



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Químicas

Centro de Química del Instituto de Ciencias

Posgrado en Ciencias Químicas

Tesis para obtener el título de Maestro en Ciencias Químicas

**Área de
Química Inorgánica**

**“Compuestos con ligantes salen homo- y
heterometálicos”.**

Presenta:

Monsalvo Monsalvo Uriel

Directores de tesis:

**Dr. Armando Ramírez Monroy
Dra. Maribel Arroyo Carranza**

Puebla, Pue. FEB, 2020

El presente trabajo de tesis de Maestría se realizó en el Laboratorio de Química de Coordinación y Organometálica del Centro de Química del Instituto de Ciencias de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (ICUAP) bajo la dirección del Dr. Armando Ramírez Monroy y la Dra. Maribel Arroyo Carranza, con el apoyo de beca de Maestría con No. 784404 otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y la beca terminal VIEP Programa II. Investigación y Posgrado



BUAP

A QUIEN CORRESPONDA:

Por este conducto la Comisión Revisora formada por la Dra. María Obdulia Sánchez Guadarrama, Dr. Jorge Tiburcio Báez, Dra. Martha Sosa Rivadeneyra y la M.C. Lidia Meléndez Balbuena, informan haber leído y aprobado para su impresión, la tesis denominada **“Compuestos con ligantes salen homo- y heterometálicos”**, que presenta el alumno **Uriel Monsalvo Monsalvo** para obtener el grado de Maestría en Ciencias Químicas.

Se extiende la presente a los dieciséis días del mes de enero del año dos mil veinte.

ATENTAMENTE

Dra. María Obdulia Sánchez Guadarrama

Dr. Jorge Tiburcio Báez

Dra. Martha Sosa Rivadeneyra

M.C. Lidia Meléndez Balbuena

PARTICIPACIÓN EN SIMPOSIOS

Parte de los resultados de este trabajo fueron presentados en el XXII Simposio Interno del Posgrado en Ciencias Químicas. “Síntesis de catalizadores multimetaméticos para la activación y uso de CO₂”, Monsalvo Monsalvo Uriel¹ Arroyo Carranza Maribel² Ramírez Monroy Armando³, Puebla, Pue. México, del 06 al 10 de noviembre de 2017.

AGRADECIMIENTOS

- ❖ A mis directores de tesis el Dr. Armando Ramírez M. y a la Dra. Maribel Arroyo Carranza por su comprensión, apoyo, propuestas, consejos y cuestionamientos durante mi estancia en el laboratorio.
- ❖ A mi familia, específicamente a mi hermano Nicolás Lucas Tadeo H. Monsalvo, por siempre tener una sonrisa cuando llegaba a la casa.
- ❖ A Berenice Sampayo por su apoyo incondicional en problemáticas sobre el “*coeur*”.
- ❖ A Jesús Castillo Andrade por sus consejos, y su insistencia en hacerme participe en el mundo del fitness.
- ❖ A Agustín Lara, Aarón Colomoxcatl y Alejandro Yáñez por los momentos divertidos que hicieron mi estancia en el laboratorio más amena.
- ❖ A Zabdi Alahi por su dedicación en el laboratorio en el pequeño apoyo a este proyecto.
- ❖ A mis compañeras de generación por los extraños momentos que pasamos resolviendo los jeroglíficos del Russel Drago.
- ❖ Y finalmente, y no por ello menos importante, a Jesús Viridiana García Gonzales mi gran amor, a quien respeto mucho, y a quien dedico esta Tesis. Gracias por los momentos que pasamos riéndonos, por ser la primera, y si llegas a leer esto: Si, si me gustan las morenas, No, nunca quise causarte algún problema en caso de que consideres uno, y sí, siempre fui el mejor. Al fin y al cabo “*that’s the way*”.

AGRADECIMIENTOS ACADÉMICOS

- Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero otorgado para mis estudios de Posgrado.
- Vicerrectoría de investigación y estudios de Posgrado (VIEP) por la beca otorgada.
- Dra. Lidia Meléndez Balbuena por la aportación de sales metálicas y otros materiales necesarios para el desarrollo del proyecto.
- Dr. José Luis Gárate Morales por el préstamo del espectrofotómetro de IR.
- Dr. Vladimir Carranza por los espectros de masas.

Índice

Resumen

Abstract

Compuestos preparados

Introducción.....	1
Capítulo 1: Antecedentes.....	6
Hipótesis	18
Objetivos	19
Capítulo 2: Resultados y discusión	20
2.1. Compuestos bis(<i>salen</i>) macrocíclicos con plataforma de éteres corona.....	20
2.1.1 Síntesis y caracterización del compuesto 2 [C ₂₄ H ₂₈ N ₄ O ₁₆] (RUTA 1)..	23
2.1.2 Síntesis y caracterización del compuesto dinitroveratrol 6 [C ₈ H ₈ N ₂ O ₆] (RUTA 2).....	25
2.1.3 Síntesis y caracterización del compuesto diaminoveratrol 7 [C ₈ H ₁₂ N ₂ O ₂].....	29
2.1.4 Síntesis y caracterización del compuesto diaminocatecol 8·HBr.....	31
2.2 Síntesis y caracterización de compuestos bis(<i>salen</i>) con plataforma de bifenilo.....	33
2.2.1 Síntesis y caracterización del compuesto 16 [C ₇₂ H ₉₄ N ₄ O ₄].....	33
2.2.2 Síntesis e identificación del compuesto bisimina 17 [C ₄₂ H ₅₄ N ₄ O ₂].....	39
2.2.3 Síntesis y caracterización del compuesto [Mn ^{II} -Mn ^{II}]-20.....	43
2.2.4 Síntesis y caracterización del compuesto [Mn ^{II} -Mn ^{III}]-21.....	46
2.2.5 Síntesis y caracterización del compuesto [Pd ^{II} -Pd ^{II}]-22.....	48
2.2.6 Síntesis y caracterización del compuesto [Mn ^{II} -Zn ^{II}]-24.....	53
2.2.7 Reacción de la bisimina 17 y aldehído con acetato de zinc seguida de más aldehído y acetato de paladio en el intento por preparar un nuevo complejo heterobimetálico [Pd ^{II} -Zn ^{II}]-26.....	58

2.2.8 Síntesis y caracterización del compuesto [Pd ^{II}]-28 seguida de más aldehído y acetato de zinc en el segundo intento por preparar un nuevo complejo heterobimetálico [Pd ^{II} -Zn ^{II}]-26.....	63
2.2.9 Síntesis y caracterización del compuesto [Co ^{II} -Mn ^{II}]-30.....	68
Conclusiones.....	76
Capítulo 3: Parte experimental	78
3.1. Reactivos	78
3.2. Equipo instrumental.....	79
3.3. Métodos de Síntesis	79
3.3.1. Síntesis del compuesto 1,2-dimetoxi-4,5-dinitrobenceno (6)	79
3.3.2. Síntesis del compuesto 4,5-dimetoxibenceno-1,2-diamina (7).....	80
3.3.3. Síntesis del compuesto 4,5-diaminobenceno-1,2-diol hidrobromado (8-HBr).....	81
3.3.4. Síntesis del compuesto tetraimina 16	82
3.3.5. Síntesis del compuesto bisimina <i>exo-exo</i> 17.....	83
3.3.6. Síntesis del compuesto bimetálico de manganeso, [Mn ^{II} -Mn ^{II}]-20	84
3.3.7. Oxidación del complejo bimetálico de Mn(II) para formar [Mn ^{II} -Mn ^{III}]-21.....	85
3.3.8. Síntesis del compuesto de coordinación homobimetálico de [Pd ^{II} -Pd ^{II}]-22.....	85
3.3.9. Síntesis del compuesto de coordinación heterobimetálico [Mn ^{II} -Zn ^{II}]-24.....	86
3.3.10. Intentos de síntesis del compuesto heterobimetálico [Zn ^{II} - Pd ^{II}]-26	87
3.3.10.1. RUTA A	87
3.3.10.2. RUTA B	88
3.3.11 Síntesis del compuesto heterobimetálico [Co ^{II} -Mn ^{II}]-30	89
3.3.11.1. RUTA A	89
3.3.11.2. RUTA B	90

Referencias.....	91
Lista de compuestos.....	93

Resumen

Dentro de los múltiples trabajos de investigación sobre compuestos de coordinación, destacan en particular una familia de complejos que contienen ligantes conocidos como “salen”. Dichos ligantes ofrecen la posibilidad de ser incorporados en distintos tipos de moléculas, que en el futuro se denominarán plataformas o soportes con capacidad para soportar diversos centros metálicos, lo que en conjunto permite la posibilidad de generar una amplia gama de compuestos de coordinación versátiles, algunos de ellos con capacidad catalítica ante diversos tipos de reacciones. El presente trabajo de tesis se enfocó en la preparación de complejos bis(*salen*) con plataforma de conexión del tipo “éter corona” o “bifenilo”, a partir de los compuestos comerciales dibenzo-24-corona-8 (**1**), veratrol (**5**) y 3,3'-diaminobencidina (**15**). En el proyecto se plantearon dos rutas de síntesis para la preparación de los compuestos bis(*salen*) con plataforma de éter corona: la primera consideró la funcionalización de los anillos aromáticos del compuesto dibenzo-24-corona-8 para la obtención de grupos amina, que mediante una reacción de condensación con un salicilaldehído permitieran la formación de ligantes *salen*, los cuales posteriormente serían coordinados por medio de la adición de acetatos metálicos de Mn(II), Co(II), Zn(II) y Pd(II), estos centros metálicos fueron elegidos con la finalidad de realizar catálisis cooperativa para las reacciones complementarias de epoxidación de alquenos y condensación de CO₂ con epóxidos. La segunda ruta se centró en el uso de veratrol buscando la formación de grupos amina en el anillo aromático para después desmetilar, y mediante la adición de aldehído generar grupos imina por medio de una reacción de condensación. Enseguida se realizaría la coordinación de los centros metálicos para obtener los compuestos de coordinación. Sin embargo, se encontraron varias dificultades en algunos de los pasos de las rutas de reacción mencionadas y bajos rendimientos. Por lo tanto, para continuar con la finalidad de obtener un compuesto con dos unidades *salen* en una misma estructura se optó por sustituir el soporte éter corona por un análogo bifenílico que permitiese soportar dos centros metálicos, para ello se eligió el compuesto comercial 3,3'-diaminobencidina (**15**), el cual al reaccionar frente al 3,5-di-*ter*-butilsalicilaldehído genera los compuestos tetraimina o bis(*salen*) (**16**) o bisimina (**17**) (según sea su relación estequiométrica), los cuales ya habían sido reportados por A.

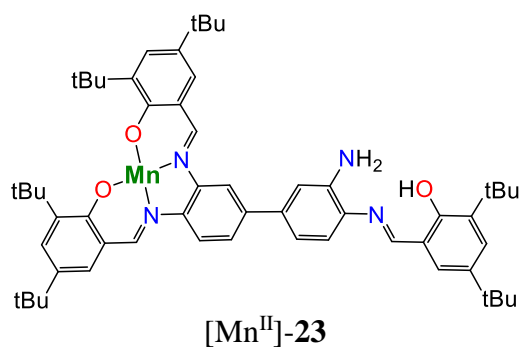
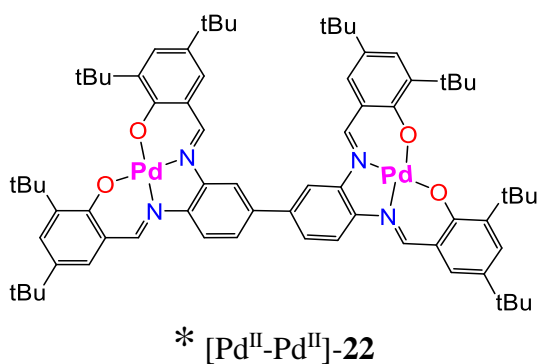
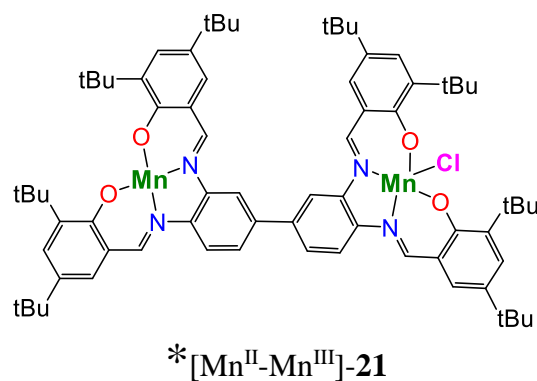
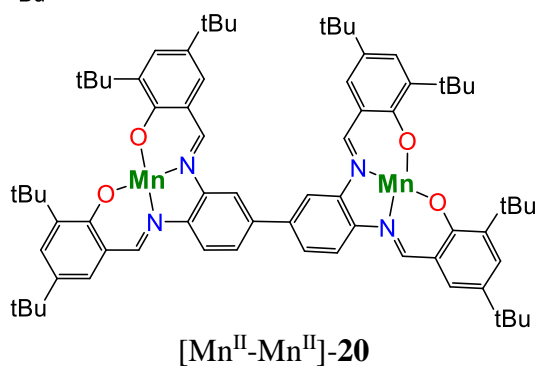
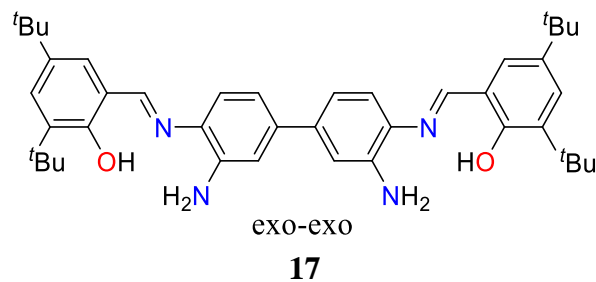
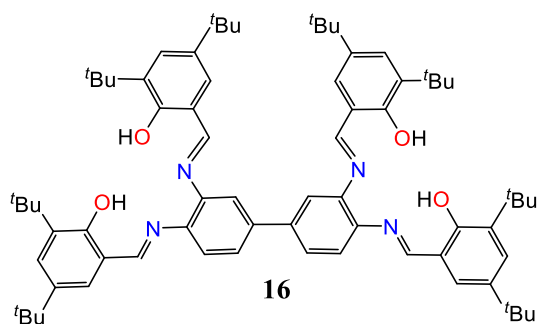
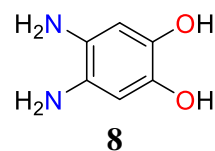
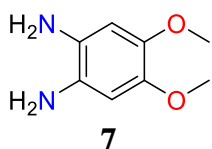
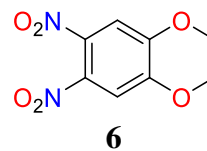
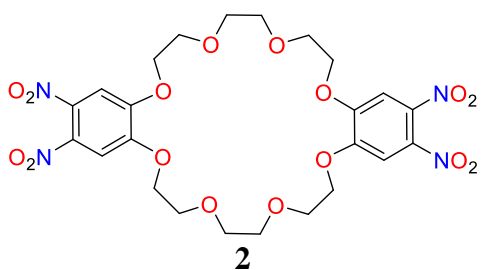
Kleij y colaboradores. En el presente trabajo, el compuesto bis(*salen*) (**16**) es utilizado para coordinar los centros metálicos de manganeso y paladio, formando los compuestos dinucleares [Mn^{II}-Mn^{III}]-**21** y [Pd^{II}-Pd^{II}]-**22**. Cabe resaltar que el compuesto [Mn^{II}-Mn^{III}]-**21** contiene dos centros metálicos de manganeso en diferentes estados de oxidación. Adicionalmente, usando la técnica de A. Kleij y colaboradores, se llevaron a cabo las reacciones de la bisimina (**17**) con algunas de las combinaciones de los centros metálicos Mn(II), Pd(II), Zn(II) y Co(II) para intentar generar los compuestos heterobimetálicos [Mn^{II}-Zn^{II}]-**24** y [Co^{II}-Mn^{II}]-**30**. Para esto, al compuesto bisimina (**17**) se le adiciona 3,5-di-*tert*-butilsalicilaldehído en combinación con alguno de los diferentes acetatos metálicos, lo que permitió primero la formación de los compuestos monometálicos [Mn^{II}]-**23**, [Zn^{II}]-**25**, [Pd^{II}]-**27**, [Pd^{II}]-**28** y [Co^{II}]-**29** los cuales fueron usados, posteriormente, para generar los compuestos heterodimetálicos [Mn^{II}-Zn^{II}]-**24** y [Co^{II}-Mn^{II}]-**30**.

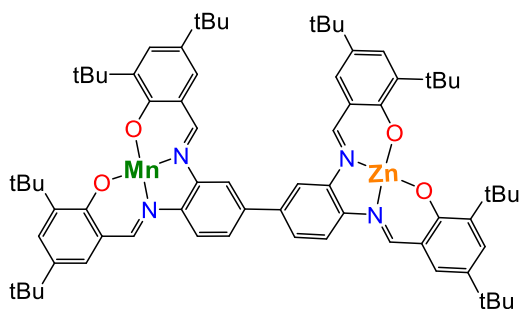
Abstract

Among the multiple research papers on coordination compounds, a family of complexes known as “*salen*” stand out, with the possibility that they have to be incorporated in different types of platforms and their ability to support various metal centers allows to generate a wide range of versatile coordination compounds, some of them with catalytic capacity for several types of reactions. This thesis is focused on the preparation of bis(*salen*) complexes with a “crown ether” or “biphenyl” connection platform, starting from the commercial dibenzo-24-crown-8 (**1**), veratrole (**5**) and 3,3'-diaminobenzidine (**15**). The project began with the planning of two synthetic routes for the preparation of bis(*salen*) compounds with crown ether platform: the first one considered the functionalization of the aromatic rings of the compound dibenzo-24-crown-8 to obtain amine groups that by means of a condensation reaction could allow the formation of *salen* ligands, which would later be coordinated to metals by addition of acetates of Mn (II), Co (II), Zn (II) and Pd (II), which were chosen in order to perform cooperative catalysis for the complementary reactions of epoxidation of alkenes and CO₂ condensation with epoxides. The second route focuses on the use of veratrol, seeking the formation of amine groups in the aromatic ring after the demethylation, and subsequent addition of aldehyde generating imine groups through a condensation reaction. Next, the coordination of the metal centers would be carried out to obtain the coordination compounds. However, several difficulties were found in some of the steps of the mentioned reaction routes and low yields. Therefore, in order to continue with the purpose of obtaining a compound with two units *salen* in the same structure, it was decided to replace the crown ether support with a biphenyl analogue that would support two metal centers. Thus, the commercial compound 3,3'-diaminobenzidine (**15**) was reacted with 3,5-di-*tert*-butylsalicylaldehyde generating the compounds tetraimine or bis(*salen*) (**16**) or bisimine (**17**) (depending on their stoichiometric ratio), which had already been reported by A. Kleij and coworkers. In the present work, the bis(*salen*) (**16**) is used to coordinate the metal centers of Mn(II) and Pd(II) to generate homodimetalllic compounds [Mn^{II}-Mn^{II}]-**20**, [Mn^{II}-Mn^{III}]-**21** and [Pd^{II}-Pd^{II}]-**22**, where it should be noted that the compound [Mn^{II}-Mn^{III}]-**21** has two metal centers of Mn in different oxidation states. Additionally, using the technique of A. Kleij and

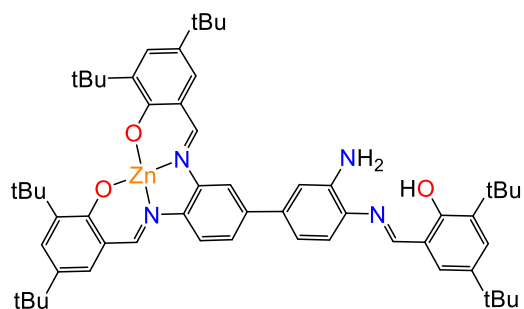
coworkers, the synthesis of the heterobimetallic compounds was performed for some of the combinations of the metal centers Mn (II), Pd (II), Zn (II) and Co (II) to try generate the compounds [Mn^{II}-Zn^{II}]-**24**, [Pd^{II}-Zn^{II}]-**26** and [Co^{II}-Mn^{II}]-**30**, using bisimine **17** as starting compound. For this, the bisimine compound (**16**) is added to 3,5-di-*tert*-butylsalicylaldehyde in combination with any of the different metal acetates to generate the monometallic compounds [Mn^{II}]-**23**, [Zn^{II}]-**25**, [Pd^{II}]-**27**, [Pd^{II}']-**28** and [Co^{II}]-**29** which were subsequently used to generate the heterodimetallic compounds [Mn^{II}-Zn^{II}]-**24** and [Co^{II}-Mn^{II}]-**30**.

Compuestos preparados

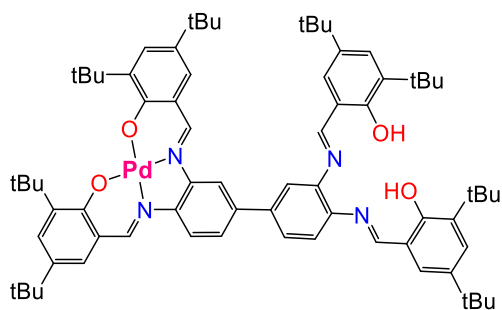




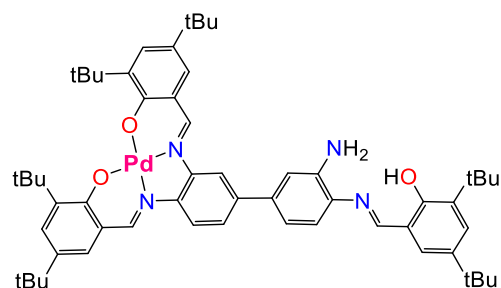
* [Mn^{II}-Zn^{II}]-24



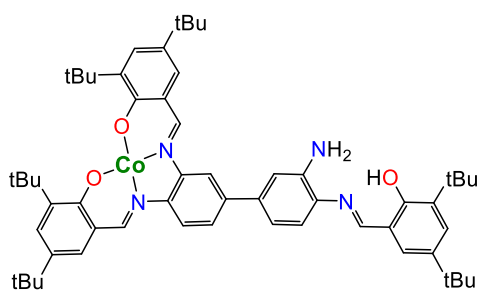
[Zn^{II}]-25



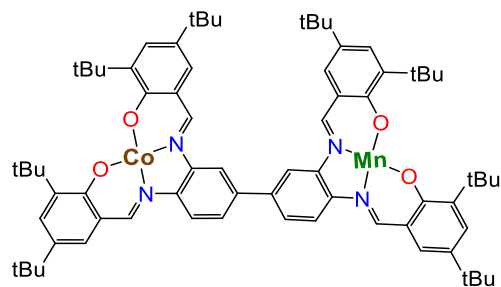
[Pd^{II}]-27



[Pd^{II}']-28



[Co^{II}]-29



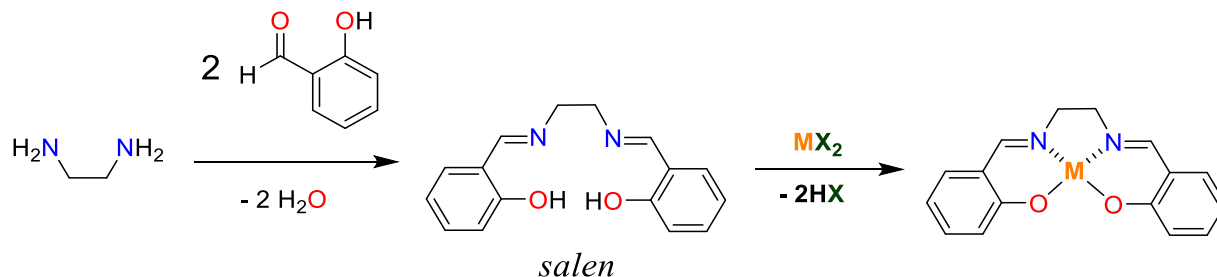
* [Co^{II}-Mn^{II}]-30

Nota: (*) compuestos nuevos.

Introducción

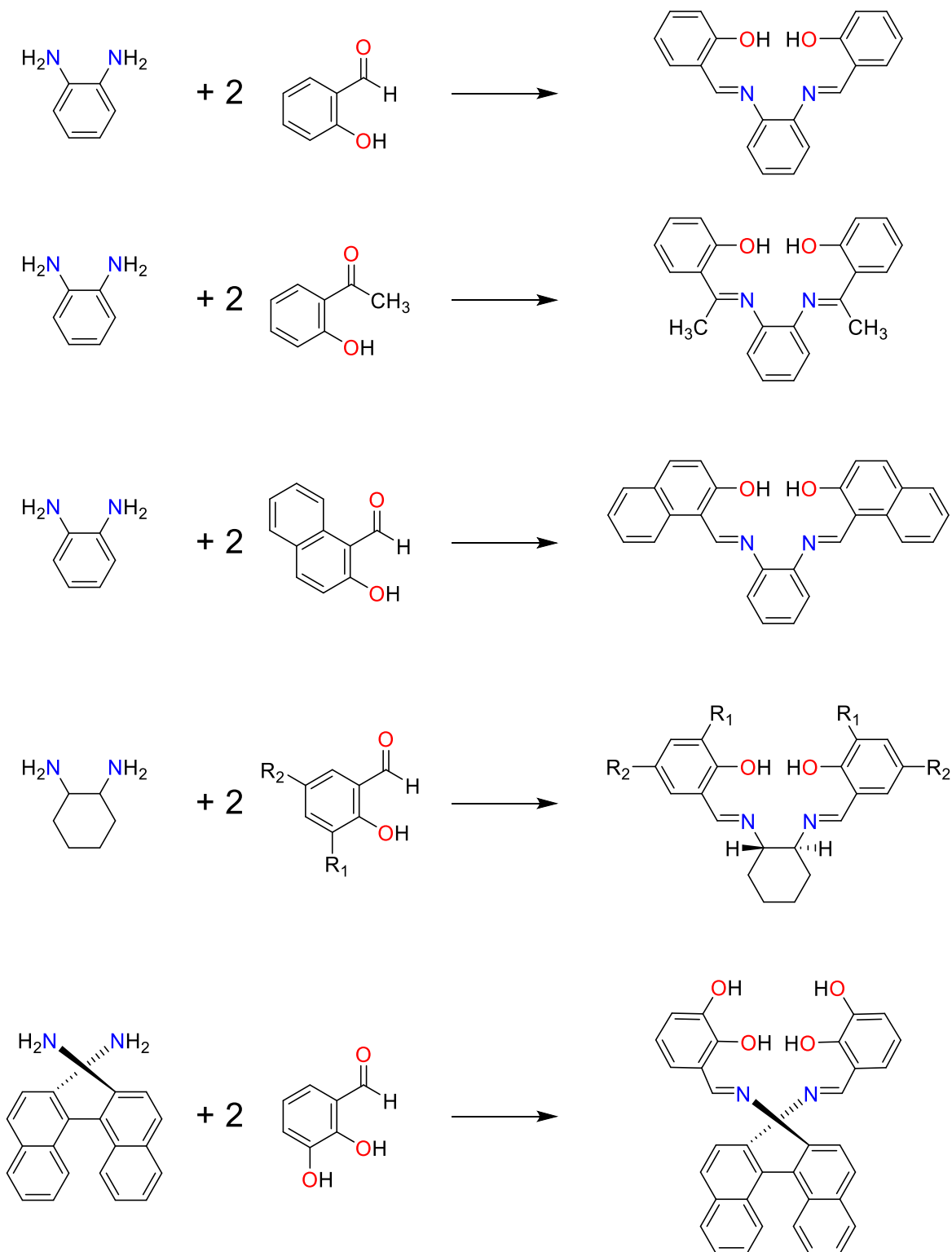
Los complejos que contienen ligantes *salen* corresponden a una gran familia de compuestos de coordinación que han tenido un constante crecimiento desde su descubrimiento. En particular, la palabra *salen* se refiere a un acrónimo proveniente del nombre sistemático del compuesto *N,N'*-bis(salicilideno)etilendiamina, cuya contracción *salen* está ligada a los componentes que le dan origen, el salicilaldehído y la etilendiamina (Esquema I.1). Como se puede notar en el esquema, estos ligantes poseen dentro de su estructura: dos *bases de Schiff* (grupos funcionales imina, $RR'C=NR''$, con $R'' \neq H$) y dos grupos hidroxilo en posiciones *orto* a los sustituyentes imina. Las *bases de Schiff* fueron reportadas por vez primera en 1864 por Hugo Schiff a quien se le atribuye el nombre de estas bases.^[1] El nitrógeno del grupo funcional imina les permite coordinar ciertos tipos de centros metálicos en diversos estados de oxidación. Esta capacidad coordinante proviene del par solitario de electrones perteneciente al nitrógeno de la imina, el cual presenta una hibridación sp^2 , y cuya basicidad en comparación con su respectiva amina precursora, con hibridación sp^3 , es menor. Los grupos imina de los compuestos *salen* son formados por medio de una reacción de condensación entre una amina y un salicilaldehído. La reacción de condensación se presenta como un equilibrio, que es altamente favorecido a la formación de la imina cuando se mantiene un nivel de agua en la reacción casi nulo, de lo contrario la imina sufre una hidrólisis, revirtiendo la reacción a los compuestos de partida. Sin embargo, la presencia de un centro metálico que se coordina al nitrógeno incrementa altamente la estabilidad de la

imina, logrando de este modo que ya cuando se encuentra formando parte de los complejos, éstos puedan ser usados en diversos disolventes o incluso en medio acuoso, sin verse afectados por la hidrólisis de los grupos imina.^[2]

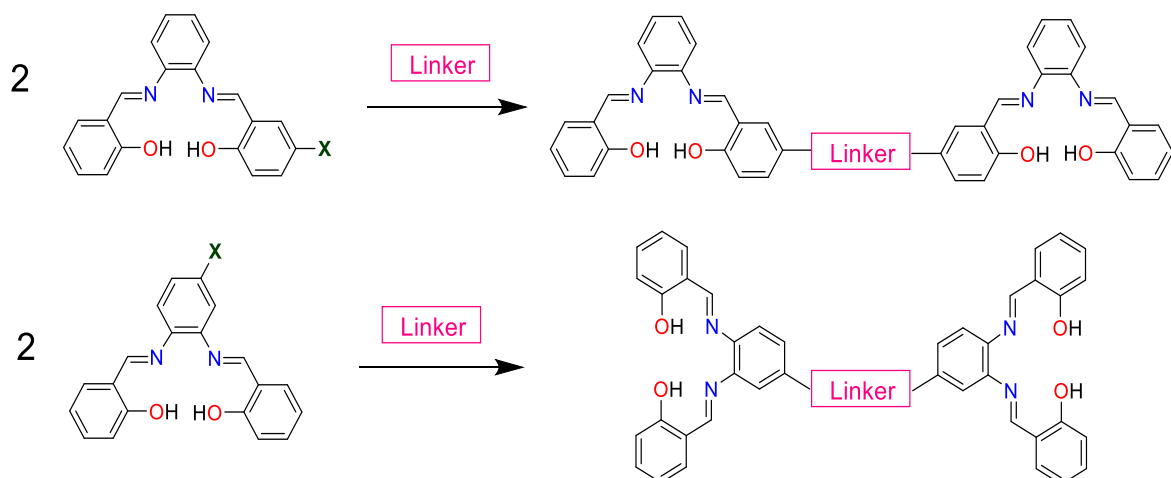


Esquema I.1 Reacción de condensación para la obtención de ligante *salen* y formación de sus complejos metálicos.

Debido a la naturaleza básica de sus componentes imina e hidroxilo, este ligante bisimina tetradentado del tipo N_2O_2 o *salen*, presenta una amplia versatilidad en la construcción de complejos metálicos y se ha reportado su coordinación a centros metálicos de Co, Cu, Zn, Pd, Mn, Cr, Al, Ni, Sm y núcleos más pesados como el $U^{[3]}$ por mencionar algunos. La selección específica de la amina y el aldehído en la reacción de condensación permite incorporar propiedades adicionales al ligante *salen*, por ello la elección de los grupos sustituyentes, al igual que del centro metálico a coordinar son de suma importancia. Como casos particulares se puede considerar el uso de 1,2-diaminobenceno y diferentes salicilaldehídos (incluso 2-hidroxicetonas aromáticas) para obtener variaciones en el ligante *salen*, o también se puede variar la diamina (Esquema I.2). Adicionalmente, la modificación de los sustituyentes en el aldehído y en la diamina permite modificar cualidades tan importantes en el producto como su solubilidad, su interacción con otros complejos, la posibilidad de formar polímeros o de unirse con otro o más compuestos *salen* por medio de “linkers” o espaciadores (Esquema I.3).



Esquema I.2 Síntesis de ligantes *salen* a partir de diaminas y aldehídos.



Esquema I.3 Representación de la formación de ligantes bis(*salen*) por adición de una estructura conectora (linker).

Incluso dentro de reacciones catalíticas, los sustituyentes en el fragmento proveniente del salicilaldehído controlan el acercamiento de moléculas al centro metálico del complejo *salen*, debido a esto y otros factores, algunos autores los han designado como precursores de la información quiral del compuesto al adicionar centros estereogénicos en su estructura y dotando al complejo de cualidades catalíticas que permiten ser selectivos a un producto enantiomérico.^[4]

Dependiendo del número de coordinación del centro metálico, es posible distinguir dos geometrías características para los complejos con ligantes *salen*, la pirámide de base cuadrada, si se considera una coordinación del tipo N_2O_2X , y una geometría plana cuadrada, en caso de ser una coordinación del tipo N_2O_2 . Es decir, normalmente un ligante *salen* alberga un centro metálico en una geometría plana cuadrada o de pirámide de base cuadrada, sin embargo, existen reportes de distintos grupos de trabajo que muestran la posibilidad de coordinar más de un núcleo metálico por cada unidad *salen* contenida dentro de una estructura cíclica.^[5]

Durante años, los compuestos multimetálicos con ligantes *salen* reportados incluían sólo centros metálicos homonucleares, pero posteriormente la variación en la combinación de ciertos aldehídos con aminas aromáticas, permitió la diversificación de los complejos, lográndose la formación de estructuras multimetálicas heteronucleares.^[6] El centro metálico coordinado al ligante *salen* tiene la posibilidad de coordinar disolventes como el H_2O o el THF, o bien de enlazarse adicionalmente a una gran variedad de ligantes aniónicos.

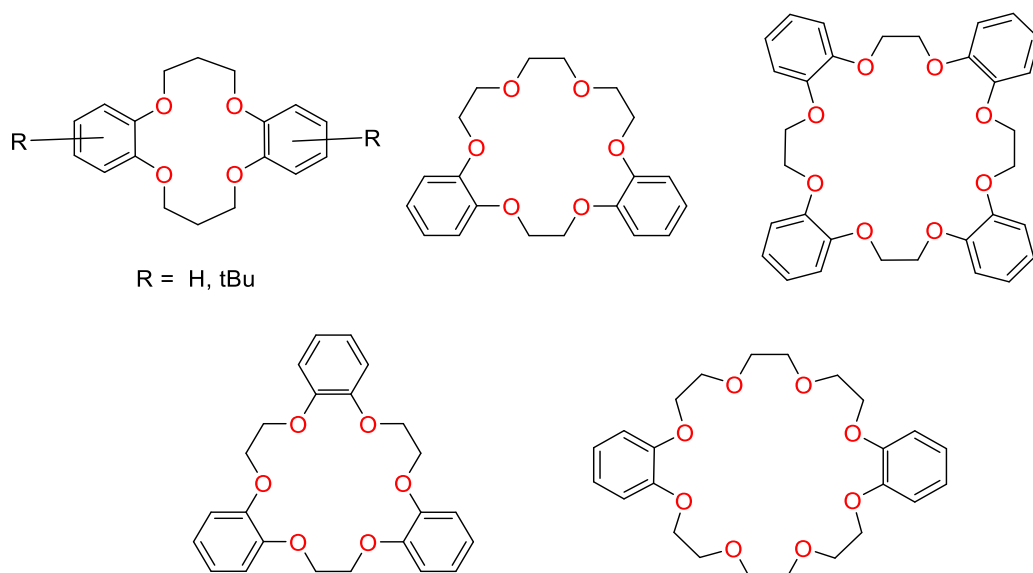
La versatilidad de construcción de los compuestos *salen* es tal, que diversos autores han reportado la posibilidad de soportarlos en macroestructuras de interés actual como los nanotubos de carbono, fulerenos e inclusive estructuras que pueden presentar cualidades rotaxoméricas como los éteres corona.^[2] Esta iniciativa incrementa más la ya enorme librería de combinaciones posibles para la obtención de complejos con ligantes *salen*. Cabe señalar que una de las aplicaciones más representativas de los complejos con ligantes *salen* es su notoria capacidad catalítica, ya que actúan como catalizadores de muchos tipos de reacciones incluidas la epoxidación de alquenos, apertura del anillo de epóxidos, ciclopropanaciones, aziridinaciones, hetero-Diels-Alder, cianosililación de carbonilo, adiciones de HCN a iminas y otras.^[2] El presente proyecto se enfocará en la construcción de estructuras *salen* bimetálicas homonucleares y heteronucleares, con potencial en catálisis cooperativa.

Capítulo 1

Antecedentes

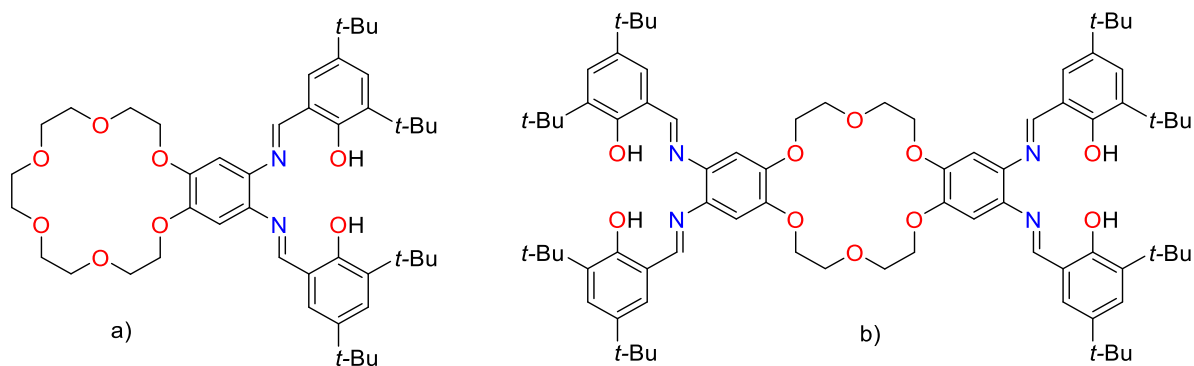
En la síntesis de productos orgánicos, se encuentra una amplia cantidad de reacciones y procesos que involucran numerosos pasos, muchos de ellos con exhaustivas purificaciones de los compuestos deseados y la generación de grandes cantidades de desechos. Bajo esta concepción, actualmente se busca la manera de hacer más eficientes las reacciones por medio de catalizadores que permitan generar productos minimizando pérdidas e incrementando rendimientos. Una de las familias de complejos con amplia capacidad catalítica y cuyo desarrollo actual ha tenido un evidente aumento son los compuestos con ligantes *salen*. Estos compuestos pueden además ser incorporados en diversas plataformas o soportes, lo cual a su vez permite la incorporación de más de un centro metálico dando lugar a complejos con un alto potencial en catálisis cooperativa.

Los éteres corona son macrociclos que se componen de unidades éter separadas por grupos CH_2 , los cuales pueden actuar como una plataforma o soporte adecuado para colocar varios grupos *salen*, ya que además la extensión del macrociclo puede ser variada e incluso contener grupos fenilo, formando estructuras simétricas y asimétricas (Esquema 1.1).^[7]



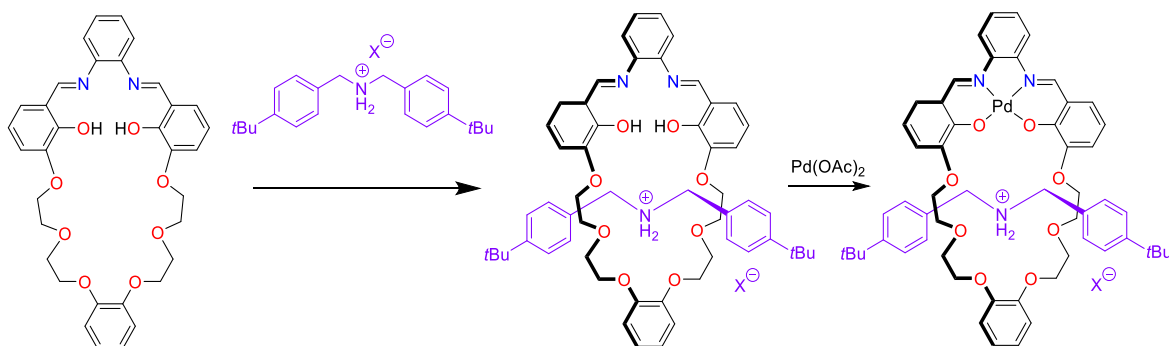
Esquema 1.1 Éteres corona con diferente número de soportes fenilo reportados por C. J. Pedersen en 1967.^[7]

En 1998 D. T. Rosa llevó a cabo la incorporación de grupos *salen* en macrociclos usando como soporte los anillos fenilo en un éter corona, específicamente mediante la reacción de acoplamiento entre un salicilaldehído y el éter 18-corona-6 conteniendo 1,2-diaminofenilo (Esquema 1.2). Esto permitió generar compuestos *salen* y bis(*salen*) que pueden coordinar uno o dos centros metálicos, junto con la posibilidad de alojar un tercer centro metálico dentro del anillo del éter corona.^[8]



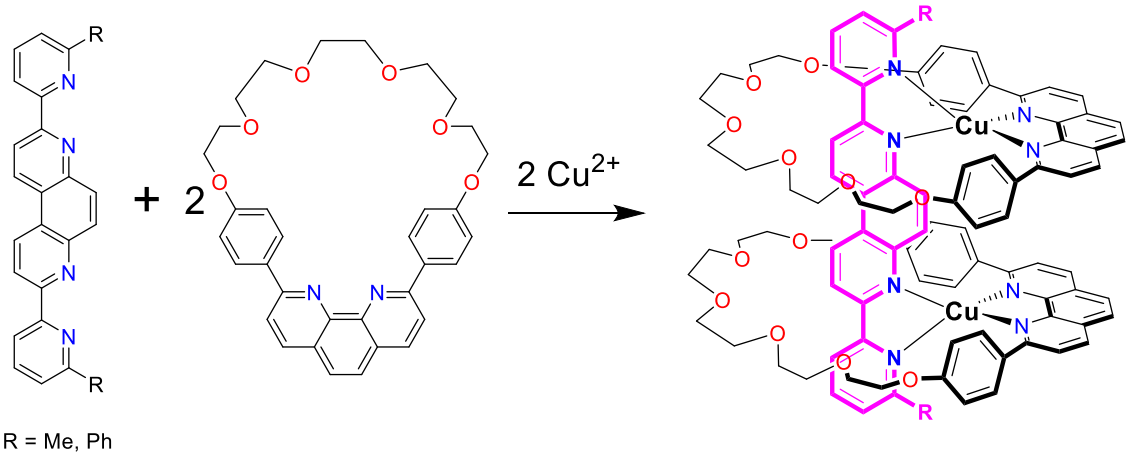
Esquema 1.2 Ligantes *salen* (izquierda) y bis(*salen*) (derecha) con éter corona sintetizados por D. T. Rosa en 1998.^[8]

Por otra parte, I. Yoon y colaboradores en 2004 reportaron la síntesis de moléculas que incorporan un grupo *salen* y parte de un *éter corona* en un mismo macrociclo, donde es posible insertar una molécula lineal en la cavidad del éter corona, y mantenerla fija gracias a la coordinación de un centro metálico en la parte *salen*, efecto que provoca la contracción del macrociclo para atraparla, pero todavía permite la libertad de giro de la molécula insertada (Esquema 1.3).^[9]



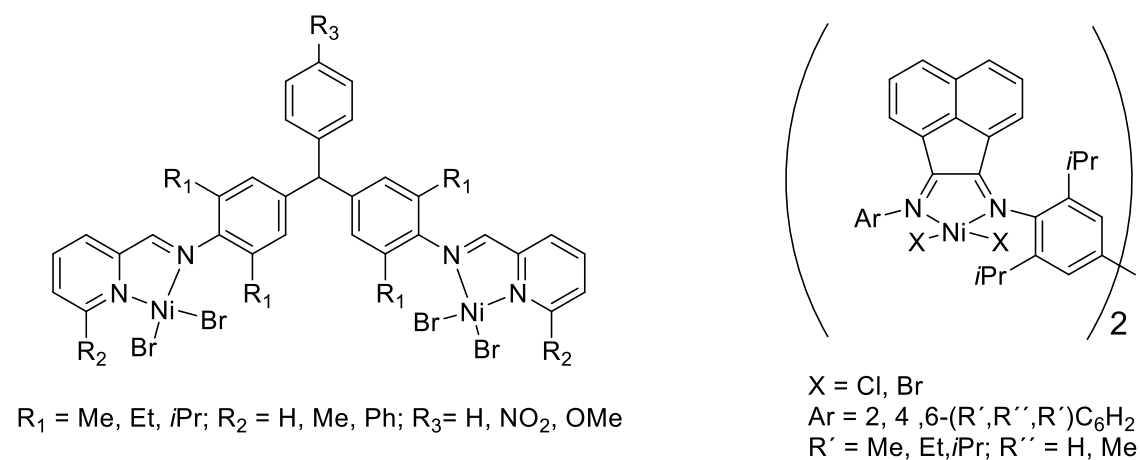
Esquema 1.3 Síntesis de un rotaxano *salen* de paladio reportada por I. Yoon *et al.*^[9]

Los materiales compuestos que contienen arreglos lineales de varios centros metálicos, pueden llegar a presentar características interesantes como la transferencia electrónica, compuestos de este tipo fueron sintetizados por Sleiman y colaboradores en 1997 quienes generaron pseudorotaxanos coordinados a dos centros metálicos de Cu(II), que en una disposición paralela de dos unidades, insertan un soporte rígido que actúa como ligante puente coordinándose a los dos centros de cobre (Esquema 1.4).^[10]



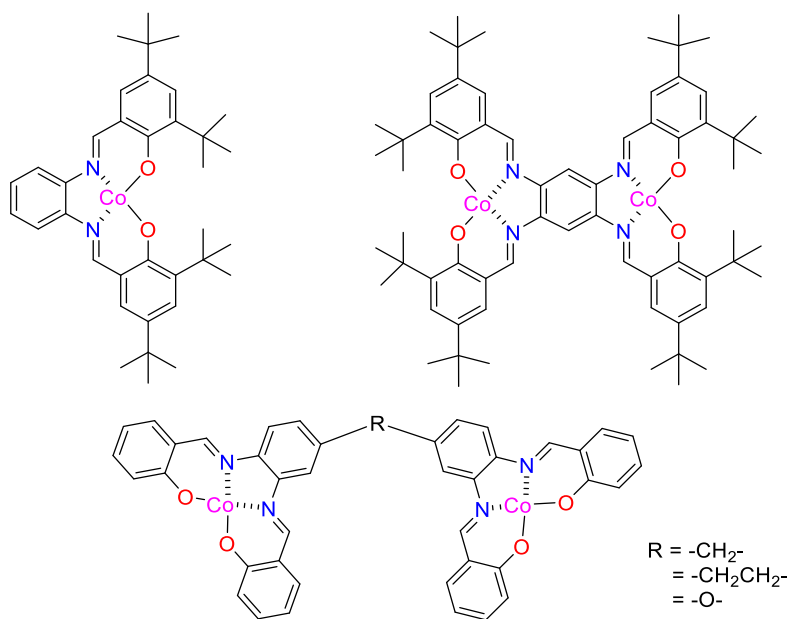
Esquema 1.4 Formación de un bis(pseudorotaxano) bimetalico de cobre con soporte rígido insertado a la vez en ambos macrociclos, reportado por H. Sleiman *et al.*^[10]

Un ejemplo altamente relevante de la capacidad catalítica de los compuestos multimetalicos fue presentado por I. Kim y colaboradores, quienes generaron complejos bimetalicos de iminopiridilo con Ni(II) aplicados en la polimerización/oligomerización de etileno, observándose una mayor actividad catalítica de los compuestos bimetalicos en comparación con derivados análogos monometalicos (Esquema 1.5).^[11]



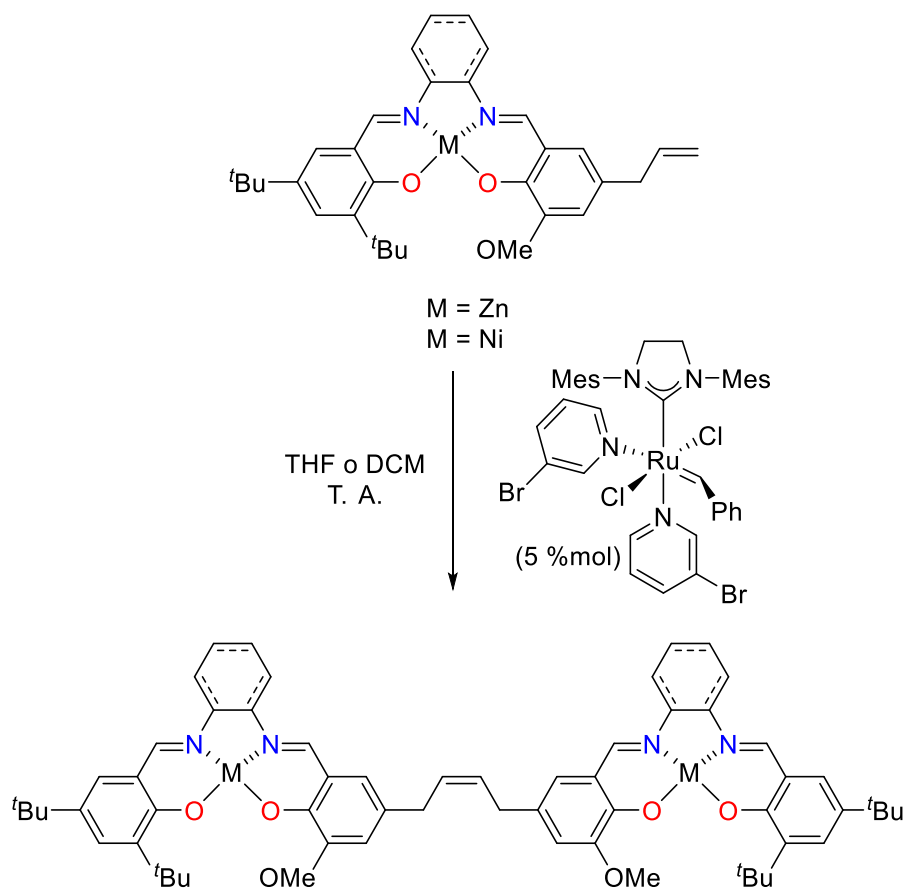
Esquema 1.5 Complejos bimetalicos de iminopiridilo de níquel preparados por I. Kim *et al.*^[11]

La cooperación multimetálica es un fenómeno donde dos o más centros metálicos tienen la capacidad de activar tanto a los reactivos electrofílicos como a los nucleofílicos, así como la capacidad de afectar las velocidades de reacción y la selectividad de las transformaciones químicas. Ejemplo de esto fue presentado por Shimakoshi y colaboradores, quienes lograron la síntesis de diversos complejos de cobalto bimetalicos usando ligantes bis(*salen*) (Esquema 1.6), que se encuentran unidos a través de conectores o linkers tanto flexibles como rígidos, donde la distancia entre los centros metálicos, al igual que su orientación difiere por el tipo de linker usado, y se comenta que dependiendo de esta distancia y del tipo de linker podría verse afectada la actividad catalítica del compuesto.^[12] Es entonces que se vuelve imprescindible la elección de un conector, si se tiene en mente la realización de una reacción o de un conjunto de reacciones que impliquen una catálisis cooperativa. Diversos investigadores como Jacobsen^[13] o Vagin,^[14] han generado complejos con dos o más centros metálicos, separados por un conector, que constan de centros metálicos diferentes (heterometálicos) o iguales (homometálicos), donde se documenta su actividad catalítica en diversas reacciones.

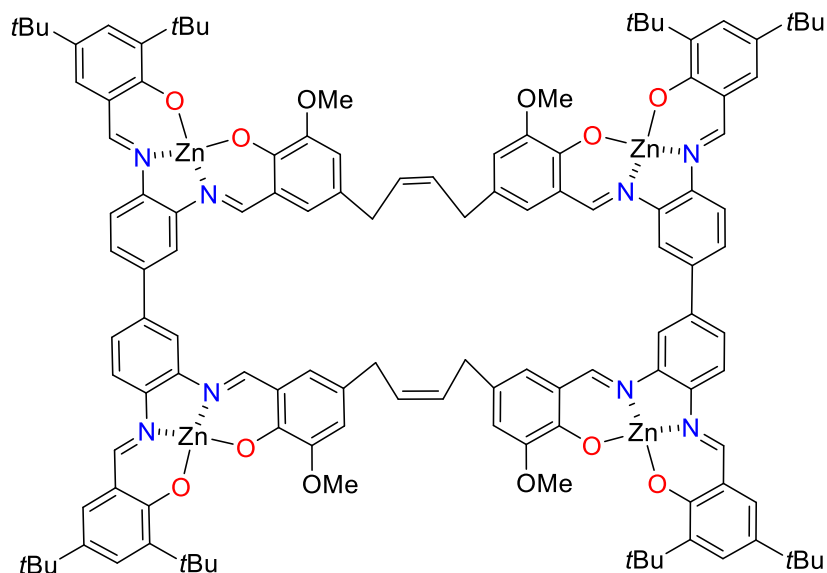


Esquema 1.6 Complejos de cobalto con ligantes *salen* y bis(*salen*) de estructura rígida (arriba) y flexible (abajo).^[12]

En el 2011 A.W. Kleij *et al.* reportaron la síntesis de estructuras homobimetálicas de Zn(II) y Ni(II) obtenidas a partir de complejos *salen* monometálicos funcionalizados con grupos alilo, los cuales fueron unidos entre sí mediante una reacción de metátesis de olefinas (Esquema 1.7). El grupo de trabajo incluso logró sintetizar ligantes con capacidad de coordinar hasta 4 centros metálicos de zinc y de níquel utilizando como precursor a la 3,3'-diaminobencidina para formar el correspondiente macrociclo tetranuclear (Esquema 1.8), estos derivados metálicos podrían tener una notable actividad catalítica debido a la cantidad de centros metálicos asociados por el ligante.^[15]

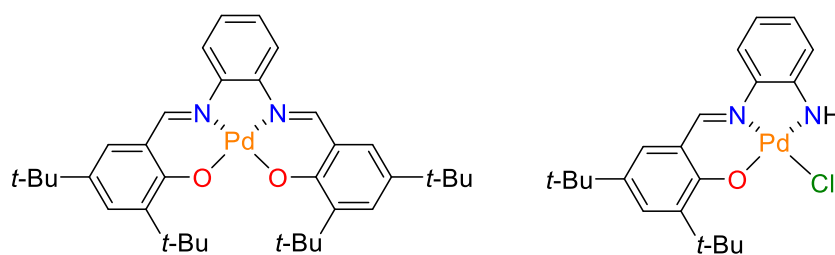


Esquema 1.7 Complejos homobimetálicos de zinc y de níquel preparados por A.W. Kleij *et al.* en 2011.^[15]

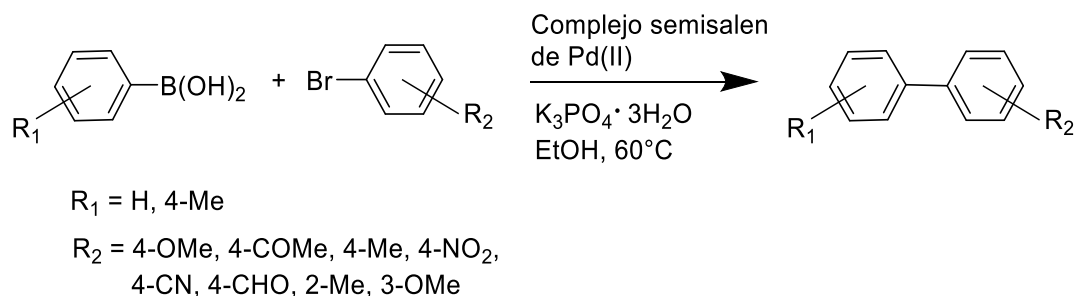


Esquema 1.8 Complejo cíclico tetranuclear de zinc sintetizado en 2011 por A.W. Kleij *et al.*^[15]

Por otra parte, Ping Liu y colaboradores en 2010 sintetizaron compuestos de Pd(II) usando ligantes *salen* y medio *salen* (Esquema 1.9), que mostraron una gran estabilidad. Su investigación no sólo se enfocó hacia la síntesis de los complejos, sino que este grupo de investigación también reportó el estudio de la actividad catalítica del compuesto con el ligante medio *salen* de Pd(II) en la reacción de Suzuki–Miyaura para la formación de enlaces C-C generando bifenilos. (Esquema 1.10).^[16]

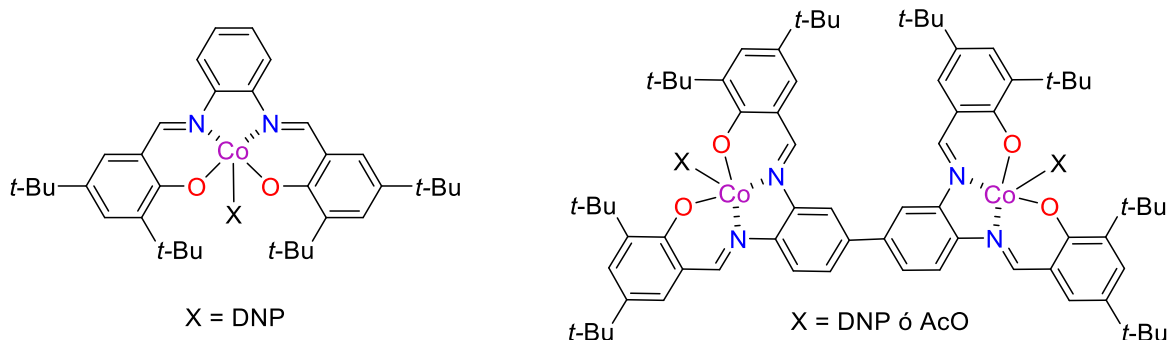


Esquema 1.9 Compuestos de paladio *salen* (izquierda) y medio *salen* (derecha) preparados por P. Liu *et al.* en 2010.^[16]



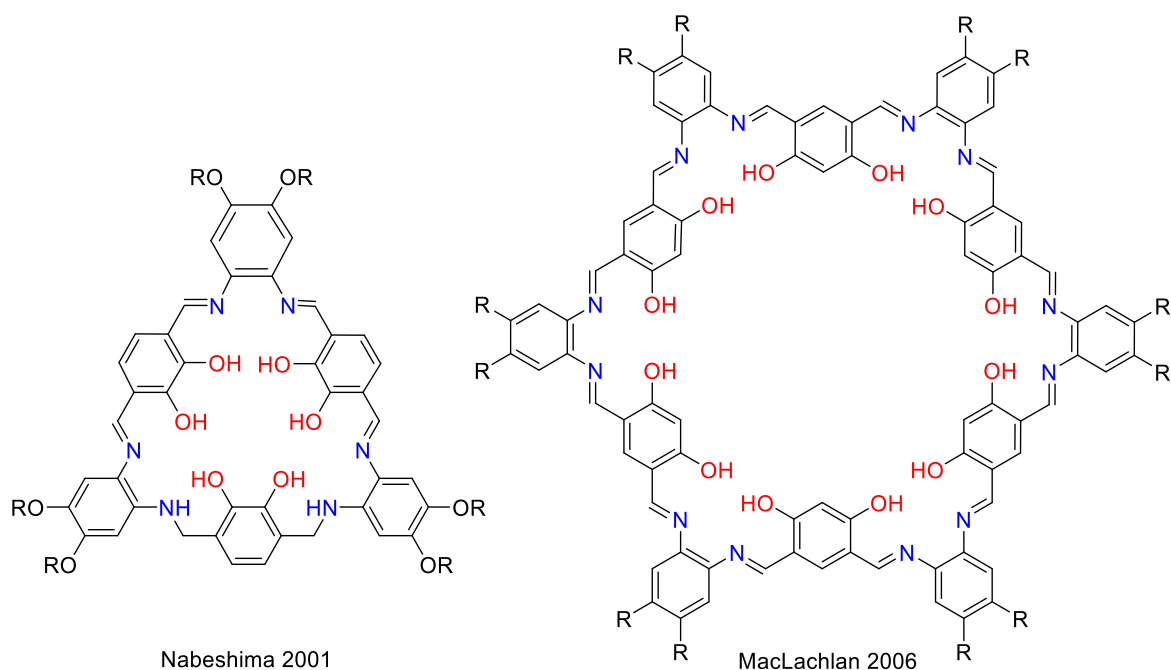
Esquema 1.10 Formación de enlaces C-C catalizada por complejos de paladio con ligante *semisalén*.

Xiang Li y colaboradores en 2016 reportaron la síntesis de estructuras *salén* monometálicas y bimetálicas con Co(III)X ($\text{X} = \text{acetato} (\text{AcO}^-)$, 2,4-dinitrofenolato (DNP)) (Esquema 1.11), cuyos ligantes son de tipo rígido con dos y cuatro iminas para uno y dos centros metálicos respectivamente, las cuales fueron usadas comparativamente en la reacción de catálisis para la copolimerización de óxido de propileno y CO_2 , de donde se concluyó que una mayor cantidad de centros metálicos permitió una mayor eficiencia de reacción.^[17]



Esquema 1.11 Complejos de cobalto mono y bimetálicos catalíticamente activos en la copolimerización de óxido de propileno y CO_2 sintetizados por X. Li *et al.* en 2016.^[17]

En investigaciones realizadas por MacLachlan en 2006 se muestra la síntesis de ligantes macrocíclicos de tipo *salén* con capacidad de coordinar hasta seis centros metálicos en su estructura (Esquema 1.12).^[18] Esta posibilidad de incrementar el número de centros metálicos coordinados en una misma estructura, ya había sido explorada en los trabajos de Nabeshima y colaboradores en 2001, donde logró la síntesis de ligantes con capacidad de alojar tres centros metálicos en ligantes macrocíclicos, lo que llevó al grupo de Nabeshima en 2009 a la síntesis de compuestos de coordinación con más de tres centros metálicos.

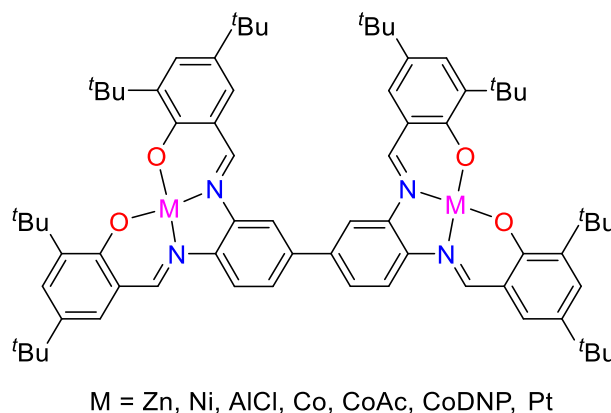


Esquema 1.12 Ligantes cíclicos con tres unidades *salen* (izquierda) preparados por Nabeshima^[19] y con seis unidades *salen* (derecha) preparados por MacLachlan.^[18]

En este último trabajo se encontró que el número de centros metálicos coordinados a una misma estructura fue dependiente del centro metálico a coordinar, reportando el uso de centros de Co(II), Ni(II) y Mn(II) para un total de 3, 6 y 7 centros coordinados por un mismo tipo de estructura.^[19]

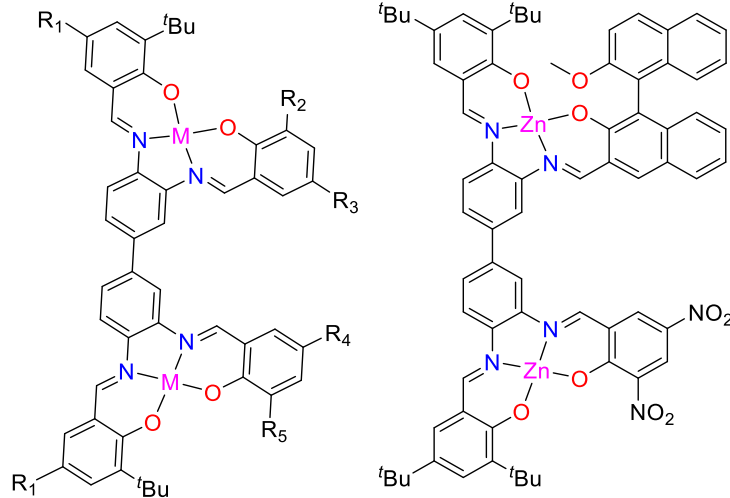
De hecho, se han publicado varias rutas de síntesis a partir de precursores *salen* y *bis(salen)* basados en la 3,3'-diaminobencidina. El correspondiente compuesto *bis(salen)* puede ser usado para preparar moléculas simétricas homobimetálicas con una variedad de metales como Zn, Ni, Al, Co y Pt, con potencial uso en catálisis homogénea y aplicaciones en química supramolecular (Esquema 1.13).^[17, 20-22] Por ejemplo, el compuesto dinuclear de aluminio fue empleado para la copolimerización de óxido de ciclohexeno y CO₂ con excelente selectividad, así como, en la polimerización de anhídrido ftálico y epóxidos.^[22] Mientras que el compuesto dinuclear de cobalto(III), como ya se mencionó, mostró una alta actividad catalítica en contraste con su análogo monometálico en la copolimerización de dióxido de carbono y óxido de propileno, por lo que los autores concluyen que los dos centros de cobalto en la estructura dinuclear podrían estar trabajando sinérgicamente debido a su estructura conjugada empleada como plataforma lo cual podría estar contribuyendo al mejoramiento de

su actividad catalítica.^[17] Y muy recientemente, el derivado dinuclear de platino fue empleado para la preparación de OLEDs fosforescentes que emiten luz roja con moderada eficiencia.^[21]



Esquema 1.13 Complejos homobimetálicos simétricos con ligante bis(*salen*).

Por su parte, las bisiminas derivadas de la 3,3'-diaminobencidina representan los primeros ejemplos de precursores para obtener derivados bis(*salen*) bimetalícos no simétricos en los cuales las propiedades electrónicas del centro metálico pueden ser reguladas por la introducción de diferentes salicilaldehídos.^[20] Adicionalmente, la construcción de compuestos asimétricos puede lograrse mediante el método plantilla donde el primer centro metálico sirve para estabilizar la unidad *salen* previniendo así la hidrólisis de la imina. Por lo que la adición de un segundo átomo metálico facilita la formación selectiva de derivados no simétricos pudiendo generarse compuestos con una periferia altamente funcionalizada (Esquema 1.14).^[23]

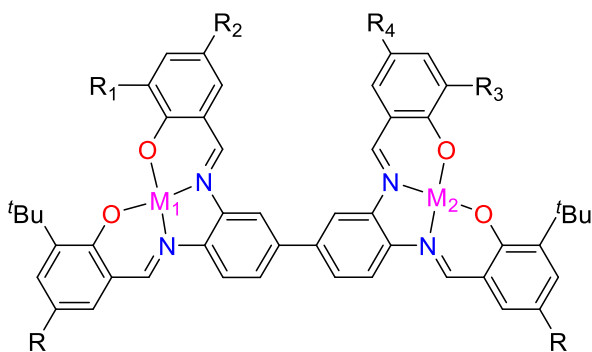


M	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
Zn	H	Cl	Cl	Cl	Cl
Zn	H	NO ₂	H	H	NO ₂
Zn	H	Cl	Cl	NO ₂	NO ₂
Zn	H	NO ₂	H	NO ₂	NO ₂
Zn	H	Br	H	NO ₂	NO ₂
Zn	H	<i>t</i> Bu	Br	NO ₂	NO ₂
Zn	H	H	Br	NO ₂	NO ₂
Zn	H	Alilo	H	NO ₂	NO ₂
Zn	H	Me	H	NO ₂	NO ₂
Zn	H	H	H	NO ₂	NO ₂
Zn	H	<i>t</i> Bu	H	NO ₂	NO ₂
Zn	H	OMe	Alilo	NO ₂	NO ₂
Ni	H	<i>t</i> Bu	H	NO ₂	NO ₂
Pt	Br	<i>t</i> Bu	Br	Br	<i>t</i> Bu
Pt*	Br	H	Br	Br	H

* H en lugar del *t*Bu en posición *orto*

Esquema 1.14 Compuestos homobimetalicos obtenidos mediante la combinación de distintos salicilaldehídos con la bisimina derivada de la 3,3'-diaminobencidina.^[20,21,23]

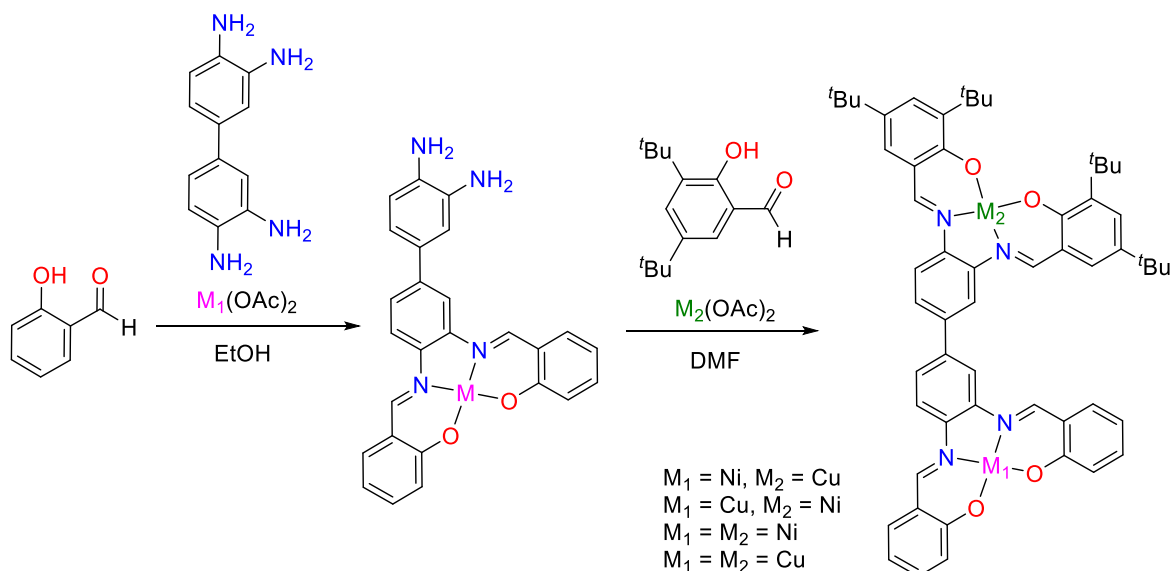
Este procedimiento fue entonces considerado como punto de partida por el mismo grupo de investigación de Kleij y colaboradores para la preparación de derivados *salen* heterobimetalicos los cuales tienen un alto potencial en catálisis homogénea (Esquema 1.15). Esta metodología permitió por primera vez la introducción de varias combinaciones de iones metálicos en los ligantes *salen*, principalmente iones diamagnéticos como Zn(II), Ni(II) y Pd(II) mientras que la síntesis de compuestos análogos con iones metálicos paramagnéticos como Mn(II) y Cu(II) ha sido muy poco explorada.^[6]



M ₁	M ₂	R	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
Ni	Zn	tBu	NO ₂	NO ₂	NO ₂	NO ₂
Ni	Zn	tBu	Cl	Cl	Br	H
Ni	Zn	tBu	Cl	Cl	tBu	tBu
Ni	Mn	tBu	Cl	Cl	NO ₂	NO ₂
Ni	Cu	tBu	Cl	Cl	Alilo	H
Ni	Pd	tBu	NO ₂	NO ₂	Cl	Cl
Ni	Pd	tBu	Cl	Cl	Cl	Cl
Pd	Ni	H	NO ₂	NO ₂	Cl	Cl
Pd	Ni	H	NO ₂	NO ₂	tBu	H
Pd	Ni	tBu	Cl	Cl	tBu	tBu
Pd	Zn	H	NO ₂	NO ₂	Br	H
Zn	Pd	tBu	NO ₂	NO ₂	Cl	Cl
Zn	Cu	tBu	NO ₂	NO ₂	Cl	Cl

Esquema 1.15 Compuestos heterobimetálicos obtenidos mediante síntesis modular usando el metal como plantilla.

Cabe señalar que en 2016 Sara Realista *et al.* sintetizaron compuestos homobimetálicos y heterobimetálicos de níquel(II) y cobre(II) partiendo también de la 3,3'-diaminobencidina con salicilaldehído (Esquema 1.16), sin embargo, esta metodología difiere de la reportada por A. Kleij y colaboradores debido a la posibilidad de generar otro tipo de compuestos *salen* asimétricos.^[24]



Esquema 1.16 Compuestos homo- y heterobimetálicos obtenidos mediante la combinación de distintos salicilaldehídos con la bisimina derivada de la 3,3'-diaminobencidina.^[24]

Adicionalmente, el grupo de investigación de S. Realista llevó a cabo la electropolimerización de algunos complejos heteronucleares de Cu(II)-Ni(II) sobre electrodos de carbón vítreo o platino y estos materiales poliméricos mostraron actividad catalítica en reacciones de reducción de oxígeno (ORR) en medio neutro, siendo los compuestos heterobimetálicos que contienen Cu(II) los más estables y los más activos en la reducción de oxígeno.^[24]

Este logro es sin lugar a duda un gran avance en el campo de los catalizadores bimetálicos basados en ligantes *salen* ya que estas especies heterobimetálicas podrían ser usadas en procesos catalíticos cooperativos, procesos multietapas en “one-pot” y en la preparación de materiales multifuncionales.

Hipótesis

La síntesis y modificación de éteres corona bis(areno) mediante reacciones de nitración, hidrogenación y condensación de las aminas resultantes con un salicilaldehído y, por otra parte, la condensación de estructuras tipo bifenilo funcionalizadas con grupos amina y salicilaldehído, permitirán la obtención de ligantes "*salen*" capaces de coordinar en la misma molécula o plataforma dos diferentes metales de transición con potencial uso en la catálisis cooperativa de reacciones de epoxidación de alquenos y de condensación de CO₂ con epóxidos.

Objetivos

Objetivo general

Sintetizar complejos bis(*salen*) bimetálicos empleando éteres corona bis(areno) y estructuras bifenilo como plataformas de construcción y realizar su caracterización por diversas técnicas espectroscópicas y espectrométricas.

Objetivos específicos

1. Sintetizar éteres corona funcionalizados con ligantes *salen* a partir del éter corona dibenzo-24-corona-8 y coordinarlos a diversos centros metálicos.
2. Sintetizar éteres corona funcionalizados con ligantes *salen* coordinados a centros metálicos, a partir de dos complejos monometálicos *salen*-catecol con centros metálicos M y M' y enseguida construyendo una parte del éter corona sobre el catecol de cada complejo, para finalmente ensamblarlos.
3. Sintetizar compuestos homobimetálicos y heterobimetálicos usando como soporte una estructura bifénlica funcionalizada con ligantes *salen* a partir de 3,3'-diaminobencidina.

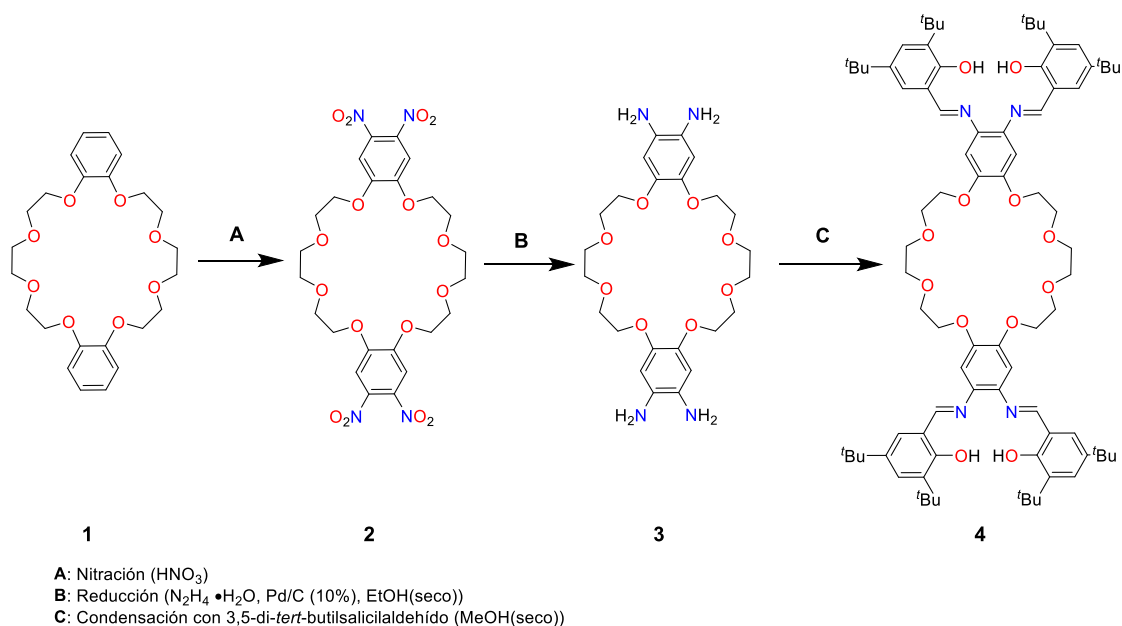
Capítulo 2

Resultados y discusión.

La síntesis de moléculas orgánicas capaces de soportar más de un centro metálico ha despertado el interés de muchos grupos de investigación alrededor del mundo.^[5] Especialmente se ha hecho un gran esfuerzo en la obtención de moléculas heterometálicas que dan la posibilidad de llevar a cabo transformaciones específicas catalizadas por metales de transición de manera cooperativa.^[25] En este capítulo se describirán las correspondientes rutas de reacción para la preparación de diversos compuestos homo- y hetero-bimetálicos, así como la caracterización llevada a cabo .

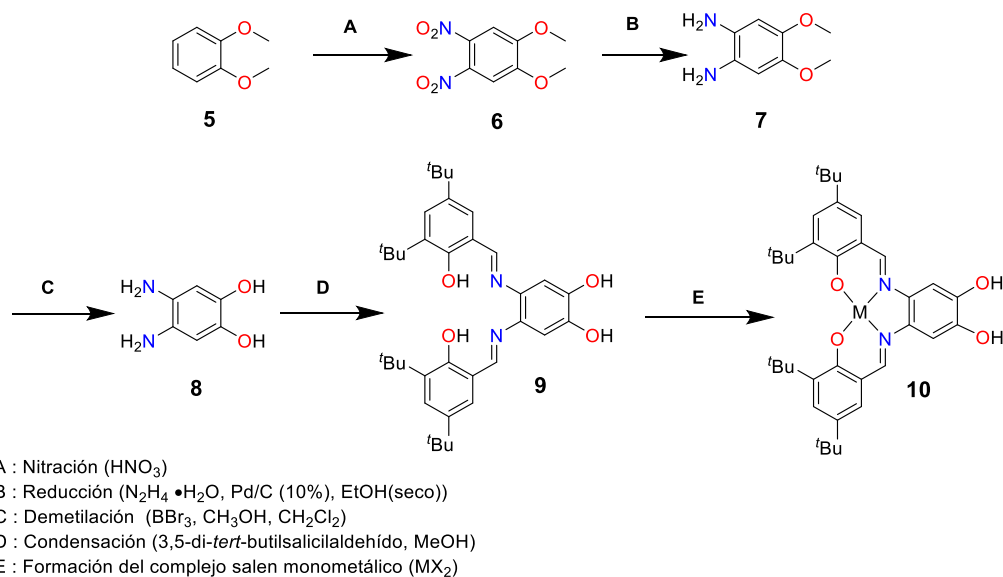
2.1. Compuestos bis(*salen*) macrocíclicos con plataforma de éteres corona

En el presente trabajo, la síntesis de ligantes orgánicos bis(*salen*) derivados de éteres corona se diseñó originalmente por dos rutas. En la ruta inicial se planteó partir de un éter corona, que sería funcionalizado con bases de Schiff de tal manera que el producto pudiera funcionar como plataforma para la coordinación de dos metales de transición (Esquema 2.1).

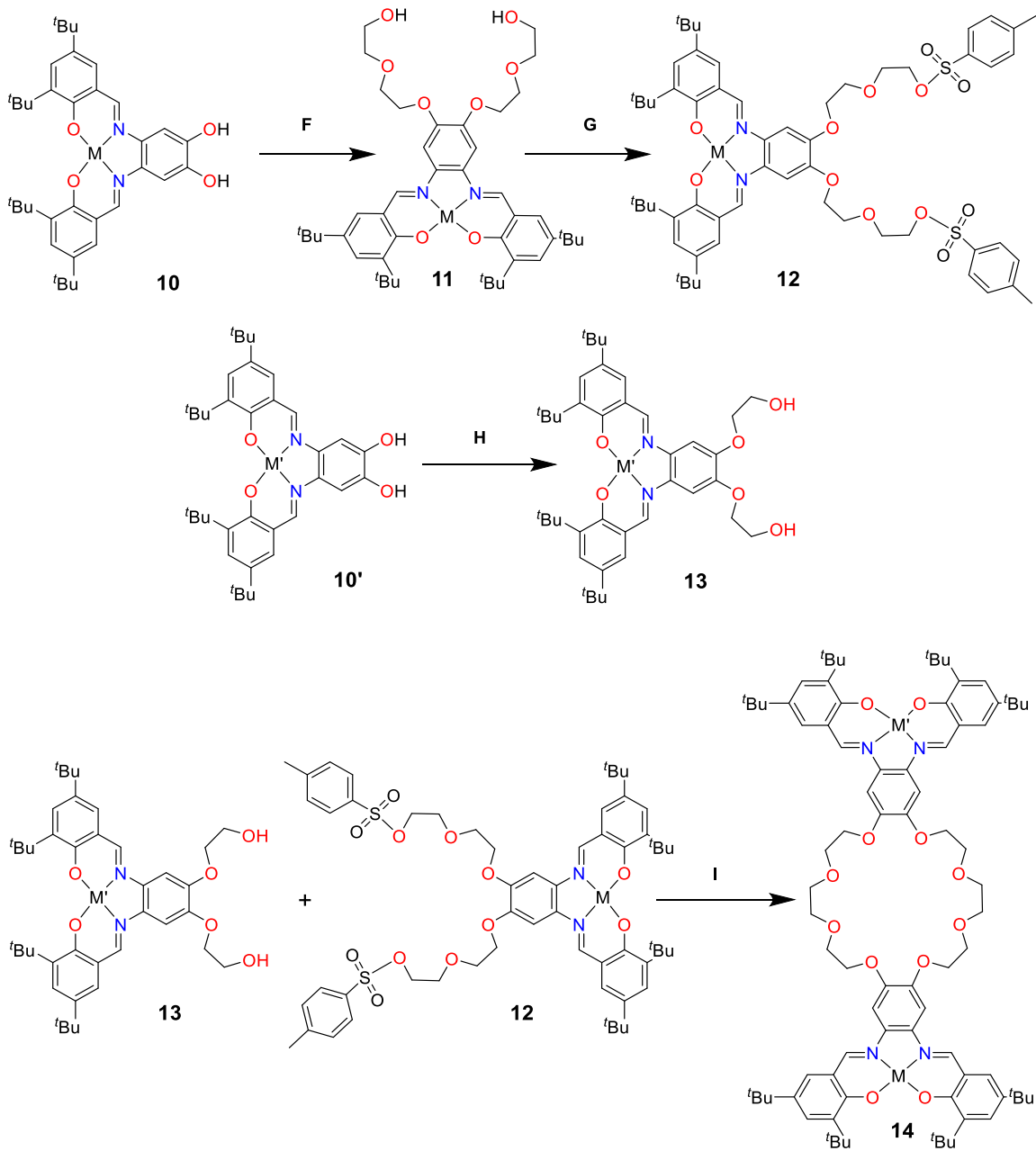


Esquema 2.1 Reacciones propuestas para la obtención del compuesto bis(*salen*) **4** partiendo del éter 24-corona-8 (**1**).

La segunda ruta planteó el objetivo de generar los complejos monometálicos *salen*-catecol (**10**) de manera separada para, después de una serie de reacciones de funcionalización del catecol, unirlos mediante la formación de un éter corona. Ésta presentaba como ventaja la utilización de un compuesto comercial más barato, el veratrol (**5**), aunque claramente, esta segunda ruta implicaba más pasos de reacción (Esquema 2.2 y Esquema 2.3).



Esquema 2.2 Ruta de síntesis propuesta para la preparación del compuesto *salen*-catecol (**10**) a partir de veratrol (**5**).



F : Adición de 2-(2-cloroetoxi)etanol
 G: Adición de cloruro de *p*-toluensulfonilo
 H: Adición de 2-cloroetanol
 I: Formación del complejo bis(*salen*) heterobimetálico

Esquema 2.3 Reacciones propuestas para la obtención del compuesto **14** partiendo del compuesto *salen*-catecol (**10**).

2.1.1 Síntesis y caracterización del compuesto 2 [C₂₄H₂₈N₄O₁₆] (RUTA 1)

Para la obtención de **4**, mediante la primera ruta de síntesis propuesta, se partió del compuesto comercial dibenzo-24-corona-8 (**1**) empleando la metodología reportada por D.T. Rosa en su tesis doctoral,^[8] donde se describe la preparación de un compuesto bis(*salen*) con plataforma de éter corona análogo a **4** a través de una reacción de condensación entre un aldehído y los anillos aromáticos funcionalizados con aminas, presentes en el éter dibenzo-18-corona-6 usado como soporte. Los grupos amina se obtuvieron a partir de la reducción de grupos nitro en los anillos aromáticos, los que a su vez se insertaron por medio de la nitración de los anillos correspondientes. En el presente trabajo, con la finalidad de obtener el compuesto tetranitrado (**2**),^[26] el compuesto comercial dibenzo-24-corona-8 (**1**) fue adicionado a una disolución de ácido nítrico concentrado en un baño de hielo (Esquema 2.1), observándose la formación de un sólido amarillo con tonalidades rojas al momento de la adición. Posteriormente, el baño de hielo se retiró y el sistema se llevó a temperatura de reflujo, observándose que el sólido amarillo se disolvía rápidamente formando una disolución rojiza y el desprendimiento de gases del mismo color. El sistema se mantuvo a reflujo, y se dio por terminada la reacción cuando el sistema dejó de emitir gases, al cabo de un tiempo total de reacción de 6 horas. Finalmente, se agregó agua destilada fría, se filtró el sólido amarillo formado, y se lavó con una disolución acuosa de NaHCO₃ o KHCO₃. Sin embargo, el análisis por cromatografía en capa fina y la espectroscopía de RMN de ¹H indicaron la presencia de productos parcialmente nitrados. Por lo tanto, para lograr la obtención del producto deseado, la nitración se realizó varias veces y se hizo el seguimiento por cromatografía en capa fina hasta obtener un sólido de color amarillo opaco, el cual se purificó mediante recristalización sucesiva en EtOH obteniendo a **2** en un rendimiento del 22 %. La caracterización del producto se llevó a cabo por RMN de ¹H y ¹³C. En el espectro de RMN de ¹H que se muestra en la Figura 2.1 se puede observar un conjunto de cuatro señales pertenecientes al compuesto **2** junto con tres señales adicionales que corresponden a disolventes. La señal singulete ubicada en 7.426 ppm la cual integra para cuatro hidrógenos, corresponde a todos los hidrógenos de los anillos aromáticos. La señal singulete en 3.603 ppm y los multipletes centrados en 4.174 y 3.757 ppm, con una integral relativa de ocho cada uno, corresponden respectivamente a los hidrógenos metilénicos H4, H3 y H2 del éter corona. El número de señales observadas, sus integrales relativas, así como las multiplicidades corroboran la

estructura esperada, y coinciden con los datos del espectro reportado.^[26] En el espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **2** (Figura 2.2), se muestra un conjunto de seis señales, la señal ubicada a campo bajo en 152.21 ppm corresponde a los cuatro carbonos C2 de los fenilos que encuentran enlazados a los grupos NO_2 , mientras que la señal con un desplazamiento de 137.72 ppm corresponde a los carbonos fenólicos C1 enlazados a los oxígenos del éter corona. Adicionalmente, los carbonos C3 del anillo aromático enlazados a hidrógeno tienen un desplazamiento de 109.70 ppm y el conjunto restante de tres señales con desplazamientos en 71.73, 71.07 y 69.77 ppm pertenecen a los carbonos metilénicos del éter corona, C4, C5 y C6.

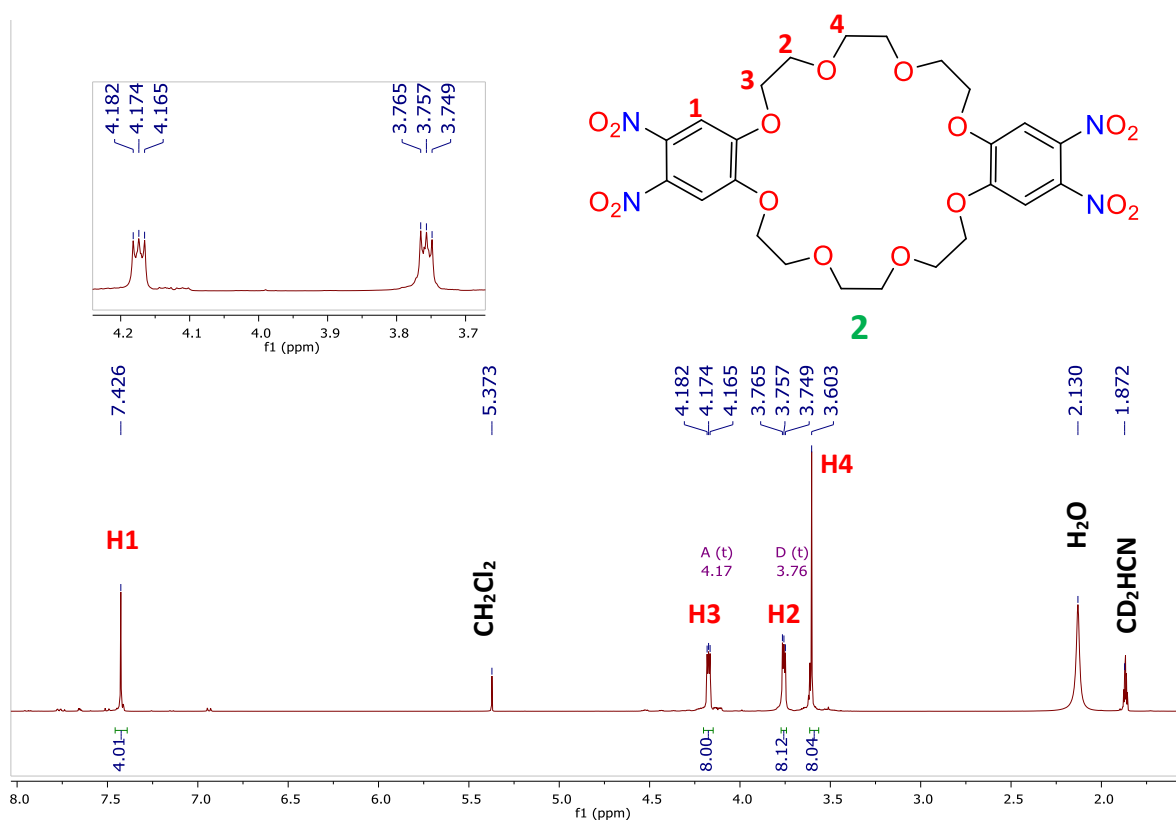


Figura 2.1 Espectro de RMN de ^1H del tetranitro-24-corona-8 **2** a 500 MHz en CD_3CN .

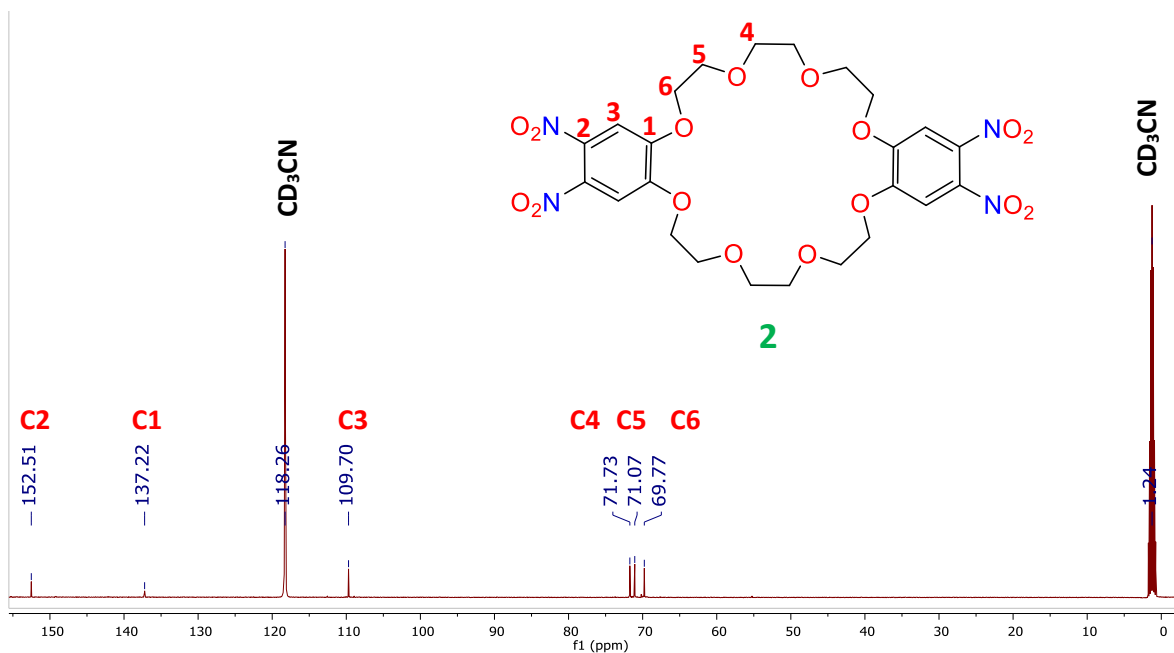


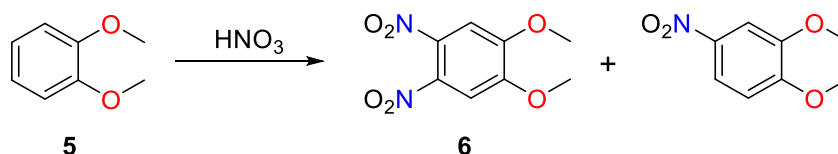
Figura 2.2 Espectro de RMN de ¹³C de tetranitro-24-corona-8 **2** a 125 MHz en CD₃CN.

La hidrogenación de **2** para producir **3**, empleando N₂H₄ en MeOH (seco) sobre Pd/C a temperatura ambiente ó H₂ y Pd/C, no fue exitosa recuperándose materia prima o una mezcla de productos inestables sensibles al aire los cuales aun usando técnicas Schlenk bajo atmósfera inerte no se aislaron. Esto aunado al bajo rendimiento de **2** y a que se disponía sólo de una pequeña cantidad de materia prima dibenzo-24-corona-8 (**1**), la cual posee un costo elevado, en este punto se consideró la posibilidad de continuar el proyecto desde el enfoque de la segunda ruta de reacción partiendo del compuesto comercial veratrol (**5**) (Esquema 2.2).

2.1.2 Síntesis y caracterización del compuesto dinitroveratrol **6** [C₈H₈N₂O₆] (RUTA 2)

Como primer paso de la segunda ruta de síntesis propuesta, se llevó a cabo la nitración del veratrol (**5**).^[8] Para esto, en un baño de hielo se colocó un matraz bola conteniendo ácido nítrico y se incorporó por goteo el veratrol (**5**), observando la formación de un precipitado de color amarillo-anaranjado. Enseguida, se retiró el baño frío, se ensambló un sistema de reflujo y se procedió a calentar la mezcla hasta una temperatura de 60 °C, temperatura a la cual comenzó un desprendimiento de vapores de color rojo intenso y el sólido se disolvió completamente. Estas condiciones se mantuvieron durante 6 horas o hasta no percibir la generación de vapores. Enseguida se agregó agua destilada helada al sistema y se observó la

presencia de un precipitado amarillo el cual se filtró al aire y se lavó con una disolución de KHCO_3 . El sólido amarillo obtenido contenía una mezcla de nitroveratrol y dinitroveratrol (**6**) en una relación 1.30:1.0 respectivamente (Esquema 2.4), lo cual se dedujo a partir del espectro de RMN de ^1H (Figura 2.3).



Esquema 2.4 Reacción de nitración de veratrol **5**.

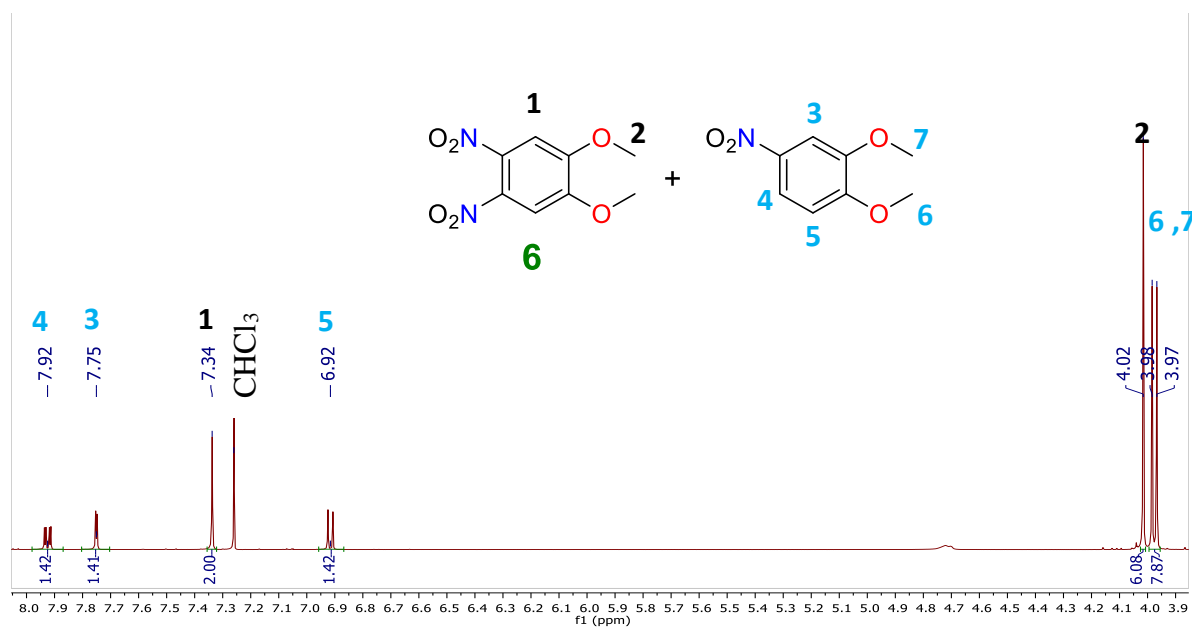


Figura 2.3 Espectro de RMN de ^1H de la mezcla de nitroveratrol y dinitroveratrol (**6**) en CDCl_3 .

Para purificar **6**, se realizó una recrystalización en EtOH en el cual la mezcla es parcialmente soluble. La suspensión correspondiente se calentó hasta disolverse completamente el sólido y mediante la disminución rápida de temperatura, colocando el matraz con la disolución en un baño de hielo, se generaron cristales. Los cristales obtenidos de color amarillo intenso se filtraron en frío y se repitió el procedimiento 5 a 8 veces hasta obtener el compuesto **6** puro. Con esta metodología el máximo rendimiento obtenido del dinitroveratrol (**6**) fue del 53%.

Las aguas madres se concentraron y se pasaron a través de una columna cromatográfica, aislando así el compuesto mononitrado en un rendimiento del 36%. Este compuesto mononitrado aislado se nitró adicionalmente permitiendo obtener, una cantidad más del compuesto dinitrado **6**. Este producto se caracterizó por espectroscopía infrarroja (IR) y de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C , corroborando así la obtención y pureza de **6**.

El espectro de RMN de ^1H del compuesto **6** puro (Figura 2.4) muestra un singulete en 7.35 ppm, zona típica de hidrógenos aromáticos, que integra para dos hidrógenos y un singulete en 4.02 ppm característico de los metilos pertenecientes a grupos éter, con un valor de integración correspondiente a seis hidrógenos. Adicionalmente, en el espectro de RMN de ^{13}C (Figura 2.5) se observan las cuatro señales esperadas correspondientes al compuesto de las cuales tres pertenecen al anillo aromático con los desplazamientos químicos en 151.87, 136.72 y 106.97 ppm y una más con el desplazamiento químico en 57.07 ppm que corresponde al grupo metoxi.

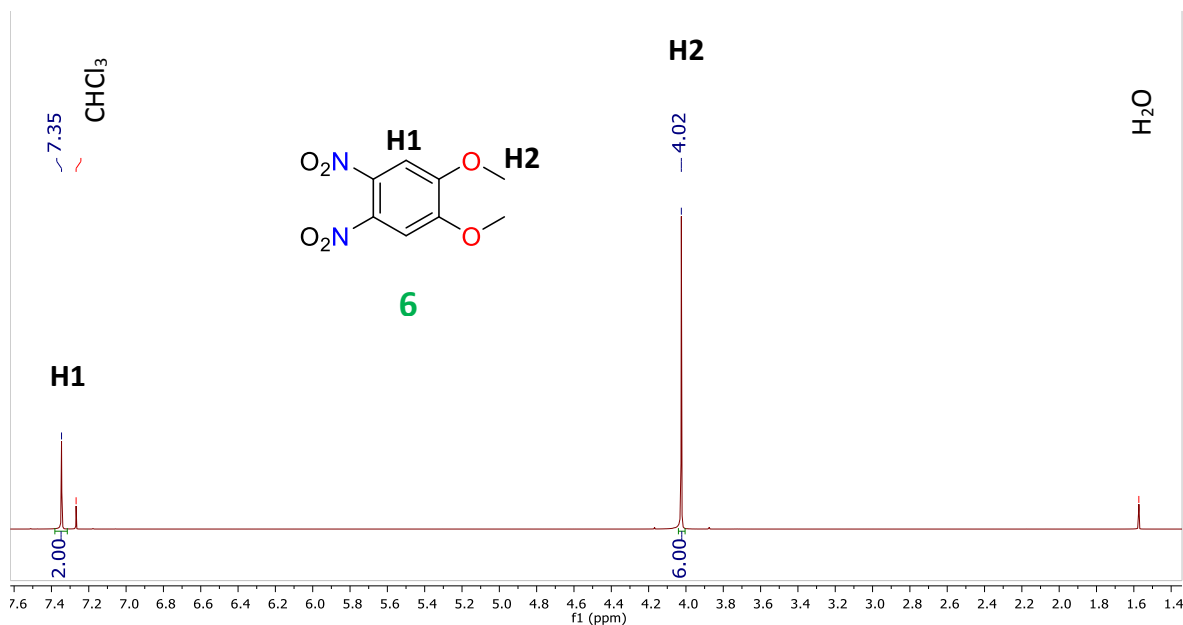


Figura 2.4 Espectro RMN de ^1H de dinitroveratrol (**6**) a 500 MHz en CDCl_3 .

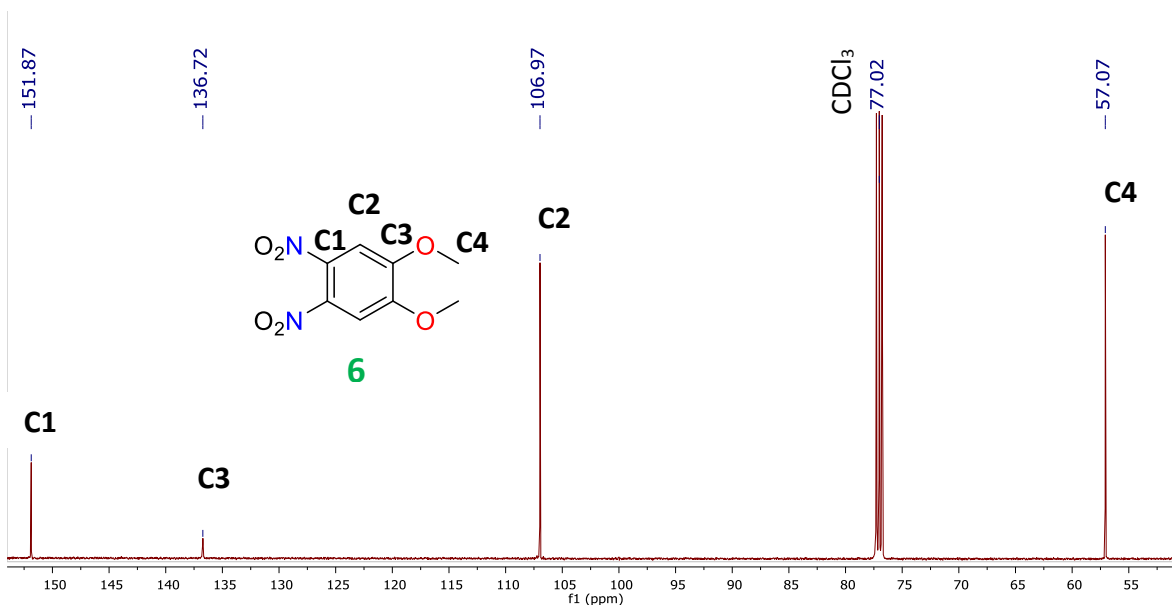


Figura 2.5. Espectro RMN de ^{13}C de dinitroveratrol (**6**) a 125 MHz en CDCl_3 .

El espectro de IR de **6** (Figura 2.6) muestra bandas en las zonas características de las vibraciones asimétricas y simétricas del grupo NO_2 de $1600\text{-}1500$ y $1390\text{-}1200$ cm^{-1} , respectivamente,^[27] las cuales son normalmente finas pero su posición exacta depende de la sustitución y grado de insaturación en las vecindades del grupo NO_2 . En el espectro mostrado se observan varias bandas por debajo de 1600 cm^{-1} en estos intervalos. Por otra parte, las bandas de estiramiento simétrico y asimétrico C-O-C que normalmente aparecen alrededor de 1049 y 1232 cm^{-1} , respectivamente, ambas se observan en el espectro. Mientras que las bandas de estiramiento C=C del anillo aromático normalmente se observan entre $1601\text{-}1501$ cm^{-1} y las bandas debidas a la flexión fuera y dentro del plano del enlace C-H del anillo aromático y flexión C-H de los grupos metilos presentes en la molécula se esperan entre $790\text{-}770$ cm^{-1} y flexión fuera del plano del anillo aromático alrededor de 659 cm^{-1} . La zona de las vibraciones de estiramiento C-H en el espectro de **6** también presenta bandas arriba y debajo de 3000 cm^{-1} , lo que es consistente con la presencia de enlaces C-H aromáticos y C-H de los grupos CH_3 .

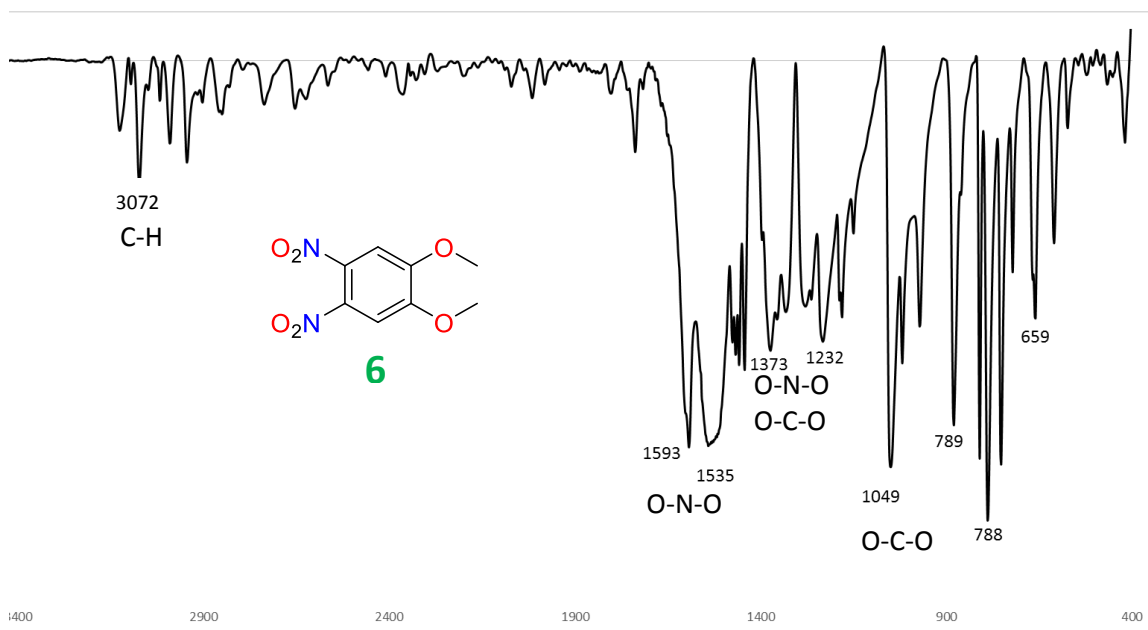
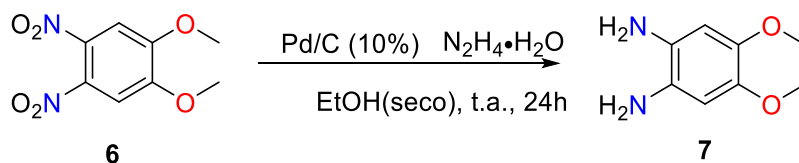


Figura 2.6 Espectro en el IR del compuesto dinitroveratrol (**6**) en KBr.

2.1.3 Síntesis y caracterización del compuesto diaminoveratrol **7** [C₈H₁₂N₂O₂]

Continuando con la segunda ruta de síntesis el siguiente paso es la obtención de la diamina (**7**) (Esquema 2.5). Para esto los cristales de dinitroveratrol (**6**) se colocaron en un matraz Schlenk bajo atmósfera inerte y se adicionó Pd/C al 10%, seguido de EtOH seco como disolvente, posteriormente, la mezcla se agitó hasta homogeneizarla y mediante el uso de una jeringa se incorporó por goteo N₂H₄·H₂O, provocando en el sistema un leve calentamiento y un cambio brusco de color de amarillo intenso a morado. Durante el transcurso de la reacción se continuaron apreciando cambios de color a rojo, naranja, verde, amarillo y finalmente se consideró la reacción terminada al momento de tornarse incolora, como está descrito en la literatura.^[8] La disolución incolora se filtró y se llevó a sequedad observándose un ligero cambio de color a amarillo pálido, el cual se perdió después de hacerle lavados con isopropanol, después de ello se observó la formación de cristales incoloros que corresponden al diaminoveratrol (**7**). Los cristales incoloros cambiaron en menos de 5 min a una tonalidad café en presencia de aire y de luz. Por tal motivo, para su resguardo se utilizan frascos ámbar y atmósfera inerte para evitar su descomposición. El producto **7** se pesó, obteniéndose en un

rendimiento del 17 %, y se caracterizó por espectroscopía de RMN de ^1H (Figura 2.7) para corroboración de su obtención y pureza.



Esquema 2.5 Reacción de reducción del dinitroveratrol **6** para la obtención del diaminoveratrol **7**.

En el espectro de RMN de ^1H del compuesto **7** (Figura 2.7), a campo más alto, la señal ancha ubicada en 3.21 ppm, con valor de integración relativa de cuatro hidrógenos, corresponde a los grupos amina NH_2 (H3 en la estructura). Hacia campo más bajo, la señal encontrada en 3.80 ppm corresponde a los hidrógenos de los grupos metoxi H2, aunque integra para un valor mayor a seis hidrógenos debido a que se traslapa con señales de etanol, disolvente empleado en la preparación del compuesto. Finalmente, a campo todavía más bajo, la señal singulete con desplazamiento en 6.38 ppm, la cual integra para dos protones, fue asignada a los hidrógenos del anillo aromático, H1.

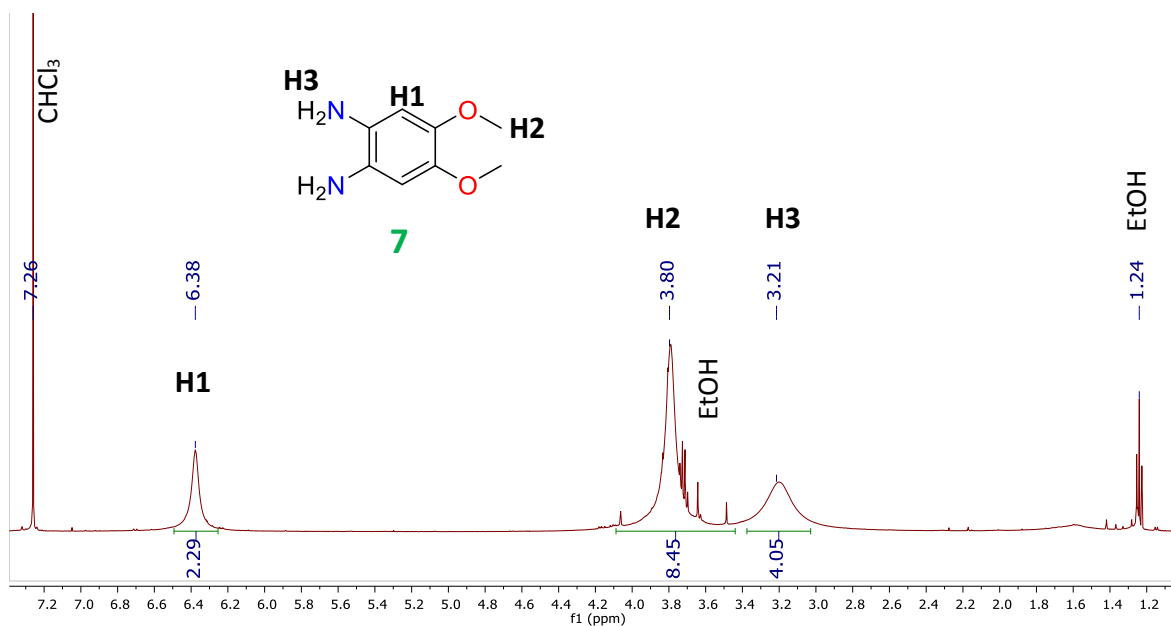


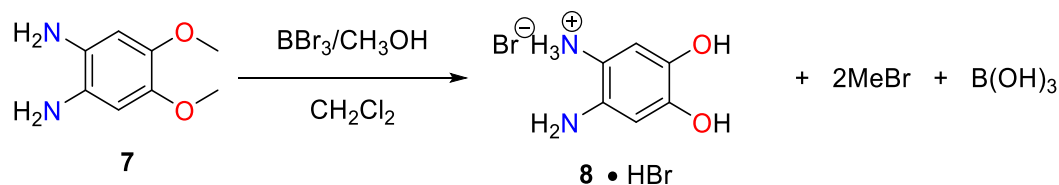
Figura 2.7 Espectro de RMN de ^1H del diaminoveratrol (**7**) en CDCl_3 .

Cabe señalar que posteriormente se intentó preparar en repetidas ocasiones el diaminoveratrol (**7**) empleando la metodología descrita previamente pero el producto se obtuvo en mucho menor rendimiento o no se obtuvo. Inclusive se modificó la metodología usando más carga de catalizador, disolvente seco y húmedo, haciendo el procesamiento del crudo de reacción tanto en atmósfera inerte como al aire y cambiando la hidrazina por hidrógeno gas, con base en la metodología patentada de Delorme D. y colaboradores,^[28] pero siempre con los mismos resultados.

2.1.4 Síntesis y caracterización del compuesto diaminocatecol 8·HBr

No obstante los problemas en la reproducibilidad del compuesto **7**, con la pequeña cantidad del compuesto aislado se continuó con la obtención del compuesto diaminocatecol **8** (Esquema 2.6). Para esto, en un matraz Schlenk bajo atmósfera inerte se introdujo el diaminoveratrol (**7**) y usando una cánula se le incorporó CH₂Cl₂ seco y con una jeringa, lentamente, se adicionó BBr₃, observándose una reacción violenta con desprendimiento de gases y cambiando rápidamente el color de la disolución de una tonalidad verdosa a una rojiza oscura por lo que inmediatamente el sistema se colocó dentro de un baño de hielo. Después de 24 h de reacción se adicionó MeOH para eliminar el BBr₃ residual, observándose la formación de tres fases con colores distintos (verde, rojo y morado) las cuales bajo agitación formaron una mezcla turbia de color oscuro, la agitación se mantuvo durante 24 horas más. Con base en la referencia,^[8] la mezcla de reacción se llevó a sequedad usando presión reducida y se redisolvió nuevamente en la mínima cantidad de metanol para asegurar la neutralización del BBr₃, enseguida se adicionó hexano obteniéndose dos fases, una de color amarillo y la correspondiente al compuesto de interés de color morado. Posteriormente, la capa morada se separó empleando una cánula y la extracción con hexano se repitió tres veces. Esta fracción de color morado se llevó a sequedad usando presión reducida, aislándose así el compuesto diaminocatecol **8** hidrobromado en un rendimiento del 70%. Éste se analizó por espectroscopía infrarroja (IR) para corroborar su obtención (Figura 2.8) y se le realizó cromatografía en capa fina (TLC) para conocer su pureza. En el espectro infrarrojo se aprecia la banda ancha de estiramiento O-H del alcohol que probablemente está traslapada con las bandas de estiramiento N-H de la amina y del grupo amonio de las cuales se reporta que

también son anchas.^[27] Además, el grupo NH_3^+ absorbe entre 1600 y 1504 cm^{-1} generando bandas de flexión simétrica y asimétrica del ion amonio análogas a las bandas generadas en grupos metilos. Sin embargo, estas bandas probablemente se traslapan también con bandas generadas por el estiramiento $\text{C}=\text{C}$ del anillo aromático que normalmente aparecen entre 1400 - 1600 cm^{-1} . Mientras que las bandas en 1072 y 867 cm^{-1} se pueden asignar a la flexión en el plano y a la flexión fuera del plano del enlace $\text{C}-\text{H}$, respectivamente.^[27] Por otro lado, la placa de cromatografía mostró que el producto contenía una impureza por lo que fueron necesarios más lavados con hexano hasta la obtención del producto puro con un $R_F = 0.0$ en hexano. Por otra parte, el compuesto presentó una baja solubilidad en disolventes clorados, por lo cual cloroformo deuterado no fue viable para usarlo como disolvente en los estudios de RMN, y es insoluble en disolventes hexano, tolueno, THF y acetato de etilo.



Esquema 2.6 Reacción de desmetilación del diaminoveratrol para la obtención de **8·HBr**.

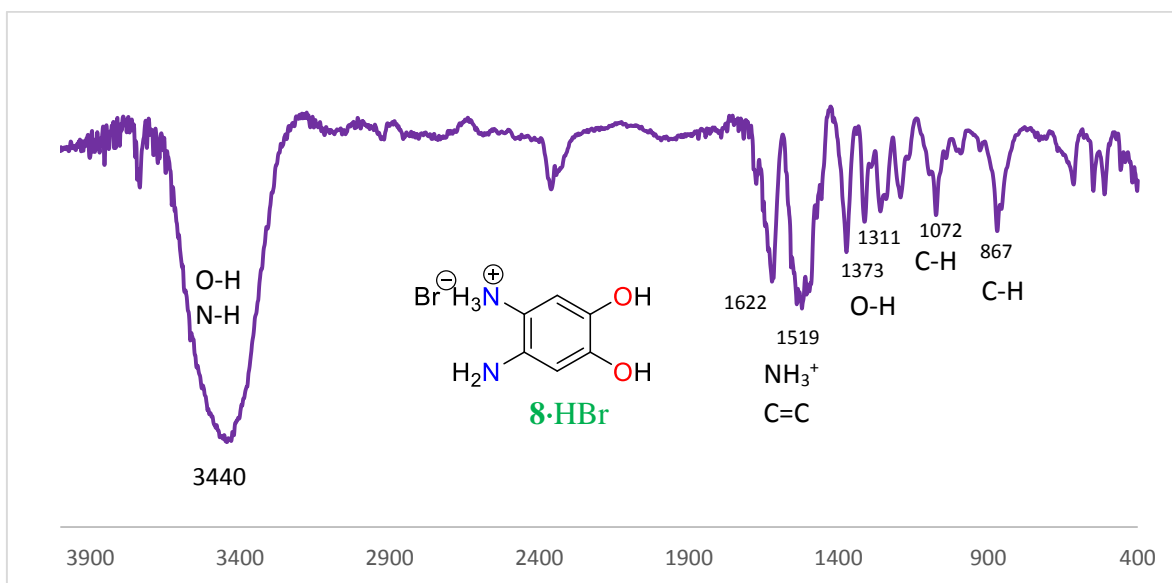


Figura 2.8 Espectro en el IR de **8·HBr**, en pastilla de KBr.

A este punto y con base en la falta de reproducibilidad en los experimentos de reducción de los grupos nitro del dinitroveratrol **6** para obtener el compuesto diaminoveratrol **7** y en la alta

dificultad en la síntesis del compuesto desmetilado diaminocatecol **8**, esta última debida a la alta actividad del BBr_3 empleado para desmetilar el compuesto **7**, la segunda ruta para la preparación de compuestos bis(*salen*) macrocíclicos con éteres corona, tampoco resultó viable, por lo que la propuesta de usar los éteres corona como plataforma para la introducción de las cuatro bases de Schiff fue descartada. Se tomó entonces la decisión de mantener la idea fundamental del proyecto buscando generar una estructura con dos ligantes *salen*, coordinados a dos centros metálicos que tengan la capacidad de realizar funciones catalíticas complementarias, por un lado, la epoxidación de alquenos y por otro la condensación de dióxido de carbono con epóxidos para generar carbonatos cíclicos. Para esto, se optó por un soporte bifenilo en lugar del éter corona y se eligieron preferentemente metales de cuyos complejos se encuentra reportado su uso en reacciones catalíticas para la generación de epóxidos a partir de alquenos (Mn, Cr)^[29,30] y, por otra parte, metales que han mostrado la capacidad de condensar CO_2 con epóxidos para formar carbonatos cíclicos (Zn, Cu, Co).^[31]

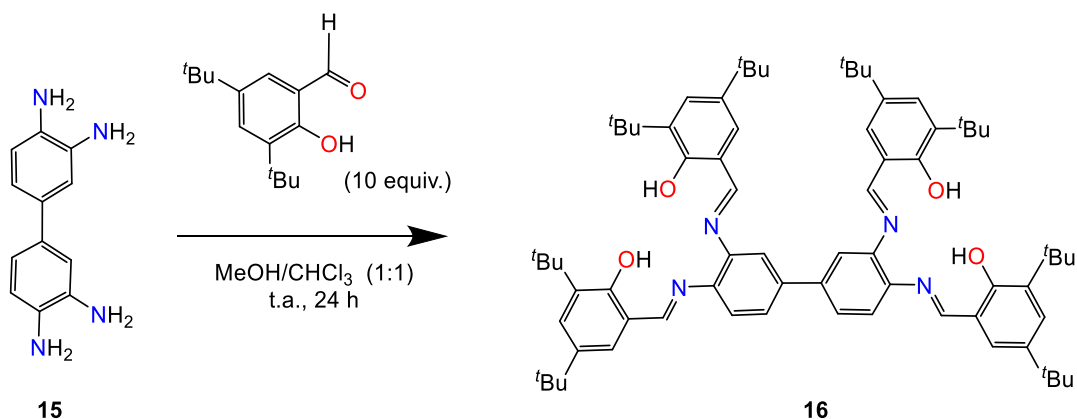
Para la preparación de estos compuestos bis(*salen*) con plataforma de bifenilo se partió de la 3,3'-diaminobencidina (**15**), que es un compuesto comercial, como plataforma para anclar las cuatro bases de Schiff como dos grupos *salen* y soportar los centros metálicos de interés (Esquema 2.7). Cabe señalar que esta metodología permitirá acceder a nuevos compuestos homo y heterobimetálicos, de los cuales algunos contendrán metales paramagnéticos catalíticamente activos, sumándose así a la serie de compuestos diamagnéticos análogos previamente estudiados principalmente por el grupo de Kleij.^[6]

2.2 Síntesis y caracterización de compuestos bis(*salen*) con plataforma de bifenilo

2.2.1 Síntesis y caracterización del compuesto bis(*salen*) **16** [$\text{C}_{72}\text{H}_{94}\text{N}_4\text{O}_4$]

En particular el compuesto bis(*salen*) **16** (Esquema 2.7) ha resultado una materia prima versátil para generar complejos bis(*salen*) con dos centros metálicos de transición iguales.^[32]

En el presente trabajo, la síntesis de este ligante tetraimina **16** se llevó a cabo mediante la combinación de los compuestos comerciales 3,3'-diaminobencidina (**15**) y 3,5-di-*tert*-butilsalicilaldehído bajo atmósfera inerte de nitrógeno en una relación molar 1:10 empleando una mezcla de $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (1:1) como medio de reacción de acuerdo a lo publicado por Kleij *et al.*^[20]

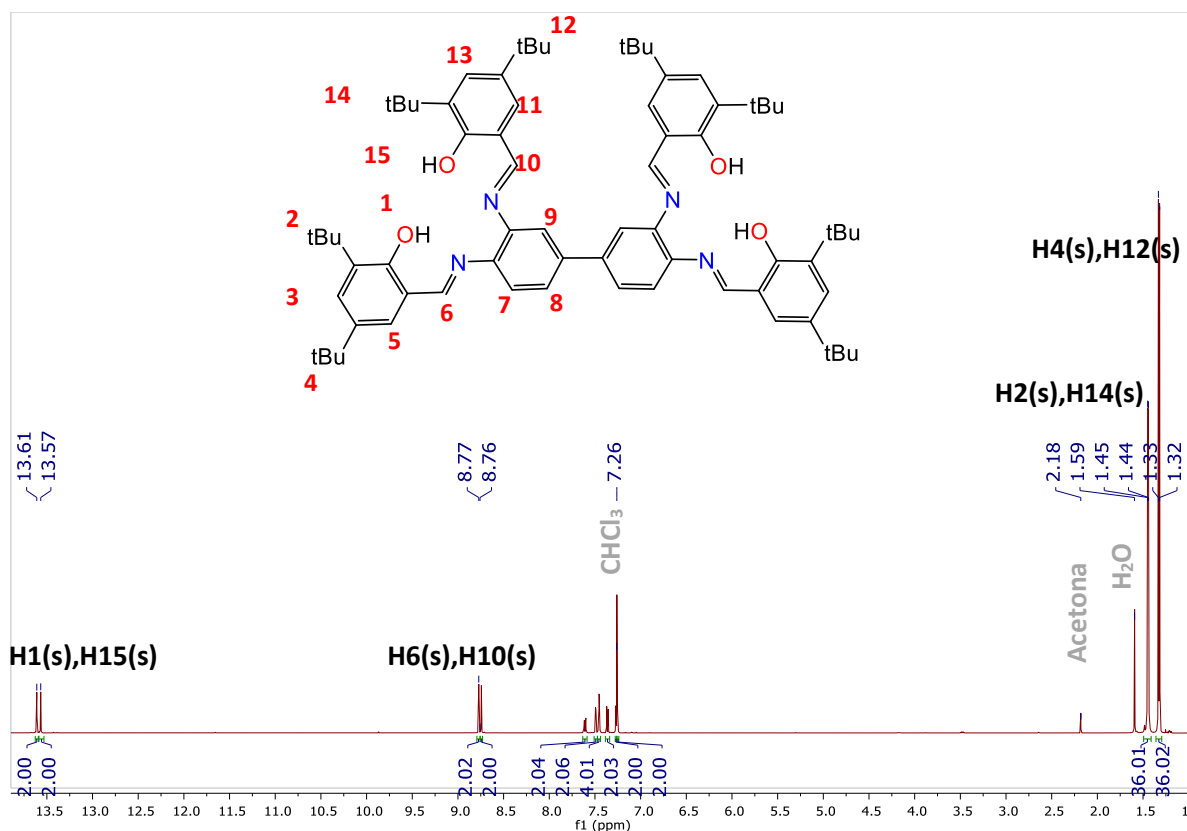


Esquema 2.7 Reacción de condensación de la 3,3'-diaminobenzidina con 3,5-di-*ter*-butilsalicilaldehído para la formación del compuesto bis(*salen*) **16**.

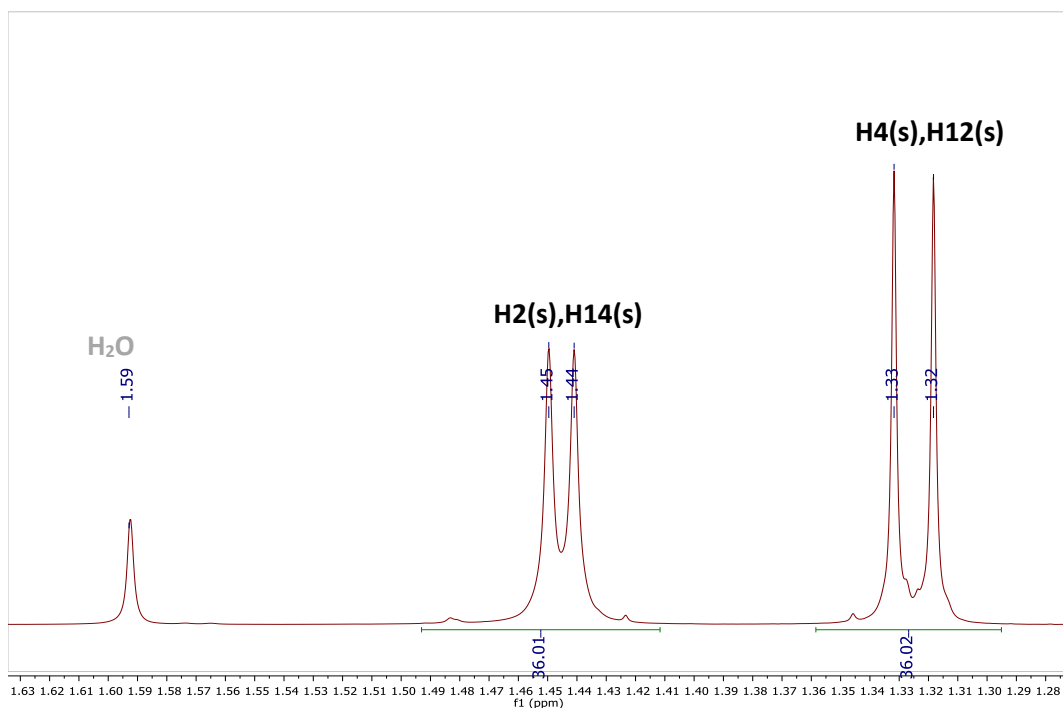
La combinación de ambos compuestos genera una mezcla turbia de color café cuyo color cambia a una tonalidad anaranjada-amarilla volviéndose homogénea después de los primeros treinta minutos y al cabo de dos horas se observa la presencia de un precipitado anaranjado. Después de 24 horas, el sólido se filtra y se redissuelve en CHCl_3 y, posteriormente, el matraz que lo contiene se coloca dentro de un baño de $\text{N}_2(l)$ para su purificación por precipitación. El sólido generado corresponde al compuesto bis(*salen*) **16**, el cual se seca bajo presión reducida obteniéndose con un rendimiento del 68%. Para corroborar su obtención y pureza el producto se analizó por espectroscopías infrarroja y de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C -APT.

En la Figura 2.9 se presenta el espectro de RMN de ^1H correspondiente al compuesto bis(*salen*) **16** en el que se aprecian quince señales para el compuesto de interés, más tres señales pertenecientes a disolventes. Las señales singuletes designadas como H1 y H15 localizadas a campo bajo con desplazamientos químicos en 13.61 y 13.57 ppm y cuyas integrales corresponden a dos protones cada una, son características de los hidrógenos de los grupos OH, y las señales singuletes en 8.77 y 8.76 ppm que también integran relativamente 2:2 son asignadas a los hidrógenos de los grupos imina H6 y H10 de la molécula. A campo más alto se encuentran las señales H8 (dd, 7.61 ppm), H9 (d, 7.49 ppm) y H7 (d, 7.36 ppm), con integrales relativas de 2.04, 2.04 y 2.03, respectivamente, que corresponden a los hidrógenos de los anillos aromáticos del bifenilo que soportan cada uno a dos nitrógenos. Las señales dobletes H3 y H13 en 7.27 y 7.25 ppm, así como H5 y H11 en 7.456 y 7.452 ppm, respectivamente, con integrales relativas de 2, se asignan a los hidrógenos de los anillos

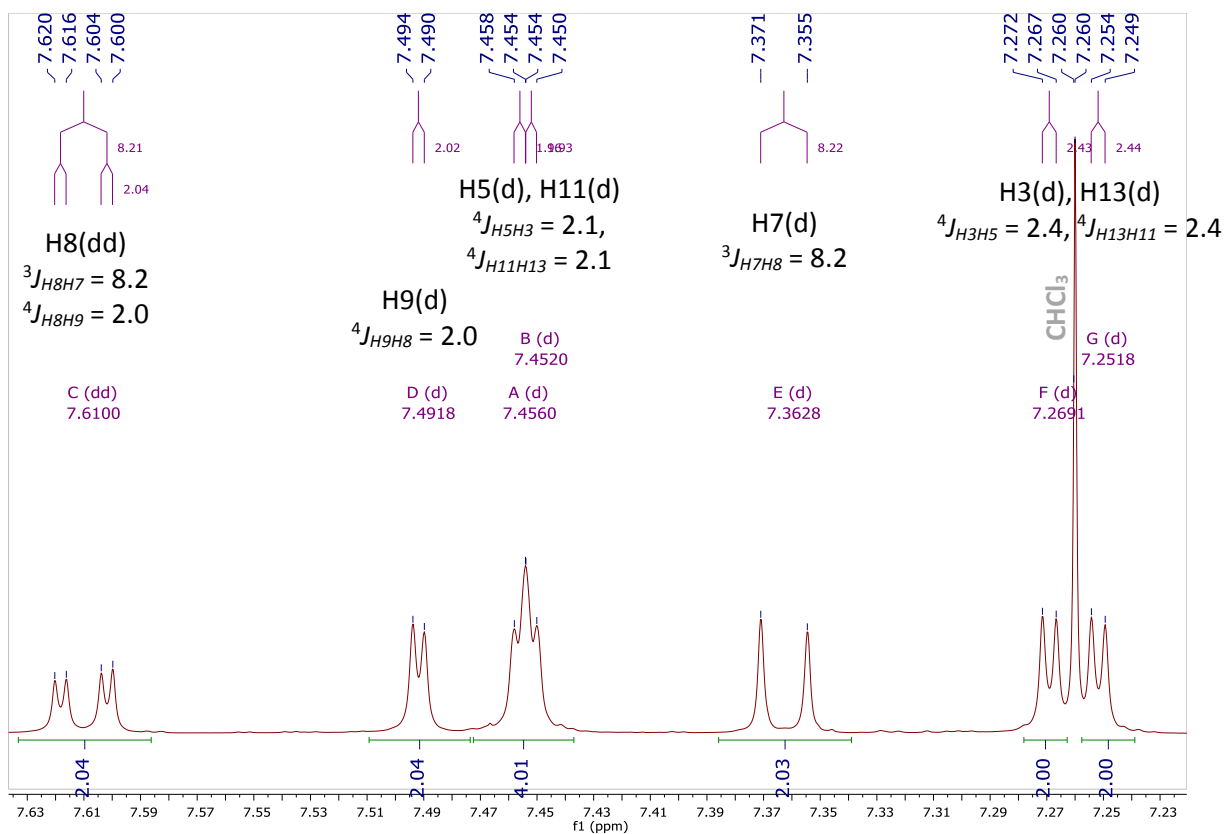
aromáticos que contienen a los grupos OH. Cabe señalar que las señales de H5 y H11 con integrales relativas de 2:2, realmente en el espectro muestran un aparente triplete que integra para 4 protones, y se asume que ambos dobletes se encuentran parcialmente traslapados de modo tal que sus dos picos vecinos coinciden. Para estos protones el acoplamiento es con un solo átomo de hidrógeno a través de cuatro enlaces (en W) lo que explica la baja constante de acoplamiento observada (Figura 2.9). A campo más alto las señales singuletes en 1.32 y 1.33 ppm con integrales relativas de 18:18, pertenecen respectivamente a los metilos de los grupos *ter*-butilos designados como H4 y H12 de los anillos aromáticos de la periferia. Finalmente, las señales singuletes a 1.45 y 1.44 ppm, también con integrales relativas 18:18, se asignan a los hidrógenos de los metilos de los *ter*-butilos designados como H2 y H14. Cabe señalar que en general estas asignaciones son consistentes con lo reportado por A. Kleij y colaboradores,^[20] aunque en el trabajo publicado por estos autores no se presenta una completa caracterización del producto por RMN, por lo que en el presente trabajo se abundó en este análisis.



(a) Espectro completo de RMN de ¹H del compuesto **16**.



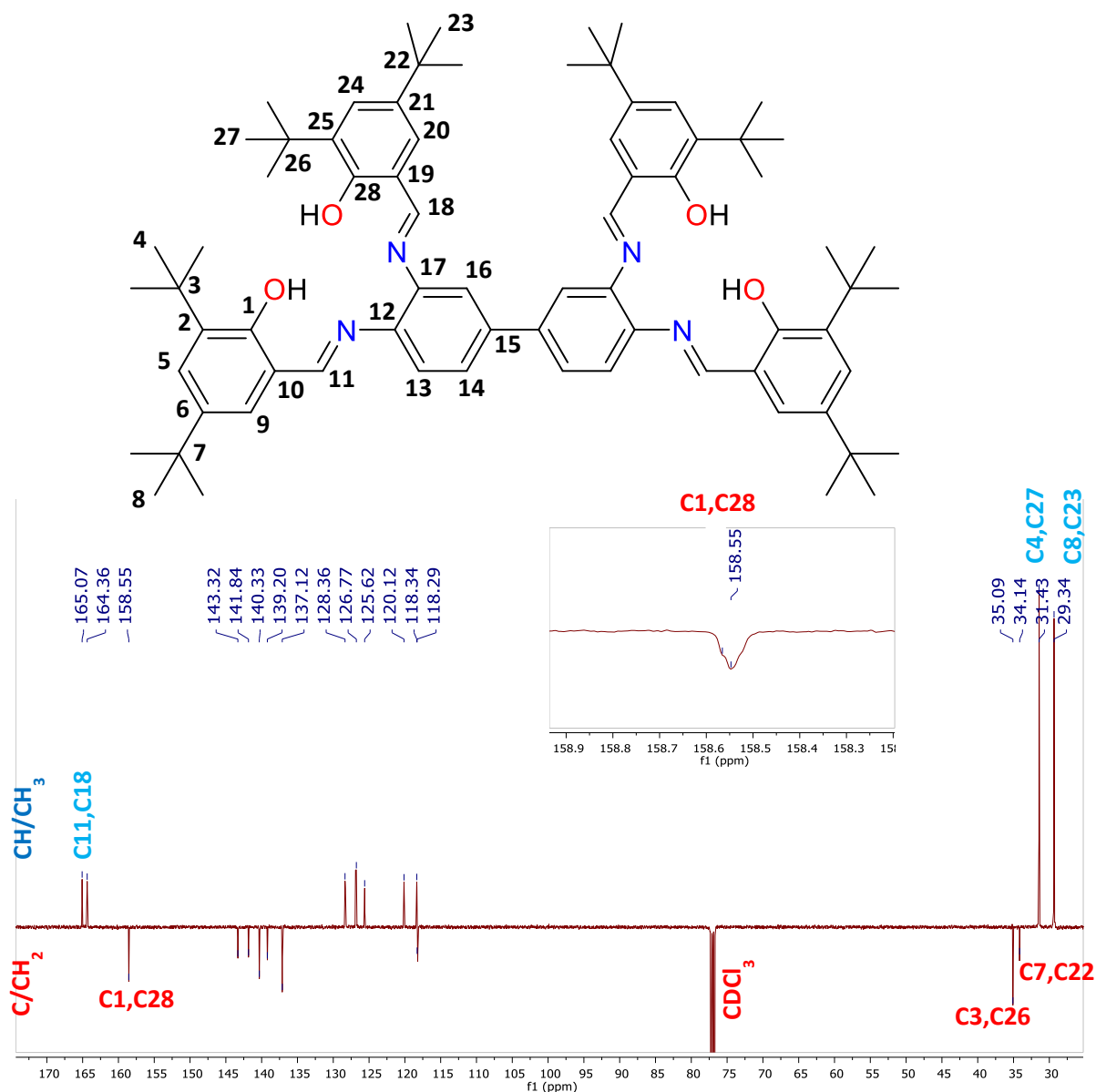
(b) Ampliación del espectro de RMN de ^1H del compuesto **16** en el intervalo 1.28-1.63 ppm.



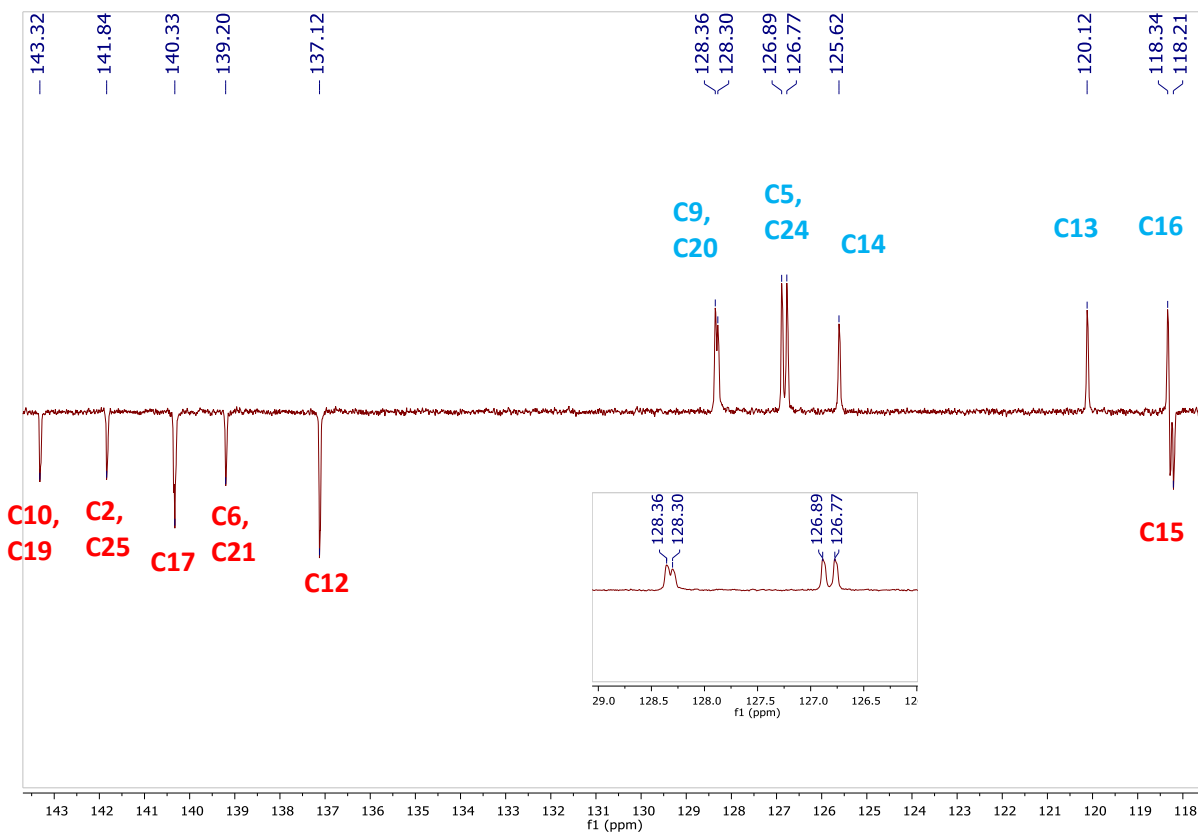
Ampliación del espectro de RMN de ^1H del compuesto **16** en el intervalo 7.23-7.63 ppm.

Figura 2.9 (a,b,c) Espectro de RMN de ^1H del compuesto bis(*salen*) **16** a 500 MHz en CDCl_3 .

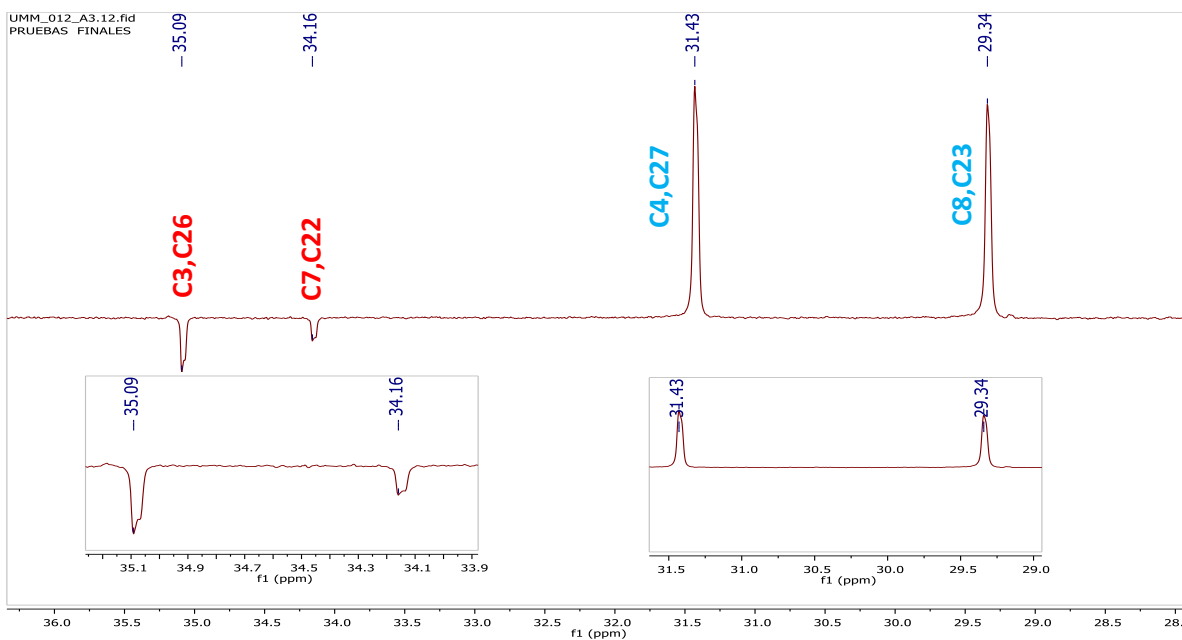
En el espectro de RMN ^{13}C -APT (Figura 2.10) las señales anchas asignadas como C3 y C26, así como C7 y C22, se encuentran traslapadas respectivamente en 34.14 y 35.09 ppm y corresponden a los carbonos cuaternarios de los cuatro grupos *ter*-butilos inequivalentes de la molécula, mientras que las señales con desplazamientos en 31.43 y 29.34 ppm se asignan a los metilos de estos cuatro grupos *ter*-butilos inequivalentes (C4 y C27 en una señal, así como, C8 y C23 en otra). Además, las señales en 165.07 y 164.36 ppm se asignaron a los carbonos de los grupos imina C11 y C18 y la señal ancha con desplazamiento químico en 158.55 ppm se asignó a los carbonos C1 y C28 unidos a los grupos OH, que se traslapan.



(a) Espectro completo de RMN de ^{13}C -APT del compuesto 16.



(b) Ampliación del espectro de RMN de ^{13}C -APT del compuesto **16** en el intervalo 118-143 ppm.



(c) Ampliación del espectro de RMN de ^{13}C -APT del compuesto **16** en el intervalo 28.1-36.0 ppm.

Figura 2.10 (a,b,c) Espectro de RMN APT del compuesto tetraimina **16** a 125 MHz en CDCl_3 .

Por otra parte, el espectro en el IR (Figura 2.11) del compuesto bis(*salen*) **16** mostró la banda típica ancha para la absorción de estiramiento OH centrada en 3437 cm^{-1} , además de dos bandas características del grupo imina C=N en 1616 y 1587 cm^{-1} , lo que también corrobora la obtención del producto.

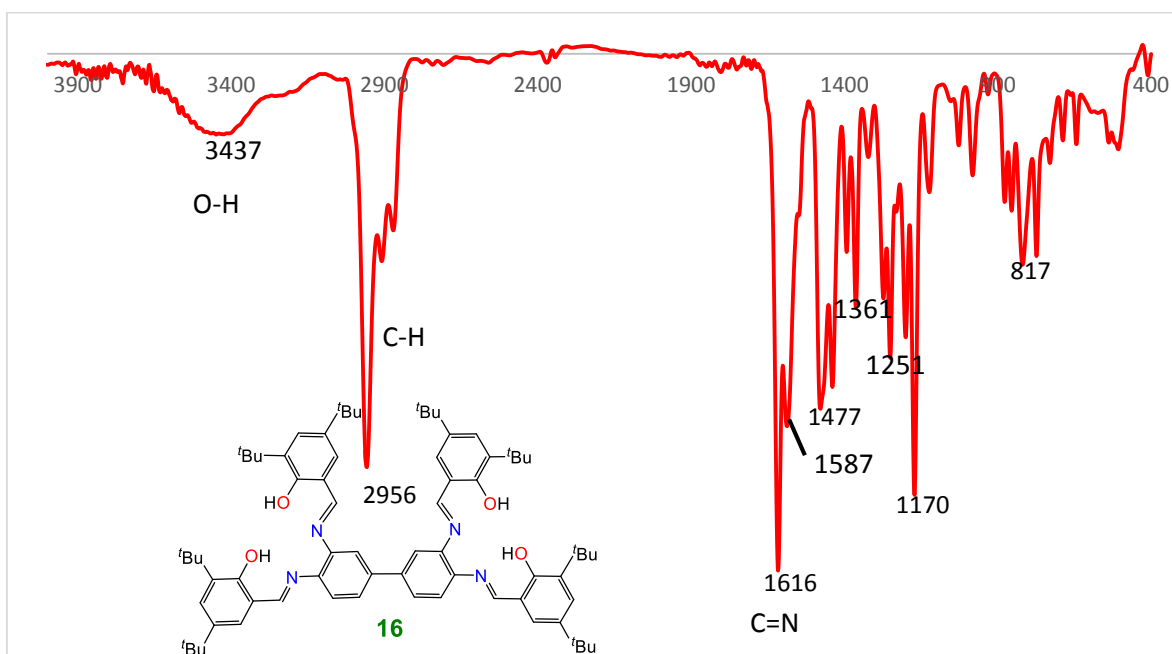


Figura 2.11 Espectro de IR del compuesto bis(*salen*) **16** en KBr.

2.2.2 Síntesis e identificación del compuesto bisimina **17** [$\text{C}_{42}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_2$]

Por otra parte, también se sintetizó el compuesto bisimina **17** de acuerdo con lo reportado por A. Kleij y colaboradores,^[32] el cual nos permitirá introducir paso a paso distintos metales de transición para la obtención de los compuestos heterobimetálicos. Sin embargo, el compuesto **17** (exo-exo) se obtiene en una mezcla con otros compuestos bisimina **18** (exo-endo) y **19** (endo-endo), mediante la reacción de 2.2 equivalentes de 3,5-di-*tert*-butilsalicilaldehído y 1.0 equivalente de 3,3-diaminobencidina (**14**) usando como disolvente MeOH seco, bajo atmósfera de nitrógeno (Esquema 2.8).

118.61 ppm. La señal ancha alrededor de 7.03 ppm con integral relativa cercana a 4 se asignó a los protones en las posiciones H9 y H6, con base en una doble correspondencia en el espectro HSQC, con los carbonos en 114.02 y 117.56 ppm como se muestra en la ampliación 6.9-7.6 ppm de la Figura 2.13. Cabe señalar que la señal H6 debe ser un doblete por su acoplamiento a tres enlaces con H10 y esto debe justificar la asimetría de la señal y también debe contribuir a la anchura de la misma. Aunado a lo anterior, la señal singulete en 7.26 ppm, que integra para 3.30, pertenece al disolvente residual CHCl_3 y seguramente debe estar traslapada con una señal singulete correspondiente a H7, la cual correlaciona con la señal del carbono en 126.79 ppm (Figura 2.13).

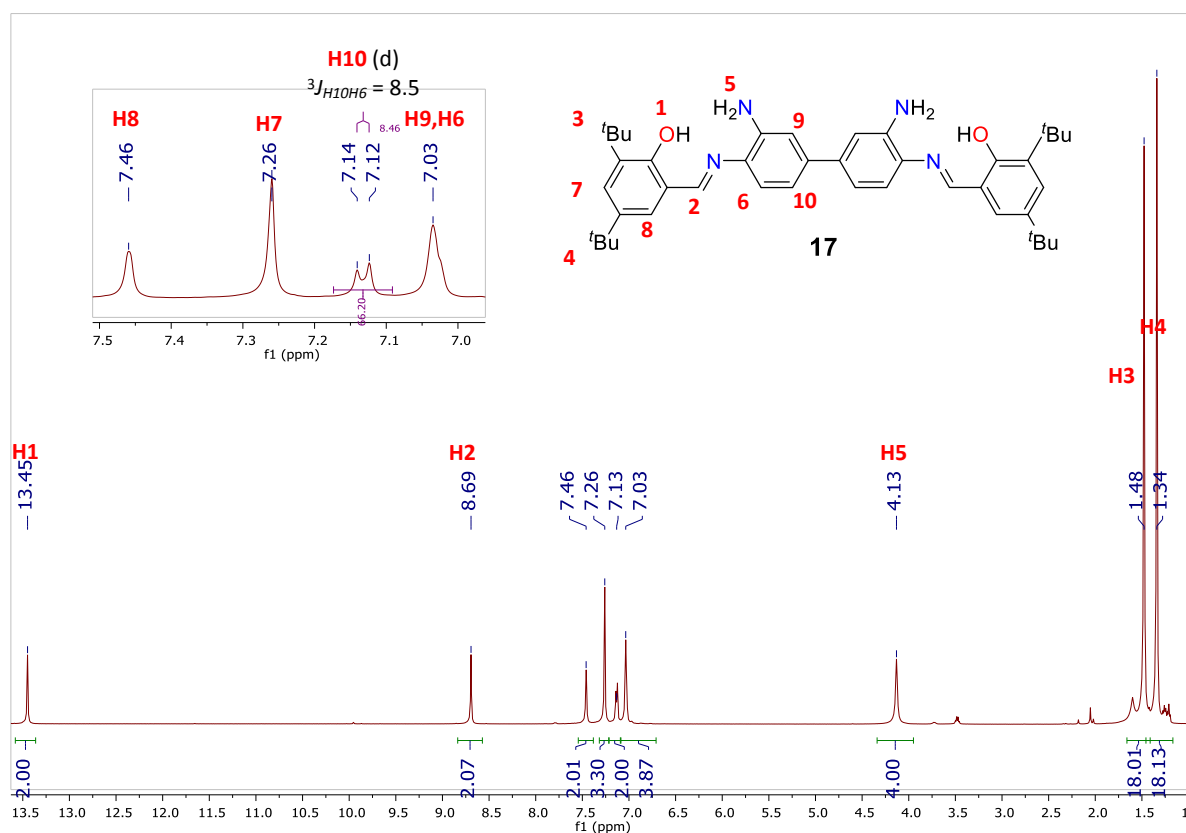
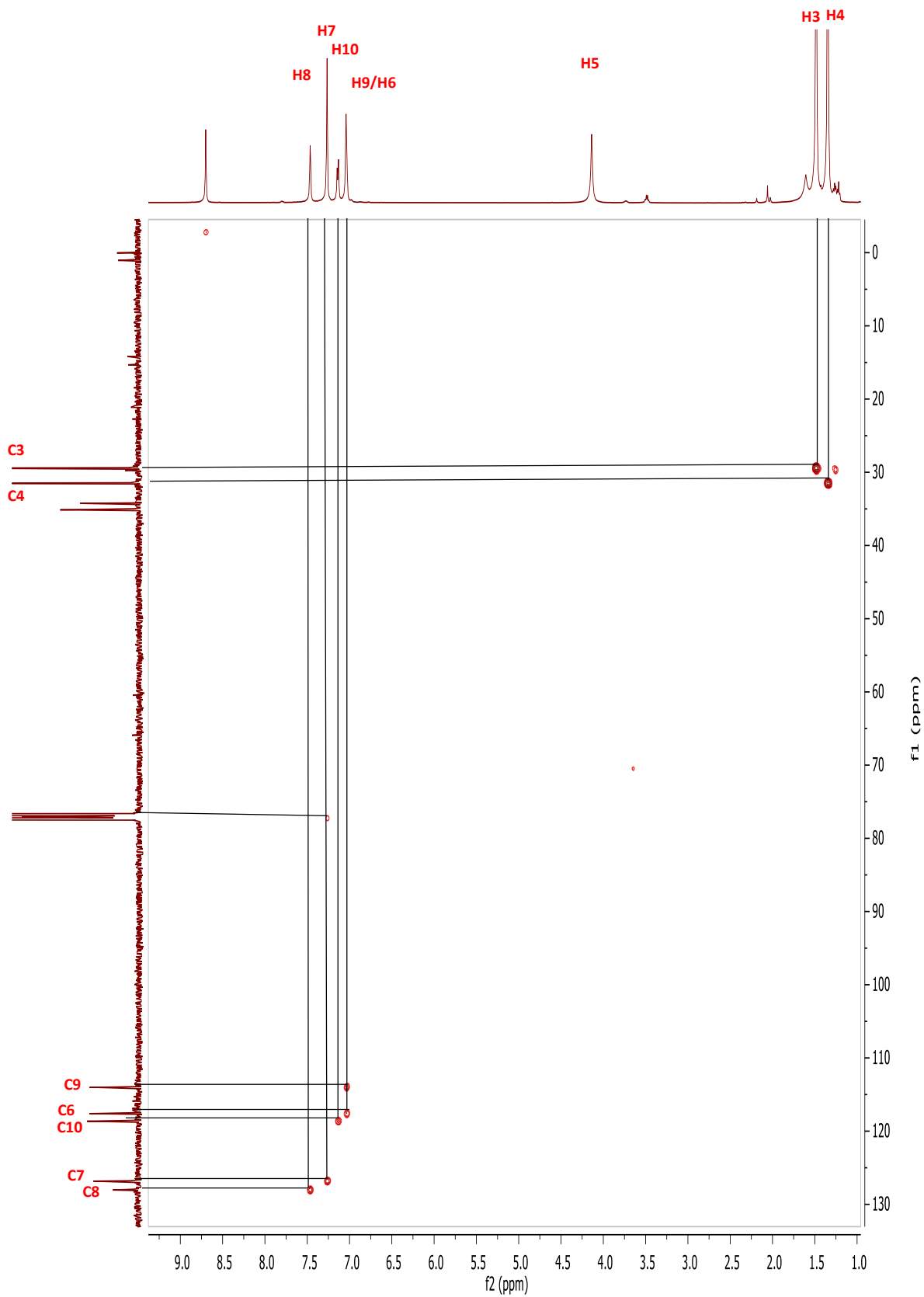
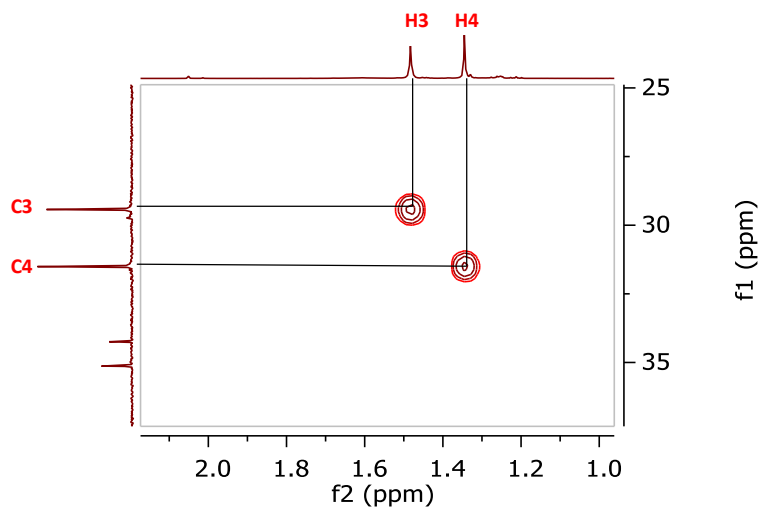


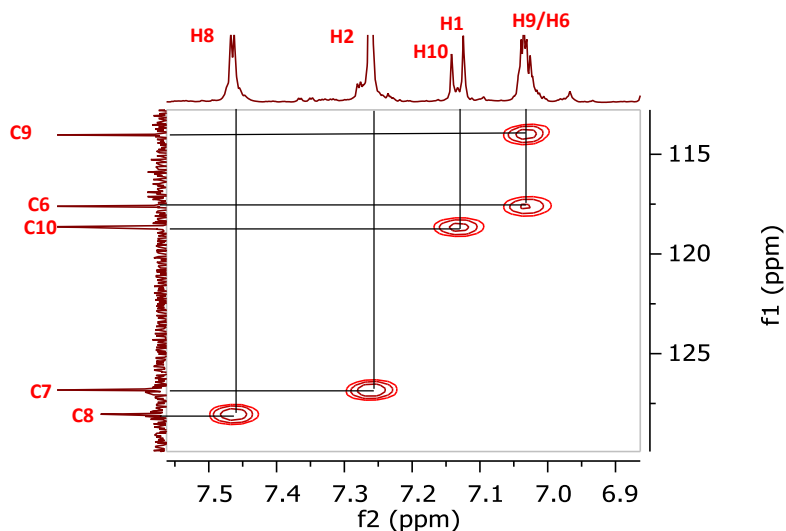
Figura 2.12 Espectro de RMN de ^1H del compuesto bisimina **17** a 500 MHz en CDCl_3 .



(a) Espectro completo de RMN de HSQC del compuesto 17.



(b) Ampliación del espectro de RMN HSQC del compuesto **17** en el intervalo 1.0-2.0 ppm.



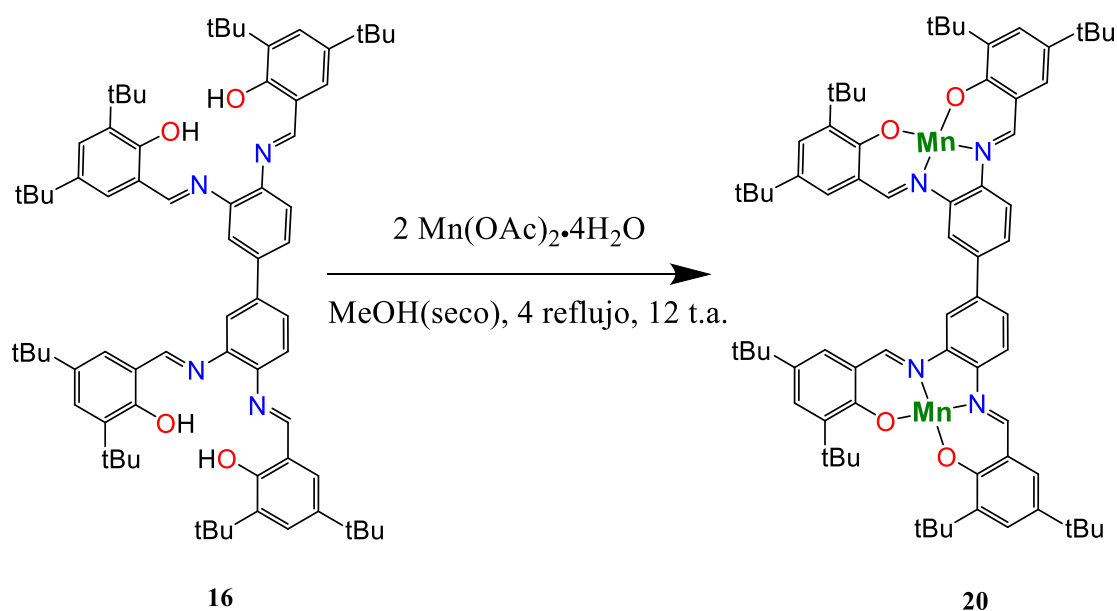
(c) Ampliación del espectro de RMN HSQC del compuesto **17** en el intervalo 6.9-7.6 ppm.

Figura 2.13 (a, b, c) Espectro HSQC del compuesto bisimina **17** en CDCl_3 .

2.2.3 Síntesis e identificación del compuesto $[\text{Mn}^{\text{II}}-\text{Mn}^{\text{II}}]-20$

Una vez aisladas y caracterizadas las materias primas tetraimina o bis(*salen*) **16** y bisimina *exo-exo* **17** se inició su estudio frente a metales de transición. El compuesto **16** se empleó para obtener compuestos homobimetálicos mientras que **17** se estudió como material de partida para obtener compuestos heterobimetálicos (*vide infra*). Dado que los compuestos

salen de manganeso han mostrado una alta actividad catalítica en la epoxidación de olefinas,^[29] se decidió iniciar el estudio de reactividad del compuesto **16** frente al acetato de manganeso(II) (Esquema 2.9). Para esta reacción se ensambló un sistema provisto con atmósfera inerte (N₂) sobre un matraz bola conteniendo a la tetraimina **16** y, posteriormente, se adicionó metanol seco, paso siguiente se incorporó el acetato de manganeso(II) y la mezcla se llevó a reflujo durante cuatro horas y posteriormente doce horas adicionales a temperatura ambiente.



Esquema 2.9 Reacción de coordinación de manganeso para la obtención de [Mn^{II}-Mn^{II}]-**20**.

El avance de la reacción se siguió por espectroscopía IR y cromatografía en capa fina observando durante la reacción un cambio paulatino de color de amarillo-naranja a café oscuro. Finalmente, se llevó a sequedad mediante presión reducida obteniéndose un sólido viscoso de color café-rojizo el cual se purificó mediante cromatografía en columna usando como eluyentes CH₂Cl₂ y MeOH. Cabe señalar que gran parte del producto de la reacción se retiene en la columna cromatográfica y se requiere bastante disolvente para recuperar el producto de interés. En la Figura 2.14 se presenta el espectro de masas FAB⁺ en el que se observa un pico de m/z 1184 como pico base el cual también corresponde al ion molecular [M⁺] del compuesto [Mn^{II}-Mn^{II}]-**20**; además se observa un pico de m/z 1350 con 166 unidades de masa por arriba del ion molecular, el cual no ha sido asignado. Por otra parte, el espectro de IR del compuesto [Mn^{II}-Mn^{II}]-**20** en la Figura 2.15 muestra dos bandas asociadas

con el grupo imina coordinado a los centros metálicos de Mn(II) en 1589 cm^{-1} y en 1541 cm^{-1} , las cuales se encontraban en 1616 cm^{-1} y 1587 cm^{-1} en la materia prima **16**. El corrimiento de estas bandas por 27 cm^{-1} y 46 cm^{-1} en el espectro de IR es similar a lo observado en otras especies *salen* de manganeso reportadas,^[33] también se observan cambios en la zona de huellas dactilares de **20** respecto a **16** (Figura 2.11).

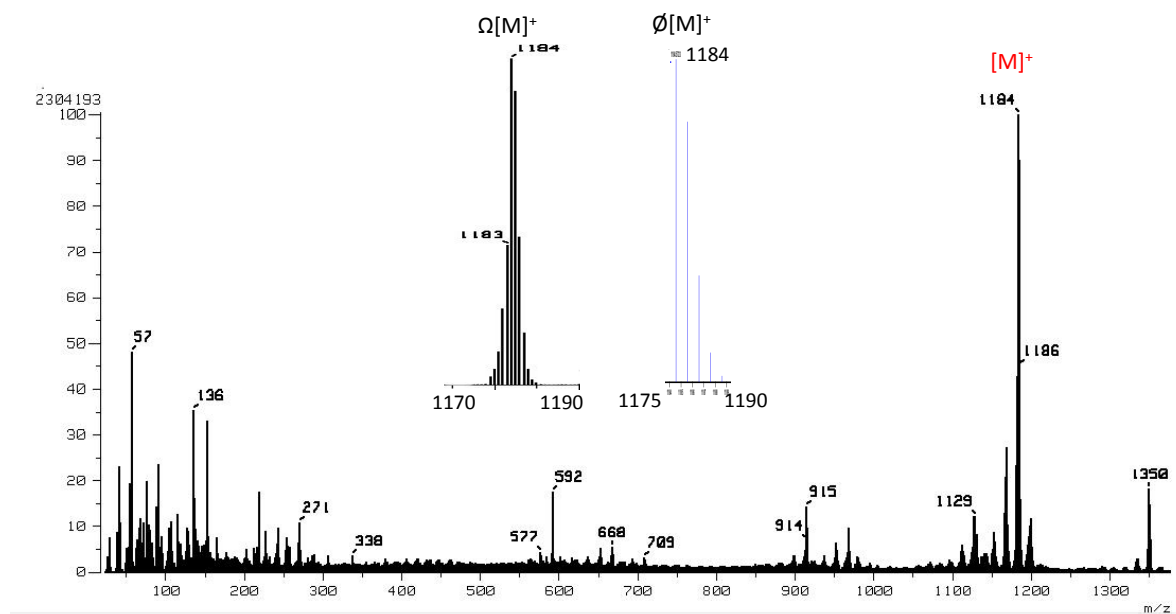


Figura 2.14 Espectro de masas FAB⁺ del compuesto [Mn^{II}-Mn^{II}]-**20**. \emptyset Distribución isotópica teórica del ion [M]⁺; Ω ampliación de la señal experimental del ion [M]⁺.

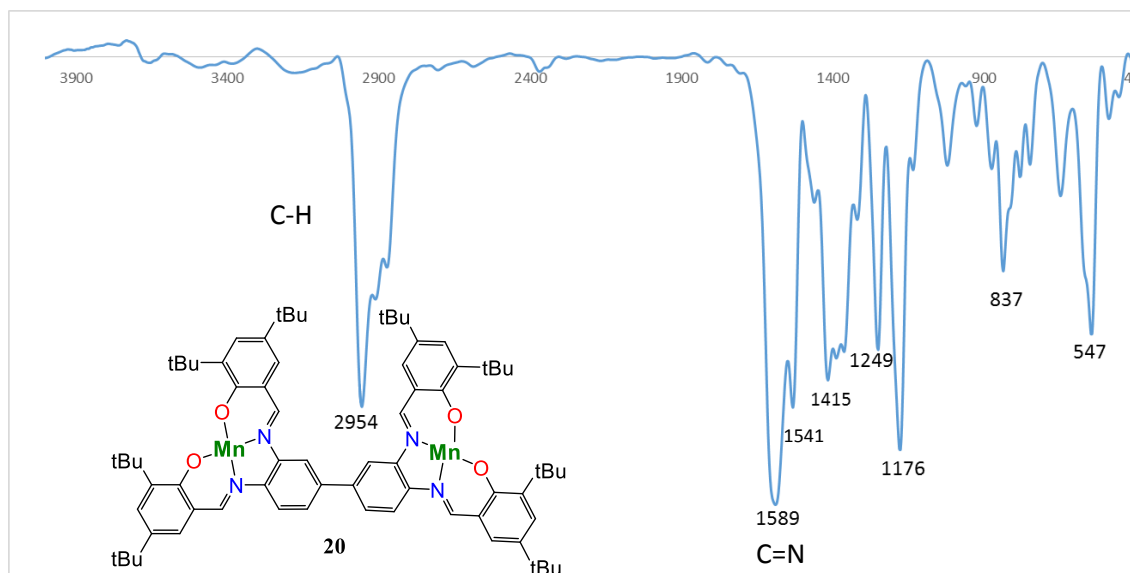
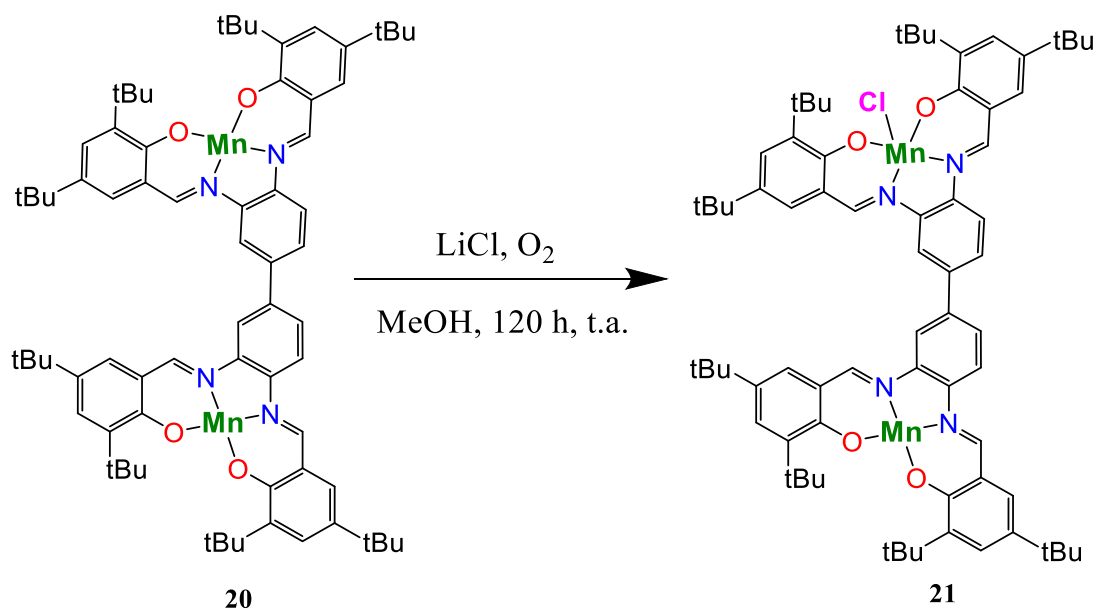


Figura 2.15 Espectro de IR del compuesto [Mn^{II}-Mn^{II}]-**20** en pastilla de KBr.

2.2.4 Síntesis y caracterización del compuesto [Mn^{II}-Mn^{III}]-21

Después de purificar el compuesto homobimetálico de Mn(II), ([Mn^{II}-Mn^{II}]-**20**), éste se colocó en un matraz abierto al aire y se le adicionó MeOH, enseguida mientras se mantenía una agitación vigorosa se adicionaron 100 equivalentes de LiCl (Esquema 2.10). Finalmente se dejó el sistema abierto durante 120 horas. Finalizado el tiempo de reacción se llevó a sequedad mediante presión reducida y calentamiento moderado (35 °C). Después se purificó por cromatografía en columna para retirar el exceso de LiCl usando como eluyente CH₂Cl₂ observando que gran parte del producto se retiene en el soporte.



Esquema 2.10 Reacción de oxidación de [Mn^{II}-Mn^{II}]-**20** para la obtención de [Mn^{II}-Mn^{III}]-**21**.

La fracción eluida se llevó a sequedad usando presión reducida, obteniéndose un sólido de color marrón oscuro el cual fue caracterizado por medio de espectrometría de masas y espectroscopía de IR. El espectro de masas FAB⁺ correspondiente al compuesto [Mn^{II}-Mn^{III}]-**21** se muestra en la Figura 2.16, en éste se puede apreciar un pico en m/z 1219 correspondiente al ion molecular [M⁺] de una especie con dos centros metálicos, uno de Mn(II) y otro de Mn(III), este último coordinado adicionalmente a un átomo de cloro. La estructura con dos centros de Mn(III), cada uno unido a un átomo de cloro, que

correspondería a un ion M^+ con $m/z = 1254$, está ausente en el espectro. Considerando que se realizaron múltiples intentos para la oxidación de ambos centros metálicos de la molécula homobimetálica de Mn(II) empleando LiCl y se obtuvo siempre como resultado una molécula con sólo un centro de Mn(III) y el otro se mantuvo como Mn(II), se propone que la especie más estable es ésta y no aquella que contiene ambos centros de Mn(III). No obstante, el espectro en el IR del compuesto $[Mn^{II}-Mn^{III}]-21$ mostrado en la Figura 2.17, aunque es muy parecido al espectro del compuesto $[Mn^{II}-Mn^{II}]-20$ (Figura 2.15) se observan ligeros desplazamientos y modificaciones en la zona de las bandas asignadas al estiramiento C=N como un hombro a alta frecuencia y el corrimiento de la banda en 1585 cm^{-1} en 4 unidades más la intensificación y corrimiento en 14 unidades de la banda en 1527 cm^{-1} , además de la intensificación relativa de las bandas en 1419 , 1384 y 1361 cm^{-1} respecto al espectro de $[Mn^{II}-Mn^{II}]-20$, lo cual en este caso puede corresponder a los cambios en la simetría del compuesto con los dos centros metálicos de Mn(II) y Mn(III), donde sólo el último se coordina a un átomo de cloro.

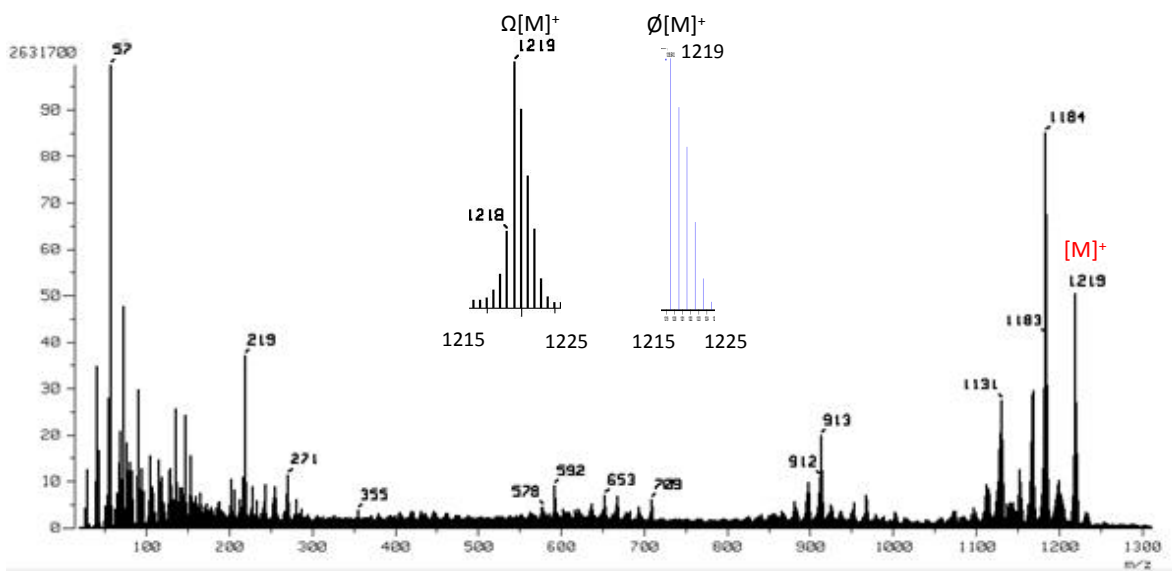


Figura 2.16 Espectro de masas FAB^+ del compuesto $[Mn^{II}-Mn^{III}]-21$. \emptyset Distribución isotópica teórica del ion $[M]^+$; Ω ampliación de la señal experimental del ion $[M]^+$.

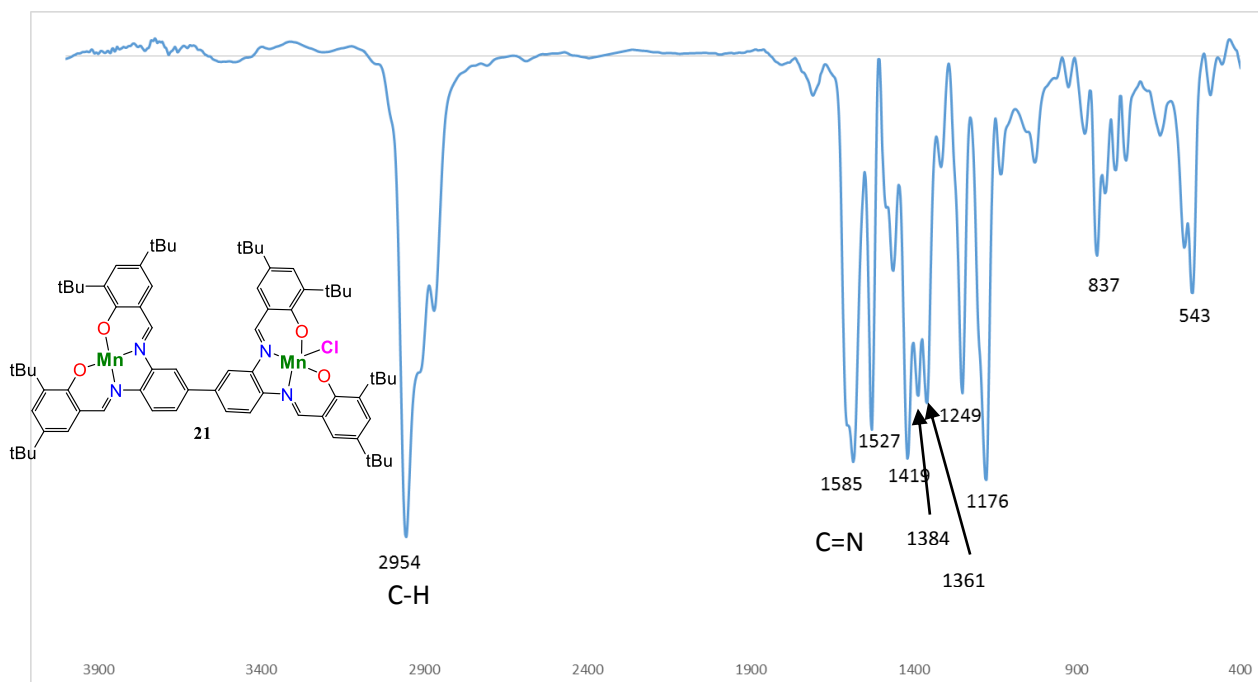


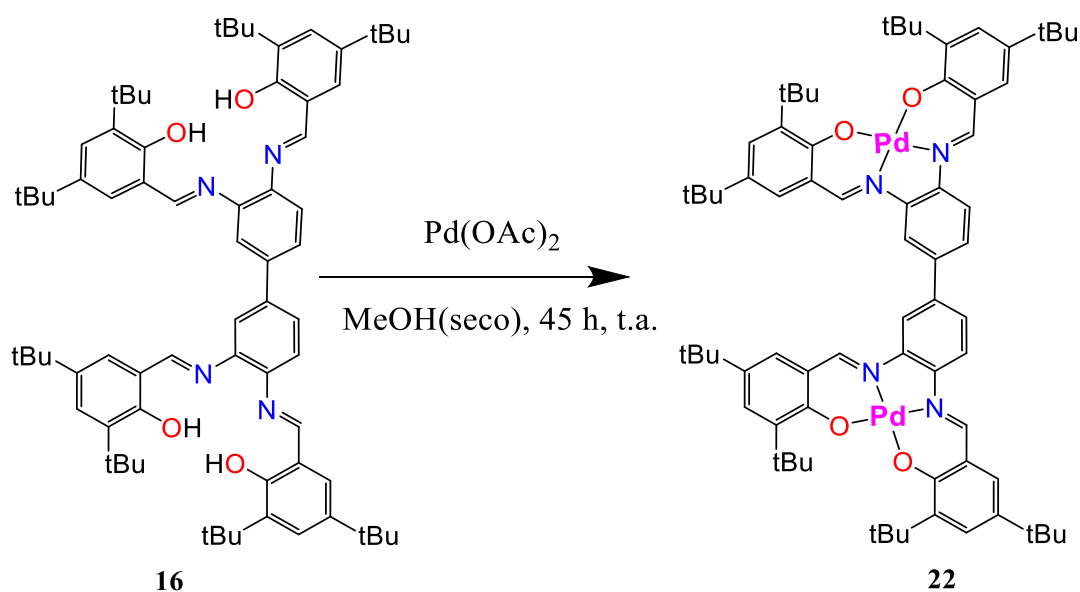
Figura 2.17 Espectro de IR del compuesto $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Mn}^{\text{III}}]\text{-21}$ en pastilla de KBr.

Cabe señalar que R. Rajavel *et. al.* publicaron un método de síntesis para la obtención de una estructura homobimetálica de manganeso similar, usando como material de partida una cetona (*O*-hidroxiacetofenona) en lugar de un aldehído, la cual se hace reaccionar con 3,3'-diaminobencidina para formar las bases de *Schiff* correspondientes y a continuación, la reacción de la tetraimina con MnCl_2 conduce a un complejo homobimetálico donde los autores proponen que los iones metálicos son de manganeso(IV), con cada centro metálico coordinado a dos átomos de cloro. Los autores también reportan una banda en el espectro de IR del producto en 1590 cm^{-1} para el grupo imina ($\text{C}=\text{N}$) coordinado al centro metálico, sin embargo, no se muestran datos espectroscópicos o espectrométricos adicionales sobre su propuesta.^[34]

2.2.5 Síntesis y caracterización del compuesto $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{-Pd}^{\text{II}}]\text{-22}$

Dado que los compuestos de manganeso obtenidos en este trabajo son especies paramagnéticas, su caracterización por RMN es limitada, por lo tanto, se decidió preparar un

compuesto análogo de paladio(II) siguiendo una metodología semejante a la descrita para el compuesto homobimetálico de manganeso(II). Durante la reacción del compuesto bis(*salen*) **16** con acetato de paladio(II) (Esquema 2.11) se observó un cambio paulatino de un color amarillo-naranja a un color café rojizo y al finalizar la reacción se llevó a sequedad mediante presión reducida obteniéndose un sólido viscoso, con una tonalidad café-rojiza. Este producto descompone en disolución y al analizarlo por CCF se observa la presencia de la tetraimina **16** y del aldehído precursor de ésta, lo que hizo necesaria su purificación mediante cromatografía en columna encontrando como eluyentes óptimos primero una mezcla de hexano/acetona 4:1 y, posteriormente, hexano/acetona 1:1. Cabe mencionar que gran parte del compuesto se retuvo en el soporte y no eluyó aún adicionando metanol a la columna, aunque esto no se apreció en las pruebas de cromatografía en capa fina de gel de sílice obviamente por la gran rapidez de éstas comparada con la duración de la elución en columna.



Esquema 2.11 Reacción de coordinación de paladio para la obtención de $[\text{Pd}^{\text{II}}-\text{Pd}^{\text{II}}]-\mathbf{22}$.

Después de la purificación exhaustiva, a expensas de una disminución drástica del rendimiento, se obtuvo el espectro de RMN de ^1H del compuesto $[\text{Pd}^{\text{II}}-\text{Pd}^{\text{II}}]-\mathbf{22}$ el cual se muestra completo en la Figura 2.18a. En el espectro del compuesto homobimetálico $[\text{Pd}^{\text{II}}-\text{Pd}^{\text{II}}]-\mathbf{22}$ se observa un conjunto de once señales junto con cuatro señales adicionales de

disolventes: dos de ellas, CHCl_3 y H_2O provenientes del disolvente deuterado y las dos restantes corresponden a CH_2Cl_2 y hexano que no se eliminaron aun dejando el producto al vacío por varias horas. Cabe enfatizar la ausencia de las señales de protón de los grupos OH de **16** que aparecían en 13.61 y 13.57 ppm (Figura 2.18c). Los singuletes en 8.61 y 8.70 ppm (Figura 2.18b) se asignan a los hidrógenos H10 y H6 de los grupos imina, con integrales relativas de 1.03 y 1.0, respectivamente. Dentro del intervalo de 7.2-8.1 ppm se encuentran las señales pertenecientes a los hidrógenos de los anillos aromáticos, donde el doblete en 8.09 ppm corresponde a H9 con una pequeña constante de acoplamiento a cuatro enlaces en W, mientras el doblete en 8.01 ppm corresponde a H7 con una constante de acoplamiento a tres enlaces con H8, por otra parte, el doblete en 7.276 ppm también con una muy pequeña constante de acoplamiento se asigna a H3 quien debe acoplarse a cuatro enlaces en W con H5 y, presumiblemente las señales dobletes asignadas a los hidrógenos H13 y H5 se encuentran parcialmente traslapadas con la señal de cloroformo residual alrededor de 7.26 ppm. También se observan un doblete de dobletes en 7.59 ppm atribuido a H8 y un doblete en 7.57 ppm asignado a H11. Finalmente, a campo alto se encuentran las señales que pertenecen a los metilos de los grupos *ter*-butilos de la molécula, éstas presentan los desplazamientos químicos en 1.353 y 1.336 ppm con integrales relativas de 18:18. Adicionalmente la Figura 2.18c muestra la comparación de los espectros de RMN de ^1H del compuesto bis(*salen*) **16**, el correspondiente compuesto homobimetálico $[\text{Pd}^{\text{II}}-\text{Pd}^{\text{II}}]$ -**22** y el producto correspondiente de éste después de tres días en CDCl_3 . Al hacer esta comparación se puede apreciar que los hidrógenos H7, H8 y H9 de $[\text{Pd}^{\text{II}}-\text{Pd}^{\text{II}}]$ -**22** se desplazan hacia campo bajo con respecto al bis(*salen*) **16**, además, como ya se mencionó, en $[\text{Pd}^{\text{II}}-\text{Pd}^{\text{II}}]$ -**22** están ausentes las señales pertenecientes a los hidrógenos ácidos de los grupos OH del bis(*salen*) **16**, mientras que los desplazamientos químicos de los hidrógenos de los grupos imina H6 y H10 se ven poco afectados por la influencia del metal. Un punto primordial a destacar es que el compuesto $[\text{Pd}^{\text{II}}-\text{Pd}^{\text{II}}]$ -**22** es inestable en CHCl_3 , como se puede observar en la Figura 2.18c-(iii), donde las señales asignadas al compuesto $[\text{Pd}^{\text{II}}-\text{Pd}^{\text{II}}]$ -**22** desaparecen después de tres días evidenciando su descomposición aunque su aspecto visual no cambia.

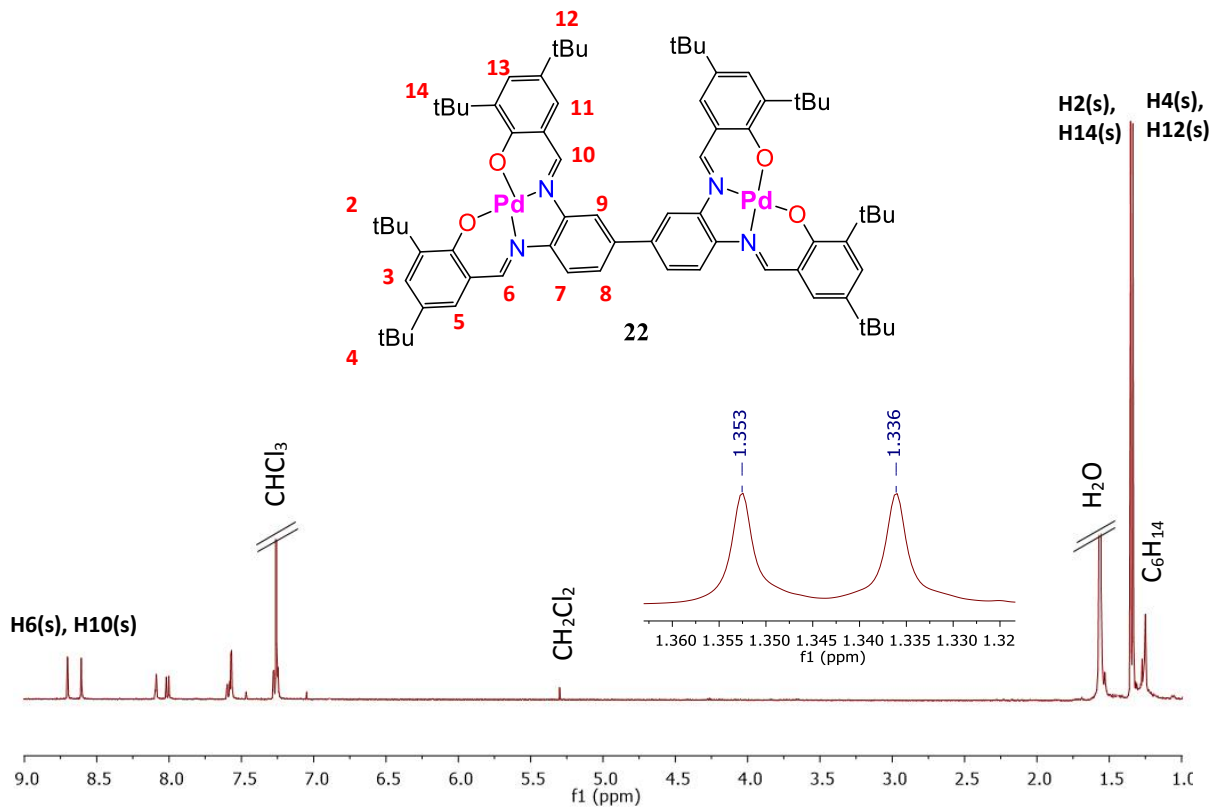


Figura 2.18a Espectro RMN de 1H completo del compuesto $[Pd^{II}-Pd^{II}]-22$.

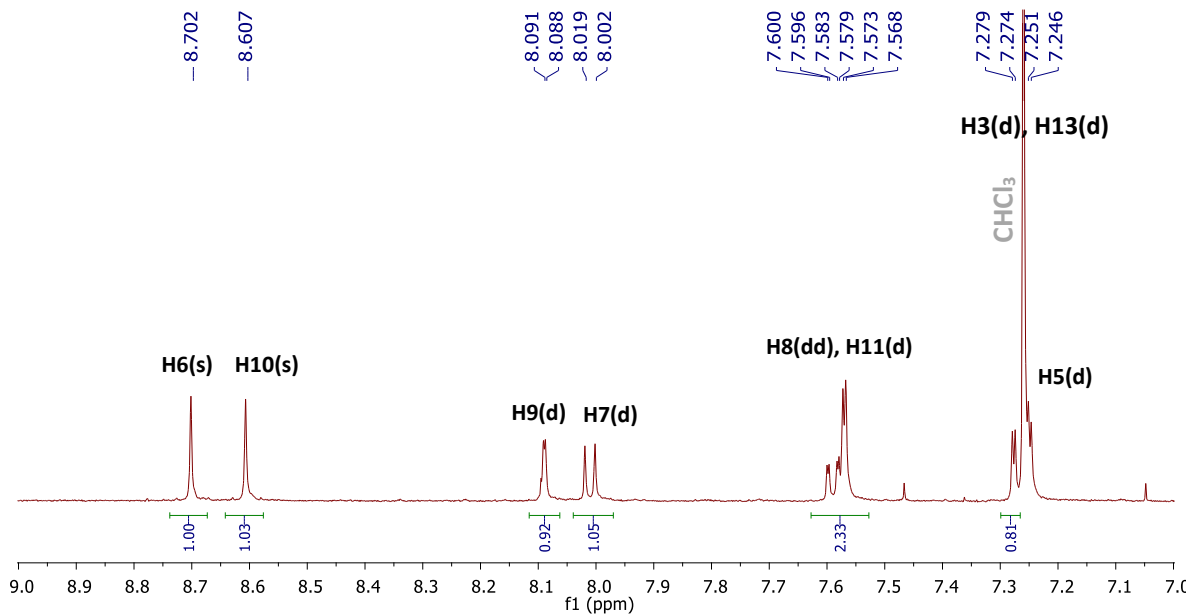


Figura 2.18b Ampliación del espectro RMN de 1H del compuesto $[Pd^{II}-Pd^{II}]-22$ de 7.0-9.0 ppm.

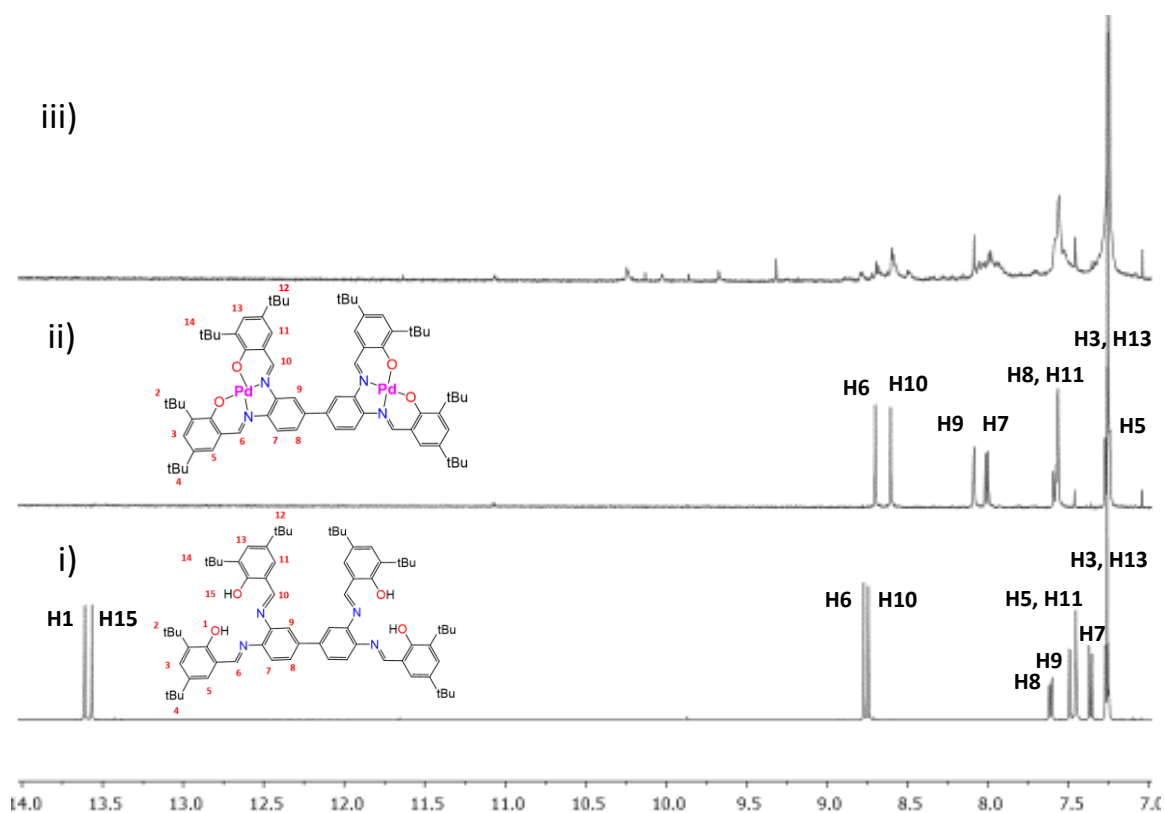


Figura 2.18c Comparación de los espectros de RMN de ¹H, en el intervalo de 7.0-14.0 ppm, de los compuestos **16** (i), [Pd^{II}-Pd^{II}]-**22** (ii) y el producto de éste después de 3 días en CDCl₃ (iii).

El compuesto [Pd^{II}-Pd^{II}]-**22** se analizó por espectrometría de masas FAB⁺ y el espectro correspondiente (Figura 2.19) muestra un pico de m/z 1287 con un porcentaje de abundancia del 28%, el cual corresponde al ion molecular menos un átomo de hidrógeno [M⁺-H] del compuesto homobimetálico [Pd^{II}-Pd^{II}]-**22** y cuya distribución isotópica se asemeja a la calculada. Por otro lado, el espectro de IR del compuesto [Pd^{II}-Pd^{II}]-**22** (Figura 2.20) muestra bandas intensas en 1583 y 1517 cm⁻¹ las cuales pueden asociarse con estiramientos C=N y C=C, además de bandas intensas resultantes de los estiramientos C-H de los grupos *ter*-butilos ligeramente por abajo de 3000 cm⁻¹.

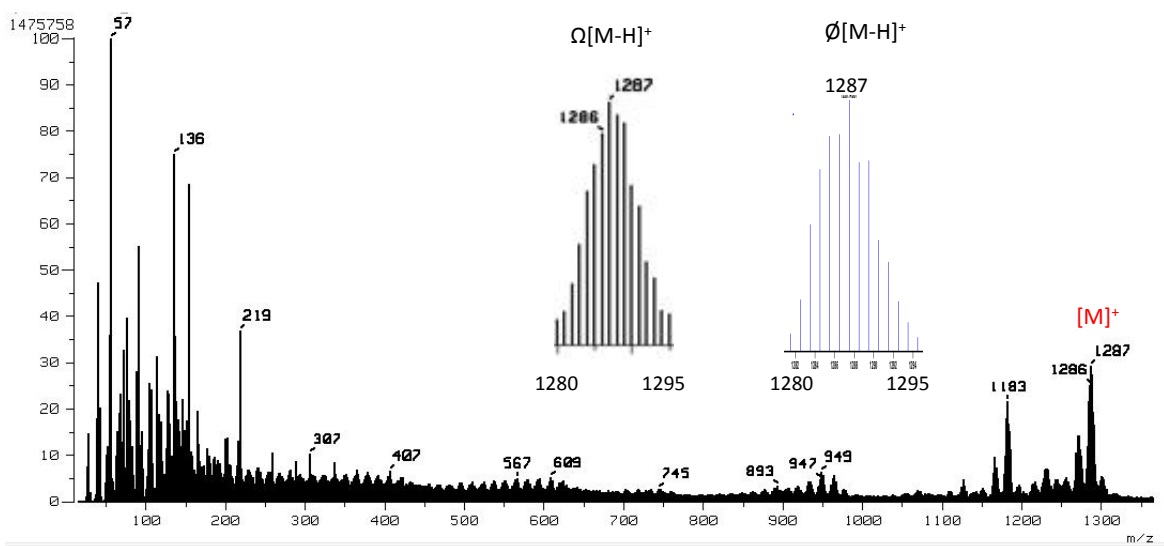


Figura 2.19 Espectro de masas FAB⁺ del compuesto [Pd^{II}-Pd^{II}]-**22**. Ø Distribución isotópica teórica del ion [M-H]⁺; Ω ampliación de la señal experimental del ion [M-H]⁺.

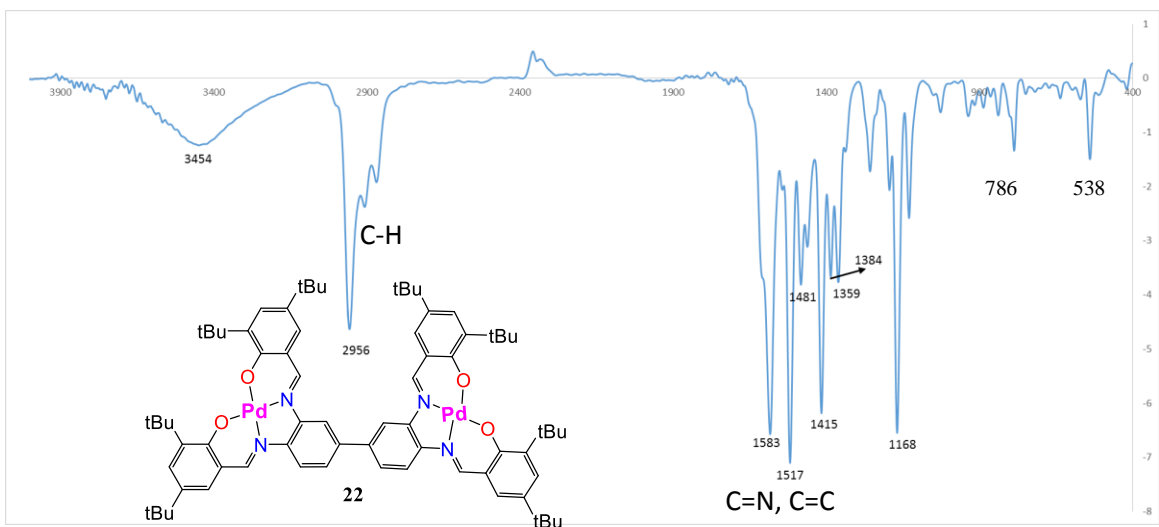
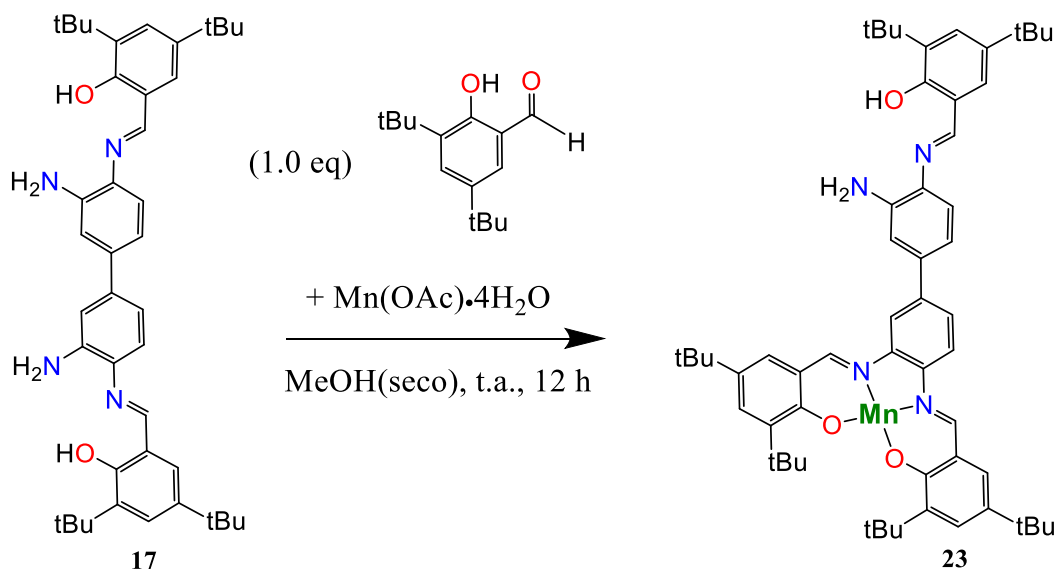


Figura 2.20 Espectro de IR del compuesto [Pd^{II}-Pd^{II}]-**22** en pastilla de KBr.

2.2.6 Síntesis y caracterización del compuesto [Mn^{II}-Zn^{II}]-**24**

Por otro lado, con el objetivo de preparar el compuesto heterobimetálico [Mn^{II}-Zn^{II}]-**24** se llevó a cabo la metodología reportada por A. Kleij y colaboradores para compuestos análogos diamagnéticos,^[6] por lo que se decidió preparar *in situ* primeramente el compuesto monometálico de Mn(II), [Mn^{II}]-**23** (Esquema 2.12). Para esto se adicionó un equivalente de

3,5-di-*tert*-butilsalicilaldehído a la bisimina **17**, bajo atmósfera inerte en metanol. Después de una hora en agitación a temperatura ambiente, se incorporó al sistema un equivalente de acetato de manganeso(II) y después de 30 minutos se observó un cambio paulatino de un color anaranjado a café oscuro sin presencia de precipitado y se mantuvo la reacción en estas condiciones durante 12 horas más.



Esquema 2.12 Reacciones de condensación y coordinación para la formación del compuesto $[\text{Mn}^{\text{II}}]$ -**23**.

Al término de este tiempo se tomó una alícuota de 1 mL, la cual se analizó por cromatografía en capa fina y posteriormente se llevó a sequedad mediante presión reducida para analizarse por espectroscopía IR. En la Figura 2.21 se muestra la comparación de espectros de IR en pastilla de KBr de la bisimina precursora (**17**) y el producto $[\text{Mn}^{\text{II}}]$ -**23**, donde se puede observar que las bandas alrededor de 3400 cm^{-1} (zona de estiramientos N-H y O-H) se ven afectadas por la presencia del grupo alcohol del disolvente que queda aún presente en la alícuota, provocando un adicional ensanchamiento de la señal característica de los estiramientos O-H. También se observa que en la zona donde aparecen las bandas asignadas al grupo imina C=N, mientras en la materia prima bisimina aparece una sola banda en 1618 cm^{-1} , en el producto después de la presumible coordinación del centro metálico de Mn(II) aparecen cuatro bandas a valores de 1554 , 1579 , 1610 y 1649 cm^{-1} . La cromatografía en capa fina usando como eluyente hexano mostró aún la presencia de materias primas (aldehído, R_F

= 0.93; compuesto **17**, $R_F = 0.4$) además del presumible producto $[\text{Mn}^{\text{II}}]\text{-23}$ ($R_F = 0$), lo que puede explicar en parte la presencia de tantas bandas en esta zona.

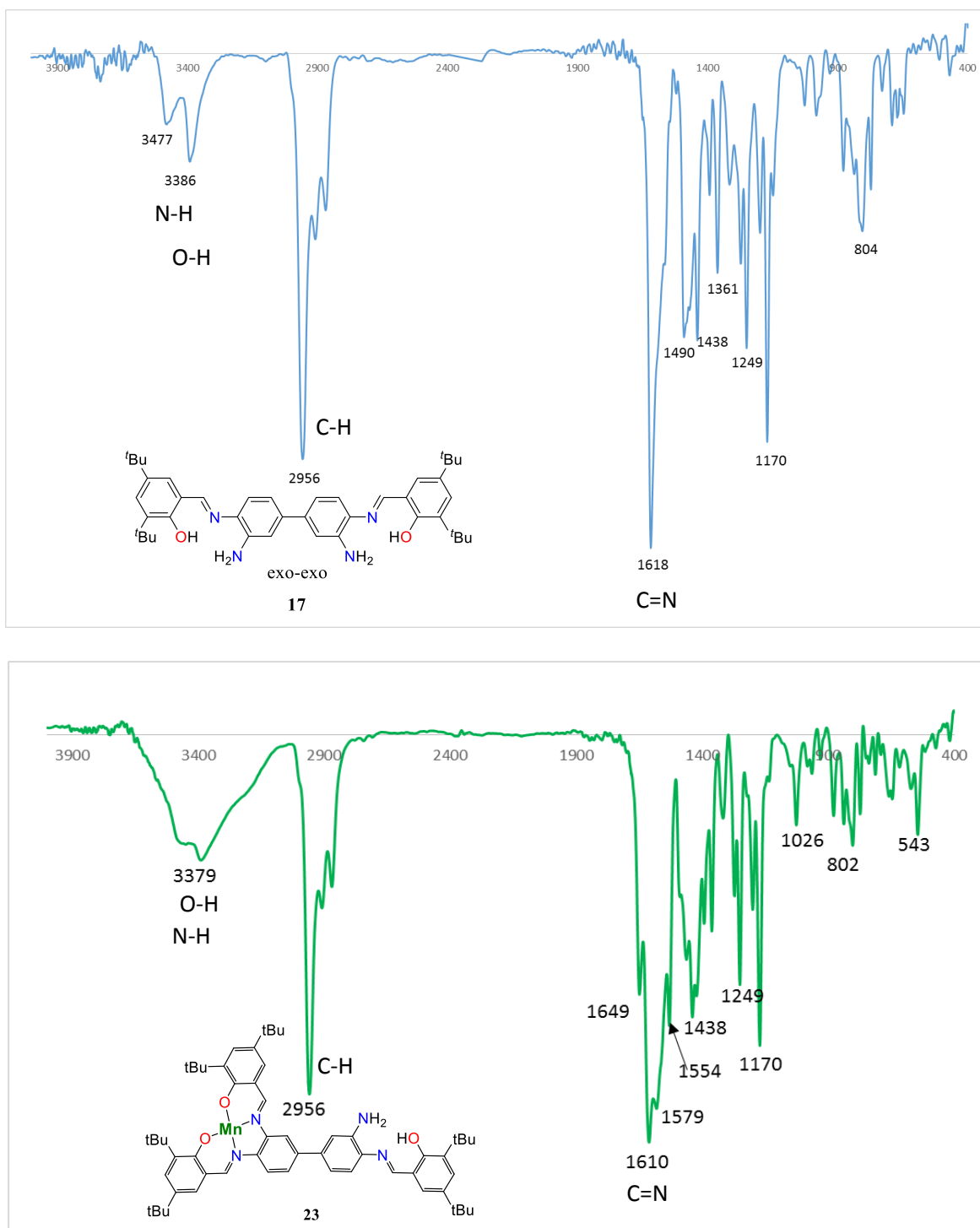
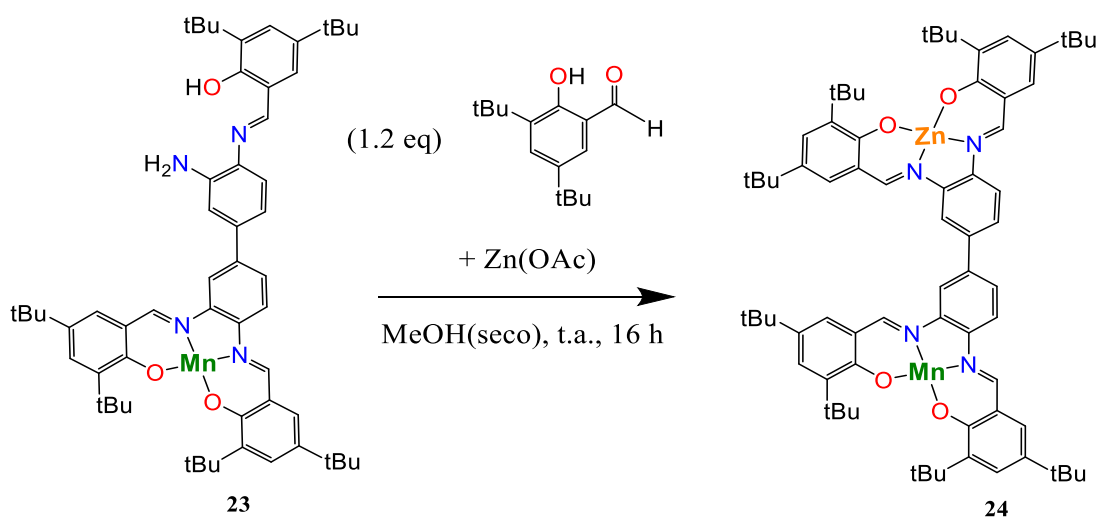


Figura 2.21 Comparación de espectros IR del compuesto **17** y el presumible compuesto $[\text{Mn}^{\text{II}}]\text{-23}$ en pastilla de KBr.

Posteriormente, al crudo de reacción conteniendo el producto $[\text{Mn}^{\text{II}}]$ -**23** se le adicionan 1.2 equivalentes de 3,5-di-*ter*-butilsalicilaldehído y se le mantiene en agitación durante una hora a temperatura ambiente, enseguida se adiciona un equivalente de acetato de zinc y el sistema se mantiene en estas condiciones por 12 horas más (Esquema 2.13), durante las cuales se empieza a percibir un cambio de color de café a naranja en el sistema. Finalmente, el crudo de reacción se lleva a sequedad para después purificarse mediante cromatografía en columna con los eluyentes hexano/ CH_2Cl_2 (1:1), THF y MeOH obteniéndose tres fracciones con $R_F = 1.0, 0.82$ y 0.92 en cada eluyente, respectivamente. La fase de interés se obtuvo usando como eluyente MeOH. De acuerdo con el análisis de espectrometría de masas (Figura 2.22) existe un pico de m/z 1198 con un porcentaje de abundancia del 13% cuyo valor de m/z es muy cercano al esperado para el compuesto heterobimetálico $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Zn}^{\text{II}}]$ -**24**. Sin embargo, se puede observar que el pico base del espectro aparece en m/z 1185, el cual corresponde al ion molecular del compuesto homobimetálico de Mn(II), $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Mn}^{\text{II}}]$ -**20**, más un átomo de hidrógeno. La cromatografía en capa fina eluyendo con una mezcla THF/MeOH (1:1), que fue el mejor eluyente encontrado, no permite la distinción entre dos complejos. El espectro de IR del producto, mostrado en la Figura 2.23, presenta dos bandas de interés en 1608 cm^{-1} y 1579 cm^{-1} que podrían corresponder a los grupos imina coordinados.



Esquema 2.13 Reacciones de condensación y coordinación para la formación del compuesto heterobimetálico $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Zn}^{\text{II}}]$ -**24**.

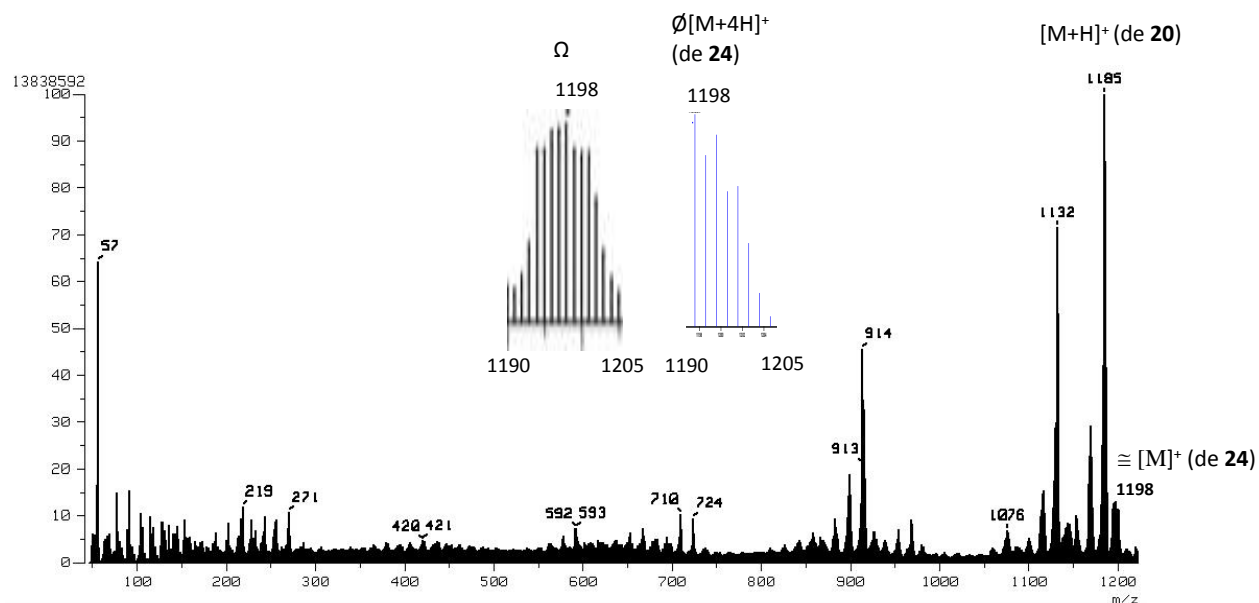


Figura 2.22 Espectro de masas FAB⁺ del producto obtenido en el intento de preparación de [Mn^{II}-Zn^{II}]-**24**. Ø Distribución isotópica teórica del ion [M⁺ + 4H]⁺ de **24**; Ω ampliación de la señal experimental del presumible ion molecular de **24**.

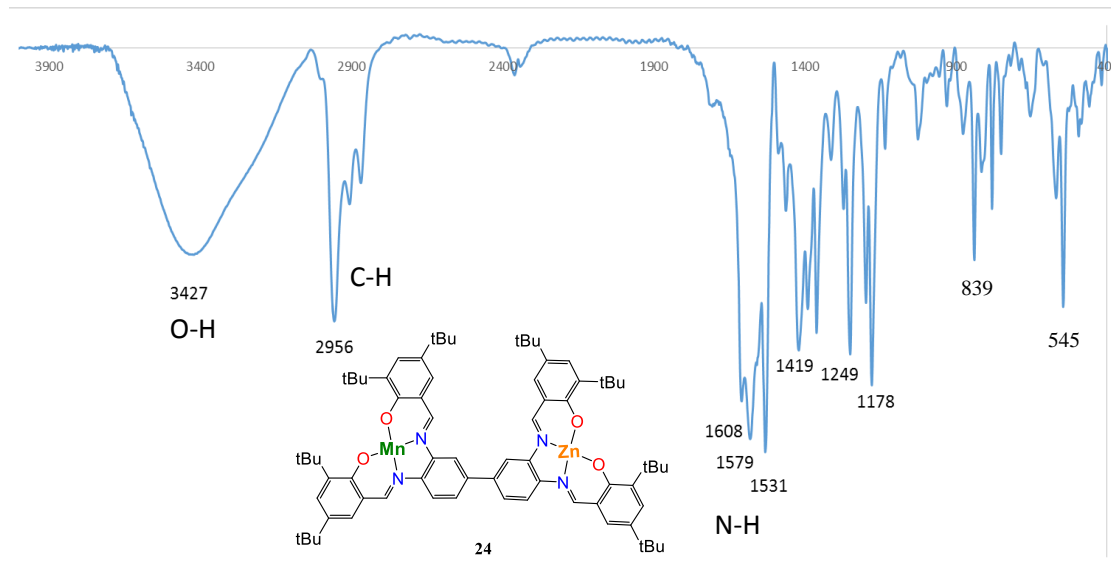
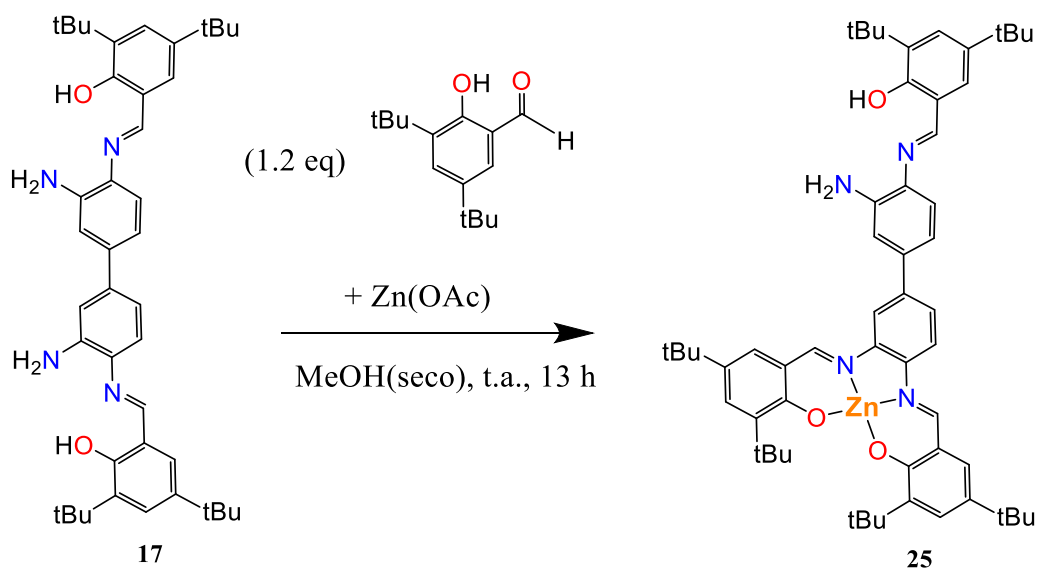


Figura 2.23 Espectro de IR del producto obtenido en el intento de preparación del compuesto [Mn^{II}-Zn^{II}]-**24** en pastilla de KBr.

2.2.7 Reacción de la bisimina **17** y aldehído con acetato de zinc seguida de más aldehído y acetato de paladio en el intento por preparar un nuevo complejo heterobimetálico [Pd^{II}-Zn^{II}]-26

Continuando con la investigación, se llevó a cabo la reacción del compuesto bisimina **17** con 1.2 equivalentes de 3,5-di-*ter*-butilsalicilaldehído en metanol y después de 1 hora se adicionó al sistema un equivalente de acetato de zinc (Esquema 2.14). Después de la adición se observó un cambio paulatino de color de amarillo-anaranjado a anaranjado brillante. Mediante cromatografía en capa fina se realizó un seguimiento de la reacción observándose una disminución en las materias primas aldehído y bisimina, con $R_F = 0.9$ y 0.3 respectivamente eluyendo con hexano/CH₂Cl₂ (1:1), y la formación de un producto colorido anaranjado ajeno a las materias primas con un $R_F = 0$ (hexano). La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante un total de 12 horas, observando después de este tiempo la presencia de un precipitado de color anaranjado intenso en una disolución de color naranja claro. Se tomó una alícuota del crudo de reacción, la cual se llevó a sequedad para obtener el espectro de IR correspondiente (Figura 2.24) La comparación del espectro de **17** con el espectro de la mezcla de reacción que contiene al presumible producto [Zn^{II}]-**25** mostró varias bandas en la zona de estiramientos C=N, debido probablemente a que el producto esperado [Zn^{II}]-**25**, además contiene imina libre.



Esquema 2.14 Reacciones de condensación y coordinación para la formación del compuesto [Zn^{II}]-**25**.

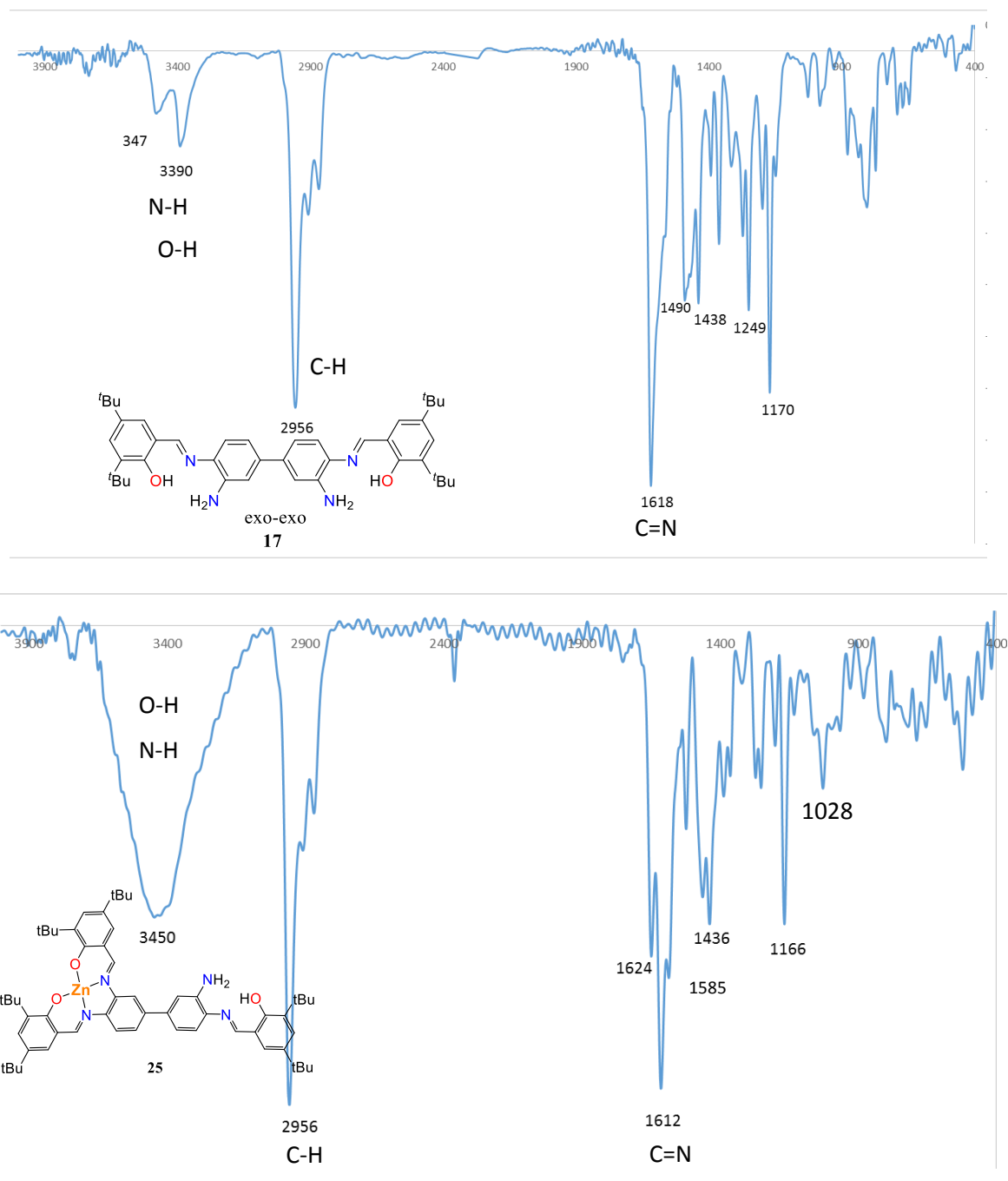
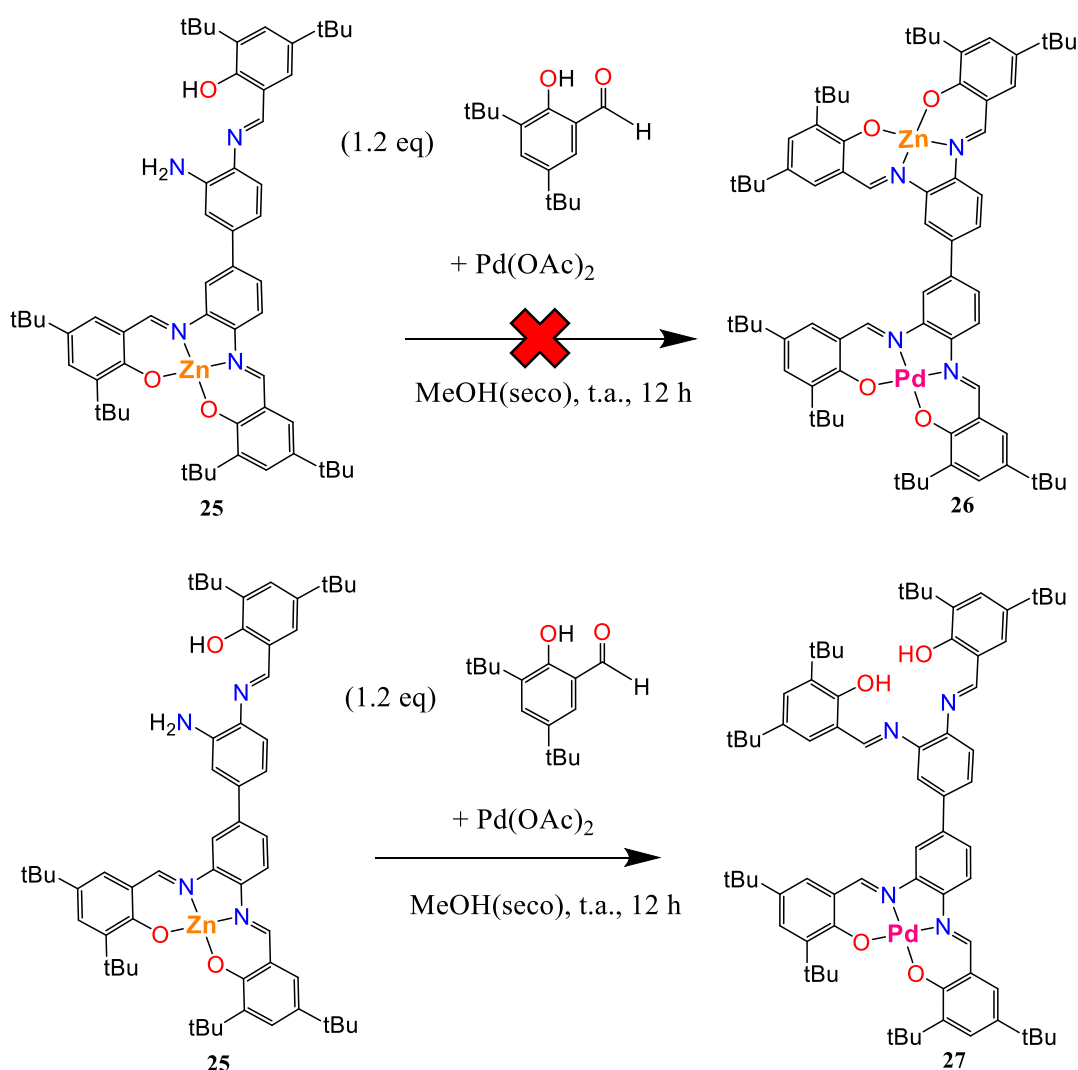


Figura 2.24 Comparación de espectros IR del compuesto **17** y del compuesto $[Zn^{II}]$ -**25** en pastilla de KBr.

Finalmente, al crudo de reacción que contiene al presumible compuesto monometálico $[Zn^{II}]$ -**25**, se le adicionan 1.2 equivalentes de 3,5-di-*ter*-butilsalicilaldehído y se deja en agitación por una hora, para después adicionar un equivalente de acetato de Pd(II) (Esquema 2.15). Se mantiene en reacción durante 12 horas adicionales a temperatura ambiente, observando un

cambio de coloración de naranja a rojo oscuro. Al no percibirse la presencia de precipitado se enfrió el sistema y se llevó a sequedad mediante presión reducida obteniéndose un sólido café oscuro con tonalidad rojiza. Se lleva a cabo una separación por cromatografía en columna, usando como eluyentes para la recuperación de compuestos adicionales al producto de interés los disolventes hexano y CH_2Cl_2 , y una mezcla 1:1 de THF/MeOH para aislar el compuesto de interés. El sólido obtenido presentó un color rojizo el cual se analizó mediante espectroscopía IR y espectrometría de masas.



Esquema 2.15 Reacción de condensación y coordinación propuestas para la formación del compuesto $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{-Pd}^{\text{II}}]\text{-26}$ y reacción de condensación y sustitución observadas en su lugar.

El espectro de IR (Figura 2.25), muestra una sola banda ancha en 1587 cm^{-1} con un hombro a mayor frecuencia, sin embargo, como se verá enseguida con el espectro de masas, el producto recuperado corresponde al compuesto monometálico $[\text{Pd}^{\text{II}}]$ -**27** y no al compuesto heterobimetálico esperado $[\text{Pd}^{\text{II}}-\text{Zn}^{\text{II}}]$ -**26**. Aunado a lo anterior, al realizar la comparación de los espectros IR de $[\text{Pd}^{\text{II}}]$ -**27** y del compuesto homobimetálico $[\text{Pd}^{\text{II}}-\text{Pd}^{\text{II}}]$ -**22** (Figura 2.20) las zonas de bandas correspondientes a las iminas presentan una gran similitud. En el espectro de masas del producto presentado en la Figura 2.26 se observa un pico m/z 1184 con una abundancia del 5%, el cual corresponde al ion molecular más un átomo de hidrógeno del compuesto $[\text{Pd}^{\text{II}}]$ -**27**, que sólo posee un centro metálico de Pd(II) coordinado, lo que podría entenderse como que el paladio tiene preferencia por sustituir el centro metálico de zinc ya coordinado, antes que coordinarse dentro del espacio vacante en el ligante.

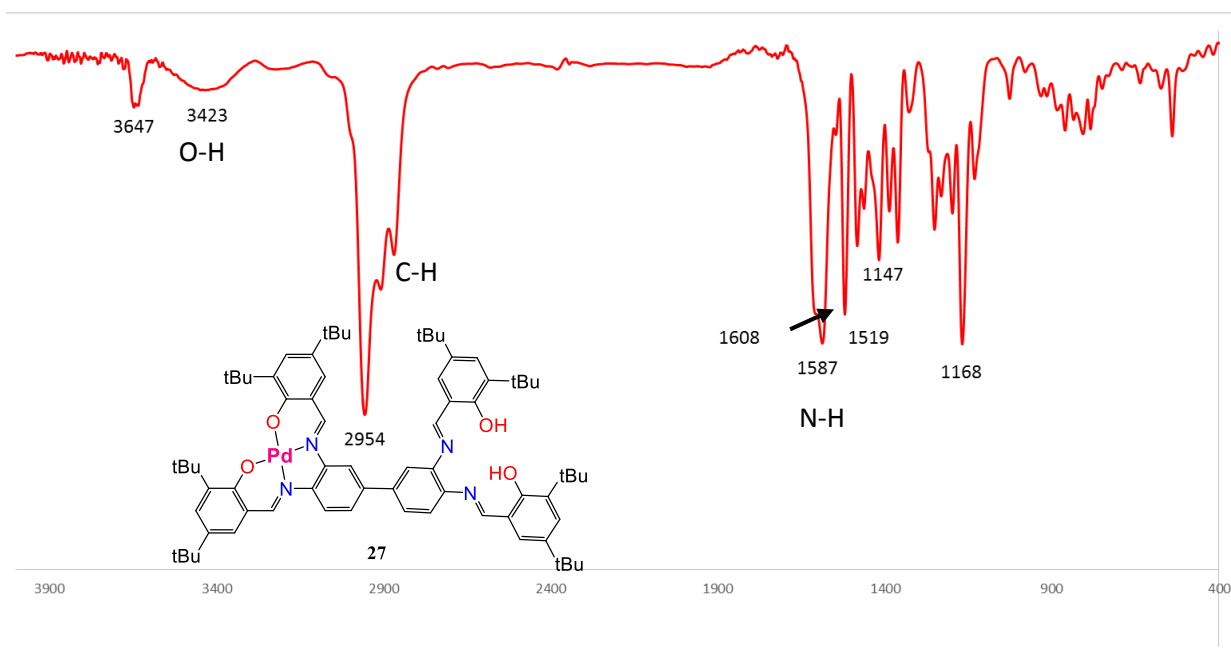


Figura 2.25 Espectro de IR del compuesto $[\text{Pd}^{\text{II}}]$ -**27** (obtenido a partir de $[\text{Zn}^{\text{II}}]$ -**25**, aldehído y $\text{Pd}(\text{OAc})_2$) en pastilla de KBr.

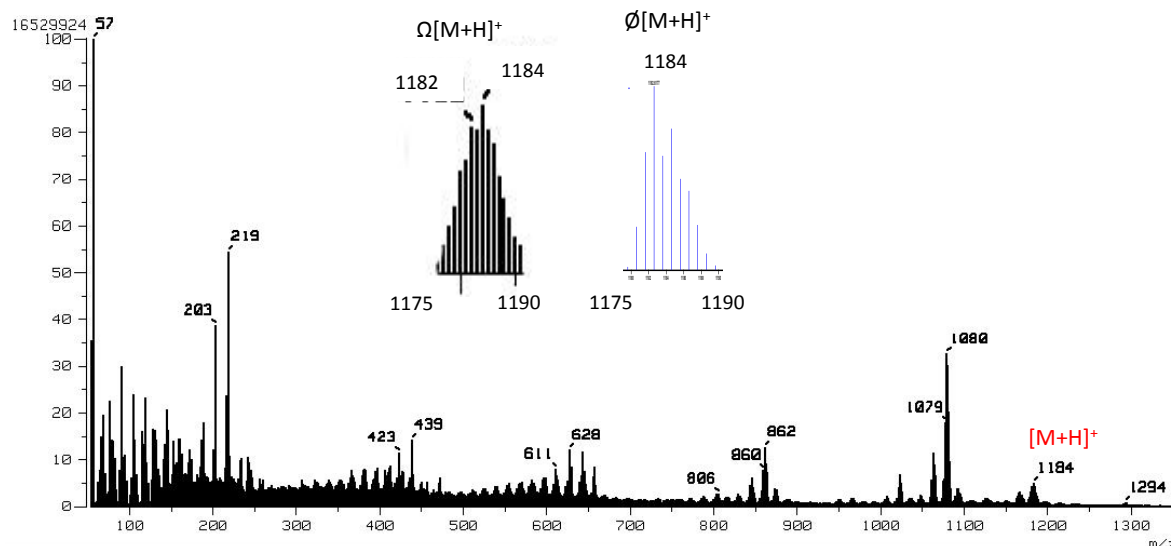
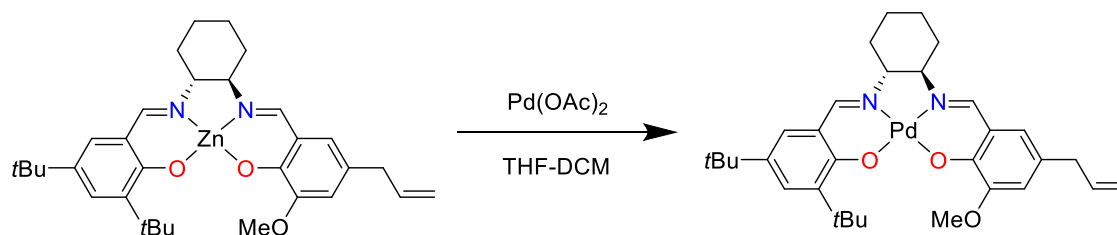


Figura 2.26 Espectro de masas FAB⁺ del compuesto [Pd^{II}]-27 (obtenido a partir de [Zn^{II}]-25, aldehído y Pd(OAc)₂). Ø Distribución isotópica teórica del ion [M + H]⁺; Ω ampliación de la señal experimental del ion [M + H]⁺.

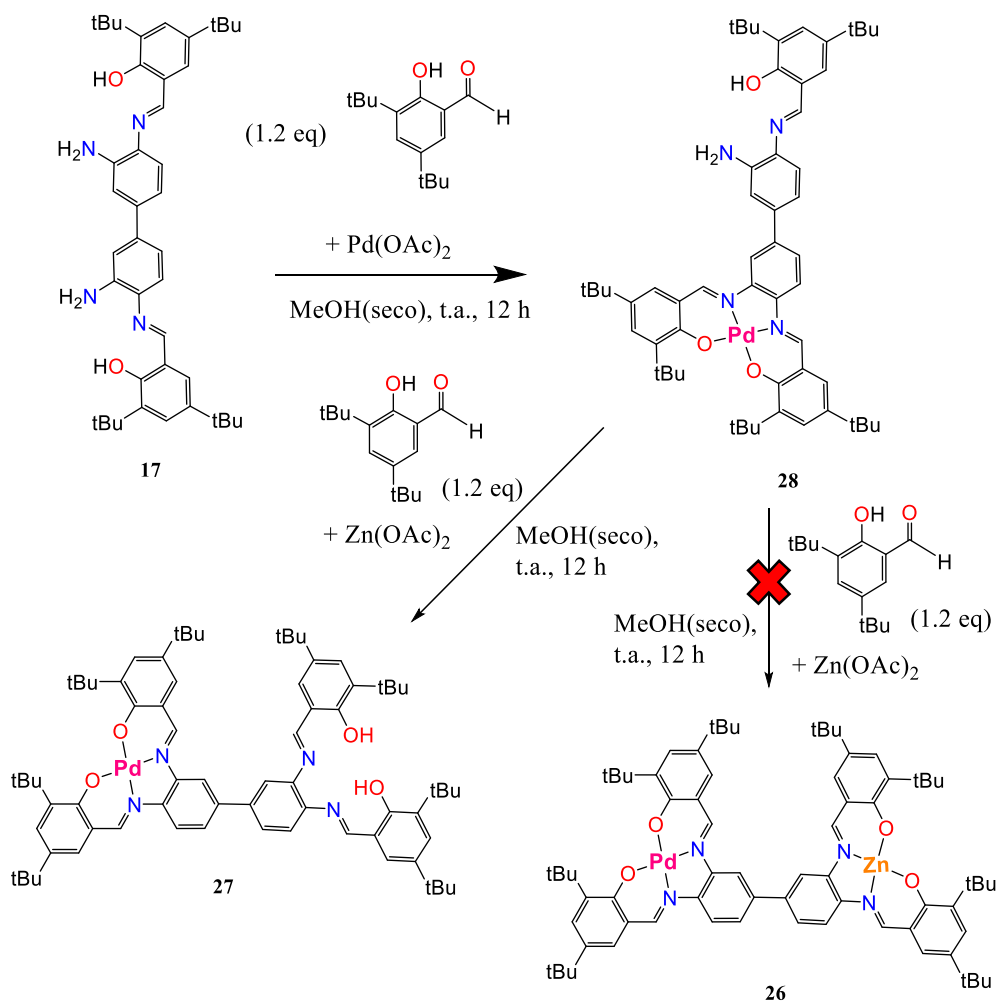
En la literatura A. Kleij y colaboradores^[15] documentan la sustitución del centro metálico de Zn coordinado por Pd en un compuesto *salen* monometálico (Esquema 2.16) el cual no tiene un espacio vacante en el ligante como en el caso de los compuestos bis(*salen*) presentados en este trabajo. Este hecho muestra que el Pd(II) tiene una alta tendencia a llevar a cabo la metátesis del átomo de Zn, y en el presente trabajo de tesis esto ocurre preferentemente que coordinarse a un fragmento N₂O₂ *salen* altamente coordinante disponible. Este resultado contrasta con un reporte de dos compuestos heterobimetálicos Pd(II)-Zn(II), aunque en este reporte el ligante *salen* contiene grupos electroattractores como sustituyentes.^[6]



Esquema 2.16 Metátesis del centro metálico de Zn(II) por un centro de Pd(II) reportado por Kleij *et al* en 2011.

2.2.8 Síntesis y caracterización del compuesto [Pd^{II}]-28 seguida de más aldehído y acetato de zinc en el segundo intento por preparar un nuevo complejo heterobimetálico [Pd^{II}-Zn^{II}]-26

Posteriormente, se intentó llevar a cabo primero la síntesis del compuesto monometálico de paladio(II) con una sola imina libre, [Pd^{II}]-28 (Esquema 2.17) el cual es un análogo del compuesto [Zn]-25. Para esto, se adicionaron 1.2 equivalentes del 3,5-di-*ter*-butilsalicilaldehído, previamente disueltos en metanol, a la bisimina **17** y después de 1 hora un equivalente de acetato de paladio(II), (Esquema 2.17). Se observó un cambio de color de amarillo naranja a rojo intenso. La reacción se siguió mediante cromatografía en capa fina observando la formación de un producto nuevo junto con la presencia de materias primas en cantidades cada vez menores. Se realizó espectroscopía de IR en pastilla de KBr para corroborar la obtención del producto buscado. En la Figura 2.27 se comparan los espectros de IR de la materia prima bisimina **17** y el producto formado, [Pd^{II}]-28, como puede apreciarse la banda de estiramiento C=N, correspondiente al enlace imina, prácticamente no experimenta modificación (apenas un desplazamiento de 1618 cm⁻¹ a 1616 cm⁻¹), además se observa la presencia de una muy intensa banda correspondiente a estiramiento O-H atribuida a la presencia de MeOH que seguramente no pudo eliminarse del producto eficientemente. No obstante, los cambios más significativos se observan en la zona de huellas dactilares donde aparecen nuevas bandas en 1037, 1384 y 1734 cm⁻¹, respecto al espectro de la bisimina **17**.



Esquema 2.17 Reacciones de condensación y coordinación propuestas para la formación primero del compuesto $[\text{Pd}^{\text{II}}]$ -**28** y a partir de éste del compuesto $[\text{Zn}^{\text{II}}-\text{Pd}^{\text{II}}]$ -**26**.

Asumiendo que el crudo de reacción contiene al compuesto monometálico de Pd(II), $[\text{Pd}^{\text{II}}]$ -**28**, se le adiciona 3,5-di-*ter*-butilsalicilaldehído con la idea de formar $[\text{Pd}^{\text{II}}]$ -**27**, se mantiene en agitación bajo atmósfera inerte durante una hora y después se adiciona al sistema un equivalente de acetato de zinc(II), esperando obtener así el heterobimetalico $[\text{Pd}^{\text{II}}-\text{Zn}^{\text{II}}]$ -**26** (Esquema 2.17). Durante el transcurso de la reacción se observó un cambio gradual de tonalidad de rojo a un rojo más oscuro y se mantuvo la reacción bajo las mismas condiciones durante 12 horas. Posteriormente, el crudo de reacción se purificó mediante filtración y realizando lavados con acetona fría, recuperándose un sólido café rojizo. Mediante el uso de espectroscopía IR se puede apreciar en la Figura 2.28, que el compuesto presenta dos bandas en la zona de las iminas, una en 1651 cm^{-1} y otra en 1612 cm^{-1} , las cuales podrían

corresponder a $[\text{Pd}^{\text{II}}-\text{Zn}^{\text{II}}]$ -**26**, sin embargo, la espectrometría de masas (Figura 2.29) reveló que el pico de mayor relación m/z aparece ubicado en un valor de $m/z = 1183$, que corresponde al ion molecular del compuesto $[\text{Pd}^{\text{II}}]$ -**27**, mientras que la señal esperada en $m/z = 1247$ que correspondería al compuesto heterobimetálico $[\text{Pd}^{\text{II}}-\text{Zn}^{\text{II}}]$ -**26** no aparece en el espectro.

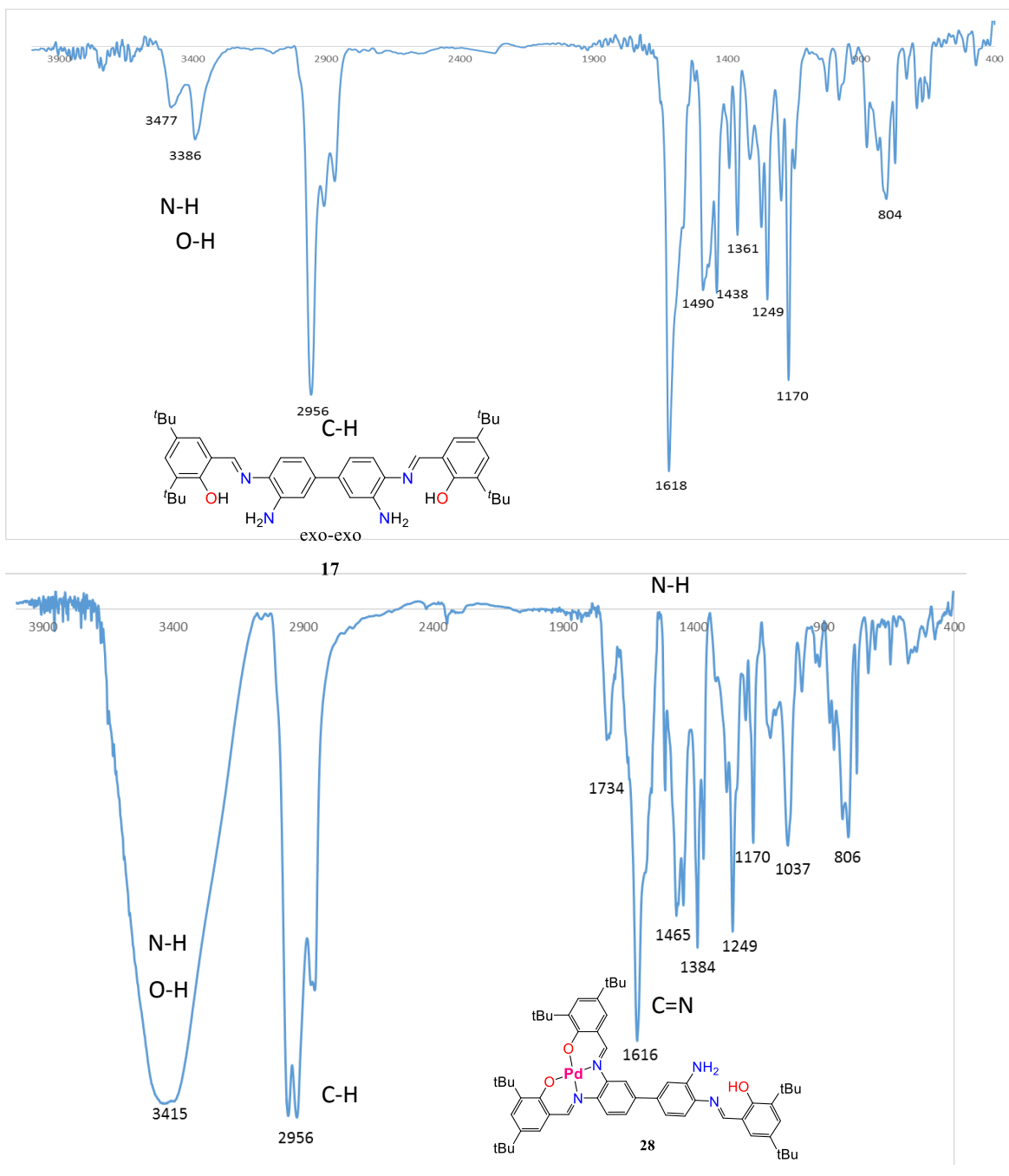


Figura 2.27 Comparación de los espectros de IR de los compuestos **17** y $[\text{Pd}^{\text{II}}]$ -**28** en KBr.

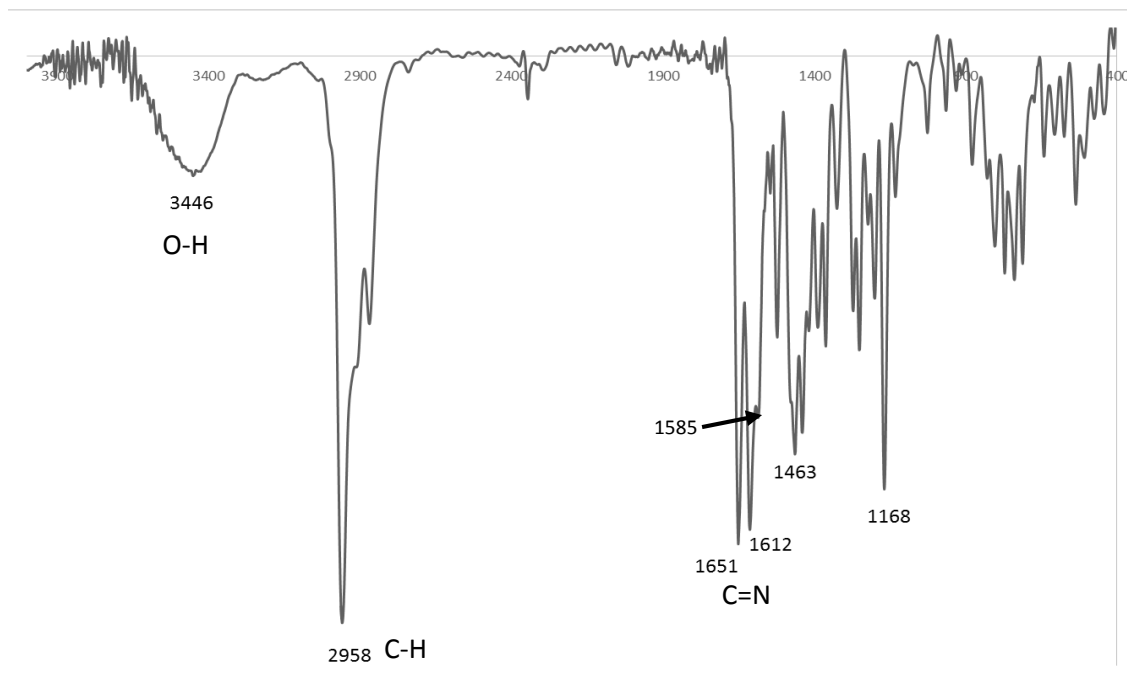


Figura 2.28 Espectro de IR del producto de la reacción entre $[\text{Pd}^{\text{II}}]^{-28}$, el aldehído y $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, en KBr.

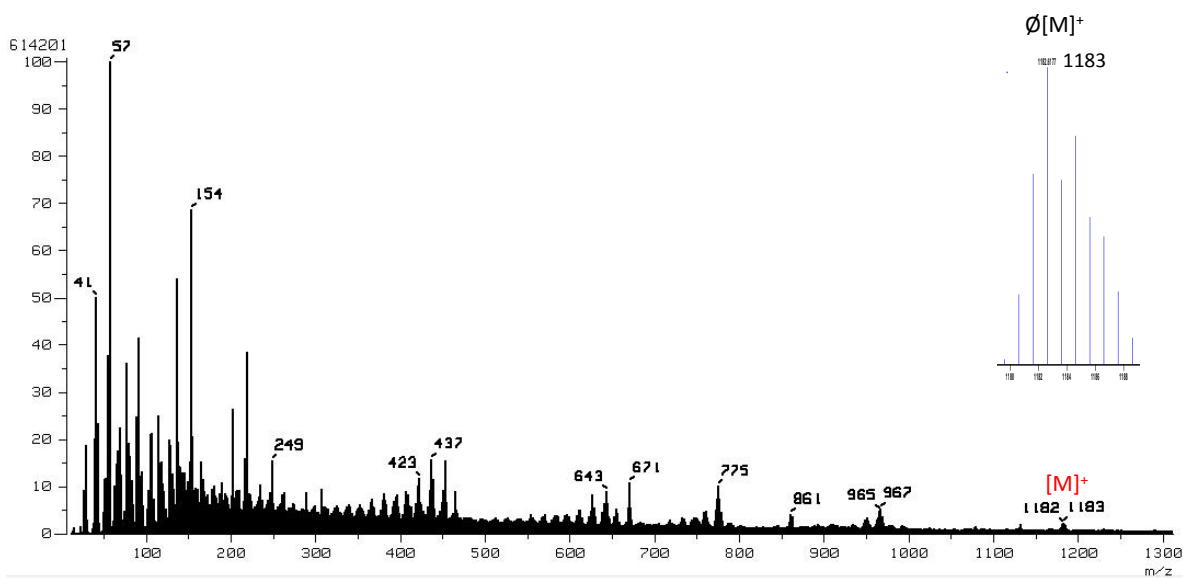


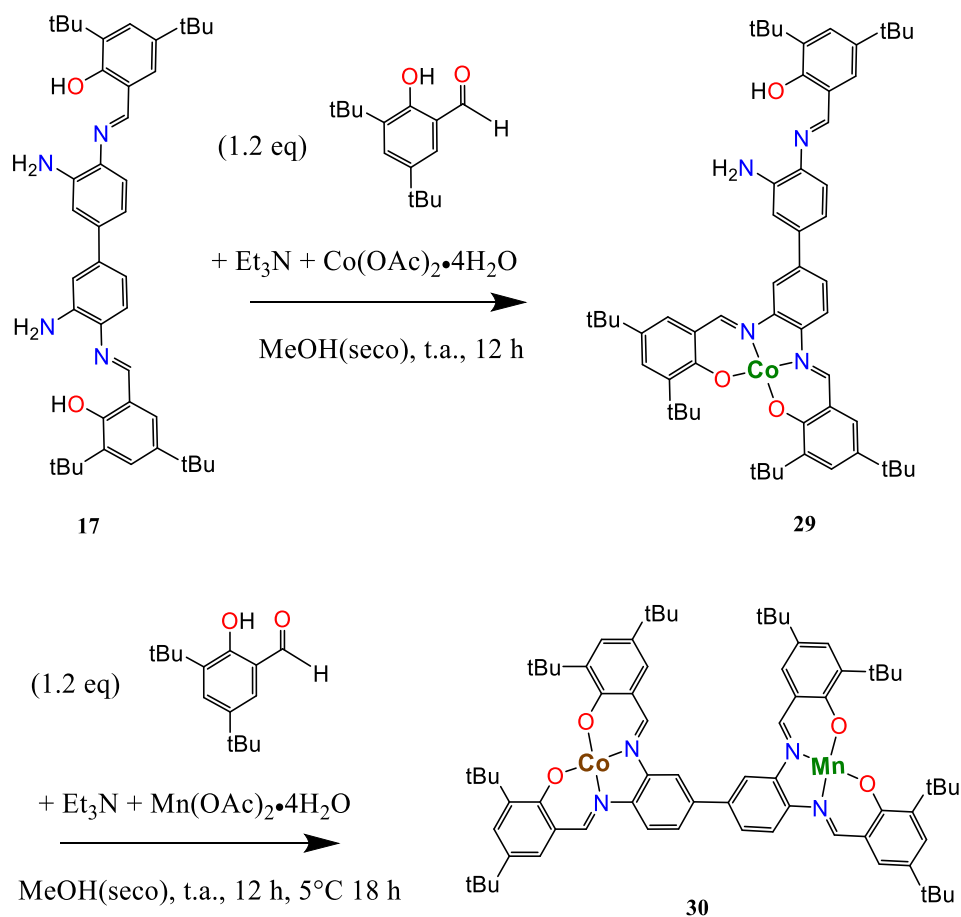
Figura 2.29 Espectro de masas FAB^+ del compuesto $[\text{Pd}^{\text{II}}]^{-27}$ (aislado de la reacción entre $[\text{Pd}^{\text{II}}]^{-28}$, el aldehído y $\text{Zn}(\text{OAc})_2$). \emptyset Distribución isotópica teórica del ion $[\text{M}]^+$.

Una vez más, se observa una renuencia del átomo de zinc para coordinarse a un segundo fragmento *salen* dentro de la molécula.

2.2.9 Síntesis y caracterización del compuesto [Co^{II}-Mn^{II}]-30

Finalmente, se intentó llevar a cabo la síntesis de un compuesto heterobimetálico de cobalto(II) y manganeso(II). Para esto también se siguió la metodología antes descrita por dos rutas de síntesis, la primera (Esquema 2.18) iniciando la preparación del compuesto monometálico de cobalto, [Co^{II}]-29, y después adicionando aldehído y la sal de manganeso; mientras que en la segunda ruta de síntesis (Esquema 2.19) primero se prepara el derivado monometálico de manganeso(II), [Mn^{II}]-23, y luego se adiciona aldehído y la sal de cobalto(II) correspondiente.

En la primera ruta de síntesis, una vez que se lleva a cabo la condensación del compuesto bisimina **17** con el 3,5-di-*ter*-butilsalicilaldehído se adiciona al sistema trietilamina y posteriormente un equivalente de acetato de cobalto(II), observando un cambio repentino de color de amarillo-anaranjado a café intenso.



Esquema 2.18 Reacciones de condensación y coordinación para la formación del compuesto heterobimetálico [Co^{II}-Mn^{II}]-30.

La Figura 2.30 muestra el espectro de IR del compuesto $[\text{Co}^{\text{II}}]$ -**29** y su materia prima (**17**) donde se observa el desplazamiento de la banda correspondiente a la imina que en la materia prima es de 1618 cm^{-1} a un valor de 1606 cm^{-1} atribuido a la coordinación del centro metálico de $\text{Co}(\text{II})$, además de muchos otros cambios del espectro.

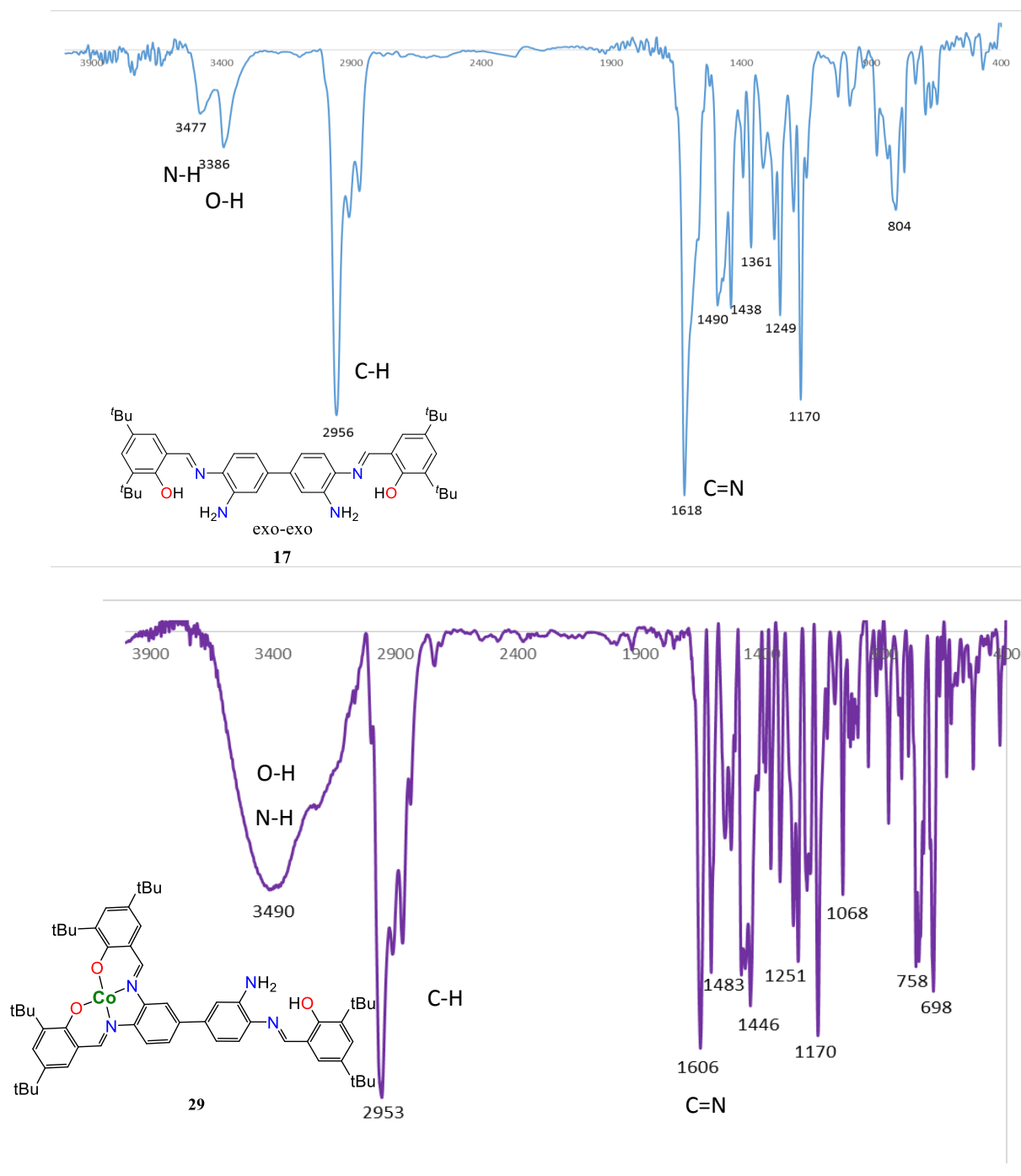


Figura 2.30 Comparación de los espectros de IR del compuesto **17** (arriba) y $[\text{Co}^{\text{II}}]$ -**29** (abajo) en KBr.

Enseguida, se adiciona a la disolución que contiene la especie monometálica de cobalto(II), $[\text{Co}^{\text{II}}]$ -**29**, un equivalente de 3,5-di-*ter*-butilsalicilaldehído y posteriormente trietilamina y un equivalente de acetato de manganeso(II), observando un cambio repentino de tonalidad de café brillante a café oscuro, después de cuatro horas se observa la presencia de un precipitado oscuro y el crudo de reacción se lleva a sequedad obteniéndose un sólido oscuro el cual se purifica mediante cromatografía en columna usando como eluyentes hexano, CH_2Cl_2 y una mezcla de THF/MeOH (1:1) para separar los diversos componentes de la mezcla, la fase de interés eluye con la mezcla más polar y corresponde al compuesto $[\text{Co}^{\text{II}}\text{-Mn}^{\text{II}}]$ -**30** que se analiza mediante espectrometría de masas FAB^+ , el espectro correspondiente en la Figura 2.31 revela en m/z 1189 al ion molecular $[\text{M}]^+$ del complejo heterobimetálico de Co(II) y Mn(II). Adicionalmente, la espectroscopía IR en pastilla de KBr (Figura 2.32), revela, en la zona de las iminas, una enorme semejanza con el espectro IR de $[\text{Mn}^{\text{II}}]$ -**23** (Figura 2.21).

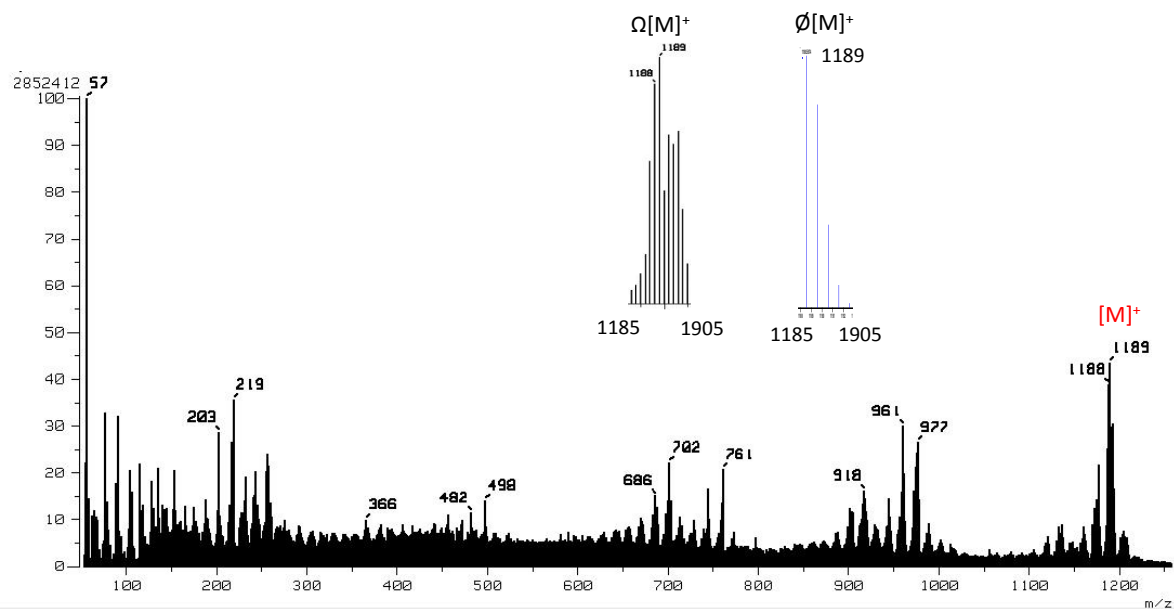


Figura 2.31 Espectro de masas FAB^+ del compuesto $[\text{Co}^{\text{II}}\text{-Mn}^{\text{II}}]$ -**30**. Ø Distribución isotópica teórica del ion $[\text{M}]^+$; Ω ampliación de la señal experimental del ion $[\text{M}]^+$.

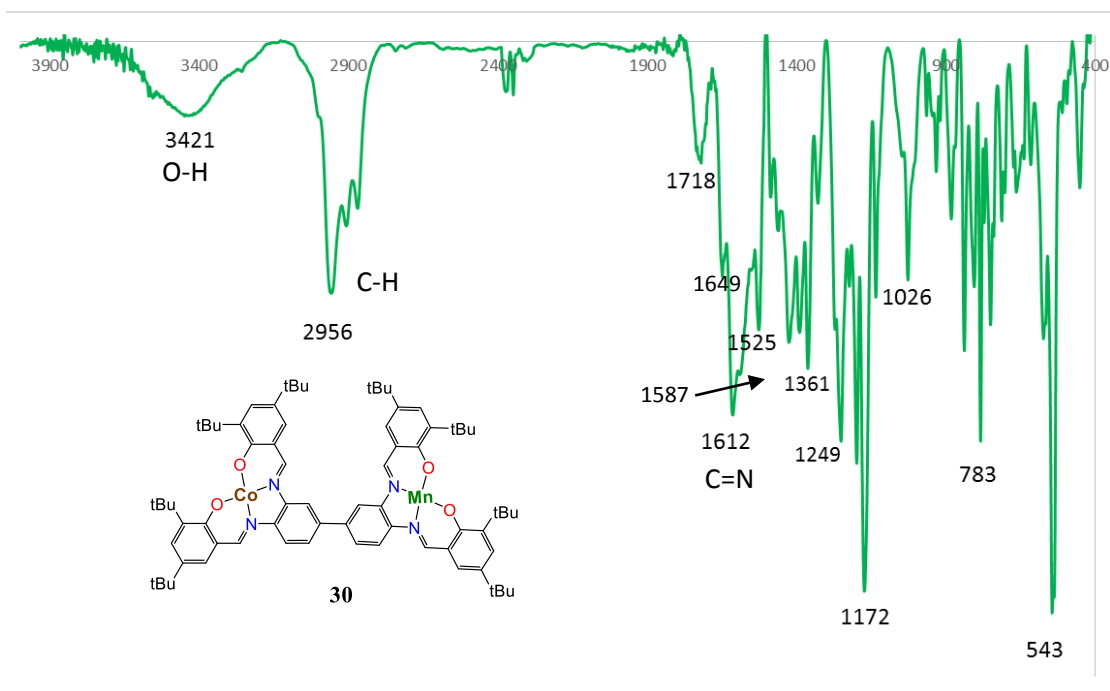
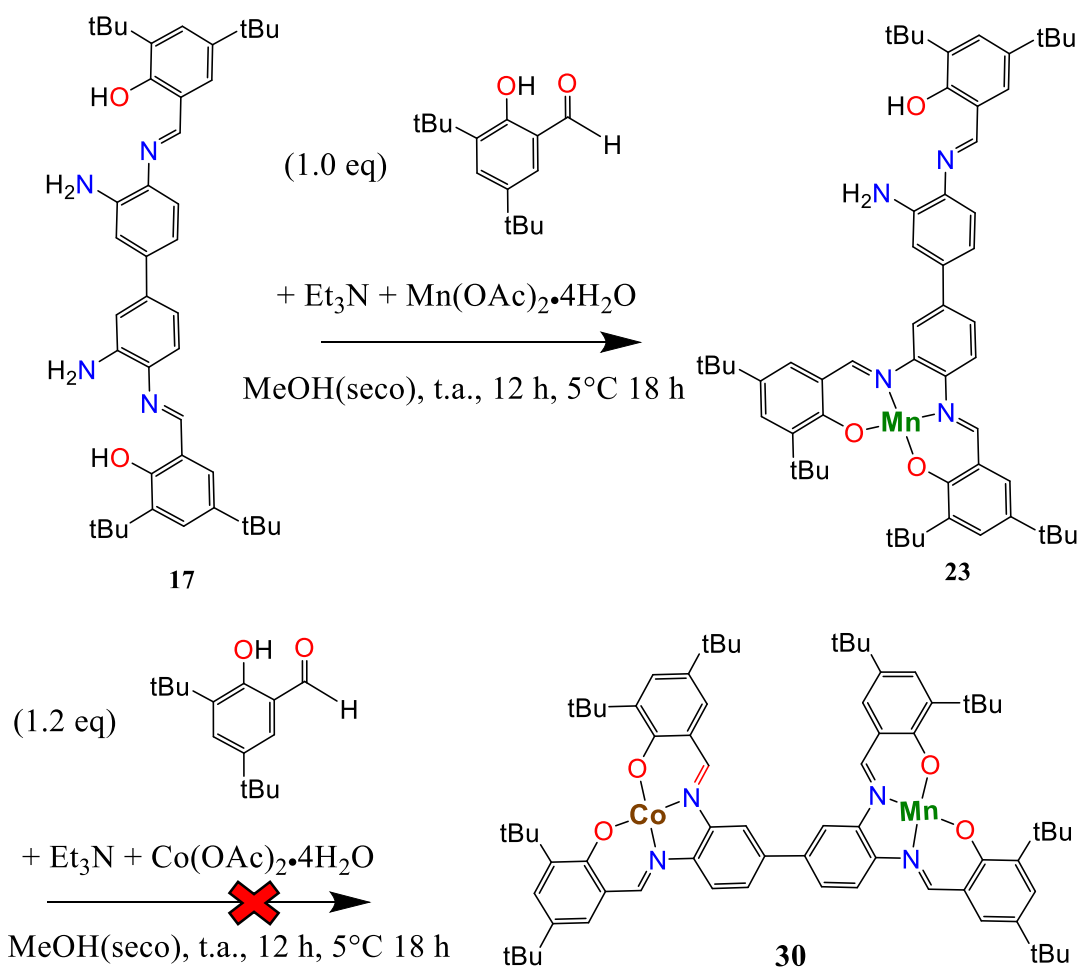


Figura 2.32 Espectro de IR del compuesto $[\text{Co}^{\text{II}}\text{-Mn}^{\text{II}}]\text{-30}$ en KBr.

En la segunda ruta de síntesis se intentó preparar primero el compuesto $[\text{Mn}^{\text{II}}]\text{-23}$ (Esquema 2.19), para esto se llevó a cabo la condensación del compuesto bisimina **17** con el 3,5-di-*ter*-butilsalicilaldehído, se adiciona al sistema trietilamina y, posteriormente, un equivalente de acetato de manganeso(II), observado un cambio repentino de color de amarillo-anaranjado a café. El seguimiento de reacción por cromatografía en capa fina muestra una disminución de las materias primas, además se observa la formación de un producto de color café que se mantiene en el punto de aplicación de la placa el cual podría corresponder al producto $[\text{Mn}^{\text{II}}]\text{-23}$ (Esquema 2.19). El espectro de IR del presumible compuesto $[\text{Mn}^{\text{II}}]\text{-23}$ generado a través de esta ruta se muestra en la Figura 2.33 observándose que no es coincidente con el de la Figura 2.21. Es evidente la presencia de MeOH residual, al compararlo con el espectro del compuesto **17** presenta un desplazamiento de la banda en 1618 cm^{-1} a 1606 cm^{-1} , más otra banda en 1635 cm^{-1} , mientras que la zona de huellas dactilares se ve mucho más compleja respecto a la materia prima bisimina, lo cual podría significar la coordinación del centro metálico de Mn(II).



Esquema 2.19 Reacciones de condensación y coordinación propuestas para la formación del compuesto $[\text{Co}^{\text{II}}\text{-Mn}^{\text{II}}]$ -**30**.

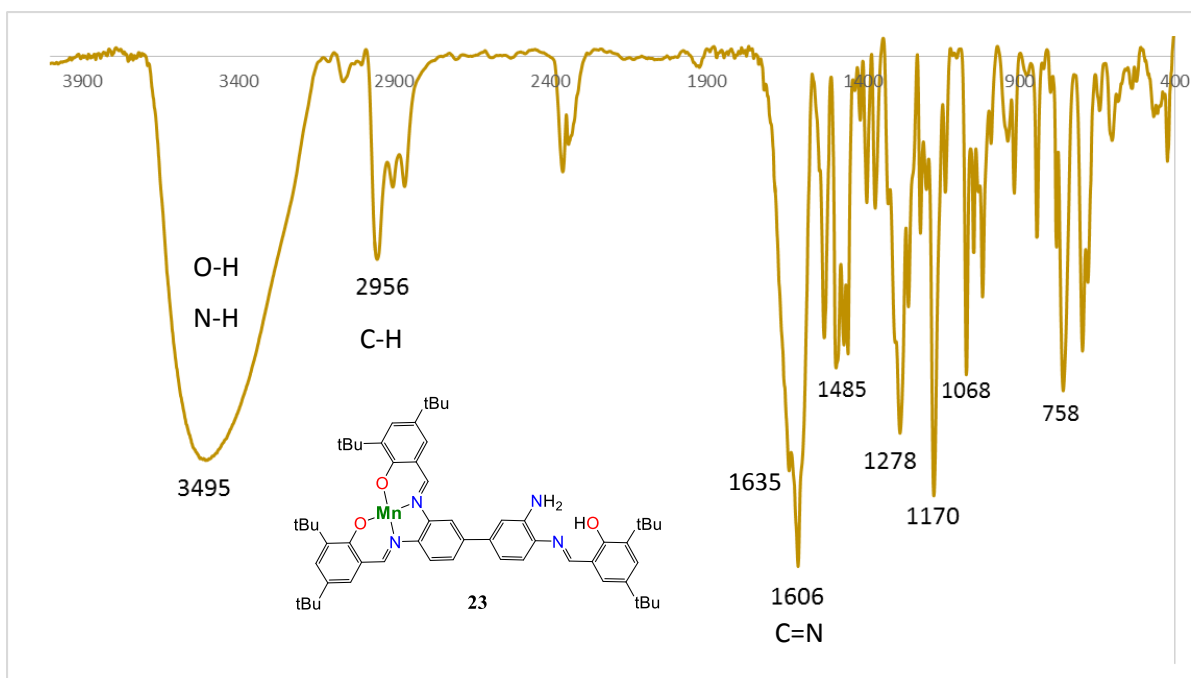
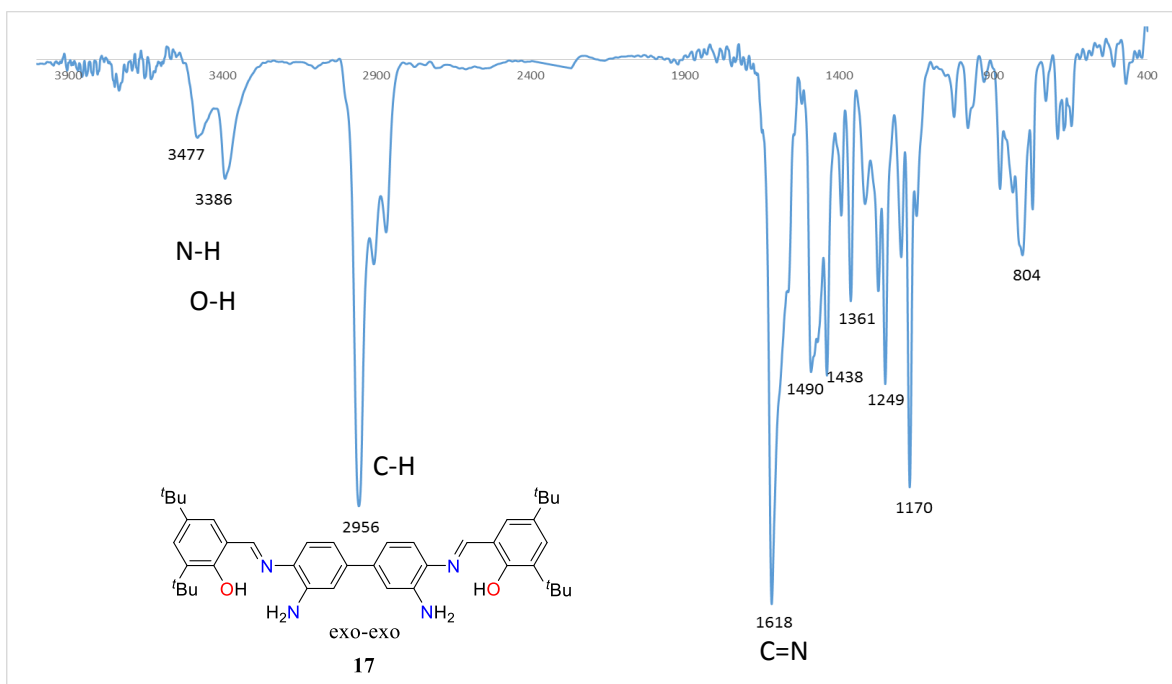
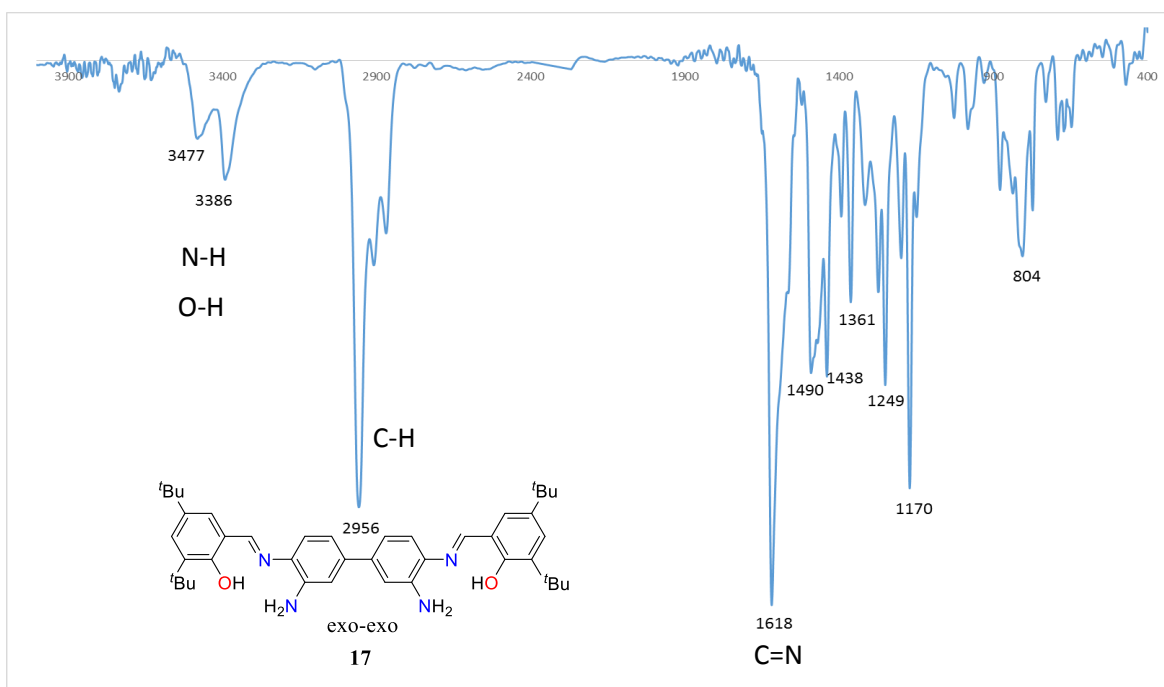


Figura 2.33 Comparación de espectros de IR en KBr del compuesto **17** y del producto aislado en el primer paso del Esquema 2.19 (Ruta 2), el cual debe corresponder a [Mn^{II}]-**23**.

Después de 12 horas a temperatura ambiente, se adiciona un equivalente de 3,5-di-*ter*-butilsalicilaldehído y, una hora después, se añade trietilamina y un equivalente de acetato de cobalto(II), todo esto contra flujo de N₂(g), es entonces cuando se percibe un cambio

repentino en la tonalidad del color café de la disolución, haciéndose más oscura. Finalmente, el crudo de reacción se lleva a sequedad obteniéndose un sólido oscuro que, a través de cromatografía en capa fina, muestra la presencia de aldehído, bisimina **17** y $[\text{Mn}^{\text{II}}]$ -**23** (color café oscuro). La mezcla se purifica mediante cromatografía en columna y se eluye con hexano/ CH_2Cl_2 (1:1) para eliminar los restos de las materias primas bisimina **17** y aldehído, después la fase de interés se eluye usando una mezcla MeOH/THF en una relación 1:1 obteniéndose una disolución café oscura la cual se lleva a sequedad bajo presión reducida, generando un sólido café oscuro que se analiza por espectroscopía IR y por espectrometría de masas. La espectroscopía IR del producto aislado después de la cromatografía muestra ahora un conjunto de bandas finas de intensidad media en 1649, 1606 y 1581 cm^{-1} asignadas a grupos imina (Figura 2.34) con un patrón mucho más parecido al espectro de $[\text{Mn}^{\text{II}}]$ -**23** obtenido de un crudo de reacción (Figura 2.21). En relación con la espectrometría de masas, en el espectro de la Figura 2.35 se observa un pico de m/z 915 que corresponde al ion molecular $[\text{M}^+]$ del compuesto monometálico de manganeso(II), $[\text{Mn}^{\text{II}}]$ -**23**, lo que indica que el centro metálico de Co(II) no pudo coordinarse.



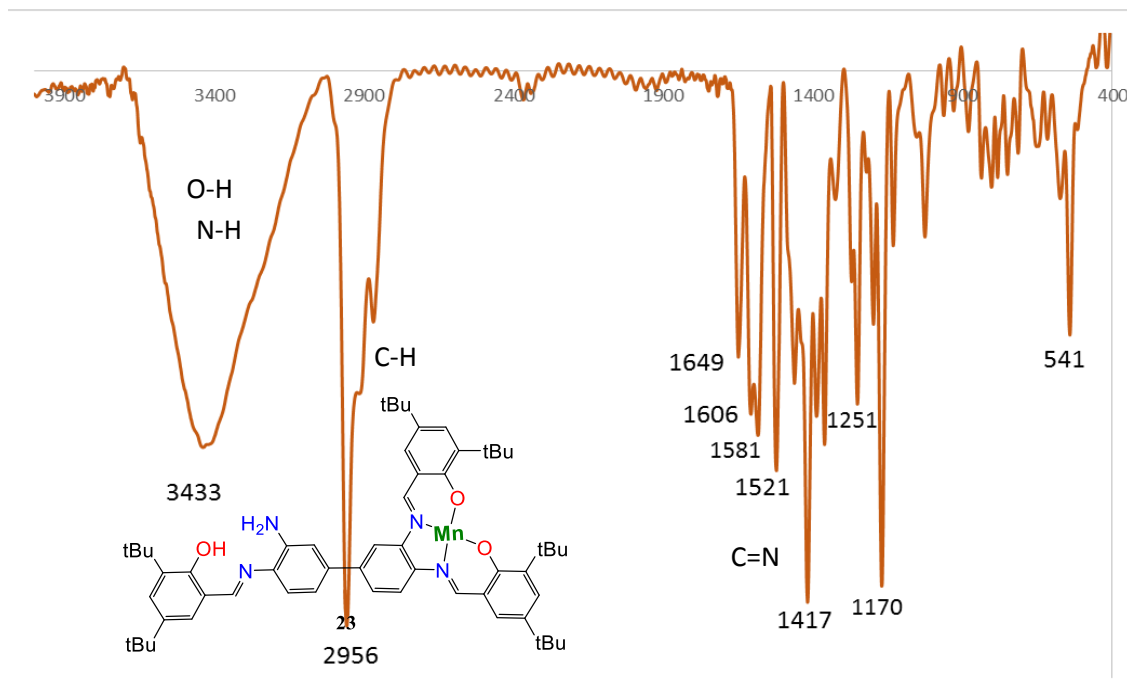


Figura 2.34 Comparación de espectros de IR en KBr de los compuestos **17** y $[\text{Mn}^{\text{II}}]\text{-23}$ (aislado en el intento por la segunda ruta para la obtención de $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{II}}]\text{-30}$).

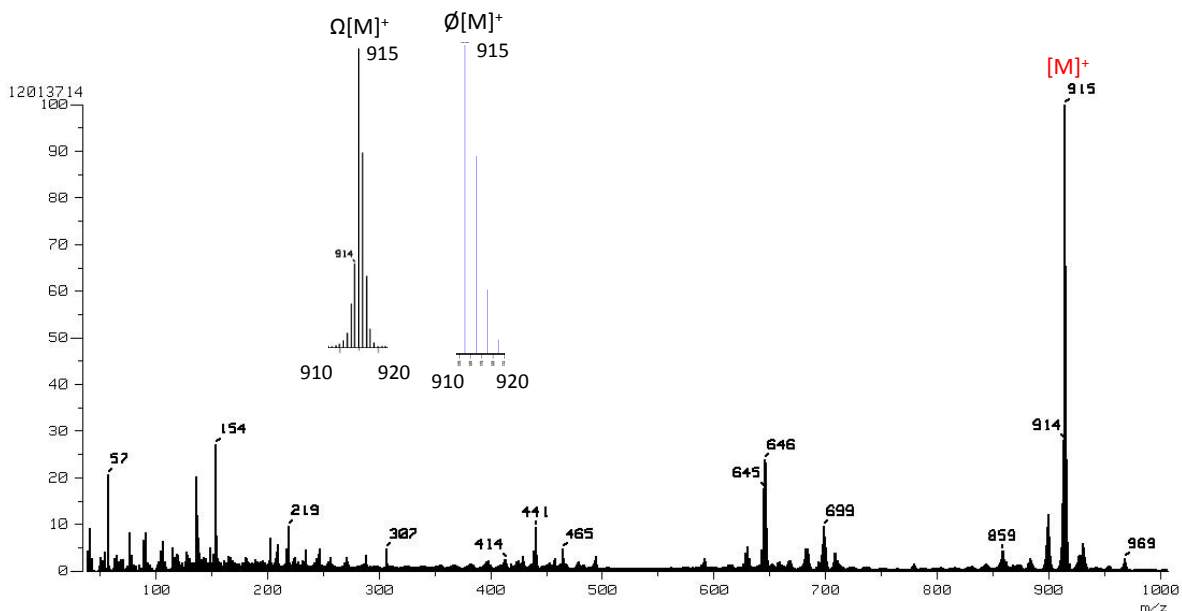


Figura 2.35 Espectro de masas FAB^+ del producto aislado en el intento de preparar $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{II}}]\text{-30}$ a través de la segunda ruta, correspondiente al producto $[\text{Mn}^{\text{II}}]\text{-23}$. Distribución isotópica teórica del ion $[\text{M}]^+$; Ω ampliación de la señal experimental del ion $[\text{M}]^+$.

Conclusiones

1. La modificación de éteres corona mediante reacciones de nitración, hidrogenación y condensación de la amina resultante con salicilaldehído no es una metodología reproducible y versátil para la funcionalización con bases de Schiff bajo las condiciones exploradas en este trabajo de tesis.
2. Las variaciones a la metodología para funcionalizar el compuesto comercial dibenzo-24-corona-8 (**1**), tales como: aumento en la concentración de ácido nítrico con respecto al compuesto **1** en la reacción, la realización de nitraciones secuenciales aunadas a purificaciones por recristalización y el uso de cromatografía en columna con gel de sílice como medio de purificación de la mezcla de compuestos nitrados no favorecieron el rendimiento o aislamiento de **2**, el cual fue un compuesto clave para el proyecto.
3. La síntesis de éteres corona funcionalizados con ligantes *salen* a partir del compuesto *salen*-catecol no resultó ser una ruta alterna adecuada para la obtención de los compuestos de interés, ya que algunos pasos de su síntesis no fueron reproducibles y cuando los compuestos se obtuvieron puros los rendimientos fueron muy bajos.
4. La reacción de reducción del compuesto **6** para obtener el producto **7**, empleando Pd soportado en carbono, es un paso clave para la síntesis de los compuestos *salen*-catecol y la falta de reproducibilidad y el bajo rendimiento registrado puede deberse a que el producto intermedio de la reducción del compuesto dinitro **6** sea absorbido sobre el catalizador.
5. Las síntesis de los compuestos bis(*salen*) **16** y bisimina **17** a partir de la 3,3'-dimainobencidina fueron reproducibles por lo que esta ruta de síntesis resultó ser la más adecuada para sintetizar los compuestos hetero- y homobimetálicos propuestos. Ambas materias primas presentaron las propiedades físicas reportadas por Kleij y colaboradores,^[6,32] sus datos espectroscópicos por RMN de ¹H también corresponden con lo reportado y en el presente trabajo de tesis se complementa su caracterización.
6. El compuesto bis(*salen*) **16** conduce al nuevo compuesto homobimetálico diamagnético [Pd^{II}-Pd^{II}]-**22** y al compuesto homobimetálico paramagnético de [Mn^{II}-Mn^{II}]-**20**. Este último fue oxidado parcialmente permitiendo la obtención de una nueva especie monoclorada de [Mn^{II}-Mn^{III}]-**21** con potencial uso en catálisis cooperativa.

7. Las síntesis de compuestos heterobimetálicos como por ejemplo $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Zn}^{\text{II}}]$ -**24** fue probada mediante una metodología por pasos. La elección del metal de transición que se introduce primero en la estructura bisimina resultó. Cabe resaltar que el presumible nuevo compuesto heterobimetálico $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Zn}^{\text{II}}]$ -**24**, en comparación con los reportes de sus análogos homobimetálicos $[\text{Mn}(\text{II})\text{-Mn}(\text{II})]$ y $[\text{Zn}(\text{II})\text{-Zn}(\text{II})]$,^[32] presentó una muy alta afinidad con la sílice durante la cromatografía en columna, y su color originalmente anaranjado-café pasó a ser café oscuro después de su paso por la columna. Sin embargo, una caracterización complementaria del compuesto **24** es necesaria.
8. Las síntesis del compuesto heterobimetálico $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{-Zn}^{\text{II}}]$ -**26** no fue posible mediante una metodología por pasos. La adición de acetato de Zn(II) a la bisimina **17** en presencia de aldehído conduce al compuesto monometálico $[\text{Zn}]$ -**25**, sin embargo, la adición de acetato de paladio(II) propicia un proceso de metátesis dando como resultado el compuesto $[\text{Pd}^{\text{II}}]$ -**27**, con solo un centro de Pd(II) coordinado, dejando así clara la preferencia del sistema *salen* por paladio en comparación con zinc en la estructura base ante la posibilidad de coordinarse a un nuevo fragmento *salen* disponible.
9. La adición de acetato de zinc(II) en presencia de aldehído al compuesto monometálico $[\text{Pd}^{\text{II}}]$ -**28** no conduce al compuesto heterobimetálico $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{-Zn}^{\text{II}}]$ -**26**, en su lugar, con base en el espectro de masas FAB⁺, se obtiene el producto $[\text{Pd}(\text{II})]$ -**27** el cual tiene una unidad *salen* coordinada a paladio(II) y otra unidad *salen* sin coordinar. Esto confirma la preferencia del sistema *salen* por paladio en comparación con zinc y la renuencia del zinc a coordinarse en un fragmento *salen* libre. Lo cual contrasta con lo publicado por Kleij y colaboradores^[6] quienes reportan un compuesto heterobimetálico $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{-Zn}^{\text{II}}]$ con un soporte bis(*salen*) análogo, pero con sustituyentes electroattractores sobre los anillos aromáticos.
10. En el intento de preparación del compuesto heterobimetálico $[\text{Co}^{\text{II}}\text{-Mn}^{\text{II}}]$ -**30** se encontró que la elección del metal inicial a coordinar es determinante, ya que la coordinación primero del centro metálico de Mn y después el de Co, conduce a la formación del presumible compuesto $[\text{Co}^{\text{II}}\text{-Mn}^{\text{II}}]$ -**30**, mientras que la adición inversa de las sales metálicas conduce al producto monometálico $[\text{Mn}^{\text{II}}]$ -**23**. Sin embargo, una caracterización complementaria del compuesto **30** es necesaria.

Parte experimental

Todas las manipulaciones se llevaron a cabo utilizando técnicas Schlenk, mediante el uso de una línea doble de vacío-nitrógeno. Los disolventes se utilizaron en su mayoría desgasificados, y tanto secos como húmedos, de los cuales el metanol y el etanol se secaron con un sistema de destilación empleando virutas de magnesio/yodo, mientras que para el CH_2Cl_2 se requirió de hidruro de calcio como agente secante. Los compuestos obtenidos se almacenaron en Schlenks y se mantuvieron cerrados con tapones septum en atmósfera de nitrógeno. Los compuestos inestables a la luz y al oxígeno se resguardaron y manipularon haciendo uso de caja de guantes. Para realizar trasvases de compuestos líquidos y filtraciones manteniendo atmósfera inerte se utilizaron cánulas simples y cánulas con filtro, y para los volúmenes pequeños, éstos se manipularon con jeringas de vidrio de 2 y 5 mL. Las técnicas de purificación realizadas en su mayoría consistieron en cromatografía en columna y recristalización, y se emplearon dependiendo de la muestra a purificar.

3.1. Reactivos

Los reactivos utilizados para la síntesis de los compuestos obtenidos durante este trabajo fueron los siguientes: 1,2-dimetoxibenceno (veratrol) con un grado de pureza del 99%, 3,5-di-*ter*-butil-2-hidroxibenzaldehído con un grado de pureza del 99%, el catalizador Pd/C al 10%, acetato de zinc con un grado de pureza del 99.9 %, acetato de manganeso(II) tetrahidratado con un grado de pureza del 99.0%, acetato de cobalto(II) tetrahidratado con un grado de pureza del 99% y 3,3'-diaminobencidina, con un grado de pureza del 99%, todos de la marca Sigma-Aldrich. Además, acetato de paladio(II) con un grado de pureza del 98%, marca Strem Chemicals y cloruro de litio con un grado de pureza del 99.7 % marca Merk. Los disolventes utilizados para las diversas reacciones fueron metanol y etanol de la marca Merk EMSURE®, hidracina anhidra a 98% marca Sigma-Aldrich, y cloruro de metileno de la marca J. T. Baker.

3.2. Equipo instrumental

Los experimentos de RMN de ^1H , ^{13}C y bidimensionales se realizaron en un equipo de 500 MHz, Bruker Avance III 500, registrando los espectros a temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$) en el Centro de Química del Instituto de Ciencias de la BUAP. Abreviaturas: J = Constante de acoplamiento en Hz, (s) singulete, (d) doblete, (t) triplete, (td) triplete de dobletes, (dd) doblete de dobletes.

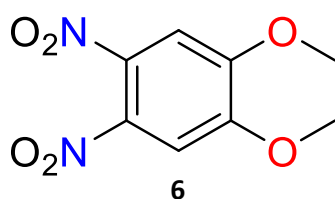
Los espectros de masas-EI y masas-FAB⁺ fueron realizados en un espectrómetro de masas Jeol JMS-SX102A, en el Centro de Química del Instituto de Ciencias de la BUAP.

Los espectros de infrarrojo se hicieron en la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP, en un espectrofotómetro FTIR, DIGILAB Excalibur FTS3000MX en la región de 4000 a 400 cm^{-1} , en pastilla de KBr. Abreviaciones: a = ancha, f = fuerte, m = media, d = débil.

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato del tipo Fisher-Johns marca SEV.

3.3. Métodos de Síntesis

3.3.1. Síntesis del compuesto 1,2-dimetoxi-4,5-dinitrobenceno (6)



En un matraz bola que se encontraba dentro de un baño de hielo se adicionaron 10 mL de agua destilada seguido de 100 mL de HNO_3 . Después se añadieron lentamente 40 mL (313.83 mmol) de 1,2-dimetoxibenceno, mientras se mantenía la disolución en agitación constante por un lapso de una hora. Durante este tiempo se observa la formación de un sólido amarillo que dificulta la agitación y la mezcla de reacción se llevó a una temperatura de 60°C , observando que a partir de 40°C se disuelve el sólido y generándose una disolución rojiza, mientras que para la temperatura 60°C se comienzan a formar vapores de color rojo. Después de seis horas de reacción, se retiró el calentamiento y se disiparon los vapores residuales. Se adicionó al sistema de reacción 1 L de agua destilada fría, observando la formación de un sólido amarillo, el cual se filtró con un embudo Buchner con papel filtro para posteriormente neutralizar los residuos ácidos de éste usando 200 mL de una disolución saturada de KHCO_3 en frío y el sólido formado se dejó al aire para su secado. Para su purificación se disolvió la muestra en 350 mL de etanol y se aumentó la temperatura a 60°C

usando una parrilla de calentamiento, hasta que no se percibe presencia del sólido amarillo. El sistema caliente se trasladó a baño de hielo, donde se apreció la formación de cristales amarillos del compuesto dinitrado. Los cristales se recuperaron por medio de filtración en un embudo Büchner y se lavaron usando 100 mL de etanol frío, para después mantenerlos al aire para su secado. La disolución corresponde a una mezcla de los compuestos dinitrado y mononitrado por lo que se purificó por cromatografía en columna (30 x 2 cm) utilizando como soporte gel de sílice y como eluyente una mezcla de CH₂Cl₂/hexano 2:1. Dado que los R_F de los dos productos son muy similares la cromatografía se llevó a cabo en repetidas ocasiones. Finalmente, se obtuvo el 1,2-dimetoxi-4,5-dinitrobenzoceno (37.81 g, 165.71 mmol) como cristales de color amarillo en un rendimiento del 53%, y el 1,2-dimetoxi-4-nitrobenzoceno (25.43 g, 111.45 mmol) como cristales de color amarillo pálido en un rendimiento del 36%.

Disolvente	Hexano	Tolueno	CH ₂ Cl ₂	THF	Acetato de etilo	Metanol	Acetona	Agua
Solubilidad	I	I	AS	S	S	PS	S	I

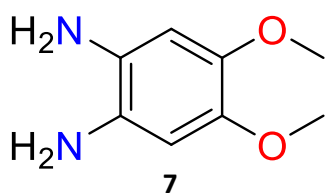
AS = altamente soluble, S = soluble, PS = poco soluble, I = insoluble

RMN ¹H (CDCl₃, 500 MHz): δ 7.35 (s, 2 H), 4.02 (s, 6 H).

RMN ¹³C (CDCl₃, 125 MHz): δ 151.87, 136.72, 106.97, 57.07.

IR (KBr, cm⁻¹): 1593 (f), 1535 (f), 1373 (m), 1232 (m), 1049 (m), 789 (f), 788 (f), 659 (m).

3.3.2. Síntesis del compuesto 4,5-dimetoxibenzoceno-1,2-diamina (7)



En un matraz Schlenk se colocó 1 g (4.38 mmol) de 1,2-dimetoxi-4,5-dinitrobenzoceno y 0.04 g de catalizador Pd/C al 10% contra flujo de N₂, se le adicionan 25 mL de etanol seco degasificado paso siguiente se incorporó 2.2 mL de hidrazina usando una jeringa de vidrio de 5 mL. Al entrar en contacto la N₂H₄ con el sistema se genera un cambio abrupto en la coloración de un tono amarillo a un color morado que pasa en segundos a un color rojo uniforme además de un leve calentamiento. Se mantiene el sistema en agitación vigorosa y calentamiento durante 18 horas protegiendo al sistema de la luz.

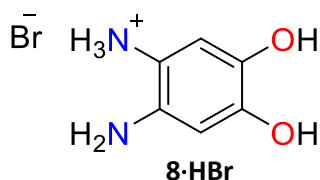
Después de las tres primeras horas el compuesto pasa de un color rojo a un amarillo, que posteriormente pasa a verde y finalmente a una disolución incolora. La disolución se filtra usando un filtro de celita, observando ahora un color amarillo intenso, obteniendo cristales de color amarillo los cuales son lavados con alcohol isopropílico hasta perder su coloración amarillenta, sin embargo, éstos comienzan a oscurecerse al contacto con la luz y el aire recuperándose un total de 0.126 g (0.7526 mol, 17 %)

Disolvente	Hexano	Tolueno	CH ₂ Cl ₂	THF	Acetato de etilo	Metanol	Acetona	Agua
Solubilidad	I	I	S	PS	PS	S	S	I

AS = altamente soluble, S = soluble, PS = poco soluble, I = insoluble

RMN ¹H (CDCl₃, 500 MHz): δ 6.38 (s, 2 H), 3.80 (s, 6 H), 3.21 (s, 4 H).

3.3.3. Síntesis del compuesto 4,5-diaminobenceno-1,2-diol hidrobromado (8·HBr)



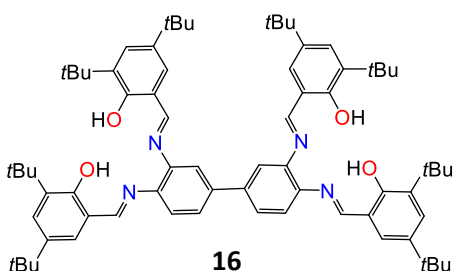
En un matraz Schlenk con atmósfera inerte (N₂) se agregan 0.1 g (0.59 mmol) de 4,5-dimetoxibenceno-1,2-diamina, enseguida el matraz se coloca dentro de un baño de hielo y usando una jeringa de vidrio de 2 mL se inyectan 2.5 mL de CH₂Cl₂ seco al sistema, y posteriormente se agregan 1.8 mL (18.99 mmol) de BBr₃ produciendo una reacción violenta inmediata desprendiendo vapores y se observa un cambio de color de un tono café-verde a un color morado oscuro, la reacción se mantiene en agitación durante 16 horas más. Después de este tiempo se inyectan 4.6 mL de metanol seco y se deja en agitación vigorosa durante una hora, después se adicionan 6 mL de dietil éter, en donde al mezclarse se forman dos fases, una incolora o amarillo tenue (parte superior) y otra morada (parte inferior). La fase colorida se recupera y se lava con dietil éter (5 x 5 mL), finalmente, se lleva a sequedad usando vacío obteniendo un líquido viscoso de color morado intenso, el cual descompone al estar en contacto con el aire y cambia de un tono morado a un rosa claro al estar disuelto en metanol. Mediante uso de presión reducida y calentamiento leve (no mayor a 35°C) se obtiene el producto como un sólido oscuro con un rendimiento del 70 % (0.058 g ,0.4140 mmol)

Disolvente	Hexano	Tolueno	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	THF	Acetato de etilo	Metanol	Etanol	Acetona	Agua
Solubilidad	I	I	I	I	I	I	AS	AS	PS	S

AS = altamente soluble, S = soluble, PS = poco soluble, I = insoluble

IR (KBr, cm⁻¹): 3440 (a), 1622 (m), 1519 (m), 1373 (m), 1311 (m), 1072 (d), 867 (m).

3.3.4. Síntesis del compuesto tetraimina 16



En un matraz Schlenk se introdujo contra flujo de nitrógeno 0.100 g (0.4673 mmol) de 3,3'-diaminobencidina, después se adicionaron 25 mL de MeOH seco y se comenzó la agitación. En otro matraz Schlenk, contra flujo de nitrógeno se colocaron 0.540 g (4.6133 mmol) de 3,5-di-*ter*-butil-2-

hidroxibenzaldehído y, posteriormente, se adicionaron 25 mL de CHCl₃ y se llevó a sonicación durante 1 min y enseguida se adicionó a la disolución de la amina mediante una cánula. Se observó un cambio paulatino de color a amarillo a partir de 15 min de la combinación. Después de 24 horas de reacción se observa una disolución amarillo-naranja con poca presencia de precipitado, a la cual se le reduce el volumen hasta aproximadamente una cuarta parte de su volumen total y se mantuvo en agitación por una hora observándose la formación de un precipitado. Posteriormente, la suspensión se concentró aún más y se mantuvo en agitación durante una hora adicional. Finalmente, se retiró la agitación y se llevó a enfriamiento a una temperatura de 5 °C por una noche, el precipitado se colocó dentro de un baño de N₂(l) y se filtró en frío. El sólido obtenido se secó mediante presión reducida obteniéndose 68% de rendimiento de la tetraimina **16** (0.342 g, 0.3165 mmol).

Disolvente	Hexano	Tolueno	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	THF	Acetato de etilo	Metanol	Etanol	Acetona	Agua
Solubilidad	S	S	AS	AS	AS	AS	I	I	AS	PS

AS = altamente soluble, S = soluble, PS = poco soluble, I = insoluble

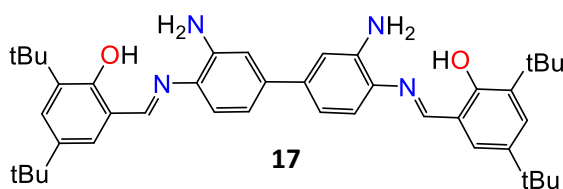
RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃): δ 13.61 (s, 2H), 13.57 (s, 2H), 8.77 (s, 2H), 8.76 (s, 2H), 7.61 (dd, *J* = 8.2, 2.0 Hz, 2H), 7.49 (d, *J* = 2 Hz, 2H), 7.456 (d, *J* = 2 Hz, 4H), 7.452 (d, *J* =

2 Hz, 4H), 7.36 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.26 (dd, $J = 8.6, 2.4$ Hz, 4H), 1.45 (s, 18H), 1.44 (s, 18H), 1.33 (s, 18H), 1.32 (s, 18H).

RMN de ^{13}C (126 MHz, CDCl_3): δ 165.07, 164.36, 158.57, 158.55, 143.32, 143.30, 141.84, 141.82, 140.33, 139.20, 139.18, 137.12, 128.36, 128.30, 126.89, 126.77, 125.62, 120.12, 118.34, 118.21, 35.09, 35.07, 34.16, 34.14, 31.43, 31.41, 29.34, 29.32.

IR (KBr, cm^{-1}): 3437 (a), 2956 (f), 1616 (f), 1477 (m), 1438 (m), 1361 (m), 1251 (m), 1170 (f), 817 (d).

3.3.5. Síntesis del compuesto bisimina *exo-exo* 17



En un matraz Schlenk, contra flujo de N_2 , se colocaron 0.100 g de 3,3'-diaminobencidina (0.4669 mmol) y se disolvió en 20 mL de MeOH seco. En un segundo Schlenk, se

colocaron 0.241 g (1.0294 mmol) de 3,5-di-*ter*-butil-2-hidroxibenzaldehído y se agregaron 5 mL de MeOH seco, manteniendo la atmósfera inerte y posteriormente se llevó a sonicación por un lapso de 5 min hasta disolver completamente el aldehído y enseguida se transfirió al Schlenk con la amina y se agitó vigorosamente durante 24 horas observando la generación de una disolución amarilla durante las primeras dos horas, después de este tiempo la disolución se tornó anaranjada presentando un precipitado amarillo en las paredes del matraz. La disolución se llevó a sequedad mediante presión reducida y se purificó mediante recristalización en acetona usando un baño frío de $\text{N}_2(l)$, la parte insoluble se filtró usando cánula con filtro. El sólido amarillo intenso recuperado se secó usando presión reducida obteniendo el producto deseado con un rendimiento del 33% (0.101 g, 0.1562 mmol).

Disolvente	Hexano	Tolueno	CH_2Cl_2	CHCl_3	THF	Acetato de etilo	Metanol	Etanol	Acetona	Agua
Solubilidad	AS	S	AS	AS	AS	AS	S	PS	AS	AS

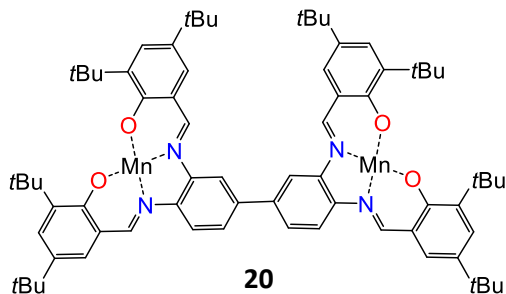
AS = altamente soluble, S = soluble, PS = poco soluble, I = insoluble

RMN de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz): δ 13.45 (s, 2H), 8.69 (s, 2H), 7.46 (s, 2H), 7.26 (s, 2H), 7.13 (d, $J = 8.5$ Hz), 7.03 (m, 4H), 4.13 (s, 4H), 1.48 (s, 18H), 1.34 (s, 18H).

RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 126 MHz): δ 163.18, 158.19, 141.32, 141.09, 140.64, 137.17, 135.06, 128.35, 127.13, 118.97, 118.92, 117.90, 114.31, 77.36, 35.43, 34.55, 31.81, 29.70.

IR (KBr, cm^{-1}): 3477 (d), 3390 (d), 2956 (f), 1618 (f), 1490 (m), 1438 (m), 1361 (m), 1249 (m), 1170 (f).

3.3.6. Síntesis del compuesto bimetalico de manganeso, $[\text{Mn}^{\text{II}}-\text{Mn}^{\text{II}}]$ -20



En un matraz bola adaptado con sistema para reflujo se introducen contra flujo de N_2 0.025 g (0.0232mmol) de tetraimina 15, y se disuelven en 25 mL de MeOH seco con agitación vigorosa. Por otro lado, en un matraz Schlenk seco, se introducen contra flujo de N_2 0.012 g (0.0507 mmol) de

$\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y se disuelven en 25 mL de MeOH usando sonicación. Posteriormente, esta disolución se adiciona al matraz con la tetraimina por medio de una cánula y se inicia el calentamiento hasta el punto de reflujo durante 4 horas. Durante este tiempo se observa un cambio de coloración de naranja a rojo y se retira el calentamiento pero se mantiene en agitación durante 12 horas, finalizado el tiempo se percibe un cambio de color a café oscuro. La disolución se lleva a sequedad usando presión reducida, obteniéndose un polvo café oscuro, el cual se purifica por medio de columna cromatografica (10 x 2 cm) usando como soporte gel de sílice y como eluyente CH_2Cl_2 con lo que se obtiene una primera fracción y después se cambia a MeOH para obtener el producto de interés. Las fracciones se llevaron a sequedad recuperando de la fracción eluida con MeOH un producto aceitoso de color café el cual corresponde al producto con un rendimiento del 27% (0.007 g, 0.0061 mmol).

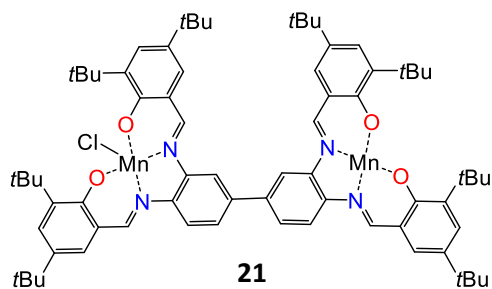
Disolvente	Hexano	Tolueno	CH_2Cl_2	THF	Acetato de etilo	Metanol	Acetona	Agua
Solubilidad	AS	AS	AS	AS	AS	AS	AS	I

AS = altamente soluble, S = soluble, PS = poco soluble, I = insoluble

IR (KBr, cm^{-1}): 2954 (f), 1589 (f), 1415 (m), 1249 (m), 1176 (f), 837 (m), 547 (m).

MS-FAB+ {m/z (%) [fragmento]}: 1184 (100)[M^+]

3.3.7. Oxidación del complejo bimetalico de Mn(II) para formar [Mn^{II}-Mn^{III}]-21



En un matraz Erlenmeyer de 100 mL provisto con agitador magnético, se coloca el complejo de [Mn^{II}-Mn^{II}]-19 (0.050 g, 0.0423 mmol) para después adicionar 20 mL de MeOH, seguido de 0.0179 g de LiCl (0.4227 mmol). La mezcla de reactivos se mantiene en agitación durante 120 horas en un

sistema abierto a la atmósfera y el seguimiento de la reacción se realizó por placa cromatográfica. La cromatografía mostró la presencia de la materia prima y el producto oxidado después de 24 horas con R_F distintos ([Mn^{II}-Mn^{II}]-19, R_F = 0.63, [Mn^{II}-Mn^{III}]-20, R_F = 0.8, eluyendo con CH₂Cl₂/hexano (1:1)) y se dio por terminada la reacción cuando no se observó la presencia de la materia prima en la CCF dando un tiempo total de 120 h. Se realizó una cromatografía en columna (5 x 2 cm) usando como eluyente CH₂Cl₂, la fase recuperada se llevó a sequedad mediante presión reducida obteniendo el producto de interés en un rendimiento del 55% (0.0282 g).

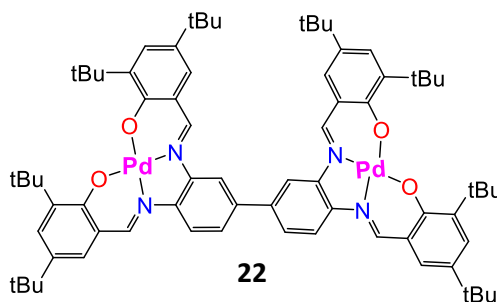
Disolvente	Hexano	Tolueno	CH ₂ Cl ₂	THF	Acetato de etilo	Metanol	Acetona	Agua
Solubilidad	PS	PS	AS	S	AS	AS	AS	AS

AS = altamente soluble, S = soluble, PS = poco soluble, I = insoluble

IR (KBr, cm⁻¹): 2954 (f), 1585 (f), 1527 (f), 1419 (f), 1249 (m), 1176 (f), 837 (m), 543 (m).

MS-FAB+ {m/z (%) [fragmento]}: 1219 (44) [M⁺]

3.3.8. Síntesis del compuesto de coordinación homobimetalico de [Pd^{II}-Pd^{II}]-22



En un matraz Schlenk seco se colocan contra flujo de N₂, 0.105 g (0.0969 mmol) de ligante tetraimina, y se adicionan 20 mL de MeOH seco y 20 mL de CHCl₃. Después de una hora en agitación se añaden al sistema 0.047 g (0.2093 mmol) de Pd(OAc)₂ y el sistema se mantiene en agitación vigorosa durante

48 horas. Durante la reacción se observó un cambio paulatino de un color amarillo-naranja a

un color café-rojo oscuro. Al finalizar la reacción se llevó a sequedad mediante presión reducida obteniéndose un sólido oscuro, con una tonalidad café-rojiza, el cual se purificó mediante cromatografía en columna (10 x 2 cm) usando como eluyentes CH₂Cl₂ para eliminar las fracciones pertenecientes a las materias primas, y MeOH para recuperar la fracción de interés con un rendimiento de 12 % (0.015 g, 0.1187 mmol).

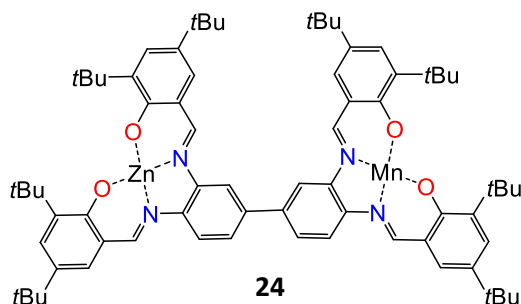
Disolvente	Hexano	Tolueno	CH ₂ Cl ₂	THF	Acetato de etilo	Metanol	Acetona	Agua
Solubilidad	I	I	AS	S	AS	AS	AS	S

AS = altamente soluble, S = soluble, PS = poco soluble, I = insoluble

IR (KBr, cm⁻¹): 3454 (a), 2956 (m), 1583 (f), 1517 (f), 1481 (m), 1415 (f), 1384 (m), 1359 (m), 1168 (f).

MS-FAB+ {m/z (%) [fragmento]}: 1288 (28) [M⁺]

3.3.9. Síntesis del compuesto de coordinación heterobimetálico [Mn^{II}-Zn^{II}]-24.



En un matraz Schlenk seco bajo atmósfera inerte se coloca 0.101 g (0.1555 mmol) del ligante bisimina y 0.112 g (0.1734 mmol) de 3,5-di-*tert*-butil-2-hidroxibenzaldehído, enseguida se adicionan 50 mL de MeOH seco usando una cánula y se inicia la agitación. Después de una hora se añaden al sistema 0.046 g (0.1897 mmol) de Mn(OAc)₂·4H₂O y se deja por 12 horas en agitación, observado que después de 30 min hay un cambio de color de amarillo-anaranjado a café oscuro. Posteriormente, se agregaron 0.111 g (0.4750 mmol) de 3,5-di-*tert*-butil-2-hidroxibenzaldehído y después de una hora se añade al sistema 0.112 g (0.6111 mmol) de Zn(OAc)₂ y se deja en agitación por 12 horas más observando un cambio de color de café oscuro a café-anaranjado. La disolución se lleva a sequedad, generando un líquido viscoso de color café-anaranjado oscuro el cual se purifica usando una columna cromatográfica (30 x 2 cm) empleando como eluyente hexano/CH₂Cl₂ (1:1) para obtener la primera fracción y MeOH para obtener la fracción de interés. La fracción con el producto bimetalico [Mn^{II}-Zn^{II}]-24 se llevó a sequedad recuperándose un polvo café oscuro en 7 % de rendimiento (0.013 g, 0.0106 mmol).

Disolvente	Hexano	Tolueno	CH ₂ Cl ₂	THF	Acetato de etilo	Metanol	Acetona	Agua
Solubilidad	I	I	AS	AS	AS	S	AS	PS

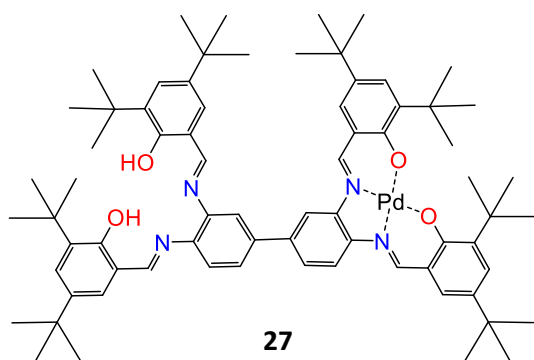
AS = altamente soluble, S = soluble, PS = poco soluble, I = insoluble

IR (KBr, cm⁻¹): 3427 (a), 2956 (m), 1608 (f), 1579 (f), 1531 (f), 1419 (m), 1249 (m), 1178 (f).

MS-FAB+ {m/z (%) [fragmento]}: 1198 (13) [M⁺].

3.3.10. Intentos de síntesis del compuesto heterobimetálico [Zn^{II}-Pd^{II}]-26

3.3.10.1. RUTA A



En un matraz Schlenk seco y bajo atmósfera inerte se colocan 0.250 g (0.3869 mmol) de ligante bisimina junto con 0.110 g (0.4705 mmol) de 3,5-di-*ter*-butil-2-hidroxi-benzaldehído y enseguida se adicionan 50 mL de MeOH seco y se deja en agitación por una hora y se añaden al sistema 0.071 g (0.3877

mmol) de Zn(OAc)₂, observándose un cambio de color de amarillo-anaranjado a anaranjado brillante después de 30 min. La agitación a temperatura ambiente se mantiene durante 12 horas y, posteriormente, se adicionan 0.111 g (0.4723 mmol) de 3,5-di-*ter*-butil-2-hidroxi-benzaldehído y después de una hora se añade al sistema 0.087 g (0.3873 mmol) de Pd(OAc)₂ y se deja en agitación por 12 horas más, observando un cambio de color de anaranjado a rojo oscuro después de 30 minutos. Para la purificación se realiza una columna cromatográfica (15 x 2 cm) usando como eluyentes hexano y CH₂Cl₂ (1:1) para obtener las primeras dos fracciones y THF-MeOH (1:1) para eluir la fracción de interés de color rojizo, la cual se lleva a sequedad mediante presión reducida, obteniéndose un sólido rojo oscuro que corresponde con [Pd^{II}]-**27** en un 13 % de rendimiento (0.061 g, 0.0519 mmol).

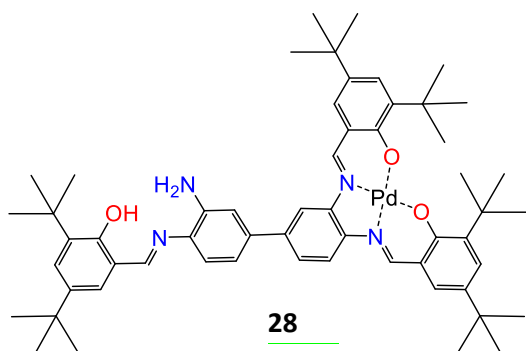
Disolvente	Hexano	Tolueno	CH ₂ Cl ₂	THF	Acetato de etilo	Metanol	Acetona	Agua
Solubilidad	I	PS	PS	AS	PS	S	S	I

AS = altamente soluble, S = soluble, PS = poco soluble, I = insoluble

IR (KBr, cm^{-1}): 2954 (f), 1587 (m), 1519 (m), 1147 (m), 1168 (m).

MS-FAB+ {m/z (%) [fragmento]}: 1182 (13) [M^+]

3.3.10.2. RUTA B



En un matraz Schlenk se adicionó 0.241 g (0.3732 mmol) de compuesto bisimina en 50 mL de MeOH seco, y 0.112 g (0.4792 mmol) de 3,5-di-*ter*-butil-2-hidroxibenzaldehído y después de una hora se agregan 0.072 g (0.3925 mmol) de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ y se deja en agitación durante 12 horas observando un cambio de color de amarillo naranja a rojo intenso. Posteriormente, se adicionó 0.116 g (0.4944 mmol) de 3,5-di-*ter*-butil-2-hidroxibenzaldehído y después de una hora en agitación se agregó 0.092 g (0.5009 mmol) de $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ y se deja en agitación durante 12 horas, observando un cambio de color de un rojo intenso a un tono rojo oscuro. La disolución se lleva a sequedad recuperándose de este un polvo rojizo el cual se colocó en un embudo y se lavó con acetona fría (8 x 10 mL) dejando en el papel filtro un sólido café rojizo, el cual se secó usando vacío siendo éste el compuesto de interés, y un compuesto rojo soluble en acetona, que se llevó a sequedad mediante calentamiento y presión reducida, recuperándose de este proceso un polvo de color rojo el cual no fue identificado. El compuesto insoluble en acetona, $[\text{Pd}^{\text{II}}]^+$ -**28**, se obtuvo con un rendimiento del 47 % (0.172g, 0.1772 mmol).

Disolvente	Hexano	Tolueno	CH_2Cl_2	THF	Acetato de etilo	Metanol	Acetona	Agua
Solubilidad	I	I	PS	AS	S	S	S	I

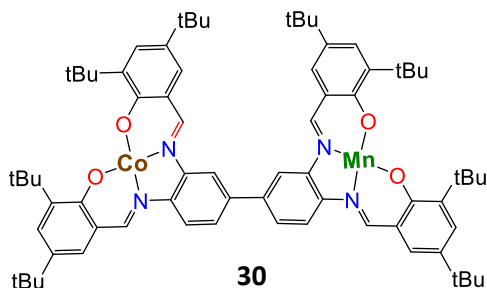
AS = altamente soluble, S = soluble, PS = poco soluble, I = insoluble

IR (KBr, cm^{-1}): 3446 (a), 2958 (f), 1651 (f), 1612 (f), 1463 (f), 1168 (f).

MS-FAB+ {m/z (%) [fragmento]}: 1182 (4) [M^+]

3.3.11 Síntesis del compuesto heterobimetálico [Co^{II}-Mn^{II}]-30

3.3.11.1. RUTA A



En un matraz Schlenk seco se adicionó 0.022 g (0.0919 mmol) de 3,5-di-*ter*-butil-2-hidroxibenzaldehído junto con 0.053 g (0.0820 mmol) de compuesto bisimina (16) y 30 mL de MeOH (seco). Después de una hora se adicionó 0.1 mL de Et₃N (0.7174 mmol) y 0.022 g (0.0864

mmol) de Co(OAc)₂·4H₂O, observando un cambio de color de amarillo anaranjado a café intenso y se deja en agitación durante 12 horas. Paso siguiente se adicionaron 0.022 g (0.0916 mmol) de 3,5-di-*ter*-butil-2-hidroxibenzaldehído y una hora después 0.022 g (0.0883 mmol) de Mn(OAc)₂·4H₂O, continuando con la agitación por 18 horas adicionales a una temperatura de 5 °C. Se observa un cambio de color de un café intenso a un café oscuro. La disolución se lleva a sequedad recuperándose un polvo café oscuro que se purifica mediante cromatografía en columna (15 x 1.5 cm) usando como eluyentes hexano, CH₂Cl₂ para recuperar las dos primeras fracciones, y una mezcla de THF/MeOH (1:1) para recuperar la fracción de interés conteniendo [Co^{II}-Mn^{II}]-30 con un rendimiento del 10 % (0.007 g, 0.0062 mmol).

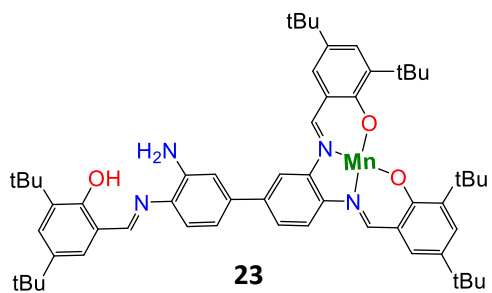
Disolvente	Hexano	Tolueno	CH ₂ Cl ₂	THF	Acetato de etilo	Metanol	Acetona	Agua
Solubilidad	PS	PS	AS	AS	AS	AS	AS	I

AS = altamente soluble, S = soluble, PS = poco soluble, I = insoluble

IR (KBr, cm⁻¹): 3421 (a), 2956 (m), 1718 (d), 1612 (m), 1525 (m), 1361 (m), 1249 (m), 1172 (f), 1026 (m), 783 (m), 543 (f).

MS-FAB+ {m/z (%) [fragmento]}: 1189 (43) [M⁺]

3.3.11.2. RUTA B



En un matraz Schlenk seco se adicionó 0.021 g (0.0901 mmol) de 3,5-di-*ter*-butil-2-hidroxi-benzaldehído junto con 0.053 g (0.0823 mmol) del compuesto bisimina (16) y se adicionaron 30 mL de MeOH (seco), después de una hora en agitación se adiciona 0.1 mL de Et₃N (0.7174 mmol) y 0.021 g (0.0872 mmol) de Mn(OAc)₂·4H₂O. Se observa un cambio de color de amarillo-naranja a café casi de manera inmediata y la reacción se deja en agitación durante 12 horas adicionales. Paso siguiente se introdujo al sistema 0.021 g (0.0885 mmol) de 3,5-di-*ter*-butil-2-hidroxi-benzaldehído y después de una hora en agitación se adiciona 0.021 g (0.0841 mmol) de Co(OAc)₂·4H₂O, observando un cambio en la tonalidad del color café a un café más oscuro. El sistema se mantiene en agitación durante 18 horas adicionales a una temperatura de 5°C, después la disolución se lleva a sequedad por medio de un sistema de vacío recuperándose un polvo café oscuro. Para su purificación se usó una columna cromatografía de (10 x 2 cm) usando como eluyentes hexano/CH₂Cl₂ (1:1), para recuperar la materia prima sin reaccionar y con THF/MeOH (1:1) se obtiene la fracción de interés, [Mn^{II}]-**23**, con un rendimiento del 6 % (0.006 g, 0.0059 mmol).

Disolvente	Hexano	Tolueno	CH ₂ Cl ₂	THF	Acetato de etilo	Metanol	Acetona	Agua
Solubilidad	AS	AS	AS	AS	AS	S	AS	I

AS = altamente soluble, S = soluble, PS = poco soluble, I = insoluble

IR (KBr, cm⁻¹): 3433 (a), 2956 (f), 1649 (m), 1606 (m), 1581 (m), 1521 (m), 1417 (f), 1251 (m), 1170 (f), 541 (m).

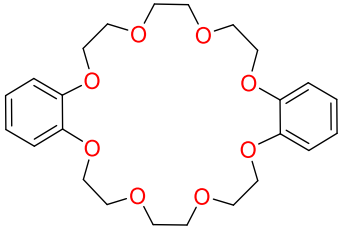
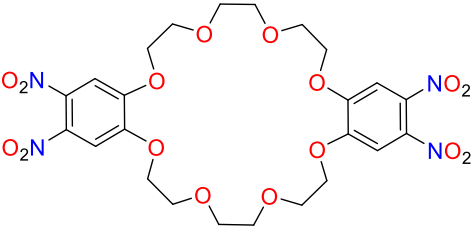
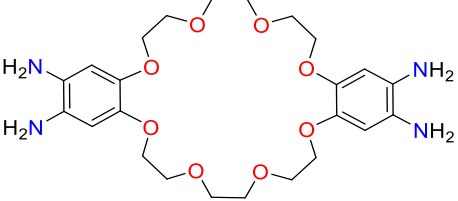
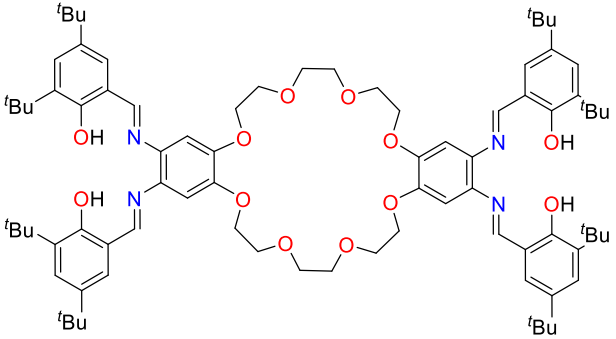
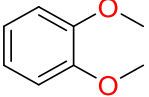
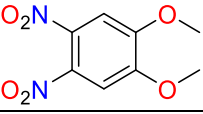
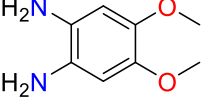
MS-FAB+ {m/z (%) [fragmento]}: 915 (10) [M⁺]

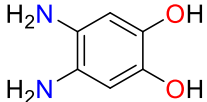
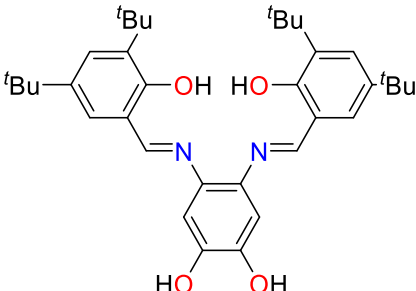
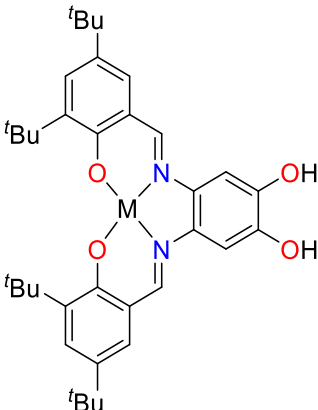
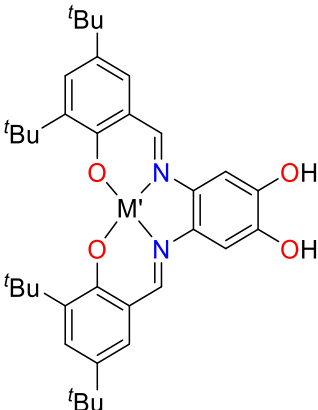
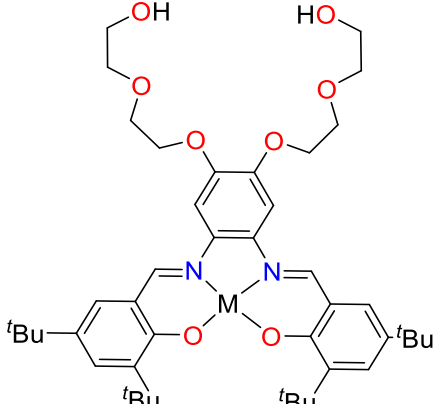
Referencias

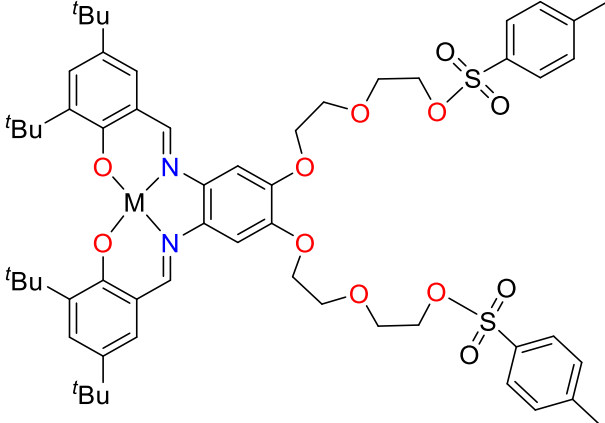
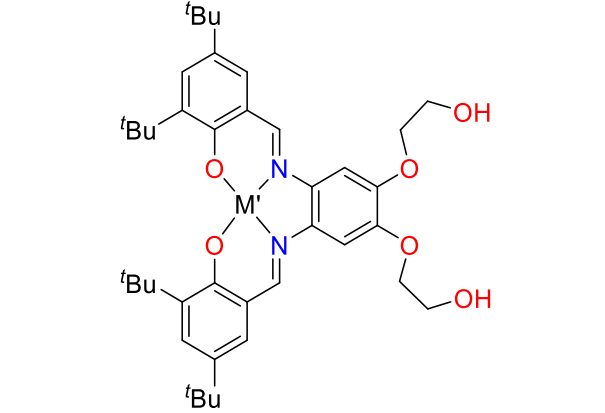
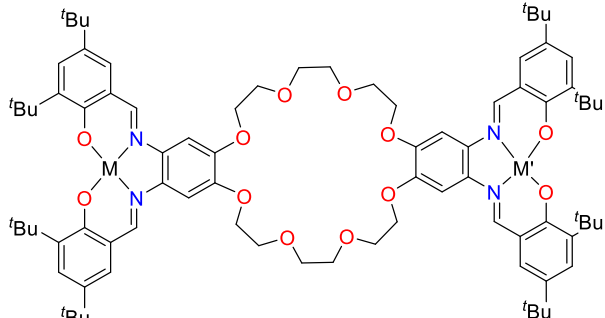
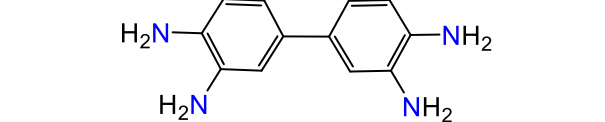
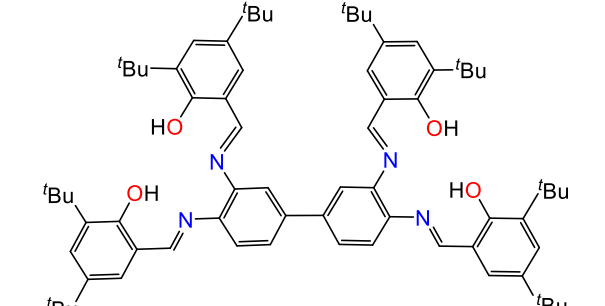
- [1] P. G. Cozzi, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 410-421.
- [2] C. Baleizão, H. Garcia, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3987-4043.
- [3] T. Mäkelä, M.-E. Minkkinen, K. Rissanen, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1339-1346.
- [4] E. N. Jacobsen, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 421-431.
- [5] R. M. Clarke, T. Storr, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 9380-9391.
- [6] A. M. Castilla, S. Curreli, E. C. Escurdero-Adán, M. M. Belmonte, J. Benet-Buchholz, A. W. Kleij, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5218-5221.
- [7] C. J. Pedersen. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 26, 7017-7036.
- [8] D. T. Rosa, tesis doctoral: “*Benzo-crown ether, and catechol functionalized salicylideneimine complexes and their transport properties: a new class of supramolecular complexes*”, **1998**, Universidad de Michigan, E.U.
- [9] I. Yoon, M. Narita, T. Shimizu, M. Asakawa. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16740-16741.
- [10] H. Sleiman, P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, K. Airola, K. Rissanen, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4734-4742.
- [11] B. K. Bahuleyan, U. Lee, C.-S. Ha, I. Kim, *Appl. Catal. A. General* **2008**, *351*, 36-44.
- [12] H. Shimakoshi, S. Hirose, M. Ohba, T. Shiga, H. Okawa, Y. Hisaeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 1040-1046.
- [13] R.G. Konsler, J. Karl, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10780-10781.
- [14] S. I. Vagin, B. Rieger, *Z. Naturforschung*, **2012**, *67b*, 614-620.
- [15] R. M. Haak, A. M. Castilla, M. M. Belmonte, E. C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz, A. W. Kleij, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3352-3364.
- [16] P. Liu, X.-J. Feng, R. He, *Tetrahedron*, **2010**, *66*, 631-636.
- [17] X. Li, R. Duan, X. Pang, B. Gao, X. Wang, X. Chen, *Appl. Cat., B: Environ.* **2016**, *182*, 580-586.
- [18] J. K.-H. Hui, M. J. MacLachlan, *Chem. Commun.* **2006**, 2480-2482.
- [19] a) S. Akine, T. Taniguchi, T. Nabeshima, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8861-8864; b) S. Akine, T. Nabeshima, *Dalton Trans.* **2009**, *47*, 10395-10408.
- [20] S. Curreli, E. C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz, A. W. Kleij, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7018-7021.

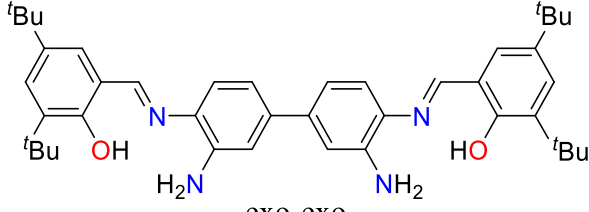
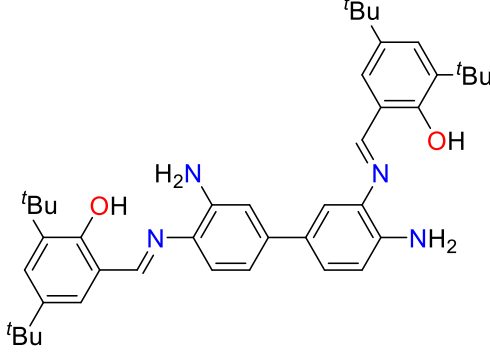
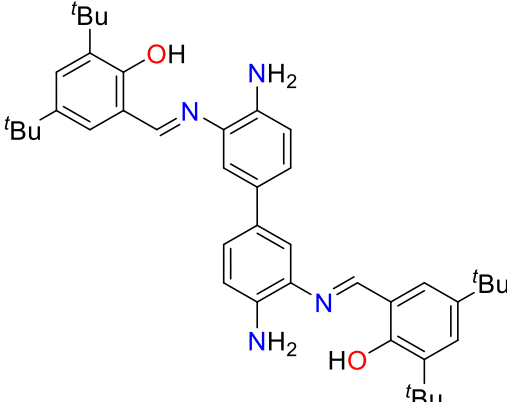
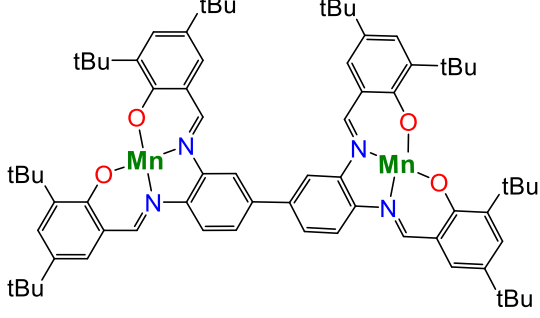
- [21] J. Zhang, L. Wang, A. Zhong, G. Huang, F. Wu, D. Li, M. Teng, J. Wang, D. Han, *Dyes and Pigments* **2019**, *162*, 590-598
- [22] Y. Zhou, R. Duan, X. Li, X. Pang, X. Wang, X. Chen, *Chem. Asian J.* **2017**, *12*, 3135-3140.
- [23] A. M. Castilla, S. Curreli, N. M. Carretero, E. C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz, A. W. Kleij, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2467-2471.
- [24] S. Realista, P. Ramgi, B. de P. Cardoso, A. I. Melato, A. S. Viana, M. J. Calhorda, P. N. Martinho, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 14725-14733.
- [25] I. Bratko, M. Gómez, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 10664-10681.
- [26] S. A. Duggan, G. Fallon, S. J. Langford, V.-L. Lau, J. F. Satchell, M. N. Paddon-Row, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4419-4426.
- [27] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle. Spectrometric identification of organic compounds. 7th Edition, John Wiley and sons, inc., **2005**, pág. 88-104.
- [28] DELORME. Daniel; CA, Inhibitors of Histone Deacetylase, Patent. WO/2005/092899, **2005**.
- [29] a) E. N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7063-7064; b) W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2801-2803.
- [30] A. M. Daly, M. F. Renehan, D. G. Gilheany, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 663-666.
- [31] Y.-M. Shen, W.-L. Duan, M. Shi, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1559-1562.
- [32] S. Curreli, E. C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz, A. W. Kleij, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *18*, 2863-2873.
- [33] J. D. Pike, D. T. Rosa, D. Coucouvanis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 761-777.
- [34] P. Jayaseelan, S. Prasad, S. Vedanayaki, R. Rajavel, *Int. J. Chem. Environ. Pharm. Res.* **2010**, *1*, 80-88.

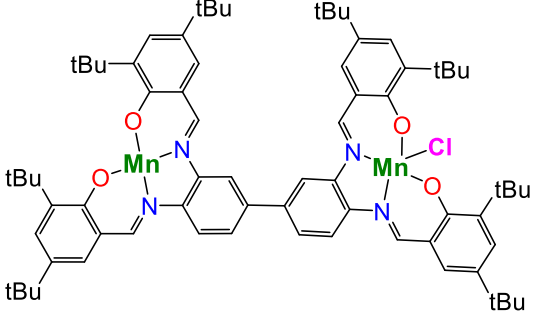
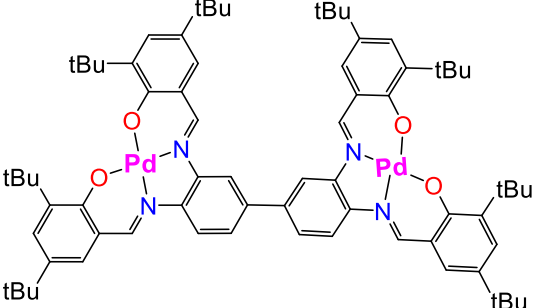
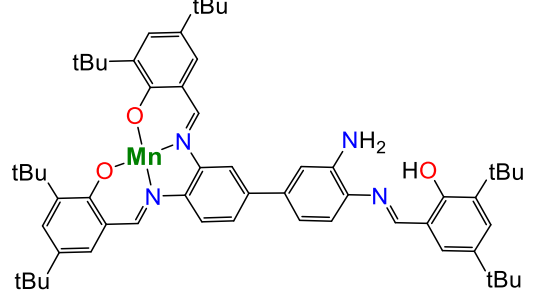
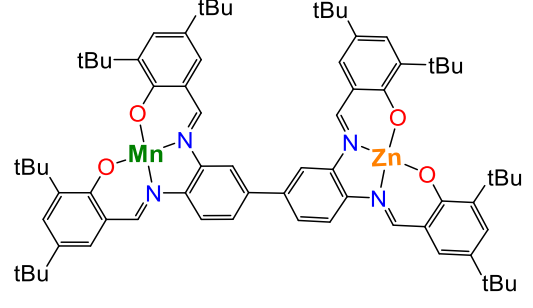
Lista de compuestos

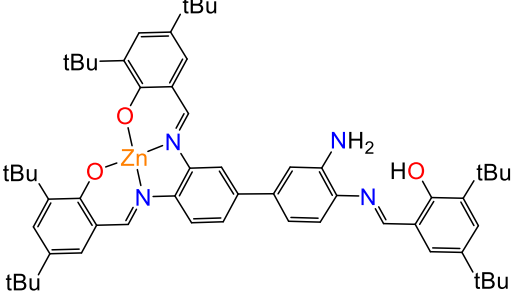
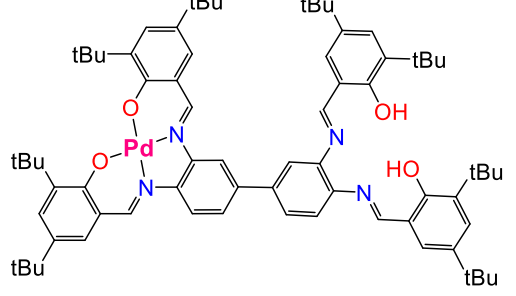
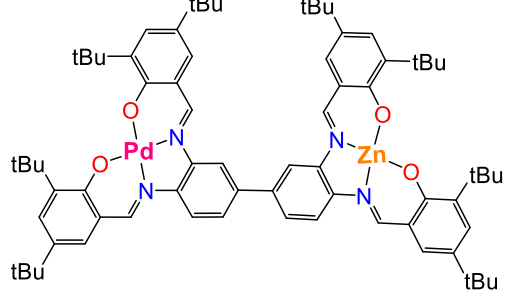
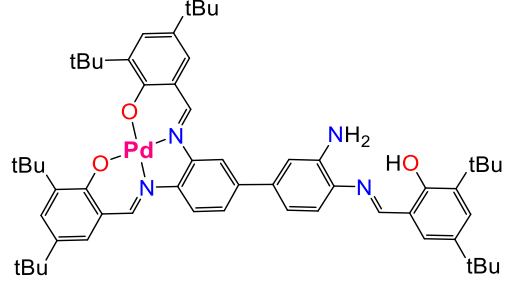
Compuesto	No.	Formula Condensada y peso molecular	[M ⁺] calculado
	1	C ₂₄ H ₃₂ O ₈	448.21
	2	C ₂₄ H ₂₈ N ₄ O ₁₆	628.15
	3	C ₂₄ H ₃₆ N ₄ O ₈	508.25
	4	C ₈₄ H ₁₁₆ N ₄ O ₁₂	1372.86
	5	C ₈ H ₁₀ O ₂	138.07
	6	C ₈ H ₈ N ₂ O ₆	228.04
	7	C ₈ H ₁₂ N ₂ O ₂	168.09

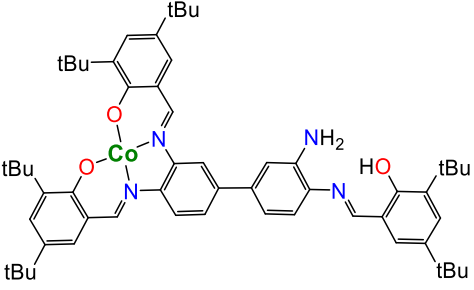
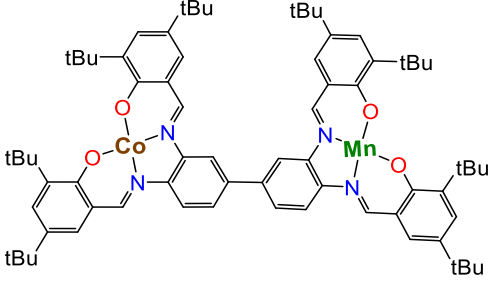
 <p>Chemical structure of 2,4,6-triaminophenol, showing a benzene ring with amino groups (H₂N) at positions 2, 4, and 6, and a hydroxyl group (OH) at position 1.</p>	8	C ₆ H ₈ N ₂ O ₂	140.06
 <p>Chemical structure of a bis-imine ligand. It consists of a central benzene ring with two hydroxyl groups (HO) at positions 1 and 2, and two imine groups (=N-) at positions 3 and 4. Each imine group is connected to a 2,4,6-tri-tert-butylphenyl group.</p>	9	C ₃₆ H ₄₈ N ₂ O ₄	572.36
 <p>Chemical structure of a metal complex. The central metal atom (M) is coordinated to two oxygen atoms from a bis-imine ligand and two oxygen atoms from a 2,4,6-tri-tert-butylphenol ligand.</p>	10	C ₃₆ H ₄₆ N ₂ O ₄ + [M]	(*) Depende del metal usado
 <p>Chemical structure of a metal complex. The central metal atom (M') is coordinated to two oxygen atoms from a bis-imine ligand and two oxygen atoms from a 2,4,6-tri-tert-butylphenol ligand.</p>	10'	C ₃₆ H ₄₆ N ₂ O ₄ + [M']	(*)
 <p>Chemical structure of a metal complex. The central metal atom (M) is coordinated to two oxygen atoms from a bis-imine ligand, two oxygen atoms from a 2,4,6-tri-tert-butylphenol ligand, and two oxygen atoms from a bis(2-hydroxyethyl) ether ligand.</p>	11	C ₄₄ H ₆₂ N ₂ O ₈ + [M]	(*)

	12	$C_{58}H_{74}N_2O_{12}S_2 + [M]$	(*)
	13	$C_{40}H_{54}N_2O_6 + [M]$	(*)
	14	$C_{84}H_{112}N_4O_{12} + [M] + [M]$	(*)
	15	$C_{12}H_{14}N_4$ 214.27	214.12
	16	$C_{72}H_{94}N_4O_4$ 1079.57	1078.42

 <p style="text-align: center;">exo-exo</p>	17	$C_{42}H_{54}N_4O_2$	646.42
 <p style="text-align: center;">exo-endo</p>	18	$C_{42}H_{54}N_4O_2$	646.42
 <p style="text-align: center;">endo-endo</p>	19	$C_{42}H_{54}N_4O_2$	646.42
 <p style="text-align: center;">$[Mn^{II}-Mn^{II}]-20$</p>	20	$C_{72}H_{90}N_4O_4Mn_2$ 1185.41	1184.57

 <p style="text-align: center;">[Mn^{II}-Mn^{III}]-21</p>	21	C ₇₂ H ₉₀ N ₄ O ₄ Mn ₂ Cl 1220.86	1219.54
 <p style="text-align: center;">[Pd^{II}-Pd^{II}]-22</p>	22	C ₇₂ H ₉₀ N ₄ O ₄ Pd ₂ 1288.38	1288.34
 <p style="text-align: center;">[Mn^{II}]-23</p>	23	C ₅₇ H ₇₂ N ₄ O ₃ Mn 916.17	915.49
 <p style="text-align: center;">[Mn^{II}-Zn^{II}]-24</p>	24	C ₇₂ H ₉₀ N ₄ O ₄ MnZn 1195.85	1193.56

 <p style="text-align: center;">[Zn^{II}]-25</p>	25	C ₅₇ H ₇₂ N ₄ O ₃ Zn 926.61	924.48
 <p style="text-align: center;">[Pd^{II}]-27</p>	27 (obtenido a partir de [Zn ^{II}]-25 y Pd(OAc) ₂)	C ₇₂ H ₉₂ N ₄ O ₄ Pd 1183.97	1182.61
 <p style="text-align: center;">[Pd^{II}-Zn^{II}]-26</p>	26	C ₇₂ H ₉₀ N ₄ O ₄ PdZn 1247.34	1246.52
 <p style="text-align: center;">[Pd^{II}]-28</p>	28	C ₅₇ H ₇₂ N ₄ O ₃ Pd 967.65	966.46

 <p style="text-align: center;">[Co^{II}]-29</p>	29	$C_{57}H_{72}N_4O_3Co$ 920.16	919.49
 <p style="text-align: center;">[Co^{II}-Mn^{II}]-30</p>	30	$C_{72}H_{90}N_4O_4CoMn$ 1189.41	1188.56