



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**LIGANTES AMINAS/IMINAS SUSTITUIDAS CON FERROCENIL
SELENIO/TELURIO: SÍNTESIS Y COMPLEJACIÓN**

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Química DORANCELLY FERNANDEZ MORENO

**Dr. PANKAJ SHARMA
INSTITUTO DE QUÍMICA**

CIUDAD DE MÉXICO, NOVIEMBRE, 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**LIGANTES AMINAS/IMINAS SUSTITUIDAS CON FERROCENIL
SELENIO/TELURIO: SÍNTESIS Y COMPLEJACIÓN**

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. DORANCELLY FERNANDEZ MORENO

Dr. PANKAJ SHARMA
INSTITUTO DE QUÍMICA



Ciudad de México, Noviembre de 2023

DEDICATORIA

*En memoria de mi padre **Eduardo de Jesús** y mi hermana **Angie Carolina***

*A mi madre **Alba Luz** y a mi hermana **Maria Paula**
A mi motor y razón de vida, mi hijo amado **Emmanuel***

“La gota deshace la piedra, no por su
fuerza sino por su *consistencia*”

-Ovidio

AGRADECIMIENTOS

Al doctor Pankaj Sharma por la confianza depositada para abrirme las puertas de su laboratorio, por su paciencia, guía y apoyo no solo académica sino personal en este proceso de crecimiento.

A los sinodales por sus grandes aportes para el mejoramiento del presente proyecto de investigación.

Al CONAHCyT por la beca otorgada para realizar los estudios de maestría (No. CVU: 1156686).

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, al Instituto de Química y especialmente a los profesores que tuve durante esta formación académica.

Se agradece al personal técnico del Instituto de Química de la UNAM, por las facilidades brindadas.

A la Dra. María del Carmen García González y Dr. Javier Pérez por sus contribuciones en la técnica de espectrometría de masas DART.

Al Dr. Rubén Gaviño Ramírez por sus contribuciones en la resonancia magnética nuclear.

A Leonel Silva por su gran apoyo y amor que ayudaron a permanecer firme durante esta etapa de mi vida.

A Rodary Dymarcuz y Juan Carlos Temich por la confianza, amistad y hermandad que surgió, por los almuerzos y su compañía en las buenas y las malas.

A Claudia P. Villamizar y Bertín Anzaldo por la mentoría, acompañamiento y compartir su conocimiento conmigo, sus consejos ayudaron a desarrollar mis habilidades en el laboratorio.

A todos mis compañeros del laboratorio de inorgánica 2, gracias por su apoyo, compañerismo, enseñanzas y sobre todo por las anécdotas que creamos en estos 2 años.

A la UNAM, por brindarme las instituciones y las herramientas durante mis años de preparación profesional.

Por mi raza hablará el espíritu

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	6
2. ANTECEDENTES	7
2.1. Ferroceno	7
2.2. Organocalcogenuros.....	7
2.3. Iminas.....	8
2.4. Complejos de paladio.....	8
3. HIPÓTESIS	9
4. OBJETIVOS.....	9
4.1. Objetivo General	9
4.2. Objetivos Específicos.....	9
5. SECCIÓN EXPERIMENTAL	9
5.1. Materiales y Reactivos	9
5.2. Equipos.....	10
5.3. Síntesis.....	10
5.3.1. Síntesis de diferrocenil-diselenuro A y diferrocenil-ditelururo B	10
5.3.2. Síntesis de 2-(ferrocenilselenil)etan-1-amina 1 , 2-(ferroceniltelunil)etan-1-amina 2 , 3-(ferrocenilselenil)propan-1-amina 3 y 3-(ferroceniltelunil)propan-1-amina 4	11
5.3.3. Síntesis de (E)-2-(((2-(ferrocenilselenil)etil)imino)metil)fenol 5 , (E)-2-(((2-(ferroceniltelunil)etil)imino)metil)fenol 6 , (E)-2-(((3-(ferrocenilselenil)propil)imino)metil)fenol 7 y (E)-2-(((3-(ferroceniltelunil)propil)imino)metil)fenol 8	11
5.3.4. Síntesis de complejo $\{[(E)-2-(((2-(ferrocenilselenil)etil)imino)metil)fenolato-\kappa^3N,O,Se]cloropaladio(II)\}$ 9	12
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	13
6.1. Síntesis de nuevas aminas, iminas y formación de complejo de Pd.....	13
6.2. Caracterización de los nuevos compuestos	14
6.2.1. Espectrometría de Masas DART.....	14
6.2.2. Espectroscopía Infrarrojo IR-ATR.....	16
6.2.3. Resonancia Magnética Nuclear RMN.....	19
7. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	25
8. REFERENCIAS	26

1. INTRODUCCIÓN

Los calcogenuros, selenio y telurio actúan dependiendo del medio de reacción como nucleófilos o electrófilos, lo que les confiere un carácter anfóterico. Son producidos a gran escala ya que son fáciles de manipular, accesibles y económicos, esto los convierte en precursores convenientes en la síntesis de varios compuestos organoselenio y organotelurio. Estudios recientes de los compuestos organocalcogenados, han proporcionado un uso potencial en la síntesis orgánica moderna,¹ química de ligantes² y bioquímica.³

Los ligantes híbridos organocalcogenuros son de gran interés debido a la presencia de un átomo electrodonador como nitrógeno y un átomo de Se/Te como calcógeno electrodonador débil, los cuales tiene la habilidad de coordinar con metales de transición como Pd,^{4,5} Pt,^{5,6} Ru,⁶ Hg,⁷ Cu.⁸

Las bases de Schiff,⁹ de fórmula (-C=N-), han sido usadas con mayor frecuencia en el mejoramiento del bienestar humano y los sistemas agrícolas debido a su amplio espectro de actividad biológica.¹⁰ Las bases de Schiff que poseen selenio y/o telurio en su estructura muestran un comportamiento único en el área de estudios biológicos como antiinflamatorios,¹¹ analgésicos,¹² antimicrobianos,¹³ entre otras.

Por otra parte, la versatilidad estructural del ferroceno y su carácter electrodonador, facilita la preparación eficiente de ligantes con una amplia variedad estructural y electrónica con un potencial uso en catálisis.^{14,15} La adición del ferroceno aumenta la actividad biológica,¹⁶ al presentar un carácter lipofílico, lo que aumenta la permeabilidad en la membrana celular.

Debido a la importancia biológica y química que presentan el ferroceno y los compuestos organocalcogenados con selenio o telurio, en este trabajo de investigación se estudia la síntesis y caracterización de nuevos ligantes aminas e iminas ferrocenilcalcogenadas Se/Te, además, la formación de complejos de paladio bajo condiciones de reacción óptimas, seguido de su caracterización a través de técnicas espectroscópicas, tales como espectrometría de masas (DART-HRMS), infrarrojo (IR-ATR) y resonancia magnética nuclear RMN de ¹H, ¹³C, ⁷⁷Se y ¹²⁵Te.

En nuestro grupo de investigación es importante el estudio de compuestos calcogenados (Se/Te) y el presente, nos permite obtener una mayor comprensión detallada de las propiedades y estructuras de los compuestos resultantes, contribuyendo así al avance de nuestro conocimiento en este campo específico de investigación y abre la posibilidad a futuros proyectos para evaluar su actividad.

2. ANTECEDENTES

2.1. Ferroceno

El ferroceno, $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_2\text{H}_5)_2]$, está constituida por un átomo de hierro (II) coordinado a dos anillos de ciclopentadienilo (*Cp*). Los orbitales de tipo *d* del (Fe^{+2}) se encuentran traslapados con los orbitales *p* de los anillos *Cp*, formando así la típica estructura de tipo sándwich característica de esta molécula propuesta por Wilkinson y Woodward en 1952¹⁷ (Figura 1). Fue sintetizado por separado por Kealy y Pauson,¹⁸ y Miller y colaboradores en 1951.¹⁹



Figura 1. Estructura tipo sándwich del ferroceno.

Este compuesto forma parte de un conjunto de compuestos llamados *metallocenos*²⁰ que fueron sintetizados usando otros metales de transición. Su descubrimiento, así como su elucidación estructural y el conocimiento de sus propiedades químicas, se considera como el inicio de la química organometálica moderna. Posee propiedades similares a las del benceno, como aromaticidad, estructural²¹, electrónicas²² y su reactividad¹⁷

Cabe mencionar que, la adición del ferroceno aumenta la actividad biológica,¹⁶ al presentar un carácter lipofílico y además, la electronegatividad del grupo ferrocenilo es menor en comparación con el grupo rutenocenilo y fenilo.²³ Lo que significa que el ferroceno posee un mayor carácter electrodonador. La versatilidad estructural del ferroceno permite obtener de manera eficiente ligantes con una amplia variedad estructural y electrónica con un potencial uso en catálisis.^{14,15}

2.2. Organocalcogenuros

El selenio y telurio actúan dependiendo del medio de reacción como nucleófilos o electrófilos, lo que les confiere un carácter anfóterico, ampliando su uso tanto en química orgánica como en inorgánica. Los ligantes multidentados organocalcogénos exhiben la propiedad de base de Lewis.

Los ligantes orgánicos de bajo peso molecular híbridos con átomos de selenio o telurio y nitrógeno (Figura 2), son de gran interés debido a la presencia de un átomo electrodonador de nitrógeno y un átomo electrodonador débil Se/Te, facilitando la coordinación con metales de transición de diversa naturaleza y estado de oxidación de forma bidentada.²⁴

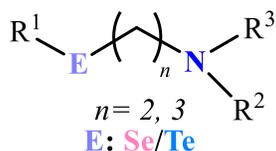


Figura 2. Estructura de organocalcogenuros Se/Te híbridos con N.

Estudios recientes de los compuestos organocalcogenados han proporcionado a estos compuestos un uso potencial en la síntesis orgánica moderna,¹ materiales semiconductores,²⁵ química de ligantes²⁶ y bioquímica.³

Una de las características más relevantes y ventajosas que tienen los calcógenos

Se y Te sobre su análogo azufre (S) es la posibilidad de caracterización de sus derivados mediante sus isótopos activos en RMN, ⁷⁷Se y ¹²⁵Te y la posibilidad de observar su contribución isotópica en espectrometría de masas.

2.3. Iminas

Las iminas, de fórmula general $R^1R^2C=NR^3$ son conocidos también como bases de Schiff o azometino, en honor al químico alemán, Hugo Schiff, quien desarrolló la reacción en 1864.⁹

Las bases de Schiff son una de las moléculas más estudiadas gracias a que favorecen sintetizar y agregar otros grupos electrodonadores como N, O, P y S como parte de su estructura molecular (Figura 3).²⁷ También, existen reportes de bases de Schiff incluyendo átomos de Se y Te, que aportan mayor denticidad y les atribuye actividad biológica como antiinflamatorios,¹¹ analgésicos,¹² antimicrobianos,¹³ anticonvulsivo,²⁸ antituberculoso,²⁹ anticancerígeno,³⁰ antioxidante,⁸ entre otros. Las bases de Schiff que contienen átomos de Se y Te más grandes también presentan aplicaciones como sensores, diodos emisores de luz y celdas solares.³¹

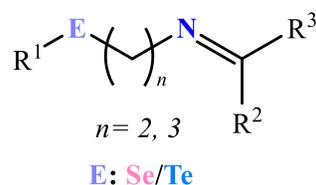


Figura 3. Estructura de bases de Schiff organocalcogenadas Se/Te.

2.4. Complejos de paladio

Los ligandos sustituidos con organocalcógenos que contienen metales se conocen desde principios del siglo XIX, mucho antes del informe de los ligandos de base de Schiff.³² Debido a su capacidad de electrodonación σ pueden formar fácilmente compuestos de coordinación con diferentes centros metálicos como paladio,^{2,33,34} rutenio³⁵, rodio,³⁵ iridio,³⁵ oro,³⁶ plata³⁴, cobre,³⁷ y hierro.³⁸ Estos complejos pueden tener aplicación como catalizadores eficientes en diversas transformaciones orgánicas.^{6,7,39,40}

Las bases de Schiff calcogenadas se han introducido principalmente como agentes quelantes con metales del bloque *d* y exhiben un comportamiento de unión de forma bidentada, tridentada e incluso multidentada cuando contienen conjuntos de átomos electrodonadores híbridos como “duros” (N, O) y “blandos” (Se/Te) que facilitan la estabilización del ion metálico central en sus estados de oxidación inferiores y superiores.^{7,27} Algunos metales son Pd,^{4,5} Pt,^{5,6} Ru,⁶ Hg,⁷ Cu.⁸

Los ligantes calcogenados han sido estudiados recientemente para diseñar complejos de Pd utilizados como varios tipos de catalizadores eficientes en diversas transformaciones orgánicas debido a su capacidad de ajustar las propiedades del centro metálico variando su entorno inmediato y distante.^{7,33,40}

3. HIPÓTESIS

Si se funcionalizan los compuestos organocalcogenados de selenio y/o telurio que contengan átomos de nitrógeno con el ferroceno, entonces se pueden obtener nuevas aminas e iminas derivadas para utilizarlas como ligantes con diferente denticidad.

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo General

Sintetizar y caracterizar nuevos ligantes aminas/iminas organoselenurados y organotelurados conteniendo ferroceno y coordinar a paladio.

4.2. Objetivos Específicos

- I. Sintetizar los ligantes ferrocenil calcogenuros (Se/Te) que contengan nitrógeno de grupo amino 2-(ferrocenilselenil)etan-1-amina **1**, 2-(ferroceniltelunil)etan-1-amina **2**, 3-(ferrocenilselenil)propan-1-amina **3** y 3-(ferroceniltelunil)propan-1-amina **4** y nitrógeno de grupo imino, (*E*)-2-(((2-(ferrocenilselenil)etil)imino)metil)fenol **5**, (*E*)-2-(((2-(ferroceniltelunil)etil)imino)metil)fenol **6**, (*E*)-2-(((3-(ferrocenilselenil)propil)imino)metil)fenol **7** y (*E*)-2-(((3-(ferroceniltelunil)propil)imino)metil)fenol **8**.
- II. Evaluar la formación del complejo de paladio $\{[(E)-2-(((2-(ferrocenilselenil)etil)imino)metil)fenolato-\kappa^3 N, O, Se]cloropaladio(II)\}$ **9** a partir del ligante (*E*)-2-(((2-(ferrocenilselenil)etil)imino)metil)fenol **5**
- III. Caracterizar las nuevas aminas, iminas y complejo a través de técnicas espectroscópicas, tales como espectrometría de masas (DART y HRMS), infrarrojo (IR-ATR) y resonancia magnética nuclear RMN de ¹H, ¹³C, ⁷⁷Se y ¹²⁵Te.

5. SECCIÓN EXPERIMENTAL

5.1. Materiales y Reactivos

En este proyecto, se usan líneas mixtas vacío/nitrógeno N₂ y de tubos Schlenk. Los reactivos empleados durante las reacciones son obtenidos en Sigma-Aldrich, Thermo Fisher Scientific. Ferroceno (98%), tetrahidrofurano THF (anhidro 250 ppm BHT >99.9%), *tert*-butil-litio (solución 1.9 M en pentano), selenio Se⁰ (malla -100, 99.99%), telurio Te⁰ (malla -30, 99.99%), sulfato de sodio (Na₂SO₄, >99%), etanol (95%), borohidruro de sodio (NaBH₄, >99%) hidróxido de sodio (97%), clorhidrato de 2-cloroetilamina (99%), clorhidrato de 3-

cloropropilamina (98%), 2-hidroxibenzaldehído (98%), potasio tetracloropaladato(II) ($K_2[PdCl_4]$, 98%). El selenio y el telurio fueron previamente tratados con ácido clorhídrico concentrado para remover óxidos superficiales.

Los disolventes empleados en las reacciones y las purificaciones, tales como THF, *n*-hexano, acetato de etilo, diclorometano, acetona y etanol fueron secados mediante procedimientos estándar antes de ser usados y se destilaron en atmósfera de nitrógeno.⁴¹

Todos los compuestos fueron purificados mediante cromatografía de columna usando como fase estacionaria sílica gel (malla 230:400) u óxido de aluminio Al_2O_3 (malla 150) y como eluyentes, diferentes mezclas de *n*-hexano, acetato de etilo, diclorometano y metanol o bien, por diferencia de solubilidad.

5.2. Equipos

Los espectros de masas se obtuvieron en un espectrómetro de alta resolución JEOL AccuTOF JMS-T 100LC, con el método ionización de análisis directo en tiempo real (DART).

Los espectros de absorción del infrarrojo (IR) se registraron en un equipo Bruker-Alpha-p ATR en la región de $4000-400\text{ cm}^{-1}$.

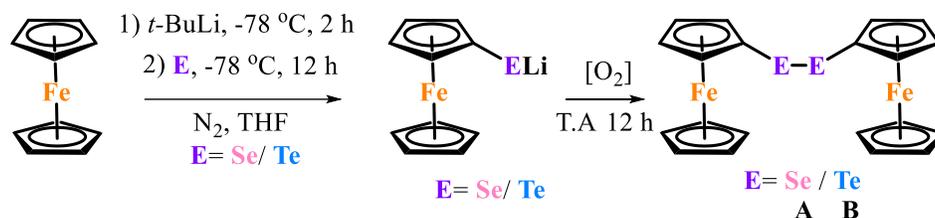
Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón (RMN de 1H), carbono (RMN de ^{13}C), selenio (RMN de ^{77}Se) y telurio (RMN de ^{125}Te), se adquirieron en los equipos Bruker Avance III 400 MHz (400 MHz 1H , 100.613 MHz $^{13}C\{^1H\}$, 76.311 MHz ^{77}Se , 94.690 MHz ^{125}Te), Bruker Avance 300 MHz y Bruker Fourier 300 MHz (300 MHz 1H , 75.468 MHz $^{13}C\{^1H\}$, 76.311 MHz ^{77}Se , 94.62 MHz ^{125}Te). El disolvente empleado fue cloroformo deuterado $CDCl_3$ al 99.8%. Los valores de desplazamiento químico (δ) se expresan en ppm.

5.3. Síntesis

5.3.1. Síntesis de diferrocenil-diselenuro **A** y diferrocenil-ditelururo **B**

En la primera etapa, se añadió ferroceno (1 g, 5.3 mmol) en 20 mL de tetrahidrofurano seco (THF) a un tubo Schlenk previamente purgado bajo un flujo de N_2 a $-78^\circ C$, luego se añadió gota a gota *tert*-butil litio (3.5 mL, 5.23 mmol) con agitación durante 2 horas para formar ferrocenil litio en el medio de reacción. Transcurrido el tiempo de reacción, se añadió el correspondiente calcógeno, selenio (0.394 g, 5 mmol) o telurio (0.638 g, 5 mmol) a $-78^\circ C$ y se agitó en atmósfera inerte durante 12 horas. Se permitió la entrada de oxígeno del ambiente para la oxidación de la sal de ferrocenilcalcogenuro de litio, se añadió 10 mL de agua y se dejó en agitación durante 12 horas.⁴²

Se realizó una extracción en un sistema de agua-diclorometano (25 mL x 3), la fase orgánica fue secada sobre sulfato de sodio (Na_2SO_4), se evaporó el disolvente y se purificó mediante columna de sílica 230-400 en un sistema hexano:acetato de etilo en diferentes proporciones y se obtuvo el diferrocenil-diselenuro **A** y diferrocenil-ditelururo **B** como un sólido de color naranja con un rendimiento del 40 % (Esquema 1).



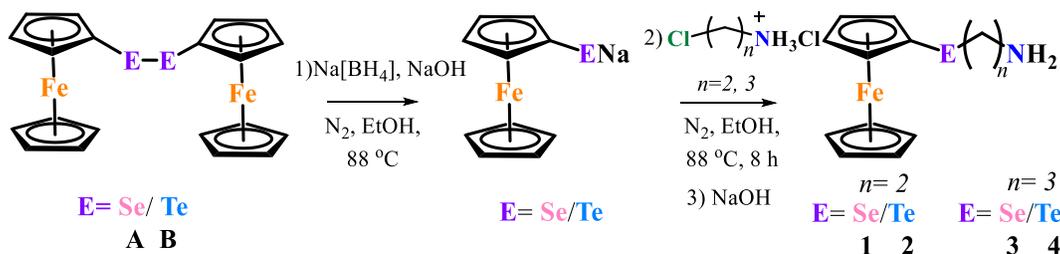
Esquema 1. Síntesis de diferochenil-diselenuro **A** y diferochenil-diteluro **B**.

5.3.2. Síntesis de 2-(ferrocenilselenil)etan-1-amina **1**, 2-(ferrocenitelunil)etan-1-amina **2**, 3-(ferrocenilselenil)propan-1-amina **3** y 3-(ferrocenitelunil)propan-1-amina **4**

En un montaje de matraz de tres bocas bajo atmósfera de N_2 con reflujo, se añadió diferochenil-diselenuro **A** (0.2 g, 0.38 mmol) o diferochenil-diteluro **B** (0.2 g, 0.32 mmol) disueltos en etanol (40 mL); a continuación, se adicionó tetrahidrobórato de sodio ($\text{Na}[\text{BH}_4]$, 0.291 g, 8 mmol) e hidróxido de sodio (NaOH , 0.154 g, 4 mmol); la solución se tornó de un color incoloro. Después, se añadió la correspondiente amina [(clorhidrato de 2-cloroetilamina **1**: 0.088 g, 0.8 mmol/**2**: 0.091 g, 0.8 mmol) o (clorhidrato de 3-cloropropilamina **3**: 0.1 g, 0.8 mmol/**4**: 0.085 g, 0.6 mmol)]; la reacción se dejó con agitación y se llevó a reflujo por 8 h.

Se realizó una extracción en un sistema de agua-diclorometano (20 mL x 3), fue secado sobre Na_2SO_4 , la fase orgánica fue evaporada y el producto se purificó mediante una columna de óxido de aluminio, como eluyente se utilizó un sistema de disolventes, primero hexano:acetato de etilo (9:1) obteniendo el precursor **A** o **B** sin reaccionar. Después se usó metanol para la obtención de la amina en forma de sal, el clorhidrato fue ajustado a un $\text{pH}=14$ con NaOH y la mezcla se agitó hasta la precipitación del cloruro de sodio (NaCl), el precipitado se filtró y a la solución se realizó una extracción con diclorometano (30 mL), fue secado sobre Na_2SO_4 , el extracto de diclorometano fue evaporado (Esquema 2).

Se obtuvieron los productos 2-(ferrocenilselenil)etan-1-amina **1**, 2-(ferrocenitelunil)etan-1-amina **2**, 3-(ferrocenilselenil)propan-1-amina **3** y 3-(ferrocenitelunil)propan-1-amina **4**, aceites de color amarillo y naranja con rendimientos entre 38-77%.



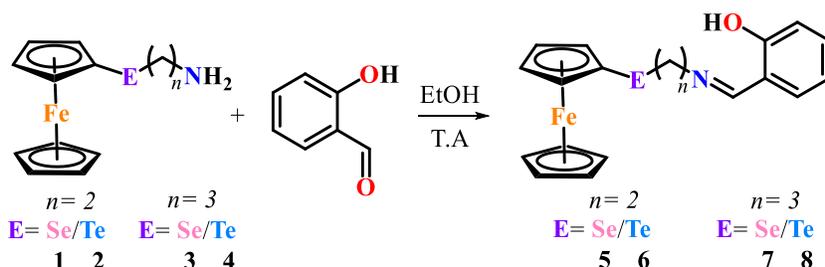
Esquema 2. Síntesis de 2-(ferrocenilselenil)etan-1-amina **1**, 2-(ferrocenitelunil)etan-1-amina **2**, 3-(ferrocenilselenil)propan-1-amina **3** y 3-(ferrocenitelunil)propan-1-amina **4**.

5.3.3. Síntesis de (*E*)-2-(((2-(ferrocenilselenil)etil)imino)metil)fenol **5**, (*E*)-2-(((2-(ferrocenitelunil)etil)imino)metil)fenol **6**, (*E*)-2-(((3-(ferrocenilselenil)propil)imino)metil)fenol **7**, (*E*)-2-(((3-(ferrocenitelunil)propil)imino)metil)fenol **8**

(ferrocenilselenil)propil)imino)metil)fenol **7** y (E) -2-(((3-ferroceniltelunil)propil)imino)metil)fenol **8**

En un Schlenk, se introdujo [2-(ferrocenilselenil)etan-1-amina **1** (0.08 g, 0.25 mmol), 2-(ferroceniltelunil)etan-1-amina **2** (0.12 g, 0.28 mmol), 3-(ferrocenilselenil)propan-1-amina **3** (0.053 g, 0.16 mmol) y 3-(ferroceniltelunil)propan-1-amina **4** (0.061 g, 0.16 mmol)] en etanol anhidro (5 mL). Se añadió gota a gota una solución de 2-hidroxibenzaldehído [(**1**, 0.026 mL; 0.21 mmol), (**2**, 0.036 mL, 0.29 mmol), (**3**, 0.017 mL, 0.14 mmol) y (**4**, 0.018 mL, 0.15 mmol) disuelto en etanol anhidro (5 mL) y se agitó a temperatura ambiente por 8h (Esquema 3)⁴.

Al finalizar la reacción, el disolvente se evaporó y fueron obtenidos los compuestos (E) -2-(((2-(ferrocenilselenil)etil)imino)metil)fenol **5**, (E) -2-(((2-(ferroceniltelunil)etil)imino)metil)fenol **6**, (E) -2-(((3-(ferrocenilselenil)propil)imino)metil)fenol **7** y (E) -2-(((3-(ferroceniltelunil)propil)imino)metil)fenol **8**, como aceites color naranja y café con rendimientos de 32-56%.

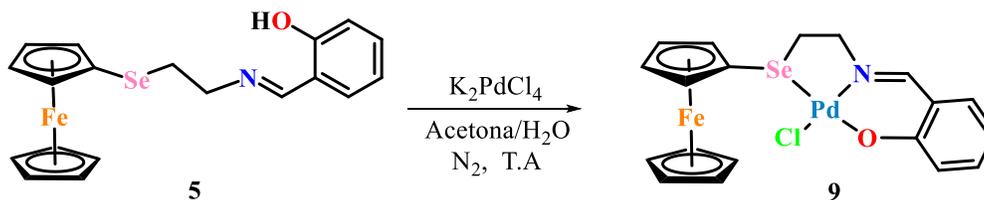


Esquema 3. Síntesis de (E) -2-(((2-(ferrocenilselenil)etil)imino)metil)fenol **5**, (E) -2-(((2-(ferroceniltelunil)etil)imino)metil)fenol **6**, (E) -2-(((3-(ferrocenilselenil)propil)imino)metil)fenol **7** y (E) -2-(((3-(ferroceniltelunil)propil)imino)metil)fenol **8**.

5.3.4. Síntesis de complejo $\{[(E)$ -2-(((2-(ferrocenilselenil)etil)imino)metil)fenolato- $\kappa^3N,O,Se]$ cloropaldio(II)} **9**

En un tubo Schlenk previamente purgado con N_2 , se añadió una solución del ligante (E) -2-(((2-(ferrocenilselenil)etil)imino)metil)fenol **5** (0.03 g, 0.726 mmol) en acetona (20 mL) con una solución acuosa de $K_2[PdCl_4]$ (0.077 g, 0.23 mmol) en agua desgasificada (5 mL). La mezcla adquirió un color rojo oscuro y se agitó por 12 h.⁴

Tras finalizar la reacción, se filtró en celita con diclorometano y fue secado sobre Na_2SO_4 , el disolvente fue evaporado a vacío (Esquema 4). Se obtuvo el complejo **9**, un sólido de color rojo con rendimiento del 59%.



Esquema 4. Síntesis de complejo de paladio $\{[(E)-2-(((2-(ferrocenilselenil)etil)imino)metil)fenolato-\kappa^3N,O,Se]cloropaladio(II)\}$ **9**.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Síntesis de nuevas aminas, iminas y formación de complejo de Pd

Se llevó a cabo la síntesis de diferrocenil diselenuro **A** y diferrocenil ditelururo **B** descrito en el Esquema 1. Posteriormente, se realizó la reducción de los compuestos anteriores, seguido de una sustitución nucleofílica a clorhidrato de 2-cloroetilamina y clorhidrato de 3-cloropropilamina respectivamente, descrito en el Esquema 2, se obtuvieron los cuatro nuevos productos 2-(ferrocenilselenil)etan-1-amina **1**, 2-(ferroceniltelunil)etan-1-amina **2**, 3-(ferrocenilselenil)propan-1-amina **3** y 3-(ferroceniltelunil)propan-1-amina **4**, aislados como aceites color amarillo y naranja claro, con rendimientos de 77, 74, 37 y 38% respectivamente. Se almacenaron a temperatura baja y atmósfera de nitrógeno debido a su alta sensibilidad a la oxidación por exposición al aire, humedad y luz.

Los cuatro nuevos compuestos imínicos (*E*)-2-(((2-(ferrocenilselenil)etil)imino)metil)fenol **5**, (*E*)-2-(((2-(ferroceniltelunil)etil)imino)metil)fenol **6**, (*E*)-2-(((3-(ferrocenilselenil)propil)imino)metil)fenol **7** y (*E*)-2-(((3-(ferroceniltelunil)propil)imino)metil)fenol **8**, fueron sintetizados por condensación con 2-hidroxibenzaldehído bajo las condiciones del Esquema 3, se aislaron como aceites de color naranja y café claro, con rendimientos de 56, 39, 32, y 32% respectivamente y fueron estables a temperatura ambiente.

Se sintetizó el complejo $\{[(E)-2-(((2-(ferrocenilselenil)etil)imino)metil)fenolato-\kappa^3N,O,Se]cloropaladio(II)\}$ **9** a partir del ligante (*E*)-2-(((2-(ferrocenilselenil)etil)imino)metil)fenol **5**, con $K_2[PdCl_4]$ como fuente de paladio (II) como se ilustró en el Esquema 4, se obtuvo un sólido color rojo, con rendimiento del 59% y estable a temperatura ambiente. Los compuestos **1-8** presentaron solubilidad en metanol y etanol, parcialmente solubles en cloroformo y acetona e insolubles en *n*-hexano, acetato de etilo, acetonitrilo y diclorometano. Por otro lado, el complejo **9** fue soluble en diclorometano y acetonitrilo.

En la Figura 4 se resumen las estructuras planteadas de las moléculas sintetizadas.

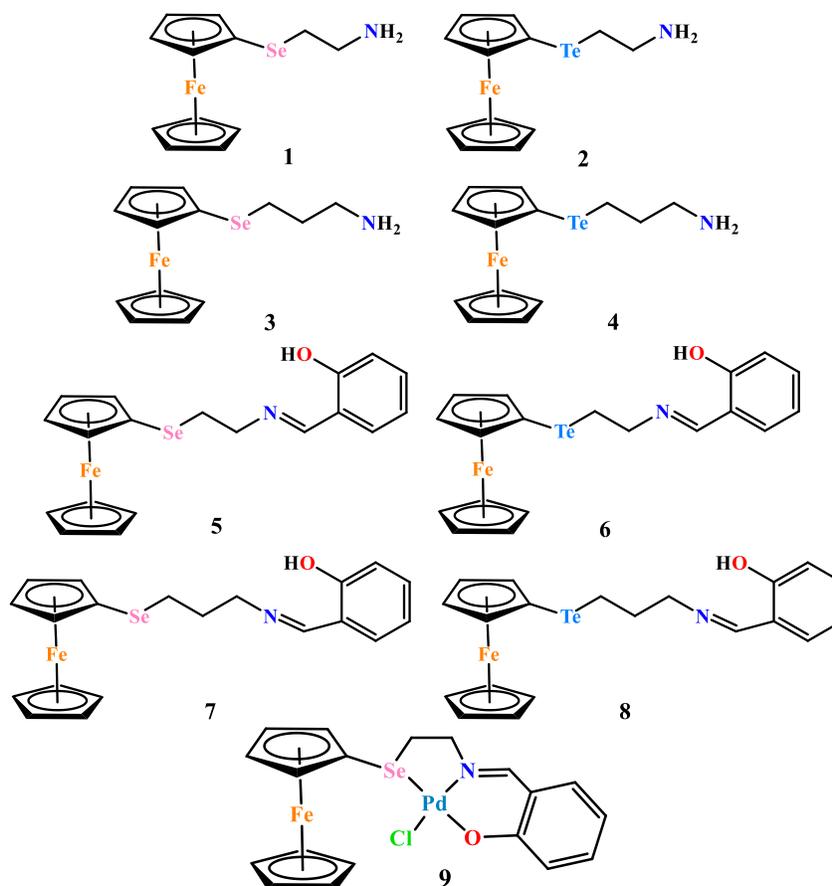


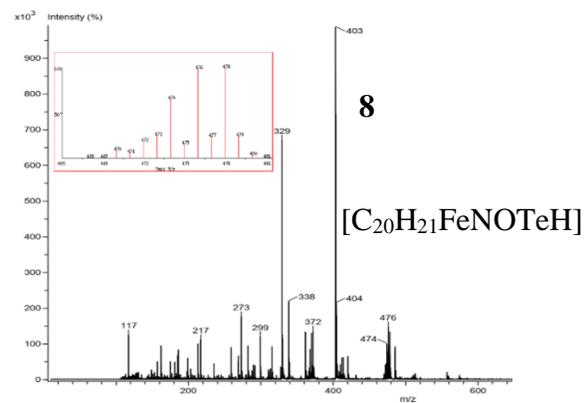
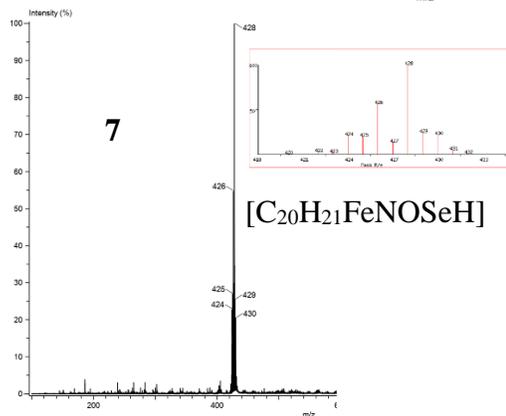
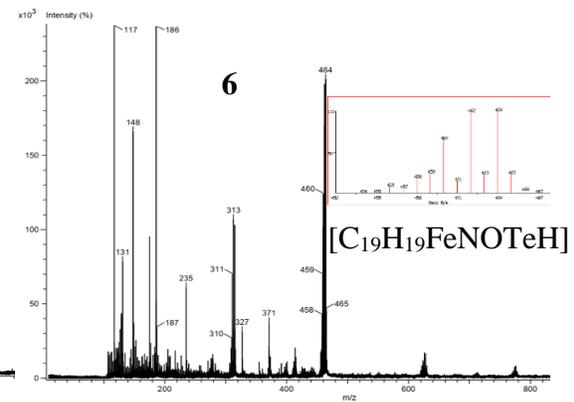
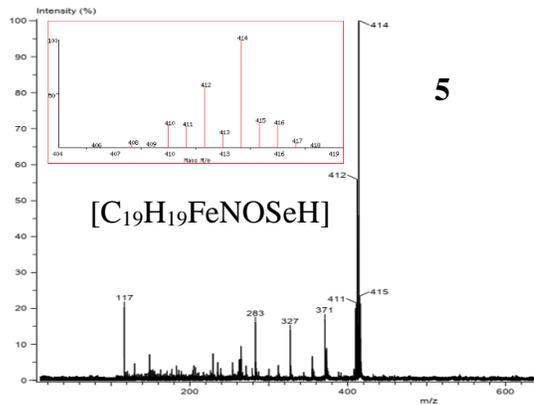
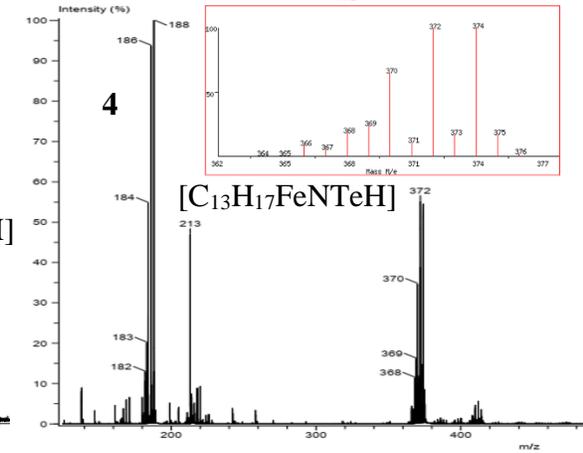
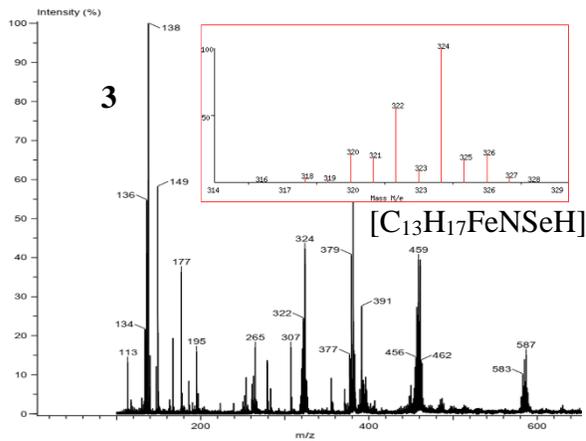
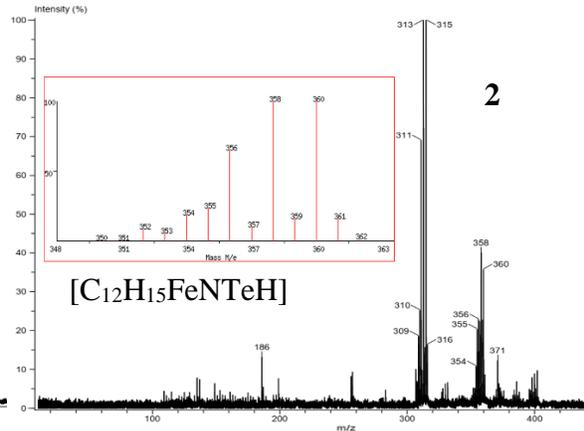
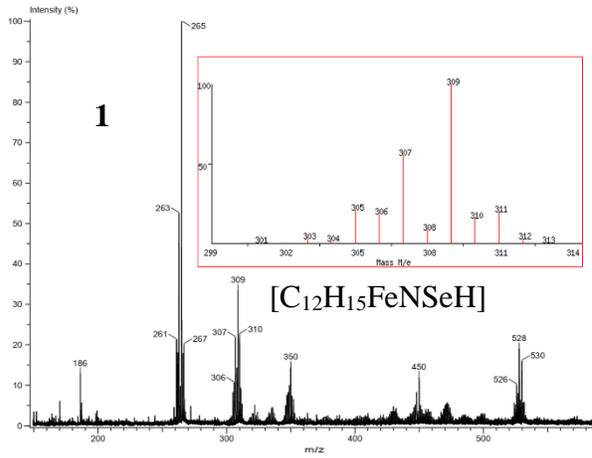
Figura 4. Estructuras de moléculas sintetizadas.

6.2. Caracterización de los nuevos compuestos

La identificación y caracterización de los compuestos sintetizados se llevó a cabo a través de diferentes técnicas espectroscópicas como la espectrometría de masas (MS, HRMS), espectroscopia infrarroja con reflectancia total atenuada (IR-ATR) y la resonancia magnética nuclear (RMN de ^1H , ^{13}C , ^{77}Se o ^{125}Te). A continuación, se describen brevemente algunos datos relevantes de los datos obtenidos.

6.2.1. Espectrometría de Masas DART

En la Figura 5, se presentan los espectros de masas DART y los patrones isotópicos calculados característicos del selenio y telurio para de los compuestos **1-9**. Se observó que el ión molecular protonado $[\text{M}+\text{H}]^+$ para cada uno de los compuestos con una relación masa/carga de 305 m/z (34%) **1**, 358 m/z (41%) **2**, 324 m/z (43%) **3**, 372 m/z (56%) **4**, 414 m/z (100%) **5**, 462 m/z (20%) **6**, 428 m/z (100%) **7** y 476 m/z (14%) **8** y 554 m/z (5%) **9** respectivamente. La masa exacta de los picos moleculares y la fórmula se midió adicionalmente utilizando HRMS.



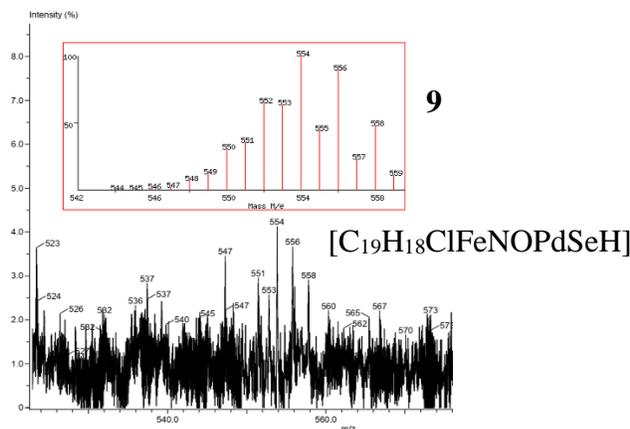


Figura 5. Espectros de masas DART y patrón isotópico teórico de los compuestos **1-9**.

6.2.2. Espectroscopía Infrarrojo IR-ATR

En la Tabla 1, se muestran los datos obtenidos por IR-ATR y la caracterización de las bandas características de los espectros correspondientes a las frecuencias vibracionales de los grupos funcionales N–H, C–N, Se/Te–C de los compuestos **1-4** en la Figura 6. O–H, C=N, Se/Te–C de los compuestos **5-8** en la Figura 7; y O–H, C=N, Se–C del complejo **9** en la Figura 8.

En los espectros infrarrojo (Figura 6) se evidencia la formación de los compuestos **1-4**, se observaron las bandas que corresponden al estiramiento asimétrico y simétrico de la tensión de los dos enlaces N–H de la amina primaria en la región de 3365 y 3275 cm^{-1} respectivamente. Además, se identificaron las dos bandas de la deformación en el plano de la flexión del enlace N–H en 1648 y 1408 cm^{-1} . La banda característica a la vibración del enlace C–N se situó entre 1136 y 1149 cm^{-1} , y, las bandas asociadas a la vibración del enlace formado en la reacción Se–C y Te–C se observaron entre 487 y 480 cm^{-1} .⁴³

Por otra parte, los espectros IR-ATR de los compuestos **5-8**, evidencian que la reacción de condensación se produjo de manera exitosa debido a que no se observaron las bandas características de las frecuencias vibracionales de los precursores utilizados descritas anteriormente, específicamente el estiramiento asimétrico y simétrico N–H del grupo amina de los nuevos compuestos **1-4** y la vibración del enlace C=O del grupo aldehído del precursor 2-hidroxibenzaldehído (Figura 7).

En los compuestos **5-7**, se observó la frecuencia de vibración del grupo hidroxilo O–H como una banda débil en la región de 3290, 3376 y 3377 cm^{-1} respectivamente, lo cual es consistente con la formación de un enlace de hidrógeno intramolecular entre el átomo de oxígeno del grupo hidroxilo y el nitrógeno del grupo imino. En el compuesto **8** no se observó esta banda (Figura 7). La presencia de enlaces de hidrógeno intramoleculares puede llevar las frecuencias de estiramiento O–H a la región de 3550-3200 cm^{-1} y es consistente con frecuencias reportadas para bases de Schiff de hidroxialdehídos similares.^{4,10,44}

También, en los espectros infrarrojo de los compuestos **5-8**, se observó una banda fuerte correspondiente al estiramiento del grupo imino C=N en la región de 1714 y 1566 cm^{-1} . El comportamiento de las bandas se debe a la interacción entre el hidrógeno fenólico y el nitrógeno de la imina formando un enlace de hidrógeno que estabiliza este enlace.^{4,10,45} La

frecuencia de vibración del enlace Se–C y Te–C se asignó a la banda en la región de 494 cm⁻¹ para **5** y **7**, 493 cm⁻¹ para **6** y 484 cm⁻¹ para **8** (Figura 7).

En la Figura 8, se presenta el espectro IR-ATR del complejo **9**, donde se destaca la ausencia de la banda de vibración del grupo hidroxilo O–H, presente en el ligante **5** (Figura 7), en la región de 3290 cm⁻¹, indicando la posible desprotonación del grupo hidroxilo O–H fenólico durante la formación del complejo.⁴

Además, se observó un desplazamiento de la banda C=N de 47 cm⁻¹ (1566 cm⁻¹ en el ligante **5** y 1613 cm⁻¹ en el complejo **9**) lo cual es consistente con la coordinación con el metal Pd vía N como se ha reportado para complejos de paladio de bases de Schiff de iminas calcogenadas similares.^{4,46} La banda de la contribución de la vibración del enlace Se–C también sufre un desplazamiento de 23 cm⁻¹, indicando que hay coordinación a Pd vía Se (Figura 7 y Figura 8).

Las otras bandas de IR-ATR aparecieron a números de onda característicos para los compuestos sintetizados. Las observaciones anteriores son consistentes con la formación de los nuevos compuestos **1-9** y evidencia que el ligante **5** se coordinó con el Pd(II) central de forma desprotonado a través de nitrógeno imino, selenio y oxígeno (N, Se, O) en un modo tridentado.^{4,39,40}

Tabla 1. Datos obtenidos de espectroscopía infrarroja IR-ATR para los compuestos **1-9**.

Compuesto	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{N-H})$	$\delta(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{Se/Te-C})$
1	-	3323	1648-1408	1148	-	487
2	-	3275	1570-1463	1136	-	480
3	-	3365-3292	1576-1466	1149	-	485
4	-	3351-3279	1571-1465	1137	-	483
5	3290	-	-	-	1566	494
6	3376	-	-	-	1558	493
7	3377	-	-	-	1560	494
8	N.O.	-	-	-	1714	484
9	N.O.	-	-	-	1613	485

Desplazamientos en (cm⁻¹). Nomenclatura: ν = estiramiento; δ = deformación en el plano.

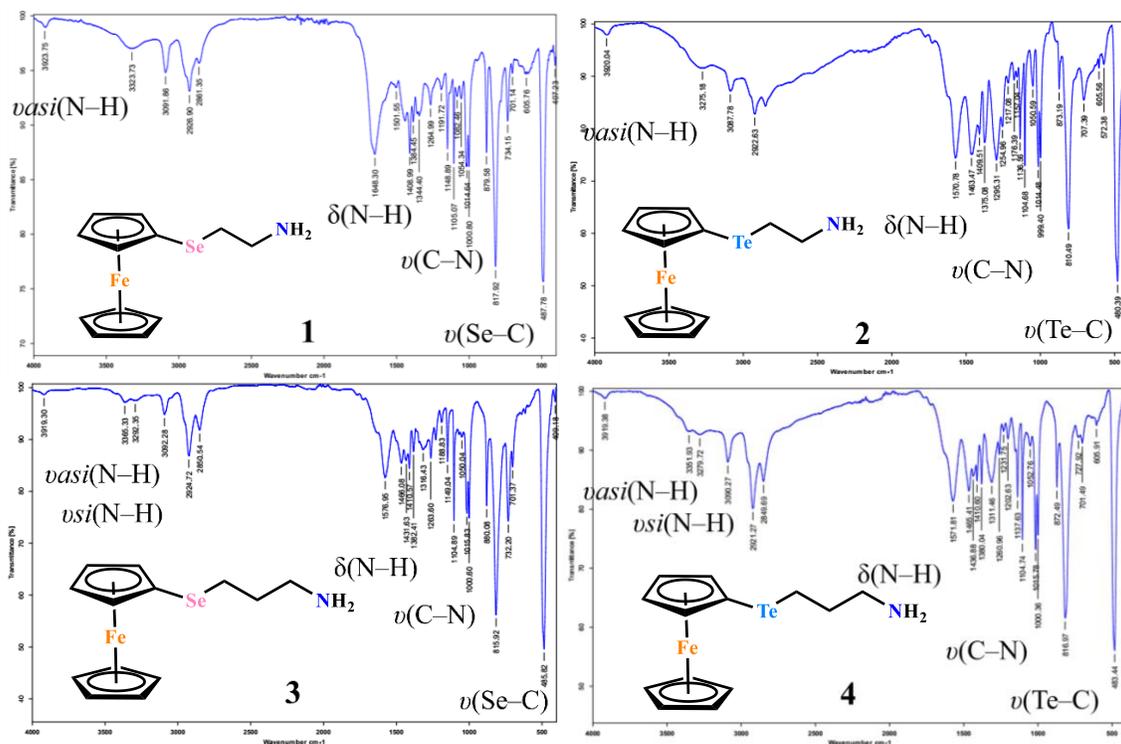


Figura 6. Espectros IR-ATR de las nuevas aminas 1-4.

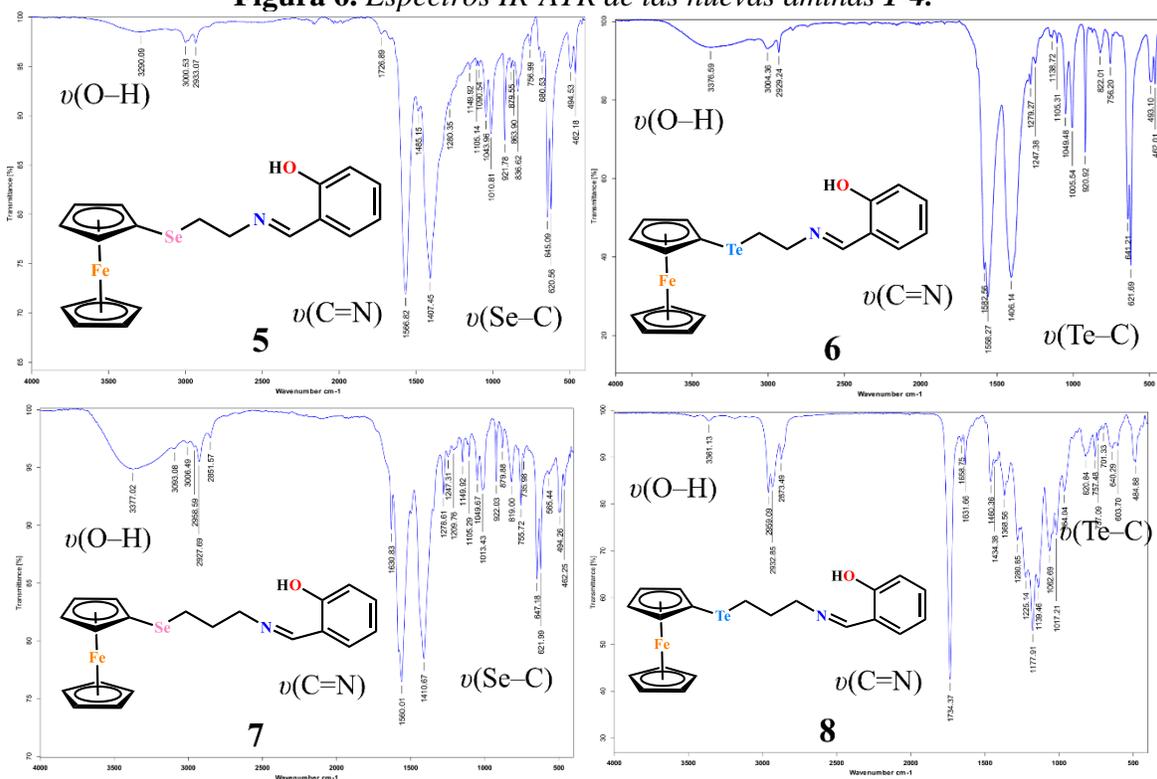


Figura 7. Espectros IR-ATR de las nuevas bases de Schiff 5-8.

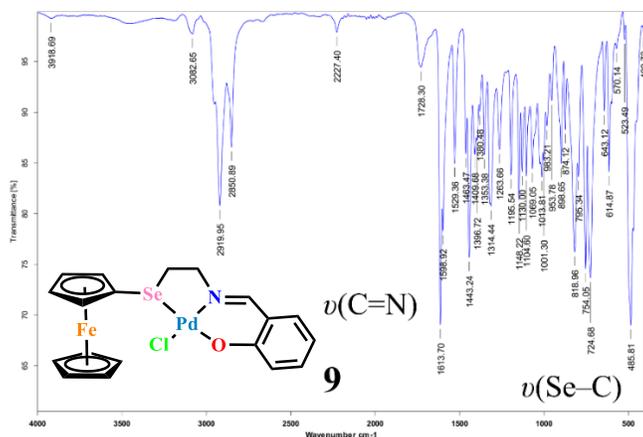


Figura 8. Espectro IR-ATR de complejo **9**.

6.2.3. Resonancia Magnética Nuclear RMN

6.2.3.1. RMN de ^1H

En la Tabla 2, se muestran los desplazamientos químicos de RMN de ^1H obtenidos para los compuestos **1-9**. Las señales y la integración de los espectros RMN de ^1H para los compuestos **1-9** son coherentes con las estructuras mostradas en la Figura 4. En la Figura 9, se ilustra el espectro RMN de ^1H para el compuesto **1**, la Figura 10 y la Figura 11, muestran los espectros RMN de ^1H para el ligante **5** y el complejo **9** respectivamente.

En los espectros RMN de ^1H de los compuestos **1-3**, se observó la señal característica para los dos protones del grupo amino $-\text{NH}_2$ como una señal ancha que integra para dos protones a 1.38 y 1.25 ppm, en el compuesto **4** no se observó esta señal por traslapo con disolventes residuales.

También, en los RMN de ^1H de los compuestos **1**(Figura 9) y **2**, se obtuvieron señales triples que integraron para 2 protones en un desplazamiento químico de 2.82 y 2.92 ppm respectivamente asignadas a los protones H_h adyacentes del N de la cadena alifática $n=2$, estas señales presentaron constantes de acoplamiento de $J_{\text{HH}}= 6-7$ Hz, indicando su acoplamiento con los protones H_g adyacentes a Se y Te, se mostraron como señales triples que integran a 2H a un desplazamiento químico de 2.65 y 2.69 ppm.⁴³

Asimismo, En los espectros RMN de ^1H de los compuestos **3** y **4**, se observaron tres señales, una triple, quinteto y triple, respectivamente, su integración fue de 2 protones cada una, y desplazamientos químicos a 2.62 y 2.63 ppm; 1.74 y 1.85 ppm, 2.74 y 2.71 ppm respectivamente, asignadas como H_g , H_h y H_i para la cadena alifática $n=3$.

La presencia de átomos de Se o Te a menudo muestran acoplamientos con otros núcleos como ^1H , ^{13}C , ^{31}P , etc, y se pueden llegar a confundir como impurezas. En los compuestos **1-9** dio como resultado señales satélite en los espectros de RMN ^1H en las señales correspondientes a H_g (Figura 9, Figura 10, Figura 11)³⁴ De la misma manera, en los compuestos **1-9** se encontraron desplazadas a mayor frecuencia las señales correspondientes a los protones H_g para $n=2$ y H_i en $n=3$ debido al efecto inductivo que ejerce el nitrógeno hacia la cadena alifática (Tabla 2).

En los desplazamientos químicos de los espectros RMN de ^1H de los compuestos **1-8**, se observaron dos señales triples que integraron para 2 protones cada una a un desplazamiento químico a 4.36-4.30 ppm y 4.22-4.19 ppm respectivamente, correspondientes a los protones $\text{H}_{\text{b-e}}$ y $\text{H}_{\text{c-d}}$, del anillo ciclopentadienilo monosustituido (C_5H_4). En el compuesto **3**, las dos señales del *cp* monosustituido (C_5H_4) se traslaparon en una señal múltiple que integró para 4 protones a 4.19 ppm. Por último, se observó una señal simple que integró para 5 protones con desplazamientos entre 4.19 y 4.15 ppm, correspondiente a los protones H_{f} del anillo *Cp* no sustituido (C_5H_5).³⁴

Por otra parte, en los espectros de RMN de ^1H de los compuestos **5-8**, no se observan las señales de los protones del grupo amino de sus precursores **1-4** asignados anteriormente y se observó la señal simple que integra para un protón a 8.31, 8.30, 8.29 y 8.25 ppm respectivamente, asignado al protón del grupo imino H_{j} para los compuestos **5** (Figura 10)-**8**.

En los espectros RMN de ^1H de los compuestos **5-8**, el protón OH fenólico se observó como una señal simple a 13.38, 13.30 y 13.42 ppm, altamente desprotegido debido a la presencia de enlaces de hidrógeno intramoleculares OH---N como se observa en algunas Bases de Schiff derivadas de 2-hidroxialdehídos ya reportadas,^{4,10,45} lo que es consistente con la información que ya se había obtenido mediante la caracterización IR-ATR (sección 6.2.2.).

Respecto a la cadena alquílica $n=2$ y $n=3$, de los compuestos **5-8**, en las señales de los protones H_{g} no presentaron un cambio significativo respecto a sus precursores **1-4**. Para los protones H_{h} para **5** y **6**; y H_{i} para **7** y **8**, si presentaron un cambio significativo, se desplazaron a mayor frecuencia respecto a sus precursores, esto es debido al cambio de hibridación del átomo de nitrógeno vecino, donde en los compuestos amina **1-4**, la hibridación del N es sp^3 ; y tras la formación de la imina **5-8**, cambia a sp^2 , causando que el efecto inductivo que ejerce sobre estos protones vecinales sea mayor.

Las señales de los protones aromáticos del anillo fenólico presentaron valores de desplazamiento, desdoblamiento e integraciones características del mismo en todos los compuestos **5-8**.(Tabla 2)

Finalmente, en el espectro de RMN de ^1H del complejo **9**, se observó que los protones de los grupos CH_2 de la cadena alifática $n=2$ (H_{g} y H_{h}) se convierten en diastereotópicos, lo que dio como resultado dos señales dobles de doble doblete y dos señales multipletes en 3.38, 2.36, 4.05 y 3.77 ppm respectivamente, integrando cada una para 1H y asignados como H_{g} , $\text{H}_{\text{g}'}$, H_{h} y $\text{H}_{\text{h}'}$ (ligante **5** en la Figura 10), respaldando la formación de los enlaces Pd-N y Pd-Se. La gran desprotección puede deberse a la formación de un anillo de quelato de cinco miembros con el átomo de Pd.⁷

En el espectro RMN de ^1H del complejo **9** (Figura 11), se pudo comprobar la formación del enlace Pd-N por el desplazamiento a menor frecuencia del protón del grupo imino H_{j} , se obtuvo una señal simple con un desplazamiento de 7.16 e integró para un protón. La señal del protón fenólico no se observó en el complejo **9**, esto indica la desprotonación del OH fenólico en la formación del complejo^{4,7}. De esta manera, el ligante forma dos anillos de quelato, uno de cinco miembros y otro de seis miembros alrededor del metal. Un anillo contiene Se y N, mientras que el otro anillo contiene O y N.^{39,40}

Tabla 2. Desplazamientos de RMN de ^1H de los compuestos **1-9**.

Asig. Comp.	NH ₂	Hb-e	Hc-d	Hf	Hg	Hh	Hi	Hj	Hi	Hm	Hn	Ho	OH
1	1.26	4.3	4.19	4.18	2.65	2.82	-	-	-	-	-	-	-
2	1.25	4.35	4.21	4.16	2.69	2.92	-	-	-	-	-	-	-
3	1.38	4.31	4.19	4.19	2.62	1.74	2.74	-	-	-	-	-	-
4	N.O.	4.35	4.21	4.15	2.63	1.85	2.71	-	-	-	-	-	-
5	-	4.31	4.2	4.18	2.86	3.78	-	8.31	7.24	6.87	7.31	6.95	13.38
6	-	4.36	4.22	4.16	2.87	3.87	-	8.3	6.87	7.23	7.31	6.97	13.3
7	-	4.31	4.2	4.19	2.65	1.99	3.65	8.29	7.22-	6.87	7.29	6.94	N.O.
8	-	4.36	4.22	4.16	2.64	2.09	3.71	8.25	7.3	6.87	7.57	7.02	13.42
9	-	4.41- 5.22	4.36	4.47	3.38- 2.35	3.77- 4.05		7.16	7.10	6.59	7.35	7	N.O.

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 , TMS), Desplazamiento: δ (ppm). N.O.: No observado.

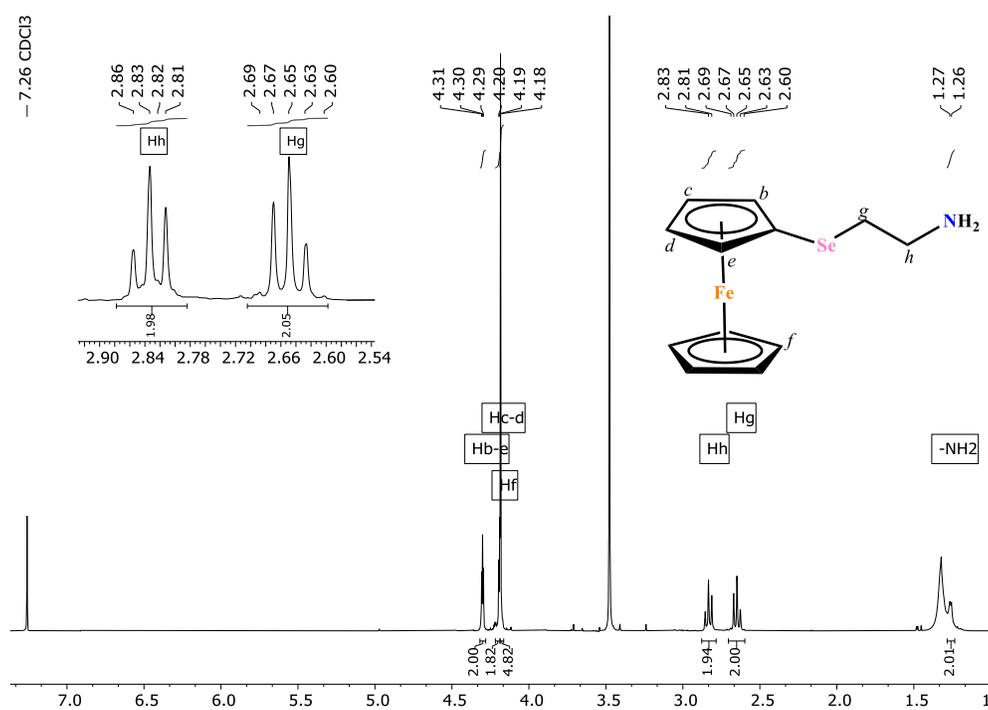


Figura 9. Espectro RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 , TMS) del compuesto **1**.

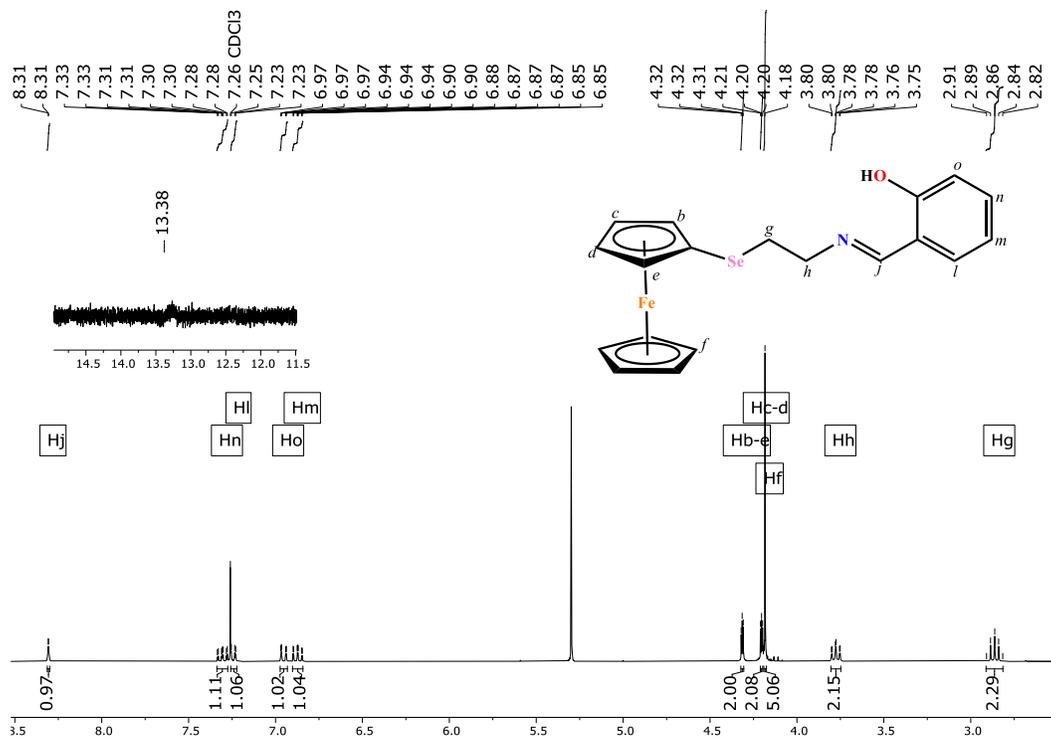


Figura 10. Espectro RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 , TMS) del compuesto 5.

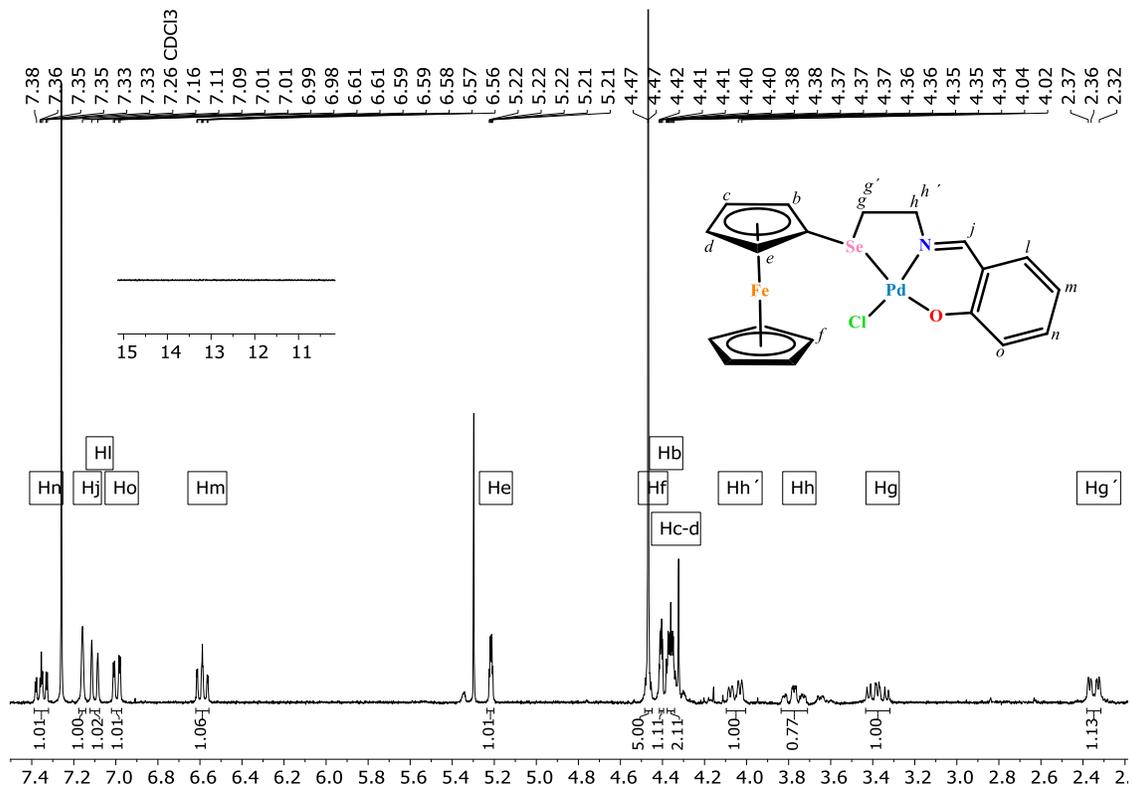


Figura 11. Espectro RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 , TMS) del compuesto 9.

6.2.3.2. RMN de ^{13}C

En la Tabla 3, se presentan los desplazamientos químicos obtenidos de los espectros RMN de ^{13}C para los compuestos **1-9**.

Los espectros de RMN ^{13}C de los compuestos **1-9**, proporcionaron información sobre la naturaleza de los carbonos enlazados a Se, Te y N. Las señales del carbono enlazado al átomo de calcógeno asignado como C_g , en los compuestos de Se: **1**, **3**, **5**, **7** y **9** presentaron señales a 34.1; 26.7; 19.8; 26.9 y 30.2 ppm respectivamente; en Te: **2**, **4** y **6** se observaron a 14.8; 5.6 y 9.2 ppm en el orden dado, esto es debido a que el selenio es más electronegativo que el telurio,^{47,48} por lo que el selenio ejerce un efecto desprotector mayor sobre los carbonos desplazándolos a mayor frecuencia, no se observaron acoplamientos del calcógeno al carbono.

En los compuestos **1-7**, los espectros RMN de ^{13}C presentaron el mismo efecto inductivo en los carbonos unidos a N que se observó para los protones de los espectros RMN de ^1H , donde el cambio de hibridación del N de sp^3 en los compuestos **1-4** a sp^2 en **5-7** se reflejó la desprotección de los carbonos C_h para los compuestos **1**, **2**, **5** y **6** y el C_i para los compuestos **3**, **4** y **7**, desplazándolos a mayor frecuencia en 18 ppm (Tabla 3).

Posteriormente, en los espectros RMN de ^{13}C de los compuestos **1-7**, se presentaron las señales que corresponden a los carbonos del anillo cp monosustituido (C_4H_5) entre 69.6 y 71.5 ppm para C_{b-e} y entre 75.2 y 79.7 ppm para C_{c-d} . Los carbonos del anillo cp no sustituido (C_5H_5) se observaron a desplazamientos entre 69.2 y 69.6 ppm, asignado como C_f . Por último, el carbono cuaternario ferrocénico (C_{ipso}) se encontró en los compuestos de Se con valores de 71.2, 77.1, 70.4, 77.1, 79.08, 71.5 y 70.8 ppm correspondientemente, asignado como C_a .

En el espectro de RMN de ^{13}C del complejo **9**, se destaca el cambio en el carbono asignado como C_e del anillo Cp monosustituido (C_5H_4), en el ligante libre **5** (Figura 13) se observó una señal a 75.6 ppm asignada a los carbonos C_{b-e} . Sin embargo, debido al cambio químico del protón H_e del anillo cp monosustituido (C_4H_5), provocó que se distinguiera tanto en el espectro RMN de ^1H (Figura 11) como una señal doble a un desplazamiento químico de 5.22 ppm (H_e) y en el espectro RMN de ^{13}C a 76.3 ppm (C_e).³⁴

Tabla 3. Desplazamientos de RMN de ^{13}C de los compuestos **1-9**.

Asig. Comp.	C_a	C_{b-e}	C_{c-d}	C_f	C_g	C_h	C_i	C_j	C_l	C_m	C_n	C_o
1	71.2	75.3	69.7	69.3	34.1	41.8	-	-	-	-	-	-
2	77.19	79.3	71.1	69.2	14.8	43.4	-	-	-	-	-	-
3	70.4	75.2	69.6	69.2	26.7	34.3	41.8	-	-	-	-	-
4	77.1	79.4	71.2	69.3	5.6	35.8	43.8	-	-	-	-	-
5	71.5	75.6	69.9	69.5	29.8	59.6	-	165.5	131.4	118.7	132.4	117.2
6	79	79.7	71.5	69.3	9.2	61	-	165.0	118.7	131.4	132.4	117.2
7	71.5	75.3	70.0	69.6	26.9	31.5	58.9	165.5	131.4	118.7	132.4	117.2

9 | 70.8 71.6-76.3 71.4 71.2 30.2 34.4 - 160.6 121.1 115.8 136.2 135.3
 RMN de ^{13}C (75.468 MHz, CDCl_3 , TMS), Desplazamiento: δ (ppm). N.O.: No observado.

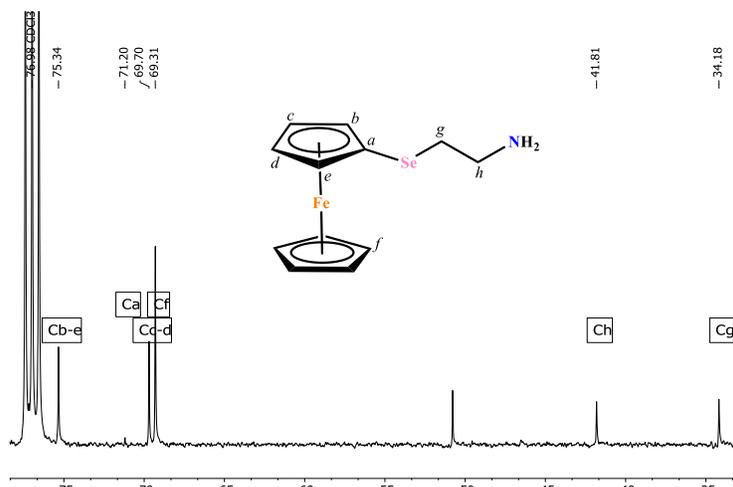


Figura 12. Espectro RMN de ^{13}C (75.468 MHz, CDCl_3 , TMS) del compuesto 1.

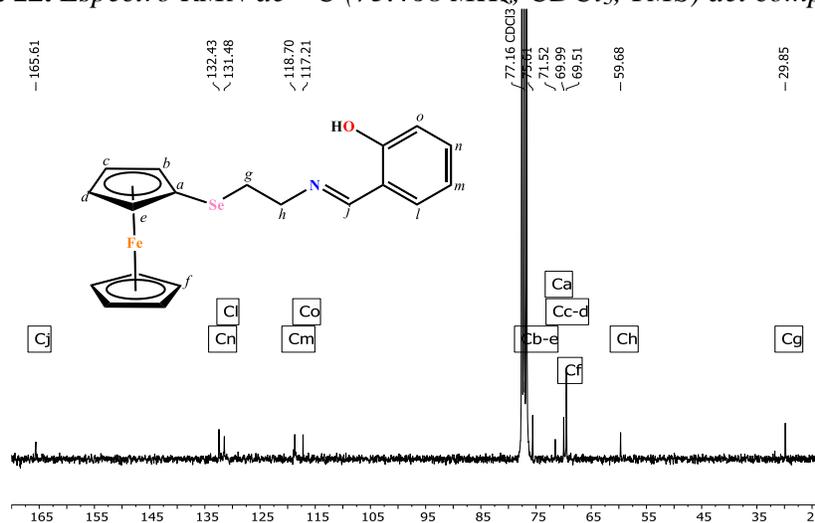


Figura 13. Espectro RMN de ^{13}C (75.468 MHz, CDCl_3 , TMS) del ligante 5.

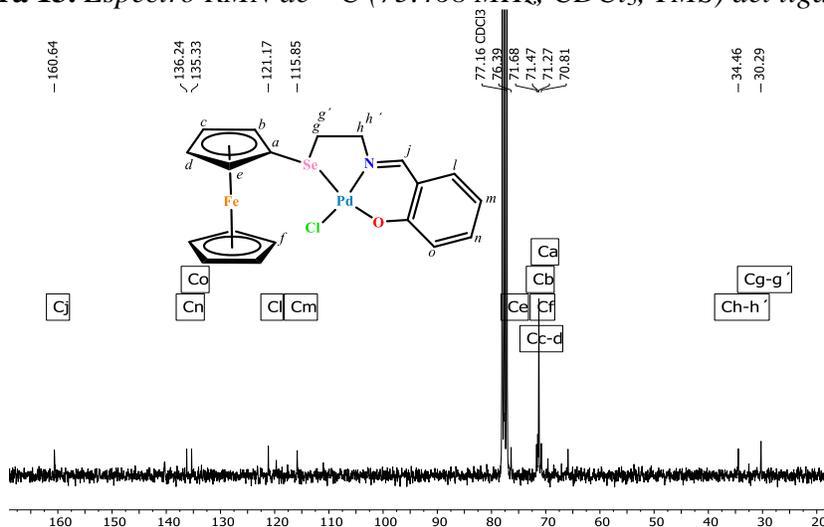


Figura 14. Espectro RMN de ^{13}C (75.468 MHz, CDCl_3 , TMS) del complejo **9**.

6.2.3.3. RMN de ^{77}Se y ^{125}Te

Los compuestos **1-9** fueron caracterizados a través de RMN de ^{77}Se y de ^{125}Te , los desplazamientos se muestran en la Tabla 4.

En los espectros RMN de ^{77}Se y de ^{125}Te de los compuestos **1-9**, se observaron señales simples, con desplazamientos químicos de 379.6; 240.6; 188.6; 304.8; 379.8; 242.2; 328.9 y 429.3 ppm correspondientemente. Lo primero que resalta es la diferencia muy significativa en comparación con compuestos similares reportados sustituidos con grupo fenilo, esto se debe al carácter electrodonador del ferroceno que es mayor en comparación con benceno, lo que hace que la señal del selenio y telurio de los compuestos **1-9** aparezcan a menor frecuencia.^{4,43}

También, se reflejó un cambio significativo en el desplazamiento en los compuestos **1-9**, donde se marca claramente como afecta la cadena alifática $n=2$ y $n=3$.

Por último, el espectro RMN de ^{77}Se del complejo **9** mostró una señal única a 429.3 ppm y tuvo un desplazamiento a mayor frecuencia respecto al ligante libre **5**, que presentó su señal en 379.8 ppm. Esto confirma la coordinación de Se a Pd.

Tabla 4. Desplazamientos obtenidos del RMN de ^{77}Se y de ^{125}Te de los compuestos **1-9**.

Comp. RMN	1	2	3	4	5	7	9
^{77}Se	379.6		188.6		379.8	328.9	429.3
^{125}Te		240.6		304.8			

Disolvente: CDCl_3 . Desplazamiento: $\delta(\text{ppm})$.

7. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Se logró la síntesis y caracterización completa de las nuevas aminas organoselenuros y organoteluros funcionalizadas con ferrocenilo obtenidas, **1, 2, 3 y 4**.

Posteriormente, de las nuevas aminas obtenidas, se logró la síntesis de una serie de nuevos ligantes híbridos imínicos, por medio de condensación con 2-hidroxi aldehído, generando cuatro ligantes imínicos organocalcogenados **5, 6, 7 y 8**.

Las nuevas aminas e iminas **1-8** fueron evaluadas a través de diversas técnicas espectroscópicas como espectrometría de masas DART, IR-ATR y RMN de ^1H , ^{13}C , ^{77}Se y ^{125}Te . Los resultados obtenidos mediante estas caracterizaciones concuerdan con las estructuras propuestas para los compuestos sintetizados.

Los ligantes **5-8** mostraron la existencia de un enlace de hidrógeno intramolecular del protón del grupo fenílico al nitrógeno del grupo imino $\text{OH} \cdots \text{N}$, el cual se corroboró mediante IR-ATR y RMN ^1H .

El carácter electrodonador del ferroceno se reflejó en los espectros RMN de ^{77}Se y ^{125}Te , desplazando las señales a menor frecuencia en comparación con compuestos sustituidos con fenilo.

Se obtuvo el complejo de paladio **9** a partir del ligante **5** utilizando K_2PdCl_4 como fuente de Pd(II).

El complejo de paladio **9**, muestra que el ligante **5** se une al metal Pd por el nitrógeno imino, selenio y oxígeno (N, Se, O⁻) indicando que el ligante de forma desprotonado actúa como una especie tridentada, siendo la estructura planteada con dos anillos de quelato, uno de cinco miembros y otro de seis miembros alrededor del metal. Un anillo contiene Se y N, mientras que el otro anillo contiene O y N.

Finalmente, las perspectivas futuras que resultan de este trabajo son amplias y se encuentran en diversas áreas, aprovechando las funcionalidades de los grupos presentes en las estructuras de los nuevos ligantes sintetizados, lo que constituirá un proyecto de gran interés. Por lo que, se plantea continuar investigando las condiciones de reacción para la síntesis de nuevas iminas híbridas a partir de otros aldehídos y sus complejos de Pd, explorando también la posibilidad de trabajar con diferentes fuentes de Pd(II), y estudiar las propiedades de estos con otros metales de transición como platino o rutenio. Por último, se contempla la evaluación de los ligantes y complejos sintetizados en reacciones de catálisis y su potencial actividad biológica como anticáncer o antitumoral.

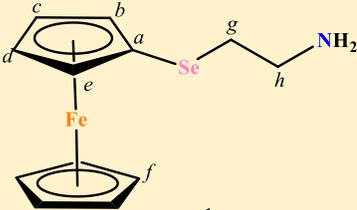
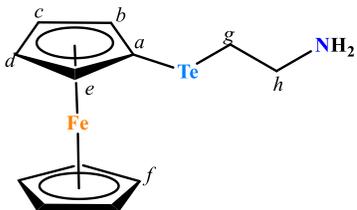
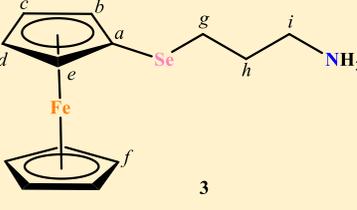
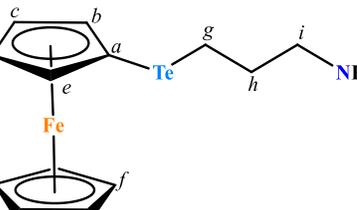
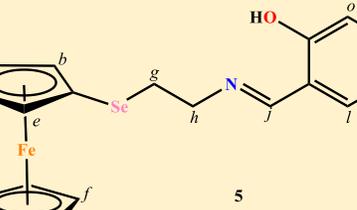
8. REFERENCIAS

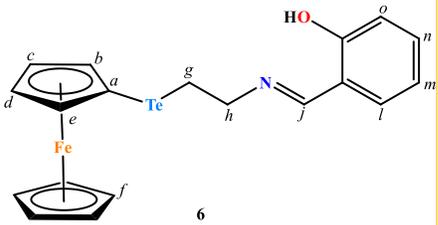
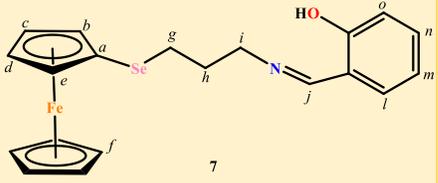
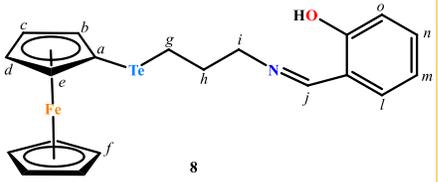
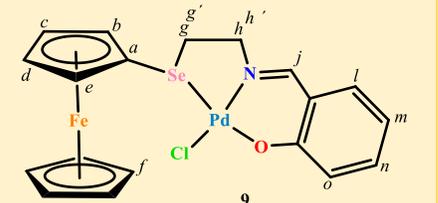
- 1 T. Wirth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 3741–3749.
- 2 A. Arora, P. Oswal, D. Sharma, A. Tyagi, S. Purohit, P. Sharma and A. Kumar, *ChemistrySelect*, 2022, **7**, e202201704.
- 3 L. Flohé, L. Flohé, J. D. Woollins and R. S. Laitinen, *Selenium and Tellurium Chemistry*, 2011, **1**, 285–302.
- 4 H. Revanna Rajegowda, P. Raghavendra Kumar and B. Das, *J Coord Chem*, 2022, **75**, 1273–1288.
- 5 A. Kumar, M. Agarwal and A. K. Singh, *Polyhedron*, 2008, **27**, 485–492.
- 6 A. Arora, P. Oswal, G. Kumar Rao, S. Kumar and A. Kumar, *Dalton Transactions*, 2021, **50**, 8628–8656.
- 7 U. Kumar, P. Dubey, V. V. Singh, O. Prakash and A. K. Singh, *RSC Adv*, 2014, **40**, 41659–41665.
- 8 D. Wei, N. Li, G. Lu and K. Yao, *Sci China B Chem*, 2006, **49**, 225–229.
- 9 H. Schiff and E. Verlag von J. Springer, *Ann Chem*.
- 10 D. Fernandez, A. Restrepo-Acevedo, C. Rocha-Roa, R. Le Lagadec, R. Abonia, S. A. Zacchino, J. A. G. Castaño, F. Cuenú-Cabezas and G. Facchetti, *Molecules*, 2021, **7445**, 26.
- 11 A. Pandey, R. Rajavel, D. Dash and S. Chandraker, *E-Journal of Chemistry*, 2012, **9**, 2524–2531.
- 12 S. M. Sondhi, N. Singh, A. Kumar, O. Lozach and L. Meijer, *Bioorg Med Chem*, 2006, **14**, 3758–3765.
- 13 K. Mounika, A. Pragathi and C. Gyanakumari, *Journal of Scientific Research*, 2010, **2**, 513.
- 14 L. X. Dai, T. Tu, S. L. You, W. P. Deng and X. L. Hou, *Acc Chem Res*, 2003, **36**, 659–667.
- 15 R. C. J. Atkinson, V. C. Gibson and N. J. Long, *Chem. Soc. Rev.*, 2004, **33**, 313–328.
- 16 F. A. Larik, A. Saeed, T. A. Fattah, U. Muqadar and P. A. Channar, *Appl Organomet Chem*, 2017, 31.
- 17 G. , Wilkinson, M. , Rosenblum, M. C. Whiting and R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 2125–2126.
- 18 T. J. Kealy and P. L. Pauson, *Nature*, 1951, **168**, 1039–1040.
- 19 S. A. Miller, J. A. Tebboth and J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.*, 1952, 632–635.
- 20 G. Wilkinson, P. L. Pauson, F. A. Cotton Vol, B. G. Wilkinson, F. A. Cotton, M. Rosenblum, M. C. Whiting and R. B. Woodward, *Z. Naturforsch.*, 1952, **74**, 3586.
- 21 A. W. Kaspri-Kaneti and I. Tuvi-Arad, *Organometallics*, 2018, **37**, 3314–3321.

- 22 N. G. Connelly and W. E. Geiger, *Chemical Redox Agents for Organometallic Chemistry*, 1996.
- 23 E. Erasmus, *Inorg. Chim. Acta.*, 2011, **378**, 95–101.
- 24 L. B. Kumbhare and P. K. Dutta, *J. Organomet. Chem.*, 2016, **805**, 59–67.
- 25 P. Luo, F. Zhuge, Q. Zhang, Y. Chen, L. Lv, Y. Huang, H. Li and T. Zhai, *Nanoscale Horiz.*, 2018, **4**, 26–51.
- 26 Y. Nishibayashi and S. Uemura, in *Organoselenium chemistry, Modern developments in organic synthesis*, ed. Thomas Wirth, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2000, vol. 208, pp. 235–255.
- 27 A. Ali, B. Banerjee, V. Srivastava and V. Kumar Verma, *Mater Today Proc.*, DOI:10.1016/J.MATPR.2023.01.333.
- 28 S. M. Sondhi, N. Singh, A. Kumar, O. Lozach and L. Meijer, *Bioorg Med Chem*, 2006, **14**, 3758–3765.
- 29 T. Aboul-Fadl, F. A. H. Mohammed and E. A. S. Hassan, *Arch Pharm Res*, 2003, **26**, 778–784.
- 30 S. M. M. Ali, M. Abul Kalam Azad, M. Jesmin, S. Ahsan, M. M. Rahman, J. A. Khanam, M. N. Islam and S. M. S. Shahriar, *Asian Pac J Trop Biomed*, 2012, **2**, 438–442.
- 31 U. Gautam, V. K. Verma, P. K. Singh, R. Chandra Singh and M. Kumar, *Mater Today Proc.*, DOI:10.1016/j.matpr.2023.03.496.
- 32 S. Memon, N. Memon, A. Mallah, R. Soomro and M. Khuhawar, *Curr Anal Chem*, 2014, **10**, 393–417.
- 33 R. Bhatt, A. K. Sharma, Himanshi, N. Bhuvanesh and H. Joshi, *Polyhedron*, 2020, **185**, 114597.
- 34 R. Gonzalez, R. Azpiroz, P. Sharma, C. P. Villamizar C, B. Anzaldo, F. J. Pérez-Flores and R. A. Toscano, *Inorganica Chim Acta*, 2020, **506**, 119531.
- 35 Y. Nishibayashi, J. D. Singh, Y. Arikawa, S. Uemura ~ and M. Hidai, *Rhodium(I)-, iridium(I)-, and ruthenium(II)-catalyzed asymmetric transfer hydrogenation of ketones using diferrocenyl dichalcogenides as chiral ligands*, 1997, vol. 531.
- 36 A. Molter and F. Mohr, *Coord Chem Rev*, 2010, 254, 19–45.
- 37 S. Gupta, P. Dubey, A. K. Singh and N. Jain, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 10129–10137.
- 38 S. G. Murray and F. R. Hartley, *Chem. Rev.*, 1981, **81**, 365–414.
- 39 P. Oswal, A. Arora, S. Singh, D. Nautiyal, S. Kumar, G. K. Rao and A. Kumar, *Dalton Transactions*, 2020, **49**, 12503–12529.
- 40 A. Kumar, G. K. Rao, F. Saleem and A. K. Singh, *Dalton Transactions*, 2012, **41**, 11949–11977.
- 41 A. Israel. Vogel, B. S. Furniss and A. Israel. Vogel, *Vogel's Textbook of practical organic chemistry.*, Longman Scientific & Technical, 1989.
- 42 D. Seebach and A. K. Beck, *Chem. Ber.*, 1975, **108**, 314–321.
- 43 A. Khanna, A. Bala and B. L. Khandelwal, *J. Organomet. Chem.*, 1995, **494**, 199–204.
- 44 R. Kumar P., A. K. Singh, R. J. Butcher, P. Sharma and R. A. Toscano, *Eur J Inorg Chem*, 2004, 1107–1114.
- 45 A. Restrepo-Acevedo, N. Osorio, L. E. Giraldo-López, R. F. D'Vries, S. Zacchino, R. Abonia, R. Le Lagadec and F. Cuenú-Cabezas, *J Mol Struct*, 2022, **1253**, 132289.
- 46 A. Arora, P. Oswal, D. Sharma, A. Tyagi, S. Purohit, P. Sharma and A. Kumar, *ChemistrySelect*, 2022, 7.
- 47 P. Singh and A. K. Singh, *Inorganica Chim Acta*, 2012, **387**, 441–445.
- 48 A. N. Chernysheva, E. K. Beloglazkina, R. L. Antipin, A. A. Moiseeva and N. V Zyk, *Russ J Gen Chem*, 2013, **83**, 257–264.

ANEXO

Datos espectroscópicos de los compuestos sintetizados

Compuestos	Datos
 <p style="text-align: center;">1</p>	<p>Aceite Amarillo. Rto: 0.090 g (77%). EM (DART) (m/z) (%): 305 $[M+H]^+$ (34). HRMS (ESI⁺) m/z $[M^+]$: cal. C₁₂H₁₅Fe₁N₁Se₁: 308.97191. Enc. 303.97255. IR-ATR (ν, cm⁻¹): 3323 $\nu_{(N-H)}$, 1648-1408 $\delta_{(N-H)}$, 1148 $\nu_{(C-N)}$, 487 $\nu_{(Se-C)}$. RMN ¹H (300MHz, CDCl₃), δ (ppm): 4.30 (t, 2H, J_{HH}= 1.82 Hz, H_{b-e}), 4.19 (d, 2H, J_{HH}= 1.79 Hz, H_{c-d}), 4.18 (s, 5H, H_f), 2.82 (t, 2H, J_{HH}= 6.36 Hz, H_h), 2.65 (t, 2H, J_{HH}= 6.53 Hz, H_g), 1.26 (m, 2H, -NH₂). RMN ¹³C (¹H}, 75 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 71.2 C_a, 75.3 C_{b-e}, 69.7 C_{c-d}, 69.3 C_f, 41.8 C_h, 34.1 C_g. RMN ⁷⁷Se (57 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 379.6 (s, 1Se).</p>
 <p style="text-align: center;">2</p>	<p>Aceite Naranja. Rto: 0.085 g (74%). EM (DART) (m/z) (%): 358 $[M+H]^+$ (41). HRMS (ESI⁺) m/z $[M^+]$: cal. C₁₂H₁₅Fe₁N₁Te₁: 356.95985. Enc. 356.95980. IR-ATR (ν, cm⁻¹): 3275 $\nu_{(N-H)}$, 1570-1463 $\delta_{(N-H)}$, 1136 $\nu_{(C-N)}$, 480 $\nu_{(Te-C)}$. RMN ¹H (300MHz, CDCl₃), δ (ppm): 4.35 (t, 2H, J_{HH}= 1.77 Hz, H_{b-e}), 4.21 (t, 2H, J_{HH}= 1.75 Hz, H_{c-d}), 4.16 (s, 5H, H_f), 2.92 (t, 2H, J_{HH}= 6.80 Hz, H_h), 2.69 (t, 2H, J_{HH}= 6.79 Hz, H_g), 1.25 (s, 2H, -NH₂). RMN ¹³C (¹H}, 75 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 77.1 C_a, 79.3 C_{b-e}, 71.1 C_{c-d}, 69.2 C_f, 43.4 C_h, 14.8 C_g. RMN ¹²⁵Te (94.67 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 240.6 (s, 1Te).</p>
 <p style="text-align: center;">3</p>	<p>Aceite Amarillo. Rto: 0.045 (37%). EM (DART) (m/z) (%): 324 $[M+H]^+$ (43). HRMS (ESI⁺) m/z $[M^+]$: cal. C₁₂H₁₅Fe₁N₁STe₁: 323.99539. Enc. 323.99539. IR-ATR (ν, cm⁻¹): 3365-3292 $\nu_{(N-H)}$, 1576-1466 $\delta_{(N-H)}$, 1149 $\nu_{(C-N)}$, 485 $\nu_{(Se-C)}$. RMN ¹H: (300MHz, CDCl₃), δ (ppm): 4.31 (t, 2H, H_{b-e}), 4.19 (m, 7H, H_{c-d,f}), 2.74 (t, 2H, J_{HH}= 6.81 Hz, H_i), 2.62 (t, 2H, J_{HH}= 7.32 Hz, H_g), 1.74 (q, 2H, H_h), 1.38 (s, 2H, -NH₂). RMN ¹³C (¹H}, 75 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 70.4 C_a, 75.2 C_{b-e}, 69.6 C_{c-d,f}, 69.2 C_f, 41.8 C_i, 34.3 C_h, 26.7 C_g. RMN ⁷⁷Se (57 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 188.6 (s, 1Se).</p>
 <p style="text-align: center;">4</p>	<p>Aceite Naranja. Rto: 0.045 g (38%). EM (DART) (m/z) (%): 372 $[M+H]^+$ (56). HRMS (ESI⁺) m/z $[M^+]$: cal. C₁₃H₁₈Fe₁N₁Te₁: 373.98509. Enc. 373.98459. IR-ATR (ν, cm⁻¹): 3351-3279 $\nu_{(N-H)}$, 1571-1465 $\delta_{(N-H)}$, 1137 $\nu_{(C-N)}$, 483 $\nu_{(Te-C)}$. RMN ¹H (300MHz, CDCl₃), δ (ppm): 4.35 (t, 2H, J_{HH}= 1.75 Hz, H_{b-e}), 4.21 (t, 2H, J_{HH}= 1.74 Hz, H_{c-d}), 4.15 (s, 5H, H_f), 2.71 (t, 2H, J_{HH}= 6.76 Hz, H_i), 2.63 (t, 2H, J_{HH}= 7.47 Hz, H_g), 1.85 (q, 2H, H_h). RMN ¹³C (¹H}, 75 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 79 C_a, 79.4 C_{b-e}, 71.2 C_{c-d}, 69.3 C_f, 43.8 C_i, 35.8 C_h, 5.6 C_g. RMN ¹²⁵Te (94.67 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 304.8 (s, 1Te).</p>
 <p style="text-align: center;">5</p>	<p>Aceite Naranja tenue. Rto: 0.045 g (56%). EM (DART) (m/z) (%): 414 $[M+H]^+$ (100). HRMS (ESI⁺) m/z $[M^+]$: cal. C₁₉H₂₀Fe₁N₁O₁Se₁: 414.00471. Enc. 414.00515. IR-ATR (ν, cm⁻¹): 3290 $\nu_{(O-H)}$, 1566 $\nu_{(C=N)}$, 494 $\nu_{(Se-C)}$. RMN ¹H (300MHz, CDCl₃), δ (ppm): 4.31 (t, 2H, H_{b-e}), 4.20 (m, 2H, H_{c-d}), 4.18 (s, 5H, H_f), 3.78 (td, 2H, J_{HH}= 6.97, 1.19 Hz, H_h), 2.86 (td, 2H, H_g), 8.31 (s, 1H, H_j), 7.31 (ddd, 1H, J_{HH}= 8.34, 7.29, 1.74 Hz, H_n), 7.24 (d, 1H, H_i), 6.95 (d, 1H, H_o), 6.87 (ddt, 1H, J_{HH}=</p>

	7.70, 7.24, 1.10 Hz, H _m), 13.28 (s, 1H, -OH). RMN ¹³ C ({ ¹ H}), 75 MHz, CDCl ₃), δ (ppm): 71.5 C _a , 75.6 C _{b-e} , 69.9 C _{c-d} , 69.5 C _f , 59.6 C _h , 29.8 C _g , 117.2 C _o , 118.7 C _m , 131.4 C _l , 132.4 C _n , 165.5 C _j . RMN ⁷⁷ Se (57 MHz, CDCl ₃), δ (ppm): 379.6 (s, 1Se).
 <p style="text-align: center;">6</p>	<p>Aceite Café tenue. Rto: 0.023 g (32%). EM (DART) (<i>m/z</i>) (%): 462 [M+H]⁺ (20). HRMS (ESI⁺) <i>m/z</i> [M⁺]: cal. C₁₉H₂₀Fe₁N₁O₁Te₁: 463.99565. Enc. 463.99387. IR-ATR (ν, cm⁻¹): 3376 ν_(O-H), 1558 ν_(C=N), 493 ν_(Te-C). RMN ¹H (300MHz, CDCl₃), δ (ppm): 4.36 (t, 2H, H_{b-e}), 4.22 (t, 2H, J_{HH}= 1.73, Hz, H_{c-d}), 4.16 (s, 5H, H_f), 2.87 (td, 2H, H_g), 3.87 (td, 2H, H_h), 6.87 (t, 1H, H_i), 6.97 (d, 1H, H_o), 7.23 (d, 1H, H_m), 7.31 (t, 1H, H_n), 8.30 (s, 1H, H_j), 13.30 (s, 1H, -OH). RMN ¹³C ({¹H}), 75 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 9.2 C_g, 61 C_h, 69.3 C_f, 79 C_a, 71.5 C_{c-d}, 79.7 C_{b-e}, 117.1 C_o, 118.7 C_l, 131.4 C_m, 132.4 C_n, 165.0 C_j.</p>
 <p style="text-align: center;">7</p>	<p>Aceite Naranja tenue. Rto: 0.06 g (39%). EM (DART) <i>m/z</i> (%): 428 [M+H]⁺ (100). IR-ATR (ν, cm⁻¹): 3377 ν_(O-H), 1560 ν_(C=N), 494 ν_(Se-C). RMN ¹H (300MHz, CDCl₃), δ (ppm): 4.31 (t, 2H, J_{HH}= 1.80 Hz, H_{b-e}), 4.20 (t, 2H, J_{HH}= 1.83 Hz, H_{c-d}), 4.19 (s, 5H, H_f), 3.65 (td, 2H, H_i), 2.65 (t, 2H, J_{HH}= 7.16 Hz, H_g), 1.99 (q, 2H, J_{HH}= 6.78 Hz H_h), 8.29 (s, 1H, H_j), 7.29 (t, 1H, H_n), 7.22 (d, 1H, J_{HH}= 1.72 Hz, H_i), 6.94 (d, 1H, J_{HH}= 8.25 Hz H_o), 6.87 (t, 1H, H_m). RMN ¹³C ({¹H}), 75 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 26.9 C_g, 31.5 C_h, 58.9 C_i, 69.6 C_f, 70. C_{c-d}, 75.3 C_{b-e}, 71.5 C_a, 117.2 C_o, 118.7 C_m, 131.4 C_l, 132.4 C_n, 165.5 C_j. RMN ⁷⁷Se (57 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 328.9 (s, 1Se).</p>
 <p style="text-align: center;">8</p>	<p>Aceite Café tenue. Rto: 0.025 g (32%). EM (DART) (<i>m/z</i>) (%): 476 [M+H]⁺ (14). HRMS (ESI⁺) <i>m/z</i> [M⁺]: cal. C₂₀H₂₂Fe₁N₁O₁Te₁: 478.01130. Enc. 478.01291. IR-ATR (ν, cm⁻¹): 3361 ν_(O-H), 1714 ν_(C=N), 484 ν_(Te-C). RMN ¹H (300MHz, CDCl₃), δ (ppm): 4.36 (t, 2H, H_{b-e}), 4.22 (t, 2H, H_{c-d}), 4.16 (s, 5H, H_f), 3.71 (m, 2H, H_i), 2.64 (t, 2H, J_{H-H}= 7.40 Hz, H_g), 2.09 (q, 2H, H_h), 8.25 (s, 1H, H_j), 7.57 (t, 1H, H_n), 7.30 (m, 1H, H_l), 7.02 (d, 1H, J_{H-H}= 3.92 Hz, H_o), 6.87 (t, 1H, J_{H-H}= 5.88 Hz, H_m), 13.42 (s, 1H, -OH).</p>
 <p style="text-align: center;">9</p>	<p>Sólido rojo. Rto: 0.020 g (59%). EM(DART) (<i>m/z</i>) (%): 552 [M+H]⁺ (15). IR-ATR (ν, cm⁻¹): 1613 ν_(C=N), 485 ν_(Se-C). RMN ¹H (300MHz, CDCl₃), δ (ppm): 5.22 (dt, 1H, J_{HH}= 2.57, 1.29 Hz, H_e), 4.47 (s, 5H, H_f), 4.41 (dd, 1H, J_{HH}= 2.40, 1.22 Hz, H_b), 4.36 (m, 2H, J_{HH}= 3.67, 2.53, 1.24 Hz, H_{c-d}), 4.05 (dd, 1H, J_{HH}= 13.69, 5.07 Hz, H_{h'}), 3.77 (m, 1H, H_h), 3.38 (m, 1H, H_g), 2.35 (dd, 1H, J_{HH}= 11.90, 3.91 Hz, H_{g'}), 7.35 (ddd, 1H, J_{HH}= 8.71, 6.83, 1.85 Hz, H_n), 7.16 (s, 1H, H_j), 7.10 (d, 1H, J_{HH}= 8.59 Hz, H_l), 7.00 (dd, 1H, J_{HH}= 7.90, 1.80 Hz, H_o), 6.59 (ddd, 1H, J_{HH}= 7.95, 6.83, 1.10 Hz, H_m). RMN ¹³C ({¹H}), 75 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 30.2 C_{g-g'}, 34.4 C_{h-h'}, 71.2 C_f, 71.4 C_{c-d}, 71.6 C_b, 76.3 C_e, 70.8 C_a, 115.8 C_m, 121.1 C_l, 135.3 C_o, 136.2 C_n, 160.6 C_j. RMN ⁷⁷Se (57 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 429.3 (s, 1Se).</p>