



UNIVERSIDAD DE CONCEPCION
Escuela de Graduados
Facultad de Ciencias Químicas

**SINTESIS DE NITRIDOCOMPLEJOS DE MANGANESO(V)
DERIVADOS DE 1-(*n*-HEXIL)-3-METIL-5-PIRAZOLONA
Y TRANSFERENCIA DE NITROGENO A OLEFINAS**

Tesis para optar al grado
de Doctor en Ciencias
con mención en Química

FREDY ROMEL PEREZ AZAHUANCHE

Concepción, Chile
2004

RESUMEN

Se describe una ruta de síntesis de los primeros nitridocomplejos de manganeso(V) derivados de 1-(*n*-hexil)-3-metil-5-pirazolona. En la primera etapa, a partir de alquilpirazolona se sintetizan 4-acil-1-(*n*-hexil)-3-metil-5-pirazolonas, con rendimientos que varían del 10 al 70%. Estos derivados existen predominantemente en la forma tautomérica 4-acilpirazol-5-ol estabilizados por puente de hidrógeno intramolecular, tanto en estado puro como en solución de CDCl_3 , acetona- d_6 y $\text{DMSO}-d_6$. En la segunda etapa, a partir de las acilpirazolonas se sintetizan 4-aminoalquiliden-1-(*n*-hexil)-3-metil-5-pirazolonas, con rendimientos que varían del 12 al 97%. La forma tautomérica predominantemente es la de enamina estabilizada por puente de hidrógeno intramolecular, tanto en estado sólido como en solución de CHCl_3 . En la tercera etapa a partir de tres enaminas se sintetizan clorocomplejos de manganeso(III), con un rendimiento promedio de 90%. Estos complejos son paramagnéticos como corresponde a su estado de oxidación. En la etapa final los clorocomplejos de manganeso(III) son tratados con blanqueador comercial en medio amoniacal para obtener nitridocomplejos de manganeso(V) con un rendimiento promedio de 70%. Estos nitridocomplejos son diamagnéticos.

Se presentan las estructuras cristalográficas de dos ligandos y un nitridocomplejo de manganeso(V). Los tres tienen sistema cristalino triclinico y grupo espacial *P*-1. El nitridocomplejo presenta estructura cristalina monomérica con el catión de Mn pentacoordinado, definiendo una pirámide de base cuadrada.

De acuerdo a los datos espectroscópicos y cristalográficos tanto los clorocomplejos de manganeso(III) como los nitridocomplejos de manganeso(V) tienen el ligando coordinado al centro metálico en forma de imina.

Los resultados de voltametría cíclica indican que los ligandos tienen un comportamiento de oxidación irreversible con un potencial alrededor de 1,1 V. Los clorocomplejos y los nitridocomplejos presentan un comportamiento redox cuasi-reversible, con potenciales $E_{1/2}$ de alrededor -0,1 V y 0,95 V respectivamente.

Ensayos de transferencia de nitrógeno al estireno con tres nitridocomplejos sintetizados conducen al compuesto *N*-(2-hidroxi-2-feniletíl)-2,2,2-trifluoroacetamida con rendimientos que varían del 75 al 91%.

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