



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
Escuela de Graduados
Facultad de Ciencias Químicas.

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES
DE COMPLEJOS DE Co BASADOS EN *bis-3,5-di-ter-*
*BUTIL-2-HIDROXIBENZAMIDAS***

Tesis para optar al grado
De Doctor en Ciencias
Con mención en Química

Claudio Andrés Jiménez Aguila

Concepción, Chile
2005

Resumen.

En este trabajo se describe la síntesis de *bis*-amidas tetradentadas polianiónicas, la ruta sintética parte de un derivado activado del ácido 3,5-di-*ter*-butil-2-hidroxibenzoico y la diamina correspondiente. La síntesis de *bis*-amidas con puente alifático, se lleva a cabo activando el carboxilo por la formación del éster de *N*-hidroxisuccinimida. Este procedimiento no permite obtener *bis*-amidas cuando el puente es aromático. Para estos casos el derivado activado es el cloruro del ácido bencilado que a su vez se obtiene tratando el ácido 2-benciloxi-3,5-di-*ter*-butil-2-hidroxibenzoico. Así la acilación ocurre en condiciones suaves, obteniéndose la *bis*-amida respectiva. Un análisis de los reactivos de acilación utilizando descriptores globales y locales definidos en el marco de la DFT permiten explicar las diferencias de reactividades observadas en los derivados de ácido empleados y su correspondencia con las diaminas utilizadas. También se confirma que la protección del OH fenólico del ácido 3,5-di-*ter*-butil-2-hidroxibenzoico, permite generar un cloruro de ácido mucho más reactivo. Se presentan las estructuras cristalográficas de algunos ligandos, los que en su mayoría cristalizan en sistemas triclinicos, cuyo grupo espacial corresponde al P-1.

Se describe la síntesis de complejos aniónicos, plano cuadrado de Co(III), que usan como ligandos las *bis*-amidas sintetizadas. Para los complejos con puente etileno, 1,2-propileno y 1,2-fenileno, medidas de susceptibilidad magnética en estado sólido muestran un comportamiento acorde a la Ley de Curie-Weiss en el rango de 50 a 300 K, con un μ_{eff} cercano a 3.30 MB. Esta información es consistente con un estado fundamental de espín triplete ($S=1$). La estructura cristalina del complejo con puente fenileno, confirma la estructura plano cuadrada. Los espectros de RMN de ^1H de estos complejos muestran acoplamiento hiperfino, desplazando las señales del puente etileno del complejo respectivo a 296 ppm. El complejo con puente naftaleno sin embargo, corresponde a un compuesto de Co (II), esto se concluye a partir de EPR en solución, donde se observa una señal a 3489 G, con una desdoblamiento hiperfino de 10.14 G. Este desdoblamiento es característico de la interacción de un electrón con un núcleo de ^{59}Co ($S=7/2$). Esta diferencia en el complejo con puente 1,8-naftileno encuentra explicación en la menor capacidad dadora de electrones de los nitrógenos del naftaleno.

Los complejos metálicos sintetizados fueron evaluados como catalizadores de oxidación del 1-feniletanol a acetofenona, bajo condiciones de Mukaiyama. Estos resultan ser más activos que el catalizador utilizado como referencia y entre ellos los complejos con puente alifático son por lo menos 10 veces más activos que sus pares con puente aromático.

Las técnicas de caracterización empleadas son la espectroscopía infrarroja, RMN, EPR, voltametría cíclica, susceptibilidad magnética, termogravimetría, análisis elemental y difracción de rayos X.