



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO  
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
LICENCIATURA EN QUÍMICA**

**TESIS**

**ESTUDIOS DE REACTIVIDAD DE DERIVADOS  
DEL ÁCIDO DE MELDRUM HACIA COMPUESTOS  
HETEROCÍCLICOS ORGANOMETÁLICOS DE  
ESTAÑO**

**Para obtener el título de  
Licenciada en Química**

**PRESENTA**

**Esmeralda Zamora Martínez**

**Director**

**Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez**

**Pachuca de Soto, Hgo., México., noviembre 2025**



Mineral de la Reforma, Hgo., a 3 de noviembre de 2025

Número de control: ICBI-D/1914/2025  
Asunto: Autorización de impresión.

**MTRA. OJUKY DEL ROCÍO ISLAS MALDONADO**  
**DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH**

Con Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V, Artículo 51 Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio, le comunico que el Jurado asignado a la egresada de la Licenciatura en Química **Esmelada Zamora Martínez**, quien presenta el trabajo de titulación **“Estudios de reactividad de derivados del ácido de Meldrum hacia compuestos heterocíclicos organometálicos de estaño”**, ha decidido, después de revisar fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; dicho trabajo en la reunión de sinodales, **autorizar la impresión del mismo**, una vez realizadas las correcciones acordadas.

A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

**Presidente:** Dra. Noemí Andrade López

**Secretario:** Dr. J. Jesús Martín Torres Valencia

**Vocal:** Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez

**Suplente:** Dra. Susana Rojas Lima

Sin otro particular por el momento, reciba un cordial saludo.

Atentamente  
“Amor, Orden y Progreso”

Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez  
Director del ICBI



Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184  
Teléfono: 771 71 720 00 Ext. 40001  
dirección\_icbi@uah.edu.mx, vergarar@uah.edu.mx

“Amor, Orden y Progreso”



2025



uah.edu.mx

La presente tesis se realizó bajo la dirección del **Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez** y el asesoramiento de la **Dra. Jesús Viridiana García González** en el laboratorio 8 del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Esta tesis se realizó con el financiamiento del proyecto: “Análisis experimental y teórico de densidad de carga electrónica en heterociclos organometálicos estructuralmente diseñados para promover interacciones no-covalentes” Clave: A1-S-12381, aprobado en la convocatoria Ciencia Básica 2017-2018 del CONAHCyT.

Los resultados de esta investigación de tesis fueron publicados en la revista *Acta Cryst. C80* (2024) 357–365, con el título: “Synthesis of organotin(IV) heterocycles containing a xanthenyl group by a Barbier approach via ultrasound activation: synthesis, crystal structure and Hirshfeld surface analysis” y cuyos autores son: J. Viridiana García-González, José G. Alvarado-Rodríguez, Noemí Andrade-López, **Esmeralda Zamora-Martínez**, Vojtech Jancik, Diego Martínez-Otero. <https://doi.org/10.1107/S2053229624006946>

Agradezco el apoyo al Sistema Nacional de Investigadores del CONAHCyT por haber sido aceptada como ayudante de investigador nacional nivel 3, de mayo de 2023 a abril de 2024.

## Agradecimientos

Quiero agradecer a la persona más importante en mi vida, mi mamá, por ser mi inspiración eterna, por enseñarme el valor del trabajo duro y la perseverancia. Sin ti, nada de esto sería posible.

A mis sobrinas y sobrinos, especialmente a Regis y Janeth. Gracias por siempre motivarme y alentarme a perseguir mis sueños, ustedes fueron parte de mi motivación.

Gracias a mis hermanos y hermanas, por cada gesto de apoyo y por las palabras de aliento que me brindaron durante la adversidad. Gracias a mi papá por sus enseñanzas que, directa o indirectamente, formaron parte de mi camino académico.

También quiero agradecerle a mi novio Andy, por cada gesto de amor, por cada palabra de aliento y por cada abrazo reconfortante que me ha brindado. Tu capacidad para tranquilizarme en mis momentos de frustración y tu habilidad para sacarme una sonrisa en medio del caos son verdaderos tesoros que valoro más de lo que las palabras pueden expresar.

De igual forma, quiero agradecer al Dr. José Guadalupe, la Dra. Viri y a Gio, por su confianza en mí, su apoyo incondicional y su pasión por la ciencia, que han sido una fuente constante de inspiración y motivación en este proyecto.

A mis amigos, Aristeo, Eddi, Sam, Marian y Edgar por su compañerismo, sus consejos oportunos y su apoyo incondicional durante todos estos años de formación. Ustedes fueron mi familia lejos de casa.

A Dios, por acompañarme en cada estapa de este camino, brindándome guía, paciencia y la fortalece necesaria.

Y finalmente, pero no menos importante, quiero reconocer mi perseverancia ante todos los obstáculos y luchas constantes, incluso cuando las dudas se apoderaban de mi mente.

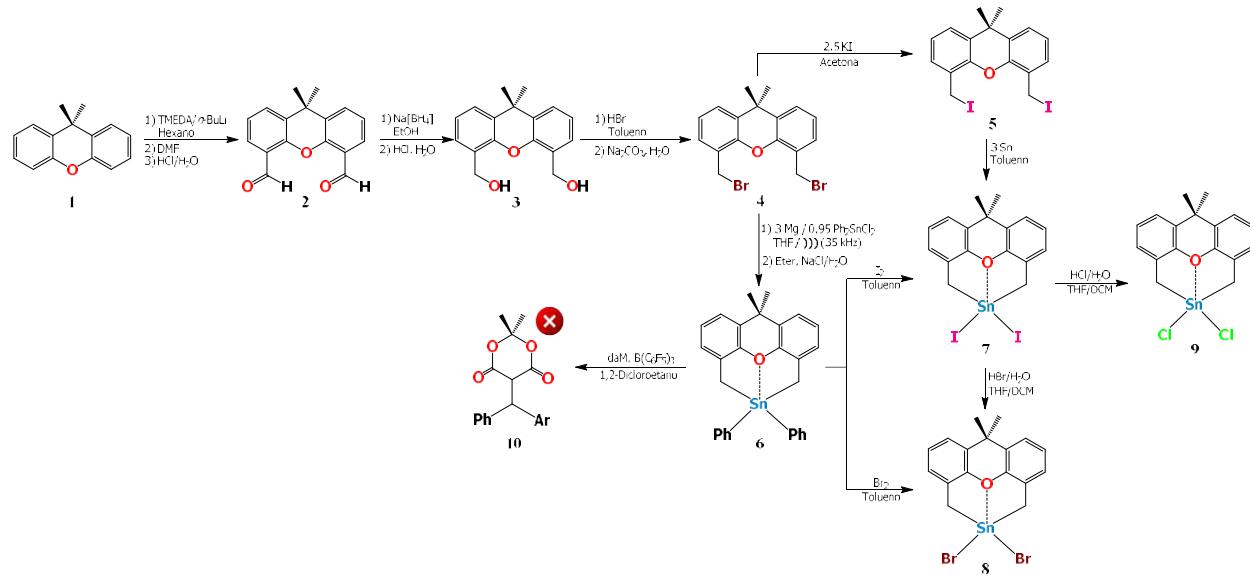
## Resumen

En el presente trabajo se describe la síntesis de los compuestos organometálicos de estaño  $[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnPh_2]$  (**6**) y  $[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnX_2]$  [ $X = Cl$  (**9**),  $Br$  (**8**),  $I$  (**7**)], estos últimos a través de rutas diferentes. La síntesis del heterociclo **6** se realizó mediante una reacción de Barbier utilizando  $Me_2C(C_6H_3CH_2Br)_2O$  (**4**),  $Ph_2SnCl_2$  y magnesio metálico. La primer estrategia para la obtención de los compuestos **7** y **8** fue hacer reaccionar el heterociclo **6** con halógenos elementales ( $I_2$ ,  $Br_2$ ) para llevar a cabo el intercambio de los grupos fenilo por los respectivos halogenuros. La segunda vía consistió en partir del compuesto **7**, sintetizado mediante la adición oxidativa del precursor diyodado  $\{Me_2C(C_6H_3CH_2I)_2O\}$  (**5**) con estaño metálico, y realizar reacciones de intercambio de halógeno utilizando los ácidos halohídricos  $HX_{ac}$  ( $X = Cl$ ,  $Br$ ). Los compuestos de organoestaño obtenidos fueron analizados mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de  $^1H$ ,  $^{13}C\{^1H\}$  y  $^{119}Sn\{^1H\}$ , así como por difracción de rayos-X de monocrystal (DRX).

Por otro lado, se llevaron a cabo pruebas de reactividad entre el compuesto **6** y el derivado del ácido de Meldrum ( $C_{13}H_{11}ClO_4$ ) utilizando  $B(C_6F_5)_3$ ; sin embargo, no se obtuvo el producto deseado.

Mediante el estudio de DRX del compuesto  $[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnPh_2]$  se demostró que el átomo de oxígeno tiene un comportamiento como base de Lewis (átomo donador), mientras que el átomo de estaño se comporta como un ácido de Lewis (átomo aceptor). Lo anterior origina que la geometría del átomo central sea descrita como tetraédrica distorsionada.

Se analizaron las superficies de Hirshfeld a temperatura ambiente (295 K) y baja temperatura (100 K) del heterociclo  $[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnPh_2]$ , en donde se observó que las principales interacciones intermoleculares que favorecen a la cohesión del cristal son las de tipo  $H\cdots H$  y  $C\cdots H/H\cdots C$ .



## **Lista de símbolos y abreviaturas**

A	Aceptor
Å	Angstrom ( $1 \times 10^{-8}$ cm)
D	Donador
daM	Derivados del ácido de Meldrum
DCM	Diclorometano
dd	Señal doble de dobles en RMN
ppm	Partes por millón
s	Señal simple (en RMN)
SH	Superficies de Hirshfeld
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
DRX	Difracción de rayos-X
THF	Tetrahidrofurano
δ	Desplazamiento químico

## Contenido

<b>1. Generalidades.....</b>	<b>2</b>
1.1. <i>Química organometálica</i> .....	2
1.2. <i>Xanteno y sus derivados</i> .....	2
1.3. <i>Hipervalencia</i> .....	4
1.3.1. <i>Compuestos heterocíclicos con hipervalencia</i> .....	5
1.3.2. <i>Interacciones transanulares</i> .....	7
1.4. <i>Interacciones no covalentes</i> .....	8
1.4.1. <i>Interacciones <math>\pi-\pi</math></i> .....	9
1.4.2. <i>Puentes de hidrógeno no clásicos</i> .....	9
1.4.3. <i>Superficies de Hirshfeld en cristales</i> .....	11
<b>2. Antecedentes.....</b>	<b>14</b>
2.1. <i>Compuestos organometálicos de estaño</i> .....	14
2.1.1. <i>Adición oxidativa a estaño metálico</i> .....	14
2.1.2. <i>Síntesis de halogenuros de estaño</i> .....	15
2.1.3. <i>Reacciones de Barbier para la obtención de compuestos organoestánicos con sustituyentes orgánicos</i> .....	16
2.2. <i>Propiedades nucleares del estaño</i> .....	17
2.2.1. <i>Isotopía del estaño</i> .....	17
2.2.2. <i>Desplazamiento químico en <math>^{119}\text{Sn}</math></i> .....	17
2.2.3. <i>Constantes de acoplamiento de <math>^{119}\text{Sn}</math></i> .....	20
2.3. <i>Ácido de Meldrum</i> .....	21
2.3.1. <i>Aplicaciones del ácido de Meldrum y sus derivados</i> .....	22
2.3.2. <i>Síntesis de derivados del ácido de Meldrum (daM)</i> .....	24
2.4. <i>Compuestos organoestánicos y su reactividad en adiciones conjugadas promovidas por <math>\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3</math></i> .....	25
<b>3. Objetivos.....</b>	<b>29</b>
3.1. <i>Objetivo general</i> .....	29
3.2. <i>Objetivos específicos</i> .....	29
<b>4. Desarrollo Experimental.....</b>	<b>31</b>
4.1. <i>Materiales y reactivos</i> .....	31
4.2. <i>Síntesis de compuestos orgánicos</i> .....	31
4.2.1. <i>Síntesis del compuesto <math>\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_3\text{CHO})_2\text{O}</math> (2)</i> .....	31
4.2.2. <i>Síntesis del compuesto <math>\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{OH})_2\text{O}</math> (3)</i> .....	32
4.2.3. <i>Síntesis del compuesto <math>\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{Br})_2</math> (4)</i> .....	33

4.2.4. <i>Síntesis del compuesto <math>Me_2C(C_6H_3CH_2I)_2</math> (5)</i> .....	34
4.3. <i>Síntesis de compuestos organometálicos de estaño</i> .....	34
4.3.1. <i>Síntesis del compuesto <math>[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnPh_2]</math> (6)</i> .....	35
4.3.2. <i>Síntesis del compuesto <math>[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnI_2]</math> (7)</i> .....	36
4.3.2.1. <i>Método A: Ruptura Selectiva de enlaces Sn–Ph</i> .....	36
4.3.2.2. <i>Método B: Adición oxidativa</i> .....	36
4.3.3. <i>Síntesis de compuesto <math>[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnBr_2]</math> (8)</i> .....	37
4.3.3.1. <i>Método A: Ruptura selectiva de enlaces Sn–C</i> .....	37
4.3.3.2. <i>Método B: Intercambio de halógeno</i> .....	38
4.3.4. <i>Síntesis del compuesto <math>[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnCl_2]</math> (9)</i> .....	39
4.3.4.1. <i>Método B: Intercambio de halógeno</i> .....	39
4.4. <i>Síntesis de los derivados del ácido de Meldrum</i> .....	40
4.4.1. <i>Procedimiento general</i> .....	40
4.5. <i>Pruebas de reactividad del compuesto 6 frente a dAM</i> .....	41
5. <i>Resultados y discusión</i> .....	44
5.1. <i>Resonancia Magnética nuclear</i> .....	46
5.2. <i>Resonancia Magnética nuclear de <math>^1H</math></i> .....	46
5.3.1. <i>RMN de <math>^1H</math> para compuestos orgánicos</i> .....	46
5.3.1.1. <i>RMN de <math>^1H</math> para el compuesto <math>Me_2C(C_5H_3CHO)_2</math> (2)</i> .....	46
5.3.1.2. <i>RMN de <math>^1H</math> del compuesto <math>Me_2C(C_6H_3CH_2OH)_2</math> (3)</i> .....	47
5.3.1.3. <i>RMN de <math>^1H</math> del compuesto <math>Me_2C(C_6H_3CH_2Br)_2</math> (4)</i> .....	48
5.3.1.4. <i>RMN de <math>^1H</math> del compuesto <math>Me_2C(C_6H_3CH_2I)_2</math> (5)</i> .....	49
5.3.2. <i>Compuestos organometálicos de estaño</i> .....	50
5.3.2.1. <i>RMN de <math>^1H</math> del compuesto <math>[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnPh_2]</math> (6)</i> .....	50
5.3.2.2. <i>RMN de <math>^1H</math> del compuesto <math>[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnI_2]</math> (7)</i> .....	51
5.2.5.1.1. <i>Método A: Ruptura selectiva de enlaces Sn–Ph</i> .....	51
5.3.2.2.1. <i>Método B: Adición oxidativa</i> .....	52
5.3.2.3. <i>RMN de <math>^1H</math> para el compuesto <math>[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnBr_2]</math></i> .....	53
5.3.2.3.1. <i>Método A: Ruptura selectiva de enlaces Sn–Ph.</i> .....	53
5.3.2.3.2. <i>Método B: Intercambio de halógeno</i> .....	54
5.3.2.4. <i>RMN de <math>^1H</math> del compuesto <math>[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnCl_2]</math> (9)</i> .....	55
5.3.2.4.1. <i>Método B: Intercambio de halógeno</i> .....	55
5.3.3. <i>RMN de <math>^1H</math> para derivados del ácido de Meldrum</i> .....	56
5.3.4. <i>RMN de <math>^1H</math> para pruebas de reactividad</i> .....	57

5.3.4.1. <i>RMN de <math>^1H</math> para las 5 pruebas de reactividad entre el compuesto <math>[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnPh_2]</math> y <math>C_{13}H_{11}ClO_4</math></i> .....	57
5.4. <i>Resonancia Magnética nuclear <math>^{13}C\{^1H\}</math></i> .....	59
5.4.1. <i>RMN <math>^{13}C\{^1H\}</math> para compuestos orgánicos</i> .....	59
5.4.1.1. <i>RMN de <math>^{13}C\{^1H\}</math> del compuesto <math>Me_2C(C_5H_3CHO)_2</math> (2)</i> .....	59
5.4.1.2. <i>RMN de <math>^{13}C\{^1H\}</math> del compuesto <math>MeC(C_6H_3CH_2OH)_2</math> (3)</i> .....	60
5.4.1.3. <i>RMN de <math>^{13}C\{^1H\}</math> del compuesto <math>MeC(C_6H_3CH_2Br)_2</math> (4)</i> .....	60
5.4.1.4. <i>RMN de <math>^{13}C\{^1H\}</math> del compuesto <math>MeC(C_6H_3CH_2I)_2</math> (5)</i> .....	61
5.4.2. <i>RMN <math>^{13}C\{^1H\}</math> para los compuestos organometálicos de estaño</i> .....	62
5.4.2.1. <i>RMN de <math>^{13}C\{^1H\}</math> del compuesto <math>[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnPh_2]</math> (6)</i> .....	62
5.4.2.2. <i>RMN de <math>^{13}C\{^1H\}</math> del compuesto <math>[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnI_2]</math> (7)</i> .....	63
5.4.2.2.1. <i>Método A: Ruptura selectiva de enlaces Sn-Ph</i> .....	63
5.4.2.2.2. <i>Método B: Adición oxidativa</i> .....	64
5.4.2.3. <i>RMN de <math>^{13}C\{^1H\}</math> del compuesto <math>[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnBr_2]</math> (8)</i> .....	65
5.4.2.3.1. <i>Método A: Ruptura selectiva de enlaces Sn-Ph</i> .....	65
5.4.2.3.2. <i>Método B: Intercambio de halógeno</i> .....	66
5.4.2.4. <i>RMN de <math>^{13}C\{^1H\}</math> del compuesto <math>[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnCl_2]</math> (9)</i> .....	67
5.4.2.4.1. <i>Método B: Intercambio de Halógeno</i> .....	67
5.5. <i>RMN de <math>^{119}Sn\{^1H\}</math></i> .....	69
5.5.1. <i>RMN de <math>^{119}Sn\{^1H\}</math> para los compuestos de tipo <math>[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnX_2]</math> (<math>X=Cl, Br, I</math>) por el método A y el compuesto <math>[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnPh_2]</math></i> .....	69
5.5.2. <i>RMN de <math>^{119}Sn\{^1H\}</math> para los compuestos de tipo <math>[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnX_2]</math> (<math>X=Cl, Br, I</math>) obtenidos por el método B y el compuesto <math>[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnPh_2]</math></i> .....	70
5.6. <i>Difracción de rayos-X de monocrystal</i> .....	71
5.7. <i>Superficies de Hirshfeld</i> .....	75
6. <i>Conclusiones</i> .....	81

# Generalidades

# 1. Generalidades

## 1.1. Química organometálica

Una de las ramas esenciales de la química es la química organometálica, la cual se enfoca en la exploración y comprensión de compuestos que contienen enlaces de tipo metal-carbono. Es importante destacar que no se consideran organometálicos aquellos compuestos en los que solo un átomo de un elemento metálico se une a un grupo de moléculas orgánicas a través de un átomo diferente al carbono, como sucede, por ejemplo, con el  $[\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4]$ .

El término "organometálico" es un poco más amplio, ya que también hace referencia a los enlaces que involucran carbono y elementos no metálicos, como el boro, fósforo, silicio y estaño.<sup>1</sup>

El primer compuesto organometálico fue descubierto por el químico danés William Christopher Zeise, quien logró aislar cristales amarillos estables tras colocar a reflujo una solución de etanol y tetracloruro de platino. Sin embargo, no fue hasta 1935 cuando se reveló la verdadera naturaleza del complejo, a través de un análisis de difracción de rayos X, que permitió conocer su estructura real y caracterizarlo como  $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .<sup>2</sup>

## 1.2. Xanteno y sus derivados

El xanteno (Figura 1) es un compuesto heterocíclico orgánico con fórmula molecular  $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O}$ . A 25 °C, presenta la apariencia de un sólido amarillo que es soluble en disolventes orgánicos. Este compuesto desempeña un papel crucial como intermediario en síntesis orgánica y se utiliza comúnmente como fungicida.<sup>3</sup>

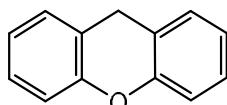


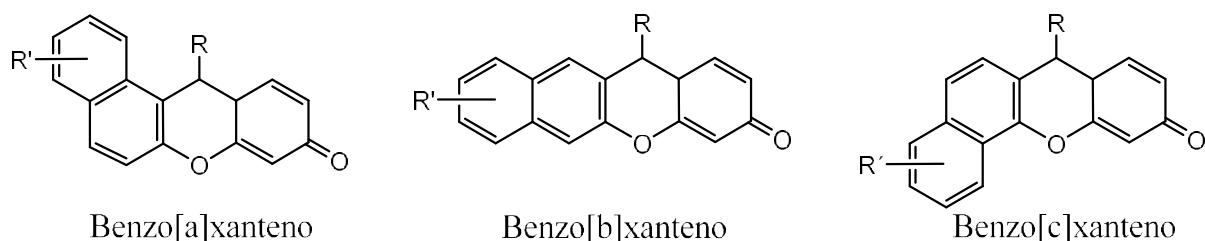
Figura 1. Estructura química del xanteno.

<sup>1</sup> Carriedo-Ule G.A., & Miguel-San José D. (1995) *Curso de iniciación a la química organometálica*. Publicación universitaria de Oviedo. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/libro?codigo=144925>. Acceso en marzo 2024.

<sup>2</sup> Huheey, J. E. (1997). *Química Inorgánica*. Principios de estructura y reactividad (4<sup>a</sup> edición). OUP. ISBN 970-613-162-0.

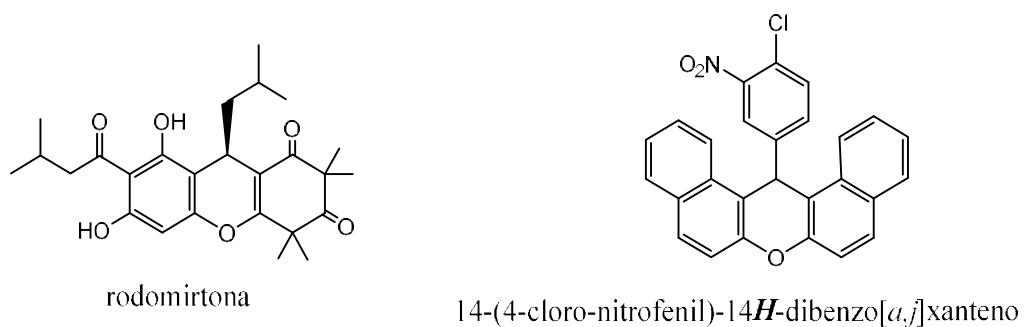
<sup>3</sup> CAS. Xanthene. CAS Common Chemistry. American Chemical Society. [https://commonchemistry.cas.org/detail?cas\\_rn=92-83-1](https://commonchemistry.cas.org/detail?cas_rn=92-83-1). Acceso en marzo 2024.

Un ejemplo de derivados del xanteno son los benzoxantenos (Figura 2), los cuales han generado un notable interés en la industria farmacéutica y en la biología, ya que desempeñan roles fundamentales como antivirales, antiespasmódicos, antituberculosos, antimicrobianos y anticancerígenos. Además, estos compuestos poseen propiedades fluorescentes que los hacen aptos para la visualización de biomoléculas y con aplicaciones en tecnología láser.<sup>4</sup>



**Figura 2.** Estructuras químicas de benzoxantenos.<sup>4</sup>

Así mismo, existen otros derivados del xanteno, como los fluorenos o aminoxantenos, los rodoles o aminohidroxixantenos, y las fluoronas o hidroxixantenos, los cuales han sido utilizados como tintes desde épocas muy antiguas. A partir de estos compuestos, se han sintetizado aún más derivados con el fin de estudiar su comportamiento y posibles aplicaciones, debido a la fluorescencia y fotopolimerización que presentan (Figura 3).<sup>5</sup>



**Figura 3.** Ejemplos de derivados de xanteno biológicamente activos: Rodomirtona (antibacteriano) y 14-(4-cloro-nitrofenil)-14H-dibenzo[*a,j*]xanteno (antiviral).<sup>4</sup>

<sup>4</sup> Choque-Zárate, D. C., Rodríguez-Álvarez, S., Palazón, J. M., & Dorta, R. L. (2019). Síntesis de derivados de xanteno en un líquido iónico. *Journal of Scientific Research*, 10(4), 23–25. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=7464978>.

<sup>5</sup> Neckers, D. C., & Valdés-Aguilera, O. M. (2007). Photochemistry of the Xanthene Dyes. *Advances in Photochemistry*, 315–394. doi:10.1002/9780470133491.ch4.

### 1.3. Hipervalencia

La expresión "molécula hipervalente" fue introducida por primera vez en 1969 por Musher. Este término hace referencia a moléculas que presentan un átomo central perteneciente a los grupos 13 al 18 de la tabla periódica y que exceden los ocho electrones en su capa de valencia en la representación de Lewis.<sup>6</sup> Para describir adecuadamente a estos compuestos, Akiba desarrolló la nomenclatura **N-A-L**; dicha nomenclatura sirve para clasificar a los compuestos de los grupos principales que muestran hipervalencia.<sup>7</sup>

- N representa el número de electrones de valencia del átomo central
- A es el símbolo químico del átomo central
- L es el número de ligantes enlazados al átomo central.



**Figura 4.** Compuesto general hipervalente con número de coordinación 5, tipo BPT o PBC (ax: posición axial; eq: posición ecuatorial; ba: posición basal; ap: posición apical).

Algunos ejemplos de compuestos que exhiben hipervalencia son  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SF}_6$  y  $\text{IF}_7$ . Los principales enfoques para explicar la hipervalencia son:

- La construcción de orbitales híbridos adecuados. A través de la teoría de enlace valencia se propuso la formación de orbitales híbridos  $sp^3d^n$  en el átomo central. Sin embargo, con los cálculos *ab initio*, se ha concluido que la participación de los orbitales *d* tiene un rol inferior en el enlace de las moléculas hipervalentes.<sup>8</sup>
- Mediante la construcción de orbitales con un alto carácter iónico, se propone el modelo de tres centros-cuatro electrones ( $3c-4e^-$ ) para aquellos elementos que carecen de orbitales

<sup>6</sup> Musher, J. L. (1969). The chemistry of hypervalent molecules. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 8(1), 54–68.

<sup>7</sup> Akiba, K. (1998). *Chemistry of hypervalent compounds*, 4–8. Wiley-VCH.

<sup>8</sup> Thiel, W., & Voityuk, A. (1992). Quantum-chemical studies of hypervalent systems. *International Journal of Quantum Chemistry*, 44(6), 807–829.

atómicos energéticamente adecuados (como los orbitales *d*). En este modelo, los electrones se distribuyen en los ligantes en lugar más que en el átomo central.<sup>9</sup>

- Un enfoque alternativo implica evitar el uso de los orbitales *d* en la formación de enlaces multicéntricos, y se basa en la teoría de orbitales moleculares. En moléculas neutras del grupo 14 o 15, el enlace tricéntrico se explica mediante la coordinación de un par de electrones libres de un átomo donador **D** hacia el  $\sigma^*$  del enlace **A**–**L**, formando así un sistema tricéntrico **D**→**A**–**L**.<sup>10</sup> En general se evidencia lo siguiente:
  1. El enlace puede ser formado por ligantes donadores que son más electronegativos que el átomo aceptor.
  2. Los sustituyentes más electronegativos que participan en el enlace hipervalente tienden a ocupar la posición axial, como ocurre en una geometría bipiramidal de base triangular.
  3. Las longitudes de enlace **A**–**L** en compuestos pentacoordinados suelen ser más largas que las que se presentan en moléculas tetraédricas, esto puede ser debido a que pueden tener un comportamiento de enlace secundario. Alcock fue el primero en acuñar este término.<sup>11</sup> Los enlaces secundarios tienen como característica principal que la distancia de enlace **D**→**A** es mayor a la suma de los radios covalentes pero menor a la suma de los radios de van der Waals entre los átomos **A** y **D** involucrados.

### 1.3.1. Compuestos heterocíclicos con hipervalencia

Los estudios sobre hipervalencia se han realizado principalmente en compuestos moleculares que incluyen elementos de los grupos 13 a 18, que funcionan como aceptores **A**, y también contienen átomos donadores **D**, tales como nitrógeno, fósforo, oxígeno o azufre, ubicados en posiciones

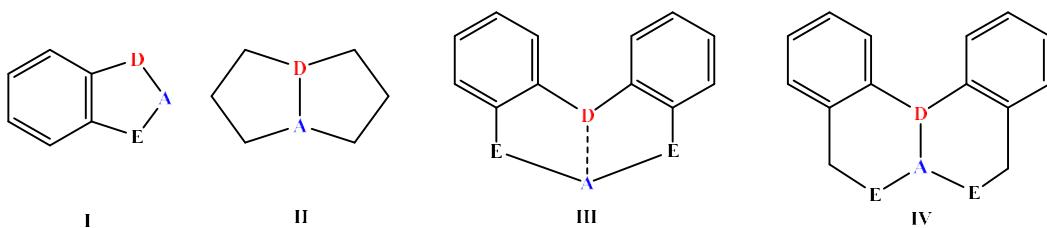
<sup>9</sup> Martin, J. C. (1983). The chemistry of hypervalent molecules. *Science*, 221(4611), 509–514

<sup>10</sup> Reedijk, J., Poeplmeier, K. R., & Laitinen, R. S. (2023). *Comprehensive inorganic chemistry* (Vol. 1, Secc. 1: Structure, bonding and reactivity in inorganic molecular systems). Elsevier.

<sup>11</sup> Alcock, N. W. (1990). *Bonding and structure* (pp. 25–27). Ellis Horwood

apropiadas, dando lugar a la formación de interacciones no covalentes de tipo **aceptor**←**donador** (**A**←**D**).<sup>12,13</sup>

En este contexto, se han analizado compuestos hipervalentes de los tipos I a IV, en los cuales se han observado diferentes formas de enlace entre el átomo aceptor **A** y el átomo donador **D** (Figura 5). Los del tipo II con **A** = Sn fueron descritos por Jurkshat y Tzsachach.<sup>14,15</sup>



**Figura 5.** Compuestos hipervalentes de elementos representativos pesados (**A** = Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi; **D** = O, S, N; **E** = O, S, N).

En estos compuestos se ha tomado ventaja de la fuerza de la unión **E**–**A** para estabilizar a las especies químicas.<sup>16</sup> Las diferentes situaciones de enlace **A**←**D** en los compuestos de los tipos I-IV han sido analizadas con base en los cambios estructurales de las geometrías locales esperadas para los átomos aceptores; estos análisis estructurales se han fundamentado en los resultados de numerosos estudios de difracción de rayos–X de monocristal.<sup>17</sup> Adicionalmente, para describir la naturaleza de la interacción transanular se han usado diversos métodos computacionales; entre estos métodos destacan los Hartree-Fock y los basados en la Teoría de Funcionales de la Densidad

<sup>12</sup> Silvestru, A., et al. (2015). Organotin(IV) compounds with heterocyclic ligands. *Journal of Organometallic Chemistry*, 784, 1–10.

<sup>13</sup> Baukov, Y. I., & Tandura, S. N. (2002). Hypervalent compounds of organic germanium, tin, and lead derivatives. En Z. Rappoport (Ed.), *The chemistry of organic germanium, tin and lead compounds*, 966–983. Wiley

<sup>14</sup> Jurkschat, K., Schilling, M., Muegge, C., Tzsachach, A., Meunier-Piret, J., Van Meersscher, M., Gielen, M., & Willem, R. (1988). Organotin compounds containing heterocyclic ligands. *Organometallics*, 7(1), 38–46.

<sup>15</sup> Jurkschat, K., Tzsachach, A., & Meunier-Piret, J. (1980). Crystal structure of organotin compounds with halogen substituents. *Journal of Organometallic Chemistry*, 315(1), 45–49.

<sup>16</sup> Cea-Olivares, R., et al. (2005). Organotin(IV) complexes: Synthesis and structure. *Coordination Chemistry Reviews*, 249(7–8), 859–865

<sup>17</sup> Romanenko, G. V., et al. (2014). Structures and properties of hypervalent tin compounds. *Inorganica Chimica Acta*, 418, 66–7.

(DFT), a través del cálculo de puntos críticos de enlace y de funciones de localización electrónica. Lo anterior ha permitido lograr una mayor comprensión de la naturaleza de este enlace.<sup>18</sup>

### 1.3.2. *Interacciones transanulares*

Una interacción transanular, es decir, una interacción a través de un anillo, ocurre cuando dos o más átomos en una molécula cíclica están a una distancia que es mayor a la esperada para un enlace covalente. Sin embargo, no existen enlaces químicos usuales (covalente o dativo) entre los átomos que presentan este tipo de interacción.

Debido a que esta interacción no forma un enlace estrictamente hablando, la proximidad entre los átomos o grupos que interactúan debe fortalecerse mediante cadenas lo suficientemente cortas que formen uno o más ciclos de tamaño medio (cinco o seis miembros). No obstante, esta interacción también puede estar presente en sistemas con enlaces dobles o conjugados.<sup>19</sup>

La interacción transanular modifica las propiedades en una molécula, puesto que influye en la conformación, ocasiona deformación en la molécula y cambia la distribución de electrones en sitios clave. Estas propiedades se pueden aprovechar para mejorar las interacciones en moléculas biológicas, así como para establecer prioridades en síntesis y desarrollar otros estudios experimentales.<sup>20</sup>

Los elementos pesados del grupo 14 se destacan por su considerable tamaño, baja electronegatividad y capacidad de modulación de acidez mediante un cambio en su entorno químico, lo que los convierte en aceptores de Lewis (A). Esta característica permite que, en particular, el átomo de estaño en sus estados de oxidación (II) y (IV) sea considerado como un candidato para establecer interacciones tanto intramoleculares como intermoleculares con bases de Lewis (D), en donde los átomos donadores sean átomos de oxígeno, azufre y nitrógeno. A continuación, se muestra un compuesto heterocíclico (Figura 6), en el cual el átomo de estaño

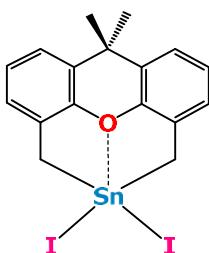
---

<sup>18</sup> Mejía-Rivera, F. J., et al. (2015). Crystal structure of hypervalent organotin derivatives. *Structural Chemistry*, 26(1), 189–195.

<sup>19</sup> Koutecky, J., & Paldus, J. (1963). Quantum chemical studies on transannular interaction. *Tetrahedron*, 19(2), 201–221. [https://doi.org/10.1016/s0040-4020\(63\)80017-4](https://doi.org/10.1016/s0040-4020(63)80017-4).

<sup>20</sup> Griffit, R., & Brenmer, J. B. (2023). Computational evaluation of N-based transannular interactions in some model fused medium-sized heterocyclic systems and implications for design. *Molecules*, 28(4), 1631. <https://doi.org/10.3390/molecules28041631>.

encuentra en un estado de oxidación IV y presenta una interacción transanular con el átomo de oxígeno.<sup>21</sup>



**Figura 6.** Compuesto heterocíclico organometálico de estaño(IV) que presenta interacción transanular.<sup>21</sup>

#### 1.4. *Interacciones no covalentes*

Las interacciones no covalentes entre moléculas son aquellas que dan lugar a la formación de un ensamble de moléculas, mientras que las interacciones covalentes entre átomos conducen a la formación de una molécula clásica. Las interacciones no covalentes también pueden denominarse como interacciones de van der Waals (vdW); sin embargo, esto ocurre únicamente cuando la interacción es de dispersión.<sup>22</sup>

El reconocimiento inicial de las interacciones no covalentes se atribuye a J. D. van der Waals en el siglo pasado, quien las utilizó para reformular la ecuación del estado de los gases reales.<sup>23</sup> Estas interacciones se originan cuando hay interacción entre multipolos permanentes, entre un multipolo permanente y un dipolo inducido, y entre un multipolo instantáneo variable en el tiempo y un dipolo inducido.

Es importante mencionar que, en general, las propiedades de una agrupación o ensamble molecular no se ven afectadas en comparación con las moléculas aisladas. Sin embargo, cuanto más fuerte sea una interacción no covalente entre las moléculas, mayores son los cambios en las propiedades

<sup>21</sup> Hernandez Mejia J. (2023). *Síntesis y caracterización estructural de precursores dihalogenados conteniendo un sistema rígido de xanteno y su uso en preparación de heterociclos organometálicos de estaño(IV)*. [Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo]. <http://dgsa.uaeh.edu.mx:8080/bibliotecadigital/handle/231104/3262>.

<sup>22</sup> Müller-Dethlefs, K., & Hobza, P. (2000). Noncovalent Interactions: A Challenge for Experiment and Theory. *Chemical Reviews*, 100(1), 143–168. doi:10.1021/cr9900331.

<sup>23</sup> Valderrama, J.O. (2010) El Legado de Johannes Diderik van der Waals y su Conferencia Nobel. *Información tecnológica*, Vol. 21 (5), 3-8. doi:10.1612/inf.tecnol.1053it.10.

del ensamble. Los cambios más pronunciados se observan en los sistemas con enlaces hidrógeno, y el cambio de las frecuencias de estiramiento tras la formación de un complejo puede llegar a ser de algunos centímetros recíprocos ( $\text{cm}^{-1}$ ). Por lo tanto, las interacciones no covalentes son más débiles que las interacciones covalentes, además tienen una energía de estabilización de unas pocas kilocalorías por mol con distancias intermoleculares de aproximadamente 2 Å.<sup>22</sup>

Las interacciones no covalentes se dividen en cinco grupos fundamentales que comprende interacciones electrostáticas, interacciones de dispersión (vdW), interacciones inducidas, interacciones hidrofóbicas e interacciones de repulsión estérica.

#### **1.4.1. *Interacciones $\pi$ – $\pi$***

Este tipo de interacción se agrupa con las interacciones de dispersión y es ligeramente más fuerte que otras interacciones no covalentes. Se presentan en sistemas aromáticos, donde la nube electrónica  $\pi$  puede distorsionarse con facilidad, dando lugar a interacciones dipolares inducidas entre anillos aromáticos. Estas se conocen como interacciones de apilamiento  $\pi$ – $\pi$  y ocurren cuando los planos de los anillos aromáticos se apilan paralelos entre sí, generalmente de forma desplazada, debido a la repulsión de las nubes electrónicas.<sup>21</sup>

En un intento por explicar el origen de las interacciones  $\pi$ – $\pi$ , desde hace mucho tiempo se han propuesto diversos modelos tales como el de donador-aceptor, el de transferencia de carga y el modelo solvofóbico. Sin embargo, el modelo actualmente aceptado fue propuesto por Hunter y Sanders en 1990. Su modelo está basado en la competencia entre contribuciones electrostáticas y de vdW, las cuales permiten explicar las geometrías observadas entre los anillos aromáticos y predecir las energías de interacción cuantitativas. De acuerdo con el modelo, el sistema aromático consiste en una región  $\sigma$ , a la cual se le asigna una carga positiva, situada entre dos regiones de densidad electrónica  $\pi$ , asignadas con cargas de  $-1/2$  cada una.<sup>24</sup>

#### **1.4.2. *Puentes de hidrógeno no clásicos***

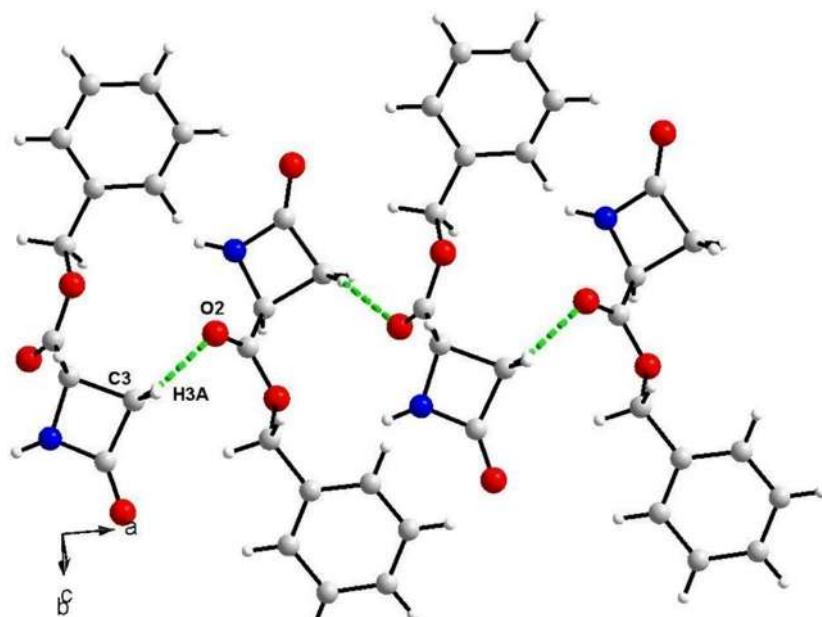
Los puentes de hidrógeno no clásicos se agrupan dentro de las interacciones electrostáticas, ya que su origen radica en la atracción entre polos de carga parcial opuesta. Este tipo de interacción involucra un átomo donador, al que está unido covalentemente el hidrógeno, y un átomo aceptor,

---

<sup>24</sup> Hunter, C. A., & Sanders, J. K. M. (1990). The nature of pi.-pi. Interactions. *Journal of the American Chemical Society*, 112(14), 5525–5534. doi:10.1021/ja00170a016.

hacia el cual se orienta dicho hidrógeno. Se denomina *no clásicos* porque incluyen a los enlaces C–H···X, y C–H···π, donde X es un átomo electronegativo y π un anillo aromático. Estos enlaces suelen ser de menor fuerza que los enlaces de hidrógeno convencionales, pero siguen contribuyendo significativamente a la estabilidad estructural de los sistemas moleculares.<sup>22</sup>

Como ejemplo de lo anterior, en la (S)-4-benciloxicarbonil-2-azetididona (Figura 7) se puede observar un puente de hidrógeno no clásico intermolecular, en el cual están implicados los átomos C3–H3A y el átomo O2 del grupo carbonilo (C3–H3A···O2) con distancia y ángulo de 2.53 Å y 165°, respectivamente.<sup>25</sup>



**Figura 7.** Puente de hidrógeno no clásico entre los átomos (C3–H3A···O2) presentes en la (S)-4-benciloxicarbonil-2-azetididona.<sup>34</sup>

<sup>25</sup> Davila, M. *Estructura molecular y cristalina de la (S)-4-benciloxicarbonil-2-azetididona y de la (S)-4-dodeciloxicarbonil-2-azetididona*. [Tesis de licenciatura, Universidad de Los Andes]. ULA, Venezuela. [http://bdigital.ula.ve/storage/pdftesis/pregrado/tde\\_archivos/30/TDE-2009-09-09T15:28:01Z-607/Publico/IIparte.pdf](http://bdigital.ula.ve/storage/pdftesis/pregrado/tde_archivos/30/TDE-2009-09-09T15:28:01Z-607/Publico/IIparte.pdf).

### 1.4.3. Superficies de Hirshfeld en cristales

La superficie de Hirshfeld surgió de un intento de definir el espacio ocupado por una molécula en un cristal con el fin de dividir la densidad de electrones del cristal en densidad de electrones por fragmentos moleculares.

El análisis supramolecular de las superficies de Hirshfeld se ha convertido en una herramienta valiosa para analizar las interacciones intermoleculares, ya que proporciona información acerca de los diferentes tipos de interacciones no-covalentes (ion–ion, ion–dipolo, dipolo–dipolo, de van der Waals, interacciones  $\pi$ – $\pi$  de apilamiento, puentes de hidrógeno, entre muchas otras) presentes dentro de una estructura cristalina, permitiendo visualizar, explorar, analizar y cuantificar las interacciones para entender cómo las especies moleculares se mantienen unidas en un arreglo cristalino.

Estas superficies se colorean según la distancia desde la superficie hasta la posición de los átomos, ya sea dentro o fuera de ella, con base en las definiciones siguientes:  $d_i$  es la distancia desde un punto en la superficie hasta el átomo interno más cercano,  $d_e$  corresponde a la distancia de un punto en la superficie hasta el átomo externo más cercano y  $d_{norm}$  es la combinación de diferencias ( $d_i$  y los radios de vdW, y  $d_e$  y los radios atómicos de vdW).<sup>26</sup>

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - r_e^{vdW}}{r_e^{vdW}}$$

Estos valores son mapeados sobre la superficie de Hirshfeld utilizando un esquema de colores rojo, blanco y azul:

- Las regiones rojas son valores negativos de  $d_{norm}$  y corresponden a contactos más cercanos.
- Las regiones blancas corresponden a un valor de  $d_{norm}$  igual a cero ya que son los mismos valores de distancia de contactos.
- Las regiones azules son valores positivos de  $d_{norm}$  y corresponden a contactos más largos.<sup>27</sup>

<sup>26</sup> Steed, J. W., & Atwood, J. L. (2013). *Supramolecular Chemistry* (2<sup>a</sup> ed.) John Wiley & Sons.

<sup>27</sup> Draman, R., & Mohd Yusof, M. (2021). Hirshfeld Surface Investigation of Intermolecular Interaction of N-Aroyl-N'-(2- pyridyl)thiourea Derivatives. *ASM Sc. J.*, 15, 1-7.



Contacto mayor  $d_{norm}$

Contacto igual a  $d_{norm}$

Contacto menor a  $d_{norm}$

El empaquetamiento del cristal también se puede ver en forma de un gráfico de huellas dactilares bidimensionales; estos gráficos permiten cuantificar las contribuciones dadas por las interacciones intermoleculares de distancias cortas en las moléculas y el área relativa que ocupa cada una de estas interacciones.

# Antecedentes

## 2. Antecedentes

### 2.1. Compuestos organometálicos de estaño

El desarrollo de la química de los compuestos de organoestaño ha sido muy extenso; su ubicación en el grupo 14 permite asumir que puede formar cuatro enlaces covalentes.<sup>28,29</sup> Sin embargo, se han diseñado estrategias para promover el aumento en el número de coordinación hacia el átomo de estaño, lo que permite obtener compuestos de organoestaño hipervalentes.<sup>30</sup> Es importante señalar que la síntesis de compuestos de organoestaño implica recorrer una extensa ruta de precursores, los cuales se obtienen a partir de diferentes condiciones de reacción.

#### 2.1.1. Adición oxidativa a estaño metálico

Una de las reacciones más importantes para la obtención de compuestos organometálicos de estaño es la adición oxidativa o síntesis directa. Esta reacción consiste en la ruptura del enlace R–X (del precursor orgánico) para adicionar los grupos R y X al átomo de estaño. Durante el proceso, tanto R como X suelen ganar un electrón en el proceso para convertirse en ligantes aniónicos (Esquema 1). El átomo de estaño experimenta una oxidación al donar los electrones necesarios para la formación de estos enlaces. Así, el estado de oxidación, el número de coordinación y el conteo de electrones del metal en el complejo aumentan en dos unidades por cada enlace R–X durante la adición oxidativa.<sup>31</sup>



Esquema 1. Reacción de adición oxidativa.

En la adición oxidativa, se añaden dos ligantes al metal (Esquema 2). Para que esto suceda, es necesario que existan sitios de coordinación vacíos y orbitales adecuados disponibles para la

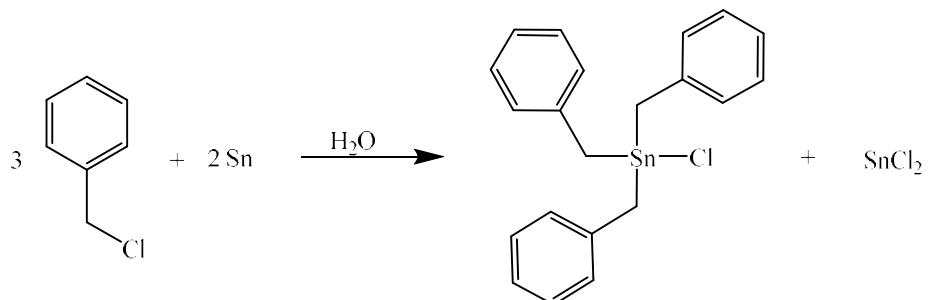
<sup>28</sup> Munguia, T., López-Cardoso, M., Cervantes-Lee, F., & Pannell, K. H. (2007). *Inorganic Chemistry*, 46(4), 1305–1314. <https://doi.org/10.1021/ic0618821>.

<sup>29</sup> Varga, R. A., Jurkschat, K., & Silvestru, C. (2008). *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2008(8), 708–716. <https://doi.org/10.1002/ejic.200700987>.

<sup>30</sup> Musher, J. I. (1969). *Angewandte Chemie International Edition in English*, 8, 54. <https://doi.org/10.1002/anie.196900541>.

<sup>31</sup> Roberts, J., & Caserio, M. (1977). Properties of organometallic compounds. En *Basic principles of organic chemistry*. W. A. Benjamin.

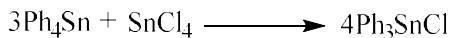
formación de enlaces. También es necesario que el metal, en su estado de oxidación “n”, pueda alcanzar su estado de oxidación “n+2”. La adición oxidativa se ve favorecida por ligantes donadores fuertes porque tienden a estabilizar el estado oxidado del metal.



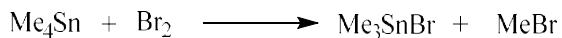
**Esquema 2.** Síntesis de un compuesto organoestánico mediante adición oxidativa.<sup>32</sup>

### 2.1.2. Síntesis de halogenuros de estaño

Es importante señalar que el método más común para sintetizar halogenoorganostanatos implica el intercambio de ligantes de tetraalquilestanatos con halogenuros de estaño(IV). Este proceso, conocido como reacción de redistribución, no altera los estados de oxidación del átomo central. En esta reacción, se forman selectivamente trialquilhaloestanos, dialquildihaloestanos y alquiltrihaloestanos.



La forma alternativa para la síntesis de trialquilbromoestanatos o trialquilyodoestanatos es la ruptura selectiva de los enlaces Sn–C de los tetraalquilestanatos con bromo o yodo molecular.<sup>33</sup>

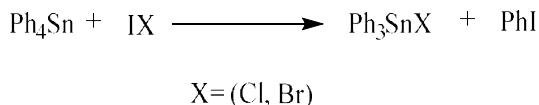


Otro ejemplo de la ruptura de enlaces Sn–C se puede observar en la reacción de halogenación del tetrafenilestaño con monocloruro de yodo para obtener clorotrififenilestaño.<sup>34</sup>

<sup>32</sup> Sissido, K., Takeda, Y., & Kinngawa, Z. (1961). *Journal of the American Chemical Society*, 83, 538. <https://doi.org/10.1021/ja01463a020>.

<sup>33</sup> Komiya, S. (1997). Group 14 (Si, Sn, Ge) Metal Compounds. En *Synthesis of Organometallic Compounds*, 412-420. Wiley.

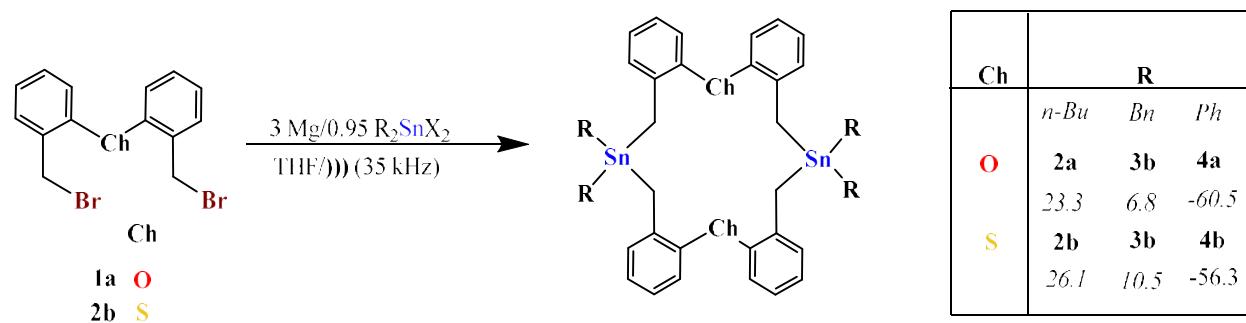
<sup>34</sup> Folaranmi, A., McLean, R. A. N., & Wadibia, N. (1974). The reaction of iodine monochloride and monobromide with tetraorganotins. *Journal of Organometallic Chemistry*, 73(1), 59–66. doi:10.1016/s0022-328x(00)80381-2.



### 2.1.3. Reacciones de Barbier para la obtención de compuestos organoestánicos con sustituyentes orgánicos

La reacción de Barbier tiene 100 años de antigüedad y ha sido muy investigada. Su nombre se le atribuye a su creador, Philippe Antoine Françoise Barbier, quien fue director de doctorado de Victor Grignard. La reacción ocurre entre un halogenuro de alquilo y un grupo carbonilo en presencia de magnesio, estaño, aluminio, zinc, indio o sus sales. Esta reacción es muy similar a la de Grignard con la diferencia de que en la reacción de Barbier todos los reactivos pueden mezclarse desde un inicio e incluso puede utilizarse disolvente que contenga humedad.<sup>35, 36</sup>

Se ha reportado la síntesis de macroeterociclos de organoestaño(IV) con diversos tipos de sustituyentes orgánicos. La obtención de dichos compuestos se realizó mediante una reacción tipo Barbier con activación sonoquímica. Para llevar a cabo esta reacción, se utiliza un precursor dibromado, magnesio metálico, THF anhidro y diversos compuestos de fórmula  $\text{R}_2\text{SnX}_2$ , donde R representa el grupo orgánico que se desea introducir.<sup>37</sup>



**Esquema 3.** Síntesis de macroheterociclos de organoestaño IV mediante una reacción de Barbier y su valor de desplazamiento de RMN de  $^{119}\text{Sn}$ . Esquema obtenido y editado de la referencia 37.

<sup>35</sup> Premios Nobel y compuestos organometálicos. (2011). *Revista Peruana De Química e Ingeniería Química*, 14(1 y 2), 53-61. <https://revistasinvestigacion.unmsm.edu.pe/index.php/quim/article/view/4593>. Acceso en marzo 2024.

<sup>36</sup> Duarte-León, N. G., Alvarado-Rodríguez, J. G., García-González, J. V., & Andrade-López, N. (2023). Reacciones de Grignard: más de cien años de relevancia. *Pádi: Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingeniería del ICBI*, 11(21), 24–30. <https://doi.org/10.29057/icbi.v11iNo21.10933>

<sup>37</sup> García-González, J. V., Alvarado-Rodríguez, J. G., Andrade-López, N., et al. (2024).  $^{119}\text{Sn}$  NMR characterization, X-ray structural studies, and Hirshfeld surface analysis of organotin(IV) macroheterocycles synthesized by a Barbier approach via ultrasound activation. *Structural Chemistry*, 35, 659–667. <https://doi.org/10.1007/s11224-023-02222-z>.

Esta investigación sugiere que precursores dihalogenados que contengan un sistema rígido, como el de xanteno, podrían ser candidatos adecuados para llevar a cabo reacciones de Barbier. Esto permitiría establecer el enlace directo a con el átomo de. Por último, existe un método de síntesis bien establecido para formar enlaces Sn–C que implica el tratamiento de cloruro de estaño(IV) con reactivos de Grignard o alquillitio. Este procedimiento conduce a la formación de compuestos de tetraorganoestaño simétricos.<sup>33</sup>

## 2.2. Propiedades nucleares del estaño

### 2.2.1. Isotopía del estaño

El estaño cuenta con varios isótopos; <sup>115</sup>Sn, <sup>117</sup>Sn y <sup>119</sup>Sn son isótopos con núcleos magnéticamente activos en RMN con un espín de  $-1/2$  (Tabla 1). La abundancia de <sup>117</sup>Sn y <sup>119</sup>Sn es considerablemente alta, y su sensibilidad en RMN es adecuada para obtener la mayoría de los espectros de RMN. El valor mayor de la relación giromagnética de <sup>119</sup>Sn hace que sea preferido en estudios de RMN, permitiendo la obtención de espectros en un tiempo razonable, tanto en disolución como en estado sólido.<sup>38</sup>

**Tabla 1.** Propiedades de los núcleos <sup>115</sup>Sn, <sup>117</sup>Sn y <sup>119</sup>Sn.

Isótopo	Abundancia natural (%)	Momento magnético ( $\mu/\mu_N$ )	Relación giromagnética ( $\gamma^{10} \text{ rad T}^{-1} \text{ S}^{-1}$ )	Frecuencia de RMN (MHz) <sup>a</sup>	Receptividad relativa D ( <sup>13</sup> C) <sup>c</sup>
<sup>115</sup> Sn	0.35	-1.582	-8.014	130.8748	0.7
<sup>117</sup> Sn	7.61	-1.723	-9.589	142.5288	19.5
<sup>119</sup> Sn	8.58	-9.589	-10.0318	149.1624	25.2

<sup>a</sup> con respecto a <sup>1</sup>H = 400 MHz, <sup>b</sup> relativo a <sup>1</sup>H, <sup>c</sup> relativo a <sup>13</sup>C.

Las condiciones para la frecuencia de operación son de 142.52 MHz para <sup>117</sup>Sn o 149.16 MHz para <sup>119</sup>Sn en un instrumento de RMN con frecuencia de 400 MHz.

### 2.2.2. Desplazamiento químico en <sup>119</sup>Sn

Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) de <sup>119</sup>Sn cubren un intervalo de aproximadamente 6500 ppm, desde aproximadamente +4000 a -2500 ppm, referido al  $\delta^{119}\text{Sn}$  de SnMe<sub>4</sub> que se toma como 0.0. Este desplazamiento tan grande indica una alta variabilidad de este parámetro, incluso a pequeños

<sup>38</sup> Rosman, K. J. R., & Taylor, P. D. (1998). *Pure and Applied Chemistry*, 70, 217–235. <https://doi.org/10.1351/pac199870010217>

cambios estructurales. A continuación, en la Tabla 2 se muestra más ejemplos de compuestos que contienen estaño y su respectivo desplazamiento.

**Tabla 2.** Desplazamiento químico de algunos compuestos de organoestaño.

Compuesto	$\delta$	Compuesto	$\delta$
Me <sub>4</sub> Sn	0	Me <sub>3</sub> SnCl	+164
Et <sub>4</sub> Sn	+1	Me <sub>3</sub> SnBr	+128
Bu <sub>4</sub> Sn	-12	Me <sub>3</sub> SnI	+39
Ph <sub>4</sub> Sn	-137	Me <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub>	+137
Me <sub>3</sub> SnH	-105	Me <sub>2</sub> SnBr <sub>2</sub>	+70
MeSnH <sub>3</sub>	-346	Me <sub>2</sub> SnI <sub>2</sub>	-159
(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> S	+94	Ph <sub>3</sub> SnCl	-45
(Bu <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> S	+82	Ph <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub>	-32
(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> Te	-60	PhSnCl <sub>3</sub>	-63

El análisis del valor de  $\delta$  de <sup>119</sup>Sn proporciona datos acerca de las relaciones entre un soluto y el disolvente, así como sobre procesos de autoasociación, disociación e interacciones de coordinación. A medida que la electrodonación de los grupos alquilo aumenta, el átomo de estaño se protege gradualmente, lo que se refleja en un desplazamiento químico hacia frecuencias más bajas. La sustitución de los grupos alquilo en compuestos de organoestaño R<sub>n</sub>SnX<sub>4-n</sub> por sustituyentes vinilo, alilo o arilo conlleva un desplazamiento hacia la región de protección. Este fenómeno se atribuye a la polarizabilidad inherente de estos grupos.<sup>39</sup> Además, el valor del desplazamiento químico también está influenciado por la naturaleza de los grupos ligados X, que desprotegen al átomo de estaño. Conforme aumenta la electronegatividad de estos grupos, la señal se desplaza hacia frecuencias más altas, como se muestra en la figura 8.

<sup>39</sup> Kennedy, J. D., & McFarlane, W. (1974). *Reviews on Silicon, Germanium, Tin and Lead Compounds*, 1, 235.

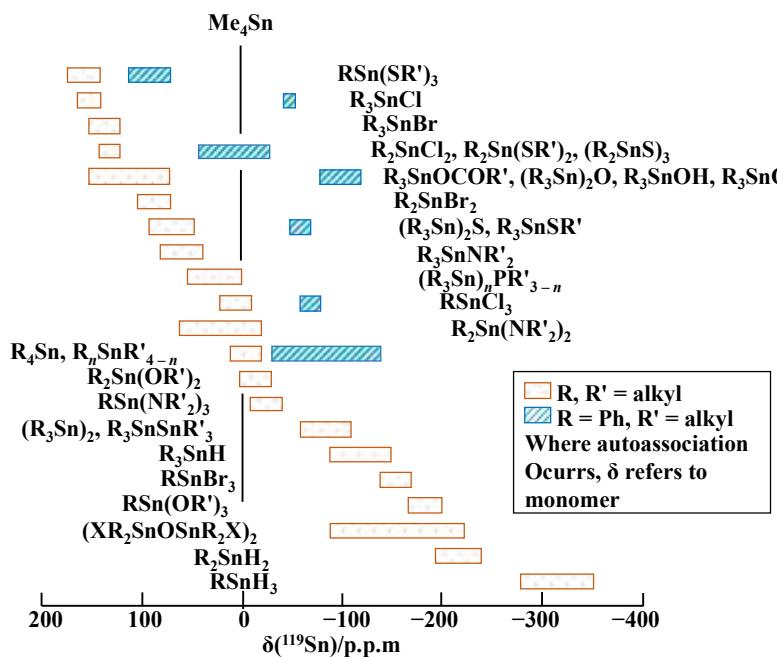


Figura 8. Desplazamientos químicos de compuestos de organoestaño  $\text{R}_n\text{SnX}_{4-n}$ .<sup>28</sup>

Es relevante resaltar que el desplazamiento químico de  $^{119}\text{Sn}$  se ve afectado cuando aumenta el número de coordinación del átomo de estaño, por ejemplo, de cuatro a cinco o de seis a siete, lo que resulta en una protección del átomo. Este efecto puede ser provocado mediante la adición de un disolvente coordinante a una disolución de un compuesto de organoestaño. Por ejemplo, en una proporción 1:1 de una mezcla de  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ /piridina en  $\text{CCl}_4$ , se observa que la señal aparece a +159 ppm, mientras que un aumento en la proporción a 1:2 la desplaza a -9 ppm, debido a la formación de un aducto pentacoordinado (Figura 9).<sup>40</sup>

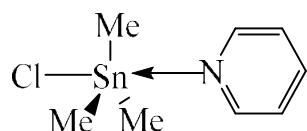


Figura 9. Aducto  $\text{Me}_3\text{SnClPy}$ .

<sup>40</sup> Smith, L. (1972). [Tesis doctoral, Universidad de Londres].

Es relevante destacar que se han reportado intervalos donde los valores de  $\delta$  en  $^{119}\text{Sn}$  se han correlacionado con el número de coordinación,<sup>41, 42</sup> estos intervalos se muestran en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Relación entre los valores de  $\delta$  con el número de coordinación de una molécula.

Tipo de especie	$\delta$
Especie tetracoordinadas	+200 a -60 ppm
Especies pentacoordinadas	-90 a -190 ppm
Especies hexacoordinadas	-200 a -400 ppm
Especies heptacoordinadas	Menores a -400 ppm

Los intervalos son empleados como referencia, ya que el número de coordinación depende de diversos factores. Sin embargo, es evidente que a medida que aumenta el número de coordinación, el desplazamiento químico de  $^{119}\text{Sn}$  se sitúa en regiones de mayor protección, lo que se refleja en valores más negativos.

### 2.2.3. Constantes de acoplamiento de $^{119}\text{Sn}$

Con el desarrollo de diversos experimentos de compuestos organometálicos de estaño se ha encontrado que las constantes de acoplamiento están ampliamente relacionadas con la interacción de los espines nucleares de estaño con hidrógeno a dos enlaces [ $^2J_{(\text{H}-^{119}\text{Sn})}$ ] y los espines nucleares de estaño con carbono a un enlace [ $^1J_{(\text{C}-^{119}\text{Sn})}$ ].<sup>43</sup> Así, es posible observar señales satélites en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , como consecuencia del acoplamiento con los núcleos de  $^{117}\text{Sn}$  y  $^{119}\text{Sn}$ ; los dobletes internos, que presentan una  $J$  menor, están asociados al isótopo más ligero ( $^{117}\text{Sn}$ ), mientras que los dobletes externos se relacionan con el isótopo más pesado ( $^{119}\text{Sn}$ ). A partir de los valores de las constantes de acoplamiento obtenidos de los espectros de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , es posible calcular la relación  $J_{(\text{C}-^{119}\text{Sn})}/J_{(\text{C}-^{117}\text{Sn})}$ ; este valor debería ser muy cercano al cociente de las dos constantes giromagnéticas [ $\gamma_{(\text{C}-^{119}\text{Sn})}/\gamma_{(\text{C}-^{117}\text{Sn})} = 1.0462$ ].<sup>44</sup>

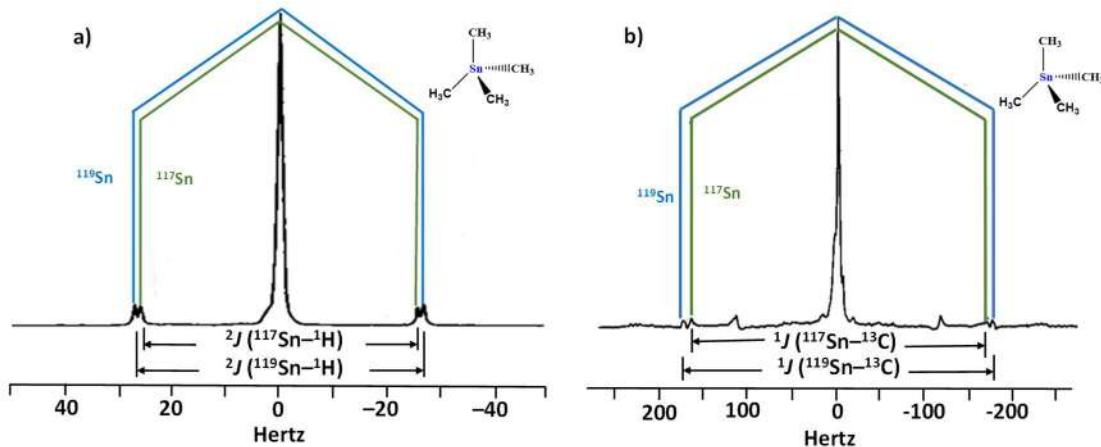
En la imagen 10 se muestran los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{119}\text{Sn}$  de RMN para el compuesto  $\text{Me}_4\text{Sn}$ , en la cual se puede visualizar las señales satélite correspondientes.

<sup>41</sup> Otera, J., Hinoishi, T., & Okawara, R. J. (1980). *Journal of Organometallic Chemistry*, 202, 93. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)84742-8](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)84742-8).

<sup>42</sup> Otera, J. (1981). *Journal of Organometallic Chemistry*, 221, 57. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)87065-5](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)87065-5).

<sup>43</sup> Harris, R. K., Kennedy, J. D., & McFarlane, W. (1978). *NMR and the periodic table*. Academic Press.

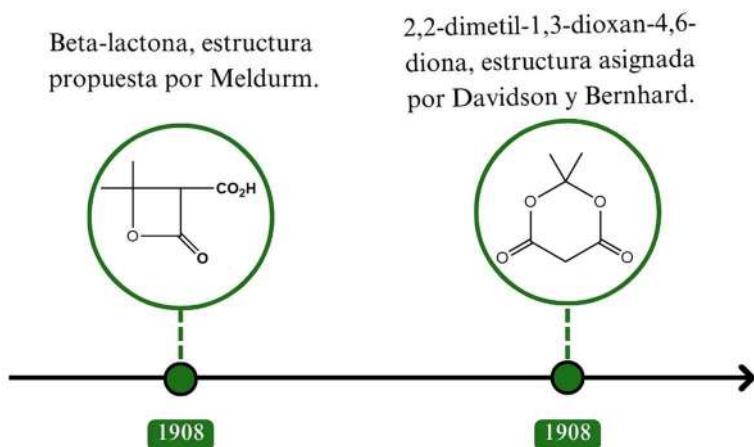
<sup>44</sup> Davies, A. G. (2004). *Organotin chemistry* (Vol. 2, Cap. 2). Wiley-VCH.



**Figura 10.** a) Espectro de  $^1\text{H}$  mostrando las características señales dobles del acoplamiento de  $^2J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn})$  y  $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn})$ . b) Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  mostrando las señales de acoplamiento  $^1J(^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$  y  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ . Extraído y editado de la referencia 44.

### 2.3. Ácido de Meldrum

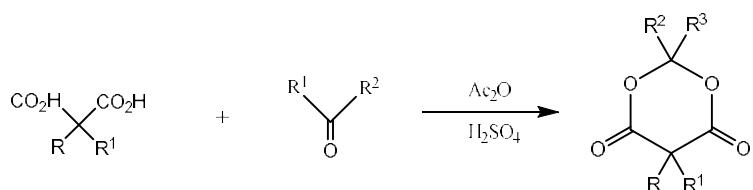
En 1908, A. N. Meldrum informó que al condensar ácido malónico con acetona en acetato anhídrido que contenía una pequeña cantidad de ácido sulfúrico se obtenía un sólido cristalino blanco con la fórmula  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ . Meldrum identificó erróneamente la estructura de este compuesto como una beta-lactona con un grupo carboxilo libre. No obstante, fueron Davidson y Bernhard quienes asignaron correctamente la estructura de este compuesto como 2,2-dimetil-1,3-dioxan-4,6-diona (Figura 11). Este compuesto exhibe propiedades similares a otras sustancias cíclicas, como la dimedona y el ácido barbitúrico.<sup>45</sup>



**Figura 11.** Proceso cronológico de la asignación de estructura para el ácido de Meldrum.

<sup>45</sup> McNab, H. (1978). Meldrum's acid. *Chemical Society Reviews*, 7(3), 345. <https://doi.org/10.1039/cs9780700345>.

La síntesis original y generalizada de la 1,3-dioxan-4,6-diona se resume en el Esquema 4. No obstante, también es posible sintetizar este compuesto mediante la condensación de cetonas alifáticas o aromáticas, así como aldehídos arílicos. A pesar de la novedad de la reacción, su mecanismo aún no ha sido elucidado completamente.<sup>46</sup>



**Esquema 4.** Síntesis generalizada de 1,3-dioxa-4,6-diona.

Esquema obtenido y editado de la referencia 46.

El ácido de Meldrum, con un  $pK_a$  de 4.83, exhibe una acidez similar a la del ácido acético ( $pK_a$  de 4.76) y es diez veces más ácido que los ésteres malónicos cílicos. Estas propiedades también son compartidas con la dimenona y el ácido barbutírico. A diferencia de la dimenona, que predominantemente existe en disolución como el tautómero monoeno, el ácido de Meldrum se encuentra casi en su totalidad en forma de dicetona. Sus propiedades químicas están determinadas por su susceptibilidad al ataque nucleofílico en las posiciones 4 y 6. Sin embargo, en la posición 5 podría tener lugar un ataque electrofílico, lo que podría resultar en la pérdida fácil de un ión hidrógeno del metileno, provocando la formación de un enlace doble entre este y uno de los carbenos adyacentes, generando una carga negativa en el oxígeno correspondiente. El anión resultante se estabiliza mediante resonancia, de modo que el enlace doble se deslocaliza y cada oxígeno de los carbonilos tiene una carga formal de  $-1/2$ .<sup>45</sup>

### 2.3.1. *Aplicaciones del ácido de Meldrum y sus derivados*

El ácido de Meldrum desempeña un papel fundamental en la síntesis orgánica como consecuencia de su alta capacidad como agente acilante, atribuida a su alto poder electrofílico y de adición. Estas propiedades permiten que el ácido de Meldrum experimente una sustitución acíclica en

<sup>46</sup> Meldrum, A. N. (1908). LIV.—A  $\beta$ -lactonic acid from acetone and malonic acid. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 93, 598–601. <https://doi.org/10.1039/ct9089300598>.

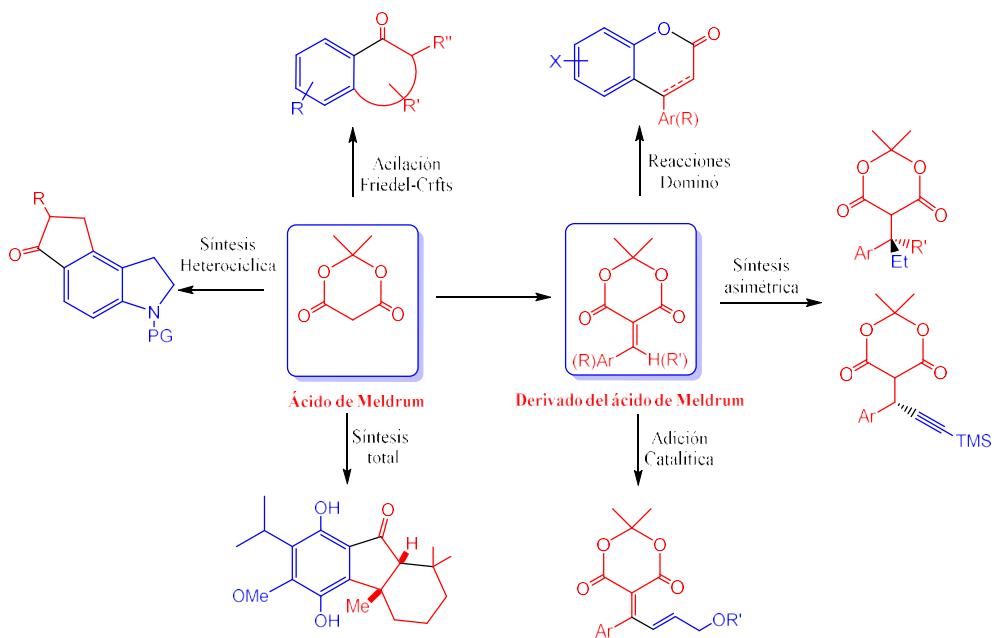
condiciones suaves. Tras dicha sustitución, la molécula se descompone liberando CO<sub>2</sub> y acetona. En estas condiciones, se puede inducir una acilación intramolecular de Fieldel–Crafts bajo la acción de un ácido de Lewis débil, generando una ciclocetona benzocíclica. A partir del mismo principio de activación del ácido de Meldrum, se puede combinar en un mismo proceso una acilación Fieldel–Crafts seguida de una alquilación tipo R–*terc*–butílica. Este proceso en cascada o “dominó” permite la formación eficiente de estructuras policíclicas complejas en una sola secuencia reactiva. Gracias a esta metodología, se logró la primera síntesis total del del (±)-taiwaniaquinol B, un compuesto natural con una estructura altamente condensada.

Las características únicas del derivado del ácido de Meldrum se extienden a sus derivados, los cuales han resultado útiles para llevar a cabo nuevas reacciones que no son accesibles para otros electrófilos carbonílicos insaturados. Combinando la electrofilia y dienofilia del alquilideno con reacciones de Fieldel–Crafts, se ha reportado la síntesis en cascada de derivados de cumarina y tetrahidrofluorenonas mediante reacciones conjugadas, cicloadiciones tipo Diels–Alder y funcionalizaciones de enlace C–H. También se han utilizado los alquilidenos derivados del ácido de Meldrum como aceptores para realizar alquenilaciones conjugadas con organoestananos funcionalizados y alilaciones conjugadas bajo condiciones suaves. Además, estos compuestos permiten la formación asimétrica de centros estereogénicos cuaternarios totalmente carbonados mediante adiciones conjugadas enantioselectivas empleando nucleófilos como dialquilzinc. Por su capacidad aceptora, los alquilidenos también se emplean para formar centros estereogénicos propargílicos terciarios con un exceso enantiomérico muy alto, mediante una adición catalizada por Rh(I) de TMS–acetileno en condiciones extremadamente suaves (Esquema 5).

Debido a esta amplia variedad de usos, el ácido de Meldrum y sus derivados son considerados como electrófilos ideales pues son de fácil manejo y preparación.<sup>47</sup>

---

<sup>47</sup> Dumas, A. M., & Fillion, E. (2010). Meldrum's acids and 5-alkylidene Meldrum's acids in catalytic carbon–carbon bond-forming processes. *Accounts of Chemical Research*, 43(3), 440–454. <https://doi.org/10.1021/ar900229z>.



**Esquema 5.** Aplicaciones de ácido de Meldrum y sus derivados en síntesis orgánica. Esquema extraído y modificado de la referencia 47.

De igual forma, publicaciones recientes afirman que el ácido de Meldrum sustituido puede utilizarse como bloques para la síntesis de polímeros, mientras que los ácidos de Meldrum dialquílicos suelen emplearse como monómeros para la síntesis de poliésteres biodegradables, los cuales pueden ser lineales o reticulados. Por otro lado, los ácidos alquílicos de Meldrum tienen la capacidad de sufrir fotoisomerización como consecuencia de la intervención de la luz y una ciclación intramolecular, convirtiéndolos en fotointerruptores con grandes expectativas. Sin embargo, los ácidos monoarilmétílicos de Meldrum tienen una excelente actividad antirradical, por lo cual se les asocia como una buena fuente de antioxidantes.<sup>48</sup>

### 2.3.2. Síntesis de derivados del ácido de Meldrum (daM)

La reacción de condensación o reacción de Knovenagel implica la adición nucleofílica de un carbono ácido que está situado entre dos grupos aceptores de electrones, estabilizados por resonancia. Por ende, esta reacción puede tener lugar en el carbonilo de un aldehído o cetona, seguida de una deshidratación. Además, esta reacción también se puede clasificar como una

<sup>48</sup> Mieriņa, I., & Peipina, E. (2020). Recent applications of (di)alkyl Meldrum's acids (microreview). *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. <https://doi.org/10.1007/s10593-020-02638-z>.

condensación aldólica, dando como resultado un producto  $\alpha,\beta$ -insaturado. Generalmente, las reacciones de condensación son catalizadas por una amina, comúnmente en forma de hidrocloruro o acetato de la misma. Aunque la amina pueda actuar como una base débil, su función principal en la reacción es formar una sal para que actúe como electrófilo.

Por otra parte, se han reportado condensaciones de aldehídos con el ácido de Meldrum originando los respectivos arilidenos. En dichas reacciones se utilizan algunas bases como catalizadores, tales como la piperidina y etóxido de sodio en disolventes orgánicos. Los arilidenos obtenidos tienen aplicaciones directas como aceptores de Michael y en reacciones de cicloadición, actuando como dienófilos o heterodienos.<sup>49</sup>

#### **2.4. Compuestos organoestánicos y su reactividad en adiciones conjugadas promovidas por $B(C_6F_5)_3$**

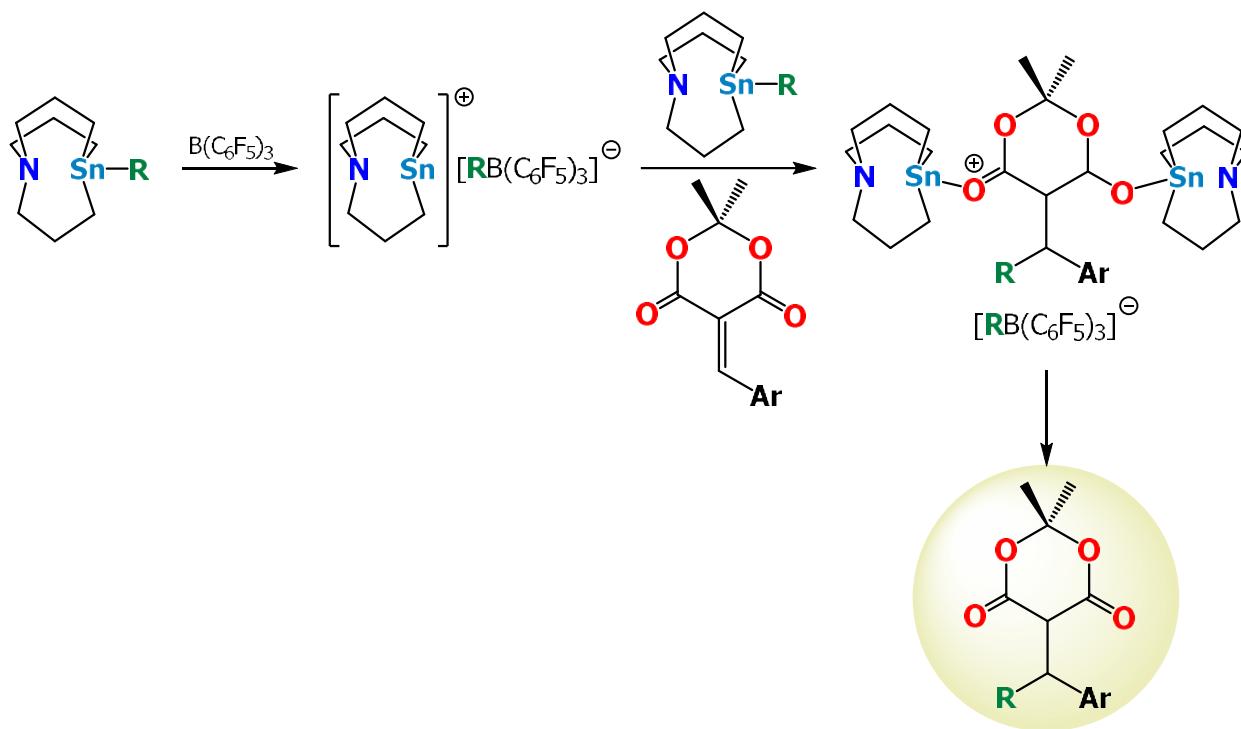
Los compuestos organoestánicos que presentan una interacción transanular ( $\text{A} \leftarrow \text{D}$ ) ocasionan que los enlaces apicales  $\text{A}-\text{E}$ , sean más largos y, en consecuencia, más reactivos. Además, estos compuestos son muy estables al aire y la humedad.

Kavoosi y Fillion reportaron la síntesis de alquil-tricarbastanatros que presentan interacciones transanulares, con una distancia de enlace N–Sn de 2.21 Å. Además, estos compuestos se utilizaron en una serie de reacciones para corroborar su reactividad como agentes nucleófilos en reacciones de formación de enlaces C–C.

En el esquema 7, se presenta el mecanismo general reportado en dicho trabajo.

---

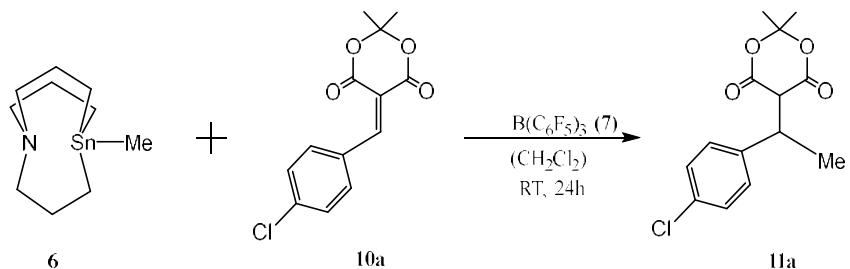
<sup>49</sup> Cunha, S., & Santana, L. L. B. de. (2012). Condensação de Knoevenagel de aldeídos aromáticos com o ácido de Meldrum em água: uma aula experimental de Química Orgânica Verde. *Química Nova*, 35(3), 642–647. doi:10.1590/s0100-40422012000300036.



**Esquema 6.** Mecanismo de reacción de los compuestos alquil-tricarbostanatos como agentes nucleófilos en reacciones de formación de enlaces C–C. Esquema extraído y modificado de la referencia 50.

Las condiciones óptimas de esta reacción se muestran en la siguiente tabla, en las que el grupo alquilo a transferir es un metilo.<sup>50</sup>

<sup>50</sup> Kavoosi, A., & Fillion, E. (2015). Synthesis and Characterization of Tricarbostannatanes and Their Reactivity in  $B(C_6F_5)_3$ -Promoted Conjugate Additions. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(18), 5488–5492. doi:10.1002/anie.201500983.



**Esquema 7.** Reacción generalizada para la alquilación conjugada de grupos R en daM. Esquema obtenido y editado de la referencia 50.

**Tabla 4.** Condiciones de reacción para determinar la reactividad de alquil-tricarbostanatos en adiciones conjugadas promovidas por  $B(C_6F_5)_3$ .<sup>50</sup>

Entrada	Equivalentes de 6	Equivalentes de 7	Equivalentes de 10a	Conversión [%] <sup>[a]</sup>	Rendimiento [%] <sup>[b]</sup>
1	1	1	1	0	0
2	1.2	1	1	<20	0
3	2	0	1	0	0
4	2	1	1	>95	92
5	2	0.2	1	<20	0

Considerando que los compuestos organoestánicos de xanteno han sido diseñados para presentar interacciones transanulares, existe la posibilidad de que puedan actuar como agentes nucleófilos en reacciones de formación de enlaces C–C.

# Objetivos

### 3. Objetivos.

#### 3.1. *Objetivo general*

Sintetizar una serie de compuestos organometálicos de estaño con fórmula general  $[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnL_2]$  mediante activación por ultrasonido o por adición oxidativa para explorar su reactividad en reacciones de halogenación y de transferencia de grupos en adiciones conjugadas hacia derivados del ácido de Meldrum.

#### 3.2. *Objetivos específicos*

- Sintetizar y caracterizar mediante técnicas espectroscópicas los precursores dihalogenados  $\{Me_2C(C_6H_3CH_2X)_2O\}$  ( $X = Br, I$ ).
- Sintetizar el heterociclo  $[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnPh_2]$  mediante una reacción de Barbier a partir del precursor  $\{Me_2C(C_6H_3CH_2Br)_2O\}$  y  $Ph_2SnCl_2$ .
- Explorar la reactividad de  $[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnPh_2]$  con halógenos elementales.
- Sintetizar el compuesto organometálico  $[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnI_2]$  y explorar su reactividad en reacciones de intercambio de halógeno.
- Caracterizar los compuestos organometálicos de estaño obtenidos mediante técnicas espectroscópicas como resonancia magnética nuclear, infrarrojo y difracción de rayos-X de monocrystal.
- Estudiar la reactividad del heterociclo  $[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnPh_2]$  hacia derivados del ácido de Meldrum, promovidas por  $B(C_6F_5)_3$ .

# Desarrollo Experimental

## 4. Desarrollo Experimental

### 4.1. Materiales y reactivos

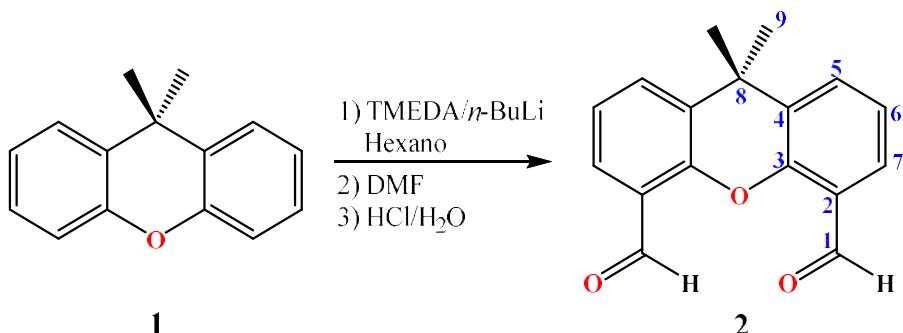
Los reactivos utilizados *N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina* (TMEDA), *N,N-dimetilformamida* (DMF), HCl, HBr, KI, *n*-BuLi, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, estaño metálico, y (*R*)-(+)– $\alpha$ -metilbencilamina fueron adquiridos de Sigma-Aldrich mientras que el 9,9-dimetil-9H-xanteno fue adquirido de la compañía Arctom y fueron usados sin purificación previa. Los disolventes utilizados fueron secados con Na/benzofenona. Los compuestos sensibles al aire o la humedad fueron sintetizados bajo atmósfera de nitrógeno usando técnicas estándar de Schlenk.

Los puntos de fusión se determinaron en un equipo Mel-Temp II. Los espectros de RMN <sup>1</sup>H (400 MHz), <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100 MHz) y <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H} (149 MHz) se obtuvieron en un equipo Bruker BioEspín GmbH 400; los deslazamientos químicos ( $\delta$ ) se reportan en ppm utilizando como referencias la señal del disolvente residual. Todos los espectros se obtuvieron a temperatura ambiente en CDCl<sub>3</sub>.

### 4.2. Síntesis de compuestos orgánicos

Los precursores dihalogenados **4** y **5** se prepararon mediante una síntesis lineal, a partir de 9,9–dimetil–9H–xanteno. Los compuestos **2**, **3** y **4** se prepararon mediante ligeras modificaciones de la metodología reportada.<sup>51</sup>

#### 4.2.1. Síntesis del compuesto Me<sub>2</sub>C(C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>CHO)<sub>2</sub>O (2)



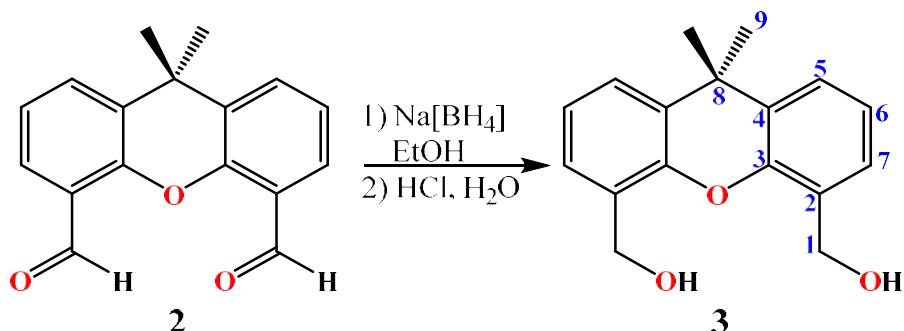
Esquema 8. Síntesis del compuesto Me<sub>2</sub>C(C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>CHO)<sub>2</sub>O (2) y esquema de numeración para RMN.

<sup>51</sup> Besenyei, G., Bitter, I., Párkányi, L., Szalontai, G., Baranyai, P., Kunsági-Máté, É., Faigl, F., Grün, A., & Kubinyi, M. (2013). A new xantphos-type ligand and its gold(I) complexes: Synthesis, structure, luminescence. *Polyhedron*, 55, 57–66. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2013.02.052>.

Para la obtención del compuesto  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_3\text{CHO})_2\text{O}$  (**2**), 5.0 g (23.8 mmol) de 9,9-dimetil-9H-xanteno fueron disueltos en 80 mL de hexano anhídrico bajo atmósfera de nitrógeno y se agregaron 8.9 mL de *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina (TMEDA, 59.5 mmol), manteniendo el sistema en agitación. 27 mL de *n*-butillitio (2.2 M, 59.5 mmol) fueron añadidos a la mezcla de reacción gota a gota. La mezcla se mantuvo la agitación, a temperatura de reflujo por 30 minutos. Posteriormente, el sistema se enfrió hasta alcanzar la temperatura ambiente. 7 mL (83.3 mmol) de DMF anhídrico se trasladaron a el embudo de adición mediante una cánula y se adicionaron a la mezcla de reacción gota a gota (Esquema 8). Una disolución acuosa de HCl (90 mL, 2M) se agregó a la mezcla de reacción en un baño frío. Se obtuvo un precipitado color amarillo blanquecino, el cual, se filtró y se lavó con hexano ( $2 \times 20$  mL). El sólido se colectó y se terminó de evaporar el disolvente a presión reducida.

**Rendimiento:** 5.7 g (90 %). **p. f.:** 120 °C. **RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm:** 10.69 (s, 2H, H1), 7.80 (dd,  $^3J = 7.63$  Hz, 2H, H5), 7.70 (dd,  $^3J = 7.73$  Hz, 2H, H7), 7.24 (dd,  $^3J = 7.75$  Hz, 2H, H6), 1.69 (s, 6H, H9). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm:** 188.7 (C1), 151.4 (C3), 132.5 (C4), 131.1 (C2), 127.8 (C5), 124.3 (C7), 124.1 (C6), 34 (C8), 32.5 (C9).

#### 4.2.2. Síntesis del compuesto $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{OH})_2\text{O}$ (**3**)



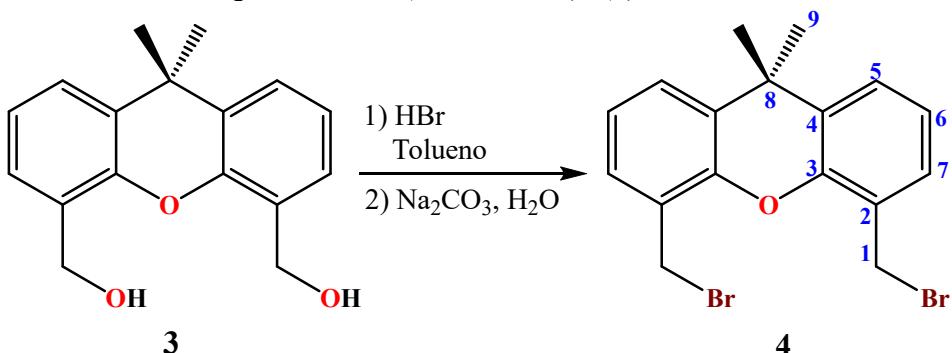
**Esquema 9.** Síntesis del compuesto  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{OH})_2\text{O}$  (**3**) y esquema de numeración para RMN.

5.7 g (21.41 mmol) del compuesto  $\text{MeC}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO})_2$  se disolvieron en 50 mL de etanol absoluto. La disolución se enfrió a 0°C en un baño de hielo. A continuación, se adicionaron 2.43 g (64.21 mmol) de  $\text{Na}[\text{BH}_4]$  y la mezcla se mantuvo en agitación durante 4 horas a 0°C (Esquema 9). Posteriormente se realizó una acidificación con una disolución de HCl (10 mL) en agua destilada

(30 mL). La mezcla se agitó con 40 mL de diclorometano y se transfirió a un embudo de separación. La fase orgánica se secó en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro y el disolvente fue evaporado a presión reducida.

**Rendimiento:** 5.0 g (86%). **RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm:** 7.40 (dd,  $^3J = 7.85$  Hz,  $^4J = 1.60$  Hz, 2H, H5), 7.15 (dd,  $^3J = 7.33$  Hz,  $^4J = 1.52$  Hz, 2H, H7), 7.05 (dd,  $^3J = 7.61$  Hz,  $^3J = 7.57$  Hz, 2H, H6), 4.77 (s, 4H, H1), 1.63 (s, 6H, H9). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm:** 148.9 Hz (C3), 130.4 (C4), 128.0 (C2), 127.8 Hz (C5), 126.2 (C7), 123.0 (C6), 62.2 (C1), 34.2 (C8), 32.2 (C9).

#### 4.2.3. Síntesis del compuesto $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{Br})_2$ (4)

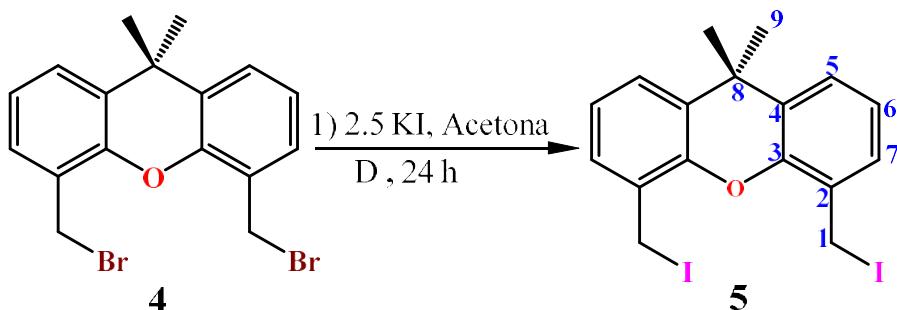


**Esquema 10.** Síntesis del compuesto  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{Br})_2$  (4) y esquema de numeración para RMN.

5 g (18.49 mmol) del compuesto **3** se disolvieron en 30 mL de tolueno. Se añadió una disolución de HBr (3 mL, 55.47 mmol) en 10 mL de tolueno (Esquema 10). Manteniendo la agitación, la reacción permaneció a temperatura de reflujo durante 24 h. Posteriormente, se adicionó una disolución saturada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en  $\text{H}_2\text{O}$  destilada (20 mL) y 20 mL de  $\text{CHCl}_3$ . La mezcla se agitó vigorosamente y se transfirió a un embudo de separación. La fase orgánica se secó en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro y el disolvente se evaporó a presión reducida. El compuesto se purificó en una columna cromatografía utilizando sílice como fase estacionaria y DCM como eluyente.

**Rendimiento:** 3.22 g (44%). **p. f.:** 96 °C. **RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm:** 7.41 (d,  $^3J = 7.60$  Hz, 2H, H5), 7.27 (d,  $^3J = 7.06$  Hz, 2H, H7), 7.06 (dd,  $^3J = 7.58$ ,  $^3J = 7.67$  Hz, 2H, H6), 4.83 (s, 4H, H1), 1.64 (s, 6H, H9). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm:** 148.1 (C3), 130.4 (C4), 128.9 (C7), 127.2 (C5), 125.4 (C2), 123.4 (C6), 34.3 (C8), 32.7 (C9), 29 (C1).

#### 4.2.4. Síntesis del compuesto $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{I})_2$ (5)



Esquema 11. Síntesis del compuesto  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{I})_2$  (5) y esquema de numeración para RMN.

2 g (3.78 mmol) del compuesto 4 y 2.51 g (9.47 mmol) de KI se disolvieron en 30 mL de acetona. La reacción se mantuvo en agitación y reflujo durante 24 h (Esquema 11). Trascurrido este tiempo, el disolvente se evaporó a presión reducida. El sólido obtenido se redissolvió en 30 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La mezcla se filtró en una columna con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhídrico y celita. Finalmente, el disolvente se evaporó a presión reducida y se obtuvo el compuesto de interés.

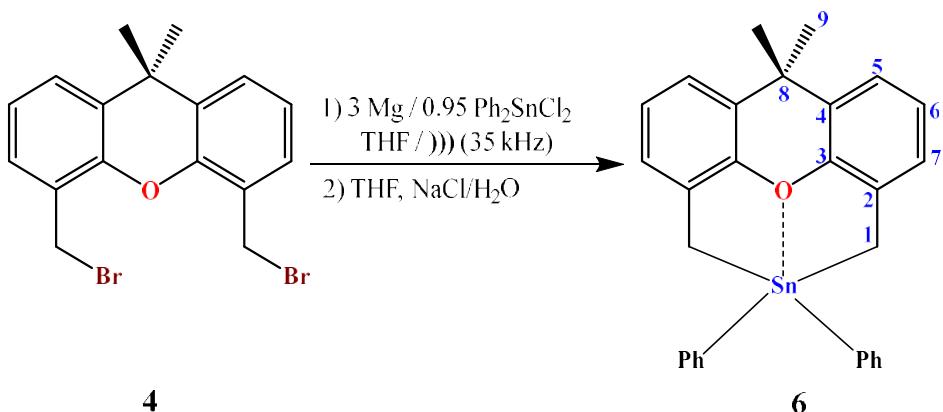
**Rendimiento:** 2.36 g (95%). **p. f.:** 108 °C. **RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm:** 7.36 (dd,  $^3J = 7.87$  Hz,  $^4J = 1.46$  Hz, 2H, H5), 7.24 (dd,  $^3J = 6.03$ ,  $^4J = 1.40$ , 2H, H7), 7.03 (dd,  $^3J = 7.70$  Hz,  $^3J = 7.67$  Hz, 2H, H6), 4.80 (S, 4H, H1), 1.63 (S, 6H, H9). **RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm:** 147.7 (C3), 130.3 (C4), 128.2 (C5), 126.8 (C2), 126.7 (C7), 123.3 (C6), 34.2 (C8), 33.0 (C9), 1.2 (C1).

#### 4.3. Síntesis de compuestos organometálicos de estaño

Los compuestos 8 y 7 se obtuvieron mediante dos rutas de síntesis distintas (A y B). La ruta B empleada para la obtención del compuesto 7, se diseñó con ligeras modificaciones de métodos análogos reportados en la literatura.<sup>21,52</sup>

<sup>52</sup> García –González J.V., Alvarado-Rodríguez J.G. (2023) Non-covalent Interactions in Dihalogenated Compounds  $\text{Ch}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{X})_2$  ( $\text{Ch} = \text{O, S}$ ;  $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ ). Syntesis, Crystal Structure, and Hirshfeld Surface Analysis. *J. Mex. Chem. Soc.* <http://dx.doi.org/10.29356/jmcs.v68i2.2036>.

#### 4.3.1. Síntesis del compuesto $[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnPh_2]$ (6)



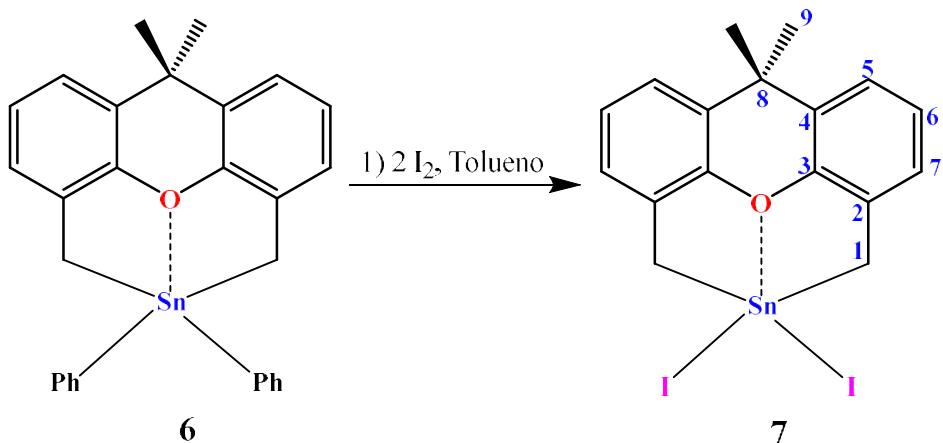
**Esquema 12.** Síntesis del compuesto  $[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnPh_2]$  (6) y esquema de numeración para RMN.

Para la obtención del compuesto  $[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnPh_2]$  (6), se utilizaron condiciones de reacción análogas a la reportadas.<sup>52</sup> 0.098 g de magnesio metálico (4.03 mmol) se colocaron en un matraz Schlenk y se secaron a 140°C en un horno, durante 10 minutos. El sistema se enfrió en una línea de vacío. Posteriormente se agregaron 0.4 g (1 mmol) del compuesto  $MeC(C_6H_3CH_2Br)_2$  y 0.34 g (0.989 mmol) del compuesto  $Ph_2SnCl_2$ . Se añadieron 15 mL de THF anhídrico al sistema y se mantuvo en agitación por 10 segundos. El matraz se colocó en un baño ultrasónico durante 20 minutos (Esquema 12). Despues, la mezcla se mantuvo en agitación vigorosa durante 24 h. El disolvente se evaporó a presión reducida y el sólido obtenido se lavó con THF ( $2 \times 20$  mL). Se agregó 20 mL de una disolución acuosa de NaCl (1g, 17.11 mmol) y se mantuvo en agitación durante 7 minutos. Se extrajo la fase orgánica y se filtró en una columna con  $Na_2SO_4$  anhídrico y celita. El disolvente se evaporó a presión reducida.

**Rendimiento:** 0.215 g (75%). **p. f.:** 78.8 °C. **RMN de  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm:** 6.95–7.18 (m, 16 H), 2.87 {s, 4H,  $^2J_{(^1H-^{119}Sn)} = 64.7$  Hz,  $Sn-CH_2$ }, 1.64 (s, 6H, H9). **RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm:** 153.1 (C3), 140.9 (C10), 136.4 (C11), 134.9 (C4), 130.0 (C2), 128.6 (C13), 128.2 (C12), 127.1 (C7), 132.7 (C6), 120.5 (C5), 36.8 (C8), 26.8 (C9), 14.5 { $Sn-CH_2$ ;  $^1J_{(^{13}C-^{119/117}Sn)} = 369.2/353.2$  Hz}. **RMN de  $^{119}Sn\{^1H\}$  (149 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm:** -78.5.

#### 4.3.2. Síntesis del compuesto $[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnI_2]$ (7)

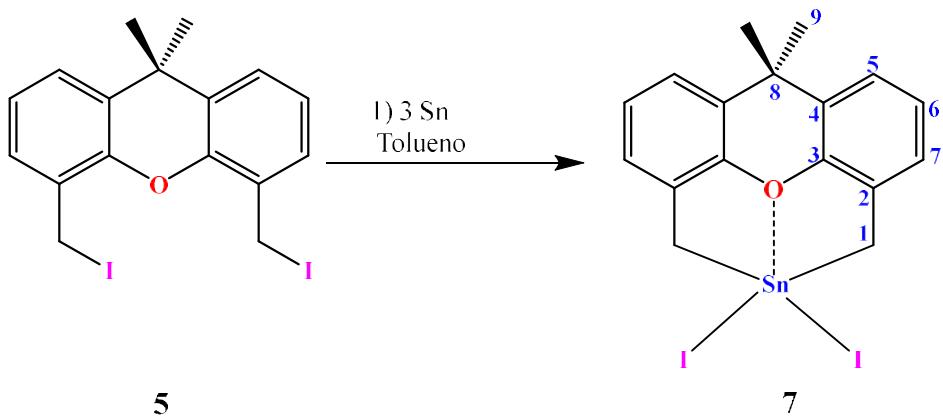
##### 4.3.2.1. Método A: Ruptura Selectiva de enlaces Sn–Ph



Esquema 13. Síntesis del compuesto  $[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnI_2]$  (7) y esquema de numeración para RMN.

0.2 g (0.37 mmol) del compuesto **6** se disolvieron en 40 mL de tolueno. La mezcla se enfrió a 0 °C y posteriormente se añadió una disolución de yodo (0.2g, 0.78 mmol) en tolueno. La reacción se mantiene en agitación vigorosa durante 24 h (Esquema 13). La disolución obtenida se filtró en una columna con celita y, finalmente, el disolvente se evaporó a presión reducida. **Rendimiento:** 0.084g (60%).

##### 4.3.2.2. Método B: Adición oxidativa



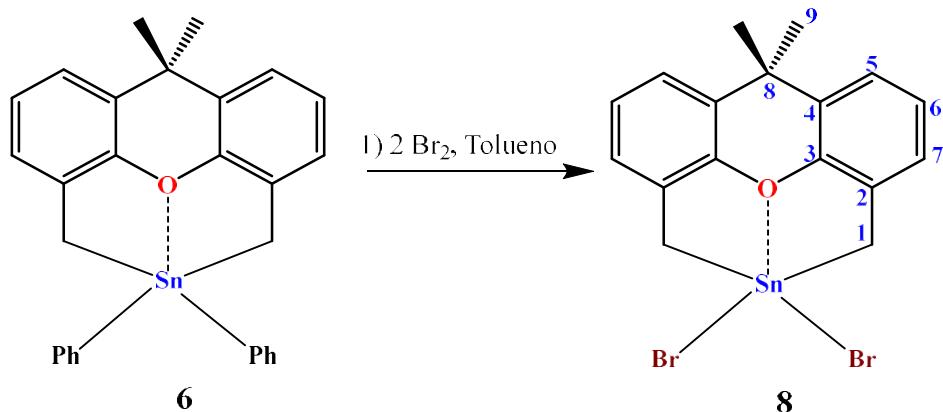
Esquema 14. Síntesis del compuesto  $[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnI_2]$  (7) y esquema de numeración para RMN.

El compuesto  $[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnI_2]$  se sintetizó de acuerdo al método reportado en la literatura.<sup>21</sup> 0.73 g (6.12 mmol) de estaño metálico se activaron con una gota de agua y se colocaron en 20 mL de tolueno. La mezcla se mantuvo en agitación hasta que el estaño se dispersó por completo. 1.0 g (2.04 mmol) del compuesto **4** se disolvió en 20 mL de tolueno y se agregaron a la mezcla de reacción, gota a gota (Esquema 14). La mezcla se dejó en reflujo y agitación vigorosa durante 24 h. La mezcla se filtró en una columna con  $Na_2SO_4$  anhídrico y celita. El líquido obtenido se evaporó a presión reducida para eliminar el disolvente. **Rendimiento:** 0.091 g (73%).

**p. f.:** 125 °C. **RMN de  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm:** 7.23 (d,  $^3J = 2.21$  Hz, 2H, H5), 7.21 (d,  $^3J = 2.2$  Hz, 2H, H7), 7.10 (dd,  $^3J = 5.38$  Hz,  $^4J = 3.06$ , 2H, H7), 3.33 {s, 2H,  $^2J(^1H-^{119}Sn) = 69.4$  Hz, Sn-CH<sub>2</sub>}, 1.56 (s, 6H, H9). **RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm:** 151.2 (C3), 133.5 (C4), 128.1 (C5), 126.3 (C2), 124.8 (C6), 122.6 (C7), 36.1 (C8), 31.5 {Sn-CH<sub>2</sub>;  $^1J(^{13}C-^{119/117}Sn) = 415.9/397.4$  Hz}, 27.6 (C9). **RMN de  $^{119}Sn\{^1H\}$  (149 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm:** -108.4.

#### 4.3.3. Síntesis de compuesto $[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnBr_2]$ (8)

##### 4.3.3.1. Método A: Ruptura selectiva de enlaces Sn-C

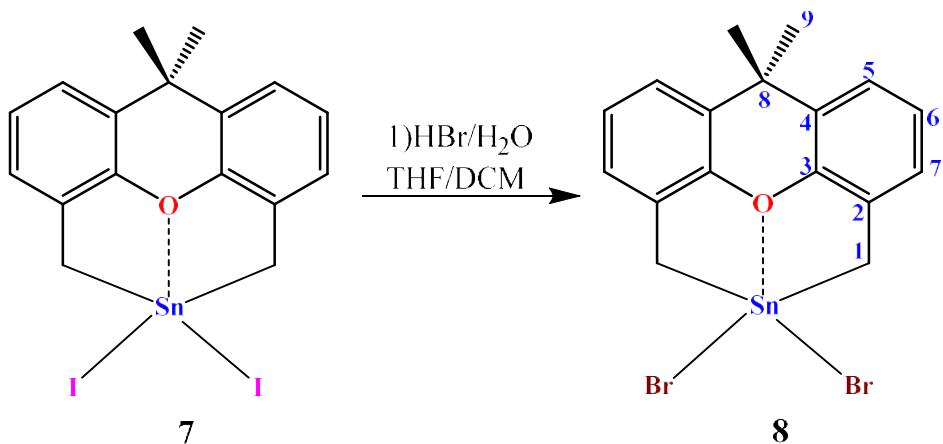


**Esquema 15.** Síntesis del compuesto  $[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnBr_2]$  (8) y esquema de numeración para RMN.

0.2 g (3.77 mmol) del compuesto  $[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnPh_2]$  se disolvieron en 40 mL de tolueno. La mezcla se enfrió a 0 °C y posteriormente se añadieron 0.040 mL de  $Br_2$ . La reacción se mantiene en agitación vigorosa durante 24 h (Esquema 15). La solución obtenida se filtró en

una columna con celita y, finamente, el disolvente se evaporó a presión reducida. **Rendimiento:** 0.118 g (70%).

#### 4.3.3.2. Método B: Intercambio de halógeno



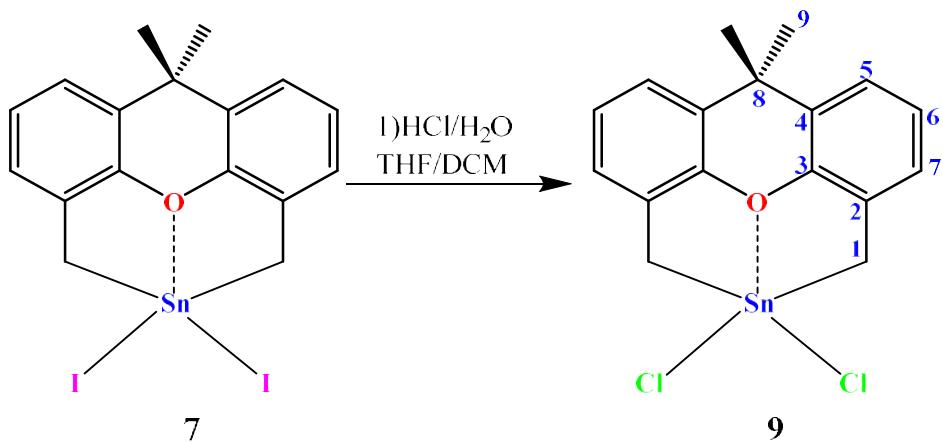
**Esquema 16.** Síntesis del compuesto  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnBr}_2]$  (**8**) y esquema de numeración para RMN.

0.2 g (0.328 mmol) del compuesto **7** se disolvieron en 20 mL de una mezcla DCM/THF (3:1). A la mezcla se añadieron 15 mL de una disolución acuosa de HBr formando un sistema bifásico. La mezcla se mantuvo en agitación vigorosa durante 1.5 h, posteriormente se extrajo la fase acuosa y se volvió a colocar en una disolución de HBr/H<sub>2</sub>O (Esquema 16). El procedimiento anterior se repitió una vez más. Finalmente, la fase orgánica se filtró en una columna de celita/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y el disolvente se evaporó a presión reducida. **Rendimiento:** 0.147 g (87%).

**p. f.:** 92.3 °C. **RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm:** 7.31 (d, <sup>3</sup>J = 7.58 Hz, 2H, H5), 7.22 (d, <sup>3</sup>J = 5.887 Hz, 2H, H7), 7.15 (dd, <sup>3</sup>J = 7.58 Hz, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 2H, H6), 3.30 {s, 4H, <sup>2</sup>J (<sup>1</sup>H-<sup>119</sup>Sn) = 81.18 Hz, Sn-CH<sub>2</sub>}, 1.66 (s, 6H, H9). **RMN de <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm:** 150.7 (C3), 133.4 (C4), 128.2 (C7), 124.9 (C6), 124.7 (C2), 122.7 (C5), 36 (C8), 31.1 {Sn-CH<sub>2</sub>; <sup>1</sup>J (<sup>13</sup>C-<sup>119/117</sup>Sn) = 512/489 Hz}, 27.5 (C9). **RMN de <sup>119</sup>Sn {<sup>1</sup>H} (149 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm:** 1.3.

#### 4.3.4. Síntesis del compuesto $[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnCl_2]$ (9)

##### 4.3.4.1. Método B: Intercambio de halógeno



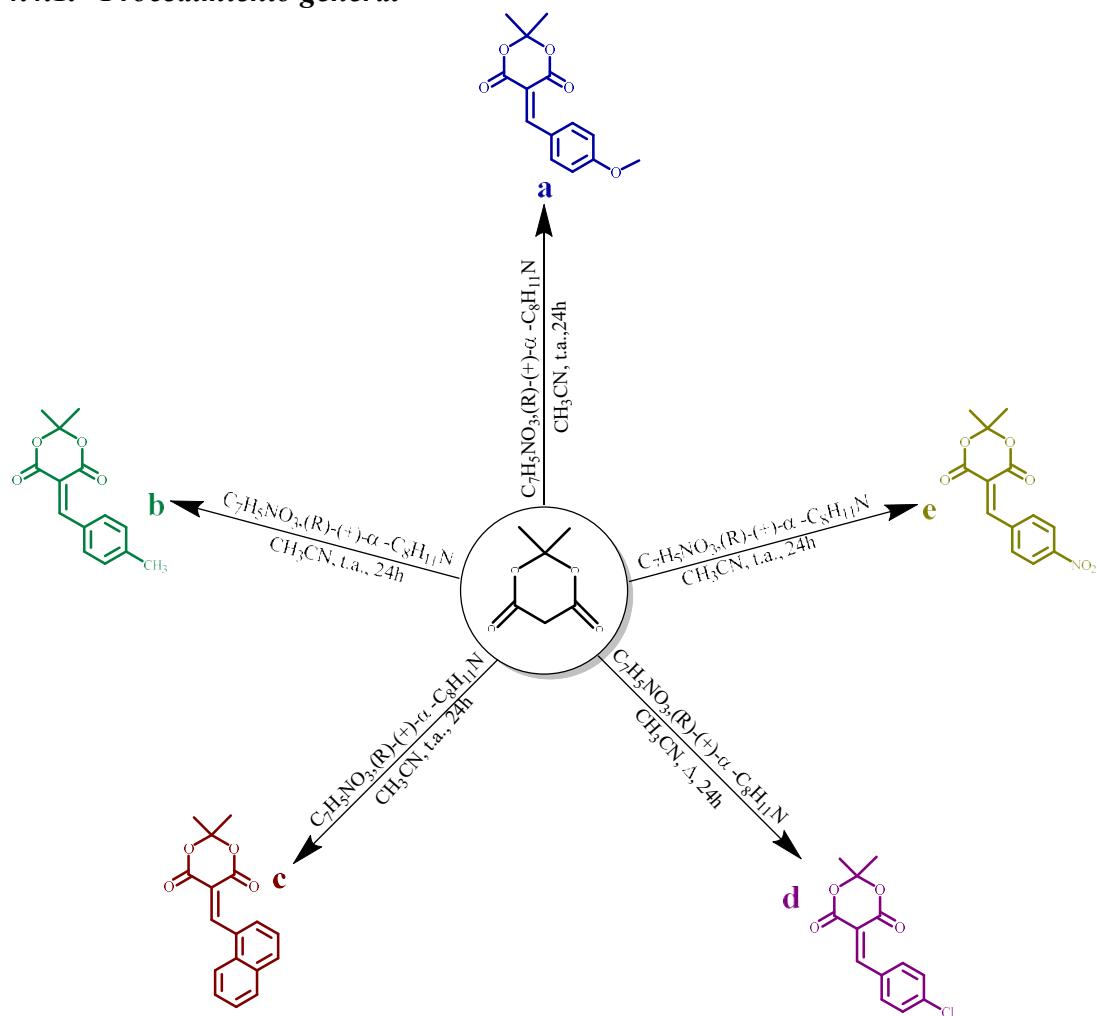
**Esquema 17.** Síntesis del compuesto  $[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnCl_2]$  (9) y esquema de numeración para RMN.

0.2 g (0.328 mmol) del compuesto 7 se disolvieron en 20 mL una mezcla DCM/THF (3:1). Posteriormente se adicionaron 15 mL de disolución acuosa HCl formando un sistema bifásico (Esquema 17). La mezcla se mantuvo en agitación vigorosa durante 1.5 h, posteriormente se extrajo la fase acuosa y se volvió a colocar en una disolución de HCl/H<sub>2</sub>O. El procedimiento anterior se repitió una vez más. Finalmente, la fase orgánica se filtró en una columna de celita/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y el disolvente se evaporó a presión reducida.

**Rendimiento:** 0.115 g (82%). **p.f.:** 90.7 °C. **RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm:** 7.30 (d, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 2H, H5), 7.19 (d, <sup>3</sup>J = 7.15 Hz, 2H, H7), 7.15 (dd, <sup>3</sup>J = 7.69 Hz, <sup>3</sup>J = 7.63 Hz, 2H, H6), 3.19 {s, 4H, <sup>2</sup>J (<sup>1</sup>H-<sup>119</sup>Sn) = 90.81 Hz, Sn-CH<sub>2</sub>}, 1.65 (s, 6H, H9). **RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm:** 150.7 (C3), 133.7 (C4), 128.5 (C6), 125.1 (C7), 124.3 (C2), 122.8 (C5), 36.2 (C8), 29.7 {Sn-CH<sub>2</sub>; <sup>1</sup>J (<sup>13</sup>C-<sup>119</sup>Sn) = 547 Hz}, 27.6 (C9). **RMN de <sup>119</sup>Sn {<sup>1</sup>H} (149 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm:** 19.9.

#### 4.4. Síntesis de los derivados del ácido de Meldrum

##### 4.4.1. Procedimiento general



Esquema 18. Condiciones de reacción para la síntesis de los derivados del ácido de Meldrum (daM).

1.0 g (6.93 mmol) del ácido de Meldrum y un equivalente del aldehído se disolvieron en 10 mL de acetonitrilo. A continuación, se añadieron 0.05 mL de  $(R)$ - $(+)$ - $\alpha$ -metilbencilamina como catalizador. La reacción se mantuvo en agitación vigorosa durante 24 h. Se añadieron 40 mL de agua fría a la mezcla de reacción y el sólido obtenido se filtró a presión reducida. Finalmente, se añaden 10 mL de etanol al producto de la reacción y se calentó a no más de 40 °C. Se observó la formación de cristales, los cuales se filtraron a presión reducida.

**Compuesto a. Rendimiento:** 0.51 g (51%). **p.f.:** 124.7 °C. **RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm:**  $\delta$  8.37 (s, 1H), 8.22 (d,  $J = 9\text{Hz}$ , 2H), 6.97 (d,  $J = 9\text{ Hz}$ , 2H), 3.90 (s, 3H), 1.78 (s, 6H).

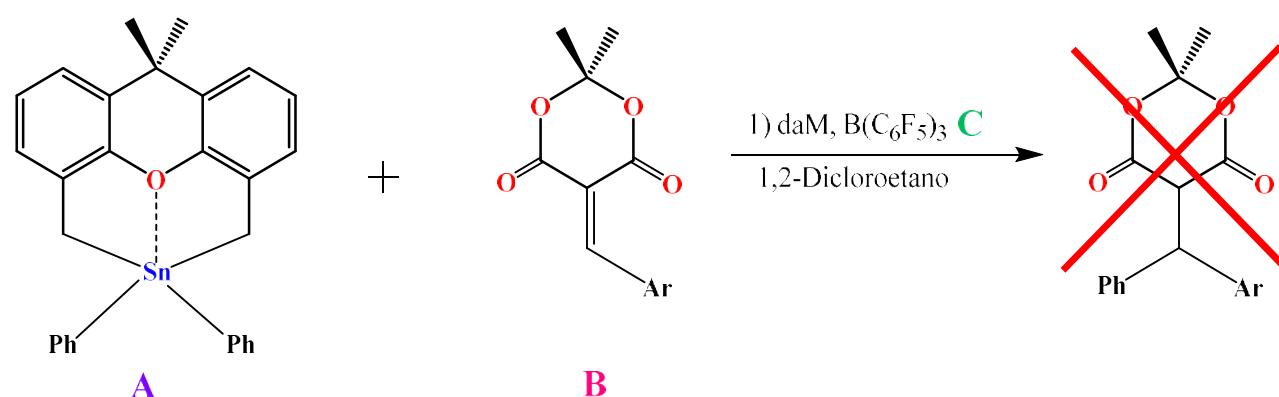
**Compuesto b. Rendimiento:** 0.24 g (23%). **p.f.:** 120 °C. **RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm:**  $\delta$  8.40 (s, 1H), 8.00 (d,  $J = 8.1\text{ Hz}$ , 2H), 7.28 (d,  $J = 8.1\text{ Hz}$ , 2H), 2.44 (s, 3H), 1.80 (s, 6H).

**Compuesto c. Rendimiento:** 1.01 g (52%). **p.f.:** 138.1 °C. **RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm:**  $\delta$  8.59 (s, 1H), 8.12 (d,  $J = 8.7\text{ Hz}$ , 1H), 7.86-7.96 (m, 3H), 7.54-7.65 (m, 3H), 1.84 (s, 6H).

**Compuesto d. Rendimiento:** 0.28 g (16%). **p.f.:** 154.5 °C. **RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm:**  $\delta$  8.37 (s, 1H), 8.00 (d,  $J = 8.6\text{ Hz}$ , 2H), 7.45 (d,  $J = 8.5\text{ Hz}$ , 2H), 1.81 (s, 6H).

**Compuesto e. Rendimiento:** 0.50 g (48%). **p.f.:** 209.7 °C. **RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm:**  $\delta$  8.45 (s, 1H), 8.31 (d,  $J = 7.9\text{ Hz}$ , 2H), 8.05 (d,  $J = 7.9\text{ Hz}$ , 2H), 1.83 (s, 6H).

#### 4.5. Pruebas de reactividad del compuesto 6 frente a daM



**Esquema 19.** Reacción general de las pruebas de reactividad.

**Reacción 1:** 1 equivalente del compuesto organometálico de estaño (**A**) y 1 equivalente de  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , se disolvieron en 2 mL de 1,2-dicloroetano anhídrico, en atmósfera inerte. Posteriormente se añadió 1 equivalente de daM (**B**). La reacción se mantuvo en agitación vigorosa durante 24 h. El procedimiento se realizó para las cuatro reacciones posteriores utilizando la estequiométría indicada para cada reactivo. Al analizar los espectro de RMN  $^1\text{H}$ , se observó que no se había obtenido el compuesto de interés.

**Tabla 5.** Condiciones de reacción para pruebas de reactividad.

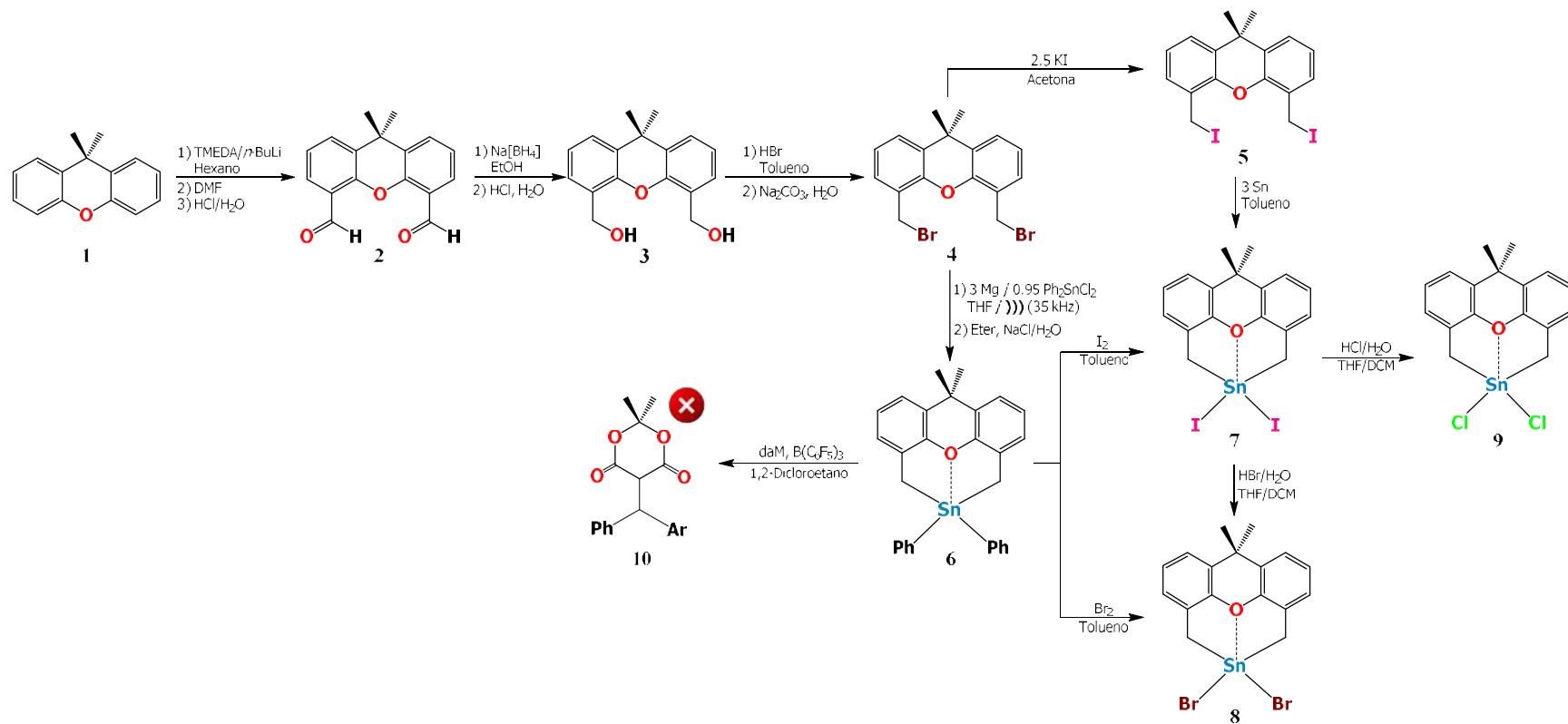
Reacción	Equivalentes A	Equivalentes B	Equivalentes C
1	1	1	1
2	1.2	1	1
3	2	1	0
4	2	1	1
5	2	1	0.2

# Resultados y discusión

## 5. Resultados y discusión

La ruta de síntesis de los precursores de xanteno que se describe en este trabajo ya ha sido reportada por Gábor Besenyei y colaboradores. En ese trabajo se destacó que los precursores que contienen un sistema rígido de xanteno fueron utilizados para la preparación de un nuevo ligante de tipo xantfos y sus complejos con oro(I).<sup>51</sup> En el presente trabajo solo se siguió la ruta hasta la obtención del precursor dibromado con algunas variaciones, mientras que el compuesto diyodado fue sintetizado con base a métodos análogos reportados<sup>52</sup> y el compuesto  $[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnI_2]$  ya ha sido reportado por el grupo de investigación.<sup>21</sup>

Los precursores dibromado (**4**) y diyodado (**5**) se prepararon mediante una síntesis lineal (Esquema 22). El primer paso consistió en la formilación doble en las posiciones *ortho* del 9,9-dimetil-9H-xanteno mediante la litiación selectiva doble y la adición de DMF para obtener el compuesto **2**, seguida de la reducción de los grupos  $-CHO$  a los grupos  $-CH_2OH$ , lo que dio lugar al compuesto **3**. La reacción de este diol con HBr permitió la obtención del precursor **4**. Posteriormente, al intercambiar los átomos de bromo por átomos de yodo utilizando KI permitió la síntesis del compuesto **5**. Se sintetizó el compuesto **6** a partir de **4** mediante una reacción tipo Barbier en la que se utilizó magnesio y  $Ph_2SnCl_2$ . El compuesto  $[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnI_2]$  **7** se obtuvo mediante dos rutas, la primera consistió en una halogenación del compuesto **6** empleando  $I_2$ , mientras que la segunda estrategia consistió en partir del precursor diyodado **5** y someterlo a condiciones de adición oxidativa con estaño metálico en polvo. Por otro lado, el compuesto  $[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnBr_2]$  (**8**) también fue posible obtenerlo mediante dos vías. La primera consistió en una halogenación del compuesto **6** empleando  $Br_2$ , y en la segunda, se intercambiaron los átomos de yodo por átomos de bromo utilizando HBr. El compuesto **9** se obtuvo intercambiando los átomos de yodo por átomos de cloro utilizando HCl. Finalmente, se exploró una posible transferencia de un grupo fenilo del compuesto **6** a los daM utilizando  $B(C_6F_5)_3$ .



Esquema 20. Ruta de síntesis de los compuestos organometálicos de estaño.

## 5.1. Resonancia Magnética nuclear

En este trabajo se han incluido todos los datos espectroscópicos de RMN para cada uno de los compuestos en la sección experimental. Los compuestos **1** a **7** han sido reportados previamente por el grupo de trabajo y en algunos artículos,<sup>21, 52</sup> sin embargo, se realizaron ajustes en las condiciones experimentales que permitieron optimizar el proceso de síntesis. La información de RMN respalda la correcta obtención de los compuestos y garantiza su reproducibilidad.

En algunos compuestos se identificaron algunas señales correspondientes a disolventes residuales, considerando las tablas de desplazamiento químico reportadas en la literatura.<sup>53</sup>

## 5.2. Resonancia Magnética nuclear de $^1\text{H}$

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  se obtuvieron en  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente; los desplazamientos químicos son relativos a la señal residual del disolvente. En todos los sistemas tanto los desplazamientos químicos como las constantes de acoplamiento se midieron directamente en los espectros correspondientes que resultaron ser de primer orden, es decir, la diferencia en valor absoluto entre los desplazamientos químicos ( $|\delta_1 - \delta_2|$  en Hz) de dos núcleos que están acoplados con respecto a la constante de acoplamiento ( $J_{1-2}$  en Hz) cumple con la relación siguiente:

$$\frac{|\delta_1 - \delta_2|}{J_{1-2}} > 10$$

### 5.3.1. RMN de $^1\text{H}$ para compuestos orgánicos

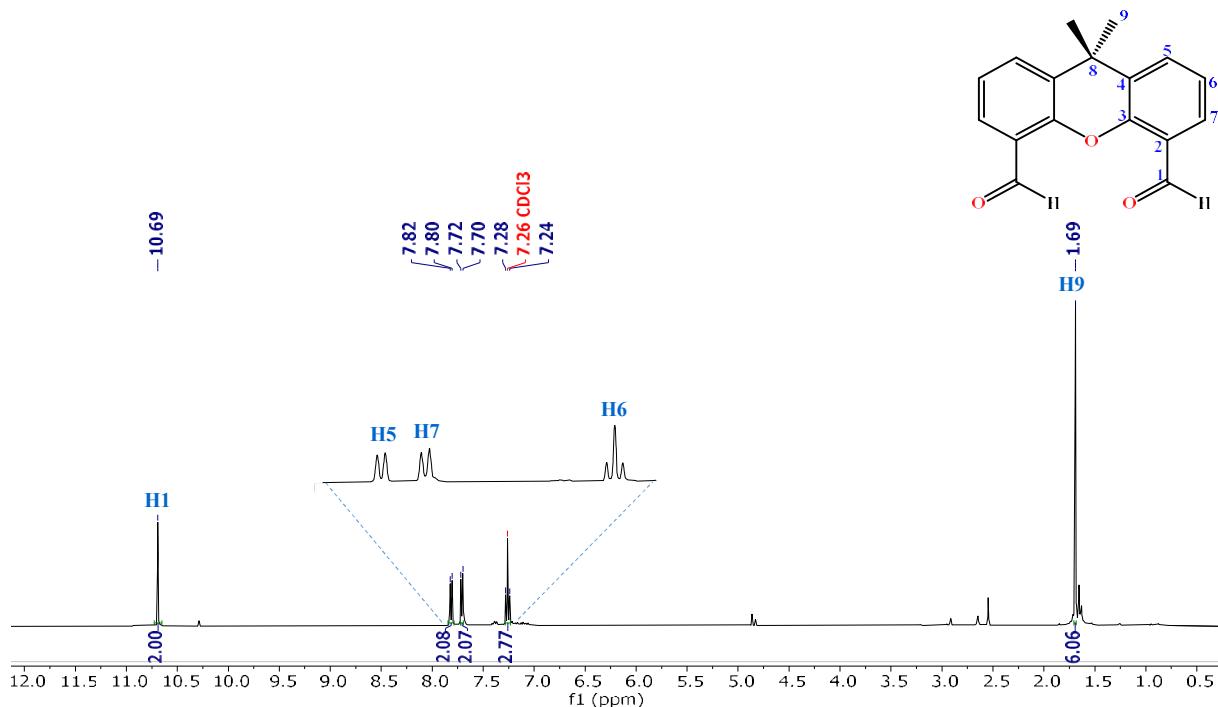
A continuación, se presentan los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  para los compuestos **2–5** así como la discusión de resultados.

#### 5.3.1.1. RMN de $^1\text{H}$ para el compuesto $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_3\text{CHO})_2$ (2)

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para compuesto  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_3\text{CHO})_2$  (**2**) se muestran cinco grupos de señales con diferentes intensidades, donde tres de las señales pertenecen a los protones de los anillos aromáticos. La señal simple que se encuentra a 10.69 ppm es asignada para **H1**, ya que se encuentra a dos enlaces del oxígeno del carbonilo, lo que lleva a su desprotección y, por

<sup>53</sup> Merck KGaA. *Tablas de desplazamientos químicos de las impurezas en RMN*. Recuperado el 31 de octubre de 2025 de: [https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/nuclear-magnetic-resonance/1h-nmr-and-13c-nmr-chemical-shifts-of-impurities-chart?srsltid=AfmBOoqbZ9qLZ-EFAShdZl-uawIOMxUCSUC5E\\_gq0Ldi8-x-gS0Oggi](https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/nuclear-magnetic-resonance/1h-nmr-and-13c-nmr-chemical-shifts-of-impurities-chart?srsltid=AfmBOoqbZ9qLZ-EFAShdZl-uawIOMxUCSUC5E_gq0Ldi8-x-gS0Oggi)

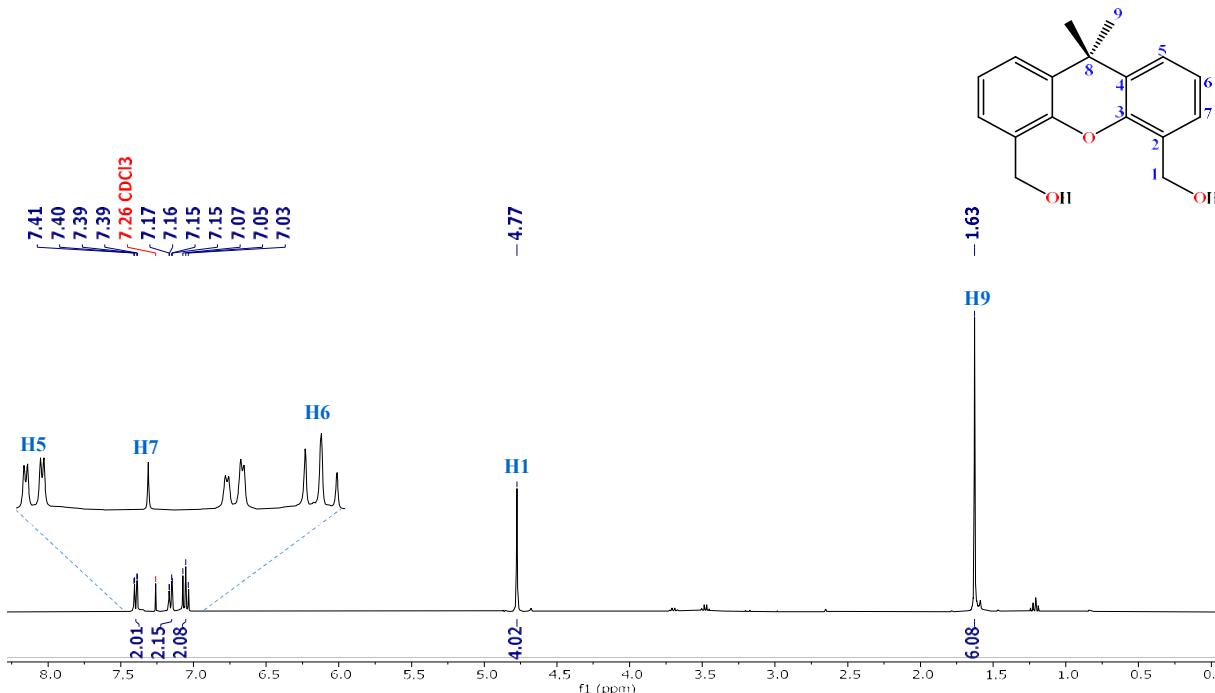
consiguiente, a tener un desplazamiento hacia frecuencias más altas. Las señales dobles son asignadas para **H5** en 7.80 ppm y **H7** en 7.70 ppm. La señal doble de dobles se asigna para **H6** en 7.24 ppm. Finalmente, la señal simple que está a 1.69 ppm es asignada para los hidrógeno de los metilos **H9** (Figura 12).



**Figura 12.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H para el compuesto Me<sub>2</sub>C(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CHO)<sub>2</sub> (**2**), (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  en ppm).

### 5.3.1.2. RMN de <sup>1</sup>H del compuesto Me<sub>2</sub>C(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> (**3**)

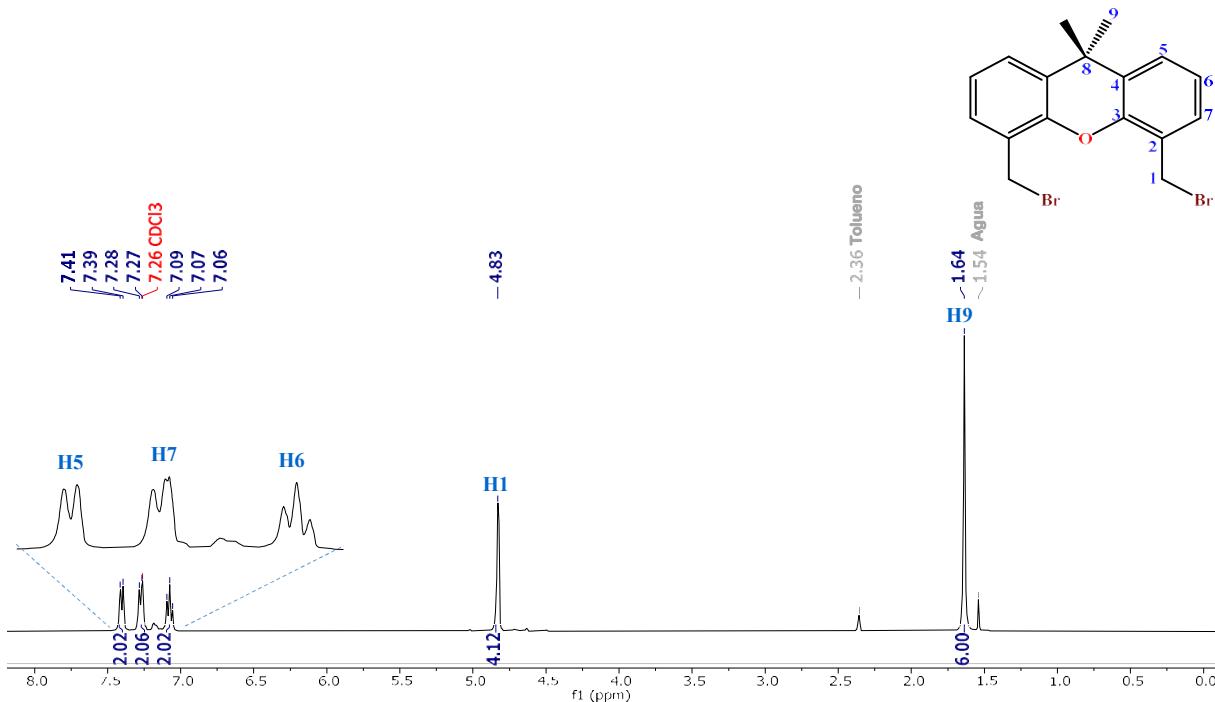
El espectro de RMN de <sup>1</sup>H del precursor Me<sub>2</sub>C(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> (**3**) se muestra en la figura 13; en él se identifican cinco grupos de señales con diferentes intensidades, de las cuales tres corresponden a los protones de los anillos aromáticos. Las señales observadas como dobles de dobles son asignadas para **H5** en 7.40 ppm, **H7** en 7.15 ppm y para el **H6** en 7.06 ppm. También es posible observar dos señales simples; la señal que aparece a 4.77 ppm corresponde a **H1** y **H9** corresponde a la señal en 1.63 ppm.



**Figura 13.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el compuesto  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO})_2$  (**3**), (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm).

### 5.3.1.3. RMN de $^1\text{H}$ del compuesto $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{Br})_2$ (**4**)

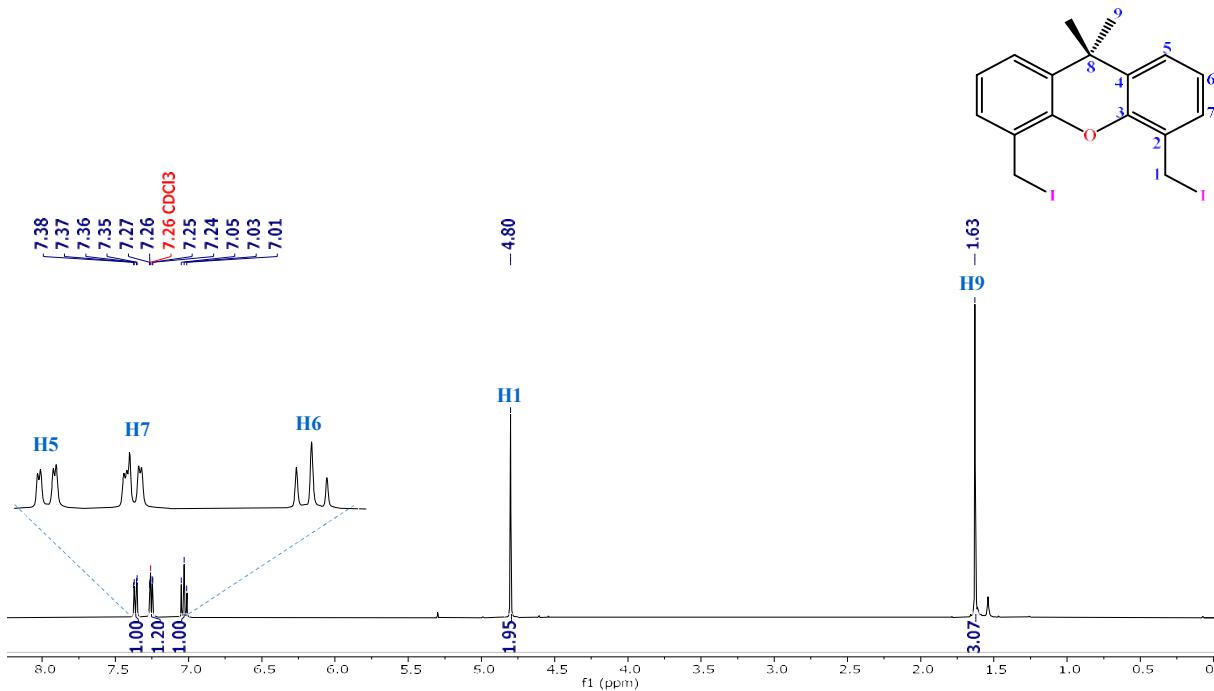
El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el precursor  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{Br})_2$  (**4**) se muestra en la figura 14, donde es posible observar cinco señales a diferentes intensidades, de las cuales tres corresponden a protones de los anillos aromáticos. Las señales que se observan como dobletes son asignadas para el **H5** en 7.41 ppm y **H7** en 7.27 ppm. La señal observada como doble de dobles es asignada para **H6** en 7.06 ppm. Las señales simples son asignadas para **H1** en 4.83 ppm y **H9** en 1.64 ppm. Además, es posible observar algunas señales que corresponden a disolventes residuales, en 2.36 ppm para tolueno y 1.54 ppm para agua.



**Figura 14.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para el precursor  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{Br})_2$  (**4**), (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm).

#### 5.3.1.4. RMN de $^1H$ del compuesto $Me_2C(C_6H_3CH_2I)_2$ (5)

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el precursor  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{I})_2$  (**5**) (figura 15) se pueden observar cinco grupos de señales con diferentes intensidades, de las cuales tres corresponden a los protones de los anillos aromáticos; Las señales observadas como dobles de dobles son asignadas para **H5** en 7.36 ppm, **H7** en 7.25 ppm y para el **H6** en 7.03 ppm. Las señales simples se asignan para **H1** en 4.80 ppm y **H9** en 1.63 ppm.

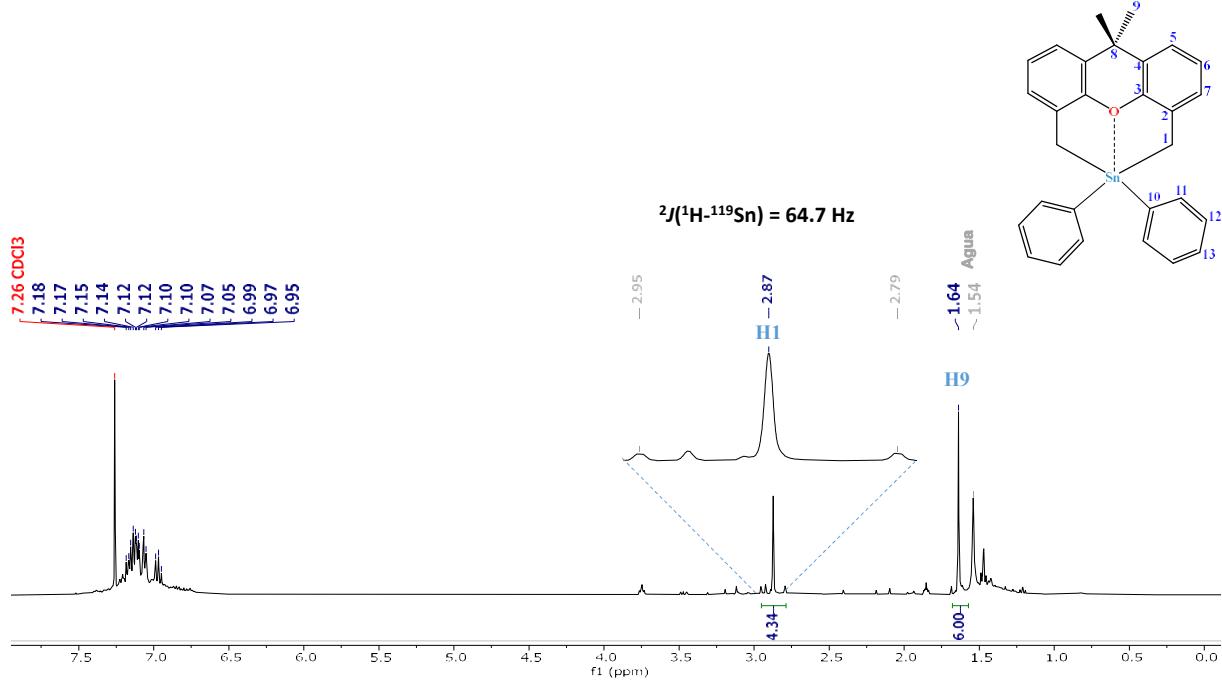


**Figura 15.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el compuesto  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{I})_2$  (**5**), (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm).

### 5.3.2. Compuestos organometálicos de estaño

#### 5.3.2.1. RMN de $^1\text{H}$ del compuesto [ $\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{I})_2\text{O}\} \text{SnPh}_2$ ] (**6**)

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el heterociclo organometálico [ $\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{I})_2\text{O}\} \text{SnPh}_2$ ] (**9**) (figura 16) se observaron tres grupos de señales con diferentes intensidades, donde el grupo más amplio (7.19–6.90) corresponde a los protones de los anillos aromáticos. La señal simple que aparece en 2.87 ppm corresponde a **H1**, además presenta señales satélites debido a el acoplamiento de los protones con el isótopo de  $^{119}\text{Sn}$ . El valor de la constante de acoplamiento es  $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 64.7$  Hz. Además, fue posible observar otra señal simple a 1.64 ppm que corresponde a los hidrógenos **H9**.

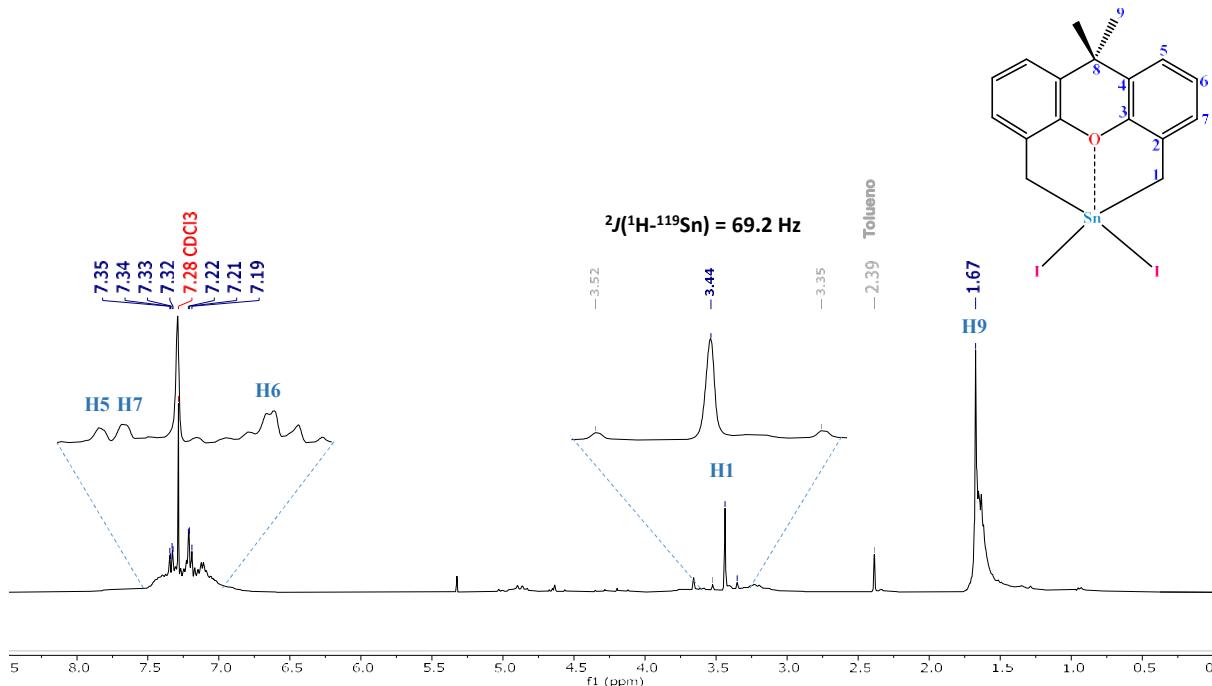


**Figura 16.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el compuesto  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnPh}_2]$  (**6**), (400 Mhz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm).

### 5.3.2.2. RMN de $^1\text{H}$ del compuesto $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnI}_2]$ (**7**)

#### 5.2.5.1.1. Método A: Ruptura selectiva de enlaces Sn–Ph

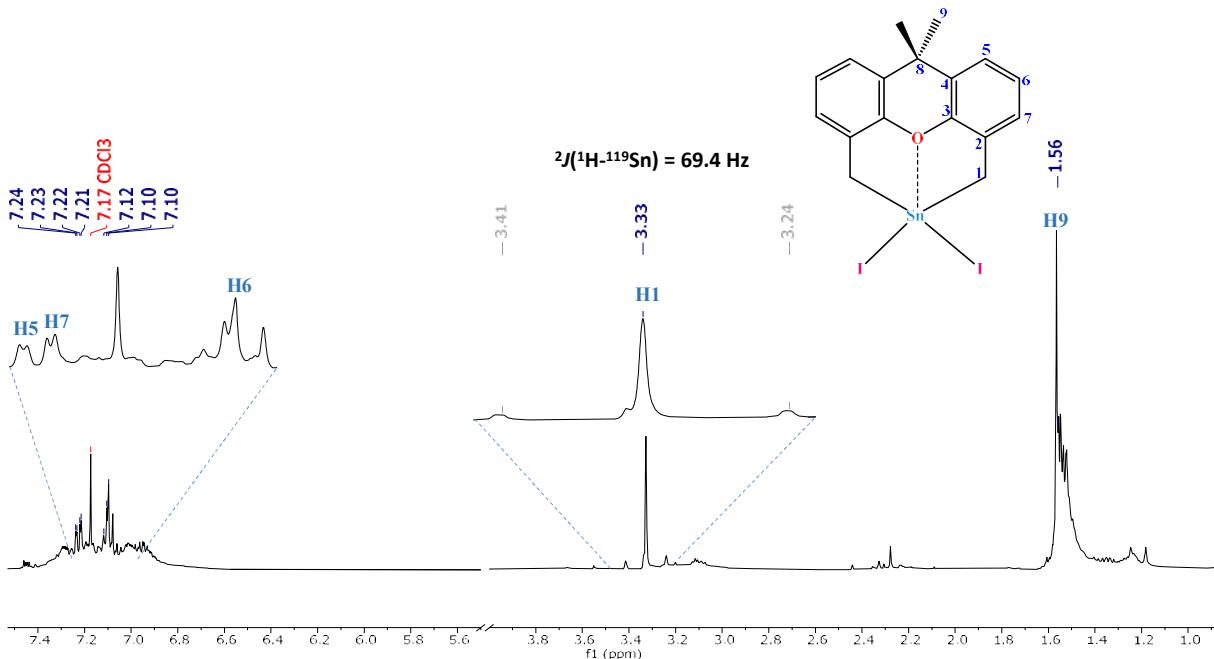
El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el compuesto  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnI}_2]$  (**7**) sintetizado a partir del compuesto **6** se presenta en la figura 17. Las señales que se encuentran a frecuencias altas corresponden a los protones de los anillos aromáticos. La señal que corresponde a **H1** aparece en 3.44 ppm y presenta señales satélites debidas a el acoplamiento de los protones con el isótopo  $^{119}\text{Sn}$ . El valor de la constante de acoplamiento es  $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 69.2$  Hz. De igual forma, se observa una señal simple en 1.67 ppm que corresponde a **H9**. Finalmente, es posible observar una señal en 2.39 ppm que corresponde al tolueno, disolvente utilizado para llevar a cabo la reacción. Es importante destacar que, por esta ruta de síntesis, resulta complicado eliminar el disolvente del compuesto de interés.



**Figura 17.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el compuesto  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnI}_2]$  (7) obtenido por el método A, (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm).

### 5.3.2.2.1. *Método B: Adición oxidativa*

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el compuesto mononuclear  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnI}_2]$  (7) muestra cinco grupos de señales a diferentes intensidades (Figura 18). Las señales observadas como dobletes son asignadas para **H5** en 7.23 ppm y **H7** en 7.21 ppm. La señal observada como doble de dobles es asignada para **H6** en 7.10 ppm. La señal simple que se encuentra a 3.33 ppm corresponde al **H1** en el cual también se aprecian señales satélites por el acoplamiento de los protones con el isótopo  $^{119}\text{Sn}$ . El valor de la constante de acoplamiento reportada es de  $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 69.4$  Hz.<sup>21</sup> Finalmente, la señal simple que se encuentra en 1.56 ppm corresponde a **H9**.



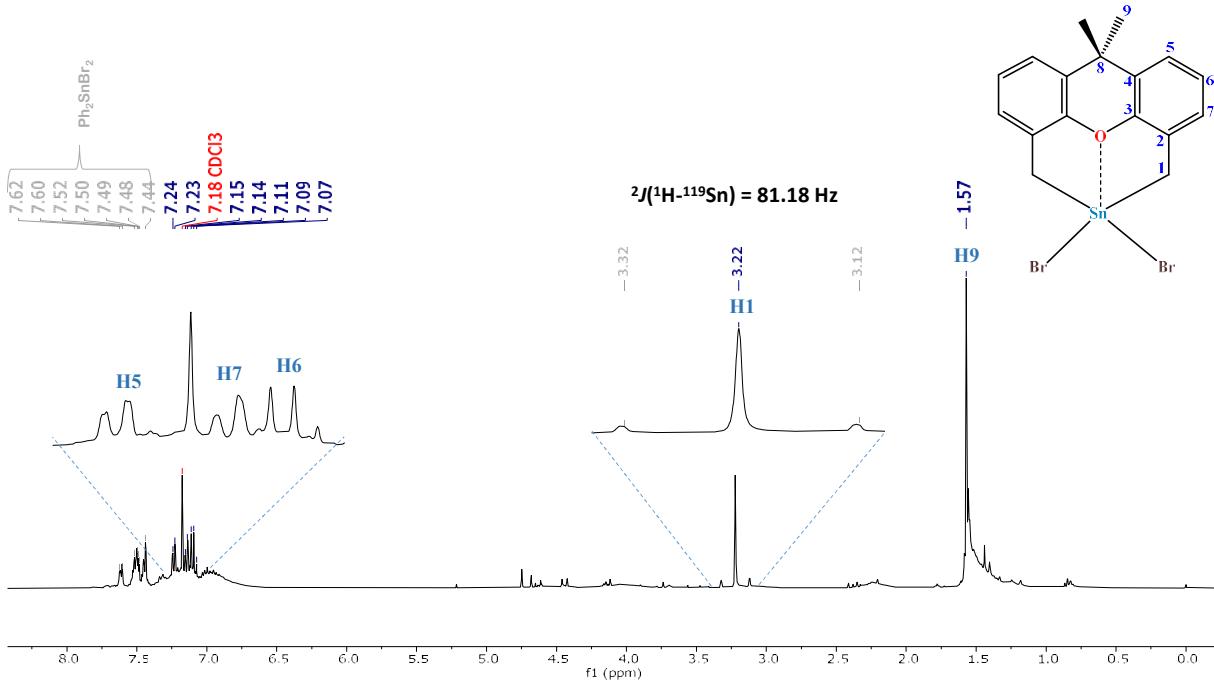
**Figura 18.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el compuesto  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnI}_2]$  (7) obtenido por el método B, (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm).

### 5.3.2.3. RMN de $^1\text{H}$ para el compuesto $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnBr}_2]$

#### 5.3.2.3.1. Método A: Ruptura selectiva de enlaces Sn–Ph.

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el compuesto  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnBr}_2]$  (8) sintetizado a partir del compuesto 6 se observa en la figura 19. Las señales que se encuentran a frecuencias altas (7.07–7.24 ppm) corresponden a los protones de los anillos aromáticos. La señal que corresponde a **H1** aparece en 3.22 ppm y presenta señales satélites debidas a el acoplamiento de los protones con el isótopo  $^{119}\text{Sn}$ . El valor de la constante de acoplamiento es  $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 81.18$  Hz. De igual forma, se observa una señal simple en 1.57 ppm que corresponde a **H9**. Finalmente, se observa un multiplete entre 7.44 y 7.62 ppm que corresponde a los protones de los anillos aromáticos para el compuesto  $\text{Ph}_2\text{SnBr}_2$ .<sup>54</sup>

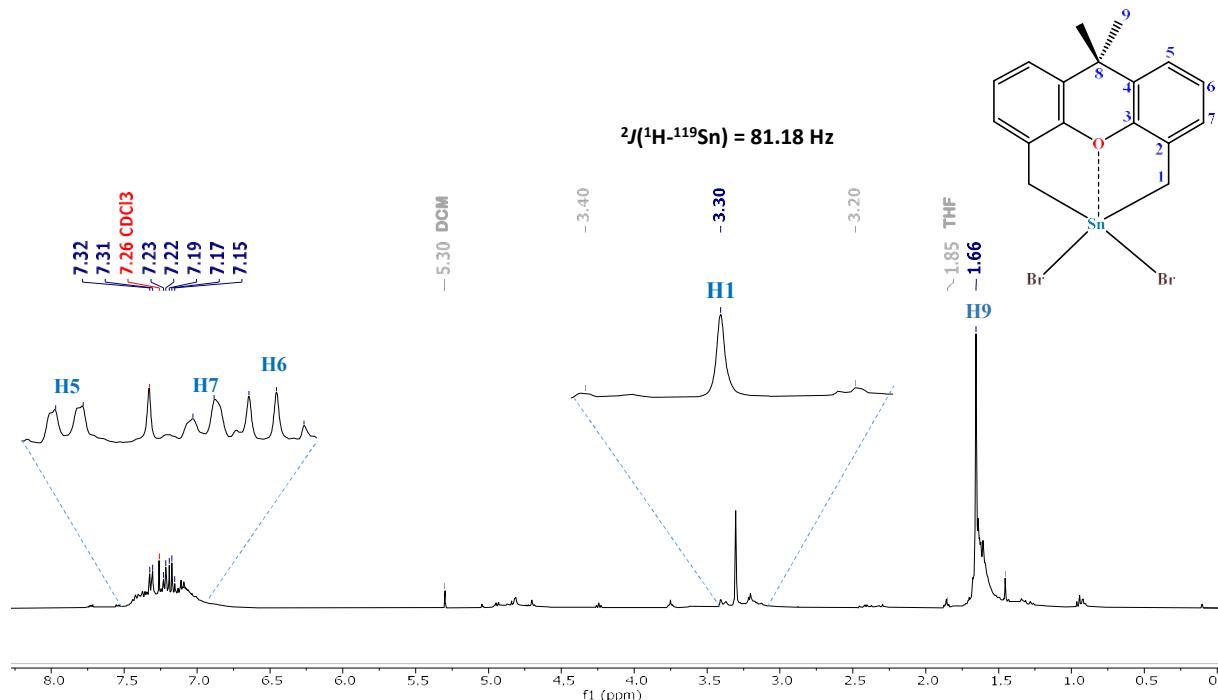
<sup>54</sup> Holeček, J., Lyčka, A., Handlíř, K., & Nádvorník, M. (1990).  $^{13}\text{C}$  and  $^{119}\text{Sn}$  NMR spectra of diphenyl- and dibenzyltin(IV) compounds and their complexes. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 55(5), 1193–1207.



**Figura 19.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el compuesto  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnBr}_2]$  (**8**) obtenido por el método A, (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm).

#### 5.3.2.3.2. *Método B: Intercambio de halógeno*

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el compuesto mononuclear  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnBr}_2]$  (**7**) obtenido por el método B se muestra en la figura 20, donde es posible apreciar cinco grupos de señales a diferentes intensidades. De estas señales, tres corresponden a los protones de los anillos aromáticos. Las señales observadas como dobletes se asignaron para **H7** en 7.31 ppm y **H5** en 7.22 ppm. La señal observada como doble de dobles se asignó para **H6** en 7.17 ppm. La señal que aparece en 3.30 ppm corresponde a **H1** y presenta señales satélites debidas a el acoplamiento de estos dos protones con el isótopo  $^{119}\text{Sn}$ , con un valor de  $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 81.18$  Hz. Finalmente, se observa una señal en 1.66 ppm que corresponde a **H9**.

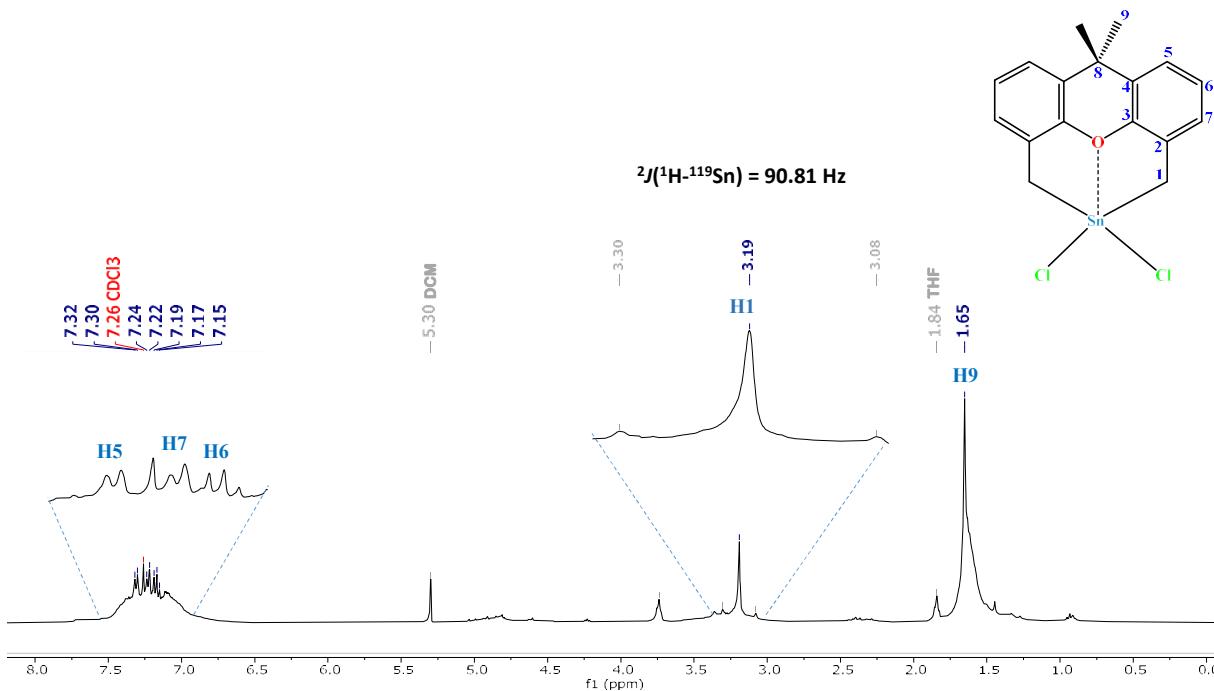


**Figura 20.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H para el compuesto  $\left[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnBr}_2\right]$  (7) obtenido por el método B, (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 8 en ppm).

#### 5.3.2.4. RMN de <sup>1</sup>H del compuesto $\left[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnCl}_2\right]$ (9)

##### 5.3.2.4.1. Método B: Intercambió de halógeno

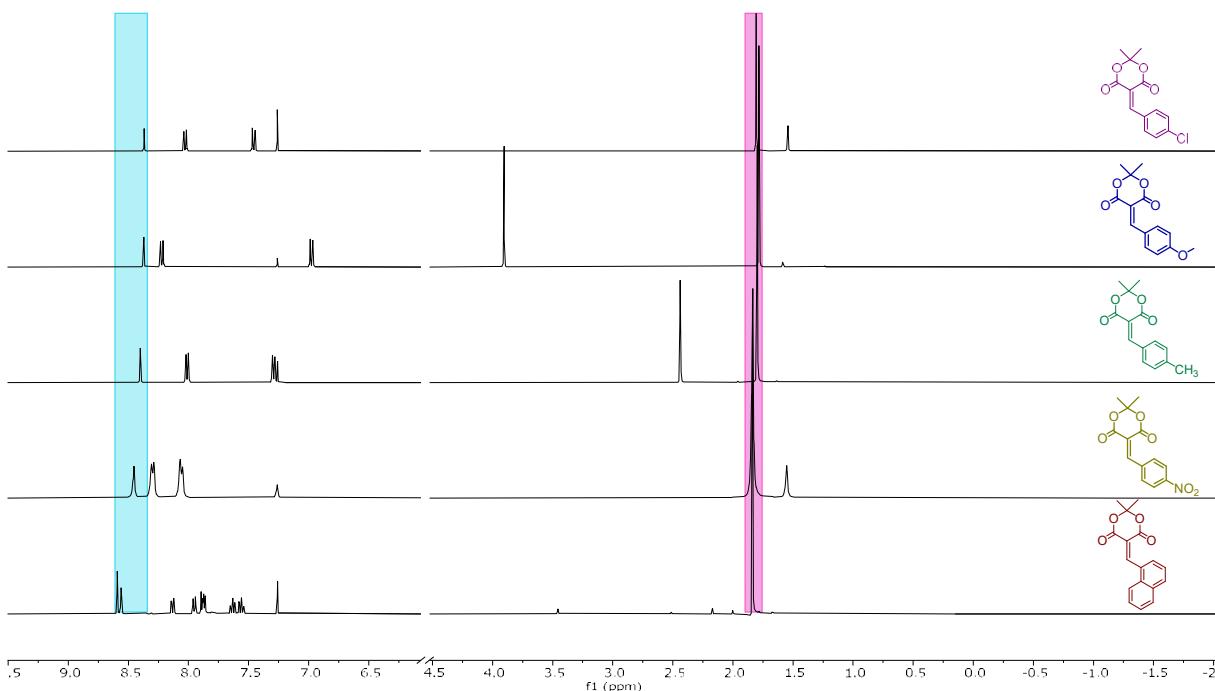
El espectro de RMN de <sup>1</sup>H del compuesto mononuclear  $\left[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnCl}_2\right]$  (9) se muestra en la Figura 21, en donde es posible observar cinco grupos de señales con intensidades relativas, de las cuales tres corresponden a los protones de los anillos aromáticos. Las señales observadas como dobletes fueron asignadas para H5 en 7.31 ppm y H7 en 7.23 ppm. La señal observada como doble de dobles se asignó para H6 (7.17 ppm). La señal de H1 experimenta una protección debido a la unión con estaño, lo que provoca que se desplace a frecuencias menores. Adicionalmente, la señal de H1, presenta señales satélite debidas a el acoplamiento con el isótopo <sup>119</sup>Sn, con un valor de  $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 90.81$  Hz. Finalmente, se observa una señal simple para H9 en 1.64 ppm, el resto de las señales corresponden a los disolventes remanentes utilizados en la reacción.



**Figura 21.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el compuesto  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnCl}_2]$  (9), (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm).

### 5.3.3. RMN de $^1\text{H}$ para derivados del ácido de Meldrum

La síntesis de los daM utilizados ya ha sido reportada en la literatura al igual que sus datos espectroscópicos de RMN. A continuación, se presentan los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  apilados que confirman la obtención de dichos compuestos (Figura 22). En el espectro se distinguen diferentes señales para cada uno de los compuestos debido a sus diferentes grupos funcionales. No obstante, la señal clave que muestra la obtención de los compuestos deseado es aquella ubicada dentro del rectángulo azul, alrededor de 8.35 ppm, que corresponde al hidrógeno del alqueno, además, de la señal que se encuentra en el rectángulo rosa, en aproximadamente 1.65 ppm, corresponde a los hidrógenos de los dos grupos metilo.



**Figura 22.** Comparación de espectros de  $^1\text{H}$  para los cinco daM, (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm).

#### 5.3.4. RMN de $^1\text{H}$ para pruebas de reactividad

En el contexto de esta investigación, se llevaron a cabo pruebas para evaluar la reactividad del compuesto  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnPh}_2]$  con el compuesto  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ClO}_4$ . La espectroscopía empleada se centró exclusivamente en el análisis por resonancia magnética nuclear de protón (RMN de  $^1\text{H}$ ). Esta elección se justifica en gran medida por la expectativa de que la señal crucial que confirmaría la obtención del compuesto deseado debería ser detectada mediante esta técnica.

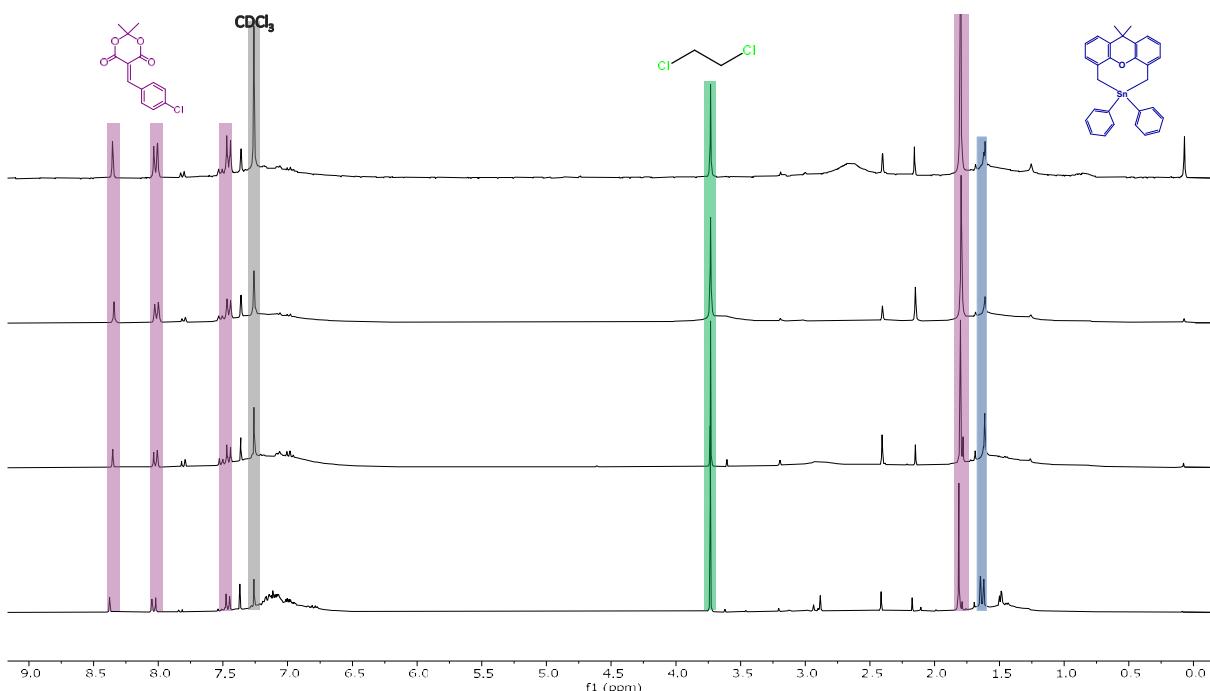
##### 5.3.4.1. RMN de $^1\text{H}$ para las 5 pruebas de reactividad entre el compuesto

$[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnPh}_2]$  y  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ClO}_4$

En la figura 23 se muestran los espectros apilados de RMN  $^1\text{H}$  correspondientes a los cinco experimentos realizados para la obtención del compuesto **10**. En esta comparativa es posible identificar diferentes grupos de señales a diferentes intensidades. Cuatro de las señales se asignaron para el daM y se encuentran enmarcadas con un rectángulo color morado. La señal que se observa en aproximadamente 1.65 ppm corresponde a los metilos, mientras que las señales observadas como dobletes corresponden a los protones del anillo aromático. Por otro lado, la señal observada como un singulete, corresponde al protón del alqueno, lo que indica no se obtuvo el

compuesto deseado, pues de ser así, esta señal ya hubiera desaparecido y en su lugar se tendrían dos señales dobles en 5.37 ppm y 4.24 ppm.<sup>55</sup>

La señal que se encuentra en el recuadro color gris representa al cloroformo deuterado, que es el disolvente utilizado para realizar los experimentos. También se detectó una señal en aproximadamente 3.37 ppm, la cual corresponde al 1,2-dicloetano residual, utilizado como disolvente en la reacción. Por último, la señal enmarcada con rectángulo azul corresponde a los metilos del compuesto organometálico de estaño.



**Figura 23.** Comparación de espectros de  $^1\text{H}$  para las 5 pruebas de reactividad entre el compuesto  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnPh}_2]$  y  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ClO}_4$ , (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm).

<sup>55</sup> Jardim, M., Baldassari, L. L., Contreira, M. E., Moro, A. V., & Lüdtke, D. S. (2020). Boron/zinc exchange for the conjugate arylation of unsaturated Meldrum's acid derivatives. *Tetrahedron*, 130967. doi:10.1016/j.tet.2020.130967.

## 5.4. Resonancia Magnética nuclear $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se corrieron en  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente. En todos los sistemas los desplazamientos químicos se midieron directamente en el espectro, así como las constantes de acoplamiento vistas a través de las señales satélites en los complejos de estaño.

### 5.4.1. RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para compuestos orgánicos

A continuación, se presenta una descripción detallada de los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  para los compuestos numerados del **2** al **5**.

#### 5.4.1.1. RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_3\text{CHO})_2$ (2)

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto  $\text{MeC}(\text{C}_5\text{H}_3\text{CHO})_2$  (**2**) se observan siete señales a frecuencias altas; la señal que se encuentra en 118.7 ppm se asigna para **C1**, cuya frecuencia es alta debido a la desprotección inducida por el átomo de oxígeno. El resto de las señales corresponden a los carbonos que conforman los anillos aromáticos. En 34.0 ppm se encuentra la señal que corresponde a **C8**, mientras que **C9** aparece a 32.5 ppm (Figura 24).

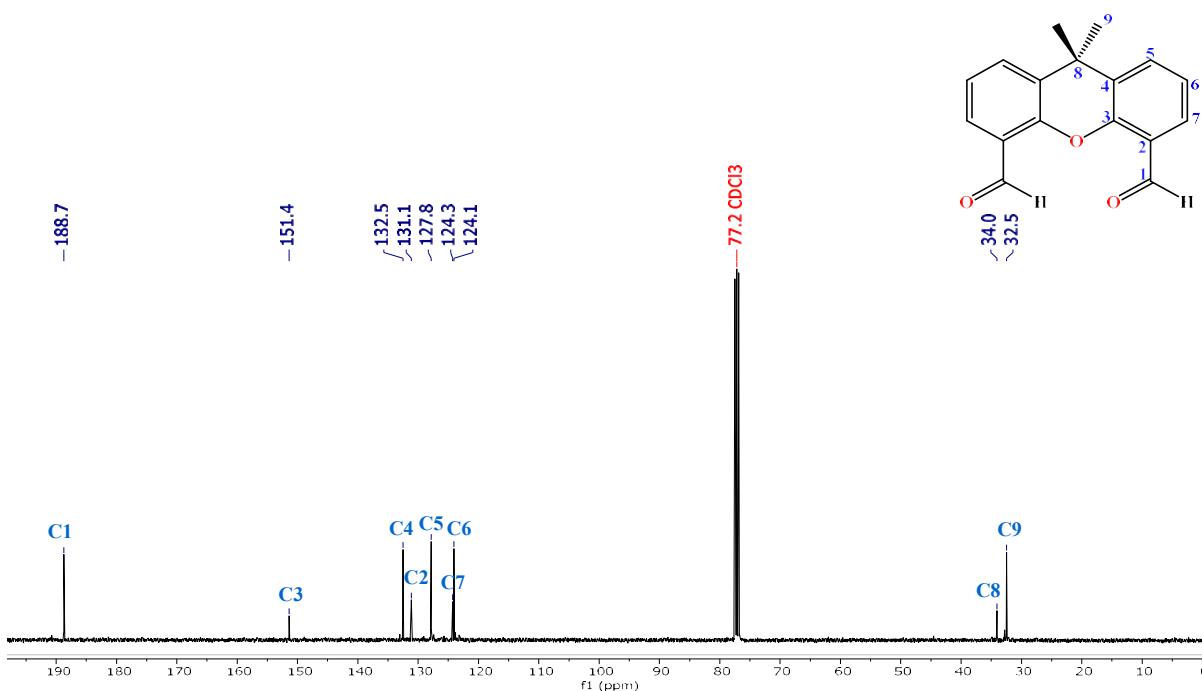


Figura 24. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  para el compuesto  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO})_2$  (**2**), (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm).

#### 5.4.1.2. RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $\text{MeC}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{OH})_2$ (3)

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto  $\text{MeC}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{OH})_2$  (3) se observan seis señales a frecuencias altas. La señal que aparece a 148.9 ppm se asigna para **C3**, cuya frecuencia es alta debido a la desprotección inducida por el átomo de oxígeno. El resto de las señales corresponden a los carbonos que conforman los anillos aromáticos de la molécula. **C1** se observa en 62.2 ppm, mientras que **C8** y **C9** se encuentran en 34.2 ppm y 32.2 ppm, respectivamente (Figura 25).

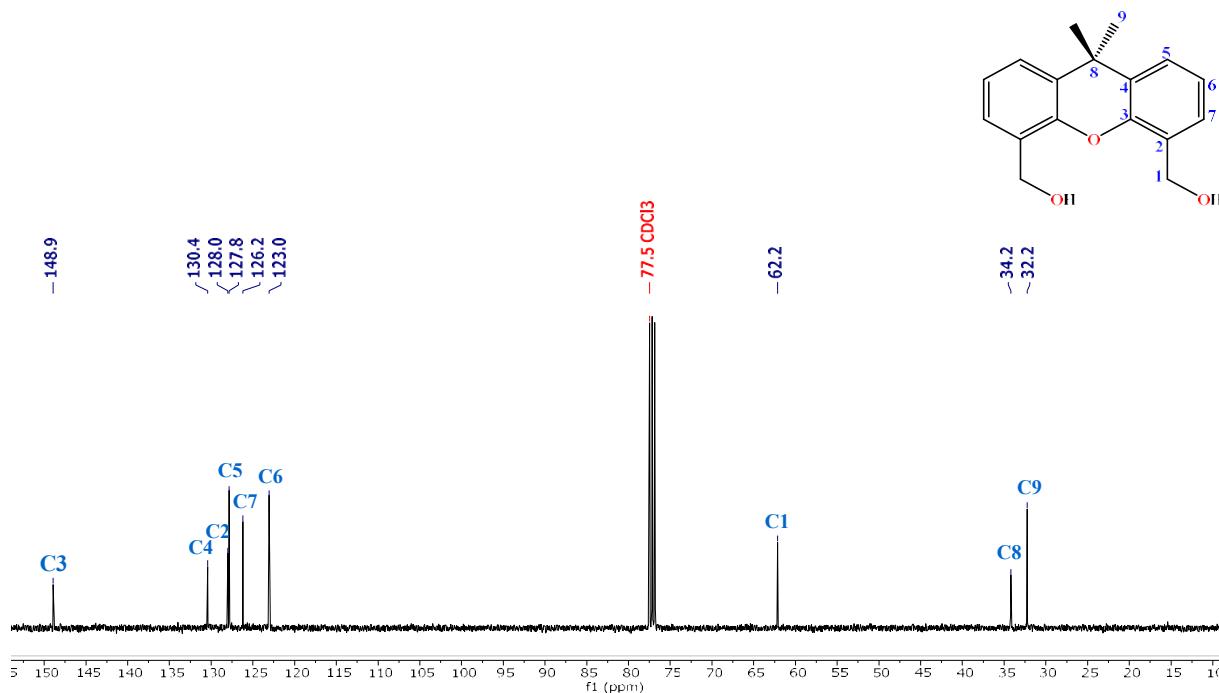


Figura 25. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  para el compuesto  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{OH})_2$  (3), (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm).

#### 5.4.1.3. RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $\text{MeC}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{Br})_2$ (4)

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del compuesto  $\text{MeC}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{Br})_2$  (4) se observan seis señales a frecuencias altas que corresponden a los carbonos que conforman el anillo aromático. Después, se encuentra **C8** en 34.3 ppm y **C9** en 32.7 ppm. Finalmente se observa **C1** en 29.0 ppm, su desplazamiento es a frecuencias más bajas debido a la protección que induce el bromo en comparación a el oxígeno del diol (Figura 26).

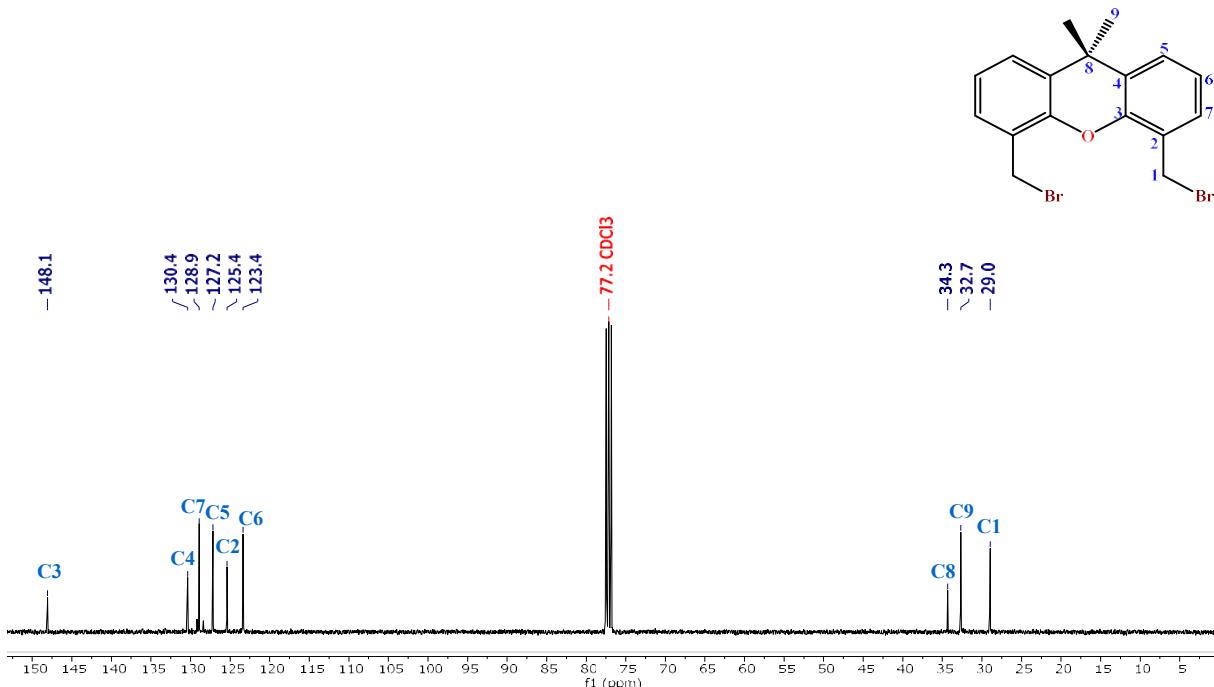
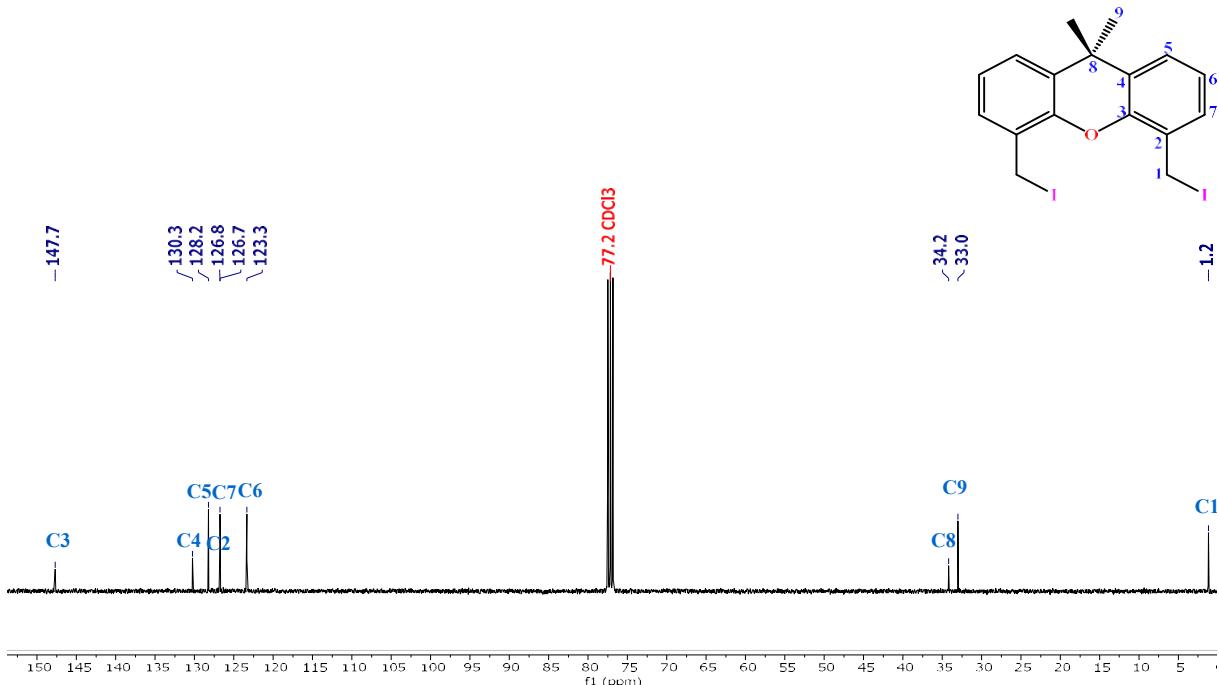


Figura 26. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  para el compuesto  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{Br})_2$  (**4**)<sub>2</sub>, (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm).

#### 5.4.1.4. RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $\text{MeC}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{I})_2$ (**5**)

Para el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del compuesto  $\text{MeC}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{I})_2$  (**5**) se observan seis señales a frecuencias altas, las cuales se atribuyen a los carbonos del anillo aromático. Después, se encuentra **C8** en 34.2 ppm y **C9** en 33.0 ppm. Finalmente, se observa una señal en 1.2 ppm que corresponde a **C1**, su desplazamiento es a frecuencias más bajas debido a la protección que induce el yodo en comparación con el átomo de bromo (Figura 27).

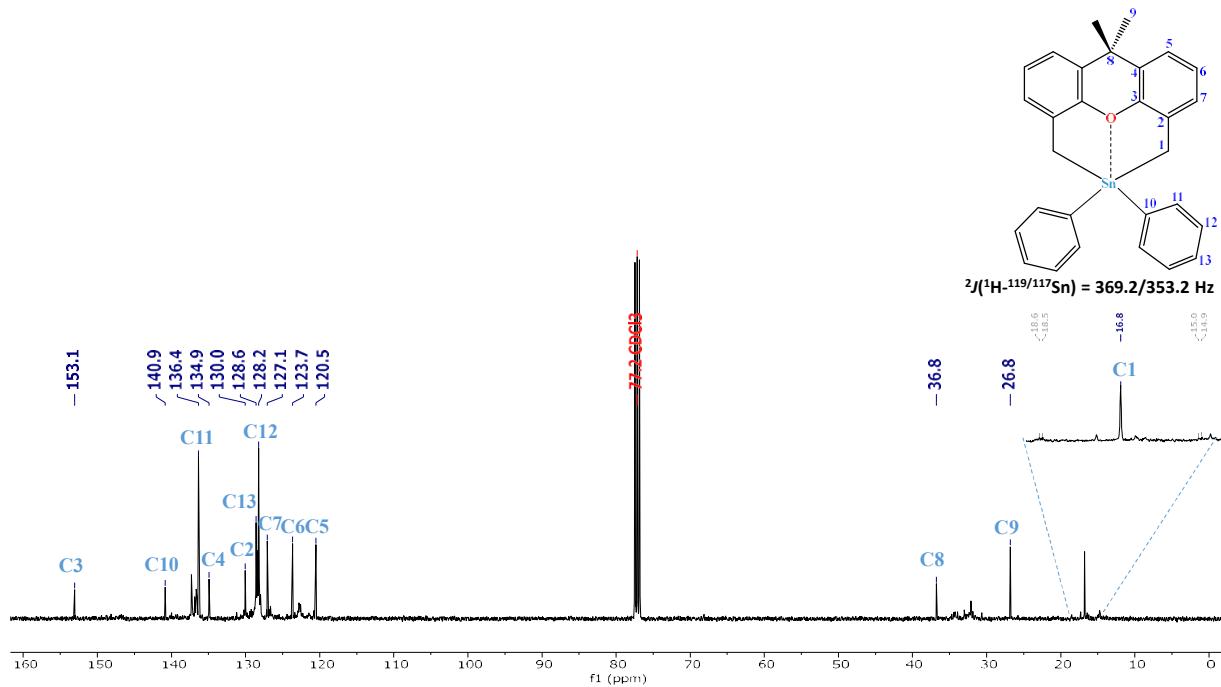


**figura 27.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  para el compuesto  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{I})_2$  (**5**), (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm).

#### 5.4.2. $\text{RMN } ^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos organometálicos de estaño

##### 5.4.2.1. $\text{RMN de } ^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnPh}_2]$ (**6**)

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnPh}_2]$  (**6**) se observa en la figura 28. En frecuencias altas se encuentran diez señales que corresponden a los diez carbonos aromáticos. Por otra parte, los carbonos metilénicos se observan como una señal simple a 16.8 ppm con señales satélite. La constante de acoplamiento calculada a un enlace C–Sn son  $^1J(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn}) = 369.2/353.2$  Hz. Finalmente, las señales que se observan en 36.82 y 26.8 ppm corresponden a **C8** y **C9**, respectivamente.



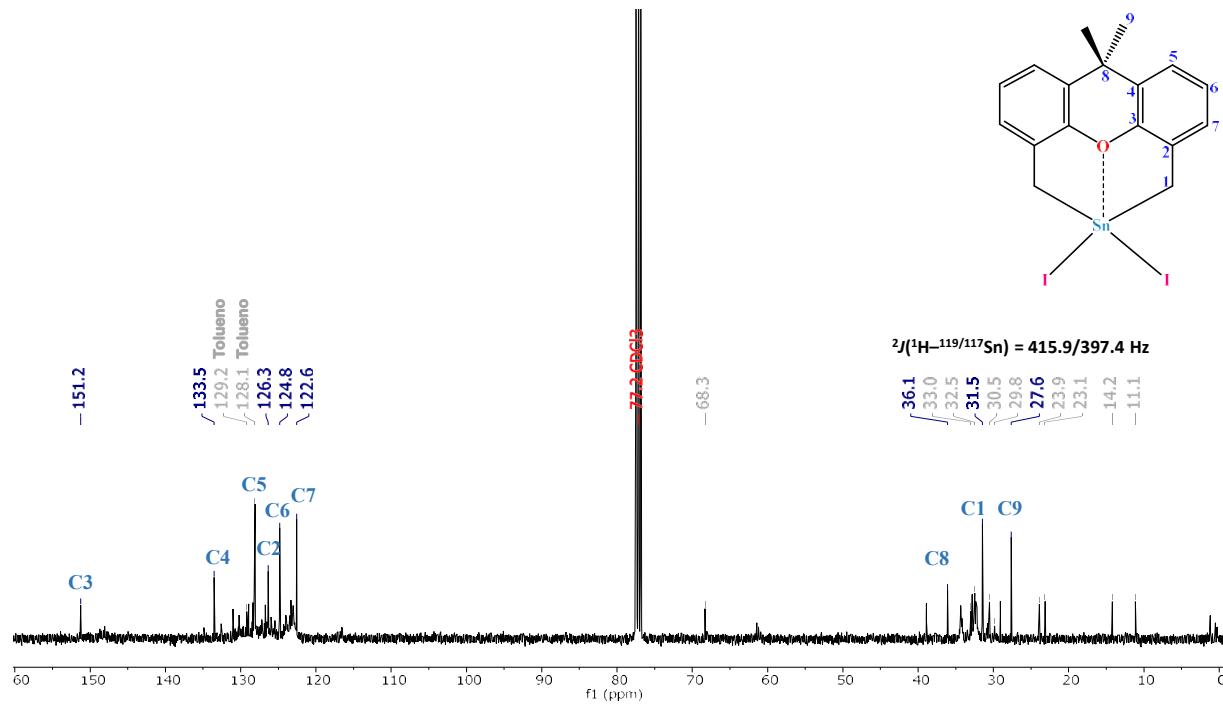
**Figura 28.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  para el compuesto  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnPh}_2]$  (6), (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm).

#### 5.4.2.2. RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnI}_2]$ (7)

##### 5.4.2.2.1. Método A: Ruptura selectiva de enlaces Sn-Ph

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnI}_2]$  (6) se muestra en la figura 29. En frecuencias altas se encuentran seis señales que corresponden a los seis carbonos aromáticos. Por otra parte, los carbonos metilénicos se observan como una señal simple a 31.5 ppm con señales satélite. Las constantes de acoplamiento calculadas a un enlace  $^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}$  fueron  $^1J(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn}) = 415.19/397.4$  Hz. Finalmente, las señales que se observan en 36.1 y 27.6 ppm corresponden a **C8** y **C9**, respectivamente.

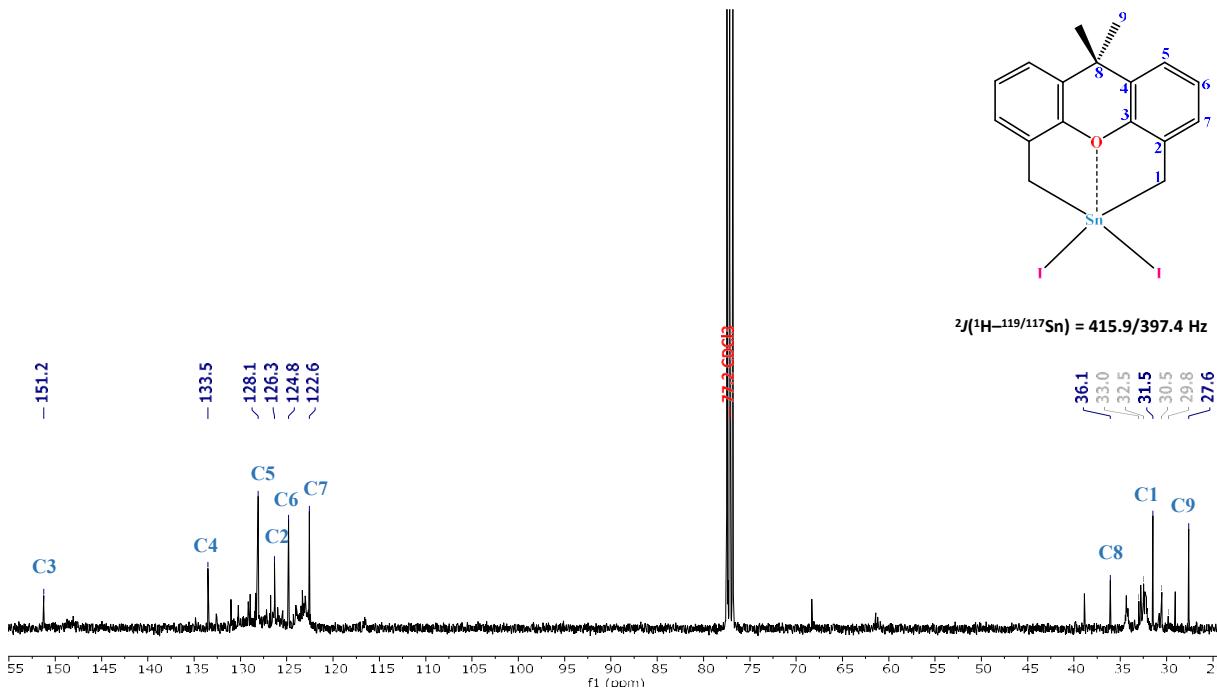
El espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  para el compuesto  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnI}_2]$  es prácticamente el mismo en ambas rutas de síntesis. Sin embargo, para esta ruta es posible observar señales para tolueno, lo que sugiere que no fue completamente eliminado del producto de reacción.



**Figura 29.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  para el compuesto  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnI}_2]$  (7) obtenido por el método A, (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm).

#### 5.4.2.2.2. *Método B: Adición oxidativa*

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnI}_2]$  (7) se observa en la figura 30. En frecuencias altas se encuentran seis señales que corresponden a los seis carbonos aromáticos. Por otra parte, los carbonos metilénicos se observan como una señal simple a 31.5 ppm con señales satélite. Las constantes de acoplamiento calculadas a un enlace C–Sn fueron de  $^1J(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn}) = 415.19/397.4 \text{ Hz}$ . Finalmente, las señales que se observan en 36.1 y 27.6 ppm corresponden a **C8** y **C9**, respectivamente.

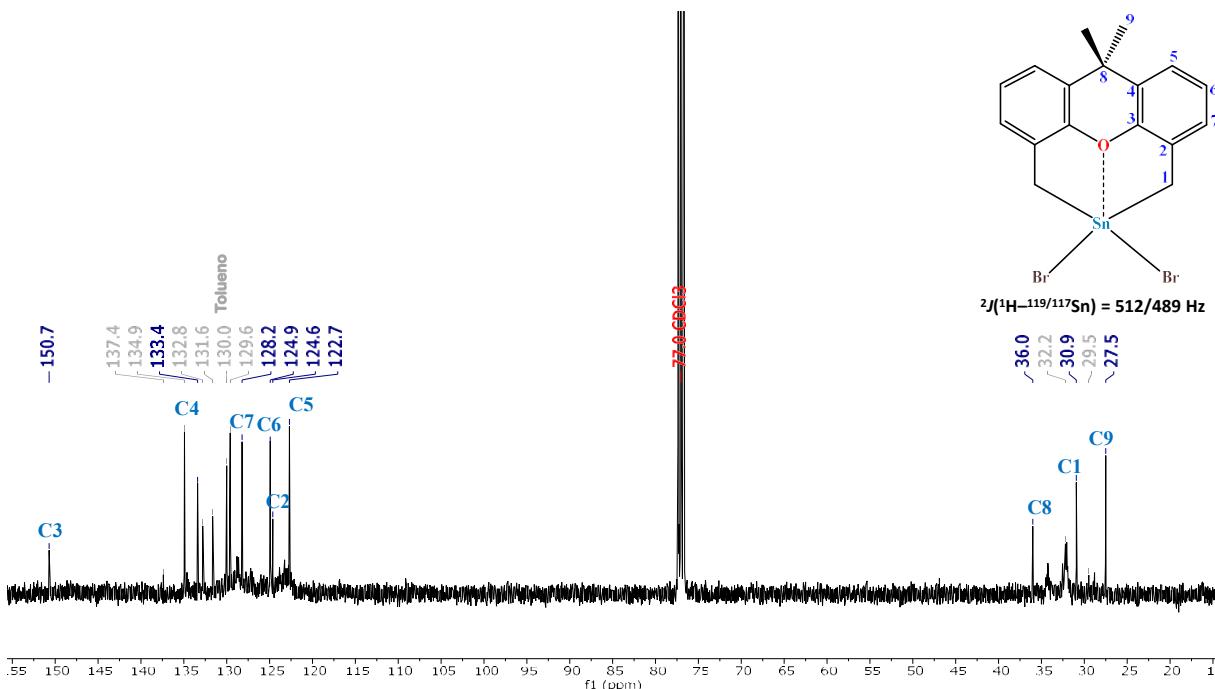


**Figura 30.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  para el compuesto  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnI}_2]$  (7) obtenido por el método B, (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm).

#### 5.4.2.3. RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnBr}_2]$ (8)

##### 5.4.2.3.1. Método A: Ruptura selectiva de enlaces Sn-Ph

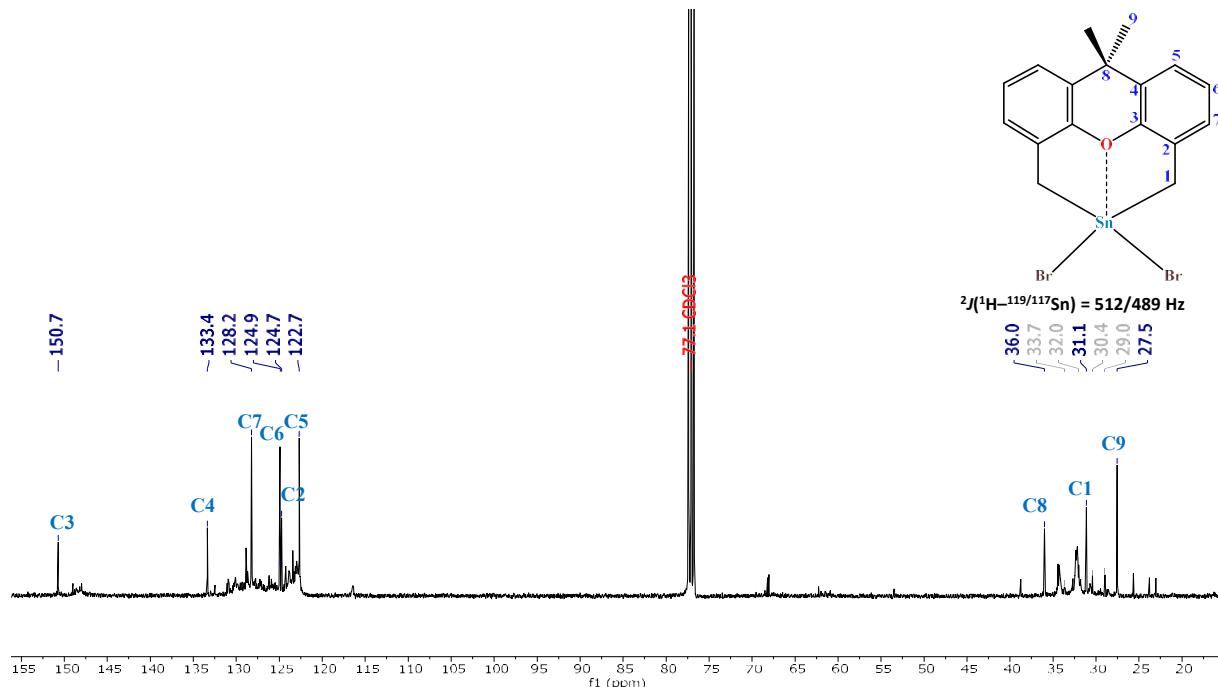
El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnBr}_2]$  (8) se observa en la figura 31. En frecuencias altas se encuentran seis señales que corresponden a los seis carbonos aromáticos. Por otra parte, los carbonos metilénicos se observan como una señal simple a 30.9 ppm con señales satélite. Las constantes de acoplamiento calculadas a un enlace C-Sn fueron de  $^1J(\text{H}-^{119/117}\text{Sn}) = 512/489.4$  Hz. Finalmente, las señales que se observan en 36.1 y 27.6 ppm corresponden a **C8** y **C9**, respectivamente. Las señales adicionales que se observan en la región de aromáticos se atribuyen al subproducto  $\text{Ph}_2\text{SnBr}_2$ .



**Figura 31.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  para el compuesto  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnBr}_2]$  (**8**) obtenido por el método A, (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm).

#### 5.4.2.3.2. *Método B: Intercambio de halógeno*

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnBr}_2]$  (**8**) mostrado en la figura 32 se observan en frecuencias altas seis señales que corresponden a los seis carbonos aromáticos. Por otra parte, los carbonos metilénicos se observan como una señal simple a 31.1 ppm con señales satélite. Las constantes de acoplamiento calculadas a un enlace C–Sn fueron de  $^1J(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn}) = 512/489$  Hz. Finalmente, las señales que se observan en 36.0 y 27.5 ppm corresponden a **C8** y **C9**, respectivamente.

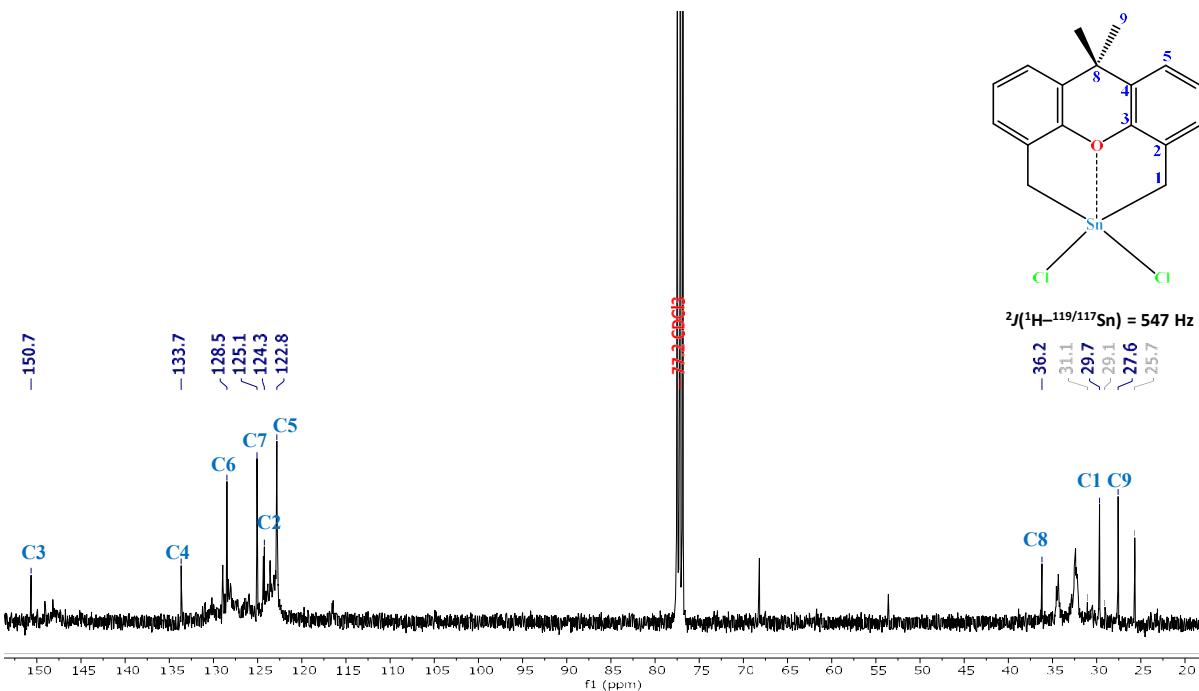


**Figura 32.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  para el compuesto  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnBr}_2]$  (**8**) obtenido por el método B, (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 8 en ppm).

#### 5.4.2.4. RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnCl}_2]$ (**9**)

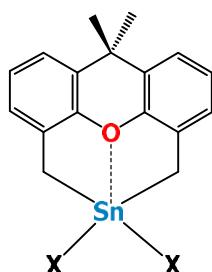
##### 5.4.2.4.1. Método B: Intercambio de Halógeno

En la figura 30 se muestra el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnCl}_2]$  (**9**). En frecuencias altas se encuentran seis señales que corresponden a los seis carbonos aromáticos. Por otra parte, los carbonos metilénicos se observan como una señal simple a 29.7 ppm con señales satélite. La constante de acoplamiento calculada a un enlace C–Sn fue de  $^1J(\text{H–}^{119}\text{Sn}) = 547$  Hz. Finalmente, las señales que se observan en 36.2 y 27.6 ppm corresponden a C8 y C9, respectivamente.



**Figura 33.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  para el compuesto  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnCl}_2]$  (8), (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm).

En la tabla 6 se muestran los valores de las constantes de acoplamiento calculadas  $^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}$  y  $^1\text{H}-^{119}\text{Sn}$  para los compuestos  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnX}_2]$ .



**Tabla 6.** Valores de las constantes de acoplamiento  $^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}$  y  $^1\text{H}-^{119}\text{Sn}$  a uno y dos enlaces, respectivamente, para los compuestos  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnX}_2]$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) y el compuesto  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnPh}_2]$  (en Hz).

	$\text{X} = \text{Cl}$	$\text{X} = \text{Br}$	$\text{X} = \text{I}$	$\text{X} = \text{Ph}$
$^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}$	547	512/489	415.9/397.4	369.2/3532
$^1\text{H}-^{119}\text{Sn}$	90.8	81.2	69.4	64.7

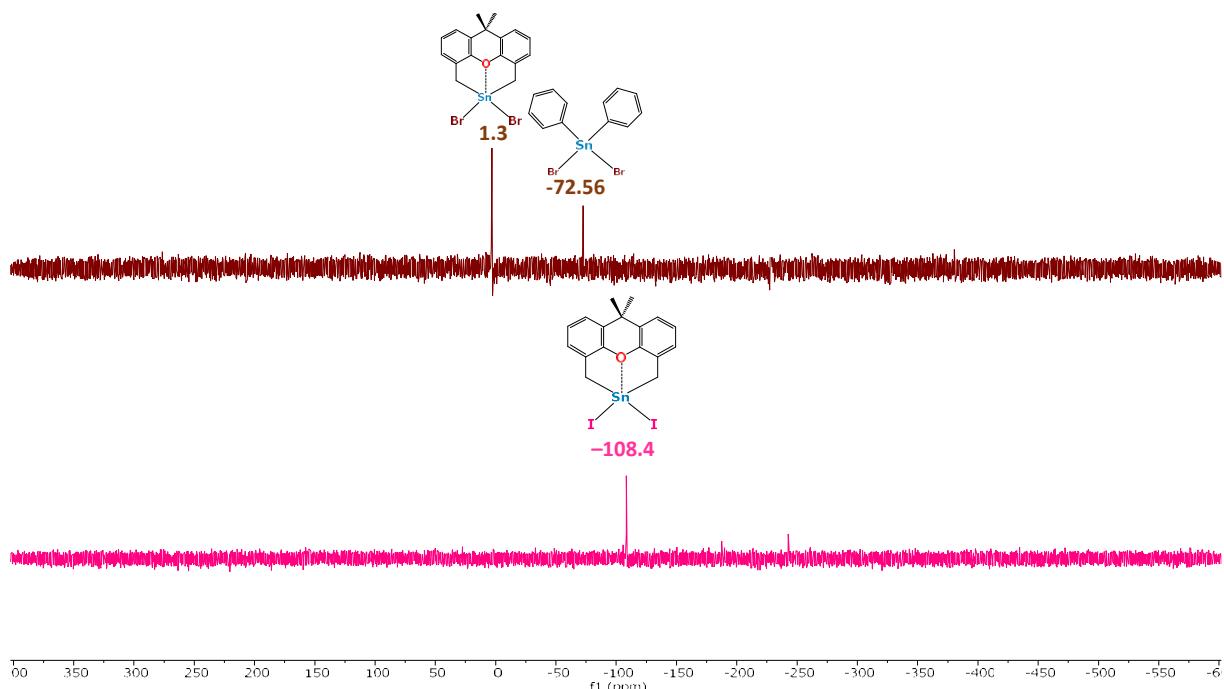
De los valores de la tabla 6 se observa que conforme a la electronegatividad del ligante halógeno aumenta, el valor de la constante es mayor. Esto va acorde a el número de coordinación del átomo central (estaño), que también implica un aumento en el valor de constante de acoplamiento. Esto también correlaciona con la interacción transanular **Sn**←**D**, la cual aumenta su fuerza.

### 5.5. RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$

Los espectros de RMN de  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  de todos los compuestos de organoestaño se corrieron en disolución de  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente. Con fines de comparación se apilaron los compuestos de tipo  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnX}_2]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) y el compuesto  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnPh}_2]$ .

#### 5.5.1. RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos de tipo $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnX}_2]$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) por el método A y el compuesto $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnPh}_2]$

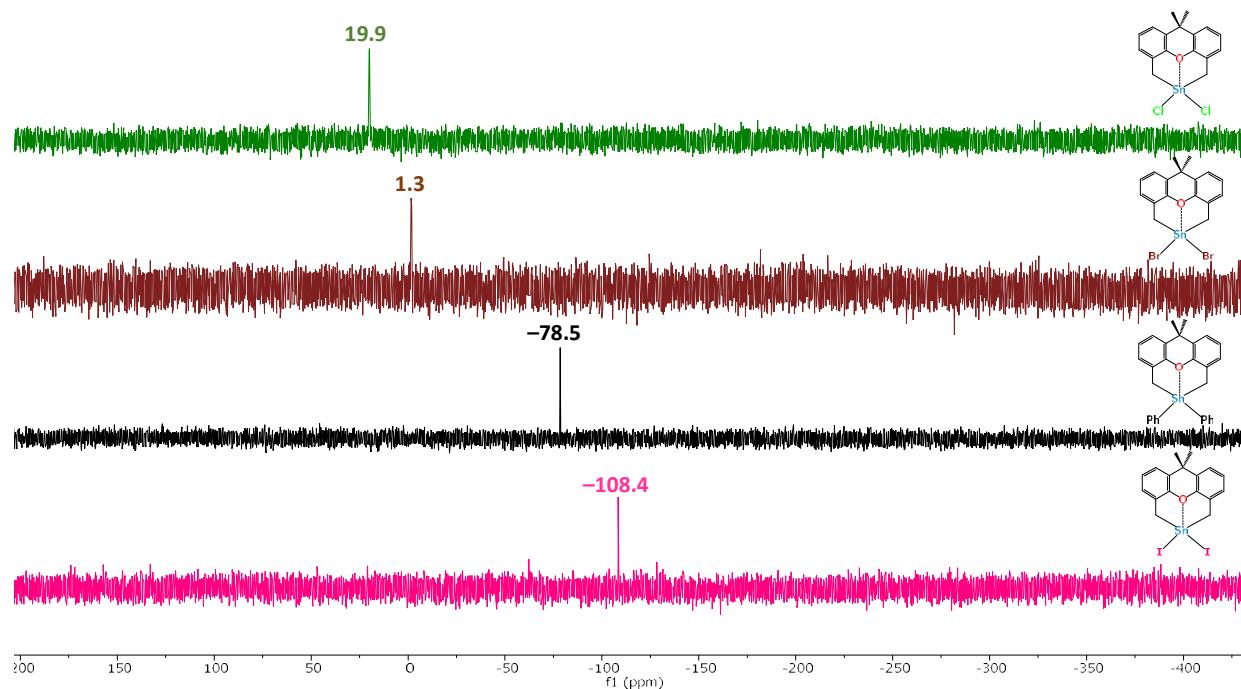
Los compuestos organoestánicos dihalogenados que se sintetizaron a partir del compuesto **6**, promovieron también la formación de subproductos. En el caso del compuesto **7** la impureza está en muy poca proporción, sin embargo, para el compuesto **8** se observan subproductos en proporciones similares. De acuerdo con la bibliografía,<sup>54</sup> la señal que se observa en  $-72.5$  ppm corresponde a  $\text{Ph}_2\text{SnBr}_2$ . En conclusión, las reacciones de halogenación no son regioselectivas, y, por lo tanto, no son un buen método para obtener compuestos dihalogenados (Figura 34).



**Figura 34.** Desplazamiento químico de  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  para los compuestos  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnI}_2]$   $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnBr}_2]$  sintetizados a partir de  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnPh}_2]$ , (149MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm).

### 5.5.2. RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos de tipo $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnX}_2]$ ( $\text{X}=\text{Cl, Br, I}$ ) obtenidos por el método B y el compuesto $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnPh}_2]$

En la figura 35 se puede observar que, conforme disminuye la electronegatividad de los ligantes exocíclicos  $\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Cl, Br y I}$ ) en los compuestos  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnX}_2]$  la señal de RMN de  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  se desplaza hacia frecuencias menores. De forma alterna, conforme aumenta la polarización del ligante ( $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ ), se ejerce un efecto mayor de protección hacia el átomo de estaño. También es posible apreciar el desplazamiento de  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  para el  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnPh}_2]$ , en donde se observa que los fenilos inducen una mayor protección hacia el átomo de estaño que los átomos de cloro y bromo, pero menor que los átomos de yodo.



**Figura 35.** Desplazamientos químicos de RMN de  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  para los compuestos **6**, **7**, **8** y **9** (149 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm).

### 5.6. Difracción de rayos-X de monocrystal

Se obtuvieron cristales del compuesto **6** con fórmula molecular  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnPh}_2]$ , adecuados para su estudio mediante difracción de rayos-X. El compuesto cristalizó en una disolución de dietiléter, por evaporación lenta y a temperatura ambiente. Los experimentos de rayos-X de monocrystal se llevaron a cabo a 100 y 295 K. En la tabla 7 se resumen los datos cristalográficos para ambos experimentos y en la tabla 8 se enumeran los parámetros estructurales más relevantes encontrados.

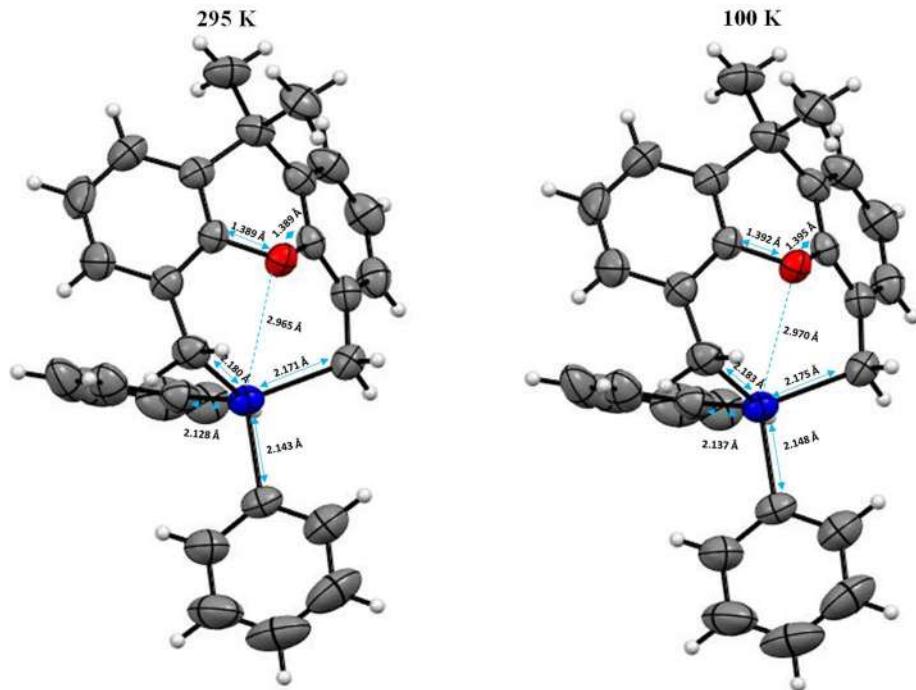
**Tabla 7.** Datos cristalográficos del compuesto **6** a 295 y 100 K.

	<b>295 K</b>	<b>100 K</b>
Formula	C <sub>29</sub> H <sub>26</sub> OSn	C <sub>29</sub> H <sub>26</sub> OSn
Peso Molecular	509.24 g/mol	509.24 g/mol
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /n	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /n
a[Å]	21.0215(4)	20.8140(4)
b[Å]	9.1849(2)	9.0852(2)
c[Å]	25.4833(6)	25.2538(5)
α	90	90
β	108.497(2)	107.9050(10)
γ	90	90
Volumen [Å]	4541.44	4666.14
Z	4	4
Densidad <sub>calc</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.450	1.489
Coeficiente de absorción [mm <sup>-1</sup> ]	1.113	1.144
F(000)	2060.0	2064.0
Dimensiones [mm]	0.5 × 0.4 × 0.3	0.2 × 0.2 × 0.2
Reflexiones conectadas	325733	178424
Reflexiones únicas	12850	9284
Método de resolución	Ajuste de fase intrínseco	Ajuste de fase intrínseco
R <sub>int</sub>	0.0611	0.0173
Bondad de ajuste	1.063	1.280
R1; wR <sub>2</sub> [I>=2σ(I)]	0.0345	0.0161
R1; wR <sub>2</sub> [Todos los datos]	0.0749	0.0192

**Tabla 8.** Distancia de enlace (Å) y ángulos (°) para los experimentos a 295 y 100 K.

	<b>295 K</b>	<b>100 K</b>
Sn-C1	2.171	2.175
Sn-C8	2.180	2.183
Sn-C18	2.143	2.148
Sn-C24	2.128	2.137
Sn---O	<b>2.965</b>	<b>2.970</b>
C1-Sn-C8	118.05	118.2
C18-SN-C24	110.81	111.46
C1-Sn-C18	106.32	106.03
C1-Sn-C24	108.55	108.61
C8-Sn-C18	105.31	105.8
C8-Sn-C24	107.72	107.37
O---Sn-C18	142.5	142.32
O---Sn-C24	106.73	106.19
O---Sn-C1	61.38	61.79
O---Sn-C8	60.96	60.90

El compuesto cristalizó en un grupo espacial monoclínico  $P2_1/n$ ; en la figura 36 se muestran ambas estructuras moleculares y en la tabla 8, se presentan los valores seleccionados de las distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace ( $^{\circ}$ ) para el átomo de estaño con los átomos adyacentes en la molécula.



**Figura 35.** Estructura molecular de  $[\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}]\text{SnPh}_2$  a 295 y 100 K (OTEP 50%).

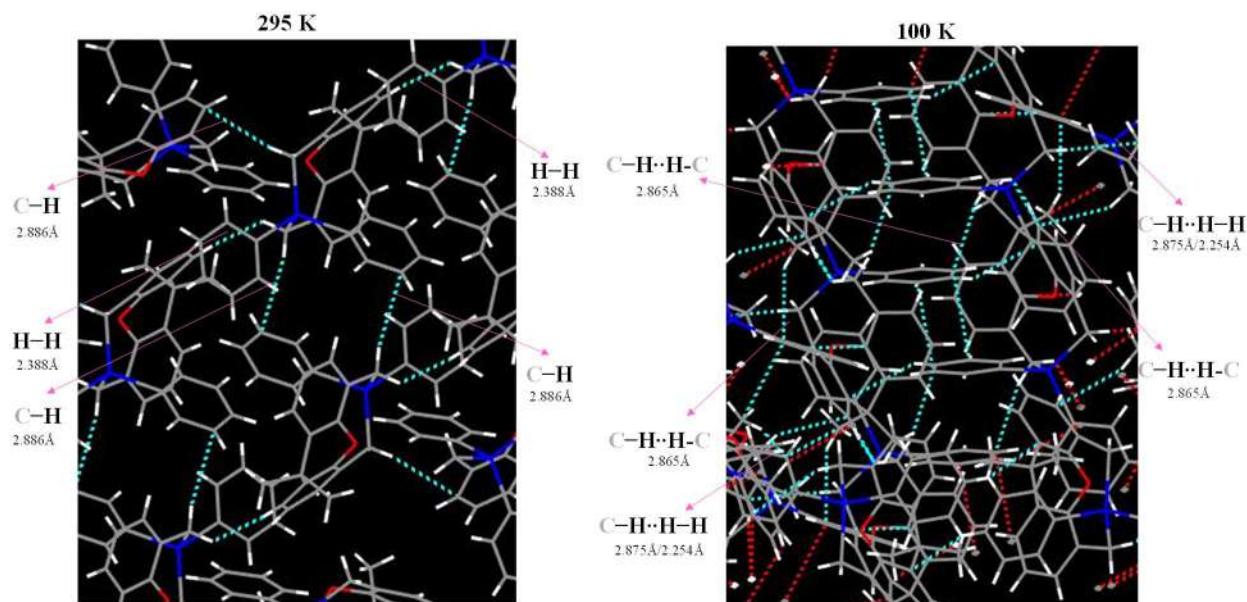
En la figura 36 se observa que el ambiente del átomo central (Sn) para ambas moléculas es pentacoordinado, esto es mediante la unión del átomo central, estaño, con cuatro átomos de carbono y una interacción transanular con el átomo de oxígeno.

Las distancias de enlace Sn–C son similares a la suma de los radios covalentes [ $\sum r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{C}) = 2.15 \text{\AA}$ ]. La distancia observada de la interacción para los dos modelos estructurales O→Sn es mayor [2.965 Å, 295 K] [2.970, 100 K] a la suma de los radios covalentes [ $\sum r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{O}) = 2.05 \text{\AA}$ ], por lo tanto, el átomo de estaño presenta una geometría tetraédrica ligeramente distorsionada.

Los diez ángulos de enlace en torno al átomo de estaño pueden agruparse en dos conjuntos. El primer conjunto comprende los seis primeros enlaces C–Sn–C, los cuales presentan valores similares a los reportados para un arreglo tetraédrico de  $109.5^{\circ}$ . El segundo conjunto representa a

los cuatro ángulos restantes O···Sn–C, los cuales no presentan esta característica debido a que el átomo donador presenta una desviación debido a la rigidez de los anillos aromáticos.

Al analizar la celda unitaria en el experimento a 295 K, se observaron interacciones H–H y C–H con distancias de 2.338 y 2.886 Å, respectivamente. Estas interacciones favorecieron la cohesión del cristal. El segundo experimento se llevó a cabo a baja temperatura (100 K), lo que provocó que la estructura cristalina se comprimiera, permitiendo la observación de más interacciones.



**Figura 36.** Interacciones intramoleculares en  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnPh}]$  (6).

### 5.7. Superficies de Hirshfeld

Durante el análisis de DRX del compuesto  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnPh}_2]$  se detectaron dos tipos de interacciones intramoleculares que contribuyeron a la cohesión del cristal. Con el fin de comprender mejor su influencia, se llevó a cabo un análisis de superficies de Hirshfeld (en adelante, SH), utilizando el valor de la distancia normalizada de contacto intermolecular,  $d_{norm}$ :

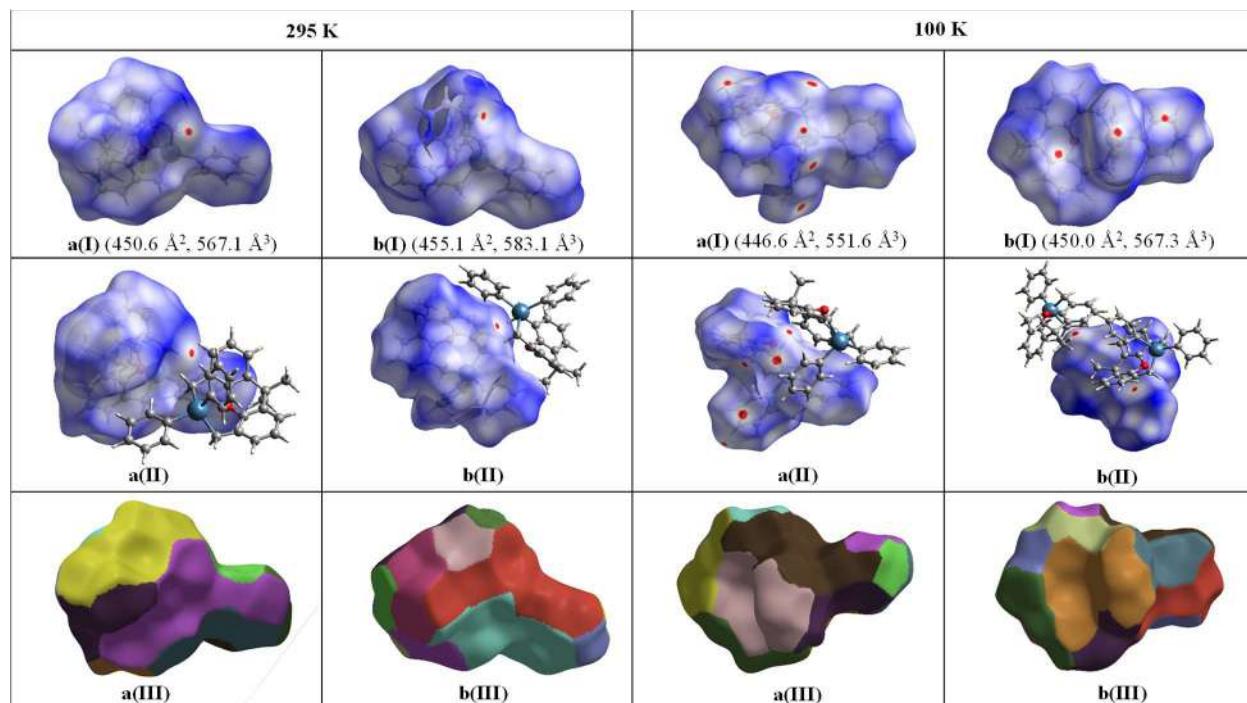
$$d_{norm} = d_{|e|} + d_{|i|}$$

$$d_{norm} = \frac{d_e - r^{vdw}}{r^{vdw}}; d_i = \frac{d_i - r^{vdw}}{r^{vdw}}$$

Para el desarrollo de este análisis se utilizó el software CrystalExplorer21 con la calidad estándar disponible. Las superficies se mapearon utilizando una escala de colores fija: rojo, blanco y azul. En esta escala, el rojo resalta los contactos más cortos que la suma de los radios de van der Waals; el blanco representa los contactos alrededor de la separación de vdW; y el azul indica los contactos más largos que la suma de vdW.

En la tabla 9 se muestran las superficies  $d_{norm}$  [a(I) y b(II)] a 295 K, se observó un punto rojo en las proximidades de los hidrógenos tanto de los metilenos como de los anillos aromáticos, correspondientes a las interacciones fuertes H···H [a(II)] e interacciones C-H··· $\pi$  [b(II)]. En el caso del experimento a 100 K se observaron más puntos rojos, puesto que al estar a temperatura más baja es posible apreciar mayor cantidad de interacciones intermoleculares debido a la cercanía de las moléculas. Para visualizar mejor las interacciones en  $d_{norm}$  se realizó un segundo mapeo [a(II), b(II) para ambos experimentos] considerando las estructuras externas de la molécula.

**Tabla 9.** S.H. mapeadas sobre  $d_{norm}$  y parches de fragmentos para  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnPh}_2]$  (los datos entre paréntesis indican el área en  $\text{\AA}^2$  y volumen  $\text{\AA}^3$ ).

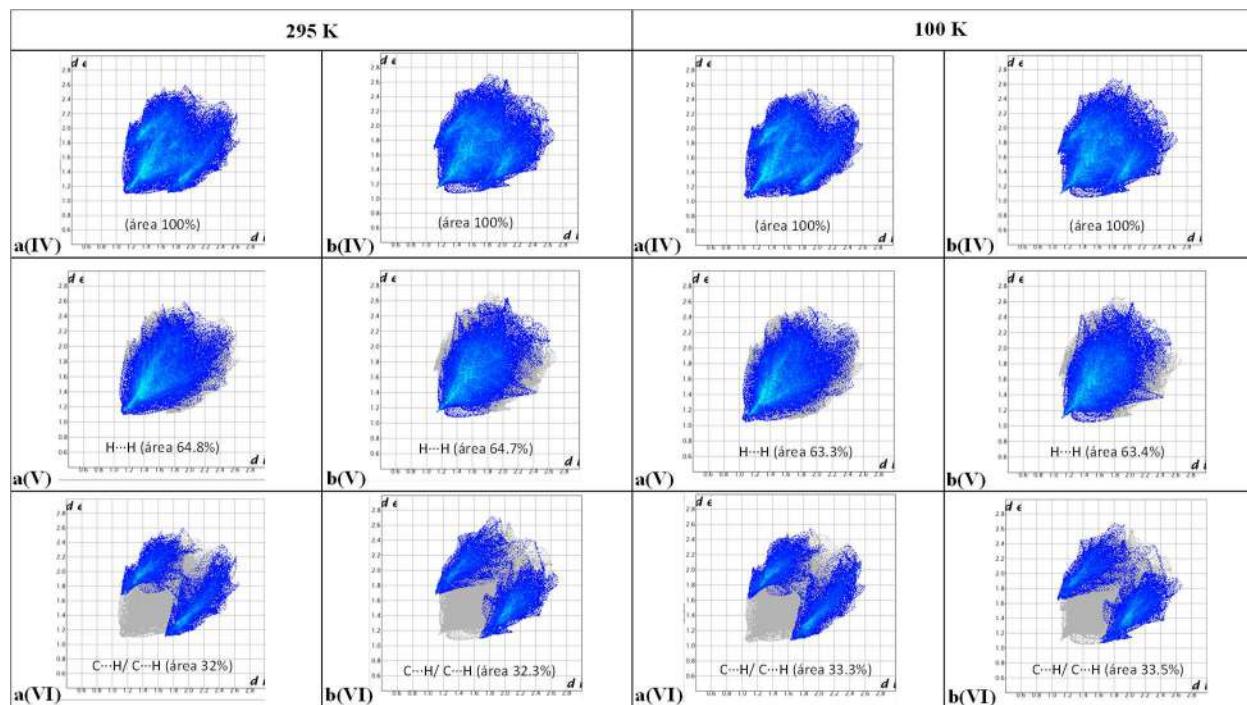


De igual forma, se incluyeron los diagramas mapeados por zonas a(III)<sub>295K</sub> y b(III)<sub>100K</sub> para determinar el número de moléculas que interactúan con una molécula central; así mismo los datos de área de estos fragmentos pueden utilizarse para encontrar aquellos con mayores áreas que están

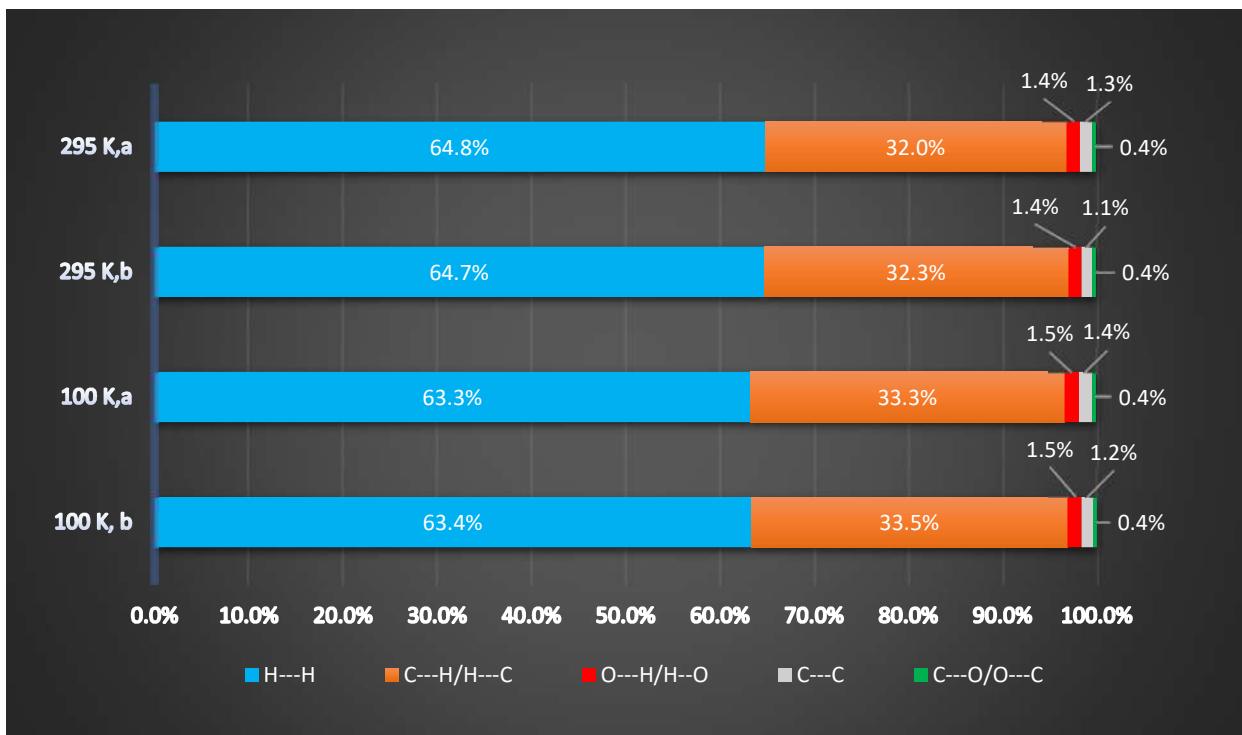
más cerca de una determinada SH. El número de moléculas interactuantes para ambos experimentos fue de 13 y 15, en **a** y **b**, respectivamente. A 295 K, las áreas mayores en SH son 68.6, 57.3, 57.2 y 53.7 Å<sup>2</sup> para **a(III)** (52.5% del área total superficial); 63.9, 55.9, 55.8, 39.1 y 33.5 Å<sup>2</sup> para **b(III)** (54.6% del área total superficial). Para el experimento a 100 K son 68.9, 57.4, 55.3 y 54 Å<sup>2</sup> para **a(III)** (52.7% del área total superficial); 63.6, 55.5, 54.7, 38.6 y 33.1 Å<sup>2</sup> para **b(III)** (54.6% del área total superficial).

Para evaluar la distribución de los contactos intermoleculares en ambos experimentos, se trazaron los gráficos de las huellas 2D de las correspondientes SH [gráficas **a(IV)** y **b (IV)** en ambos experimentos]. A efecto de comparación, se descompusieron las gráficas generales de huellas dactilares [gráficas **a (V-VI)** y **b(V-VI)** en ambos experimentos].

**Tabla 10.** Gráficos de huellas dactilares.



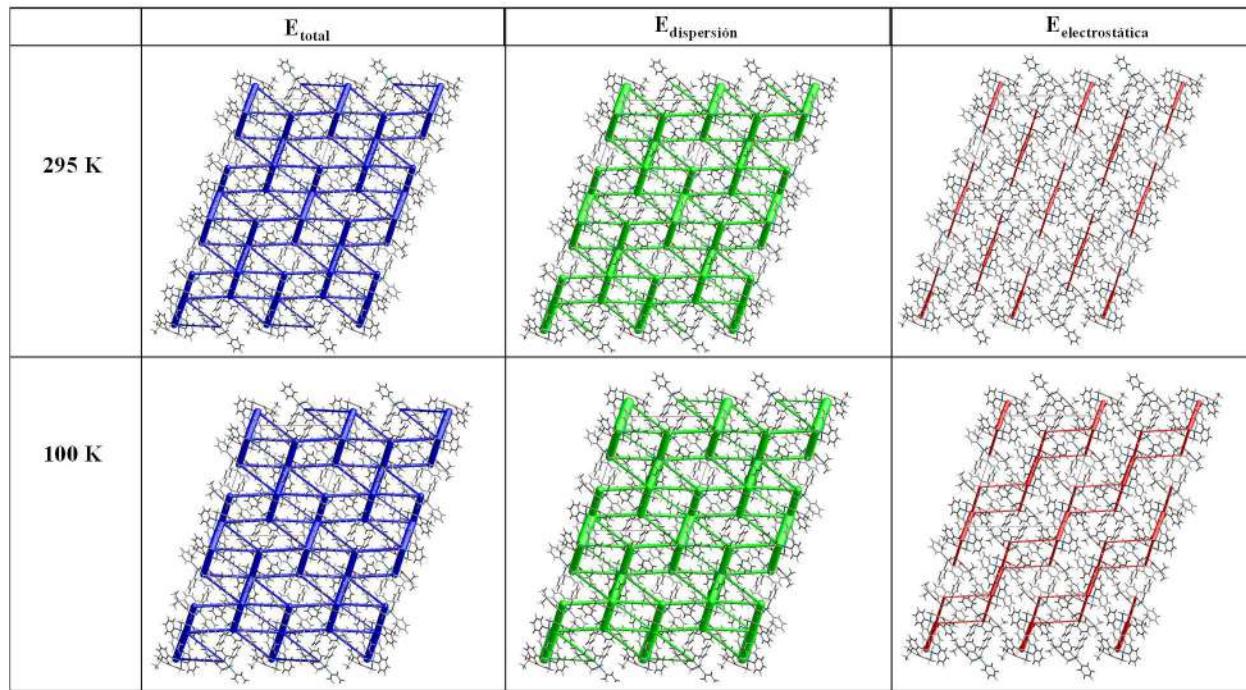
También se trazaron la contribución de todos los contactos mediante un gráfico de barras apilado. Al analizar el contacto intermolecular para todos los compuestos, se observó que los contactos H···H son dominantes. Las siguientes contribuciones predominantes son las C···H/H···C debido la presencia de cuatro anillos aromáticos.



**Figura 37.** Contribución relativa para todos los contactos intramoleculares.

La ausencia de interacciones clásicas fuertes fue punto clave para analizar las energías de interacciones intramoleculares, donde **a(I)** y **b(I)** de ambos experimentos, se consideran una unidad completa. Este análisis se llevó a cabo basándose en el enfoque del marco energético. Nuevamente se hizo uso de CrystalExplorer21, considerando los cuatro componentes energéticos: electrostático ( $E_{ele}$ ), polarización ( $E_{pol}$ ), dispersión ( $E_{dis}$ ) y energía de repulsión ( $E_{rep}$ ), según el modelo ( $E_{tot} = E_{ele} + E_{pol} + E_{dis} + E_{rep}$ ). Para la comparación visual de las magnitudes de las energías de interacción se ajustaron a cilindros de 150 unidades y con un valor en el corte de 10 kJ/mol dentro de celdas unitarias  $2 \times 2 \times 2$ .

La Figura 39 resume los datos de los componentes de dispersión que tienen una contribución significativa a la arquitectura supramolecular del cristal. Los cilindros verdes enlazan los centroides de los centros de masas y muestran una magnitud casi paralela a la energía total, lo que indica una mayor contribución por parte de estos componentes. Estos cilindros verdes están asociados con las interacciones H···H, lo que confirma su contribución con lo observado en la imagen de huellas dactilares. La energía electrostática también contribuye a la cohesión del cristal, aunque en menor medida, y está principalmente asociada a los contactos dipolo-dipolo.



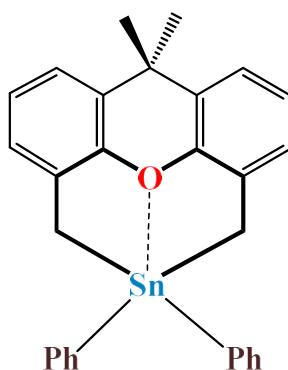
**Figura 38.** Componentes de dispersión y electrostático en la energía total de los experimentos a 295 K y 100 K.

# Conclusiones

## 6. Conclusiones

Las conclusiones alcanzadas con este trabajo son:

- Se sintetizaron los compuestos organometálicos de estaño con fórmula molecular  $[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnPh_2]$  y  $[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnX_2]$  ( $X=Cl, Br, I$ ), por reacciones basadas en un enfoque tipo Barbier, ruptura selectiva de enlaces Sn–Ph, adición oxidativa e intercambio de halógeno.
- Las reacciones del compuesto  $[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnPh_2]$  con halógenos elementales permite obtener los compuestos  $[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnX_2]$  ( $X= Br, I$ ), aunque se observaron también la formación de otros subproductos.
- Bajo las condiciones empleadas, el compuesto organometálico de estaño  $[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnPh_2]$  no es candidato para llevar a cabo adiciones conjugadas en daM promovidas por  $B(C_6F_5)$ .
- Se encontró que la geometría local del átomo de estaño(IV) en el compuesto  $[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnPh_2]$  (**6**) puede ser descrita como tetraédrica distorsionada; la distancia transanular relativamente corta  $Sn\cdots O$  puede ser debida a la rigidez del anillo de ocho miembros (resaltado en líneas gruesas):



- Las interacciones intramoleculares que contribuyen a la cohesión del cristal del compuesto  $[\{Me_2C(C_6H_3CH_2)_2O\}SnPh_2]$  fueron de los tipos  $H\cdots H$  y  $C\cdots H/H\cdots C$ .