



# UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA Y FISICOQUÍMICA

## “SÍNTESIS DE UN DERIVADO DE DIPIRROMETENO SUSTITUIDO Y SU ESTUDIO EN QUÍMICA DE COORDINACIÓN”

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE QUÍMICO

**ORNELLA ALEJANDRA VELOSO VARGAS**

**DIRECTORA DE MEMORIA:**

Dra. Mónica Soler Jauma

**CODIRECTORA DE MEMORIA:**

Dra. Carolina Méndez Gálvez

**PROFESOR PATROCINANTE:**

Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram Zobeiri

Santiago, Chile

-2016-



*“La única manera de multiplicar la felicidad, es compartirla.”*

*Paul Scherrer*

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco en primer lugar a la profesora Dra. Mónica Soler por darme la oportunidad de trabajar con ella, por su apoyo, disposición, paciencia, dedicación y por enseñarme todo lo necesario para el desarrollo de esta tesis y para mi desarrollo como profesional. También agradecer a la Dra. Carolina Méndez, por su apoyo, paciencia, enseñanzas y por la formación que me entrego en el área de la síntesis orgánica.

Agradezco a mis compañeros del LabMatMol, Joseline, Jennifer, Rubén, Benja, Álvaro, Italo, Esteban, Gabriel y Josefina por toda la ayuda, las risas, la compañía y los gratos momentos que hicieron aún más agradable el trabajo en el laboratorio.

Agradezco a mi familia por su apoyo incondicional, especialmente a mi mamá Tinita, mi hermano Nico y mi abue Keñita, por ser un pilar fundamental en los momentos más difíciles, por estar siempre que los necesite, por todo el ánimo, la paciencia, comprensión, apoyo, cariño y por todo su amor.

A Fabián, por ser mi compañero incondicional en este proceso. Por estar siempre conmigo, por su apoyo, su paciencia, comprensión y por su amor infinito.

A todos mis amigos, especialmente a Valeria, Alejandra, Caro, Denisse, Máximo, Nora y Silvana quienes estuvieron siempre a mi lado en los mejores y peores momentos, por su constante apoyo, su preocupación, cariño y alegría.

A mi profesor patrocinante Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram Zobeiri por su buena disposición, orientación y apoyo.

Además agradezco al Dr. Julio de la Fuente y al Dr. Claudio Saitz por ser parte de la comisión correctora de tesis.

Finalmente agradezco al Departamento de Ciencia de los Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile, por sus instalaciones, por toda la ayuda, disposición y compañerismo otorgado.

## EXPOSICIÓN DE RESULTADOS Y FINANCIAMIENTO

Esta memoria ha sido financiada por el proyecto anillo ACT-1117 “Programa Interdisciplinario de Nanomateriales y Sistemas Moleculares”



y también por CONICYT, a través del proyecto FONDECYT 1110206.



## ÍNDICE GENERAL

<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	ix
<b>ABREVIATURAS</b> .....	xii
<b>1 INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>2 MARCO TEÓRICO</b> .....	10
2.1 Técnicas de caracterización .....	10
2.1.2 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	14
2.1.3 Espectroscopía de absorción molecular de luz UV/visible (UV/VIS) .	17
2.1.4. Espectroscopía de Fluorescencia o de Luminiscencia Molecular ....	24
<b>3 HIPÓTESIS</b> .....	26
<b>4 OBJETIVOS</b> .....	26
4.1 Objetivos Generales .....	26
4.2 Objetivos Específicos .....	26
<b>5 MATERIALES Y EQUIPOS</b> .....	27
5.1 Reactivos y Disolventes.....	27
5.2 Equipos.....	28
5.3 Instrumentos.....	28
<b>6 PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	29
6.1 Síntesis de ligando A.....	29
6.1.1 Síntesis de 2,2 diil-dimetanol oxirano (2).....	29
6.1.2 Síntesis de 2-(hidroximetil)-2-(1H-Pirrol-2-il)- 1,3 propanodiol (3) .....	29
6.2 Síntesis de Ligando B.....	30
6.2.1 Síntesis de Iodomalonato de dimetilo (5) .....	30
6.2.2 Síntesis de 2-pirrol malonato de dimetilo (4) .....	30
6.2.3 Síntesis del ligando dpmCOOMe (B).....	32
6.3 Síntesis de compuestos de coordinación de los derivados de dipirrometeno con metales dpmCO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> .....	33
<b>7 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	35

7.1 Síntesis de ligandos orgánicos .....	36
7.1.1 Síntesis y caracterización de la molécula A derivada del dpm. ....	36
7.1.2 Síntesis de la molécula B derivada del dpm.....	38
7.2 Caracterización de la molécula orgánica B derivada del dpm. ....	40
7.3 Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación con el ligando B. ....	44
<b>8 CONCLUSIONES</b> .....	<b>54</b>
<b>9 REFERENCIAS</b> .....	<b>56</b>
<b>10 ANEXOS</b> .....	<b>60</b>
10.1 <sup>1</sup> H-RMN de 2,2 diil dimetanol oxirano (2) .....	60
10.2 <sup>1</sup> H-RMN de 2-hidroximetil-2-(1H-pirrol-2-il)1,3-propanodiol (3).....	61
10.3 <sup>1</sup> H-RMN de Iodomalonato de dimetilo (5) .....	62
10.4 <sup>1</sup> H-RMN 2-pirrol malonato de dimetilo (4).....	63
10.5 <sup>1</sup> H-RMN Iluro de fenil yodonio (6) .....	64
10.6 <sup>1</sup> H-RMN de dpmCO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (B) .....	65
10.7 <sup>1</sup> H-RMN complejo dpmCO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (B) con Zn .....	66
10.8 <sup>1</sup> H-RMN complejo dpmCO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (B) con Cd.....	67
10.9 <sup>1</sup> H-RMN complejo dpmCO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (B) con Cd y base .....	68
10.10 <sup>1</sup> H-RMN complejo dpmCO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (B) con Zn y base.....	69
10.11 Comparación de espectros <sup>1</sup> H-RMN complejo dpmCO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (B) con Zn en ausencia y presencia de base. ....	70

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Dos enfoques para el control de la materia a escala nanométrica: Top down y bottom up <sup>2</sup> . .....	1
<b>Figura 2.</b> SMM basadas en cluster magnéticos: Estructura de la molécula de Mn <sub>12</sub> . .....	4
<b>Figura 3.</b> Ligandos terminales polialcoholes. ....	5
<b>Figura 4.</b> Modos de unión del metal con ligandos carboxilatos. ....	5
<b>Figura 5.</b> Representación de una punta de STM sobre una molécula en superficie. ....	6
<b>Figura 6.</b> Estructura de ftalocianina.....	7
<b>Figura 7.</b> Estructura del fragmento dipirrometeno (dpm) sustituido.....	8
<b>Figura 8.</b> Estructuras de ligandos derivados de dipirrometeno sustituidos propuestos <b>A</b> y <b>B</b> . ....	9
<b>Figura 9.</b> Esquema del funcionamiento un espectrómetro infrarrojo. ....	13
<b>Figura 10.</b> Diagrama del funcionamiento del espectrómetro RMN. El tubo con la muestra está perpendicular al eje z del imán, donde: A. es el tubo con la muestra, B. la bobina transmisora, C. la bobina de barrido, D. la bobina receptora y E. el imán. ....	16
<b>Figura 11.</b> El espectro electromagnético. ....	17
<b>Figura 12.</b> Transiciones electrónicas y espectros UV-visible en moléculas ....	19
<b>Figura 13.</b> Representación gráfica de la Ley de Beer-Bouguer-Lambert. ....	21

<b>Figura 14.</b> Esquema del funcionamiento de un espectrofotómetro convencional. .....	23
<b>Figura 15.</b> Reacción de síntesis para los ligandos <b>A</b> y <b>B</b> . Condiciones de reacción: a) TFA, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , DDQ, N <sub>2</sub> , 21,5 h, T ambiente.....	35
<b>Figura 16.</b> Ruta sintética propuesta para la preparación del compuesto <b>A</b> . Condiciones de reacción: a) m-CPBA, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 4 h, T amb (83%). b) mont K10/SbCl <sub>3</sub> , 2h, T amb (6%), c) 1. Benzaldehído, TFA, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 2. DDQ. ....	36
<b>Figura 17.</b> Ruta sintética (Ruta A) propuesta para la preparación del compuesto <b>4</b> . Condiciones de reacción. a) N <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 13,5 h, T amb (73%). b) Pirrol, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , FeSO <sub>4</sub> •7H <sub>2</sub> O, DMSO, 1 h, T amb (14%). ....	38
<b>Figura 18.</b> Segunda ruta sintética (Ruta B) propuesta para la preparación del compuesto <b>4</b> . a) KOH, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH, 4 h, -10°C – 0°C (58%). b) Pirrol, Rh <sub>2</sub> (OAc) <sub>4</sub> , 5 min, 80°C (54%). ....	39
<b>Figura 19.</b> Ruta sintética propuesta para la preparación del ligando <b>B</b> . Condiciones de reacción a) TFA, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , DDQ, N <sub>2</sub> , 21,5 h, T ambiente. (15%). .....	40
<b>Figura 20.</b> Espectro FT-IR del ligando <b>dpmCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> B</b> . ....	42
<b>Figura 21.</b> Espectro UV-visible del ligando <b>dpmCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> B</b> a concentración 0,02 mM en metanol. ....	43
<b>Figura 22.</b> Espectro de fluorescencia del ligando derivado de dipirrometeno <b>dpmCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> B</b> . ....	44

<b>Figura 23.</b> Comparación espectros FT-IR de los complejos <b>7</b> ( $Mn^{+2} + L$ ), <b>8</b> ( $Co^{+2} + L$ ), <b>9</b> ( $Cd^{+2} + L$ ) y <b>10</b> ( $Zn^{+2} + L$ ) en ausencia de base.....	46
<b>Figura 24.</b> Comparación espectros FT-IR de los complejos <b>7</b> ( $Mn^{+2} + L$ ), <b>8</b> ( $Co^{+2} + L$ ), <b>9</b> ( $Cd^{+2} + L$ ) y <b>10</b> ( $Zn^{+2} + L$ ) en presencia de base.....	48
<b>Figura 25.</b> Espectros UV-visible complejos <b>Mn<sup>+2</sup></b> , <b>Co<sup>+2</sup></b> , <b>Cd<sup>+2</sup></b> y <b>Zn<sup>+2</sup></b> en ausencia de base frente al espectro del ligando <b>B</b> .....	50
<b>Figura 26.</b> Espectros UV-visible complejos <b>Mn<sup>+2</sup></b> , <b>Co<sup>+2</sup></b> , <b>Cd<sup>+2</sup></b> y <b>Zn<sup>+2</sup></b> en presencia de base frente al espectro del ligando <b>B</b> .....	51
<b>Figura 27.</b> Comparación de espectros de $^1H$ -RMN del ligando <b>B</b> frente a los espectros de los compuestos de coordinación ( $Cd^{2+} + L$ ) con presencia o ausencia de base.....	53

## ABREVIATURAS

$^1\text{H}$ RMN.....	Resonancia magnética nuclear de protones.
$^{13}\text{C}$ RMN.....	Resonancia magnética nuclear de carbono 13.
Å.....	Ångström
AcOEt.....	Acetato de Etilo
CCF.....	Cromatografía en Capa Fina
°C.....	Grado Centígrado
d.....	doblete
DCM.....	Diclorometano
DDQ.....	2,3-dicloro-5,6-diciano-p-benzoquinona
DMSO.....	Dimetilsulfóxido
IR.....	Infrarrojo
M-CPBA.....	Ácido meta cloroperbenzoico
Mont k10.....	Montmorillonita k10
M.....	Concentración Molar
mL.....	Mililitro
mM.....	Concentración Milimolar
min.....	Minutos
m.....	multiplete

$\mu\text{L}$ .....	Microlitros
$\mu\text{M}$ .....	Concentración Micromolar
nm.....	nanometros
PCC.....	Clorocromato de piridinio
PM.....	Peso Molecular
ppm.....	partes por millón
s.....	singlete
SMM.....	Single Molecule Magnets
TFA.....	Ácido trifluoroacético
TMS.....	Tetrametilsilano
UV.....	Ultravioleta
UV-Vis.....	Ultravioleta Visible

## RESUMEN

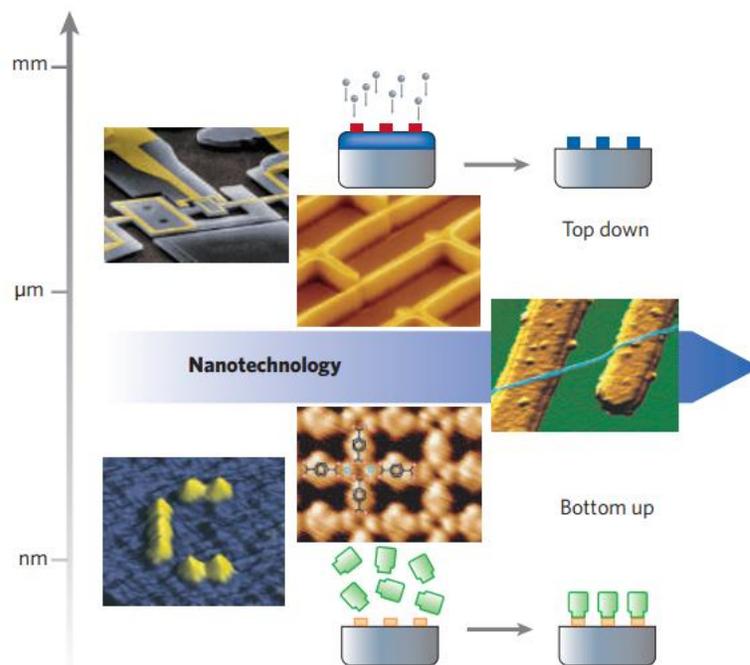
Este trabajo describe la síntesis de dos moléculas (**A** y **B**) derivadas de dipirrometeno y su estudio de reactividad con metales de transición. Para la síntesis de estas moléculas orgánicas es necesario primero preparar dos precursores orgánicos. La síntesis utilizada para obtener el primer precursor, 2-(hidroximetil)-2-(1H-Pirrol-2-il)-1,3 propanodiol (**3**) para preparar la molécula **A**, se llevó a cabo siguiendo una síntesis reportada obteniendo un bajo rendimiento. La síntesis para obtener el segundo precursor, 2-pirrol malonato de dimetilo (**4**), para formar la molécula **B** siguió dos rutas diferentes. La primera ruta (**a**) empieza con una reacción radicalaria del precursor iodomalonato de dimetilo (**5**) en DMSO y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para obtener el precursor (**4**). La segunda ruta (**b**) empieza con una reacción de un iluro de fenil yodonio para formar el precursor (**4**). Mediante estas síntesis se logró formar la molécula (Z)-2-(2-((5-(1,3-dimetoxi-1,3-dioxopropan-2-il)-2H-pirrol-2iliden)(fenil)metil)-3H-pirrol-5-il) de dimetilo (**dpmCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>**) (**B**), el cual es un ligante que puede coordinarse con iones de metales de transición debido a sus puntos de coordinación. Por tanto, una vez aislado y caracterización el ligando orgánico **B**, se presenta un estudio de reactividad con los iones metálicos Mn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup>. Los compuestos obtenidos han sido caracterizados mediante espectroscopía infrarroja (FTIR), resonancia magnética nuclear de protones (<sup>1</sup>H-RMN), y espectroscopías UV-visible y de fluorescencia.

## ABSTRACT

This work describes the synthesis of two molecules (**A** and **B**) derivatized from dipyrromethene and their reactivity study with transition metals. To synthesize these organic molecules it is necessary to prepare two organic precursors. The first precursor, 2-(hydroxymethyl)-2-(1H-pyrrol-2-yl)-1,3-propanediol (**3**) to prepare molecule **A**, was synthesized following a reported synthesis, obtaining low yield. The synthesis to obtain the second precursor dimethyl 2-pyrrole malonate (**4**) to prepare molecule **B** followed two different routes. The first synthetic route (**a**) started with a radical reaction of the dimethyl iodomalonnate precursor (**3**) in DMSO and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, to obtain precursor (**4**). The second synthetic route (**b**) starts with a reaction of an iodonium ylide to form the precursor (**4**). From this second precursor it was possible to form the molecule (Z)-dimethyl 2-(2-((5-(1,3-dimethoxy-1,3-dioxopropan-2-yl)-1H-pyrrol-2-yl)(phenyl)methylene)-2H-pyrrol-5-yl)malonnate (**dpmCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>**) (**B**), which is a ligand that can coordinate transition metals ions, due to their coordination sites. Therefore, once the ligand **B** is isolated and characterized, it is presented a reactivity study with the transition metal ions Mn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup>. The isolated compounds have been characterized by infrared spectroscopy (FTIR), proton nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H NMR), UV-vis and fluorescence spectroscopy.

## 1 INTRODUCCIÓN

La nanotecnología es la ciencia que estudia sistemas a escala nanométrica ( $10^{-9}$  m), por ejemplo el tamaño de átomos y moléculas. La existencia de este tipo de material nanométrico no es novedad, sin embargo, su estudio sólo ha sido posible recientemente gracias a la invención de técnicas experimentales que permiten la caracterización y manipulación de estos materiales<sup>1</sup>. Las metodologías para la fabricación de nanomateriales se pueden dividir en dos grupos, los enfoques “*top down*” y “*bottom up*” (Figura 1).



**Figura 1.** Dos enfoques para el control de la materia a escala nanométrica: Top down y bottom up<sup>2</sup>.

En el enfoque “*top down*”, se parte de materiales macroscópicos en donde se reducen sus dimensiones para generar estructuras nanométricas. Por el contrario, en el enfoque “*bottom up*”, los componentes de inicio son átomos y moléculas de dimensiones menores que el nanómetro, los que son ensamblados para crear nanoestructuras<sup>2</sup>. Dentro de estas nanoestructuras se pueden encontrar los materiales moleculares, que están constituidos por moléculas individuales o redes extendidas formadas a partir de moléculas en 1, 2 o 3 dimensiones donde las propiedades las otorga la molécula. El estudio de los materiales moleculares resulta interesante ya que permitiría disminuir el tamaño de dispositivos electrónicos a la escala molecular. Los materiales moleculares presentan propiedades ópticas, magnéticas y electrónicas que permitirían generar materiales multifuncionales los que pueden ser aplicados en los campos de la nanoelectrónica, dispositivos optoelectrónicos, almacenaje de alta densidad de información o en dispositivos cuánticos<sup>3</sup>.

Un tipo de materiales moleculares son los compuestos de coordinación, donde su estudio ha sido de gran interés por su diversidad estructural y también por sus posibles aplicaciones como materiales funcionales en el ámbito de almacenamiento/adsorción de gases, materiales magnéticos, catálisis, luminiscencia, etc.<sup>4</sup>. La formación de estos compuestos depende principalmente de la combinación de dos factores: a) las propiedades del ion metálico (carga, tamaño) y b) la naturaleza de los ligandos (puntos de coordinación, forma, tamaño). En los compuestos de coordinación uno o más iones metálicos con

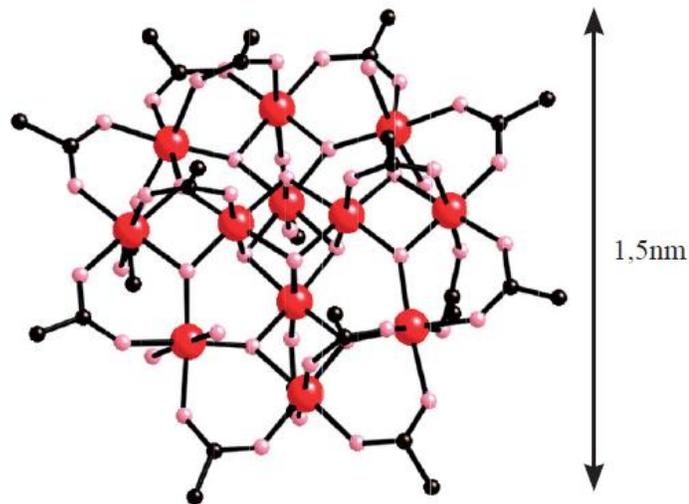
orbitales parcialmente vacíos son enlazados o coordinados por moléculas orgánicas también llamados ligandos que poseen heteroátomos con pares de electrones disponibles para participar del enlace de coordinación (covalente coordinado) con el metal. Esto se basa en la teoría de ácido-base de Lewis empleándose también los términos aceptor y donador para indicar el ácido y la base. Como consecuencia de la reacción del ácido (ión metálico) con la base (ligando) se forma un enlace coordinado y un compuesto de coordinación<sup>5</sup>.

La introducción de nuevos ligandos orgánicos permite generar una mayor variedad de complejos metálicos con diferentes propiedades, como transporte de electrones, emisión de luz, solubilidad o diferentes mecanismos de coordinación. Este tipo de compuestos son atractivos desde el punto de vista de la nanotecnología, ya que pueden ser aplicados a diferentes campos aprovechando la combinación de sus propiedades<sup>6</sup>.

Dentro de los compuestos de coordinación, hay un campo emergente muy interesado en las propiedades magnéticas de estos compuestos por su amplia variedad de estructuras de coordinación con topologías interesantes y propiedades deseadas que han sido preparadas a través de una buena elección de iones metálicos como centro de coordinación y los diferentes tipos de ligandos<sup>7</sup>.

Por otro lado en 1993, se descubrió el complejo polinuclear  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  (Figura 2) que está constituido por un núcleo de óxidos de Mn(III) y Mn(IV), rodeado de ligandos acetatos que se coordinan

mediante sus grupos carboxilatos al óxido de metal y haciendo esta molécula soluble en solventes orgánicos pudiendo ser cristalizada. La molécula resulta muy estable en solución, por lo que puede ser modificada mediante reacciones de intercambio de ligandos, sustituyendo los ligandos acetatos por otros ligandos carboxilatos<sup>8,9</sup>. Esta molécula se comporta como un imán a bajas temperaturas y fue el primer ejemplo reportado de imán unimolecular o *single-molecule magnet* (SMM)<sup>10</sup>.

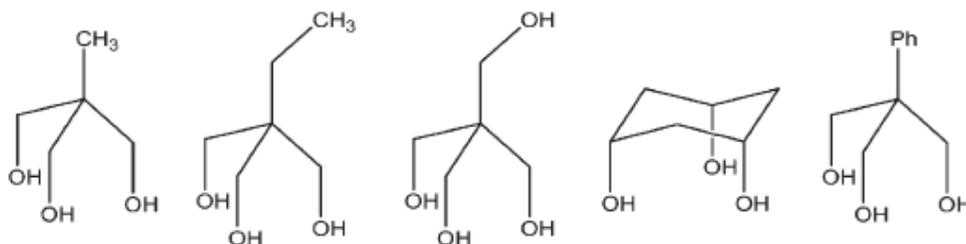


**Figura 2.** SMM basadas en cluster magnéticos: Estructura de la molécula de Mn<sub>12</sub>.

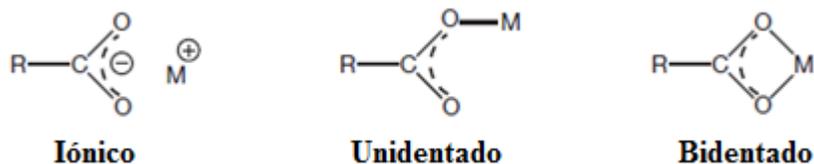
Los imanes moleculares (SMM) son compuestos de coordinación con metales paramagnéticos, los que pueden ser polinucleares (con más de un ion metálico en el núcleo)<sup>11</sup> o mononucleares (con un solo ión metálico central)<sup>12</sup> y presentan un alto espín molecular con una elevada anisotropía magnética, factores

responsables de la barrera de energía térmica entre las dos direcciones de magnetización (espín arriba y espín abajo), presentando histéresis magnética a bajas temperaturas<sup>13</sup>.

Se han reportado varios estudios de SMM con ligandos polialcoholes terminales (Figura 3), por ser buenos candidatos para coordinar con metales, debido a que se pueden desprotonar y favorecen el enlace con el metal<sup>14</sup>. De la misma forma, en la literatura se exponen ligandos con carboxilatos terminales, con dos pares solitarios en cada átomo donador de oxígeno siendo muy versátiles y presentando una gama de modos de coordinación con metales<sup>15</sup>.(Figura 4)

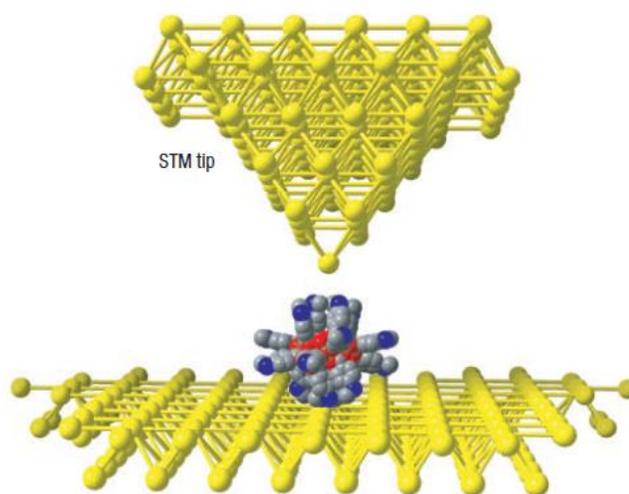


**Figura 3.** Ligandos terminales polialcoholes.



**Figura 4.** Modos de unión del metal con ligandos carboxilatos.

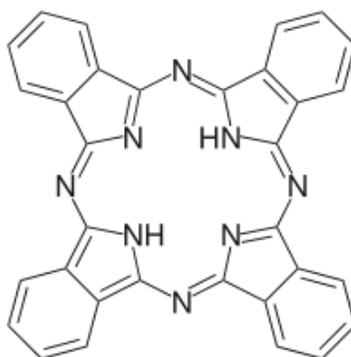
Posibles aplicaciones de los imanes moleculares son almacenamiento de información y/o espintrónica molecular, donde una molécula con espín, por ejemplo un imán molecular, puede utilizarse para modificar su dirección de espín con el paso de una corriente eléctrica. Por tanto la espintrónica molecular, se basa en la posibilidad de manipular y detectar el espín de una molécula, mediante el uso de corriente eléctrica que se puede estudiar a través de una punta de STM (*Scanning tunneling microscopy*) una vez que la molécula ha sido depositada en superficie<sup>16</sup> (Figura 5).



**Figura 5.** Representación de una punta de STM sobre una molécula en superficie.

En este sentido, en el campo de la espintrónica molecular están reportados varios estudios de compuestos de coordinación mononucleares con distintos ligandos orgánicos. Uno de los ligandos más estudiados es la ftalocianina<sup>17</sup>

(Figura 6), una molécula conjugada que posee 4 átomos de nitrógeno con electrones disponibles para enlazarse a iones metálicos. Además presenta propiedades como, estabilidad térmica originada por los 18 electrones  $\pi$  aromáticos de su macrociclo, propiedades ópticas, entre otras<sup>18</sup>.

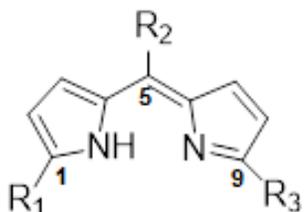


**Figura 6.** Estructura de ftalocianina.

Se ha reportado algunos ejemplos del ligando ftalocianina coordinado con metales tales como Co, Fe y Cu o algunos lantánidos como Tb, Dy e Y presentando propiedades ópticas y magnéticas al coordinar sus nitrógenos (átomos dadores) a los metales<sup>19</sup>.

La ftalocianina está formada por dos unidades de dipirrometeno (dpm) (Figura 7), que es un quelante bi-pirrólico monoaniónico cuya química de coordinación ha sido estudiada extensamente debido a sus propiedades ópticas y fluorescentes<sup>20,21,22</sup>. Este tipo de compuestos forma complejos estables con metales<sup>22</sup>, lo que es una característica importante para las moléculas

magnéticas y su deposición en superficies, para poder estudiarlas en espintrónica molecular.

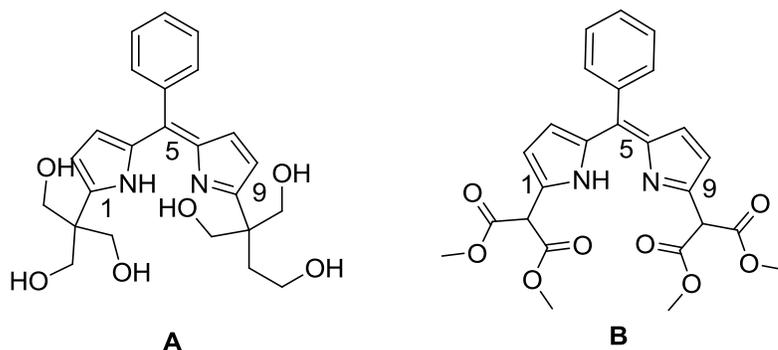


**Figura 7.** Estructura del fragmento dipirrometeno (dpm) sustituido.

El fragmento dpm es estructuralmente rígido, completamente conjugado y entrega la posibilidad de funcionalizar diferentes posiciones de su estructura (1, 5 y 9), modulando de esta forma sus propiedades y posible coordinación con iones metálicos. La sustitución de las posiciones 1 y 9 permite generar nuevos puntos de coordinación en su estructura, mientras que la sustitución en la posición 5 permite introducir nuevos fragmentos aromáticos sustituidos. Estos nuevos fragmentos pueden aumentar la conjugación de la molécula, si son voluminosos impedir la rotación del mismo, o pueden ser diseñados para interactuar directamente con una superficie o reaccionar con otras moléculas orgánicas preexistentes controlando de esta forma su ordenamiento sobre una superficie<sup>17,23,24</sup>.

Este trabajo se basa en la síntesis de dos ligandos derivados de dipirrometeno sustituidos en las posiciones 1, 5 y 9 (Figura 8) con alcoholes o carboxilatos que pueden ser buenos candidatos para crear compuestos mono o polinucleares.

Estos ligandos son conjugados presentando propiedades ópticas y emisión fluorescente.



**Figura 8.** Estructuras de ligandos derivados de dipirrometeno sustituidos propuestos **A** y **B**.

En la segunda parte se estudiará la reactividad de estos potenciales ligandos con metales de transición paramagnéticos y diamagnéticos para ver sus propiedades como ligandos y las propiedades de los compuestos obtenidos.

La elección y funcionalización estructural de los compuestos que se presentan a continuación fue realizada en base a la información reportada previamente en la literatura acerca de compuestos orgánicos como la ftalocianina que ha sido muy estudiada en dispositivos para espintrónica<sup>25, 26, 27</sup>, estableciendo de ésta forma un diseño racional de moléculas orgánicas como el dpm destinadas a esta área.

## **2 MARCO TEÓRICO**

### **2.1 Técnicas de caracterización**

#### **2.1.1 Espectrometría de Absorción en el Infrarrojo (IR)**

La espectroscopía de infrarrojo se utiliza para medir transiciones moleculares entre diferentes estados vibracionales y rotacionales, ya que esta radiación no posee la energía suficiente para producir transiciones electrónicas. Para la mayoría de las moléculas las diferencias de energía entre los estados cuantizados vibracionales y de rotación corresponden a la región del infrarrojo medio, que comprende desde  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $200\text{ cm}^{-1}$ . Mediante la interpretación de los picos de absorción del espectro infrarrojo es posible identificar los grupos funcionales presentes en las moléculas a través de la caracterización de las frecuencias de sus vibraciones características.

El espectro IR se divide generalmente en dos zonas, una de  $4000\text{ cm}^{-1}$  hasta aproximadamente  $1200\text{ cm}^{-1}$ , donde normalmente aparecen los picos de absorción de los grupos funcionales más comunes. La zona comprendida entre los  $1200\text{ cm}^{-1}$  hasta los  $400\text{ cm}^{-1}$  es también llamada la región de la “huella dactilar” de un compuesto, esto se debe a que pequeñas variaciones estructurales de la molécula generan grandes cambios en esta zona del espectro, por lo que sirve para identificar un compuesto. Esta propiedad constituye una de las grandes utilidades del análisis de espectroscopía de infrarrojo, permitiendo identificar una sustancia rápidamente y a bajo costo.

Toda molécula posee átomos que se encuentran interactuando con otros a través de la formación de enlaces químicos. La radiación electromagnética al incidir sobre la molécula provoca que estos átomos vibren alrededor de los enlaces que los unen, produciéndose una transición de un estado vibracional base a un estado vibracional superior en energía. Los diferentes tipos de vibraciones de un compuesto están relacionados con los distintos grupos funcionales que lo conforman. Cada grupo tiene una manera de vibración asociada a niveles específicos de energía, que serán detectados por el equipo y traducidos en forma gráfica. Es así como las vibraciones de cada grupo funcional tendrán lugar en determinadas regiones del espectro.

Los grupos funcionales pueden ser influenciados de manera notable por el entorno químico existente en la molécula. Si existe un grupo funcional que vibre de a una frecuencia determinada, es posible que la cercanía de otro grupo funcional afecte dicha vibración. Esto puede ser detectado a través de un desplazamiento de la banda de energía correspondiente, o bien, por el desdoblamiento de la misma en dos o más bandas. Es posible inferir que cuando un compuesto de coordinación interacciona con luz infrarroja, cada grupo funcional que conforma dicho compuesto, experimenta absorciones características, las que permiten determinar sus propiedades y características<sup>28</sup>. Ciertos grupos de átomos dan lugar a bandas cerca de la misma frecuencia de forma independiente a la estructura del resto de la molécula. La persistencia de

esas bandas características es lo que permite obtener información estructural útil por el análisis de las frecuencias de los grupos característicos.

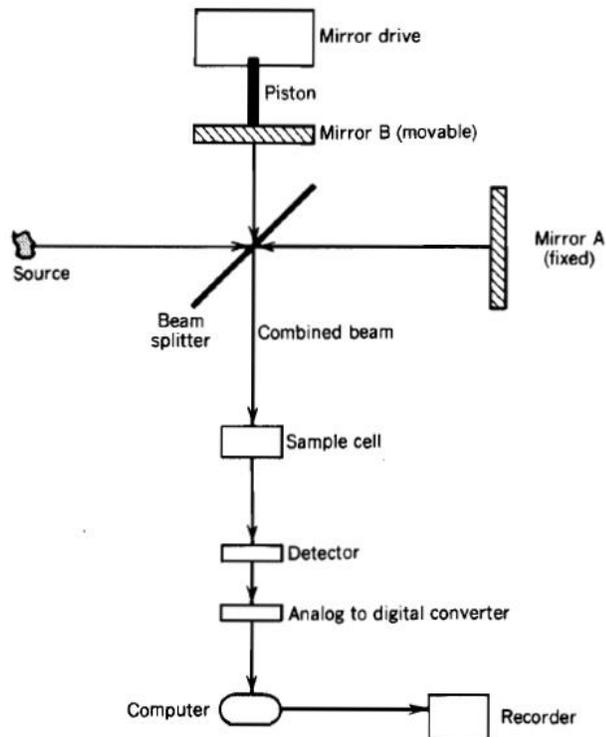
Las bandas de posición en el espectro IR son presentadas en número de onda ( $\tilde{\nu}$ ) cuya unidad es  $\text{cm}^{-1}$ , siendo esta proporcional a la energía vibracional. La longitud de onda ( $\lambda$ ) cuya unidad es el  $\mu\text{m}$  ( $1 \mu\text{m}=10^{-6} \text{ m}$ ). El número de onda está recíprocamente relacionado con la longitud de onda según la siguiente relación<sup>29</sup>:

$$\text{cm}^{-1} = \frac{10^4}{\mu\text{m}}$$

La intensidad de las bandas puede ser expresada como Absorbancia (A) o Transmitancia (T). La transmitancia es la relación entre la potencia radiante transmitida por una muestra y la potencia radiante que incide sobre la muestra. La absorbancia es el logaritmo en base 10 del recíproco de la transmitancia, relación que se muestra en la siguiente ecuación<sup>29</sup>

$$A = \log_{10} \left( \frac{1}{T} \right)$$

En la Figura 9 se muestra el funcionamiento de un espectrómetro IR, un instrumento de dispersión de doble haz. Su funcionamiento implica dividir el haz, pasando una porción a través de la muestra y la otra porción a través de la celda de referencia<sup>29</sup>.



**Figura 9.** Esquema del funcionamiento un espectrómetro infrarrojo.

Las diferencias que existen en las variaciones de las distancias entre dos longitudes de trayectoria, son resultantes de una secuencia de interferencias constructivas y destructivas, las que se traducen en variaciones en la intensidad del espectro. La transformada de Fourier (FT) transforma los puntos sucesivos a lo largo de estas variaciones dando lugar a un espectro IR completo<sup>29</sup>.

El espectro infrarrojo puede ser obtenido de gases, líquidos o sólidos. Para muestras solidas se utiliza una técnica de pastillas, las que se realizan con bromuro de potasio seco (KBr) (u otro haluro de metal alcalino), que se compacta bajo presión para formar discos transparentes (pastillas). La muestra

(entre 0,5 a 1 mg) es mezclada íntimamente con aproximadamente 100 mg de KBr, homogenizando en un mortero. Luego se traspasa la muestra a un pastillero y se aplica presión, obteniéndose la pastilla<sup>29</sup>.

### **2.1.2 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)**

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear es la técnica espectroscópica que entrega la información más directa sobre la estructura molecular al revelar el entorno de los isótopos  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ . Esta técnica se basa en la absorción de energía que ocurre cuando el núcleo de un átomo es excitado desde su estado de espín más bajo al estado que le sigue en energía.

En ausencia de un campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo, cuando la muestra se coloca en un campo magnético, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín alfa ( $\alpha$ ), mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín beta ( $\beta$ )<sup>30</sup>.

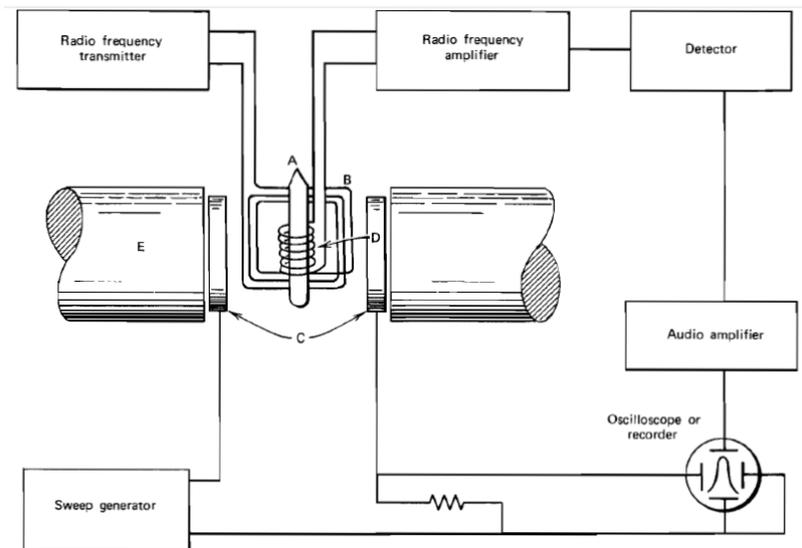
Cuando una muestra que contiene un compuesto orgánico se irradia brevemente por un pulso intenso de radiación, los núcleos en el estado de espín  $\alpha$  son promovidos al estado de espín  $\beta$ . Esta radiación se encuentra en la región de las radiofrecuencias (rf) del espectro electromagnético. Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial, emiten señales cuya frecuencia depende de

la diferencia de energía ( $\Delta E$ ) entre los estados de espín  $\alpha$  y  $\beta$ . El espectrómetro RMN detecta esas señales y las registra como una gráfica de frecuencia frente a intensidad, lo que se conoce como espectro RMN. El termino resonancia magnética nuclear se genera del hecho de que los núcleos están en resonancia con la radiofrecuencia, es decir, los núcleos pasan de un estado de espín a otro como respuesta a la radiación de radiofrecuencia a la que están sometidos. La siguiente ecuación muestra la dependencia entre la frecuencia de la señal y la intensidad del campo magnético  $H_0$ , medido en Teslas (T)<sup>30</sup>, donde  $\gamma$ = razón giromagnético:

$$\Delta E = h \nu = h \frac{\gamma}{2\pi} H_0$$

La muestra se presenta como una solución, en un solvente deuterado contenida en un tubo de vidrio de 5 mm de diámetro. El tubo con la muestra se colocan en una sonda que contiene unas bobinas (transmisora y receptora) y un spinner que hacen girar el tubo alrededor de su eje vertical<sup>29</sup>.

El espectrómetro RMN consiste en una consola de control, un imán (generalmente son usados imanes electromagnéticos o paramagnéticos) y dos bobinas ortogonales de alambre (bobina transmisora y de barrido) que sirven como antenas para la radiación de radiofrecuencia. Una bobina está unida a un transmisor de rf, mientras que la otra funciona como amplificador de rf, por lo que se encuentra unida a un detector electrónico. En la Figura 10 se muestra un esquema con el funcionamiento del espectrómetro RMN<sup>29</sup>.



**Figura 10.** Diagrama del funcionamiento del espectrómetro RMN. El tubo con la muestra está perpendicular al eje z del imán, donde: A. es el tubo con la muestra, B. la bobina transmisora, C. la bobina de barrido, D. la bobina receptora y E. el imán.

Los espectros de protón ( $^1\text{H}$  RMN) se muestran como una serie de picos cuyas áreas son proporcionales al número de protones que están presentes en la muestra. Las áreas de los picos son medidos por la integración de éstos, que resulta ser proporcional a la altura de las áreas de los picos. Con la integración de las señales es posible confirmar las formulas moleculares, detectar picos ocultos, determinar si la muestra esta pura y hacer una análisis cuantitativo de ésta<sup>29</sup>.

### 2.1.3 Espectroscopía de absorción molecular de luz UV/visible (UV/VIS)

La radiación ultravioleta (UV) y visible comprende solo una pequeña parte del espectro electromagnético, que incluye otras formas de radiación como radio, infrarroja (IR), cósmica y rayos X, como se muestra en la Figura 11<sup>31</sup>.

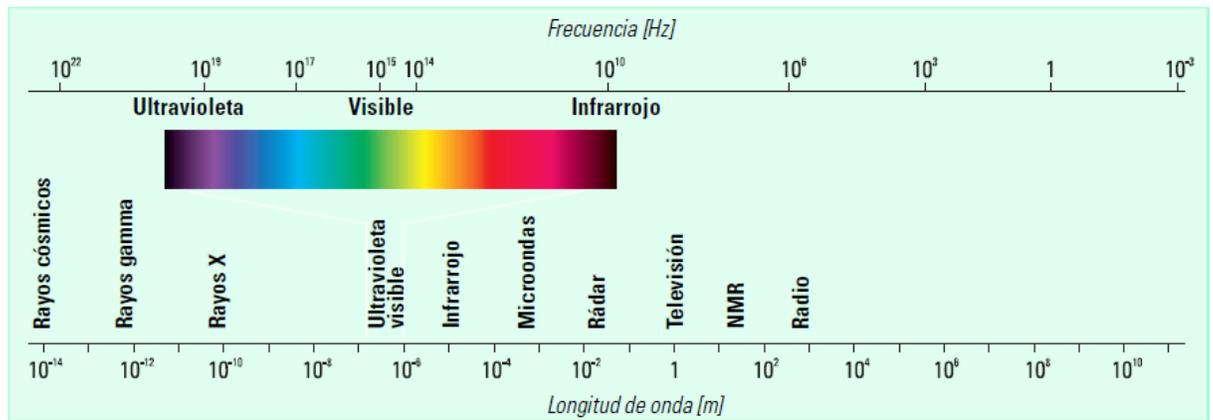


Figura 11. El espectro electromagnético.

La energía asociada con la radiación electromagnética se define por la siguiente ecuación, donde  $E$  es la energía (J),  $h$  es la constante de Planck ( $6,62 \cdot 10^{-34}$  Js) y  $\nu$  es la frecuencia (s)<sup>31</sup>:

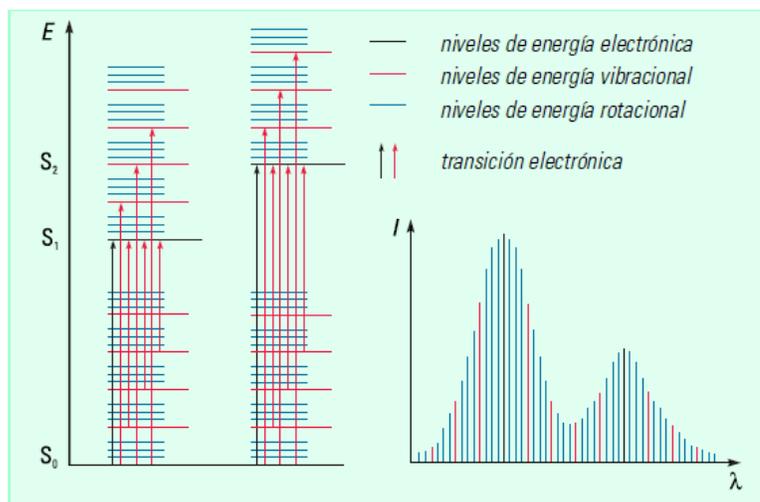
$$E = h \nu$$

La radiación electromagnética puede considerarse una combinación de campos eléctricos y magnéticos alternos que viajan por el espacio con un movimiento de onda. Como la radiación actúa como una onda, puede clasificarse según la longitud de ésta o la frecuencia, relacionadas por la siguiente ecuación, donde

$\nu$  es la frecuencia (s),  $c$  es la velocidad de la luz ( $3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$ ) y  $\lambda$  es la longitud de onda (m). En espectroscopia UV-visible, la longitud de onda normalmente se expresa en nanómetros ( $1\text{nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ):

$$\nu = c / \lambda$$

Como la luz es una forma de energía, la absorción de la luz por la materia causa que aumente el contenido de energía de las moléculas (o átomos). La energía potencial total de una molécula, generalmente se representa como la suma de sus energías electrónica, vibracional y rotacional<sup>26</sup>. La cantidad de energía que posee una molécula en cada forma no es continua, sino una serie de niveles o estados discretos. En algunas moléculas y átomos, los fotones de luz UV y visible tienen suficiente energía para causar transiciones entre los diferentes niveles. La longitud de onda de la luz absorbida es aquella que tiene la energía requerida para mover un electrón desde un nivel de energía inferior a uno superior. Estas transacciones deben resultar en bandas de absorbancia muy estrechas, a longitudes de onda características de la diferencia entre los niveles de energía de las especies absorbente. Sin embargo en las moléculas, los niveles de energía vibracional y rotacional están superpuestos sobre los niveles de energía electrónica. Como pueden ocurrir muchas transiciones con diferentes energías, las bandas se ensanchan, siendo éste incluso mayor en las disoluciones debido a las interacciones solvente soluto<sup>31</sup>, lo que se muestra en la Figura 12.



**Figura 12.** Transiciones electrónicas y espectros UV-visible en moléculas

Cuando la luz atraviesa o se refleja en la muestra, la cantidad de luz absorbida es la diferencia entre la radiación incidente ( $I_0$ ) y la transmitida ( $I$ ). La cantidad de luz absorbida se expresa como Transmitancia o Absorbancia. La Transmitancia normalmente se da en términos de enteros o como porcentajes, y se define como se indica a continuación:

$$T = \frac{I_1}{I_0} \quad \text{o} \quad \% T = \left[ \frac{I_1}{I_0} \right] \times 100$$

La absorbancia se define por la siguiente ecuación [60]:

$$A = -\log T$$

Para la mayoría de las aplicaciones se utilizan valores de absorbancia, ya que la relación entre ésta y tanto la concentración como el paso óptico es, normalmente, lineal.

La espectroscopia UV-visible proporciona información cualitativa limitada. La mayor parte de la absorción de los compuestos orgánicos resulta de la presencia de enlaces  $\pi$  (es decir, insaturados). Un cromóforo es un grupo molecular que, normalmente, contiene un enlace  $\pi$ . La presencia de una banda de absorbancia a una determinada longitud de onda es una buena indicación de la presencia de un cromóforo. Sin embargo, la posición del máximo no es fija sino que depende, en parte, del entorno molecular del cromóforo y del solvente en el que pueda disolverse la muestra. Otros parámetros, como pH y temperatura, también pueden causar cambios tanto en la intensidad como en la longitud de onda de los máximos de absorbancia.

Aunque los espectros UV-visible no permiten una identificación absoluta, se usan frecuentemente para confirmar la identidad de una sustancia mediante la comparación del espectro medido con uno de referencia<sup>31</sup>.

Bouguer en 1729 fue el primero en formular una ecuación matemática sobre este efecto, donde planteó la siguiente ecuación, donde  $I_0$  es la intensidad incidente,  $I$  es la intensidad transmitida,  $e$  es la base de los logaritmos naturales,  $k$  es una constante y  $b$  es el paso óptico (cm)

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-k b}$$

La ley de Beer es idéntica a la ley de Bouguer, excepto porque está expresada en términos de la concentración, siendo la cantidad de luz absorbida proporcional al número de moléculas absorbentes por las que pasa la luz.

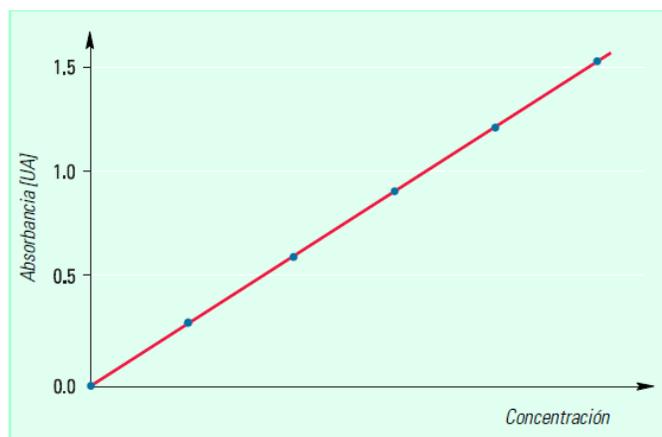
Combinando las dos leyes se obtiene la siguiente ecuación que describe la ley de Beer-Brouguer-lambert, donde  $c$  es la concentración de las especies absorbentes (g/L o mg/L):

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-k b c}$$

Ésta ecuación puede transformarse en una expresión lineal tomando el logaritmo:

$$A = -\log T = -\log (I / I_0) = \log (I_0 / I) = \epsilon b c$$

Donde  $\epsilon$  es el coeficiente de extinción. Esta expresión se conoce como ley de Beer, que se representa en la Figura 13 mostrando la relación de la absorbancia frente a la concentración<sup>30</sup>.



**Figura 13.** Representación gráfica de la Ley de Beer-Bouguer-Lambert.

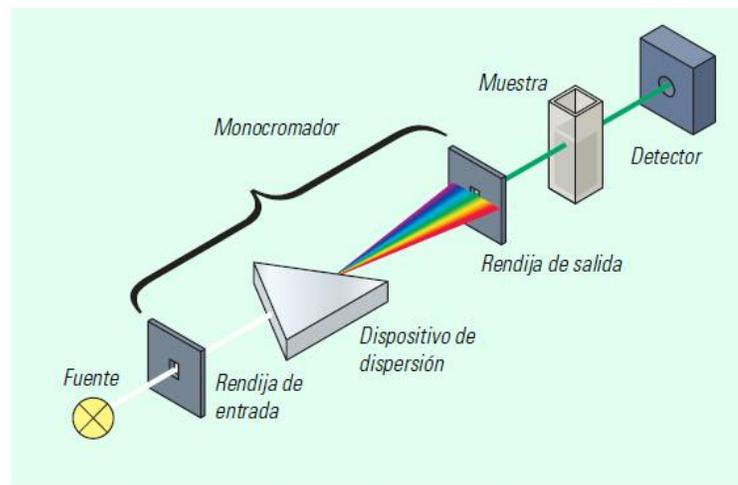
El coeficiente de extinción molar ( $\epsilon$ ) es característico de una sustancia en condiciones definidas de longitud de onda, solvente y temperatura. En la práctica, el coeficiente de extinción medido también depende de las características del instrumento utilizado. Por esta razón, normalmente no se utilizan valores predeterminados del coeficiente de extinción para análisis cuantitativo. En su lugar, se construye una curva de calibración para la sustancia a analizar<sup>31</sup>.

Para resultados exactos, la muestra a analizar debe contener solo el componente absorbente para el que se ha realizado la calibración. Para el caso de muestras en solución, debe utilizarse como blanco el solvente puro. La cuantificación de un componente normalmente se realiza midiendo con el mismo instrumento, uno o una serie de patrones y a continuación, el desconocido. Esta calibración debería eliminar los efectos instrumentales, haciendo que la exactitud de longitud de onda y fotométrica absolutas, fueran relativamente poco importantes<sup>31</sup>.

Un espectrofotómetro es un instrumento para medir la transmitancia o Absorbancia de una muestra, en función de la longitud de onda de la radiación electromagnética. Los componentes clave de un espectrofotómetro son: una fuente que genera una banda ancha de radiación electromagnética, un dispositivo de dispersión que selecciona una longitud de onda particular, un área de muestra, uno o más detectores para medir la intensidad de la radiación

y otros componentes ópticos como espejos o lentes, que transmiten la luz a través del instrumento<sup>32</sup>.

En la Figura 14 se muestra un esquema de un espectrofotómetro convencional de haz simple. La luz policromática de la fuente se enfoca sobre la rendija de entrada de un monocromador, que transmite selectivamente una estrecha banda de luz. Esta luz, entonces atraviesa el área de la muestra hasta el detector. La absorbancia de la muestra se determina midiendo la intensidad de la luz que alcanza el detector cuando no hay muestra (el blanco) y comparándola con la intensidad de la luz que alcanza el detector después de atravesar la muestra. La mayoría de los espectrofotómetros contienen dos lámparas, de deuterio y de wolframio y utilizan tubos fotomultiplicadores o fotodiodos como detectores<sup>32</sup>.



**Figura 14.** Esquema del funcionamiento de un espectrofotómetro convencional.

#### **2.1.4. Espectroscopía de Fluorescencia o de Luminiscencia Molecular**

En este tipo de espectroscopía, las moléculas de analito se excitan con radiación electromagnética para dar una especie excitada cuyo espectro de emisión de luz suministra información para su análisis cualitativo y cuantitativo. Para que exista emisión luminiscente, es necesario que el camino radiativo minimice la vida del estado excitado por sobre los caminos no radiativos, llamados procesos de desactivación. La medida de la emisión luminiscente permite otorgar dos tipos de espectros, de excitación y de emisión, los que permiten caracterizar los intervalos de energía de las transiciones electrónicas de excitación y de emisión luminiscente, respectivamente.

Las moléculas que presentan la emisión fluorescente más intensa son las que contienen grupos funcionales aromáticos con transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  de baja energía. Los compuestos que contienen grupos carbonilo en estructuras alifáticas o aromáticas y estructuras con dobles enlaces altamente conjugados también pueden presentar fluorescencia. Los heterociclos sencillos, como la piridina, el furano, el tiofeno y el pirrol, no presentan fluorescencia; por otro lado, las estructuras condensadas con estos grupos normalmente sí la presentan, aumentando la emisión con el grado de conjugación de la molécula.

El experimento de espectroscopía de Luminiscencia Molecular consiste en iluminar una solución del analito con radiación electromagnética en el rango UV/visible. Luego, se mide la emisión radiativa de la muestra en la dirección perpendicular a la del haz incidente. Se utilizan filtros monocromadores para

filtrar las longitudes de onda incidentes y emitidas, de manera de poder general los espectros de excitación y de emisión. Debido a la baja intensidad que pueden presentar las emisiones y a la conveniencia de utilizar bajas potencias de excitación para no dañar las muestras, se utilizan dispositivos fotomultiplicadores para amplificar las señales de los haces incidente y emitido, las que luego son analizadas por detectores<sup>33</sup>.

### 3 HIPÓTESIS

La síntesis de los derivados de dipirrometeno propuestos (**A y B**) y su coordinación con metales de transición conducirán a la obtención de nuevos compuestos que conservan las propiedades ópticas del ligando.

### 4 OBJETIVOS

#### 4.1 Objetivos Generales

Sintetizar precursores orgánicos derivados de dipirrometeno para formar compuestos de coordinación con diferentes metales.

#### 4.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar el precursor 2-(hidroximetil)-2-(1H-Pirrol-2-il)-1,3 propanodiol (**3**).
- Caracterizar los intermediarios de la síntesis de (**3**) mediante espectroscopia <sup>1</sup>H-RMN.
- Sintetizar el precursor 2-pirrol malonato de dimetilo (**4**).
- Caracterizar los intermediarios de la síntesis de (**4**) mediante espectroscopia <sup>1</sup>H-RMN.
- Sintetizar los ligandos derivados de dipirrometeno (**A y B**).
- Caracterizar los ligandos derivados de dipirrometeno (**A y B**) mediante <sup>1</sup>H-RMN, FT-IR, UV-visible y fluorescencia.
- Coordinar los ligandos **A y B** con metales de la primera serie de transición.
- Caracterizar los compuestos de coordinación formados mediante <sup>1</sup>H-RMN, FT-IR y UV-visible.

## 5 MATERIALES Y EQUIPOS

### 5.1 Reactivos y Disolventes

2-metilen-1,3-propanediol (97%)	Pirrol (97%)
Ácido m-cloroperbenzoico (m-CPBA) (77%)	Montmorillonita K-10
Tricloruro de antimonio ( $\text{SbCl}_3$ ) (99%)	Tamices moleculares 4 Å
	Peróxido de Hidrogeno
Clorocromato de Piridinio (PCC) (98%)	(99%)
Ácido Trifluoroacético (TFA) (99%)	Yodo (99,99%)
Sulfato de hierro (II) heptahidratado (99%)	Dimetil Malonato (98%)
2,3-Dicloro-5,6-diciano-p- benzoquinona(DDQ) (98%)	Bisulfito de sodio (98%)
Benzaldehído (99,5%)	Cloruro de sodio (99,5%)
	Diacetoxiyodobenceno
Sulfato de sodio (98,5%)	(98%)
	Placas TLC Silicagel F254
Hidroxido de potasio (85%-100%)	20-20
	Acetato de Cadmio
Acetato de Zinc dihidratado (99,99%)	dihidratado (98%)
	Acetato de Cobalto
Acetato de Manganeso dihidratado (97%)	tetrahidratado (98%)
Acetato de Rodio (99,9%)	Dimetilsulfóxido (99,9%)
	Metanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )
Diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) (99,9%)	(99,9%)
Éter dietílico ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) (99,7%)	Agua Destilada
Cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ) (99,4%)	Nitrógeno de alta pureza

## 5.2 Equipos

- Horno mufla Q-317M232, Quimis.
- Agitador Magnético con placa calefactora LMS-1003, LabTech.
- Evaporador Rotatorio RE300, Stuart.
- Baño de agua digital RE300DB, Stuart.
- Balanza Analítica JS-110 Chyo, YMC Co. Ltda.
- Balanza Granataria XP300, Denver Instruments.
- Baño Ultrasonido Delta-K YJ5120, Tecnigen.
- Bomba de vacío PC 500 CVC 3000, Vacuubrand.
- Lámpara UV ENF-240c, Spectroline.
- Micropipetas

## 5.3 Instrumentos

- Espectrómetro Bruker, modelo IFS 28. Muestras realizadas en pastillas de KBr. Se midió en un intervalo entre 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .
- Espectrómetro Bruker, modelo Avance de 400 MHz, utilizando como solvente cloroformo deuterado.
- Espectrometro UV-Visible Perkin Elmer, modelo Lambda 11, con celdas de cuarzo de 1 cm de paso óptico, usando DCM como solvente y midiendo en un intervalo de absorción entre 230 y 800 nm.

## 6 PARTE EXPERIMENTAL

### 6.1 Síntesis de ligando A

#### 6.1.1 Síntesis de 2,2 diil-dimetanol oxirano (2)

A una solución de 2-metilen-1,3-propanodiol (1) (2,27 g, 22,68 mmol) en 230 mL de diclorometano, fue adicionado M-CPBA (4,3 g, 24,95 mmol). La solución fue agitada a temperatura ambiente durante 4 horas. Transcurrido el tiempo de reacción el solvente fue evaporado bajo presión reducida y el producto crudo fue purificado por cromatografía en columna de gel de sílice utilizando AcOEt como eluyente. El producto fue obtenido como un aceite incoloro (83%, 15,95 mmol).  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz, MeOD):  $\delta$  2,83 (s, 2H), 3,76 (s, 4H)<sup>34</sup>.

#### 6.1.2 Síntesis de 2-(hidroximetil)-2-(1H-Pirrol-2-il)- 1,3 propanodiol (3)

A una mezcla de pirrol (0,067 g, 1 mmol) y 2,2 diil-dimetanol oxirano (0,125 g, 1,2 mmol) fueron adicionados 0,3 g de catalizador  $\text{SbCl}_3$ /montmorillonita K-10 y la mezcla resultante fue agitada a temperatura ambiente durante 2 horas. Al completar la reacción el catalizador fue removido por filtración y el filtrado fue lavado con acetato de etilo (3 lavados de 10 mL). Posteriormente fue purificado por cromatografía en columna de gel de sílice utilizando el sistema AcOEt:Hexano (75:25) como eluyente. (6%, 0,075 mmol).  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2,56 (s, 3H), 3,39 (s, 6H), 4,19 (m, 1H), 7,74-7,76 (m, 3H)<sup>35</sup>.

## 6.2 Síntesis de Ligando B

### 6.2.1 Síntesis de Iodomalonato de dimetilo (5)

Sobre tamices moleculares de 4 Å (1,06 g) fue adicionado iodo molecular (0,506 g, 2,0 mmol) y PCC (0,863 g, 4,0 mmol) en 20 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en atmósfera inerte y la mezcla fue agitada a temperatura ambiente.

Pasado los 30 minutos, fue añadido malonato de dimetilo (0,23 mL, 2,0 mmol) en 5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en atmósfera inerte. La solución fue agitada durante 13 horas a temperatura ambiente. Luego, la mezcla fue filtrada a través de gel de sílice y fue lavada con éter dietílico. El residuo concentrado se disolvió en éter (50 mL) y fue lavado con una solución acuosa saturada de bisulfito de sodio (NaHSO<sub>3</sub>) (2 x 25 mL).

El producto crudo fue obtenido en forma de aceite amarillo que se descompone dentro de un periodo de 2 a 3 días a 25°C. (73%, 19,4 mmol). <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 4,88 (s, 1H), 3,85 (s, 6H)<sup>36</sup>.

### 6.2.2 Síntesis de 2-pirrol malonato de dimetilo (4)

**a)** A una mezcla de pirrol (1 g, 15 mmol), iodomalonato de dimetilo (0,258 g, 1 mmol) y FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (0,055 g, 0,2 mmol) en 30 mL de DMSO en un baño de agua, fue adicionado H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35%) (0,136 g, 4 mmol) gota a gota, y la mezcla fue agitada durante 2 horas.

Transcurrido el tiempo de reacción la mezcla fue lavada con salmuera y fue extraída con éter dietílico (2 x 50 mL). La fase orgánica fue secada con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y el solvente fue removido por evaporación bajo presión reducida.

El residuo finalmente fue purificado por columna cromatográfica con gel de sílice usando una mezcla éter de petróleo-dietil éter 70:30 como eluyente. Fue obtenido un aceite amarillo. (14%, 0,07 mmol).  $^1\text{H}$  RMN (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3,77 (s, 6H), 4,79(s, 1H), 6,15 (m, 2H), 6,82 (m, 1H), 9,03 (s, 1H)<sup>37</sup>.

**b)** A una solución de KOH (10,0 g, 180 mmol) en MeOH (60 mL) a  $-10^\circ\text{C}$ , en atmósfera inerte fue adicionado malonato de dimetilo (3,4 mL, 30 mmol) en MeOH (30 mL). Posterior a esto, fue adicionada una solución de diacetoxiyodobenceno (9,66 g, 30 mmol) en MeOH (230 mL) manteniendo la temperatura entre  $-10^\circ\text{C}$  y  $0^\circ\text{C}$ .

Después de 4 horas de agitación entre  $-10^\circ\text{C}$  y  $0^\circ\text{C}$  la mezcla fue añadida sobre 250 mL de agua-hielo. La fase acuosa fue extraída con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 x 75 mL) y la fase orgánica combinada fue secada con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . El solvente fue evaporado a presión reducida.

Fue obtenido un sólido amarillo claro lluro de fenil yodonio (**6**) que fue purificado por recristalización disolviendo en una mínima cantidad de  $\text{CHCl}_3$  y luego fue precipitado con hexano obteniendo un sólido blanco (58%, 5,61 g).  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  4,02 (s, 6H), 7,41(m, 2H), 7,45 (d, 1H), 7,86 (d, 2H)<sup>38</sup>.

Una suspensión de lluro de fenil yodonio (**6**) (0,5 g, 1 mmol), pirrol (1 mL) y  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$  (0,0088 g, 0,02 mol) fue calentada a  $80^\circ\text{C}$  durante 5 minutos. El

exceso de pirrol fue evaporado a presión reducida y el residuo de la reacción fue purificado por cromatografía (columna flash silica gel; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) obteniéndose un aceite amarillo (53%, 1,35 mmol). <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3,77 (s, 6H), 4,79 (s, 1H), 6,15 (m, 2H), 6,81 (m, 1H), 9,02 (s, 1H)<sup>39</sup>.

### 6.2.3 Síntesis del ligando dpmCOOMe (B)

A una mezcla del sustrato 2-pirrol malonato de dimetilo (0,82 g, 4,7 mmol) y benzaldehído (0,25 mL, 2,4 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) fue adicionado TFA (55 µL, 0,71 mmol) en atmósfera inerte y fue agitada durante 20 horas a 25°C. Pasado el tiempo, fue adicionado DDQ (0,54 g, 2,4 mmol) y la solución resultante fue agitada durante 1,5 horas a temperatura ambiente. La mezcla de reacción fue lavada con una solución acuosa saturada de NaHCO<sub>3</sub> y secada con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. El producto crudo de la reacción fue cargado directamente sobre una columna corta de alúmina básica y eluida con MeOH. Fueron recolectadas las primeras fracciones, y el compuesto obtenido fue purificado por columna cromatográfica con gel de sílice, utilizando como eluyente un sistema de solvente Hexano: AcOEt 6/4.<sup>24</sup>

Fue obtenido un ligando de color rojo con aspecto laminar. (15%, 99 mg). <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3,77 (s, 12H), 4,74 (s, 1H), 5,87-5,73 (m, 1H), 6,05 (s, 2H), 6,26 (s, 1H), 6,72 (s, 1H), 6,84 (s, 2H), 7,31-7,45 (m, 5H), 8,87 (s, 1H).

### **6.3 Síntesis de compuestos de coordinación de los derivados de dipirrometeno con metales $\text{dpmCO}_2\text{CH}_3$**

**a) Síntesis del complejo Manganeso (7).** Sobre una solución del ligando  $\text{dpmCO}_2\text{CH}_3$  (0,01 mmol) en 2 mL de metanol se agregó gota a gota una solución de la sal metálica correspondiente a cada caso (0,01 mmol) en metanol (3 mL), y la solución resultante fue agitada durante 30 minutos. Transcurrido el tiempo de reacción, se agregó éter etílico observándose en cada caso la formación de un precipitado<sup>40</sup>.

**b) Síntesis del complejo con Cobalto (8).** Este compuesto se obtuvo usando  $\text{Co}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$  como la sal metálica, obteniéndose un sólido rojizo oscuro.

**c) Síntesis del complejo Cadmio (9).** Este compuesto se obtuvo usando  $\text{Cd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$  como la sal metálica, obteniéndose un sólido rojo.

**d) Síntesis de complejo Zinc (10).** Este compuesto se obtuvo usando  $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$  como la sal metálica, obteniéndose un sólido café.

**e) Síntesis de complejo Manganeso y base (11).** Se disolvió el ligando  $\text{dpmCO}_2\text{CH}_3$  (4,9 mg, 0,01 mmol) en 1 mL de metanol y se agregó una solución de NaOH (2 mg, 0,05 mmol) en 2 mL de metanol. Fue agitada por 10 minutos y posteriormente fue adicionada la sal metálica  $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$  (2 mg, 0,01 mmol) en 3 mL de metanol gota a gota, la que fue agitada durante 30 minutos. Luego de eso, se agrega éter etílico observándose la formación de un precipitado oscuro.

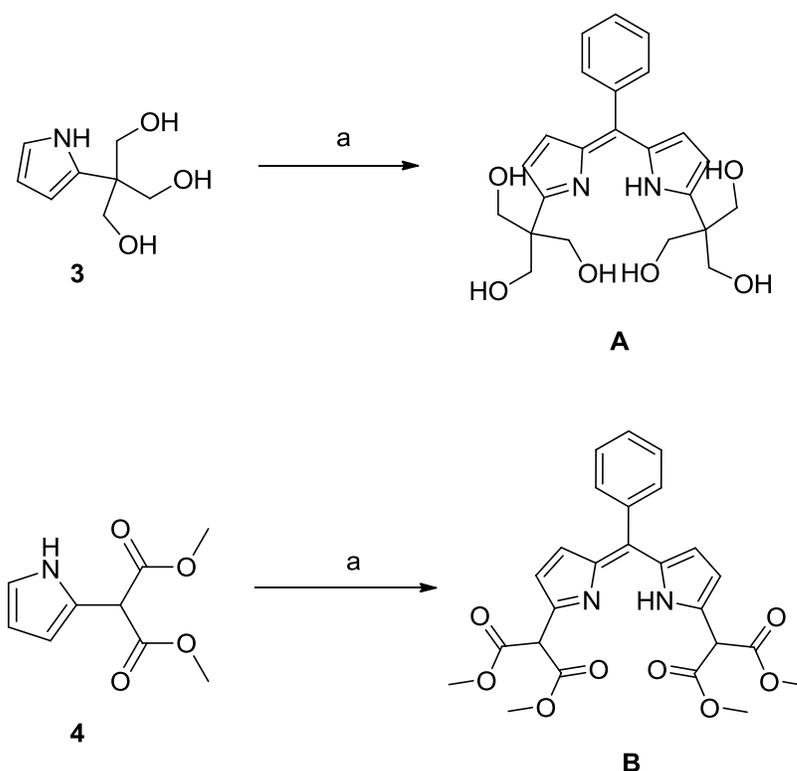
**f) Síntesis de complejo Cobalto y base (12).** Este compuesto se obtuvo de la misma manera que el anterior usando  $\text{Co}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$  como la sal metálica, observándose la formación de un precipitado oscuro.

**g) Síntesis de complejo Cadmio y base (13).** Este compuesto se obtuvo de la misma manera que el anterior usando  $\text{Cd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$  como la sal metálica, observándose la formación de un precipitado oscuro.

**h) Síntesis de complejo Zinc y base (14).** Este compuesto se obtuvo de la misma manera que el anterior usando  $\text{Cd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$  como la sal metálica, observándose la formación de un precipitado oscuro.

## 7 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este proyecto se trataron de sintetizar dos ligandos orgánicos **A** y **B** (Figura 15), a partir de dos precursores no comerciales 2-(hidroximetil)-2-(1H-Pirrol-2-il)-1,3 propanodiol (**3**) y 2-pirrol malonato de dimetilo (**4**) que fueron sintetizados previamente. Una vez sintetizado uno de los ligandos, este se utilizó para formar compuestos de coordinación con diferentes sales metálicas.

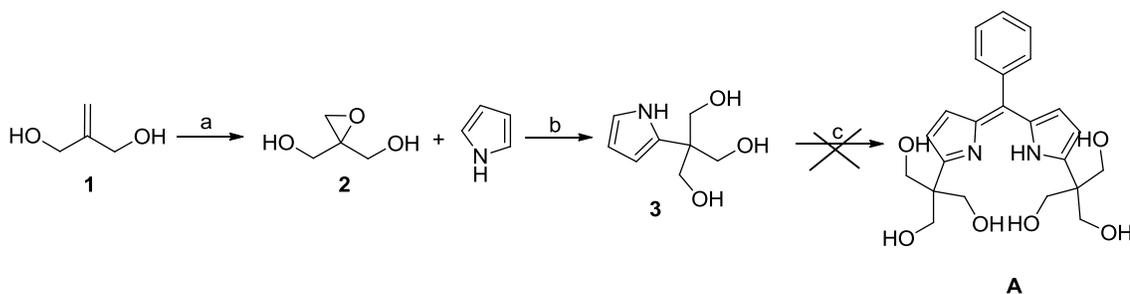


**Figura 15.** Reacción de síntesis para los ligandos **A** y **B**. Condiciones de reacción: a) TFA, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, DDQ, N<sub>2</sub>, 21,5 h, T ambiente.

## 7.1 Síntesis de ligandos orgánicos

### 7.1.1 Síntesis y caracterización de la molécula A derivada del dpm.

La ruta de síntesis propuesta para el compuesto **A** se presenta en la Figura 16. La síntesis empieza con una reacción de epoxidación del alqueno comercial 1,3-propanodiol (**1**) utilizando m-CPBA para obtener el 2,2 diil-dimetanol oxirano (**2**) con buen rendimiento (83%) de acuerdo a la metodología sintética reportada en la literatura<sup>34</sup> y caracterizada por <sup>1</sup>H-RMN. Esta reacción ocurre a través de un mecanismo concertado en el cual los carbonos del alqueno se unen al oxígeno del m-CPBA por la cara menos impedida. El grupo -OH de los ácidos peroxicarboxílicos contiene un oxígeno electrófilo que es atacado por los alquenos adicionándolo al doble enlace para formar oxiranos obteniéndose mayoritariamente un determinado estereoisómero. Esta reacción es quimioselectiva y los alquenos internos pueden epoxidarse selectivamente empleando un equivalente de reactivo.



**Figura 16.** Ruta sintética propuesta para la preparación del compuesto **A**. Condiciones de reacción: a) m-CPBA, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 4 h, T amb (83%). b) mont K10/SbCl<sub>3</sub>, 2h, T amb (6%), c) 1. Benzaldehído, TFA, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 2. DDQ.

Utilizando el compuesto **2** se realizó una alquilación de Friedel-Crafts por medio de la apertura del anillo del epóxido obteniendo el producto **3** el que fue caracterizado por  $^1\text{H-RMN}$  con muy bajo rendimiento (6%). Si bien se basó en una síntesis reportada<sup>35</sup>, este producto no se encuentra descrito en la literatura, ya que la síntesis reportada era de una alquilación de un heterociclo de nitrógeno (pirrol) con 2-cloro oxirano con un buen rendimiento, pero al tener tres grupos etoxi en la sustitución del heterociclo, puede que se forme una molécula con mucho volumen provocando un impedimento estérico. Así su síntesis debe ser optimizada variando las condiciones de reacción para mejorar los rendimientos.

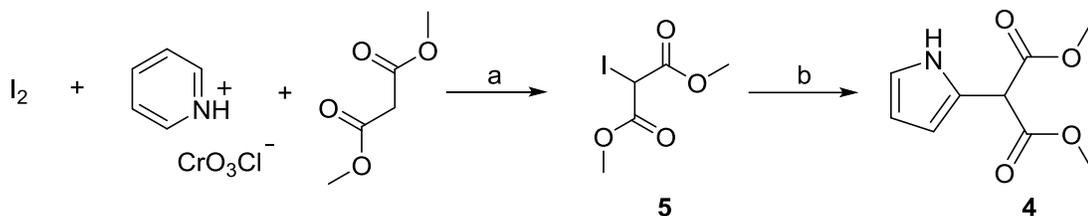
Debido al bajo rendimiento de **3**, la síntesis del ligando **A** no se llevó a cabo. Por este motivo, se ha considerado como trabajo futuro la preparación del compuesto **A** siendo descartado en este proyecto como ligando para la formación de compuestos de coordinación.

De acuerdo a lo anterior, se decidió cambiar de ruta y plantear la metodología para obtener la molécula **B** que posee el mismo centro dipirrometeno, pero cambian los sustituyentes polialcoholes por policarboxilatos, siendo un buen candidato como ligando para química de coordinación para formar complejos polinucleares.

### 7.1.2 Síntesis de la molécula B derivada del dpm.

Se diseñaron dos rutas para la síntesis del precursor 2-pirrol malonato de dimetilo (**4**) para luego obtener el ligando **B**.

La primera síntesis propuesta para **4** (Ruta A, Figura 17) se inicia con una reacción de sustitución nucleofílica con PCC (Clorocromato de piridinio), I<sub>2</sub> y malonato de dimetilo<sup>36</sup>.

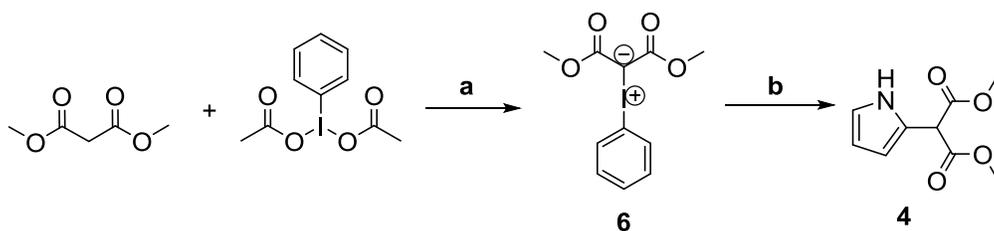


**Figura 17.** Ruta sintética (Ruta A) propuesta para la preparación del compuesto **4**. Condiciones de reacción. a) N<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 13,5 h, T amb (73%). b) Pirrol, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, FeSO<sub>4</sub>•7H<sub>2</sub>O, DMSO, 1 h, T amb (14%).

En esta reacción la interacción del yodo con el agente oxidante PCC genera un yodo polarizado positivamente y esta especie sustituye a un hidrogeno del carbono  $\alpha$  del malonato de dimetilo generando el yodo malonato de dimetilo (**5**). Posteriormente se realiza una reacción de sustitución radicalaria<sup>37</sup> usando el compuesto **5** sintetizado previamente para sustituir la posición más reactiva del pirrol. Esta reacción es una sustitución homolítica del pirrol, en donde se generan radicales. Primero por acción del catalizador Fe<sup>+2</sup> al peróxido de hidrógeno, se generan radicales hidroxilo que luego con el solvente DMSO

generaran el radical metilo para unirse al alquil yoduro. Si bien esta reacción está reportada<sup>35</sup>, no indica las cantidades exactas mencionando solo un rango. De esta forma se obtuvo el producto **4** con bajo rendimiento (14%), que fue caracterizado por espectroscopia <sup>1</sup>H RMN.

Debido al bajo rendimiento de esta reacción fue realizada una ruta alternativa (Ruta B) para la preparación del compuesto **4**. La ruta **B** propuesta fue iniciada con la síntesis del iluro de fenil yodonio (**6**) a partir de los reactivos comerciales diacetoxiyodobenceno y malonato de dimetilo (Figura 18)<sup>38</sup>. La síntesis se inicia con la formación de un compuesto zwitterionico a través de una sustitución nucleofílica a baja temperatura. El producto **6** fue obtenido y caracterizado por espectroscopia <sup>1</sup>H RMN con un buen rendimiento (58%).

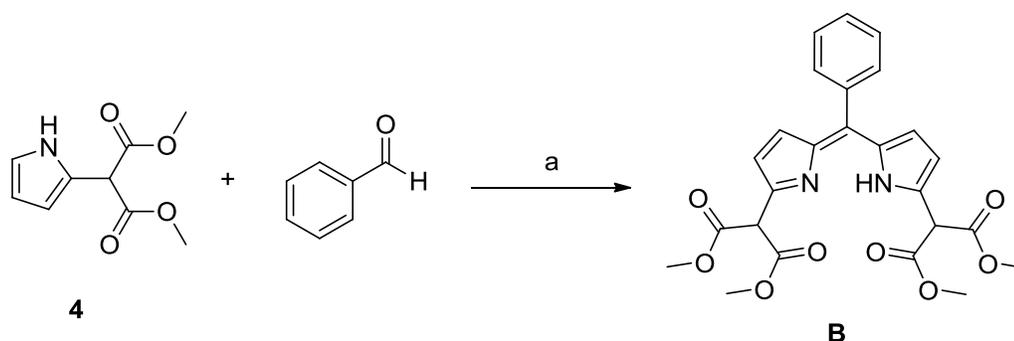


**Figura 18.** Segunda ruta sintética (Ruta B) propuesta para la preparación del compuesto **4**. a) KOH, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, 4 h, -10°C – 0°C (58%). b) Pirrol, Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>, 5 min, 80°C (54%).

Una vez aislado el compuesto **6**, fue sintetizado el compuesto **4** por medio de una reacción de inserción C-H del iluro en el pirrol catalizada con Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub> y

temperatura, generando exclusivamente el producto  $\alpha$  sustituido con buen rendimiento (54%).

Con el compuesto **4** aislado, se pudo llevar a cabo la síntesis del ligando B dpmCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> que se realizó por medio de una doble condensación entre el derivado de pirrol **4** y benzaldehído en presencia de cantidades catalíticas de TFA seguido de una reacción de oxidación del aducto formado usando DDQ. Este ligando fue caracterizado por <sup>1</sup>H-RMN, obteniendo un 15% de rendimiento (Figura 19).



**Figura 19.** Ruta sintética propuesta para la preparación del ligando B. Condiciones de reacción a) TFA, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, DDQ, N<sub>2</sub>, 21,5 h, T ambiente. (15%).

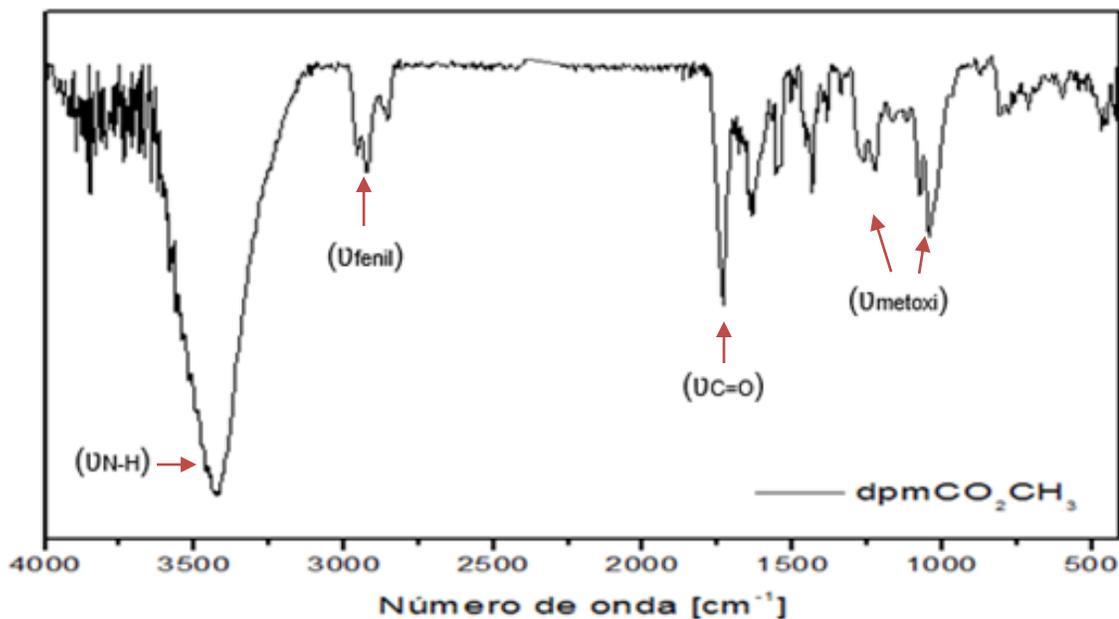
## 7.2 Caracterización de la molécula orgánica B derivada del dpm.

El compuesto **B** fue caracterizado por espectroscopía infrarroja FT-IR (Figura 20), UV-vis (Figura 21) y fluorescencia (Figura 22). Estudios por análisis elemental y espectrometría de masas están en proceso esperando resultados.

En esta tesis es importante entender a que corresponden las bandas en el espectro infrarrojo, ya que la reactividad en química de coordinación se monitorea utilizando estos espectros.

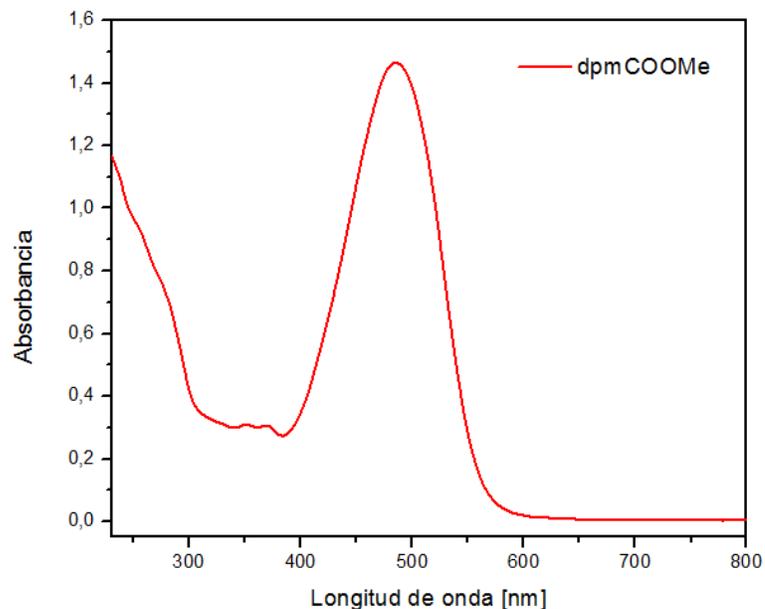
En la Figura 20 se observa el espectro FT-IR del ligando **dpmCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>** en donde las bandas presentes se asocian a los enlaces presentes en el ligando.

La banda a 3436 cm<sup>-1</sup> corresponde al enlace nitrógeno-hidrógeno del pirrol ( $\nu_{N-H}$ ), aunque como esta en la misma posición de las bandas del agua este queda oculta. La banda 2935-2956 cm<sup>-1</sup> corresponde al grupo fenilo del ligando ( $\nu_{fenil}$ ). La banda 1731 cm<sup>-1</sup> se asocia a los carbonilos que en este ligando es una banda importante debido a que hay 4 carbonilos en la molécula ( $\nu_{C=O}$ ). La banda 1435 cm<sup>-1</sup> está reportado que corresponde a los grupos metóxidos ( $\nu_{metoxi}$ ) y la de alrededor de 1250 cm<sup>-1</sup> corresponde de nuevo a otra vibración del C-O del éster. En el estudio de reactividad del ligando **B** con metales será importante fijarse en las bandas  $\nu_{N-H}$ ,  $\nu_{fenil}$  y  $\nu_{C=O}$  porque estas pueden variar al coordinarse con iones metálicos o en presencia de base.



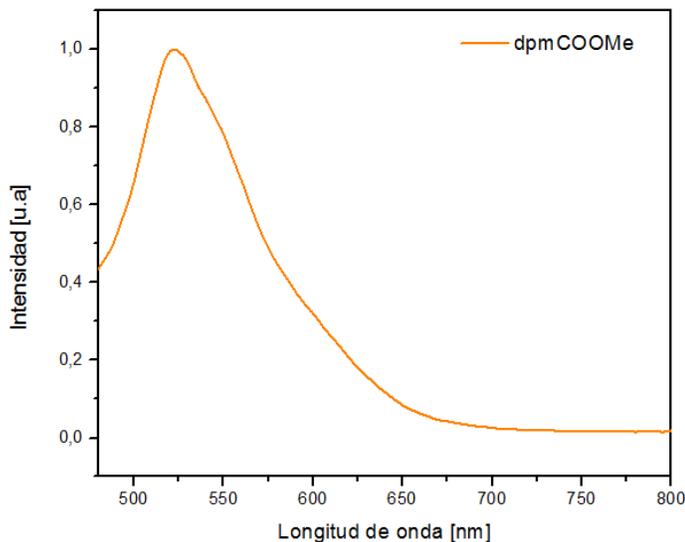
**Figura 20.** Espectro FT-IR del ligando **dpmCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> B.**

El espectro UV-visible de la molécula **B** se presenta en la Figura 21. En esta figura se observa un máximo de absorción a 485 nm, que se atribuye a transiciones  $\pi\text{-}\pi^*$  debido a las interacciones entre las nubes de electrones de los dos anillos pirrólicos. Esta longitud de onda y su coeficiente de extinción molar ( $\log \epsilon = 4,83$ ) son similares a bandas reportadas para derivados de dipirrometeno.<sup>41</sup>



**Figura 21.** Espectro UV-visible del ligando dpmCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> **B** a concentración 0,02 mM en metanol.

El espectro de fluorescencia del ligando **B** se presenta en la Figura 22. En el espectro se observa que el ligando posee un máximo de emisión fluorescente a 522 nm. La amplitud total puede ser atribuida a la sustitución simétrica del dipirrometeno en las posiciones 1 y 9 y el sustituyente fenilico en la posición 5 que aumenta la conjugación. El espectro de absorción de una molécula con el mismo centro de dipirrometeno reportado<sup>42</sup>, también es amplio en un disolvente prótico (MeOH).



**Figura 22.** Espectro de fluorescencia del ligando derivado de dipirrometeno  $\text{dpmCO}_2\text{CH}_3$  **B**.

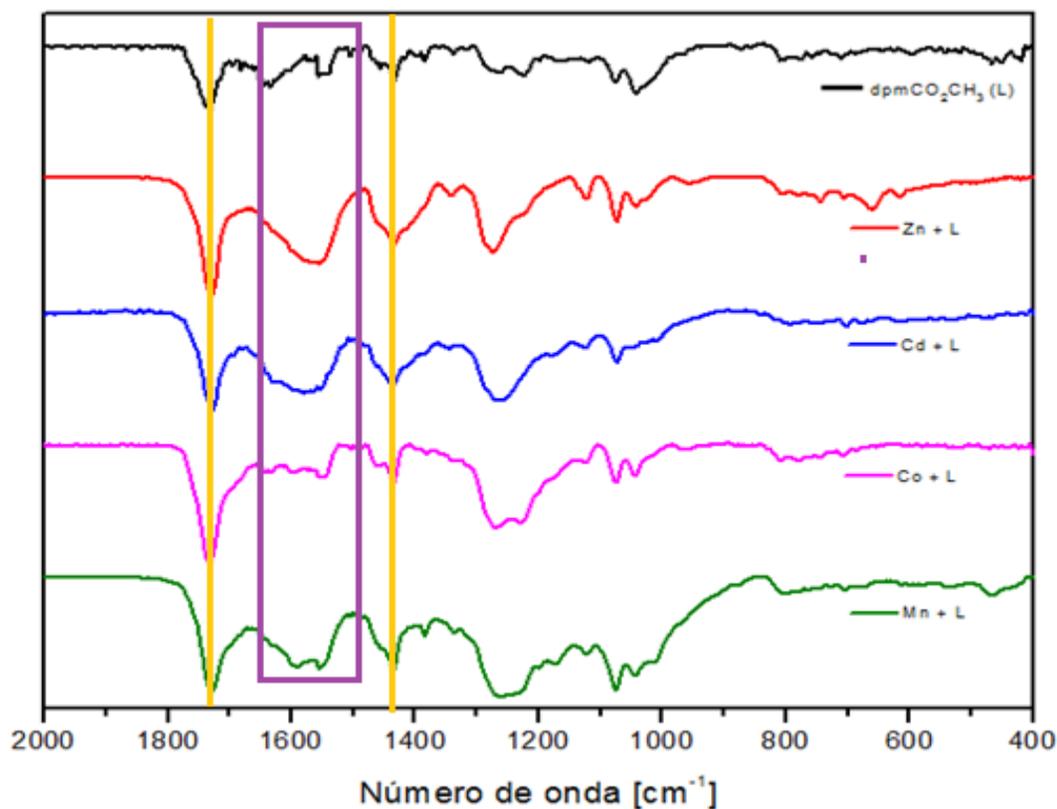
### 7.3 Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación con el ligando **B**.

Una vez obtenido el ligando  $\text{dpmCO}_2\text{CH}_3$  (**B**), este se hizo reaccionar con sales de iones metálicos como:  $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$  y  $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$  en metanol. Las reacciones planteadas se realizaron a temperatura ambiente en ausencia y presencia de base, para estudiar su reactividad con los iones metálicos. Cuando **B** reacciona con los iones metálicos en ausencia de base, pueden formarse complejos mononucleares con uno o dos ligandos en función del impedimento estérico. Cuando **B** reacciona con los iones metálicos en presencia de base, se pueden hidrolizar los grupos metilo del éster dando lugar a grupos carboxílicos aumentando los puntos de

coordinación del ligando. Por tanto, la reacción de **B** en presencia de base con iones metálicos puede dar complejos polinucleares. Todos los precipitados obtenidos de las reacciones realizadas fueron caracterizados mediante espectroscopia FT-IR, UV-visible y fluorescencia. En el caso de los complejos diamagnéticos con  $Zn^{+2}$  y  $Cd^{+2}$  también se realizaron espectros de  $^1H$ -RMN.

En la Figura 23 se presenta la comparación de los espectros FT-IR de los complejos **7** ( $Mn^{+2} + L$ ), **8** ( $Co^{+2} + L$ ), **9** ( $Cd^{+2} + L$ ) y **10** ( $Zn^{+2} + L$ ) obtenidos por la reacción del ligando **B** con las sales metálicas sin base en MeOH. En la figura se observa que los espectros de los productos con metales son bastante similares al ligando original. El espectro se presenta en la figura en el rango  $2000-400\text{ cm}^{-1}$ , dejando fuera del rango de la figura la banda  $2935-2956\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los fenilos y que está presente en todos los productos obtenidos., Si observamos la banda del ligando a  $1731\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los carbonilos (C=O), vemos que la banda está presente en todos los espectros de los productos con metales (compuestos **7-10**) con mínimos desplazamientos. Si observamos la banda del ligando a  $1435\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los metóxidos, ahí se observa cambio en la banda, aunque no desplazamiento. La banda a  $1200-1250\text{ cm}^{-1}$  crece un poco, modificándose posiblemente con la coordinación. Otro cambio observado es en la zona de  $1600\text{ cm}^{-1}$  en que aparece una banda nueva, especialmente en los compuestos **7, 9 y 10**.

Por tanto observando las diferencias en los espectros de FT-IR de los diferentes metales comparados con el ligando, se puede deducir que ha habido reacción con los iones metálicos correspondientes.

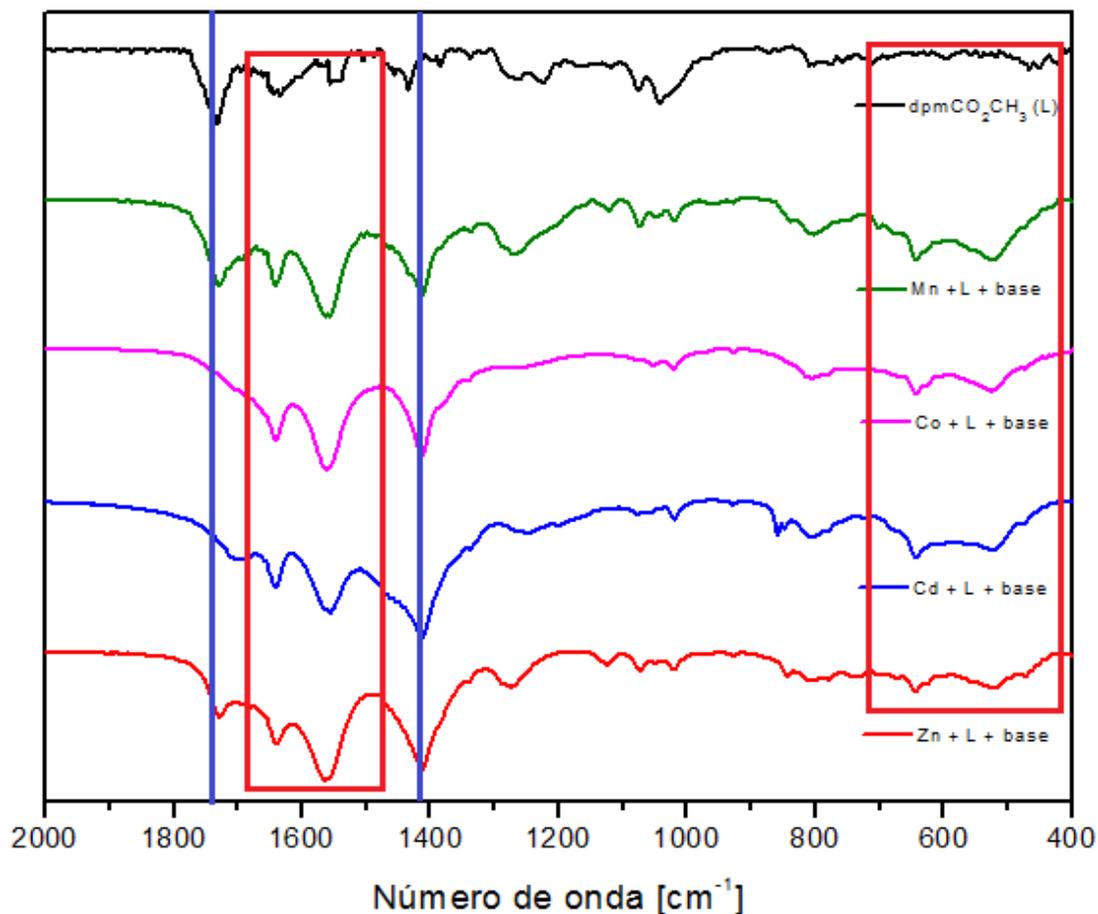


**Figura 23.** Comparación espectros FT-IR de los complejos **7** (Mn<sup>+2</sup> + L), **8** (Co<sup>+2</sup> + L), **9** (Cd<sup>+2</sup> + L) y **10** (Zn<sup>+2</sup> + L) en ausencia de base.

La Figura 24 presenta la comparación de los espectros FT-IR de los productos **11** (Mn+L+B), **12** (Co+L+B), **13** (Cd+L+B) y **14** (Zn+L+B) obtenidos por reacción del ligando **B** con los iones metálicos respectivos en MeOH en presencia de base. Al agregar la base, lo que se busca es desprotonar los metilos del éster

para formar carboxilatos y así enlazarlos con los iones metálicos para formar complejos polinucleares. En los espectros de la Figura 24 se pueden observar muchos más cambios que en la Figura 23. En la Figura 24 se amplían los espectros de 2000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  dejando fuera de rango la banda de 2935-2956  $\text{cm}^{-1}$  que también está presente en todos los espectros. Si observamos la banda a 1731  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al carbonilo, se puede ver en el caso de  $\text{Co}^{+2}$  y  $\text{Cd}^{+2}$  que la banda se desplaza o disminuye intensidad respecto a las otras bandas, mientras que en el caso de  $\text{Mn}^{+2}$  y  $\text{Zn}^{+2}$  la banda sigue estando disminuyendo de intensidad sugiriendo cambio de su vibración posiblemente por coordinación. En el caso de la banda de 1435  $\text{cm}^{-1}$  se ve claramente un desplazamiento de esta banda a menores longitudes de onda en los cuatro casos. Alrededor de 1600  $\text{cm}^{-1}$  la coordinación genera dos bandas bien definidas a 1642  $\text{cm}^{-1}$  y 1728  $\text{cm}^{-1}$ . Finalmente si se observa la zona de menos energía correspondiente a los enlaces de coordinación, aparecen tres nuevas bandas a 640, 521 y 474  $\text{cm}^{-1}$ . Por tanto viendo estos cambios en los espectros, se puede sugerir que el ligando ha reaccionado con la base desmetilandose y formando compuestos de coordinación polinucleares con los iones metálicos, diferentes a los obtenidos sin base, los cuales podrían ser mononucleares. Finalmente se podría decir que estos últimos cuatro complejos obtenidos con base puede que sean bastante similares estructuralmente debido a que la zona de enlaces de coordinación es idéntica y la zona de 2000 a 1000  $\text{cm}^{-1}$  son

bastante parecidos, por ejemplo, si comparamos el compuesto **12** con el **13** y el compuesto **11** con el **14**.

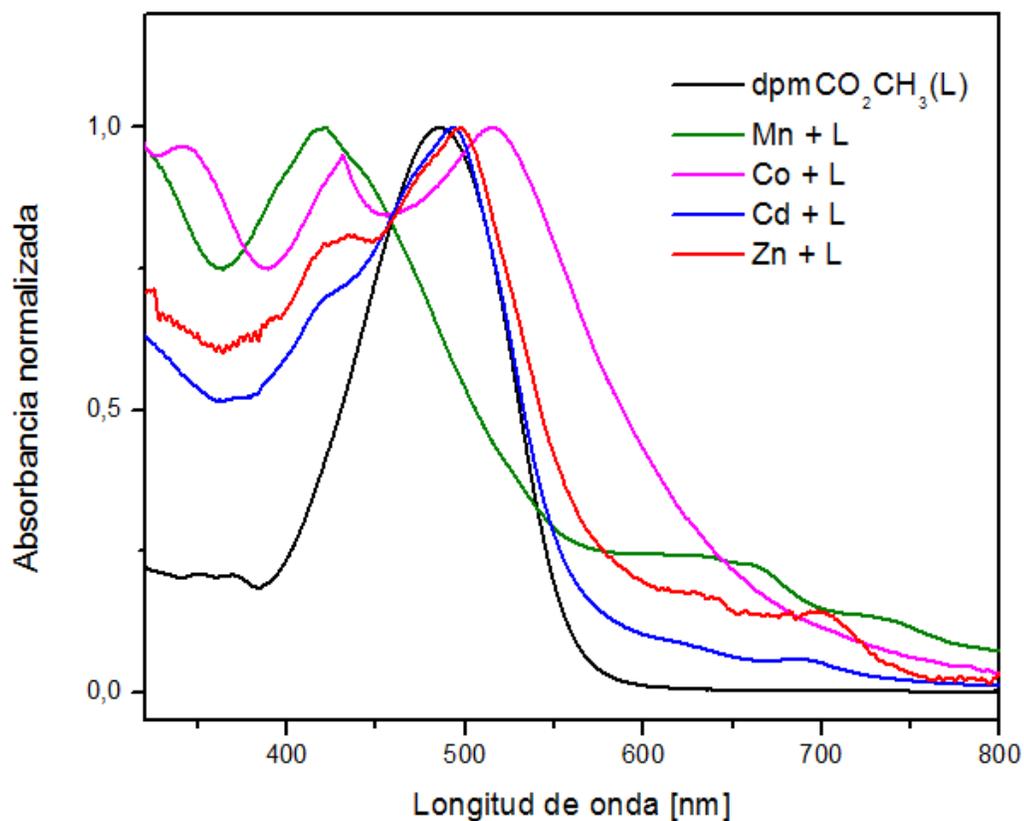


**Figura 24.** Comparación espectros FT-IR de los complejos **7** ( $\text{Mn}^{+2} + \text{L}$ ), **8** ( $\text{Co}^{+2} + \text{L}$ ), **9** ( $\text{Cd}^{+2} + \text{L}$ ) y **10** ( $\text{Zn}^{+2} + \text{L}$ ) en presencia de base.

Los productos de las reacciones del ligando **dpmCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>** (**B**) con los iones metálicos también se caracterizaron mediante espectroscopía de absorción UV-visible de forma cualitativa (debido a no conocerse su peso molecular), donde

estos se normalizaron para poder comparar. Las medidas corresponden a soluciones de los complejos preparadas en MeOH.

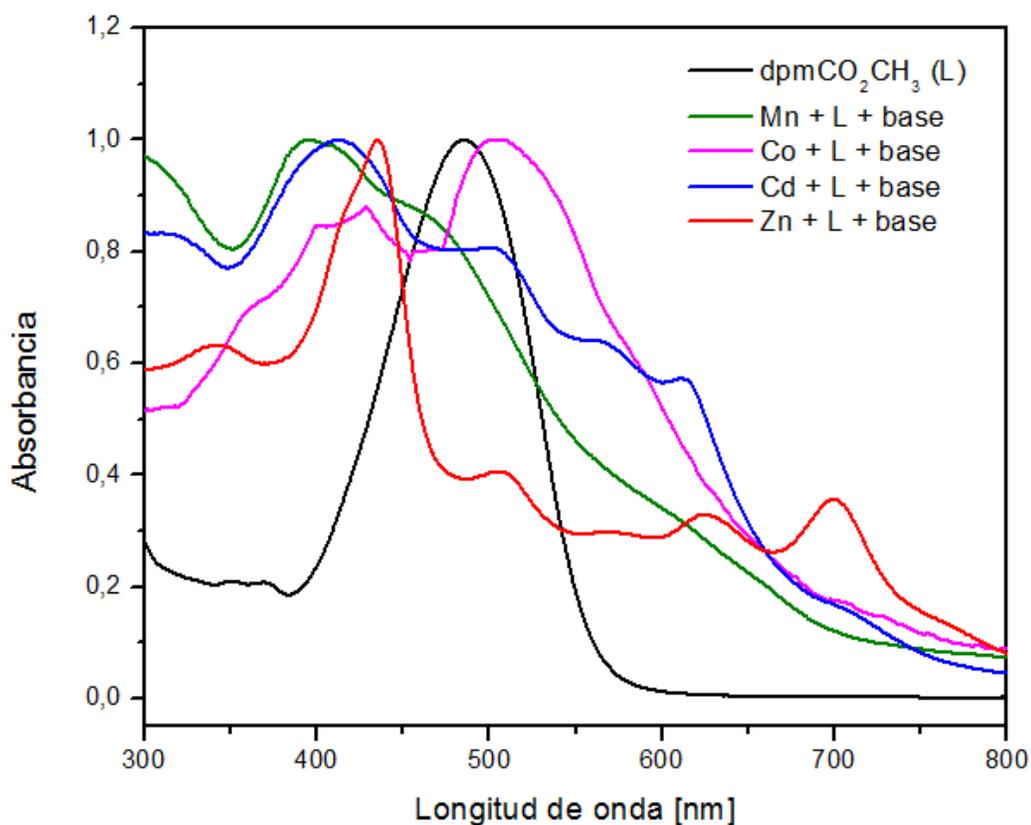
La Figura 25 presenta la comparación de los espectros de absorción UV-visible de los complejos **7** ( $Mn^{+2} + L$ ), **8** ( $Co^{+2} + L$ ), **9** ( $Cd^{+2} + L$ ) y **10** ( $Zn^{+2} + L$ ) frente al espectro del ligando **B** sintetizados en ausencia de base. En el espectro del ligando se observa una banda de absorción intensa con un máximo en 485 nm aproximadamente, la cual se atribuye a transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  del ligando **B**. Para los complejos **7-10** se observan más bandas, en el caso de compuestos 9 y 10 (Zn y Cd) esa banda del ligando se mantiene y en algunos casos compuestos 7 y 8 (Mny Co) esa banda parece haberse desplazado. Las nuevas bandas se pueden atribuir a transiciones de transferencia de carga metal ligando ( $M \rightarrow L$ ) siendo parte de la estructura vibracional del compuesto. La forma del espectro de los complejos cambia bastante, se ensancha la señal y se observan bandas de absorción entre 500 nm y 600 nm para el complejo con cobalto y entre 400 nm y 500 nm para el complejo con manganeso. Para los complejos con  $Zn^{+2}$  y  $Cd^{+2}$  se observa el peak del ligando y una señal que se ensancha en la zona de 400 y 500 nm, lo que puede deberse a la unión del metal con los pares libres del nitrógeno. Por tanto, se concluye que si hubo reacción de coordinación entre el ligando y el ión metálico respectivo.



**Figura 25.** Espectros UV-visible complejos  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  y  $\text{Zn}^{+2}$  en ausencia de base frente al espectro del ligando **B**.

La Figura 26 muestra la comparación de los espectros de absorción UV-visible de los complejos **11** ( $\text{Mn}+\text{L}+\text{B}$ ), **12** ( $\text{Co}+\text{L}+\text{B}$ ), **13** ( $\text{Cd}+\text{L}+\text{B}$ ) y **14** ( $\text{Zn}+\text{L}+\text{B}$ ) frente al espectro del ligando **B** obtenidos en presencia de base, donde se observa que la forma del espectro de los complejos es diferente a la del ligando y en ningún caso la longitud de onda del máximo de absorción del ligando asignado a transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  se mantiene igual. Aunque el sistema se haya desprotonado por la acción de la base NaOH, sigue siendo un sistema conjugado. Las demás

bandas pueden deberse de nuevo a que la base ha desprotonado los carboxilatos y complicando aún más el espectro con muchas más bandas. Al comparar las Figuras 25 y 26, se observa que los espectros de los complejos con  $Mn^{+2}$  y con  $Co^{+2}$  respectivamente no cambian tanto entre ellos, siendo diferentes del ligando solo. En el caso del  $Zn^{+2}$  y  $Cd^{+2}$  aparecen muchas más bandas con base que podría deberse a la

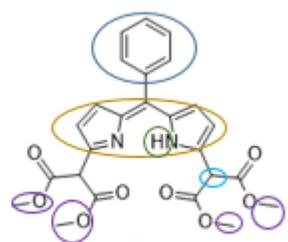


**Figura 26.** Espectros UV-visible complejos  $Mn^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$  y  $Zn^{+2}$  en presencia de base frente al espectro del ligando **B**.

En la Figura 27 se observa la comparación de los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN del ligando **B**, con los de los complejos con  $\text{Cd}^{+2}$  en presencia y ausencia de base. La figura con la comparación de espectros de los complejos con  $\text{Zn}^{+2}$  se encuentra en el anexo 10.11.

Al comparar los espectros se observa que las señales del ligando se desplazan en la zona del dipirrometeno y en los espectros con base se observa como desaparece la señal del metil, lo que indica que sí se desprotona coordinando con metales.

Los compuestos de coordinación obtenidos también se enviaron para realizar análisis elemental y espectrometría de masas con el objetivo de caracterizar mejor los productos. Los complejos obtenidos se dejaron cristalizando con el fin de obtener cristales para tratar de poder resolver alguna estructura cristalina.



Ligando B

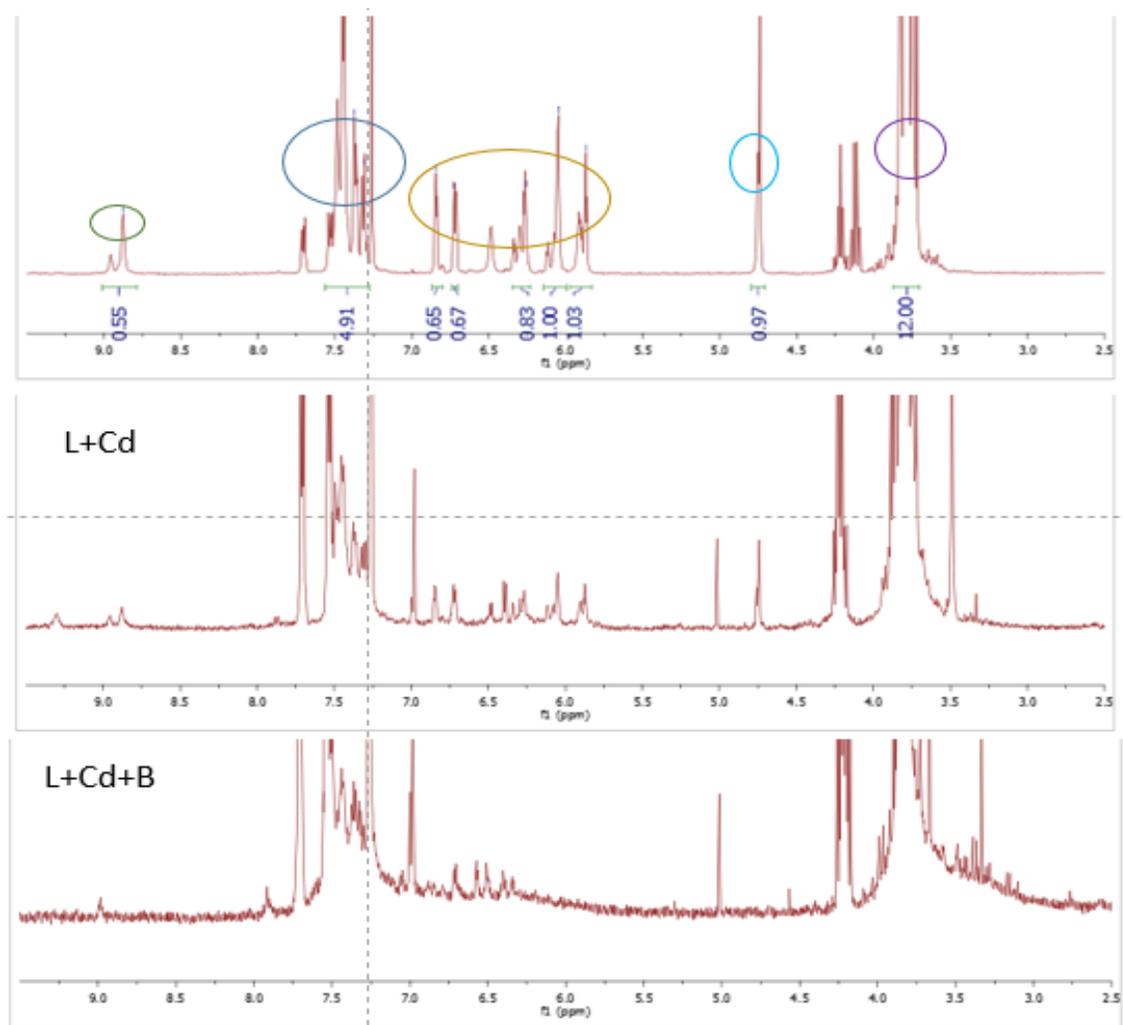


Figura 27. Comparación de espectros de  $^1\text{H}$ -RMN del ligando **B** frente a los espectros de los compuestos de coordinación ( $\text{Cd}^{2+} + \text{L}$ ) con presencia o ausencia de base.

## 8 CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió la síntesis y caracterización de dos ligandos derivados de dipirrometeno (**A** y **B**) para formar compuestos de coordinación con diferentes iones de metales de transición en presencia o ausencia de base fuerte (NaOH).

La síntesis del ligando **A** no fue llevada a cabo debido a que la preparación de uno de sus precursores, el derivado 2-(hidroximetil)-2-(1H-Pirrol-2-il)-1,3 propanodiol (**2**), debe ser optimizada para alcanzar mayores rendimientos lo que fue considerado como trabajo futuro.

La síntesis del ligando **B** se llevó a cabo mediante dos rutas sintéticas diferentes para tratar de aislar el precursor dimetil 2-pirrol malonato (**4**). La primera ruta permitió obtener el producto deseado **4**, pero con bajo rendimiento (14%) y la segunda ruta presentó un rendimiento 3 veces mayor (54%) concluyéndose que la ruta B es más apropiada para la síntesis del precursor **4**.

La reacción de condensación entre el precursor **4** y el benzaldehído permitió aislar el ligando **dpmCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>** (**B**) en relativamente buen rendimiento (15%) considerando el número de etapas de reacción, por lo que la ruta puede considerarse como eficiente para la preparación de este tipo de compuestos.

Al obtener el ligando **B** con buen rendimiento, se pudo estudiar su reactividad con diferentes iones metálicos  $Mn^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$  y  $Cd^{+2}$  en ausencia y presencia de base obteniendo dos familias de productos; en ausencia de base obteniéndose complejos mononucleares y en presencia de base complejos

polinucleares. Eso es debido a que en presencia de base los esteres se hidrolizan formando carboxilatos, abriendo nuevos puntos de coordinación para enlazar los iones metálicos.

La caracterización de los compuestos de coordinación obtenidos, se llevó a cabo mediante espectroscopia infrarroja (FT-IR), UV-visible y  $^1\text{H}$ -RMN. Esta caracterización nos permitió observar la formación de nuevos compuestos en presencia y ausencia de base, los cuales son similares entre ellos, respectivamente. Se puede concluir que se formaron nuevos enlaces de coordinación, y desaparecieron señales que tenía el ligando. Finalmente se concluye que se forman nuevos compuestos de coordinación mononucleares en ausencia de base y compuestos de coordinación polinucleares en presencia de base.

## 9 REFERENCIAS

1. G. Whitesides. *Nanoscience, Nanotechnology, and Chemistry*. **2005**, Small, 2, 172-179.
2. J. V. Barth, G. Constantini, K. Kern. *Nature*. **2005**, 29(437), 671-679.
3. W. Wernsdorfer. *Int. J. Nanotechnology*. **2010**, 7, 497-522.
4. K.H. He, Y.W. Li, Y.Q. Chen, W.C. Song, X.H. Bu, *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12, 1064-1068.
5. F. Basolo, R. H. Busch, R. Johnson. *Química de los compuestos de coordinación*. Reverte, **1980**.
6. N. Gianneschi, M. S. Massar, C. A. Mirkin. *Accounts of Chemical Research*. **2005**, 11(38), 825-837.
7. J.J. Wang, Y.J. Zhang, J. Chen, Y.H. Zhang. *Inorg. Chim. Acta* **2014**, 411, 30-34.
8. G. Aromí y E.K. Brechin. *Struct. Bond*. **2006**, 122, 1-69.
9. D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain. *Molecular Nanomagnets*. Oxford University Press, **2006**.
10. H.-J. Eppley, H.-L. Tsai, N. de Vries, K. Folting, G. Christou and D. N. Hendrickson. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 301.
11. S. Bala, M. S. Bishwas, B. Pramanik, S. Khanra, K. M. Fromm, P. Poddar, R. Mondal. *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 8197-8206.
12. M. S. Fataftah, J. M. Zadrozny, D. M. Rogers, D. E. Freedman. *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 10716-10721.

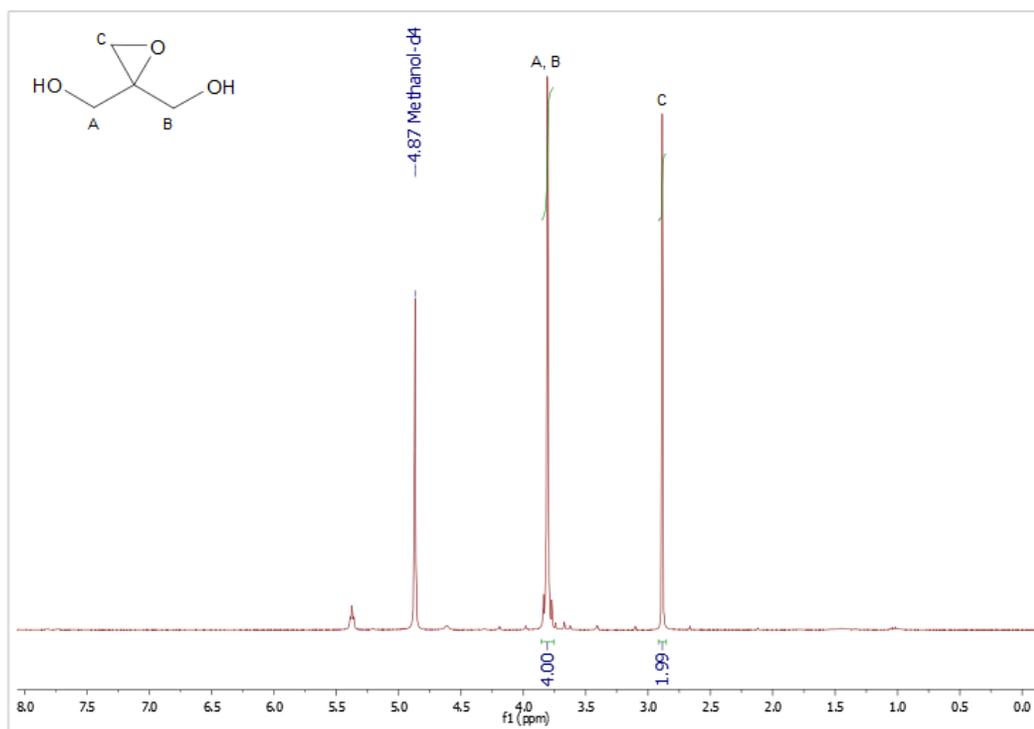
13. R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi M. A. Novak, *Nature* **1993**, 365, 141-143.
14. E. K. Brechin. *Chem. Commun.*, **2005**, 5141–5153.
15. 21. A. J. Ward, A. F. Masters, T. Maschmeyer. *Comprehensive Inorganic Chemistry II, Elsevier*. **2013**, 8, 191-228.
16. L. Bogani, W. Wernsdorfer. *Molecular spintronics using single-molecule magnets. Nature Materials*. **2008**, 7, 179-186.
17. M. Yamashita. *Chem. Asia J.* **2012**, 7, 1154-1169.
18. Alcalá–Octaviano et al. *Rev. Iberoam. Polim.*, **2012**, 13(4), 212-219.
19. V. N. Nemykin, V.Y. Chernii, S. V. Volkov. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 2995–2999.
20. S. Baudron, *Dalton trans.* **2013**, 56, 1572.
21. L. Yu, et al, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 6629.
22. T. Nabeshima, et al, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 1355.
23. J.K. Laha, S. Dhanalekshmi, M. Taniguchi, A. Ambroise, J.S. Lindsey. *Organic Process Research & Development*. **2003**, 7, 799-812.
24. N. A. M. Pereira, A. Lemos, A. C. Serra, T. M. V. D. Pinho e Melo. *Tetrahedron Letters*. **2013**, 54, 1553-1557.
25. M. Mannini, *Nat. Mat.* **2009**, 8, 194.
26. M. Aromí, et al, *Struct. Bond.* **2006**, 122, 1.
27. H. Gao, et al, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 99, 106402.

28. D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman. *Principios de Análisis Instrumental*. McGraw Hill, **2001**.
29. R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic compounds*, 7 ed., **2005**, New York.
30. Housecroft C., “*Química analítica cuantitativa*” *decimoseptima edición*, editorial Pararinfo, **2000**.
31. T. Owen, *Fundamentos de la espectroscopía UV-visible moderna*, Agilent Technologies, **2000**.
32. Practical Absorption Spectrometry, Techniques in Visible and Ultraviolet Spectrometry: Volume 3, Burgess, C.; Knowles, A., Eds.; Chapman and Hall: London, **1984**.
33. J. McMurry. *Química Orgánica*. Cap. 22 - 23. International Thomson, **2001**.
34. A. M. Cortijos, T. J. Snape. *Tetrahedron: Asymmetry* **2008**, 19, 1761-1763.
35. Y.-H. Liu et al. *Tetrahedron Letters*. **2009**, 50, 916–921.
36. D. P. Curran, M-H. Chen, E. Spletzer, C. M.Seong, C-T. Chang *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8878-8891.
37. E. Baciocchi, E. Muraglia, G. Sleiter. *J. Org. Chem.* **1992**, 57,6817-6820.
38. P. Müller, D. Fernandez. *Helvetica Chimica Acta.* **1995**, 78, 947-958.
39. C. Batsila, E. P. Gogonas, G. Kostakis, L. P. Hadjirapoglou. *Org. Lett.* **2003**, 5, 1511-1514.
40. Li Ma, Ji-Young Shin, Brian O. Patrick and David Dolphin. *CrystEngComm*, **2008**, 10, 1539–1541.

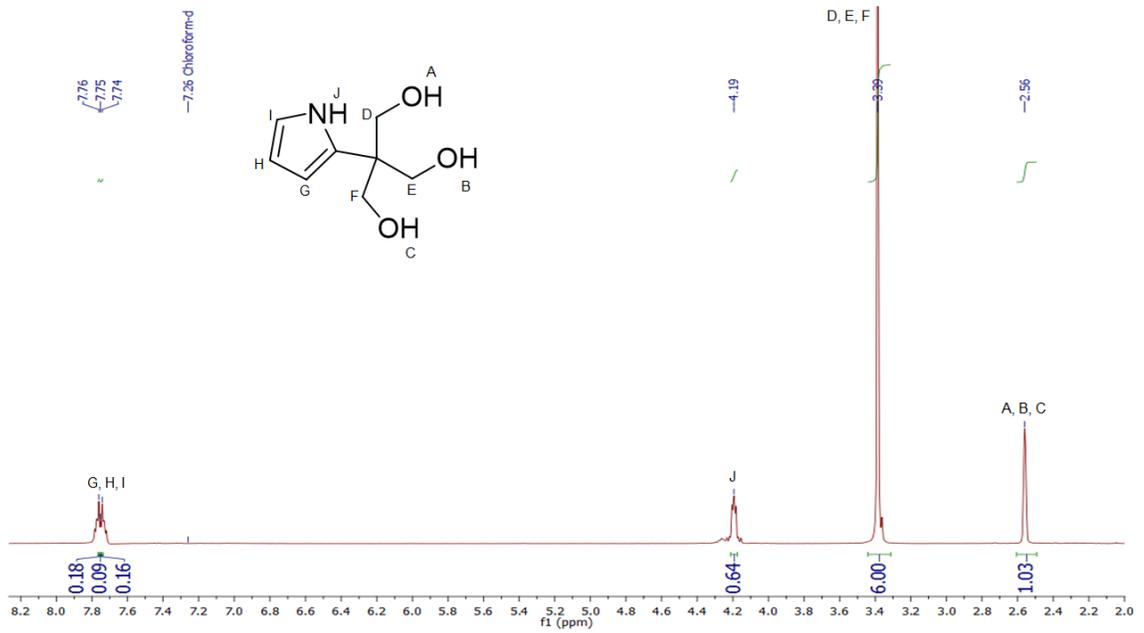
41. E. R. King, T. A. Betley. *Inorganic Chemistry*, **2009**, 48(6), 2361-2363.
42. O. Dilek, S. L. Bane. *J Fluoresc.* **2011**, 21, 347-354.
43. Lhadi Merhari. "Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology: Electronic, Optical, Magnetic and Biomedical Applications". Springer Science & Business Media, **2009**.

## 10 ANEXOS

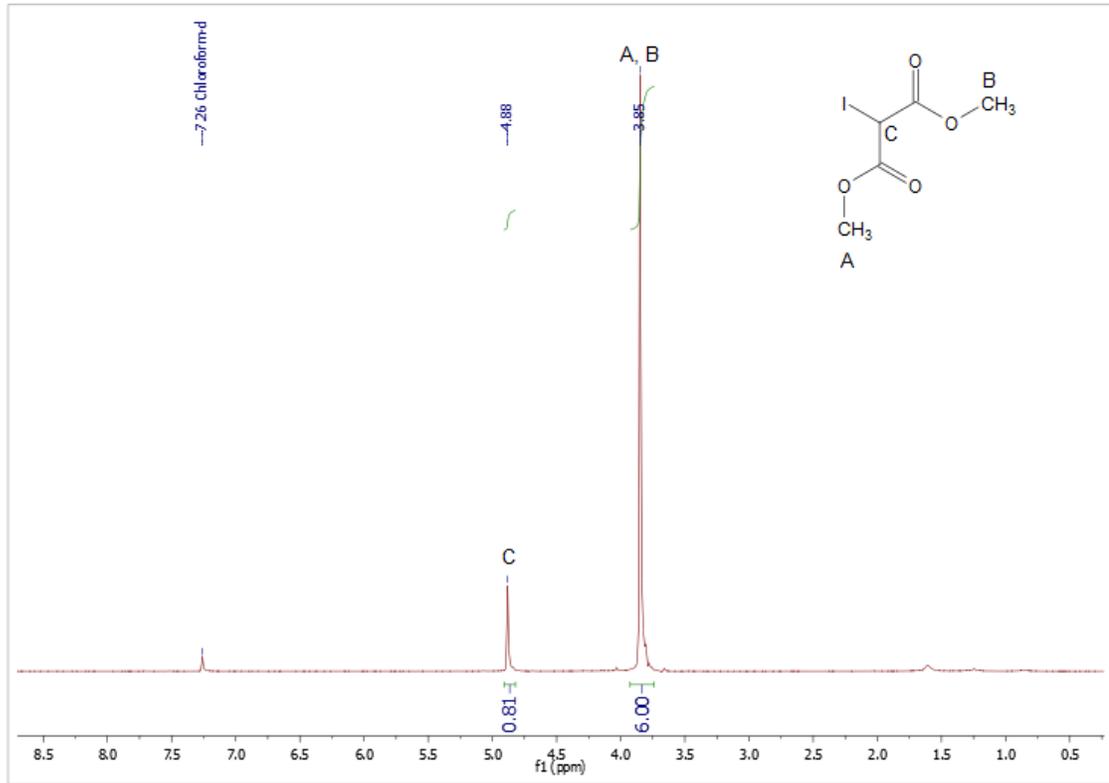
### 10.1 $^1\text{H}$ -RMN de 2,2 diil dimetanol oxirano (2)



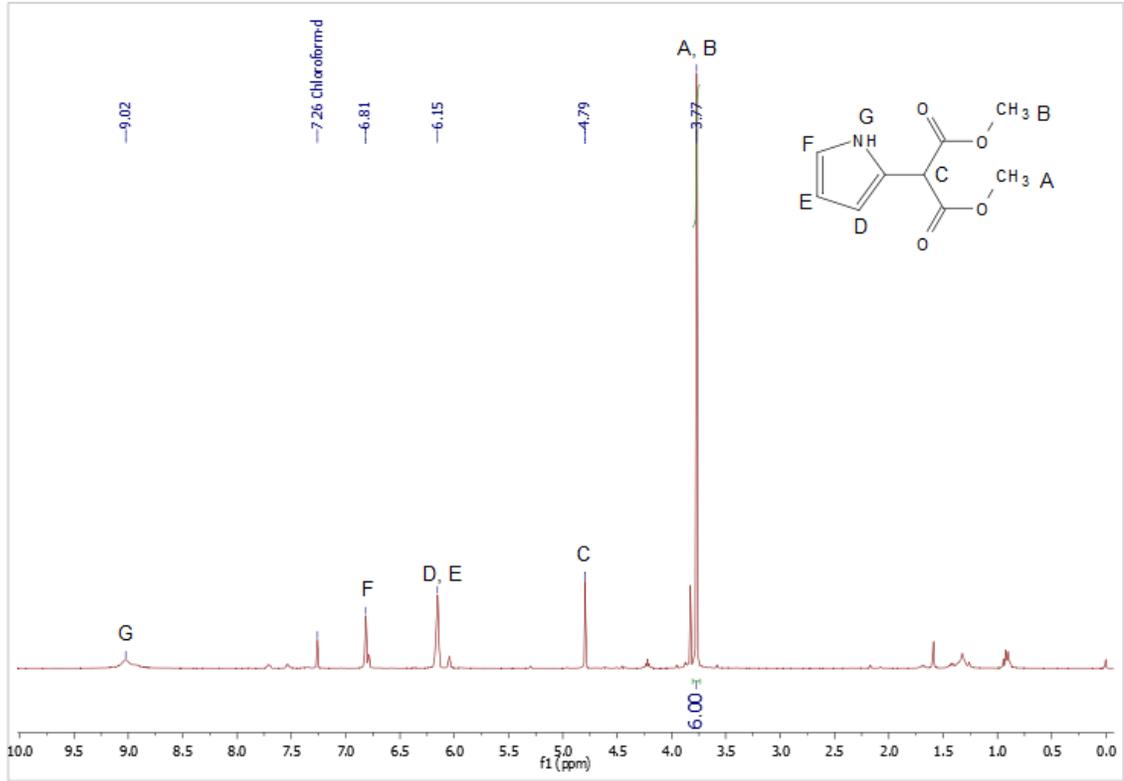
## 10.2 $^1\text{H}$ -RMN de 2-hidroximetil-2-(1H-pirrol-2-il)1,3-propanodiol (3)



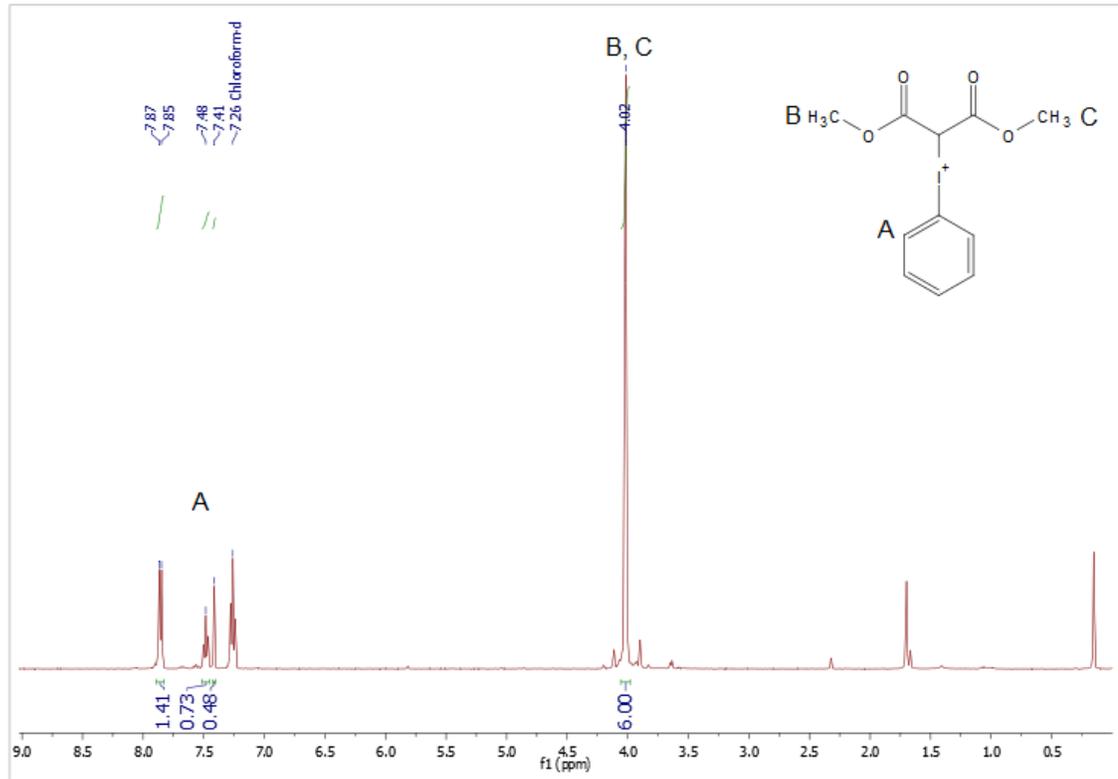
### 10.3 $^1\text{H}$ -RMN de Iodomalonato de dimetilo (5)



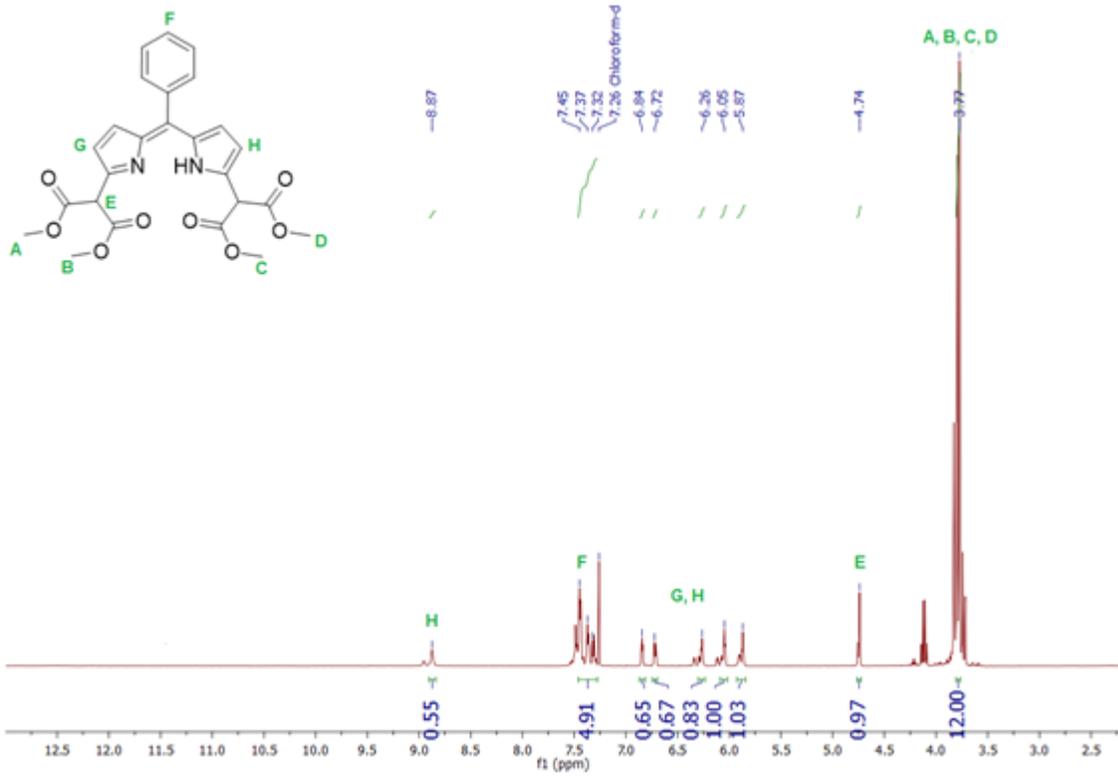
### 10.4 $^1\text{H}$ -RMN 2-pirrol malonato de dimetilo (4).



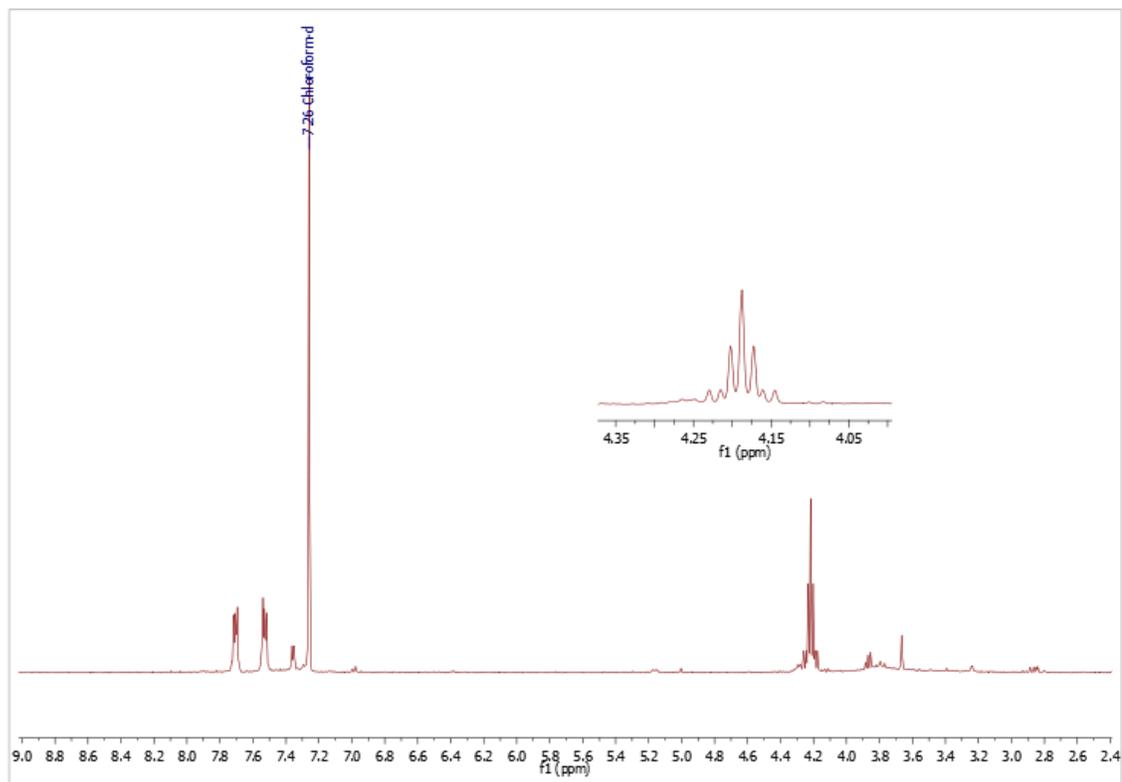
## 10.5 $^1\text{H}$ -RMN Iluro de fenil yodonio (6)



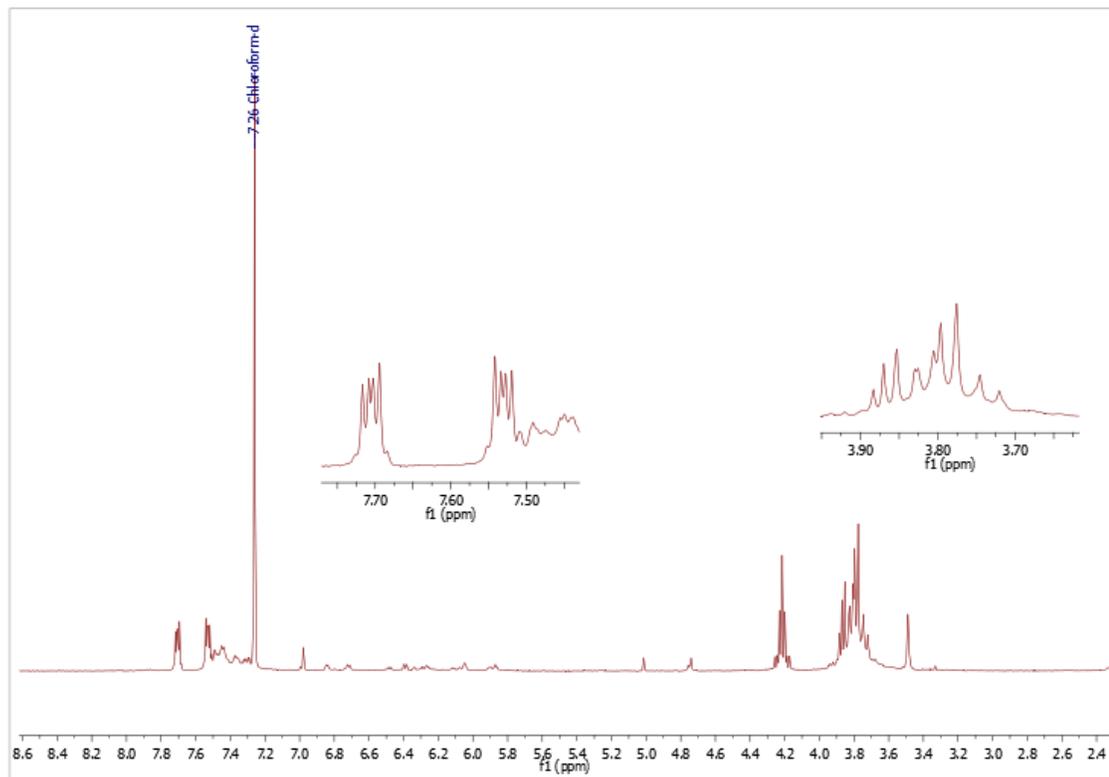
### 10.6 $^1\text{H}$ -RMN de dpmCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (B)



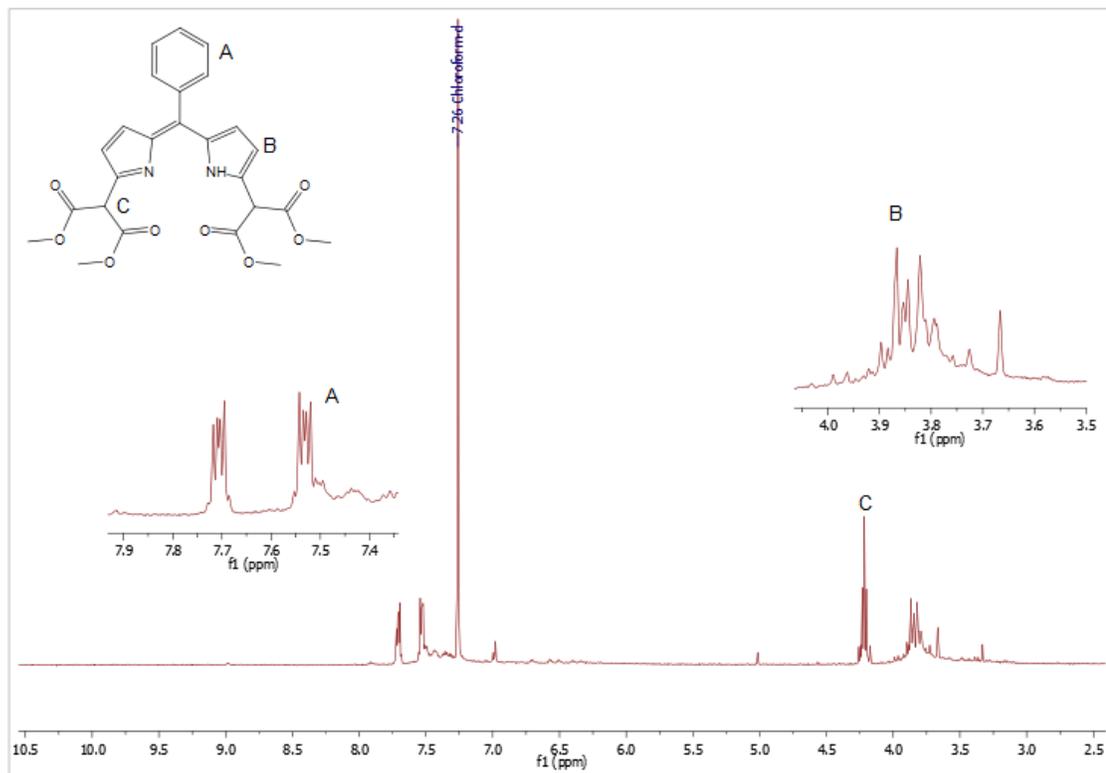
### 10.7 $^1\text{H}$ -RMN complejo $\text{dpmCO}_2\text{CH}_3$ (B) con Zn



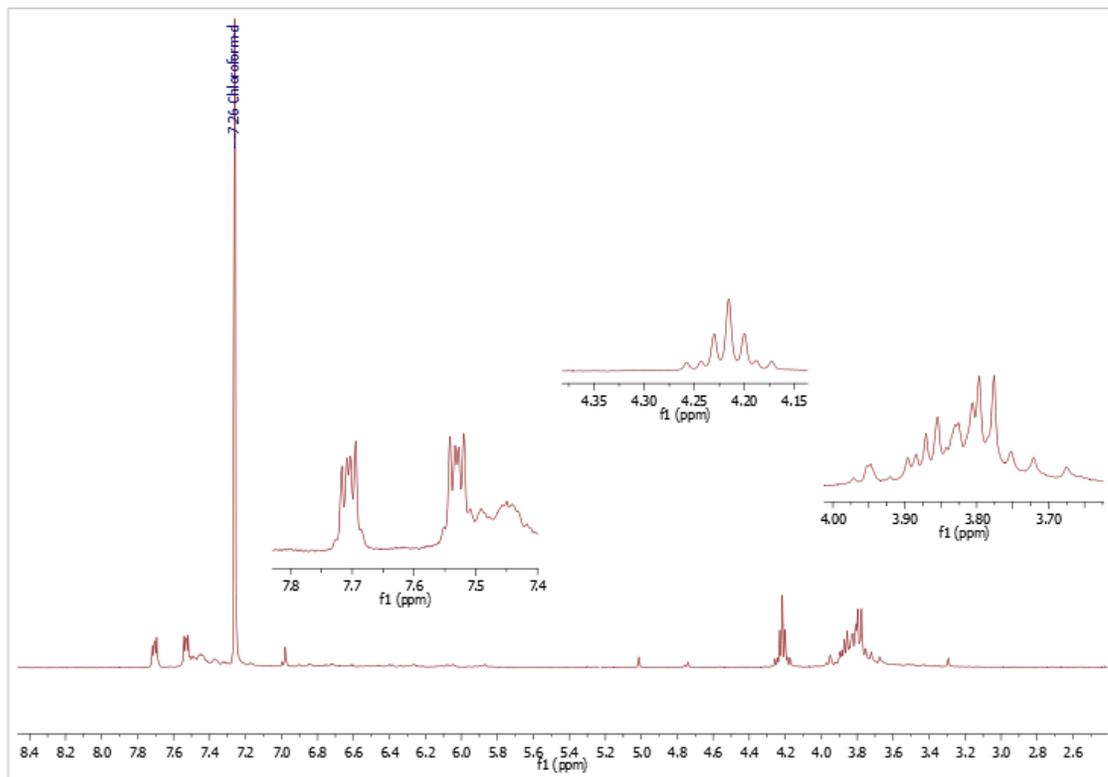
### 10.8 $^1\text{H}$ -RMN complejo $\text{dpmCO}_2\text{CH}_3$ (B) con Cd



### 10.9 $^1\text{H}$ -RMN complejo $\text{dpmCO}_2\text{CH}_3$ (B) con Cd y base



### 10.10 $^1\text{H}$ -RMN complejo $\text{dpmCO}_2\text{CH}_3$ (B) con Zn y base



**10.11 Comparación de espectros  $^1\text{H}$ -RMN complejo  $\text{dpmCO}_2\text{CH}_3$  (B) con Zn en ausencia y presencia de base.**

