



**BENEMÉRITA
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA**



POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

LABORATORIO DE SÍNTESIS DE COMPLEJOS

**“SÍNTESIS VERDE DE NUEVOS COMPUESTOS
TRIPODALES”**

**TESIS PRESENTADA PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

PRESENTA:

M. C. CLAUDIA MARÍA HERRERA BAHENA

ASESORES:

**DR. RENÉ GUTIÉRREZ PEREZ.
DR. PANKAJ SHARMA**

PUEBLA PUEBLA

DICIEMBRE 2016

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	6
CAPÍTULO 2 ANTECEDENTES	9
2.1 Características generales de los elementos del grupo 15.	9
2.2 Coordinación intramolecular	9
2.3 Hipervalencia	11
2.3.1 Moléculas hipervalentes notación N-X-L	12
2.4 Bismuto sus propiedades y aplicaciones	15
2.4.1 Aplicaciones de Bismuto	17
2.4.2 Toxicidad del Bismuto	18
2.5 Ligantes Tripodales Simetría C-3	19
2.6 Ferroceno	23
2.7 Química Verde	24
2.7.1 Técnicas de la Química Verde	26
2.8 Iminas Bases de Schiff	26
2.8.1 Mecanismo de reacción	26
2.8.2 Síntesis de Iminas mediante Catálisis Ácida	29
CAPÍTULO 3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS	
3.1 Síntesis de la Tris (o-Benzaldehído dietil acetal) bismutina	32
3.2 Tris (o-Benzaldehído) bismutina	34
3.3 Tris (1,1'-formilferrocenil) bismutina	35
3.4 Difracción de rayos X de monocristal	36
3.4.1 Estructura molecular del compuesto Tris (o-Benzaldehído dietil acetal) Bismutina	36
3.4.2 Estructura molecular del compuesto tris (o-Benzaldehído)Bismutina	38
3.4.3 Estructura Molecular del compuesto Tris-(1-formilferrocen-1'-il)bismutina.	40
3.4.4 Tris (o-Benzaldehído dietil acetal) Bismutina	42
3.4.5 Tris (o-Benzaldehído)Bismutina	42
3.4.6 Tris-(1-formilferrocen-1'-il)bismutina	42
3.5 Síntesis de Tris-imina derivada de la (S)-(-)-1-feniletilamina de Bismuto	42
3.6 Síntesis de la Tris-imina derivada de la (S)-(-)-1-(4-metilfenil)etilamina de Bismuto	44
3.7 Síntesis de la Tris-imina derivada de la (S)-(-)-1-(4-metoxifenil)etilamina de Bismuto	46
3.8 Síntesis de la Tris-imina (S)-(-)-1-(4-fluorofenil)etilamina de Bismuto	48
3.9 Síntesis de la Tris-imina derivada de la (S)-(-)-1-(4-clorofenil)etilamina de Bismuto	49
3.10 Síntesis de la Tris-imina derivada de la (S)-(-)-1-(4-bromofenil)etilamina de Bismuto	51
3.11 Síntesis de la Tris-imina derivada de la (S)-(-)-1-naftiletilamina de Bismuto	52
3.12 Síntesis de la Tris-imina derivada de la (S)-(-)-1-ciclohexilamina de Bismuto	53

3.13 Estructura molecular del compuesto <i>BiFEA</i>	54
3.14 Estructura molecular del compuesto <i>BiFEA Met</i>	57
3.15 Estructura molecular del compuesto <i>BiFEA Br.</i>	59
3.16 Estructura molecular del compuesto <i>BiFEA Cl</i>	61
3.17 Estructura molecular del compuesto <i>BiFEA F</i>	62
3.18 Estructura molecular del compuesto <i>BiFEA naftil</i>	65
3.18 Estructura molecular del compuesto <i>BiFEA cicloh</i>	67
CAPITULO 4 PARTE EXPERIMENTAL	70
4.1 Técnicas preparativas	70
4.2 Línea mixta de vacío-gas inerte	70
4.1 Síntesis de tris(o-Benzaldehído dietil acetal) bismutina	72
4.2 Síntesis de tris (o-Benzaldehído) bismutina	72
4.2 Síntesis de tris (1, 1'-formilferrocenil) bismutina	73
4.4 Síntesis de la Tris-imina derivada de la (S)-(-)-1-feniletilamina de Bismuto	74
4.5 Síntesis de la Tris-imina derivada de la (S)-(-)-1-(4-metilfenil)etilamina de Bismuto	74
4.6 Síntesis de la Tris-imina derivada de la (S)-(-)-1-(4-metoxifenil)etilamina de Bismuto	75
4.7 Síntesis de la Tris-imina derivada del (S)-(-)-1-(4-fluorofenil)etilamina de Bismuto	75
4.8 Síntesis de la Tris-imina derivada de la (S)-(-)-1-(4-bromofenil)etilamina de Bismuto	76
4.9 Síntesis de la Tris-imina (S)-(-)-1-(4-clorofenil)etilamina de Bismuto	77
4.10 Síntesis de la Tris-imina derivada de la (S)-(-)-1-(naftiletilamina de Bismuto	77
4.11 Síntesis de la Tris-imina derivada de la (S)-(-)-1-(naftiletilamina de Bismuto	78
4.12 Síntesis de la Tris-imina derivada de la (S)-(-)-1-feniletil amina	79
4.13 Síntesis de la Tris-imina (S)-(-)-1-(4-metilfenil)etilamina	79
4.14 Síntesis de la Tris-imina (S)-(-)-1-(4-fluorofenil)etilamina	80
4.15 Síntesis de la Tris-imina (S)-(-)-1-(4-bromofenil)etilamina	81
4.16 Síntesis de la Tris-imina (S)-(-)-1-(4-clorofenil)etilamina	81
4.16 Síntesis de la Tris-imina (S)-(-)-1-(ciclohexil)etilamina	82
CONCLUSIONES	87
BIBLIOGRAFÍA	88

ABREVIATURAS

s	señal simple RMN
d	señal doble RMN
c	señal cuadruple RMN
p.f.	Punto de fusión
ppm	Partes por millón
RMN de ^{13}C	Resonancia Magnética Nuclear de carbono 13
RMN de ^1H	Resonancia Magnética Nuclear de protón
T.amb.	Temperatura ambiente
δ	Desplazamiento químico en RMN
THF	Tetrahidrofurano
N_2	Nitrogeno
$^{\circ}\text{C}$	Grados Celsius o Centígrados
(Å)	Amstrong
($^{\circ}$)	Grados
EtOH	Etanol
HCl	Ácido Clorhídrico
M	Molar

1. INTRODUCCIÓN

I.- INTRODUCCIÓN

La Química Organometálica y la de Coordinación son de las áreas de investigación más interesantes y crecen de manera vertiginosa, dando lugar a una gran variedad de compuestos y reacciones: compuestos que contienen enlaces entre átomos metálicos y carbono, cúmulos que contienen uno o más enlaces metal-metal, etc

Los ligandos tripodales que presentan simetría C_3 han sido utilizados desde hace décadas, en la síntesis de nuevos complejos debido a sus características únicas, presentan una mayor estabilidad, ejemplos de moléculas tri-nucleares son más estables que moléculas di-nucleares.¹

Múltiples ligandos tripodales han sido ampliamente utilizados en Química organometálica y Química de coordinación,² estas propiedades de coordinación, son ideales en la síntesis de polímeros de coordinación.³

Se sabe que cambios en la geometría, cambios estéricos y electrónicos de los ligandos quirales puede llevar a variaciones importantes de la reactividad y la enantioselectividad, de tal forma que ligandos quirales conformacionalmente rígidos, pero que pueden variar sus propiedades, presentan una gran ventaja en la optimización de la enantioselectividad de una reacción

Por otro lado, las características únicas del bismuto como lo son sus niveles mínimos de toxicidad y su bajo costo le confieren el ser considerado como "elemento verde". Compuestos que tienen presente el átomo de bismuto han mostrado importante actividad biológica en tratamiento de enfermedades infecciosas y ha sido usado extensivamente como agente antimicrobiano. En la aplicación farmacéutica, nuevos compuestos que contienen en su núcleo al bismuto han conducido al desarrollo de medicamentos con interesante actividad biológica⁴⁻⁵. La naturaleza no carcinogénica del bismuto permiten su uso amplio en la medicina, por ejemplo los salicilatos de bismuto son utilizados para tratar desordenes gastrointestinales.⁶⁻⁹

Así pues, considerando la actividad farmacológica de compuestos de Bismuto se han sintetizado, complejos como Ferrocenyl Bismutinas, debido a su amplia actividad biológica en el tratamiento de enfermedades como la malaria y el cáncer que presenta el ferroceno¹⁰

Las iminas son uno de los compuestos más relevantes en Química, su doble enlace $C=N$ le confiere características funcionales y una gran versatilidad en los diversos campos de la investigación, y es ampliamente conocida su importante actividad biológica¹¹⁻¹², de igual manera, es reconocida su utilización en la síntesis de complejos.¹³

Desde el descubrimiento de la primer droga inorgánica anticancerígena de platino en 1978, la investigación en esta área incremento para descubrir nuevos compuestos inorgánicos quimioterapéuticos,¹⁴⁻¹⁵ en algunos casos el Cisplatino induce efectos colaterales dañinos por lo que es de vital importancia, sintetizar nuevos fármacos más nobles, una alternativa son los compuestos que presentan el átomo bismuto han presentado actividad anticancerígena¹⁶ . ,

Cabe señalar que en nuestro grupo de trabajo recientemente se han sintetizado complejos de paladio con actividad anticancerígenas¹⁷⁻¹⁹, Por lo anterior, resulta relevante la síntesis de nuevos compuestos tripodales, que se puedan emplear como ligantes en la formación de nuevos complejos con metales como Pd, Hg y Cu.

. Con base en ésta información, además de la revisión bibliográfica que se ha efectuado, en la cual existe una variedad de reportes sobre la síntesis de bismutinas y ligandos tripodales de Nitrógeno, pero ninguno incluye el uso de métodos de la Química Verde como lo es el empleo de microondas, y menos aún existe reporte alguno en la literatura sobre la síntesis en medio seco de tales compuestos, se ha realizado el presente trabajo.

2. ANTECEDENTES

2. ANTECEDENTES I

2.1 Características generales de los elementos del grupo 15.

El grupo 15 de la tabla periódica de los elementos químicos lo conforman los elementos nitrógeno (N), fósforo (P), arsénico (As), antimonio (Sb) y bismuto (Bi), ubicados en la columna del bloque p, conocidos como el grupo de la familia del Nitrógeno, sin embargo, es el grupo más heterogéneo de la tabla periódica, teniendo no metales: nitrógeno y fósforo; elementos semiconductores: arsénico y antimonio y finalmente el bismuto considerado como un metal.

Los elementos del grupo 15 son de gran utilidad para constituir ligantes tripodales con simetría C_3 , con el potencial de presentar interacciones de bases de Lewis en la estabilización de especies electrofílicas del grupo principal tales como hidruros del grupo 13 e intermetálicos. En este sentido, el estudio de ligantes que contengan átomos de fósforo ha sido de gran interés tanto en la química orgánica como en la química inorgánica.²⁰⁻²⁴ Ahora bien, comparando su reactividad con ligantes análogos de fósforo. existen argumentos a favor de una mejor transmisión de quiralidad dentro del catalizador con ligantes nitrogenados ópticamente activos hacia el sustrato proquiral comparado con los ligantes que contienen fósforo.²⁴⁻³⁰

Ahora bien los Ligantes estibínicos que presentan simetría C_3 han sido objeto de estudio³¹, comprobando el comportamiento hipervalente del antimonio, característica que presenta el grupo 15.

Los estados de oxidación para estos elementos son -3, 0, +3 y +5, el bismuto presenta -3, +3 y +5.

En la Tabla 1 se presentan algunas propiedades de elementos del grupo 15³²

Propiedad	N	P	As	Bi
Número atómico	7	15	33	83
Estructura electrónica	[He]2s ² 2p ³	[Ne]3s ² 3p ³	[Ar]3d ¹⁰ 5s ² 5p ³	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹⁰ 6p ³
Electronegatividad ^a	3	2.2	2.2	2
Radio covalente ^b (Å)	0.74	1.10	1.22	1.52
Radio iónico	1.71	2.12(P ³⁻)	0.47	1.03(Bi ³⁺)
Punto de fusión (° C)	-210	590 rojo	816.8 gris	271.4

^a Tipo Pauling.

^b Para el elemento tricoordinado.

Los compuestos con fórmula X_3E , donde: $E = N, P, As, Sb$ o Bi y $X =$ cualquier grupo, adoptan la forma piramidal en la cual el par libre ocupa la posición axial, de acuerdo con el Modelo de repulsión de Pares Electrónicos de la Capa de Valencia (MRPECV) ³³⁻³⁴ La geometría exacta y los ángulos de enlace de los sustituyentes dependen del grado de repulsión y la estereoquímica producido por el par libre.

El par de electrones s se encuentra menos disponible al descender de grupo, por lo tanto los enlaces que se forman ocurren a través de los orbitales p , con el resultado de que los ángulos de enlace se acercan más a 90° .

2.2 Coordinación intramolecular³⁵

Los compuestos organometálicos con coordinación intramolecular son aquellos que contienen al menos un enlace metal-carbono y al menos un grupo formando un enlace de coordinación intramolecular. El compuesto 3 en la figura 2.1 pertenece a este grupo de compuestos, sin embargo, existen compuestos que se rigen por la definición de Bähr³⁵ en la que el grupo coordinante comprende el enlace metal-carbono y el átomo o grupo coordinante dentro de la misma molécula, formando el enlace de coordinación a través del uso de un par de electrones de un átomo o los electrones π de un multienlace como $C=C$ o fenilo [Figura 1].

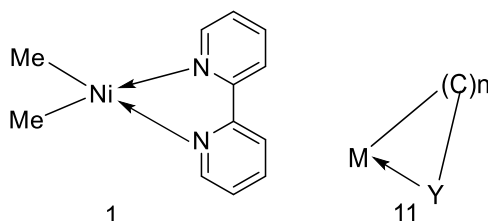


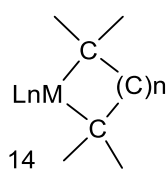
Figura 1. Esquemas generales de compuestos organometálicos con enlaces intramoleculares. $M =$ metal, $Y =$ grupo coordinante, $n \geq 1$.

Para $n=1$ se conocen entre otros los siguientes [Figura 2]:

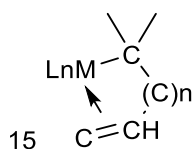


Figura 2. Ejemplos de compuestos organometálicos con enlaces intramoleculares. $M =$ metal, $Y =$ grupo coordinante, $n=1$.

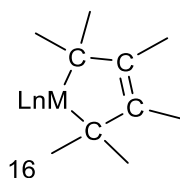
Para $n > 1$ se conocen entre otros los siguientes [Figura 3]:



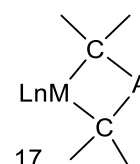
metalacicloalcano



alquilo-olefina



metalaciclopenteno



A=SiR₂, PR₂
di-iluro

Figura 3. Ejemplos de compuestos organometálicos con enlaces intramoleculares. M=metal, $n > 1$.

2.3 Hipervalencia

La regla del octeto descrita por Lewis, indica que todos los átomos ganan o pierden electrones, hasta completar ocho electrones de valencia. Los elementos del segundo periodo cumplen con esta regla, pero con los elementos del tercer período se puede observar que estas reglas no se cumple.

El término hipervalencia fue introducido por primera vez por Jeremy Musher en 1969 para describir compuestos y iones complejos de elementos pesados del grupo principal (tercer período y superiores) en donde el uso de enlaces covalentes tradicionales de Lewis 2centros-2electrones requerían de asumir de manera adicional la “expansión del octeto” para el átomo central.³⁶

Por ejemplo, en la molécula del PCl₅, según la teoría de Lewis, el fósforo pasa a tener 10 electrones de valencia, un par por cada enlace con uno de cloro. De la misma manera SCl₆, un compuesto muy estable tiene 12 electrones en su capa de valencia. Este fenómeno es denominado hipervalencia. Cuando un átomo excede los 8 electrones de valencia, según la estructura de Lewis, se denomina hipervalencia.

En 1920 debatieron sobre este tema G. N. Lewis e Irving Langmuir, en donde el primero optaba por una expansión del octeto y el dominio del enlace de 2 centros -2 electrones³⁷, mientras que el segundo se inclinaba hacia el dominio de la regla del octeto, concluyendo que en un enlace hipervalente incluye interacciones iónicas en lugar de covalentes, entre los átomos involucrados.³⁸ De esta manera se preservaría la regla del octeto, y la molécula SF₆, se podría escribir como SF₄²⁺F₂²⁻.

Una descripción del fenómeno de hipervalencia es el concepto de 3-centros-4 electrones, propuesta por Rundle³⁹ y Pimentel⁴⁰ en los años 1940's y 1950's a través, de la teoría de orbitales moleculares y la introducción de los llamados enlaces 3 centros-4 electrones. Esta teoría para el enlace hipervalente intervienen tres orbitales moleculares producidos por un

orbital p del átomo central y dos orbitales de los ligandos., así como, un orbital de enlace completo, un orbital antienlace completo y un orbital antienlace vacío.

En 1984, Paul Von Ragué Schleyer⁴¹ propuso el reemplazo del término hipervalencia por el de hipercoordinación, ya que este término no implica ningún tipo de enlace químico particular.

Estudios realizados en 1960's y 1970's sobre cálculos cualitativos de orbitales moleculares en especies hipervalentes parecían confirmar el enlace propuesto por Rundle y Pimentel, en los años posteriores incremento el descubrimientos de especies hipervalentes para elementos del segundo período, para los cuales la participación de los orbitales d parecía incompatible, todo esto inicio nuevamente la discusión sobre el término "hipervalencia".

Actualmente el termino hipervalencia es ampliamente utilizado debido a que la expansión del octeto y el enlace 2centro.2ejes son un componente necesario del modelo RPECV para la predicción de geometrías moleculares.⁴²

2.3.1 Moléculas hipervalentes notación N-X-L

Compuestos que se caracterizan por presentar el fenómeno de hipervalencia son los elementos sp : Grupos 1,2, 13-18, que contiene un número (N) de electrones no asignables formalmente de más del octeto en una capa de valencia asociada con el átomo central(X) en un enlace directo con un número (L) de ligantes (sustituyentes).

N= número de electrones de valencia.

X= símbolo químico del átomo central.

L= número de ligantes del átomo central.

Ejemplos:

- ❖ XeF_2 , 10-Xe-2
- ❖ PCl_5 , 10-P-5
- ❖ SF_6 , 12-S-6
- ❖ IF_7 , 14-I-7

Las estructuras esenciales de las moléculas se basan en geometrías lineales (sp), triangulares (sp^2) y tetraédrica (sp^3), para estructuras más complejas tenemos la geometría bipirámidal de base triangular (BTP) y octaédrica (Oh) ideales para compuestos hipervalentes, es interesante la similitud de geometrías entre compuestos hipervalentes y compuestos organometálicos de metales de transición.

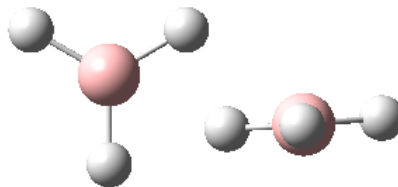
En función del número de pares de electrones (enlazantes o no enlazantes) en torno al átomo central, estos pares se dispondrán de la forma siguiente [Figura 4-5]:

Número de pares electrónicos De valencia	Disposición de los pares Electrónicos
2	Lineal
3	Trigonal plana
4	Tetraédrica
5	Bipirámide trigonal
6	Octaedro

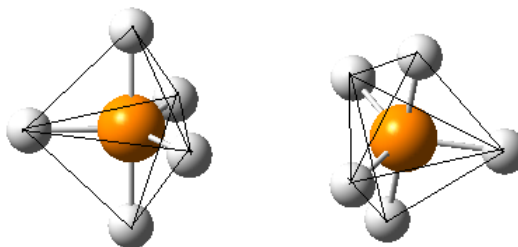
Figura 4. Tabla de geometría de moléculas de acuerdo a su número de pares electrónicos de valencia.



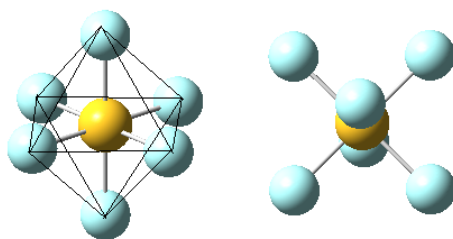
GEOMETRÍA LINEAL
2 PARES ELECTRÓNICOS DE



GEOMETRÍA TRIGONAL
PLANA



GEOMETRÍA BIPIRÁMIDE
TRIGONAL



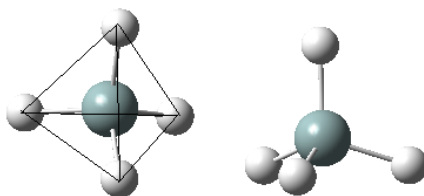
GEOMETRÍA OCTAÉDRICA
6 PARES ELECTRÓNICOS DE

Figura 5 Geometrías de moléculas de acuerdo a sus pares electrónicos de valencia.

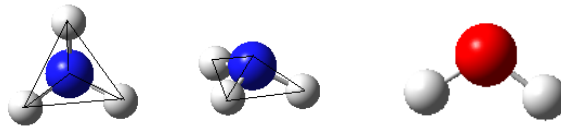
Las moléculas que presentan pares libres, casi siempre en moléculas cuyo átomo central tiene 4 pares electrónicos, la disposición no coincide con la geometría molecular final, un ejemplo es el amoníaco, NH_3 , el cual tiene 4 pares de electrones de valencia, 1 no enlazante y 3 enlazantes tendrá una geometría de pirámide trigonal, a pesar de que los pares electrónicos de dispondrán de forma tetraédrica por ser 4, en la siguiente tabla se puede ver la geometría correspondiente para algunas moléculas con 4 pares electrónicos en torno al átomo central, en función de la relación existente entre pares enlazantes y pares no enlazantes [Figura 6-7].

Pares enlazantes y no enlazantes	Geometría	Moléculas
4 pares enlazantes	Tetraédrica	CH_4 SiH_4
3 pares enlazantes + 1 par no enlazante	Pirámide trigonal	NH_3 PH_3
2 pares enlazantes + 2 pares no enlazantes	Angular	H_2O H_2S

Figura 6. Tabla de geometría de moléculas de acuerdo a su número de pares electrónicos enlazantes y no enlazantes.



SiH_4 GEOMETRÍA TETRAÉDRICA
4 PARES ELECTRÓNICOS
ENLAZANTES



NH₃ GEOMETRÍA PIRÁMIDE
TRIGONAL
4 PARES ELECTRÓNICOS: 3 PARES
ENLAZANTES + 1 PAR NO
ENLAZANTES

H₂O GEOMETRÍA ANGULAR
4 PARES ELECTRÓNICOS:
2 PARES ENLAZANTES + 2 PARES
NO ENLAZANTES

Figura 7. Geometría de moléculas de acuerdo a sus pares electrónicos enlazantes y no enlazante.

2.4 Bismuto sus propiedades y aplicaciones.

El bismuto es un metal pesado, blanco- rojizo, brillante y quebradizo que cristaliza en forma romboédrica. Es uno de los pocos metales que se expanden al solidificarse y su conductividad térmica es menor que la de los demás metales, con excepción del mercurio [Figura 8].



Figura 8. Bismuto en su estructura metálica.

Las combinaciones del bismuto ya eran conocidas en la antigüedad, pero en aquellos tiempos el bismuto no se diferenciaba del plomo; en estado nativo lo obtuvo por primera vez el alquimista Basil Valentine en 1450. procede de 'Weisse Masse', materia blanca. Es un metal sólido blanco amarillento, aunque tiende a tener un tinte rosado, quebradizo, duro y poco conductor del calor y de la electricidad. La mayor parte de la producción de bismuto se emplea para fines farmacéuticos. Muchos preparados de bismuto tienen efecto astringente, antiséptico y deshidratante. Se utiliza en aleaciones de bajo punto de fusión y para la industria electrónica.⁴³

El bismuto ha sido utilizado hace años para tratar diversos trastornos principalmente gastrointestinales y sífilis, al aparecer nuevos antibióticos su uso disminuyó en el tratamiento de la sífilis, concentrándose su actividad biológica en trastornos gastrointestinales, su principal actividad antimicrobiana es el tratamiento de Helicobacter

Pylori microorganismo causante de infecciones gástricas incluso pueden provocar úlceras gástricas, el bismuto con estado de oxidación (III) es el más utilizado en medicina.⁴⁴

Son más comunes para bismuto (III) los complejos que presentan óxidos (ión bismutilo BiO^+) e hidróxidos en adición a otros ligantes que son usualmente llamados “básicos”, “oxi”, o “sub” sales.

Un aspecto relevante de su Química, y particularmente importante en relación a sus efectos farmacológicos, es la facilidad con que el Bi(III) se hidroliza en solución, causando la precipitación de oxosales complejas. Muchas de ellas contienen el oxocation BiO^+ (“bismutilo”), una de las especies de bismuto más típicas e importantes generadas en una variedad de procesos hidrolíticos. Sin embargo, es interesante comentar que antes de la precipitación de estas especies insolubles se ha podido establecer con certeza la formación de diferentes oxocaciones poliméricas en solución.⁴⁵

El compuesto de bismuto usado frecuentemente para tratar desordenes gastrointestinales son subcitrato de bismuto coloidal (CBS, De-Nol), está indicado como tratamiento específico y multifactorial en padecimientos gástricos e inflamatorios, tales como gastritis aguda y crónica, úlcera gástrica, úlcera duodenal, dispepsia y otras formas de padecimientos digestivos. Debido a su acción antibacteriana contra el *Helicobacter pylori*, resulta importante en la terapia solo o asociado a otros agentes antibacterianos para la erradicación de este microorganismo⁴⁶. Estos fármacos con bismuto promueven la **cicatrización de úlceras** tanto gástricas como duodenales y que es eficaz para prevenir su recurrencia, se ha propuesto que el mecanismo de acción se inicie recubriendo, para evitar que siga la lesión inducida por pepsina y HCl, se unen a la pepsina y estimulan la secreción de prostaglandinas, bicarbonato y moco.⁴⁷

La eficacia de estos compuestos derivados del bismuto los convierte en ideales para erradicar estas enfermedades junto con otros fármacos, ranitidina, omeprazol, tetraciclina, amoxicilina.

El Subsalicilato de bismuto es usado para el tratamiento de enfermedades gastrointestinales más comunes, es el compuesto activo del pepto-bismol, sin graves consecuencias secundarias, por lo que es vendido sin receta médica, ejemplo de la casi nula toxicidad del bismuto [Figura 9]..

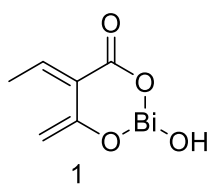


Figura 9: Estructura del Subsalicilato de Bismuto.

Kotani y colaboradores reportaron en 2005 una serie de compuestos que presentan en su estructura átomos de bismuto (III), teniendo un átomo de N o S, Todos los compuestos reportados presentaron actividad microbiana, sin embargo del 1-3 exhibieron MICs de menos de 0.5 $\mu\text{g/ml}$ frente *Staphylococcus aerous*, mientras que los compuestos del 5-8 presentaron una mayor actividad de 4 a 16 $\mu\text{g/ml}$ [Figura 10].

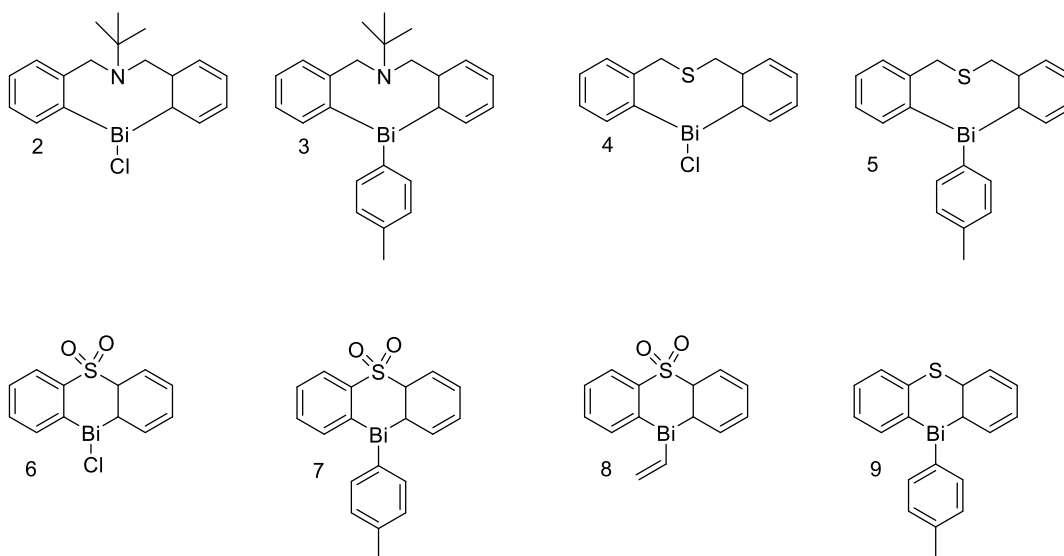


Figura 10: organocompuestos de Bi con actividad antimicrobiana reportados por Kotani y colaboradores en 2005.

2.4.1 Aplicaciones de Bismuto.

Recientemente, semiconductores que contienen bismuto, tales como: Bi_2O_3 , BiVO_4 , Bi_2WO_6 , BiOI , BiMoO_6 se están utilizando como fotocatalizadores bajo radiación visible, para el tratamiento de aguas residuales y la depuración del aire, específicamente en la degradación de contaminantes orgánicos refractarios, en algunos casos estos materiales a base de bismuto han mostrado mayor actividad fotocatalítica que la presentada por dióxido de titanio (TiO_2), el semiconductor tradicional y más empleado a nivel mundial para el control de la contaminación ambiental utilizando el proceso de fotocátalisis heterogénea.⁴⁸⁻⁴⁹

El bismuto es un metal prometedor para sustituir al plomo debido a su baja toxicidad, se ha utilizado en esmaltes cerámicos, equipos de procesamiento de pesca, grasas lubricantes etc. Oxiclورو de bismuto se utiliza a veces en los cosméticos, como pigmento en pintura para las sombras de ojos, lacas y esmaltes de uñas. Fue utilizado como cosmético en el Antiguo Egipto.

Su baja toxicidad es importante para los materiales de soldadura para ser utilizados en equipos de procesamiento de alimentos y las tuberías de agua de cobre, aunque también se puede utilizar en otras aplicaciones, incluyendo los de la industria del automóvil.

En la figura siguiente se presentan aplicaciones adicionales de compuestos derivados de bismuto [Figura 11].

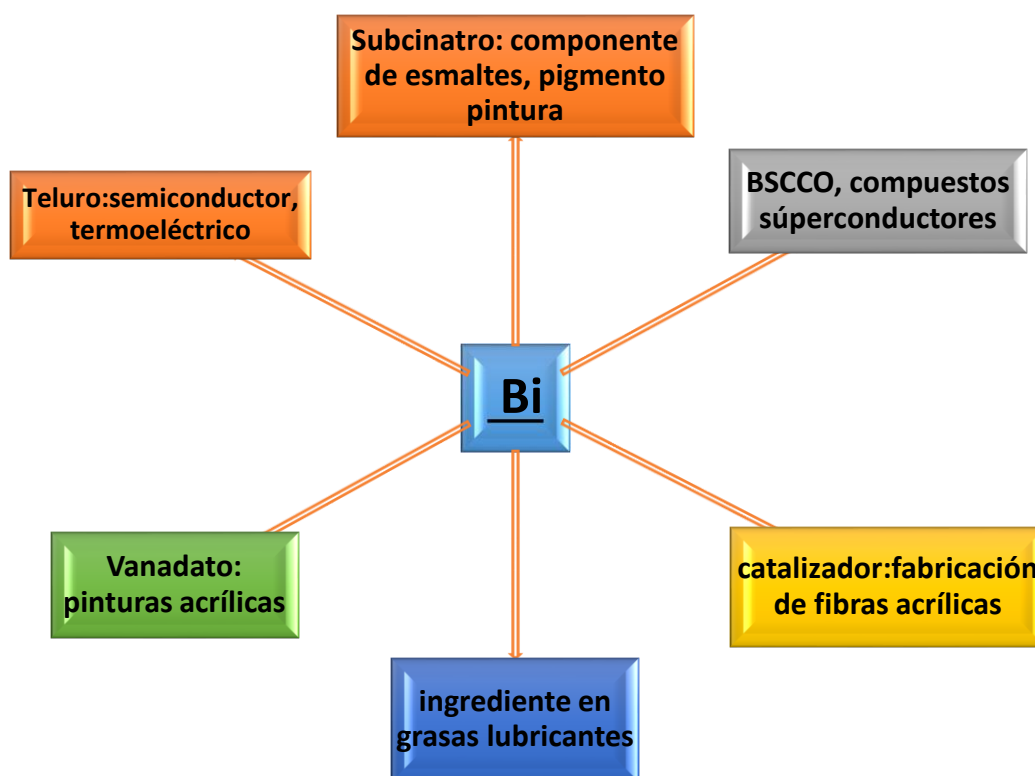


Figura 11: Aplicaciones de derivados de bismuto.

2.4.2 Toxicidad del Bismuto

El bismuto y la mayoría de sus compuestos son menos tóxicos en comparación con otros metales pesados, presenta escasa solubilidad en la sangre, se elimina fácilmente con la orina, y no mostró efectos carcinogénicos, mutagénicos o teratogénicos en pruebas a largo plazo en animales. Su vida media biológica para la retención de todo el cuerpo es de 5 días, pero puede permanecer en el riñón durante años en los pacientes tratados con los compuestos de bismuto. Al igual que con plomo, la sobreexposición al bismuto puede dar lugar a la formación de un depósito negro en la encía, conocida como una línea de bismuto.

Los impactos ambientales del Bismuto no son muy bien conocidos. Se considera que su impacto ambiental es pequeña, debido en parte a la baja solubilidad de sus compuestos.^{50,51}

2.5 Ligantes Tripodales Simetría C-3

Sin duda alguna, la belleza y el orden de las cosas dependen de su simetría. Este concepto aplicado a las moléculas, abarca varios tipos de simetría siendo los más comunes aquellos que se refieren a la rotación y/o traslación de un elemento o grupo de ellos o bien, a las imágenes reflejadas de elementos que definen la simetría especular.

La simetría C_3 es fascinante no sólo en el arte visual, también en química, moléculas simétricas provocan atracción por su belleza, en el diseño de síntesis, debido a que esta simetría, favorece la formación de compuestos quirales, enantioméricamente puros, estos elementos simétricos son relevantes en el proceso de reconocimiento quiral⁵².

Las potenciales ventajas de compuestos quirales con alta simetría, los convierten en el principal objeto de estudio como ligantes y en el área de catálisis.⁵³

La versatilidad de ligantes tripodales es de gran interés en la química organometálica y de coordinación.

En 2001 Lin Hua-Kuan y colaboradores⁵⁴ reportan la síntesis de nuevos ligantes tripodales, y sus complejos con Cobalto (II). Níquel (II). Cobre (II) y Zinc., mediante reflujo y posteriormente una reducción con NaBH_4 [Figura 15-17].

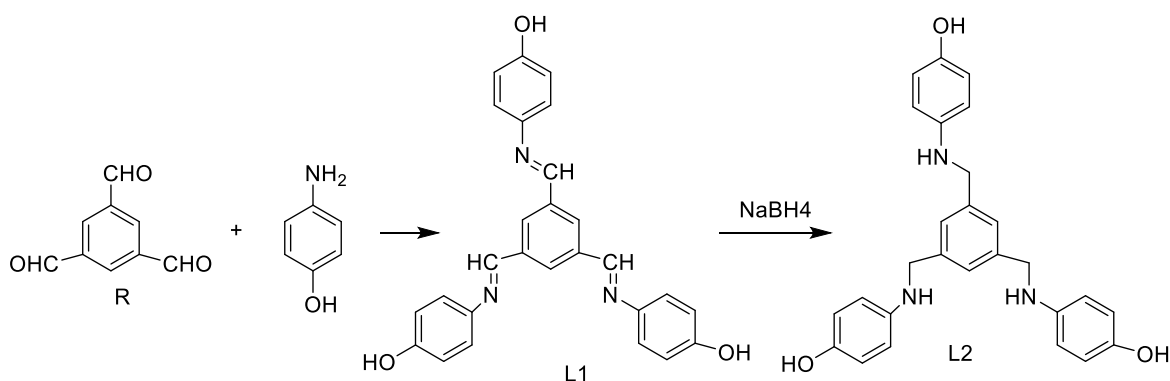


Figura 15. esquema de reacción de L1 y L2.

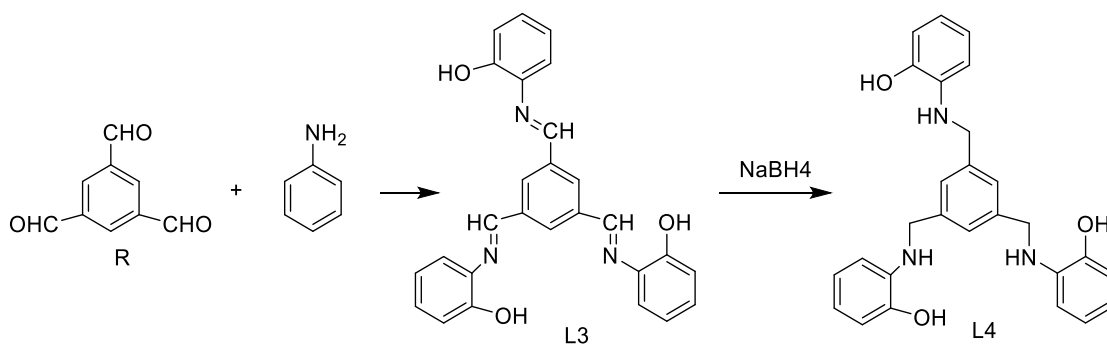


Figura 16. esquema de reacción de L3 y L4.

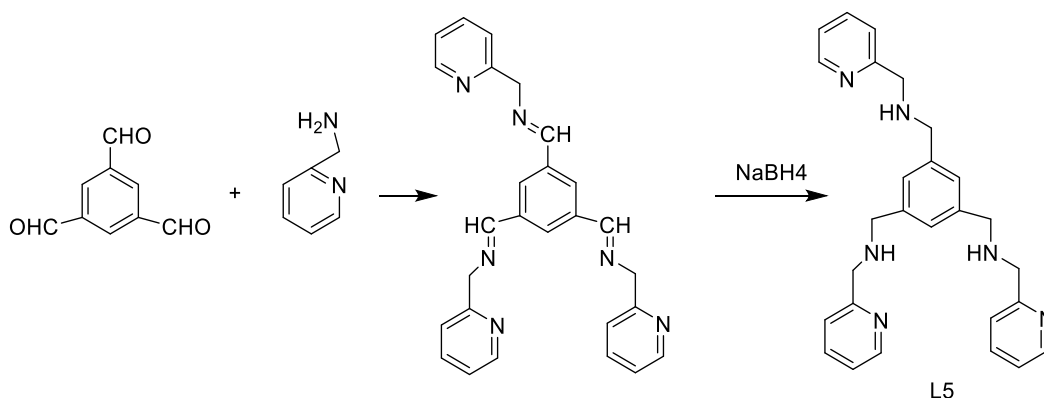


Figura 17. esquema de reacción de L5.

Los ligandos tripodales L4 y L5. Contienen grupos donadores quelatos para sintetizar complejos más estables con iones metálicos, L2 y L4 son poco solubles en agua, contrariamente L5 es altamente soluble en agua, por lo que abre la posibilidad de estudiar sus propiedades como ligandos en agua.

En 2013 L. Sophie y colaboradores⁵⁵ reportan la síntesis de ligandos tripodales híbridos, primero se sintetiza el precursor $N(\text{CH}_2\text{-2-C}_6\text{H}_4\text{Br})_3$ de acuerdo a la literatura, y las tres estibinas se adicionaron en la etapa final para minimizar los efectos del débil enlace Sb-C [Figura 18].

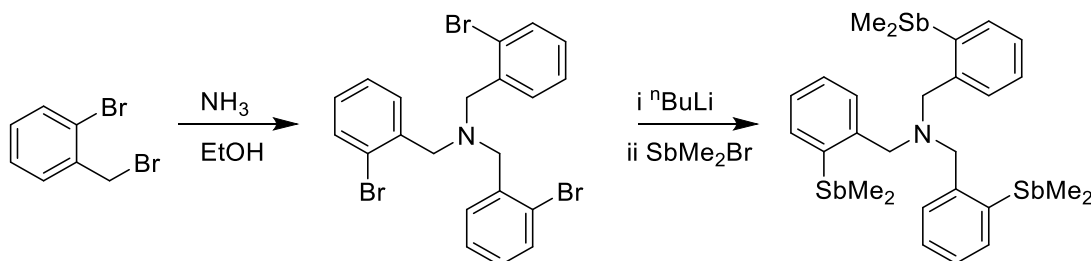


Figura 18. esquema de reacción ligante híbrido.

El estudio hipervalencia intramolecular de bismutinas y estibinas ha tomado auge en los últimos años⁵⁶, por lo que es de gran importancia, comprobar esta interacción para este tipo de ligandos, se comprobó mediante estudios de difracción de rayos X, [Figura 26] la

interacción entre átomo de Sb y N, se reporta una distancia de Sb---N=2.565 Å, comparada con otros bismutinas de tipo MeN(CH₂-2-C₆H₄)₂SbCCPh(Sb—N=2.538) Å [Figura 19].⁵⁷

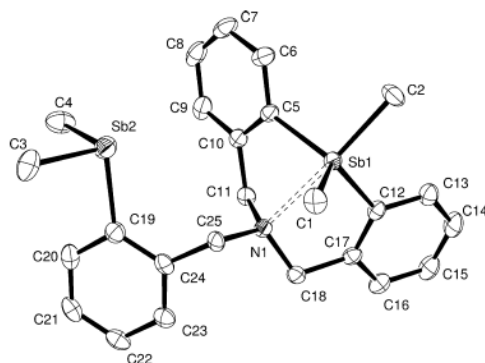


Figura 19. Estructura Molecular de rayos X del ligante híbrido:

Sb1-C5 = 2.109(5), Sb1-C12 = 2.108(5), Sb1-C1 = 2.116(5), Sb1-C2 = 2.134(5), Sb2-C3 = 2.154(6), Sb2-C4 = 2.172(6), Sb2-C19 = 2.188(6), Sb1...N1 = 2.565(4); C5-Sb1-C12 = 115.18(18), C5-Sb1-C1 = 117.6(2), C1-Sb1-C2 = 102.4(2), C1-Sb1...N1 = 87.12(18), C2-Sb1...N1 = 170.41(19), C3-Sb2-C4 = 94.8(3).

Posteriormente se sintetizaron diversos complejos, derivados del Cu, Mn, , [Figura 20

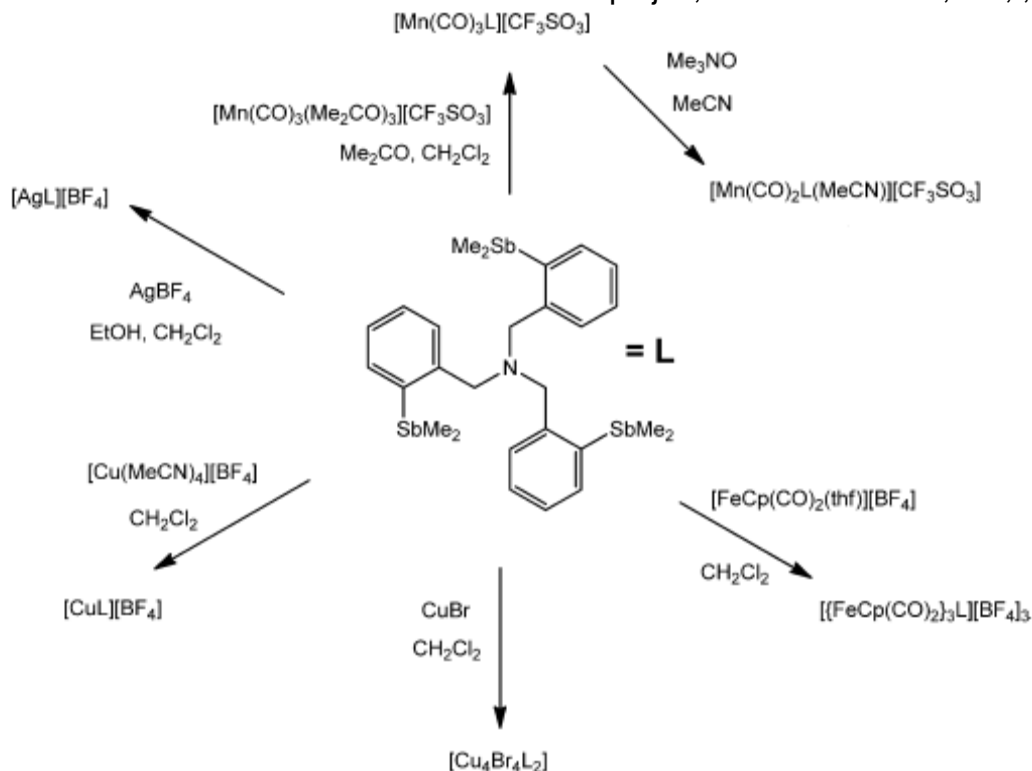
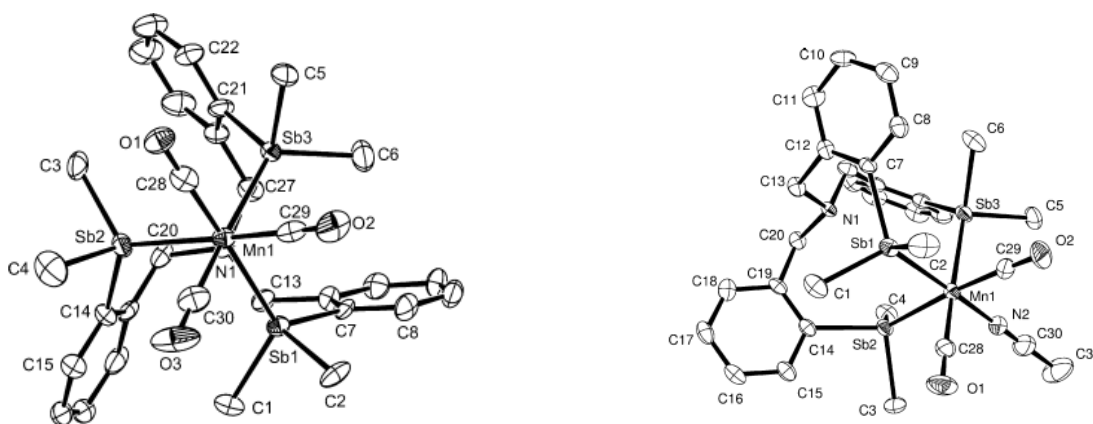


Figura 20. Esquema de reacción de la síntesis de complejos con el ligante híbrido.



] Figura 21. Estructuras moleculares de rayos X de los complejos con el ligante híbrido. $[\text{Mn}(\text{CO})_2\{\text{N}(\text{CH}_2\text{-}2\text{-}\text{C}_6\text{H}_4\text{SbMe}_2)_3\}(\text{MeCN})]$ y $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{N}(\text{CH}_2\text{-}2\text{-}\text{C}_6\text{H}_4\text{SbMe}_2)_3\}]^+$

En 2011 Sophie L. Benjamin y colaboradores⁵⁸ reportan dibismutinas y diestibinas híbridas, con átomos de oxígeno, sulfuro y nitrógeno como ligantes donadores, los bismutina ligantes han sido poco estudiadas debido a la reactividad C-Bi, el cual es propenso a romperse en presencia de algunos metales.⁵⁹

La mayoría de complejos de bismutinas son con metal y carbonilos, y contienen solo ligantes monodentados del tipo BiR_3 ⁶⁰⁻⁶⁴

Existen pocos reportes de bismutinas ligantes híbridos en combinación con O, N, P, etc., El efecto de hipervalencia es nuevamente objeto de estudio en este tipo de compuestos ligantes y sus respectivos complejos, la interacción entre átomos de N, O, P con Bi y Sb han mostrado dicho fenómeno.⁶⁵

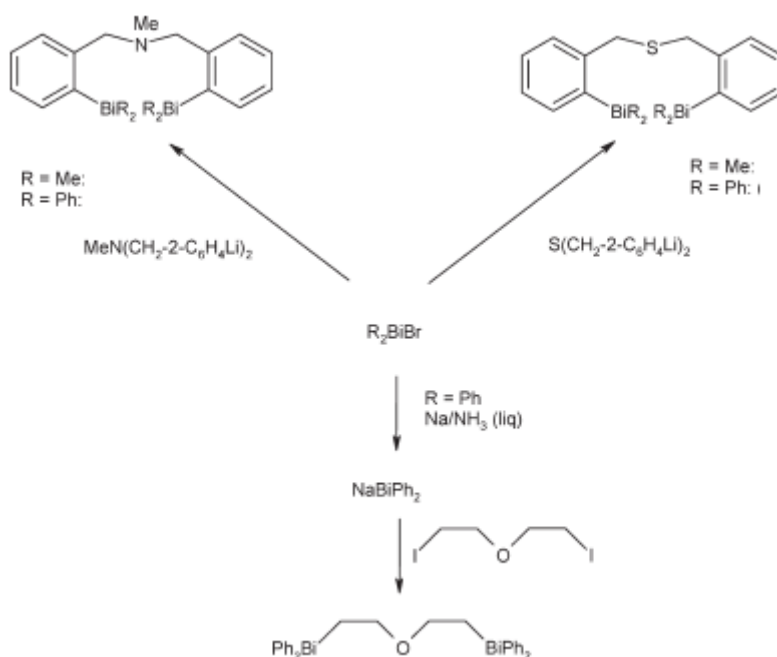


Figura 22: Esquema de reacción de ligantes híbridos.

Se comprobó el efecto de hipervalencia, entre Bi y N, las estructuras moleculares de rayos X, $\text{Bi1} \cdots \text{N1} = 2.503 \text{ \AA}$, como se observa en la estructura de rayos X [Figura 23].

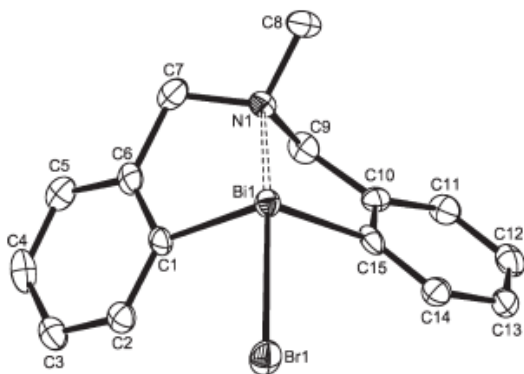


Figura 23: Estructura de rayos X de $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{-}2\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{BiBr}$

2.6 Ferroceno

El ferroceno es el metalloceno más conocido y estudiado, los metallocenos son por definición compuestos en los cuales dos anillos de ciclopentadienilo se encuentran en la parte superior e inferior del ión metálico. [Figura 24].

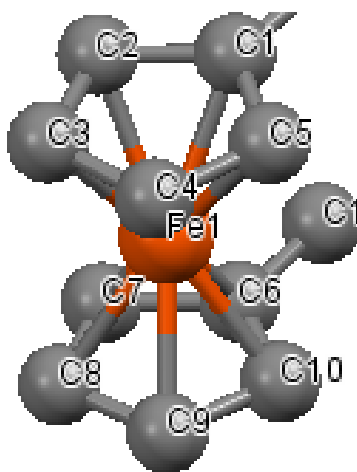


Figura 24. Estructura espacial del ferroceno.

El ferroceno fue descubierto en la década de 1950, las características químicas, estabilidad, reactividad y química le confieren diversas aplicaciones en ciencias de materiales, química biológica, catálisis asimétrica⁶⁶⁻⁶⁸, compuestos derivados de ferroceno han tenido auge en los últimos años en el área de catálisis.

Compuestos derivados del ferroceno presentan amplia actividad biológica⁶⁹, ha sido usado como citotóxico y agente antianémico⁷⁰, sus derivados han mostrado importante actividad anticancerígena.⁷¹⁻⁷³

En 2003, Vessières⁷⁴ y colaboradores sintetizaron el *hidroxiferrocifen*, los cuales muestran actividad contra el cáncer de mama, ovario y en menor medida, en endometrio y próstata; observando que el *hidroxiferrocifen* presenta menos toxicidad que el tamoxifen, un fármaco usado comunmente para el tratamiento de estos tipos de cáncer [Figura 25].

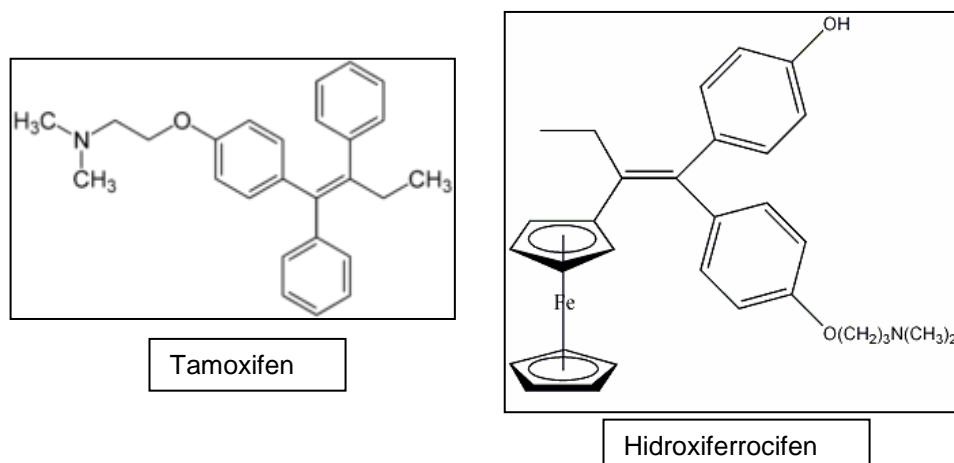


Figura 25. Estructura química del Tamoxifen e Hidroxiferrocifen.

Fármacos que contienen en su estructura al ferroceno han mostrado relevante actividad biológica, ferrocenil fosfinas que presentan uno o más heteroátomos donadores, en su estructura con sustitución 1,1 asimétrica, son de gran interés en catálisis homogénea.⁷⁵⁻⁸⁰ Existen pocos compuestos conjugados de bismutinas con ferroceno, con sustitución 1,1, nuestro grupo ha reportado compuestos conjugados de ferroceno y Bismuto, con simetría C-3, ya que en la literatura existen pocos reportes de compuestos similares.⁸¹ Considerando la importancia de sintetizar nuevos compuestos conjugados, y el amplio número de ligantes con ferroceno, nuestro grupo, ha estudiado dendrimeros órgano antimonio y organobismuto.⁸²⁻⁸⁴ Los compuestos de bismuto son extremadamente citotóxicos, en leucemia, linfoma y otros tumores.⁸⁵

2.7 Química Verde

La Química sostenible o Química Verde persigue como objetivo el diseño de compuestos y procesos químicos que reduzcan o eliminen la generación de sustancias peligrosas para las personas, materiales y el medio ambiente, proporcionando mejoras ambientales, mayor seguridad y simultáneamente un beneficio económico.^{86,87}

El concepto de química verde ha sido adoptado desde la aparición de los doce principios propuestos por Paul Anastas y Jhon Warger en 1998, descritos a continuación [Figura 26].



Figura 26. Principios de la Química Verde

1. **Prevención.** Es mejor prevenir la formación de residuos que tratar de limpiar tras su formación.
2. **Eficiencia atómica.** Los métodos sintéticos deben ser diseñados para conseguir la máxima incorporación en el producto final de todas las materias usadas en el proceso.
3. **Síntesis segura.** En cuanto posible, se deben diseñar metodologías sintéticas para el uso y la generación de sustancias con escasa toxicidad humana y ambiental.
4. **Productos seguros.** Se deben diseñar productos químicos que, preservando la eficacia de su función, presenten una toxicidad escasa.
5. **Disolventes seguros.** Las sustancias auxiliares (disolventes, agentes de separación, etc.) deben resultar innecesarias en lo posible y, cuanto menos deben ser inocuas.

6. **Eficiencia energética.** Las necesidades energéticas deben ser consideradas en relación a sus impactos ambientales y económicos. Los métodos sintéticos deben ser llevados a temperatura y presión ambiente.
7. **Fuentes renovables.** Las materias de partida deben ser renovables y no extinguidas, en la medida que esto resulte practicable técnica y económicamente.
8. **Evitar derivados.** La formación innecesaria de derivados (bloqueo de grupos, protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos/químicos) debe ser evitada en cuanto sea posible.
9. **Catalizadores.** Los reactivos catalíticos (tan selectivos como sea posible) son superiores a los estequiométricos.
10. **Biodegradabilidad.** Los productos químicos han de ser diseñados de manera que, al final de su función, no persistan en el ambiente, sino que se fragmenten en productos de degradación inerte.
11. **Polución.** Se deben desarrollar las metodologías analíticas que permitan el monitoreo a tiempo real durante el proceso y el control previo a la formación de sustancias peligrosas.
12. **Prevención de accidentes.** Las sustancias y las formas de su uso en un proceso químico, deben ser elegidas de manera que resulte mínima la posibilidad de accidente.

2.7.1 Técnicas de la Química Verde

Una de las técnicas empleadas en la química verde, es la de “solvent-free reactions” es decir realizar reacciones libres de disolventes, ya que los disolventes orgánicos tienen graves riesgos al causar daño, el usar este método de reacción depende sobre los usos que se pretendan incluyendo selectividad, estereoquímica, rendimiento, desechos, viscosidad, facilidad de reciclaje, energía usada, fácil separación del producto(s), reacciones competitivas y temperatura de la reacción.⁸⁸⁻⁹⁴

Las ventajas que las reacciones sin disolvente incluyen:

- (i) no hay disolventes de reacción para coleccionar, purificar y reciclar,
- (ii) los compuestos formados son a menudo suficientemente puros para no necesitar purificación extensiva o recristalización,
- (iii) reacciones sucesivas sin disolvente son posibles en altos rendimientos,
- (iv) las reacciones pueden ser rápidas, a menudo alcanzan término sustancial en algunos minutos comparado con horas en disolventes orgánicos,

- (v) frecuentemente no es necesario de equipo especial,
- (vi) la energía usada puede ser mucho menor,
- (vii) la protección y desprotección de grupos funcionales puede ser abolida
- (viii) bajo capital de desembolso para equipamiento en procesos industriales.

Existen algunas desventajas en el uso de reacciones sin disolventes las cuales incluyen:

- a) la formación de puntos calientes y la posibilidad de reacciones fuera de control; b) la medición del calentamiento de la reacción debido a que existe una disipación potente del calentamiento;
- d) dificultad en el manejo de materiales sólidos o altamente viscosos.

2.8 Iminas Bases de Schiff

Los compuestos que presentan la estructura $RR'C=NR''$ son conocidos como iminas, azometinos, anilos o, más comúnmente, *bases de Schiff*.⁹⁵

Una gran variedad de compuestos que contienen grupos amino primarios se condensan con grupos carbonilo para dar origen al grupo imino ($C=N$) con la eliminación de agua [Figura 27].

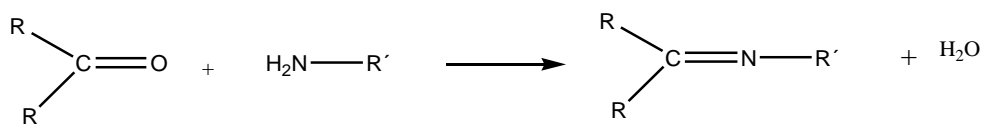


Figura 27. Reacción de condensación para síntesis de iminas.

Las aminas primarias con grupos alquilo son lo suficientemente estables para ser aisladas. En contraste, las iminas con grupos R alquilo pueden descomponerse fácilmente o polimerizarse, a menos que el compuesto contenga un grupo arilo sobre el nitrógeno o sobre el carbono. En estos casos la reacción es sencilla y procede, en general, con altos rendimientos.

El método comúnmente empleado para la preparación de iminas es la reacción de aldehídos y cetonas con aminas primarias. Esta reacción fue descubierta por Schiff, de ahí el nombre de dichos compuestos.⁹⁶ La reacción generalmente se lleva a cabo por catálisis ácida y reflujo.

Hammett⁹⁷ propuso que la protonación ácida del grupo carbonilo generaba un carbocatión, el cual al adicionar la amina hacia que se llevase a cabo más fácilmente la reacción. El paso determinante era entonces la desprotonación para dar la carbinolamina,

que se formaba como intermediario altamente inestable, el cual rápidamente eliminaba agua, formándose la imina.

Años después Jencks⁹⁸ demostró que el carbonilo y la amina reaccionan rápidamente formando la carbinolamina, la cual se deshidrata generando la imina correspondiente, justificando el mecanismo propuesto anteriormente por Hammett.

Los aldehídos alifáticos primarios, en general, al reaccionar con aminas primarias forman polímeros.

Los aldehídos alifáticos secundarios al reaccionar con una amina primaria forman la imina correspondiente, sin que ocurra una polimerización posterior.

Los aldehídos terciarios y aromáticos reaccionan rápida y cuantitativamente con aminas primarias para dar la imina correspondiente a temperatura ambiente.

Las cetonas alifáticas reaccionan con aminas primarias más lentamente que los aldehídos para la formación de iminas, además, para que dichas reacciones se lleven a cabo es necesario el uso de temperaturas y tiempos de reacción más altos que los requeridos por los aldehídos. La catálisis ácida puede ayudar y la remoción de agua de la mezcla de reacción es definitivamente requerida. Regularmente, los rendimientos en la síntesis de iminas son altos, pueden ser obtenidos por éste método en un 80 a 95%.

Por otro lado, las cetonas aromáticas reaccionan más lentamente que las alifáticas. La protonación para formar el subsiguiente ácido de Lewis es requerida generalmente, así como el uso de altas temperaturas.⁹⁹

Las iminas son conocidas como bases de Schiff; debido a que su síntesis fue reportada por primera vez por Schiff.

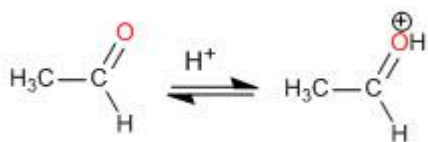
Las iminas se forman mediante la condensación de aminas primarias con aldehídos y cetonas.

Los aldehídos y cetonas reaccionan con amoníaco y aminas primarias formando hemiaminales, que deshidratan fácilmente dando lugar a iminas.

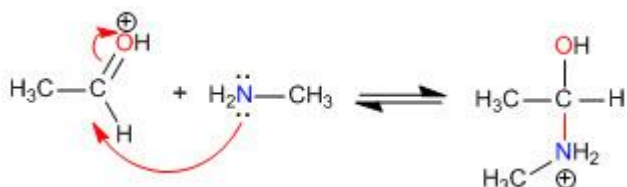
2.8.1 Mecanismo de reacción

La formación de iminas es una condensación entre carbonilos y aminas primarias con eliminación de una molécula de agua. El proceso es reversible y es necesaria la eliminación del agua para desplazar el equilibrio [Figura 28].

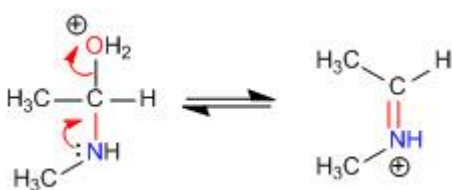
Etapa 1. Protonación del carbonilo



Etapa 3. Equilibrio ácido-base



Etapa 4. Pérdida de agua



Etapa 5. Desprotonación del catión imonio

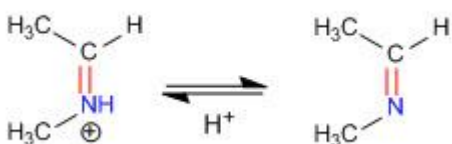


Figura 28. Mecanismo de reacción de formación de iminas.

2.8 2 Síntesis de Iminas mediante Catálisi Ácida

Dieck y Dietrich¹⁰⁰ sintetizaron las primeras α -diiminas quirales a partir de glicoxal o butadiona y las aminas primarias ópticamente puras, (*R*)-(+)-1-feniletilamina (1*S*,2*S*,3*S*,5*R*)-3-(aminometil)pinano, y el (*S*)-2-amino-1-butanol. [Figura 29].

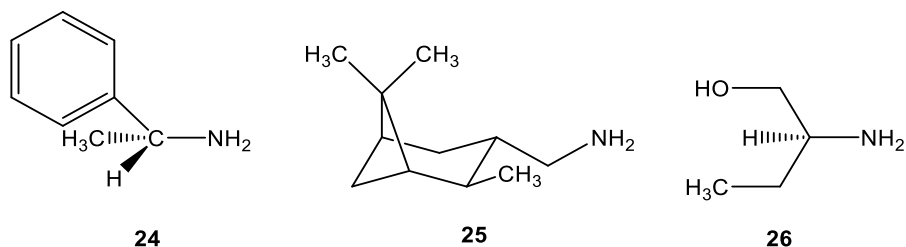


Figura 29. Aminas ópticamente puras.

La reacción de (*R*)-(+)-1-feniletilamina 29 con glioxal y biacetilo, en disolventes tales como metanol, cloroformo, diclorometano y periodos largos de reacción da como resultado productos aceitosos [Figura 30].

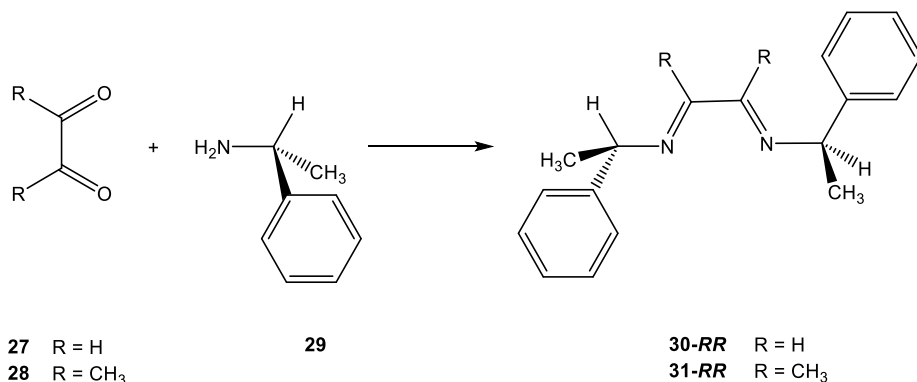


Figura 30. Síntesis de *N*1, *N*2-di[(*R*)-(+)-1-feniletil]-1,2-etanodiimina y de la *N*1, *N*2-di[(*R*)-(+)-1-feniletil]-2,3-butanodiimina.

La velocidad de reacción se incrementa considerablemente por catálisis ácida, para lo cual se emplea generalmente ácido fórmico. Para evitar la reacción competitiva de doble adición se emplea un disolvente no polar y exceso de agente secante, tal como malla molecular o sulfato de sodio. Bajo tales condiciones se obtienen rendimientos mayores al 80% [Figura 31].

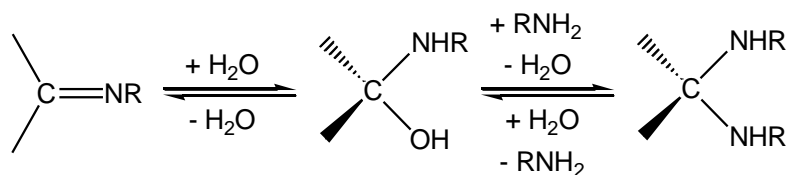


Figura 31. Reacción de adición competitiva en ausencia de un agente secante.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Síntesis de la Tris (*o*-Benzaldehído dietil acetal) bismutina

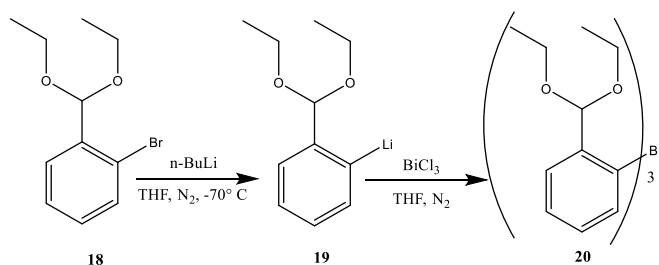


Figura. Síntesis del producto Tris (*o*-Benzaldehído dietil acetal) bismutina.

La reacción del Bromobenzaldehído dietil acetal con n-BuLi a -70°C , mediante técnicas Shlenk, para la formación del compuesto litiado, posteriormente la adición de la sal de tricloruro de bismuto condujo a la formación del compuesto Tris (*o*-Benzaldehído dietil acetal) bismutina.

El producto es obtenido mediante cristalización, en un rendimiento del 80 %. Punto de fusión $72-73^{\circ}\text{C}$.

En el espectro de infrarrojo se observa una banda de absorción con frecuencia de 1092 cm^{-1} asignada a la vibración del enlace C-O-C y una banda asignada a la vibración C-H con una frecuencia de 2971 cm^{-1} v.

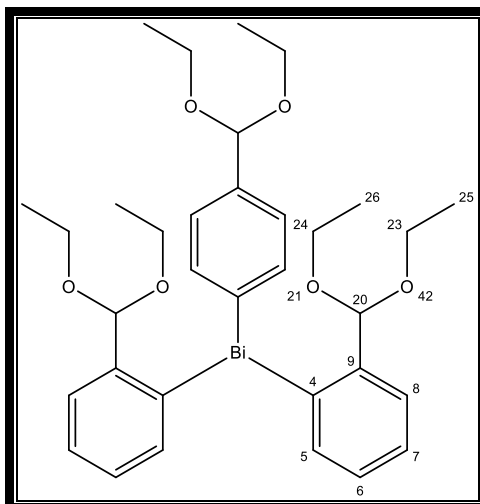


Figura . Estructura de Tris (*o*-Benzaldehído dietil acetal) bismutina numerada.

En el espectro de ^1H de RMN se observan un triplete que va de $0.998-1.033\text{ ppm}$ que integra para 18 protones correspondientes al metilo, en $3.370-3.498\text{ ppm}$ se observa una señal múltiple, la cual integra para 12 hidrógenos correspondiente al metileno, la señal simple en 5.52 ppm corresponde al CH, su desplazamiento se ve afectado por los grupos electronegativos como el Oxígeno, finalmente en la región de los hidrógenos aromáticos se

observa dos señales dobles de dobles que van de 7.13-7.31, la integral de dicha señal corresponde a los 12 hidrógenos presentes en el anillo aromático del compuesto .

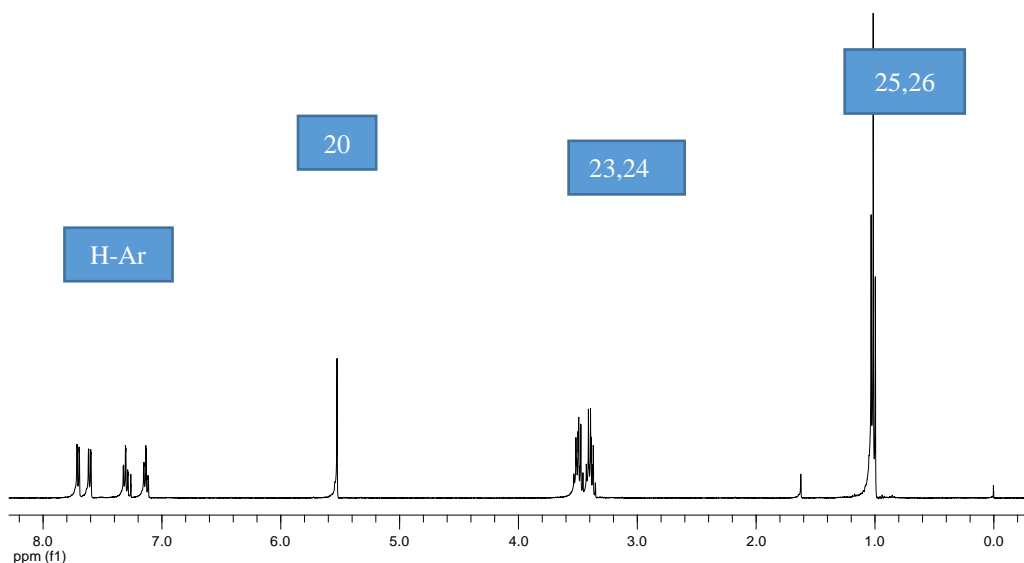


Figura 31. Espectro de ^1H de RMN del compuesto.

En el espectro de ^{13}C de RMN, se observan el número de señales esperadas para el compuesto a campos bajos 2 señales: una en 14.9ppm correspondientes a los metilos C25,26 y otra en 61.2 ppm correspondientes al metileno C-23,24 respectivamente; hacia frecuencias más altas se presenta una señal en 104.1 ppm correspondiente al metino C-20, se desplaza en esa frecuencia por la interacción de los átomos electronegativos del oxígeno, que le confieren una desprotección causando un incremento en la influencia del campo magnético.

En la región de los carbonos aromáticos las señales van de 126.6ppm a 144.2 ppm, (C4, C5, C6, C7, C8, C9). corroborando la presencia de dichos carbonos en la molécula.

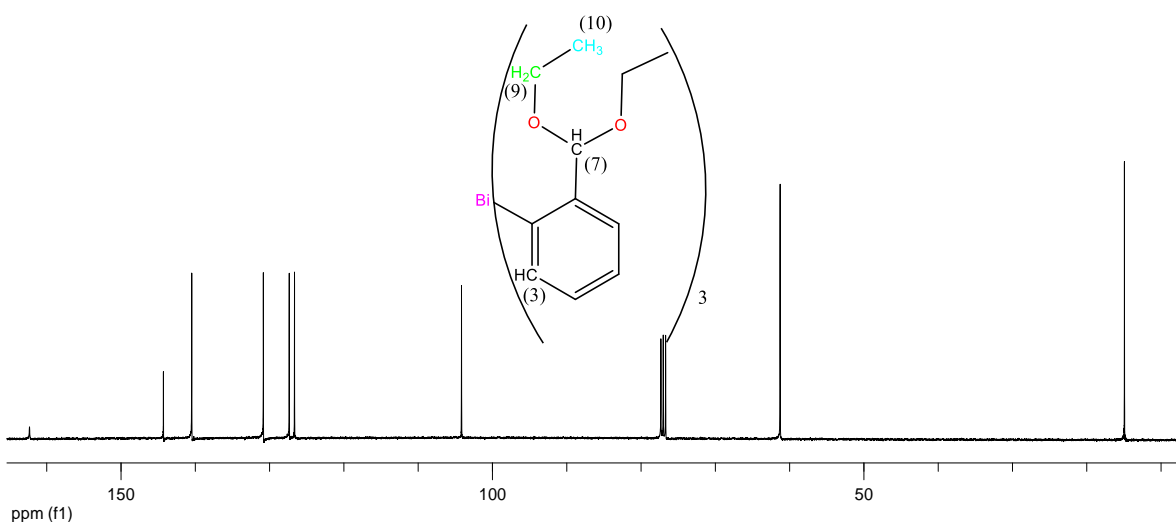


Figura 32. Espectro de ^{13}C de RMN del compuesto .

3.2 Síntesis de la *Tris* (*o*-Benzaldehído) bismutina.

En el espectro de ^1H de RMN del compuesto se observa la desaparición de señales a frecuencias bajas correspondientes a los metilos, metilenos y metinos, y aparece una señal simple que integra para 3H, en 10.22 ppm correspondiente a la señal del aldehído, permanecen las señales de los protones aromáticos ya que no hubo cambio alguno. Las señales de los protones aromáticos se observan en la región que va de 7.2 ppm a 8 ppm como una señal múltiple que integra para 12 H.

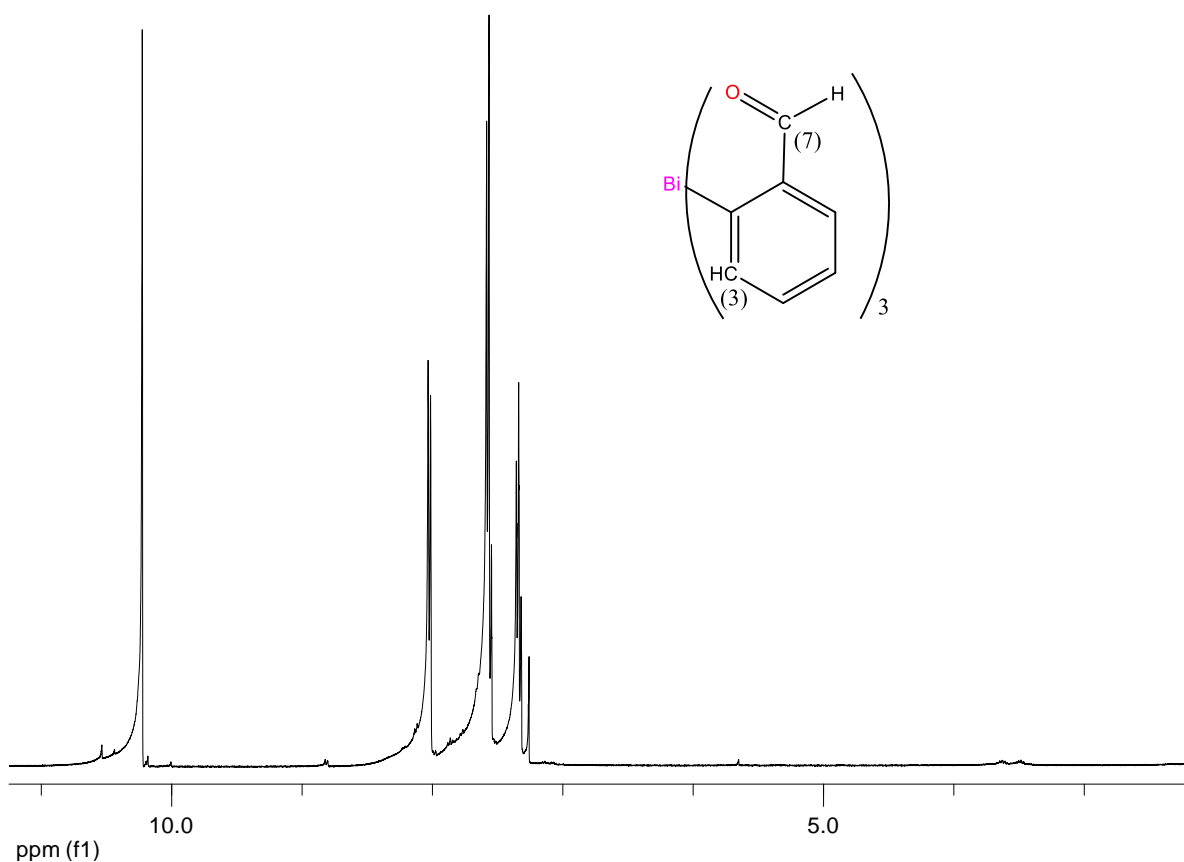


Figura 33. Espectro de ^1H de RMN del compuesto

En el espectro de ^{13}C de RMN del compuesto, se observan las señales características del compuesto 2, desaparecen a frecuencias bajas las señales de los carbonos pertenecientes a los metilos metino y metileno, aparece una señal a frecuencias altas correspondiente al carbono cuaternario C-7 del aldehído en 195.8 ppm, las señales de los carbonos aromáticos siguen presentes en la molécula y se observan en la región de 127.5 ppm hacia 142.1 ppm.

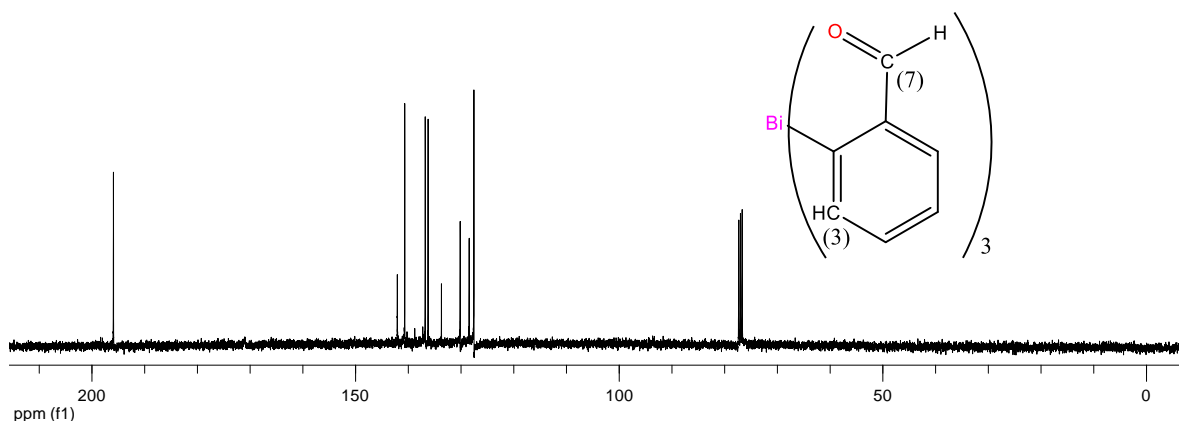


Figura 34. Espectro de ^{13}C de RMN del compuesto

3.3 Síntesis de la Tris (1,1'-formilferrocenil) bismutina

En la figura 35 correspondiente al espectro de ^1H de RMN del compuesto **23**, se observan las señales características de dicho compuesto, hacia frecuencias bajas se observan las señales de los protones del ciclo del ferroceno una señal doble en 4.31 ppm, integrando para 6H, una señal múltiple en 4.45 ppm que integra para 12 H y en 4.68 ppm se observa una señal doble que integra para 6 H, finalmente hacia frecuencias altas una señal simple correspondiente al H del aldehído en 9.85 ppm.

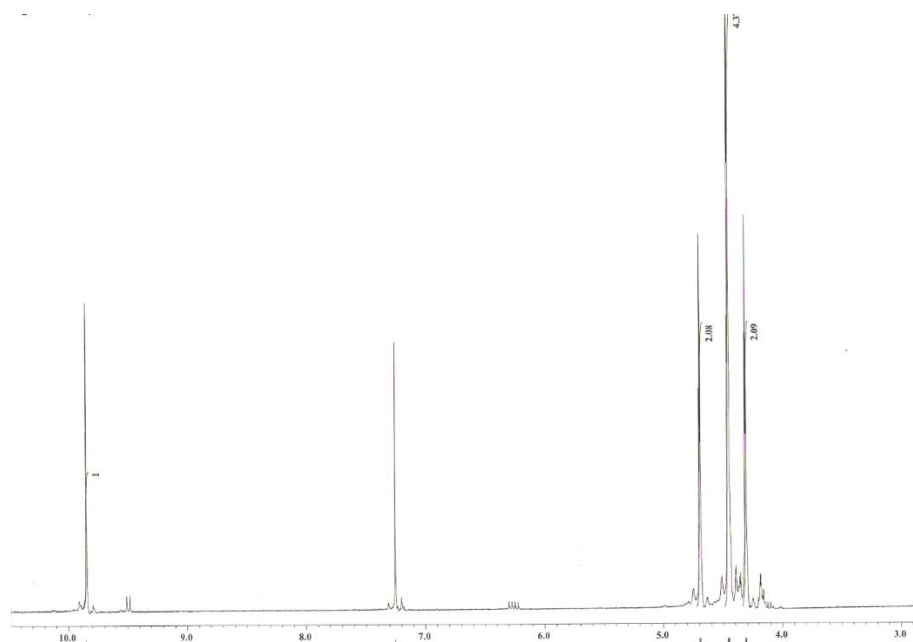


Figura 35. Espectro de ^1H de RMN del compuesto

En la figura 36 del espectro ^{13}C de RMN del compuesto **23**, se observan las señales correspondientes al compuesto **23**, se observan las señales de los carbonos del ciclopenteno del ferroceno hacia 70.17 ppm, 72.36 ppm, 74.05 ppm, 76.68 ppm señal asignada al carbono unido al aldehído, 77.10 ppm señal asignada al carbono unido al bismuto, finalmente hacia frecuencias altas en 193.69 ppm una señal que indica la presencia del carbono cuaternario del aldehído.

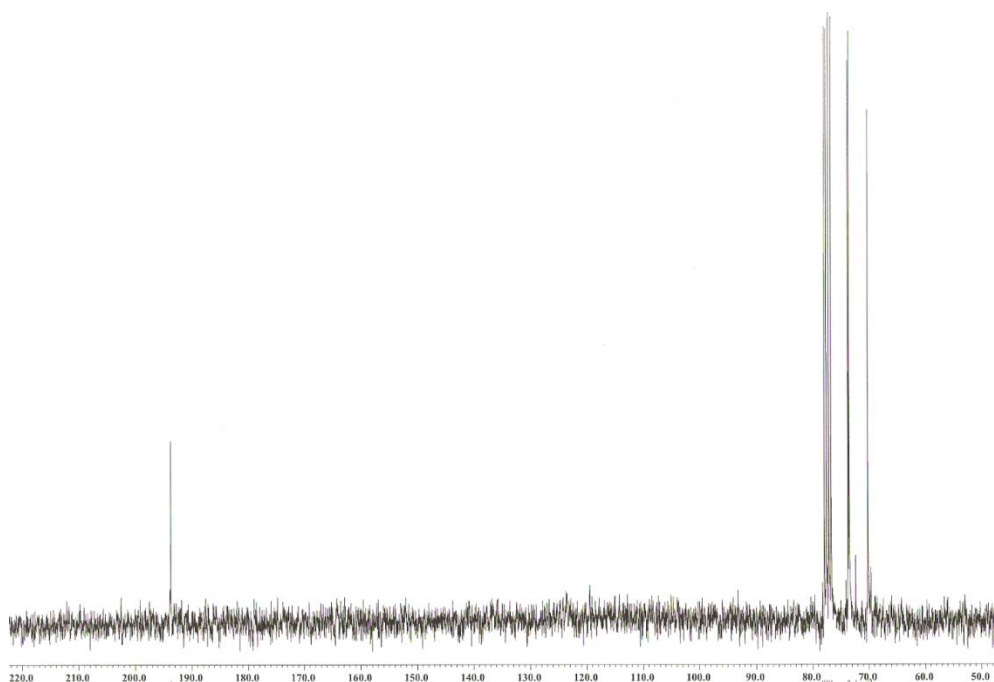


Figura 36. Espectro de ^{13}C de RMN del compuesto

3. 4 Difracción de rayos X de monocristal.

Las estructuras moleculares de los compuestos fueron confirmadas por medio de la técnica de difracción de rayos X de monocristal.

3.4.1 Estructura molecular del compuesto Tris (o-Benzaldehído dietil acetal) Bismutina

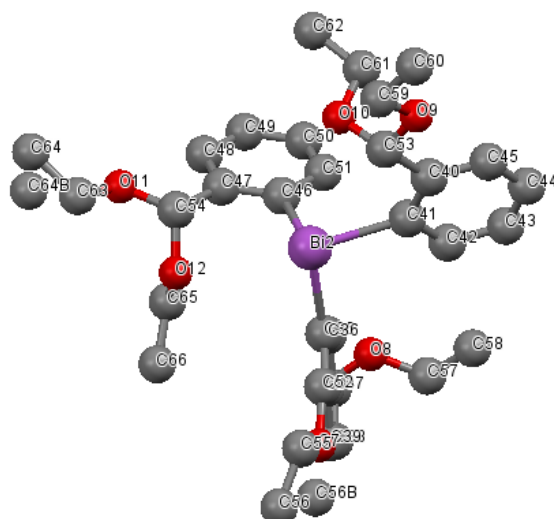
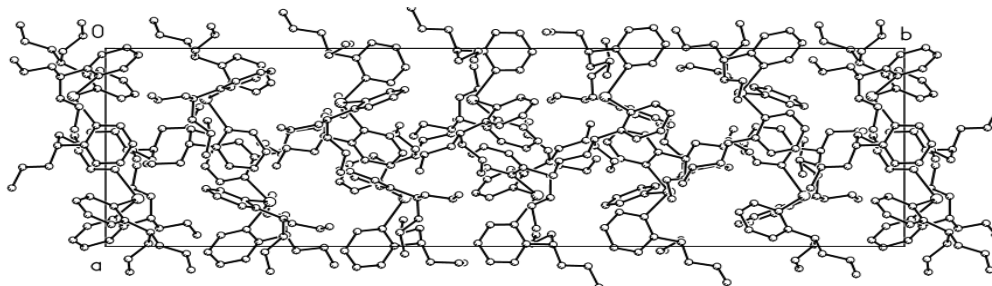


Figura 37. Estructura de rayos X de tris (o-Benzaldehído)Bismutina

Datos	
Difractómetro	Bruker Smart Apex CCD
Temperatura	298 K
Tamaño del cristal	0.328 x 0.305 x 0.274 mm
Fórmula empírica	C ₃₃ H ₄₅ O ₆ Bi
Peso molecular	746
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	R3
Dimensiones de la celda unitaria	a = 12.6506(6) Å α = 90°
	b = 39.6153(18) Å β = (10)°
	c = 20.6935(10) Å γ = 90°
Volumen	10362.4(8) Å ³
Z	12
Densidad teórica	1.436 Mg/m ³
Intervalo de θ	1.830 a 27.512°
Intervalo de índices	16 ≤ h ≤ 16
	-51 ≤ k ≤ 51
	-26 ≤ l ≤ 26
Reflexiones colectadas	102332
Reflexiones independientes	23773
Método de refinamiento	Métodos cuadrados matriz completa
G. O. F.	0.961
Coefficiente de Absorción	5.142 mm ⁻¹
R final	R1 = 0.0564
	wR2 = 0.0911

Figura 38. Parámetros cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto *tris* (*o*-Benzaldehído dietil acetal) Bismutina

Celda unitaria del compuesto *tris* (*o*-Benzaldehído dietil acetal) Bismutina



Distancias de enlaces	(Å)
Bi-C1	2.262
Bi-C2	2.273
Bi-C3	2.258
Bi-O1	3.22
Bi-O2	4.66
Bi-O3	3.20
Bi-O4	4.67
Bi-O5	3.18
Bi-O6	4.67

Átomo1	Átomo2	Átomo 3	Ángulos de enlace
C2	Bi	C8	94.6
C2	Bi	C14	95.4
C8	Bi	C14	93.8

C2	C1	C6	119.9
C2	C1	C19	120.4

Figura 39. Distancias y ángulos de enlaces representativos para el *tris* (*o*-Benzaldehído)Bismutina.

3.4.2 Estructura molecular del compuesto *tris* (*o*-Benzaldehído)Bismutina.

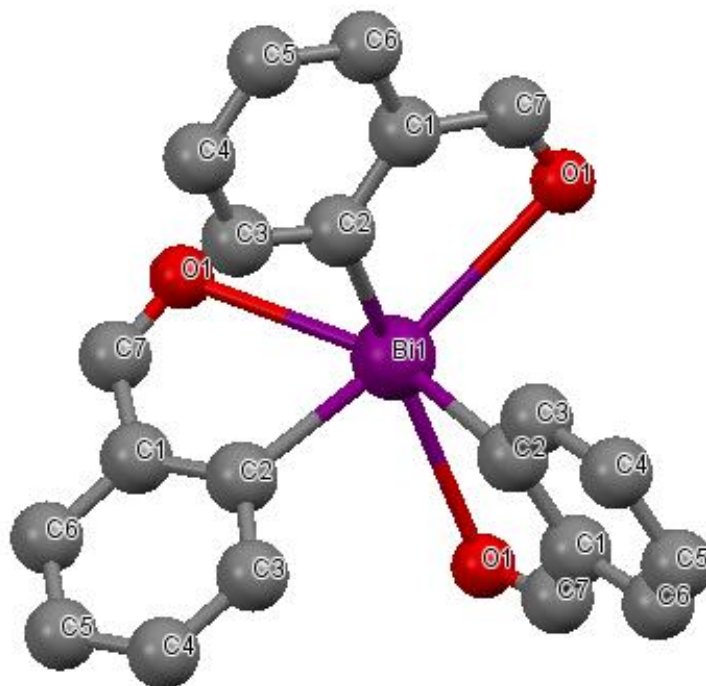


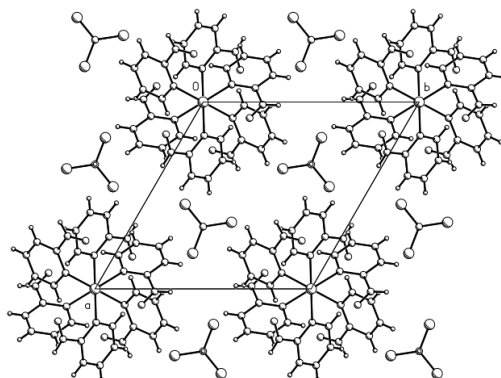
Figura 40. Estructura de rayos X de *tris* (*o*-Benzaldehído)Bismutina.

Datos	
Difractómetro	Bruker Smart Apex CCD
Temperatura	298 K
Tamaño del cristal	0.295 x 0.224 x 0.156 mm
Fórmula empírica	C ₂₁ H ₁₅ O ₃ Bi
Peso molecular	546
Sistema cristalino	Trigonal
Grupo espacial	R3
Dimensiones de la celda unitaria	a = 12.4032(8) Å α = 90°
	b = 12.4032(8) Å β = 90°
	c = 26.4299(16) Å γ = 120°
Volumen	3521.2(5) Å ³
Z	6
Densidad teórica	1.652 Mg/m ³
Intervalo de θ	3.620 a 27.413°
Intervalo de índices	-10 ≤ h ≤ 16
	-16 ≤ k ≤ 16

	-33 ≤ l ≤ 26
Reflexiones colectadas	7839
Reflexiones independientes	1777
Método de refinamiento	Métodos cuadrados matriz completa
G. O. F.	1.032
Coeficiente de Absorción	7.697 mm ⁻¹
R final	R1 = 0.0316
	wR2 = 0.0845

Figura 41. Parámetros cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto compuesto *tris* (*o*-Benzaldehído)Bismutina

Celda unitaria del compuesto *tris* (*o*-Benzaldehído)Bismutina



Distancias de enlaces	(Å)
Bi-C1	2.295
Bi-C2	2.295
Bi-C3	2.295
Bi-O1	2.902
Bi-O2	2.902
Bi-O3	2.902

Átomo1	Átomo2	Átomo 3	Ángulos de enlace
O1	Bi	C2	66.8
O1	Bi	O1	114.8
O1	Bi	C2	158.7
C2	Bi	O1	80.7
C2	Bi	C2	93.3

Figura 42. Distancias y ángulos de enlaces representativos para el *tris* (*o*-Benzaldehído)Bismutina.

3.4.3 Estructura Molecular del compuesto Tris-(1-formilferrocen-1'-il)bismutina

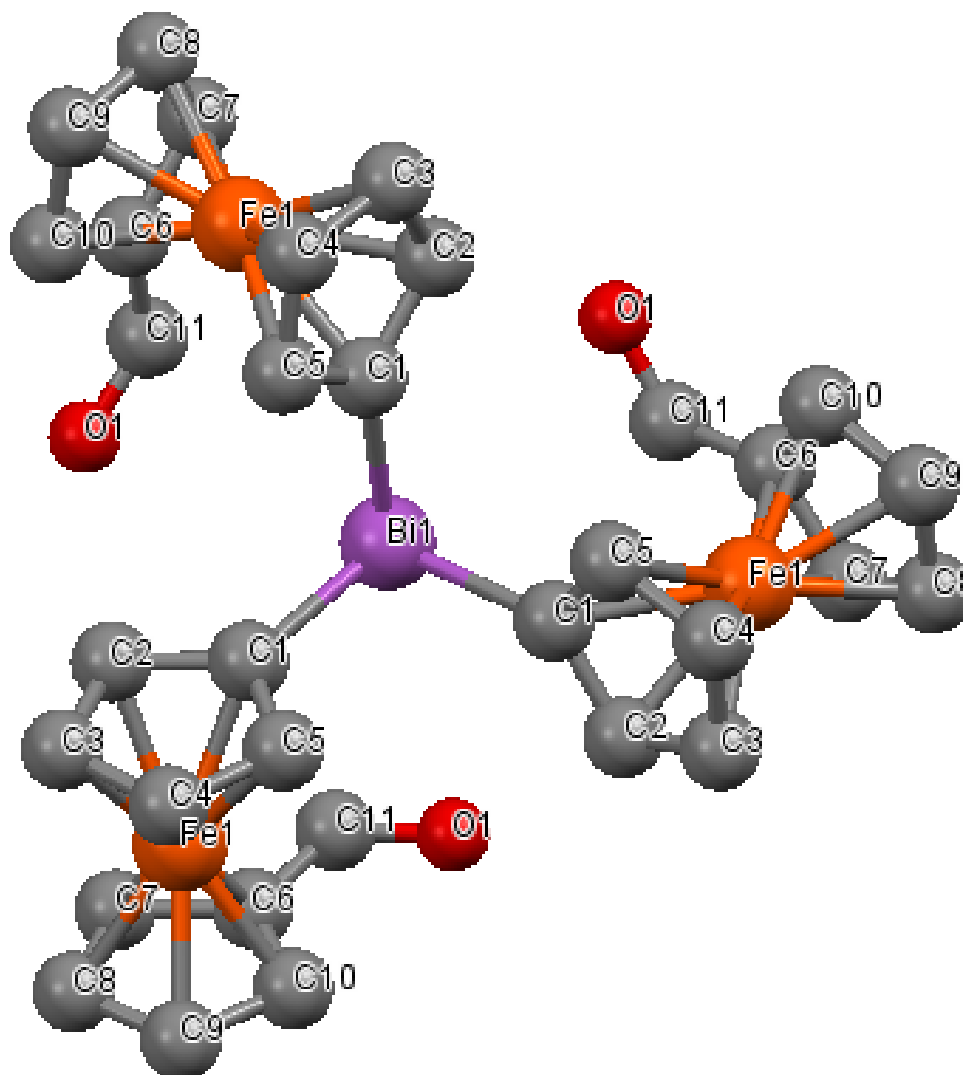


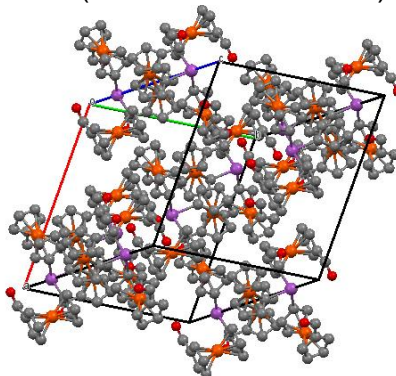
Figura 43. Estructura de rayos X de Tris-(1-formilferrocen-1'-il)bismutina

Datos	
Difractómetro	Bruker Smart Apex CCD
Temperatura	298 K
Tamaño del cristal	0.295 x 0.224 x 0.156 mm
Fórmula empírica	C ₃₃ H ₂₄ O ₃ Bi Fe ₃
Peso molecular	546
Sistema cristalino	Romboédrica
Grupo espacial	R3
Dimensiones de la celda unitaria	a = 12.4032(8) Å α = 90°
	b = 12.4032(8) Å β = 90°
	c = 26.4299(16) Å γ = 120°
Volumen	3521.2(5) Å ³
Z	6
Densidad teórica	1.652 Mg/m ³
Intervalo de θ	3.620 a 27.413°
Intervalo de índices	-10 ≤ h ≤ 16

	-16 ≤ k ≤ 16
	-33 ≤ l ≤ 26
Reflexiones colectadas	7839
Reflexiones independientes	1777
Método de refinamiento	Métodos cuadrados matriz completa
G. O. F.	1.032
Coefficiente de Absorción	7.697 mm ⁻¹
R final	R1 = 0.0316
	wR2 = 0.0845

Figura 44. Parámetros cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto Tris-(1-formilferrocen-1'-il) bismutina

Celda unitaria del compuesto Tris-(1-formilferrocen-1'-il)bismutina



Distancias de enlaces	(Å)
Bi-C1	2.237
Bi-C2	2.237
Bi-C3	2.237
Bi-O1	3.616
Bi-O2	3.618
Bi-O3	3.616
Bi-Fe	3.857
Bi-Fe2	3.856
Bi-Fe3	3.858

Átomo1	Átomo2	Átomo 3	Ángulos de enlace
C1	Bi	C1	91.1
C1	Bi	C1	91.1
C1	Fe1	C2	40.4
C1	Fe1	C3	68.3
C1	Fe1	C4	68.6
C1	Fe1	C5	40.5

Figura 45. Distancias y ángulos de enlaces representativos para el Tris-(1-formilferrocen-1'-il) bismutina.

3.4.4 Tris (o-Benzaldehído dietil acetal) Bismutina

La geometría del sistema cristalino es monoclinico, la celda unitaria contiene 4 moléculas cristalográficamente independientes.

El promedio de las distancias de enlace Bi-C es de 2.262 Å, por otro lado la distancia de enlaces entre el Bi-O es en promedio, 3.22 Å, 4.66 Å y 3.20 Å.

3.4.5 Tris (o-Benzaldehído)Bismutina.

La geometría del sistema cristalino es trigonal, la celda unitaria contiene 4 moléculas cristalográficamente independientes.

El promedio de las distancias de enlace Bi-C es de 2.295 Å y las distancias de enlace de Bi-O es de 2.292 Å observándose una clara interacción intramolecular entre el Bi y el Oxígeno.

3.4.6 Tris-(1-formilferrocen-1'-il)bismutina

La geometría del sistema cristalino es rombohédrica, la celda unitaria contiene 7 moléculas cristalográficamente independientes.

La distancia promedio de los enlaces Bi-C es de 2.237 Å y las distancias de enlace de Bi-O es de 3.617 Å.

Las distancias de enlace entre Bi-Fe es un promedio de 3.857 Å y las distancias de enlace del Fe-C es en promedio de 3.857.

3.5 Síntesis de la Tris-imina derivada de la (S)-(-)-1-feniletilamina de Bismuto

En el espectro de ^1H de RMN se observan las señales características del compuesto, hacia frecuencias bajas se observa un doblete 1.39-1.57 ppm correspondiente a los protones del metilo, en 4.09-4.14 ppm se observa una señal múltiple característica del protón del metileno C-17, en la región de los hidrógenos aromáticos se observa las señales presentes de los anillos aromáticos que presenta dicho compuesto en la región de 6.91-7.92 ppm, se observa la desaparición de la señal simple del aldehído y la aparición de una nueva señal en 8.51 ppm como una señal simple del Protón imínico en C-7, que integra para 3 hidrógenos presentes en el compuesto.

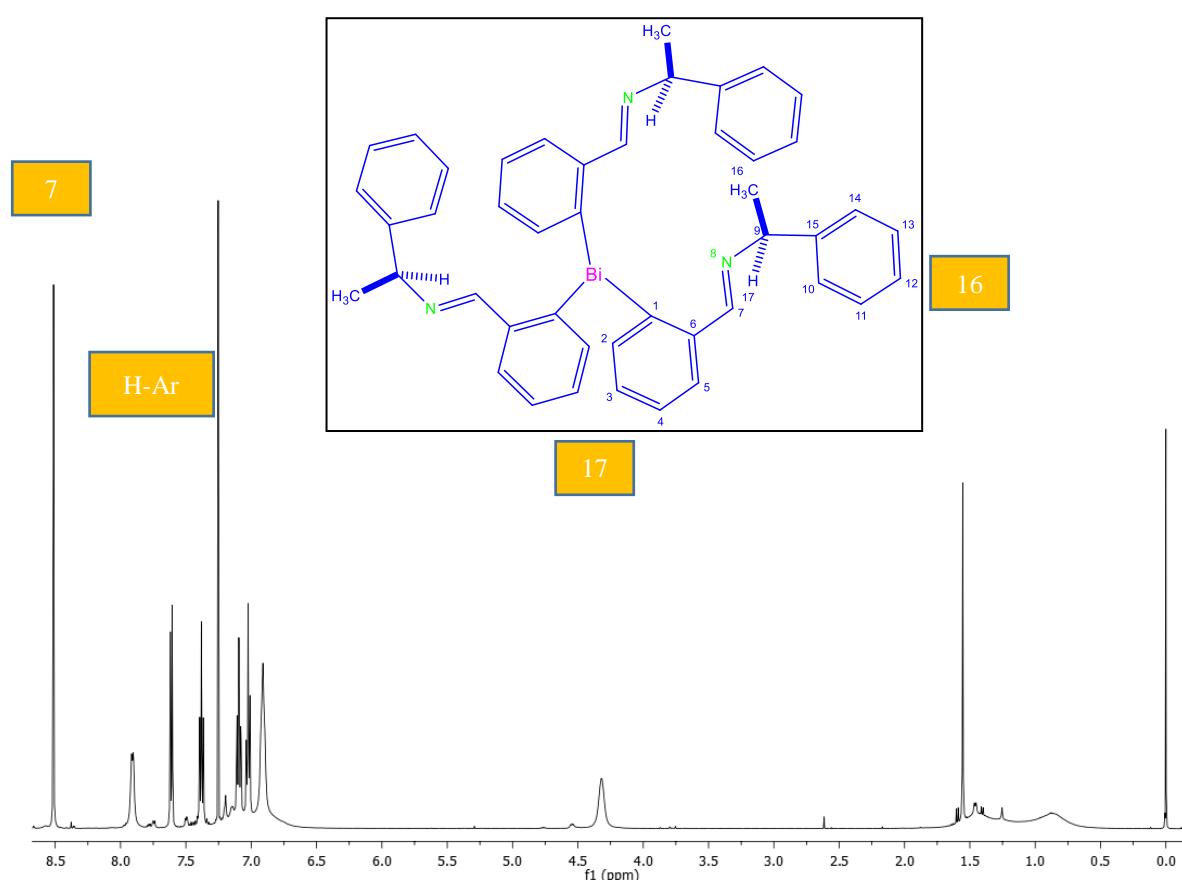


Figura 46. Espectro de ^1H de RMN del compuesto

En el espectro de ^{13}C de RMN, se observan las señales de los carbonos presentes en la molécula, se observan a campos bajos 2 señales, una en 26.09 ppm y otra en 70.69 ppm correspondientes al metilo C-16 y C-9 respectivamente; hacia frecuencias más altas en la región de los carbonos aromáticos las señales van de 126-145 ppm, corroborando la presencia de dichos carbonos en la molécula, se observa la aparición de una nueva señal con respecto a la materia prima en 163.09 ppm del C-7.

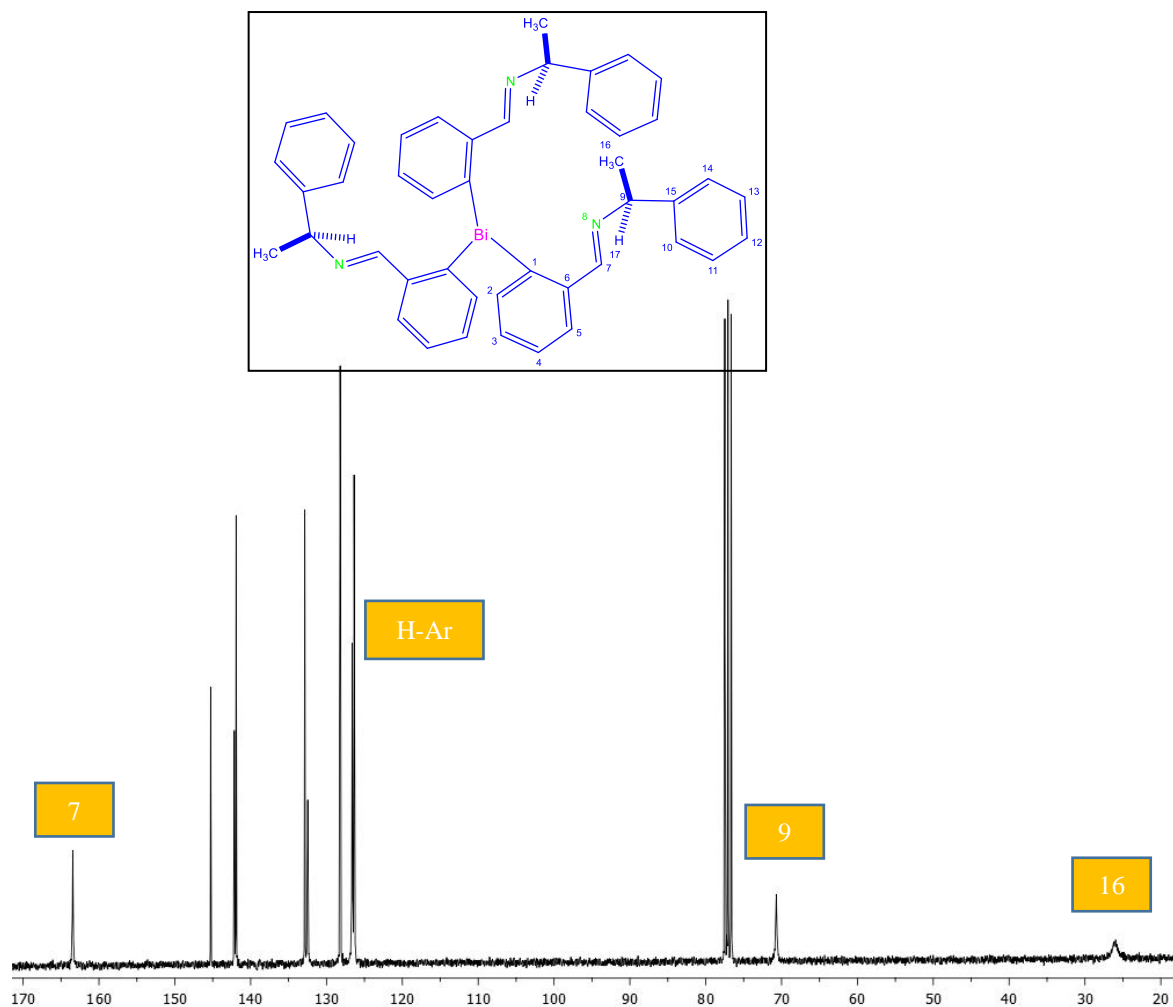


Figura 47. Espectro de ^{13}C de RMN del compuesto

3.6 Síntesis de la Tris-imina derivada de la (S)-(-)-1-(4-metilfenil)etilamina de Bismuto

En el espectro de ^1H de RMN se observan las señales características del compuesto, hacia frecuencias bajas se observa un doblete 1.27-1.28 ppm correspondiente a los protones del metilo, en 2.22 una señal simple correspondiente a los metilo C-17 en 4.28-4.33 ppm se observa una señal múltiple señal característica del protón del metileno C-17, en la región de los hidrógenos aromáticos se observa las señales presentes de los anillos aromáticos que presenta dicho compuesto en la región de 6.7-7.96 ppm, se observa la desaparición de la señal simple del aldehído y la aparición de una nueva señal en 8.53 ppm como una señal simple del Protón imínico en C-7, que integra para 3 hidrógenos presentes en el compuesto.

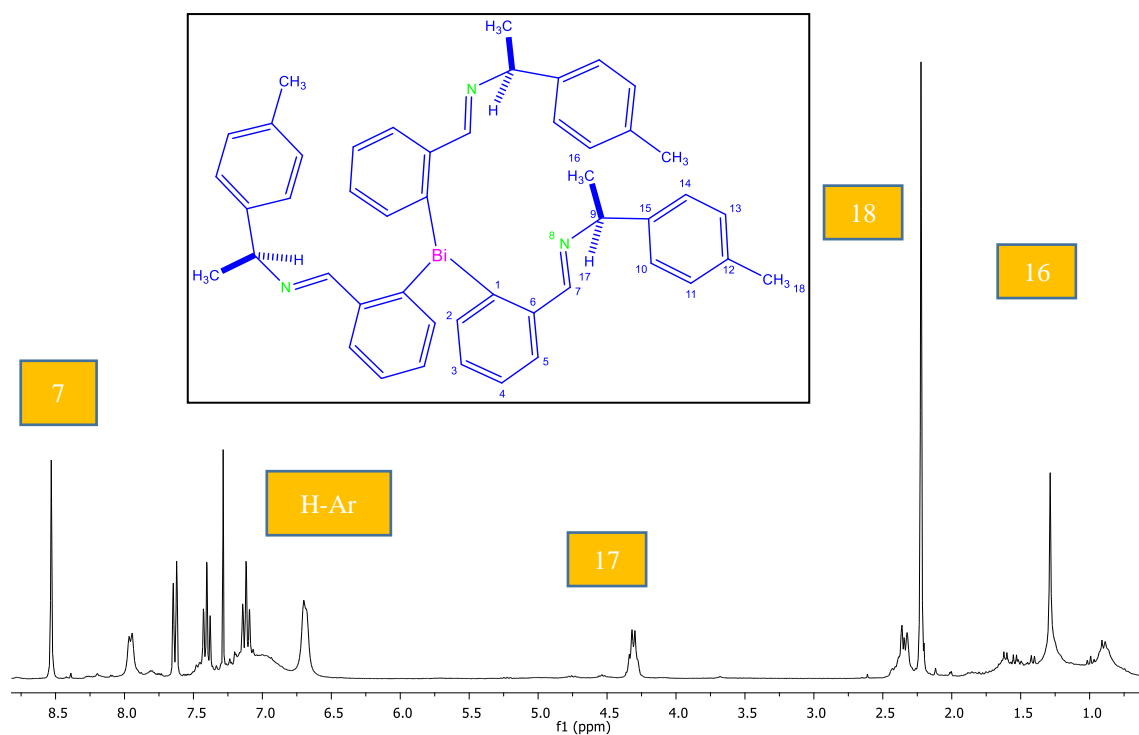


Figura 48. Espectro de ^1H de RMN del compuesto

En el espectro de ^{13}C de RMN, se observan las señales de los carbonos presentes en la molécula, se observan a campos bajos 3 señales, una en 25.66 ppm correspondiente al C-16, en 51.30 ppm una señal del C-9 y otra en 70.56 ppm correspondientes al C-9 respectivamente; hacia frecuencias más altas en la región de los carbonos aromáticos las señales van de 125.65-141.8 ppm, corroborando la presencia de dichos carbonos en la molécula, se observa la aparición de una nueva señal con respecto a la materia prima en 163.35 ppm del C-7.

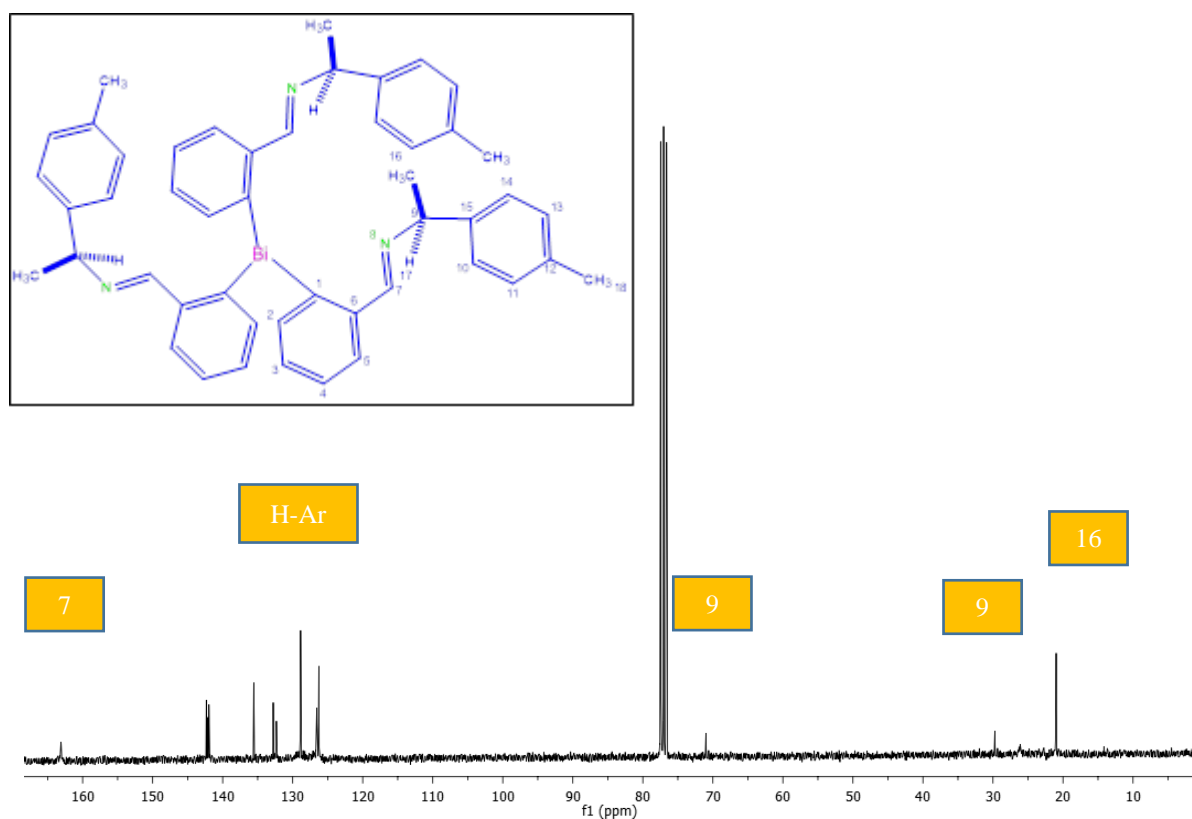


Figura 49. Espectro de ^{13}C de RMN del compuesto

3.7 Síntesis de la Tris-imina derivada de la (S)-(-)-1-(4-metoxifenil)etilamina de Bismuto

En el espectro de ^1H de RMN se observan las señales características del compuesto, hacia frecuencias bajas se observa un doblete 1.68-1.7 ppm correspondiente a los protones del metilo, en 2.56 una señal simple correspondiente a los metilo C-118 ppm, se deslaza debido a la presencia del grupo electronegativo como lo es el O, en 4.07-4.13 ppm se observa una señal múltiple señal característica del protón del metileno C-17, y otra señal múltiple 4.27-4.32 ppm relación 2 a 1, en la región de los hidrógenos aromáticos se observa las señales presentes de los anillos aromáticos que presenta dicho compuesto en la región de 6.45-7.97 ppm, se observa la desaparición de la señal simple del aldehído y la aparición de una nueva señal en 8.5 ppm como una señal simple del Protón imínico en C-7, que integra para 3 hidrógenos presentes en el compuesto.

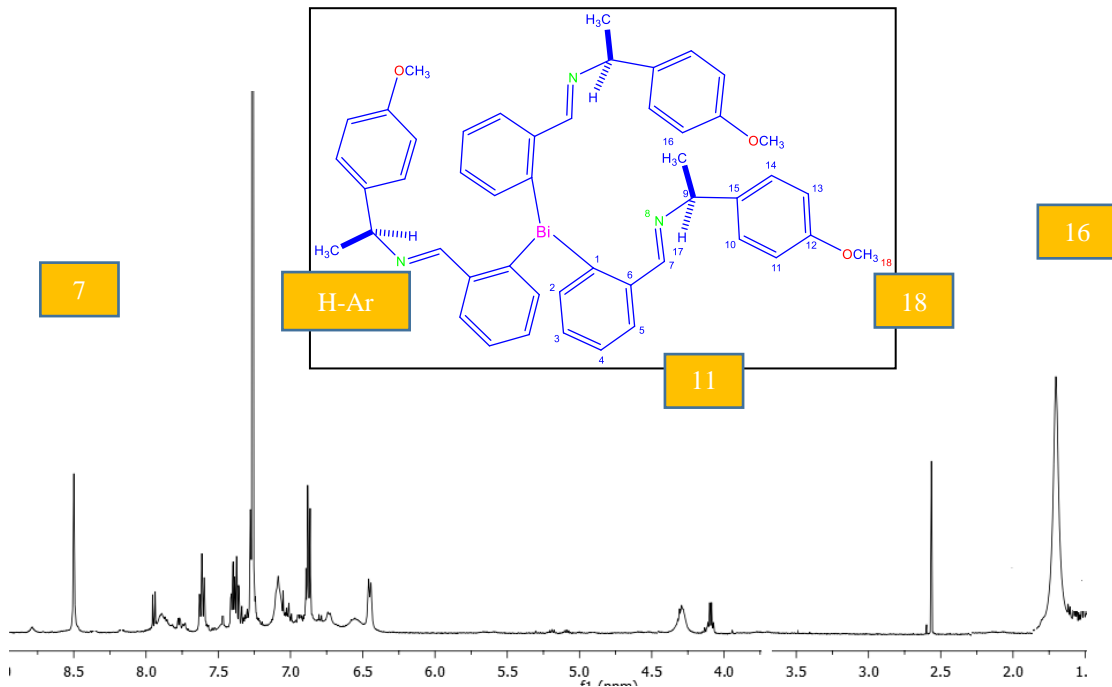


Figura 50. Espectro de ^1H de RMN del compuesto

En el espectro de ^{13}C de RMN, se observan las señales de los carbonos presentes en la molécula, se observan a campos bajos 3 señales, una en 25.65 ppm correspondiente al C-16, en 50.59 ppm una señal del C-9 y otra en 68 ppm correspondientes al C-9 respectivamente; hacia frecuencias más altas en la región de los carbonos aromáticos las señales van de 1127.16-141.89ppm, corroborando la presencia de dichos carbonos en la molécula, se observa la aparición de una nueva señal con respecto a la materia prima en 163.33 ppm del C-7.

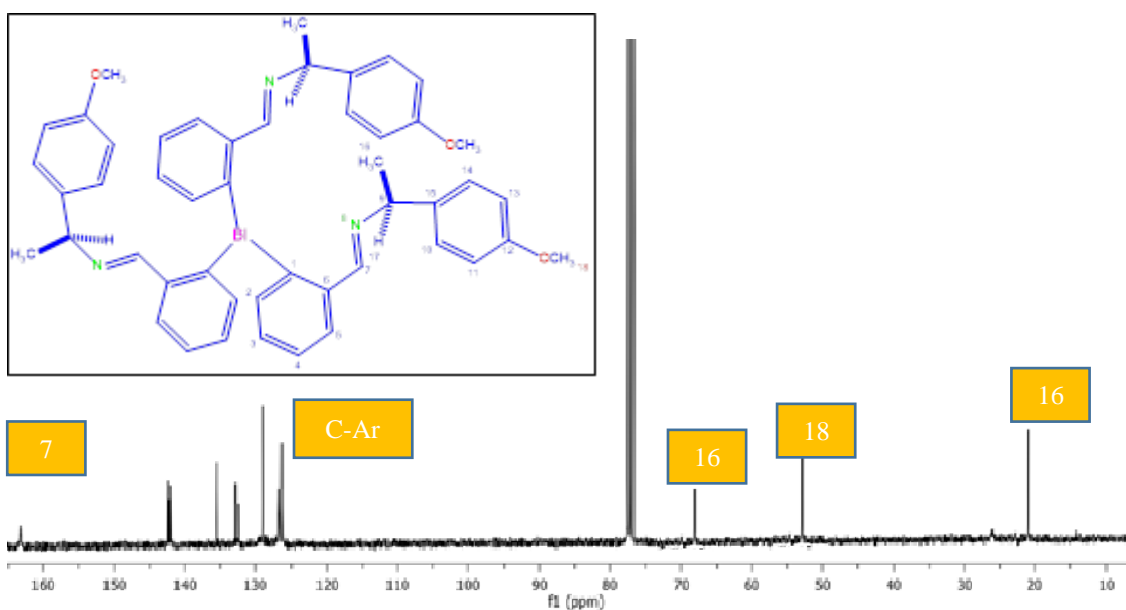


Figura 51 Espectro de ^{13}C de RMN del compuesto

3.8 Síntesis de la Tris-imina (S)-(-)-1-(4-fluorofenil)etilamina de Bismuto

En el espectro de ^1H de RMN se observan las señales características del compuesto, hacia frecuencias bajas se observan dos dobletes 1.25-1.27 ppm que integran para 6H y otra en 1.41-1.48 ppm que integra para 3H correspondiente a los protones de los metilo, se observan 3 señales múltiples un cuadrúplete en 4.10-4.14 ppm, un múltiplo en 4.28-4.31 y 4.51-4.55 ppm integrando para 1, dichas señales corresponden al protón del carbono quiral C-9, en la región de los hidrógenos aromáticos se observa las señales presentes de los anillos aromáticos que presenta dicho compuesto en la región de 6.45-7.97 ppm, se observa la desaparición de la señal simple del aldehído y la aparición de una nueva señal en 8.5 ppm como una señal simple del Protón imínico en C-7, que integra para 3 hidrógenos presentes en el compuesto.

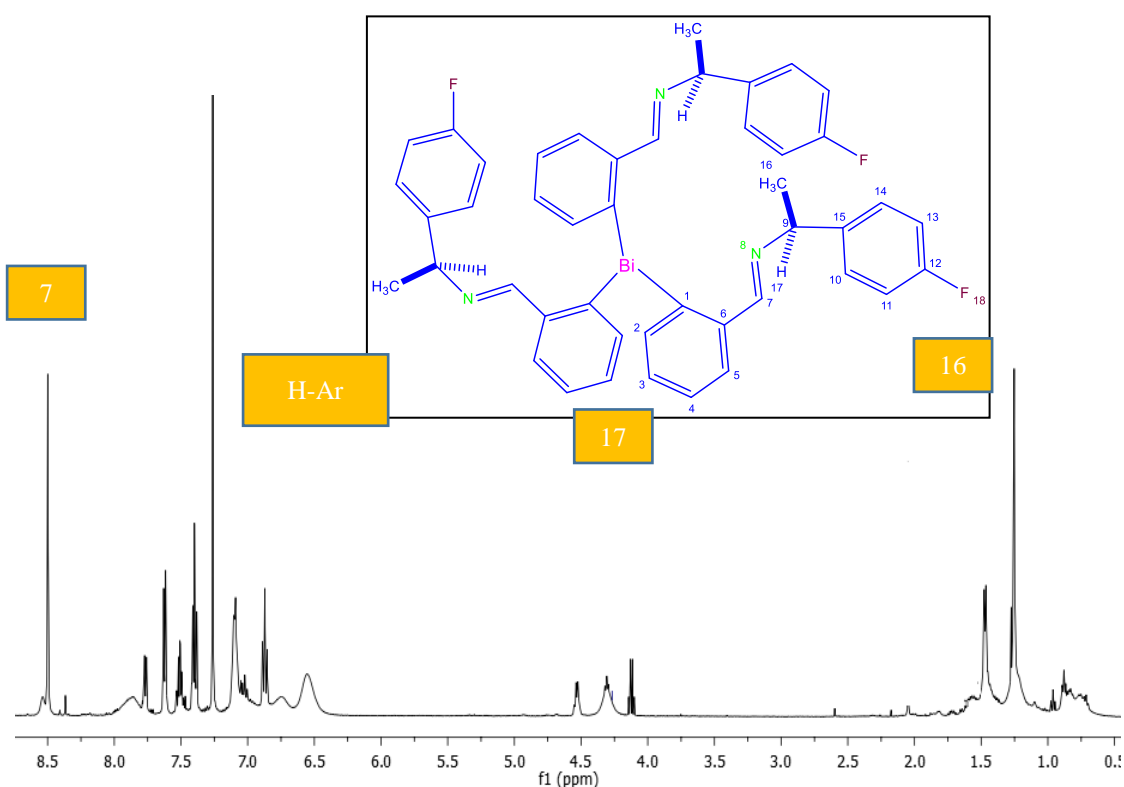


Figura 52. Espectro de ^1H de RMN del compuesto

En el espectro de ^{13}C de RMN, se observan las señales de los carbonos presentes en la molécula, se observan a campos bajo 2 señales, una en 25.55 ppm correspondiente al C-16, 70 ppm correspondientes al C-17, hacia frecuencias más altas en la región de los carbonos aromáticos las señales van de 128.37-145.75 ppm, corroborando la presencia de dichos carbonos en la molécula, se observa la aparición de una nueva señal con respecto a la materia prima en 159.69 ppm del C-7.

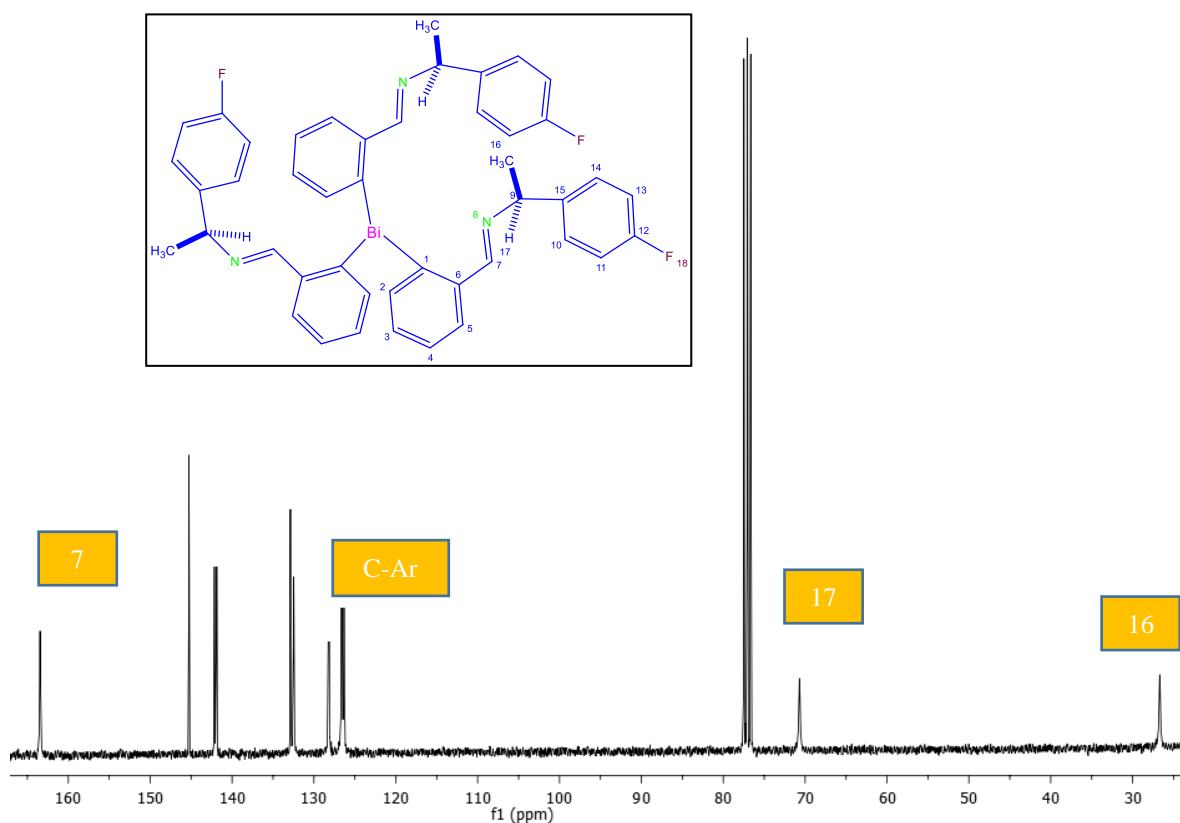


Figura 53. Espectro de ^{13}C de RMN del compuesto

3.9 Síntesis de la Tris-imina derivada de la (S)-(-)-1-(4-clorofenil)etilamina de Bismuto

En el espectro de ^1H de RMN se observan las señales características del compuesto, hacia frecuencias bajas se observan un doblete 1.5 ppm, un múltiplo en 4.50 ppm corresponde al protón del carbono quiral C-9, en la región de los hidrógenos aromáticos se observan las señales presentes de los anillos aromáticos que presenta dicho compuesto en la región de 6.71-7.8 ppm, se observa la desaparición de la señal simple del aldehído y la aparición de una nueva señal en 8.49 ppm como una señal simple del Protón imínico en C-7, que integra para 3 hidrógenos presentes en el compuesto.

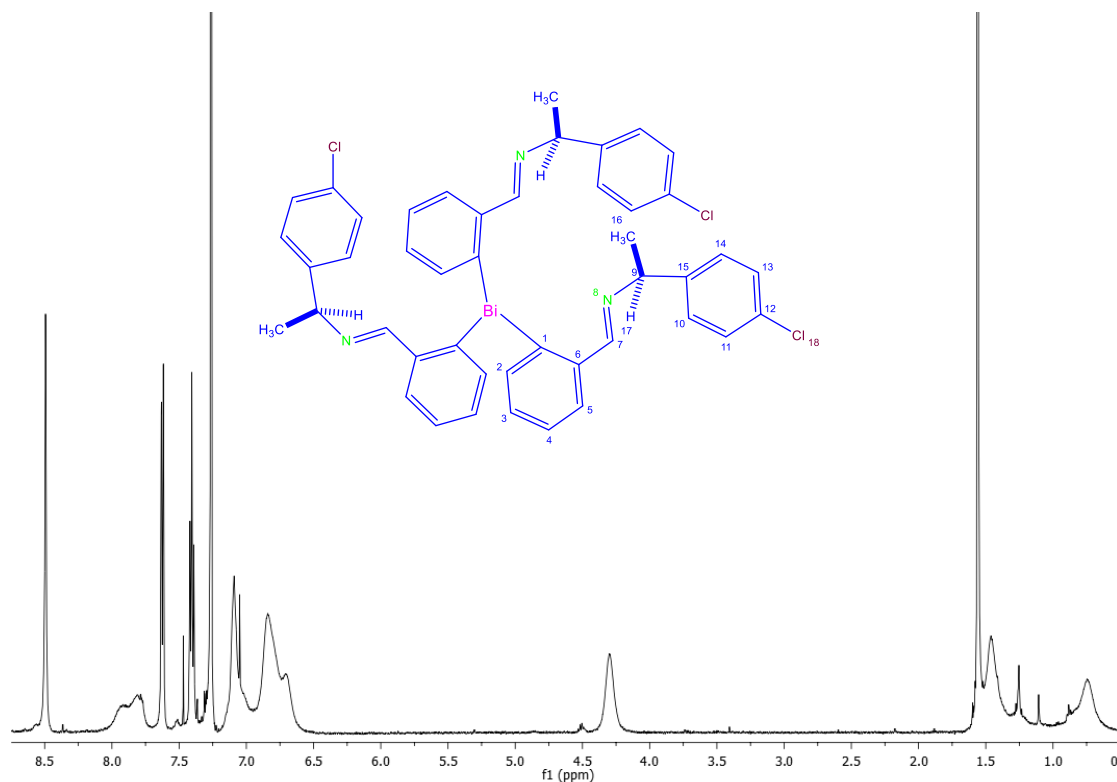


Figura 54. Espectro de ^1H de RMN del compuesto

En el espectro de ^{13}C de RMN, se observan las señales de los carbonos presentes en la molécula, se observan a campos bajo 2 señales, una en 26 ppm correspondiente al C-16, 70.1 ppm correspondientes al C-17, hacia frecuencias más altas en la región de los carbonos aromáticos las señales van de 121-145 ppm, corroborando la presencia de dichos carbonos en la molécula, se observa la aparición de una nueva señal con respecto a la materia prima en 163.08 ppm del C-7

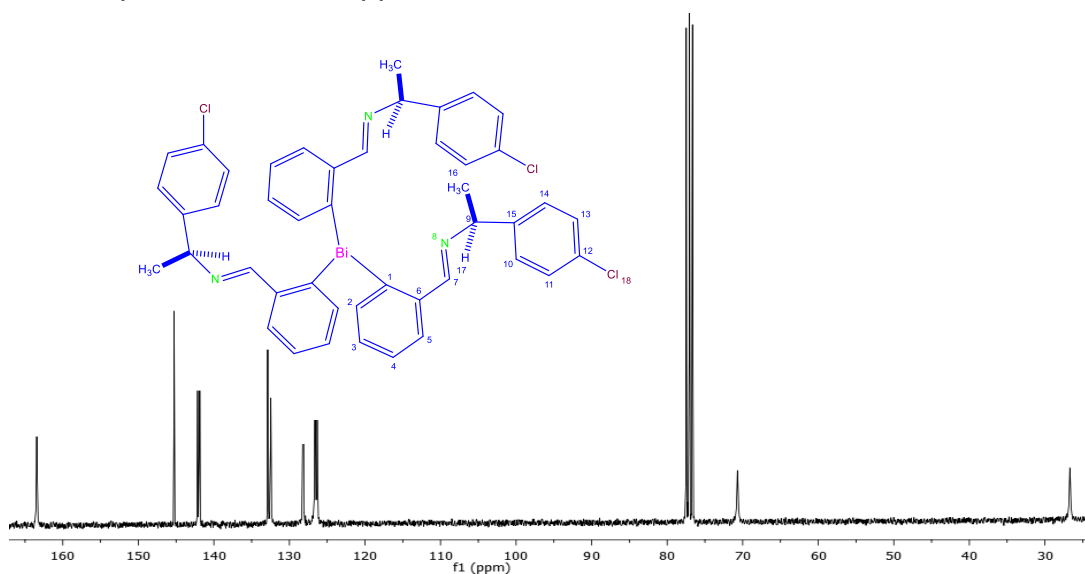


Figura 55. Espectro de ^{13}C de RMN del compuesto

3.10 Síntesis de la Tris-imina derivada de la (S)-(-)-1-(4-bromofenil)etilamina de Bismuto

En el espectro de ^1H de RMN se observan las señales características del compuesto, hacia frecuencias bajas se observan un doblete 1.33-1.35 ppm, un múltiplete en 4.04-4.1 ppm corresponde al protón del carbono quiral C-9, en la región de los hidrógenos aromáticos se observa las señales presentes de los anillos aromáticos que presenta dicho compuesto en la región de 7.20-7.44 ppm, se observa la desaparición de la señal simple del aldehído y la aparición de una nueva señal en 8.5 ppm como una señal simple del Protón imínico en C-7, que integra para 3 hidrógenos presentes en el compuesto.

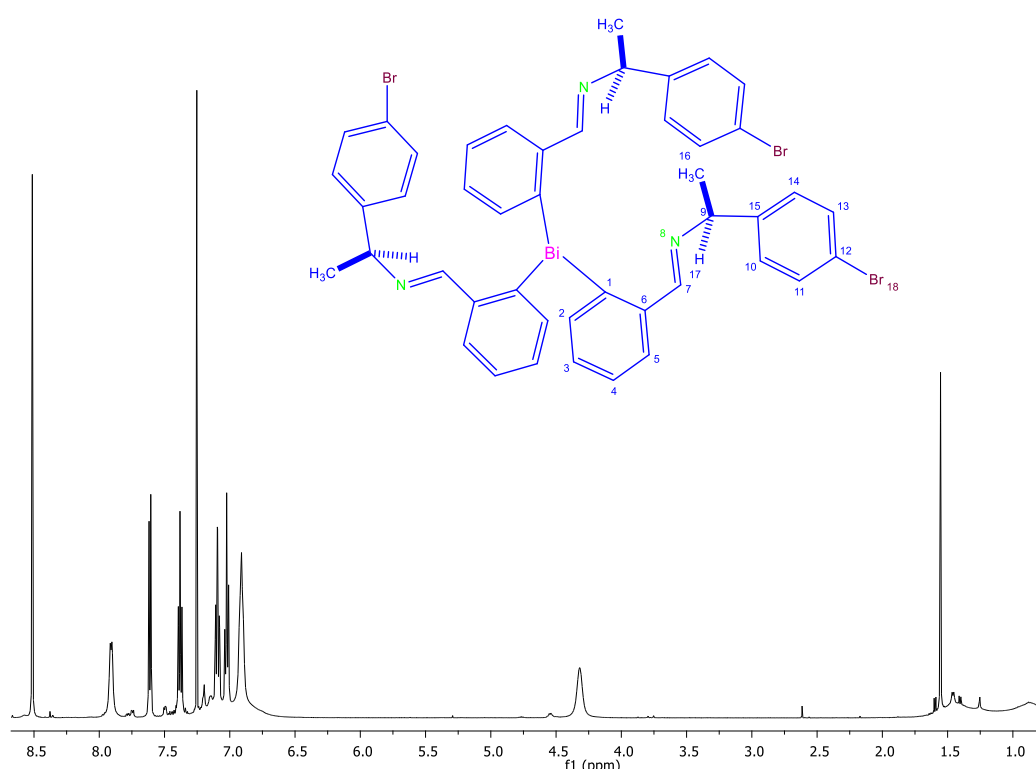


Figura 56 Espectro de ^1H de RMN del compuesto

En el espectro de ^{13}C de RMN, se observan las señales de los carbonos presentes en la molécula, se observan a campos bajo 2 señales, una en 25.85 ppm correspondiente al C-16, 70.3 ppm correspondientes al C-17, hacia frecuencias más altas en la región de los carbonos aromáticos las señales van de 125-145 ppm, corroborando la presencia de dichos carbonos en la molécula, se observa la aparición de una nueva señal con respecto a la materia prima en 163.08 ppm del C-7

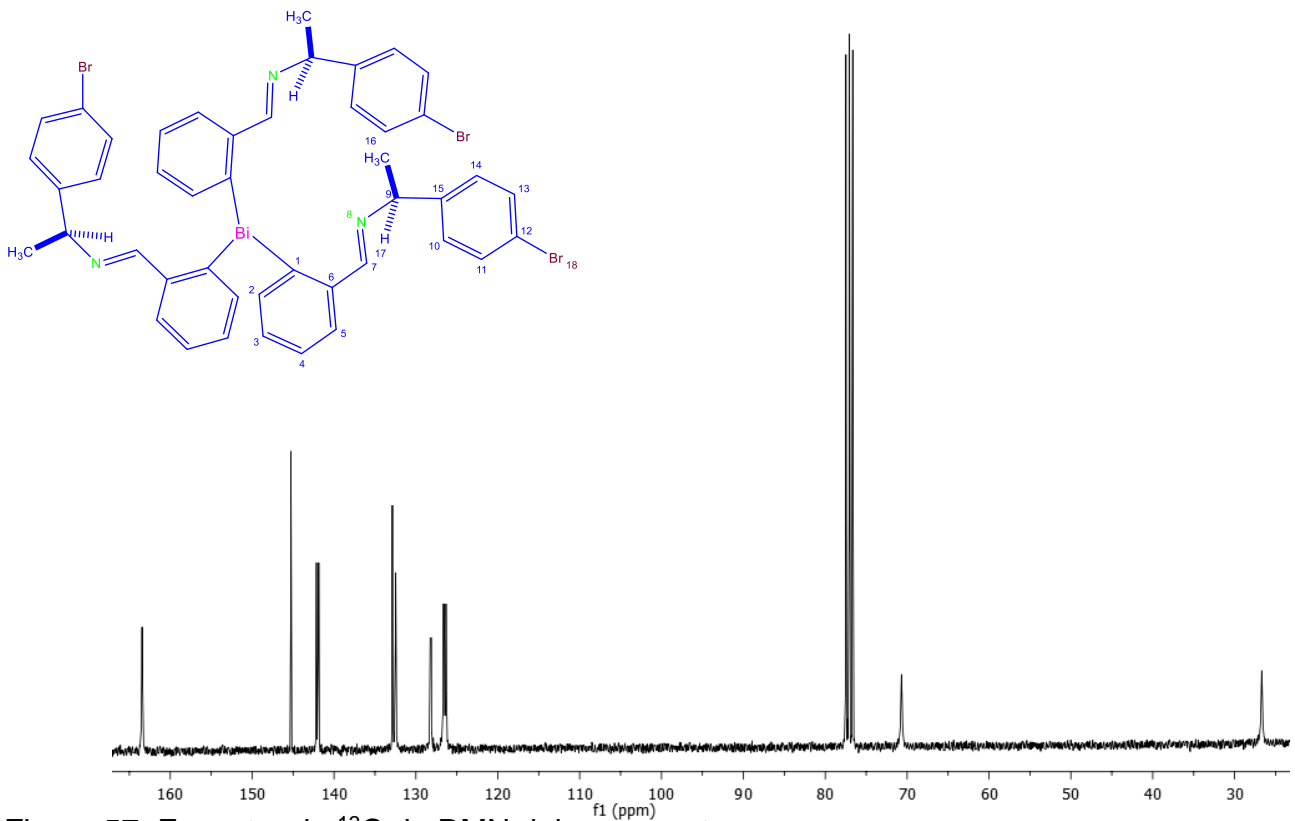


Figura 57. Espectro de ^{13}C de RMN del compuesto

3.11 Síntesis de la Tris-imina derivada de la (S)-(-)-1-(nafiletilamina de Bismuto

En el espectro de ^1H de RMN se observan las señales características del compuesto, hacia frecuencias bajas se observa un doblete 1.2 ppm correspondiente a los protones del metilo, en 3.70-3.75 ppm se observa una señal múltiple característica del protón del metileno C-17, en la región de los hidrógenos aromáticos se observan las señales presentes de los anillos aromáticos que presenta dicho compuesto en la región de 6.87-7.99 ppm, se observa la desaparición de la señal simple del aldehído y la aparición de una nueva señal en 8.69 ppm como una señal simple del Protón imínico en C-7, que integra para 3 hidrógenos presentes en el compuesto

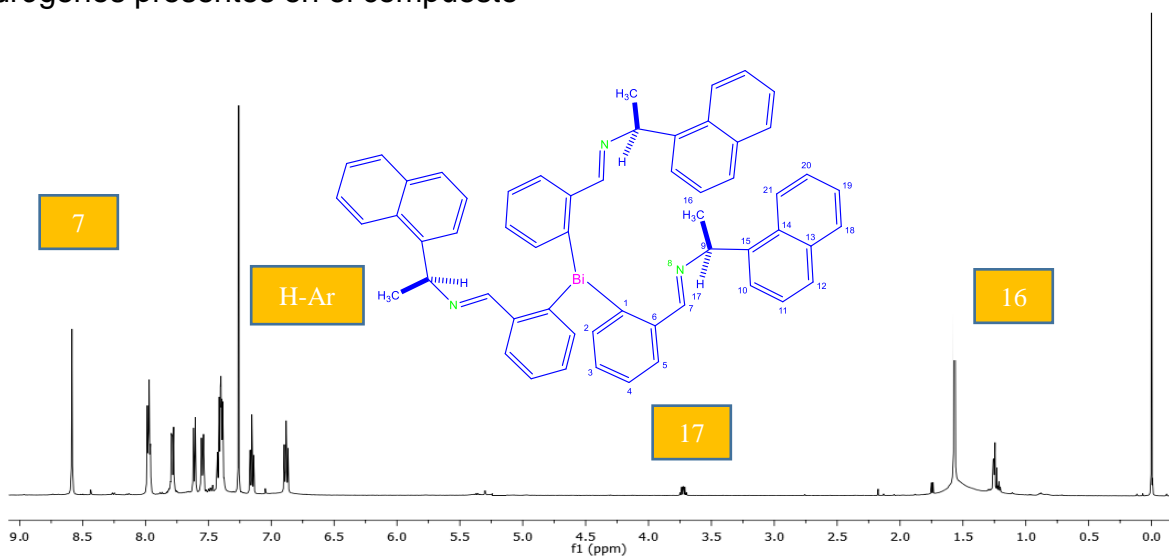


Figura 58. Espectro de ^1H de RMN del compuesto

En el espectro de ^{13}C de RMN, se observan las señales de los carbonos presentes en la molécula, se observan a campos bajos 2 señales, una en 26 ppm y otra en 70 ppm correspondientes al metilo C-16 y C-9 respectivamente; hacia frecuencias más altas en la región de los carbonos aromáticos las señales van de 125-133 ppm, 163.09 ppm, corroborando la presencia de dichos carbonos en la molécula, se observa la aparición de una nueva señal con respecto a la materia prima en 163.09 ppm del C-7

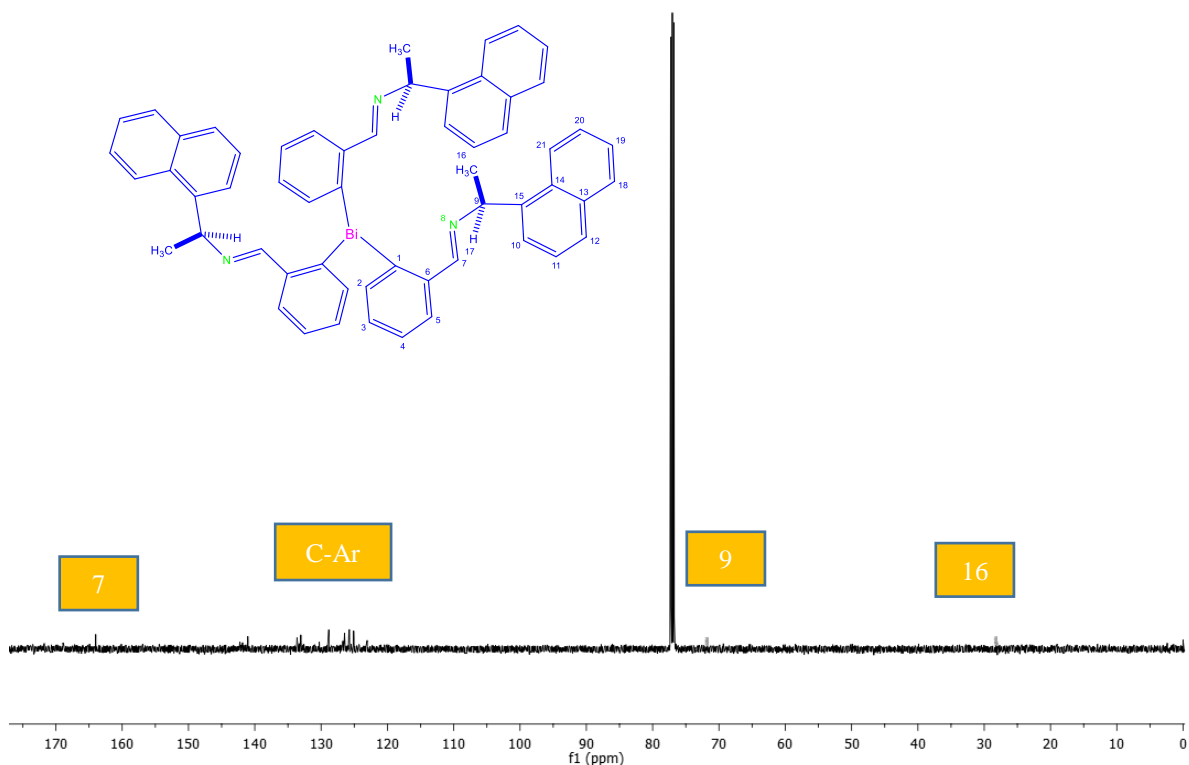


Figura 59. Espectro de ^{13}C de RMN del compuesto

3.12 Síntesis de la Tris-imina derivada de la (S)-(-)-1-ciclohexil de Bismuto

En el espectro de ^1H de RMN se observan las señales características del compuesto, hacia frecuencias bajas se observa una señal en 1.56 ppm correspondiente a los protones del metilo, en 2.87 ppm se observa una señal múltiple característica del protón del C-12, en la región de 0.54-1.68 ppm se observan las señales del ciclohexil, hacia frecuencias más altas se observan hidrógenos aromáticos 7.04-7.74 ppm presentes en dicho compuesto, se observa la aparición de una nueva señal en 8.34 ppm como una señal simple del Protón imínico en C-7, que integra para 3 hidrógenos presentes en el compuesto.

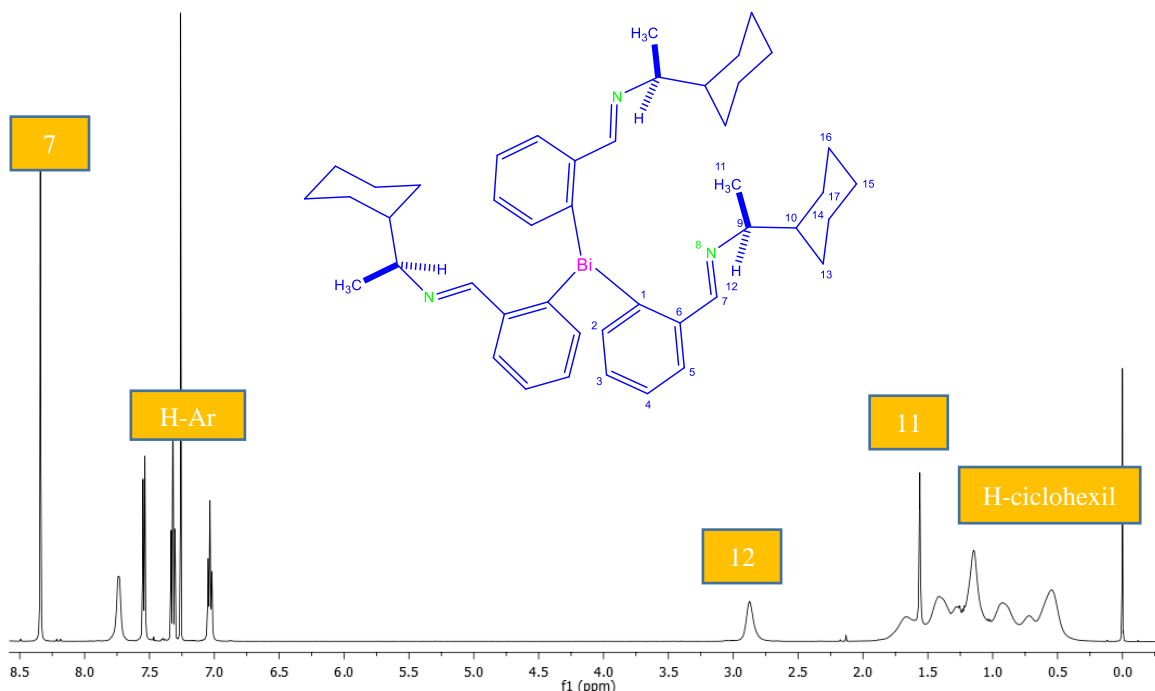


Figura 60. Espectro de ^1H de RMN del compuesto

En el espectro de ^{13}C de RMN, se observan las señales de los carbonos presentes en la molécula, se observan a campos bajos 3 señales, una en 26.38ppm correspondientes a los metilos C-11, en 30.92 se observa una señal de los carbonos del ciclo hexil y otra en 71.70 ppm correspondientes al carbono quiral C-9, hacia frecuencias más altas en la región de los carbonos aromáticos las señales van de 126.36-142.239 ppm, corroborando la presencia de dichos carbonos en la molécula, se observa la aparición de una nueva señal con respecto a la materia prima en 162.75 ppm del C-7.

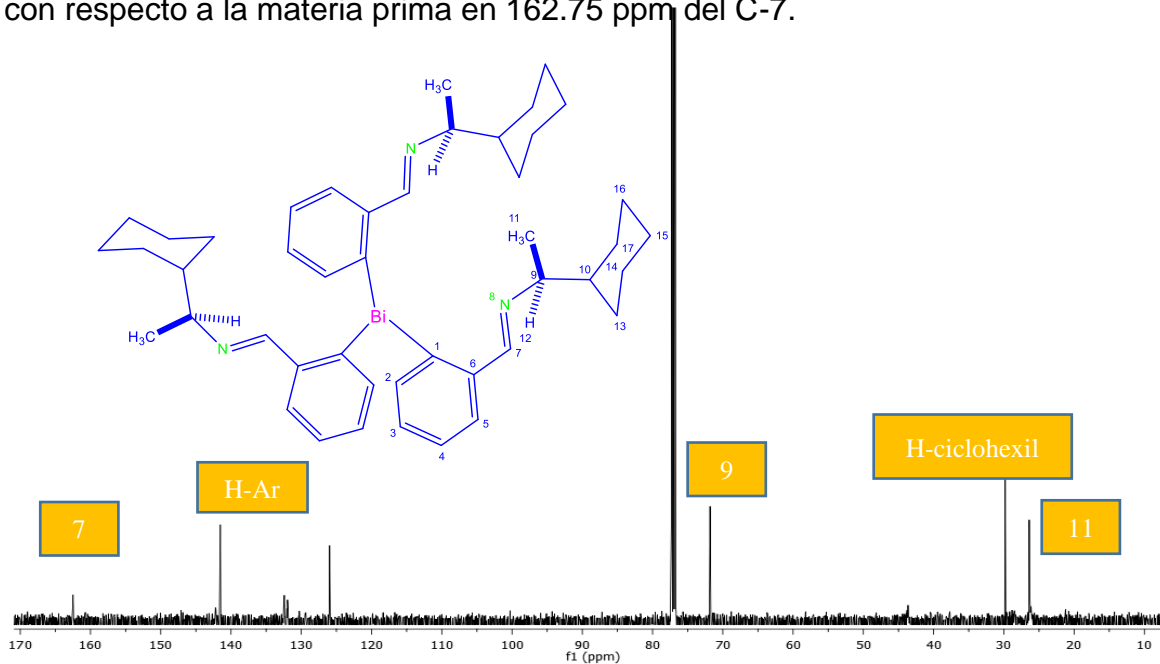


Figura 61. Espectro de ^{13}C de RMN del compuesto

3.13 Estructura molecular del compuesto *BiFEA*

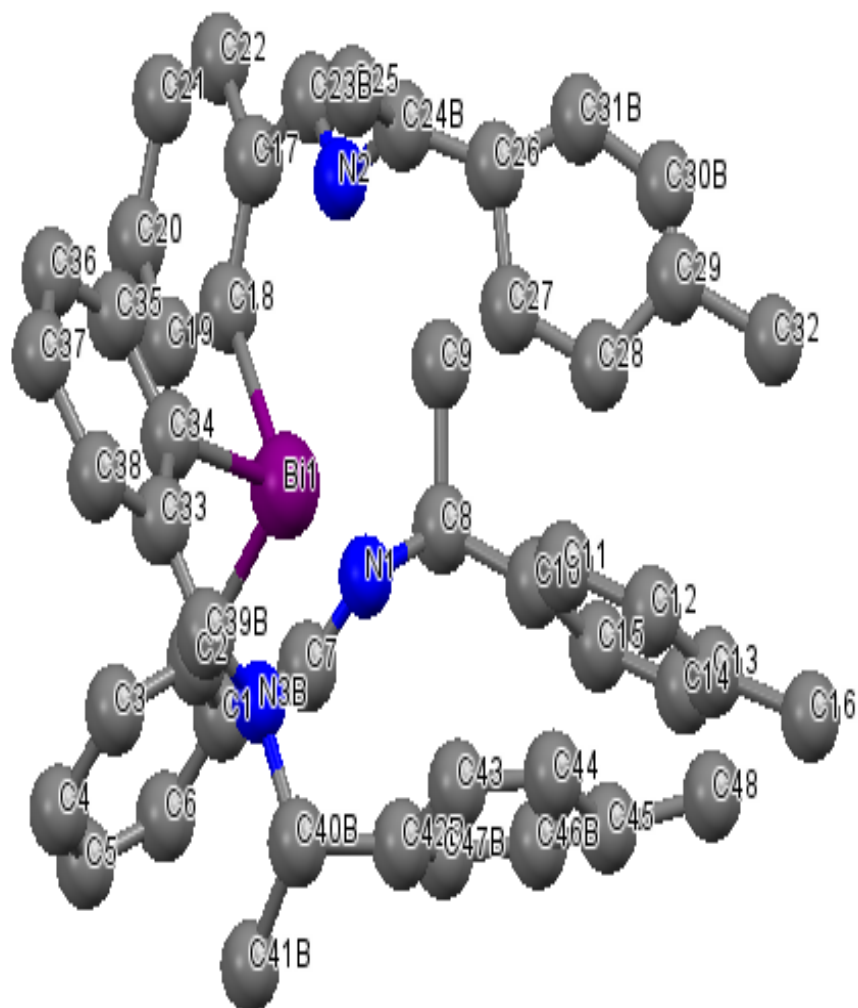


Figura 62. Estructura de rayos X de tris BiFEA

Datos	
Difractómetro	Bruker Smart Apex CCD
Temperatura	298 K
Tamaño del cristal	0.453 x 0.319 x 0.241 mm
Fórmula empírica	C ₄₅ H ₄₂ N ₃ Bi
Peso molecular	833.79
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	R3
Dimensiones de la celda unitaria	a = 12.3237(10) Å $\alpha = 90^\circ$
	b = 16.4036(14) Å $\beta = 90^\circ$
	c = 18.9149(18) Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	3823.7(6) Å ³
Z	6

Densidad teórica	1.448 Mg/m ³
Intervalo de θ	2.331 a 27.506°
Intervalo de índices	-16 \leq h \leq 14
	21 \leq k \leq 21
	-24 \leq l \leq 22
Reflexiones colectadas	71617
Reflexiones independientes	8758
Método de refinamiento	Métodos cuadrados matriz completa
G. O. F.	1.067
Coefficiente de Absorción	4.645 mm ⁻¹
R final	R1 = 0.0255
	wR2 = 0.0450

Figura 63. Parámetros cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto

Distancias de enlaces	(Å)
Bi-C-17	2.299
Bi-C32	2.304
Bi-C-2	2.310
Bi-N1	2.933
Bi-N2	2.979
Bi-N3	2.990
N1-C7	1.260
N1-C8	1.465
N2-C22	1.258
N2-C23	1.475
N3-C37	1.262
N3-C38	1.480

Átomo1	Átomo2	Átomo 3	Ángulos de enlace (Å)
C-17	Bi	C32	94.56
C17	Bi	C2	91.54
C32	Bi	C2	90.18
C17	Bi	N1	157.47
C32	Bi	N1	81.14
C2	Bi	N1	66.50
C17	Bi	N2	66.52
C32	Bi	N2	155.94
C2	Bi	N2	76.27
N1	Bi	N2	110.39
C17	Bi	N3	80.77
C32	Bi	N3	65.41
C2	Bi	N3	153.45
N1	Bi	N3	116.49
N2	Bi	N3	122.20

Figura 64. Distancias y ángulos de representativos para el *tris* BIFEA

3.14 Estructura molecular del compuesto *BiFEA Met*

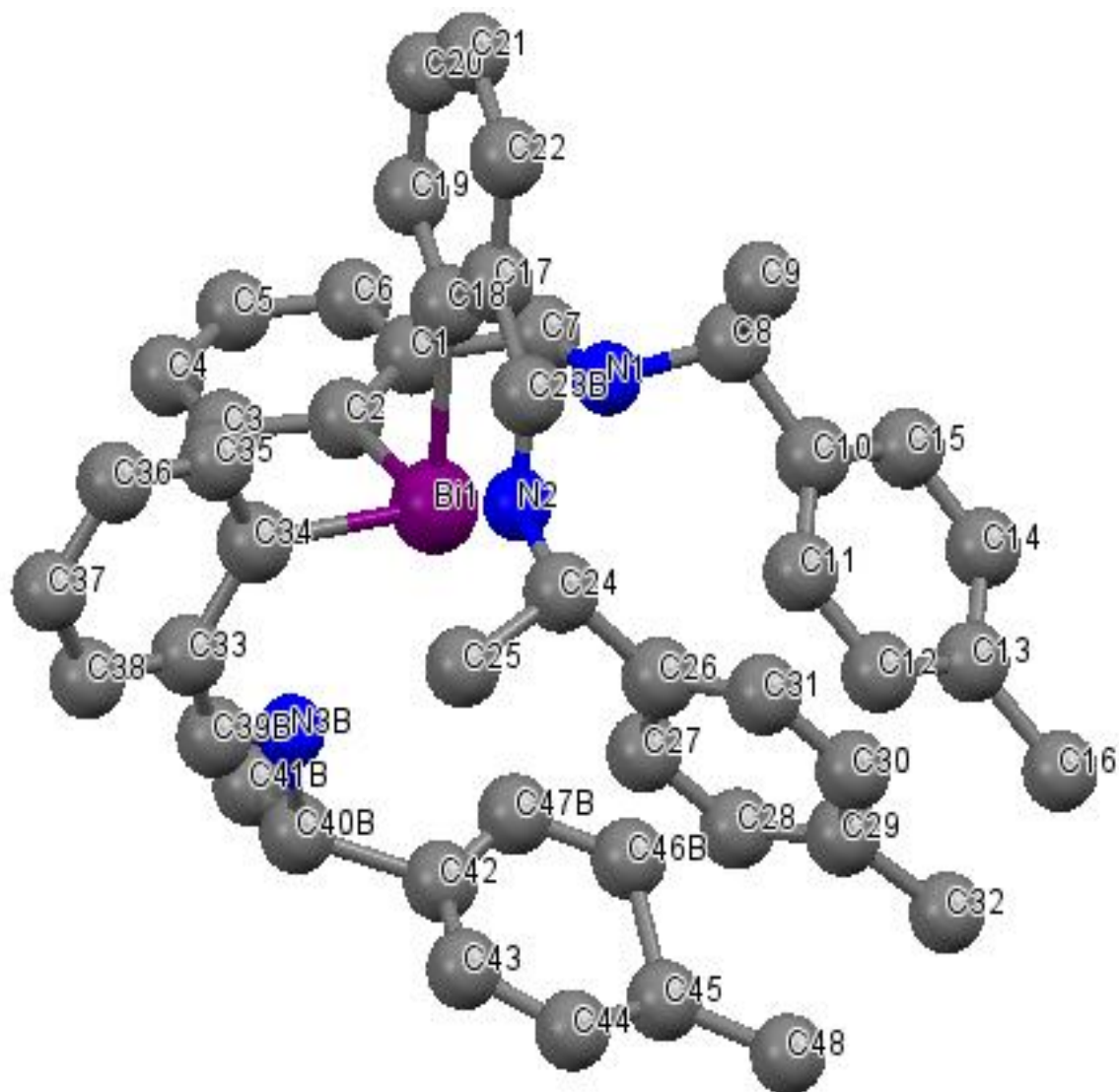


Figura 65. Estructura de rayos X de tris BiFEA

Datos	
Difractómetro	Bruker Smart Apex CCD
Temperatura	298 ° K
Tamaño del cristal	0.406 x 0.202 x 0.080 mm
Fórmula empírica	C ₄₈ H ₄₉ N ₃ Bi
Peso molecular	876.88
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Dimensiones de la celda unitaria	a = 13.642(4) Å $\alpha = 90^\circ$
	b = 16.229(5) Å $\beta = 90^\circ$
	c = 19.011(6) Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	4209(2) Å ³
Z	4
Densidad teórica	1.384 Mg/m ³

Intervalo de θ	2.143 a 27.541°
Intervalo de índices	-17<=h<=17
	-21<=k<=21
	-24<=l<=24
Reflexiones colectadas	69564
Reflexiones independientes	9650
Método de refinamiento	Métodos cuadrados matriz completa
G. O. F.	1.124
Coefficiente de Absorción	4.224 mm ⁻¹
R final	R1 = 0.0389
	wR2 = 0.0732

Figura 66 Parámetros cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto 3

Distancias de enlaces	(Å)
Bi-C-18	2.297
Bi-C2	2.307
Bi-C-34	2.311
Bi-N1	2.963
Bi-N2	2.98
Bi-N3	2.98
C1-C2	1.391
C1-C6	1.391
C1-C7	1.486
C2-C3	1.387
C3-H3	0.9300
C4-H4	0.9300

Átomo1	Átomo2	Átomo 3	Ángulos de enlace (Å)
C-18	Bi	C2	90.6
C18	Bi	C34	90.6
C2	Bi	C34	93.6
C18	Bi	N1	79.1
C2	Bi	N1	66.9
C34	Bi	N1	157.5
C18	Bi	N2	66.1
C2	Bi	N2	156.2
C34	Bi	N2	82.3
N1	Bi	N2	110.9
C18	Bi	N3	150.9
C2	Bi	N3	79.7
C34	Bi	N3	63
N1	Bi	N3	120.6
N2	Bi	N3	118.1
C18	Bi	N3	153.8

Figura 67. Distancias y ángulos de representativos para el *tris* BIFEAMet.

3.15 Estructura molecular del compuesto *BiFEA Br*.

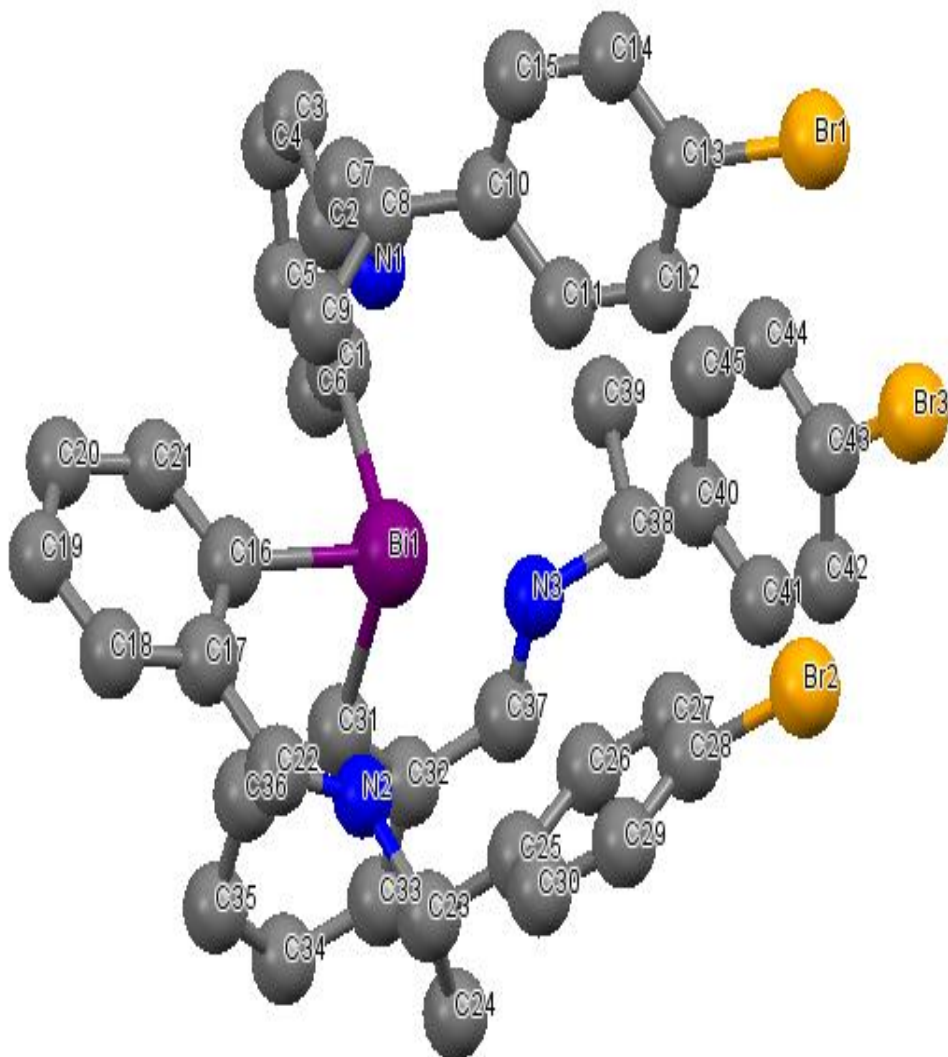


Figura 68. Estructura de rayos X de tris BiFEABr.

Datos	
Difractómetro	Bruker Smart Apex CCD
Temperatura	298 ° K
Tamaño del cristal	0.210 x 0.182 x 0.150 mm
Fórmula empírica	C ₄₅ H ₃₈ N ₃ Bi Br ₃
Peso molecular	1069.49
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Dimensiones de la celda unitaria	a = 14.0823(16) Å □ = 90°
	b = 16.0347(16) Å □ = 90°
	c = 18.7634(19) Å □ = 90°
Volumen	4236.9(8) Å ³
Z	4
Densidad teórica	1.677 Mg/m ³
Intervalo de θ	2.171 to 27.569°
Intervalo de índices	-18 ≤ h ≤ 18

	-20<=k<=20
	-24<=l<=23
Reflexiones colectadas	57945
Reflexiones independientes	9757
Método de refinamiento	Métodos cuadrados matriz completa
G. O. F.	1.044
Coefficiente de Absorción	7.024 mm ⁻¹
R final	R1 = 0.0606
	wR2 = 0.1044

Figura 69. Parámetros cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto 4

Distancias de enlaces	(Å)
Bi-C31	2.301
Bi-C16	2.304
Bi-C1	2.309
Bi-N2	2.946
Bi-N1	2.958
Bi-N3	2.972
Br-c13	1.884
Br2-C28	1.864
Br3-C43	1.85
N1-C7	1.246
N1-C8	1.48
N2-C23	1.266
N2-C23	1.499
N3-C37	1.24
N3-C38	1.49

Átomo1	Átomo2	Átomo 3	Ángulos de enlace (Å)
C-31	Bi	C16	90.1
C31	Bi	C1	93.1
C16	Bi	C1	91.4
C31	Bi	N2	81.8
C31	Bi	N2	65.8
C16	Bi	N2	156.4
C31	Bi	N1	155.4
C16	Bi	N1	77.1
C1	Bi	N1	66.6
N2	Bi	N1	110.9
C31	Bi	N3	65.6
C16	Bi	N3	153.6
C1	Bi	N3	80.1
N2	Bi	N3	117.6

Figura 70 Distancias y ángulos de representativos para el *tris* BIFEABr.

3.16 Estructura molecular del compuesto *BiFEA Cl*.

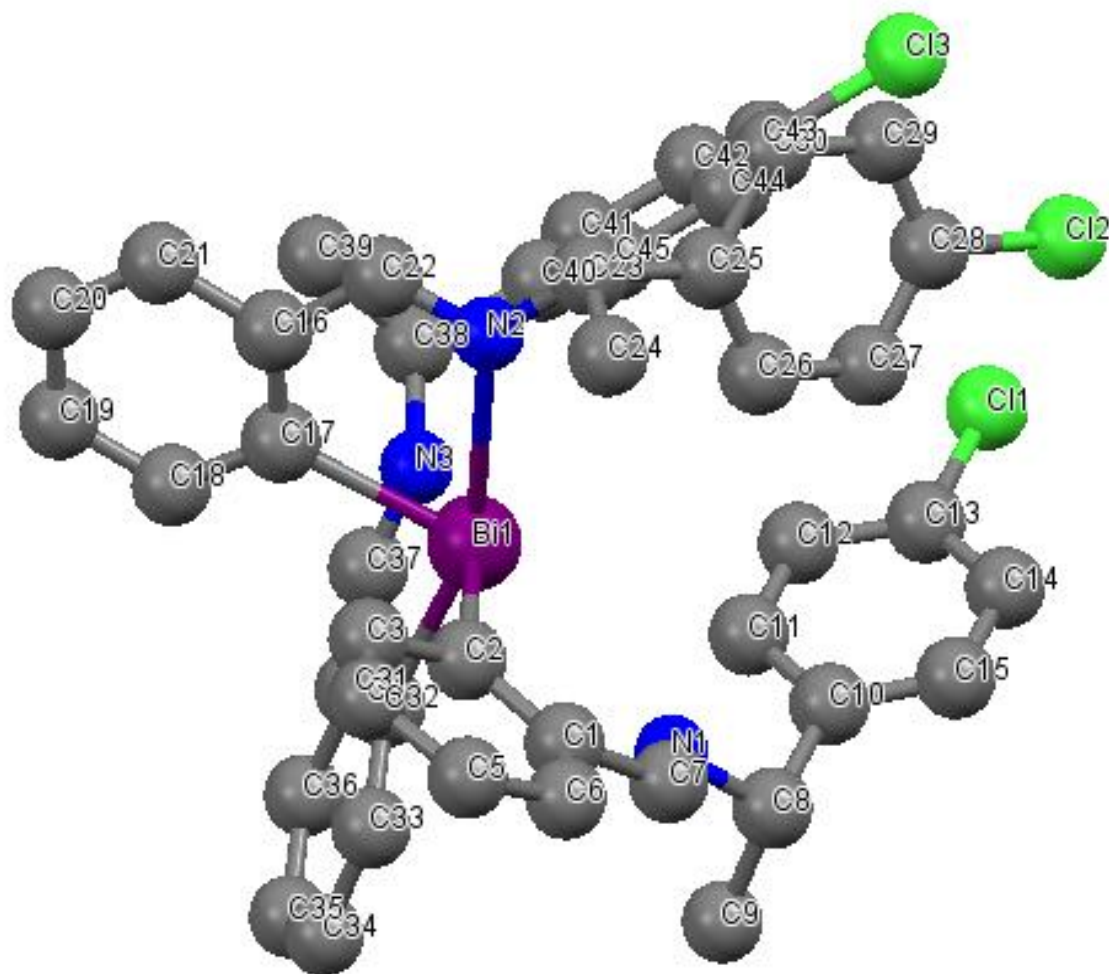


Figura 71. Estructura de rayos X de tris BiFEACl

Datos	
Difractómetro	Bruker Smart Apex CCD
Temperatura	298 ° K
Tamaño del cristal	0.408 x 0.182 x 0.130 mm
Fórmula empírica	C ₄₅ H ₃₉ N ₃ Bi Br ₃
Peso molecular	927.12
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Dimensiones de la celda unitaria	a = 10.0016(7) Å a= 90°
	b = 16.4958(13) Å b= 90°
	c = 25.5163(19) Å g = 90°
Volumen	4209.8(5) Å ³
Z	4
Densidad teórica	1.479 Mg/m ³
Intervalo de θ	2.187 a 27.099°
Intervalo de índices	-8<=h<=12
	-21<=k<=21

	-29<= <=32
Reflexiones colectadas	13247
Reflexiones independientes	8508
Método de refinamiento	Métodos cuadrados matriz completa
G. O. F.	0.944
Coefficiente de Absorción	4.412 mm ⁻¹
R final	R1 = 0.0445
	wR2 = 0.0959

Figura 72. Parámetros cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto BifeaCl

Distancias de enlaces	(Å)
Bi-C32	2.269
Bi-C2	2.297
Bi-C17	2.318
Bi-N2	2.924
Bi-N3	2.982
Bi-N1	2.996
C11-C13	1.758
C12-C28	1.750
C13-C43	1.737
N1-C7	1.248
1N1-C8	1.451
N2-C23	1.258
N2-C23	1.469
N3-C37	1.244
N3-C38	1.476
C1-C6	1.387
C1-C2	1.393
C1-C7	1.492

Átomo1	Átomo2	Átomo 3	Ángulos de enlace (Å)
C-32	Bi	C2	92.9
C31	Bi	C17	93.4
C16	Bi	C17	93.7
C32	Bi	N2	157.7
C2	Bi	N2	79.1
C17	Bi	N2	66.6
C32	Bi	N3	67
C2	Bi	N3	159
C17	Bi	N3	81.8
N2	Bi	N3	117
C32	Bi	N1	77.7
C2	Bi	N1	66.1
C17	Bi	N1	157.1
N2	Bi	N1	116.7

N3	Bi	N1	113
C7	N	C8	117.1

Figura 73. Distancias y ángulos de representativos para el *tris* BIFEACI

3.17 Estructura molecular del compuesto *BiFEAF*

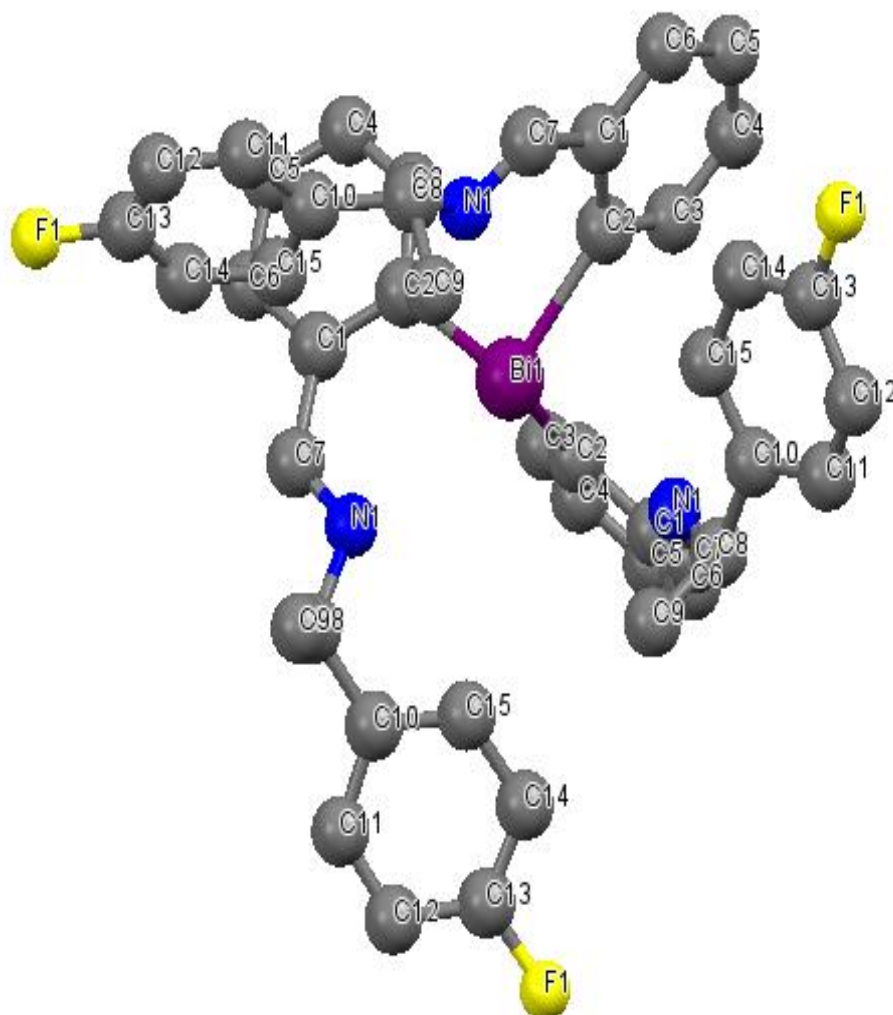


Figura 74. Estructura de rayos X de *tris* BiFEAF

Datos	
Difractómetro	Bruker Smart Apex CCD
Temperatura	298 ° K
Tamaño del cristal	0.210 x 0.182 x 0.150 mm
Fórmula empírica	C ₄₅ H ₃₉ N ₃ Bi F ₃
Peso molecular	
Sistema cristalino	Hexagonal
Grupo espacial	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Dimensiones de la celda unitaria	a = 19.625(4) Å a = 90°
	b = 19.625(4) Å b = 90°
	c = 8.5401(17) Å g = 120°

Volumen	2848.4(13) Å ³
Z	3
Densidad teórica	1.035 Mg/m ³
Intervalo de θ	2.075 a 25.017°
Intervalo de índices	-23<=h<=23
	-23<=k<=23
	-10<=l<=10
Reflexiones colectadas	20690
Reflexiones independientes	3344
Método de refinamiento	Métodos cuadrados matriz completa
G. O. F.	0.989
Coefficiente de Absorción	3.128 mm ⁻¹
R final	R1 = 0.0899
	wR2 = 0.1632

Figura 75. Parámetros cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto BiFEAF.

Distancias de enlaces	(Å)
Bi-C2	2.26
Bi-C2	2.26
Bi-C2	2.26
Bi-N1	2.95
Bi-N2	2.95
Bi-N3	2.95
F1-C13	1.37
N1-C7	1.23
N1-C8	1.43
C1-C2	1.45
C1-C7	1.52
C2-C3	1.34
C3-C4	1.36

Átomo1	Átomo2	Átomo 3	Ángulos de enlace (Å)
C2	Bi	C2	91.2
C2	Bi	C2	91.2
C2	Bi	C2	91.2
C2	Bi	N1	159.2
C2	Bi	N1	68.3
C2	Bi	N1	86.3
C7	N1	C	114
C7	N1	Bi	103.9
C8	N1	Bi	139.4
C2	C1	C	119

C2	C1	C	121
C6	C1	C	120
C3	C2	C	115
C3	C2	Bi	124.1
C1	C2	Bi	120.8
C2	C3	C4	126

Figura 76. Distancias y ángulos de representativos para el *tris* BIFEAF

3.18 Estructura molecular del compuesto *BiFEA naftil*

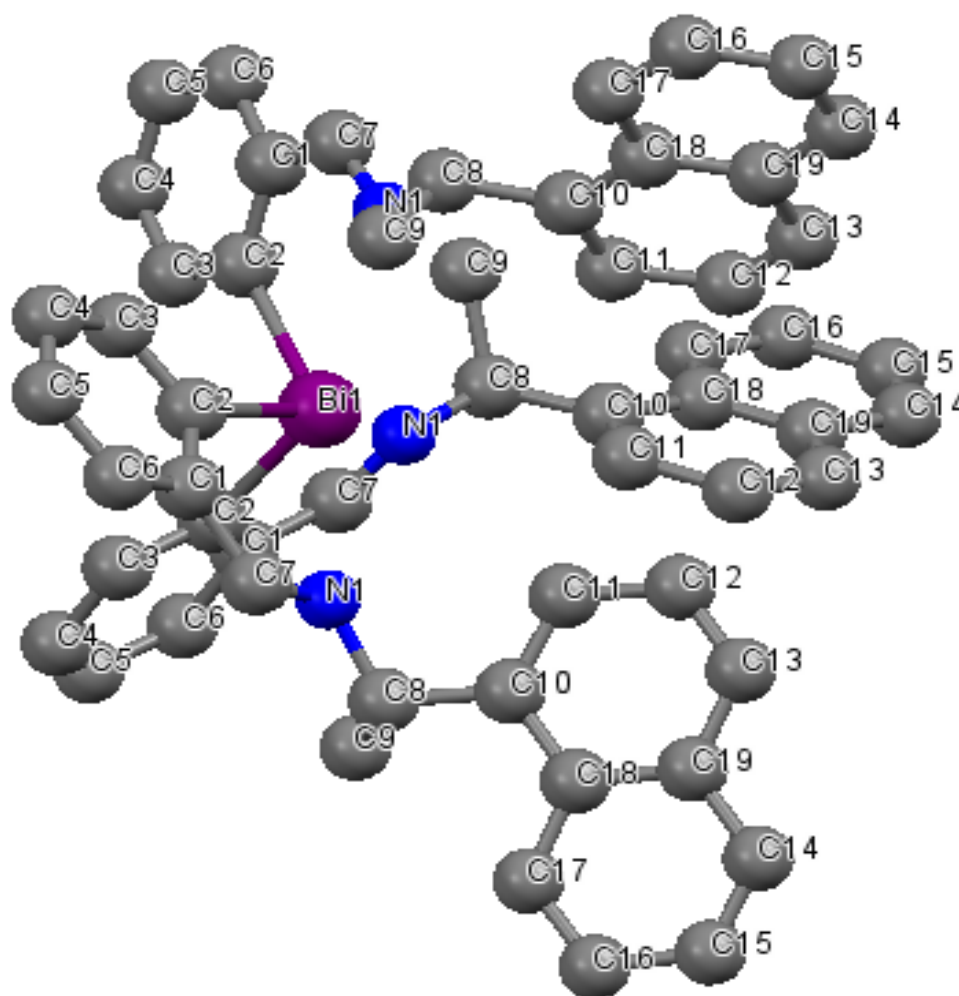


Figura 77. Estructura de rayos X de *tris* BiFEAnaftil

Datos	
Difractómetro	Bruker Smart Apex CCD
Temperatura	298 ° K
Tamaño del cristal	0.516 x 0.169 x 0.156 mm
Fórmula empírica	C ₅₇ H ₄₈ N ₃ Bi
Peso molecular	983.96
Sistema cristalino	Hexagonal
Grupo espacial	P6 ₃

Dimensiones de la celda unitaria	a = 15.6560(3) Å a= 90°
	b = 15.6560(3) Å b= 90°
	c = 10.7704(2) Å g = 120°
Volumen	2286.25(10) Å ³
Z	2
Densidad teórica	1.429 Mg/m ³
Intervalo de θ	2.415 a 29.520°
Intervalo de índices	-21<=h<=21
	-21<=k<=19
	-14<=l<=14
Reflexiones colectadas	44196
Reflexiones independientes	4257
Método de refinamiento	Métodos cuadrados matriz completa
G. O. F.	0.940
Coefficiente de Absorción	3.897 mm ⁻¹
R final	R1 = 0.0213
	wR2 = 0.0509

Figura 78. Parámetros cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto BiFEAnaftil

Distancias de enlaces	(Å)
Bi-C2	2.292
Bi-C2	2.292
Bi-C2	2.292
Bi-N1	2.995
N1-C7	1.256
N1-C8	1.461
C1-C6	1.396
C1-C2	1.405
C1-C7	1.463
C2-C3	1.390
C3-C4	1.395
C3-H3	0.95
C4-C5	1.361

Átomo1	Átomo2	Átomo 3	Ángulos de enlace (Å)
C2	Bi	C2	93.43
C2	Bi	C2	93.43
C2	Bi	C2	93.43
C2	Bi	N1	80
C2	Bi	N1	157.51
C2	Bi	N1	65.79

C7	N1	C8	119
C7	N1	Bi	104
C8	N1	Bi	136.7
C6	C1	C	120.4
C6	C1	C	117
C2	C1	C	122.6
C3	C2	C	117.2
C3	C2	Bi	119.6
C1	C2	Bi	122.9
C2	C3	C4	121.9

Figura 79. Distancias y ángulos de representativos para el *tris* BIFEAnaftil

3.18 Estructura molecular del compuesto *BiFEA cicloh*

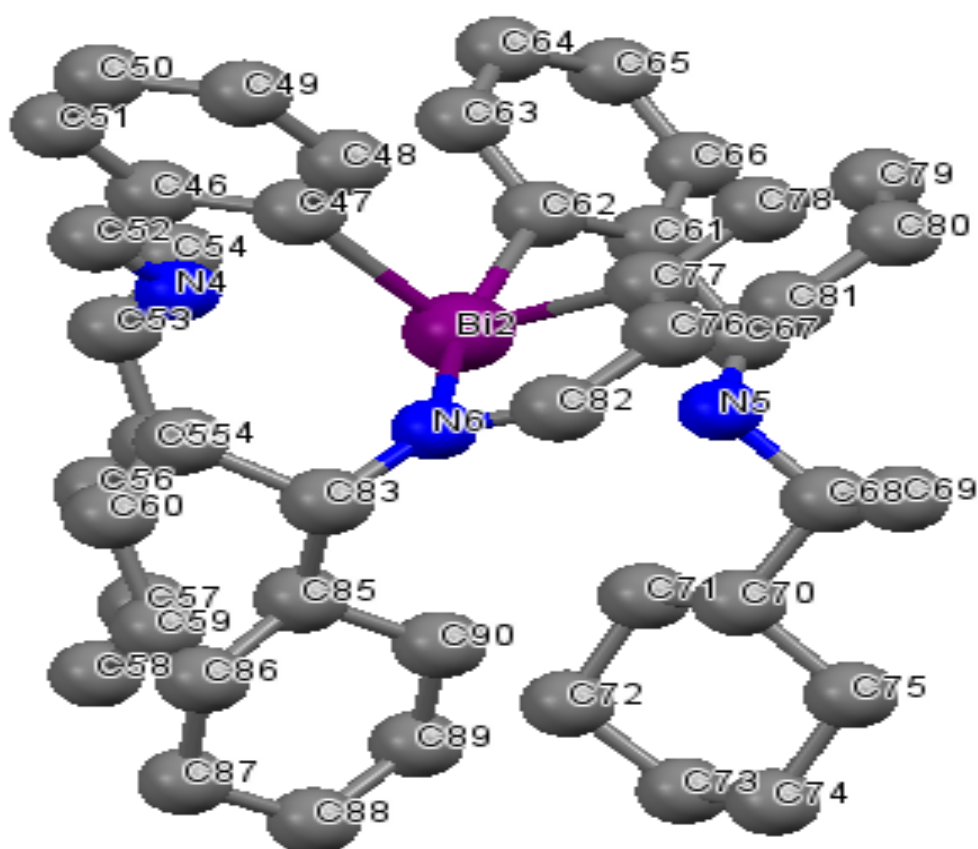


Figura 80. Estructura de rayos X de *tris* BiFEAcicloh

Datos	
Difractómetro	Bruker Smart Apex CCD
Temperatura	298 ° K
Tamaño del cristal	0.394 x 0.234 x 0.212 mm
Fórmula empírica	C ₄₅ H ₆₀ N ₃ Bi
Peso molecular	851.94
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁
	a = 12.2078(11) Å α = 90°

Dimensiones de la celda unitaria	b = 17.6876(15) Å β = 106.882(2)° c = 20.2353(17) Å γ = 90°
Volumen	4181.0(6) Å ³
Z	4
Densidad teórica	1.353 Mg/m ³
Intervalo de θ	1.743 a 27.102°
Intervalo de índices	-15 ≤ h ≤ 15
	-22 ≤ k ≤ 22
	25 ≤ l ≤ 25
Reflexiones colectadas	52376
Reflexiones independientes	18456
Método de refinamiento	Métodos cuadrados matriz completa
G. O. F.	0.961
Coefficiente de Absorción	4.249 mm ⁻¹
R final	R1 = 0.0491
	wR2 = 0.0793

Figura 81. Parámetros cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto BiFacicloh

Distancias de enlaces	(Å)
B1-C32	2.301
Bi-C17	2.304
Bi-C2	2.319
Bi-N3	2.913
Bi-N2	2.948
Bi-N1	2.965
Bi1	21.258
N1-C7	1.463
N1-C8	1.251
N2-C22	1.45
N2-C23	1.252
N3-C37	1.453

Átomo1	Átomo2	Átomo 3	Ángulos de enlace (Å)
C32	Bi	C-17	89.8
C32	Bi	C-2	94.2
C17	Bi	C2	93.4
C32	Bi	N3	67
C17	Bi	N2	79.01
C2	Bi	N2	159.5
C17	Bi	N2	155.5
C2	Bi	N4	66.7

C32	Bi	N3	81.3
C17	Bi	N1	112.3
C2	Bi	N1	78.2
N3	Bi	N3	155.1
C32	Bi	N1	66.3
C17	Bi	N1	114.8
C2	Bi		120.7

Figura 82. Distancias y ángulos de representativos para el *tris* BIFEAnaftil

4. PARTE EXPERIMENTAL

PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Técnicas preparativas

El uso de técnicas especiales se aplica en la preparación de compuestos orgánicos, inorgánicos y organometálicos que son sensibles al aire, para preservar dichos compuestos se utiliza la técnica de vacío-gas inerte.

El material utilizado en esta técnica es el equipo de vidrio Schlenk, se realizan varias repeticiones de evacuación de vacío y llenado de gas inerte, esto es posible debido a la línea mixta de vacío-gas inerte, mediante las mangueras de hule. En ocasiones se puede conectar a la línea de vacío gas inerte, un embudo que permita aislar nuestro compuesto sensible al aire, y adicionar de manera adecuada al medio de reacción, manteniendo un flujo constante de gas inerte, el usar esta técnica asegura las condiciones de reacciones idóneas para que se efectúen con éxito reacciones que en condiciones normales no se llevan a cabo, debido a la naturaleza de sus compuestos.

4.2 Línea mixta de vacío-gas inerte.

Un gas inerte puro, generalmente nitrógeno (pero también argón o helio), se requiere para las operaciones de evacuación. Para que este equipo funcione de manera correcta y evitar incidentes es recomendable utilizar mangueras gruesas y largas para permitir libre movimiento de las mismas, es necesario que la línea mixta cuente con un burbujeador de mercurio (con el fin de proteger el equipo de vidrio contra presiones excesivas), un burbujeador de aceite mineral (como un indicador visual del flujo del gas inerte), una bomba de vacío mecánica, una trampa de disolventes (en la cual se puede colocar hielo seco o, preferentemente, nitrógeno líquido) y llaves de paso con dos vías las cuales nos dan la oportunidad de escoger entre gas inerte o vacío en una misma manguera de hule.

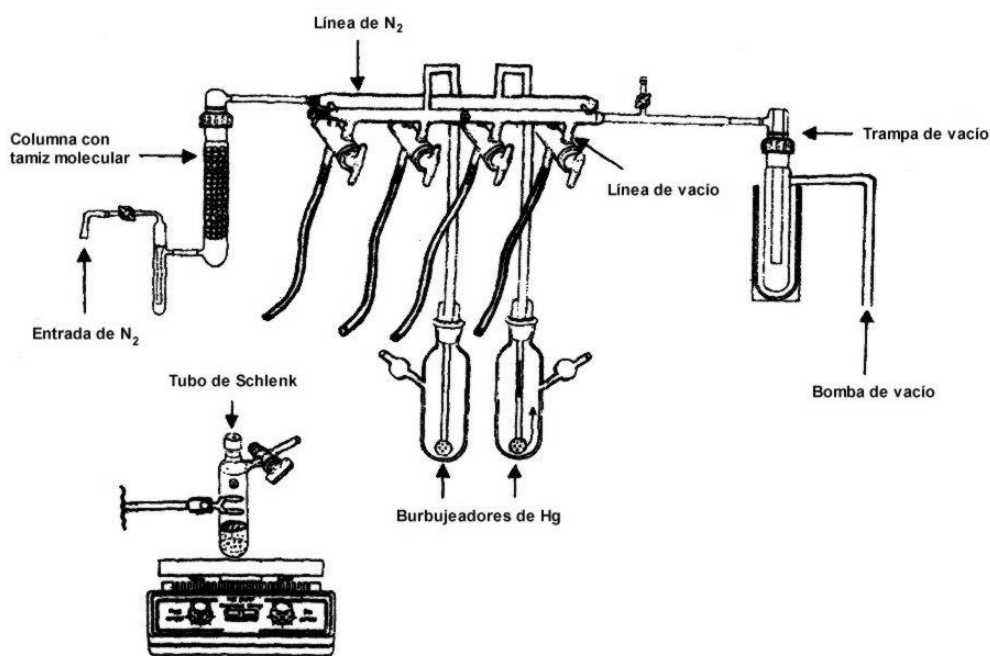


Figura 83. Línea mixta de vacío-gas inerte: la columna con tamiz molecular tiene como fin asegurar que el flujo de nitrógeno se encuentre libre de H_2 .

Los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN se efectuaron en los espectrómetros Varian Mercury-500 MHz. Los espectros de masas mediante la técnica de EI (Impacto Electrónico) fueron registrados con un espectrómetro JEOL JMS-SX 102A operado en el modo ion positivo a 70 eV; los datos están expresados en unidades masa/carga (m/z). Los espectros de IR fueron registrados en un aparato Nicolet FT-IR Magna 700 en pastillas de KBr. La rotación óptica fue medida en un polarímetro Perkin-Elmer 241. Los puntos de fusión fueron medidos utilizando un aparato Tecno Lab y no están corregidos.

Las reacciones fueron monitoreadas por cromatografía en placa fina, empleando cromatoplasmas analíticas de aluminio Alugram Sil G/UV254 de 0.54 mm de espesor.

4.1 Síntesis de tris(o-Benzaldehído dietil acetal) bismutina

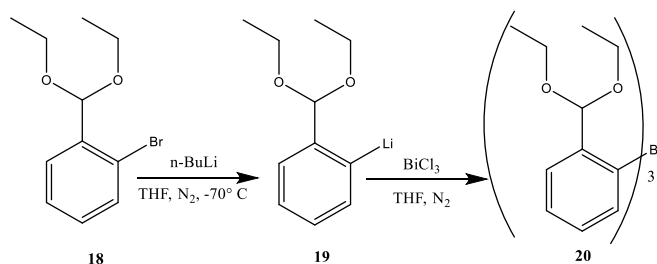


Figura 84. Esquema de reacción del compuesto .

En un matraz Shlenk , con atmósfera inerte, se colocan 1.89 ml (0.77 mmol) de 2-Bromobenzaldehído dietil acetal, se disuelven en 10 ml de THF anhidro, se añaden 4ml de n-butillitio(2.5mo/L), mediante una jeringa, con un goteo lento, la reacción se realiza a una temperatura de -70°C ,dejándose en agitación por una hora. Una vez transcurrido ese tiempo se añaden a la mezcla de reacción 0.70 gr de BiCl_3 , previamente disueltos en 10 ml de THF anhidro, dejándose en agitación 1 hora.

Transcurrido el tiempo mencionado, se adiciona a la mezcla de reacción 100ml de agua destilada fría. Se realizan 3 extracciones con cloroformo grado HPLC, se seca con sulfato de sodio anhidro, se elimina el disolvente mediante un rotavapor. El producto es obtenido mediante cristalización como un sólido cristalino color blanco, punto de fusión: $72-73^{\circ}\text{C}$; FT-IR $\nu_{\text{máx}}$ (KBR): 1092 cm^{-1} $\nu(\text{C-O-C})$; 2971 cm^{-1} $\nu(\text{C-H})$; RMN ^1H (CDCl_3/TMS): δ ppm: 0.998-1.033 (18H, *t*, H-10), 3.370-3.498 (12H, *m*, H-9), 5.52 (3H, *s*, H-7) 7.13-7.71 (12H,Aromáticos, *m*,); RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS): δ : 14.929 (C-10), 61.27 (C-9), 104.17(C-7), 126.6-140.482 (C-Ar), 144.292 (C-3).

; E.I. (*m/z*): 567($\text{M}^+ -179\text{ C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2^+$); 209($\text{M}^+ -537\text{ C}_{33}\text{H}_{45}\text{O}_6^+$) PM=746.30 grmol.
 $\text{C}_{33}\text{H}_{45}\text{BiO}_6$

4.2 Síntesis de tris (o-Benzaldehído) bismutina

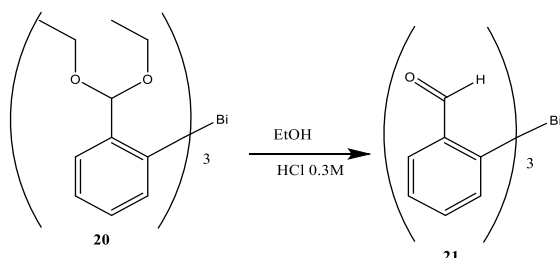


Figura 85. Esquema de reacción del compuesto 21.

En un matraz de bola de 100 ml se colocan 2g (.232 mmol) de tris(o-Benzaldehído dietil acetal) bismutina. Posteriormente se añaden 10 ml de una solución 0.3 M de ácido clorhídrico. La mezcla de reacción se deja agitando por 1 hora a temperatura ambiente.

Transcurrido ese tiempo se filtra la mezcla de reacción, obteniéndose así, el compuesto como un sólido cristalino color amarillo, punto de fusión: 160-161°C; FT-IR $\nu_{\text{máx}}$ (KBR): 1691 cm^{-1} $\nu(\text{C-O-C})$; 3442 cm^{-1} $\nu(\text{O-H})$; RMN ^1H (CDCl_3/TMS): δ ppm: 7.33-8.036 (12H, m, Aromáticos), 10.22(3H, s, C=OH); RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS): δ : 127.559, 136.24, 136.76, 140.69, 142.12 (C2-Ar), 195.89 (C-7, C=OH), E.I. 523(m/z): 419($\text{M}^+ - 105 \text{C}_7\text{H}_5\text{O}^+$); 314 ($\text{M}^+ - 210 \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2^+$); 209($\text{M}^+ - 320 \text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_3^+$) PM=524.32 grmol. $\text{C}_{33}\text{H}_{45}\text{BiO}_6$

4.3 Síntesis de tris (1, 1'-formilferrocenil) bismutina

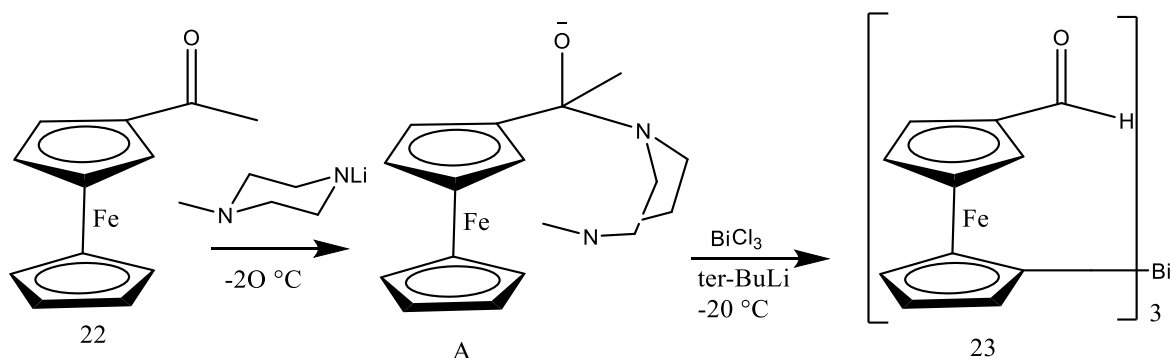


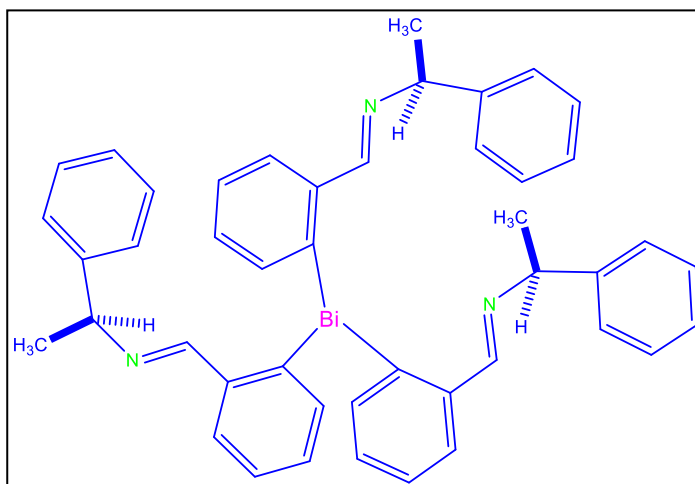
Figura 86. Esquema de reacción del compuesto 23.

En un tubo Schlenk bajo condiciones inertes mediante nitrógeno, una solución de N-metil piperazina (0.30 g, 3 mmol) en 15 ml de éter a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, se adicionó una solución de t-BuLi 1.7 ml (2.9 mmol), después de 15 minutos se adicionó una solución de 0.62 g (2.85 mmol) ferroceno carboxaldehído en éter, se deja en agitación por 30 minutos para así obtener el compuesto A. Transcurrido ese tiempo de reacción se adiciona BiCl_3 0.23 g (1 mmol), disuelto en éter y así obtener el compuesto 7 como cristales de color amarillo, después de una recristalización con cloroformo y hexano.

FT-IR $\nu_{\text{máx}}$: 3085.84 cm^{-1} $\nu(\text{C-H aromáticos})$; 1642 cm^{-1} $\nu(\text{C=O})$, 2928.84 (CHO), 532.27 (Bi-C). RMN ^1H (CDCl_3/TMS , 300 MHz): δ ppm: 4.31(d, 6H, $J=1.65$, C_5H_4), 4.45(M, 12H, C_5H_4), 4.68(d, 6H, $J=1.65$, C_5H_4), 9.85 (3H, s, C=OH); RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS , 75 MHz): δ : 70.17 (C_{Fc}), 72.36 (C_{Fc}), 73.67, 74.05, 77.10 (C-Bi), 76.68(C-CHO), 193.69 (CHO)

FAB $^+(m/z)$: 848 (M^+), 635($\text{M}^+ \text{FcCHO}$); 422 ($\text{M}^+ - 2(\text{FcCHO})$).

4.4 Tris-imina derivada de la (S)-(-)-1-feniletilamina de Bismuto

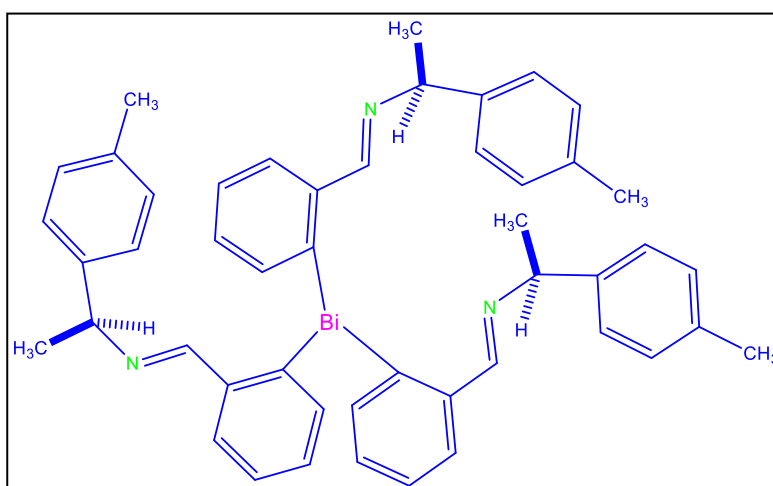


En un reactor multimodal se colocan 100 mg (0.11 mmol) de tris(o-Benzaldehído)bismutina, posteriormente se adicionan 0.06 ml del S(+) feniletilamina. El producto es obtenido como un sólido amarillo, posteriormente se cristaliza.

Rendimiento 80%

Punto de fusión: 156-157°C; FT-IR $\nu_{\text{máx}}$ (KBR): 1639 cm^{-1} v; RMN ^1H (CDCl_3/TMS): δ ppm: 1.57-1.39 (12H, d), 4.09-4.14(3H,c), 7.92-6.91 (24H, m, Aromáticos) 8.51(s,3H); RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS): δ : 26.09, 70.69, , 126.51-145 ppm, 163.09 ppm ; E.I. (m/z): 626 ($\text{M}^+ - 208.32 \text{ C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}^+$); 417($\text{M}^+ - 416.64 \text{ C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_2^+$); 209 ($\text{M}^+ - 208.32 \text{ C}_{45}\text{H}_{42}\text{N}_3^+$) PM=833.82 grmol. $\text{C}_{45}\text{H}_{39}\text{Bi N}_3$ $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = + 2.57 \text{ c=1, CH}_2\text{Cl}_2$

4.5 Tris-imina derivada de la (S)-(-)-1-(4-metilfenil)etilamina de Bismuto



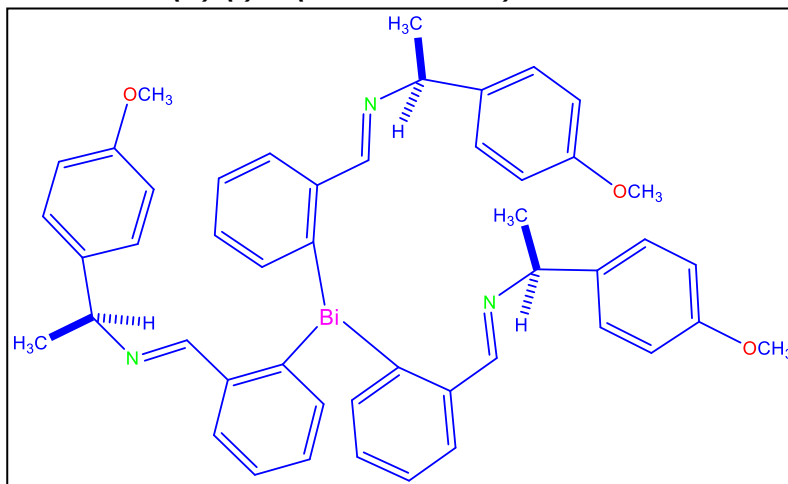
En un reactor multimodal se colocan 100 mg, (0.114 mmol) de tris(o-Benzaldehído)bismutina, posteriormente se adicionan 0.07 ml del (S)-(-)-1-(4-metilfenil)etilamina de Bismuto

Rendimiento 80%

El producto es obtenido como un sólido amarillo, posteriormente se cristaliza.

Punto de fusión: 154°C; FT-IR $\nu_{\text{máx}}$ (KBR): 1641 cm^{-1} v; RMN ^1H (CDCl_3/TMS): δ ppm: 1.27-1.28 (9H, d), 2.22(9H,s) 4.28-4.33(3H,c) 6.7-7.96 (24H, m, Aromáticos), 8.53(3H, s); RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS): δ ppm: 25.66, 51.30 70.56, 125.65-141.8, 163.35 ; E.I. (m/z): 626 ($\text{M}^+ -208.32 \text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}^+$); PM=872 grmol. $\text{C}_{48}\text{H}_{45}\text{Bi N}_3$ $[\alpha]_{\text{D}} = + 0.1490 \text{ c}=1, \text{CH}_2\text{Cl}_2$

4.6 Tris-imina derivada de la (S)-(-)-1-(4-metoxifenil)etilamina de Bismuto



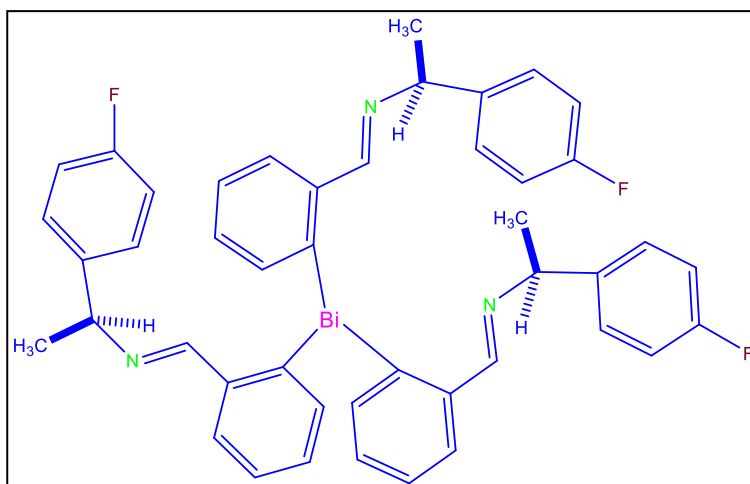
En un reactor multimodal se colocan 100 mg (0.108 m mol) de tris(o-Benzaldehído)bismutina, posteriormente se adicionan 0.06 ml de (S)-(-)-1-(4-metoxifenil)etilamina

El producto es obtenido como un sólido blanco.

Rendimiento 82%

Punto de fusión: 160°C; FT-IR $\nu_{\text{máx}}$ (KBR): 1640 cm^{-1} v; RMN ^1H (CDCl_3/TMS): δ ppm: 1.56-1.58(9H, d), 2.56 (9H,s) 4.52-4.54(3H,c,, 7.92-6.91 (24H, m, Aromáticos), 8.51(3H,s); RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS): δ : 25.65 ppm, 50.59 ppm, 68 ppm, 127.16-141.89 ppm, 163.33ppm ; E.I. (m/z):684 PM=833.82 grmol. $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{Bi O}_3\text{N}_3$ $[\alpha]_{\text{D}} = + 3.2 \text{ c}=1, \text{CH}_2\text{Cl}_2$

4.7 Tris-imina derivada del (S)-(-)-1-(4-fluorofenil)etilamina de Bismuto



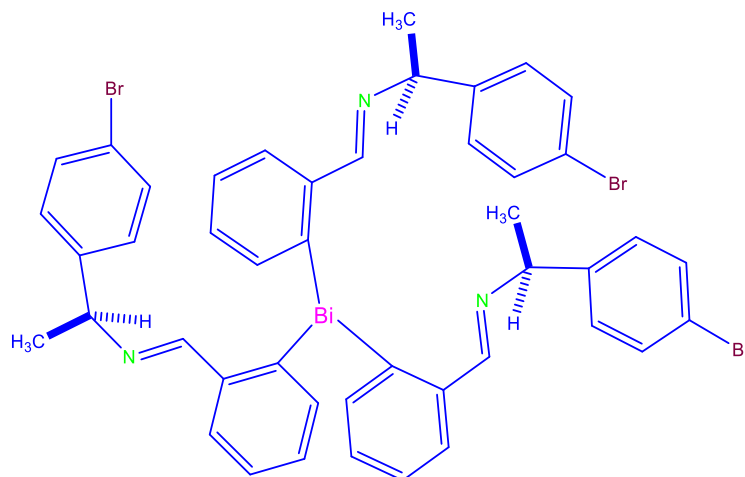
En un reactor multimodal se colocan 100 mg (0.112mmol) de tris(o-Benzaldehído)bismutina, posteriormente se adicionan 0.08 ml del (S)-(-)-1-(4-fluorofenil)etilamina .

El producto es obtenido como un sólido blanco.

Rendimiento 85%

Punto de fusión: 77-78°C; FT-IR $\nu_{\text{máx}}$ (KBR): 1631 cm^{-1} v; RMN ^1H (CDCl_3/TMS): δ ppm: 1.2-14(12H, d), 4.09-4.2(3H,c), 7.01-7.06 (24H, m, Aromáticos) 8,5(3H,s); RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS): δ : 25.55ppm, 70 ppm, 128.37-145.75ppm, 159.69 ppm ; E.I. (m/z): 452 .PM=887 grmol. $\text{C}_{48}\text{H}_{39}\text{BiN}_3\text{F}_3$ $[\alpha]_{\text{D}} = +2.9$ ($c=1$, CH_2Cl_2).

4.8 Tris-imina derivada de la (S)-(-)-1-(4-bromofenil)etilamina de Bismuto



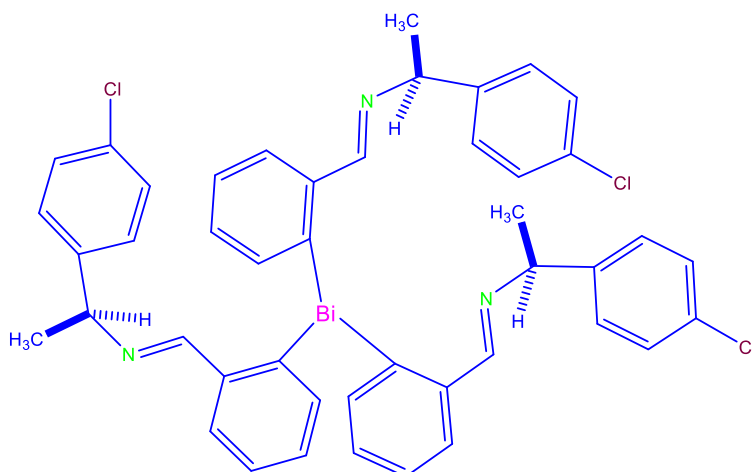
En un reactor multimodal se colocan 100 mg (0.093 mmol) de tris(o-Benzaldehído)bismutina, posteriormente se adicionan 0.08 ml de (S)-(-)-1-(4-bromofenil)etilamina .

El producto es obtenido como un sólido blanco.

Rendimiento 86%

Punto de fusión: 73-75°C; FT-IR $\nu_{\text{máx}}$ (KBR): 1637 cm^{-1} v; RMN ^1H (CDCl_3/TMS): δ ppm: 1.35-1.33(12H, d), 4.04-4.1(3H,c), 7.20-7.44 (24H, m, Aromáticos) 8.5(3H,s); RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS): δ : 25.85ppm, 70.3 ppm, 120.64-146.80ppm, 163.08 ppm ; E.I. (m/z): 452 .PM=1067 grmol. $\text{C}_{45}\text{H}_{39}\text{BiN}_3\text{Br}_3$ $[\alpha]_{\text{D}} = 0.10$ ($c=1$, CH_2Cl_2).

4.9 Síntesis de la Tris-imina (S)-(-)-1-(4-clorofenil)etilamina de Bismuto



En un reactor multimodal se colocan 100mg(0.106 mmol

) de tris(o-Benzaldehído)bismutina, posteriormente se adicionan 0.08 ml de (S)-(-)-1-(4-clorofenil)etilamina .

El producto es obtenido como un sólido blanco.

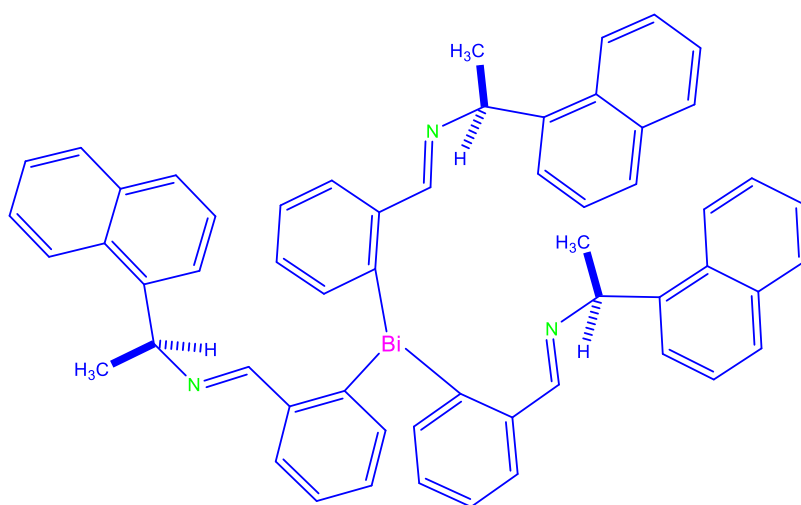
Punto de fusión: 73-75°C; FT-IR $\nu_{\text{máx}}$ (KBR): 1637 cm^{-1} v; RMN ^1H (CDCl_3/TMS): δ ppm:

1.36-1.34(12H, d), 4.04-4.1(3H,c), 7.25-7.49 (24H, m, Aromáticos) 8,51(3H,s); RMN ^{13}C

(CDCl_3/TMS): δ : 26 ppm, 70.1 ppm, 121-145ppm, 163.08 ppm ; E.I. (m/z): .PM=936grmol.

$\text{C}_{45}\text{H}_{39}\text{BiN}_3\text{Cl}_3$ $[\alpha]_{\text{D}} = (c=1, \text{CH}_2\text{Cl}_2)$.

4.10 Síntesis de la Tris-imina derivada de la (S)-(-)-1-(naftiletilamina de Bismuto

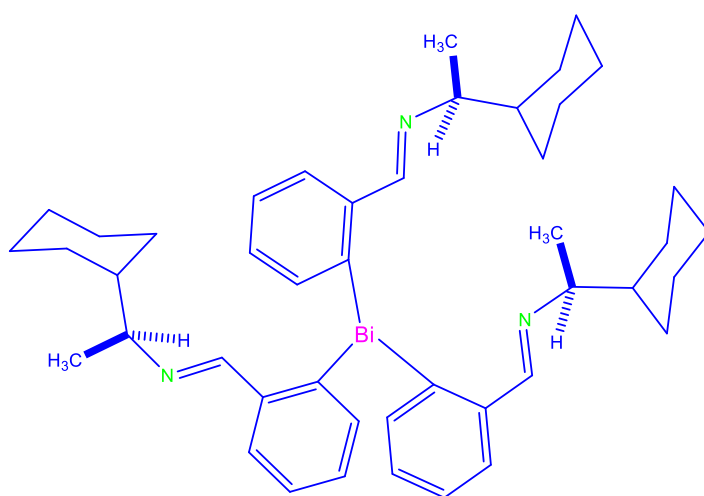


En un reactor multimodal se colocan 100 mg (0.101 mmol) de tris(o-Benzaldehído)bismutina, posteriormente se adicionan 0.08 ml de (S)-(-)-1-naftiletilamina. El producto es obtenido como un sólido blanco.

Rendimiento 84%

Punto de fusión: 164°C; FT-IR $\nu_{\text{máx}}$ (KBR): 1637 cm^{-1} v; RMN ^1H (CDCl_3/TMS): δ ppm: 1.2(12H, d), 3.70-3.75(3H,c), 6.87-7.99 (24H, m, Aromáticos) 8,69(3H,s); RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS): δ : 26 ppm, 70.8 ppm, 125-133ppm, 163.09 ppm ; E.I. (m/z): .PM=983.37 grmol. $\text{C}_{57}\text{H}_{48}\text{BiN}_3$ $[\alpha]_{\text{D}}=1.8$ ($c=1$, CH_2Cl_2).

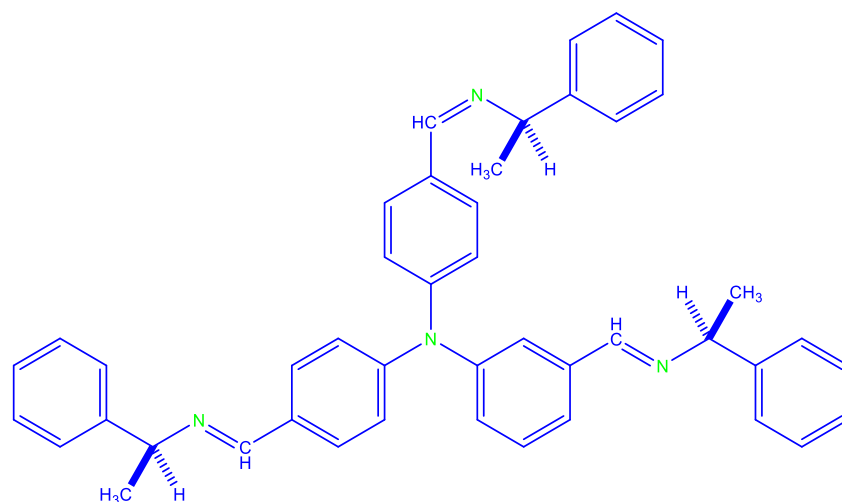
4.11 Síntesis de la Tris-imina derivada de la (S)-(-)-1-(naftiletilamina de Bismuto



En un reactor multimodal se colocan 100 mg (0.117 mmol) de tris(o-Benzaldehído)bismutina, posteriormente se adicionan 0.08 ml del (S)-(-)-1-cicloetilamina. Rendimiento 89%

Punto de fusión: 153°C; FT-IR $\nu_{\text{máx}}$ (KBR): 1633 cm^{-1} v; RMN ^1H (CDCl_3/TMS): δ ppm: 1.56(9H, s), 0.54-1.68(m, hidrógenos del ciclohexil), 2.87(3H,s-ancha), 7.04-7.74 (m, Aromáticos) 8,34(3H,s); RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS): δ : 23ppm, 26 ppm, 73 ppm, 125-142ppm, 163.7 ppm ; E.I. (m/z): .PM=852 grmol. $\text{C}_{45}\text{H}_{60}\text{BiN}_3$ $[\alpha]_{\text{D}}=2.4$ ($c=1$, CH_2Cl_2).

4.12 Síntesis de la Tris-imina derivada de la (S)-(-)-1-feniletil amina



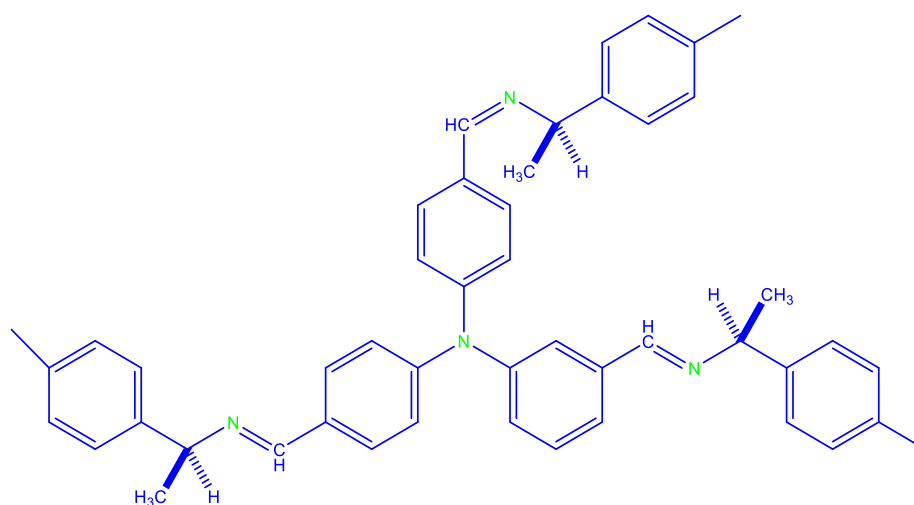
En un reactor multimodal se colocan 100 mg (0.156 mmol) de tris(4-formil-fenil)amina, posteriormente se adicionan 0.06 ml de S(+) feniletil amina.

El producto es obtenido como un sólido amarillo, posteriormente se cristaliza.

Rendimiento 82%

Punto de fusión: 156-157°C; FT-IR $\nu_{\text{máx}}$ (KBR): 1639 cm^{-1} v; RMN ^1H (CDCl_3/TMS): δ ppm: 1.57-1.39 (12H, d), 4.09-4.14(3H,c), 7.92-6.91 (24H, m, Aromáticos) 8.51(s,3H); RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS): δ : 26.09, 70.69, , 126.51-145 ppm, 163.09 ppm ; E.I. (m/z): 626 (M^+ - 208.32 $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}^+$); 417(M^+ -416.64 $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_2^+$); 209 (M^+ -208.32 $\text{C}_{45}\text{H}_{42}\text{N}_3^+$) PM=833.82 grmol. $\text{C}_{45}\text{H}_{39}\text{Bi N}_3$ $[\alpha]_{\text{D}} = + 2.57$ ($c=1$, CH_2Cl_2)

4.13 Síntesis de la Tris-imina (S)-(-)-1-(4-metilfenil)etilamina



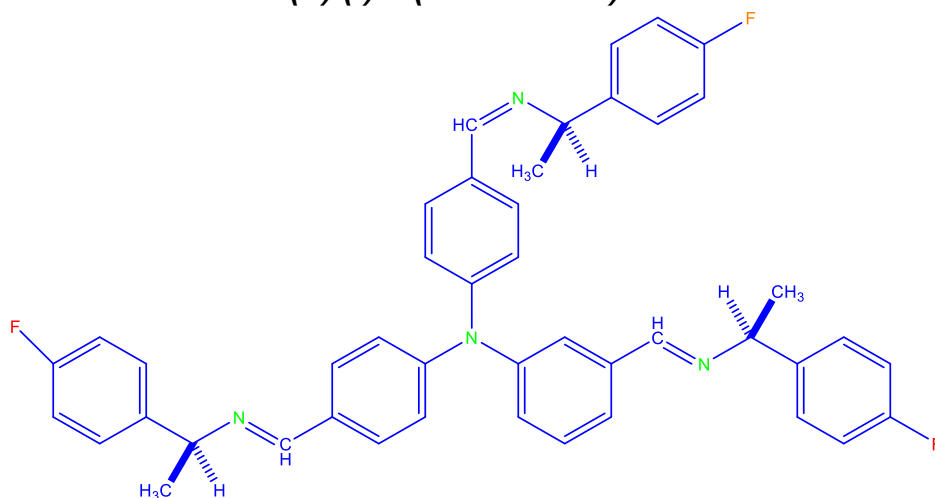
En un reactor multimodal se colocan 100 mg (0.146mmol)de tris(4-formil.fenil)amina posteriormente se adicionan 0.07 ml de (S)-(-)-1-(4-metilfenil)etilamina de Bismuto

El producto es obtenido como un sólido amarillo, posteriormente se cristaliza.

Rendimiento 87%

Punto de fusión: 154°C; FT-IR $\nu_{\text{máx}}$ (KBR): 1641 cm^{-1} v; RMN ^1H (CDCl_3/TMS): δ ppm: 1.27-1.28 (9H, d), 2.22(9H,s) 4.28-4.33(3H,c) 6.7-7.96 (24H, m, Aromáticos), 8.53(3H, s); RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS): δ ppm: 25.66, 51.30 70.56, 125.65-141.8, 163.35 ; E.I. (m/z): 626 ($\text{M}^+ -208.32 \text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}^+$); PM=872 grmol. $\text{C}_{48}\text{H}_{45}\text{Bi N}_3$ $[\alpha]_{\text{D}} = + 0.1490(c=1, \text{CH}_2\text{Cl}_2)$

4.14 Síntesis de la Tris-imina (S)-(-)-1-(4-fluorofenil)etilamina

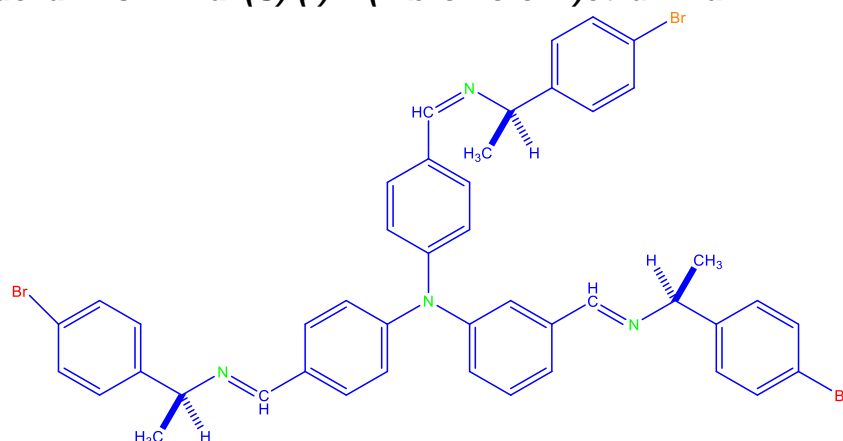


En un reactor multimodal se colocan 100 mg de tris(4-formil-fenil)amina, posteriormente se adicionan 0.08 ml de (S)-(-)-1-(4-fluorofenil)etilamina . El producto es obtenido como un sólido blanco.

Rendimiento 89%

Punto de fusión: 77-78°C; FT-IR $\nu_{\text{máx}}$ (KBR): 1631 cm^{-1} v; RMN ^1H (CDCl_3/TMS): δ ppm: 1.2-14(12H, d), 4.09-4.2(3H,c), 7.01-7.06 (24H, m, Aromáticos) 8,5(3H,s); RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS): δ : 25.55ppm, 70 ppm, 128.37-145.75ppm, 159.69 ppm ; E.I. (m/z): 452 .PM=887 grmol. $\text{C}_{48}\text{H}_{39}\text{BiN}_3\text{F}_3$ $[\alpha]_{\text{D}} = + (c=1, \text{CH}_2\text{Cl}_2)$.

4.15 Síntesis de la Tris-imina (S)-(-)-1-(4-bromofenil)etilamina



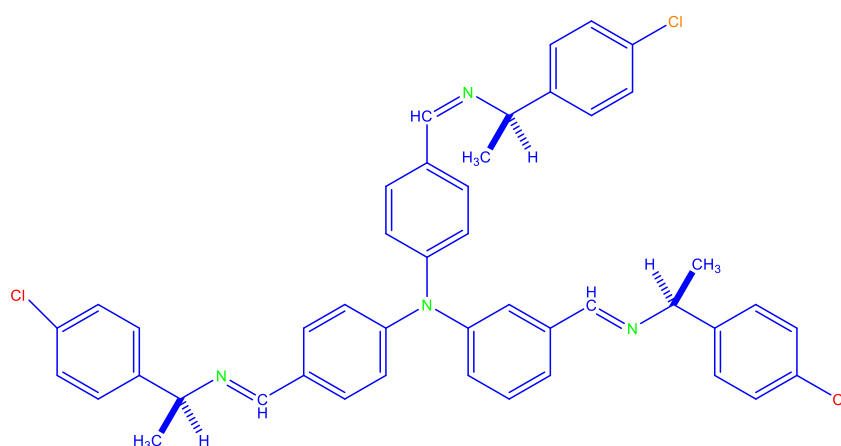
En un reactor multimodal se colocan 100 mg (0.114 mmol) de tris(4-formil-fenil)amina posteriormente se adicionan 0.08 ml del (S)-(-)-1-(4-bromofenil)etilamina .

El producto es obtenido como un sólido blanco.

Rendimiento 87%

Punto de fusión: 73-75°C; FT-IR $\nu_{\text{máx}}$ (KBR): 1637 cm^{-1} v; RMN ^1H (CDCl_3/TMS): δ ppm: 1.35-1.33(12H, d), 4.04-4.1(3H, c), 7.20-7.44 (24H, m, Aromáticos) 8.5(3H, s); RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS): δ : 25.85ppm, 70.3 ppm, 120.64-146.80ppm, 163.08 ppm ; E.I. (m/z): 452 .PM=1067grmol. $\text{C}_{45}\text{H}_{39}\text{Br}_3\text{N}_3$ $[\alpha]_{\text{D}} = 0.10$ ($c=1$, CH_2Cl_2).

4.16 Síntesis de la Tris-imina (S)-(-)-1-(4-clorofenil)etilamina



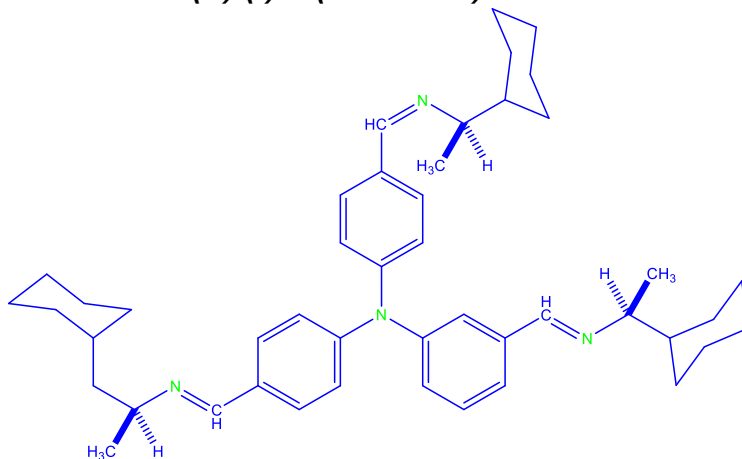
En un reactor multimodal se colocan 100 mg (0.134 mmol) de tris(4-formil-fenil)amina, posteriormente se adicionan 0.08 ml de (S)-(-)-1-(4-clorofenil)etilamina .

El producto es obtenido como un sólido blanco.

Rendimiento 85%

Punto de fusión: 73-75°C; FT-IR $\nu_{\text{máx}}$ (KBR): 1637 cm^{-1} v; RMN ^1H (CDCl_3/TMS): δ ppm: 1.36-1.34(12H, d), 4.04-4.1(3H,c), 7.25-7.49 (24H, m, Aromáticos) 8,51(3H,s); RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS): δ : 26 ppm, 70.1 ppm, 121-145ppm, 163.08 ppm ; E.I. (m/z): .PM=936grmol. $\text{C}_{45}\text{H}_{39}\text{BiN}_3\text{Cl}_3$ $[\alpha]_{\text{D}} = (c=1, \text{CH}_2\text{Cl}_2)$.

4.16 Síntesis de la Tris-imina (S)-(-)-1-(ciclohexil)etilamina



En un reactor multimodal se colocan 100 mg (0.149 mmol) de tris(4-formil-fenil) amina posteriormente se adicionan 0.08 ml del (S)-(-)-1-cicloetilamina.

Rendimiento 89%

Punto de fusión: 153°C; FT-IR $\nu_{\text{máx}}$ (KBR): 1633 cm^{-1} v; RMN ^1H (CDCl_3/TMS): δ ppm: 1.56(9H, s), 0.54-1.68(m, hidrógenos del ciclohexil), 2.87(3H,s-ancha),7.04-7.74 (m, Aromáticos) 8,34(3H,s); RMN ^{13}C (CDCl_3/TMS): δ : 23ppm, 26 ppm, 73 ppm, 125-142ppm, 163.7 ppm ; E.I. (m/z): .PM=852 grmol. $\text{C}_{45}\text{H}_{60}\text{BiN}_3$ $[\alpha]_{\text{D}} = (c=1, \text{CH}_2\text{Cl}_2)$.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

- Se logró la síntesis del Tris(o-Benzaldehído dietil acetal.)bismutina.
- Se comprobó la estructura del compuesto mediante difracción de rayos x.
- Se obtuvo el Tris(o-Benzaldehído) bismutina, utilizando una hidrólisis ácida, aplicando principios de la química verde.
- Se pudo comprobar la estructura propuesta mediante difracción de rayos, observándose una fuerte interacción entre el átomo de Bismuto y de Oxígeno, demostrando la hipervalencia propia del átomo de bismuto.
- Se obtuvo la síntesis de 8 compuestos tripodales; Tris-iminas de bismuto.
- Los productos fueron caracterizados por diversos medios espectroscópicos.
- Se confirmó la estructura de las Tris iminas de bismuto mediante difracción de rayos x
- Mediante la resolución de difracción de rayos x de las Tris iminas de bismuto, se comprobó la interacción del átomo de bismuto con el nitrógeno, observándose la hipervalencia del átomo de bismuto.
- Se logró sintetizar 6 Tris-iminas teniendo como átomo central al Nitrogeno, observándose un comportamiento diferente en comparación de las Tris iminas de bismuto.
- Se logró aplicar los principios planteados en la química verde.

PERSPECTIVAS

- Los nuevos compuestos tripodales sintetizados mediante química verde, servirán como materia prima para obtener complejos y observar el comportamiento químico de cada compuesto sintetizado.
- Se evaluará la actividad biológica de las bismutinas obtenidas, analizando el aumento o disminución de la actividad biológica de las diversas bismutinas en base a sus características químicas propias de cada compuesto, tomando en consideración que diversas bismutinas presentan diversa actividad biológica.
- Se podrán hacer evaluaciones se sus propiedades físicas, por ejemplo de Luminiscencia.

BIBLIOGRAFÍA

1. Okada, K.; Matsumoto, K.; Oda, M.; Murai, H.; Akiyama, K.; Ikegami, Y. *Tetrahedron Letts.* **1995**, 36, 6689-6692.
2. Hartshorn, C. Steel. M; P. J Aust. J.Chem. 1995, 48, 1587.
3. E. C. Constable.; A. M. W. C. Thompson. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1992 , 3467.
4. Luan, J.; Zhang L.; Hu, Z. *Molecules.* **2011**, 16, 4191-4230.
5. Briand, G. G.; Burford, N. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2601-2657.
6. Dewick *Medicinal Natural Products*, John Wiley & Sons, Chichester, 2000.
7. Dittes, U.; Vogel, E.; Kepler, B. K. *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 163, 345-364.
8. Iuchi, K.; Hatano, Y.; Yagura, T. *Biochem. Pharma.* **2008**, 76, 974-986.
9. - Longo, D. L.; Fauci, A. S.; Kasper, D. L.; Jameson, J. L.; Loscalzo, J. Harrison "Principios de Medicina Interna" 18ª edición, Editorial Mc. Graw. Hill, New York, **2012**.
10. Alcántara, E.; Sharma, P.; Pérez, D.; Cabrera, A.; Vázquez, J.; Gutiérrez, R.; Hernández, S.; Toscano, A. *Syn. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem.* **2012**, 42, 1139.
11. Neu, M.; Sitterberg, J.; Bakowsky, U.; Kissel, T. *Biomacromolecules*, **2006**, 7, 3428.
12. Paul M Dewick *Medicinal Natural Products*, John Wiley & Sons, Chichester, 2000.
13. a) N. Farrell, *Transition Metal Complexes as Drugs and Chemotherapeutic Agents*; Kluwer Academic Publishers: New York, **1989**, Cap 1-2. b) M. Abrams, J.; B. A. Murrer, *Science.*, **1993**, 261, 725.
14. J. L. Van der Veer, J. Reedijk, *Chem. Britain.*, **1988**, 775.
15. L. R. Kelland, S. J. Charke, M. J. McKeage, *Platinum Met. Rev.*, **1992**, 36, 178
16. Smith, K. A, Deacon GB, Jackson WR, Tiekink ERT, Rainone S, Webster LK. Preparation and anti-tumor activity of some arylbismuth (III)oxine complexes. *Metal-Based Drug.* **1998**, 5, 295.
17. a) R. Gutiérrez, R.A. Vázquez, T. Ramírez. Complejos de paladio derivados de α -diiminas quirales con actividad anticancerígena. Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (Exp. Pat.: PA/a/2002000612). **2002**. b) R. Gutiérrez, M.A. Peláez, T. Ramírez. Complejos de paladio derivados de α -cetoiminas quirales con actividad anticancerígena. Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (Exp. Pat.: PA/a/2002000613). **2002**
18. Tesis doctoral. Q.F.B. Rosa Angeles Vázquez García. α -diiminas quirales: reacciones de cicloadición y formación de complejos de paladio(II) con actividad anticancerígena. Universidad Autónoma de Puebla, **2002**.
19. Tesis doctoral. M. C. J. Jaime Vázquez Bravo. Síntesis de nuevos ligantes N-donadores ópticamente puros y complejos quirales de Pd(II) con actividad anticancerígena. . Universidad Autónoma de Puebla, **2005**
20. A. D. F. Toy, E. N. Walsh, *Phosphorus Chemistry in Everyday Living*, 2nd edn. American Chemical Society: Washington, DC, **1987**.
21. R. M. Black, J. M. Harrison, *The Chemistry of Organophosphorus*

- Compounds*, Vol. 4. JohnWiley and Sons Inc.:NewYork, **1996**.
22. R. Engel, *Handbook of Organophosphorus Chemistry*. Marcel Dekker: New York, **1992**.
23. F. R. Hartley, *The Chemistry of Phosphorus Compounds*, Vols 1–3. John Wiley and Sons Inc.: New York, **1994**.
24. J. Emsley, D. Hall, *The Chemistry of Phosphorus*. Harper and Row: New York, **1976**.
25. E. C. Alyea, D. W. Meek, *Catalytic Aspects of Metal Phosphine Complexes*. ACS Symposium Series 196. American Chemical Society Publications:Washington, DC, **1981**.
26. L. H. Pignolet, *Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes*. Plenum Press: New York, **1983**.
27. D. E. C. Corbridge, *Phosphorus – an Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology*. Elsevier Scientific: New York, **1980**.
28. G. M. Kosolapoff, L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*. Wiley-Interscience: New York, **1972**.
29. Hayashi, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33,3354.
30. A. Borner, *Phosphorus Ligands in Asymmetric Catalysis*. Wiley VCH: Weinheim, **2008**.
31. Tesis licenciatura. Diego Pérez Martínez. Nuevos compuestos organoantimónicos conteniendo grupos aldehído protegidos, desprotección y complejación.
32. Cotton, F. A.; Wilkinson, G. "Química Inorgánica A avanzada" 4ta edición, Editorial Limusa, México, **1988**, pp 533-541.
33. Gillespie, R. J. *J. Chem- Ed.* **1963**, 40, 295.
34. Gillespie, R. J. *J. Chem- Ed.* **1970**, 47, 18.
35. Omae, I. *Chem. Rev.* **1979**, 79, 287
36. J. L. Musher. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, 8, 54
37. G. N. Lewis; Valence and the Structure of Atoms and Molecules; The Chemical Catalog Co: New York, N. Y, **1923**; Chapter 8.
38. I. Lagmuir. *Science* **1921**, 54, 59
39. R. E. Rundle. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, **69**, 1327-
40. G. Pimentel. *J. Chem. Phys.* **1951**, 19, 446
41. P. Von Ragué Van Scheyer. *Eng. News.* **1984**, 62, 4
42. R. J. Gillespie; E. A. Robinson. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 978
43. . Luan, J.; Zhang L.; Hu, Z. *Molecules.* **2011**, 16, 4191.
44. Briand, G. G.; Burford, N. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2601.
45. Dittes, U.; Vogel, E.; Kepler, B. K. *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 163, 345-364.
46. Iuchi, K.; Hatano, Y.; Yagura, T. *Biochem. Pharma.* **2008**, 76, 974-986.
47. - Longo, D. L.; Fauci. A. S.; Kasper, D. L.; Jameson, J. L.; Loscalzo, J. Harrison "Principios de Medicina Interna" 18ª edición, Editorial Mc. Graw. Hill, New York, **2012**.
48. Di Paola, A. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 3-29.
49. Li. E, Zhang, C.L, Qiang, L., Wenhua, Yin Shuangfeng, *Bismuth-Containing Semiconductor Photocatalysts*. Progress in Chemistry. 2010 p. 2282
50. Slikkerveer, A., Wolff, F. Medical Toxicology and Adverse Drug Experience. 1989, (4)5,303
51. Serfontein, W. J., Mekel, R. Research communications in chemical pathology and pharmacology 1979, 26(2),391

52. Moberg, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37,248
53. Keyes, M. C.; Chamberlain, B. M.; Caltagirone, S. A.; Halfen, J. A.; Tolman, W. B. *Organometallics*. **1996**, 17, 1984.
54. Hua-Kan, L.; Wang, X.; Su, X-C.; Zhu, S-R.; Chen, Y-T. **2001**, 384
55. Shopie, L. B.; Levason, W.; Reid, G. *Organometallic*. **2013**, 32, 2760.
56. Rat, C. I.; Silvestru, C.; Breunig, H. *J. Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 818.
57. Kakusawa, N.; Tobiyasu, Y.; Yasuike, S.; Yamaguchi, K.; Seki, H.; Kurita, J. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 2953.
58. Shopie, L. B.; Karagiannidis, L.; Levason, W.; Reid, G. *Organometallic*. **2011**, 30, 895.
59. (a) Levason, W.; Reid, G. In *Comprehensive Coordination Chemistry II*; McCleverty, J. A., Meyer, T. J., Eds.; Elsevier: **2004**, 1, p 377.
60. Werner, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2004, 43, 938.
61. (a) *Gmelin Handbuch der Anorganische Chemie*, 8th ed.; Springer-Verlag: New York, 1978; Bismuth-organic Compounds. (b) Akiba, K. Y.; Yamamoto, Y. In *Chemistry of Organic Arsenic, Antimony, and Bismuth Compounds*; Patai, S., Ed.; Wiley: New York, 1994; p 761. (c) Suzuki, H.; Matano, Y. In *The Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*; Norman, N. C., Ed.; Blackie: London, 1998; p 207. Schumann, H.; Eguren, L. J.
62. , L. J. *Organomet. Chem.* 1991, 403, 183.
63. b) Holmes, N. J.; Levason, W.; Webster, M. J. *Organomet. Chem.* 1997, 545- 546, 111. (c) Breunig, H. J.; Lork, E.; Rat, C. I.; Wagner, R. P. *J. Organomet. Chem.* 2007, 692, 3430. (d) Breunig, H. J.; Borrmann, T.;
64. Lork, E.; Moldovan, O.; Rat, C. I.; Wagner, R. P. *J. Organomet. Chem.* 2009, 694, 427.
65. Soran, A.; Breunig, H. J.; Lippolis, V.; Arca, M.; Silvestru, C. *Dalton Trans.* 2009, 77. (b) Balazs, L.; Breunig, H. J.; Lork, E.; Silvestru, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003, 1361. (c) Balazs, L.; Stanga, O.; Breunig, H. J.; Silvestru, C. *Dalton Trans.* 2003, 2237. (d) Breunig, H. J.; Koenigsmann, L.; Lork, E.; Philipp, N.; Nema, M.; Silvestru, C.; Soran, A.; Varga, R. A.;
66. Togni A., Halterman R.L., *Metallocenes. Synthesis, Reactivity Applications*, 1998, 685.
67. Van Staveren D. R., Metzler-Notle R., *Chem. Rev.*, 2004, 5931.
68. Sutcliffe O. B., Bryce M. R., *Tetrahedron Asymmetry*, 2003, 2297.
69. Fisher R. H., Jaouen G., *Organometallics*, 2003, 2166.
70. Kopf-Mater P., Kopf H., *Chem. Rev.*, 1987, 1137.
71. Vessieres A., Top S., Pigeon P., Hillard E., Boubeker L., Spera D., Jaouen G., *J. Med. Chem.*, 2005, 3937.
72. Snegur L. V., Simenel A. A., Nekrasov Y. S., Morzova E. A., Starikova Z. A., Peregudova S. M., Kuzmenko Y. V., Babin V. N., Ostrovskaya L. A., *J. Organomet. Chem.*, 2004, 2473.
73. Wasi N., Singh H. B., Gajanana A., Raichowdhary A. N., *Inorg. Chim. Acta*, 1987, 133.
74. Top S., Tang J., Vessieres A., Carrez C., Provot C., Jaouen G., *Chem. Commun.*, 1996, 955.
- 75.
76. Top S., Vessieres A., Leclercq G., Quivy J., Tang J., Vaissermann J., Huche M., Jaouen G., *Eur. J. Chem.*, 2003, 5223

77. T. Shimada, T. Kamei, H. Hosoi, M. Aoki, Y. Takamatsu, Jpn. Kokai Tokkyo Koho(2012). JP 2012188386 A 20121004.
78. R.C.J. Atkinson, V.C. Gibson, N.J. Long, A.J.P. White, *Dalton Trans.* **2010** 39 7540.
79. R.C.J. Atkinson, V.C. Gibson, N.J. Long, A.J.P. White, D.J. Williams, *Organometallics*. **2004** 2744.
80. P. Stepnicka, I. Cisarova, J. Schulz, *Organometallics*. **2011** 4393.
81. D. Pérez, P. Sharma, N. Rosas, A. Cabrera, J.L. Arias, F. del Rio Portilla, J. Vázquez, R. Gutiérrez, A. Toscano, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693
82. Vázquez, P. Sharma, A. Cabrera, A. Toscano, S. Hernández, J. Pérez, R. Gutiérrez, *J. Organomet. Chem.* **2007** , 692, 3486.
83. P. Sharma, J.G. López, C. Ortega, N. Rosas, A. Cabrera, C. Álvarez, A. Toscano, E. Reyes, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9, 82.
84. D. Pérez, P. Sharma, N. Rosas, A. Cabrera, I. Arellano, A. Toscano, S. Hernández. *Polyhedron* .**2009**, 28, 3115.
85. McDevitt M. R.; Finn, R. D.; Larson, M. D.; Scheinberg, D. A. *J. Nucl. Med.* **1999**, 40, 1722.
86. a) Anastas P. T., Warner J. C., *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford Science Publications, New York, 1998; b) Anastas P., Williamson T., *Green Chemistry, Frontiers in Benign Chemical Synthesis and Processes*, Oxford Science Publications, New York 1998.
87. a) Clark J. H., *Green Chem.*, 1999, 1. b) Clark J. H., *Chem. Brit.*, 1998, October, 43
88. Scott J. L., MacFarlane D. R., Raston C. L., Teoh M., *Green Chem.*, 2000, 123.
89. a) Toda F., *Acc. Chem. Res.*, 1995, 480; b) Toda F., *Synlett.*, 1993,
90. Rastogi R. P., Singh N. B., Singh R. P., *J. Solid State Chem.*, 1977, 191.
91. Raston C. L., Scott J. L., *Green Chem.*, 2000, 49.
92. Scott J. L., Raston C. L., *Green Chem.*, 2000, 245.
93. Cave G. W. V., Hardie M. J., Roberts B. A., Raston C. L., *Eur. J. Org. Chem.*, 2001, 3227.
94. Rothenberg G., Downie A. P., Raston C. L., Scott J. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 8701.
95. Schiff H., *Ann. Chem.*, 1864, 188.
96. Blackwood J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 510
97. Hammet L. P., "Physical Organic Chemistry" *Mc. Graw Hill Book Co. Inc. New York, N. Y.* 1940, 333.
98. Jencks W. P., *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, 475
99. Seebach D., Prelog V., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1982, 654
100. Dieck H., Dietrich J., *Chem. Ber.*, 1984, 694