



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS DIAMÍNICOS Y
AZUFRADOS COMO PRECURSORES DE LIGANTES
QUELANTES**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUIMICO

PRESENTA

VICTOR ISRAEL ARISTA MORALES



CIUDAD DE MÉXICO

2020



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente Prof. GARCIA ALEJANDRE JUVENTINO JOSE

Vocal Prof: FLORES ALAMO MARCOS

Secretario: CASTILLO PÉREZ IVÁN

Suplente 1 Prof: GONZÁLEZ SEBASTIÁN LUCERO

Suplente 2 Prof: ROZENEL DOMENELLA SERGIO SANTIAGO

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

Dr. Ivan Castillo Pérez

Asesor

Victor Israel Arista Morales

Sustentante

AGRADECIMIENTOS

- A la UNAM, mi máxima casa de estudios que me formó desde el CCH-Sur
- A la Gloriosa Facultad de Química, que en cada rincón había conocimiento para siempre.
- Al Instituto de Química Lab C-4, ahora A-2-2
- Al Dr. Ivan Castillo Pérez, por su amistad y guía en el conocimiento de la Química y desarrollo de ésta tesis.
- Al Dr. Juventino Alejandro y Dr. Marcos Flores por sus aportaciones esenciales en ésta tesis.
- Al Dr. Simón Hernández - Ortega por su gran apoyo en los análisis de Rayos X.
- A DiaSorin por su apoyo para seguir creciendo laboralmente.

1 CONTENIDO

1	CONTENIDO	4
2	INTRODUCCIÓN	5
3	ANTECEDENTES	6
	3.1.1 Proceso Haber-Bosch	6
	3.1.2 Preparación de Hidrógeno y Nitrógeno industrial	7
	3.1.3 Nitrogenasa y función biológica.....	8
	3.2 Modelos de enzimas.....	10
	3.2.1 Reducción catalítica de dinitrógeno	13
	3.2.2 Ligantes Diamínicos y Azufrados.....	16
4	PARTE EXPERIMENTAL	20
	4.1.1 Métodos generales	20
	4.1.2 Síntesis del Ligante 1.....	20
	4.1.3 Síntesis del ligante 2.....	21
	4.1.4 Síntesis del Ligante 3.....	22
	4.1.5 Síntesis del Ligante 4.....	23
	4.1.6 Síntesis del Ligante 5 (subproducto de la reacción 3)	23
	4.1.7 Síntesis del Ligante 6.....	24
5	ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN	25
	5.1.1 Síntesis del Ligante 1.....	25
	5.1.2 Síntesis del Ligante 2.....	26
	5.1.3 Síntesis del Ligante 3.....	28
	5.1.4 Síntesis del Ligante 4.....	30
	5.1.5 Síntesis del ligante 5 (subproducto de la reacción 3)	32
	5.1.6 Síntesis del Ligante 6.....	33
6	CONCLUSIONES	34
7	BIBLIOGRAFÍA	35
8	ANEXO. ESPECTROSCOPIA IR, RMN-H, C13, IE Y RX	36 - 78

2 INTRODUCCIÓN

La química bioinorgánica ha adquirido gran importancia en años recientes debido a la importancia que tiene para el entendimiento de sistemas biológicos. Por ejemplo, los estudios iniciales por el grupo de investigación de Chatt en el área de la activación de N_2 con complejos de metales del bloque *d* sentaron las bases para el estudio de la fijación de nitrógeno desde el punto de vista del químico inorgánico ^[1]. En este contexto, los grupos de investigación de Cummins y Schrock han desarrollado sistemas inorgánicos que arrojan datos fundamentales sobre el mecanismo de acción de la enzima nitrogenasa ^[2,3].

Tal y como ocurre en el caso de la nitrogenasa, en muchas otras metaloenzimas se encuentra en el sitio activo un metal del bloque *d* coordinado por diversos grupos donadores de átomos de nitrógeno y azufre ^[4]. Entre ellas están enzimas transportadoras de electrones dependientes de hierro y cobre, mismas que requieren de aminoácidos como histidina, cisteína, etc. para proveer los átomos donadores. Desde el punto de vista inorgánico, los ambientes de coordinación de todas estas enzimas se pueden aproximar mediante el empleo de ligantes que posean dichos grupos donadores.

Dentro de nuestro equipo de trabajo nos hemos dado a la tarea en sintetizar ligantes que aporten dichos átomos de azufre y nitrógeno, basándonos en la literatura^[4] donde se describen rutas de síntesis análogas a las presentadas en este trabajo. Por lo que en ésta tesis se plantean rutas de síntesis, justificaciones de estructuras obtenidas, y su potencial uso en el desarrollo de sistemas biométicos.

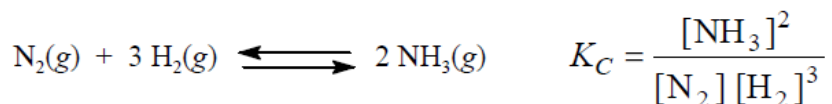
3 ANTECEDENTES

3.1.1 Proceso Haber-Bosch

El Nitrógeno es esencial para las funciones biológicas en los seres vivos, además en productos de uso cotidiano como componentes principales en fertilizantes y medicamentos actualmente usados. De igual forma tienen aplicaciones en tintas, explosivos y resinas. Para la síntesis de estos materiales se requiere como materia prima el amoníaco, mediante un proceso que se lleva a cabo en la naturaleza y en la industria Química, en ésta última mediante el proceso catalítico Haber-Bosch, el cual es ampliamente utilizado como proceso de síntesis de amoníaco [5].

Este proceso se lleva a cabo a condiciones extremas de temperatura y presión, de 300- 400°C y 200 atm. Esta reacción es exotérmica con un $\Delta H_E = -92.0$ kJ, por lo que con el incremento de temperatura el equilibrio de reacción se desplaza a la izquierda, ya que su K_C disminuye al incrementar la temperatura (Ecuación A). El equilibrio a 500°C contiene menor cantidad de amoníaco que a 300°C o que a 100°C. El objetivo Industrialmente hablando es obtenerlo tan rápido como sea posible y dado que, mientras el equilibrio y rendimiento se favorecen a menor temperatura, deberá haber largos tiempos de reacción para lograrlo. Por lo que para un método ideal debe existir un balance entre rapidez y rendimiento.

Ecuación. A



Fritz Haber y Carl Bosch encontraron una mezcla de Fe_2O_3 y Fe_3O_4 como catalizador de la reacción a altas temperaturas entre 400 y 600°C

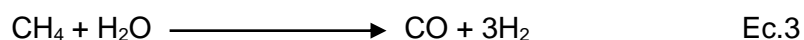
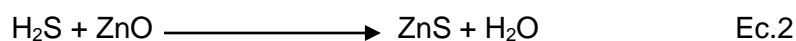
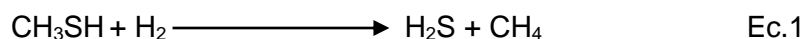
El Nitrógeno es obtenido del aire licuado, mientras que el Hidrógeno se obtiene de la descomposición de gas natural mediante calentamiento. A continuación se presentan una serie

de siete reacciones que ejemplifica producción de Nitrógeno e Hidrógeno como precursores en la formación del Amoniaco. (Ecuaciones 1-6) [6].

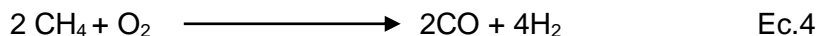
3.1.2 Preparación de Hidrógeno y Nitrógeno industrial

Preparación de Hidrógeno:

En la literatura Primero se limpia el gas natural (metano) de impurezas de azufre, haciéndolo reaccionar Hidrógeno:



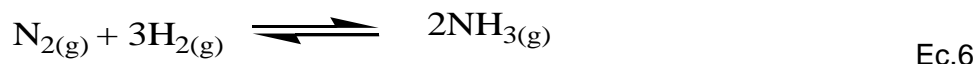
Aqui el CH₄ que no reacciona por completo, se somete a una fuente de Oxígeno (aire) para obtener Hidrógeno puro:



De igual forma con el subproducto de la reacción anterior, se genera más Hidrógeno al reaccionarlo con agua a altas temperaturas:



Hecho lo anterior se lleva a cabo la reacción en un reactor para obtener Amoniaco:



Para que ésta reacción se lleve a cabo requiere de un catalizador de Hierro, en la literatura existen varias formas de estos catalizadores como se muestra en la tabla 1

Tabla 1. Catalizadores. Condiciones en el proceso Bosch-Haber

Designación	P [atm]	T [°C]	Catalizador	X ^a [%]
BASF	200-350	550	Hierro doble activado	8
N.E.C.	200-300	500	Hierro doble activado	20-22
Claude	900-1000	500-650	Hierro activado	40-85
Casale	600	500	Hierro activado	15-18
Fausser	200	500	Hierro activado	12-23
Mont Cenis	100	400-425	Cianuro de hierro	9-20

^a Conversión, $X = (C^0 - C) / C^0$, C^0 : concentración inicial, C : concentración final

El proceso Bosch-Haber se realiza bajo diversas condiciones, como se puede ver en la *Tabla 1*, con presiones que varían entre 100 y 1000 atmósferas, y temperaturas entre 400 y 650 °C. Se emplean también una gran variedad de catalizadores [7].

Cabe resaltar que los catalizadores mencionados en la tabla 1 son heterogéneos, típicamente los óxidos metálicos –donde el hierro activado se refiere a óxido de hierro- o metales finamente divididos. Estas condiciones contrastan con la manera en que ésta misma transformación es llevada a cabo en sistemas biológicos. Se estima que, en contraste con las 800 toneladas diarias de amoniaco producido por el proceso Bosch-Haber, 175 millones de toneladas los son por la enzima nitrogenasa cada año.

3.1.3 Nitrogenasa y función biológica

Los únicos seres vivos capaces de realizar el proceso de fijación de nitrógeno, mismo que industrialmente requiere de presiones y temperaturas extremas, son los organismos procarióticos diazotróficos. Entre dichos organismos se encuentran las bacterias de los géneros *Azotobacter* y *Rhizobium*, los primeros como bacterias aeróbicas libres en los sedimentos y los últimos presentes en las raíces de leguminosas como simbioses [8,9].

La nitrogenasa (*Figura 1*) tiene un origen bacterial y consiste en dos componentes, una proteína de Fe y otra proteína de FeMo. Al suministrarse *in vitro* $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, (Ditionato de Sodio) que es un agente reductor, para suministrar electrones, se logra la reducción de N_2 a NH_3 , tal y

como se muestra en la *ecuación 7*, en dónde se puede ver que una molécula de H₂ está dada por cada molécula de N₂ reducida a 2NH₃ y dos moléculas de ATP son consumidas por cada electrón transferido al N₂.

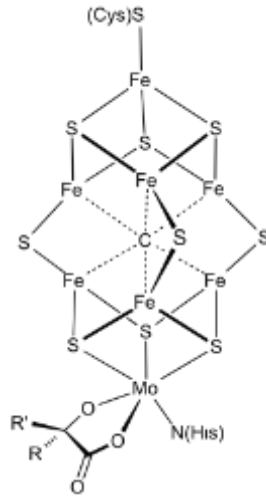
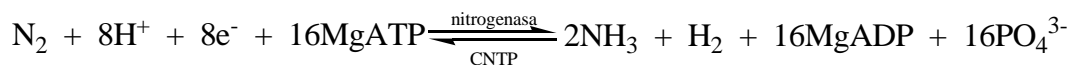


Figura 1. NITROGENASA

La activación biológica de la molécula de dinitrógeno requiere una gran cantidad de energía en la forma de equivalentes de ATP, *ecuación 7*, esto debido a la gran estabilidad del enlace triple N≡N. Es también por esta razón que, comparada con la mayoría de las reacciones enzimáticas, la velocidad con la que la nitrogenasa realiza su función es limitada, con frecuencias de conversión en el orden de 1 s⁻¹. Adicionalmente a la reducción de dinitrógeno, existe una gran variedad de transformaciones químicas que la enzima nitrogenasa puede llevar a cabo, tales como la hidrogenación selectiva de acetileno a etileno y la escisión del enlace triple de isocianuros. Un análisis de la estequiometría en la *ecuación 7* muestra que el número de equivalentes de protones excede por dos el necesario para la formación de amoníaco. Esto se debe a que la nitrogenasa lleva a cabo la fijación de dinitrógeno acoplada a la reducción de protones a hidrógeno, lo que le da a la enzima una inesperada actividad de hidrogenasa.

Ecuación 7



La enzima responsable de esta importante transformación se presenta en tres formas que son las más comunes^[9,1]: la dependiente de molibdeno, la dependiente de vanadio y la dependiente de hierro; recientemente también se reportó el descubrimiento de una variedad dependiente de tungsteno^[10]. Dichas enzimas constituyen las únicas biomoléculas conocidas capaces de reducir la normalmente inerte molécula de dinitrógeno a amoníaco bajo condiciones ambientales de presión y temperatura (290 K y 0.8 atm).

De las variantes mencionadas de la enzima nitrogenasa, la más extensamente estudiada es la dependiente de molibdeno, misma que tiene una composición proteica dimérica $(\alpha_2\beta_2)(\gamma_2)$. La subunidad γ_2 de aproximadamente 60 kDa, llamada dinitrógeno reductasa o proteína Fe, contiene un cúmulo $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$ que une ambos monómeros γ y puede ser reducida a una especie paramagnética con un potencial fisiológicamente muy negativo de -0.35 V. El tetrámero de 220 kDa $\alpha_2\beta_2$ es propiamente la dinitrogenasa o proteína FeMo, pues contiene dos unidades del llamado cofactor FeMo, sitio donde se realizan el anclaje y la reducción del dinitrógeno; contiene asimismo otros cúmulos metálicos de hierro-azufre.

Aparentemente el número de cúmulos inorgánicos presentes se debe a que la disposición de los mismos forma una cadena de transporte de electrones necesarios para la reducción de N_2 . Así la proteína Fe reducida produce un flujo de electrones a bajo potencial por medio del cúmulo $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$. Se presume que el resto de los cúmulos regulan la transferencia electrónica hacia los cofactores FeMo, donde se lleva a cabo la reducción a amoníaco^[11]. Es tal la cantidad de energía requerida para la fijación de nitrógeno, que se ha calculado que hasta un 40% del ATP producido por las bacterias diazotróficas necesita ser empleado en dicha transformación.

3.2 MODELOS DE ENZIMAS.

La disponibilidad de una enzima para su uso a nivel industrial para la producción de amoníaco, ya sea inmovilizada en un lecho fijo o suspendida en un lecho fluidizado, está limitada por la factibilidad de expresar y aislar dicha enzima a partir de cultivos celulares^[12]. Dadas las

dificultades que se han encontrado para adaptar éstas tecnologías al caso particular de la nitrogenasa, es necesario abordar el tema desde el punto de vista de la química tradicional.

En cuanto a la síntesis de biomoléculas *in vitro*, se han desarrollado métodos mediante los cuales es posible sintetizar polipéptidos al mantenerlos unidos a un soporte sólido para después añadir nuevos residuos en pasos secuenciales. Sin embargo su alcance es limitado dada la eficiencia de cada paso, con los mayores polipéptidos obtenidos en el orden de 54 kDa ^[13] (la tabla 2) ilustra el impacto en el rendimiento final del polipéptido, cuando la unión de cada nuevo amino ácido se realiza con un rendimiento de 96 o 99.8%). Siendo que la nitrogenasa tiene una masa de aproximadamente 280 kDa, de momento poco factible que un procedimiento sintético de este tipo pudiera ser empleado con éxito.

Tabla 2. Efecto del rendimiento por etapa en el rendimiento total en la síntesis de péptidos ^[14]

Número de residuos en el polipéptido final	Rendimiento total del péptido final (%) cuando el rendimiento en cada etapa es:	
	96.0%	99.8%
11	66	98
21	44	96
31	29	94
51	13	90
100	1.7	82

Desde el punto de vista químico parece mucho más factible la síntesis de moléculas de tamaño más modesto que permitan modelar diferentes aspectos de la enzima nitrogenasa. En este tipo de análisis la labor sintética se restringe a compuestos que imiten la primera esfera de coordinación de los sitios activos de metaloenzimas, de tal manera que se pueda modelar el sitio activo. En el caso particular de la enzima nitrogenasa, el sitio activo donde se cree que se

lleva a cabo la transformación del sustrato contiene metales de transición como Fe y Mo. Es por esto último que desde el punto de vista de la química inorgánica y de coordinación resulta atractivo el diseño de ligantes inspirados en las estructuras encontradas en la nitrogenasa, para sintetizar a partir de ellos nuevos complejos con estructura similar a la del sitio activo.

Con el afán de ordenar sistemáticamente el creciente número de ejemplos de sistemas biomiméticos se encuentra uno con un desglose clásico pero incompleto de los modelos replicativos existentes. Los dos grandes grupos se puede clasificar en replicas exactas del ambiente de coordinación en el complejo modelo, con base en una estructura conocida en estado sólido, y en modelos especulativos, aquellos que pretenden confirmar a través de sus características espectrales la estructuras postuladas de una metaloenzima^[15]. Esta clasificación resulta árida e incompleta pues trata solamente de la mímica de las características estructurales y sus propiedades espectroscópicas, relegando a un segundo plano la importancia de las reacciones que los modelos deben imitar.

Una clasificación más intuitiva sería el agrupar los modelos en estructurales y funcionales. Los primeros requieren la representación adecuada de al menos las propiedades físicas, en particular las características espectroscópicas y estructurales básicas; esto se refiere a la primera esfera de coordinación de un ión metálico. El segundo criterio de clasificación propuesto exige principalmente la simulación cualitativa de la reactividad y, de ser posible, también su simulación cuantitativa ^[3]. Extendiendo estas últimas ideas se ha exigido recientemente ^[16] a un modelo funcional que, para el caso particular de la nitrogenasa, muestre las siguientes propiedades: interacción con N₂, activación de dinitrógeno hasta formar amoníaco, y finalmente síntesis y aislamiento de posibles intermediarios. Un modelo más refinado debería de reducir los sustratos alternos y exhibir las peculiaridades relacionadas con la formación de hidrógeno ^[17]. Por último, el ideal de un modelo funcional también debería realizar lo anterior de manera catalítica.

En los últimos años las posibles aplicaciones industriales de las familias de enzimas monooxigenasa ^[18], hidrogenasa^[19] y nitrogenasa^[20] han inspirado a diversos grupos de investigación a la generación y estudio de una gran cantidad de compuestos de coordinación con la esperanza de encontrar alguno cuya reactividad asemeje a la de dichas enzimas

[16,21,22,23]. De estas, una de las que se proyecta modelar, y cuyo pro-ligante se discute en este trabajo, es la enzima nitrogenasa de *Azotobacter vinelandi* y/o *Azotobacter chroococcum*.

3.2.1 Reducción catalítica de dinitrógeno

Hasta el momento no se ha enfatizado el interés en desarrollar un sistema catalítico, esto es, el diseño de un catalizador y las condiciones de operación. La descripción específica de los resultados publicados a la fecha ha sido sobre modelos que activan el enlace $N\equiv N$, pero que no reaccionan para después liberar el producto para comenzar un nuevo ciclo. Es de igual manera importante mencionar que en la mayoría de la literatura los autores suelen omitir que al relatar sus descubrimientos se refieren a sistemas homogéneos y que no hacen mención de los trabajos seminales del grupo de Shilov [24].

De los complejos de metales de transición con dinitrógeno que se conocen a la fecha únicamente son dos los sistemas que catalizan su reducción a amoníaco [24]. El primero es un sistema heterogéneo compuesto por una mezcla de hidróxidos o alcóxidos de Mo solubles en un disolvente prótico, metanol, y un agente reductor, como por ejemplo amalgama de sodio que le podría conferir la categoría de heterogéneo [25]. Puede parecer irónico que aquel sistema que mejor aproxima -e incluso sobrepasa- la actividad específica de reducción de dinitrógeno (catalítica) de la nitrogenasa se trata de un sistema que guarda poca semejanza estructural con el cofactor FeMo. Su semejanza al biológico se encuentra en el notable desempeño catalítico en un disolvente prótico (agua o soluciones alcohólicas de 2 a 5% agua), por la evolución de dihidrógeno bajo ciertas condiciones y por la presencia, determinada por difracción de rayos X, de dos complejos de dimolibdeno y uno de polimolibdeno. No obstante una vez más es el uso de un reductor tan fuerte como lo es la amalgama de sodio, Na/Hg, constituye una de las grandes deficiencias del sistema junto con la muy pobre semejanza estructural con el cofactor FeMo: falta de ligantes tiolato, sustitución de hierro por magnesio en cúmulos polinucleares y gran diferencia en la geometría de la primera esfera de coordinación. Algunos de los resultados relevantes de estos dos estudios se compilan en la *Tabla 3*.

Tabla 3. Rendimiento de las dos clases de sistemas catalíticos para la reducción de dinitrógeno con metales de transición.

Progresión en los sistemas catalíticos de Na/Hg y Mo(III) en metanol a 20 °C.			
Sistema	P_{N₂} [atm]	Rendimiento (N₂H₄+1/2NH₃)	
		por Mo [ciclos]	por reductor [%]
Mo ³⁺ + Na/Hg	70	0.5	0.004
+Mg ²⁺	70	2.5	0.02
+R ₃ P	1	200-1000	5
+R ₃ P	70	≈10, 000	≈ 30

Catálisis por [HIPTN₃N]MoX a 23°C y 1 atm de N₂ en heptano		
Compuesto	Equiv. NH₃ (exp/teo)	Rendimiento NH₃ [%]
[HIPTN ₃ N]Mo(N ₂)	7.56(11)/12	63(1)
[HIPTN ₃ N]Mo(N=NH)	7.73(15)/12.33	63(1)
[HIPTN ₃ N]Mo(N ₂)	2.83/12	24

El otro sistema catalítico, desarrollado en el grupo de Schrock, se basa en la catálisis realizada por un complejo de molibdeno con sitios de coordinación vacantes. Éste contiene un ligante triamidoamina, HIPTN₃N³⁻, con tres grupos amiduro sirviendo como donadores monoaniónicos unidos por un esqueleto alifático a una amina central, figura 2 [26,27].

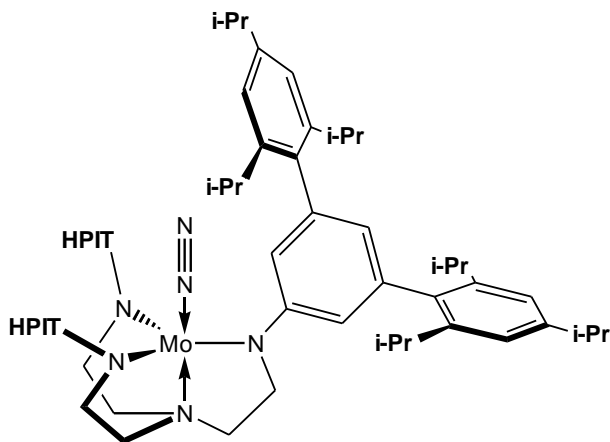


Figura 2. Complejo $[\text{HIPTN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{N}_2)$, HIPT = hexaisopropilterfenil $[3,5-(2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]$

En este sistema se le dió gran atención al diseño del ligante $\text{HIPTN}_3\text{N}^{3-}$. Se comenzó buscando complejos con ligantes triamidoamina $\{[\text{RN}_3\text{N}]^{3-} = [(\text{RNCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]^{3-}\}$ con SiMe_3 y C_6F_5 como los sustituyentes del grupo amiduro, los cuales unían y reducían el dinitrógeno. Sin embargo éstos complejos participaban también en reacciones secundarias y requerían de agentes reductores demasiado fuertes. Posteriormente se probaron los compuestos del tipo $[\text{ArN}_3\text{N}]^{3-}$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, $4\text{-FC}_6\text{H}_4$, $4\text{-}t\text{-BuC}_6\text{H}_4$ y $3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$) donde el efecto del impedimento estérico comenzó a manifestarse en la incapacidad de sintetizar especies del tipo $[\text{ArN}_3\text{N}]\text{MoCl}$ cuando el grupo arilo tenía uno o más sustituyentes en posición orto.

La eficiencia o rendimiento de NH_3 relativo a aquel esperado teóricamente en base al número de equivalentes de reductor es la mejor en este tipo de experimentos (63 a 66%) superada únicamente por aquella de la nitrogenasa FeMo (75%) ^[27]. Además la actividad catalítica es conseguida con el reductor más débil de los sistemas no-biológicos reportados (el potencial de Cp^*_2Cr con respecto a ENH es $E^\circ \approx -0.90\text{ V}$ mientras que el de Na/Hg es -1.8 V). A pesar de estos logros no hay que olvidar que a la vez que el número de ciclos es esencialmente ilimitado en las nitrogenasas y alcanza magnitudes tan altas como 1,000 o 10,000 en el sistema de hidróxidos de molibdeno, el sistema de Schrock logra únicamente cuatro. Operacionalmente, el funcionamiento catalítico del sistema requiere de demasiados detalles experimentales como la solubilidad, y orden y velocidad de adición de exóticos agentes reductores y fuentes de protones, Cp^*_2Cr y $[\text{LuH}][\text{BAR}'_4]$, respectivamente ^[27].

Por último, es importante señalar que en las estructuras cristalinas de $[\text{HIPTN}_3\text{N}]\text{MoX}$ (donde X es un diazénido de magnesio $[\text{N}=\text{NMgBr}(\text{THF})_3]$, dinitrógeno, nitruro (N^{3-}) y amoniaco) muestran un átomo de molibdeno que en ausencia de cualquiera de los grupos donadores X presentaría sitios de coordinación disponibles. Además, la geometría trigonal en la cavidad formada por los tres sustituyentes HIPT alrededor del Mo es similar a la del cofactor FeMo ^[24].

3.2.2 Ligantes Diamínicos y Azufrados

Existe evidencia que en algunos modelos de centros metálicos con átomos de azufre (compuestos diazo) en su esfera de coordinación, son estabilizados por un puente de dos átomos de hierro (Figura 3), en donde los dos metales no interactúan directamente, sino que los átomos de azufre son lo que están involucrados en la estabilización del diazeno por enlaces de hidrógeno NH-S, remarcando así un papel importante para el sulfuro en sistemas biológicos ^[28].

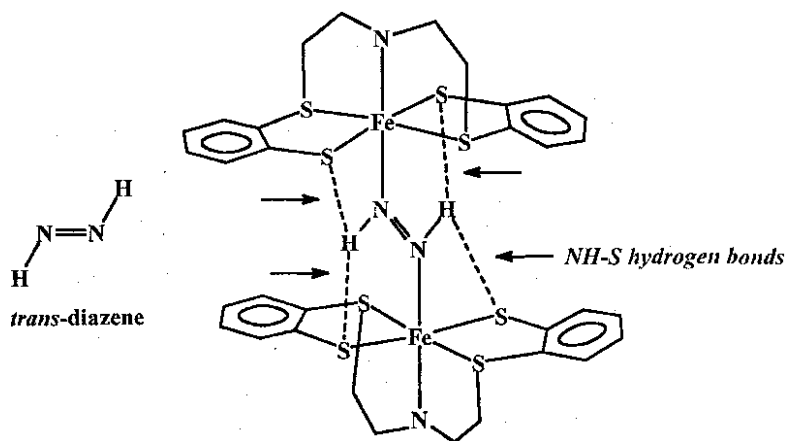


Figura 3. Diazeno e interacciones de NH-S como estabilizadores de la esfera de coordinación.

Existen modelos estructurales del centro activo de la nitrogenasa FeMo-co donde están involucrados ligantes que tienen átomos donadores de azufre, tal es el caso del grupo de *Holm* que los han evaluado espectroscópicamente, donde la primera y segunda esfera de coordinación de MO en FeMo-co han sido correctamente reproducidas en un sistema modelo de tres μ_3 -S ligantes sulfuro. Cada uno de estos está puenteado con dos de tres átomos de

hierro en los cubos sintéticos, *Figura 4*. Los átomos de hierro en este modelo, sin embargo poseen una estructura más tetrahédrica, comparada con la estructura trigonal encontrada en FeMoco ^[29].

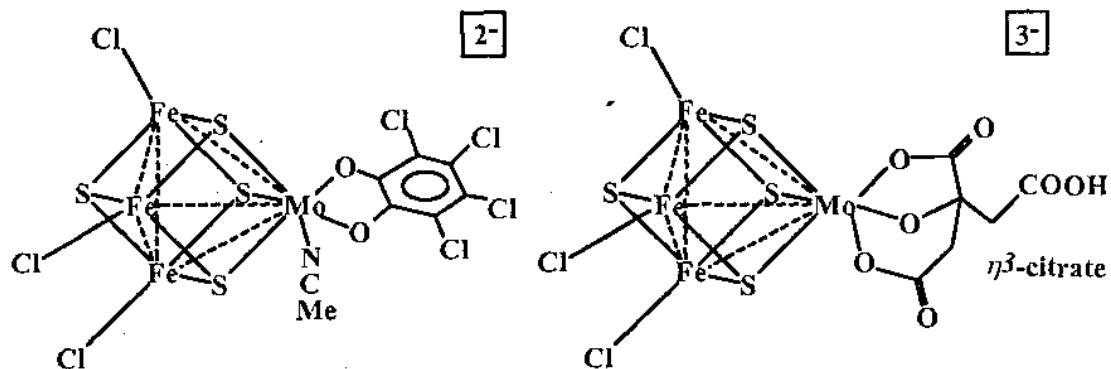


Figura 4. Átomos de Hierro en estructura tetrahédrica

Otro modelo para la síntesis de amoníaco es con tetrafosfina de hierro y ha sido reportado en un sistema cíclico propuesto en disolución de etanol, el cual se usó para la cristalización del producto, en diferentes proporciones con otros disolventes polares; tal cual se describe en la parte experimental de ésta tesis. Las diferentes reacciones reportadas de manera separada y el mecanismo de formación de amoníaco aún no son claras ^[29,30].

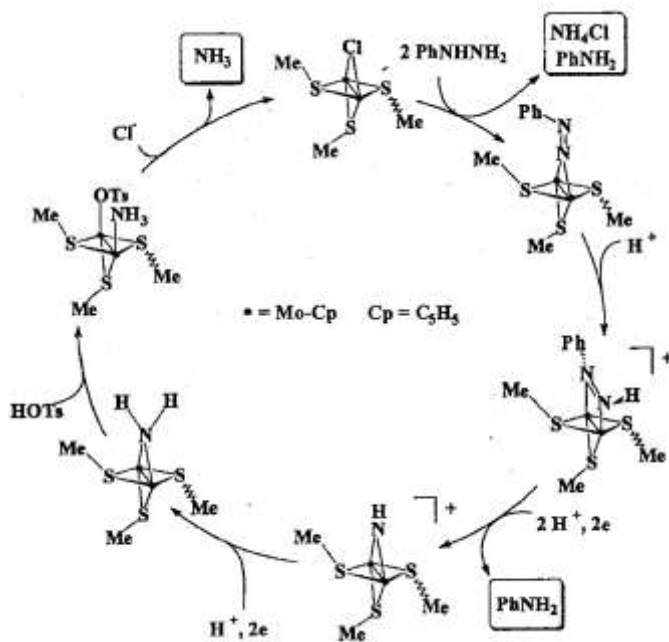


Figura 5. Complejo tricoordinado de hierro hacia el enlace N-N de reducir especies *díazo*

[31]

La reducción del enlace N-N en 1,2 difenilhidrazina por el complejo de Hierro de la amida aril tiolato con la fórmula propuesta $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\text{SAr})$ permite que todo el complejo $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-NPh})_4(\text{Sar})_4]$ con distancias entre Fe-Fe de 2.6 -2.7 Å ^[31]. Donde se demuestra la presumible reactividad del complejo tricoordinado de Hierro hacia el enlace N-N de reducir especies *díazo* (derivados de hidracina) así como también proporciona la premacia para el reducido (fenil), fragmentos *imido*, para ser parte del complejo de Hierro.

En el caso del trabajo de Sellman muestra una baja coordinación con el del complejo de Hierro en donde se une en dinitrógeno y permite su reducción en pasos escalonados. Como otros complejos puentes dinucleares que enlazan el N_2 , dos de los átomos de hierro en este compuesto no comparten ninguna interacción directa metal-metal, el puente de dinitrógeno es el responsable de mantener unido el complejo.

En términos de puenteo químico del diazeno, descritos en la literatura suponen dos fragmentos de tiolatos de Hierro independientes (*Figura 6*) Sellman ha propuesto un modelo

para la activación de dinitrógeno en FeMo-co de dos átomos de Hierro

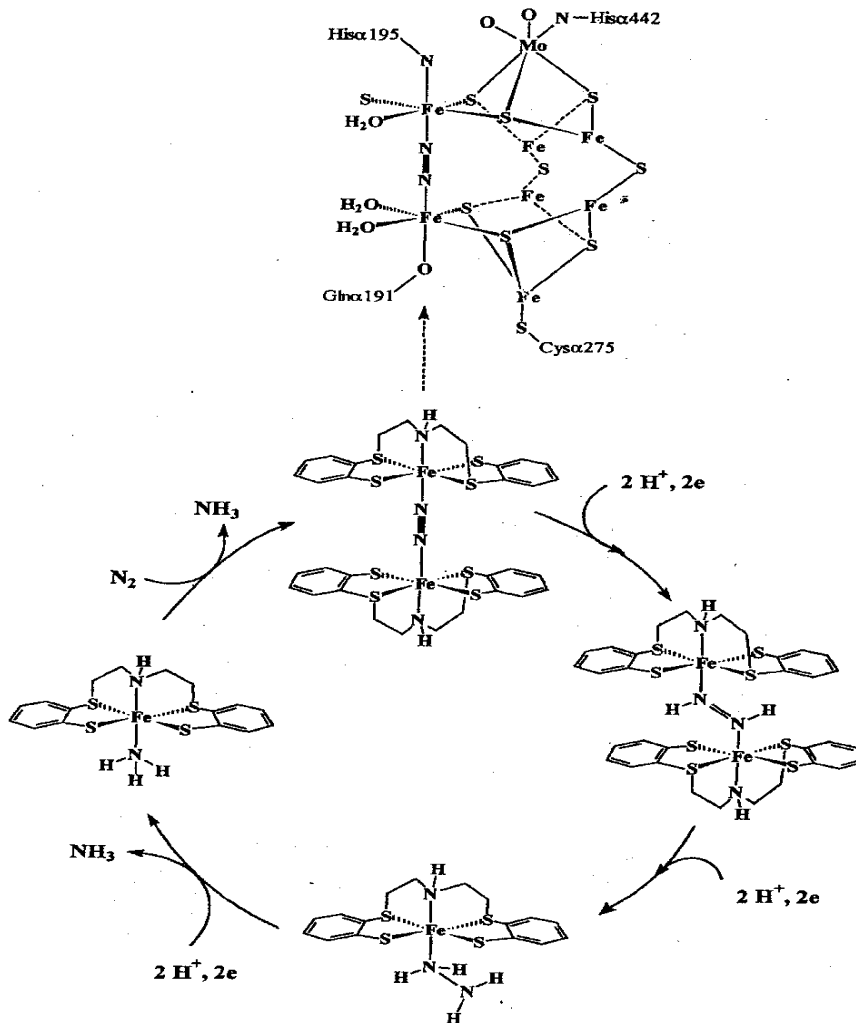


Figura 6. El Hierro abre un lado del FeMo-co del modelo de la función de la nitrogenasa (arriba) propuesto desde el puenteo de la química del diazeno

El mecanismo implica la apertura de un lado del FeMoco para permitir dos centros de Hierro reactivos capaces de enlazar el dinitrógeno mismos que su coordinación es completada mediante los residuos vecinos de aminoácidos. Este mecanismo requeriría un gran rearrreglo estructural en el centro del complejo y su ambiente de proteínas, así como el rompimiento de las interacciones metal-metal y posteriormente la necesidad de un alto consumo de energía.

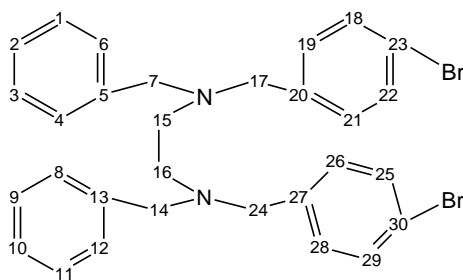
4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1.1 Métodos generales

Los espectros de infrarrojo, espectroscopia de masas y experimentos de difracción de rayos X fueron realizados por los correspondientes laboratorios del Instituto de Química, UNAM. Los espectros de infrarrojo (IR) fueron obtenidos en soluciones de cloroformo o en pastilla de KBr, con un espectrómetro Perkin-Elmer 203-B en el rango $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$. La espectrometría de masas de ionización electrónica fue realizada en un espectrómetro JEOL JMS-SX-102A, y las muestras por la técnica bombardeo de átomos rápidos cargados positivamente (FAB^+) en un espectrómetro Jeol JMS-AX505HA. Finalmente, los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C ($\text{RMN } \{^1\text{H}\}$ y $\text{RMN } ^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) se obtuvieron con un espectrómetro JEOL Eclipse a 20°C operado a 300 y 75 MHz respectivamente. Los desplazamientos químicos fueron reportados usando $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ como referencia interna.

En la síntesis de cada ligante se utiliza la misma metodología para el secado tanto del material en horno a 150°C por 45 min, como de los reactivos sometidos a vacío por media hora al igual que todos los procedimientos de síntesis de cada ligante son realizados bajo atmósfera inerte de N_2 .

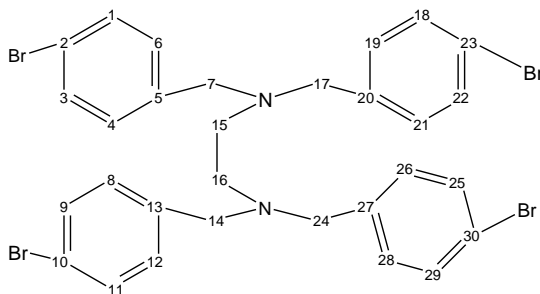
4.1.2 Síntesis del Ligante 1



En un matraz de bola de dos bocas se vierte 1.0 g (4.16 mmol) de N-N dibencilamina y se deja por media hora a vacío para que pierda toda la humedad contenida, después se agregan

aproximadamente 30 mL de eter anhidro hasta que se disuelve por completo la amina y posteriormente se agrega bromuro de 4-bromobencilo, 1.96 g (8.32 mmol) y por último la base K_2CO_3 , 0.57 g (4.16 mmol) se deja esta mezcla a reflujo por 24 horas. Se desmonta el equipo y la mezcla se filtra a vacío, lavando x3 veces con 8 mL de CH_2Cl_2 . De las aguas madres se filtran algunas impurezas presentes y se deja a sequedad por evaporación lenta, quedando un precipitado blanquecino cremoso, mismo que se redisuelve en etanol obteniendo un precipitado blanco que es aislado y caracterizado. (1.04 g, 43%); p.f. 83-84°C; IR v_{max}/cm^{-1} : 2805, (-CH₂), 1901, 1788, 1634, 1589, (sobretonos *orto*) 1238, (C-N), 483, 413 (C-Br); RMN¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ/ppm 7.35, 7.25 (d, 4H ArBr), 7.24, (s, 9H Ar), 7.23, 7.12 (d, 4H ArBr), 3.46, 3.41 (d, 4H BrBz, Bz), 2.53 (s, 4H EtN₂). RMN ¹³C {¹H} (CDCl₃, 75 MHz): δ/ppm 139.38, (C5, C13), 138.81 (C20,27), 131.32 (C18, C22, C29, C25) 130.43 (C19, C21, C26, C28), 128.77 (C6, C4, C8, C12), 128.29 (C1, C3, C9, C11), 127.01 (C2,C10), 120.57 (C23, C30), 58.81 (C17, C24), 58.06 (C7, C14), 51.25 (C15, C16); EMIE m/z (int. Rel.): 580[M]⁺(55), 365(95), 290(5), 225(96), 170(97), 90(25).

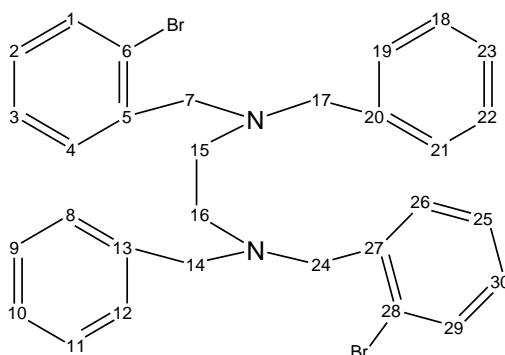
4.1.3 Síntesis del ligante 2



En un matraz de bola de dos bocas se adicionan los reactivos en el siguiente orden: etilendiamina 0.5 g (8.33 mmol), aproximadamente 30 mL de dietiléter anhidro hasta que se disuelve por completo, bromuro de bromobencilo 8.78 g (35 mmol), y 2.1 g (15.2 mmol) se deja a reflujo durante 12 horas. Se aísla filtrando a vacío la mezcla lavando x3 veces con 8 mL de CH_2Cl_2 , por evaporación lenta hay un precipitado blanco cremoso que se disuelve en CH_2Cl_2 se filtran a vacío impurezas presentes y precipita un polvo muy fino cremoso que se aísla, se

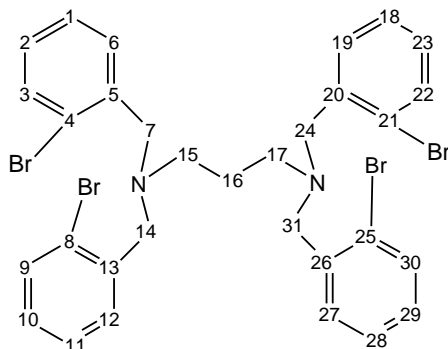
vuelve a evaporar lentamente todo el disolvente hasta sequedad, se redisuelve nuevamente en etanol y se obtienen monocristales que son caracterizados (1.25 g, 20%), p.f. 117-118°C; IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2794, (-CH₂), 1947, 1889, 1589, (sobretonos *para*), 1121, 1074, (C-N), 724, (n>4 -CH₂), 609, 532, (C-Br); RMN¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ/ppm : 7.40, 7.37, (d. 8H ArBr), 7.09, 7.07, (d. 8H ArBr), 3.40, (s. 8H -CH₂), 2.49, (s. 4H -CH₂); RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, 75 MHz): 138.40 (C5, C13, C20, C27), 131.84, (C1, C3, C9, C11, C18, C22, C25, C29), 130.37 (C4, C6, C8, C12, C19, C21, C26, C28), 120.80, (C2, C20, C23, 30), 58.20, (C7, C14, 17, C24), 51.33, (C15, C16); EMIE m/z (int. Rel.): 485(8), 288(83), 120(18), 91(99). Se obtuvieron cristales amarillos traslúcidos de una evaporación lenta de etanol.

4.1.4 Síntesis del Ligante 3



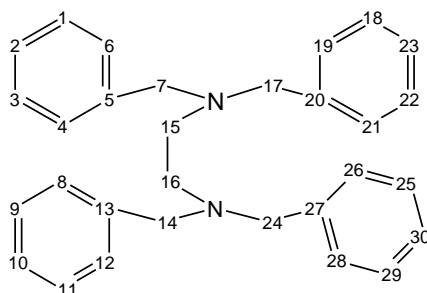
En un matraz bola de dos bocas se vierte 1 g (4.16 mmol) de N-N dibencil etilendiamina y se agregan 30 mL de dietiléter anhidro hasta que se disuelva por completo la amina, después se agregan 1.96 g (8.32 mmol), de bromuro de 2-bromobencilo y por último se agrega la base K₂CO₃ y se deja a reflujo por 20 horas. Una vez terminada la reacción se filtra la mezcla a vacío y se lava x3 veces con CH₂Cl₂ con aprox. 10 mL. cada una. De las aguas madres se precipita un sólido blanco por evaporación lenta (0.35 g, 35%), y se recristaliza de una mezcla de EtOH/CH₂Cl₂ en proporciones 5:2 respectivamente obteniendo monocristales que fueron caracterizados: p.f. 77-78 °C; IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3435.75, (R₃NH⁺), 2808.07, (-CH₂), 1951, 1921 1809, (Sustitución *orto*), 1024.52, (C-N), 741.14, (fuera del plano sustitución *orto*), 524.09, (C-Br), RMN¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ/ppm : 7.53, 7.49, (d. ArBr), 7.468, 7.464, (d. ArBr), 7.25, (2H ArBr), 7.24, (s. 10H Bz), 7.21, (d. 4H ArBr); EMIE m/z (int. Rel.): 487(9), 407(19), 288(96), 169(22), 91(99), 28(25). Se obtuvieron cristales traslúcidos de una evaporación lenta de etanol.

4.1.5 Síntesis del Ligante 4



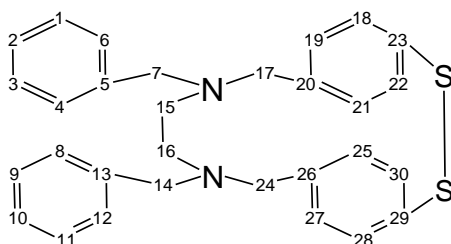
En un matraz bola de 2 bocas se agrega 0.5 g (6.75 mmol) de propilendiamina, 30 mL de THF anhidro hasta que se disuelva por completo la amina, se agregan 6.02 g (24 mmol) de bromuro de 2-bromobencilo y por último se agrega la base K_2CO_3 , se deja a reflujo por 20 horas. La mezcla obtenida es filtrada a vacío y se lava x3 veces con CH_2Cl_2 de aprox. 10 mL cada una y se precipita por evaporación lenta, (0.90 g, 65%). Se redisuelve y cristaliza de una mezcla de EtOH/ CH_3CN en proporciones 5:2 respectivamente obteniendose monocristales triclinicos que fueron aislados y caracterizados: p.f.117-118°C; IR ν_{max}/cm^{-1} : RMN¹H ($CDCl_3$, 300 MHz): δ/ppm : 7.82, (s. 1H ArBr), 7.54, 7.51, (d. 4H ArBr), 7.31, 7.25, 7.15, (t. 8HArBr), 4.00, (s. 8H – CH_2N), 3.71, 3.69, 3.67, (t. 4H propilo), 1.25, 1.22, 1.20 (q. 2H propilo); RMN ¹³C{¹H} ($CDCl_3$, 75 MHz): 1.33,20, (C5, C13, C20, C26), 1.32,76, (C3, C6, C9, C12, C19, C21, C27, C36), 130.30, (C2, C10, C23, C29), 128.30, (C1, C11, C18, C28), 125.41, (C4, C8, C21, C25), 56.97, (C7, C14, C24, C31), 51.70, (C15, C17), 21.69, (C16); EMIE m/z (int. Rel.): 749[M]⁺(12), 307(33), 154(98), 136(59). Se obtuvieron cristales triclinicos de una evaporación lenta de etanol/ $CHCl_3$ 3:1.

4.1.6 Síntesis del Ligante 5 (subproducto de la reacción 3)



En la síntesis del ligante 3, se obtiene como subproducto no mayoritario el ligante 5. Este fue caracterizado: p.f: 78-79°C; IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3026, (Ar), 2792, (-CH₂), 1238-1259, (C-N), 738, (n>4 -CH₂), 514, (C-Br); RMN¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ/ppm : 7.28, (s. 20H), 3.51, (8 H), 2.61, (4H); RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, 75 MHz): EMIE m/z (int. Rel.): 329(30), 210(98), 91(82);

4.1.7 Síntesis del Ligante 6



En un matraz bola de dos bocas se coloca el ligante 1, 0.3 g (0.52 mmol), se agregan 30 mL de dietiléter anhidro con agitación hasta que haya una disolución homogénea, se lleva la mezcla a un baño de hielo seco/ acetona hasta -78°C, de temperatura a la cual se le agrega butil litio 1.14 mL (2.28 mmol) y se deja calentar la reacción hasta -40 °C, para agregarse 0.07 g. de S₈ (2.07 mmol), se mantiene en agitación por 48 h. Se desmonta el equipo y se agregan 20 mL de éter y H₂O y se acidifica la disolución con HCl 3 N, se filtra a vacío y las aguas madres se colocan en un embudo de separación en donde la fase orgánica es aislada y se deja a evaporación lenta hasta sequedad, quedando un precipitado amarillento. Se redisuelve éste precipitado con éter secando con Na₂SO₄ anhidro y filtrando nuevamente a vacío, quedando un precipitado fino amarillento que es caracterizado: p.f: 284-285°C; RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ/ppm : 7.39, 7.36 (d. 4H ArS), 13 (d. ArS), 7.25, (s. 7.24, 7.10H Ar), 3.49, 3.44, (d. 8H -CH₂), 2.56, (s. 4H -CH₂); EMIE m/z (int. Rel.): 487[M]⁺(12), 288(62), 256(97), 192(28), 160(60), 128(46), 91(52), 64(48), 18(45).

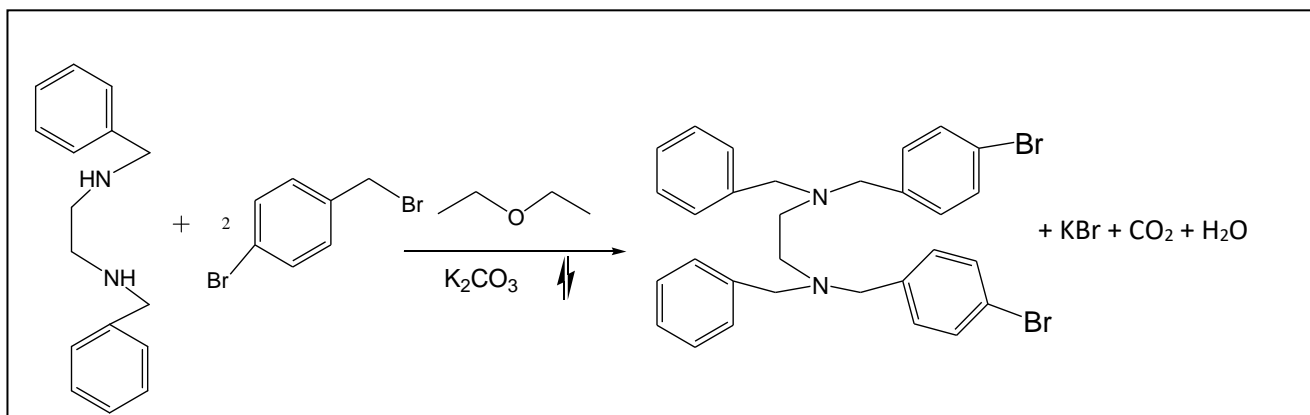
5 ANALISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1.1 Síntesis del Ligante 1

Para la obtención de éste compuesto como primer paso se disuelve la N-N dibencilamina en dietiléter anhidro para posteriormente agregar el bromuro de 4-bromobencilo previamente libre de humedad hecho con media hora de sometimiento a vacío, la base K_2CO_3 es agregada al final para capturar el HBr que se debe liberar y así realizar una reacción de tipo sustitución nucleofílica. Una vez terminado el tiempo de reacción de 24 h y filtrado el producto, se comprueba por cromatografía en placa fina, eluyendo con CH_2Cl_2 , la ausencia de subproductos, y el producto se cristaliza de etanol obteniendo monocristales incoloros finos casi transparentes que fueron caracterizados por las técnicas de Resonancia Magnética Nuclear (RMN 1H y RMN $^{13}C\{H^+\}$), Espectroscopía Infrarroja (IR), Espectroscopía de masas por ionización electrónica (EMIE) y punto de fusión.

Como se muestra en el apéndice de espectroscopía, en las caracterizaciones de RMN 1H , y de IR el producto obtenido tiene una pureza muy aceptable por las bandas finas y definidas, lo cual nos habla de que se utilizó una técnica viable, (esquema 1) en la obtención de éste compuesto como precursor de ligantes para su coordinación con metales de relevancia biológica.

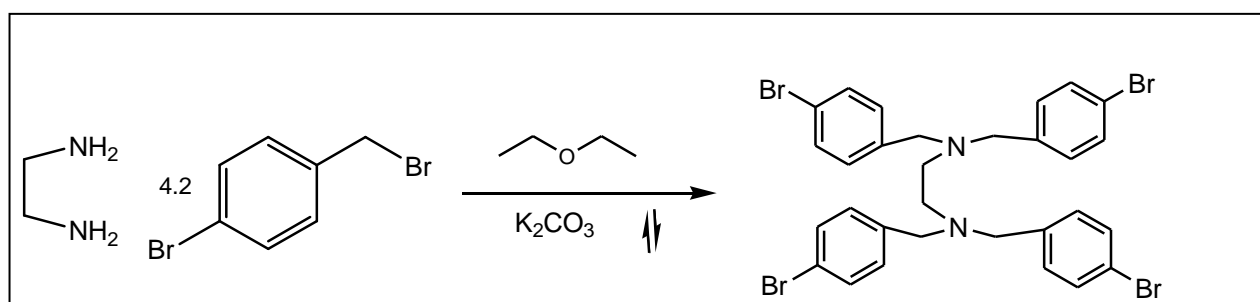
Esquema 1



5.1.2 Síntesis del Ligante 2

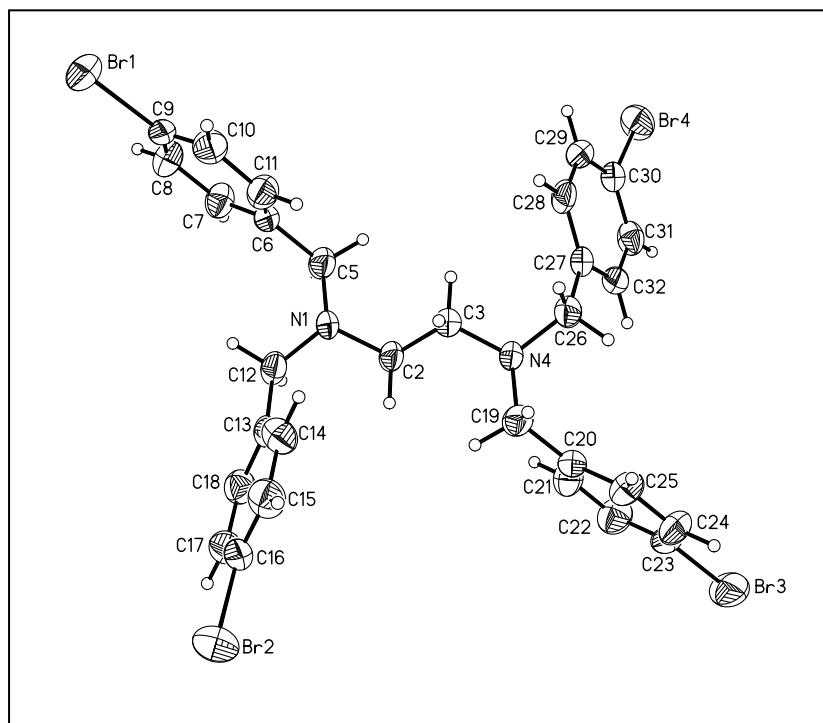
Utilizando atmósfera inerte de nitrógeno y secado de reactivos a vacío, se hacen reaccionar 1 equivalente de etilendiamina y 4.2 equivalentes del Bromuro de bromobencilo en dietiléter anhidro y carbonato de potasio como base a reflujo por 24 hrs como se muestra en el Esquema 2.

Esquema 2



Adicionalmente se logró la cristalización con el disolvente adecuado reflejado en el punto de fusión y obtención de monocristales. La cantidad de producto obtenido tiene una pureza aceptable debido a que su P.f. es 117-118°C. Se obtuvieron 1.25 g, lo cual corresponde a un rendimiento del 20%; esto se debe a que se observó en las cromatoplacas de capa que hay materia prima sin reaccionar, quizá debido a la presencia de humedad adventicia que hidroliza al bromuro bencílico. Esto sin duda puede mejorarse y quizá con la utilización de otro disolvente más polar, favoreciendo así la sustitución nucleofílica.

Adicionalmente, las pequeñas cantidades tomadas para las pruebas de solubilidad con diferentes disolventes orgánicos tales como cloroformo, diclorometano, etanol, THF, DMF y acetona, no se pueden recuperar completamente. Sin embargo para el objetivo de síntesis y caracterización del ligante bromado tetradentado precursor se determinó que el mejor disolvente para su cristalización y obtención de monocristales es de etanol como se muestra en el esquema 2.1.



Esquema 2.1, Estructura cristalina obtenida de la ruta sintética descrita en la síntesis de ligante 2, como compuesto precursor diamínico esperado " N_2Br_4 "

Crystal data and structure refinement for N_2Br_4

Identification code	034CPI05	
Project Title	N_2Br_4	
Empirical formula	$C_{30} H_{28} Br_4 N_2$	
Formula weight	736.18	
Temperature	291(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 11.3255(7)$ Å	$\alpha = 102.5580(10)^\circ$.
	$b = 11.9927(7)$ Å	$\beta = 114.7490(10)^\circ$.
	$c = 12.8266(8)$ Å	$\gamma = 101.188(2)^\circ$.

Volume	1462.26(15) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.672 g/cm ³
Absorption coefficient	5.526 mm ⁻¹
F(000)	724
Crystal size / shape / color	0.32 x 0.20 x 0.09 mm / Prism/ Colorless
Theta range for data collection	1.84 to 25.00°.
Diffractionmeter used /Scan Mode	Bruker Smart APEX AXS CCD area detector/
omega scans	
Index ranges	-13<= h <=13, -14<= k <=14, -15<= l <=15
Reflections collected	12121
Independent reflections	5161 [R(int) = 0.0459]
Completeness to theta = 25.00°	100.0 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.6439 and 0.2326
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5161 / 0 / 325
Goodness-of-fit on F ²	0.740
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0356, wR2 = 0.0464
R indices (all data)	R1 = 0.0869, wR2 = 0.0513
Largest diff. peak and hole	0.602 and -0.468 e.Å ⁻³
Solved by	SimonHO

5.1.3 Síntesis del Ligante 3

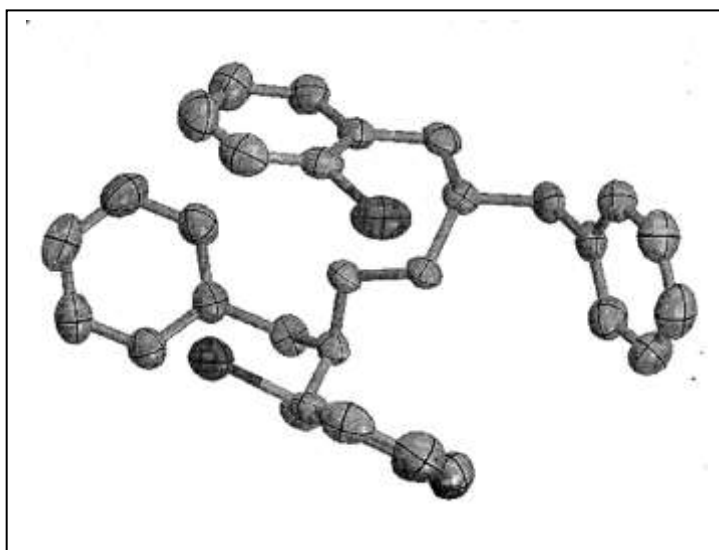
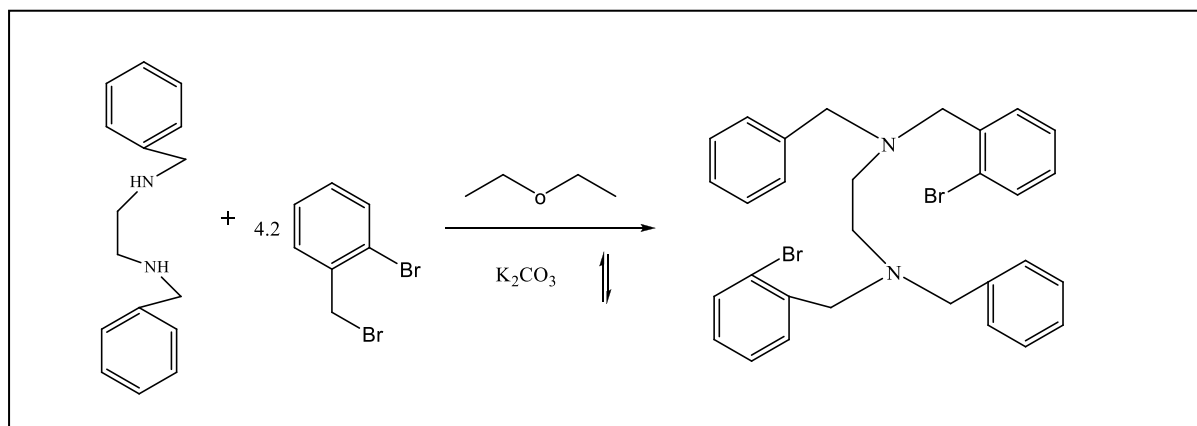
Para la síntesis del compuesto 3 se utiliza la misma técnica que para el ligante 2, sin dificultades se logra obtener el compuesto a través de la ruta sintética mostrada en el esquema 3. Respecto del espectro de RMN ¹H como se muestra en la sección anexa de espectros, podemos observar las señales de los protones aromáticos con el apantallamiento de la posición *orto* del Bromo que son desplazados a campo bajo por el efecto inductivo del elemento electronegativo, podemos ver claramente la sustitución mencionada con los desplazamientos de las señales dobleteadas en 7.53 y 7.49 que integra para 2 H.

Para el espectro de EMIE no podemos observar el ion molecular [M]⁺, debido a que durante su análisis la molécula se fragmenta, perdiendo un brazo bromado del ligante polidentado, de la

fórmula y peso del brazo detectándose solo el fragmento $[C_{23}H_{24}N_2Br_2]^+$. Dicho ligante fue sometido a las pruebas de solubilidad mostradas en el apéndice III, en donde es cristalizado de etanol por evaporación lenta y caracterizado obteniendo monocristales triclinicos bien definidos.

Esquema 3.1

Esquema 3

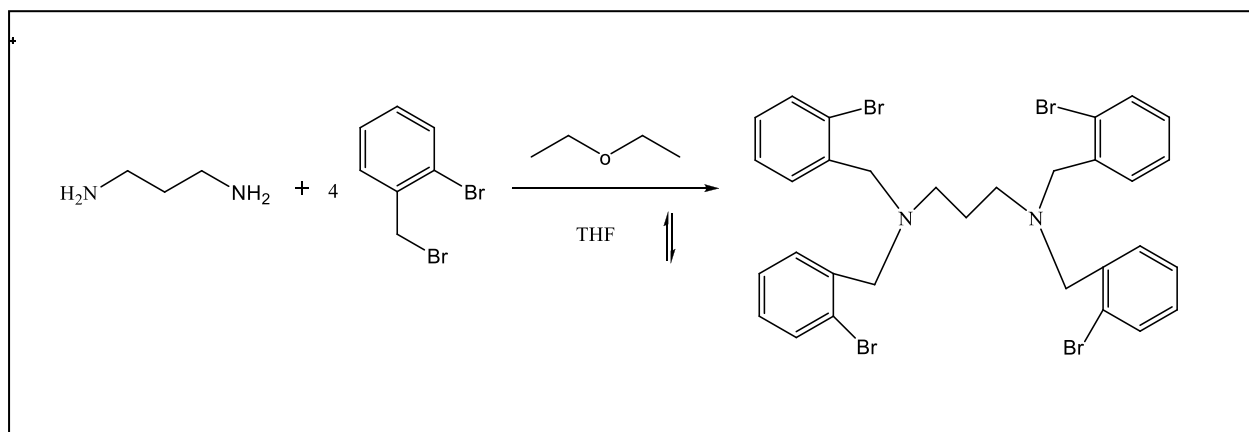


Esquema 3.1 Diagrama ORTEP, con estructura Triclinica, con dos átomos de bromo en posiciones "orto"

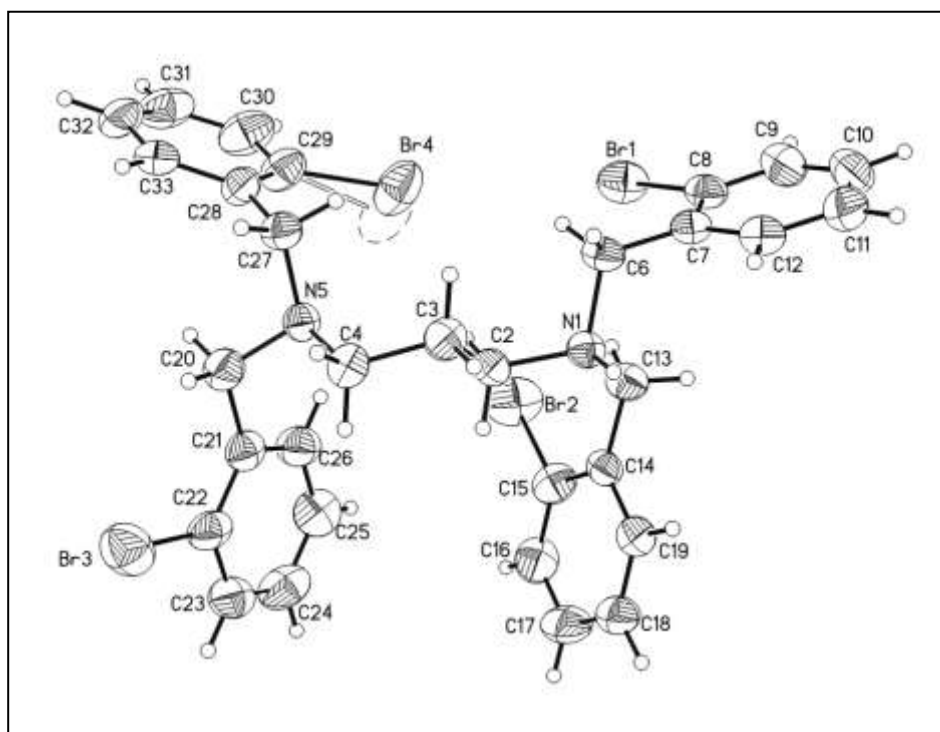
5.1.4 Síntesis del Ligante 4

Para la síntesis de éste compuesto hubo una variación respecto del disolvente utilizado en la reacción, esta vez se lleva a cabo con THF debido a que es un disolvente aprótico con polaridad intermedia respecto al éter. Dicha reacción se muestra en el esquema 4.

Esquema 4



En la caracterización por IR se muestran las bandas características bien definidas como se muestra en el ANEXO 1. Respecto de la caracterización de RMN ¹H es importante señalar los desplazamientos de los protones desprotegidos en las posiciones 3, 4, 5 y 6 respecto de la posición *orto* con respecto al Bromo en anillo el aromático, los cuales muestran desplazamientos de δ : singulete en 7.82 que integra para 4H, doblete en 7.54 y 7.51 que integra para 4H, y un triplete en 7.32, 7.26 y 7.16 que integra para 8H. Para su caracterización por EM es visible el ion molecular [M]⁺ correspondiente a 750 m/z. Con respecto a la difracción de rayos X, es visible un monocristal triclinico obtenido de la cristalización de una mezcla de etanol/CH₃CN 5:2, Esquema 4.1.



Esquema 4.1 Diagrama ORTEP del compuesto precursor diamínico esperado "N₂Br₄"

Crystal data and structure refinement for Propilen-Br-4

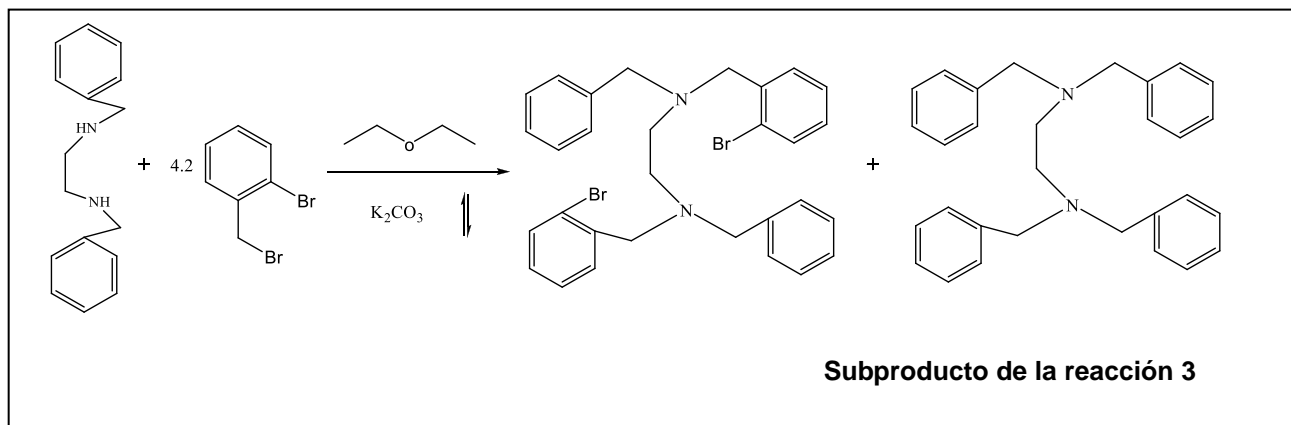
Sample code	004CPI07	
Project Title	Propilen-Br-4	
Empirical formula	C ₃₃ H ₃₇ Br ₅ N ₂ O	
Formula weight	877.20	
Temperature	298(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 10.1619(11) Å	α = 97.972(2)°.
	b = 13.0180(14) Å	β = 96.643(2)°.
	c = 13.6199(15) Å	γ = 102.369(2)°.
Volume	1723.1(3) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.691 Mg/m ³	

Absorption coefficient	5.858 mm ⁻¹
F(000)	864
Crystal size / shape / color	0.27 x 0.16 x 0.08 mm / Prism/ Colorless
Theta range for data collection	2.03 to 25.00°.
Diffractometer used /Scan Mode	CCD area detector/ omega scans
Index ranges	-12<= h <=12, -15<= k <=15, -16<= l <=16
Reflections collected	13981
Independent reflections	6073 [R(int) = 0.0542]
Completeness to theta = 25.00°	99.9 %
Absorption correction	Multiscan by Sadabs
Max. and min. transmission	0.6515 and 0.3007
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6073 / 26 / 394
Goodness-of-fit on F ²	0.993
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0524, wR2 = 0.1008
R indices (all data)	R1 = 0.1133, wR2 = 0.1217
Largest diff. peak and hole	0.657 and -0.365 e.Å ⁻³
Solved by	Simon Hernandez-Ortega

5.1.5 Síntesis del ligante 5 (subproducto de la reacción 3)

Éste compuesto es obtenido como subproducto de la síntesis del compuesto 3, como se muestra en el esquema 5. Dicho ligante es de utilidad si se usa como materia prima para bromar los anillos aromáticos en las diferentes posiciones que aquí se han mostrado (*orto*, *para*) a lo largo de las seis reacciones descritas en éste trabajo. Respecto de su caracterización es evidente la obtención clara, ya que en el espectro de RMN ¹H son visibles los protones aromáticos, alifáticos de la amina y del bromobencilo, con desplazamientos: singulete aromático en δ : 7.29 que integra para 20 H, singulete alifático en 3.52 y singulete en 2.61.

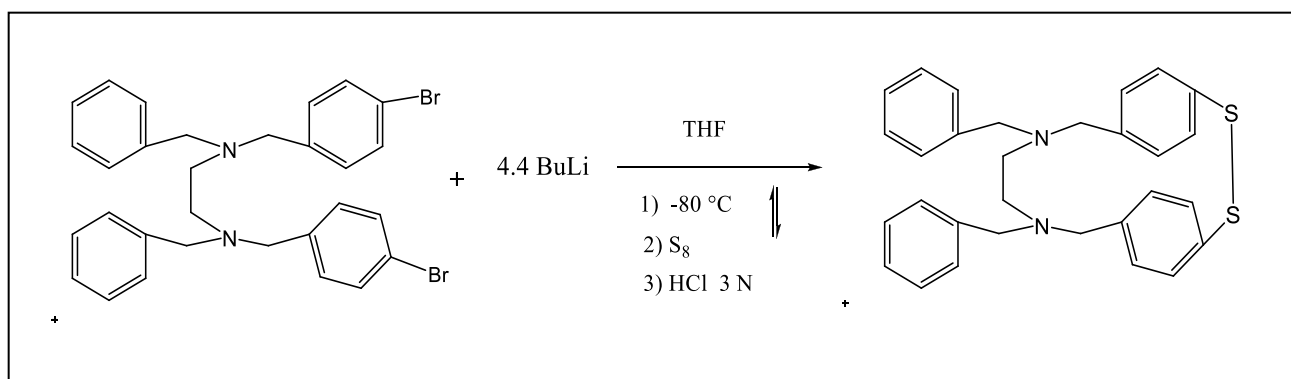
Esquema 5. Corresponde a la reacción 3, obteniéndose el subproducto



5.1.6 Síntesis del Ligante 6

Partimos del producto de la síntesis 1, y el objetivo principal era realizar la tiolación a partir del compuesto dibromado, como se muestra en el *esquema 6*:

Esquema 6



Las condiciones de reacción son similares a las ya descritas anteriormente. Como resultado se determinó que el producto obtenido con un puente disulfuro, lo cual no estaba planeado. Esto pudo deberse a varias razones:

a) La cantidad de Azufre agregada fue en proporción 2:1 respecto del número de átomos de Bromo, donde se adicionó cuando las materias primas ya estaban completamente disueltas en THF, hay un cambio de coloración rojiza-ambar en el intervalo de temperatura de $-(40-50)^{\circ}\text{C}$, y al cabo de 20 minutos se adiciona el S_8 lentamente resultando una coloración amarillo tenue, mezcla que se dejó en agitación por 24 h, observándose un nuevo cambio de coloración a durazno oscuro.

Al separar las fracciones orgánicas y acuosas se percibe un aroma fétido intenso, característico del tiol, sin embargo al extraer ambas fases, en la fase acuosa había materia prima sin reaccionar y de la fase orgánica, al caracterizarla se encuentra el puente disulfuro, como se muestra en el espectro de RMN ^1H . Se deduce que se obtuvo el tiol inicialmente, pero la acidulación no fue la óptima, permitiendo la oxidación al disulfuro por acción del oxígeno presente en el aire.

b) Para futuras pruebas se intentará realizar la adición del S_8 y del HCl 3N, controlando la temperatura y tiempo de reflujo para obtener el tiol, además de realizarla bajo atmósfera inerte. No obstante, el compuesto disulfuro obtenido puede someterse a condiciones de reducción (por ejemplo con NaBH_4) para romper el enlace S-S y caracterizar el tiol correspondiente.

6 CONCLUSIONES

Se comprobó durante ésta tesis que las rutas de síntesis para ligantes diamínicos bromados, son óptimas para la obtención de ligantes dentados y polidentados que, a su vez, tendrán la capacidad de coordinarse con algún metal de relevancia biológica como se ha demostrado en los antecedentes de éste trabajo respecto de la reducción catalítica del Nitrógeno. Es bien sabido que tanto el N como el S son átomos donadores de electrones que involucrados en una esfera de coordinación, favorecen procesos redox sobre el metal, lo cual es importante durante el proceso de conversión de N_2 a NH_3 . Finalmente, en éste trabajo se lograron obtener 3 monocristales de alta pureza, lo cual comprueba que las rutas de síntesis propuestas son viables para la formación de ligantes precursores diamínicos di- y tetrabromados.

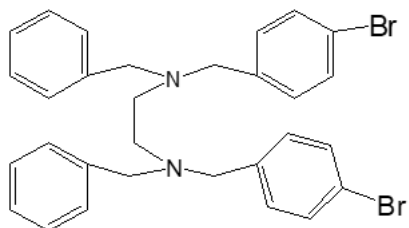
7 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Principles of Bioinorganic Chemistry. Jeremy M. Berg, Stephen J. Lippard, and Georg Klatt. University Science Books 1994, Mill Valley, California.
- [2] Joseph Chatt, Alan J. Pearman, and Raymond L. Richards. 1977. J. Chem. Soc, Dalton Trans. 1852-1860.
- [3] Catalina E. Laplaza and Christopher C. Cummins. 1995. Science 268: 861-863.
- [4] Dimitry V. Yandulov and Richard R. Schrock. 2003. Science 301: 6252-6253.
- [5] Schlogl Robert, 2003, Int. Ed. Angew. Chem. 2004 - 2008
- [6] Shakhashiri, 2008, General Chemistry, Chemical of the week. www.scifun.org
- [7] K. G. Soh, Global Overview of the Fertilizer Industry including Trends and Outlook International Fertilizer Industry Association Paris Presented at « Advanced Fertilizer Technology Workshop » 15-19 October 2001, Corsendonk, Turnhout, Belgica.
- [8] T. A. Bazhenova, A. E. Shilov, *Coord. Chem. Rev.* 1995, 144, 69
- [9] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 6252; b) D. V. Yandulov, R. R. Schrock, A. L. Rheingold, C. Ceccarelli, W. M. Davis, *Inorg. Chem.* 2003, 42, 796.
- [9.1] Studt Felix, Tuzek Felix, *J. Computational Chemistry, Theoretical, Spectroscopic, and Mechanistic studies on transition-metal dinitrogen complex.* 2006, 1279.
- [10] S. Siemman, K. Schneider, O. Mareke, A. Müller, *Biochemistry* 2003, 42, 3846.
- [11] D.C. Rees, J.B. Howard, *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2000, 4, 559.
- [12] H. W. Blanch, D. S. Clark, *Biochemical Engineering*, Marcel Dekker, New York, 1996.
- [13] J. A. Wilce, S. G. Love, S. J. Richardson, P. F. Alewood, D. J. Craik, *J. Biol. Chem.* 2001, 276, 25997.
- [14] D. L. Nelson, M. M. Cox. Lehninger. Principles of Biochemistry. 3ª edición. Worth Publishers EE.UU 2000 pg. 152
- [15] S. J. Lippard, J. M. Berg, Principles of Bioinorganic Chemistry. University Science Books, EE.UU. 1994. Capítulo 2.
- [16] F. Barrière, *Coord. Chem. Rev.* 2003, 236, 71-89
- [17] D. Sellmann, A. Fürsattel, J. Sutter, *Coord. Chem. Rev.* 2000, 200–202, 545.
- [18] a) metano monooxigenasa: R. L. Lieberman, A. C. Rosenzweig, *Nature* 2004 b) Citocromo P-450: R. Sheldon, *Nature* 1999, 399, 636.
- [19] J. Alper, *Science* 2003, 299, 1686.

- [20] G. J. Leigh, *Science*, 1998, 279, 506.
- [21] M. H. Baik, M. Newcomb, R. A. Friesner, S. J. Lippard, *Chem. Rev.* 2003, 103, 2385.
- [22] R. R. Eady, *Coord. Chem. Rev.* 2003, 237, 23-30
- [23] B. A. MacKay, M. D. Fryzuk, *Chem. Rev.* 2004, 104, 385.
- [24] R. R. Schrock, *Chem. Comm.* 2003, 2389.
- [26] a) D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 6252; b) D. V. Yandulov, R. R. Schrock, A. L. Rheingold, C. Ceccarelli, W. M. Davis, *Inorg. Chem.* 2003, 42, 796.
- [27] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science*, 2003, 301, 76.
- [28] Sellmann, A. Fürsattel, J. Sutter, *Coord. Chem. Rev.* 200-202, (2000) 545.
- [29] Sellman, J. *Biol. Acc. Chem. Res.* 30 (1997) 460.
- [30] A. Hills, D.L. Hughes, M. Jimenez-Tenorio, G.J. Leigh, A.T. Rowley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1993) 3041
- [31] A.K. Verma, S.C. Lee, *J. Chem. Soc.* 121 (1999) 2739.

ANEXO 1. ESPECTROSCOPIA RMN, IR, RX Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Ligante 1.



Caracterización

- Rendimiento = 43.27%
- P.f: 83-84°C
- RMN ¹H
- RMN ¹³C
- IR
- E.M por I.E.

Espectro de IR para el ligante 1

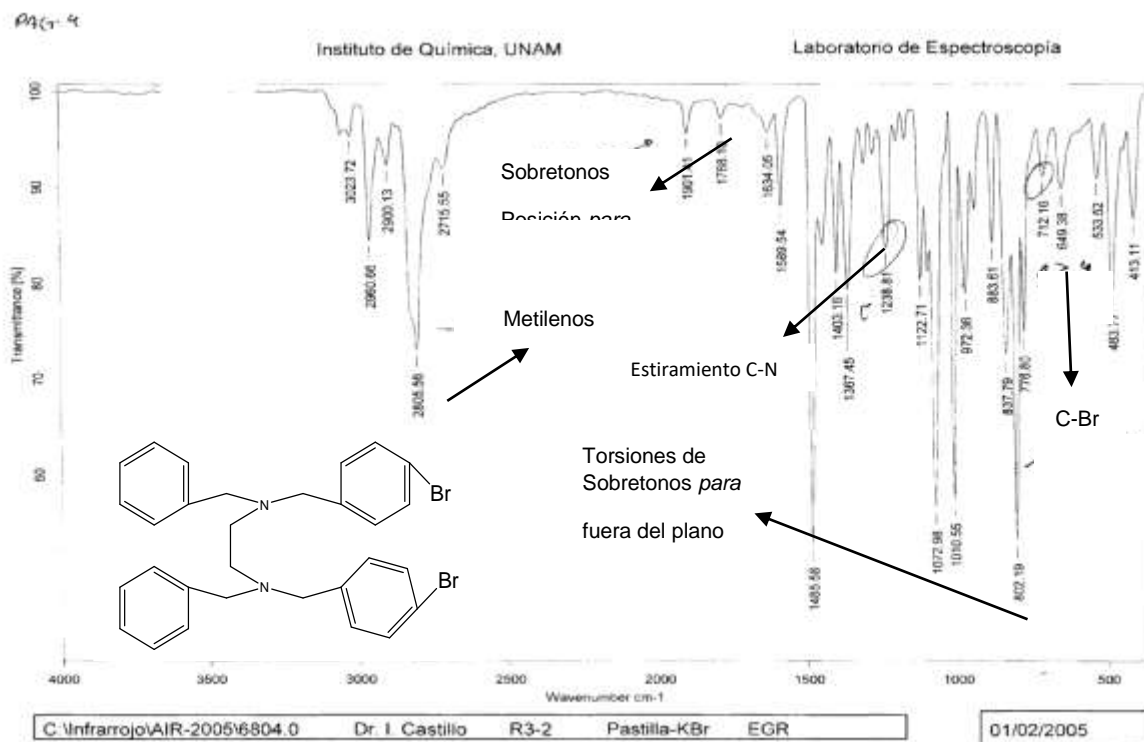


Tabla. 1 Resultados del espectro de IR para el Ligante 1

Tipo de señal	Gpo Funcional	Bandas de Torsión cm ⁻¹
Bandas finas alifáticas	Metilenos Estiramiento simétrico	2805.50
Banda poco fina	Aromático	3023.72
Sobretonos bien definidos	Sustitución 1-4 (para)	1901-1788-1654
Banda definida	Estiramiento C-N	1238.81
Dos señales bien definidas	Estiramiento C-Br	649.30 - 712
Banda definida	n≥4 -CH ₂	802.19

Espectro de RMN ^1H para el ligante

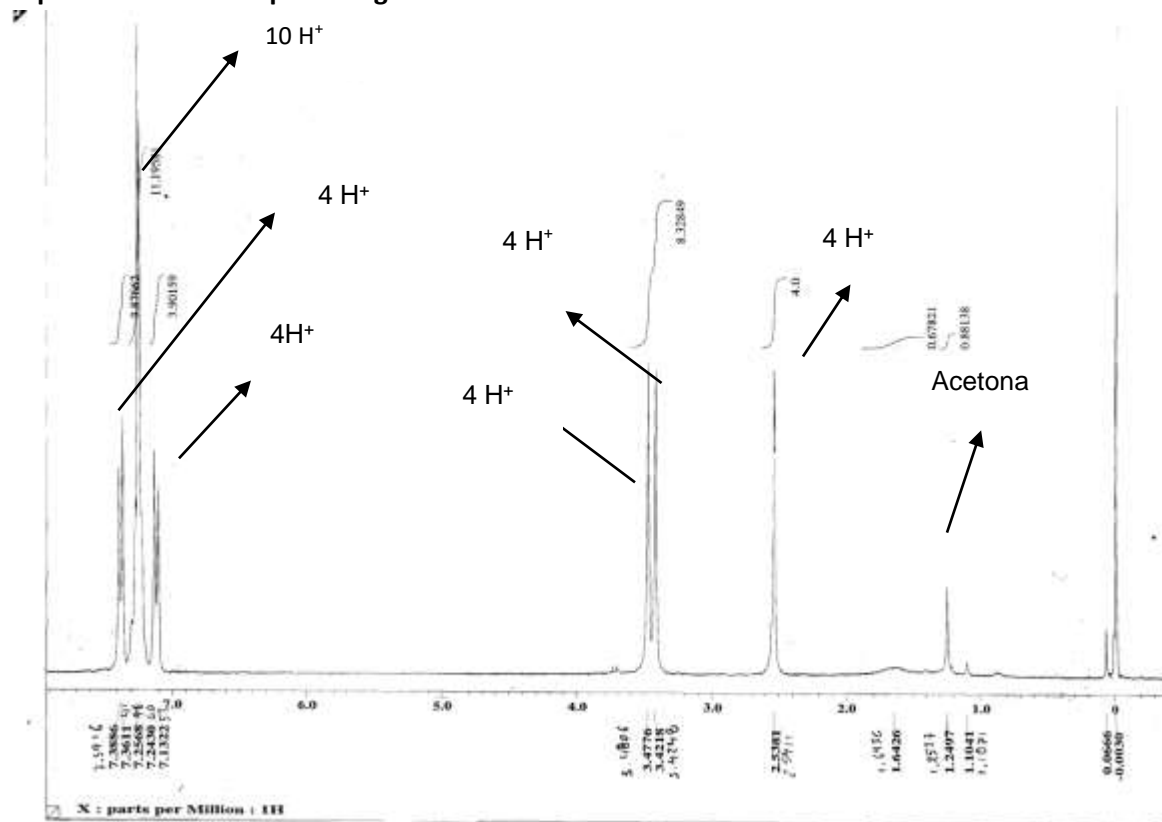


Tabla 1.2 Resultados del espectro de RMN ^1H a 300 MHz para el ligante 1.

Tipo de H ⁺	Multiplicidad	Integración	δ ppm.
Alifático	Doblete	4 H ⁺ c/ doblete	3.4806 y 3.4248
Amina	Singulete	4 H ⁺	2.5411
Aromático sin Br	Singulete	10 H ⁺	7.2598
Aromático c/Br	2 Dobletes	4 H ⁺ c/ doblete	7.3916 - 7.3641 7.2460 - 7.1352

Espectro de RMN- C^{13} para el ligante 1

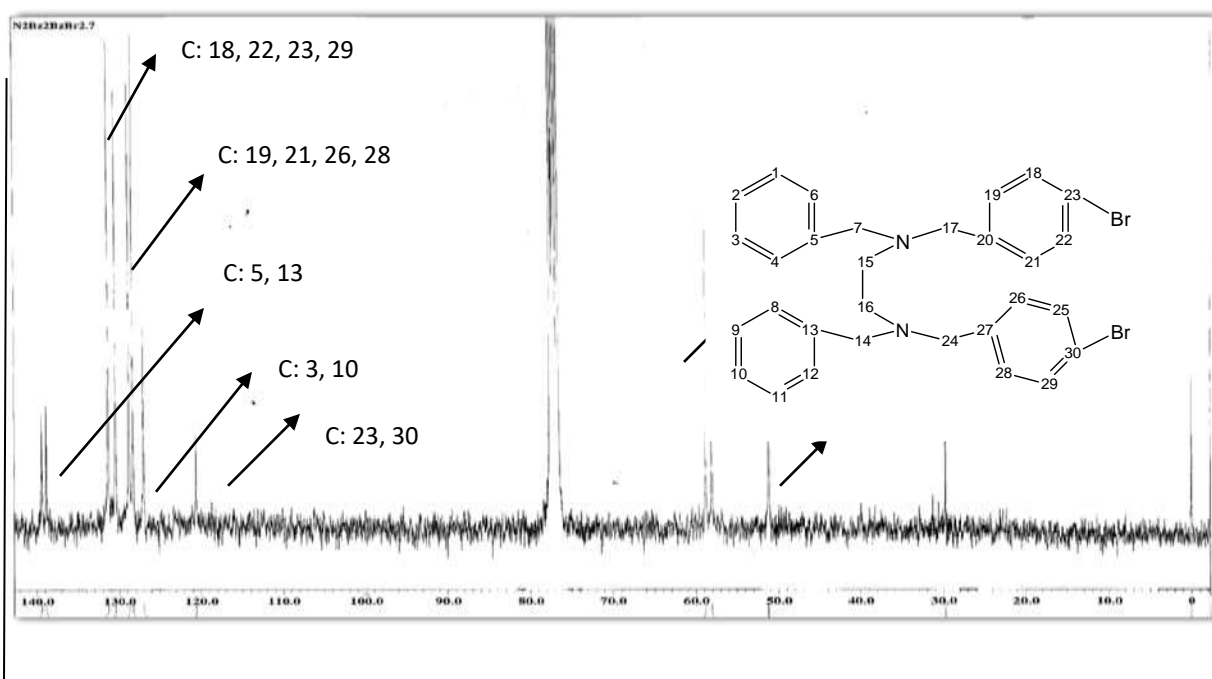


Tabla 1.3. Resultados del espectro de RMN ^{13}C a 75 MHz para el ligante 1.

Tipo de Carbono	Multiplicidad	Desplazamiento ppm.
Aromático	Doblete: C5, C13 y C20, C27	139.38 , 138.81
	2 Dobletes: Cada señal corresponde a 4 Carbonos equivalentes	
	C18, C22, C25, C29 y C19, C21, C26, C28	131.32 y 130.43
	C6, C 9, C8, C12 y C1, C3, C9, C11	128.77 y 128. 29
	Singulete: C2, C10	127.01

Alifático	Singulete: C23, C30	120.57
	Doblete: C17, C24 y C7, C14	58.81, 58.06
	Singulete: C15, C16	51.25

Espectro de EM-IE para el ligante 1

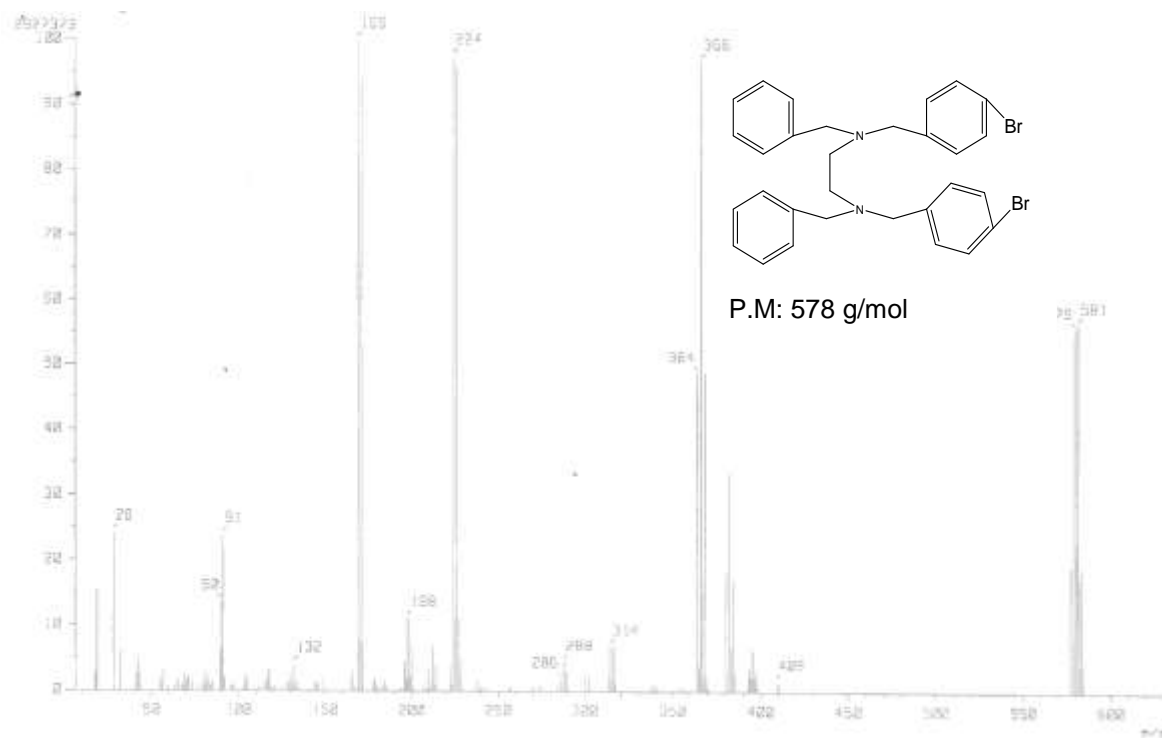
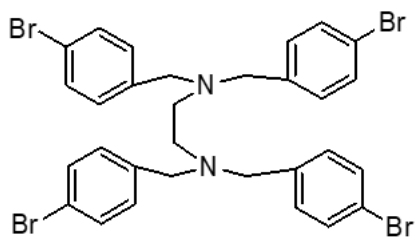


Tabla 1.4. Resultados del espectro de EM-IE para el ligante 1.

FRAGMENTO	RELACIÓN M/Z
$C_{30}H_{30}N_2Br_2$	578 [M]⁺
$C_{14}H_{13}Br_2N$	369
$C_{15}H_{16}BrN$	290
$C_9H_9BrN_2$	225
C_7H_7Br	169

Ligante 2



Caracterización

- Rendimiento = 20.44%
- P.f: 117-118 °C
- RMN ¹H
- RMN ¹³C
- IR
- E.M por I.E.

Espectro de IR para el ligante 2

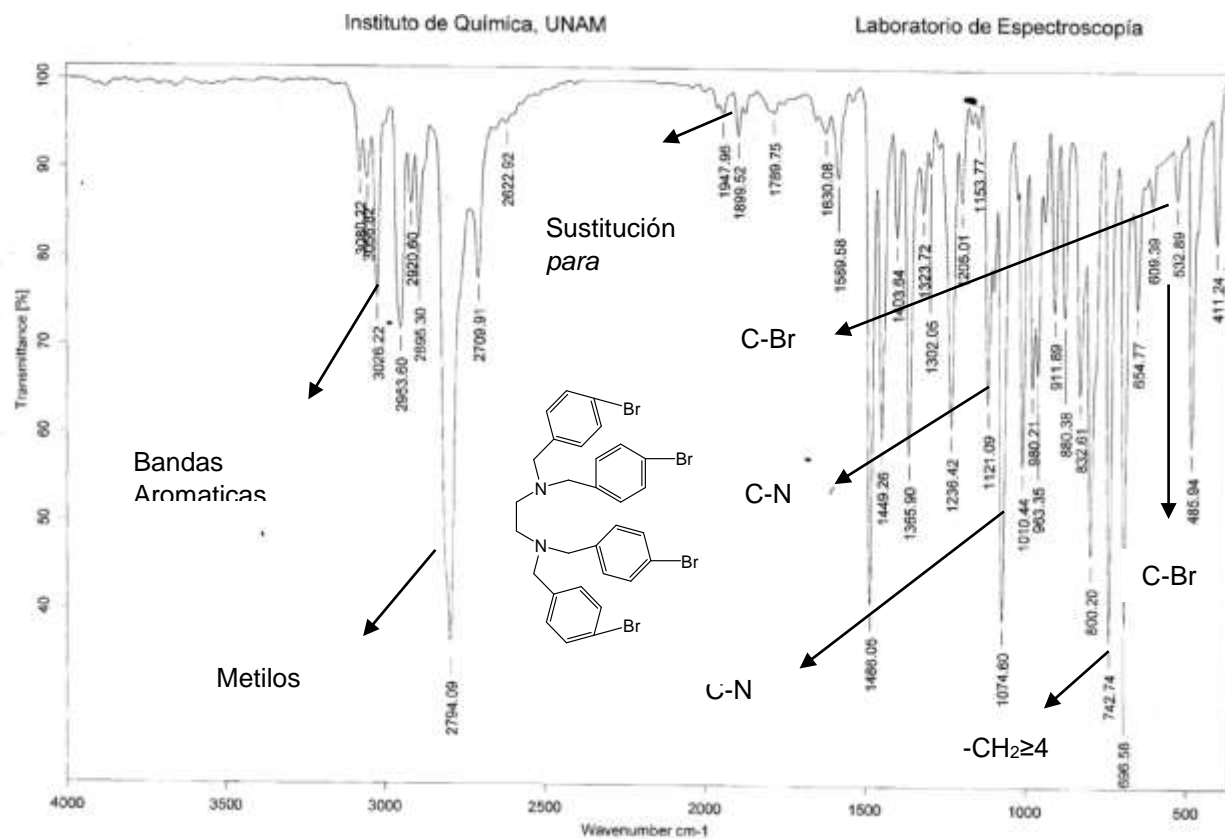


Tabla. 2 Resultados del espectro de IR para el Ligante 2

Tipo de señal	Gpo Funcional	Bandas de Torsión cm ⁻¹
Bandas finas alifáticas	Metilenos Estiramiento simétrico	2805.50
Banda fina	Aromático	3023.72
Sobretonos definidos	Sustitución 1-4 (para)	1901-1788-1654
Dos señales definidas	Estiramiento C-Br	1789 y fuera del plano 649.30 – 712
2 Bandas finas	Estiramiento C-N	1121, 1074
Banda fina	-CH ₂ ≥ 4	742

Espectro de RMN ¹H para el ligante

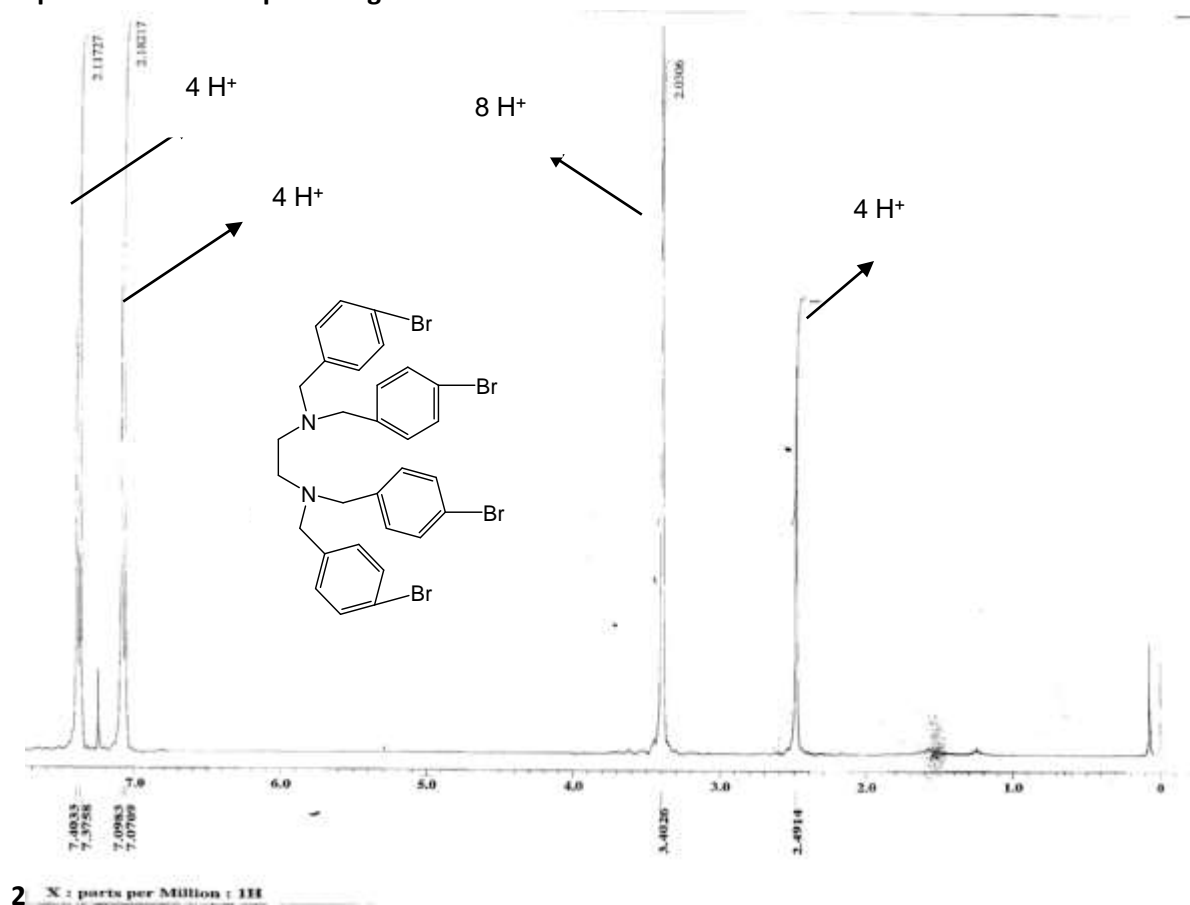


Tabla. 2.1 Resultados del espectro de RMN ¹H para el Ligante 2

Tipo de H ⁺	Multiplicidad	Integración	δ ppm.
Aromático c/Br	Doblete	4 H ⁺ c/ doblete	7.4033 y 7.3758
Aromático sin Br	Doblete	4 H ⁺	7.0983 y 7.0709
Alifáticos	Singulete	8 H ⁺	3.4026
Alifáticos Amina	Singulete	4 H ⁺	2.4914

Espectro de RMN ¹³C

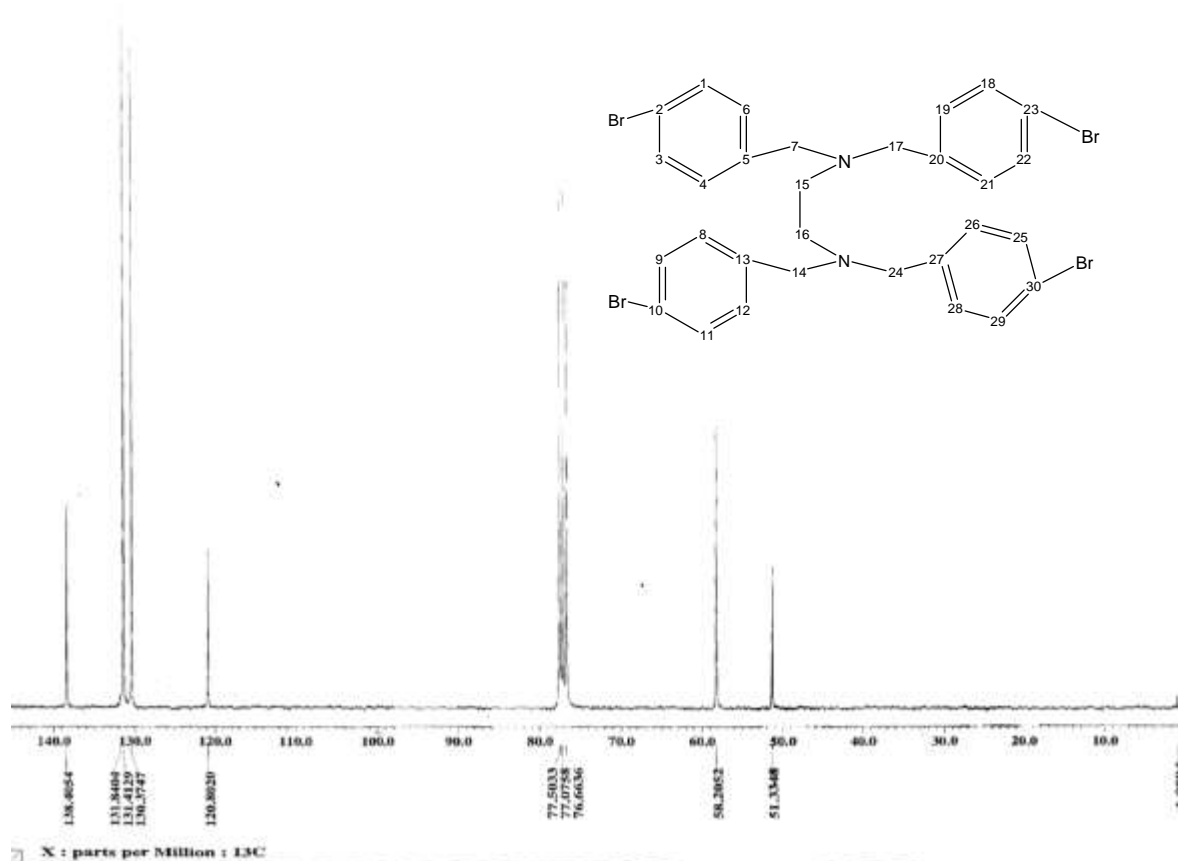


Tabla. 2.2 Resultados del espectro de RMN ¹³C para el Ligante 2

Tipo de Carbono	Multiplicidad	Desplazamiento
Aromáticos	Singulete: C5, C13, C20, C27 Doblete cada señal corresponde a 4C equivalentes	138.40
	C1, C3, 9, C11, C18, C22, C25, C29 y C6, C4, C8, C12, 19, C21, C26, C28	131.84 130.37
Alifáticos	Singulete: C2, C10, C23, C20	120.80
	Singulete: C7, C14, C17, C24	58.20
	Singulete: C15, C16	51.33

Espectro EM-IE para el ligante 2

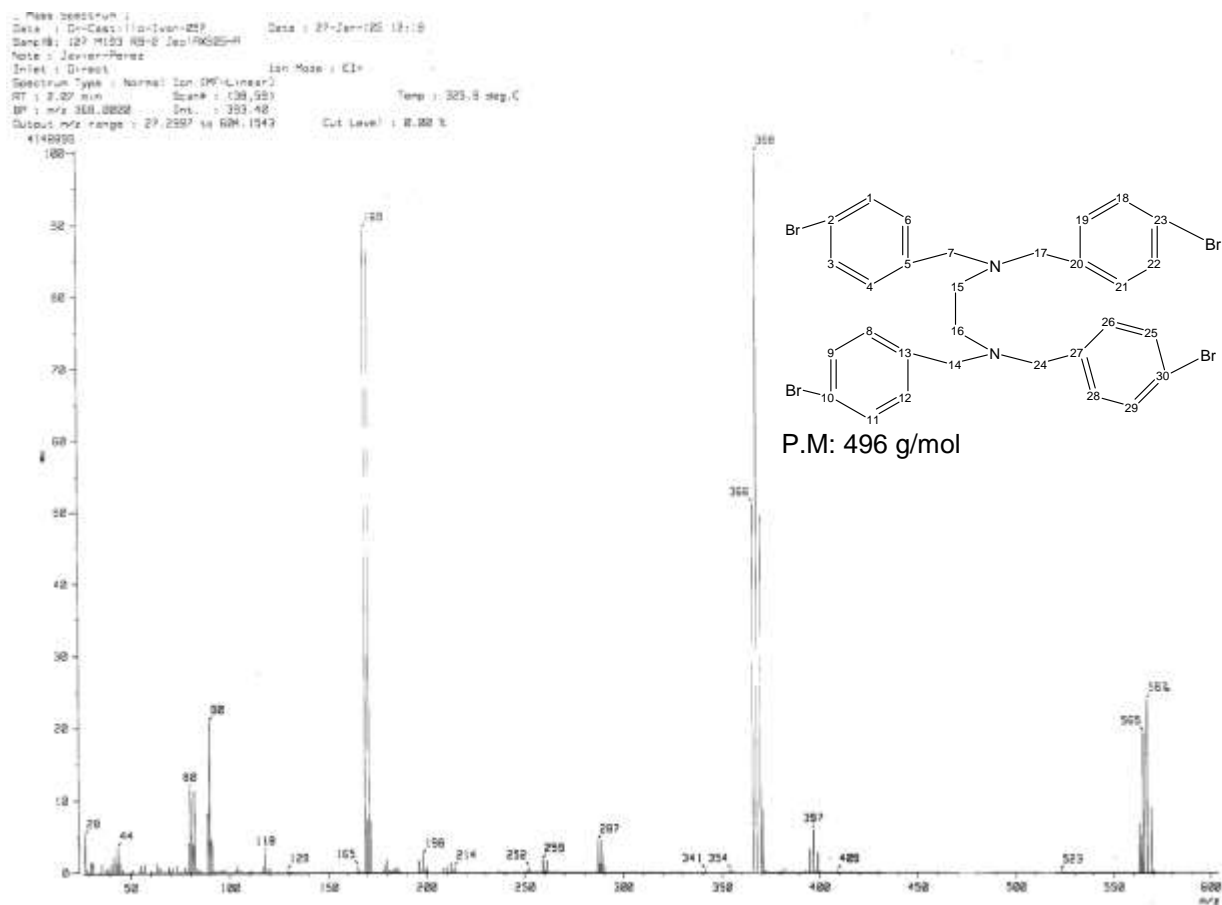


Tabla. 2.3 Resultados del espectro de EM-IE para el Ligante 2

FRAGMENTO	RELACIÓN M/Z
C ₂₃ H ₂₈ N ₂ Br ₃	567
C ₁₄ H ₁₃ Br ₂ N	369
C ₇ H ₇ Br	169

Análisis estructural de RX para el Ligante 2



Table 1. Crystal data and structure refinement for **Ligante 2**

Identification code	034cpi05
Project Title	Ligante 2
Empirical formula	C ₃₀ H ₂₈ Br ₄ N ₂
Formula weight	736.18
Temperature	291(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 11.3255(7) Å $\beta = 102.5580(10)^\circ$. b = 11.9927(7) Å $\gamma = 114.7490(10)^\circ$. c = 12.8266(8) Å $\alpha = 101.188(2)^\circ$.
Volume	1462.26(15) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.672 g/cm ³
Absorption coefficient	5.526 mm ⁻¹
F(000)	724
Crystal size / shape / color	0.32 x 0.20 x 0.09 mm / Prism/ Colorless
Theta range for data collection	1.84 to 25.00°.
Diffractometer used /Scan Mode	Bruker Smart APEX AXS CCD area detector/ omega scans

Index ranges $-13 \leq h \leq 13$, $-14 \leq k \leq 14$, $-15 \leq l \leq 15$
 Reflections collected 12121
 Independent reflections 5161 [R(int) = 0.0459]
 Completeness to theta = 25.00° 100.0 %
 Absorption correction Analytical
 Max. and min. transmission 0.6439 and 0.2326
 Refinement method Full-matrix least-squares on F2
 Data / restraints / parameters 5161 / 0 / 325
 Goodness-of-fit on F2 0.740
 Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] R1 = 0.0356, wR2 = 0.0464
 R indices (all data) R1 = 0.0869, wR2 = 0.0513
 Largest diff. peak and hole 0.602 and -0.468 e.Å⁻³
 Solved by SimonHO

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for **Ligante 2**

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Br(1)	7474(1)	-5225(1)	11939(1)	91(1)
Br(2)	7095(1)	4110(1)	14984(1)	111(1)
Br(3)	7408(1)	6855(1)	7336(1)	95(1)
Br(4)	8243(1)	-1431(1)	3910(1)	75(1)
N(1)	8225(3)	198(3)	10906(3)	45(1)
C(2)	8179(4)	1076(3)	10264(3)	47(1)
C(3)	6971(4)	585(3)	8997(3)	48(1)
N(4)	6843(3)	1466(3)	8364(3)	49(1)
C(5)	8701(4)	-755(3)	10457(3)	55(1)
C(6)	8396(5)	-1856(3)	10813(3)	44(1)
C(7)	9432(4)	-2256(3)	11471(3)	57(1)
C(8)	9168(5)	-3259(4)	11801(3)	63(1)
C(9)	7854(5)	-3867(3)	11445(3)	52(1)
C(10)	6783(4)	-3509(4)	10761(4)	61(1)
C(11)	7072(5)	-2492(4)	10465(3)	57(1)
C(12)	9115(4)	777(3)	12216(3)	52(1)
C(13)	8580(5)	1623(3)	12817(3)	48(1)
C(14)	7214(5)	1438(3)	12426(4)	60(1)
C(15)	6751(4)	2181(4)	13048(4)	67(1)
C(16)	7704(6)	3121(4)	14093(4)	63(1)
C(17)	9059(5)	3330(4)	14502(4)	71(1)

C(18)	9522(4)2593(4)13863(4)	60(1)
C(19)	6348(4)2389(3)8849(3)59(1)	
C(20)	6594(5)3479(3)8469(3)49(1)	
C(21)	7903(5)4101(4)8752(3)68(1)	
C(22)	8145(5)5121(4)8422(4)69(1)	
C(23)	7085(6)5483(3)7809(4)59(1)	
C(24)	5780(5)4875(4)7511(4)68(1)	
C(25)	5544(4)3870(4)7847(4)59(1)	
C(26)	5891(4)868(3)7053(3)54(1)	
C(27)	6521(4)291(4)6353(3)46(1)	
C(28)	6305(4)-926(4)5989(3)52(1)	
C(29)	6848(4)-1446(3)5291(3)55(1)	
C(30)	7607(4)-729(4)4954(3)51(1)	
C(31)	7850(4)488(4)5301(3)56(1)	
C(32)	7309(4)986(3)6006(3)55(1)	

Table

3. Bond lengths [Å] and angles [°] for **Ligante 2**

Br(1)-C(9)	1.909(4)	C(13)-C(18)	1.390(4)
Br(2)-C(16)	1.891(4)	C(14)-C(15)	1.388(4)
Br(3)-C(23)	1.896(4)	C(15)-C(16)	1.376(5)
Br(4)-C(30)	1.891(4)	C(16)-C(17)	1.346(5)
N(1)-C(12)	1.458(4)	C(17)-C(18)	1.397(5)
N(1)-C(5)	1.463(4)	C(19)-C(20)	1.508(5)
N(1)-C(2)	1.467(4)	C(20)-C(25)	1.361(5)
C(2)-C(3)	1.507(4)	C(20)-C(21)	1.374(5)
C(3)-N(4)	1.459(4)	C(21)-C(22)	1.394(5)
N(4)-C(19)	1.470(4)	C(22)-C(23)	1.345(5)
N(4)-C(26)	1.470(4)	C(23)-C(24)	1.360(5)
C(5)-C(6)	1.513(4)	C(24)-C(25)	1.382(5)
C(6)-C(11)	1.370(5)	C(26)-C(27)	1.500(4)
C(6)-C(7)	1.373(5)	C(27)-C(28)	1.370(4)
C(7)-C(8)	1.380(5)	C(27)-C(32)	1.377(5)
C(8)-C(9)	1.349(5)	C(28)-C(29)	1.392(4)
C(9)-C(10)	1.378(5)	C(29)-C(30)	1.360(5)
C(10)-C(11)	1.374(5)	C(30)-C(31)	1.364(4)
C(12)-C(13)	1.510(4)	C(31)-C(32)	1.385(4)
C(13)-C(14)	1.365(5)		
C(12)-N(1)-C(5)	109.2(3)	C(5)-N(1)-C(2)	111.3(3)
C(12)-N(1)-C(2)	111.4(3)	N(1)-C(2)-C(3)	111.9(3)

N(4)-C(3)-C(2)	113.2(3)	C(16)-C(17)-C(18)	120.3(4)
C(3)-N(4)-C(19)	111.6(3)	C(13)-C(18)-C(17)	119.8(4)
C(3)-N(4)-C(26)	110.6(3)	N(4)-C(19)-C(20)	111.9(3)
C(19)-N(4)-C(26)	108.7(3)	C(25)-C(20)-C(21)	118.7(4)
N(1)-C(5)-C(6)	113.5(3)	C(25)-C(20)-C(19)	121.5(4)
C(11)-C(6)-C(7)	118.3(4)	C(21)-C(20)-C(19)	119.8(4)
C(11)-C(6)-C(5)	120.6(4)	C(20)-C(21)-C(22)	120.3(4)
C(7)-C(6)-C(5)	121.0(4)	C(23)-C(22)-C(21)	119.5(4)
C(6)-C(7)-C(8)	121.6(4)	C(22)-C(23)-C(24)	121.1(4)
C(9)-C(8)-C(7)	118.6(4)	C(22)-C(23)-Br(3)	119.6(4)
C(8)-C(9)-C(10)	121.5(4)	C(24)-C(23)-Br(3)	119.3(4)
C(8)-C(9)-Br(1)	119.2(4)	C(23)-C(24)-C(25)	119.3(4)
C(10)-C(9)-Br(1)	119.3(4)	C(20)-C(25)-C(24)	121.1(4)
C(11)-C(10)-C(9)	118.9(4)	N(4)-C(26)-C(27)	113.9(3)
C(6)-C(11)-C(10)	121.0(4)	C(28)-C(27)-C(32)	117.2(4)
N(1)-C(12)-C(13)	113.8(3)	C(28)-C(27)-C(26)	122.9(4)
C(14)-C(13)-C(18)	118.4(4)	C(32)-C(27)-C(26)	119.8(4)
C(14)-C(13)-C(12)	123.0(4)	C(27)-C(28)-C(29)	121.7(4)
C(18)-C(13)-C(12)	118.4(4)	C(30)-C(29)-C(28)	119.2(4)
C(13)-C(14)-C(15)	121.8(4)	C(29)-C(30)-C(31)	120.9(4)
C(16)-C(15)-C(14)	118.6(4)	C(29)-C(30)-Br(4)	119.8(3)
C(17)-C(16)-C(15)	121.0(4)	C(31)-C(30)-Br(4)	119.2(3)
C(17)-C(16)-Br(2)	119.7(4)	C(30)-C(31)-C(32)	118.9(4)
C(15)-C(16)-Br(2)	119.3(4)	C(27)-C(32)-C(31)	122.1(4)

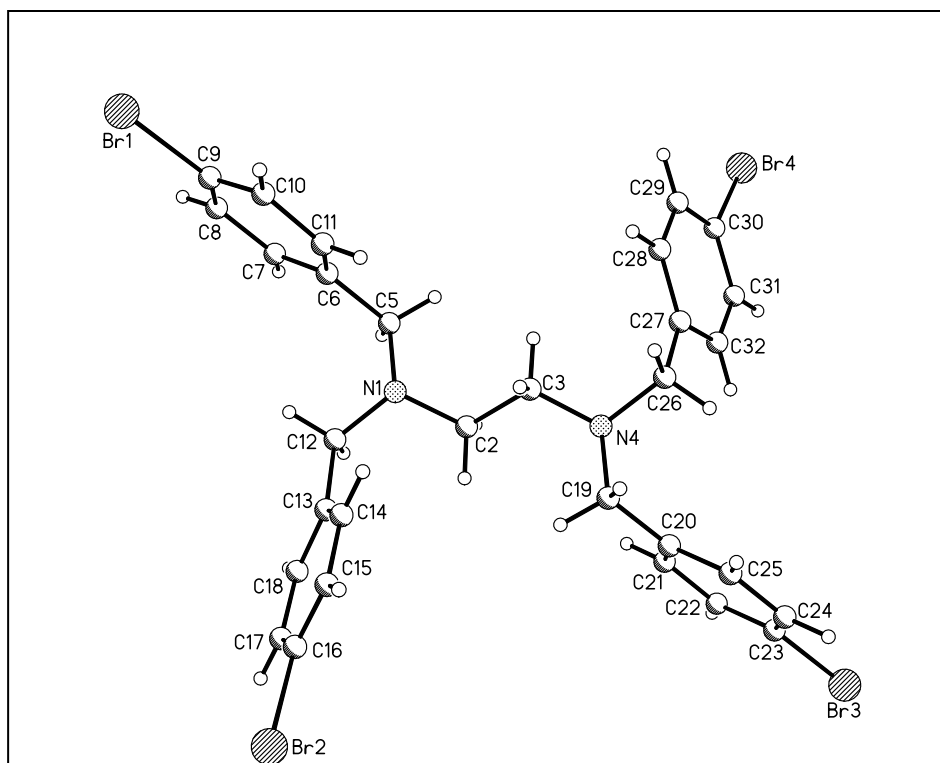
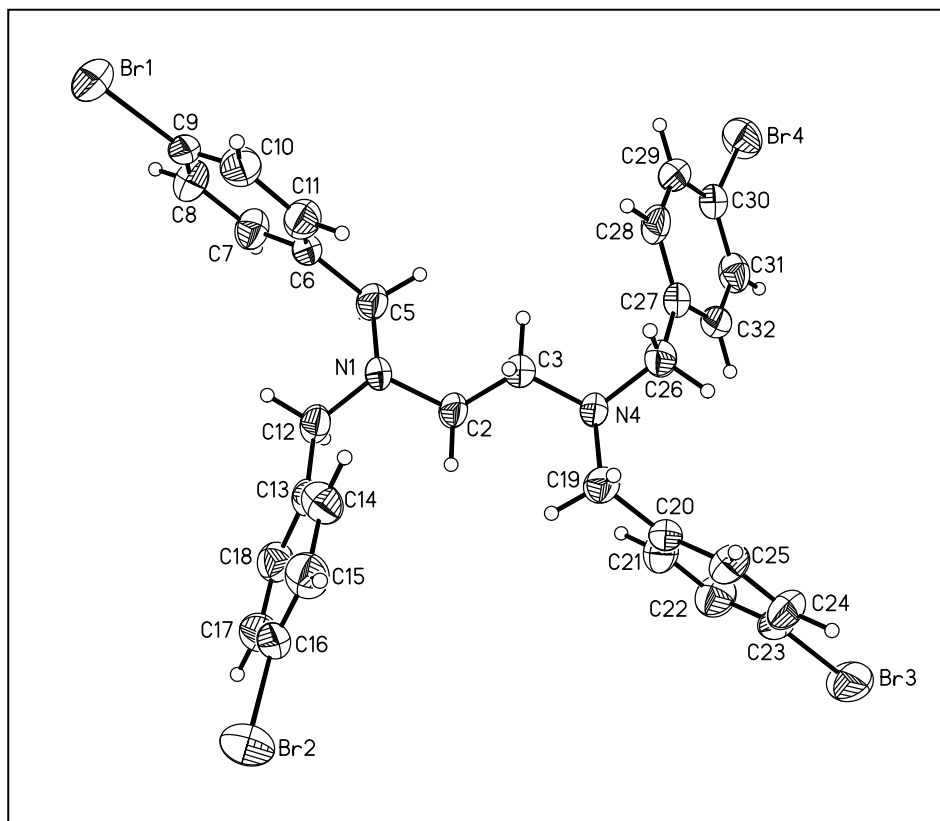
Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **Ligante 2**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\sigma^2 [h^2 a^* 2U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

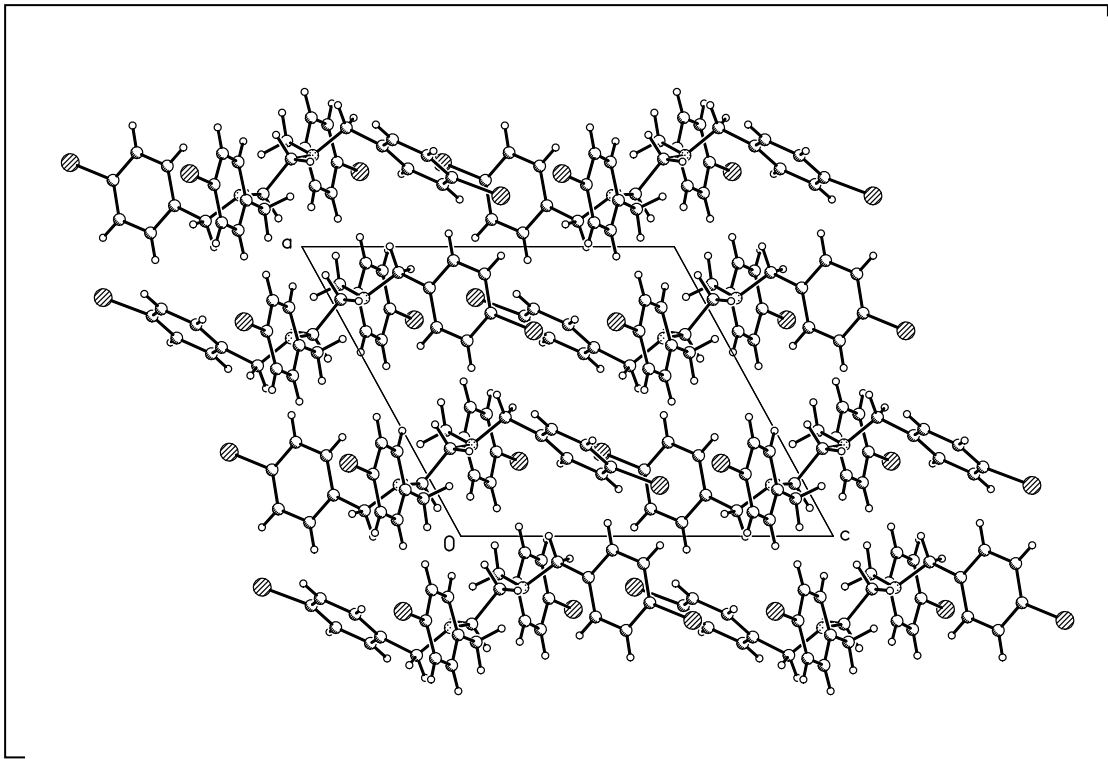
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br(1)	141(1)	54(1)	90(1)	35(1)	64(1)	23(1)
Br(2)	174(1)	98(1)	93(1)	26(1)	82(1)	74(1)
Br(3)	155(1)	53(1)	94(1)	34(1)	72(1)	29(1)
Br(4)	89(1)	86(1)	64(1)	23(1)	48(1)	33(1)
N(1)	64(2)	45(2)	34(2)	19(2)	26(2)	20(2)
C(2)	63(3)	49(3)	44(3)	26(2)	32(2)	23(2)
C(3)	61(3)	43(3)	40(3)	16(2)	22(2)	19(2)
N(4)	68(3)	49(2)	37(2)	22(2)	25(2)	29(2)
C(5)	74(3)	55(3)	53(3)	28(2)	38(3)	27(2)
C(6)	60(3)	40(3)	38(3)	15(2)	27(2)	17(3)
C(7)	49(3)	61(3)	60(3)	30(3)	23(3)	13(3)
C(8)	69(4)	61(3)	70(3)	37(3)	33(3)	30(3)
C(9)	80(4)	32(3)	42(3)	10(2)	32(3)	8(3)
C(10)	59(3)	55(3)	59(3)	17(3)	26(3)	8(3)
C(11)	63(4)	57(3)	59(3)	25(3)	30(3)	24(3)
C(12)	61(3)	57(3)	51(3)	30(2)	31(3)	24(2)
C(13)	59(3)	46(3)	39(3)	22(2)	22(3)	13(3)
C(14)	58(3)	61(3)	54(3)	12(2)	31(3)	4(3)
C(15)	69(4)	78(4)	70(3)	28(3)	44(3)	29(3)
C(16)	102(4)	48(3)	45(3)	19(3)	40(3)	24(3)
C(17)	89(4)	50(3)	48(3)	10(2)	19(3)	11(3)
C(18)	57(3)	58(3)	54(3)	21(3)	19(3)	14(3)
C(19)	89(3)	51(3)	58(3)	27(2)	46(3)	30(3)
C(20)	63(3)	45(3)	42(3)	13(2)	25(3)	25(3)
C(21)	59(4)	75(4)	61(3)	28(3)	14(3)	32(3)
C(22)	62(4)	59(3)	80(4)	27(3)	30(3)	10(3)
C(23)	86(4)	40(3)	57(3)	18(2)	36(3)	24(3)
C(24)	83(4)	64(3)	73(3)	34(3)	37(3)	45(3)
C(25)	61(3)	57(3)	73(3)	29(3)	36(3)	29(3)
C(26)	62(3)	57(3)	43(3)	20(2)	21(3)	30(2)
C(27)	54(3)	47(3)	35(2)	20(2)	17(2)	19(2)
C(28)	64(3)	58(3)	49(3)	33(2)	32(2)	23(2)
C(29)	75(3)	45(3)	49(3)	20(2)	30(3)	25(3)
C(30)	59(3)	53(3)	40(3)	21(2)	20(2)	19(2)
C(31)	57(3)	65(3)	47(3)	27(3)	26(2)	10(3)
C(32)	65(3)	40(3)	41(3)	12(2)	13(2)	10(2)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **Ligante 2**.

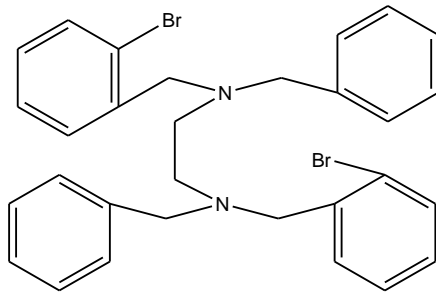
	x	y	z	U(eq)
H(2A)	9021	1292	10215	56
H(2B)	8122	1803	10723	56
H(3A)	7063	-111	8525	58
H(3B)	6137	316	9046	58
H(5A)	9685	-433	10773	66
H(5B)	8268	-997	9575	66
H(7)	10333	-1842	11699	68
H(8)	9882	-3511	12260	75
H(10)	5880	-3948	10505	73
H(11)	6358	-2232	10022	69
H(12A)	10013	1226	12365	62
H(12B)	9227	158	12591	62
H(14)	6575	795	11724	72
H(15)	5816	2046	12764	80
H(17)	9690	3966	15213	85
H(18)	10459	2752	14137	71
H(19A)	6815	2636	9731	71
H(19B)	5373	2045	8559	71
H(21)	8630	3840	9165	81
H(22)	9033	5548	8624	83
H(24)	5055	5133	7086	81
H(25)	4653	3452	7646	71
H(26A)	5549	1458	6713	65
H(26B)	5112	255	6946	65
H(28)	5781	-1418	6214	62
H(29)	6694	-2273	5057	66
H(31)	8369	974	5069	68
H(32)	7484	1816	6252	65

LIGANTE 2





Caracterización



- Rendimiento = 35.4 %
- P.f: 117-118°C
- RMN ¹H
- RMN ¹³C
- IR
- RX: Monocristal blanco traslúcido
- E.M por I.E.

Espectro de IR para el ligante 3

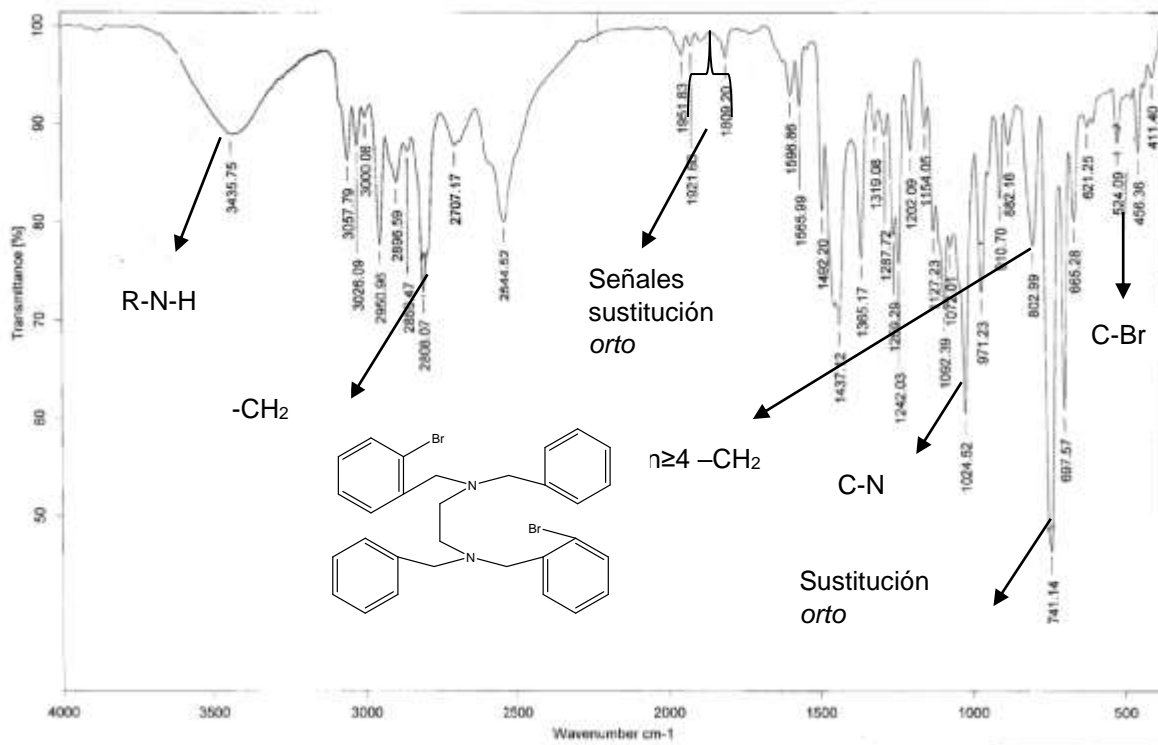


Tabla. 3 Resultados del espectro de IR para el Ligante 3

Tipo de señal	Gpo Funcional	Bandas de Torsión cm ⁻¹
Bandas con agua residual presente	R-N-H	3435.75
Banda ancha	- CH ₂	2808.07
Sobretonos definidos	Sustitución 1-2 (<i>orto</i>)	1951-1921-1809
Banda definida	Estiramiento C-N	1024.52
Banda definida	Sustitución <i>orto</i> fuera del plano	741.14
Banda definida	C-Br	524.09
Banda definida	n≥4 -CH ₂	802.19

Espectro de RMN ^1H para el ligante 3 a 300 MHz

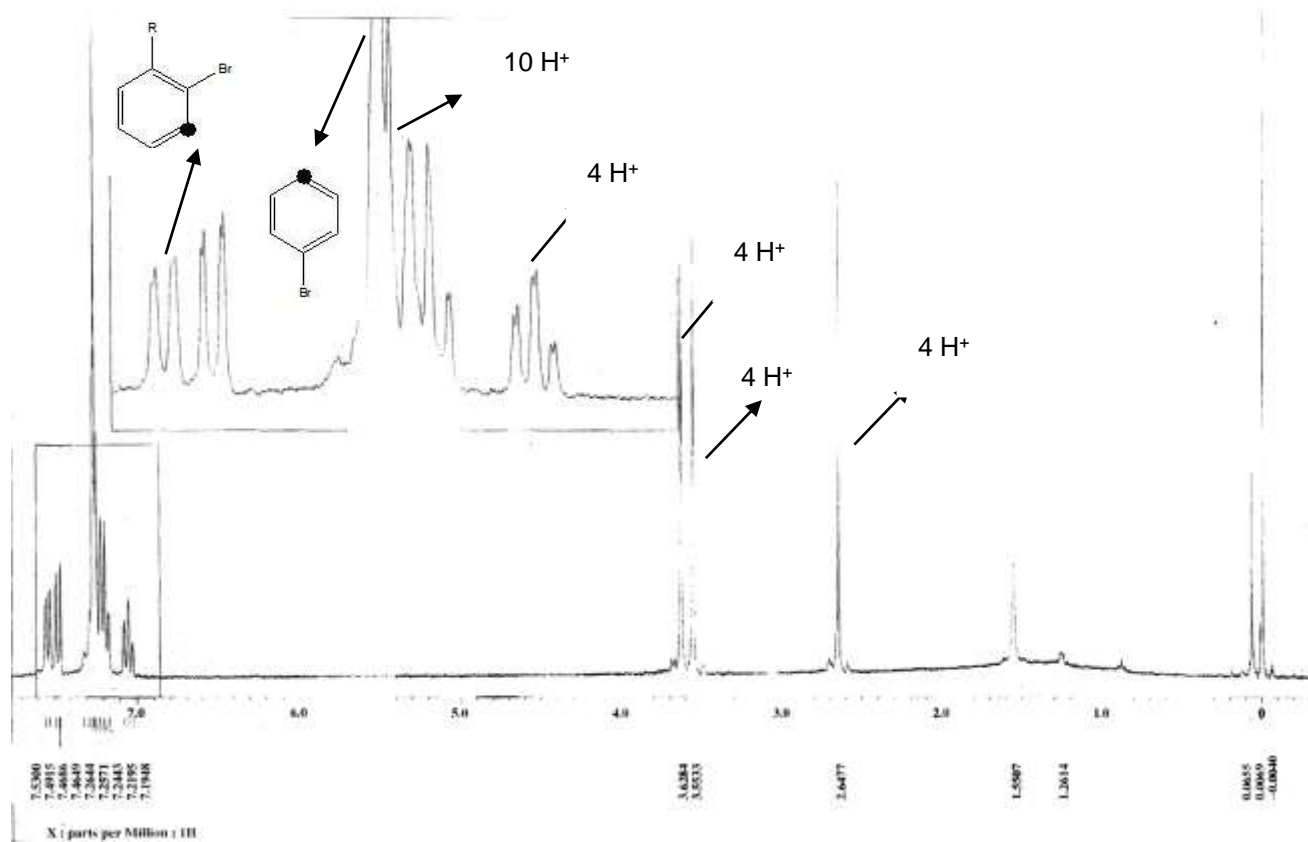


Tabla. 3.1 Resultados del espectro de RMN ^1H a 300 MHz para el Ligante 3

Tipo de H^+	Multiplicidad	Integración	δ ppm.
Aromático <i>orto</i> Br	Doblete dobleteado	2H^+ c/ doblete	7.5300 y 7.4915
Aromático	Singulete	2H^+	7.2571
Aromático sin Br	Singulete	10H^+	7.2443
Alifático	Dobletes	4H^+ c/ señal	3.6284 y 3.5533
Alifático	Singulete	4H^+	2.6477

Espectro de EM-IE para el ligante 3

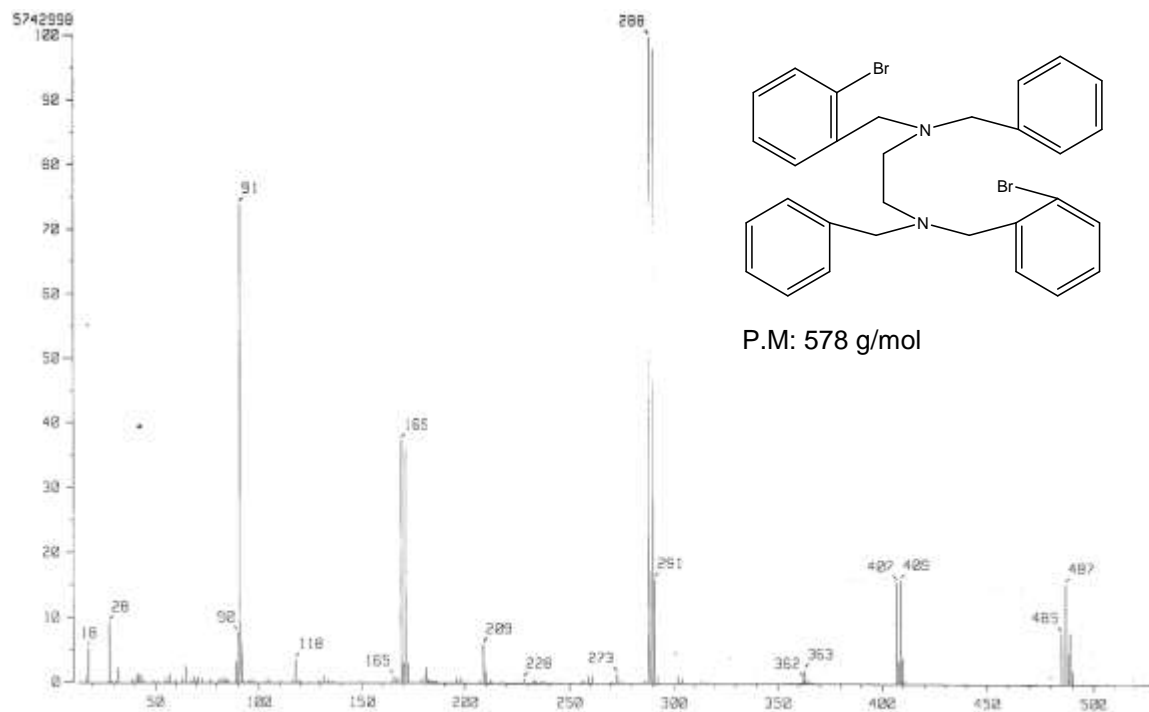
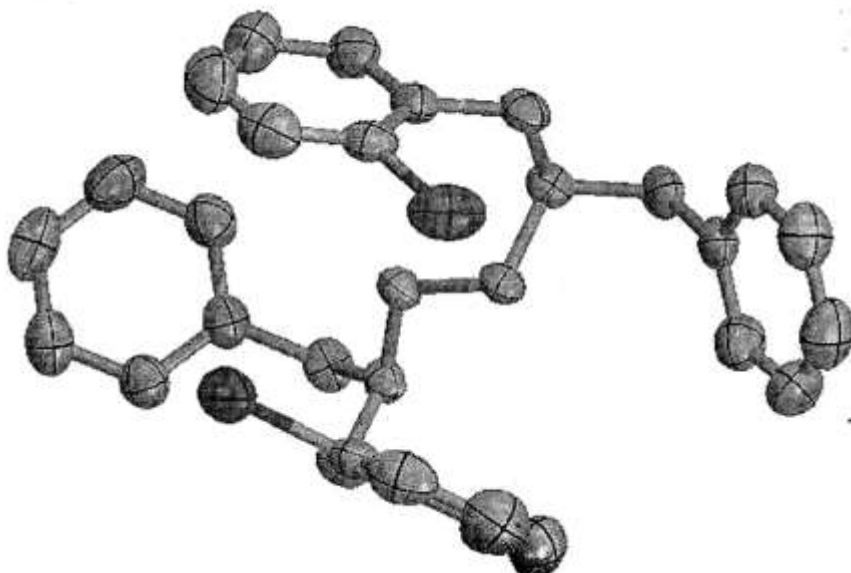


Tabla. 2.3 Resultados del espectro de EM-IE para el Ligante 3

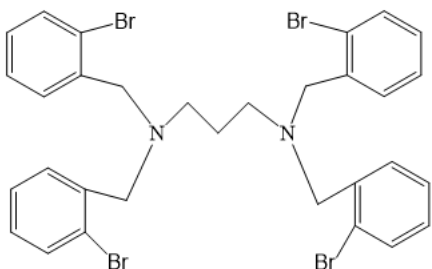
FRAGMENTO	RELACIÓN M/Z
$C_{23}H_{24}N_2Br_2$	488
$C_{15}H_{16}BrN$	290
C_7H_7Br	171
C_7H_8	91
C_7H_7Br	169

Análisis estructural de RX con el programa ORTEP



Es visible en este diagrama ORTEP, la sustitución *orto* en 2 grupos bencilo. Así mismo se comprueba la ruta viable de síntesis y obtención de monocristales.

Ligante 4



Caracterización

- Rendimiento = 65 %
- P.f: 124-125°C
- RMN ¹H
- RMN ¹³C
- IR
- RX: Monocristal blanco traslúcido
- FAB⁺

Espectro de RMN ^1H para el ligante 4

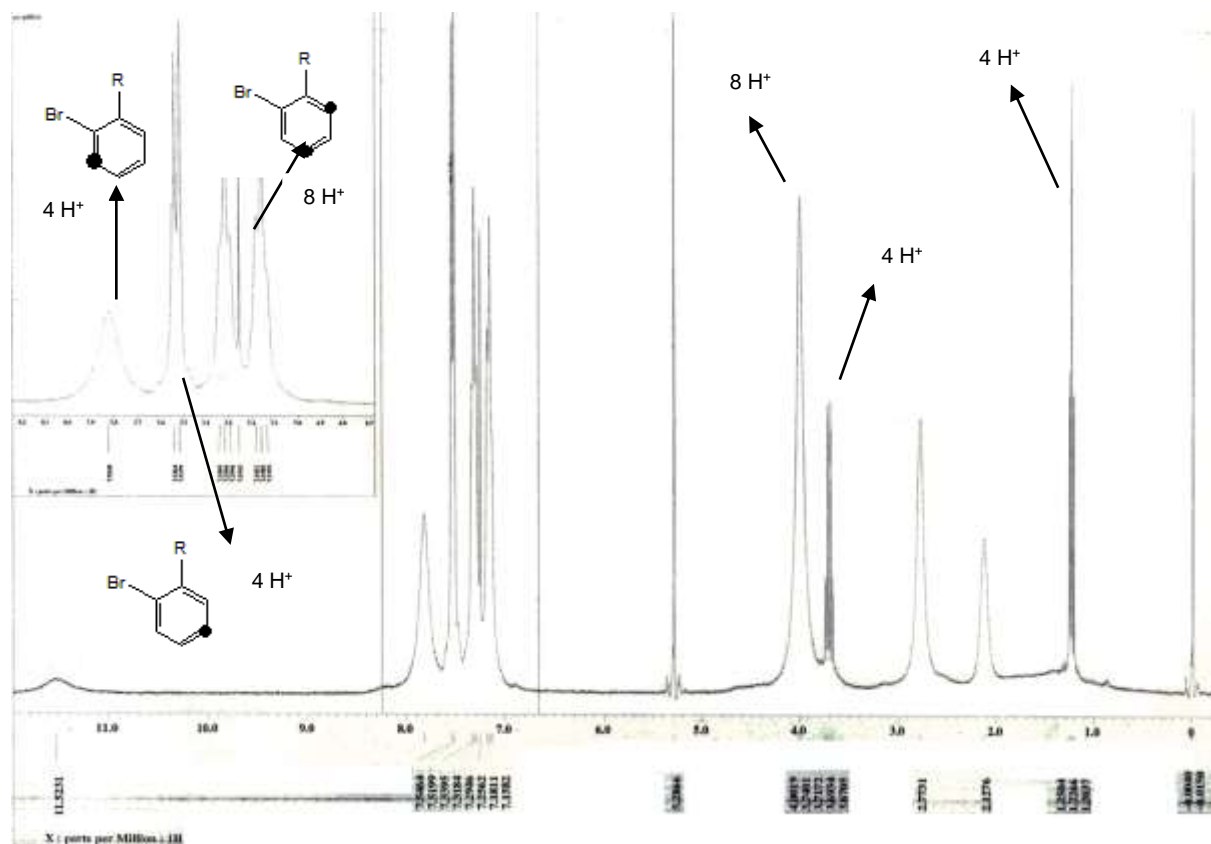


Tabla. 4 Resultados del espectro de RMN ^1H a 300 MHz para el Ligante 4

Tipo de H^+	Multiplicidad	Integración	δ ppm.
Aromático <i>orto</i> Br	Singulete	4 H^+	7.8248
Aromático posición 3,5 Br	Doblete	4 H^+	7.5464 7.5199
Aromático posición 4 Br	Triplete	8 H^+	7.3184 7.2562 7.1582
Alifático	Dobletes	4 H^+ c/ señal	3.6284 3.5533
Alifático Bencilo	Singulete	8 H^+	4.0
Alifático propilo	Cuadruplete	4 H^+	3.7401 3.7172 3.6934 3.6705
Alifático propilo	Triplete	2 H^+	1.2504 1.2266 1.2037

Espectro de RMN ^{13}C para el ligante 4

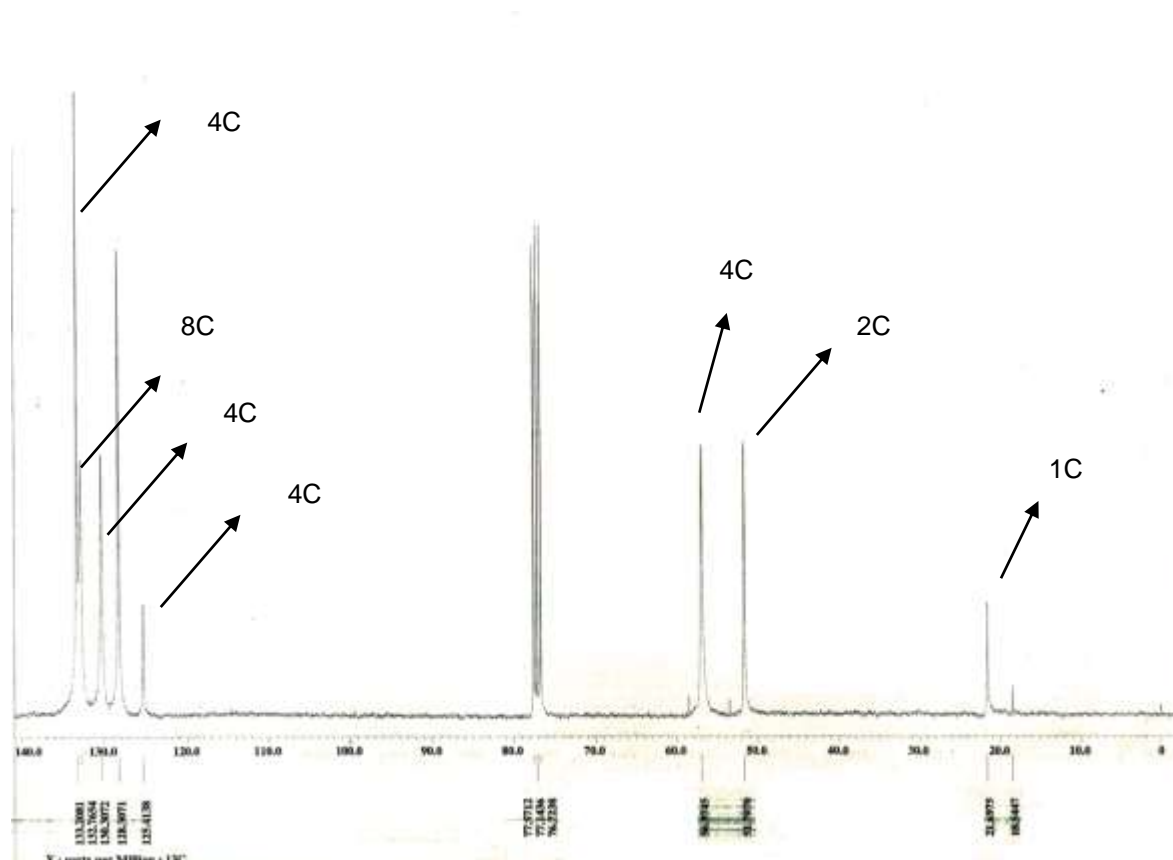


Tabla 4.1 Resultados de RMN ^{13}C a 75 MHz para el ligante 4

Tipo de Carbono	Multiplicidad	Desplazamiento
Aromáticos	Señal: C5, C13, C20, C26	132.20
	Señal: C3, C6, C9, C12, C19, C21, C27, C36	132.76
	Señal: C2, C10, C23, C29	130.30
	Señal: C1, C11, C18, C28	128.30
	Señal: C4, C8, C21, C25	125.41

Alifáticos	Singlete: C7, C14, C24, C31	50.97
	Singlete: C15, C17	51.70
	Singlete: C16	21.69

ESPECTRO FAB⁺ para el ligante 4

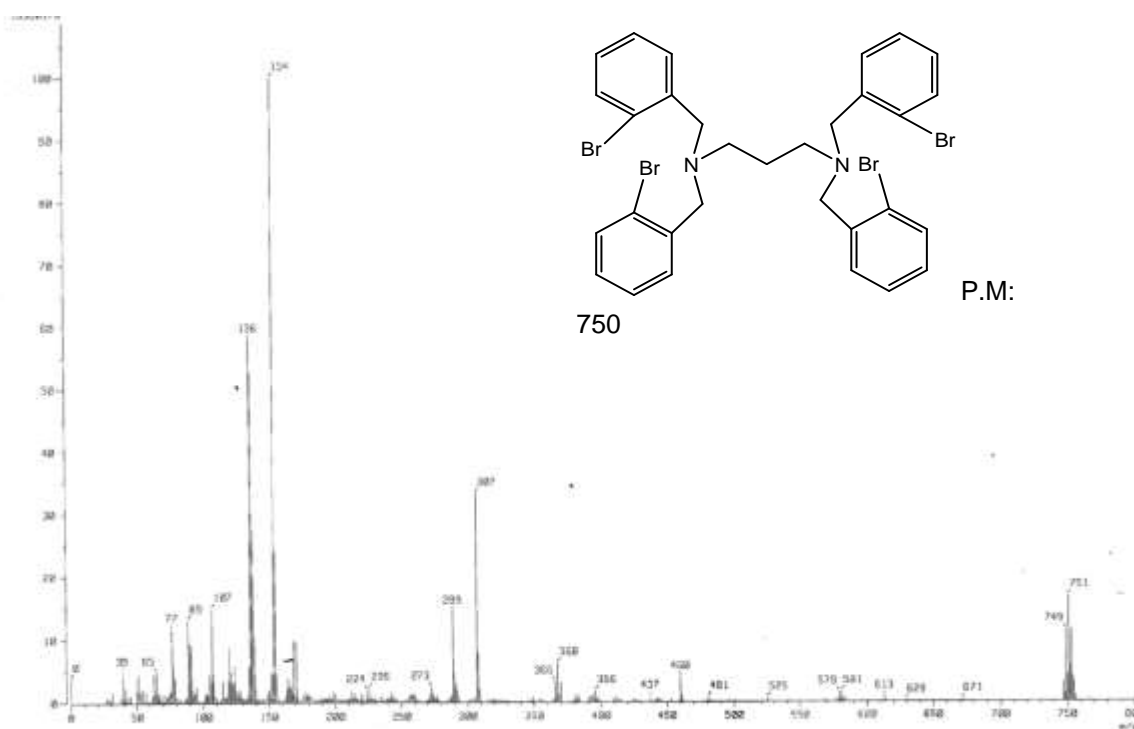


Tabla 4.2. Resultados del espectro FAB⁺ para el ligante 4

FRAGMENTO	RELACIÓN M/Z
C ₃₁ H ₃₀ N ₂ Br ₄	750 [M] ⁺
C ₂₄ H ₂₃ N ₂ Br ₃	579
C ₁₇ H ₂₀ N ₂ Br ₂	412
C ₁₄ H ₁₃ Br ₂ N	368
C ₁₅ H ₁₆ BrN	290
C ₇ H ₇ Br	171
C ₇ H ₇	91

Análisis estructural de RX del Ligante 4

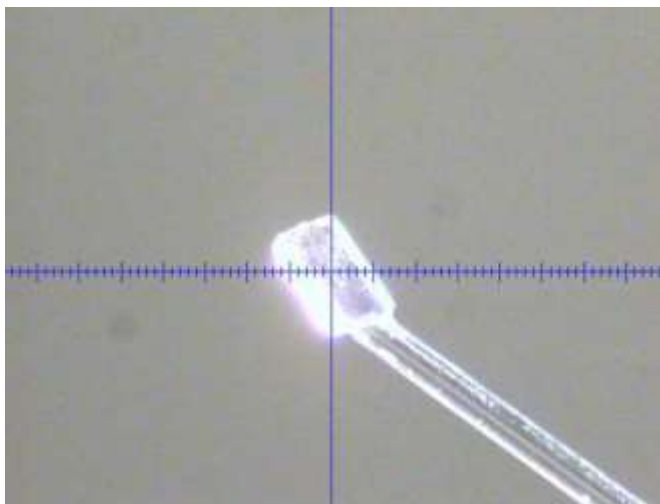


Table 1. Crystal data and structure refinement for **Propilen-Br-4**.

Sample code	004cpi07
Project Title	Propilen-Br-4
Empirical formula	C ₃₃ H ₃₇ Br ₅ N ₂ O
Formula weight	877.20
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 10.1619(11) Å $\alpha = 97.972(2)^\circ$ b = 13.0180(14) Å $\beta = 96.643(2)^\circ$ c = 13.6199(15) Å $\gamma = 102.369(2)^\circ$
Volume	1723.1(3) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.691 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.858 mm ⁻¹
F(000)	864
Crystal size / shape / color	0.27 x 0.16 x 0.08 mm / Prism/ Colorless
Theta range for data collection	2.03 to 25.00°.
Diffractometer used /Scan Mode	CCD area detector/ omega scans
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	13981
Independent reflections	6073 [R(int) = 0.0542]
Completeness to theta = 25.00°	99.9 %
Absorption correction	Multiscan by Sadabs
Max. and min. transmission	0.6515 and 0.3007

Refinement method Full-matrix least-squares on F2
 Data / restraints / parameters 6073 / 26 / 394
 Goodness-of-fit on F2 0.993
 Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] R1 = 0.0524, wR2 = 0.1008
 R indices (all data) R1 = 0.1133, wR2 = 0.1217
 Largest diff. peak and hole 0.657 and -0.365 e.Å⁻³
 Solved by Simon Hernandez-Ortega

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² $\times 10^3$) for **Propilen-Br-4**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Br(5)	4509(1)	1301(1)	3597(1)	65(1)
Br(1)	9488(1)	5133(1)	6966(1)	99(1)
Br(2)	10858(1)		2226(1) 6348(1)	75(1)
Br(3)	2099(1)	4003(1)	8772(1)	87(1)
N(1)	7066(5)	2337(4)	5364(4)	44(1)
C(2)	6403(6)	2645(4)	6251(4)	48(2)
C(3)	5285(6)	1761(5)	6439(5)	54(2)
C(4)	4582(6)	2145(5)	7297(4)	52(2)
N(5)	5458(4)	2444(4)	8269(3)	44(1)
C(6)	8123(6)	3246(4)	5130(5)	53(2)
C(7)	7660(6)	4265(5)	5113(5)	48(2)
C(8)	8145(6)	5145(6)	5865(5)	63(2)
C(9)	7703(8)	6086(5)	5825(6)	74(2)
C(10)	6776(7)	6144(6)	5047(6)	76(2)
C(11)	6281(7)	5278(5)	4288(5)	67(2)
C(12)	6711(6)	4353(5)	4334(5)	60(2)
C(13)	7662(6)	1384(4)	5497(5)	52(2)
C(14)	8631(6)	1172(4)	4795(5)	47(2)
C(15)	10037(7)		1452(5) 5062(5)	56(2)
C(16)	10878(7)		1182(5) 4398(6)	68(2)
C(17)	10355(9)		647(6) 3464(7)	81(2)
C(18)	8949(9)	373(6)	3147(6)	78(2)
C(19)	8115(7)	633(5)	3829(5)	57(2)
C(20)	4860(7)	3107(5)	8957(5)	62(2)
C(21)	4947(7)	4197(5)	8681(4)	54(2)
C(22)	3864(7)	4699(5)	8598(4)	62(2)
C(23)	4040(9)	5709(6)	8365(5)	71(2)
C(24)	5280(10)		6257(6) 8226(5)	83(2)
C(25)	6388(8)	5787(6)	8315(5)	78(2)
C(26)	6222(8)	4781(6)	8547(5)	70(2)

C(27)	5648(6)	1483(5)	8664(5)	53(2)
C(28)	6601(7)	1733(5)	9635(5)	54(2)
C(29)	7973(7)	2161(6)	9719(5)	67(2)
Br(4)	8783(7)	2281(13)	8524(4)	95(2)
Br(4A)	8797(14)	2730(30)	8670(17)	105(5)
C(30)	8829(8)	2397(6)	10624(7)	89(2)
C(31)	8294(10)	2165(6)	11489(6)	87(3)
C(32)	6964(10)	1705(6)	11424(5)	77(2)
C(33)	6120(7)	1501(5)	10508(5)	64(2)
C(34)	1881(13)	877(10)	983(9)	161(4)
O(1)	2130(12)	1706(9)	1767(8)	129(5)
O(1A)	3164(16)	802(14)	1301(13)	161(6)
C(35)	1798(10)	971(10)	-52(8)	161(5)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for **Ligante 4**

Br(1)-C(8)	1.911(7)	C(21)-C(22)	1.397(8)
Br(2)-C(15)	1.895(7)	C(21)-C(26)	1.400(9)
Br(3)-C(22)	1.885(7)	C(22)-C(23)	1.375(9)
N(1)-C(2)	1.497(7)	C(23)-C(24)	1.356(10)
N(1)-C(13)	1.515(7)	C(24)-C(25)	1.393(10)
N(1)-C(6)	1.515(7)	C(25)-C(26)	1.370(9)
N(1)-H(1)	0.94(6)	C(27)-C(28)	1.497(8)
C(2)-C(3)	1.507(7)	C(28)-C(29)	1.371(8)
C(3)-C(4)	1.520(8)	C(28)-C(33)	1.384(8)
C(4)-N(5)	1.460(7)	C(29)-C(30)	1.380(9)
N(5)-C(20)	1.456(7)	C(29)-Br(4A)	1.898(10)
N(5)-C(27)	1.470(7)	C(29)-Br(4)	1.917(8)
C(6)-C(7)	1.502(7)	C(30)-C(31)	1.396(10)
C(7)-C(12)	1.383(8)	C(31)-C(32)	1.343(10)
C(7)-C(8)	1.385(9)	C(32)-C(33)	1.389(9)
C(8)-C(9)	1.398(9)	C(34)-O(1A)	1.354(10)
C(9)-C(10)	1.356(9)	C(34)-O(1)	1.367(9)
C(10)-C(11)	1.380(9)	C(34)-C(35)	1.426(13)
C(11)-C(12)	1.373(8)	C(2)-N(1)-C(13)	110.4(4)
C(13)-C(14)	1.491(8)	C(2)-N(1)-C(6)	113.7(4)
C(14)-C(19)	1.387(8)	C(13)-N(1)-C(6)	111.2(4)
C(14)-C(15)	1.389(8)	C(2)-N(1)-H(1)	109(4)
C(15)-C(16)	1.375(9)	C(13)-N(1)-H(1)	100(4)
C(16)-C(17)	1.351(10)	C(6)-N(1)-H(1)	112(4)
C(17)-C(18)	1.397(10)	N(1)-C(2)-C(3)	113.6(5)
C(18)-C(19)	1.383(9)	C(2)-C(3)-C(4)	111.1(5)
C(20)-C(21)	1.505(8)	N(5)-C(4)-C(3)	114.0(5)

C(20)-N(5)-C(4)	109.5(5)	C(30)-C(29)-Br(4)	117.9(6)
C(20)-N(5)-C(27)	111.3(5)	C(29)-C(30)-C(31)	119.1(8)
C(4)-N(5)-C(27)	110.0(4)	C(32)-C(31)-C(30)	119.7(8)
C(7)-C(6)-N(1)	114.2(4)	C(31)-C(32)-C(33)	119.9(7)
C(12)-C(7)-C(8)	117.3(6)	C(28)-C(33)-C(32)	122.4(7)
C(12)-C(7)-C(6)	120.4(6)	O(1A)-C(34)-C(35)	107.5(14)
C(8)-C(7)-C(6)	122.3(6)	O(1)-C(34)-C(35)	125.7(13)
C(7)-C(8)-C(9)	121.0(6)		
C(7)-C(8)-Br(1)	121.3(5)		
C(9)-C(8)-Br(1)	117.7(6)		
C(10)-C(9)-C(8)	120.0(7)		
C(9)-C(10)-C(11)	120.0(7)		
C(12)-C(11)-C(10)	119.8(7)		
C(11)-C(12)-C(7)	121.9(6)		
C(14)-C(13)-N(1)	114.9(5)		
C(19)-C(14)-C(15)	117.4(6)		
C(19)-C(14)-C(13)	119.0(6)		
C(15)-C(14)-C(13)	123.6(6)		
C(16)-C(15)-C(14)	120.9(7)		
C(16)-C(15)-Br(2)	118.0(6)		
C(14)-C(15)-Br(2)	121.1(5)		
C(17)-C(16)-C(15)	120.8(7)		
C(16)-C(17)-C(18)	120.6(7)		
C(19)-C(18)-C(17)	118.0(7)		
C(18)-C(19)-C(14)	122.3(7)		
N(5)-C(20)-C(21)	111.7(5)		
C(22)-C(21)-C(26)	117.0(6)		
C(22)-C(21)-C(20)	125.0(6)		
C(26)-C(21)-C(20)	117.9(6)		
C(23)-C(22)-C(21)	121.2(7)		
C(23)-C(22)-Br(3)	117.6(6)		
C(21)-C(22)-Br(3)	121.2(5)		
C(24)-C(23)-C(22)	120.9(7)		
C(23)-C(24)-C(25)	119.6(7)		
C(26)-C(25)-C(24)	120.0(7)		
C(25)-C(26)-C(21)	121.4(7)		
N(5)-C(27)-C(28)	112.8(5)		
C(29)-C(28)-C(33)	116.2(6)		
C(29)-C(28)-C(27)	123.7(6)		
C(33)-C(28)-C(27)	120.1(6)		
C(28)-C(29)-C(30)	122.6(7)		
C(28)-C(29)-Br(4A)	122.9(7)		
C(30)-C(29)-Br(4A)	113.4(9)		
C(28)-C(29)-Br(4)	119.1(6)		

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **Ligante 4**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2h^2a^2U_{11} + \dots + 2hkab^*U_{12}$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br(5)	60(1)	72(1)	58(1)	5(1)	-4(1)	16(1)
Br(1)	96(1)	83(1)	99(1)	2(1)	-26(1)	7(1)
Br(2)	61(1)	71(1)	84(1)	9(1)	-11(1)	13(1)
Br(3)	69(1)	102(1)	89(1)	8(1)	4(1)	26(1)
N(1)	48(3)	37(3)	45(3)	2(2)	3(3)	9(3)
C(2)	54(4)	44(4)	47(4)	4(3)	9(3)	15(3)
C(3)	63(4)	44(4)	51(4)	5(3)	5(3)	9(3)
C(4)	50(4)	52(4)	49(4)	9(3)	5(3)	4(3)
N(5)	48(3)	43(3)	39(3)	3(2)	4(2)	10(2)
C(6)	48(4)	40(4)	70(5)	14(3)	13(3)	5(3)
C(7)	50(4)	42(4)	58(4)	13(3)	20(3)	14(3)
C(8)	61(5)	58(5)	69(5)	19(4)	5(4)	4(4)
C(9)	98(6)	45(4)	73(5)	4(4)	16(5)	7(4)
C(10)	85(6)	53(5)	99(7)	31(5)	14(5)	23(4)
C(11)	80(5)	60(5)	66(5)	13(4)	8(4)	28(4)
C(12)	72(5)	57(4)	56(5)	8(4)	12(4)	24(4)
C(13)	57(4)	40(4)	63(4)	12(3)	8(3)	18(3)
C(14)	48(4)	40(4)	53(4)	12(3)	3(3)	11(3)
C(15)	56(4)	47(4)	73(5)	22(3)	18(4)	18(3)
C(16)	61(5)	56(5)	93(6)	19(4)	29(5)	12(4)
C(17)	107(7)	58(5)	100(7)	26(5)	59(6)	33(5)
C(18)	111(7)	67(5)	61(5)	13(4)	15(5)	30(5)
C(19)	57(4)	53(4)	64(5)	14(4)	7(4)	16(3)
C(20)	71(5)	64(5)	53(4)	12(4)	10(4)	19(4)
C(21)	68(5)	49(4)	40(4)	2(3)	2(3)	12(4)
C(22)	93(6)	52(4)	39(4)	2(3)	-4(4)	26(4)
C(23)	95(6)	62(5)	55(5)	-4(4)	0(4)	32(5)
C(24)	129(8)	44(4)	69(6)	6(4)	-2(5)	16(5)
C(25)	82(6)	64(5)	75(6)	0(4)	2(4)	5(5)
C(26)	88(6)	63(5)	63(5)	10(4)	6(4)	30(5)
C(27)	60(4)	47(4)	54(4)	13(3)	10(3)	15(3)
C(28)	64(5)	53(4)	48(4)	14(3)	11(3)	15(4)
C(29)	62(5)	77(5)	61(4)	24(4)	-2(3)	10(4)
Br(4)	62(1)	146(5)	82(2)	54(2)	11(1)	14(2)
Br(4A)	51(2)	162(12)	107(5)	71(6)	9(3)	9(5)
C(30)	80(6)	92(6)	87(7)	29(5)	-16(5)	10(5)
C(31)	118(8)	69(5)	67(6)	9(4)	-24(5)	28(5)

C(32)	114(7)	83(6)	48(5)	25(4)	10(5)	45(5)
C(33)	75(5)	59(4)	71(5)	21(4)	14(4)	35(4)
C(34)	143(9)	168(10)	138(10)		-14(7)	-5(9) 5(9)
O(1)	139(10)		126(9)	108(9)	25(6)	-1(7) 6(8)
O(1A)	175(12)		160(13)	125(12)		-24(10) -19(11) 44(12)
C(35)	142(10)		220(13)	134(11)		66(10) 35(8) 39(9)

Table 5. Hydrogen coordinates (x 104) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **Ligante 4**.

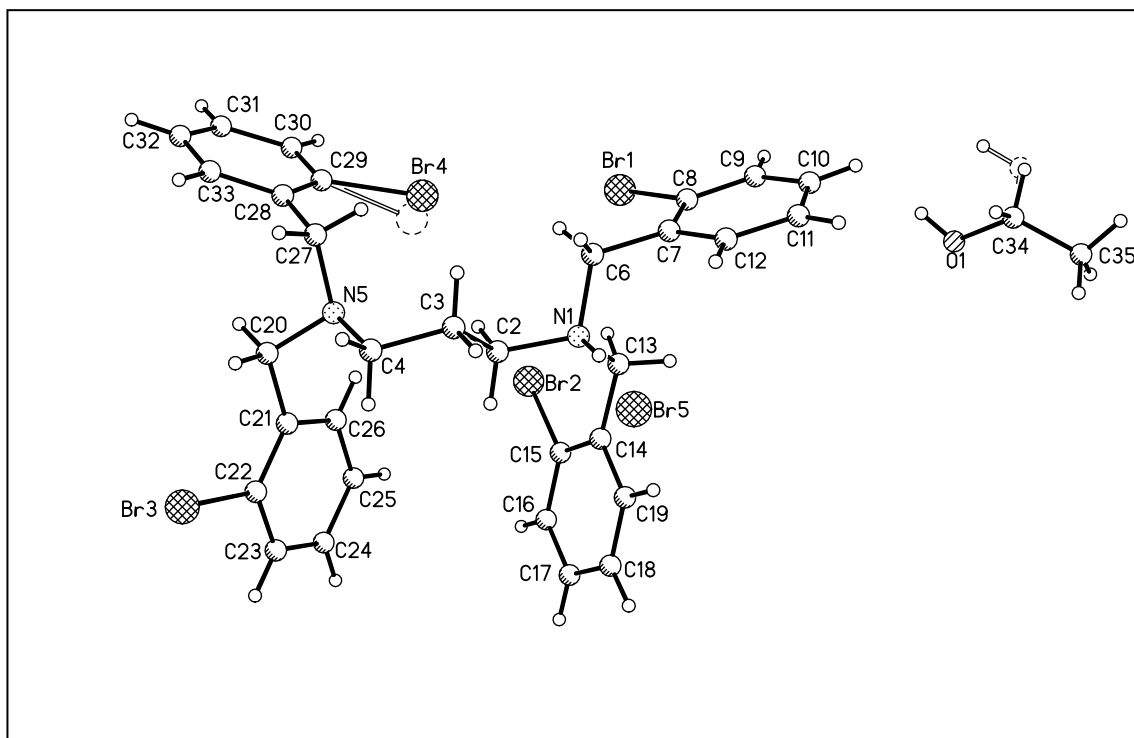
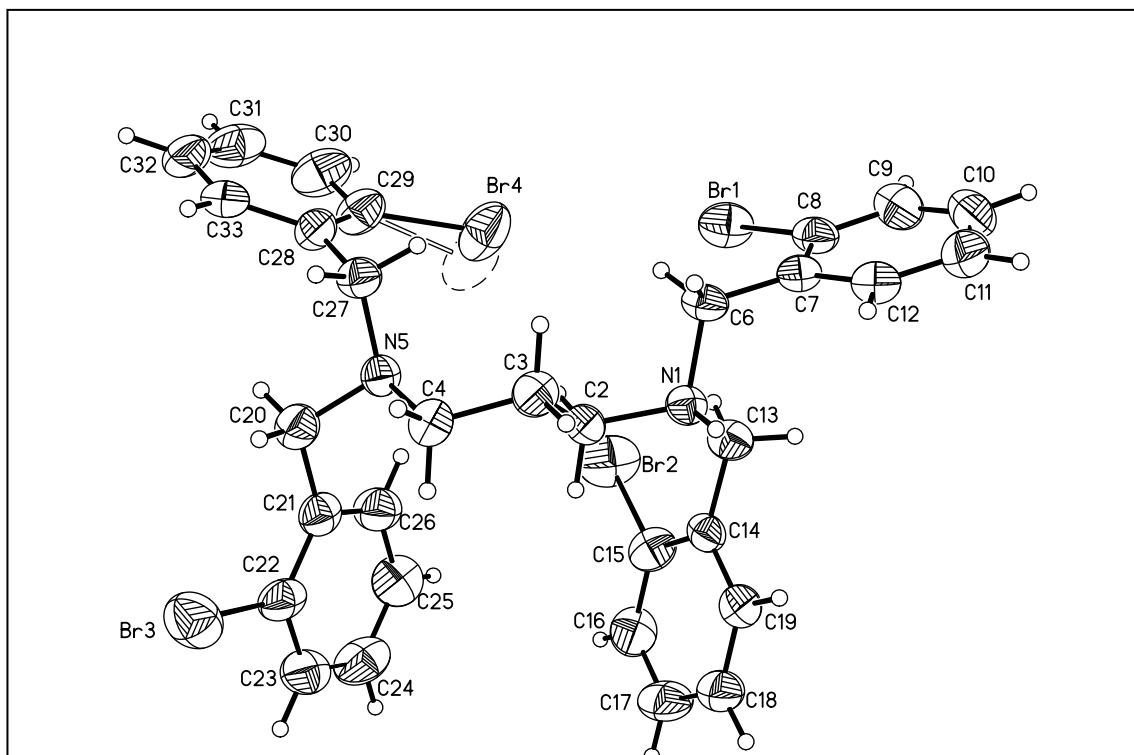
	x	y	z	U(eq)
H(1)	6390(60)		2030(50)	4810(50) 70(20)
H(2A)	6027	3253	6148	58
H(2B)	7092	2864	6843	58
H(3A)	5667	1172	6600	65
H(3B)	4621	1504	5836	65
H(4A)	4244	2757	7144	62
H(4B)	3802	1585	7343	62
H(6A)	8932	3382	5626	63
H(6B)	8374	3026	4481	63
H(9)	8045	6672	6332	88
H(10)	6474	6767	5025	92
H(11)	5659	5322	3747	80
H(12)	6353	3769	3827	72
H(13A)	8130	1495	6179	62
H(13B)	6919	756	5412	62
H(16)	11817	1371	4593	82
H(17)	10937	458	3028	97
H(18)	8585	26	2498	94
H(19)	7176	440	3633	69
H(20A)	5332	3180	9633	74
H(20B)	3912	2760	8947	74
H(23)	3299	6021	8301	85
H(24)	5390	6941	8073	99
H(25)	7240	6157	8218	93
H(26)	6971	4479	8616	84
H(27A)	6002	1043	8173	63
H(27B)	4771	1074	8763	63
H(30)	9751	2707	10658	107
H(31)	8856	2327	12106	104
H(32)	6609	1525	11993	93

H(33)	5198	1197	10479	77
H(34A)	1026	410	1050	193
H(34B)	2579	488	1110	193
H(1A)	2165	1475	2297	194
H(1B)	3236	734	1894	241
H(35A)	1661	277	-450	241
H(35B)	2629	1421	-164	241
H(35C)	1047	1279	-239	241

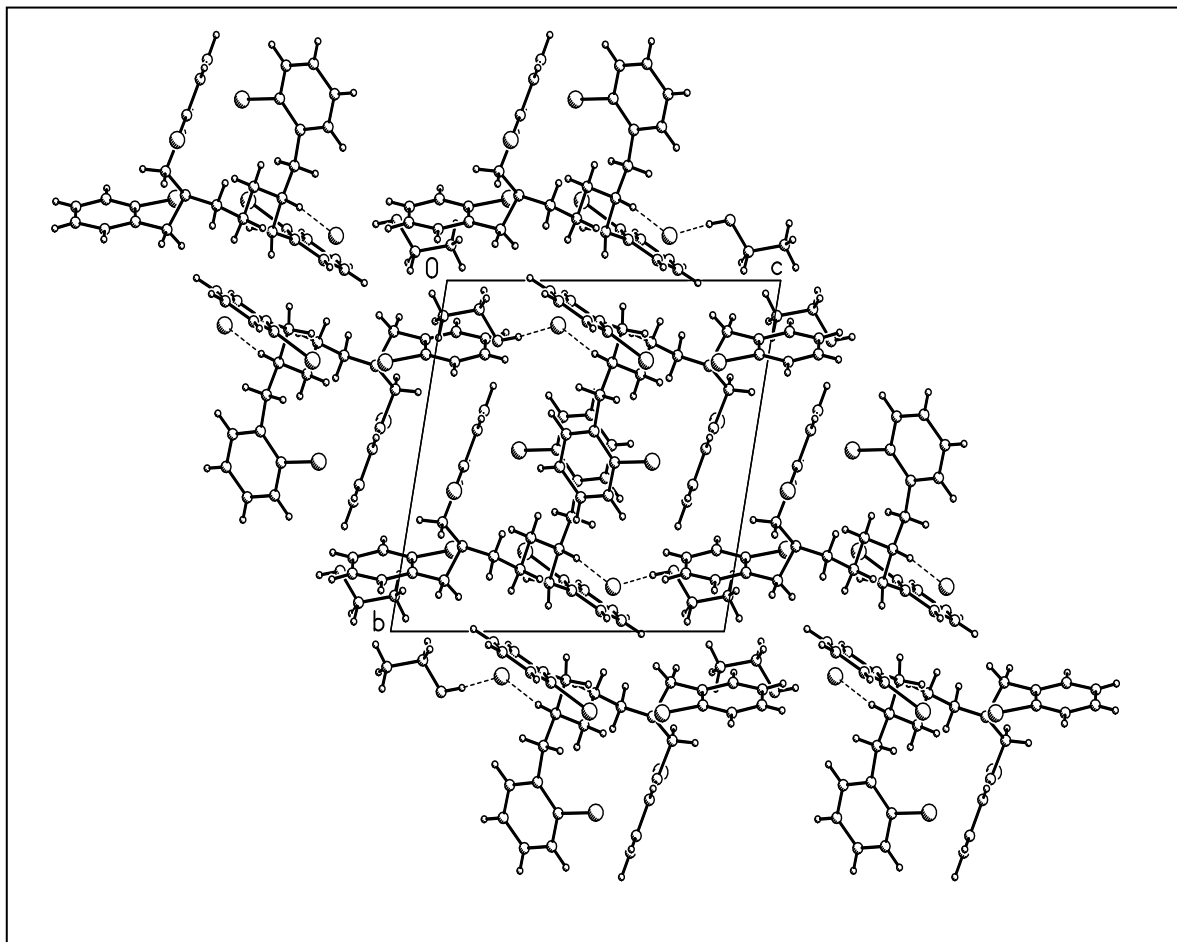
Table 6. Hydrogen bonds for **Ligante 4** [Å and °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1)...Br(5)	0.94(6)	2.31(6)	3.243(5)	172(5)
O(1)-H(1A)...Br(5)	0.82	2.87	3.443(11)	128.9
O(1A)-H(1B)...Br(5)	0.82	2.45	3.183(16)	148.7

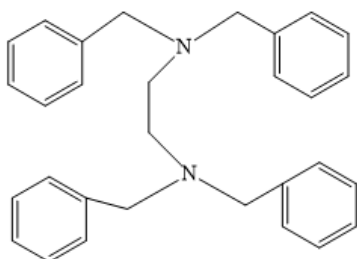
Ligante 4



Ligante 4



Ligante 5



Caracterización

- Rendimiento = 30.4 %
- P.f: 154-155°C
- RMN ¹H
- RMN ¹³C
- IR
- EM-IE

Espectro de IR para el Ligante 5

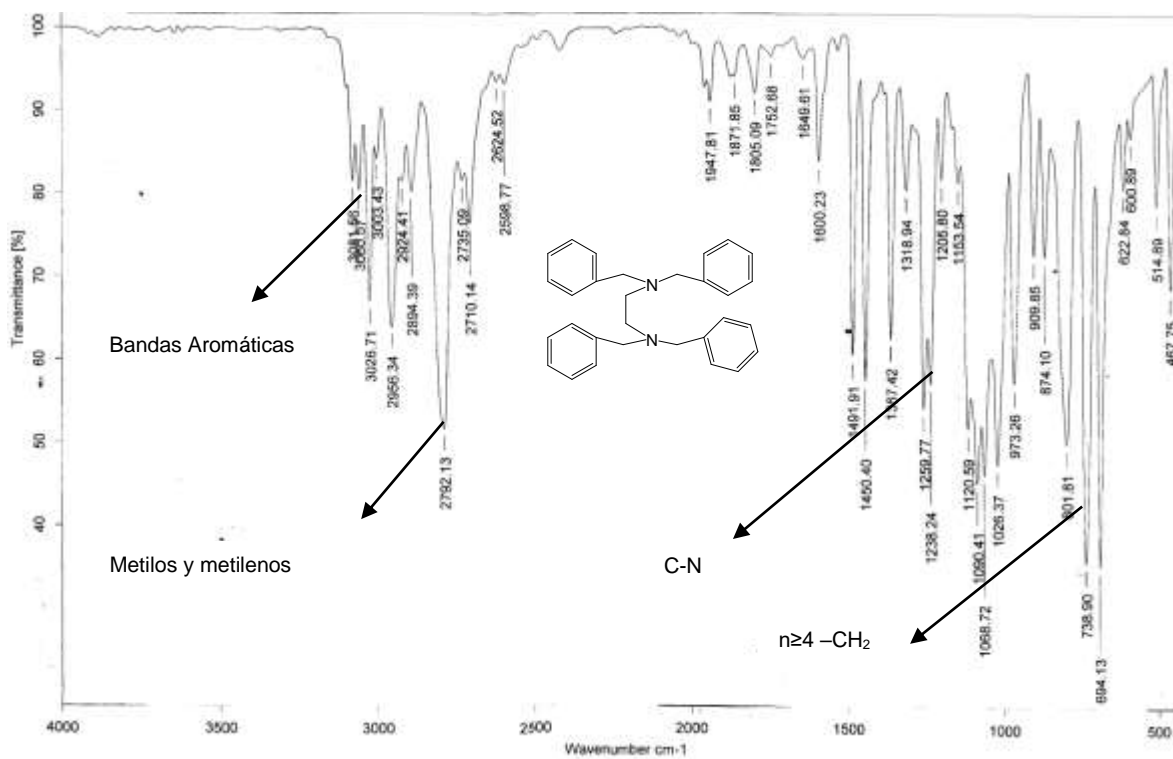


Tabla. 5 Resultados del espectro de IR para el Ligante 5

Tipo de señal	Gpo Funcional	Bandas de Torsión cm^{-1}
Bandas aromáticas	Grupos aromáticos	3026.71
Banda ancha	Metilenos	2792.13
Banda fina	C-N	1259.77 - 1238.24
Banda definida	$n \geq 4$ $-\text{CH}_2$	738.90

ESPECTRO RMN ^1H

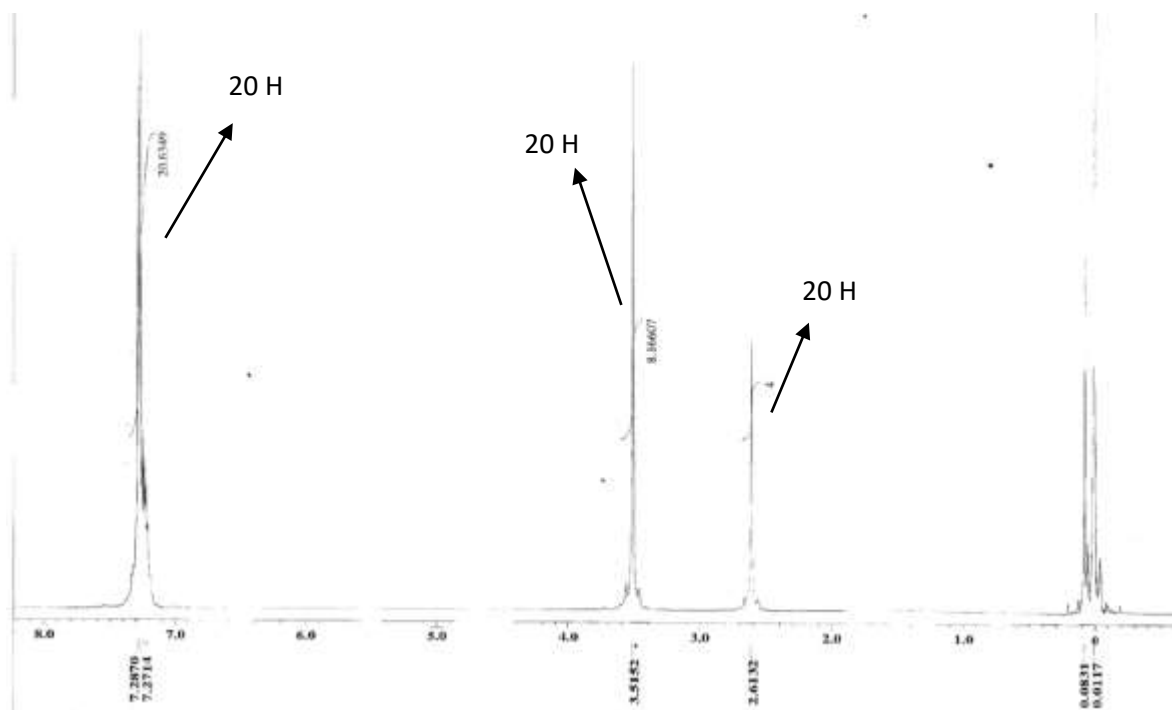
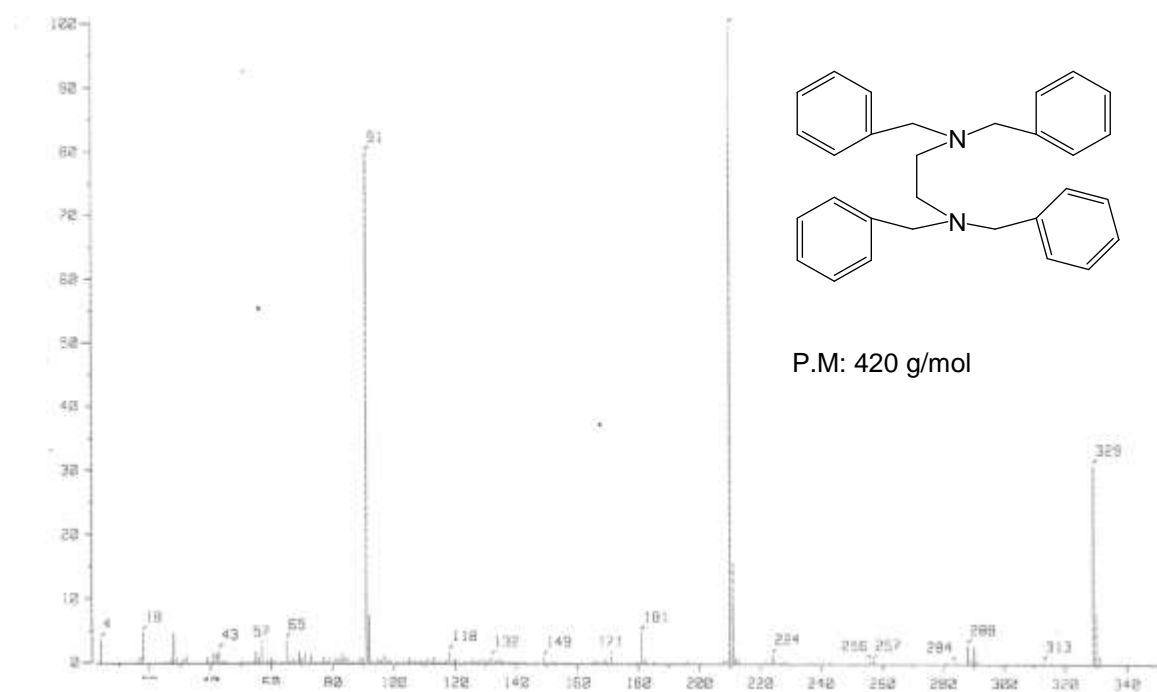


Tabla. 5.1 Resultados del espectro de RMN ¹H para el Ligante 5

Tipo de H ⁺	Multiplicidad	Integración	·
Aromático	Singulete	20 H ⁺	7.2860
Alifático	Singulete	8 H ⁺	3.5152
Alifático Amina	Singulete	4 H ⁺	2.6132

Espectro EM-IE para el ligante 5



Taaba 5.2. Resultados del espectro de EM-IE para el ligante 5

FRAGMENTO	RELACIÓN M/Z
C ₂₃ H ₂₆ N ₂	330
C ₁₅ H ₁₇ N	211
C ₇ H ₇	91

ESPECTRO RMN ^1H para el ligante 6

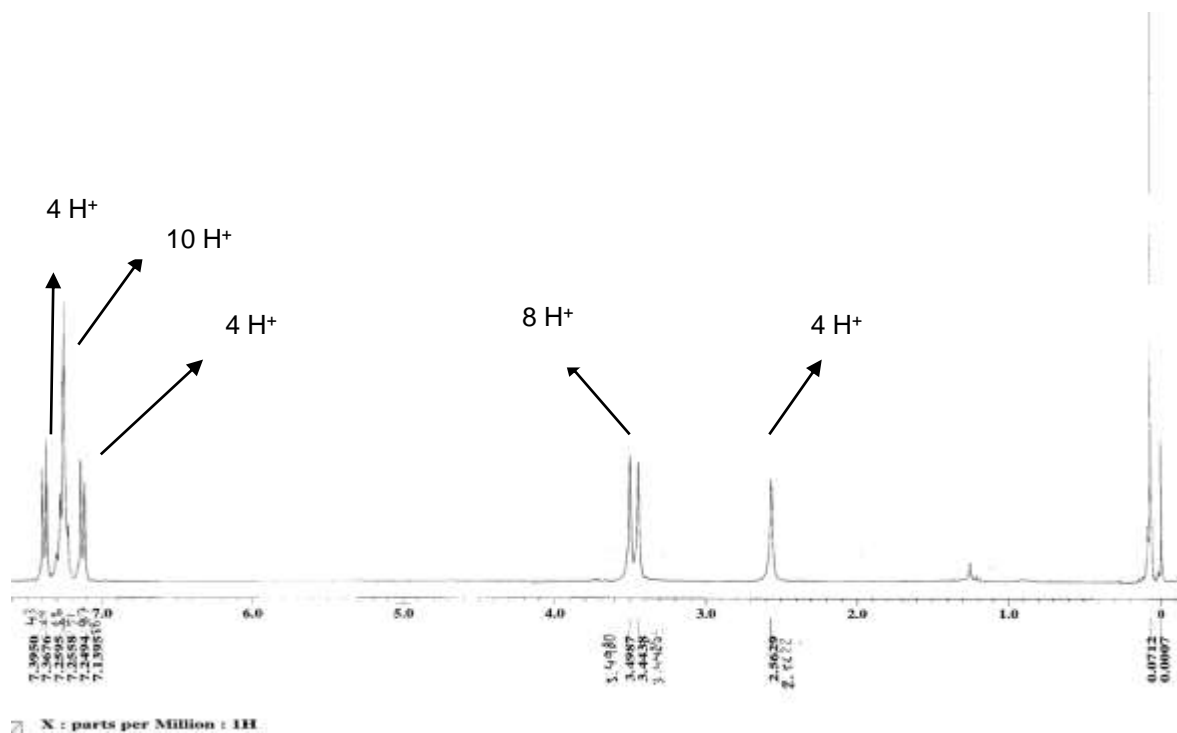


Tabla. 5.1 Resultados del espectro de RMN ^1H para el Ligante 6

Tipo de H ⁺	Multiplicidad	Integración	δ ppm.
Aromático	Singlete	20 H ⁺	7.2860
Alifático	Singlete	8 H ⁺	3.5152
Alifático Amina	Singlete	4 H ⁺	2.6132

Espectro de EMIE para el ligante 6

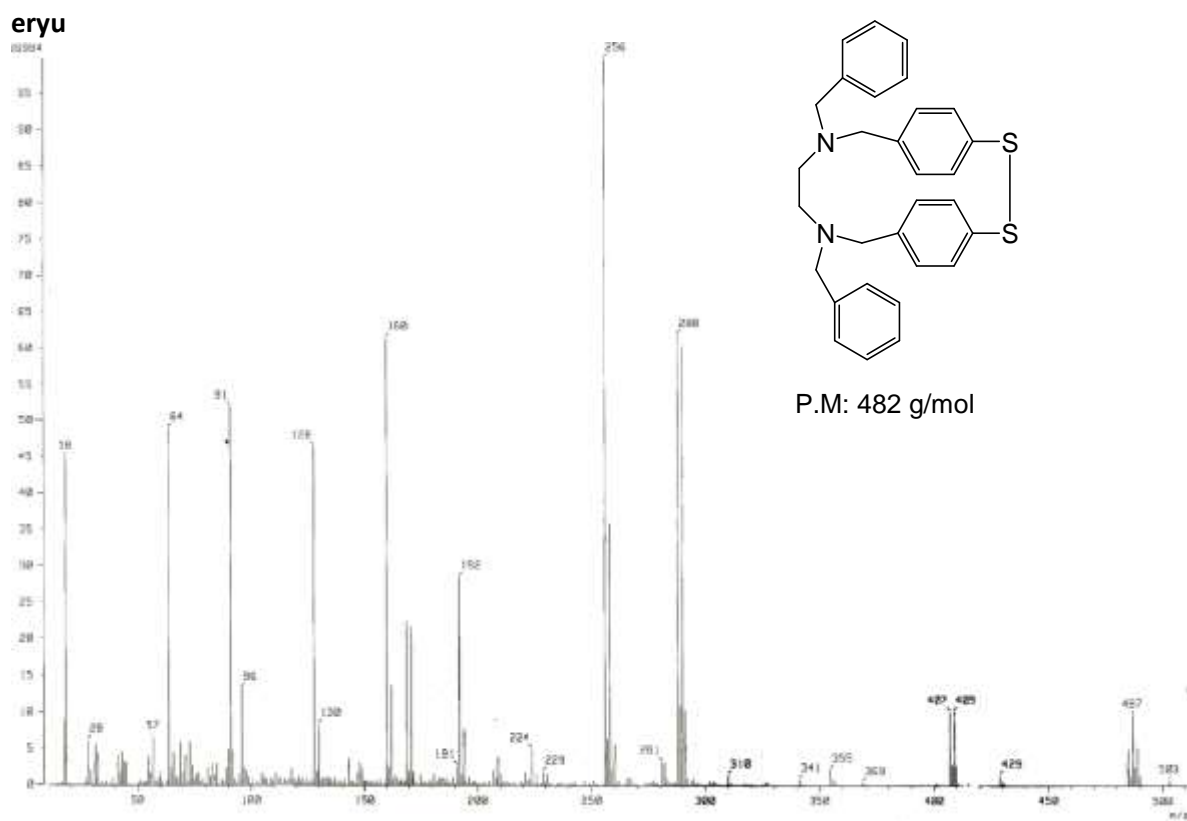


Tabla 6.1 Resultados de EM-IE para el ligante 6

Fragmento	Relación M/Z
$C_{30}H_{30}N_2S_2$	482[M]⁺
$C_{17}H_{20}N_2S$	284
$C_{17}H_{20}N_2$	252
$C_{10}H_{16}N_2$	164
$C_{10}H_{16}N_2$	91