



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**LICENCIATURA EN QUÍMICA**

**TESIS**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE  
PRECURSORES DIHALOGENADOS CONTENIENDO UN  
SISTEMA RÍGIDO DE XANTENO Y SU USO EN LA  
PREPARACIÓN DE HETEROCICLOS ORGANOMETÁLICOS  
DE ESTAÑO(IV)**

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

**PRESENTA**

**Jessica Hernández Mejía**

**Director**

**Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez**

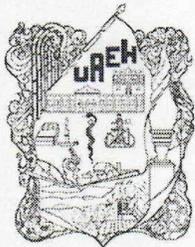
**Comité tutorial**

**Dra. Noemí Andrade López**

**Dra. Susana Rojas Lima**

**Dra. Rosa Luz Camacho Mendoza**

**Pachuca de Soto, Hgo., México., junio 2023**



Mineral de la Reforma, Hgo., a 26 de abril de 2023

Número de control: ICBI-D/426/2023

Asunto: Autorización de impresión.

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

Con fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio le comunico que el Jurado asignado a la Pasante de la Licenciatura en Química **Jessica Hernández Mejía**, quien presenta el trabajo de titulación **"Síntesis y caracterización estructural de precursores dihalogenados conteniendo un sistema rígido de xanteno y su uso en la preparación de heterociclos organometálicos de estaño(IV)"**, después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

**Presidente** Dra. Noemí Andrade López

**Secretario:** Dra. Susana Rojas Lima

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

**Suplente:** Dra. Rosa Luz Camacho Mendoza

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

Atentamente  
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval  
Director del ICBI



OAAS/YCC

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. 2231 Fax 2109  
direccion\_icbi@uaeh.edu.mx

La presente tesis se realizó bajo la dirección del Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez, con el asesoramiento técnico de la M. en Q. J. 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 y con la beca de asistente del proyecto CONACYT (número de becario DIDI-DI- BECA-002).

## Dedicatoria

A mi mami, quien siempre ha estado al pendiente de mí ayudándome, escuchándome, dándome ánimos, enseñanzas y mucho amor. Gracias por tus consejos, esfuerzo, apoyo y por la confianza que depositaste en mí... *Mi porrista número 1*. Te amo mucho, mom.

A mi papá por haberme apoyado en continuar con este proyecto, por siempre estar al pendiente de lo que necesitaba y luchar día a día para brindarme una educación de calidad.

A mis hermanos, Christian y Yahir, por estar cuando los necesito, por las charlas y los momentos divertidos que pasamos juntos. Gracias por siempre preguntarme “¿Y cómo vas con la tesis?”, siempre al pendiente de mí.

A mi familia materna, mi abuelita, tíos y primos. Siempre han visto por que tenga lo que necesito y siempre han estado como una gran familia apoyándome en todo momento para lograr cumplir, entre todos, esta meta en mi vida.

Este proyecto igual me lo dedico a mí, ya que fue un esfuerzo extra que aporté para formarme como profesionista. A pesar del estrés, los altibajos, los desvelos, creo que logré hacer un muy buen primer proyecto de investigación.

## Agradecimientos

A mi asesor de tesis, el Dr. José Guadalupe por confiar en mí y darme la oportunidad de trabajar con su equipo de investigación. Gracias por las enseñanzas académicas y también por los consejos y el apoyo que me brindó cuando lo necesité. Es una persona a la cual admiro y aprecio mucho.

Al equipo de investigación del laboratorio 8, Nay, Alan, Esme, Gio, con quienes pasé agradables momentos haciendo amenas las horas de trabajo entre risas y festejos. Especialmente agradezco infinitamente a Viri, nuestra asesora experimental. Siempre estuvo al pendiente de que adquiriéramos los conocimientos necesarios, de ayudarnos en nuestros proyectos, y particularmente encontré una amiga que me podía escuchar y aconsejar. ¡Serás una excelente Doctora Viri!.

También agradecer a todos aquellos que de alguna manera participaron en esta etapa de mi vida, especialmente a los amigos que la carrera me brindó, Mara, Josafat, Brandon y mi mejor amiga Zyan. Estuvieron presentes en los momentos más difíciles y me ayudaron a seguir adelante. Les agradezco por todas las risas y buenos momentos que compartimos durante este camino. Les deseo lo mejor de los éxitos.

# Contenido

Lista de abreviaturas y símbolos .....	i
Resumen .....	ii
Generalidades .....	1
1. Generalidades .....	2
1.1 Xanteno y sus derivados .....	2
1.2 Compuestos organometálicos .....	5
1.3. Compuestos hipervalentes .....	7
1.4 Interacciones no-covalentes .....	10
1.4.1 Puentes de hidrógeno .....	11
1.4.2 Interacciones halógeno-halógeno .....	12
1.4.3 Interacciones $\pi$ .....	13
1.5 Superficies de Hirshfeld en cristales .....	14
Antecedentes .....	17
2. Antecedentes .....	18
2.1 Compuestos organometálicos de estaño .....	18
2.2 Síntesis de compuestos organometálicos de estaño .....	20
2.3 Importancia de las interacciones intra- e intermoleculares .....	22
2.4 Aspectos estructurales de complejos organometálicos de estaño heterocíclicos .....	24
Objetivos .....	27
3. Objetivos .....	28
3.1 Objetivo General .....	28
3.2 Objetivos específicos .....	28
Parte experimental .....	29
4. Parte experimental .....	30
4.1 Materiales y equipos .....	30
4.2 Síntesis de precursores .....	30
4.2.1. Síntesis del compuesto $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO})_2\text{O}$ ( <b>2</b> ) .....	30
4.2.2. Síntesis del compuesto $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{OH})_2\text{O}$ ( <b>3</b> ) .....	31
4.2.3. Síntesis del compuesto $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{Br})_2\text{O}$ ( <b>4</b> ) .....	32
4.2.4. Síntesis del compuesto $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{I})_2\text{O}$ ( <b>5</b> ) .....	33
4.3 Síntesis de compuestos organometálicos de estaño .....	34
4.3.1. Síntesis del compuesto $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnBr}_2]$ .....	34

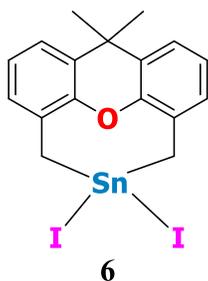
4.3.2. Síntesis del compuesto $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnI}_2]$ .....	35
Resultados y Discusión .....	36
5. Resultados y discusión .....	37
5.1 Resonancia Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ .....	37
5.1.1 RMN de $^1\text{H}$ de $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO})_2\text{O}$ ( <b>2</b> ) .....	37
5.1.2 RMN de $^1\text{H}$ de $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{OH})_2\text{O}$ ( <b>3</b> ) .....	38
5.1.3 RMN de $^1\text{H}$ de $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{Br})_2\text{O}$ ( <b>4</b> ) .....	39
5.1.4 RMN de $^1\text{H}$ de $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{I})_2\text{O}$ ( <b>5</b> ) .....	40
5.1.5 RMN de $^1\text{H}$ de $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnI}_2]$ ( <b>6</b> ) .....	41
5.2 Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .....	42
5.2.1 RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO})_2\text{O}$ ( <b>2</b> ) .....	43
5.2.2 RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{OH})_2\text{O}$ ( <b>3</b> ) .....	43
5.2.3 RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{Br})_2\text{O}$ ( <b>4</b> ) .....	44
5.2.4 RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{I})_2\text{O}$ ( <b>5</b> ) .....	45
5.2.5 RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnI}_2]$ ( <b>6</b> ) .....	46
5.3 Resonancia Magnética Nuclear de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ .....	47
5.3.1 RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ de $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnI}_2]$ ( <b>6</b> ) .....	47
5.4 Estudios de difracción de rayos X de monocristal .....	49
5.4.1 Estructura molecular del compuesto $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO})_2\text{O}$ ( <b>2</b> ) .....	50
5.4.2 Estructura molecular del compuesto $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{Br})_2\text{O}$ ( <b>4</b> ) .....	52
5.5 Estudios de Superficies de Hirshfeld .....	54
Conclusiones .....	62
6. Conclusiones .....	63

## Lista de abreviaturas y símbolos

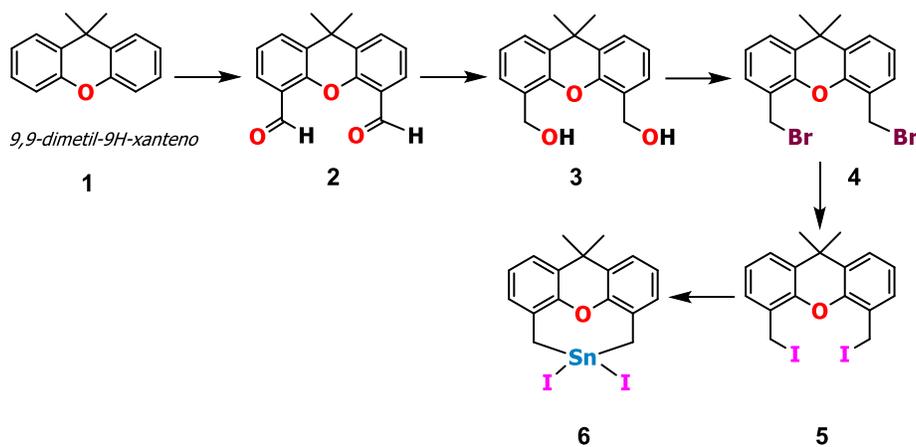
Å	Ángstrom ( $10^{-10}$ m)
CDCl <sub>3</sub>	Cloroformo deuterado
°C	Grados Celsius
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
IR	Infrarrojo
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butilio
ppm	Partes por millón
RMN de <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono desacoplada de protón
RMN de <sup>1</sup> H	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
RMN de <sup>119</sup> Sn{ <sup>1</sup> H}	Resonancia Magnética Nuclear de Estaño desacoplada de protón
TMEDA	<i>N,N,N,N'</i> -tetrametiletilendiamina

# Resumen

En el presente trabajo de tesis se describe la síntesis del compuesto  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnI}_2]$  (**6**) mediante la reacción de adición oxidativa del precursor diyodado a estaño metálico. Este complejo fue caracterizado por medio de la espectroscopía de RMN, lo que permitió observar que existe una posible interacción  $\text{Sn} \leftarrow \text{O}$ .



Para la síntesis de este compuesto organometálico fue necesario sintetizar al precursor  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$  (**5**) a partir del 9,9-dimetil-9H-xanteno (**1**) mediante una síntesis lineal. Fue posible la cristalización de los compuestos **2** y **4**, los cuales fueron estudiados mediante difracción de rayos X de monocristal. El compuesto dibromado **4** fue estudiado mediante el cálculo de superficies de Hirshfeld.



**1**

# **Generalidades**

# 1. Generalidades

## 1.1 Xanteno y sus derivados

El xanteno es un compuesto orgánico de fórmula  $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O}$  (Figura 1.1) que cuenta con dos anillos de benceno fusionados a un anillo central de seis miembros. Los derivados de xanteno constituyen una clase importante de compuestos heterocíclicos presentes tanto en productos naturales bioactivos como en productos sintéticos; estos compuestos muestran una amplia gama de actividades farmacéuticas y biológicas, como actividades antimicrobianas, antiproliferativas, antibacterianas, antivirales y antioxidantes. Los compuestos que contienen un esqueleto de xanteno también presentan usos potenciales en la preparación de colorantes estables, sensores fluorescentes y fluoróforos para el marcaje de proteínas; así mismo, se han utilizado en el desarrollo de tecnología láser, materiales funcionales y en terapia fotodinámica.<sup>1</sup>

Dentro de la síntesis química, los derivados de xanteno se han utilizado como precursores de ligantes en aplicaciones importantes. Por ejemplo, el ligante xantfos es un compuesto derivado del heterociclo xanteno con dos grupos fosfínicos (Figura 1). Se trata de un ligante *trans*-coordinante; este tipo de ligantes bidentados tienen la capacidad de unirse a un centro metálico con geometría cuadrada u octaédrica, es decir, los átomos donadores ocupan posiciones *trans*. En sus complejos, el ligante de tipo xantfos que contiene dos átomos donadores de fósforo coordinados con el centro metálico presenta un ángulo de mordida amplio de hasta  $170^\circ$ <sup>2</sup>, en comparación con los ligantes bidentados típicos, con ángulos de mordida alrededor de  $90^\circ$ .

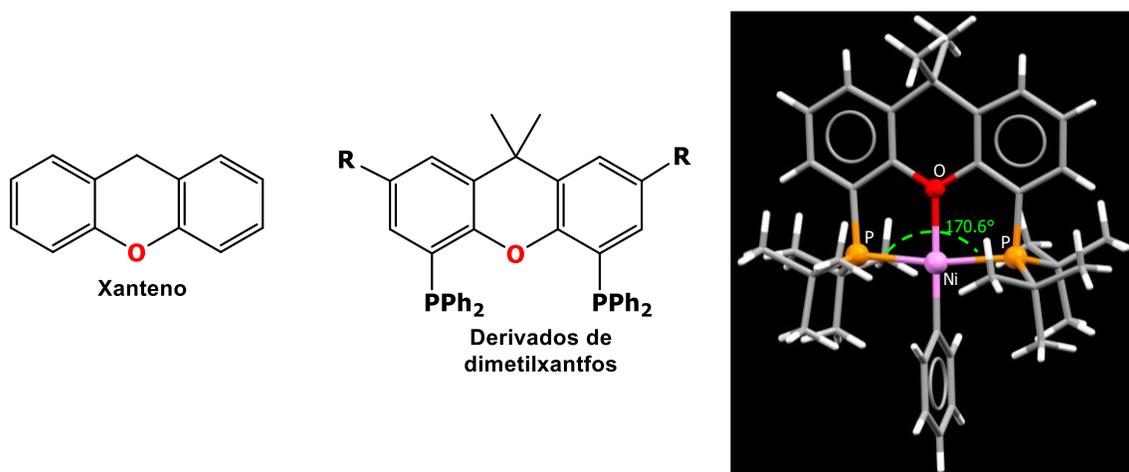
Estos ligantes son de utilidad en la formación de complejos con una amplia gama de metales, que a su vez se utilizan en un amplio espectro de reacciones catalíticas, incluidas hidroformilaciones, hidrocianaciones, carbonilaciones, acoplamientos cruzados y reacciones de activación C–H que forman enlaces C–C y C–X. La geometría del ligante xantfos

---

<sup>1</sup> Sarita, K.; Esha, R., & Mahendra, K. (2020). Use of sustainable organic transformations in the construction of heterocyclic scaffolds. En *Green Approaches in Medicinal Chemistry for Sustainable Drug Design* (pp. 309). Elsevier.

<sup>2</sup> Dicciani, B.; Katigbak, J; Hu, Ch, & Diao, T. (2019) Mechanistic Characterization of (Xantphos)Ni(I)-Mediated Alkyl Bromide Activation: Oxidative Addition, Electron Transfer, or Halogen-Atom Abstraction. *J. Am. Chem. Soc.*, 141, 1788-1796.

favorece la formación de complejos trigonales o tetraédricos, lo que le permite formar fácilmente intermediarios catalíticos que a menudo son más relevantes en el proceso químico.<sup>3</sup>



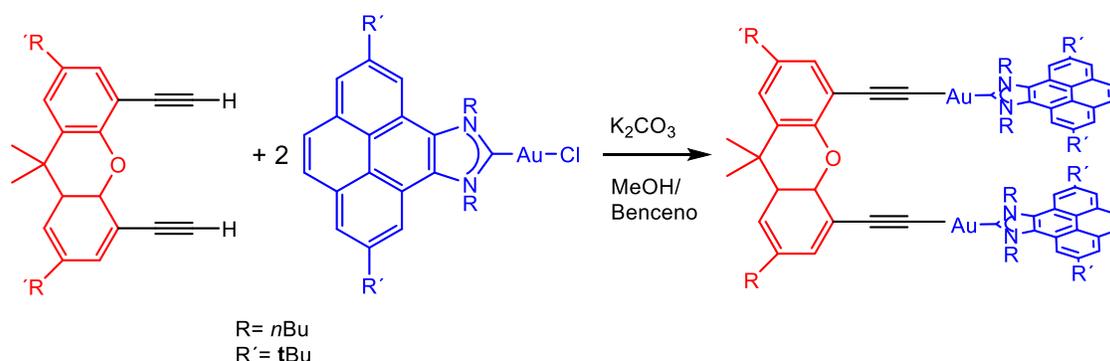
**Figura 1.1.** Estructura de xanteno, ligante tipo xantfos y ejemplo de complejo [Ni(xantfos)Ph]Br (el anión bromuro no se muestra)

La mayoría de las aplicaciones de los materiales funcionales diseñados dependen de la estructura de las moléculas que los constituyen, y un enfoque conveniente para lograr estas estructuras supramoleculares ordenadas está basado en el uso de “pinzas metálicas” como un nuevo tipo de metaloligantes. Algunos autores han diseñado pinzas metálicas basada en un conector de xanteno, en donde el fragmento de xanteno proporciona los requisitos estructurales para acceder a una pinza metálica en forma de U.<sup>4</sup>

Un ejemplo de pinza metálica derivada del xanteno es su preparación a partir de 2,7-di-*tert*-butil-4,5-dietinil-9,9-dimetilxanteno con [Au(NHC)Cl] (NHC = di-*tert*-butil-pirenoimidazolilideno) en una mezcla de metanol/benceno (1:1) en presencia de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Figura 1.2).

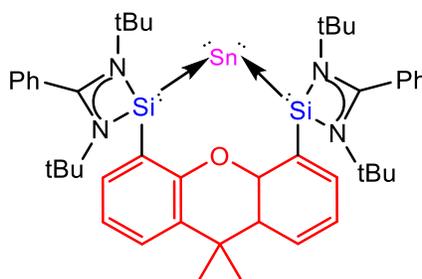
<sup>3</sup> Veth, L., & Dydio, P. (2022). Shapeshifting xantphos. *Nat. Chem.*, 14, 1088.

<sup>4</sup> Ibáñez, S., Poyatos, M., & Peris, E. (2018). The Complex Coordination Landscape of a Digold(I) U-Shaped Metalloligand. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 57, 16816-16820.



**Figura 1.2** Síntesis de la pinza metálica de oro con esqueleto de xanteno.

Por otra parte, hay informes de compuestos que contienen derivados de xanteno coordinados a estaño. Por ejemplo, se cuenta con la existencia de una nueva serie de complejos de bajo estado de oxidación con la estructura mostrada en la Figura 1.3, donde puede haber Si, Ge, Sn o Pb como átomos centrales. Este tipo de complejos es muy novedoso en la química de los elementos del bloque *p*, en comparación con complejos de metales en estado de oxidación (0) que están muy bien establecidos en la química de metales de transición.<sup>5</sup>

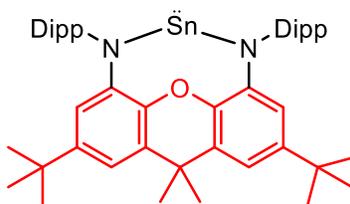


**Figura 1.3** Ejemplo de complejo de  $\text{Sn}^0$  con un ligante donador derivado de xanteno.

Otro ejemplo de la aplicación de derivados de compuesto de xanteno son los compuestos tetrienos *N*-heterocíclicos (NHTs), análogos de los carbenos *N*-heterocíclicos (NHCs), con metales de transición (Figura 1.4). Este tipo de compuestos han sido muy estudiados y se han encontrado aplicaciones en catálisis, así como en materiales médicos, luminiscentes y funcionales. Debido a su gran potencial en muchos campos de la química organometálica y

<sup>5</sup> Xu, J., Dai, C., & Yao, S. (2022). A Genuine Stannylone with a Monoatomic Two-Coordinate Tin(0) Atom Supported by a Bis(silylene) Ligand. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 61, 1-6.

de coordinación, se busca la modificación de sus propiedades electrónicas y estéricas variando el tamaño de la molécula, utilizando por ejemplo un anillo de xanteno.<sup>6</sup>



**Figura 1.4** Ejemplo de compuesto NON con esqueleto de xanteno.

## 1.2 Compuestos organometálicos

La química organometálica es un área de la química que ha tenido un gran impacto por sus esfuerzos para dilucidar la naturaleza de los enlaces en compuestos organometálicos novedosos que han permitido alcanzar una comprensión más clara de la naturaleza y variedad de los enlaces químicos.

La definición de un compuesto "organometálico" generalmente denota a aquellos en los que los grupos orgánicos están unidos directamente al metal a través de, al menos, un átomo de carbono.<sup>7</sup> Están en un área interdisciplinaria que combina la química inorgánica y orgánica.

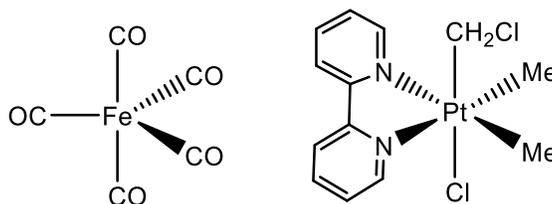
La síntesis de compuestos que contienen M–C juega un papel central en el campo de la química organometálica. La estructura de estos compuestos está conformada por un metal y por ligantes diversos; los metales incluyen a los del grupo principal, de transición y a los elementos lantánidos y actínidos. Por otra parte, en cuanto a los ligantes, existe una diversidad que va desde los sencillos como el CO hasta grupos orgánicos multidentados.<sup>8</sup> Dada la variedad de reactivos que se pueden contemplar, existe una gran diversidad de estos compuestos. La principal característica de los compuestos organometálicos es la formación

<sup>6</sup> Krämer, F., Luff, M., Radius, U., & Weigend, F. (2021). NON-Ligated N-Heterocyclic Tetrylenes. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3591-3600.

<sup>7</sup> Mehrotra, R. C. (2000). Introduction, Historical and General. En *Organometallic Chemistry*. (pp. 1-4). New Age International.

<sup>8</sup> Abbot, J., Dougan, B., & Xue, L. (2011). Synthesis of Organometallic Compounds. En *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*. (pp. 269-271). Elsevier.

de enlaces entre átomos metálicos y de carbono que pueden ser sencillos, dobles o triples. En estos compuestos, el átomo de carbono es más electronegativo que los metales a los que se une, atrayendo la densidad electrónica del enlace y formando así un enlace covalente entre un átomo de carbono y un metal (Figura 1.5).



**Figura 1.5** Ejemplos de compuestos organometálicos.

Históricamente, el primer compuesto organometálico fue un derivado organoarsénico sintetizado en 1769 por L.C. Cadet de Glassicourt. Sin embargo, fue solo a mediados del siglo XIX que se conoció la naturaleza del compuesto  $\text{Me}_2\text{As}-\text{AsMe}_2$ , nombrado como cacodilo. No obstante, el desarrollo de la química organometálica de elementos del grupo principal se remonta a 1848 con la síntesis de alquilos de zinc por Frankland, seguida por la síntesis de los compuestos de organomagnesio de Grignard.<sup>6</sup>

La reactividad de los compuestos organometálicos puede variar, ya que las condiciones que son adecuadas para un metal pueden ser totalmente inadecuadas para otro. Algunos compuestos organometálicos son poco reactivos incluso frente a ácidos, mientras que otros presentan elevada reactividad con el agua, el oxígeno, el dióxido de carbono e incluso disolventes. La reactividad aumenta con el aumento de la polaridad del enlace carbono-metal, determinada por la electropositividad del metal. Así mismo, los efectos estéricos influyen en cuanto a la reactividad de un compuesto. Resulta evidente que el espacio que ocupa un ligante influye no sólo en la cantidad de ligantes en torno al átomo metálico, sino también en la eficacia de la superposición entre los orbitales metálicos y los del ligante. Cuando hay demasiados ligantes, la repulsión entre ellos obliga a un incremento de las distancias metal-ligante, haciendo más débil el enlace  $\text{M}-\text{C}$  y aumentando la labilidad general del complejo.<sup>9</sup>

<sup>9</sup> Roberts, J., & Caserio, M. (1977). Properties of Organometallic Compounds. En *Basic Principles of Organic Chemistry*.

Así mismo, la estabilidad en los compuestos organometálicos que contienen metales de transición está dada por la regla de los 18 electrones. Cuando el metal tiene una configuración en la capa externa de  $ns^2(n-1)d^{10}np^6$ , cuenta con 18 electrones en los orbitales de valencia, y presenta una configuración cerrada que le brinda estabilidad.<sup>10</sup>

Debido a la diversidad de compuestos organometálicos que se han sintetizado, cuentan con diversas aplicaciones tanto en el campo de la investigación como en la industria. Los compuestos organometálicos han desempeñado un papel fundamental en la catálisis y la síntesis orgánica, conduciendo a un uso más eficiente de los reactivos, mayores rendimientos de reacción y un menor uso de energía.<sup>11</sup> Los compuestos de organoestaño(IV) han sido útiles en el desarrollo de agroquímicos, biocidas y estabilizadores en el PVC. Adicionalmente se han preparado compuestos que presenten bioactividad con baja toxicidad, mediante el bloqueo de los sitios de coordinación disponibles en el átomo de estaño central mediante coordinación intramolecular.<sup>12</sup>

### 1.3. Compuestos hipervalentes

Uno de los puntos de interés más importantes en la química de los elementos del grupo principal es el estudio de la estructura y propiedades de los derivados de los llamados átomos hipervalentes.

El término "hipervalente" fue introducido en 1969 por Jeremy I. Musher para moléculas con elementos de los grupos 15 a 18 de la tabla periódica en cualquiera de sus valencias distintas a sus estados de oxidación estables más bajos, de (III) a (0), respectivamente, y más recientemente esta terminología se ha extendido a los elementos del grupo 13 y 14. De manera más simple, una molécula hipervalente se define como una molécula en la que no se obedece la regla del octeto en el sentido de que hay más de cuatro pares de electrones en el

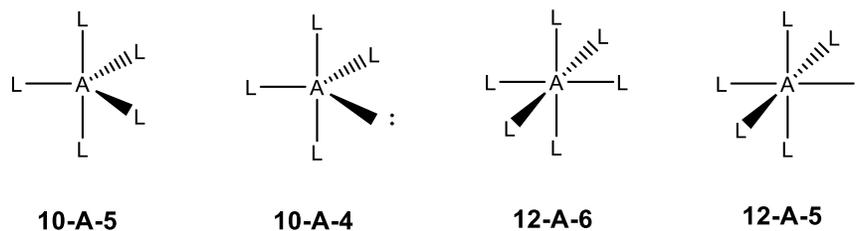
<sup>10</sup> Huheey, J., & Keiter, E. (2003). Química de los compuestos organometálicos. En *Química Inorgánica- Principios, Estructura y Reactividad* (pp. 663-675, 733-735). OXFORD.

<sup>11</sup> Li, L., Wang, C., Huang, R., Biscoe, M. (2013). Stereoretentive Pd-catalysed Stille cross-coupling reactions of secondary alkyl azastannatranes and aryl halides. *Nat. Chem.*, 5, 607.

<sup>12</sup> Metta-Magaña, A. J.-C. (2012). Major Distinctions in the Molecular and Supramolecular Structures of Selenium-containing Organotin, (*o*- MeSe-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)SnPh<sub>3-n</sub>Cl<sub>n</sub> (n = 0, 1, 2). *Anorg. Allg. Chem.*, 638, 1-7.

diagrama de Lewis convencional para la molécula, por ejemplo, especies como  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SF}_6$  y  $\text{XeF}_4$  son hipervalentes.<sup>13</sup>

Para describir a los compuestos hipervalentes, Akiba los describió como compuestos de los elementos del grupo principal (Grupos 1, 2, 13–18) que contienen un número (N) de electrones asignables formalmente de más del octeto en una capa de valencia directamente asociada con el átomo central (A) que está directamente unido con un número (L) de ligantes (sustituyentes). La designación N-A-L es bastante conveniente para la clasificación de especies hipervalentes.<sup>14</sup> En la figura 1.6 se muestran ejemplos de centros hipervalentes policoordinados neutros de 10 o 12 electrones; aunque también se conocen especies hipervalentes aniónicas y catiónicas.

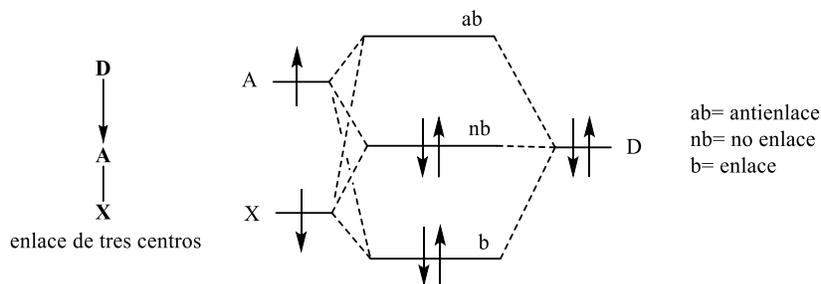


**Figura 1.6** Centros hipervalentes sin carga típicos de 10 o 12 electrones.

Las características estructurales y la alta reactividad de los compuestos hipervalentes se puede explicar por la presencia de enlaces hipervalentes que involucran a un enlace de cuatro electrones y tres centros. La descripción de orbitales moleculares de un enlace de tres centros y cuatro electrones (3c-4e) fue desarrollada de forma independiente por G. C. Pimentel y R. E. Rundle en 1951. El enlace 3c-4e consiste en tres orbitales moleculares formados por la combinación de un orbital atómico  $p$  en el átomo central y un orbital atómico de cada uno de los dos ligantes en lados opuestos del átomo central. Solo uno de los dos pares de electrones ocupa un orbital molecular que implica la unión al átomo central, el segundo par no se une y ocupa un orbital molecular compuesto solo por orbitales atómicos de los dos ligantes (Figura 1.7).<sup>11</sup>

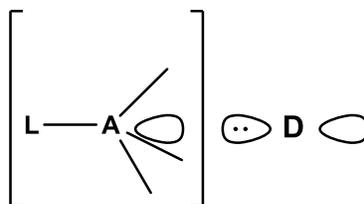
<sup>13</sup> Gillespie, R., & Robinson, E. (1995). Hypervalence and Octet Rule. *Inorg. Chem.*, 34, 978-979.

<sup>14</sup> Zhdankin, V. (2016). Hypervalent Heterocycles. En *Advances in Heterocyclic Chemistry*. (pp. 2-8). Elsevier.



**Figura 1.7** Orbitales moleculares

Otro modelo usado para explicar la hipervalencia de los elementos del bloque *p* se basa en la presencia de orbitales de antienlace. Así, en moléculas del grupo 14 o del grupo 15, el enlace tricéntrico se explica por la coordinación de un par de electrones libres de un átomo donador **D** (intra- o intermolecular) hacia un orbital sigma de antienlace ( $\sigma^*$ ) del enlace A–L, para formar el sistema tricéntrico **D**→A–L (Figura 1.8):



**Figura 1.8** Sistema tricéntrico L–A←D

Se han establecido algunas características que se presentan en la formación de enlaces hipervalentes:<sup>15</sup>

1. Estos enlaces se pueden formar cuando los ligantes son más electronegativos que el átomo central.
2. Los sustituyentes más electronegativos de los que rodean al átomo central participan en un enlace hipervalente y tienden a ocupar las posiciones axiales en una molécula trigonal bipyramidal.
3. Las longitudes de enlace A–L en compuestos penta- y hexacoordinados son más largas que las de moléculas tetraédricas similares.

<sup>15</sup> Baukov, Y., & Tandura, S. (2002). Hypervalent compounds of organic germanium, tin and lead derivatives. En *The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds*. (pp. 966-983). Wiley.

Por otra parte, Con respecto a las características estructurales como las distancias de enlace intermoleculares, es importante considerar la longitud de las distancias axiales en el sistema tricéntrico  $L-A \leftarrow D$ . De acuerdo con Alcock,<sup>16</sup> en moléculas cercanas entre sí, las interacciones intermoleculares del tipo  $L-A \leftarrow D$  se consideran como enlaces secundarios. Estos enlaces secundarios presentan como característica principal que la distancia de enlace  $D \rightarrow A$  es mayor a la suma de los radios covalentes pero menor a la suma de los radios de van der Waals de los átomos A y D involucrados.

La importancia del estudio de los compuestos hipervalentes es que se han encontrado aplicaciones en síntesis orgánica como intermediarios en varias reacciones de acoplamiento y en química médica y farmacología como compuestos que muestran una amplia gama de actividad biológica.

#### 1.4 Interacciones no-covalentes

La estructura molecular se rige por interacciones covalentes y electrostáticas; sin embargo, las interacciones químicas entre moléculas en un cristal, entre una proteína y un fármaco, entre un catalizador y su sustrato, en el autoensamblaje de nanomateriales y en otros reconocimientos moleculares están dominadas por interacciones no-covalentes. La estructura molecular tridimensional define los enlaces covalentes, aunque las interacciones no-covalentes deben ser encontradas y explicadas dentro de los espacios aparentemente vacíos en la red cristalina.<sup>17</sup>

Se comenta que las interacciones no-covalentes son interacciones débiles entre átomos o moléculas en las que no tiene lugar ninguna interacción química. Debido a que no se induce la formación o ruptura de enlaces químicos, las interacciones no-covalentes a menudo se denominan interacciones no-enlazantes o enlaces secundarios.<sup>18</sup> Estas interacciones se forman entre átomos de distinta electronegatividad, por lo que surge de una parte electrodeficiente de una molécula y una parte electrodonadora de otra. Son enlaces más

---

<sup>16</sup> Alcock, N. (1990). En *Bonding and Structure: Structural Principles in Inorganic and Organic Chemistry*. (pp. 25-27). Ellis Horwood.

<sup>17</sup> Johnson, E., Keinan, S., & Mori-Sánchez, P. (2010). Revealing Noncovalent Interactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 6498–6506.

<sup>18</sup> Karshikoff, A. (2021). Introduction. En *Non-Covalent Interactions in Proteins* (pp. 1-26). WSPC.

débiles que los enlaces covalentes, (su energía de enlace es de 10 a 100 veces menor) por lo que se pueden crear y romper con facilidad. Ahora, si bien individualmente son débiles, en conjunto pueden resultar igual o más fuertes que un enlace covalente.<sup>19</sup>

Esta clase de interacciones abarca una amplia gama de energías de enlace y comprende enlaces de hidrógeno, interacciones dipolo-dipolo, repulsión estérica y dispersión de London.

### 1.4.1 Puentes de hidrógeno

Un enlace de hidrógeno es una fuerza intermolecular que forma un tipo especial de atracción dipolo-dipolo cuando un átomo de hidrógeno unido a un átomo fuertemente electronegativo está próximo a otro átomo electronegativo con un par de electrones solitario. Los enlaces de hidrógeno son generalmente más fuertes que las fuerzas ordinarias dipolo-dipolo y de dispersión, pero más débiles que los enlaces iónicos y covalentes.

El hidrógeno parcialmente positivo es tan fuertemente atraído por el par solitario del átomo electronegativo que pareciera formar un enlace coordinado (covalente dativo), pero no es así. Los enlaces de hidrógeno tienen aproximadamente una décima parte de la fuerza de un enlace covalente promedio y se rompen y reforman constantemente, por ejemplo, en el agua líquida. En condiciones óptimas, la energía de un enlace de hidrógeno puede alcanzar unos 23 kJ/mol.

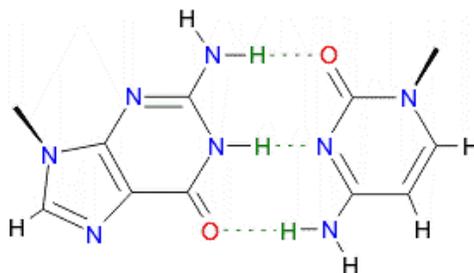
Para que se produzca un enlace de hidrógeno, debe haber tanto un donador de hidrógeno como un aceptor presente. El donador en un enlace de hidrógeno suele ser un átomo fuertemente electronegativo, como N, O o F, que está unido covalentemente a un enlace de hidrógeno. El aceptor de hidrógeno es un átomo electronegativo de una molécula o ion vecino que contiene un par solitario que participa en el enlace de hidrógeno.

Aunque los puentes de hidrógeno son un tipo de fuerza intermolecular, estos también pueden ocurrir dentro de una sola molécula, entre dos moléculas idénticas o entre dos moléculas diferentes (Figura 1.9).<sup>20</sup>

---

<sup>19</sup>Corzo, J. (2005). *Interacciones no covalentes*. Obtenido de:  
<http://bioquibi.webs.ull.es/temascompletos/InteraccionesNC/presentacion.htm>

<sup>20</sup> LibreTexts Chemistry. (2023). *Hydrogen Bonding*. Obtenido de  
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Supplemental\\_](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_)



**Figura 1.9.** Ejemplo de puentes de hidrógeno en emparejamiento de bases guanina-citosina en el ADN.

### 1.4.2 Interacciones halógeno-halógeno

Este tipo de interacción se clasifica como una interacción dipolo-ion o dipolo-dipolo, ya que el halógeno presenta un dipolo al no tener la densidad electrónica distribuida homogéneamente (distribución de carga anisotrópica). Este tipo de enlace se debe a la anisotropía del enlace entre el halógeno y el átomo adyacente, ya que la densidad electrónica se reparte de manera que en la prolongación del enlace sigma se genera un hueco con menos densidad electrónica en la parte exterior del halógeno. A este hueco se le denomina hueco  $\sigma$  ( $\sigma$ -hole en inglés) (Figura 1.10). Al ocurrir esto, alrededor del núcleo del halógeno se genera un cinturón de densidad negativa, por lo que el halógeno puede interactuar linealmente con nucleófilos a través del hueco  $\sigma$  y lateralmente con electrófilos, es decir, en dirección perpendicular a su enlace.<sup>21</sup>

Existen factores para que el enlace halógeno-halógeno presente una mayor estabilidad y fortaleza:

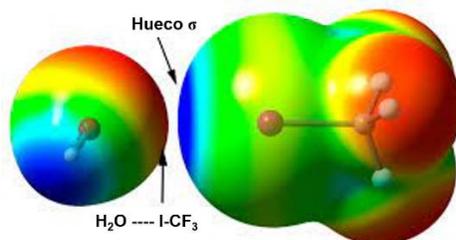
- Es necesario que el hueco  $\sigma$  presente un potencial lo menos negativo posible. Se ha encontrado que los halógenos más pesados disponen de huecos  $\sigma$  menos negativos que los halógenos más ligeros.
- Otro factor relevante es la electronegatividad del átomo al que esta enlazado el halógeno, ya que cuanto mayor es su electronegatividad, menos negativo es el

---

Modules\_(Physical\_and\_Theoretical\_Chemistry)/Physical\_Properties\_of\_Matter/Atomic\_and\_Molecular\_Properties/Intermolecular\_Forces/Specific\_Interactions/Hy.

<sup>21</sup> Guirado, J. (2017). *Estudio teórico de las interacciones del enlace de halógeno entre aniones*. [Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias. España].

potencial electrostático del hueco  $\sigma$  y, por tanto, más fuerza presenta la interacción final.



**Figura 1.10** Representación gráfica de un hueco  $\sigma$  entre moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{ICF}_3$ . Las regiones electropositivas se representan en azul y las electronegativas en rojo.

Estos huecos se pueden presentar cuando un átomo del grupo 17 (X) se une covalentemente a átomos (R) más electronegativos que él mismo, ya que la distribución anisotrópica de la densidad de electrones en el átomo X forma regiones que son más deficientes en electrones que su entorno, ocurriendo en el alargamiento del enlace  $\sigma$  R-X.<sup>22</sup>

La importancia de este tipo de interacciones radica en la posibilidad de nuevas aplicaciones en el ámbito del desarrollo de nuevos fármacos puesto que existen interacciones biológicas y químicas que se rigen por este tipo de enlaces.

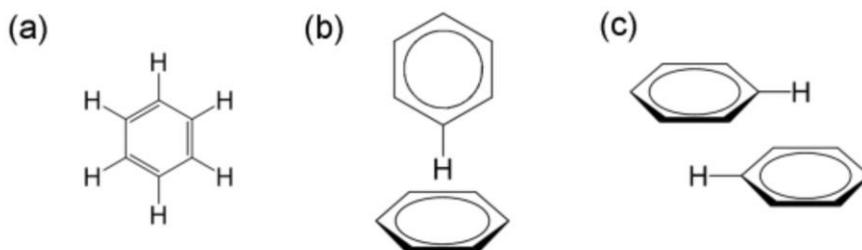
### 1.4.3 Interacciones $\pi$

La interacción  $\pi$ - $\pi$  es un tipo particular de fuerza de dispersión de las fuerzas de van der Waals, que se establece entre moléculas policíclicas no saturadas. Las interacciones  $\pi$ - $\pi$  son formadas a causa del traslape intermolecular de los orbitales  $p$  en los sistemas conjugados  $\pi$ , haciéndose más fuertes conforme incrementa el número de electrones  $\pi$ .

Los sistemas aromáticos, y dado que la distribución de sus electrones se distorsiona con relativa facilidad, pueden participar en una dispersión atípicamente fuerte y en interacciones dipolares inducidas por dipolos llamadas interacciones de apilamiento  $\pi$ - $\pi$ . Estas interacciones ocurren cuando los planos de los anillos aromáticos se apilan paralelos entre sí.

<sup>22</sup> Lim, J., & Beer, P. (2018). Sigma-Hole Interactions in Anion Recognition. *Chem*, 4, 1-4.

Este apilamiento paralelo puede ocurrir en una disposición de apilamiento tipo sándwich o desplazada (Figura 1.11).<sup>23</sup>



**Figura 1.11.** Interacciones del benceno (a). Interacción perpendicular (b) y apilamiento desplazado (c).

Este modelo también está basado en las interacciones del tipo van der Waals (dispersión y repulsión).<sup>24</sup>

## 1.5 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 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 y puentes de hidrógeno) 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.

La formación de este tipo de superficies se basa en la partición del espacio cristalino en regiones, usando para eso el cociente entre las distribuciones electrónicas esféricas de cada átomo que la conforman (promolécula) y la suma de las densidades electrónicas de las

<sup>23</sup> LibreTexts. (2022). *Química Host-Invitado e Interacciones de apilamiento  $\pi$ - $\pi$* . Obtenido de [https://espanol.libretexts.org/Quimica/Qu%C3%ADmica\\_Inorg%C3%A1nica/Mapa%3A\\_Qu%C3%ADmica\\_Inorg%C3%A1nica\\_\(LibreTextos\)/06%3A\\_Qu%C3%ADmica\\_%C3%A1cido-base\\_y\\_donador-aceptor/6.05%3A\\_Fuerzas\\_intermoleculares/6.5.01%3A\\_Qu%C3%ADmica\\_Host-Invitado\\_e\\_Interaccion](https://espanol.libretexts.org/Quimica/Qu%C3%ADmica_Inorg%C3%A1nica/Mapa%3A_Qu%C3%ADmica_Inorg%C3%A1nica_(LibreTextos)/06%3A_Qu%C3%ADmica_%C3%A1cido-base_y_donador-aceptor/6.05%3A_Fuerzas_intermoleculares/6.5.01%3A_Qu%C3%ADmica_Host-Invitado_e_Interaccion)

<sup>24</sup> Schneider, H., Yatsimirsky, A. (2000). Non-Covalent Interactions and Organic Host-Guest Complexes. En *Principles and Methods in Supramolecular Chemistry*. (pp. 95-96). Wiley.

moléculas vecinas que conforman el cristal (procrystal). La superficie de Hirshfeld está definida con relación a la función de peso molecular:

$$w(r) = \frac{\rho_{promolécula}(r)}{\rho_{procrystal}(r)}$$

Esta relación indica que la superficie se forma cuando la contribución de la promolécula a la densidad de electrones del procrystal excede la de todas las demás moléculas del cristal  $w(r) \geq 0.5$ , y garantiza un máximo de proximidad entre moléculas vecinas.<sup>25</sup>

Las distancias desde la superficie de Hirshfeld al núcleo más cercano dentro de la superficie ( $d_i$ ) y fuera de la superficie ( $d_e$ ) fueron las primeras funciones de distancia exploradas para el mapeo en las superficies. Con la combinación de  $d_i$  y  $d_e$  en forma de un gráfico de huellas dactilares bidimensional se puede proporcionar un uso más informativo sobre las interacciones intermoleculares presentes. Estos gráficos son muy sensibles al entorno inmediato de la molécula y, de hecho, son únicos para una molécula dada en una forma polimórfica particular. Se ha demostrado que los gráficos de huellas dactilares son excepcionalmente útiles en estudios en los que se buscan comparaciones entre diferentes estructuras cristalinas que incorporan la misma molécula, por ejemplo, diferentes polimorfos o estructuras determinadas a presiones elevadas.<sup>26</sup>

Las superficies de Hirshfeld se pueden mapear con la propiedad  $d_{norm}$ , la cual es la distancia de contacto normalizada, basándose en  $d_i$ ,  $d_e$  y en los radios de van der Waals del átomo interno ( $r_i^{vdw}$ ) y del átomo externo ( $r_e^{vdw}$ ). Esta propiedad permite identificar las interacciones específicas donde ocurren las interacciones intermoleculares.

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

El valor de  $d_{norm}$  puede tener un valor negativo o positivo en función de si los contactos intermoleculares son más cortos o más largos que las separaciones de la suma de los radios

<sup>25</sup> García-Carreño, C., & Cardona-Restrepo, C. (2021). Estudio estructural y supramolecular del ácido 2-E-((4-hidroxifenil) diazenil) benzoico. *Revista Colombiana de Química*, 50, 40-41.

<sup>26</sup> Spackman, A., & Jayatilaka, D. (2009). Hirshfeld surface analysis. *CrystEngComm*, 11, 19-21.

de van der Waals, respectivamente. Estos valores son mapeados en 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>



Contacto mayor a  $d_{norm}$

Contacto igual a  $d_{norm}$

Contacto menor a  $d_{norm}$

---

<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.

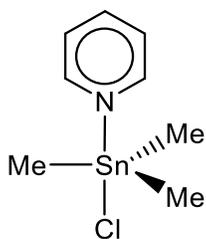
**2**

# **Antecedentes**

## 2. Antecedentes

### 2.1 Compuestos organometálicos de estaño

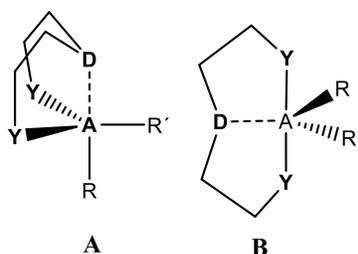
La capacidad del átomo de estaño para aumentar el número de coordinación en los compuestos organoestánicos se estableció a principios de la década de 1960, cuando se sugirió una estructura oligomérica para el fluoruro de trimetilestaño. El primer compuesto organoestánico pentacoordinado caracterizado estructuralmente por difracción de rayos X fue el aducto de piridina con el cloruro de trimetilestaño(IV) en 1963 (Figura 2.1).<sup>28</sup>



**Figura 2.1.** Aducto de piridina de cloruro de trimetilestaño(IV)

Por otra parte, se han diseñado y sintetizado compuestos heterocíclicos para promover estados hipervalentes de elementos de los grupos 14 y 15; un ejemplo son los anillos de ocho miembros del tipo  $[D(CH_2CH_2Y)_2ARR']$  ( $A = Ge, Sn, Pb, Sb, Bi$ ;  $D = NR, O, S$ ;  $Y = O, S$ ), conocidos como metalocanos (Figura 2.2). Se ha informado de diversos compuestos que contienen diferentes ligantes exocíclicos  $R$  y  $R'$  que muestran que estos anillos poseen una fuerte interacción 1,5-transanular a través del aceptor  $A$  que se comporta como un ácido de Lewis y el grupo donador  $D$  (base de Lewis). Dependiendo de la naturaleza del átomo de  $A$  y de los ligantes, los metalocanos pueden adoptar una de las dos configuraciones tanto en estado sólido como en solución (Figura 2.2).

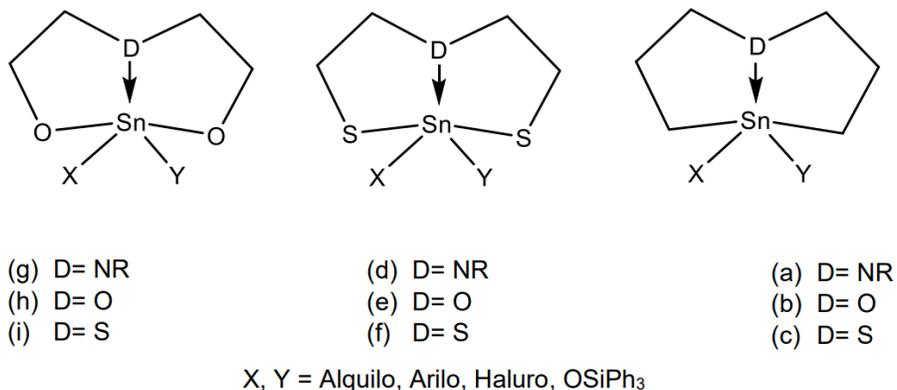
<sup>28</sup> Duaa G, Zahraa R, Emad Y. (2018). A Review of Organotin Compounds: Chemistry and Applications. *Arc. Org. Inorg. Chem. Sci.*, 3, 344.



**Figura 2.2.** Configuraciones de los metalocanos del tipo  $[D(CH_2CH_2Y)_2ARR']$ .

La interacción  $A \leftarrow D$  es un factor estabilizador para el anillo, y se ve controlada por factores electrónicos: (a) la fuerza donadora de **D**, (b) la electronegatividad del ligante axial **R** y (c) la naturaleza de los ligantes ecuatoriales. Además, también se deben considerar los factores estéricos relacionados con la flexibilidad geométrica del enlace  $C-D-C$ .<sup>29</sup>

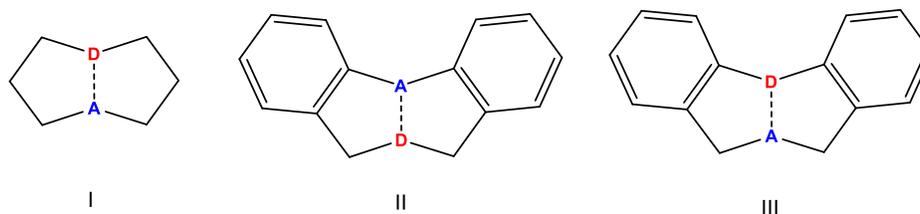
Particularmente, hay tres tipos principales de estanocanos y son: dioxaestanocanos (g-i), ditiaestanocanos (d-f) y dicarbaestanocanos (a-c) (Figura 2.3). Dependiendo del donador (**D** = NR, O, S), cada tipo puede subdividirse en grupos de compuestos con sustituyentes idénticos o diferentes (**X** e **Y**) en el átomo de estaño.



**Figura 2.3** Principales tipos de estanocanos.

<sup>29</sup> Olivares, R., García, V., & Moya, M. (2005). The importance of the transannular secondary bonding strength in the molecular structures of metallocanes of type  $[X(CH_2CH_2Y)_2MRR']$   $[X(CH_2CH_2Y)_2M']$  (M = Ge(IV), Sn(IV), Pb(IV), M' = As(III), Sb(III) and Bi(III); X = NR', O, S; Y = O, S). En *Coordination Chemistry Reviews* (pp. 859-871). Elsevier.

Los metalocanos que contienen estaño como átomo central directamente unido a carbonos son conocidos como organoestanoanos. Sus estructuras de rayos X fueron reportadas por primera vez por Jurkshat y Tzschach (Figura 2.3, tipo I).<sup>30</sup> Hay otros compuestos que contienen a los átomos donadores **D** ubicados estratégicamente para el estudio de las interacciones intramoleculares  $\text{Sn} \leftarrow \mathbf{D}$  (Tipos II y III).<sup>31</sup>



**Figura 2.3** Compuestos heterocíclicos organometálicos en los que se favorece una interacción  $\text{A} \leftarrow \mathbf{D}$ .

Es importante mencionar que los estudios estructurales de compuestos dibenzo similares basados en los tipos II y III son escasos. Estos compuestos basados en el tipo II contienen los siguientes pares (**A**, **D**): (Si, N), (Sb, N), (Sb, O), (Sb, S), (Te, N), (Bi, N), (Bi, O) y (Bi, S). Por otro lado, hasta ahora se tienen pocos informes de compuestos organometálicos del tipo III.<sup>31</sup>

## 2.2 Síntesis de compuestos organometálicos de estaño

El átomo de estaño se encuentra en el grupo 14, lo cual indica que tiene una valencia de cuatro; sin embargo, como ya se comentó, se han diseñado compuestos organoestánicos con el fin de superar la tetravalencia del estaño y usarlos como modelos de compuestos hipervalentes. El interés en los compuestos de organoestaño hipervalentes se debe principalmente a sus peculiaridades estructurales, reactividad específica y actividad biológica que pueden presentar.

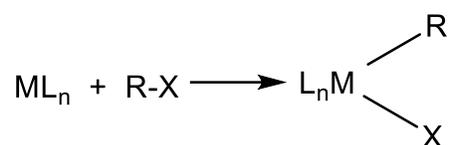
Los métodos sintéticos para preparar compuestos organometálicos se pueden agrupar en general en dos tipos:

<sup>30</sup> Jurkshat, K.; Tzschach, A.; Meunier-Piret, J.; Van Meerssche, M. (1985) Crystal and molecular structure of 1-aza-5-stanna-5-chlorotricyclo[3.3.3.0<sup>1,5</sup>]undecane, a 2,8,9-tricarbastannatane. *J. Organomet. Chem.*, 290, 285-289.

<sup>31</sup> Alvarado, J. G., Andrade, N., Cruz, J., & Mejía, F. (2018). Intramolecular interactions  $\text{Sn} \leftarrow \mathbf{D}$  in organotin heterocyclic compounds [ $\{\text{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)\}\text{SnBr}_2$ ]. *Inorg. Chem. Commun.*, 97, 44-48.

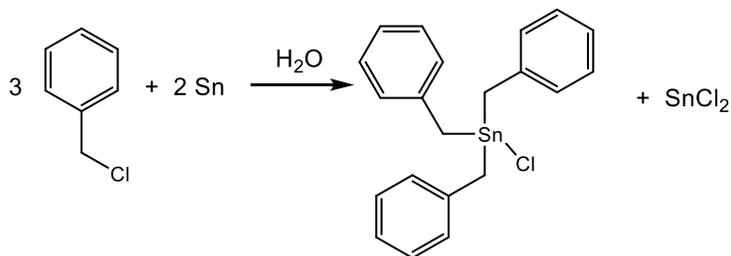
1. reacciones entre especies metálicas y ligantes preformados o precursores de ligantes, como la síntesis mediante reactivos de Grignard; y
2. reacciones de ligantes en compuestos organometálicos para producir nuevos ligantes como la síntesis de complejos de carbeno y carbino de Fischer que contienen enlaces  $M=C$ .<sup>7</sup>

Por otra parte, una de las reacciones más importantes para la síntesis directa de compuestos organometálicos de estaño es la adición oxidativa. La adición oxidativa consiste en romper un precursor con enlaces  $R-X$  y agregar los grupos  $R$  y  $X$  a un metal. Tanto  $R$  como  $X$  suelen ganar un electrón en el proceso para convertirse en ligantes aniónicos (Esquema 1). El estado de oxidación, el número de coordinación y el conteo de electrones del metal en el complejo aumentan en dos unidades durante la adición oxidativa.<sup>9</sup>



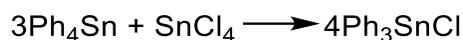
**Esquema 1.** Reacción de adición oxidativa.

En la adición oxidativa, se agregan dos ligantes al metal. Para que esto ocurra, es necesario que haya sitios de coordinación vacíos y orbitales adecuados disponibles para la formación de enlace. También es necesario que el metal en la 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).



**Esquema 2.** Síntesis de un compuesto organoestánico mediante adición oxidativa.

Cabe mencionar que el procedimiento más común para la preparación de haloorganoestanos es el que se basa en el intercambio de ligantes de tetraalquilestanos con halogenuros de estaño(IV) (reacción de redistribución, en donde no hay cambios en los estados de oxidación del átomo central), formando selectivamente trialquilhaloestanos, dialquildihaloestanos y alquiltrihaloestanos:



La forma alternativa para la síntesis de trialquibromoestanos o trialquilyodoestanos es la ruptura de los enlaces Sn–C de los tetraalquilestanos con bromo o yodo molecular.



Finalmente, otro método de síntesis para la formación de enlaces Sn–C es mediante el tratamiento del cloruro de estaño(IV) con reactivos de Grignard o alquilitiados para la obtención de compuestos de tetraorganoestaño simétricos.<sup>32</sup>

### **2.3 Importancia de las interacciones intra- e intermoleculares**

En la literatura existen reportes de que los complejos organometálicos de estaño pueden presentar propiedades de actividad biológica y aplicaciones en farmacología en donde se le atribuyen dichas características al enlace secundario inter(o intra)molecular del tipo Sn←**D** (**D** = S, O, N).

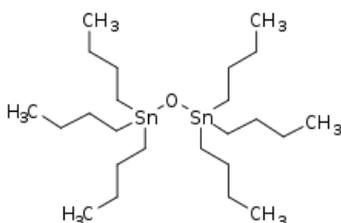
Por ejemplo, se ha encontrado que algunos compuestos de organoestaño tienen una capacidad de reducir el funcionamiento de las células asesinas naturales humanas (HNK). Dado que estas células son una parte esencial de nuestro sistema inmunitario, y los organoestánicos se pueden encontrar en el torrente sanguíneo, existe una fuerza impulsora para reducir esta exposición a través de posibles interacciones intramoleculares con átomos de O, S y N dentro de la esfera de coordinación. Se tienen reportados compuestos de organoestaño que pueden

---

<sup>32</sup> Komiya, S. (1997). Group 14 (Si, Sn, Ge) Metal Compounds. En *Synthesis of Organometallic Compounds* (pp. 412-420). Wiley.

permitir la formación de átomos de estaño penta- o hexacoordinados para usarlos contra las células HNK.<sup>33</sup>

Por otra parte, un ejemplo de cómo las interacciones intramoleculares e intermoleculares son importantes en los compuestos organometálicos de estaño es el caso del compuesto ampliamente utilizado, el tributilestaño (TBT) (Figura 2.5). El TBT tiene grupos *n*-butilo unidos a un átomo de estaño, y estos grupos pueden interactuar entre sí y con otras moléculas de formas importantes.



**Figura 2.5** La molécula del TBT consta de dos unidades de tributilestaño interactuando con un átomo de oxígeno.

Las interacciones intramoleculares en TBT pueden influir en la conformación de la molécula y la orientación de los grupos *n*-butilo en relación con el átomo de estaño. El TBT puede formar interacciones intermoleculares con otras moléculas, como enlaces de hidrógeno con moléculas de agua, afectando la solubilidad del compuesto, así como su reactividad con otras moléculas.

Gracias a estas interacciones, el TBT se ha utilizado como biocida en pinturas antiincrustantes, como estabilizador en plásticos de PVC y como catalizador en reacciones químicas. Sin embargo, también se ha descubierto que el TBT es altamente tóxico para los organismos marinos y tiene impactos ambientales. Comprender las interacciones del TBT puede ayudar a desarrollar alternativas más seguras con propiedades deseables.<sup>34</sup>

<sup>33</sup> Vargas, D., Guardado, T., & Cervantes, F. (2010). Intramolecular Chalcogen-Tin Interactions in [(*o*-MeEC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>SnPh<sub>2-n</sub>Cl<sub>n</sub> (E = S, O, CH<sub>2</sub>; n = 0, 1, 2) and Intermolecular Chlorine-Tin Interactions in the meta- and para-Methoxy Isomers. *Inorg. Chem.*, 49, 960-968.

<sup>34</sup> Antizar-Ladislao, B. (2008). Environmental levels, toxicity and human exposure to tributyltin (TBT)-contaminated marine environment. *Environ. Int.*, 34, 292-308.

Los compuestos organometálicos de estaño también se han utilizado como modelos en reacciones de sustitución nucleofílica bimolecular, en reacciones de acoplamiento cruzado y como intercambiadores de grupos funcionales de síntesis orgánica. Por ello, el estudio de la hipervalencia del átomo de estaño en heterociclos organometálicos es importante para el campo de investigación de la química y la biología o farmacéutica.<sup>35</sup>

## 2.4 Aspectos estructurales de complejos organometálicos de estaño heterocíclicos

La capacidad que tienen los elementos de los grupos 14 para aumentar su número de coordinación a través de interacciones intramoleculares en compuestos que en su estructura contienen átomos con características electrónicasceptoras **A** y átomos donadores **D** ha sido ampliamente estudiada.

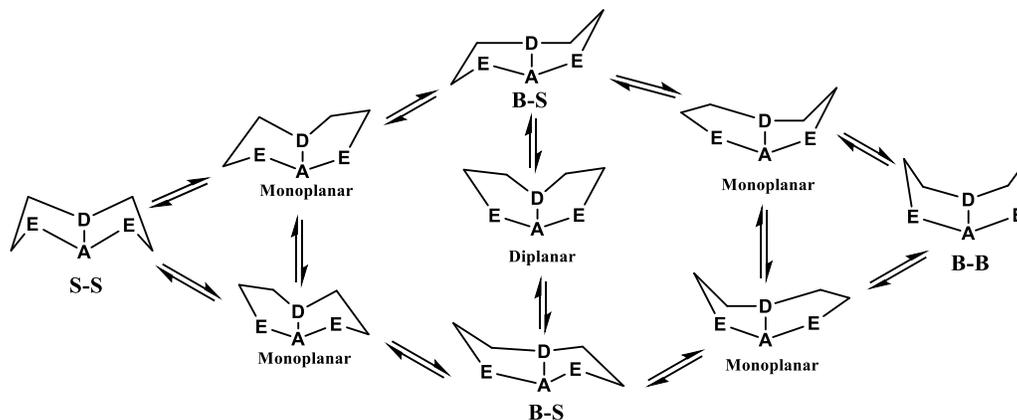
El análisis estructural de los estanocanos del tipo  $[\mathbf{D}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{SnX}_2]$  y  $[\mathbf{D}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}(\text{Me})\text{X}]$  (**D**= O, S; X = Cl, Br, I) muestra que los átomos de estaño son pentacoordinados debido a la coordinación transanular por el átomo donador **D**.

Para los ditiaestanocanos dihalogenados se ha observado que presentan una geometría aproximada a una bipirámide trigonal, donde las posiciones ecuatoriales son ocupadas por dos átomos de azufre y un halógeno. Las posiciones axiales corresponden al otro enlace Sn–X y al enlace transanular secundario Sn←**D** (sistema global: X–Sn←**D**). Las interacciones en este sistema se pueden explicar a través del modelo de enlace de tres centros cuatro electrones, en donde el átomo donador **D** interactúa a través del orbital del par solitario con la entidad tetraédrica  $\text{S}_2\text{SnX}_2$  (formada por cuatro orbitales  $\sigma$  y cuatro orbitales  $\sigma^*$ ). En la formación de estos compuestos existe una trayectoria de cambio de geometría tetraédrica hacia una bipirámide trigonal. En esta última geometría participan tres orbitales ecuatoriales enlazantes  $\sigma$  ( $\text{sp}^2$ ) y tres orbitales ecuatoriales anti-enlazantes  $\sigma^*$ . En este proceso el orbital

<sup>35</sup> Cai, S., Chen, Y., Sun, W. X., Li, H., Chen, Y., & Yuan, S. (2010). 2-, 3-, and 4-(1-Oxo-1H-2,3-dihydroisindol-2-yl)benzoic acids and their corresponding organotin carboxylates: Synthesis, characterization, fluorescent, and biological activities. *Bioorg. Med. Chem.*, 20, 5649-5652.

$\sigma^*$  LUMO baja de energía, ocurre un fortalecimiento de los tres enlaces ecuatoriales y el ángulo de enlace para este enlace tricéntrico será idealmente de  $180^\circ$ .<sup>36</sup>

Una de las características de los metalocanos (Figura 2.6) es que los grupos  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$  proporcionan al anillo una gran flexibilidad, lo que permite la obtención de una gran diversidad de isómeros conformacionales tanto en solución como en estado sólido.<sup>37</sup>



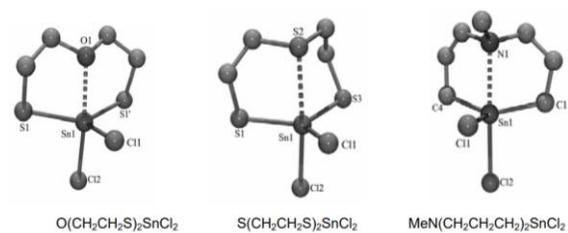
**Figura 2.6** Conformaciones que puede adoptar un anillo de ocho miembros.

De acuerdo con la literatura, en los estanoanos la distancia de la interacción intramolecular  $\text{Sn} \leftarrow \text{D}$  ( $\text{D} = \text{RN}, \text{O}, \text{S}$ ) es mayor que la suma de los radios covalentes, pero significativamente más corta que la suma de los radios de van der Waals. La fuerza de la interacción intramolecular  $\text{Sn} \leftarrow \text{D}$  en los estanoanos disminuye de acuerdo al siguiente orden:  $\text{D} = \text{RN} > \text{S} > \text{O}$ ; y también decrece cuando los ligandos exocíclicos son halógenos y se reemplazan parcialmente o totalmente con grupos metilo, *n*-butilo, fenilo o ligandos bidentados.<sup>32</sup>

En general, la conformación que adoptan los azaestanoanos y los tiaestanoanos es la de bote-silla, mientras que los oxaestanoanos adoptan la de silla-silla (Figura 2.7).

<sup>36</sup>Sánchez, F. (2008). Estudio de la hipercoordinación y la formación de enlaces transanulares en metalocanos que contienen metales del grupo 14. Tesis. UNAM.

<sup>37</sup> González, S. (2007). Estudio estructural de dibenzometalocinas conteniendo elementos de los grupos 14 y 15: efectos estructurales ocasionados por una interacción intramolecular transanular donador-aceptor. Tesis de doctorado. UAEH.



**Figura 2.7** Estructura que pueden adoptar algunos estanocanos.

Con base en estos antecedentes, se plantean los siguientes objetivos.

**3**

# **Objetivos**

### **3. Objetivos**

#### **3.1 Objetivo General**

Llevar a cabo la síntesis y caracterización estructural de compuestos dihalogenados que contienen un sistema de xanteno con fórmula general  $\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{X})_2\text{O}\}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) para usarlos como precursores en la síntesis de compuestos organometálicos de estaño(IV) para estudiar la formación de enlaces intramoleculares del tipo  $\text{Sn}\leftarrow\text{O}$ .

#### **3.2 Objetivos específicos**

- Sintetizar y caracterizar mediante técnicas espectroscópicas a los precursores dihalogenados  $\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{X})_2\text{O}\}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ).
- Sintetizar compuestos organometálicos de estaño(IV) a través de reacciones de adición oxidativa de estaño elemental con los precursores  $\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{X})_2\text{O}\}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ).
- Caracterizar a los compuestos organometálicos de estaño obtenidos mediante técnicas espectroscópicas como resonancia magnética nuclear en solución y por difracción de rayos-X de monocristal en el estado sólido.
- Analizar los factores electrónicos y estéricos que puedan afectar a la interacción  $\text{Sn}\cdots\text{O}$ .

4

# Parte experimental

## 4. Parte experimental

### 4.1 Materiales y equipos

Los reactivos utilizados como 9,9-dimetil-9*H*-xanteno, *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina (TMEDA), <sup>n</sup>BuLi, HCl, HBr, KI, y estaño metálico fueron adquiridos de Sigma–Aldrich y se utilizaron sin purificación previa. Los disolventes no halogenados 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. Para la purificación por columna cromatográfica se utilizó gel de sílice de la marca Merck Kieselgel 60 (0.063-0.20 mm). Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} y <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H} se obtuvieron en el equipo Bruker BioSpin GmbH 400 a temperatura ambiente (25 °C); los desplazamientos químicos (δ) se reportan en ppm utilizando la señal del disolvente residual como referencia.

La determinación estructural por difracción de rayos X de monocristal de los compuestos **2** y **4** se realizó utilizando un difractómetro Oxford Gemini, con detector de área CCD, con lámpara de Mo y Cu. La colección e integración de datos se realizó utilizando los paquetes de software CrysAlisPro y CrysAlis RED.<sup>38</sup> La solución y el refinamiento de la estructura se llevaron a cabo utilizando SHELXT y SHELXL, empleando ajustes de fase intrínsecos y refinados por mínimos cuadrados.<sup>39,40,41</sup> Los átomos diferentes a hidrógeno fueron tratados anisotrópicamente y los átomos de hidrógeno fueron calculados geoméricamente.

### 4.2 Síntesis de precursores

#### 4.2.1. Síntesis del compuesto Me<sub>2</sub>C(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CHO)<sub>2</sub>O (**2**)

En un matraz bola de tres bocas de 250 mL provisto con un agitador magnético, se adicionaron bajo flujo de N<sub>2</sub>, 5 g (23.8 mmol) de 9,9-dimetil-9*H*-xanteno, 80 mL de hexano

<sup>38</sup> Oxford Diffraction CrysAlis software system, version 1.171.37.35. (2014). Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, UK.

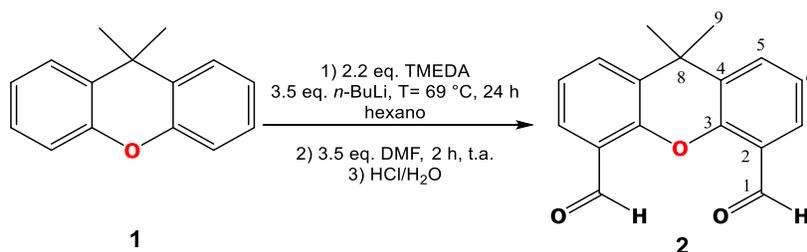
<sup>39</sup>G.M. Sheldrick. (2015). SHELXT–Integrated space-group and crystal structure determination. *Acta Crystallographica, A* 71, 3–8.

<sup>40</sup>G.M. Sheldrick. (2015). Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica, C*71, 3–8.

<sup>41</sup> O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann. (2009). OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.*, 42, 339.

anhidro y 8.9 mL (59.5 mmol) de TMEDA anhidra. Posteriormente, bajo atmósfera de nitrógeno se completó el sistema con un condensador recto, un embudo de adición y una salida. Se agregaron 27 mL de *n*-butilitio 2.2 M (59.5 mmol) gota a gota, observando una coloración café-rojiza. El sistema se mantuvo en agitación a 69 °C por 30 minutos. Posteriormente, se enfrió el sistema a temperatura ambiente. Mediante una cánula se transfirieron 7.0 mL (83.3 mmol) de DMF anhidra al embudo de adición y se agregaron gota a gota, manteniendo la agitación por 2 h, observando una suspensión blanca. Al término de este tiempo se llevó a cabo la acidificación con 90 mL de HCl 2M (hasta alcanzar un pH de 2) observando la formación de un precipitado de color amarillo blanquecino. Se filtró a vacío el precipitado y se lavó con etanol frío (2 × 20 mL) y con hexano (2 × 20 mL). Finalmente, se colectó el sólido en un matraz redondo y se terminó de secar a vacío. Se obtuvo un rendimiento de 90 % (5.7 g).

P. f. = 118-122 °C. RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ = 10.72 (s, 2H, H1), 7.84 (d, 2H, H5, <sup>3</sup>J=7.63 Hz), 7.73 (d, 2H, H7, <sup>3</sup>J=7.73 Hz), 7.28 (t, 2H, H6, <sup>3</sup>J=7.75 Hz), 1.72 (s, 6H, H9). RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ = 188.7 (C1), 151.4 (C3), 132.5 (C4), 131.1 (C2), 127.8 (C5), 124.3 (C7), 124.1 (C6), 34.1 (C8), 32.5 (C9).



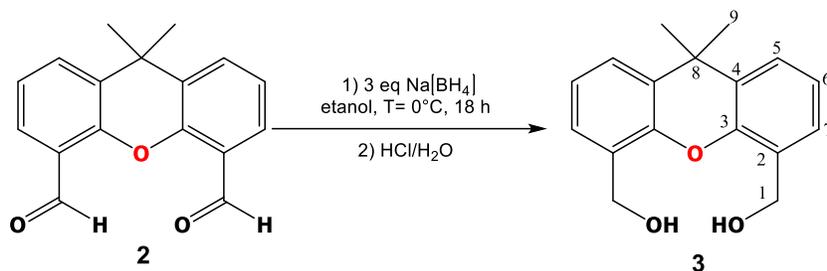
Esquema 3. Síntesis del compuesto 2 y numeración para RMN.

#### 4.2.2. Síntesis del compuesto Me<sub>2</sub>C(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>O (3)

En un matraz redondo de una boca de 125 mL provisto con un agitador magnético, se disolvieron 5.7 g (21.41 mmol) del compuesto 2 en 50 mL de etanol absoluto. La disolución se enfrió a 0 °C en un baño de hielo. Posteriormente, se adicionaron 2.43 g de (64.21 mmol) de Na[BH<sub>4</sub>] en pequeñas fracciones para controlar la reacción. Después de la adición, la reacción se mantuvo en agitación durante cuatro horas observando un cambio de color de la

suspensión de amarillo oscuro a amarillo claro. Posteriormente, la mezcla se colocó en un baño de hielo y se llevó a cabo la acidificación con HCl hasta alcanzar un pH de 2 (10 mL de HCl en 30 mL de H<sub>2</sub>O), observando una suspensión de color blanco. Finalmente, se realizó una extracción adicionando 60 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y 60 mL de agua destilada; la mezcla se agitó vigorosamente y se transfirió a un embudo de separación para separar la fase orgánica (fase inferior de coloración verde) de la fase acuosa (fase superior). La fase orgánica se secó sobre una columna de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se evaporó a vacío. Se obtuvo un sólido de color verde claro. Se obtuvo un rendimiento de 86 % (5.0 g).

RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ = 7.40 (dd, 2H, H5, <sup>3</sup>J = 7.85 Hz, <sup>4</sup>J = 1.60 Hz), 7.16 (dd, 2H, H7, <sup>3</sup>J = 7.33 Hz, <sup>4</sup>J = 1.52 Hz), 7.05 (t, 2H, H6, <sup>3</sup>J = 7.61 Hz), 4.77 (s, 4H, H1), 1.63 (s, 6H, H9). RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) δ = 148.9 (C3), 130.4 (C4), 127.9 (C2), 127.8 (C5), 126.2 (C7), 123.0 (C6), 62.2 (C1), 34.2 (C8), 32.2 (C9).



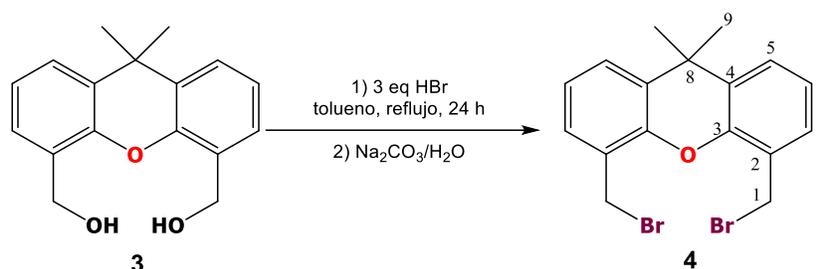
Esquema 4. Síntesis del compuesto **3** y numeración para RMN.

#### 4.2.3. Síntesis del compuesto Me<sub>2</sub>C(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Br)<sub>2</sub>O (**4**)

En un matraz redondo de una boca de 125 mL provisto con un agitador magnético, se disolvieron 5 g (18.49 mmol) del compuesto **3** en 30 mL de tolueno. Posteriormente se adicionaron 3 mL (55.47 mmol) de HBr disueltos en 10 mL de tolueno. La mezcla se colocó en un sistema para reflujo durante 24 h. Después, se adicionaron 20 mL de CHCl<sub>3</sub> y 20 mL de una disolución saturada de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en H<sub>2</sub>O destilada, la mezcla resultante se agitó vigorosamente y se transfirió a un embudo de separación para separar la fase orgánica (fase inferior) de la fase acuosa (fase superior). La fase orgánica se secó sobre una columna de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se evaporó a vacío. Para la purificación del compuesto **4**, se realizó una columna

cromatográfica del crudo de reacción, utilizando sílice como fase estacionaria y diclorometano como eluyente. Se obtuvo un rendimiento de 44 % (3.22 g).

P. f. = 96 °C. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$  = 7.39 (d, 2H, H5,  $^3J$  = 7.60 Hz), 7.27 (d, 2H, H7,  $^3J$  = 7.06 Hz), 7.07 (t, 2H, H6,  $^3J$  = 7.58 Hz), 4.83 (s, 4H, H1), 1.64 (s, 6H, H9). RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$  = 148.1 (C3), 130.4 (C4), 128.9 (C5), 127.2 (C7), 125.4 (C2), 123.4 (C6), 34.3 (C8), 32.7 (C9), 28.9 (C1).

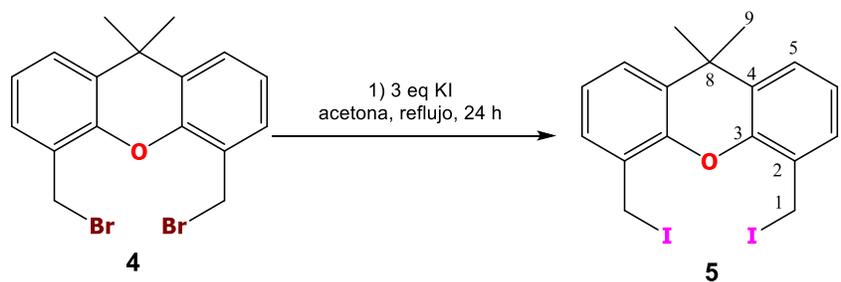


Esquema 5. Síntesis del compuesto **4** y numeración para RMN.

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

En un matraz balón de una boca de 100 mL provisto con un agitador magnético, se colocaron 2 g (5.05 mmol) del compuesto **4** y se le añadieron 2.51 g (15.12 mmol) de KI disuelto en 30 mL de acetona. Esta mezcla se mantuvo en agitación a temperatura de reflujo durante 24 h. Después, se evaporó a vacío hasta obtener un sólido amarillo, el cual se redisolvió en 30 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . El precipitado resultante se filtró en una columna provista de sulfato y celita; el disolvente se eliminó con una bomba de vacío y se obtuvo el precursor diyodado deseado como un sólido marrón. Se obtuvo un rendimiento de 95 % (2.35 g).

P. f. = 108 °C. RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$  = 7.29 (dd, 2H, H5,  $^3J$  = 7.87 Hz,  $^4J$  = 1.46 Hz), 7.18 (dd, 2H, H7,  $^3J$  = 6.03 Hz,  $^4J$  = 1.40 Hz), 6.96 (t, 2H, H6,  $^3J$  = 7.70 Hz), 4.73 (s, 4H, H1), 1.55 (s, 6H, H9). RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$  = 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).



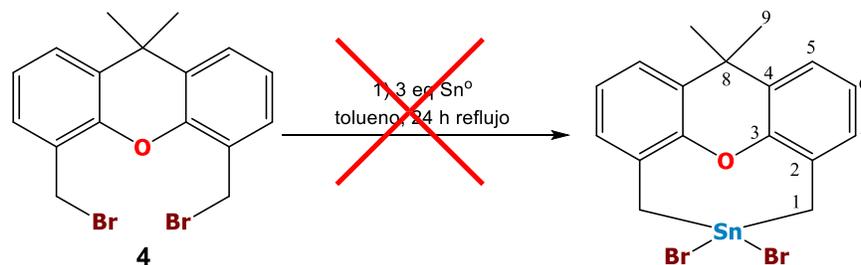
Esquema 6. Síntesis del compuesto **5** y su sistema de numeración para RMN.

### 4.3 Síntesis de compuestos organometálicos de estaño

#### 4.3.1. Síntesis del compuesto $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnBr}_2]$

En un matraz balón de dos bocas y una salida de 50 mL, se colocaron 0.89 g (7.57 mmol) de estaño metálico en polvo y fue tratado con una gota de agua, esta mezcla posteriormente se disolvió en 20 mL de tolueno. Después, se adicionó gota a gota una disolución de  $\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{Br})_2\text{O}\}$  (**4**) (1 g, 2.52 mmol) en 25 mL de tolueno. La mezcla se reflujo por 24 h. El crudo de reacción resultante se filtró en una columna provista de sulfato y celita, y se llevó a sequedad con ayuda de una bomba de vacío.

Después de su análisis mediante RMN de  $^1\text{H}$  se confirmó que la reacción no se llevó a cabo debido a que en el espectro se observaron únicamente las señales características del precursor dibromado **4**. Esto se confirmó mediante estudios de RMN de  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  pues no se observó ninguna señal, indicando que no se logró la formación de un compuesto organometálico con este metal. Esto motivó a ensayar la reactividad del precursor **5** bajo las mismas condiciones.

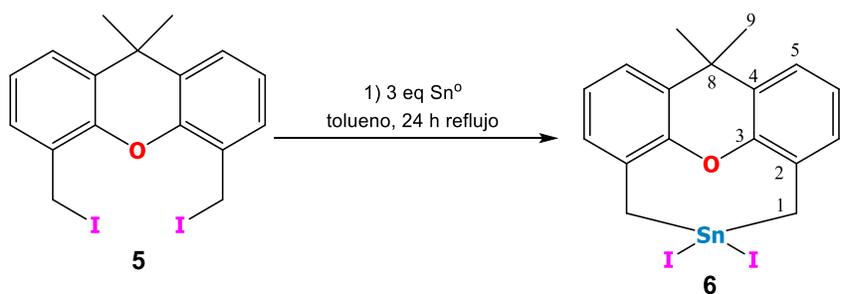


Esquema 7. Síntesis del compuesto  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{Sn}]\text{Br}_2$

### 4.3.2. Síntesis del compuesto $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnI}_2]$

En un matraz balón de dos bocas y una salida de 50 mL, se colocaron 0.73 g (6.12 mmol) de estaño metálico en polvo y fue tratado con una gota de agua, esta mezcla posteriormente se disolvió en 20 mL de tolueno. Después, se adicionó gota a gota una disolución de  $\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}$  (**5**) (1 g, 2.04 mmol) en 25 mL de tolueno. La mezcla se reflujo por 24 h. El crudo de reacción resultante se filtró en una columna provista de sulfato y celita, y se llevó a sequedad a vacío para obtener un compuesto viscoso amarillo. Se obtuvo un rendimiento de 73 % (0.91 g).

P. f. = 125 °C.  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$  = 7-7.5 (6H,  $\text{H}_{\text{aromáticos}}$ ) 3.41 (s, 4H, H1), 1.65 (s, 6H, H9).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$  = 151.2 (C3), 133.5 (C4), 128.1 (C7), 126.3 (C2), 124.8 (C6), 122.6 (C5), 36.1 (C8), 31.5 (C1;  $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 415.9/397.4$  Hz), 27.6 (C9).  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -RMN (149 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm)  $\delta$  = -109.3.



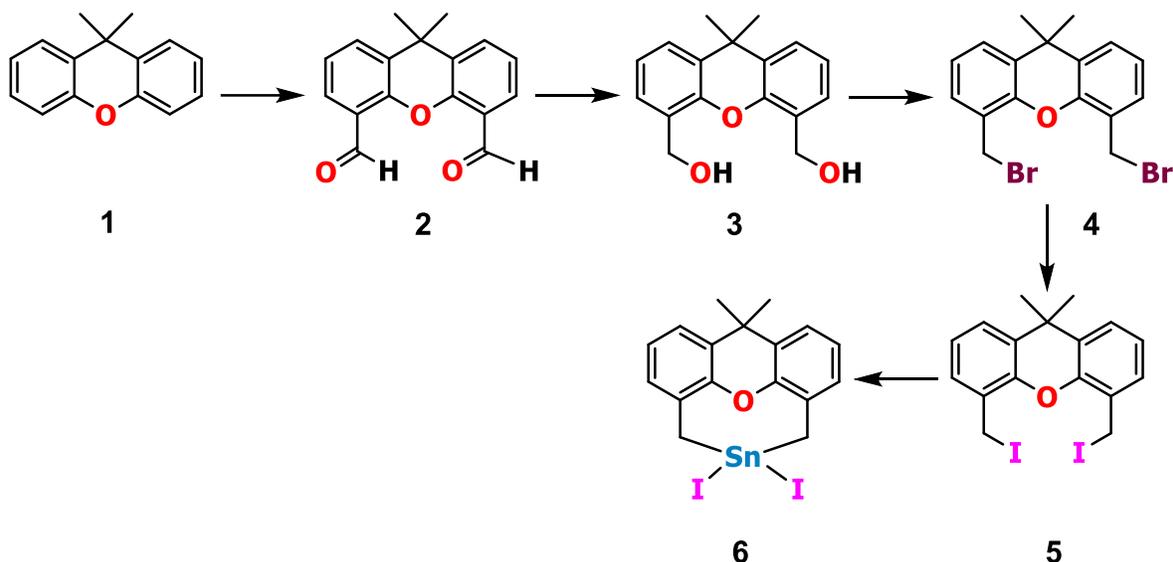
Esquema 8. Síntesis del compuesto **6** y numeración para RMN.

**5**

# **Resultados y Discusión**

## 5. Resultados y discusión

La síntesis lineal del compuesto organometálico **6** fue realizada siguiendo el esquema de reacción 9.



Esquema 9. Síntesis del compuesto **6**.

A continuación, se presenta la caracterización realizada con base en los resultados de las técnicas espectroscópicas y de difracción, así como su análisis y discusión.

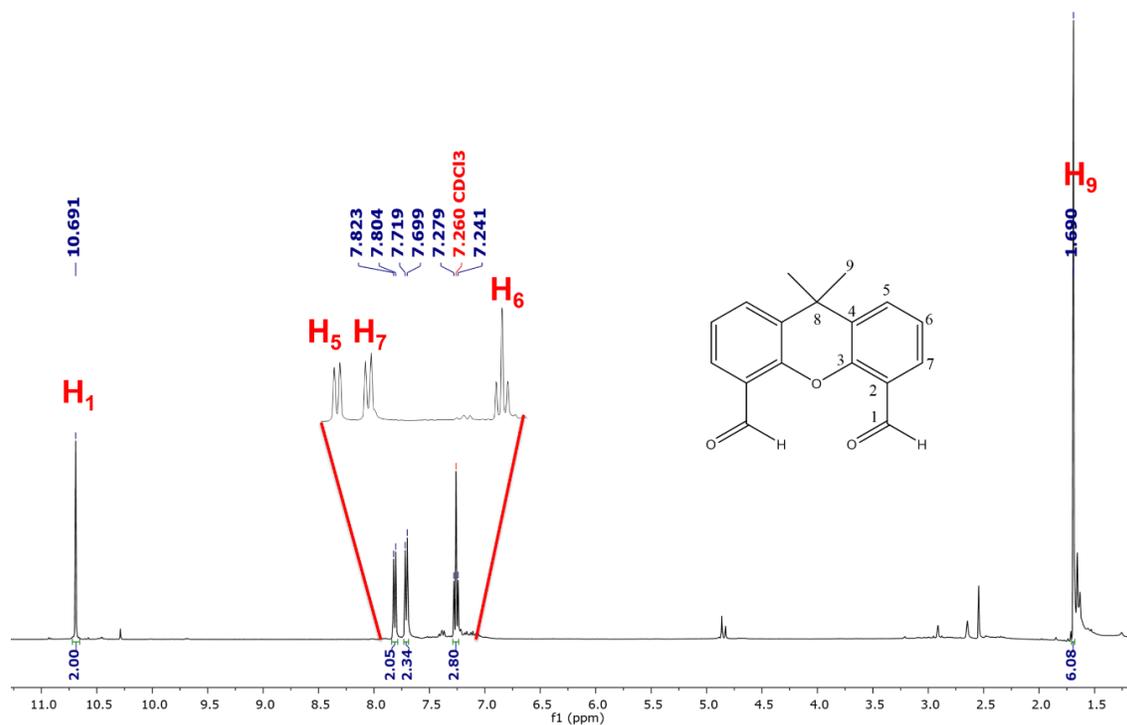
### 5.1 Resonancia Magnética Nuclear de $^1\text{H}$

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de todos los compuestos se obtuvieron en  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente; los desplazamientos químicos son relativos a la señal residual del disolvente.

#### 5.1.1 RMN de $^1\text{H}$ de $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO})_2\text{O}$ (**2**)

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **2** (figura 5.1) muestra cinco señales, lo que indica que las mitades de **2** son equivalentes. Tres señales corresponden a los protones de los anillos

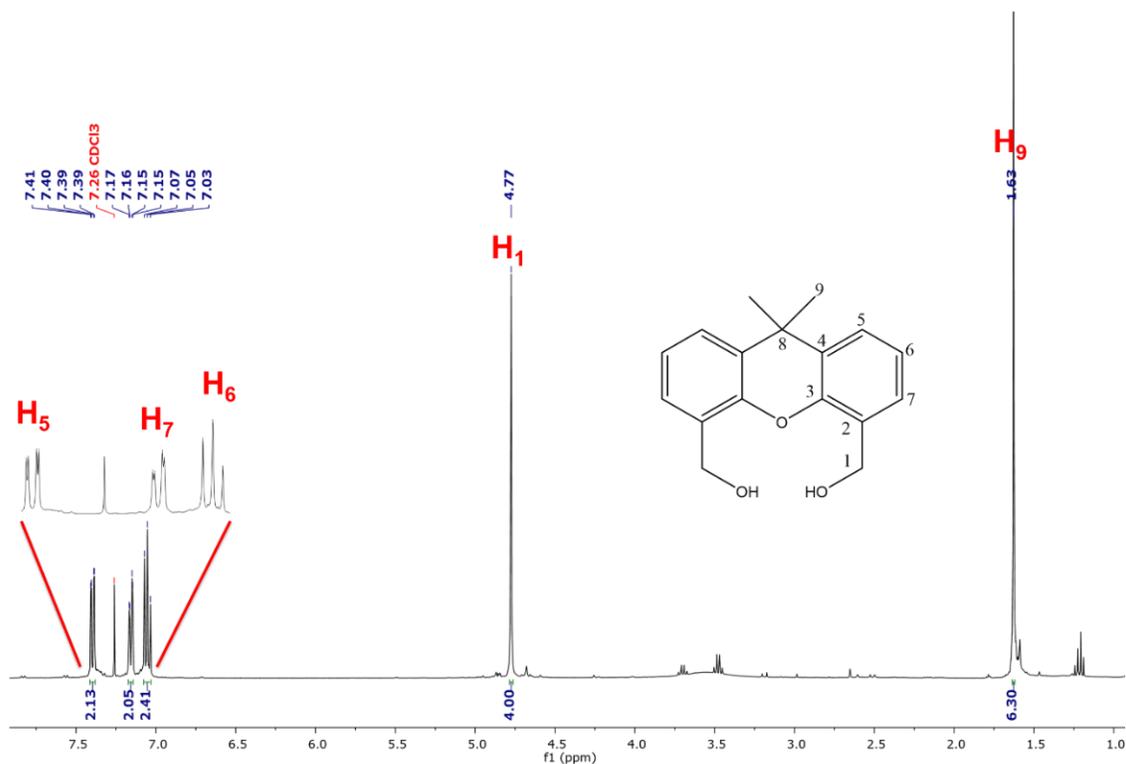
aromáticos: dos señales dobles en 7.84 ppm y 7.73 ppm, para H5 y H7, respectivamente y una señal triple para H6 en 7.28 ppm. Los protones de los grupos aldehído (H1) se observan como una señal simple en 10.69 ppm y los protones de los metilos (H9) se observan como un singulete a frecuencias bajas con un desplazamiento de 1.69 ppm.



**Figura 5.1.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para el compuesto  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO})_2\text{O}$  (**2**) (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C).

### 5.1.2 RMN de $^1\text{H}$ de $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{OH})_2\text{O}$ (**3**)

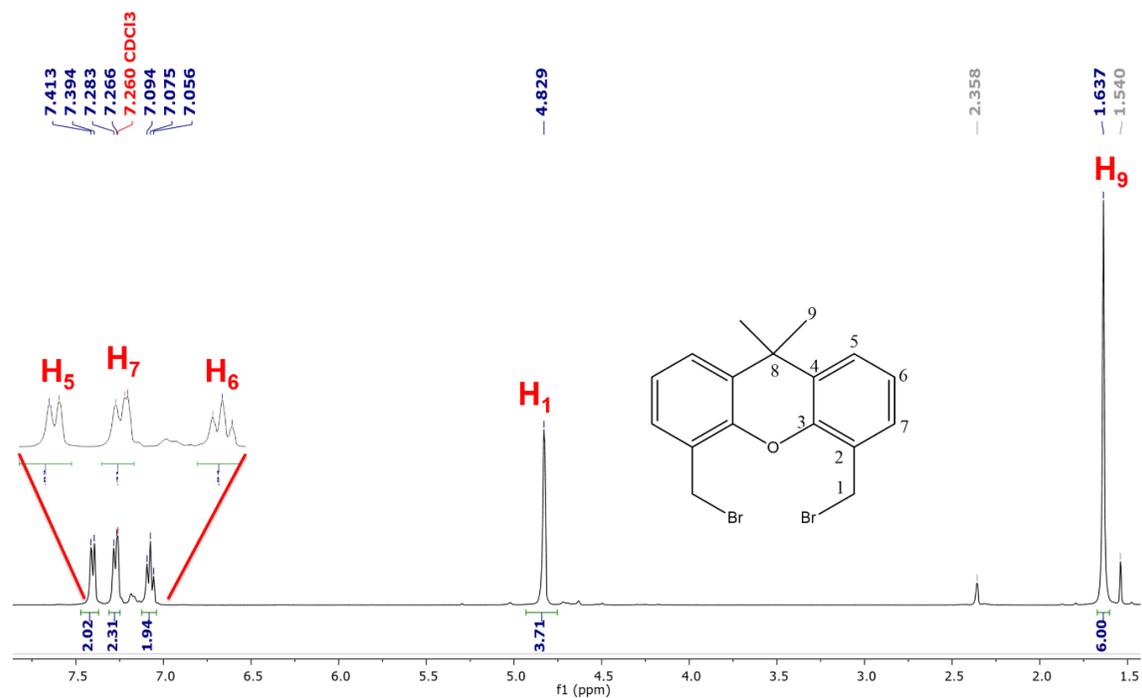
En la figura 5.2 se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **3**, el cual presenta cinco señales, de las cuales, tres corresponden a los protones de los anillos aromáticos: dos señales observadas como doble de dobles para H5 en 7.40 ppm y H7 en 7.16 ppm, y una señal triple correspondiente a H6 en 7.05 ppm, con constantes de acoplamiento ( $J$ ) de  $^3J = 7.85$  Hz,  $^4J = 1.60$  Hz y  $^3J = 7.33$  Hz,  $^4J = 1.52$  Hz respectivamente. La señal debida a los protones aldehídicos ya no se observa; en su lugar aparece una señal para los protones de los metilenos (H1) que se observan como una señal simple en 4.77 ppm. Por último, los protones de los dos metilos (H9) se presentan como un singulete en 1.63 ppm.



**Figura 5.2** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para el compuesto  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{OH})_2\text{O}$  (**3**) (400 MHz, 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ).

### 5.1.3 RMN de $^1\text{H}$ de $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{Br})_2\text{O}$ (**4**)

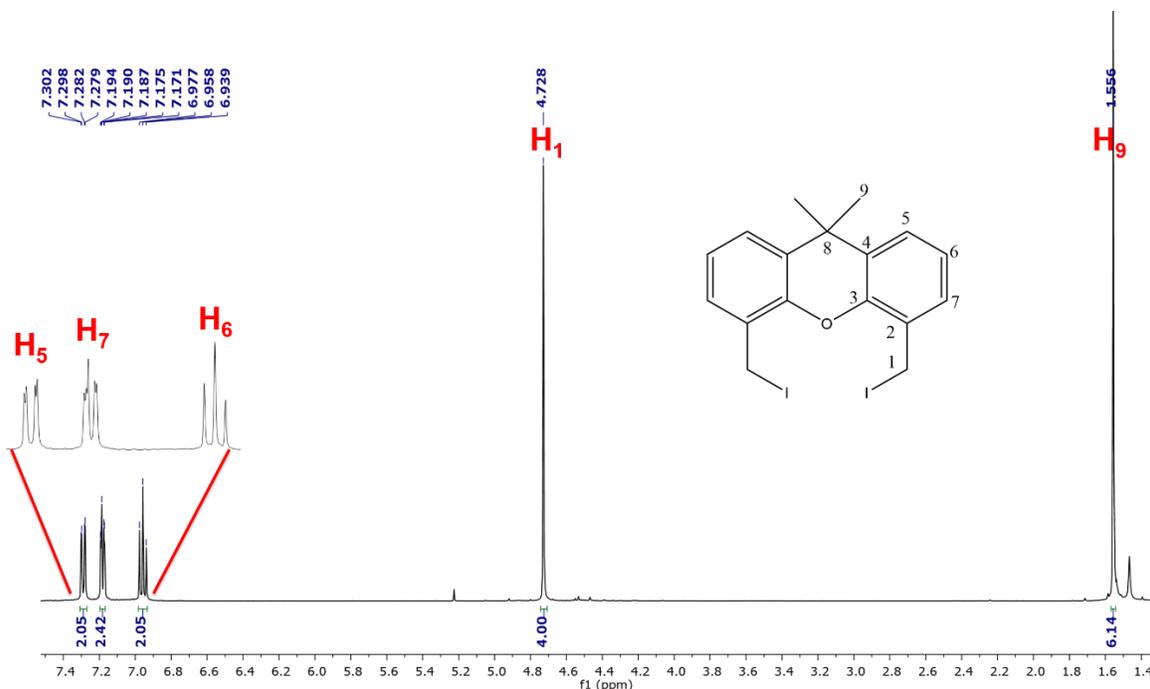
El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **4** muestra cinco señales, de las cuales, tres corresponden a los protones de los anillos aromáticos (Figura 5.3). Hay dos señales dobles para  $\text{H}_5$  en 7.39 ppm y  $\text{H}_7$  en 7.27 ppm, y una señal triple correspondiente a  $\text{H}_6$  en 7.07 ppm. Los protones de los metilenos ( $\text{H}_1$ ) se observan como una señal simple en 4.83 ppm. Finalmente, los protones de los metilos ( $\text{H}_9$ ) se presentan como un singlete a frecuencias bajas en 1.64 ppm.



**Figura 5.3** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para el compuesto  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{Br})_2\text{O}$  (400 MHz, 25 °C en  $\text{CDCl}_3$ ).

#### 5.1.4 RMN de $^1\text{H}$ de $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{I})_2\text{O}$ (5)

En la figura 5.4 se presenta el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **5**, el cual muestra cinco señales, de las cuales, tres corresponden a los protones de los anillos aromáticos: dos señales observadas como doble de dobles para H5 en 7.29 ppm y H7 en 7.18 ppm, y una señal triple correspondiente a H6 en 6.96 ppm. Los protones de los metilenos (H1) se observan como un singulete en 4.73 ppm y los protones de los metilos (H9) se presentan como una señal sencilla con un desplazamiento de 1.56 ppm.



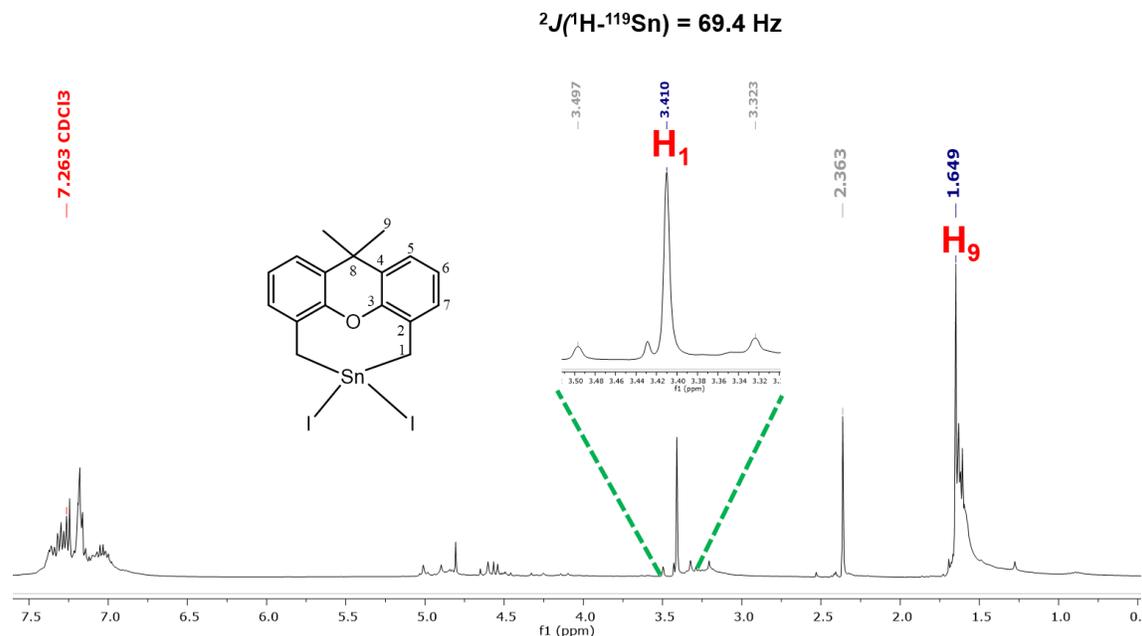
**Figura 5.5** Espectro de RMN <sup>1</sup>H para el compuesto Me<sub>2</sub>C(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>I)<sub>2</sub>O (400 MHz, 20 °C en CDCl<sub>3</sub>).

### 5.1.5 RMN de <sup>1</sup>H de [{Me<sub>2</sub>C(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O}SnI<sub>2</sub>] (6)

El espectro de RMN de <sup>1</sup>H del compuesto mononuclear **6** (Figura 5.6) presenta en frecuencias altas y en un intervalo de 7.0-7.5 ppm, las señales que corresponden a los protones de los anillos aromáticos, observadas de forma global como una señal múltiple. La señal observada en 3.41 ppm corresponde a los hidrógenos de los grupos metileno H<sub>1</sub>; esta señal, debido a su cercanía con el núcleo de estaño, muestra señales satélites que se deben al acoplamiento que tiene con los isótopos de estaño (<sup>119</sup>Sn) que es activo en RMN. La constante de acoplamiento <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>119</sup>Sn) = 69.4 Hz, corrobora la unión C-Sn. Por último, en 1.65 ppm se encuentra la señal que corresponde a los protones de los metilos H<sub>9</sub>.

Es importante resaltar que las constantes de acoplamiento están relacionadas con propiedades electrónicas y estructurales, tales como la hibridación de los átomos, los ángulos de enlace y la electronegatividad de los sustituyentes. El valor de la constante de acoplamiento a dos enlaces <sup>2</sup>J(<sup>1</sup>H-<sup>119</sup>Sn) = 69.4 Hz es cercano en magnitud al valor reportado de 83.3 Hz para un compuesto análogo [Sn{O(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}Br<sub>2</sub>] que tiene también como átomo donador a oxígeno.<sup>31</sup> En el compuesto reportado, se corroboró por estudios de difracción de rayos X de

monocristal y por cálculos teóricos la presencia de una interacción transanular Sn←O, llevando a un estado hipervalente al átomo central de estaño. Así, se puede proponer que en el compuesto organometálico diyodado **6** está presente una interacción transanular; la diferencia en los valores de las constantes ese debida a la menor electronegatividad de los ligantes yodos en comparación a la de los bromos en el compuesto reportado.



**Figura 5.6** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para el compuesto  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnI}_2]$  (**6**) (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

## 5.2 Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de todos los compuestos se obtuvieron en  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente; los desplazamientos químicos son relativos a la señal residual del disolvente. Los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento de las satélites en los complejos de estaño se tomaron directamente del espectro.

### 5.2.1 RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO})_2\text{O}$ (**2**)

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO})_2\text{O}$  (**2**), que se muestra en la Figura 5.7, se observan nueve señales, de las cuales seis corresponden a los carbonos de los anillos aromáticos. Los carbonos de los grupos aldehído (C1) se observan como una señal en 188.7 ppm. La señal del carbono cuaternario C8 se encuentra en 34.1 ppm y la señal que corresponde a los carbonos de los dos metilos (C9) en 32.5 ppm.

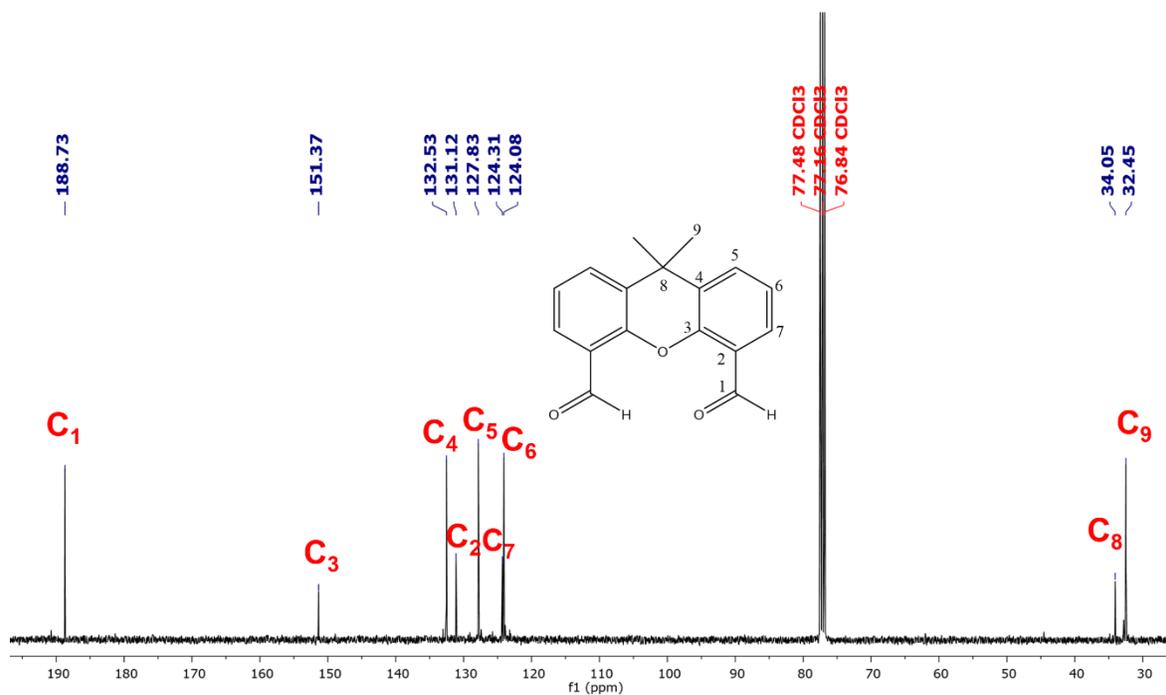
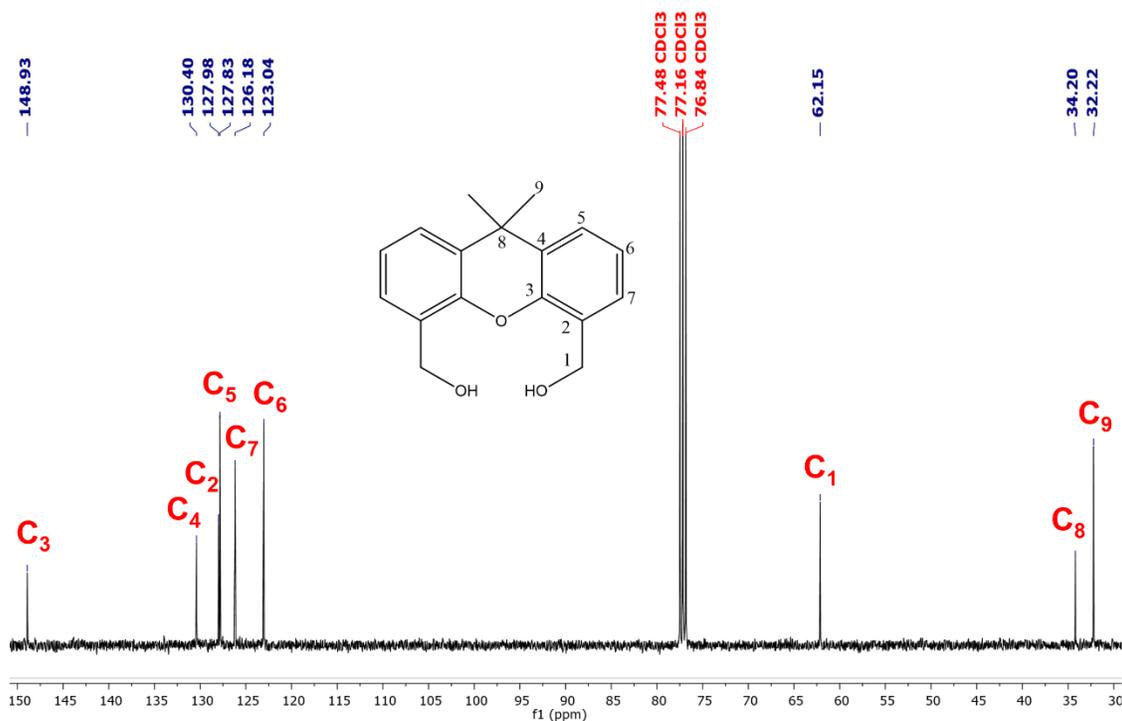


Figura 5.7 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  para el compuesto  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO})_2\text{O}$  (**2**) (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

### 5.2.2 RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{OH})_2\text{O}$ (**3**)

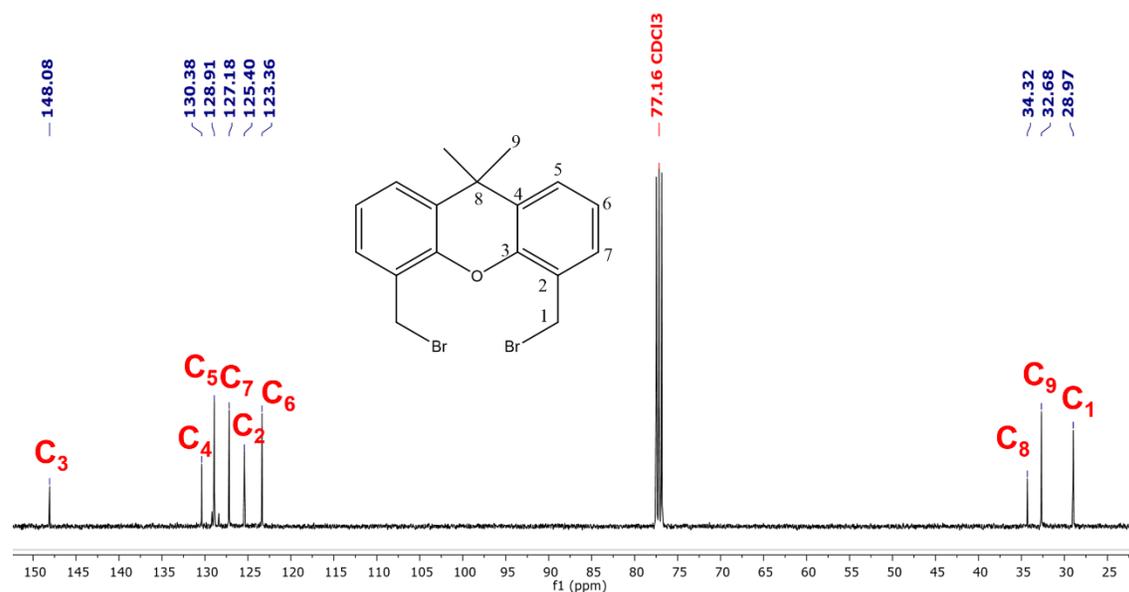
El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{OH})_2\text{O}$  (**3**) (Figura 5.8) muestra nueve señales; seis pertenecen a los diferentes tipos de carbonos presentes en los anillos aromáticos. Los carbonos de los metilenos (C1) se observan como una señal simple en 62.2 ppm. El cambio de desplazamiento observado en los metilenos del alcohol con respecto a los del aldehído se debe a un cambio de ambiente químico, de CHO a C–OH.



**Figura 5.8** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  para el compuesto  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{OH})_2\text{O}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

### 5.2.3 RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{Br})_2\text{O}$ (4)

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{Br})_2\text{O}$  es mostrado en la Figura 5.9. En el espectro se observan nueve señales, de las cuales seis corresponden a los carbonos de los anillos aromáticos. La señal que corresponde a los carbonos de los metilenos ( $\text{C}_1$ ) se observan como una señal simple en 28.9 ppm y los carbonos de los grupos metilo ( $\text{C}_9$ ) en 32.7 ppm. El cambio del desplazamiento de la señal de los metilenos en este compuesto con respecto a los del diol (62.2 ppm), se debe a que la electronegatividad del sustituyente Br es menor con respecto al átomo de O.



**Figura 5.9** Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  para el compuesto  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{Br})_2\text{O}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

#### 5.2.4 RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{I})_2\text{O}$ (5)

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{I})_2\text{O}$  (5), mostrado en la Figura 5.10, presenta nueve señales, de las cuales seis de ellas corresponden a los carbonos de los anillos aromáticos. La señal que pertenece al carbono del metileno C1 es la principal evidencia de que el intercambio de halógeno de bromo por yodo se llevó a cabo, ya que para el compuesto  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{Br})_2\text{O}$  se observó un desplazamiento en 28.9 ppm y para el compuesto  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{I})_2\text{O}$  se observa en 1.2 ppm. Esta modificación en los desplazamientos se atribuye a la diferencia de electronegatividad entre los halógenos ( $\text{Br} > \text{I}$ ).

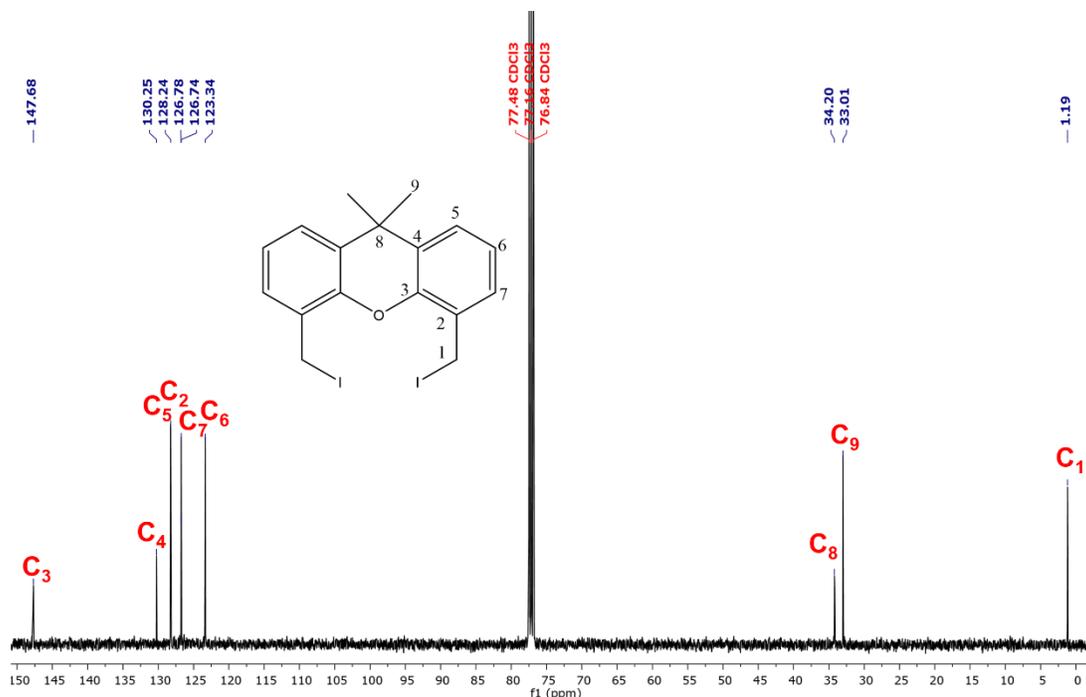


Figura 5.10 Espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  para el compuesto  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{I})_2\text{O}$  (100 MHz, en  $\text{CDCl}_3$ ).

### 5.2.5 RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnI}_2]$ (6)

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del compuesto mononuclear **6** (Figura 5.11) presenta en frecuencias altas al C3 en 151.2 ppm debido a su cercanía con el átomo electronegativo de oxígeno. En un intervalo de 120-140 ppm se encuentran las señales que corresponden a los carbonos de los anillos aromáticos. La señal observada en 31.5 ppm corresponde al carbono del grupo metileno C1, la cual, debida a su cercanía con el núcleo de estaño, muestra señales satélites, que se deben al acoplamiento que tiene con los isótopos de estaño ( $^{119/117}\text{Sn}$ ). La constante de acoplamiento  $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 415.9/397.4$  Hz indica la presencia de un enlace C-Sn. Por último, a frecuencias bajas también muestran las señales de los carbonos alifáticos C8 y C9 a 36.05 y 27.61 ppm respectivamente. El valor de la constante de acoplamiento a un enlace  $^1J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn})$  es cercano en magnitud al valor reportado de 471.8/450.9 Hz para un compuesto análogo  $[\text{Sn}\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{Br}_2]$  que tiene también como átomo donador a oxígeno y en el que se confirmó la presencia de una interacción transanular  $\text{Sn}\leftarrow\text{O}^{31}$ .

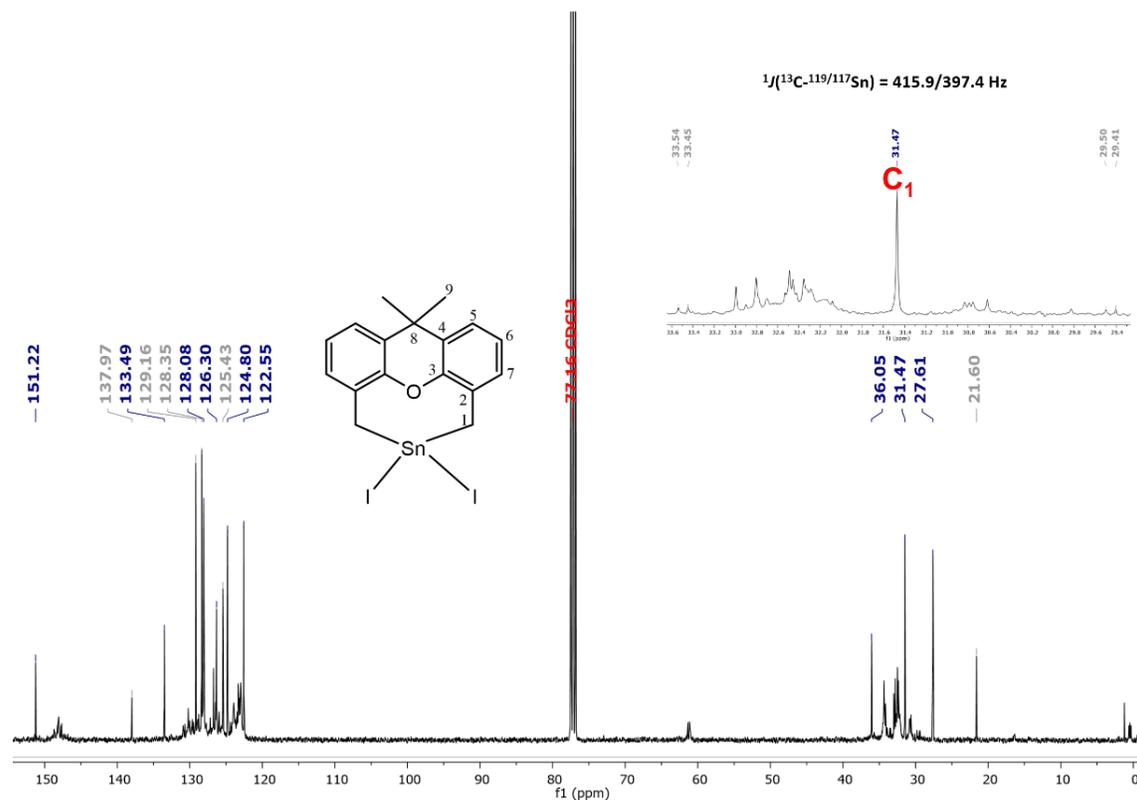


Figura 5.11 Espectro de  $^{13}\text{C}$  para el compuesto  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{Sn}]\text{I}_2$  (100 MHz, en  $\text{CDCl}_3$ ).

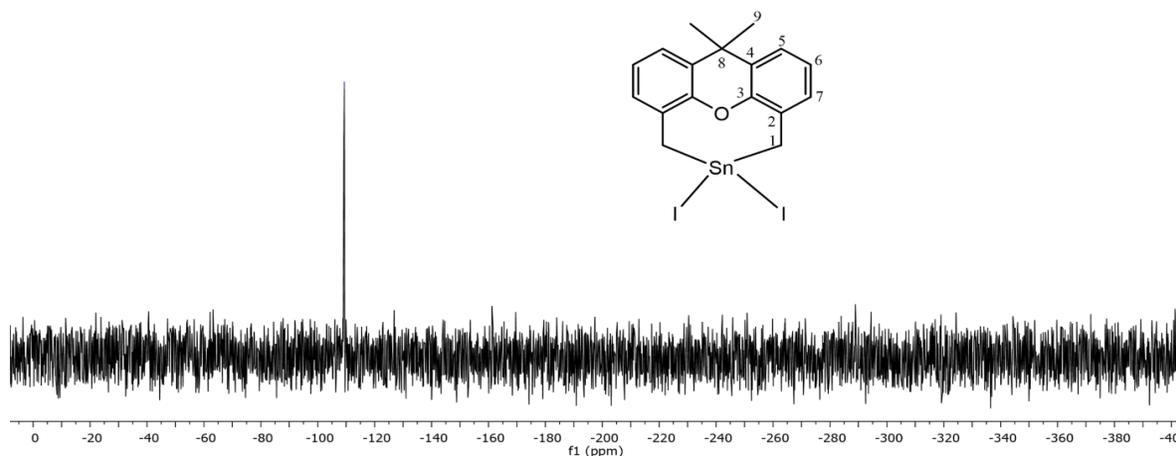
### 5.3 Resonancia Magnética Nuclear de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$

El espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  del complejo  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnI}_2]$  se obtuvo en solución de  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente.

#### 5.3.1 RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ de $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnI}_2]$ (6)

El espectro de RMN  $^{119}\text{Sn}$  (Figura 5.12) presentó una sola señal en  $-109.3$  ppm, demostrando así que se tiene un único compuesto de estaño. Este valor está desplazado hacia frecuencias bajas en comparación al reportado para el compuesto mencionado  $[\text{Sn}\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{Br}_2]$  ( $-6.3$  ppm); esta diferencia puede ser atribuida a la presencia de dos átomos de yodo. El desplazamiento al que se encuentra esta señal en el compuesto **6** es indicativo de que la esfera de coordinación del átomo de estaño es pentacoordinada, indicio de una interacción  $\text{Sn}\leftarrow\text{O}$ .

Esta afirmación se basa en el hecho de que este desplazamiento para  $^{119}\text{Sn}$  se ubica dentro del intervalo de desplazamientos que corresponde para un N. C. = 5 (-90 a -190 ppm) de acuerdo con la literatura.<sup>42</sup>



**Figura 5.12** Espectro de  $^{119}\text{Sn}$  para el compuesto  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnI}_2]$  (**6**) (148 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

<sup>42</sup> Otera, J., Hinoishi, T., & Okawara, R. (1980).  $^{119}\text{Sn}$  Chemical Shifts in Seven-Coordinate Organotin Compounds. *J. Organomet. Chem.*, 202, 93.

## 5.4 Estudios de difracción de rayos X de monocristal

Los intentos por cristalizar al compuesto **6** fueron infructuosos; se ensayaron diferentes sistemas de cristalización como evaporación lenta de disolventes puros o de mezclas. También se ensayaron sistemas de difusión líquido-líquido como CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano. Incluso se intentó la preparación de derivados de **6** en donde un átomo de yodo fuera sustituido por un ligante N,N-dietilditiocarbamato, sin embargo, a pesar de que sí se obtuvieron cristales de color amarillo intenso, los resultados obtenidos por difracción de rayos X indicaron que **6** había descompuesto a un derivado de estaño hexacoordinado [Sn(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>] que presenta un desplazamiento en RMN de <sup>119</sup>Sn de -1861 ppm ya reportado en la literatura.<sup>43</sup>

Por otra parte, durante el trabajo de síntesis, se obtuvieron monocristales de los compuestos Me<sub>2</sub>C(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CHO)<sub>2</sub>O (**2**) y Me<sub>2</sub>C(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Br)<sub>2</sub>O (**4**), los cuales fueron adecuados para su estudio. Las estructuras moleculares en estado sólido de los compuestos **2** y **4** han sido determinadas por difracción de rayos X de monocristal. Los datos cristalográficos correspondientes a ambos compuestos se recopilan en la tabla 5.1. A continuación se presenta la discusión de los resultados de estos estudios de difracción de rayos X.

---

<sup>43</sup> R.Selvaraju, M.Manoharan, P.Laavanya, K.Panchanatheswaran, P.Venuvanalingam. (1999). *J. Chem. Res.*, 82, 419.

Tabla 5.1 Datos cristalográficos de la estructura 2 y 4.

Compuesto	2	4
Fórmula	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> OBr <sub>2</sub>
M (g/mol)	266.28	396.12
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> /Å	7.0093(4)	14.4851(11)
<i>b</i> /Å	8.8019(4)	6.8360(5)
<i>c</i> /Å	11.2907(6)	16.8983(14)
$\alpha$ /°	82.601(4)	90
$\beta$ /°	76.734(5)	107.958(8)
$\gamma$ /°	78.647(4)	90
V/Å <sup>3</sup>	662.17(6)	1591.8(2)
Z	2	4
$\rho_{\text{cal}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.336	1.653
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	0.091	5.086
F (000)	280.0	784.0
Tamaño de cristal/mm <sup>3</sup>	0.4 × 0.4 × 0.3	0.5 × 0.4 × 0.3
Reflexiones colectadas	20889	27237
Reflexiones únicas	3471 [R <sub>int</sub> = 0.0279, R <sub>sigma</sub> = 0.0206]	3243 [R <sub>int</sub> = 0.0760, R <sub>sigma</sub> = 0.0434]
Índice final de R [ <i>I</i> ≥ 2σ ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0538 wR <sub>2</sub> = 0.1375	R <sub>1</sub> = 0.0429 wR <sub>2</sub> = 0.0869
Índice R [todos los datos]	R <sub>1</sub> = 0.0846 wR <sub>2</sub> = 0.1576	R <sub>1</sub> = 0.0979 wR <sub>2</sub> = 0.1093
Diferencia mín/máx (e Å <sup>-3</sup> )	0.19/-0.19	0.71/-0.95

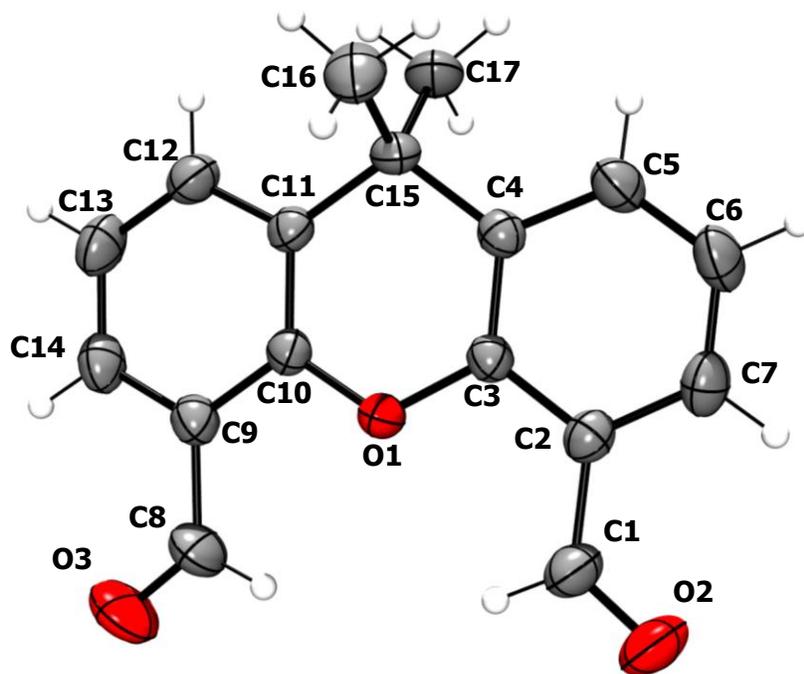
#### 5.4.1 Estructura molecular del compuesto Me<sub>2</sub>C(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CHO)<sub>2</sub>O (2)

En la tabla 5.2 se muestran los valores de las distancias de enlace (Å), ángulos de enlace y ángulos de torsión (°) más relevantes del compuesto 2; y en la figura 5.13 se muestra la estructura molecular.

**Tabla 5.2** Distancias de enlace (Å), ángulos de enlace y ángulos (°) más relevantes del compuesto

2.

Enlace	Distancia	Ángulo	Grados
O(1)-C(1)	1.198	O(1)-C(1)-C(2)	125.45
O(2)-C(3)	1.3728	C(10)-O(2)-C(3)	119.66
C(2)-C(3)	1.401	C(2)-C(3)-O(2)	115.14
C(4)-C(15)	1.512	C(4)-C(15)-C(11)	110.11
C(15)-C(16)	1.541	C(4)-C(15)-C(16)	109.10

**Figura 5.13** Estructura molecular del compuesto  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO})_2\text{O}$  (2) (ORTEP al 40 %).

El compuesto  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO})_2\text{O}$  (**2**) cristalizó en el grupo espacial triclinico  $P-1$ . En su estructura presenta el grupo formilo que muestra una distancia de enlace  $\text{C}=\text{O}$  de 1.198 Å, la cual concuerda con las distancias típicas reportadas para los enlaces dobles del grupo carbonilo. Es notable que los átomos de oxígeno de estos dos grupos CHO apunten hacia lados opuestos y sean prácticamente coplanares con el sistema trianular del xanteno. Las distancias de enlace  $\text{C}-\text{O}$  concuerdan con la suma de los radios covalentes [ $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{O}, \text{C}) = 1.36 \text{ Å}$ ]. En cuanto a la distancia de un enlace simple  $\text{C}-\text{C}$  corresponde con el valor de 1.54 Å reportado en la literatura.

Para el análisis de los ángulos en los grupos aldehído, dada la naturaleza rígida del enlace doble, son planares y los átomos enlazados al carbono forman entre sí ángulos de enlace cercanos a los  $120^\circ$ , siendo el obtenido cercano a lo reportado. De igual manera, los anillos de seis miembros presentan ángulos de  $120^\circ$ , sin embargo, se puede observar que el ángulo  $\text{C}(4)-\text{C}(15)-\text{C}(11)$  es menor con  $110.11^\circ$ , dando tensión al anillo.

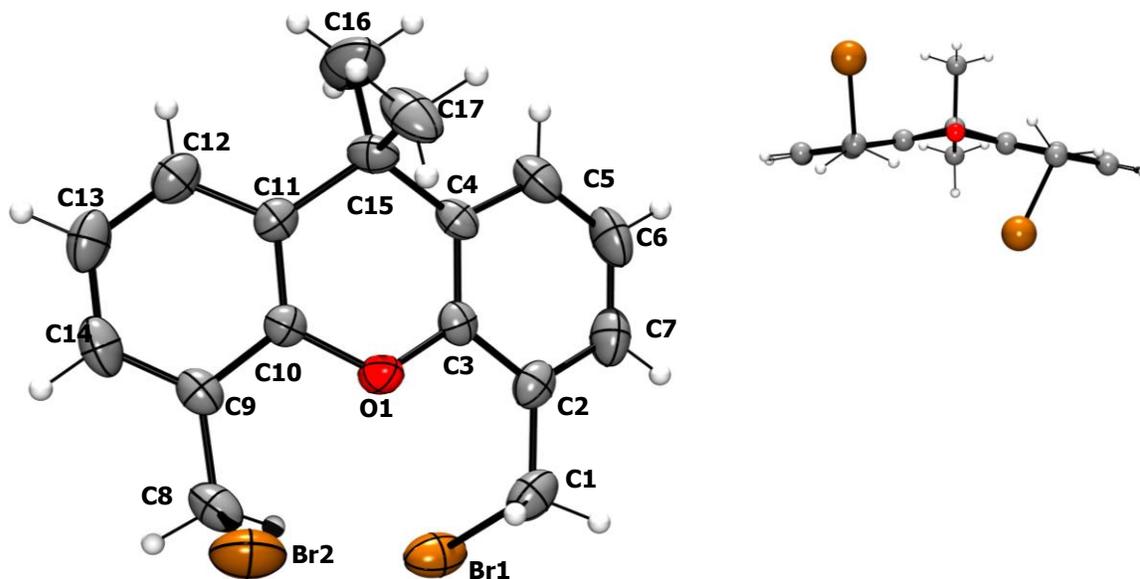
#### **5.4.2 Estructura molecular del compuesto $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{Br})_2\text{O}$ (**4**)**

En la tabla 5.3 se presentan los valores de las distancias de enlace (Å), ángulos de enlace y ángulos de torsión ( $^\circ$ ) más importantes para el compuesto **4**; en la figura 5.13 se muestra la estructura molecular.

**Tabla 5.3** Distancias de enlace (Å), ángulos de enlace y ángulos (°) más relevantes del compuesto

4.

Enlace	Distancia	Ángulo	Grados
Br(1)-C(1)	1.973	Br(1)-C(1)-C(2)	112.2
O(1)-C(3)	1.379	C(10)-O(1)-C(3)	118.0
C(2)-C(3)	1.403	C(2)-C(3)-O(1)	115.0
C(4)-C(15)	1.511	C(4)-C(15)-C(11)	109.4
C(15)-C(16)	1.524	C(4)-C(15)-C(16)	111.0

**Figura 5.14** Dos vistas de la estructura molecular del compuesto  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br})_2\text{O}$  (**4**) (ORTEP al 40 %).

El compuesto  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{Br})_2\text{O}$  cristalizó en el grupo espacial monoclinico  $P2_1/n$ . En el compuesto **4** se presentan dos átomos de bromo que muestran una distancia de enlace C–Br

de 1.97 Å, la cual se encuentra en el rango de las distancias descritas para este tipo de enlace. Así mismo, las distancias de enlace C–O concuerdan con distancias reportadas. Cabe mencionar que para este compuesto se observa que los átomos de bromo se encuentran en una posición *anti* con respecto al anillo de xanteno (figura lateral derecha), por lo que las diferencias en la posición de los halógenos del compuesto **4** motivaron a realizar su estudio por superficies de Hirshfeld para cuantificar y describir las interacciones intermoleculares presentes en el arreglo cristalino.

## 5.5 Estudios de Superficies de Hirshfeld

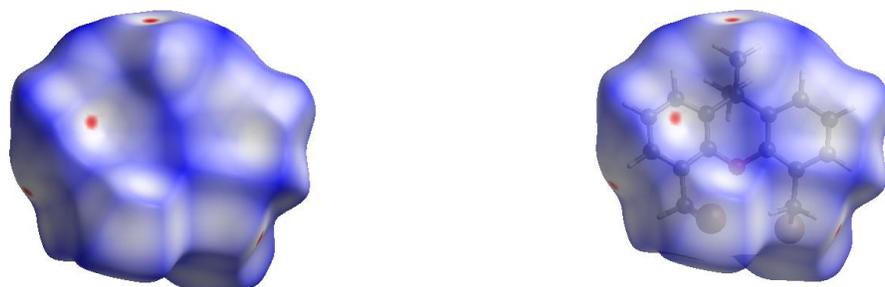
En las estructuras cristalinas se encuentran diversos tipos de interacciones intermoleculares las cuales ayudan a la cohesión del cristal. Una forma de conocer la participación de estas interacciones, así como en qué proporción contribuyen, es mediante el análisis de superficies de Hirshfeld (SH) empleando el valor de la distancia normalizada de contacto intermolecular  $d_{norm}$ :

$$d_{norm} = d_{|e|} + d_{|i|}$$
$$d_{|e|} = \frac{d_e - r^{vdw}}{r^{vdw}} ; d_{|i|} = \frac{d_i - r^{vdw}}{r^{vdw}}$$

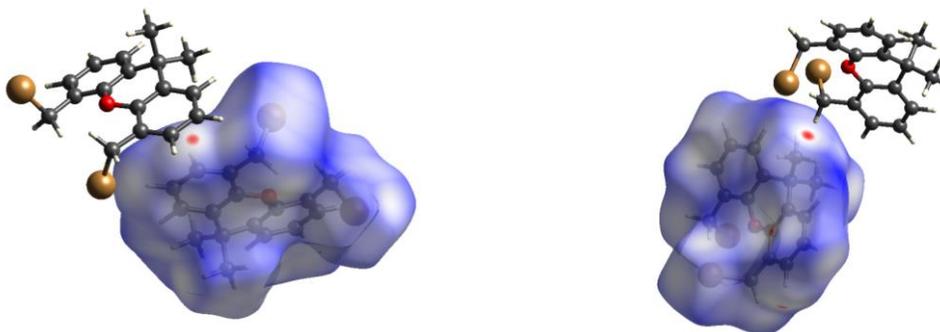
La superficie de Hirshfeld en la estructura cristalina se obtuvo con el programa CrystalExplorer con la calidad estándar disponible, utilizando el programa Tonto, con el método B3LYP y con el conjunto de funciones base DGDZVP, debido al número atómico del átomo de bromo. El uso de dicho método está basado su capacidad para predecir estructuras moleculares con alta exactitud y por su empleo en estudios extensos en donde se calculan energías de interacciones intermoleculares, en los que compararon contra otros métodos más rigurosos como MP2.

Estas superficies fueron mapeadas usando una escala de colores rojo-blanco-azul, para indicar a los contactos menores a la suma de los radios de van der Waals (color rojo) mientras contactos similares a esta suma están en color blanco y, por último, azules que indican contactos mayores a dicha suma.

En la figura 5.15 se muestra la superficie de Hirshfeld de la molécula  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{Br})_2\text{O}$  (**4**). En esta se puede observar que existen cuatro zonas rojas las cuales indican contactos intermoleculares menores a la  $d_{\text{norm}}$  y las zonas azules que indican contactos mayores. En la figura 5.16 se muestran los fragmentos externos a estas superficies que forman estas interacciones intermoleculares. Estas se deben a interacciones de tipo  $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$  (figura 5.16 a) e interacciones fuertes  $\text{H}\cdots\text{H}$  (Figura 5.16 b). Estas últimas son interacciones poco usuales, ya que ambas zonas presentan potenciales positivos (ver más adelante); sin embargo, se muestran como contactos intermoleculares menores a la  $d_{\text{norm}}$  debido al arreglo que toma el cristal, ayudando a la cohesión de este.



**Figura 5.15** Superficies de Hirshfeld en un intervalo de isosuperficie de -0.0752 a 1.4291 u.a. de una molécula de  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{Br})_2\text{O}$  (**4**) en modo opaco (izquierda) y transparente (derecha).

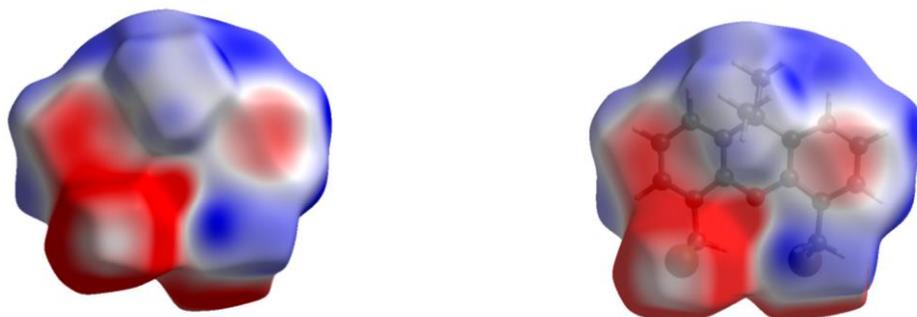


**(a)** Interacciones de tipo  $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$

**(b)** Interacciones  $\text{H}\cdots\text{H}$

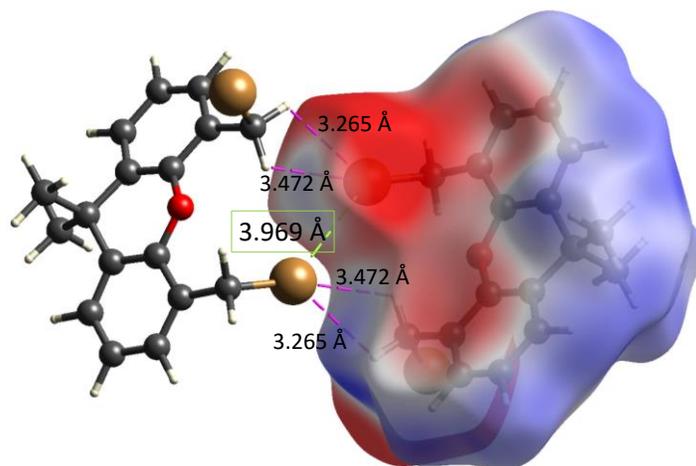
**Figura 5.16** Superficies de Hirshfeld en  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{Br})_2\text{O}$  (**4**) mostrando las interacciones intermoleculares con otras moléculas.

El análisis del potencial electrostático de la molécula de  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{Br})_2\text{O}$  (**4**) proporciona información acerca del comportamiento reactivo de estas moléculas, es decir, la zona de potencial positivo puede interaccionar con nucleófilos y la zona de potencial negativo con electrófilos (Figura 5.17). En la superficie del potencial electrostático de la molécula, el potencial positivo (región azul) está asociado principalmente a la región de los metilos, átomo de carbono e hidrógeno, por otro lado, el potencial negativo (región roja) se presenta en el centro de los anillos aromáticos.



**Figura 5.17** Superficies de potencial electrostático en un intervalo de isosuperficie de -0.0211 a 0.0414 u.a. de una molécula  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{Br})_2\text{O}$  (**4**).

De igual manera se observa la presencia de un hueco  $\sigma$  en el átomo de bromo. Este hueco  $\sigma$ , mostrado como una zona azul, puede permitir la interacción lineal con nucleófilos. Al presentar esta anisotropía de densidad de carga, alrededor del núcleo del átomo de bromo se genera un cinturón de densidad negativa (zona roja), por lo que el halógeno puede interactuar lateralmente con electrófilos, es decir, en dirección perpendicular a su enlace (Figura 5.18). En esta figura se muestran las interacciones  $\text{Br}\cdots\text{Br}$  y  $\text{Br}\cdots\text{H}$ .

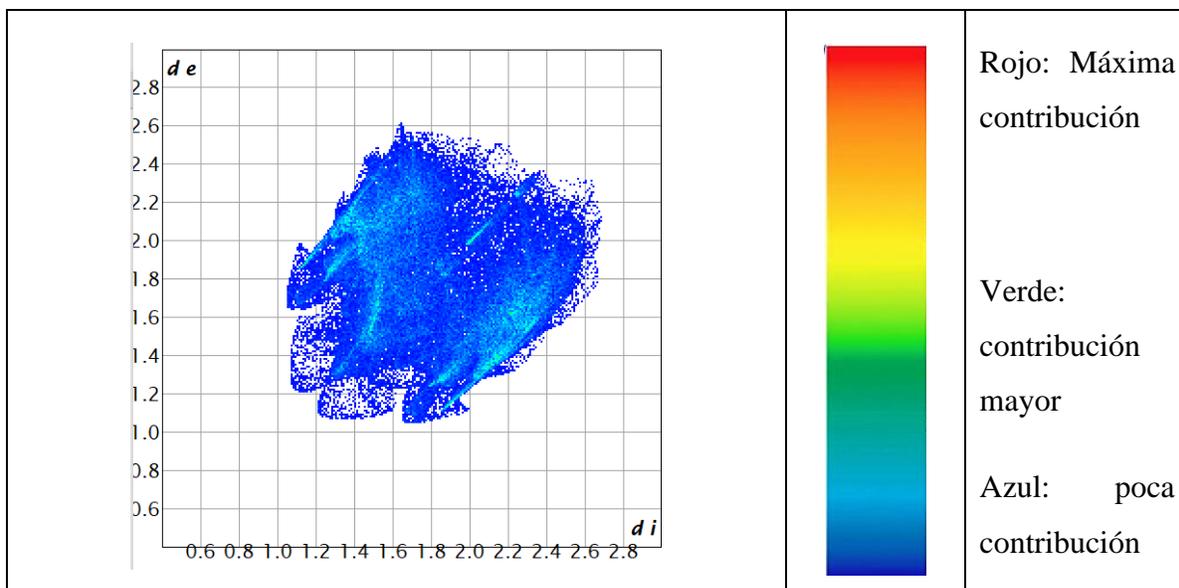


**Figura 5.18** Hueco  $\sigma$  y cinturón de densidad negativa en el entorno del átomo de bromo.

Los gráficos de huella dactilar 2D de la superficie de Hirshfeld proporcionan un resumen visual de la frecuencia de cada combinación de  $d_e$  y  $d_i$  en la superficie de una molécula, por lo que no solo indican qué interacciones intermoleculares están presentes, sino también el área relativa de la superficie correspondiente a cada tipo de interacción.

En este gráfico se utiliza un código de colores donde a través verde a rojo indica que la frecuencia de observación del conjunto de distancias ( $d_i + d_e$ ) es alta, mientras que azul intenso indica que se tiene un conjunto de distancias ( $d_i + d_e$ ) que es poco observada en el arreglo cristalino y las partes del gráfico que no contribuyen a la superficie se dejan sin color (Figura 5.19).

Para este análisis se cuantificaron las interacciones recíprocas, es decir, tanto del átomo al interior de la SH con los átomos exteriores y viceversa.



**Figura 5.19** Gráfico de huellas dactilares 2D del compuesto  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{Br})_2\text{O}$  (**4**).

Así, del análisis de las SH para este compuesto (Figura 5.19) se determinó que hay tres tipos de interacciones que proporcionan cohesión y rigen el orden de las moléculas en el cristal. Las interacciones intermoleculares de mayor contribución porcentual son las interacciones hidrógeno-hidrógeno,  $\text{H}\cdots\text{H}$ , con un 41.4%. En la figura 5.21(a) se muestran gráficamente las zonas en donde se presentan estas interacciones. El color gris sobre la SH indica zonas donde no hay ningún contacto del tipo  $\text{H}\cdots\text{H}$ . Una interacción con un porcentaje alto de aportación es del tipo  $\text{C}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{C}$  [Figura 5.21(b)]. En la SH se muestra en color rojo un contacto menor a la  $d_{\text{norm}}$ , es decir, una interacción fuerte. De igual manera se encuentran presentes las interacciones  $\text{Br}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{Br}$  [Figura 5.21 (c)]. Por último, aunque no son muy frecuentes, sí se consideran importantes las interacciones  $\text{Br}\cdots\text{Br}$ ; tienen solamente un porcentaje de 1.20 %. El arreglo de los dos bromos en lados opuestos del sistema de xanteno permite un acomodo de las moléculas de **4** en forma de cadenas relacionadas por un centro de inversión (Figura 5.20).

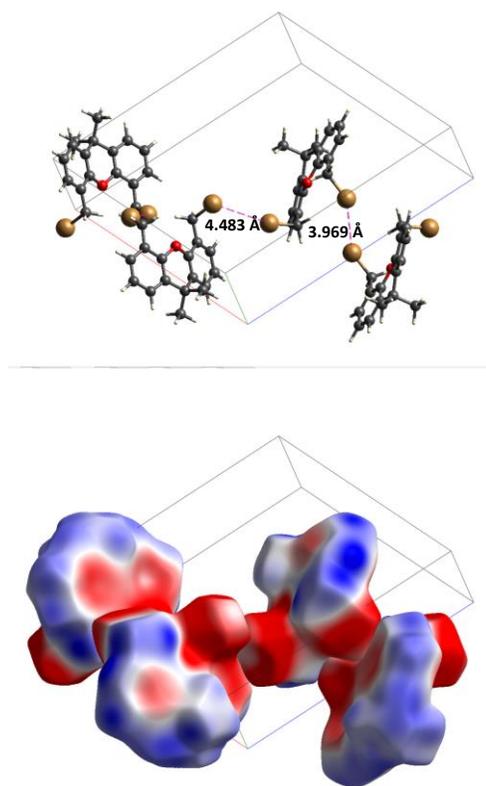
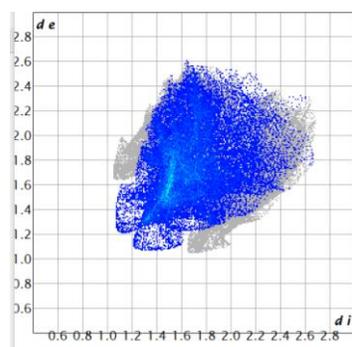
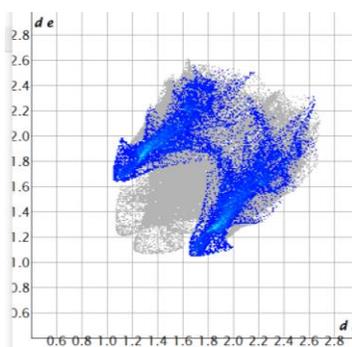
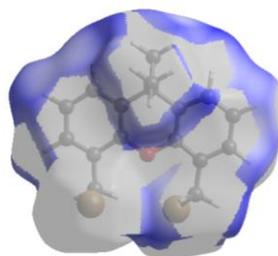


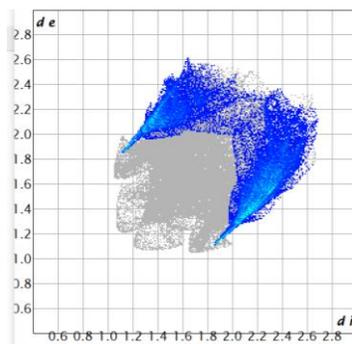
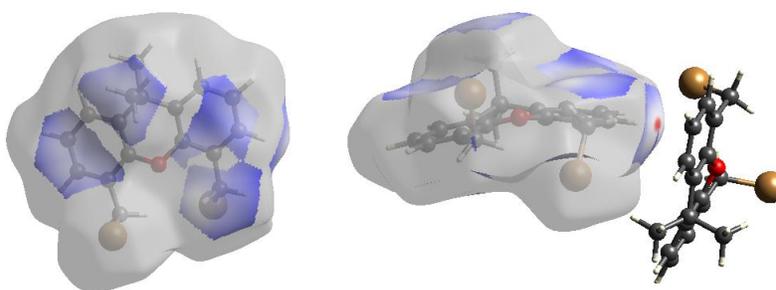
Figura 5.20. Arreglo de moléculas de **4** por interacciones Br...Br mostrando las cadenas (imagen superior) y los MEP (imagen inferior).



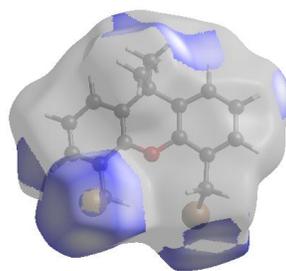
(a) H···H



(b) C···H/H···C

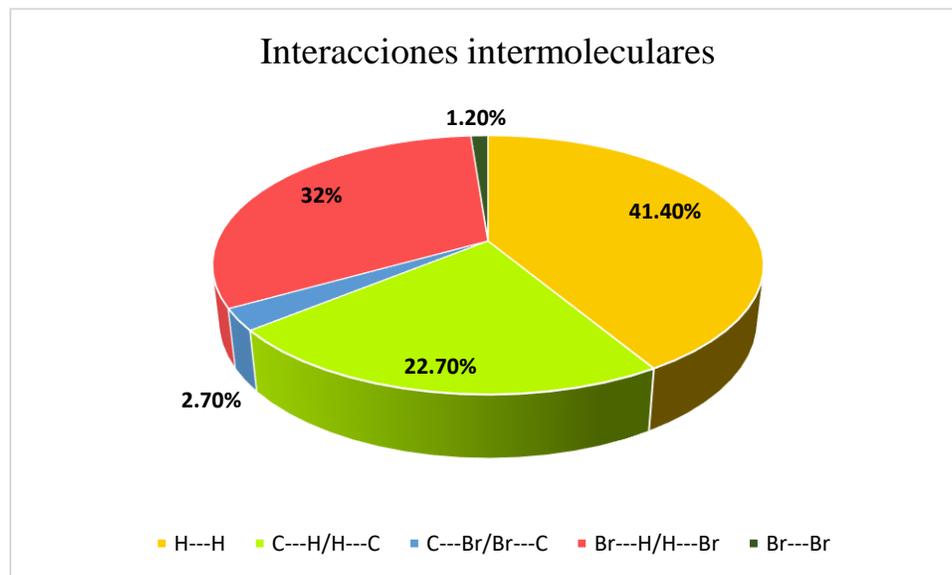


(c) Br···H/H···Br



**Figura 5.21** Gráficos de huellas dactilares para interacciones unilaterales H···H y recíprocas C···H y Br···H del compuesto  $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{Br})_2\text{O}$  (**4**).

Teniendo en cuenta todos los tipos de interacciones, se puede obtener un gráfico en donde se visualicen el tipo de interacciones que existen, así como, su porcentaje de contribución que mantienen la cohesión de las moléculas para dar lugar al cristal (Figura 5.22).



**Figura 5.22** Gráfico de contribución de interacciones intermoleculares.

**6**

# **Conclusiones**

## 6. Conclusiones

Las conclusiones alcanzadas con la realización del presente trabajo de tesis son:

- Mediante una síntesis lineal de cuatro pasos se obtuvieron los precursores  $\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{I})_2\text{O}\}$  (**4**) y  $\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{I})_2\text{O}\}$  (**5**).
- El precursor dibromado no promovió la reacción de adición oxidativa a estaño metálico, probablemente por el mayor grado de carácter covalente del enlace C–Br comparado con el enlace C–I presente en compuesto diyodado **5**.
- El uso del precursor diyodado **5** permitió obtener el compuesto organometálico  $[\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2)_2\text{O}\}\text{SnI}_2]$  (**6**), el cual fue caracterizado por resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ .
- Con base en los estudios de RMN, se determinó que el compuesto organometálico mononuclear de estaño(IV) obtenido presentó un ambiente pentacoordinado debido a la interacción transanular con el átomo donador de oxígeno. Lo anterior se basó en el análisis de los desplazamientos químicos y de las constantes de acoplamiento observadas en los espectros RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$  y por su comparación con el compuesto  $[\text{Sn}\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{Br}_2]$  informado.
- El análisis mediante Superficies de Hirshfeld del compuesto  $\{\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{Br})_2\text{O}\}$  (**4**) permitió conocer las diversas interacciones intermoleculares que dan cohesión al cristal, siendo las interacciones  $\text{C}\cdots\text{H}$  y  $\text{Br}\cdots\text{H}$  las más abundantes, aunque también se encontraron en menor cantidad interacciones  $\text{Br}\cdots\text{Br}$ .