



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

CENTRO DE QUÍMICA-INSTITUTO DE CIENCIAS

POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**"SÍNTESIS DE BASES DE SCHIFF A PARTIR DE 1, 10-FENANTROLINA
Y 2,3-DIAMINONAFTALENO, Y SUS USOS COMO LIGANTES EN
REACCIONES DE COMPLEJACIÓN"**

**TESIS PRESENTADA PARA OBTENER EL GRADO DE MAestrÍA EN CIENCIAS
QUÍMICAS EN EL ÁREA DE QUÍMICA INORGÁNICA**

PRESENTA:

Q. SILVIA SALAZAR CEREZO

DIRECTOR DE TESIS

DR. JOSÉ LUIS GARATE MORALES

Mayo 2017

AGRADECIMIENTOS:

Este proyecto no se habría realizado sin el apoyo de todas las maravillosas personas que estuvieron a mí alrededor.

Agradezco a los seres más hermosos de este mundo y los mejores padres que me pudieron tocar por todo el amor que me brindan y por el apoyo que me brindaron a lo largo de esta etapa, pero sobre todo por estar a mi lado en todos los momentos LOS AMO.

A mis hermanas Lety y Zoyla que aunque están lejos siempre están apoyándome, las quiero mucho. A mi hermana Fabi y su hermosa familia (Aaron, Adan y Juanito) que siempre nos alegran la vida en la familia, los adoro. A mis compañeros de vida Luis y Sony mis mejores amigos y hermanos, los quiero muchísimo aunque no hayan madurado, los perdono por todos lo gruñones que son LOS AMO.

A mi mejor amiga y compañera de esta aventura mamá Carmela por su amistad y por sus consejos te quiero mucho baby. A mi mejor amigo Hector que siempre esta cuando lo necesito te quiero mucho feo. A mis amigos Martha e Ivan que siempre me apoyaron y que compartieron muchas cosas conmigo los quiero mucho.

A mis compañeros y amigos de laboratorio Esteban, Betito, Aline, Nair, Monica, Marlen, Karen, Alvaro y Fercho, gracias pot todo niños. Mis mejores amigos Anita, Laura (My love), Brenda, Carlitos Sabris, Bety, Yayis, Enrique (gordito), Ericka, Ever, Laura, Alejandra y Ary los quiero.

Al Doctor Juan Carlos Ramírez por todo el apoyo brindado lo estimo mucho Doctor, y al Doctor José Luis Alcántara por sus extraordinarias clases gracias aprendí mucho. A mi asesor Doctor José Luis Garate Morales por el apoyo brindado.

Este trabajo fue realizado en el laboratorio de Química Analítica de la Facultad de Ciencias Químicas, de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla bajo la dirección del Dr. José Luis Garate Morales. Agradezco al CONACYT por el apoyo económico (No. de Beca 328769), a la vicerrectoría de Investigación y Estudios de posgrado por el financiamiento y a todas las instituciones que reforzaron este proyecto.

“IN OTIN IHUAN IN TONALTIN NICAN TZONQUICA”

-Gary Jennings, “Azteca”-

ÍNDICE

Índice	2
Índice de figuras	4
Índice de tablas	6
Índice de abreviaturas	7
Capítulo 1 INTRODUCCIÓN	8
1.1 Resumen	9
1.2 Introducción	10
Justificación	12
Hipótesis	12
Objetivo General	13
Objetivos Particulares	13
Capítulo 2 ANTECEDENTES	14
2.1 Síntesis y caracterización de Bases de Schiff	15
2.2 1,10-Fenantrolina	19
2.3 Características del 2,3-Diaminonaftaleno	22
2.4 Síntesis y caracterización de las Imidazolidinas	24
Capítulo 3 METODOLOGÍA	26
3.1 Instrumentación y reactivos	27
3.2 Síntesis de bases de Schiff a partir de 1,10-fenantrolin-5-amina	28
3.3 Síntesis de bases de Schiff a partir de 2,3-Diaminonaftaleno	29
3.4 Reacciones de Coordinación	31
3.4.1 Síntesis de acetilacetonato de hierro III [Fe(acac) ₃]	31
3.4.2 Reacciones de coordinación con ligantes tipo bases de Schiff	32
3.5 Productos de síntesis	33
Capítulo 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
4.1 Productos derivados de 1,10-fenantrolin-5-amina	36
4.1.2 Espectroscopía FT-IR	36
4.1.3 Espectroscopía UV-Visible	37
4.1.4 Espectrometría de masas	38

4.1.5 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear ^1H	40
4.2 Productos derivados de 2,3-diaminonaftaleno	42
4.2.1 Espectroscopía ft-ir	42
4.2.2 Espectroscopía UV-Visible	44
4.2.3 Espectrometría de masas	46
4.2.4 Espectroscopías de Resonancia Magnética Nuclear ^1H	48
4.3 Reacciones de coordinación de ligantes	51
Capítulo 5 CONCLUSIONES	53
5. Conclusiones	54
ANEXOS	56
Anexo A Espectros de los compuestos a partir de 1,10-fenantrolim-5-amina	57
Anexo B Espectros de los compuestos a partir de 2,3-diaminonaftaleno	63
Anexo C Espectroscopía FT-IR y Uv.Vis; compuestos de coordinación de ligantes	72
Anexo D Espectroscopía FT-IR Y UV-Vis de las materias primas	77
REFERENCIAS	82

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Fig. 2.1 Reacción de síntesis de Bases de Schiff	15
Fig. 2.2 Métodos sintéticos reportados para síntesis de Iminas	16
Fig. 2.3 Tipos de reacciones de iminas (a) condensación de iminas, (b) intercambio, y (c) metátesis	17
Fig. 2.4 Fenantrolina	19
Fig. 2.5 Complejos trisfenantrolina de Ru ^{II}	21
Fig. 2.6 2,3-Diaminonaftaleno	22
Fig. 2.7 Generación de NAT de la nitrosación de DAN vía nitrito	23
Fig. 2.8 Síntesis de Trifenilimidazolidina a partir de N, N-difeniletildiamina y el benzaldehído	24
Fig. 2.9 N,N'-dialquil-4,5-bis(4-hidroxifenil)imidazolidina.	25
Fig. 3.1 Síntesis de bases de Schiff a partir de 1,10-fenantrolin-5-amina	28
Fig. 3.2 Síntesis de bases de Schiff a partir de 2,3-Diaminonaftaleno	29
Fig. 3.3 Síntesis de Imidazolidina a partir de 2,3-Diaminonaftaleno	30
Fig. 3.4 Acetilacetato de Hierro (III)	31
Fig. 3.5 Reacciones de coordinación a partir de ligantes tipo Base de Schiff	32
Fig. 4.1 Espectro IR de 4000-400 cm ⁻¹ en pastilla de KBr del compuesto BS3	37
Fig. 4.2 Espectro Uv-Vis de 700-200 nm en Etanol del compuesto BS3	38
Fig. 4.3 Espectro de masas FAB ⁺ del compuesto BS3	39
Fig. 4.4 Proceso de fragmentación propuesto para BS3	39
Fig. 4.5 Estructura del compuesto BS3	40
Fig. 4.6 Espectro de RMN de ¹ H (500 MHz, CDCl ₃ , TMS) del compuesto BS3	41
Fig. 4.7 Espectro IR de 4000-400 cm ⁻¹ en pastilla de KBr del compuesto 23D-2	42
Fig. 4.8 Espectro Uv-Vis de 700-200 nm en Etanol del compuesto 23D-2	44
Fig. 4.9 Espectro de masas FAB ⁺ del compuesto 23D-2	46
Fig. 4.10 Proceso de fragmentación propuesto para 23D-2	47
Fig. 4.11 Espectro de RMN de ¹ H (500 MHz, CDCl ₃ , TMS) del compuesto 23D-2	48
Fig. 4.12 Estructura de difracción de rayos-X del compuesto 23D-3	50
Fig. 4.13 Espectro IR de 4000-400 cm ⁻¹ en pastilla de KBr del crudo de BS3-Fe	51
Fig. 4.14 Espectro Uv-Vis de 700-200 nm en Etanol del crudo de BS3-Fe	52
Fig. A-1.1 Espectro IR de 4000-400 cm ⁻¹ en pastilla de KBr del compuesto BS1	57

Fig. A-1.2 Espectro Uv-Vis de 700-200 nm en Etanol del compuesto BS1	58
Fig. A-1.3 Espectro de masas FAB ⁺ del compuesto BS1	58
Fig. A-1.4 Proceso de fragmentación propuesto para BS1	59
Fig. A-1.5 Espectro de RMN de ¹ H (500 MHz, CDCl ₃ , TMS) del compuesto BS1	59
Fig. A-1.6 Espectro IR de 4000-400 cm ⁻¹ en pastilla de KBr del compuesto BS2	60
Fig. A-1.7 Espectro Uv-Vis de 700-200 nm en Etanol del compuesto BS2	60
Fig. A-1.8 Espectro de masas FAB ⁺ del compuesto BS2	61
Fig. A-1.9 Proceso de fragmentación propuesto para BS2	61
Fig. A-1.10 Espectro de RMN de ¹ H (500 MHz, CDCl ₃ , TMS) del compuesto BS2	62
Fig. B-1.1 Espectro IR de 4000-400 cm ⁻¹ en pastilla de KBr del compuesto 23D-1	63
Fig. B-1.2 Espectro Uv-Vis de 700-200 nm en Etanol del compuesto 23D-1	64
Fig. B-1.3 Espectro de masas FAB ⁺ del compuesto 23D-1	64
Fig. B-1.4 Proceso de fragmentación propuesto para 23D-1	65
Fig. B-1.5 Espectro IR de 4000-400 cm ⁻¹ en pastilla de KBr del compuesto 23D-3	66
Fig. B-1.6 Espectro Uv-Vis de 700-200 nm en Etanol del compuesto 23D-3	66
Fig. B-1.7 Espectro de masas FAB ⁺ del compuesto 23D-3	67
Fig. B-1.8 Proceso de fragmentación propuesto para 23D-3	67
Fig. B-1.9 Espectro de RMN de ¹ H(500 MHz, CDCl ₃ , TMS) del compuesto 23D-3	68
Fig. C-1.1 Espectro IR de 4000-400 cm ⁻¹ en pastilla de KBr del crudo de BS2-Fe	72
Fig. C-1.2 Espectro Uv-Vis de 700-200 nm en Etanol del crudo de BS2-Fe	72
Fig. C-1.3 Espectro IR de 4000-400 cm ⁻¹ en pastilla de KBr del crudo de 23D-3-Fe	73
Fig. C-1.4 Espectro Uv-Vis de 700-200 nm en Etanol del crudo de 23D-3-Fe	73
Fig. C-1.5 Espectro IR de 4000-400 cm ⁻¹ en pastilla de KBr del crudo de BS1-Zn	74
Fig. C-1.6 Espectro Uv-Vis de 700-200 nm en Etanol del crudo de BS1-Zn	74
Fig. C-1.7 Espectro IR de 4000-400 cm ⁻¹ en pastilla de KBr del crudo de BS3-Zn	75
Fig. C-1.8 Espectro Uv-Vis de 700-200 nm en Etanol del crudo de BS3-Zn	75
Fig. C-1.9 Espectro IR de 4000-400 cm ⁻¹ en pastilla de KBr del crudo de BS1-Ni	76
Fig. C-1.10 Espectro Uv-Vis de 700-200 nm en Etanol del crudo de BS1-Ni	76
Fig. D-1 Espectro IR de 4000-400 cm ⁻¹ en pastilla de KBr de 1,10-Fenantrolin-5-amina	77
Fig. D-1.1 Espectro de UV-Vis de 700-200 nm en Etanol de 1,10-Fenantrolin-5-amina	77

Fig. D-1.2 Espectro IR de 4000-400 cm^{-1} en pastilla de KBr de 2-Fluorencarboxaldehído	78
Fig. D-1.3 Espectro de UV-Vis de 700-200 nm en Etanol de 2-Fluorencarboxaldehído	78
Fig. D-1.4 Espectro IR de 4000-400 cm^{-1} en pastilla de KBr de 2,3-Diaminonaftaleno	79
Fig. D-1.5 Espectro de UV-Vis de 700-200 nm en Etanol de 2,3-Diaminonaftaleno	79
Fig. D-1.6 Espectro IR de 4000-400 cm^{-1} en pastilla KBr de Cinamaldehído	80
Fig. D-1.7 5 Espectro de UV-Vis de 700-200 nm en Etanol Cinamaldehído	80
Fig. D-1.8 Espectro IR de 4000-400 cm^{-1} en pastilla KBr de Ferrocencarboxaldehído	81
Fig. D-1.9 Espectro de UV-Vis de 700-200 nm en Etanol de Ferrocencarboxaldehído	81

ÍNDICE DE TABLAS

Nombre de la Tabla	Pág.
Tabla 1. Reacciones de formación de compuestos de coordinación	30
Tabla 2. Resultados de la espectroscopía FT-IR	41
Tabla 3. Resultados de la espectroscopía UV-Vis	43
Tabla 4. Resultados de la espectroscopía de masas	45
Tabla 5. Resultados de la espectroscopía de RMN ^1H	47
Tabla 6. Resultados espectroscópicos de 23D-3	48
Tabla 1-B Datos del cristal y refinamiento de 23D-3	67
Tabla 2-B Longitudes de enlace seleccionadas del compuesto 23D-3	68
Tabla 3-B Ángulos de enlace del compuesto 23D-3	68

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

DCC	Química covalente dinámica
DSSCs	Celda solar sensibilizada por colorante
DAN	2,3-diaminonaftaleno
BS1	1,10-fenantrolin-5-(3-Fenilalilideno)
BS2	1,10-fenantrolin-5-metilferroceno
BS3	1,10-fenantrolin-5-((9H-fluoren-4-il) metileno))
UV-Vis	Espectroscopia Ultravioleta visible
FT-IR	Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier.
RMN ¹ H	Resonancia magnética de protón
Br	Broad (ancho)
Vs	Very strong (muy fuerte)
S	Strong (fuerte)
M	Médium (medio)
W	Weak (débiles)
MS	Espectrometría de masas
Fe(acac) ₃	Acetilacetato de Hierro.
MS	Espectrometría de masas
23D-1	2-amin-3-Fenilalilidenonaftaleno
23D-2	2-amin-3-metilferrocenaftaleno
23D-3	1-nafto-2-(3-metil-9H-fluoreno)-2,3-imidazolidina

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos de la síntesis de bases de Schiff. Se trabajaron dos aminas la 1,10-fenantrolin-5-amina y el 2,3-diaminonaftaleno, con tres aldehídos: cinamaldehído, ferrocencarboxaldehído, 2-fluorencarboxaldehído, cada amina se hizo reaccionar con los tres aldehídos en condiciones establecidas previamente, se obtuvieron datos experimentales que concuerdan con la obtención de las bases de Schiff (FT-IR: 1690 cm^{-1} a 1630 cm^{-1}). Se reporta la formación de una imidazolidina: (FT-IR: 1614 w, UV-Vis [λ/nm]: 299. ESI-MS: m/z 310.08. ^1H NMR (500 MHz): δ 9.72 (s, 1H), δ 8.98 (d, 1H)).

El capítulo 3 resume la síntesis de las bases de Schiff; estas se prepararon mediante una reacción de condensación entre un aldehído y una amina, se fue variando la estequiometría de las reacciones hasta encontrar la proporción adecuada. También la variación de tiempo y la temperatura fueron factores importantes, así como el método de purificación en este caso cromatografía de columna en el cual se trabajó con diversos disolventes para encontrar el sistema.

Las especies obtenidas se caracterizan por diversas espectroscopias: FT-IR, Uv-Vis, ESI-MS y ^1H NMR, los resultados de las espectroscopias se discuten en el capítulo 4, los espectros de IR nos muestran la formación del enlace imínico, así como la espectrometría de masas nos confirma la existencia de estas especies.

El análisis por difracción de Rayos X, confirma la formación de la imidazolidina en los anexos se pueden encontrar toda la información de este análisis así como la información de las espectroscopias de todas las bases obtenidas.

INTRODUCCIÓN

A lo largo de las últimas décadas, el desarrollo de nuevos materiales funcionales, tales como estructuras inorgánicas-orgánicas o poliméricas, ha sido un campo cada vez mayor de investigación por su uso como sistemas de detección cualitativos o semicualitativos aplicados en el área industrial y de control ambiental [1]. Este tipo de materiales es dependiente del diseño de las estructuras químicas que pueden facilitar su formación.

Hoy en día las bases de Schiff (iminas) han probado tener excelentes habilidades en el reconocimiento molecular, la catálisis e incluso como imanes moleculares [2]. Son estructuras altamente ajustables, debido a su facilidad de síntesis que permite el diseño de ligandos a través de la modulación de los efectos estéricos o electrónicos, además de tener excelentes propiedades complejantes. La mayoría de los estudios se han centrado en el uso de estas bases, para apoyar la formación de materiales magnéticos, moleculares y en la catálisis [3].

Otros sistemas de amplio interés en la química han sido la 1,10-fenantrolina y los naftalenos utilizados como ligandos de coordinación para formar entidades moleculares complejas, debido a su capacidad de unirse a diversos iones metálicos y también a sus propiedades estructurales y electrónicas únicas (planaridad, rigidez y de anillo conjugado deficiente en electrones) [4]. Hasta la fecha, la mayoría de los trabajos sobre derivados 1,10-fenantrolina han sido impulsados por el intenso interés actual en sus propiedades catalíticas redox y foto-redox, actividad biológica y nuevas composiciones químicas supramoleculares [2], en el caso de los naftalenos los trabajos se han dirigido a la detección de selenio en áreas como la química ambiental, biología, química de alimentos, entre otras.

El presente trabajo pretende combinar las características de la 1,10-fenantrolina y los diaminonaftalenos como ligandos para diseñar nuevas bases de Schiff con características definidas que permitan modificar las propiedades de estos compuestos, por lo cual estas bases se sometieron a reacciones de coordinación con $\text{Fe}(\text{acac})_3$ para estudiar dichas propiedades.

También como un caso particular este trabajo presenta la formación de una imidazolidina a partir del 2,3-diaminonaftaleno y uno de los aldehídos, mostrando una ruta de síntesis similar al de una base de Schiff, cabe resaltar que la obtención de dicho compuesto no era uno de los

objetivos de este trabajo. Pero su obtención aporta ideas de posibles comportamientos de las reacciones esperadas, también es importante el desarrollo de este tipo de compuestos, esto en gran parte debido a las características que han presentado varios derivados de imidazolidina [5].

JUSTIFICACIÓN

En las últimas décadas el desarrollo de compuestos que presentan metales del bloque d y su uso como posible alternativa en química ambiental han logrado abrir nuevos campos de investigación, uno de ellos el de formación de complejos variando la naturaleza del ligante. El uso de las bases de Schiff que contengan 1,10-fenantrolina y naftalenos, facilitan la obtención de compuestos que permiten ampliar la versatilidad en el diseño de estructuras complejas, que pueden ser centro de partida para la obtención de estructuras supramoleculares y su aplicación.

HIPÓTESIS

La formación de nuevas bases de Schiff que contienen 1,10-fenantrolina y 2,3-diaminonaftaleno y sus respectivos complejos puede implicar modificaciones en las propiedades estructurales y electrónicas de los compuestos obtenidos, estas propiedades se podrán explicar analizando sus características espectroscópicas.

OBJETIVO GENERAL:

Sintetizar, y caracterizar nuevas bases de Schiff, así como su posterior uso como ligantes en reacciones de complejación y su análisis espectroscópico.

OBJETIVOS PARTICULARES:

- Sintetizar bases de Schiff a partir de 1,10-fenantrolin-5-amina y 2,3-diaminonaftaleno con los correspondientes aldehídos; Cinamaldehído, Ferrocencarboxaldehído y 2-fluorenaldehído.
- Caracterización espectroscópica de las Bases de Schiff sintetizadas.
- Complejación de las Bases de Schiff, con $\text{Fe}(\text{acac})_3$
- Caracterización espectroscópica de los complejos obtenidos a partir de las correspondientes Bases de Schiff, por técnicas como: UV-Vis, FT-IR, RMN^1H y Espectrometría de masas.

Capítulo 2

ANTECEDENTES

2.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE BASES DE SCHIFF.

Las bases de Schiff; denominadas así por Hugo Schiff quien fue el primero que reportó su preparación en 1864 [6], son ligantes formados por la condensación de aminas primarias con aldehídos y/o cetonas, Fig. 2.1 [7], y tienen la fórmula general $R_1R_2C=N-R_3$, donde R_3 es un grupo arilo o alquilo que hace que la base de Schiff sea una imina estable.



Figura .2.1 Reacción de síntesis de Bases de Schiff.

La condensación entre aldehídos y aminas se realiza en diferentes condiciones de reacción, y en diferentes disolventes. La presencia de agentes deshidratantes normalmente favorece la formación de bases de Schiff [8].

El etanol, a temperatura ambiente o en condiciones de reflujo, también es un disolvente útil para la preparación de bases de Schiff. La descomposición de las bases de Schiff puede ocurrir durante la etapa de purificación. La cromatografía de bases de Schiff sobre gel de sílice puede causar cierto grado de descomposición, a través de hidrólisis. En este caso, es mejor purificar por cristalización. Si las bases de Schiff son insolubles en hexano o ciclohexano, pueden ser purificados por agitación de la mezcla de reacción bruta en estos disolventes, a veces añadiendo una pequeña porción de un disolvente más polar (Et_2O , CH_2Cl_2), con el fin de eliminar las impurezas. En general, bases de Schiff son sólidos estables y se pueden almacenar sin precauciones [8].

La formación de Bases de Schiff subyace una disciplina conocida como la química covalente dinámica (DCC), que ahora se utiliza ampliamente en la construcción de moléculas exóticas y estructuras extendidas, como rotaxanos, catenanos, y así sucesivamente [9,10].

Se han reportado muchos métodos de síntesis, Fig. 2.2 [11], de bases de Schiff (iminas).

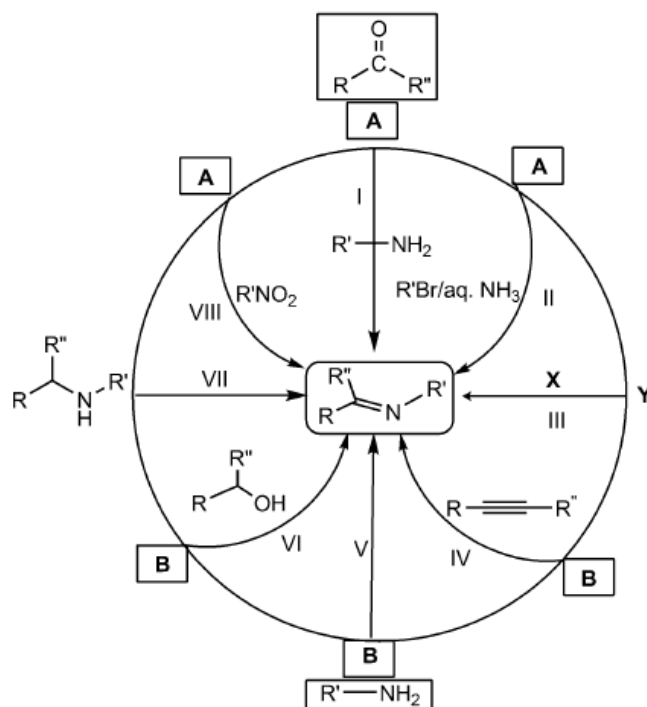


Fig. 2.2 Métodos sintéticos reportados para síntesis de Iminas.

La naturaleza reversible del enlace imina nos proporciona la oportunidad de conducir la reacción hacia adelante o hacia atrás. Es común, conducir el equilibrio en la dirección de avance mediante la eliminación de H_2O que se forma, ya sea por la separación física (i), como un azeótropo, empleando un aparato Dean-Stark, o (ii) químicamente, mediante la adición de un agente de secado, tal como $MgSO_4$ o tamices moleculares a la mezcla de reacción [12].

Por otra parte, la hidrólisis se puede efectuar mediante la adición de H_2O . En general, las iminas pueden presentar tres tipos de equilibrios de reacción controlados, Fig. 2.3 [10].

(A) La hidrólisis - La imina vuelve de nuevo a la amina precursor y al compuesto(s) que contiene carbonilo en la adición de H_2O .

(B) Intercambio- Sobre la introducción de una segunda amina, la imina original puede someterse a una eliminación, lo que resulta en que los grupos R se intercambien.

(C) La metátesis - Sobre la introducción de un segunda imina, las dos iminas puede someterse a una reacción en la que se intercambian los dos grupos R [10].

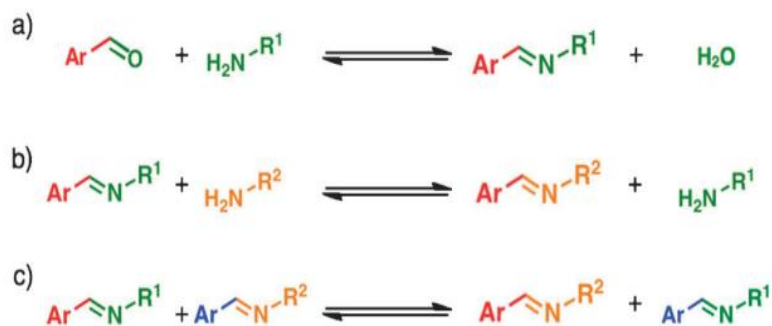


Fig. 2.3 Tipos de reacciones de iminas (a) condensación de iminas, (b) intercambio, y (c) metátesis.

Las Iminas pueden actuar como electrófilos en una serie de reacciones, incluyendo reducciones, adiciones, condensaciones, y cicloadiciones [13,14].

La presencia del par de electrones en el átomo de nitrógeno del grupo imina permite la coordinación de numerosos metales, especialmente cuando la funcionalidad imina se encuentra en la posición orto de heterociclos aromáticos, tales como piridinas. Dichas moléculas se utilizan para aplicaciones como ligantes en catálisis homogénea. [15,16].

De hecho, algunas bases de Schiff son capaces de estabilizar diferentes metales en varios estados de oxidación, si se controlan algunas características que pueden ser útiles. Se ha demostrado que algunas de estas bases también son capaces de transmitir información quiral para producir productos no racémicos a través de un proceso catalítico; en el que se recurre al uso de aldehídos quirales o aminas quirales para controlar estas propiedades [17].

Las bases de Schiff son intermedios importantes en la síntesis de diversos compuestos N-heterocíclicos biológicamente activos y en procesos sintéticos industriales [18,19].

El diseño racional de bases Schiff con grupos funcionales en diferentes posiciones no solamente influye en la diversidad estructural, también determina considerablemente las propiedades luminiscentes. En general, la escala del sistema π -conjugado y el efecto electrónico de sustituyentes en el ligante son factores eficaces para controlar la emisión, así como la eficacia de fotoluminiscencia, todo esto con el objetivo de lograr la mejora de la eficiencia de la luz eléctrica, y teniendo en cuenta la absorción de la luz en la región de baja longitud de onda del espectro visible [20].

2.2 1,10-FENANTROLINA

Uno de los sistemas de amplio interés en los últimos años es la 1,10-fenantrolina, por sus múltiples propiedades que han hecho de ella un importante opción en numerosas aplicaciones; la fenantrolina es el padre de una clase importante de agentes quelantes tiene varias cualidades: la estructura rígida impuesta por el anillo central B (1), Fig. 2.4 [21], significa que los dos átomos de nitrógeno siempre se llevan a cabo en yuxtaposición [21].



Fig 2.4 Fenantrolina

Teniendo en cuenta la combinación única de la morfología, propiedades redox, propiedades fotofísicas y vida del estado excitado, algunos investigadores han utilizado complejos metal-fenantrolina en DSSCs [22].

Otra propiedad importante del núcleo fenantrolina es su capacidad para actuar como un fotosensibilizador estado triplete, así, se ha utilizado ampliamente en la química de coordinación tanto analítica y preparativa [2].

Los ligantes basados en 1,10-fenantrolina han sido ampliamente estudiados y utilizados para la complejación de iones metálicos desde su descubrimiento [23,24], a finales del siglo XIX estos ligantes pertenecieron a un grupo numeroso de agentes quelantes en los que dos o más ligantes heterocíclicos están unidos, a través de un sistema de anillos conjugados, como es el caso de 1,10-fenantrolina [25].

A diferencia de otros ligantes, 1,10-fenantrolina es un compuesto neutro, formando así complejos cargados con cationes metálicos, propiedad que ha sido explotada para la síntesis de complejos metal-fenantrolina. Son fuertes aceptores π , se comportan como típicos ligantes bidentados quelatantes, coordinando al metal a través de los átomos de nitrógeno. Se

caracterizan por su tendencia a formar anillos quelato de cinco miembros, generalmente planos y muy estables, así como por la posibilidad de formar complejos metálicos en un amplio intervalo de estados de oxidación [26,27]. Como consecuencia de la naturaleza poco flexible de este tipo de ligantes los efectos estéricos son generalmente fuertes, conduciendo a geometrías poco comunes al coordinarse a iones metálicos [25].

La presencia de anillos aromáticos posibilita la formación de estructuras supramoleculares mediante el establecimiento de interacciones no covalentes de apilamiento π - π . Este tipo de interacciones son ligeramente direccionales y más débiles que los enlaces de hidrógeno, pudiendo aumentar la estabilidad de los complejos metálicos tanto en disolución como en estado sólido [28]. Constituyen una clase de fuerzas intermoleculares de gran importancia en el campo de la química, la biología y la ciencia de materiales [29].

Entre los factores que han despertado el interés por los compuestos es su poder bactericida observado hace ya más de cinco décadas para 1,10-fenantrolina y sus derivados que, además, exhiben otras actividades de interés, como por ejemplo fungicida, antivírica y antimicoplasma [30].

Algunos ejemplos de complejos a partir de 1,10-fenantrolina son una serie de sales de N-metil-1,10-fenantrolinio sustituidas que mostraron que aunque los sustituyentes metilo no impedían totalmente la intercalación en la b-forma del ADN, algunas modificaciones en la selectividad para los sitios intercalados por la interferencia estérica entre pares A-T favorece la unión entre secuencias G-C [31].

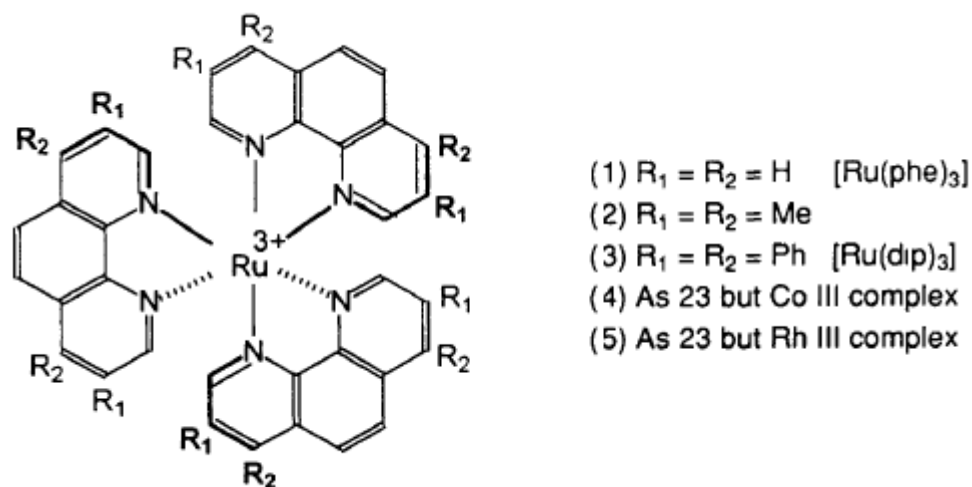


Fig. 2.5 Complejos trisferrioxalato de Ru^{III}

En estas sales la sustitución del grupo N-metilo por un ión metálico coordinado también puede producir intercaladores y se han utilizado una serie de metales que incluyen rutenio, rodio, cobalto y cobre. Los complejos trisferrioxalato de Ru^{II}, por ejemplo Fig. 2.5, son complejos coordinadamente saturados, estables, inertes a la sustitución pero, debido a su carga positiva, son generalmente solubles en agua [32].

2.3 CARACTERÍSTICAS DEL 2,3-DIAMINONAFTALENO

El 2,3-Diaminonaftaleno (DAN), Fig. 2.6, es el reactivo más notable entre los compuestos diamino aromáticos disponibles y ha sido ampliamente aplicado para la determinación del contenido de selenio en muchas muestras ambientales con diferentes componentes de la matriz.

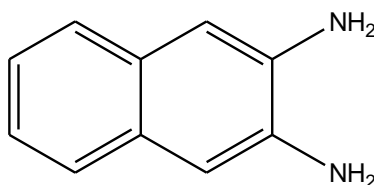


Fig. 2.6 2,3-Diaminonaftaleno.

La principal aplicación del DAN es en la determinación de selenio, el reactivo DAN reacciona selectivamente con selenito pero no con selenato, formando el complejo fuertemente fluorescente de piazselenoles, que se extrae generalmente con ciclohexano o benceno, el selenito se determina mediante medición de la fluorescencia de piazselenol (selenito-DAN) fue desarrollado primero por Parker y Harvey (1962). [33]

El uso del 2,3-DAN fue exitoso para la determinación de selenio en la sangre y en la orina, en los tejidos de riñón, en hígado, en lana, en la leche, en los complementos alimenticios, así como en muestras de suelos [34].

Este compuesto ha tomado gran importancia debido a que en la última década se han desarrollado nuevos dispositivos sensores basados en DAN, aplicados en áreas tales como: tecnología de los alimentos, de diagnóstico clínico y de análisis del medio ambiente [35], la importancia de este tipo de dispositivos se debe a que una de las principales tendencias de la investigación tecnológica de sensores químicos ópticos es la funcionalidad de múltiples parámetros en una sola plataforma (el llamado detección de múltiples análisis) con el fin de proporcionar dispositivos analíticos que son rápidos, sensibles, específicos, no caros y adecuados para la detección en tiempo real sobre el terreno [36-42].

Pero el uso de este grupo diamino en el área de sensores ópticos va más allá, ya que se ha desarrollado un gran interés por un tipo de sensor multianalito, mucho menos frecuente, se

compone de un solo fluoróforo inmovilizado en un soporte sólido capaz de interactuar con múltiples analitos, con la producción de diferentes respuestas espectrales. Se han desarrollado sensores a través de la inmovilización del compuesto fluorescente 2,3-diamino (DAN) en una matriz polimérica inorgánica [43], efectuadas mediante una proceso de sol-gel [34]. Otra de sus importantes aplicaciones es como método analítico alternativo para la determinación de nitrito, basado en la nitrosación del 2,3-diaminonaftaleno.

Este método fluorimétrico se ha usado también ampliamente para detectar y cuantificar el anión en muestras biológicas y ambientales con alta sensibilidad [44-46]. Como se muestra, Fig. 2.7 [47], el ensayo se basa en la reacción, en condiciones ácidas, de nitrito con DAN (ligeramente fluorescente) para dar el producto fluorescente 1-(H)-naftotriazol (NATH) [47].

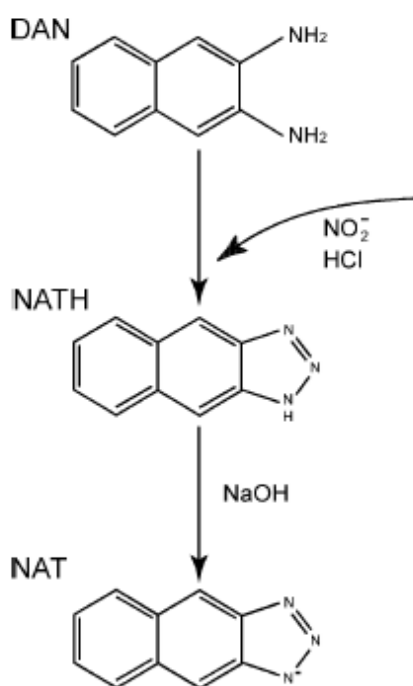


Fig. 2.7 Generación de NAT de la nitrosación de DAN vía nitrito.

2.4 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS IMIDAZOLIDINAS

El principal método de síntesis de imidazolidinas es a través de la reacción de aldehídos con 1,2-diaminas alifáticas en las que ambos grupos amino son secundarios. Los primeros trabajos de Moos [48] mostraron que la N, N-difeniletildiamina y el benzaldehído producen trifenilimidazolidina, Fig. 2.8 [48].

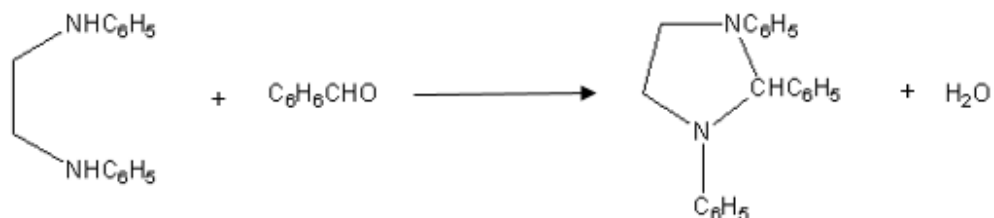


Fig. 2.8 Síntesis de Trifenilimidazolidina a partir de N, N-difeniletildiamina y el benzaldehído

Las 1,2-diaminas alifáticas en las que ambos grupos amino son primarios siempre reaccionan con aldehídos aromáticos para formar bis(arilideno)iminas en lugar de imidazolidinas [49,50], mientras que las diprimarias usualmente reaccionan con aldehídos alifáticos de la misma manera [51].

Las bases de schiff preparadas previamente a partir de 1,2-diaminas primarias y aldehídos pueden reducirse mediante sodio y alcohol etílico [52], amalgama sódica [53] o catalíticamente con óxido de platino e hidrógeno [54] a 1,2-diaminas secundarias. Las 1,2-diaminas formadas de esta manera se han utilizado para preparar un gran número de derivados de imidazolidina [55,56]

Las cetonas usualmente no pueden ser sustituidas por aldehídos en sus reacciones con 1,2-diaminas para preparar imidazolidinas. Lob [52] no pudo obtener una reacción entre 1,2-bis(bencilamino)etano y acetona o acetofenona incluso cuando la mezcla de reacción se calentó en un tubo cerrado a 200-210 ° C.

Se ha presentado un método de diferenciación entre aldehídos y cetonas que se basa en la preparación de derivados sólidos con 1,2-bis(p-metoxibencilamino)etano y aldehídos. Acetona fue la única cetona que reaccionó con esta 1,2-diamina [54].

Las Imidazolidina se hidrolizan fácilmente 1,3-dibencil-2-fenilimidazolidina se hidroliza inmediatamente a benzaldehído y 1,2-bis(bencilamino)etano con clorhídrico acuoso al 10 por ciento o ácido sulfúrico, pero no se ataca con 10 por ciento de sosa cáustica. Este compuesto se puede oxidar con permanganato potásico acuoso para producir ácido benzoico y benzamida, también pueden ser aceites o sólido cristalino. Son fácilmente solubles en disolventes orgánicos comunes e insolubles en agua.

La estereoquímica de varias imidazolidinas se ha estudiado mediante mediciones de momentos eléctricos [57]. Se han realizado espectros de absorción ultravioleta de varias imidazolidinas y en varios casos se han utilizado para confirmar sus estructuras [58].

Las Imidazolidinas sustituidas con un anillo de hidropiraniolo son útiles como insecticidas como ingredientes en productos farmacéuticos, y como ingredientes en la composición o vulcanización del caucho [59]. Las imidazolidinas (imidazoles saturados), también conocidas como tetrahidroimidazoles, son un resto heterocíclico que contiene nitrógeno biológicamente activo, que ha demostrado poseer una amplia gama de bioactividades significativas tales como antiinflamatorios, analgésicos, antimicrobianos, antiparasitarios, y hipoglucémicos orales [60], un ejemplo es N,N'-dialquil-4,5-bis(4-hidroxifenil)imidazolidina ,Fig. 2.9 [61], usada como inhibidor actividad en tumores mamarios [61].

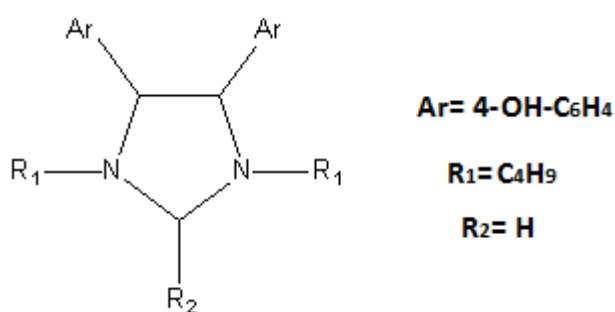


Fig. 2.9 N,N'-dialquil-4,5-bis(4-hidroxifenil)imidazolidina

Capítulo 3

METODOLOGÍA

3.1 INSTRUMENTACIÓN Y REACTIVOS

Reactivos: 1,10-fenantrolin-5-amina (Aldrich) $C_{12}H_9N_3$, peso molecular 195.22 g/mol, punto de ebullición 254-258 °C, estado sólido. Pureza 97%. 2, 3-diaminonaftaleno (Aldrich) C, peso molecular 158.2 g/mol, punto de ebullición 195-198 °C, estado sólido. Pureza 97%. Cinamaldehído (Aldrich) C_9H_8O , peso molecular 132.16 g/mol, punto de fusión 71°C, punto de ebullición 248°C, estado líquido, densidad 1.048. Pureza 93%. Ferrocencarboxaldehído (Aldrich) $C_{11}H_{10}FeO$, peso molecular 214.05g/mol, punto de ebullición 118 °C, estado sólido. Pureza 98%. 2-fluorencarboxaldehído (Aldrich) $C_{14}H_{10}O$, peso molecular 194.23 g/mol, punto de ebullición 83-85 °C, estado sólido. Pureza 99%. Sulfato de sodio anhidro (Química Mercurio) Na_2SO_4 peso molecular 120.37 g/mol, punto de ebullición 1429°C, estado sólido. 99%. Carbonato de potasio (Golden Bell) K_2CO_3 , peso molecular 100.12 g/mol, punto de fusión 891°C, estado sólido. Acetilacetato (Aldrich) $C_5H_8O_2$, peso molecular 100.12 g/mol, estado líquido.99%. Cloruro de hierro (III) hexahidratado (Golden Bell) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, peso molecular 270.30 g/mol, punto de ebullición 315 °C estado sólido. Grado A.C.S. Acetato de sodio (Mallincrodt chemical works) $NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$, peso molecular 136.02 g/mol, punto de ebullición 324 °C, estado sólido.

Disolventes: Acetona (Golden Bell) CH_3COCH_3 , peso molecular 58.08 g/mol, punto de ebullición 56 °C, estado líquido grado A.C.S. Alcohol etílico absoluto (Golden Bell) CH_3CH_2OH , peso molecular 46.07 g/mol, punto de ebullición 78°C, estado líquido pureza 99,5%. Cloruro de metileno (Golden Bell) CH_2Cl_2 , peso molecular 89.43 g/mol, punto de ebullición 39,6 °C, estado líquido pureza 99,5%. Metanol

Equipos: Los espectros Uv-Vis se obtienen en el espectrofotómetro Cary - 50 ConcVarian, en celdas de cuarzo de 3.5 ml y 1 cm de ancho, en un intervalo de longitud de onda (λ) de 200–800 nm a temperatura ambiente. Los espectros de FT-IR se realizaron en el espectrofotómetro Digilab modelo Scmitar, a temperatura ambiente empleando pastillas comprimidas de KBr. Los espectros de masas se realizaron en un espectrofotómetro de Masas Jeol, JMS-700.FAB⁺. Espectros de RMN se realizaron en un equipo Bruker RMN AVANCE III 500.

3.2 SÍNTESIS DE BASES DE SCHIFF A PARTIR DE 1,10-FENANTROLIN-5-AMINA

Se llevaron a cabo reacciones para la obtención de bases de Schiff siguiendo la metodología reportada, por la condensación entre una amina primaria y un aldehído para generar la imina correspondiente [7,11], Las Bases de Schiff 1-3 fig. 3.1, se prepararon mediante un procedimiento sintético general en el que a una solución de 1,10-fenantrolin-5-amina (0.05g, 2.56×10^{-4} moles) y 15 ml de etanol se adicionan los aldehídos [cinamaldehído: 0.05g, ferrocencarboxaldehído: 0.073g, 2-fluorencarboxaldehído: 0.0497g] respectivamente, la mezcla de reacción se coloca a condiciones de reflujo por 2 horas, posteriormente se filtra sobre K_2CO_3 .

Los productos de reacción 1,10-fenantrolin-5-(3-Fenilalilideno) nombrado también como BS1 a lo largo del escrito para fines prácticos, 1,10-fenantrolin-5-metilferroceno o BS2., y 1,10-fenantrolin-5-((9H-fluoren-4-il) metileno)) o BS3 se purificaron por cromatografía de columna utilizando una mezcla 9:1 $CH_2Cl_2:CH_3OH$, se analizaron por espectroscopia Uv-Vis, FT-IR, MS y RMN 1H .

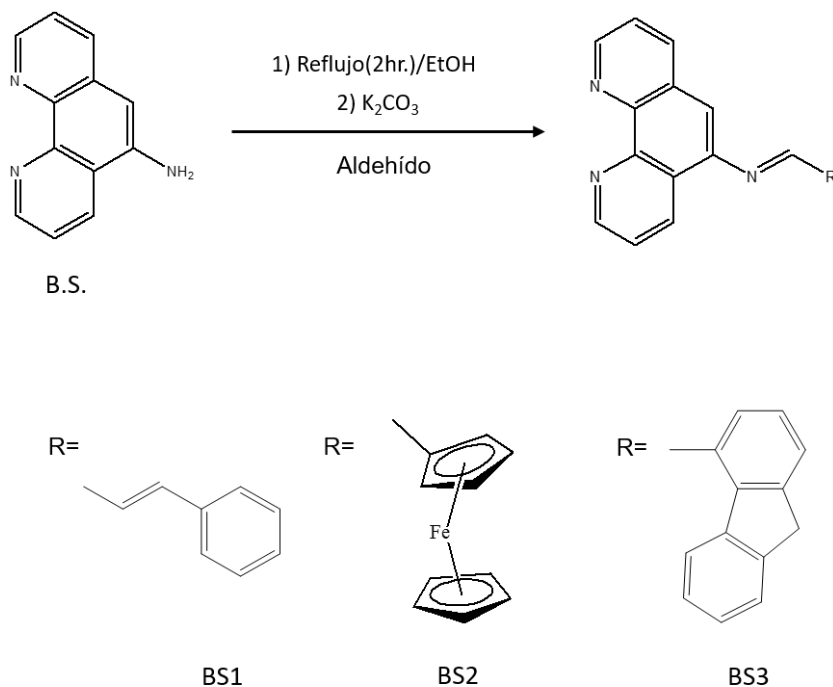


Fig. 3.1 Síntesis de bases de Schiff a partir de 1,10-fenantrolin-5-amina

3.3 SÍNTESIS DE BASES DE SCHIFF A PARTIR DE 2,3-DIAMINONAFTALENO

Se llevaron a cabo reacciones para la obtención de bases de Schiff siguiendo la metodología reportada, por la condensación entre una amina primaria y un aldehído para generar la imina correspondiente [7,11], Las Bases de Schiff 1 y 2 Fig. 3.2, se prepararon mediante un procedimiento sintético general a una solución de 2,3-Diaminonaftaleno (0.075g, 2.56×10^{-4} moles) y 15 ml de etanol se adiciona el aldehído (cinamaldehído: 0.125g). Para 0.03g (1.89×10^{-4} moles) de 2,3-diaminonaftaleno se añaden 0.081g de ferrocencarboxaldehído. La mezcla de reacción se coloca a condiciones de reflujo por 2 horas, posteriormente se filtra sobre K_2CO_3 .

Los productos de reacción 2-amin-3-Fenilalilidenonaftaleno también nombrado 23D-1 y 2-amin-3-metilferrocennaftaleno o 23D-2, se purificaron por cromatografía de columna utilizando una mezcla 9:1 $CH_2Cl_2:CH_3OH$, se analizaron por espectroscopia Uv-Vis, FT-IR, MS y RMN 1H .

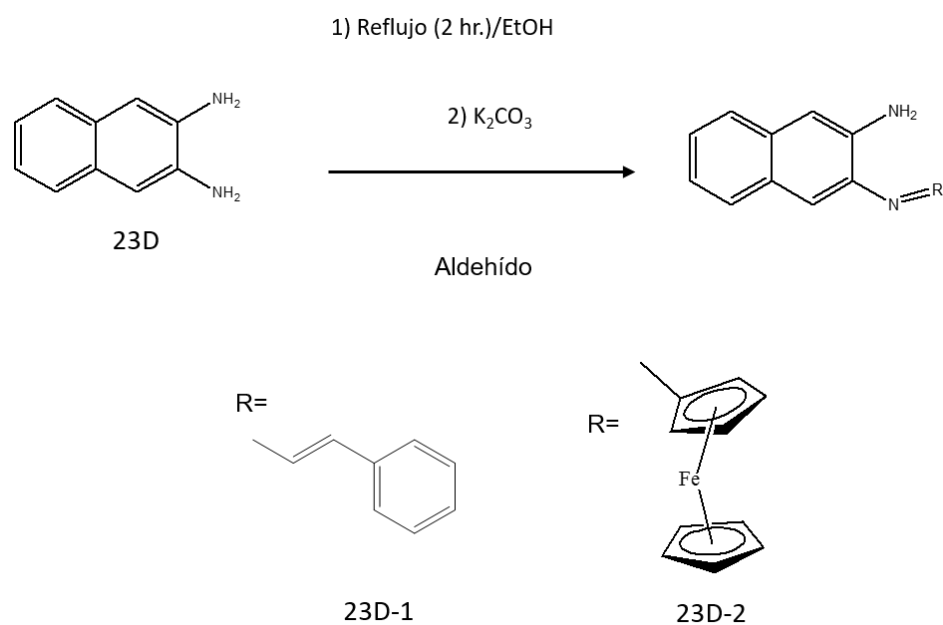


Fig. 3.2 Síntesis de bases de Schiff a partir de 2,3-Diaminonaftaleno.

Para el caso de la imidazolidina se preparó mediante un procedimiento sintético general de síntesis de Bases de Schiff, a una solución de 2,3-Diaminonaftaleno (0.03g, 1.89×10^{-4} moles) y 15 ml de etanol se adicionan 0.073g de 2-fluorencarboxaldehído. La mezcla de reacción se coloca a condiciones de reflujo por 2 horas, posteriormente se filtra sobre K_2CO_3 Fig. 3.3.

El producto de reacción 1-nafto-2-(3-metil-9H-fluoreno)-2,3-imidazolidina o 23D-3 se purifica por cromatografía de columna utilizando una mezcla 8.5:1.5 $CH_2Cl_2:CH_3OH$, se analizó por espectroscopia UV-Vis, FT-IR, MS, RMN 1H y Difracción de rayos X.

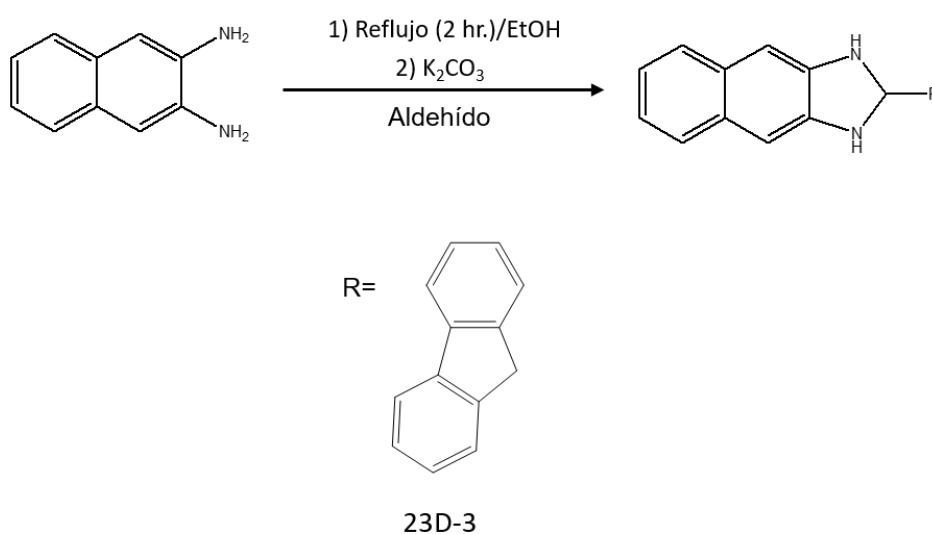


Fig.3.3 Síntesis de Imidazolidina a partir de 2,3-Diaminonaftaleno.

3.4 REACCIONES DE COORDINACIÓN

En estas reacciones trabajamos con tres diferentes metales Zinc; $Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot (H_2O)_2$, Níquel; $NiSO_4 \cdot H_2O$ y Hierro; $[Fe(acac)_3]$. Para el caso de las reacciones que se hicieron con Hierro, se realizó la síntesis de acetilacetonato de hierro para su uso como materia prima. A continuación se presenta la metodología que se siguió:

3.4.1 SÍNTESIS DE ACETILACETONATO DE HIERRO III ($Fe(acac)_3$)

En un matraz de bola de 100 ml se agrega 0.7 g de cloruro de hierro (III) hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) y se disuelve con 5 ml de agua destilada, esta mezcla se mantiene en agitación y se le agrega una solución, de 0.08 ml de acetilacetonato en 5ml de etanol, gota a gota durante un periodo de 15 minutos resultando una mezcla rojo sangre. Se adiciona después de 5 min. Gota a gota una solución de 1.1g de acetato de sodio en 3 ml de agua destilada. La solución se coloca a baño María durante 20 minutos. $Fe(acac)_3$: Rendimiento 79.56%. Uv-Vis en CH_3OH [λ/nm]:209, 275, 355.

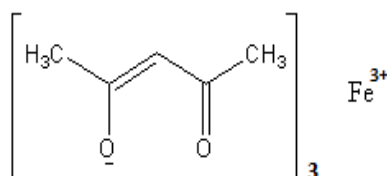


Fig. 3.4 Acetilacetonato de Hierro (III)

3.4.2 REACCIONES DE COORDINACIÓN CON LIGANTES TIPO BASES DE SCHIFF

Realizamos reacciones para obtener complejos a partir de los ligantes obtenidos de 1,10-fenantrolin-5-amina y 2,3-diaminonaftaleno, siguiendo la ruta sintética de coordinación [11,22] en la que a una mezcla del ligante (BS1, BS2, BS3, o 23D-3) en 20 ml de etanol se añade la sal metálica o el $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ en una estequiometría 3:1 respectivamente, la mezcla de reacción se coloca a condiciones de reflujo por 1:30 horas, posteriormente se elimina un exceso de disolvente por destilación simple.

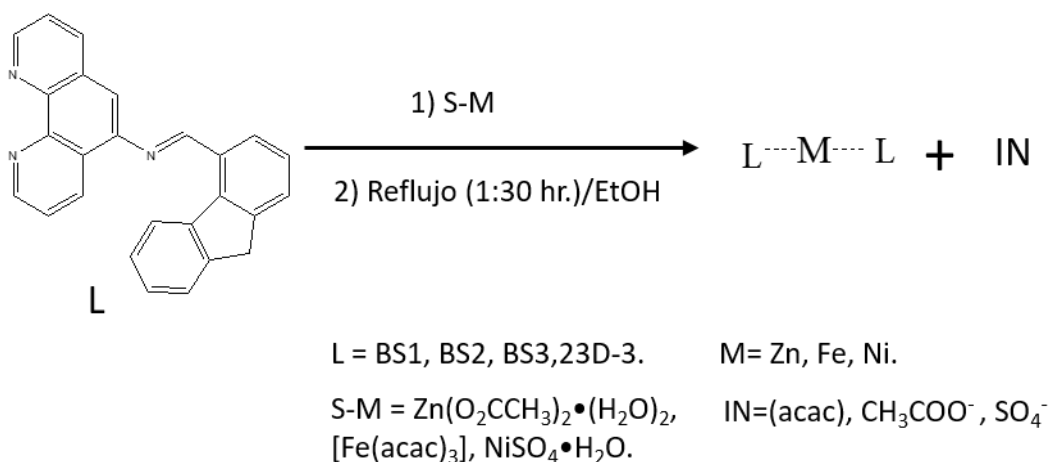
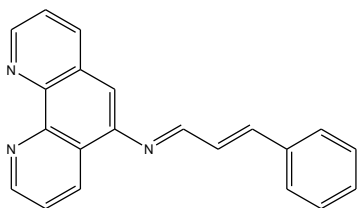


Fig. 3.5 Reacciones de coordinación a partir de ligantes tipo base de Schiff

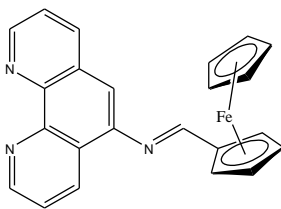
Las cantidades para cada una de las reacciones se presentan en la siguiente tabla:

Tabla1. Reacciones de formación de compuestos de coordinación		
Nombre	Ligante	Sal metálica o $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$
BS3-Fe	BS3 (0.08g, 2.04×10^{-4} moles)	0.01g de $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$
BS2-Fe	BS2 (0.08g, 2.15×10^{-4} moles)	0.011g de $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$
BS1-Zn	BS1 (0.0345g, 1.116×10^{-4} moles)	0.008g de $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$
BS3-Zn	BS3 (0.015g, 4.041×10^{-5} moles)	0.0029g de $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$
BS1-Ni	BS1 (0.0215g, 6.95×10^{-5} moles)	0.006g de $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
23D-3-Fe	23D-3 (0.015g, 5.86×10^{-5} moles)	0.003g de $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$

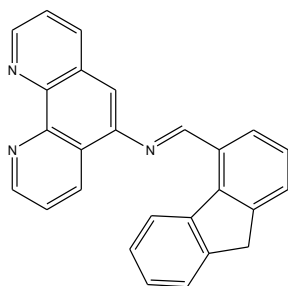
3.5 PRODUCTOS DE SÍNTESIS



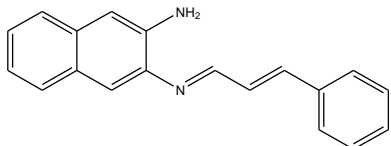
1,10-fenantrolin-5-(3-Fenilalilideno) o BS1: Rendimiento (43.54%). FT-IR (KBr phase, cm^{-1}): 3340w, 3210w, 1590m (C=N), 1408m, 738m (br, broad; vs very strong; s, strong; m, medium; w, weak). UV-Vis in EtOH [λ/nm]: 250, 280 y 345. ESI-MS en EtOH: m/z 310.08 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ 9.25 (dd, 1H), δ 9.12 (dd, 1H), δ 8.75 (dd, 1H).



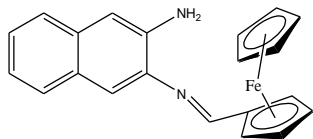
1,10-fenantrolin-5-metilferroceno o BS2.: Rendimiento (53.16%). IR (KBr phase, cm^{-1}): 3216w, 1616s (C=N), 1408m, 740m. UV-Vis in EtOH [λ/nm]: 224, 257, 345 y 520. ESI-MS en EtOH: m/z 391 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ 9.72 (s, 1H), δ 8.98 (d, 1H), δ 4.83 (s, 2H), δ 4.63 (s, 2H), δ 4.30 (s, 5H).



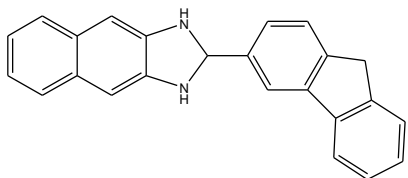
1,10-fenantrolin-5-((9H-fluoren-4-il)metileno) o BS3.: Rendimiento (72.12%). IR (KBr phase, cm^{-1}): 2916m, 3848m, 1643s (C=N), 1460w, 840m, 736s. UV-Vis in EtOH [λ/nm]: 250, 280 y 345. ESI-MS en EtOH: m/z 391 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3), δ 9.22 (dd, 1H), δ 9.13 (dd, 1H), δ 8.74 (s, 1H), δ 4.02 (s, 2H).



2-amin-3-Fenilalilidenonaftaleno o 23D-1: Rendimiento (48.60%). FT-IR (KBr phase, cm^{-1}): 3024w, 1622m (C=N), 1483s, 1448m, 964m, 746s. UV-Vis in EtOH [λ/nm]: 234, 289, 294, 354. ESI-MS en EtOH: m/z 310.08 [M+H].



2-amin-3-metilferrocennonaftaleno o 23D-2: Rendimiento (34.53%). FT-IR (KBr phase, cm^{-1}): 3371w, 3042W, 1693m (C=N), 1608m, 1517m, 1273m, 869m. UV-Vis in EtOH [λ/nm]: 224, 275, 340, 515. ESI-MS en EtOH: m/z 310.08 [M+H]⁺. ¹H NMR (500 MHz, CDCl_3), δ 9.72 (s, 1H), δ 8.98 (d, 1H), δ 4.83 (s, 2H), δ 4.63 (s, 2H), δ 4.30 (s, 5H).



1-nafto-2-(3-metil-9H-fluoreno)-2,3-imidazolidina o 23D-3: Rendimiento (39.76%). FT-IR (KBr phase, cm^{-1}): 3427 m, 3047w, 2922 w, 1614 w (C=N), 1450 w, 1384m, 862m, 734s. UV-Vis in EtOH [λ/nm]: 299. ESI-MS en EtOH: m/z 310.08 [M+H]⁺. ¹H NMR (500 MHz, CDCl_3), δ 9.72 (s, 1H), δ 8.98 (d, 1H), δ 4.83 (s, 2H), δ 4.63 (s, 2H), δ 4.30 (s, 1H).

Capítulo 4
RESULTADOS
Y
DISCUSIÓN

Se logró llevar a cabo la síntesis de bases de Schiff bajo las condiciones descritas en la literatura [7, 11] y se realizó el análisis espectroscópico., los espectros de los compuestos obtenidos BS1, BS2, BS3., 23D-1, 23D-2 y 23D-3 se encuentran en los anexos A y B.

4.1 PRODUCTOS DERIVADOS DE 1,10-FENANTROLIN-5-AMINA

Para fines prácticos se ejemplificara el resultado de uno de los productos derivados de 1,10-fenantrolina, los resultados de los compuestos restantes se resumen en las tablas 2 a 5. Los espectros de los reactivos que se utilizaron se encuentran en el Anexo C.

4.1.2 ESPECTROSCOPIA FT-IR

Los espectros de IR de los compuestos tipo bases de Schiff a partir de 1,10-fenantrolina, se obtuvieron de 4000 a 400 cm^{-1} en patillas de KBr (Anexo A y B). La característica fundamental de los compuestos sintetizados es la formación del enlace C=N por lo que la técnica de infrarrojo permite observar la formación de los compuestos esperados. De manera general se observa la desaparición de la banda correspondiente a la vibración de enlace N-H de la amina (1,10-fenantrolin-5-amina). Encontramos que la banda de vibración del enlace C=O de los aldehído desaparece, y se observa la banda de vibración del enlace C=N, relacionada con la formación de la base de Schiff (imina) que va de los 1690 cm^{-1} a 1630 cm^{-1} [62,63], para el caso en particular de BS3 la banda de formación de imina aparece en 1643 cm^{-1} Fig. 4.1.

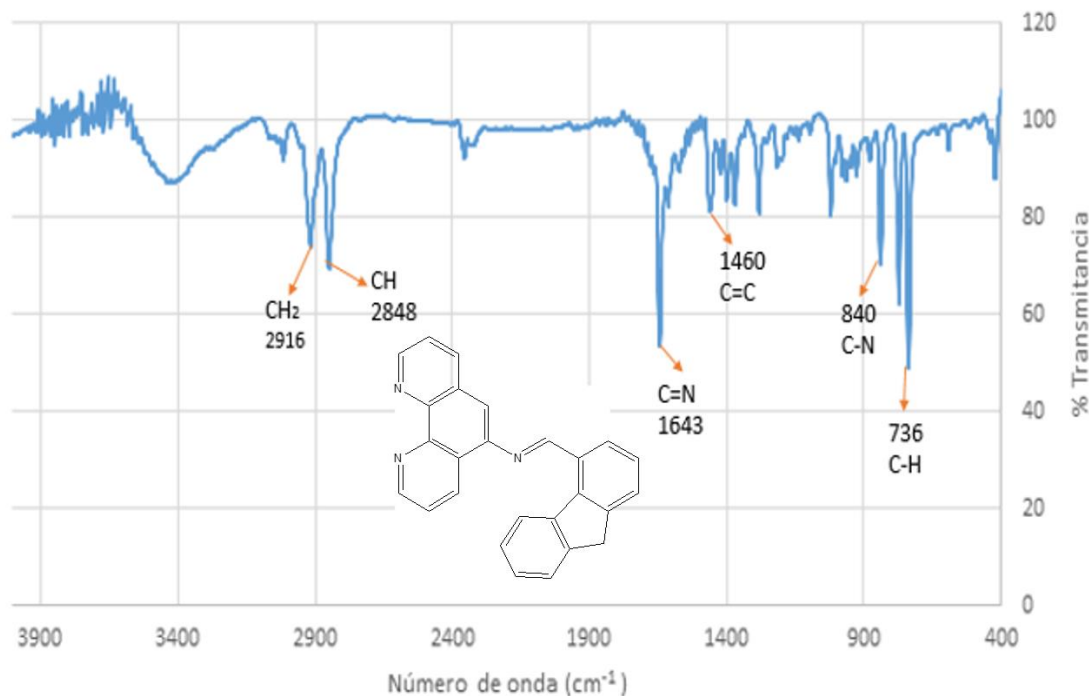


Fig. 4.1 Espectro IR de 4000-400 cm^{-1} en pastilla de KBr del compuesto BS3

4.1.3 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE

La espectroscopia UV-Vis se utiliza para identificar las transiciones electrónicas de una enorme cantidad de especies inorgánicas y orgánicas, la región ultravioleta visible va de 200-700nm, y la mayoría de las aplicaciones de esta espectroscopia de absorción es en compuestos orgánicos pues las transiciones de los electrones n y π al estado excitado π^* caen en este rango. La aparición de picos en la región de 200 a 400 nm es un indicio claro de la presencia de grupos insaturados, las longitudes de onda de las bandas de absorción se pueden correlacionar con los tipos de enlaces de las especies de estudio [12], los espectros de ultravioleta de los compuestos sintetizados (Anexo A y B) presentan bandas de transición $n-\pi^*$ y $\pi-\pi^*$ correspondientes a los pares de electrones del nitrógeno y a los pares de electrones π de las insaturaciones de estos compuestos, un análisis comparativo de los espectros de los compuestos en relación con el de las materias de partida demuestra la desaparición de algunas

bandas y la aparición de otras, lo que indica la formación de nuevas especies. [12], a continuación se muestra el espectro de BS3 Fig. 4.2 con sus respectivas transiciones electrónicas.

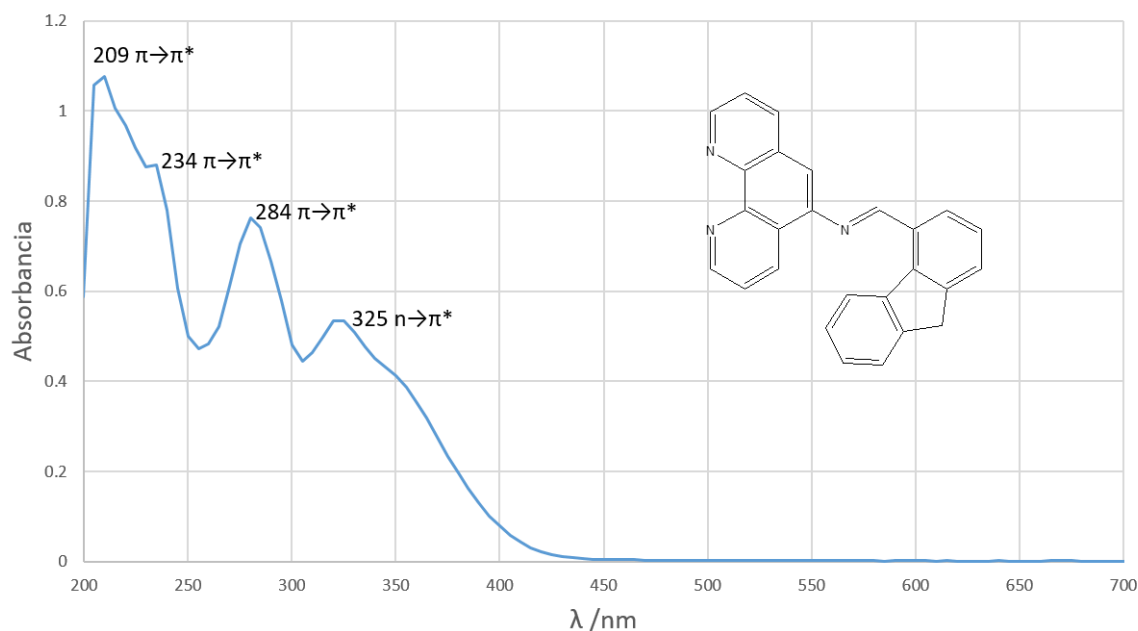


Fig. 4.2 Espectro Uv-Vis de 700-200 nm en Etanol del compuesto BS3

4.1.4 ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Los espectros-de masas de los compuestos sintetizados (anexo Ay B) indican la presencia de los picos ion molecular correspondiente a una de las bases, el análisis detallado de cada espectro revela que los picos coinciden con la especie esperada, y se proponen los procesos de fragmentación para cada muestra (anexo A y B).

A continuación se muestra el espectro de masas del compuesto BS3, Fig. 4.3, y su posible factor de fragmentación Fig. 4.4.

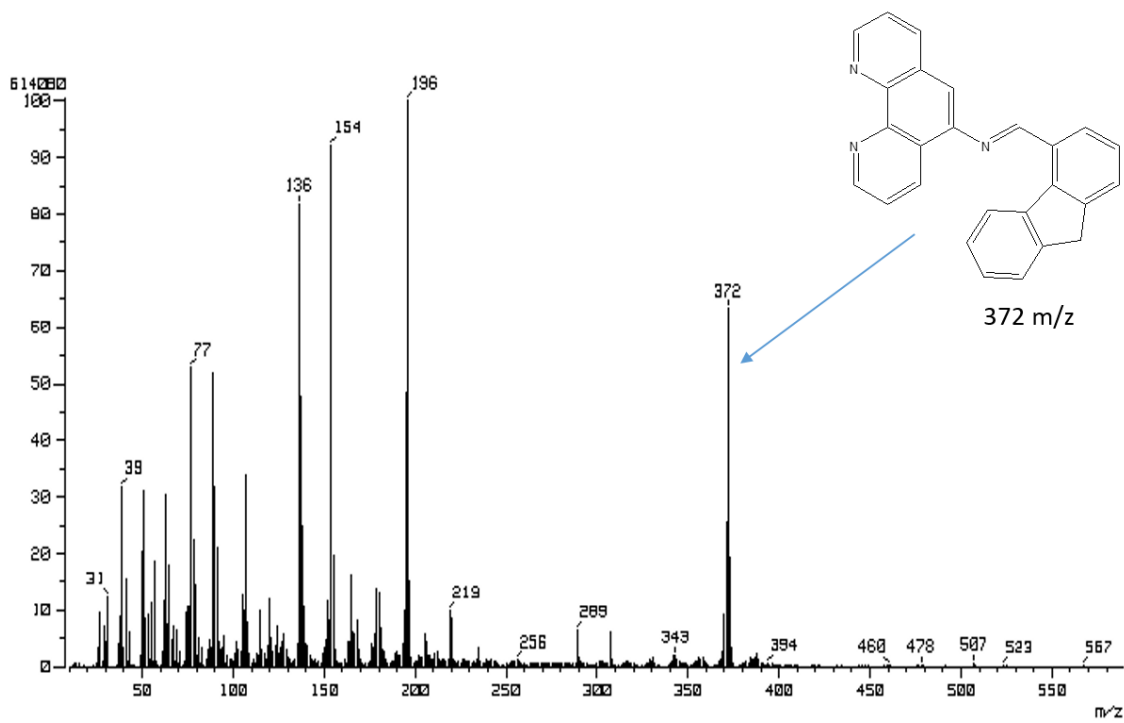


Fig. 4.3 Espectro de masas FAB+ del compuesto BS3

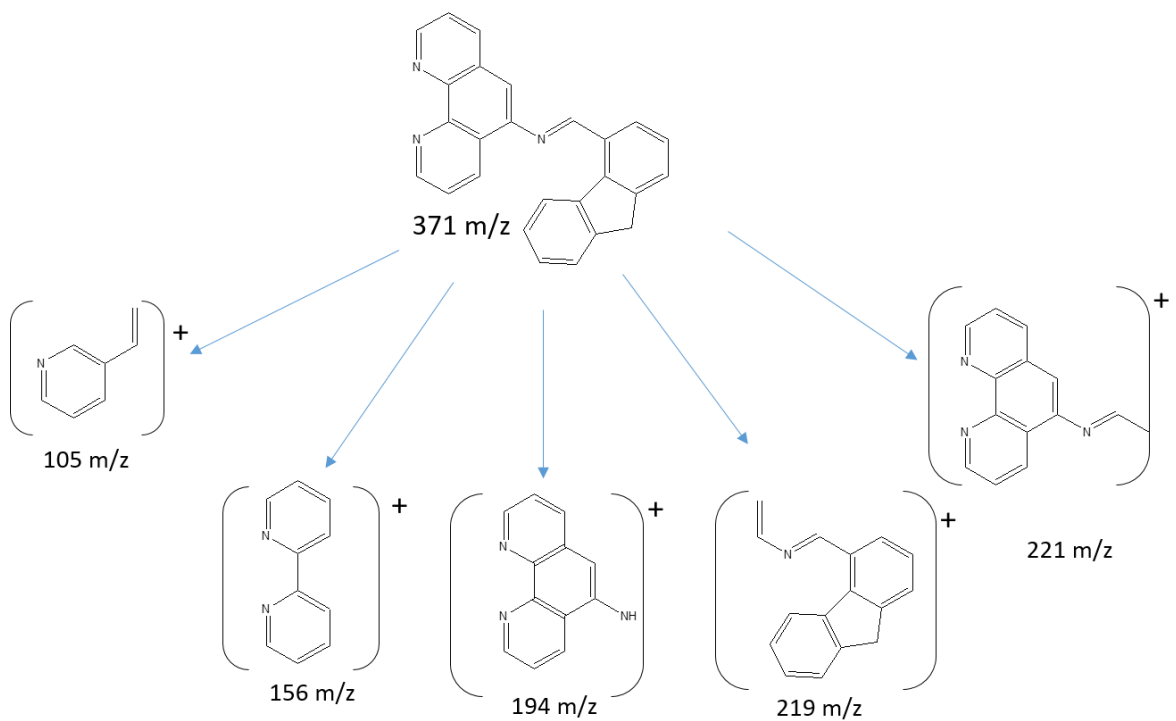


Fig. 4.4 Proceso de fragmentación propuesto para BS3

4.1.5 ESPECTROSCOPÍA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR ^1H

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón para los compuestos sintetizados se obtuvieron en un equipo de 500 MHz en CDCl_3 , empleando TMS como referencia interna.

En este caso se presentara el compuesto BS3, Fig. 4.5, y su espectro, Fig. 4.6, que muestra las siguientes señales con δ (ppm) (multiplicidad: s= singulete, dd = doble de dobles): en 9.22 (dd) asignado al protón (1), 9.13 (dd) asignado al protón (4), en 8.74 (s) con integral de 1 asignado al protón (8) del enlace imínico formado, en 4.02 (s) con integral de 2 asignado a los protones metilénicos (12) de la molécula.

El análisis de los espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de cada uno de los compuestos confirmó que se obtuvo el producto, mostrando los protones de los enlace $\text{N}=\text{C}-\text{H}$ esperados, resultado de la formación del enlace imínico arriba de 8.5 ppm aproximadamente, los resultados de estos espectros se presentan en una tabla (Tabla 5).

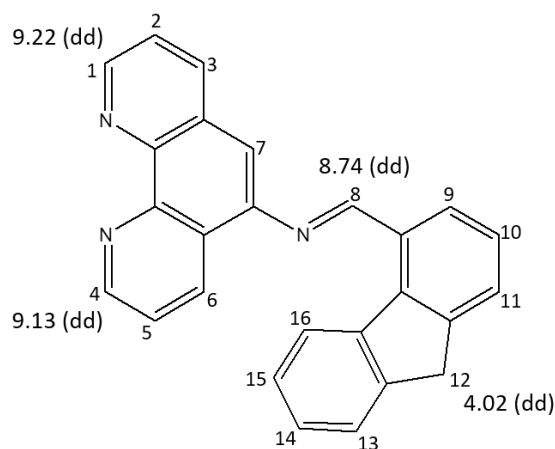


Fig. 4.5 Estructura del compuesto BS3

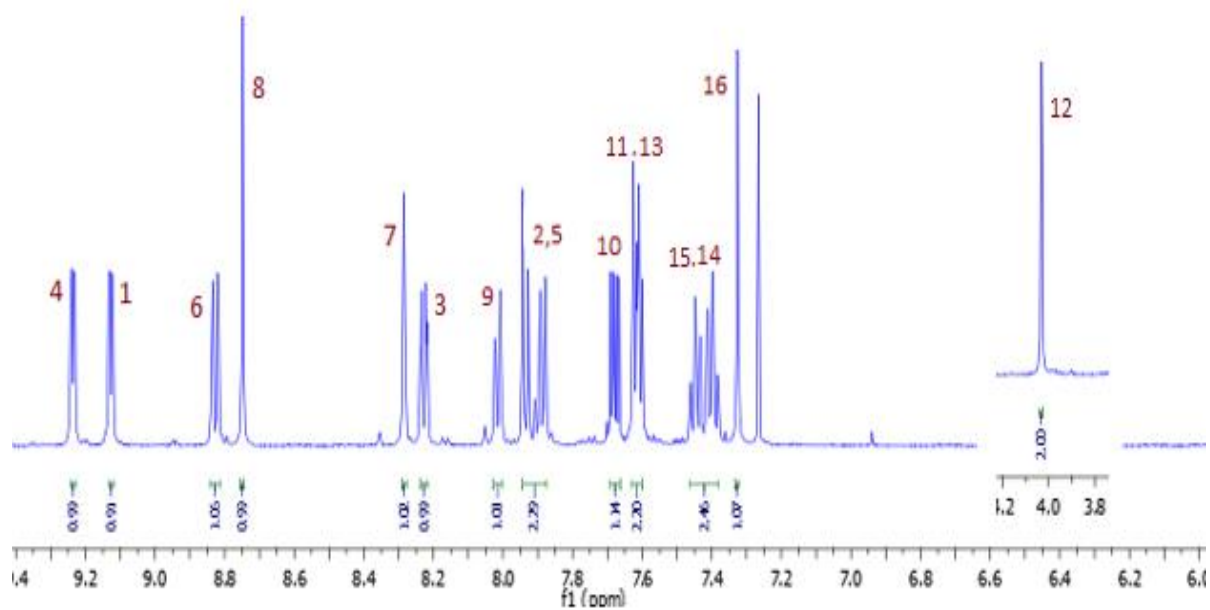


Fig. 4.6 Espectro de RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃, TMS) del compuesto BS3

4.2 PRODUCTOS DERIVADOS DE 2,3-DIAMINONAFTALENO

En la siguiente sección se discutirán los resultados espectroscópicos de uno de los compuestos derivados de 2,3-Diaminonaftaleno y en la parte final la imidazolidina, los datos de los compuestos faltantes se resumen en las tablas 2 a 5.

4.2.1 ESPECTROSCOPIA FT-IR

Los espectros de las bases a partir de 2,3-Diaminonaftaleno se obtuvieron siguiendo el procedimiento mencionado al inicio [7, 11], de igual manera el interés de estos espectros recae en la formación del enlace C=N imínico de los compuestos.

Los espectros mostraron la pérdida de las bandas correspondientes a las vibraciones de los enlaces N-H de la amina (2,3-diaminonaftaleno) y C=O de los aldehídos, en los espectros de estas especies se observó la aparición de la banda de vibración C=N característica de las bases de Schiff, por ejemplo para el caso de 23D-2 fig. 4.7 apareció alrededor de 1693 cm^{-1} concordando con lo descrito en la literatura [62,63]

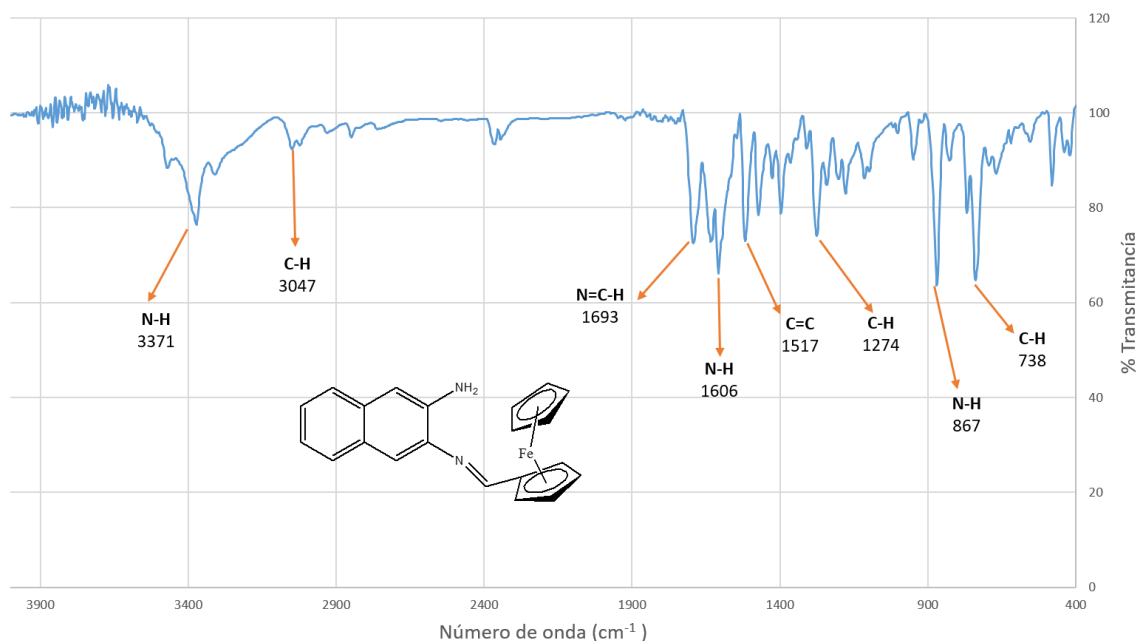


Fig. 4.7 Espectro IR de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ en pastilla de KBr del compuesto 23D-2

En la siguiente tabla se realiza un breve resumen de las bandas características de las especies esperadas, así como de aquellas bandas que desaparecen resultado de la formación de los compuestos deseados.

Tabla 2. Resultados de la espectroscopia FT-IR		
Compuesto	Bandas que desaparecen (cm⁻¹)	Banda que aparecen (imina) (cm⁻¹)
BS1	3413, 1668 , 1635	1590
BS2	3413, 1674, 1635	1616
BS3	3413, 1695, 1635	1643
23D-1	3381, 1668, 1641	1643
23D-2	3381, 1674,1641,	1693

4.2.2 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE

Las medidas de absorción en las regiones ultravioleta y visible se utilizan ampliamente para la identificación y determinación de una enorme cantidad de especies inorgánicas y orgánicas, en este tipo de espectroscopia las longitudes de onda de las bandas de absorción se pueden correlacionar con los tipos de enlaces de la especies [12], en nuestro caso esperamos que las moléculas obtenidas manifiesten la aparición de picos en la región de 200 a 400 nm resultado de las transiciones $n\text{-}\pi^*$ y $\pi\text{-}\pi^*$, correspondientes con la estructura de las especies sintetizadas, y tomando en cuenta su comparativo con las materias primas.

En la siguiente figura 4.8, se observa el espectro de UV-Vis de la molécula 23D-2, en donde podemos observar bandas en 224nm, 280nm y 345nm, relacionadas con los pares de electrones π de las instauraciones así como a los pares de electrones del nitrógeno respectivamente.

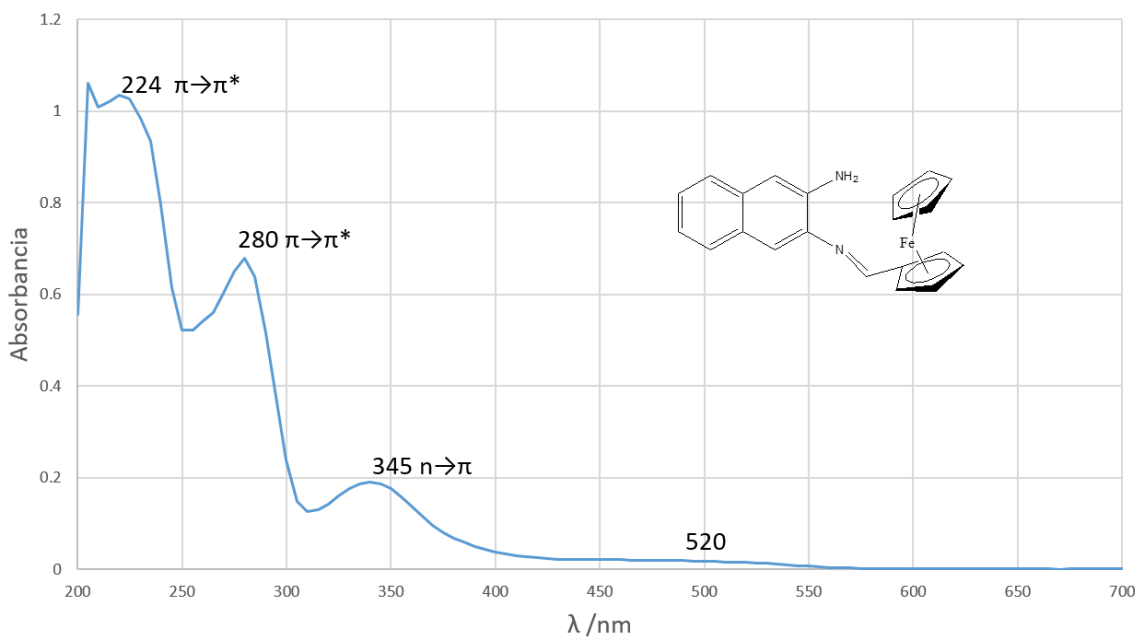


Fig. 4.8 Espectro Uv-Vis de 700-200 nm en Etanol del compuesto 23D-2

Como se puede ver en la tabla 3, se hizo un resumen de los resultados de los espectros UV-Vis de las moléculas de trabajo, en el que se presentan las bandas que aparecen, características de esta una nueva especie, y sus correspondientes transiciones electrónicas. Como ya se mencionó en el apartado 4.1.3 los espectros correspondientes se encuentran en los Anexos A y B.

Tabla 3. Resultados de la espectroscopia UV-Vis		
COMPUESTO	Aparición de bandas (nm)	Transiciones electrónicas
BS1	229, 350	$\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi$
BS2	280, 345	$\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi$
BS3	284, 325	$\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi$
23D-1	229, 294	$\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi$
23D-2	340, 469	$n \rightarrow \pi$, $d \rightarrow d$

4.2.3 ESPECTROMETRÍA DE MASAS

La espectroscopia de masas es una técnica para estudiar las masas de átomos, moléculas o fragmentos. Su uso es relevante ya que esta técnica tiene la aptitud de proporcionar información acerca de la composición elemental de las muestras de materia, y junto con la resonancia magnética, el infrarrojo y otras herramientas se puede seguir en el campo de trabajo respecto a la identificación y determinación de las estructuras de las moléculas.

En la figura Fig. 4.9 se ilustra el espectro de masas de la molécula 23D-2 donde observamos la aparición del pico ion molecular en 353 m/z correspondiente a dicha especie, los picos restantes del espectro fueron analizados y se determinaron las correspondientes estructuras que se presentan en la Fig. 4.10 proponiendo el posible factor de fragmentación

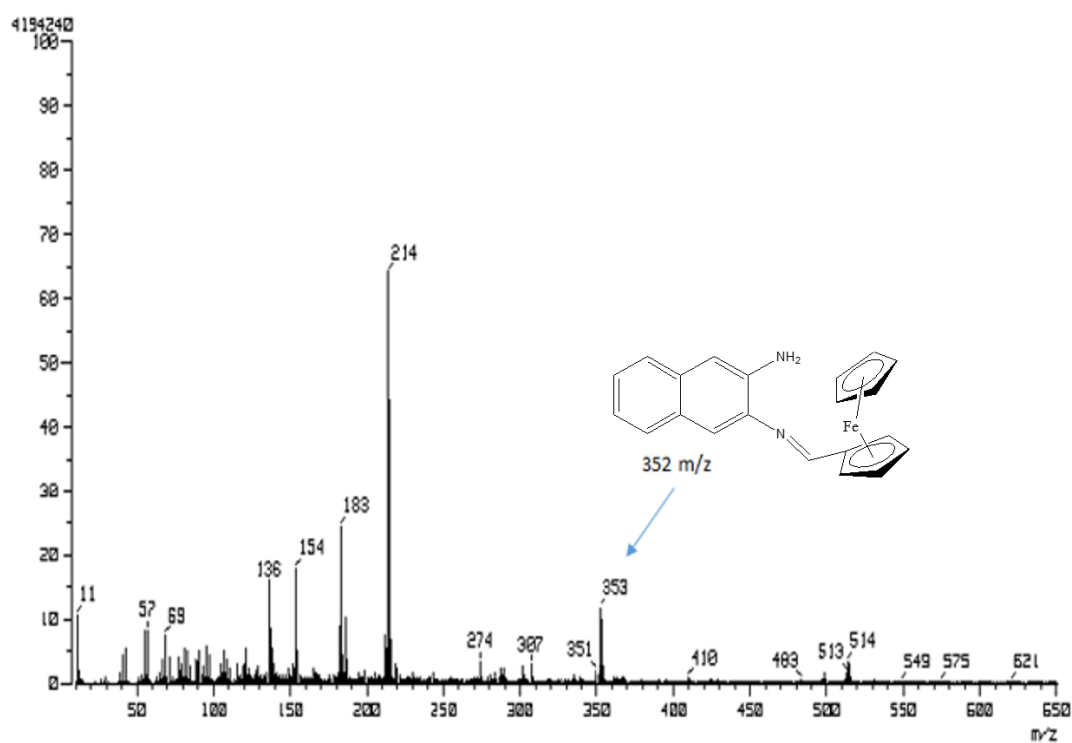


Fig. 4.9 Espectro de masas FAB+ del compuesto 23D-2

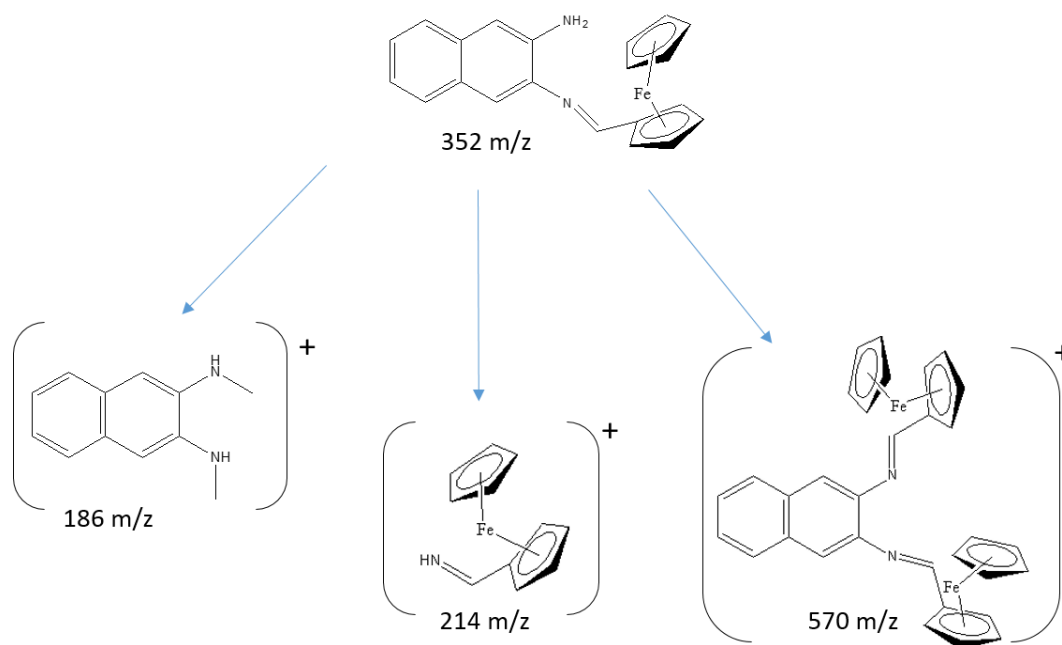


Fig. 4.10 Proceso de fragmentación propuesto para 23D-2

En la tabla 4 podemos encontrar el resultado de los espectros de masa de las moléculas obtenidas, en el que se reafirma la existencia de las especies esperadas, los resultados de los picos ion molecular de las muestras concuerdan con los resultados esperados. Como ya se mencionó en otro apartado los espectros de cada especie, así como sus factores de fragmentación los podemos encontrar en los Anexos A y B.

Tabla 4. Resultados de la espectroscopia de masa		
Compuesto	Peso molecular	Pico ion molecular (m/z)
BS1	309	310
BS2	391	392
BS3	371	370
23D-1	271	272
23D-2	352	353

4.2.4 ESPECTROSCOPÍA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR ^1H

La resonancia magnética nuclear puede proporcionar detalles más sutiles de la estructura molecular, nos proporciona conocimiento sobre la estructura carbonada y sobre el número y tipos de átomos de hidrógeno presentes en una molécula, esta característica es de la que echamos mano para analizar las bases sintetizadas en este estudio, en la figura 4.11 se muestra el espectro de RMN de ^1H en este se interpretaron y analizaron las señales correspondientes a los protones: δ (ppm) (multiplicidad: s= singulete, dd = doble de dobles): en 9.72 (s) asignado al protón (7) del enlace imínico formado, a 8.98 (d) con integral de 2 correspondiente a los protones (5,6), en 4.83 (s) con integral de 2 asignado a los protones (8,11), en 4.63 (s) con integral de 2 atribuido a los protones (9,10), y finalmente en 4.30 (s) con integral de 5 asignado a los protones (12) de la molécula.

Para el caso del compuesto 23D-1 no pudo resolverse el espectro de RMN de ^1H .

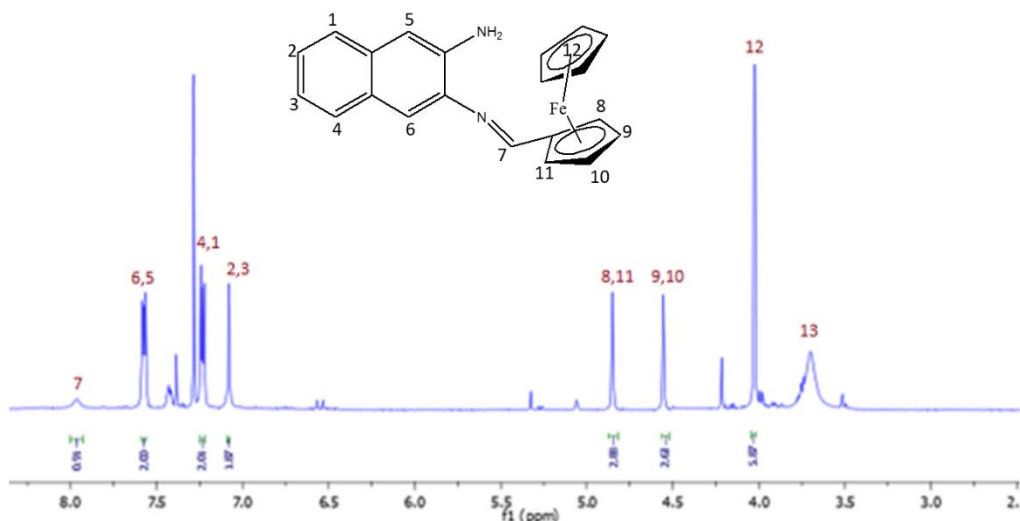


Fig. 4.11 Espectro de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3 , TMS) del compuesto 23D-2

La tabla 5 muestra los resultados de la espectroscopia de RMN de ^1H , con los que se pudo confirmar la formación de las especies esperadas, pudimos observar los protones más representativos y corroborar la obtención de productos, los resultados de cada especie se resumen en esta tabla y los espectros de cada uno se pueden encontrar en los Anexos A y B de este trabajo.

Tabla 5. Resultados de la espectroscopia de RMN ^1H	
COMPUESTO	Desplazamientos N=C-H (δ ppm)(multiplicidad)
BS1	9.25 (dd), 9.12 (dd), 8.75 (dd)
BS2	9.72 (s), 8.98 (d), 4.83 (s), 4.63 (s), 4.30 (s)
BS3	9.22 (dd), 9.13 (dd), 8.74 (s), 4.02 (s).
23D-2	9.72 (s), 8.98 (d), 4.83 (s), 4.63 (s), 4.30 (s,)

En el caso particular del compuesto 23D-3 se obtuvieron cristales y se resolvió su estructura, Fig. 4.12, por difracción rayos X donde se pudo observar que se obtuvo una imidazolidina.

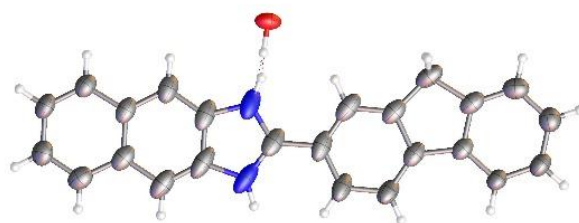


Fig. 4.12 Estructura de difracción de rayos-X del compuesto 23D-3

Formula $C_{48}H_{35}N_4O$, Peso molecular 150.00 (10), Sistema cristalino monoclinico, Grupo espacial $P2_1/c$, índice final [todos los datos] $R_1 = 0.0913$, $wR_2 = 0.1393$, Mayor dif. De pico/ agujero / e \AA^{-3} 0.21/-0.29.

En la siguiente tabla se muestra la información espectroscópica; para el caso del infrarrojo se detecta la aparición de una banda en 1616 cm^{-1} del enlace $C=N$ característico de estos compuestos, el UV-Vis mostro una nueva banda resultado de la formación de esta especie, también el análisis de espectrometría de masas proporciona el pico ion molecular en 332 m/z , finalmente por resonancia magnética de protón se determina la presencia de la imidazolidina.

Tabla 6. Resultados espectroscópicos de 23D-3		
Espectroscopias		
Infrarrojo	Desaparición de bandas: 3381, 1695, 1641 cm^{-1}	Aparición de bandas: 1616 cm^{-1}
UV-Vis	Aparición de Bandas: 299nm	Transiciones electrónicas: $\pi \rightarrow \pi^*$
MS	Peso molecular: 334	Pico ion molecular (m/z): 332
RMN	Desplazamientos (δ ppm)(multiplicidad): 9.72 (s), 8.98 (d), 4.83 (s), 4.63 (s), 4.30 (s)	

4.3 REACCIONES DE COMPLEJACIÓN DE LIGANTES

Las bases de Schiff son bien conocidas por sus diferentes habilidades quelantes y de flexibilidad. La complejación de ligantes tipo Schiff ha recibido considerable atención en los últimos años, como resultado, se ha establecido un gran número de estructuras metal-orgánicas únicas e interesantes, hay un sinnúmero de diferentes arquitecturas moleculares que pueden ser explorados e investigadas funcionalizando a las-bases de Schiff [64], de ahí el interés de formar nuevas estructuras con diferentes características.

Las bases sintetizadas se sometieron a reacciones de complejación con diversas sales metálicas, a pesar de que en algunos casos se presentaron cambios de color, como un indicio de la coordinación, los espectros de infrarrojo y UV-Visible no son suficientes para determinar los productos de reacción.

En la figura 4.13 se ilustra el espectro de infrarrojo de la reacción BS3-Fe, este espectro demostró la presencia de una amina en 3425 cm^{-1} y la ausencia del enlace imínico de las bases de schiff en $1630\text{-}1690\text{ cm}^{-1}$ lo que podría indicar que hay otra especie involucrada, una razón que pudo afectar el curso de la síntesis es quizá la presencia de impurezas en los ligantes, así como que las condiciones de reacción no sean las ideales, y el tiempo insuficiente para el desarrollo de esta etapa del proyecto.

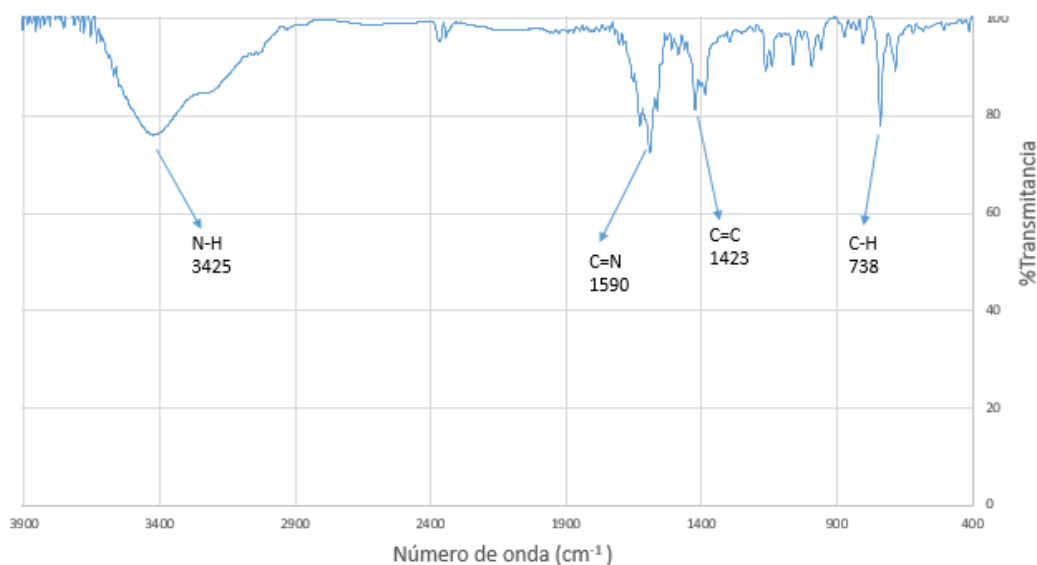


Fig. 4.13 Espectro IR de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ en pastilla de KBr del crudo de BS3-Fe

La figura 4.14 muestra el espectro UV-Visible del crudo de BS3-Fe observamos bandas en 234nm, 289nm y 320nm que podríamos relacionarlas con BS3, con un ligero efecto hipsocrómico y batocrómico, pero la banda a 534 estar relacionada con alguna especie desconocida, por lo que el espectro Uv-Visible de esta muestra debe ser complementado con otras herramientas de análisis espectroscópicas.

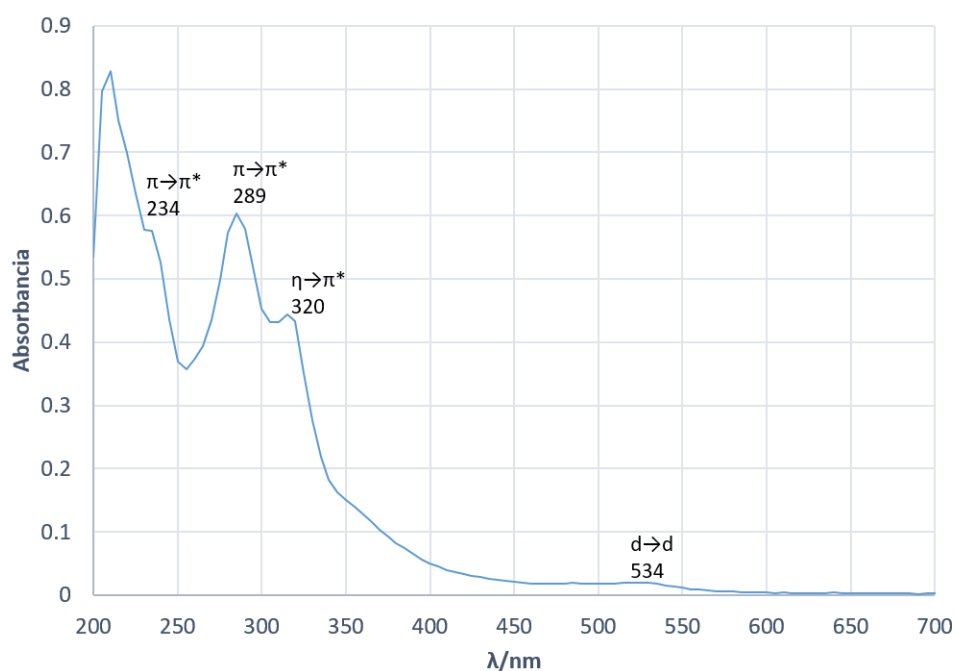


Fig. 4.14 Espectro Uv-Vis de 700-200 nm en Etanol del crudo de BS3-Fe

La reacción BS3-Fe se tomó como ejemplo para explicar lo que ocurrió de manera general con las reacciones de complejación, porque en la mayoría de los casos los resultados son similares; los espectros Uv-Visible son más similares a la base, y los de infrarrojo difieren un poco más, pero con esto no es suficiente para realizar un afirmación acerca de la formación de alguno de los complejos.

Capítulo 5

CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

Se obtuvieron las bases de Schiff: B.S.1, B.S.2, B.S.3, 23D-1 y 23D-2, generadas a través de la condensación del aldehído correspondiente y las aminas; 1,10-fenantrolin-5-amina y 2,3-Diaminonaftaleno.

Con la obtención e interpretación de los espectros de RMN ^1H , FT-IR, Uv-Vis y Espectrometría de Masas se precisan las asignaciones realizadas previamente de las señales presentes en los espectros de los compuestos.

Se encontraron las condiciones de reacción, en las que partiendo de una amina y variando el aldehído se obtuvieron nuevas moléculas similares en polaridad y estado físico, pero diferentes en reactividad.

La eliminación de agua de la reacción proporciona la imina, por lo que utilizando carbonato de potasio como agente higroscópico se favorece su formación, con esto se demostró que filtrar la solución sobre una capa de carbonato es un paso determinante para la obtención de las bases de Schiff.

Algunas de estas bases se comportan de manera similar a la amina de partida en cromatografía de placa, es relevante destacar que en ocasiones las iminas pueden descomponerse en sílice por lo que es importante encontrar el sistema para la separación.

La 1-nafto-2-(3-metil-9H-fluoreno)-2,3-imidazolidina se sintetizó a partir del 2-fluorencarboxaldehído y 2,3-Diaminonaftaleno, por medio de una reacción de condensación, fue caracterizada por RMN ^1H , FT-IR, Uv-Vis, Espectrometría de Masas y difracción de rayos X.

Las bases sintetizadas a partir de 2,3-Diaminonaftaleno se trabajaron con 2 equivalentes del aldehído por 1 de amina pero observamos que solo 23D-1 presentó este comportamiento (Fig. B-1.3 y B-1.4), esto es atribuido a la movilidad de la cadena alifática del aldehído (cinamalaldehído), que a diferencia de los aldehídos restantes la rigidez de su estructura contribuye a la planaridad de la molécula y al impedimento estérico, que no permite la formación de las diiminas.

Este trabajo aporta nuevos compuestos, que se pretende en un futuro puedan ser analizadas para una posterior aplicación en alguno de los campos de la química.

ANEXO

ANEXO A

ESPECTROS DE LOS COMPUESTOS A PARTIR DE 1,10-FENANTROLIN-5-AMINA

I. Espectros FT-IR, UV-Vis, MS y RMN del compuesto BS1

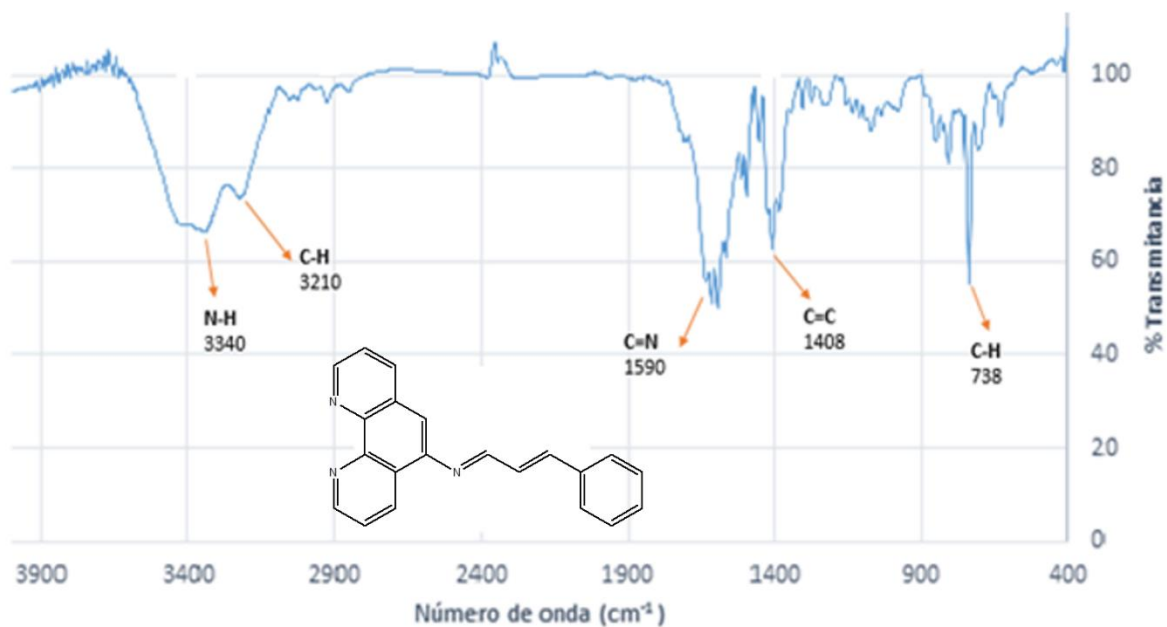


Fig. A-1.1 Espectro IR de 4000-400 cm⁻¹ en pastilla de KBr del compuesto BS1

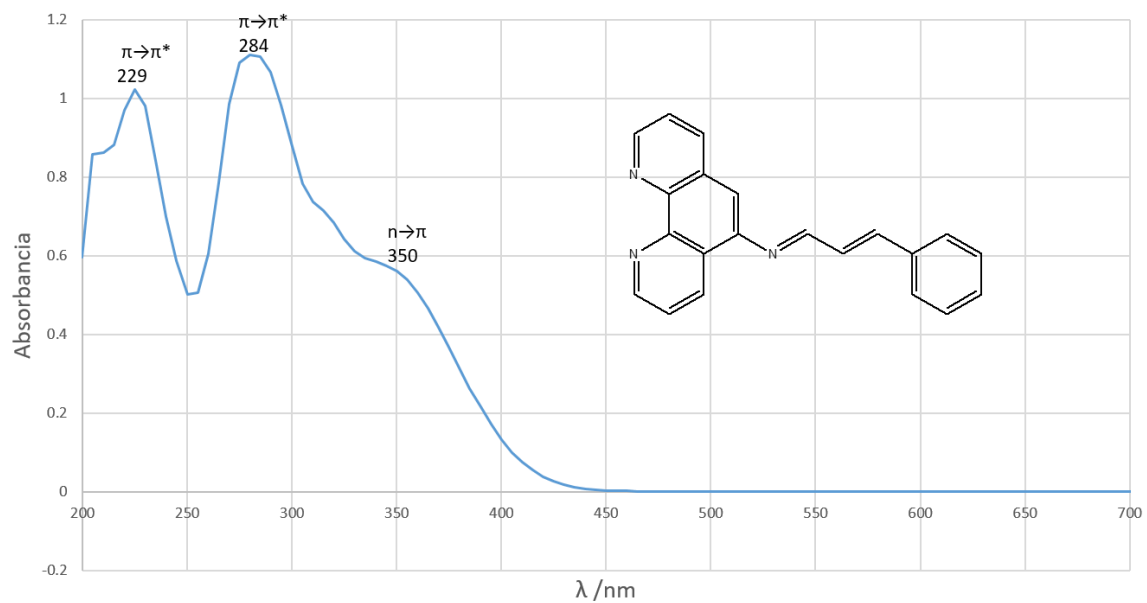


Fig. A-1.2 Espectro Uv-Vis de 700-200 nm en Etanol del compuesto BS1

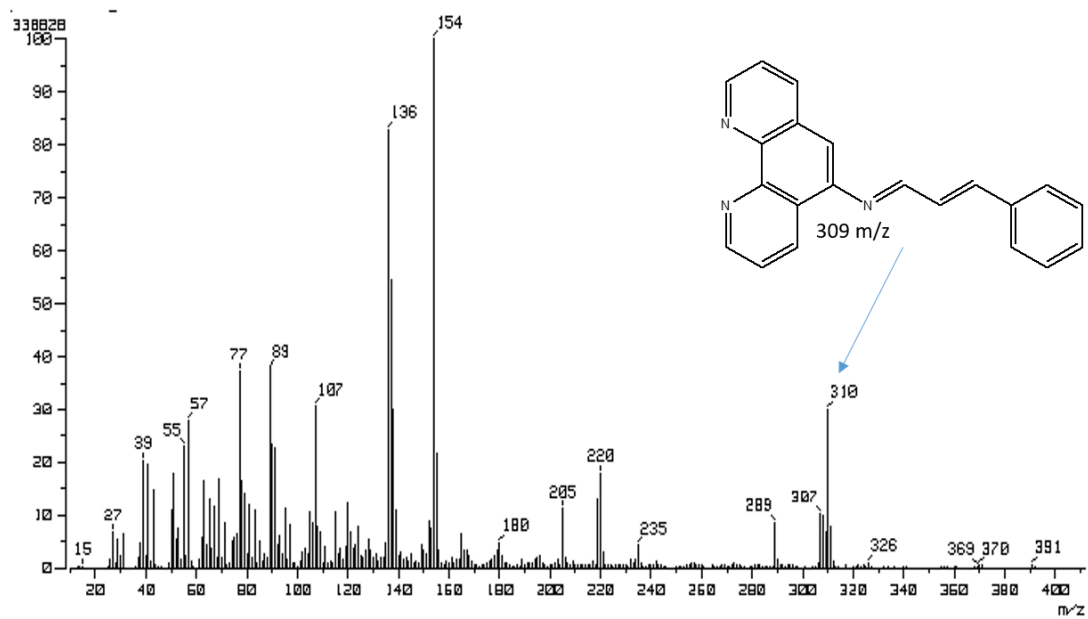


Fig. A-1.3 Espectro de masas FAB+ del compuesto BS1

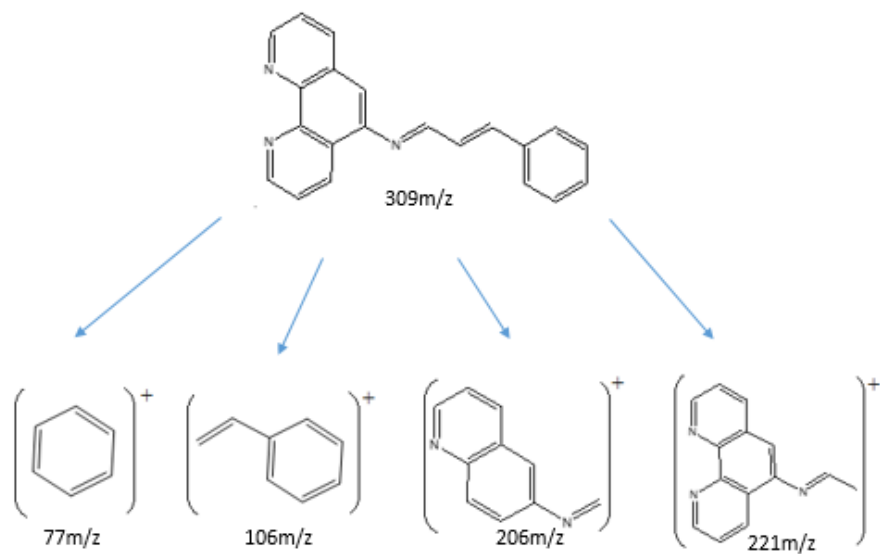


Fig. A-1.4 Proceso de fragmentación propuesto para BS1.

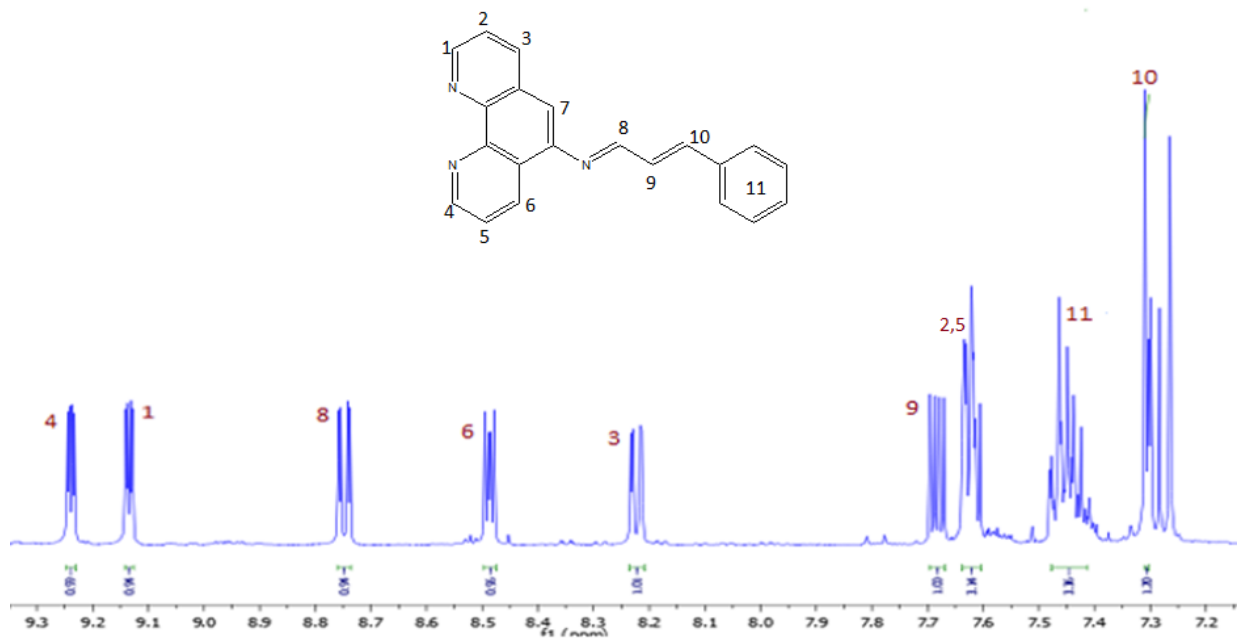


Fig. A-1.5 Espectro de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3 , TMS) del compuesto BS1

II. Espectros FT-IR, UV-Vis, MS y RMN del compuesto B.S.2

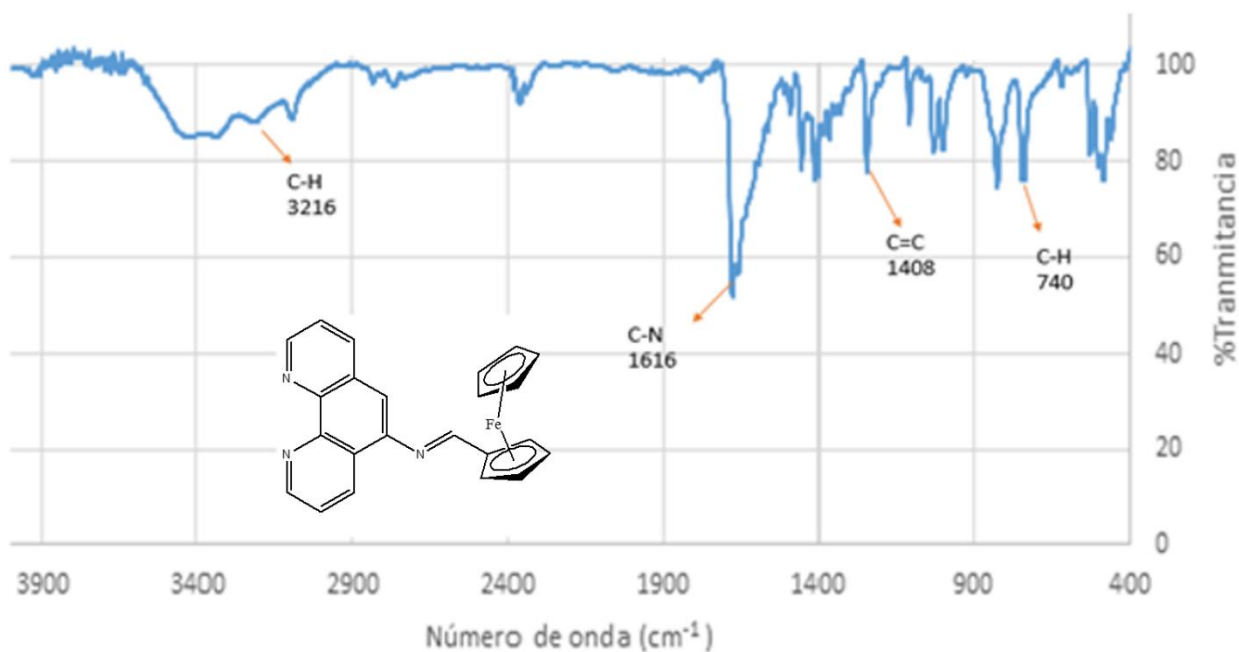


Fig. A-1.6 Espectro IR de 4000-400 cm^{-1} en pastilla de KBr del compuesto BS2

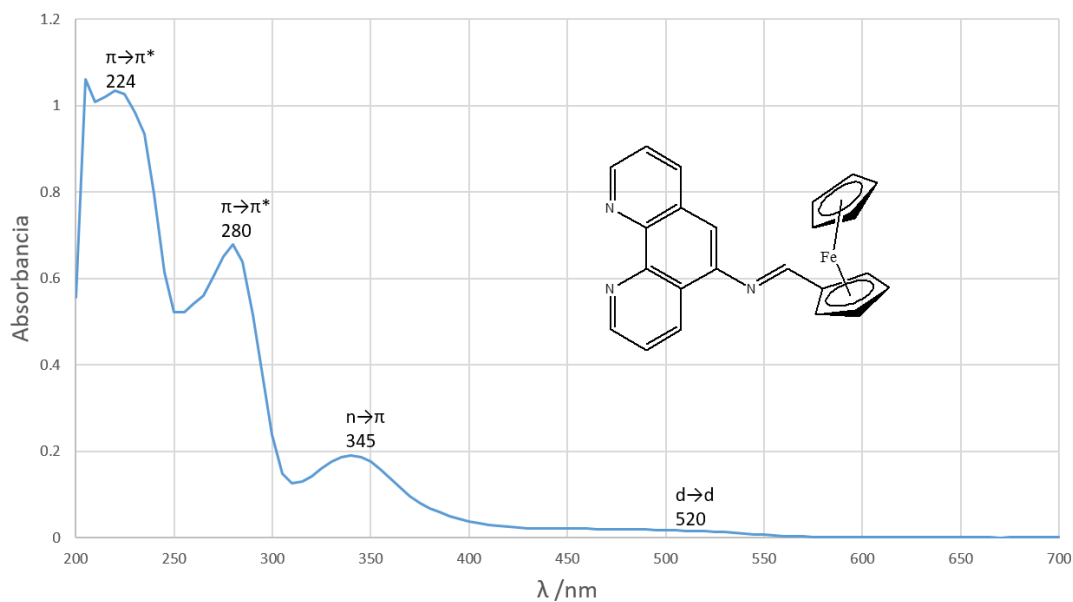


Fig. A-1.7 Espectro Uv-Vis de 700-200 nm en Etanol del compuesto BS2

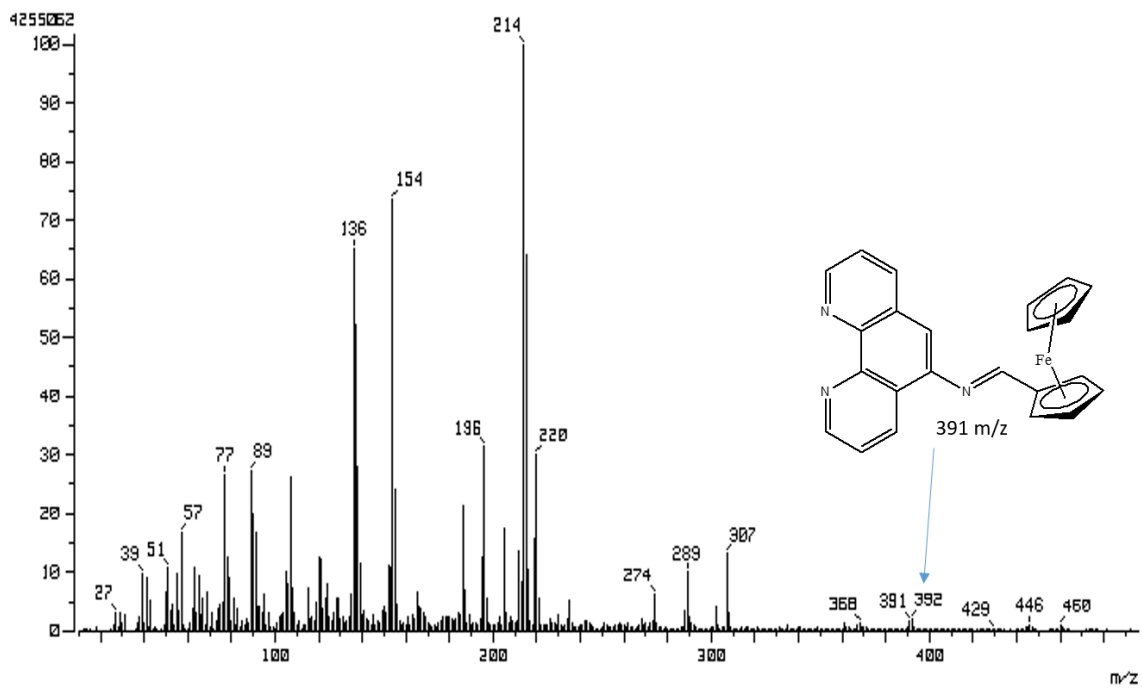


Fig. A-1.8 Espectro de masas FAB+ del compuesto BS2

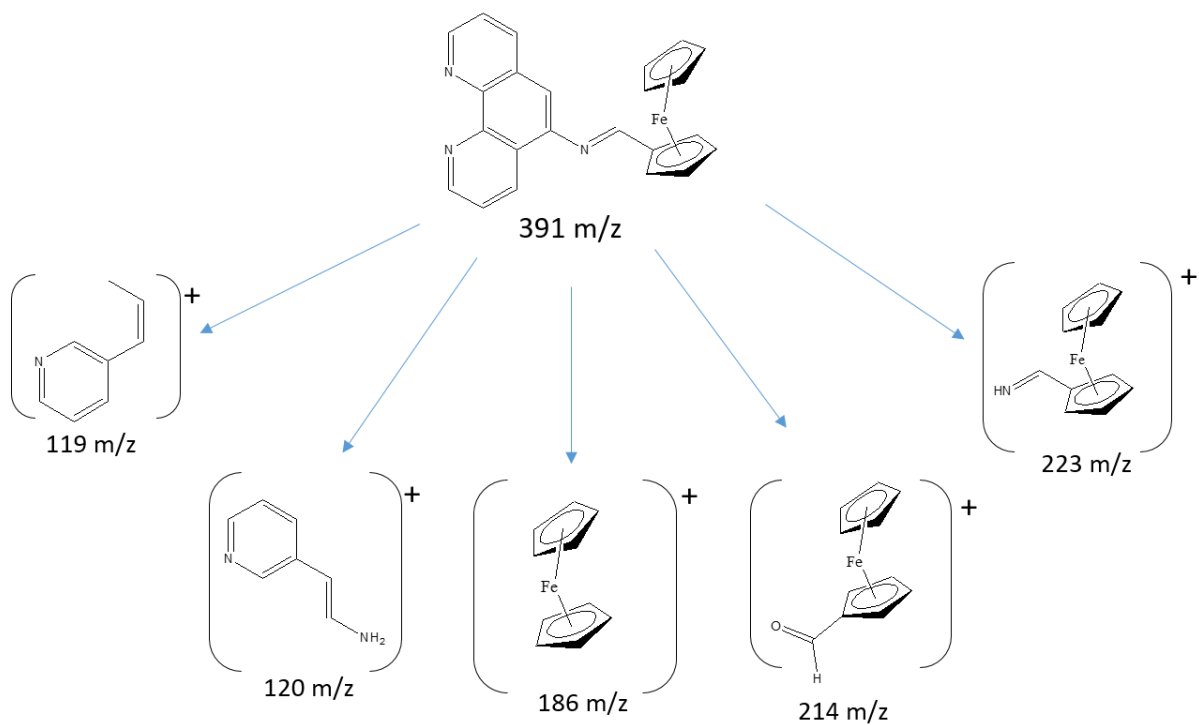


Fig. A-1.9 Proceso de fragmentación propuesto para BS2.

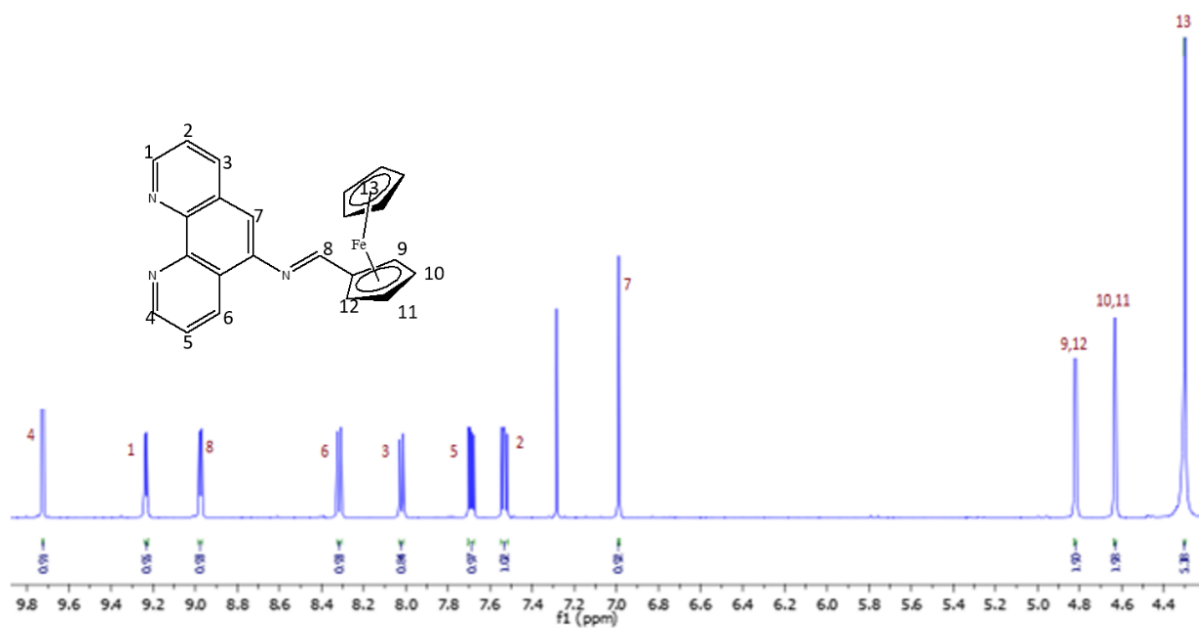


Fig. A-1.10 Espectro de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3 , TMS) del compuesto BS2.

ANEXO B

ESPECTROS DE LOS COMPUESTOS A PARTIR DE 2,3-DIAMINONAFTALENO

- i. Espectros FT-IR, UV-Vis, MS y RMN del compuesto 23D-1

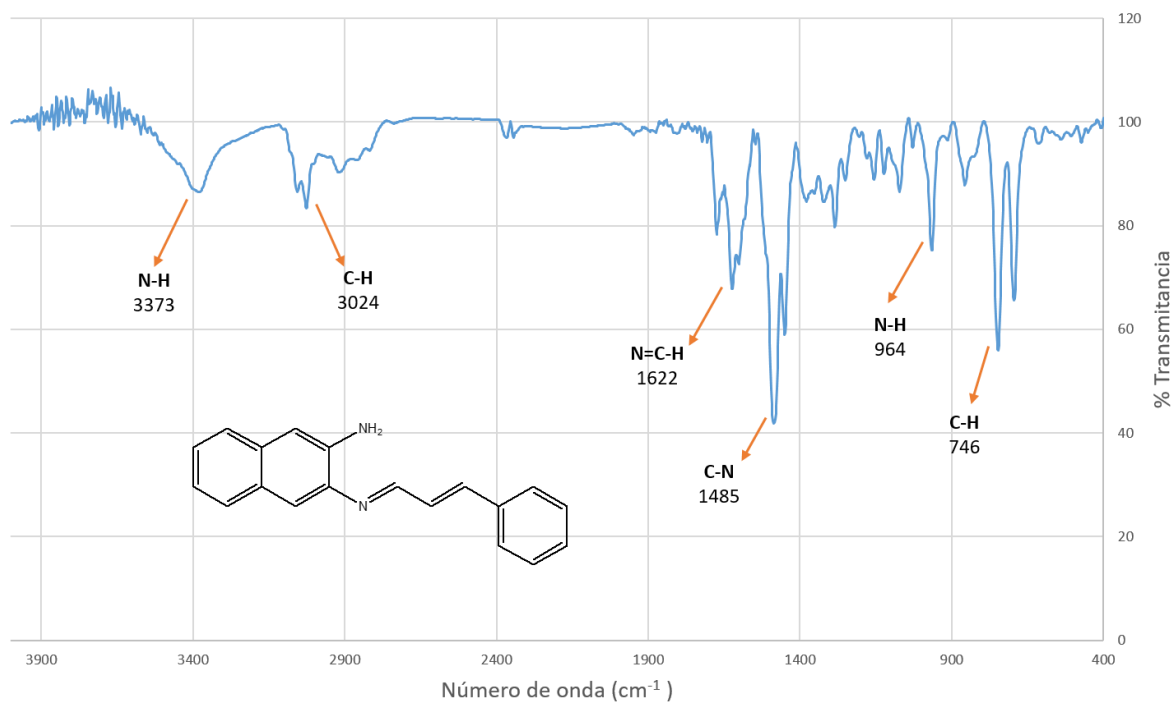


Fig. B-1.1 Espectro IR de 4000-400 cm^{-1} en pastilla de KBr del compuesto 23D-1.

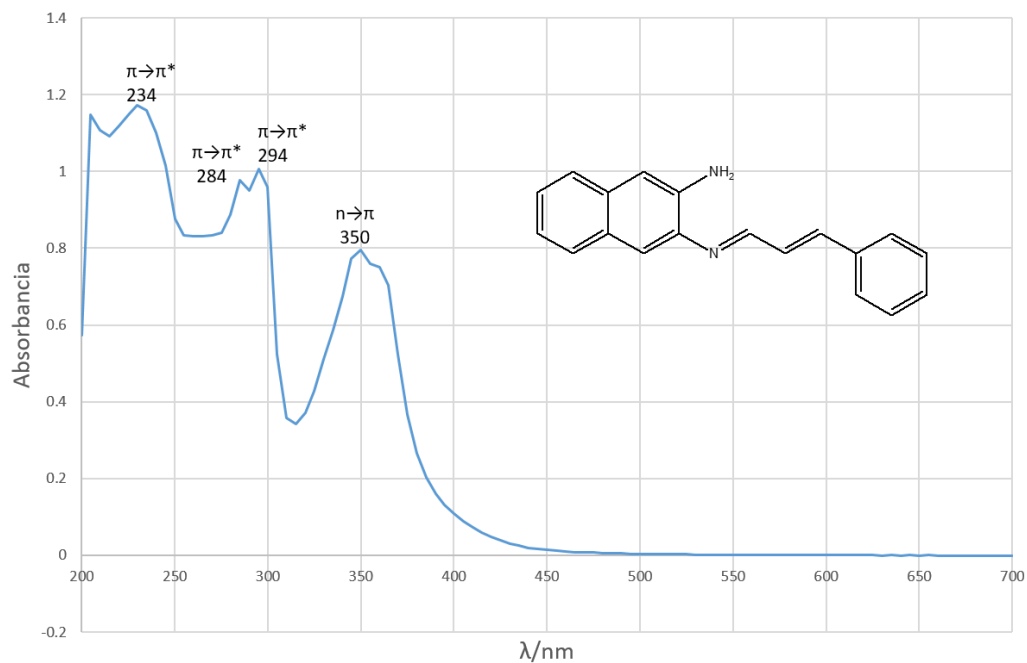


Fig. B-1.2 Espectro Uv-Vis de 700-200 nm en Etanol del compuesto 23D-1

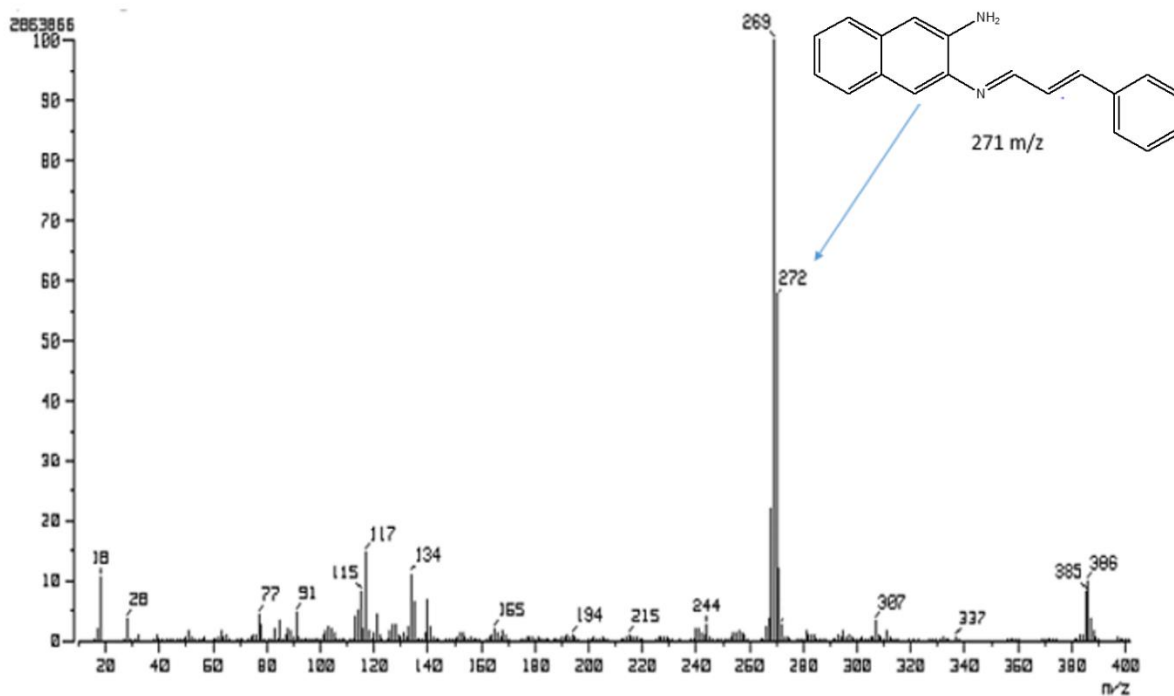


Fig. B-1.3 Espectro de masas FAB+ del compuesto 23D-1

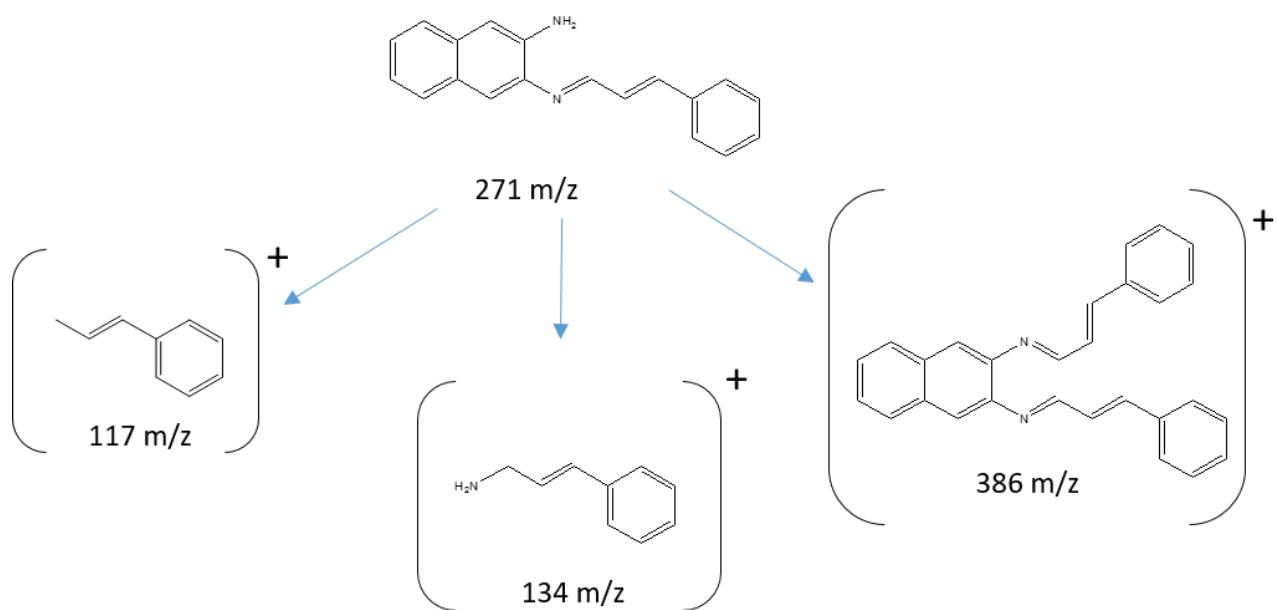


Fig. B-1.4 Proceso de fragmentación propuesto para 23D-1

ii. Espectros FT-IR, UV-Vis, MS y RMN del compuesto .23D-3

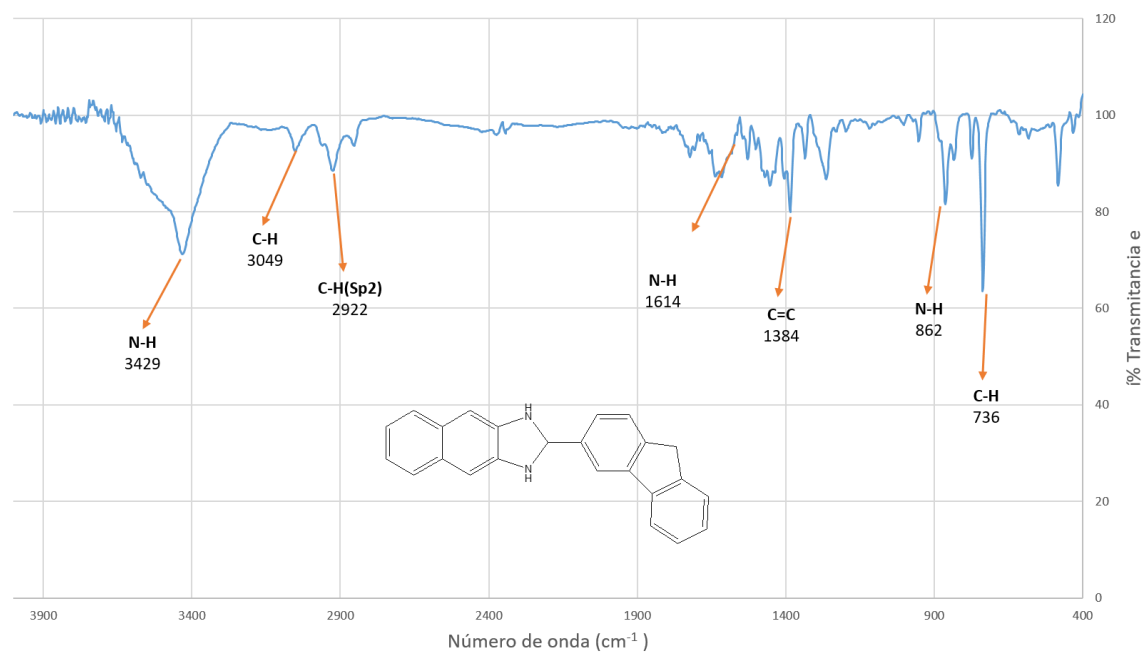


Fig. B-1.5 Espectro IR de 4000-400 cm^{-1} en pastilla de KBr del compuesto 23D-3

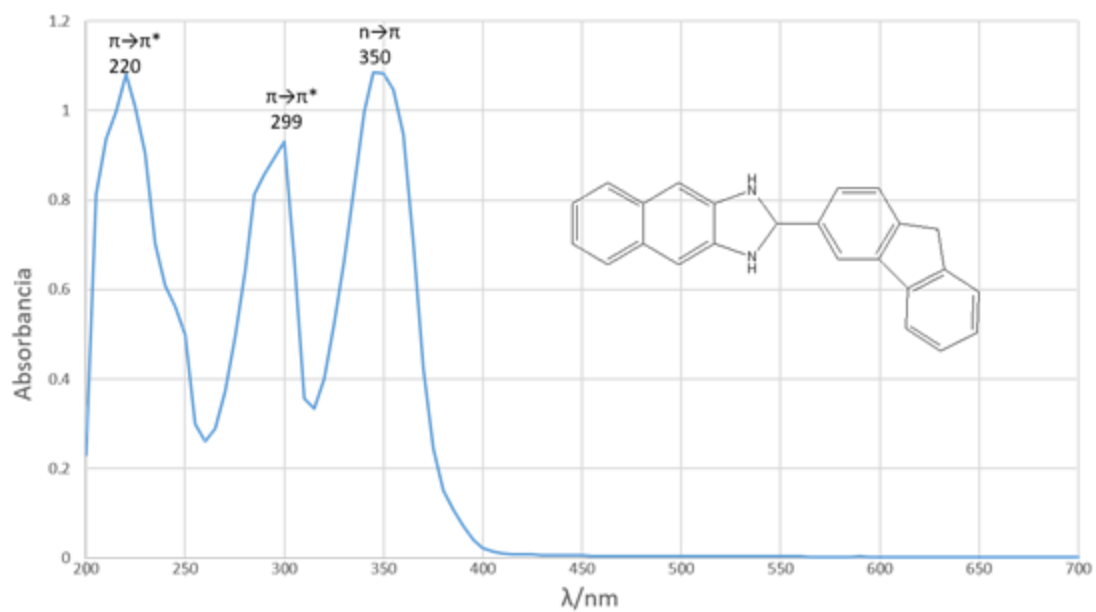


Fig. B-1.6 Espectro Uv-Vis de 700-200 nm en Etanol del compuesto 23D-3

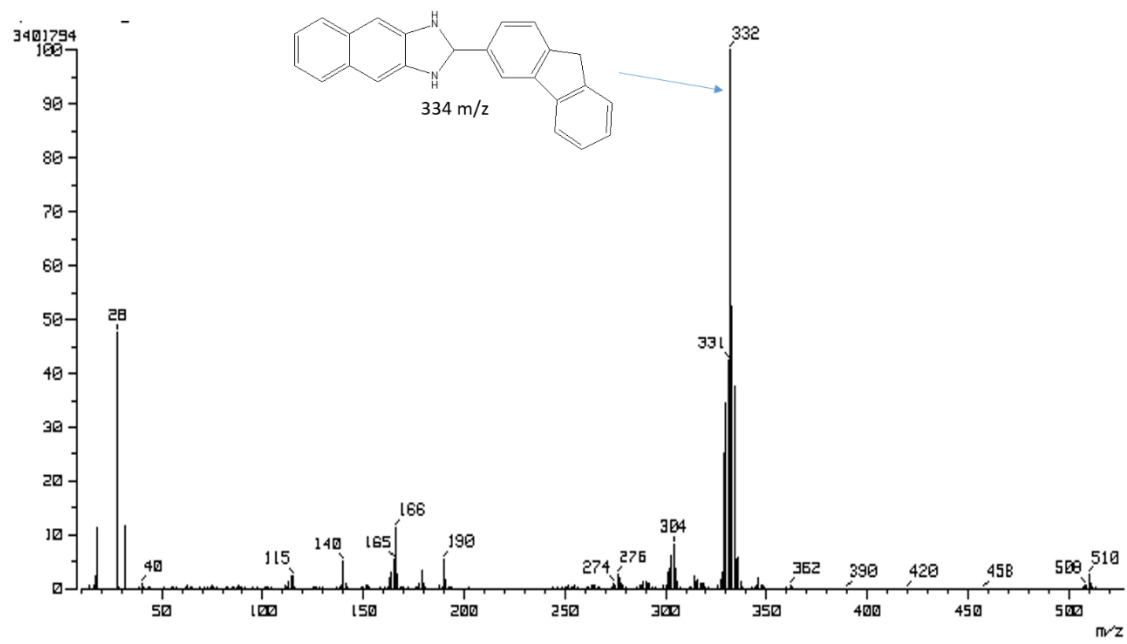


Fig. B-1.7 Espectro de masas FAB+ del compuesto 23D-3

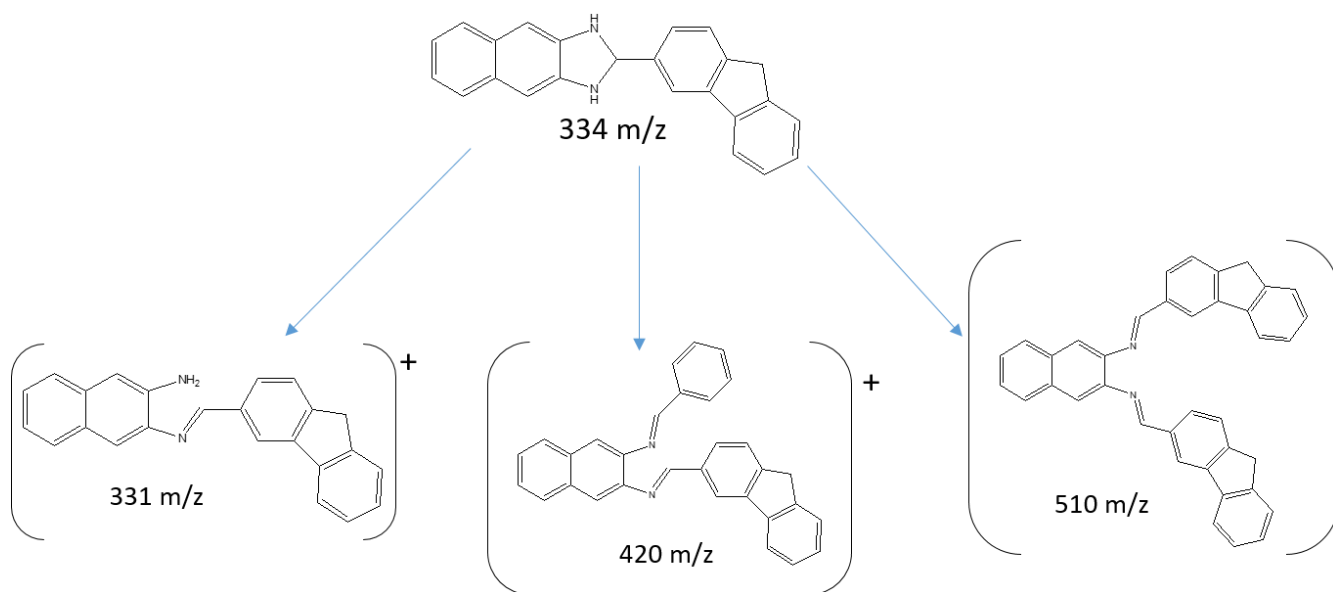


Fig. B-1.8 Proceso de fragmentación propuesto para 23D-3

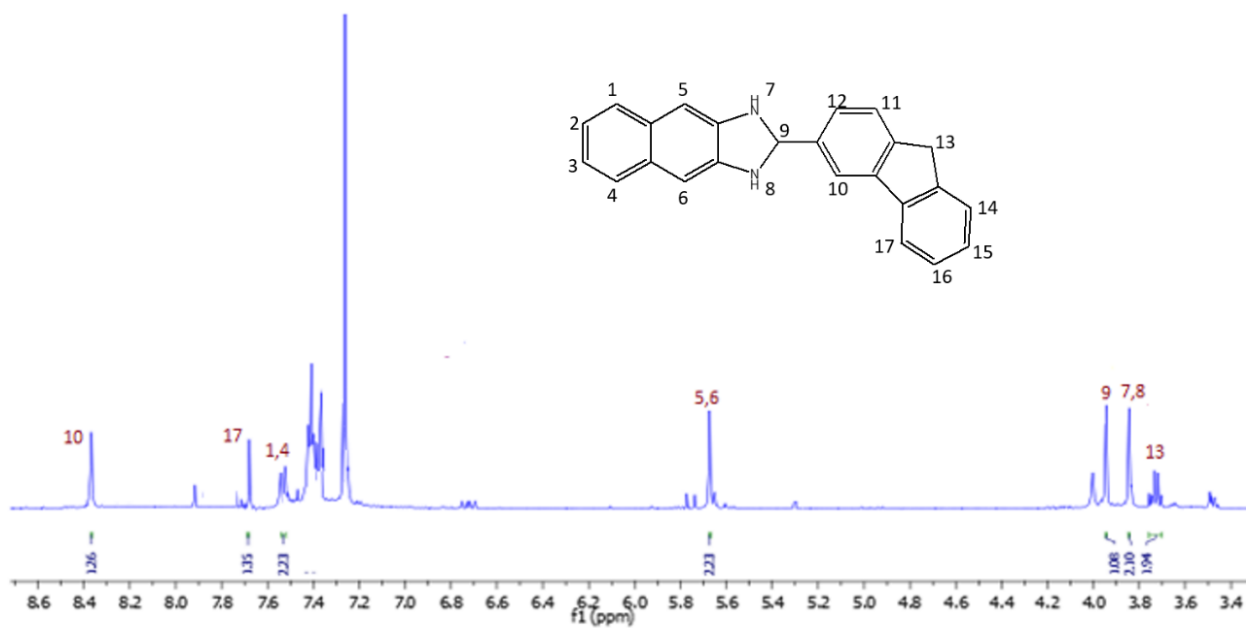


Fig. B-1.9 Espectro de RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3 , TMS) del compuesto 23D-3

Tabla 1-B datos del cristal y refinamiento de 23D-3	
Fórmula	C ₄₈ H ₃₅ N ₄ O
peso molecular	683.80
Temperatura/ K	150.00(10)
Sistema cristalino	Monoclinic
Grupo espacial	P2 ₁ /c
a/Å	17.6010(8)
b/Å	6.0256(3)
c/Å	16.2735(7)
α/°	90
β/°	104.740(5)
γ/°	90
Volumen/Å ³	1669.11(13)
Z	2
ρ _{calc} /cm ³	1.361
μ/mm ⁻¹	0.082
F(000)	718.0
Tamaño del cristal/mm ³	0.367 × 0.167 × 0.146
Radiación	MoKα (λ = 0.71073)
Intervalo para la colección de datos 2θ /°	6.092 to 54.202
Intervalos de índices	-22 ≤ h ≤ 22, -7 ≤ k ≤ 7, -20 ≤ l ≤ 20
Reflexiones colectadas	15037
Reflexiones independientes	3676 [R _{int} = 0.0344, R _{sigma} = 0.0337]
Datos/restricciones/parámetros	3676/0/252
GOOF	1.042
Índice Final R [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0540, wR ₂ = 0.1184
Índice Final [todos los datos]	R ₁ = 0.0913, wR ₂ = 0.1393
Mayor dif. De pico/ agujero / e Å ⁻³	0.21/-0.29

Tabla 2-B Longitudes de enlace seleccionadas del compuesto 23D-3

Átomo	Átomo	Longitud/Å	Átomo	Átomo	Longitud/Å
O1	O1 ¹	0.908(5)	C8	C13	1.379(3)
N1	C14	1.336(3)	C10	C11	1.395(3)
N1	C24	1.388(3)	C11	C12	1.382(3)
N2	C14	1.357(3)	C12	C13	1.403(3)
N2	C15	1.383(3)	C12	C14	1.460(3)
C1	C2	1.382(3)	C15	C16	1.362(3)
C1	C6	1.384(3)	C15	C24	1.432(3)
C2	C3	1.381(3)	C16	C17	1.418(3)
C3	C4	1.386(2)	C17	C18	1.424(3)
C4	C5	1.406(3)	C17	C22	1.429(3)
C4	C7	1.463(3)	C18	C19	1.360(3)
C5	C6	1.381(3)	C19	C20	1.412(3)
C5	C9	1.513(3)	C20	C21	1.353(3)
C7	C8	1.414(3)	C21	C22	1.418(3)
C7	C10	1.372(3)	C22	C23	1.415(3)
C8	C9	1.500(3)	C23	C24	1.368(3)

Tabla 3-B Ángulos de enlace del compuesto 23D-3

Átomo	Átomo	Átomo	Ángulo/°	Átomo	Átomo	Átomo	Ángulo/°
C14	N1	C24	107.2(2)	C13	C12	C14	120.0(2)
C14	N2	C15	107.2(2)	C8	C13	C12	119.15(19)
C2	C1	C6	120.7(2)	N1	C14	N2	112.00(19)
C3	C2	C1	120.90(18)	N1	C14	C12	125.3(2)
C2	C3	C4	118.81(18)	N2	C14	C12	122.7(2)
C3	C4	C5	120.38(18)	N2	C15	C24	106.5(2)

C3	C4	C7	131.45(18)	C16	C15	N2	132.0(2)
C5	C4	C7	108.17(16)	C16	C15	C24	121.49(19)
C4	C5	C9	110.09(18)	C15	C16	C17	118.1(2)
C6	C5	C4	120.06(17)	C16	C17	C18	120.9(2)
C6	C5	C9	129.84(19)	C16	C17	C22	120.5(2)
C5	C6	C1	119.1(2)	C18	C17	C22	118.59(17)
C8	C7	C4	108.93(18)	C19	C18	C17	121.1(2)
C10	C7	C4	131.00(17)	C18	C19	C20	120.2(2)
C10	C7	C8	120.05(19)	C21	C20	C19	120.23(18)
C7	C8	C9	109.66(17)	C20	C21	C22	121.8(2)
C13	C8	C7	120.6(2)	C21	C22	C17	118.02(19)
C13	C8	C9	129.67(19)	C23	C22	C17	120.25(18)
C8	C9	C5	103.14(16)	C23	C22	C21	121.7(2)
C7	C10	C11	119.07(19)	C24	C23	C22	118.1(2)
C12	C11	C10	121.5(2)	N1	C24	C15	107.07(18)
C11	C12	C13	119.62(19)	C23	C24	N1	131.3(2)
C11	C12	C14	120.4(2)	C23	C24	C15	121.6(2)

ANEXO C

ESPECTROSCOPIA FT-IR y Uv-Vis; COMPUESTOS COORDINACIÓN DE LIGANTES

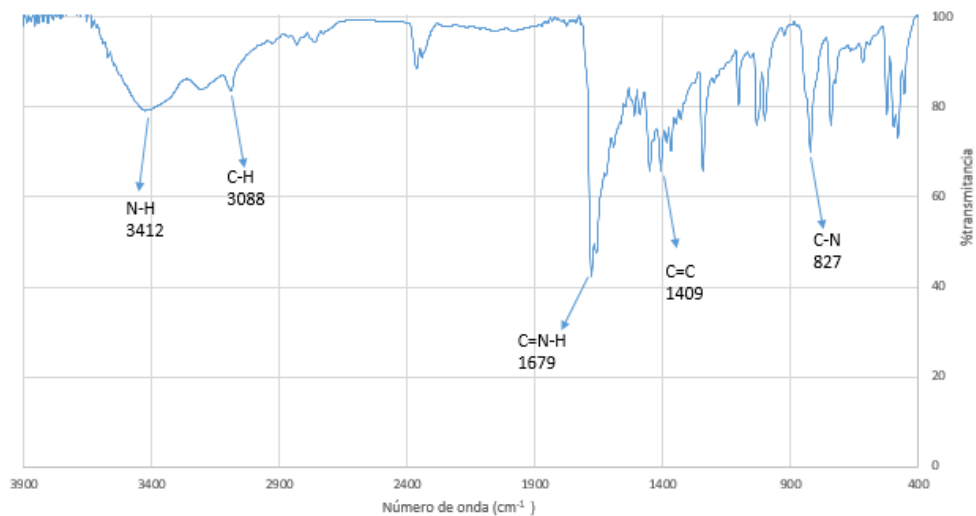


Fig. C-1.1 Espectro IR de 4000-400 cm^{-1} en pastilla de KBr del del crudo de BS2-Fe

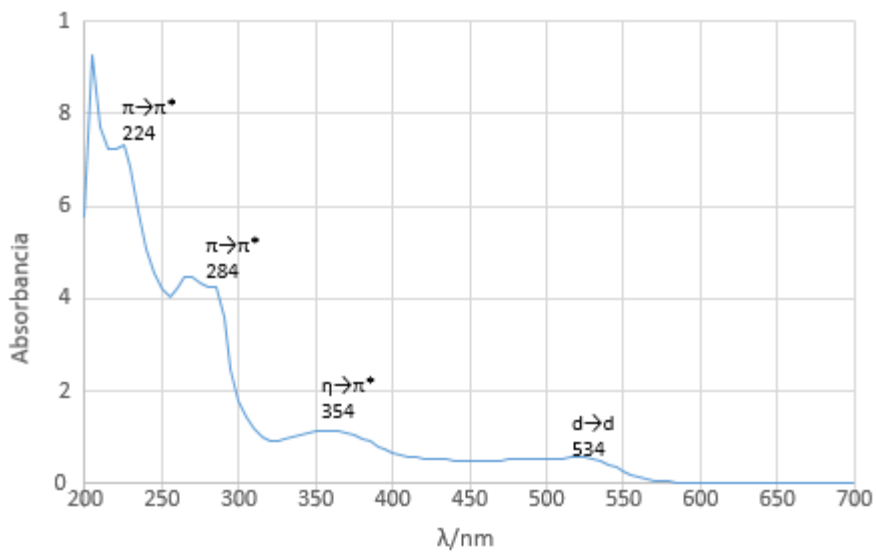


Fig. C-1.2 Espectro Uv-Vis de 700-200 nm en Etanol del crudo de BS2-Fe

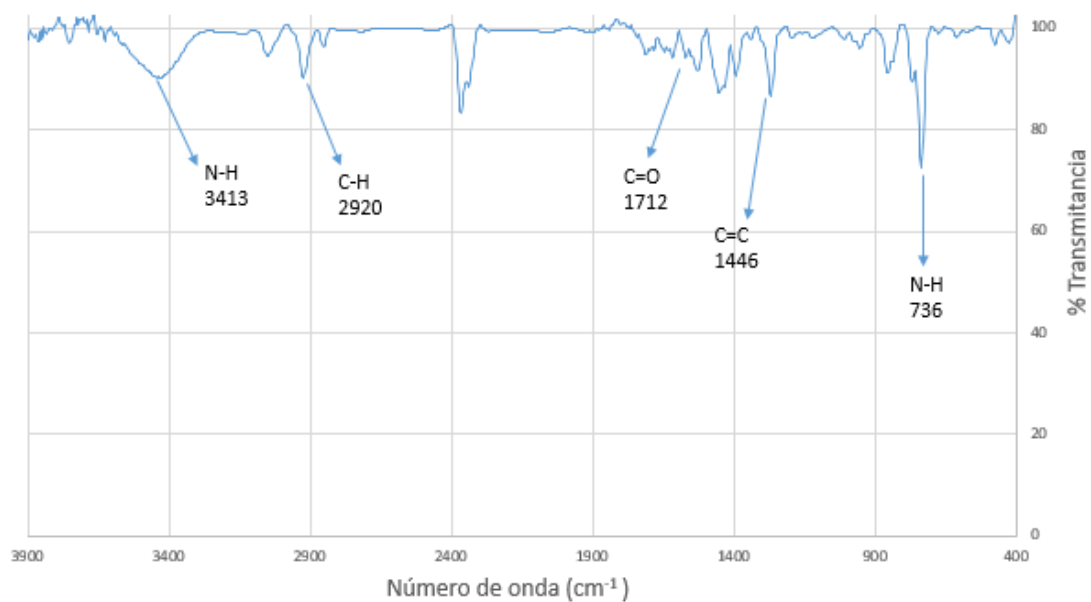


Fig. C-1.3 Espectro IR de 4000-400 cm^{-1} en pastilla de KBr del del crudo de 23D-3-Fe

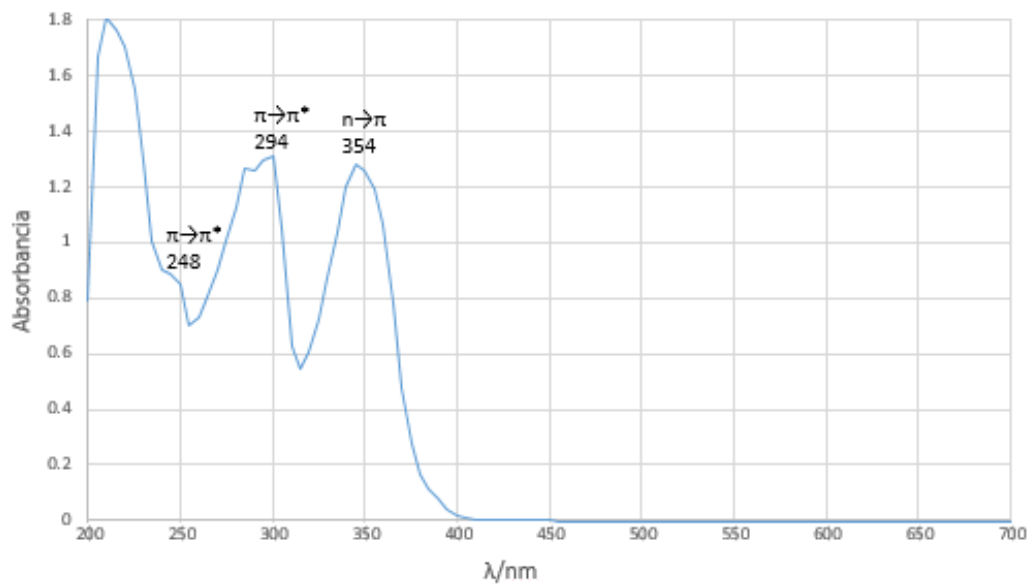


Fig. C-1.4 Espectro Uv-Vis de 700-200 nm en Etanol del crudo de 23D-3-Fe

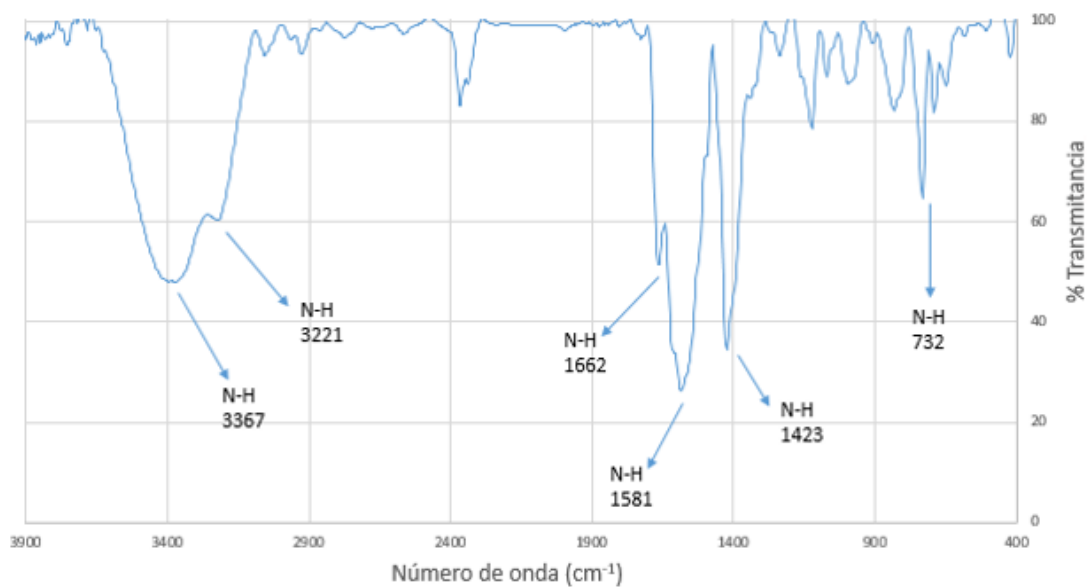


Fig. C-1.5 Espectro IR de 4000-400 cm^{-1} en pastilla de KBr del del crudo de BS1-Zn

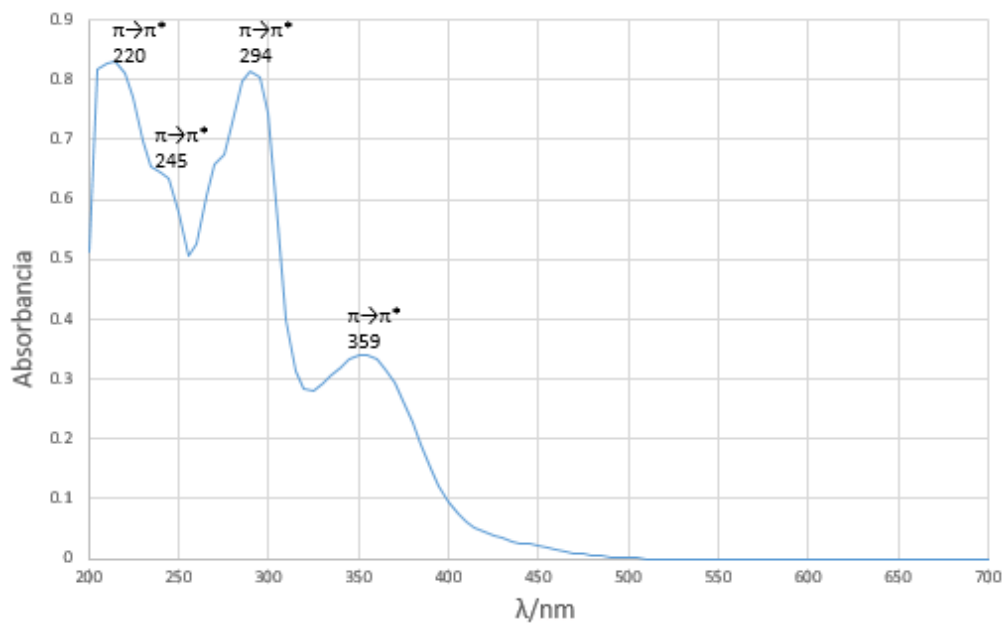


Fig. C-1.6 Espectro Uv-Vis de 700-200 nm en Etanol del crudo de BS1-Zn

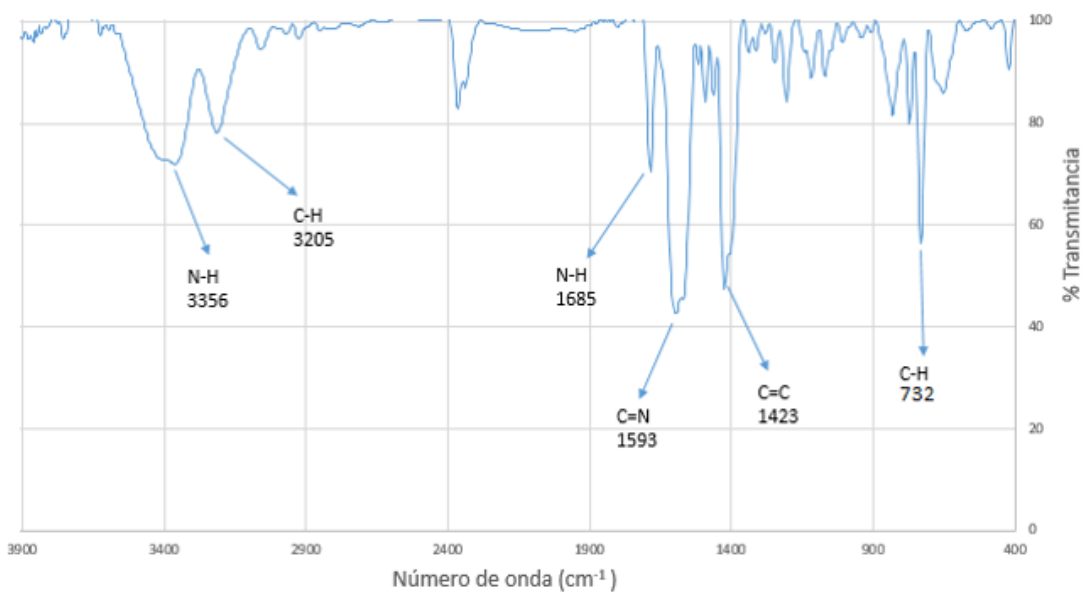


Fig. C-1.7 Espectro IR de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ en pastilla de KBr del del crudo de BS3-Zn

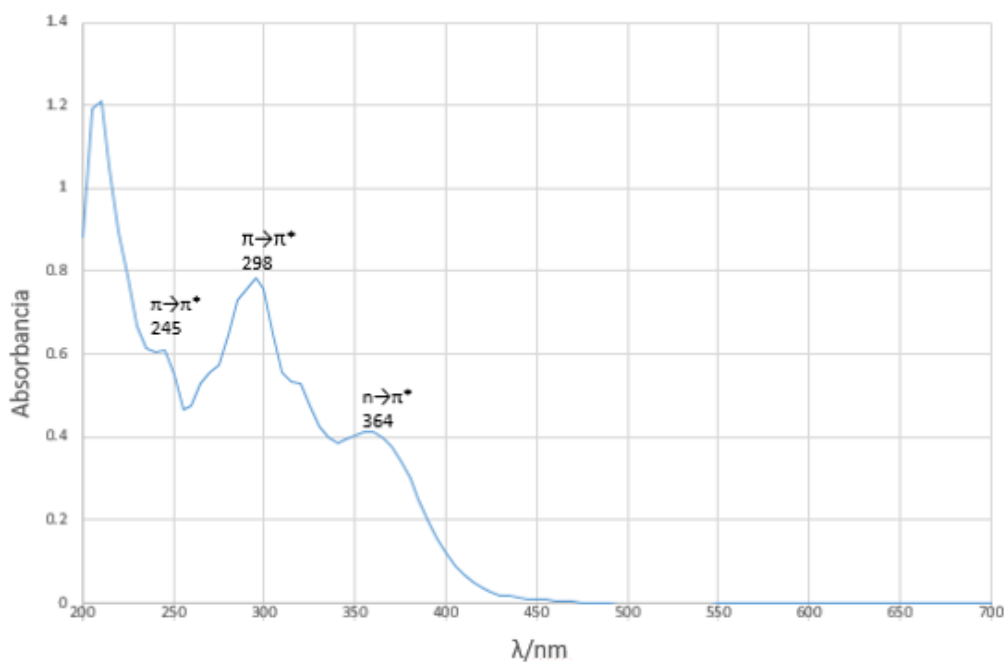


Fig. C-1.8 Espectro Uv-Vis de $700\text{-}200 \text{ nm}$ en Etanol del crudo de BS3-Zn

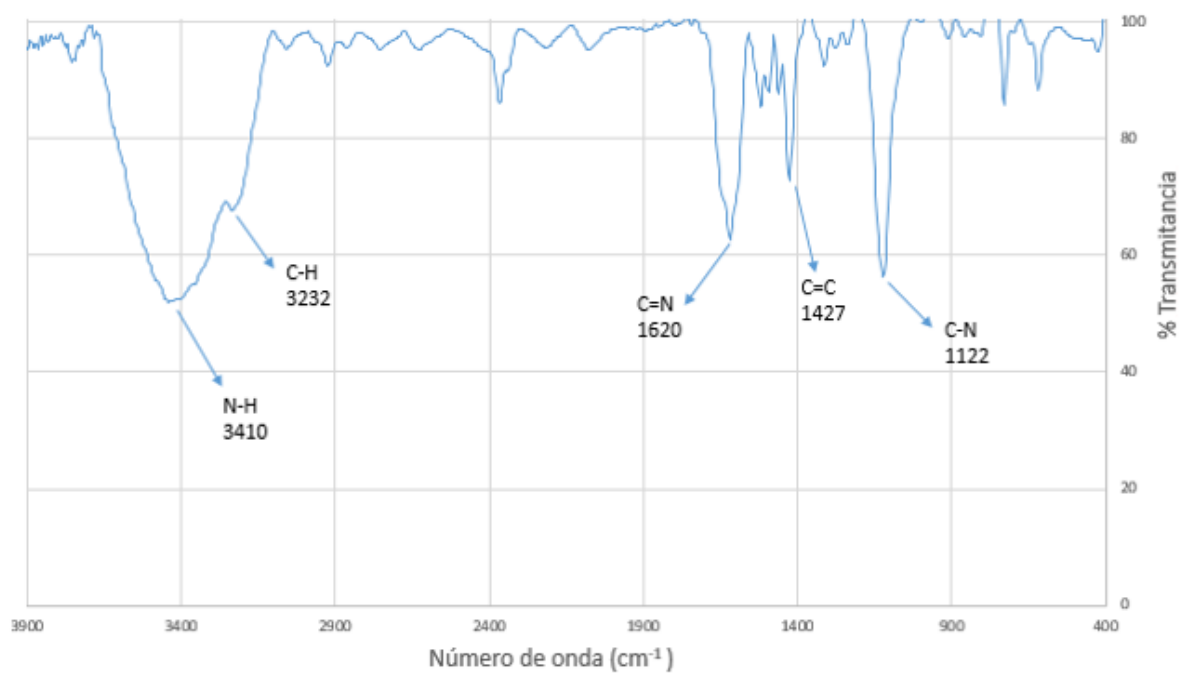


Fig. C-1.9 Espectro IR de 4000-400 cm^{-1} en pastilla de KBr del del crudo de BS1-Ni

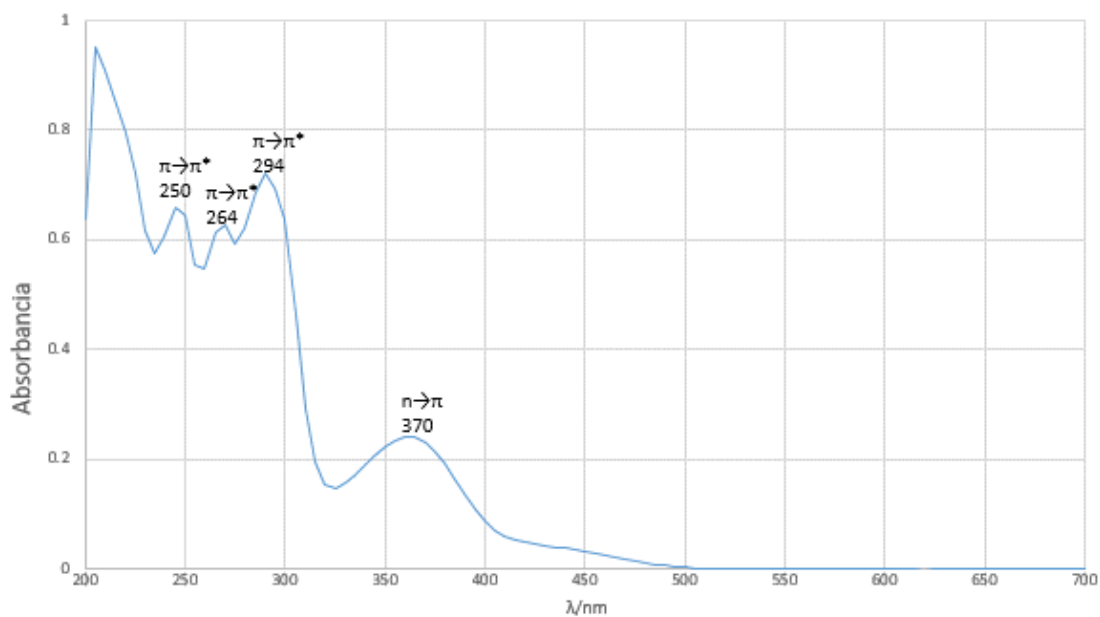


Fig. C-1.10 Espectro Uv-Vis de 700-200 nm en Etanol del crudo de BS1-Ni

ANEXO D

ESPECTROSCOPIA FT-IR y Uv-Vis DE LAS MATERIAS PRIMAS

1,10-Fenantrolin-5-amina

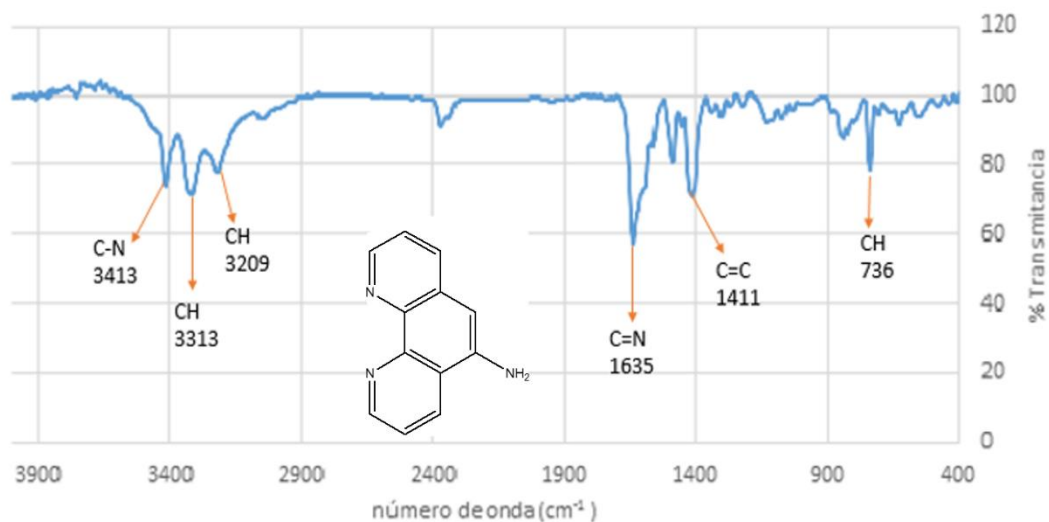


Fig. D-1 Espectro IR de 4000-400 cm^{-1} en pastilla de KBr 1,10-Fenantrolin-5-amina

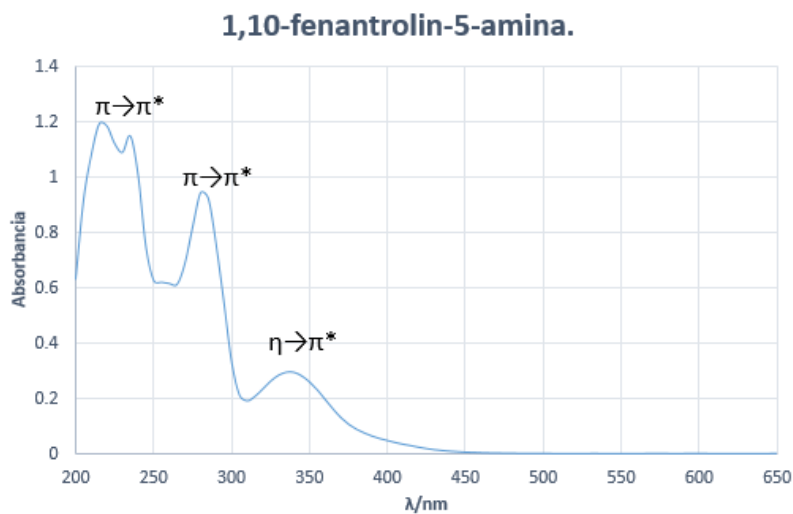


Fig. D-1.1 Espectro de UV-Vis de 700-200 nm en Etanol de 1,10-Fenantrolin-5-amina

2-Fluorencarboxaldehido

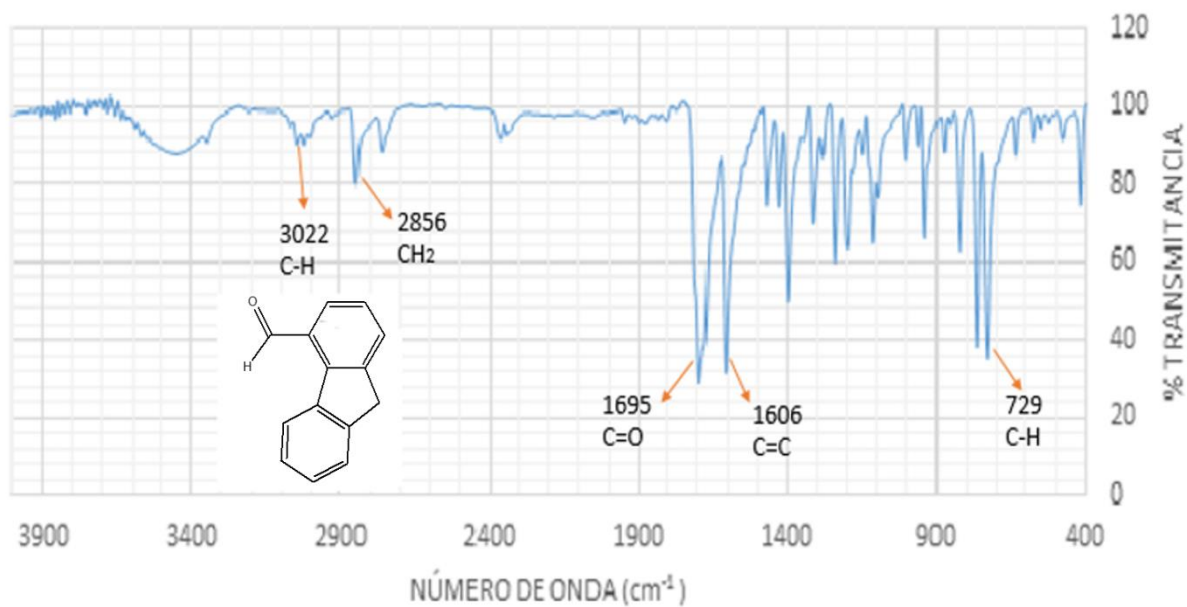


Fig. D-1.2 Espectro IR de 4000-400 cm^{-1} en pastilla de KBr de 2-Fluorencarboxaldehido

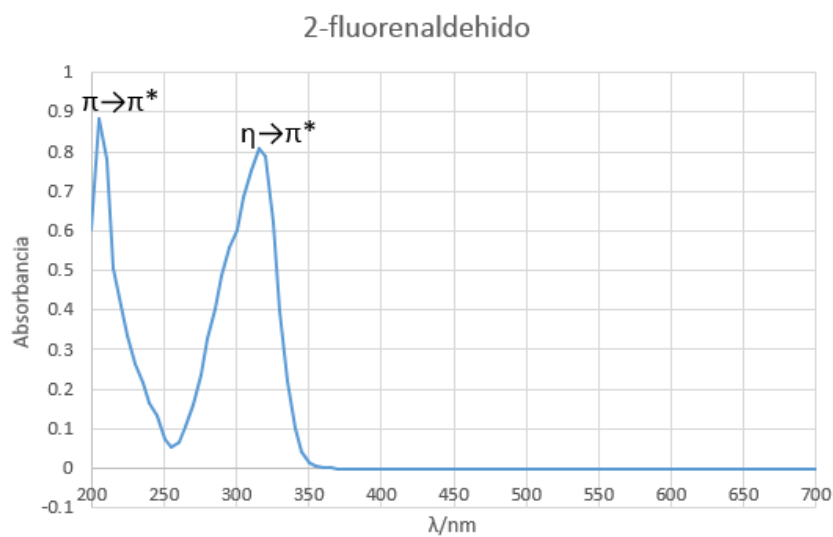


Fig. D-1.3 Espectro de UV-Vis de 700-200 nm en Etanol de 2-Fluorencarboxaldehido

2,3-Diaminonaftaleno

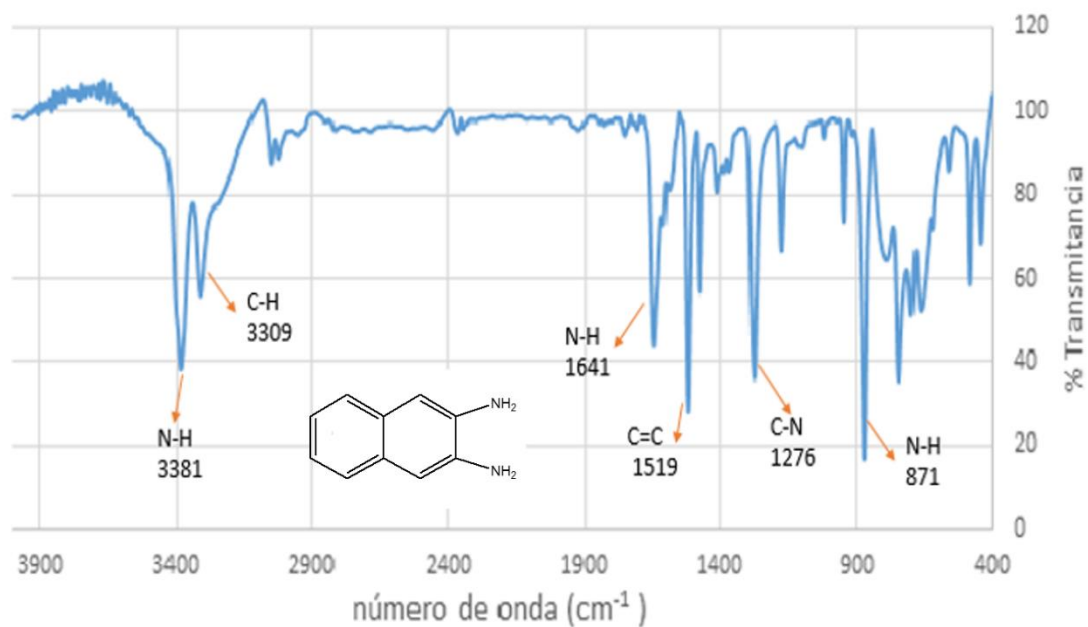


Fig. D-1.4 Espectro IR de 4000-400 cm^{-1} en pastilla de KBr de 2,3-Diaminonaftaleno

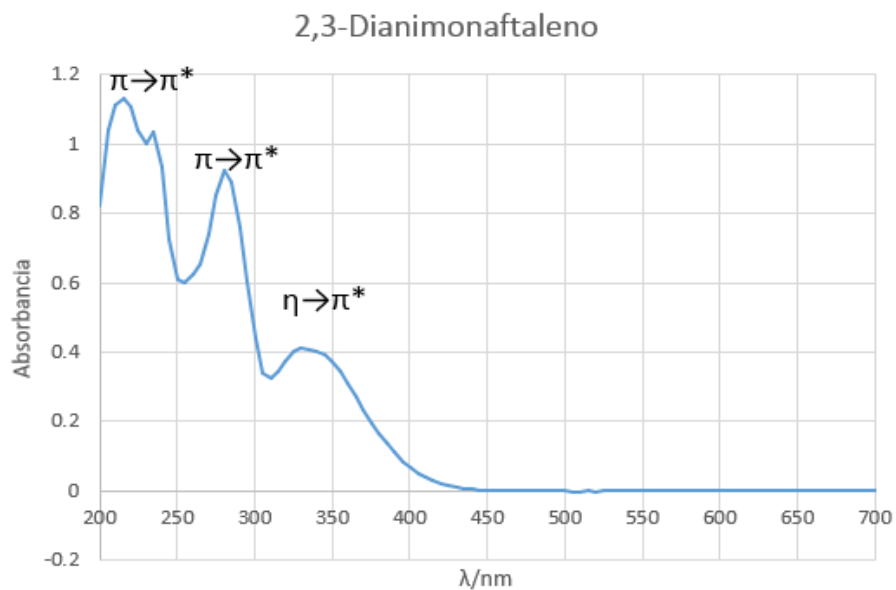


Fig. D-1.5 Espectro de UV-Vis de 700-200 nm en Etanol de 2,3-Diaminonaftaleno

Cinamaldehído

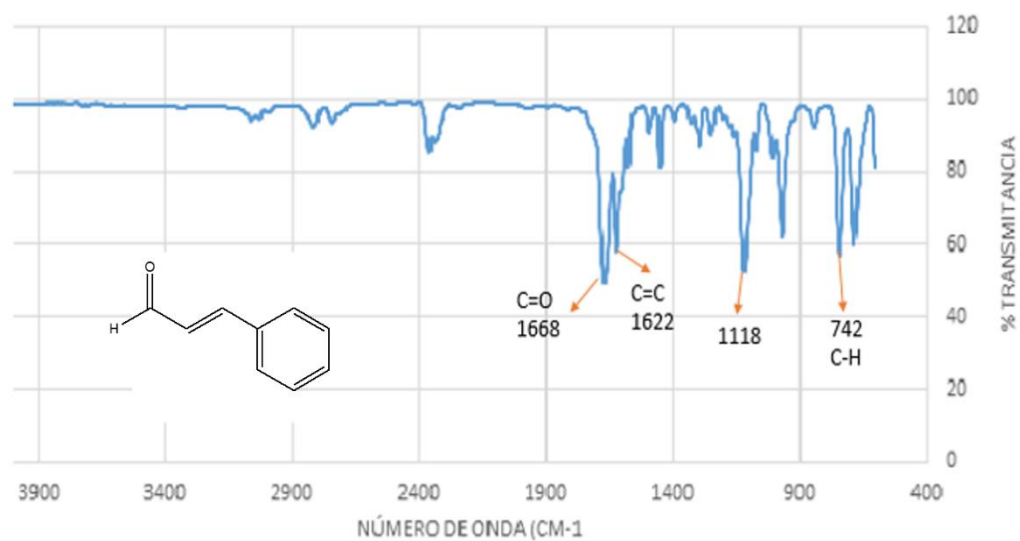


Fig. D-1.6 Espectro IR de 4000-400 cm⁻¹ en pastilla KBr de Cinamaldehído

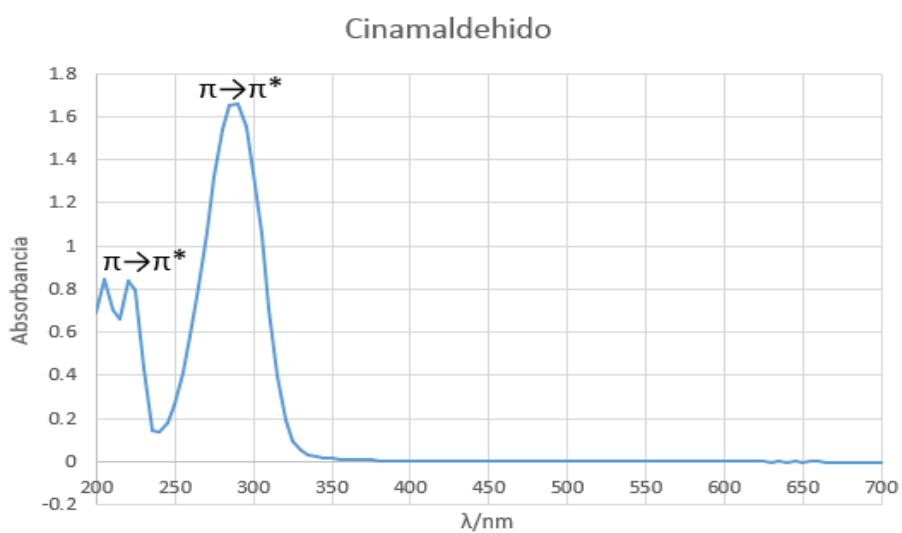


Fig. D-1.7 5 Espectro de UV-Vis de 700-200 nm en Etanol Cinamaldehído

Ferrocencarboxaldehído

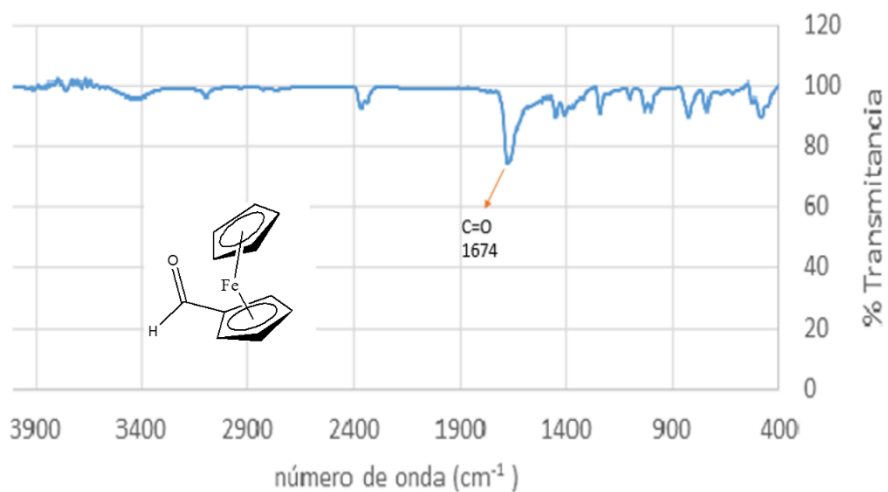


Fig. D-1.8 Espectro IR de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ en pastilla KBr de Ferrocencarboxaldehído



Fig. D-1.9 Espectro de UV-Vis de $700\text{-}200 \text{ nm}$ en Etanol de Ferrocencarboxaldehído

REFERENCIAS

- [1] A. Winter, J. Hummel, N. Risch.; *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 4862-4871
- [2] H. Keypoura, H. Goudarziafshara, A. K. Brisdon b, R. G. Pritchard.; *Inorganic Chemistry Acta* 360. **2007**, 2298–2306.
- [3] J. Jiang, M. J. MacLachlan.; *Chem. Commun.* **2009**, 5695–5697
- [4] Susana Balboa Benavente; *Química de coordinación de iones metálicos en estado de oxidación II derivados de α -Hidroxicarboxilatos*, Tesis Doctoral, Facultad de Farmacia, Universidad de Santiago de Compostela.
- [5] R. W. Layer.; *Chem. Rev.* **1963**, 63, 489 – 510.
- [6] N. E. Borisiva, M. D. Reshetova, Y.A. Ustynyuk.; *Chem. Rev.* **2007**, Vol. 107.No 1,46.
- [7] K.C. Gupta, A.K Sutar.; *Coordination Chemistry Reviews.* **2008**, 252, 1420-1450.
- [8] P. G. Cozzi.; *Chemical Society Reviews*, **2004**, 410-421.
- [9] M. E. Belowich, J. F. Stoddart.; *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 2003 –2024.
- [10] C. D. Meyer, C. S. Joiner, J. F. Stoddart.; *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36,1705 – 1723.
- [11] R. D. Patil, S. Adimurthy.; *Asian J. Org. Chem.* **2013**, 2, 726 – 744
- [12] H. Schiff.; *Ann. Chem. Paris.* **1864**, 131, 118
- [13] F. Heaney.; *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 3043 – 3058.
- [14] J. P. Adams.; *J. Chem. Soc.* **2000**, 125 –139.
- [15] E. L. Dias, M. Brookhart, P. S. White.; *Chem. Commun.* **2001**, 423–424.
- [16] E. L. Dias, M. Brookhart, P. S. White.; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**,123, 2442 – 2443.
- [17] C. M. Mascarenhas, S. P. Miller, P. S. White, J. P. Morken, *Angew.; Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 601.
- [18] S. I. Murahashi, Y. Imada in *Transition Metals for Organic Synthesis*. Vol. 2, 2nd ed. (Eds.: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, p. 497.

- [19] S. I. Murahashi.; *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2670–2693.
- [20] Y. W. Dong, R. Q. Fan, P. Wang, L. G. Wei, X. M. Wang, H. J. Zhang, Y. L. Wang.; *Dalton Transactions.* **2015**, 44(12), 5306-5322.
- [21] P. G. Sammes and G. Yahsioglu, Middlesex.; *U. K. Chemical Society Reviews*, **1994**.
- [22] L. Guo, J. Deng., L. Zhang, Q. Xiu, G. Wen, C. Zhong.; *Dyes and Pigments.* **2012**, 92 (3), 1062-1068.
- [23] Gasque, L., Moreno-Esparza R., Ruiz-Ramírez, L., Medina-Dickinson.; *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications.* **1999**, 55(7), 1063-1065.
- [24] Zheng, Y. Q., Sun, J., Lin, J. L.; *Journal of Molecular Structure.* **2003**, 650 (1), 49-56.
- [25] Solans, X., Ruíz-Ramírez, L., Martínez, A., Gasque, L., Moreno-Esparza, R. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications.***1992**, 48(10), 1785-1788.
- [26] Aoki, K., Yamazaki, H.; *Journal American Chemical Society.* **1980**, 102(22), 6878-6880.
- [27] Antolini, L., Marcotrigiano, G., Menabue, L., Pellacani, G. C., Saladini, M., Sola, M.; *Inorganic Chemistry.* **1985**, 24(22), 3621-3626.
- [28] Janiak, C., Temizdemir, S., Dechert, S., Deck, W., Girgsdies, F., Heinze, J., Zipffel, O. M.; *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2000**, (11), 2421-2421.
- [29] Roesky, H. W., Andruh, M.; *Coordination chemistry reviews*, **2003**, 236(1), 91-119.
- [30] Allen, F. H.; *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, **2002**, 58(3), 380-388.
- [31] E J Gabbay, R E Scofield, C S Baxter.; *J. Am. Chem Soc.* **1973**, 957-850
- [32] J P Rehmann, J K Barton.; *Ac. Chem Res.* **1990**, 23,271
- [33] *Environmental Chemistry of Selenium*, Edited by William T. Frankenberger, Jr- Richard A, Engberg, University of California at Riverside. Riverside California. Marcel Dekker, Inc.

- [34] Chalcogenadiazoles, Chemistry and Applications, Zory Vlad Todres, CRC Press Taylor & Francis Group.
- [35] M.J. Martínez.; Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. **2010**, 51, 484–489
- [36] H. Frebel, G.C. Chemnitz, K. Cammann, R. Kakerow, M. Rospert, W. Mokwa.; Sens. Actuators B: Chem. **1997**, 43, 87–93.
- [37] B.H. Weigl, A. Holobar, W. Trettnak, T. Klimant, H. Kraus, P. O’Leary, O.S. Wolfbeis.; J. Biotechnol. **1994**, 32, 127–138.
- [38] T.B. Tang.; IEEE Sens. J. **2002**, 2, 628–635.
- [39] S.M. Borisov, G. Neurauder, C. Schroeder, I. Klimant, O.S. Wolfbeis.; Appl. Spectrosc. **2006**, 60, 1167–1173.
- [40] J. Liu, J.H. Lee, Y. Lu.; Anal. Chem. **2007**, 79, 4120–4125.
- [41] A.S. Kocincova, S.M. Borisov, C. Krause, O.S. Wolfbeis.; Anal. Chem. **2007**, 79, 8486–8493.
- [42] L.L. Li, H. Sun, C.J. Fang, J. Xu, J.Y. Jin, C.H. Yan.; J. Mater. Chem. **2007**, 17, 4492–4498.
- [43] S.M. Borisov, C. Krause, S. Arain, O.S. Wolfbeis.; Adv. Mater. **2006**, 18, 1511–1516.
- [44]. Damiani P, Burini.; Fluorometric determination. **1986**, 33(8), 649–652.
- [45]. Nussler AK, Glanemann M, Schirmeier A, Liu L, Nüssler NC Fluorometric measurement of nitrite/nitrate by 2,3-diaminonaphthalene. Nat Protoc 1. **2006**, (5):2223–2226
- [46]. Marzinzig M, Nussler AK, Stadler J, Marzinzig E, Barthlen W, Nussler NC, Beger HG, Morris SM, Brückner UB. **1997**.
- [47] Martínez-Tomé, M.J., Esquembre, R., Mallavia.; J. Fluoresc. **2009**, 19, 119.
- [48] Moos, F.; Chem. Ges. **1887**, 20, 732–734.
- [49] Mason, A. T.; Ber. **1887**, 20, 270.

- [50] Strache, H.; Ber, **1888**, 21, 2361.
- [51] Kolda, E.; Monatsh. **1898**, 19, 610.
- [52] Lob, G.; Chim. Pays-Bas. **1936**, 55, 859–873.
- [53] Alphen, J. Van.; Rec. Trav. Chim. **1935**, 54, 93.
- [54] Billman, J. H., Ju Yu Ho, Caswell, L. R.; J. Org. Chem. **1952**, 17, 1357.
- [55] Alphen, J. Van.; J. Am. Chim. **1936**, 55, 412.
- [56] Raneau, J. TH. L. B.; Rec. Trav. Chim. **1938**, 57, 194.
- [57] Fischer, E.; J. Chem. Phys. **1951**, 19, 395.
- [58] Ferm, R. J. Riebsomer, J. L., Marti, E. L., Daub, G. H.; J. Org. Chem. **1953**, 18, 643.
- [59] Whetstone, R. R., Ballard, S.A.; U. S. Patent 2,490,393, December 30, **1941**.
- [60] A. Husain., A. Ahmad., S. A. Khan., M. Asif., R. Bhutani., F. A. Al-Abbasi.; Saudi Pharmaceutical Journal. **2016**, 24, 104–114
- [61] E. Von Angerer., G. Egginger, G. Kranzfelder, H. Bernhauer, H. Schonenberger.; J. Med. Chem. **1982**, 25, 832-837.
- [62] G. Socrates, Infrared and Raman characteristic group frequencies: table and charts, **2001**. Ltd WJS, 1-347.
- [63] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. Kiemle, D. L. Bryce, Spectrometric identification of organic compounds. John Wiley & Sons. **2014**.
- [64] A. Lalehzari., Preparation of Chiral Acid-functionalized Schiff-base Ligands and their complexation with divalent transition metals the story of hélices and cubanes, Kansas State University **2002**