13}\text{C}$  RMN por la multiplicidad que presenta el carbono  $\text{C}_6$  perteneciente a los metilenos en posición alfa a los anillos de piridina, ya que, mientras el compuesto  $\text{L}^1\cdot 3\text{HCl}$  presenta un singulete para el acoplamiento C-H; en el compuesto deuterado,  $\text{L}^1\text{-d}_2\cdot 3\text{HCl}$ ,  $\text{C}_6$  es una señal triplete con intensidad 1:1:1 esperada para un acoplamiento carbono-deuterio (mono-deuterado CHD).

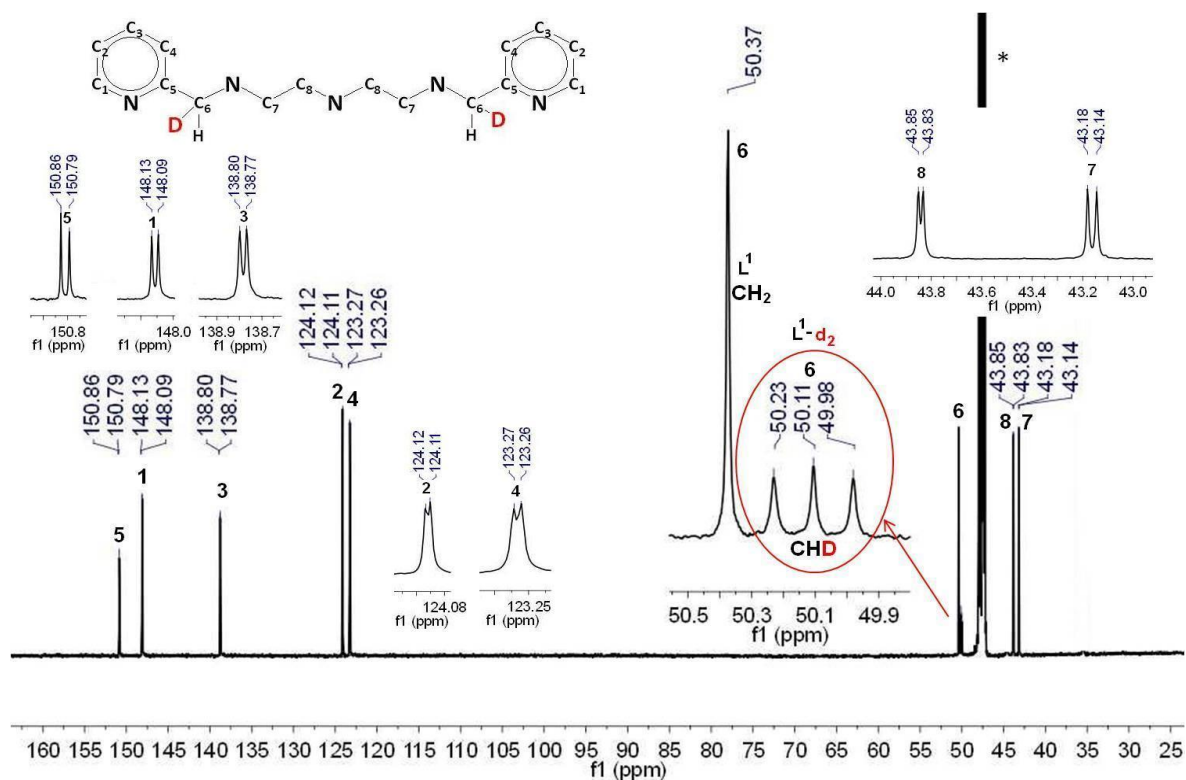


Figura 6.20 Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN a 175 MHz del compuesto deuterado  $\text{L}^1\text{-d}_2\cdot 3\text{HCl}$  disuelto en metanol- $\text{d}_4$ .

#### 6.4.4 Caracterización del ligante 1-[3-aza-4-(2-piridil)butil]-2-(2'-piridil)-3[(2-piridil)metil]imidazolidina deuterado; L<sup>2</sup>-d<sub>2</sub>

Partiendo del compuesto deuterado L<sup>1</sup>-d<sub>2</sub>.3HCl, y una vez neutralizado éste, se realizó una reacción de condensación con un equivalente de 2-piridilcarboxaldehído para formar el ligante imidazolidínico L<sup>2</sup>-d<sub>2</sub>. Este ligante se obtuvo como un sólido color café claro, que es altamente higroscópico. En la literatura se hace referencia a la ventaja que presenta el marcaje de enlaces C-D con respecto a otros grupos funcionales (N-D y O-D), debida a que los primeros no son fácilmente intercambiables durante la síntesis orgánica,<sup>37</sup> esto se discutirá en el espectro de <sup>1</sup>H RMN para L<sup>2</sup>-d<sub>2</sub>.

- **Espectro de infrarrojo del deuterio-compuesto L<sup>2</sup>-d<sub>2</sub>**

En el espectro de IR del ligante deuterado L<sup>2</sup>-d<sub>2</sub> (Figura 6.21), se observan las siguientes bandas características que también son observadas en su análogo no deuterado L<sup>2</sup>. En 3369 cm<sup>-1</sup> se encuentra la banda en 3360 cm<sup>-1</sup> para la vibración νN-H de la amina secundaria de la cadena alifática. En la banda señalada en 3057 cm<sup>-1</sup> se encuentra la banda para las vibraciones νC-H aromáticas. En 1632 cm<sup>-1</sup> se observa la banda de la vibración δN-H de la amina secundaria. En 1596 cm<sup>-1</sup>, 1572 cm<sup>-1</sup> y 1439 cm<sup>-1</sup> se tienen la bandas de las vibraciones νC=C de los carbonos aromáticos. La presencia de los metilenos de la parte alifática del compuesto, se confirma por la banda en 1478 cm<sup>-1</sup> para la vibración δC-H. En este espectro no se logra observar la banda correspondiente al enlace C-D, esto puede deberse al ensanchamiento de bandas que provoca la presencia de grupos -OH de etanol remanente.

---

<sup>37</sup> Simmons, E.M.; Hartwig, J.F.; *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, **2012**, 3066.

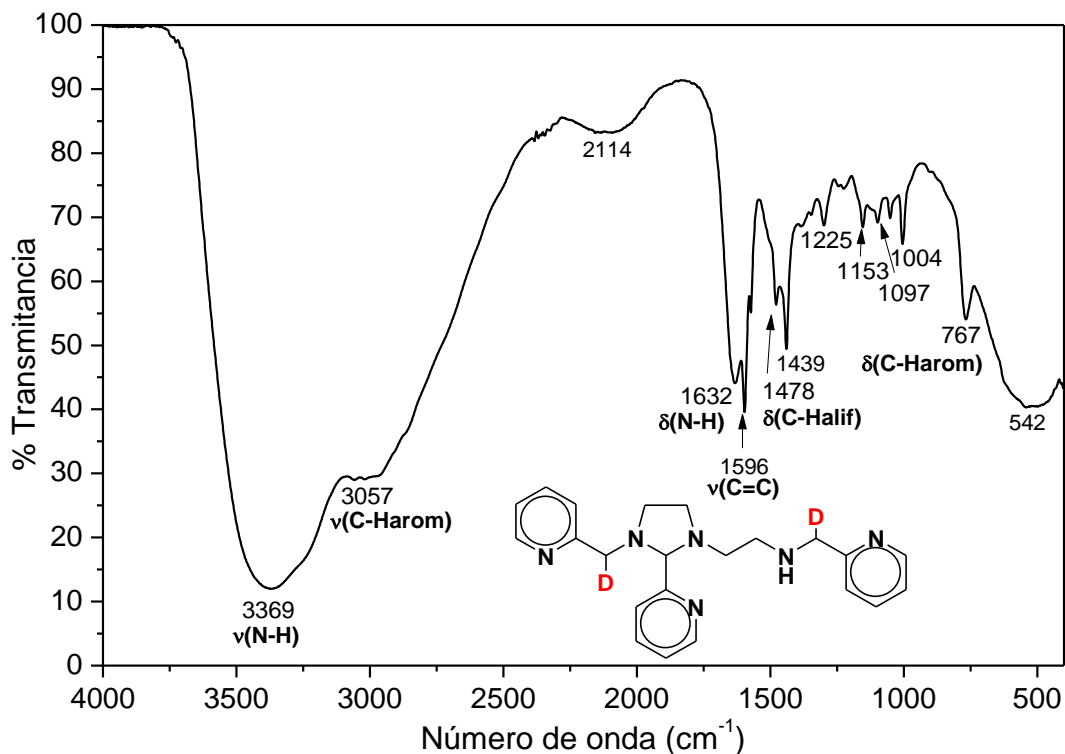


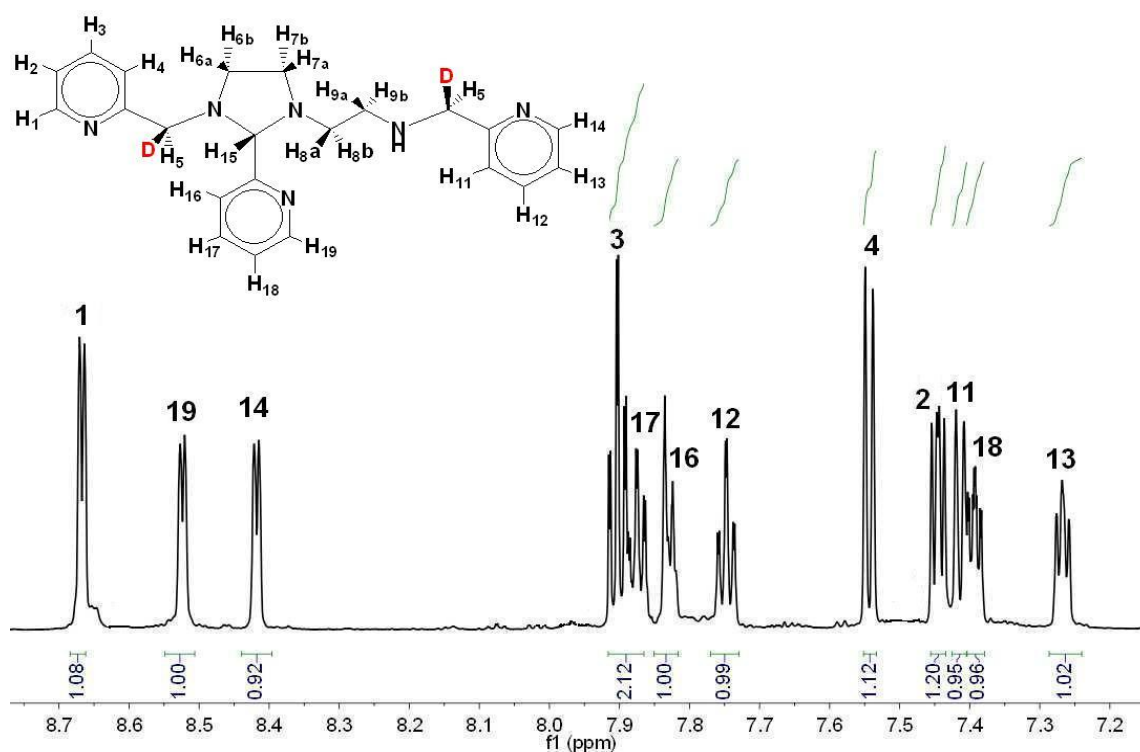
Figura 6.21 Espectro de infrarrojo para el ligante deuterado L<sup>2</sup>-d<sub>2</sub> obtenido por reflectancia ATR.

- **Resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H del ligante deuterado L<sup>2</sup>-d<sub>2</sub>**

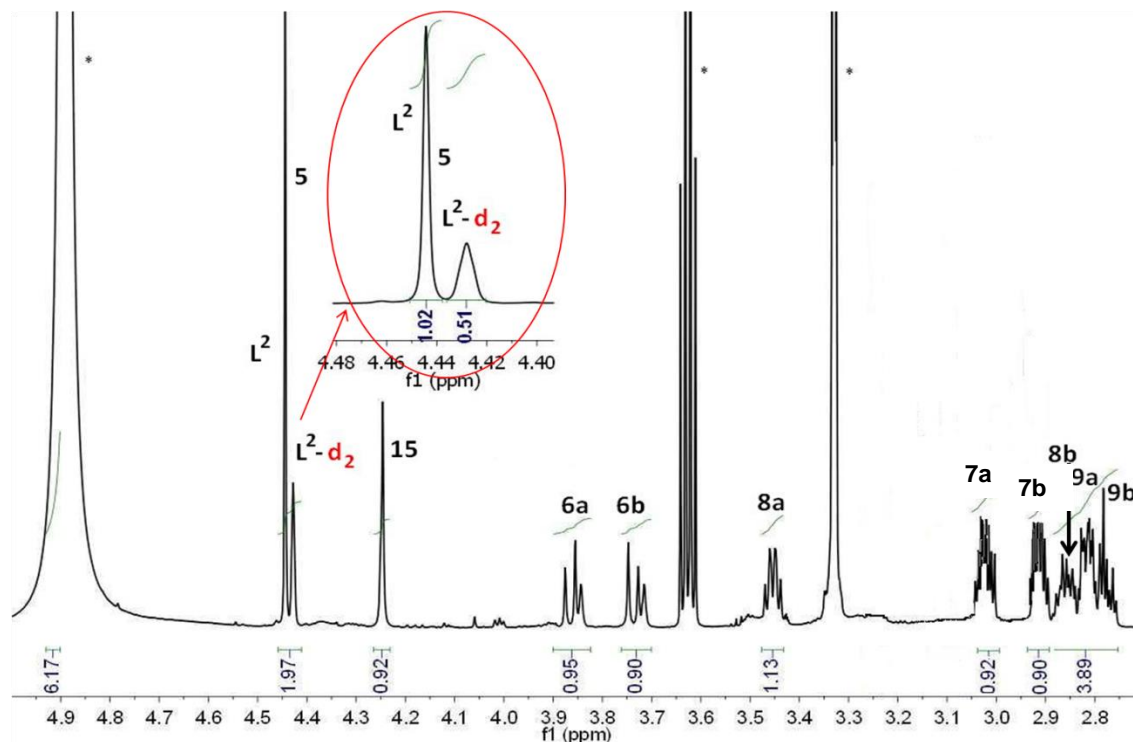
Para mayor claridad de las señales, el espectro de <sup>1</sup>H para el ligante L<sup>2</sup>-d<sub>2</sub> disuelto en metanol deuterado, se dividió en dos zonas donde se observan señales. Se observa en la figura (6.22) que a un desplazamiento químico entre  $\delta = 8.67 - 7.22$  ppm se encuentran 12 señales. Estas señales corresponden a los hidrógenos aromáticos de los anillos de piridina. En la figura (6.23) se observan las señales de los hidrógenos de la parte alifática que se encuentran a un desplazamiento químico entre  $\delta = 2.45 - 4.44$  ppm. Dichas señales aunque pertenecientes a un mismo carbono, se encuentran desdobladas debido a que son señales diastereotópicas causadas por el centro quiral que presenta el ligante y su asignación fue posible mediante experimentos bidimensionales COSY y HSQC (Figuras 6.26-6.30). Por tal motivo, se utilizaron los subíndices a y b para distinguir entre dos protones diastereotópicos pertenecientes a un mismo carbono.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Interesantemente, se observa en el espectro de protón, que la señal singulete para los metilenos alfa piridínicos  $H_5$ , se encuentra desdoblada en dos señales. Al igual que en el precursor  $L^1-d_2 \cdot 3HCl$  (ver Figura 6.19), estas dos señales guardan la misma relación de 2:1 que se observa en  $L^2-d_2$ , por lo cual, como en el caso anterior se propone que haya una mezcla del ligante  $L^2$  hidrogenado (50 %) y  $L^2-d_2$  monodeuterado (50 %), es decir, no se pierde deuterio en esta síntesis. Esto indica también que los dos metilenos alfa piridínicos  $H_5$  tienen un ambiente magnético indistinguible a pesar de tratarse la imidazolidina de una molécula no simétrica, en contraste con el resto de señales de hidrógenos alifáticos.



**Figura 6.22** Espectro de  $^1H$  RMN a 700 MHz a campo bajo del compuesto deuterado  $L^2-d_2$  disuelto en metanol- $d_4$ .



**Figura 6.23** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN a 700 MHz a campo bajo del compuesto deuterado  $\text{L}^2\text{-d}_2$  disuelto en metanol- $\text{d}_4$ .

- **Resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  del ligante deuterado  $\text{L}^2\text{-d}_2$**

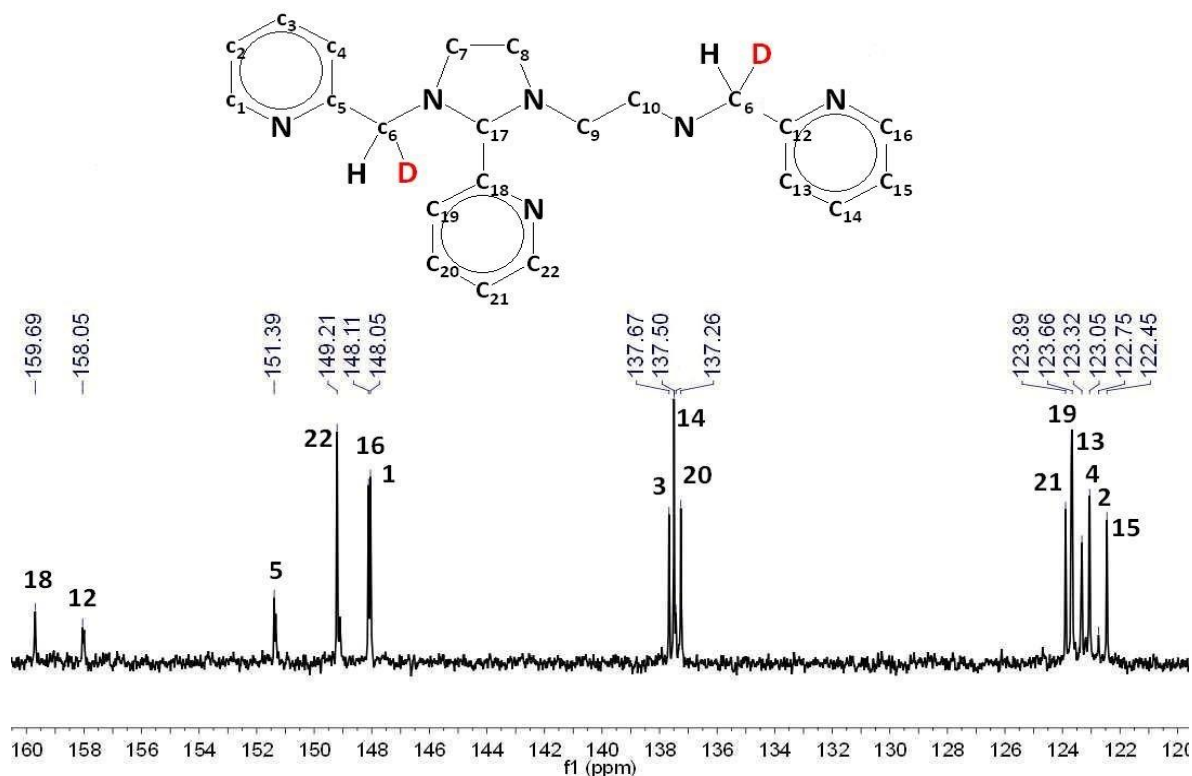
En las figuras 6.24 y 6.25, se presentan los espectros de  $^{13}\text{C}$  a 175 MHz, a bajo y alto campo respectivamente, para el ligante deuterado  $\text{L}^2\text{-d}_2$  disuelto en metanol deuterado. Se observan 15 señales para los carbonos aromáticos de los anillos de piridina a un desplazamiento químico entre  $\delta = 159.69 - 122.45$  ppm, las cuales se encuentran dobleteadas, indicando la presencia de los compuestos  $\text{L}^2$  y  $\text{L}^2\text{-d}_2$ . De estas señales: **C18**, **C12** y **C5** corresponden los carbonos cuaternarios presentes en los anillos de piridina, los cuáles son menores en intensidad al resto de los carbonos aromáticos.

En la zona de campo alto, se observan 6 señales correspondientes a los carbonos de la parte alifática de  $\text{L}^2\text{-d}_2$ . El carbono quiral **C17** se encuentra a un desplazamiento químico de  $\delta = 88.35$  ppm, lo cual muestra que el ambiente magnético de éste difiere del resto de carbonos



## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

alifáticos, los cuales se observan en la zona de  $\delta = 58.12 - 44.38$  ppm. La asignación de los carbonos alifáticos en  $\delta = 58.12 - 44.38$  ppm se realizó a partir del experimento bidimensional de HSQC (Figuras 6.29 y 6.30). Se observa la señal triplete con intensidad 1:1:1, esperada para un acoplamiento entre carbono **C6** y deuterio de un metileno mono-deuterado (CHD).



**Figura 6.24** Espectro de <sup>13</sup>C RMN a 175 MHz a campo bajo del compuesto deuterado L<sup>2</sup>-d<sub>2</sub> disuelto en metanol-d<sub>4</sub>.

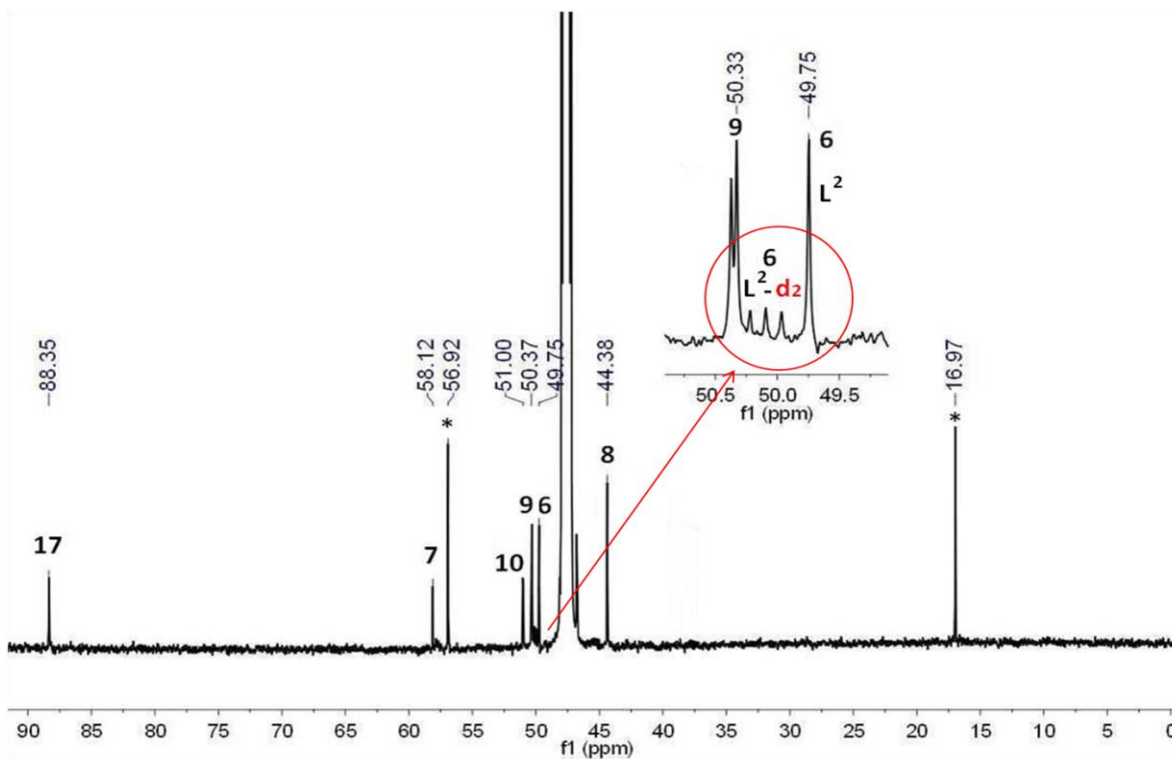


Figura 6.25 Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN a 175 MHz a campo alto del compuesto deuterado  $\text{L}^2\text{-d}_2$  disuelto en metanol- $\text{d}_4$ .

- RMN bidimensional (COSY) del ligante deuterado  $\text{L}^2\text{-d}_2$

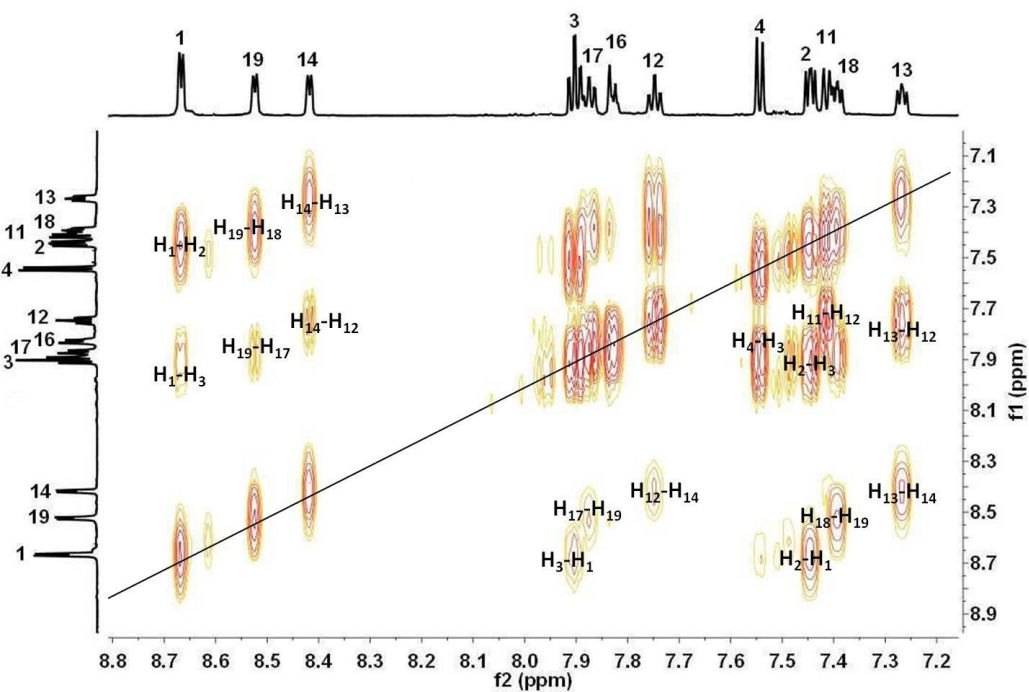


Figura 6.26 Espectro de COSY RMN a campo bajo del compuesto deuterado  $\text{L}^2\text{-d}_2$  disuelto en metanol- $\text{d}_4$ .

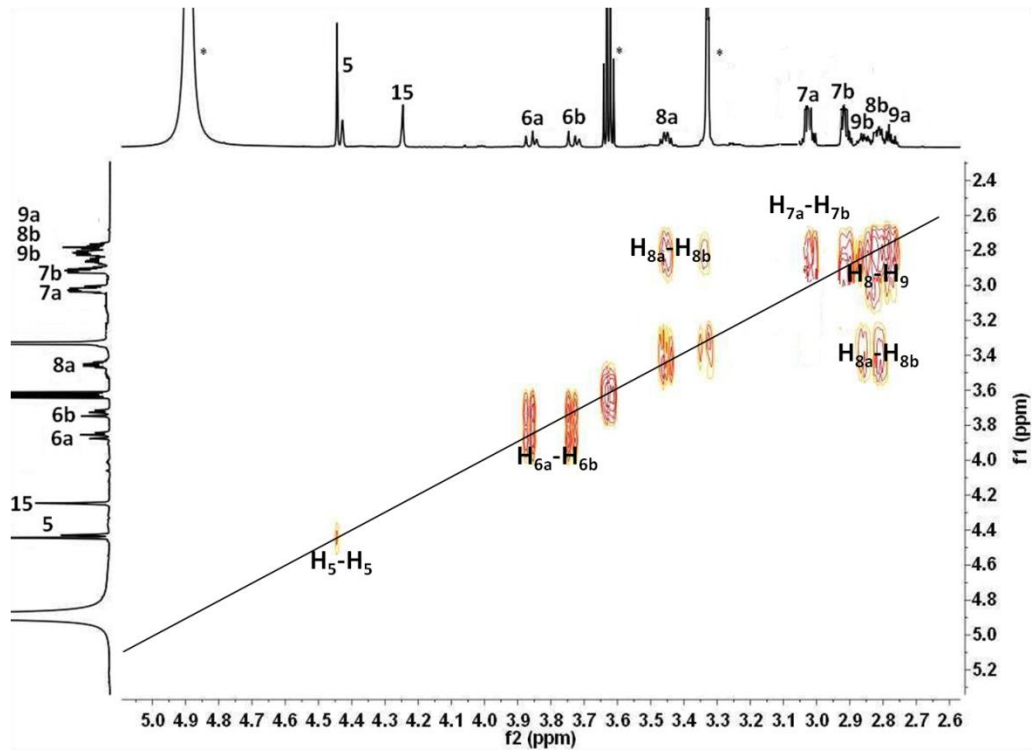
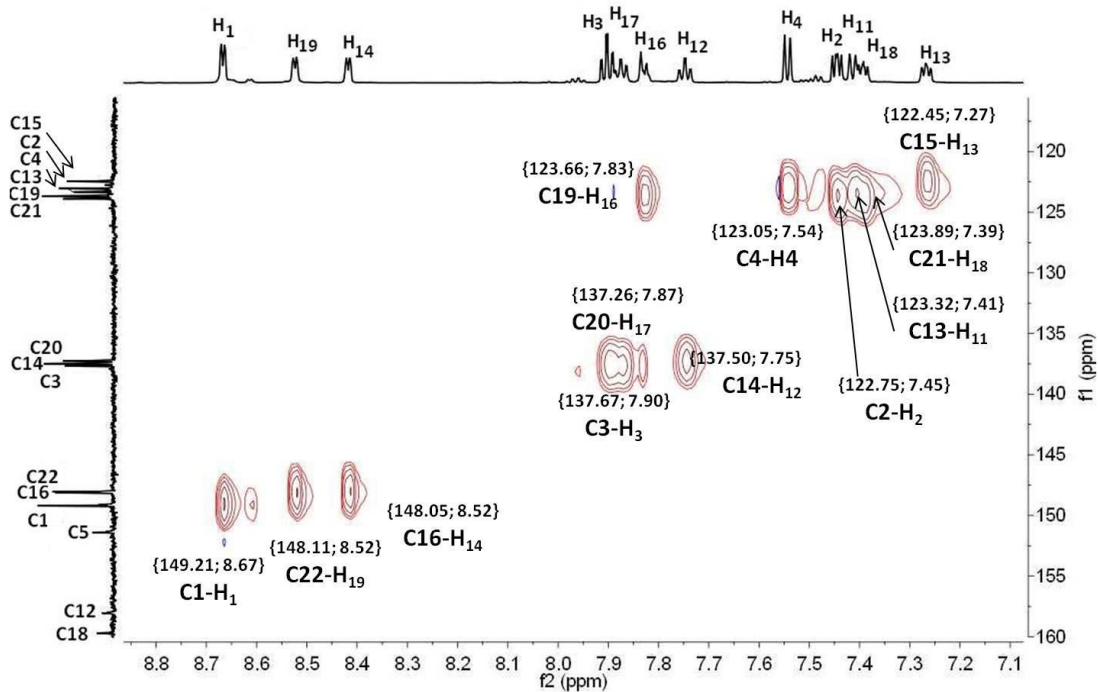


Figura 6.27 Espectro de COSY RMN a campo alto del compuesto deuterado L<sup>2</sup>-d<sub>2</sub> disuelto en metanol-d<sub>4</sub>.

- RMN bidimensional (HSQC) del ligante deuterado L<sup>2</sup>-d<sub>2</sub>



## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Figura 6.28 Espectro de HSQC RMN a campo bajo del compuesto deuterado L<sup>2</sup>-d<sub>2</sub> disuelto en metanol-d<sub>4</sub>.

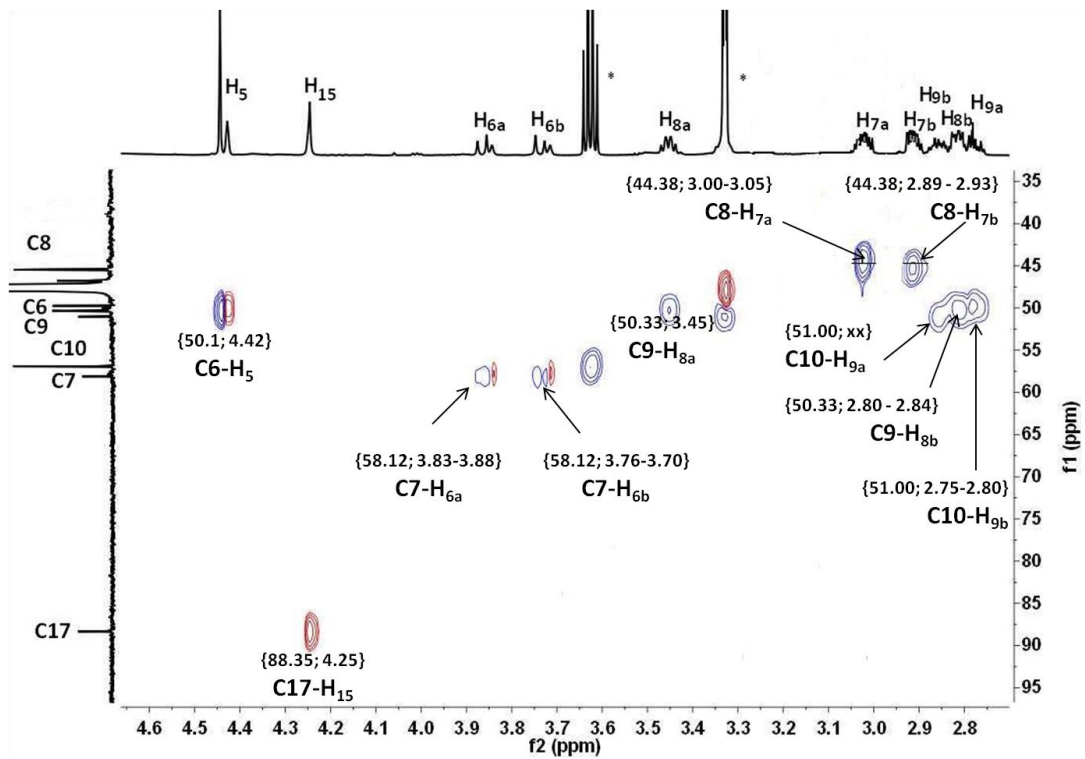


Figura 6.29 Espectro de HSQC RMN a campo alto del compuesto deuterado L<sup>2</sup>-d<sub>2</sub> disuelto en metanol-d<sub>4</sub>.

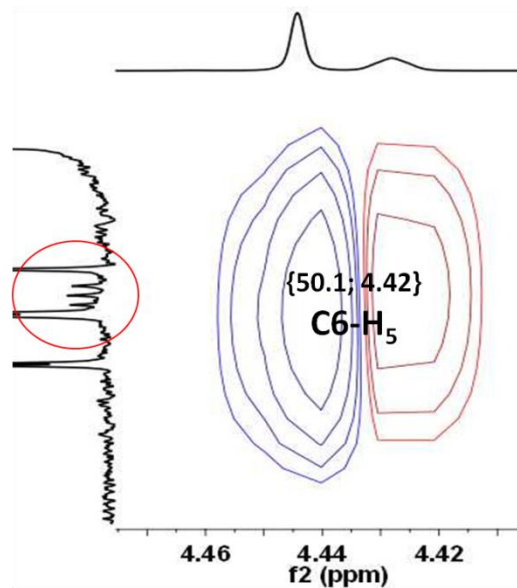


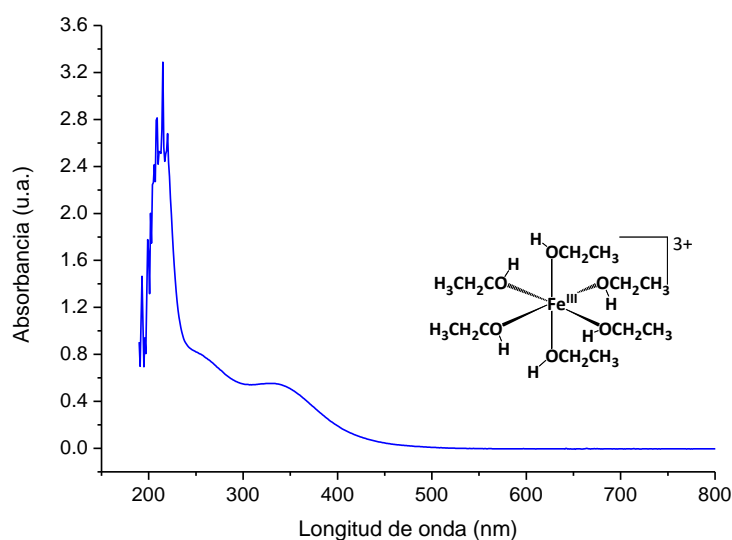
Figura 6.30 Acoplamiento entre la señal triplete C6 y los protones de los metilenos alfa piridínicos monodeuterados H<sub>5</sub>.

### 6.5 Estudio del efecto isotópico cinético (KIE) de la DO de $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$

Antes de iniciar el estudio del efecto isotópico cinético para la deshidrogenación oxidante de  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$  bajo atmósfera de  $\text{O}_2$ , se realizó la caracterización del espectro electrónico de los reactivos  $[\text{Fe(DMSO)}_6]$ ,  $\text{L}^2$  y  $\text{L}^2\text{-d}_2$ ; así como del producto de la deshidrogenación oxidante  $[\text{Fe(II)L}^4]^{2+}$ .

#### 6.5.1 Espectro electrónico del compuesto $[\text{Fe(EtOH)}_6]^{3+}$

Al disolver el compuesto  $[\text{Fe(DMSO)}_6](\text{NO}_3)_3$  en etanol (Figura 6.31), las moléculas de dimetilsulfóxido son desplazadas y las moléculas de etanol entran en la esfera de coordinación del hierro(III). Esto se sabe comparando este espectro con el espectro de  $[\text{Fe(DMSO)}_6](\text{NO}_3)_3$  en estado sólido reportado en la literatura.<sup>11</sup>



**Figura 6.31** Espectro electrónico del compuesto  $[\text{Fe(EtOH)}_6]^{3+}$  a concentración  $2 \times 10^{-4}$  M.

#### 6.5.2 Espectro electrónico de los ligantes $\text{L}^2$ y $\text{L}^2\text{-d}_2$

Por otro lado, el ligante imidazolidínico  $\text{L}^2$  y su compuesto análogo deuterado  $\text{L}^2\text{-d}_2$  presentan un espectro electrónico (Figura 6.32) donde destacan dos bandas de absorción en la región ultravioleta debido a las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  en los anillos aromáticos.<sup>11</sup> El espectro para  $\text{L}^2\text{-d}_2$  no presenta ningún cambio con respecto a su análogo no-deuterado.

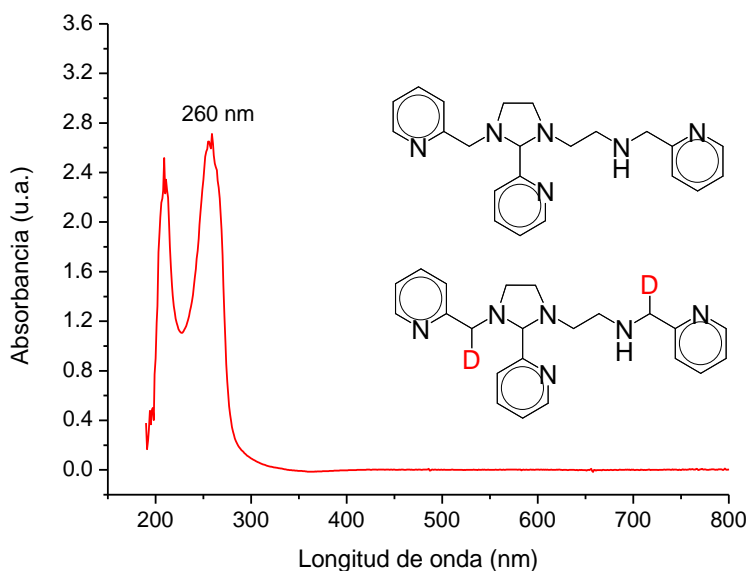


Figura 6.32 Espectro electrónico del ligante  $L^2$  y su análogo deuterado  $L^2-d_2$  a concentración  $2 \times 10^{-4}$  M.

### 6.5.3 Espectro electrónico del compuesto $[Fe(II)L^4]^{2+}$

El espectro electrónico del producto de deshidrogenación oxidante  $[Fe(II)L^4][BPh_4]_2$  (Figura 6.33) presenta dos máximos de absorción en  $\lambda = 575$  nm ( $6370 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) y  $\lambda = 394$  nm ( $8366 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Los altos coeficientes de absorción molar indican bandas de transferencia de carga, las cuáles son promovidas por el enlace C=N imínico cuyos electrones pueden deslocalizarse en un anillo piridínico vecino.

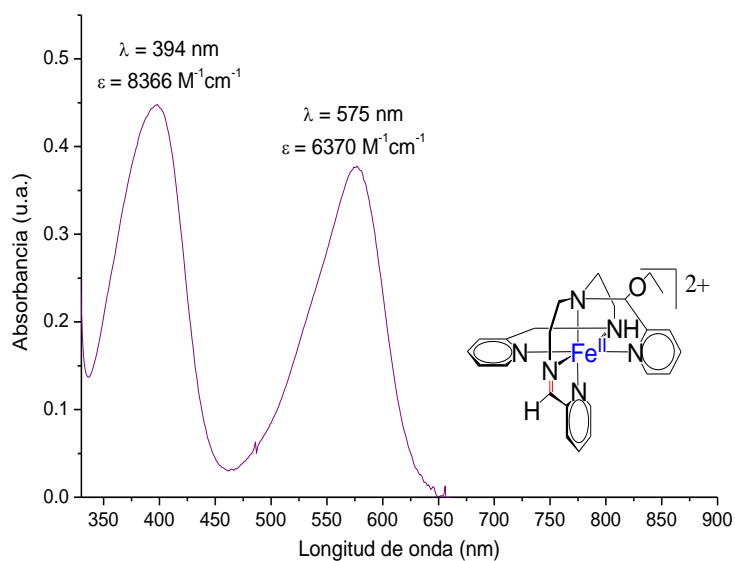


Figura 6.33 Espectro electrónico del compuesto  $[Fe(II)L^4]^{2+}$  a concentración  $5 \times 10^{-5}$  M en acetona.

Una vez caracterizadas las especies involucradas en la reacción global, se realizó el estudio del efecto isotópico cinético (KIE) que se presenta a continuación. La reacción global consiste en dos pasos donde a cada uno corresponde una familia de espectros electrónicos.

#### 6.5.4 Primer paso de la reacción, formación del compuesto $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$ bajo atmósfera de $\text{O}_2$

Después de mezclar cantidades estequiométricas ( $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) del compuesto  $[\text{Fe(EtOH)}_6]^{3+}$  con los ligantes  $\text{L}^2$  y  $\text{L}^2\text{-d}_2$ , la reacción se siguió por espectrofotometría de UV-visible, observándose en el primer paso los cambios espectrales que se muestran en la (Figura 6.34) que corresponden a la formación del compuesto  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$  el cual es formado a partir de la ruptura de la imidazolidina causada por la acidez del hierro(III) (Figura 6.38).

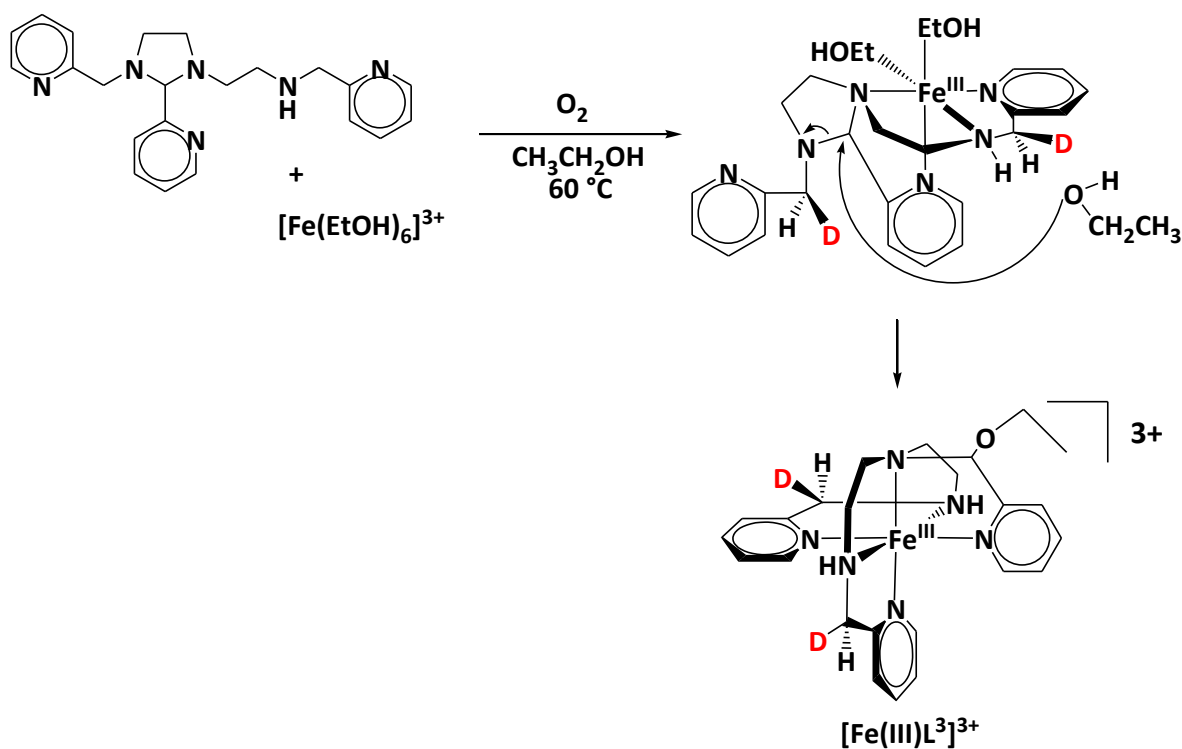
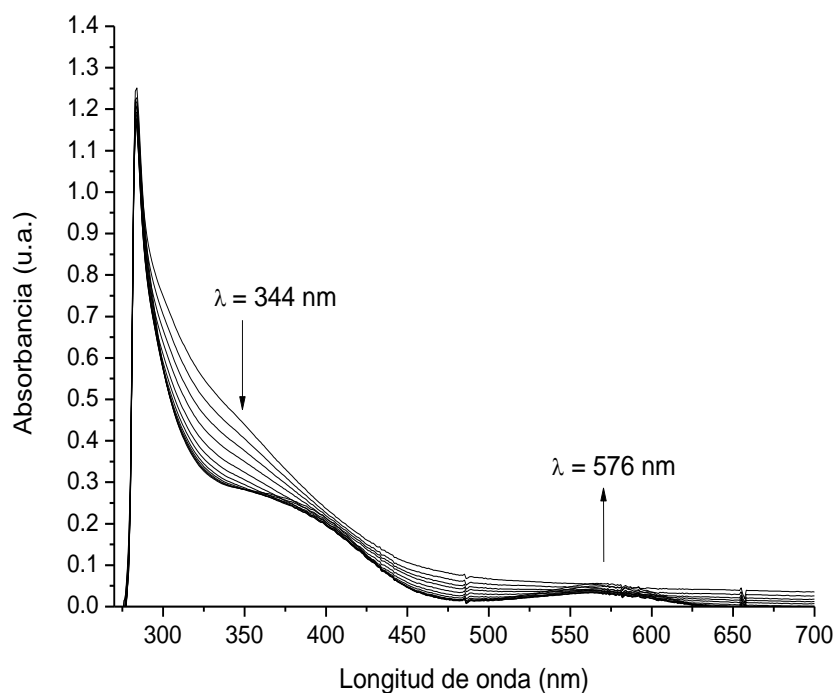


Figura 6.34 Ruptura de la imidazolidina  $\text{L}^2$  y formación del compuesto de coordinación  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$ . 1e, 1f

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La cinética de la reacción se siguió midiendo los cambios de absorbancia en la longitud de onda de 344 nm (Figura 6.35). Las constantes de velocidad obtenidas para el primer paso de la reacción se presentan en la tabla (6.4). Se observa que las constantes de velocidad son iguales en ambos casos y que la deuteración del ligante no afecta la velocidad de formación del complejo  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$ .



**Figura 6.35** Familia de espectros del primer paso de reacción, la formación del complejo  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$  a  $\text{pH}^* = 9.08$ ,  $[\text{O}_2] = 1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\mu = 0.01 \text{ M}$ ,  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ; para obtener la constante de velocidad de este paso, se midió el cambio de absorbancia a 344 nm.

**Tabla 6.4** Constantes de velocidad observadas de primer orden para la reacción de formación del complejo

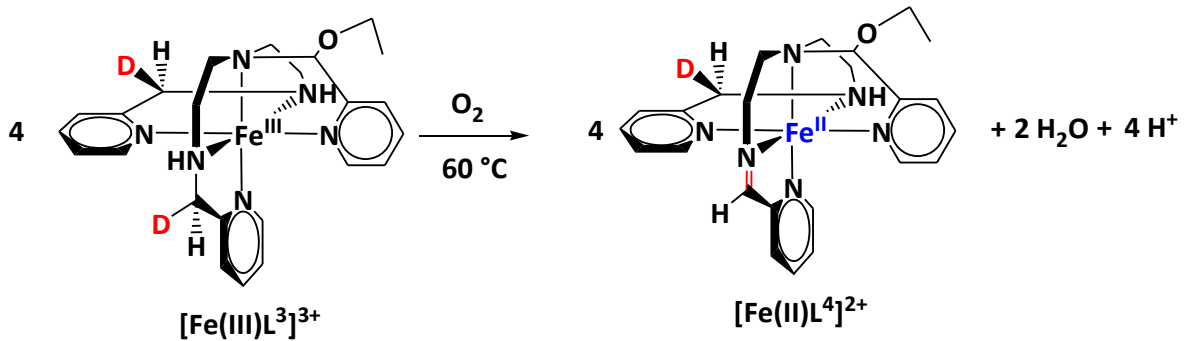
$[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$  ( $\text{pH}^* = 9.08$ ,  $[\text{O}_2] = 1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\mu = 0.01 \text{ M}$ ,  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Ligante	Constante de velocidad ( $k_{\text{obs}}$ )
$\text{L}^2$	$6.1 (\pm 0.3) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
$\text{L}^2\text{-d}_2$ (deuterado)	$5.9 (\pm 0.2) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

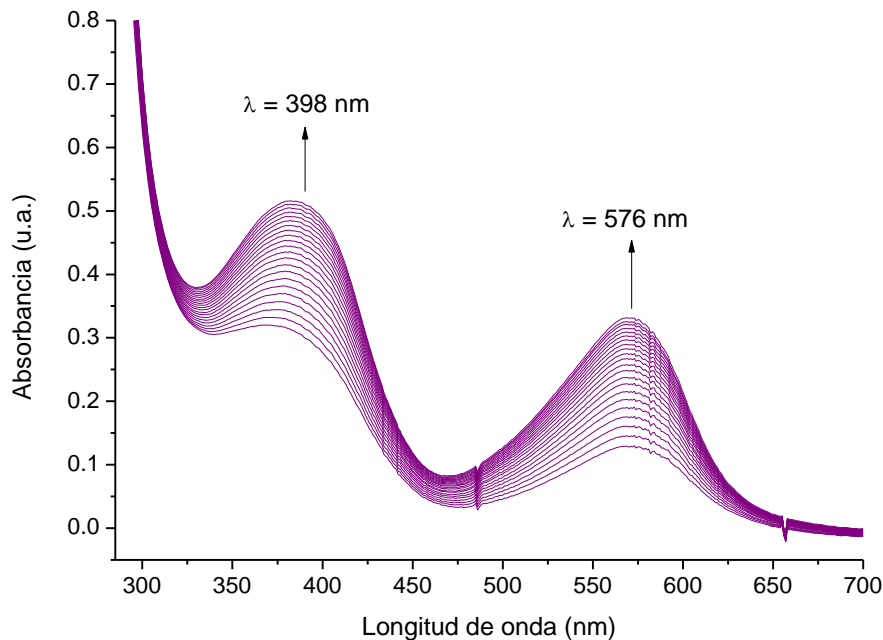


**6.5.5 Segundo paso de la reacción, deshidrogenación oxidante del complejo  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$  bajo atmósfera de  $\text{O}_2$**

Una vez formado el compuesto  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$ , ocurre espontáneamente un segundo paso de reacción en donde se forma como producto final el compuesto Fe(II)-imínico  $[\text{Fe(II)L}^4]^{2+}$  (Figura 6.36). Este paso se siguió por espectrofotometría de UV-visible observándose los cambios espectrales mostrados en la figura (6.37).



**Figura 6.36** Deshidrogenación oxidante del compuesto de coordinación  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$  y formación del compuesto Fe(II)-imínico  $[\text{Fe(II)L}^4]^{2+}$ .



**Figura 6.37** Familia de espectros del segundo paso de reacción, la deshidrogenación oxidante de  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$  a  $\text{pH}^* = 9.08$ ,  $[\text{O}_2] = 1.2 \times 10^{-4}\text{ M}$ ,  $\mu = 0.01\text{ M}$ ,  $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ ; para formar  $[\text{Fe(II)L}^4]^{2+}$ . Para obtener las constantes de velocidad de deshidrogenación oxidante, se midieron los cambios de absorbancia a  $398\text{ nm}$ .

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

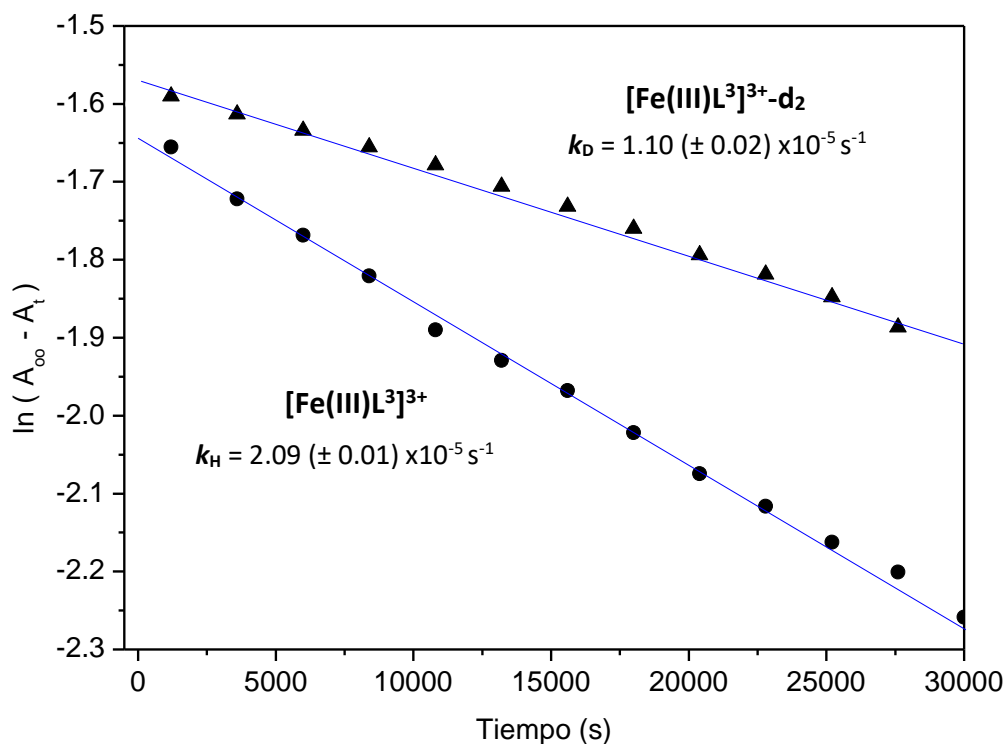
A partir de los cambios de absorbancia a 398 nm, se siguió la velocidad de reacción para el segundo paso. Se observa que comparada con el paso de formación del complejo  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$ , la reacción de deshidrogenación oxidante del mismo es de al menos un orden menor de magnitud. Dado que se requiere demasiado tiempo para determinar experimentalmente el punto final de la reacción, éste se determinó a través del método de Swinbourne-Kezdy.<sup>39</sup> Una vez conocido el punto final de la reacción, se realizaron las gráficas de  $\ln(A_\infty - A_t)$  en función del tiempo, para determinar las constantes de velocidad observadas  $k_H$  y  $k_D$ . Los valores para cada una de ellas se presentan en la siguiente tabla (6.5).

**Tabla 6.5** Constantes de velocidad observadas de primer orden para la deshidrogenación oxidante del complejo  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$  ( $\text{pH}^* = 9.08$ ,  $[\text{O}_2] = 1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\mu = 0.01 \text{ M}$ ,  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Ligante	Constante de velocidad ( $k_{\text{obs}}$ )
$\text{L}^2$ (proto-ligante)	$k_H = 2.09 (\pm 0.01) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
$\text{L}^2\text{-d}_2$ (deutero-ligante)	$k_D = 1.10 (\pm 0.02) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

### 6.5.6 Efecto isotópico cinético de enlace C-H

De las constantes observadas para la reacción de deshidrogenación oxidante de  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$  y  $[\text{Fe(III)L}^3\text{-d}_2]^{3+}$  obtenidas a partir del ligante  $\text{L}^2$  y el ligante deuterado  $\text{L}^2\text{-d}_2$ , se presenta la relación entre ellas en la siguiente gráfica (Figura 6.38) que muestra la disminución de la constante de velocidad del compuesto deuterado con respecto a su análogo no-deuterado, para dar un valor de efecto isotópico cinético de  $k_H/k_D = 1.9$ .

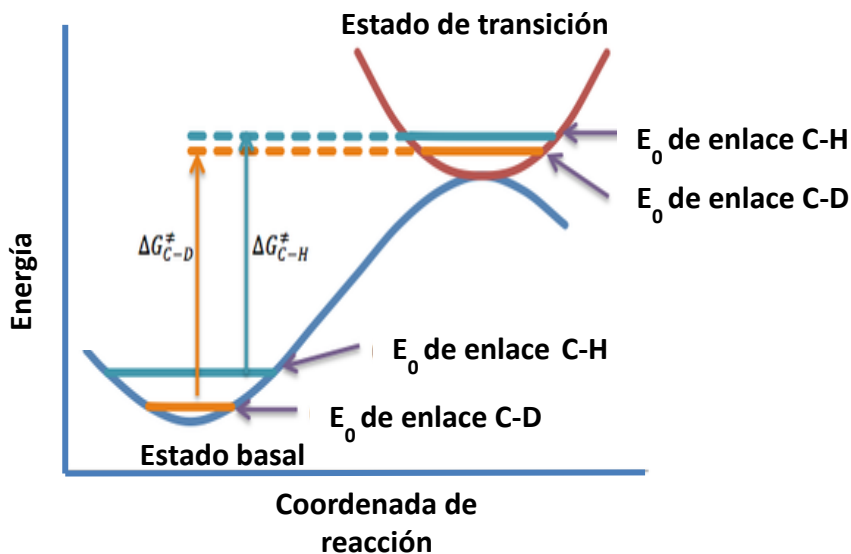


**Figura 6.38** Determinación del efecto isotópico cinético primario de C-H  $=k_H/k_D = 1.9$  para la DO del compuesto  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$  a partir del proto-ligante  $\text{L}^2$  (●) y el deuterio-ligante  $\text{L}^2\text{-d}_2$  (▲).

El efecto isotópico cinético primario ( $k_H/k_D = 1.9$ ) obtenido en este trabajo, tiene una baja magnitud con respecto a los valores informados en la literatura ( $\text{KIE} = 7 - 22$ ) para un efecto isotópico cinético primario que involucra la ruptura de un enlace C-H vía HAT.

La siguiente ecuación (ec 19) corresponde al valor del efecto isotópico cinético primario “normal” que se observa en la ruptura de enlaces C-H. Este fenómeno se debe al cambio en la energía de punto cero que experimenta el enlace C-H al ser intercambiado con deuterio (Figura 6.39).<sup>38</sup>

<sup>38</sup> Carpenter, B.K. *Nature Chem.* 2, 2010, 80.



**Figura 6.39** Diferencia de energías de punto cero y sus correspondientes energías de activación para la ruptura de enlaces C-H y C-D análogos.<sup>38</sup>

Ecuación 19:

$$k_H/k_D = e^{\frac{\frac{1}{2} (6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})(2.99 \times 10^8 \text{ m/s})(100 \text{ cm/m})(1 - \sqrt{1/2})(3000 \text{ cm}^{-1})}{(1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K})(298 \text{ K})}}$$

Donde:

El valor de  $3000 \text{ cm}^{-1}$  corresponde al número de onda para una vibración  $\nu_{C-H}$  y el valor de  $1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$  corresponde a la constante de fuerza de dicho enlace.

Así, a una temperatura de  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $333.15 \text{ K}$ ), se calcula que el valor del efecto isotópico cinético primario debe ser de una magnitud entre 6 – 7 unidades. Sin embargo, se hayan reportados efectos isotópicos cinéticos de hasta 22 unidades; <sup>27, 28</sup> en experimentos realizados a temperaturas bajas, influenciados por efecto túnel.

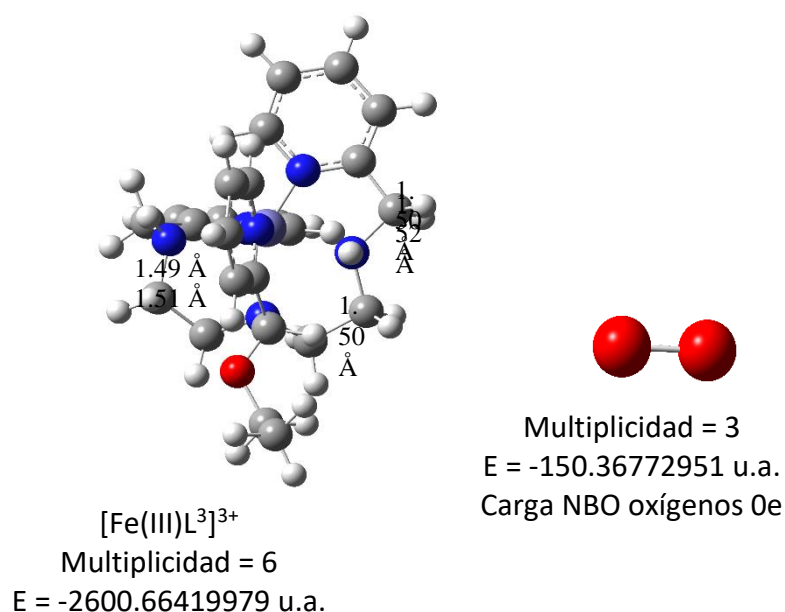
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El hecho de que haya un bajo porcentaje de deuteración en el ligante, explica por qué puede haber un valor bajo de efecto isotópico cinético. Ya que al tener un ligante mono-deuterado, y una probable baja selectividad del  $O_2$  hacia el enlace C-D, no se conoce el valor real del efecto isotópico cinético. Por tal motivo, el marcaje total de los metilenos alfa piridínicos del ligante  $L^3$ , sigue siendo un objetivo a alcanzar. No obstante, el hecho de que aún con el bajo porcentaje de deuteración se haya logrado observar el efecto isotópico cinético, es indicio del alto valor del KIE que se espera observar al marcar completamente con deuterio las posiciones de los metilenos.

## 6.6 Cálculos DFT para la interacción entre O<sub>2</sub> y compuestos de hierro de la DO de [Fe(III)L<sup>3+</sup>]<sup>3+</sup>

### 6.6.1 Energía total de los reactivos [Fe(III)L<sup>3+</sup>]<sup>3+</sup> y O<sub>2</sub> sin interacción química

Se realizó el cálculo de la energía de las moléculas iniciales de la reacción: el compuesto de coordinación de hierro(III), [Fe(III)L<sup>3+</sup>]<sup>3+</sup>, que posee una configuración electrónica d<sup>5</sup> de alto espín (S = 5/2) observada anteriormente por EPR<sup>9</sup> y el O<sub>2</sub> triplete (S = 1). Este cálculo se realizó con ambas moléculas a una distancia de no interacción entre las dos (Figura 6.40). La energía total de este sistema es de E = -2751.031929 u.a.



**Energía total = - 2751.031929 u.a.**

**Figura 6.40** Energía de los reactivos iniciales sin interacción.

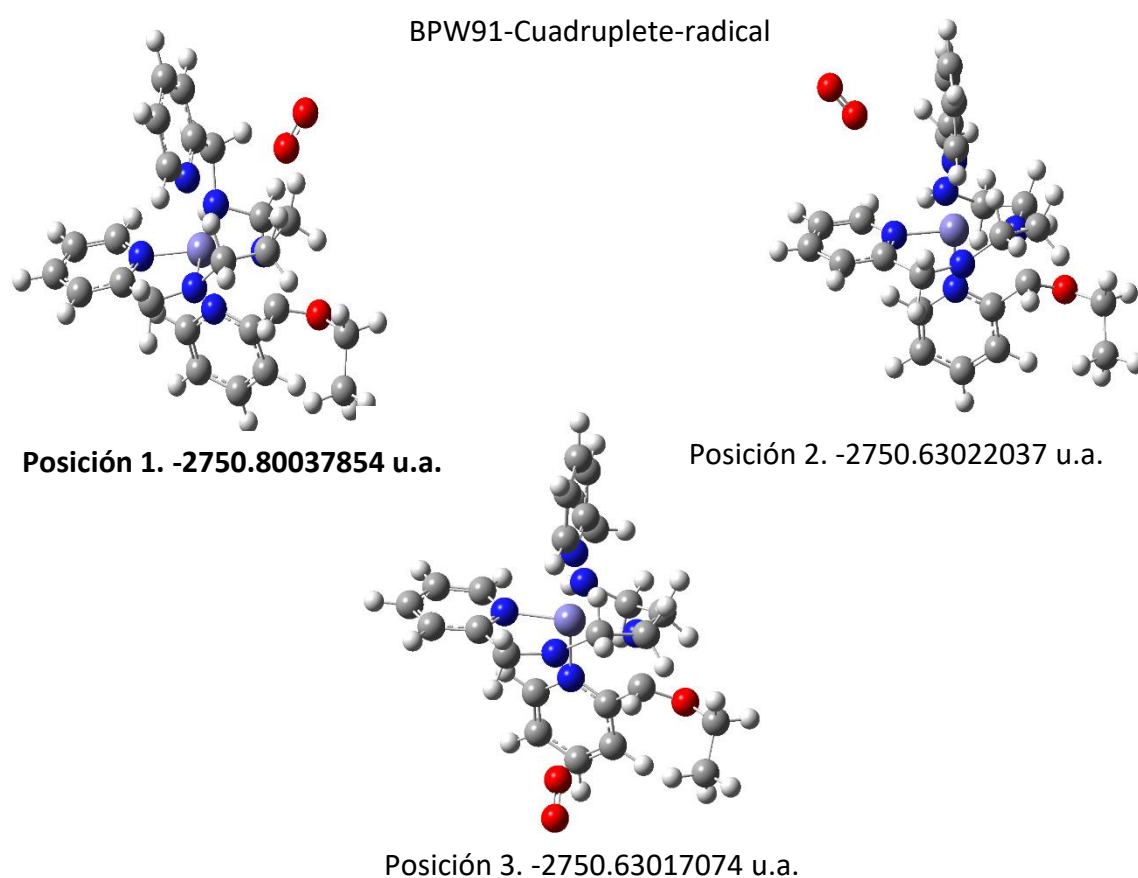
### 6.6.2 Interacción del O<sub>2</sub> por tres distintos sitios activos del radical [Fe(II)L<sup>3\*</sup>]<sup>2+</sup>

En el primer mecanismo propuesto para la DO de [Fe(III)L<sup>3+</sup>]<sup>3+</sup> bajo atmósfera de O<sub>2</sub> (véase Esquema 2.2), se propuso la transferencia electrónica de esfera externa entre O<sub>2</sub> y el intermediario radical de hierro(II) de bajo espín, [Fe(II)L<sup>3\*</sup>]<sup>2+</sup>, como paso determinante de la reacción; por esta razón se realizó el cálculo de la interacción entre estas dos especies, acercando la molécula de O<sub>2</sub> por tres posibles sitios activos diferentes del complejo radical (Figura 6.41). Para comparar la energía de interacción del oxígeno con los hidrógenos en las

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

diferentes posiciones del complejo radical de hierro(II) se utilizó la multiplicidad cuadruplete:  $[\text{Fe(II)L}^{3\bullet}]^{2+}$  ( $S = 1/2$ ) y  $\text{O}_2$  ( $S = 1$ ).

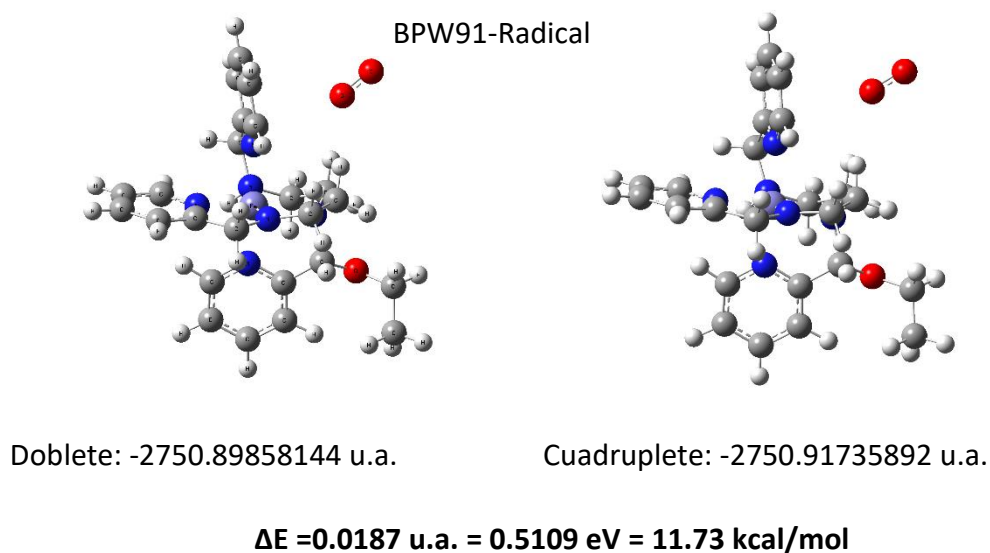
Como resultado de este cálculo, se observa que la interacción de menor energía corresponde al  $\text{O}_2$  sobre uno de los enlaces C-H alifáticos, cuya polaridad se ve incrementada por la coordinación del ligante al centro de hierro. La distancia de interacción entre  $\text{O}_2$  y el compuesto  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$  por cada uno de los sitios es de  $2\text{Å}$ .



**Figura 6.41** Interacción entre el complejo radical  $[\text{Fe(II)L}^{3\bullet}]^{2+}$  y  $\text{O}_2$  en tres sitios activos diferentes: a) C-H alifáticos, b) N-H y c) C-H aromáticos.

### 6.6.3 Interacción de esfera externa del O<sub>2</sub> por sitio activo C-H alifático del radical [Fe(II)L<sup>3•</sup>]<sup>2+</sup>

Para el cálculo de la energía de interacción entre el complejo radical [Fe(II)L<sup>3•</sup>]<sup>2+</sup> (S = 1/2) y el oxígeno por uno de los sitios activos C-H alifáticos, se probaron las multiplicidades doblete y cuadruplete, siendo esta última la de menor energía por una diferencia de  $\Delta E = 0.5109$  eV con respecto a la primera (Figura 6.42). Además distintos modos de coordinación del O<sub>2</sub> para dicha interacción fueron probados, obteniéndose preferentemente una geometría paralela de la molécula de O<sub>2</sub> hacia el complejo [Fe(II)L<sup>3•</sup>]<sup>2+</sup> y una distancia de 4.1 Å con respecto al centro de hierro(II) (inicialmente el cálculo fue probado con una distancia Fe-O<sub>2</sub> de 4.5 Å), es decir, no hay formación de un enlace, sino una interacción de esfera externa como se propuso anteriormente.



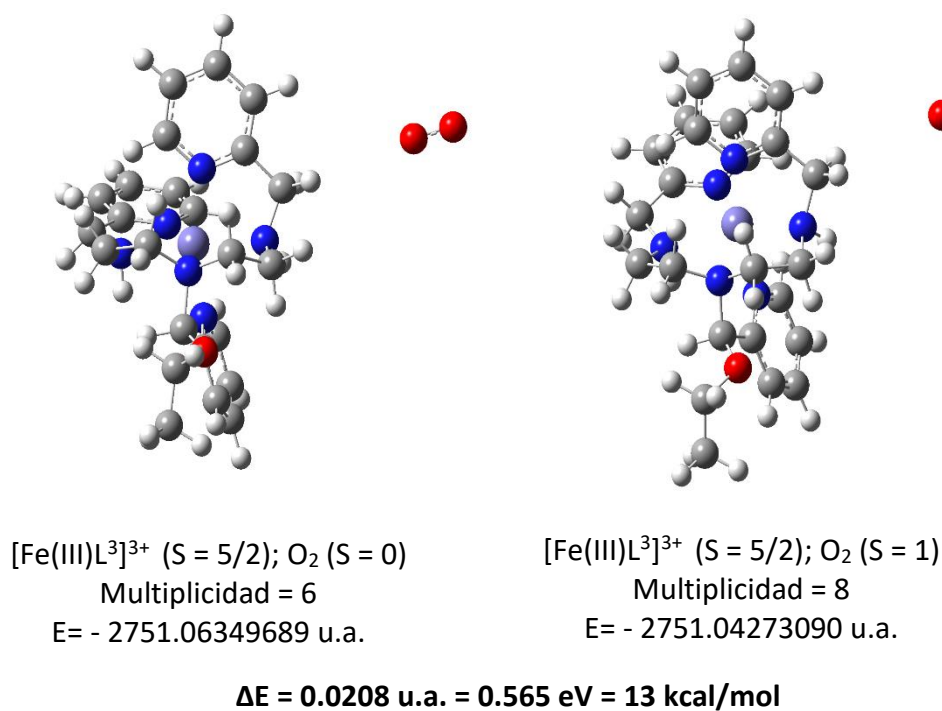
**Figura 6.42** Energía de interacción entre [Fe<sup>II</sup>L<sup>3•</sup>]<sup>2+</sup> y O<sub>2</sub> calculadas para la multiplicidad doblete y cuadruplete.

### 6.6.4 Interacción de O<sub>2</sub> a través de sitio activo C-H alifático del compuesto inicial [Fe(III)L<sup>3+</sup>]<sup>3+</sup>

Dos diferentes multiplicidades fueron probadas: sextuplete y octuplete, obteniendo una menor energía para el sextuplete (Figura 6.43), lo que indica que el O<sub>2</sub> actúa para esta interacción en estado singulete.

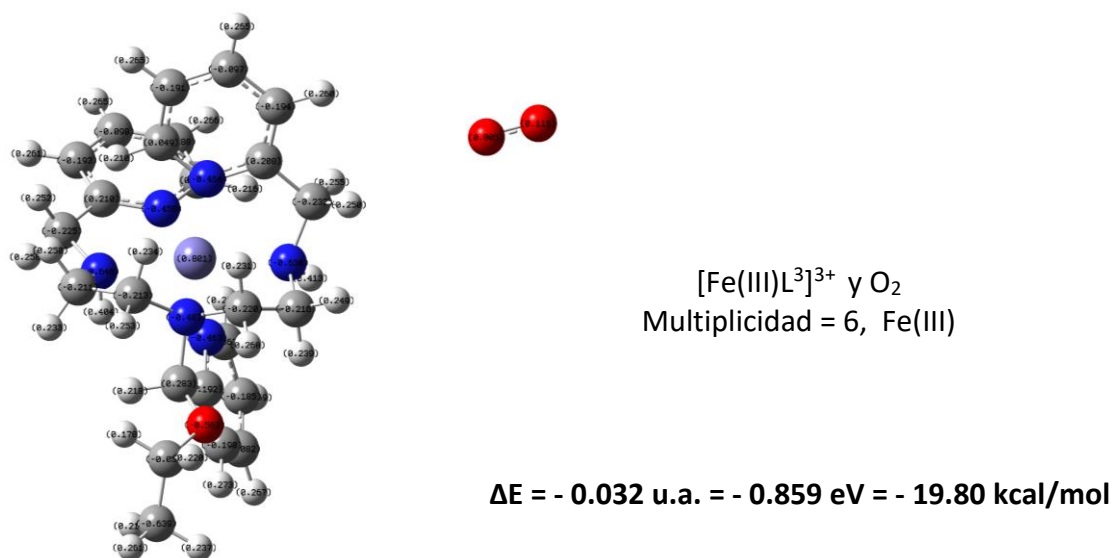


## RESULTADOS Y DISCUSIÓN



**Figura 6.43** Interacción entre oxígeno y el complejo inicial  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$ .

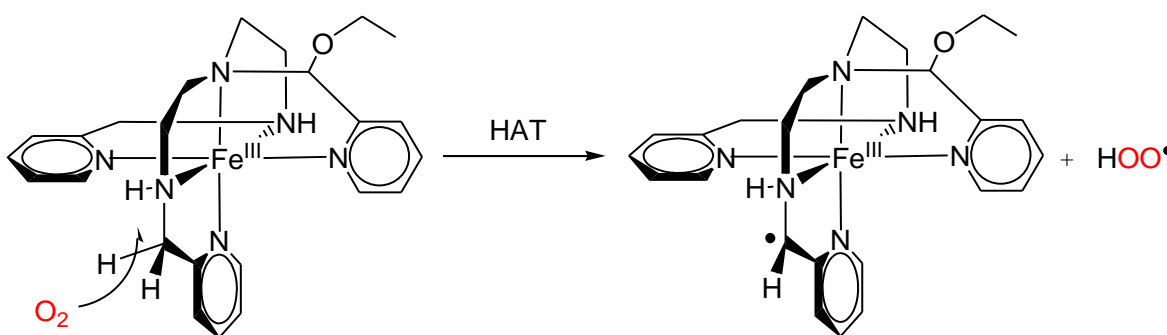
La diferencia de energía entre la interacción anterior entre  $\text{O}_2$  y  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$  por el C-H alfa piridínico y multiplicidad sextuplete con respecto a la energía de estas dos especies sin que exista ningún tipo de interacción (Figura 6.44) es de  $\Delta E = -19.80$  kcal/mol.



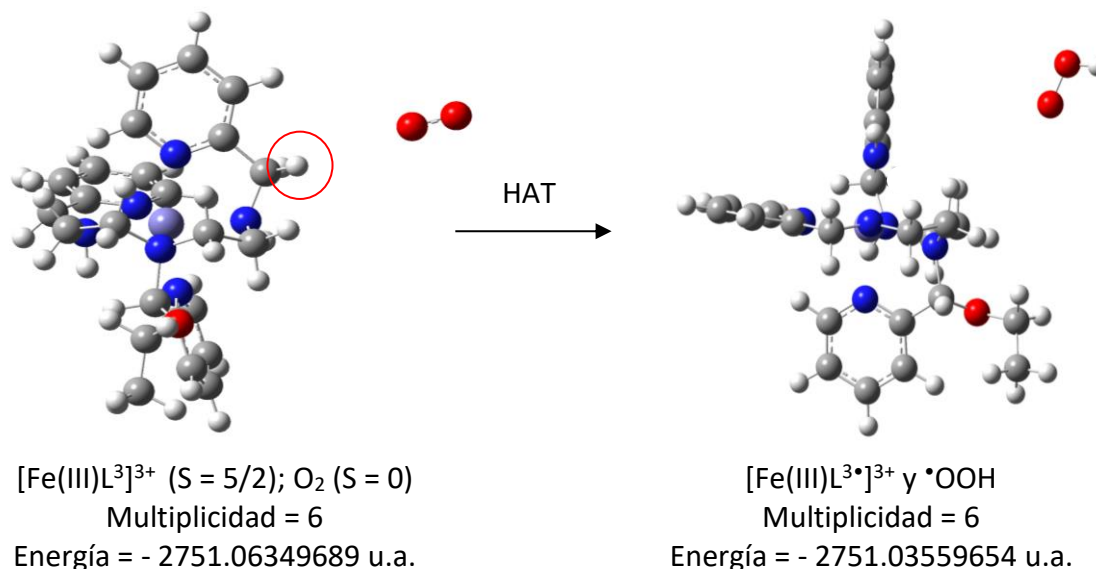
**Figura 6.44** Diferencia de energía entre la interacción oxígeno y el complejo inicial  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$  y los reactivos sin interacción.

### 6.6.5 Energía del radical hidroperoxil ( $\cdot\text{OOH}$ ) y el compuesto radical $[\text{Fe(III)L}^3\cdot]^{3+}$ formados vía transferencia de átomo de hidrógeno (HAT)

Como resultado de extracción de átomo de hidrógeno (HAT) del  $\text{O}_2$  sobre  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$ , se produce el radical hidroperoxil (o superóxido protonado  $\cdot\text{OOH}$ ), y el complejo radical  $[\text{Fe(III)L}^3\cdot]^{3+}$  (Figura 6.45), la energía para estas dos especies fue calculada, obteniéndose una menor energía para la multiplicidad sextuplete. La energía calculada para la formación del radical hidroperoxil y  $[\text{Fe(III)L}^3\cdot]^{3+}$  a partir de los reactivos iniciales es de 17.5 kcal/mol (Figura 6.46).



**Figura 6.45** Reacción de transferencia de átomo de hidrógeno propuesta como primer paso de la deshidrogenación oxidante de  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$  bajo  $\text{O}_2$ .

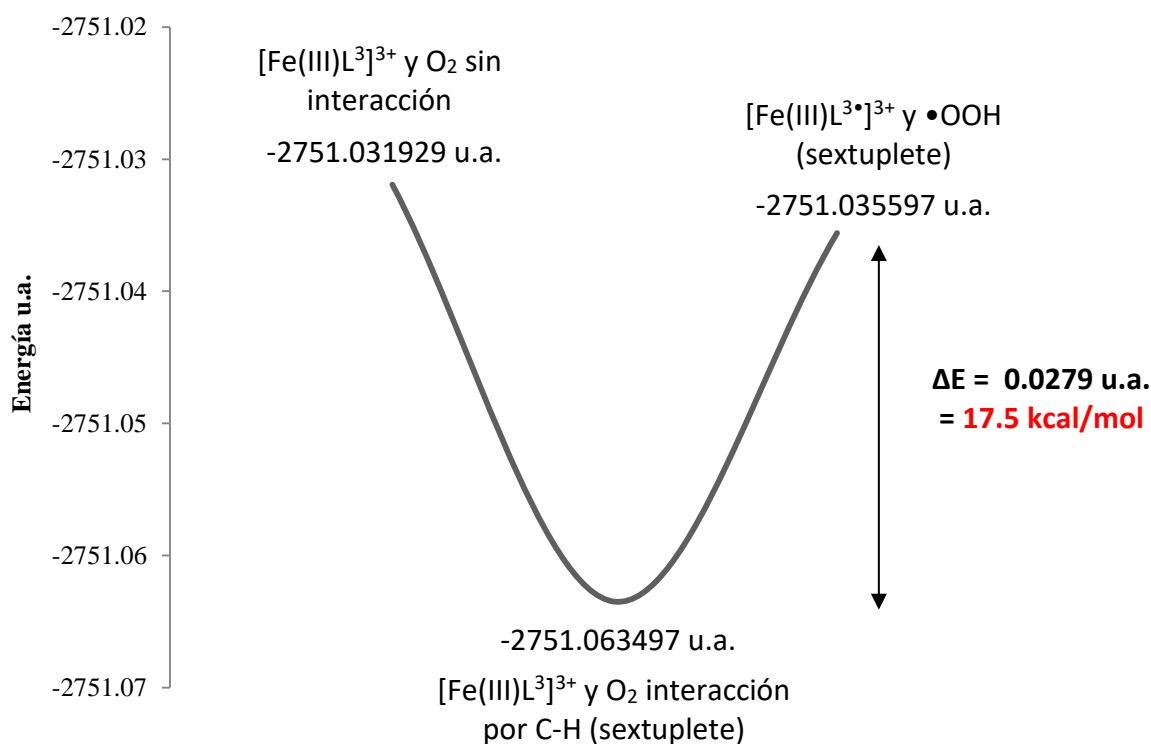


**Figura 6.46** Energía de las especies involucradas en el primer paso de la reacción de deshidrogenación oxidante de  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$  bajo  $\text{O}_2$  vía HAT.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De los cálculos computacionales, se propone entonces que bajo  $O_2$ , la cinética de la reacción esté determinada por la ruptura endotérmica de enlace C-H al inicio de la DO de  $[Fe(III)L^3]^{3+}$  vía HAT, siendo éste el paso determinante de la velocidad de reacción, y que posteriormente la desprotonación exotérmica de una especie de hierro intermediaria ocurra, así como la reducción por  $4e^-$  de  $O_2$  para formar  $H_2O$ , favoreciendo termodinámicamente el proceso global de la DO.

El siguiente diagrama (Figura 6.47) muestra un resumen de las energías calculadas por DFT y las multiplicidades empleadas para las especies que intervienen en la reacción de transferencia de átomo de hidrógeno (HAT) de la DO de  $[Fe(III)L^3]^{3+}$

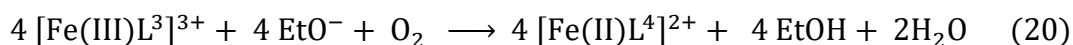


**Figura 6.47** Diagrama de energía obtenido mediante cálculos DFT para la extracción de átomo de hidrógeno vía HAT por  $O_2$  sobre C-H alifático de  $[Fe(III)L^3]^{3+}$ .

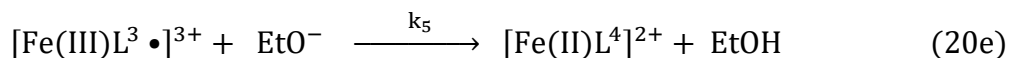
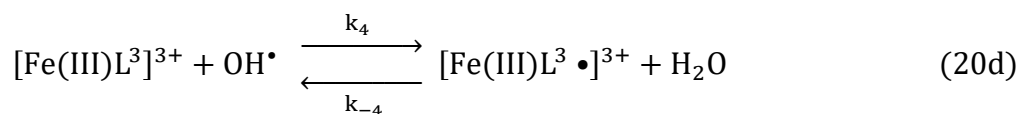
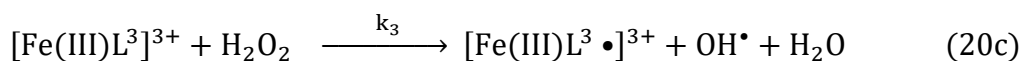
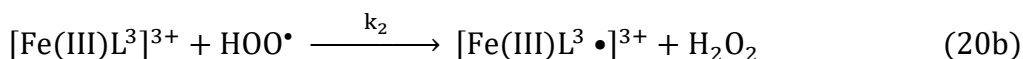
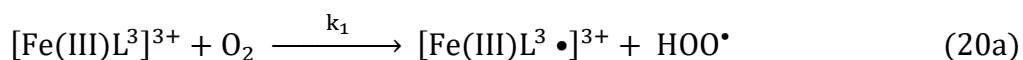
### 6.7 Propuesta mecanística vía HAT para la DO de [Fe(III)L<sup>3</sup>]<sup>3+</sup>

El siguiente mecanismo es propuesto para la deshidrogenación oxidante de [Fe(III)L<sup>3</sup>]<sup>3+</sup> bajo atmósfera de O<sub>2</sub> por rupturas de enlace C-H del compuesto [Fe(III)L<sup>3</sup>]<sup>3+</sup> vía transferencia de átomo de hidrógeno (HAT) (Esquema 6.1) con base el efecto isotópico cinético primario de C-H observado y soportado por los cálculos DFT.

Reacción global:



Mecanismo propuesto:



**Esquema 6.1** Nuevo mecanismo de reacción propuesto para la deshidrogenación oxidante de [Fe(III)L<sup>3</sup>]<sup>3+</sup> en presencia de O<sub>2</sub> a través de transferencias de átomo de hidrógeno (HAT).

En el primer paso de reacción, la molécula de O<sub>2</sub> extrae un átomo de hidrógeno C-H alifático del complejo inicial [Fe(III)L<sup>3</sup>]<sup>3+</sup> por una reacción vía HAT para formar la especie hidroperoxilo (superóxido protonada) •OOH y el complejo hierro(III)-radical [Fe(III)L<sup>3</sup>•]<sup>3+</sup> (ec 20a). Posteriormente, las especies peróxido, radical hidroxilo y agua son consecutivamente a partir de extracciones de átomo de hidrógeno (HAT) de las especies reactivas de oxígeno sobre el compuesto inicial [Fe(III)L<sup>3</sup>]<sup>3+</sup> (ec 20b – ec 20d). En el último paso una reacción de desprotonación por parte de etóxido sobre un enlace N-H, provoca la formación del enlace imina en el ligante y la reducción del centro de hierro(III) a hierro(II) (ec 20e).

**6.7.1 Ley de velocidad del mecanismo de DO de [Fe(III)L<sup>3</sup>]<sup>3+</sup> vía HAT**

A continuación se presenta el análisis teórico realizado para obtener la ley de velocidad en términos de la desaparición del complejo [Fe<sup>III</sup>L<sup>3</sup>]<sup>3+</sup> a partir del mecanismo anterior.

La expresión para la desaparición de la especie [Fe<sup>III</sup>L<sup>3</sup>]<sup>3+</sup> es:

$$-\frac{d[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3]^{3+}}{dt} = k_1[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3)^{3+}][\text{O}_2] + k_2[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3)^{3+}][\bullet\text{OOH}] + k_3[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3)^{3+}][\text{HOOH}] + k_4[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3)^{3+}][\bullet\text{OH}] - k_{-4}[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3)^{3+}] \text{-----} \quad (21)$$

Aplicando la aproximación del estado estacionario al intermediario [Fe<sup>III</sup>L<sup>3</sup>•]<sup>3+</sup> se obtiene la siguiente expresión:

$$-\frac{d[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3\bullet)^{3+}]}{dt} = -k_1[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3)^{3+}][\text{O}_2] - k_2[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3)^{3+}][\bullet\text{OOH}] - k_3[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3)^{3+}][\text{HOOH}] - k_4[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3)^{3+}][\bullet\text{OH}] + k_{-4}[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3\bullet)^{3+}] + k_5[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3\bullet)^{3+}][\text{EtO}^-] = 0$$

$$[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3\bullet)^{3+}] \{ k_{-4} + k_5[\text{EtO}^-] \} = [(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3)^{3+}] \{ k_1[\text{O}_2] + k_2[\bullet\text{OOH}] + k_3[\text{HOOH}] + k_4[\bullet\text{OH}] \}$$

$$[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3\bullet)^{3+}] = \frac{[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3)^{3+}] \{ k_1[\text{O}_2] + k_2[\bullet\text{OOH}] + k_3[\text{HOOH}] + k_4[\bullet\text{OH}] \}}{k_{-4} + k_5[\text{EtO}^-]} \text{-----} \quad (22)$$

Las expresiones para los intermediarios derivados de O<sub>2</sub> se obtienen aplicando la aproximación del estado estacionario a los intermediarios •OOH, HOOH y •OH.

Para el intermediario [•OOH]:

$$-\frac{d[\bullet\text{OOH}]}{dt} = -k_1[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3)^{3+}][\text{O}_2] + k_2[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3)^{3+}][\bullet\text{OOH}] = 0$$

$$[\bullet\text{OOH}] = \frac{k_1[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3)^{3+}][\text{O}_2]}{k_2[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3)^{3+}]}$$

$$[\bullet\text{OOH}] = \frac{k_1}{k_2} [\text{O}_2] \text{-----} \quad (23)$$

Aplicando la aproximación del estado estacionario [HOOH]:

$$-\frac{d[\text{HOOH}]}{dt} = -k_2[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3)^{3+}][\bullet\text{OOH}] + k_3[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3)^{3+}][\text{HOOH}] = 0$$

$$[\text{HOOH}] = \frac{k_2[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3)^{3+}][\bullet\text{OOH}]}{k_3[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3)^{3+}]}$$

$$[\text{HOOH}] = \frac{k_2}{k_3} [\bullet\text{OOH}]$$

$$[\text{HOOH}] = \frac{k_2}{k_3} \left( \frac{k_1}{k_2} [\text{O}_2] \right)$$

$$[\text{HOOH}] = \frac{k_1}{k_3} [\text{O}_2] \text{----- (24)}$$

Para el intermediario radical [ $\bullet\text{OH}$ ]:

$$-\frac{d[\bullet\text{OH}]}{dt} = -k_3[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3)^{3+}][\text{HOOH}] + k_4[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3)^{3+}][\bullet\text{OH}] - k_{-4}[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3)^{3+}] = 0$$

$$[\bullet\text{OH}] = \frac{k_3[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3)^{3+}][\text{HOOH}] + k_{-4}[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3)^{3+}]}{k_4[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3)^{3+}]}$$

Considerando que  $k_4 \gg k_{-4}$

$$[\bullet\text{OH}] = \frac{k_3[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3)^{3+}][\text{HOOH}]}{k_4[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3)^{3+}]}$$

$$[\bullet\text{OH}] = \frac{k_3}{k_4} [\text{HOOH}]$$

$$[\bullet\text{OH}] = \frac{k_3}{k_4} \left( \frac{k_1}{k_3} [\text{O}_2] \right)$$

$$[\bullet\text{OH}] = \frac{k_1}{k_4} [\text{O}_2] \text{----- (25)}$$

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Sustituyendo las expresiones (ec 22-25) de las especies derivadas de O<sub>2</sub> en la ecuación de velocidad correspondiente a la aproximación del estado estacionario para [Fe<sup>III</sup>L<sup>3•</sup>]<sup>3+</sup> se obtiene la siguiente expresión:

$$\begin{aligned}
 & \left\{ k_1[\text{O}_2] + \cancel{k_2} \left( \frac{k_1}{\cancel{k_2}} [\text{O}_2] \right) + \cancel{k_3} \left( \frac{k_1}{\cancel{k_3}} [\text{O}_2] \right) + \cancel{k_4} \left( \frac{k_1}{\cancel{k_4}} [\text{O}_2] \right) \right\} \\
 [\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^{3\bullet}]^{3+} &= \frac{\quad}{k_{-4} + k_5[\text{EtO}^-]} \\
 [\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^{3\bullet}]^{3+} &= \frac{[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3]^{3+} \{4 k_1[\text{O}_2]\}}{k_{-4} + k_5[\text{EtO}^-]} \quad \text{----- (26)}
 \end{aligned}$$

Al sustituir el valor de [Fe<sup>III</sup>L<sup>3•</sup>]<sup>3+</sup> en la ley de velocidad para la desaparición del reactivo inicial [Fe<sup>III</sup>L<sup>3</sup>]<sup>3+</sup> se obtiene la expresión final (ec 27):

$$\begin{aligned}
 - \frac{d[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3]^{3+}}{dt} &= k_1[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3]^{3+}[\text{O}_2] + \cancel{k_2}[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3]^{3+} \left( \frac{k_1}{\cancel{k_2}} [\text{O}_2] \right) + \cancel{k_3}[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3]^{3+} \left( \frac{k_1}{\cancel{k_3}} [\text{O}_2] \right) \\
 & \quad + \cancel{k_4}[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3]^{3+} \left( \frac{k_1}{\cancel{k_4}} [\text{O}_2] \right) - k_{-4} \left( \frac{[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3]^{3+} \{4 k_1[\text{O}_2]\}}{k_{-4} + k_5[\text{EtO}^-]} \right) \\
 - \frac{d[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3]^{3+}}{dt} &= 4k_1[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3]^{3+}[\text{O}_2] - \frac{k_{-4} [\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3]^{3+} \{4 k_1[\text{O}_2]\}}{k_{-4} + k_5[\text{EtO}^-]} \\
 - \frac{d[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3]^{3+}}{dt} &= \frac{(\cancel{k_{-4}} + k_5[\text{EtO}^-]) \left( 4k_1[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3]^{3+}[\text{O}_2] \right) - \cancel{k_{-4}} [\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3]^{3+} \{4 k_1[\text{O}_2]\}}{k_{-4} + k_5[\text{EtO}^-]}
 \end{aligned}$$

$  - \frac{d[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3]^{3+}}{dt} = \frac{4k_1k_5[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3]^{3+}[\text{O}_2][\text{EtO}^-]}{k_{-4} + k_5[\text{EtO}^-]} \quad \text{----- (27)}  $
---

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se presentan dos casos límite de la ecuación anterior (ec 27):

El primer caso límite ocurre cuando  $k_{-4} \gg k_5$ , la ecuación (ec 27) se reduce a la ley de velocidad de tercer orden (ec 28) con la constante experimental de tercer orden,  $k_{OD}$  (ec 29).

$$-\frac{d[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3]^{3+}}{dt} = \frac{4k_1k_5}{k_{-4}} [(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^3)^{3+}][\text{O}_2][\text{EtO}^-] \text{-----} (28)$$

$$k_{OD} = \frac{4k_1k_5}{k_{-4}} \text{-----} (29)$$

La ecuación de velocidad de tercer orden obtenida del mecanismo (ec 28), cumple con la ley de velocidad experimental de tercer orden reportada anteriormente <sup>9, 20</sup> que es dependiente de las concentraciones del reactivo inicial  $[\text{Fe}(\text{III})\text{L}^3]^{3+}$ , etóxido y dioxígeno.

El hecho de que la constante de velocidad  $k_{-4}$ , sea mucho mayor que  $k_5$ , indica que la reacción de desprotonación de la amina para formar la imina, en el último paso del mecanismo (ec 20e), es un paso lento. Sin embargo, hay evidencia experimental de la no ocurrencia de un efecto isotópico cinético primario sobre el enlace N-H marcado con deuterio.<sup>20</sup> Aunado a lo anterior, también se ha informado la no ocurrencia de una catálisis básica general.<sup>20</sup> Las observaciones experimentales anteriores indican que la reacción ácido-base (ec 20e), no es el paso determinante de la reacción aunque  $k_5$  es más lenta que  $k_{-4}$ .

El efecto isotópico cinético primario observado, dirigido sobre los C-H alfa piridínicos de  $[\text{Fe}(\text{III})\text{L}^3]^{3+}$ , da evidencia de que el paso lento de la reacción es la ruptura de un enlace C-H, y los cálculos DFT muestran que desde el inicio de la reacción el  $\text{O}_2$  interactúa preferentemente sobre dichos sitios C-H en la molécula inicial. Así, se propone que el paso determinante de la reacción (paso más lento) para la deshidrogenación oxidante de  $[\text{Fe}(\text{III})\text{L}^3]^{3+}$  es la extracción de un átomo de hidrógeno de  $\text{O}_2$  vía (HAT) sobre un C-H de  $[\text{Fe}(\text{III})\text{L}^3]^{3+}$  (ec 20a), reacción de la cual se produce el radical hidropéroxilo ( $^{\bullet}\text{OOH}$ ).



## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El segundo caso límite ocurre cuando  $k_5 \ll k_{-4}$ , la expresión anterior se reduce a la ley de velocidad de segundo orden (ec 30):

$$-\frac{d[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^{\text{3}+}]}{dt} = 4k_1 [(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^{\text{3}+})][\text{O}_2] \text{----- (30)}$$

Si la constante  $k_5$  es mucho mayor que  $k_{-4}$ , significa que la reacción de desprotonación de N-H por etóxido (ec 20e) es muy rápida. En este caso la ley de velocidad para la deshidrogenación oxidante de  $[\text{Fe}(\text{III})\text{L}^{\text{3}+}]$  es de segundo orden, y sólo depende de las concentraciones del complejo inicial  $[\text{Fe}(\text{III})\text{L}^{\text{3}+}]$  y dióxígeno. Del estudio cinético reportado<sup>20</sup>, se observa que hay una dependencia en la velocidad de la DO de  $[\text{Fe}(\text{III})\text{L}^{\text{3}+}]$  con respecto a la concentración de etóxido.

La observación anterior, representa que la deshidrogenación oxidante de  $[\text{Fe}(\text{III})\text{L}^{\text{3}+}]$  bajo atmósfera de  $\text{O}_2$  puede ocurrir por dos vías independientes: una promovida por etóxido mediante una reacción ácido-base y la segunda promovida por  $\text{O}_2$  vía HAT. Dado que la reacción se lleva a cabo aún bajo atmósfera inerte (véase esquema 2.1), ésta es una posibilidad que no se descarta.

Al igual que en el caso anterior, para este caso límite (ec 30),  $k_1$  corresponde al paso determinante de la reacción por medio de la ruptura de enlace C-H vía transferencia de átomo de hidrógeno (HAT).

## 7. Conclusiones

Un nuevo mecanismo de reacción para la deshidrogenación oxidante del complejo  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$  bajo atmósfera de  $\text{O}_2$ , fue propuesto. Dicho mecanismo involucra la reacción de transferencia de átomo de hidrógeno (HAT) a través de la ruptura de C-H ocasionada por la interacción del complejo inicial con  $\text{O}_2$  y promovida por la acidez del centro de hierro(III). La ley de velocidad de este mecanismo cumple con la ley de velocidad experimental de tercer orden dependiente de la concentración de  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$ ,  $\text{O}_2$  y etóxido.

Se obtuvo un efecto isotópico cinético primario ( $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.9$ ) al realizar el marcaje con deuterio de las posiciones C-H alifáticas alfa piridínicas del ligante  $\text{L}^2\text{-d}_2$  y seguir la reacción de deshidrogenación oxidante de  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$  bajo oxígeno, éste es evidencia de que el paso determinante de la DO es la ruptura de un enlace C-H.

Para el marcaje con deuterio de los metilenos alfa piridínicos para los precursores, especialmente  $\text{L}^1\text{-d}_2\cdot 3\text{HCl}$ , se requirió un estricto control para la eliminación del agua presente en el medio de reacción y condiciones de presión más altas durante la deuteración catalítica, ya que esta reacción es mucho más lenta y susceptible a la hidrólisis en comparación con su análogo no deuterado  $\text{L}^2$ .

El hecho de observar el efecto isotópico de  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.9$ , a pesar de la baja deuteración del ligante  $\text{L}^3$ , sugiere que dicho efecto debe tener un valor más alto, por lo tanto es necesario el marcaje completo de las posiciones C-H alfa piridínicas de  $\text{L}^3$ , para conocer el valor real de dicho efecto.

A partir de cálculos computacionales de funcionales de la densidad, se observó que el oxígeno interactúa con una energía más favorable con dichos enlaces C-H alifáticos que con los grupos N-H o los grupos C-H aromáticos del complejo  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$ . La energía calculada para la reacción de transferencia de átomo de hidrógeno que genera los radicales  $[\text{Fe(III)L}^3]^{3+}$  y  $\cdot\text{OOH}$  (ec 20a) es de 17.5 kcal/mol. Inicialmente una polarización de la

## CONCLUSIONES

molécula de hidrógeno debe ocurrir, pues el O<sub>2</sub> que extrae el átomo de hidrógeno en la reacción HAT actúa como singulete. Además, estos cálculos muestran que la interacción entre O<sub>2</sub> y las especies de hierro(III) es de esfera externa, pues no se genera una distancia de enlace entre el Fe(III) y el O<sub>2</sub> (Fe-O<sub>2</sub> = 4.1 Å).

Por último, en los experimentos fotoquímicos llevados a cabo para la deuteración del aldehído 2-piridilcarboxaldehído (precursor de L<sup>1</sup>-**d**<sub>2</sub>), se encontró un nuevo método de síntesis de 1,2-dionas, a partir de luz ultravioleta y agua. Este es un método nuevo, barato y directo para producir dichos compuestos, formando un enlace C-C a partir de dos radicales carbonílicos provenientes del aldehído fotoexcitado.