



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTILÁN**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA  
DE HETEROCICLOS DE BORO Y ESTAÑO**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**Q U Í M I C O**

**P R E S E N T A :**

**D A V I D G U Z M Á N G A R C Í A**

**ASESORES:**

**DR. JOSÉ NORBERTO FARFÁN GARCÍA**

**DR. RENE MIRANDA RUVALCABA**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLAN



DEPARTAMENTO DE

AT'N: Q. Ma. del Carmen García Mijares  
Jefa de Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 19 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Síntesis y caracterización espectroscópica de heterociclos de boro y estaño.

que presenta el pasante: David Guzmán García

con número de cuenta: 40009563-3 para obtener el TITULO de:

Químico

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO

ATENTAMENTE.

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 16 de Febrero de 2006

PRESIDENTE Dr. René Miranda Ruvalcaba

VOCAL Dra. Guadalupe Pérez Caballero

SECRETARIO Dra. Olivia García Mellado

PRIMER SUPLENTE MC. Ofelia Vega Vázquez

SEGUNDO SUPLENTE MC. Mayela García Rufz

El presente trabajo se realizó en el Departamento de Química del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional bajo la dirección del Dr. José M. Rivera Villanueva, el Dr. Norberto Farfán García y bajo dirección interna en la UNAM el Dr. René Miranda Ruvalcaba.

La presente tesis generó la siguiente publicación:

José M. Rivera, David Guzmán, Mario Rodríguez, Jean. F. Lamere, Keitaro Nakatani, Rosa Santillan, Pascal G. Lacroix, Norberto Farfán, Synthesis, Characterization and nonlinear optical properties in a series of new chiral organotin(IV) Schiff base complexes, Journal of Organometallic Chemistry, 2006.

*DEDICATORIA.*

A mis padres: Agustín y Juanita, porque siempre me han visto con los ojos de su alma y sin ellos toda esta aventura no hubiese sido posible, gracias por darme vida cada vez que respiran.

***AGRADECIMIENTOS.***

**A Dios:** porque me vuelvo cielo cada vez que me piensa.

**A mis padres.**

**A mis hermanos:** Felisa y Efraín, ustedes saben que son parte fundamental en mi vida.

**UNAM**

Dr. Norberto Farfán García

Dr. René Miranda Ruvalcaba

**A los Sinodales:** por su tiempo para la revisión y corrección de este trabajo.

**A mis Amigos y compañeros:**

Generación Química 27: Carlos, Arturo, Norma, Lourdes, Alberto, Ariana, Martha, Aime David.

Generación 27: Q-OH y QFB.

Mayen.

Laboratorio 20: Chema, Héctor, Arturo, Jesús y Elba.

PPF.

¡Gracias Totales!

# ÍNDICE

ABREVIATURAS.	6
INTRODUCCIÓN.	
1. ANTECEDENTES.	11
1.1 Importancia del boro y sus compuestos.	17
1.2 Importancia del estaño y sus compuestos.	20
1.3 Macromoléculas en óptica no lineal.	
2. OBJETIVOS.	25
2.1 Objetivo General.	25
2.2 Objetivos Particulares.	
3. PARTE EXPERIMENTAL.	27
3.1 Instrumentación y reactivos.	28
3.2 Síntesis y caracterización espectroscópica de ligantes tridentados <i>3a-3d</i> .	33
3.3 Síntesis y caracterización espectroscópica de compuestos organoestánicos <i>4a-4d</i> .	39
3.4 Síntesis y caracterización espectroscópica de bisboronatos monoméricos <i>5a-5b</i> .	
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	43
4.1 Análisis y discusión de resultados de los ligantes tridentados <i>3a-3d</i> .	54
4.2 Análisis y discusión de resultados de los compuestos organoestánicos <i>4a-4d</i> .	73
4.3 Análisis de estructuras por difracción de rayos-X de los compuestos <i>4a-4d</i> .	79
4.4 Análisis y discusión de resultados de los compuestos bisboronatos <i>5a-5b</i> .	92
4.5 Estudio de propiedades de óptica no lineal.	95
CONCLUSIONES.	98
REFERENCIAS.	101

**ABREVIATURAS.**

$\tilde{\nu}$	número de onda.
s	señal simple
d	señal doble
dd	señal doble de doble
m	señal múltiple
t	señal triple
$\delta$	desplazamiento químico
eV	electrón volts
Hz	hertz
IR	infrarrojo
$J$	constante de acoplamiento
$\lambda_{\max}$	longitud de onda máxima
m/z	relación masa carga.
MHz	megahertz
nm	nanómetro
pf	punto de fusión
ppm	partes por millón
RMN $^1\text{H}$	resonancia magnética nuclear de hidrógeno.
RMN $^{13}\text{C}$	resonancia magnética nuclear de carbono trece
UV	ultravioleta.
$\tilde{\nu}_{\max}$	frecuencia máxima.
$\text{M}^+$	Ión molecular
DMSO	dimetilsulfóxido
$\text{CDCl}_3$	cloroformo deuterado
RMN $^{119}\text{Sn}$	resonancia magnética nuclear de estaño ciento diecinueve
RMN $^{11}\text{B}$	resonancia magnética nuclear de boro once.
$\epsilon$	coeficiente de absortividad molar.
EtOH	etanol
$\text{CH}_3\text{CN}$	acetonitrilo
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	tolueno
EM	espectrometría de Masas
GSH	generación del segundo armónico
EFISH	generación del segundo armónico inducido por un campo eléctrico.
$\hat{\alpha}$	hiperpolarizabilidad
$\hat{\mu}$	momento dipolar
ONL	óptica no lineal

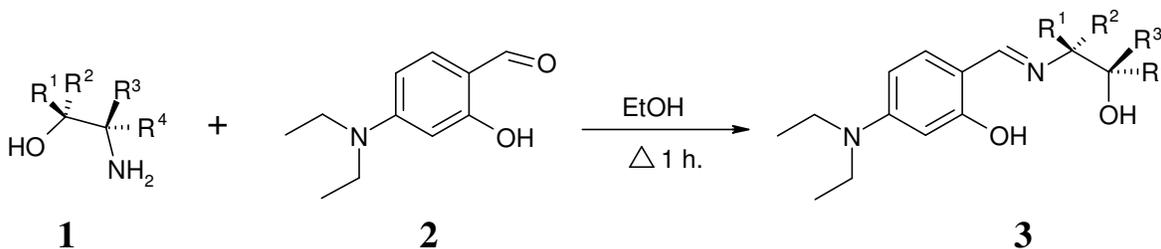
# INTRODUCCIÓN.



## Introducción.

La química de derivados de boro y estaño ha despertado mucho interés en los últimos años, debido principalmente a las potenciales aplicaciones que presentan en las áreas de la química medicinal y de los materiales. Por otra parte, el descubrimiento de propiedades ópticas no lineales (ONL) en compuestos orgánicos, organometálicos y de coordinación ha dado apertura a un campo importante para la preparación y la respectiva evaluación de este tipo de propiedades en derivados de boro y estaño. De esta manera, en la presente tesis se describe la preparación de una serie compuestos de boro y estaño con posibles aplicaciones en ONL. Las nuevas moléculas fueron diseñadas basándose en los requerimientos que se necesita que posean este tipo de materiales. La presencia dentro de la estructura química un grupo electrodonador y un grupo electroceptor, un sistema  $\pi$ -deslocalizado uniendo a estos grupos, así como la existencia de un centro estereogénico para asegurar la no centrosimetría.

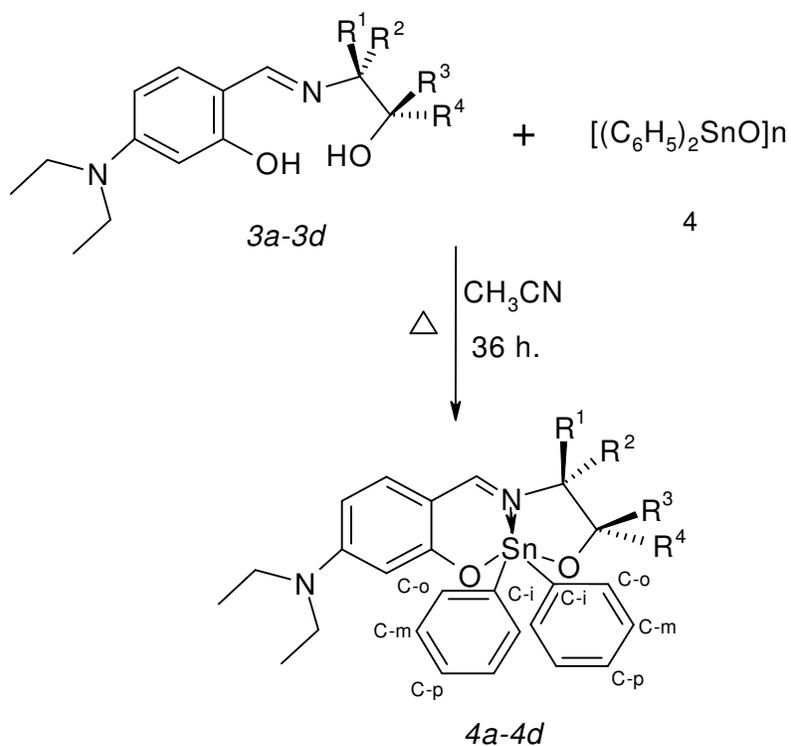
Con respecto a esto último, primero se realizó la obtención de los ligantes *3a-3d* de acuerdo a lo indicado en el *esquema 1*: se hicieron reaccionar los  $\alpha$ -aminoalcoholes *1a-1d* derivados de (*R*)-fenilglicinol, con una cantidad equimolar de 4-(dietilamino)-salicilaldehído (**2**).



Compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
<b>3a</b>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H
<b>3b</b>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
<b>3c</b>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>3d</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	H

*Esquema 1.* Síntesis de los ligandos tridentados *3a-3d*

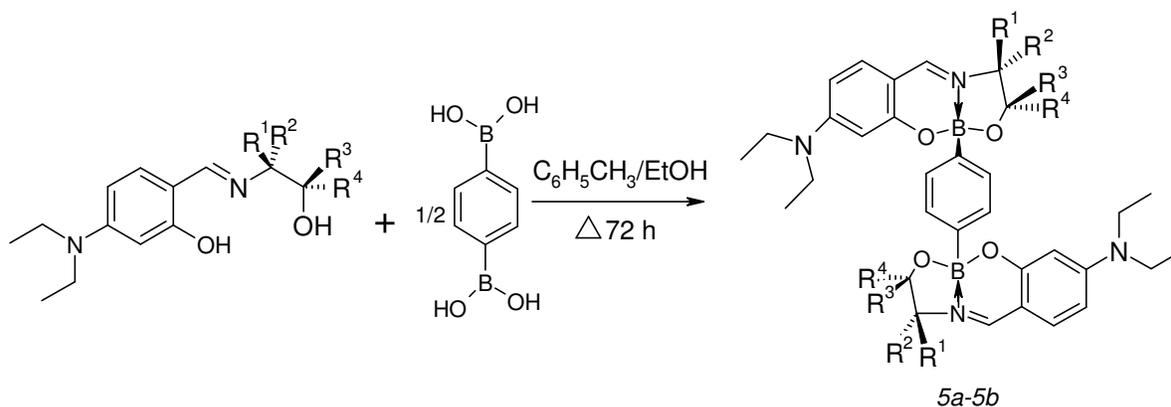
A su vez, la síntesis de los compuestos organoestánicos *4a-4d*, se llevó a cabo por medio de una reacción 1:1 de los ligantes tridentados *3a-3d* y óxido de difenilestano (IV) (*4*) a reflujo de acetonitrilo por 36 h (*esquema 2*).



Compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
<i>4a</i>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H
<i>4b</i>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
<i>4c</i>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<i>4d</i>	H	H	CH <sub>3</sub>	H

*Esquema 2.* Ruta de síntesis para los compuestos *4a-4d*.

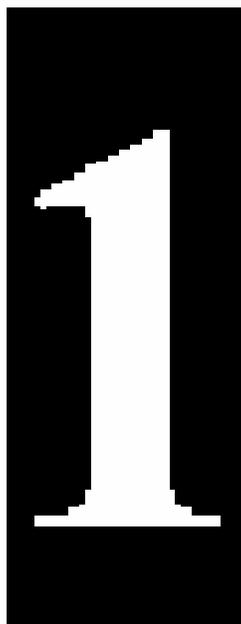
Por otro lado, los compuestos diméricos de boro *5a-5b* se prepararon haciendo reaccionar los ligantes *3a-3b* con ácido 1,4-fenilendiborónico en una relación molar de 2 equivalentes de los ligantes por 1 equivalente del ácido 1,4-fenilendiborónico, a reflujo con una mezcla de tolueno y etanol por 72 h (*esquema 3*).



Compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
<i>5a</i>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H
<i>5b</i>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H

**Esquema 3.** Ruta de síntesis para los compuestos *5a-5b*.

Finalmente, es conveniente mencionar que los compuestos obtenidos fueron caracterizados empleando diferentes métodos espectroscópicos (RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>119</sup>Sn, <sup>11</sup>B, IR, EM, UV y rayos-X).



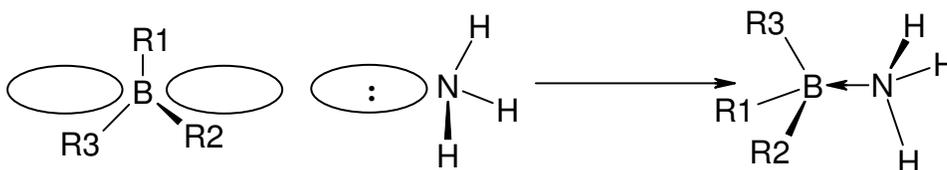
# ANTECEDENTES.



## Antecedentes.

### 1.1 Importancia del boro y sus compuestos.

Es boro, es el único elemento no metálico con menos de cuatro electrones en su capa de valencia, lo que le infiere carácter ácido y por ende suele comportarse como electrófilo; esto le permite unirse a átomos donadores de electrones (nucleófilos) o bases de Lewis, que tengan un par de electrones libres como las aminas, para formar compuestos neutros con un enlace dativo o de coordinación  $N \rightarrow B$ . Este nuevo enlace convierte al átomo de boro tricoordinado en tetracoordinado. Los átomos de boro que se encuentran tricoordinados presentan una hibridación  $sp^2$  y una geometría trigonal plana, mientras que cuando están tetracoordinados tienen una hibridación  $sp^3$  y presentan una geometría tetraédrica *esquema 4*<sup>1</sup>.



*Esquema 4.* Formación del enlace dativo  $N \rightarrow B$ .

El boro se considera semimetal, con propiedades intermedias entre las de los metales y las de los no metales. Así por ejemplo, la conductividad eléctrica del boro es de  $1 \times 10^{-6}$  mho/cm, valor intermedio entre los que suelen darse en los metales ( $4 \times 10^5$  mho/cm, para el aluminio) y los que presentan los no metales ( $2 \times 10^{-13}$  mho/cm, para el diamante).

Los compuestos de boro se conocen desde hace miles de años, pero el elemento no fue descubierto sino hasta 1808 por Sir Humphry Davy y también por Gay-Lussac; éste no se puede encontrar como tal en la naturaleza, pero sí como ácido ortobórico en lixiviados volcánicos, en derivados boronados del mismo, y en minerales como la colemanita. Los principales depósitos de estos minerales están en California, aunque también existen depósitos en Toscana (Italia), Turquestán Soviético y otros pequeños depósitos en Argentina, Bolivia y Chile.<sup>2</sup>

Al respecto la ulexita, un mineral con boro, es importante debido a que actúa como una fibra óptica natural.

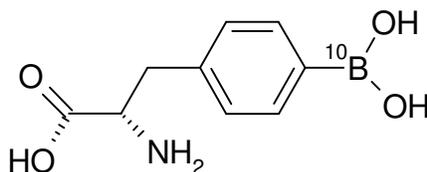
El uso de borax como un antiséptico suave o como subvehículo en los fármacos es común también en la industria farmacéutica; además se emplea en la fabricación de ciertos esmaltes y vidrios (como el vidrio Pyrex, que contiene alrededor del 12% de  $B_2O_3$ ), para ablandar el agua, como limpiador casero y como fundente en la soldadura de metales. El último de estos usos se debe al poder del borax fundido para disolver ciertos óxidos metálicos, formando boratos. Mientras que el isótopo  $^{10}B$  es utilizado en el control de reactores nucleares.<sup>2</sup>

También es importante resaltar, que el compuesto más importante de boro, por sus utilidades, es el  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ . Este borato hidratado es ampliamente usado, en grandes cantidades para manufacturar y aislar la fibra de vidrio. Dentro de los materiales, el nitruro de boro puede ser comparado, con respecto a la dureza, con el diamante, que aparte cuenta con propiedades electrónicas importantes, ya que funciona como aislante eléctrico pero conduce el calor como si fuera un metal, además tiene propiedades lubricantes similares a las del grafito como material deslizable. Los materiales de boro se han utilizado últimamente como filamentos, material superligero en construcción de aeronaves y naves espaciales debido a las propiedades eléctrico-térmico-mecánicas que se pueden obtener al modificar su estructura. Como ejemplo de ello, podemos mencionar que al aumentar la temperatura se convierten en conductores muy buenos.<sup>2,3</sup>

La fuerza del enlace B-O es de  $193 \text{ Kcal mol}^{-1}$ , B-F es de  $181 \text{ Kcal mol}^{-1}$ , B-S es de  $139 \text{ Kcal mol}^{-1}$ , B-Cl es de  $128 \text{ Kcal mol}^{-1}$ , B-C es de  $107 \text{ Kcal mol}^{-1}$ , B-Br es de  $95 \text{ Kcal mol}^{-1}$ , B-N es de  $93 \text{ Kcal mol}^{-1}$  y finalmente B-P es de  $83 \text{ Kcal mol}^{-1}$ . Pero, de acuerdo al interés de formar enlaces  $N \nabla B$ , se tienen datos de la literatura donde es evidente el hecho de que este tipo de enlaces son particularmente fuertes, más aún de lo que se podría pensar ( $31 \text{ Kcal mol}^{-1}$  en el mejor de los casos) lo cual implica una estabilización excelente.<sup>4</sup>

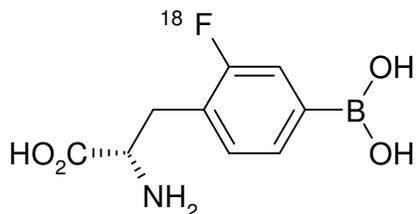
Los compuestos de boro se han sintetizado para fines terapéuticos donde se ha analizado el potencial que tiene el  $^{10}B$  para capturar neutrones de baja energía mejor llamada, Terapia de Captura de Neutrones de las siglas (BNCT, Boron Neutron Capture Therapy)<sup>5</sup>. La selectividad de la posible reacción de fisión nuclear se logra cuando el fragmento de boro tiene las propiedades, tanto estructurales como electrónicas y de biodistribución adecuadas para llegar al sitio activo, esto depende principalmente del ligante al que se encuentra unido. En el momento en que se consigue concentrar el compuesto con  $^{10}B$  en el tumor, se

puede hacer la irradiación sobre el paciente para así lograr destruir las células neoplásicas principalmente.<sup>6</sup> La molécula más ampliamente usada para este fin es la *p*-boronofenilalanina (*Figura 1*).<sup>7</sup>



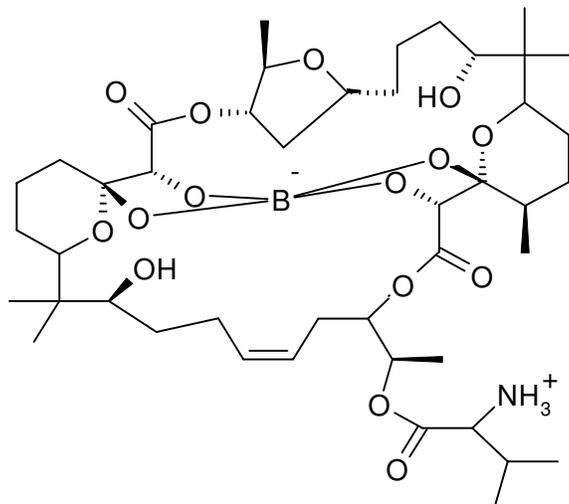
**Figura 1.** *p*-boronofenilalanina. (BFA) (6)

Una de las mayores dificultades que enfrenta la exitosa (TCNB) es la escasez de la información de la farmacocinética *in vivo*. Las técnicas analíticas normales simplemente no son aplicables en el descubrimiento de detección del boro *in vivo*. Por lo que el <sup>18</sup>F análogo de la *p*-boronofenilalanina, se marco isotópicamente para conocer más acerca de la farmacocinética del compuesto BFA (*Figura 2*).<sup>8</sup>



**Figura 2.** <sup>18</sup>F fluor etiquetado 2-fluor-4-boronofenilalanina.(7)

En la naturaleza hay pocos compuestos de boro disponibles, éstos son derivados de productos naturales. Algunos de ellos son, la boromicina, la aplasmomicina y la tartrolona B que son acarreadores potentes de potasio<sup>7</sup>, y altamente tóxicos contra bacterias y activas contra las células neoplásicas de mama (*Figura 3*).



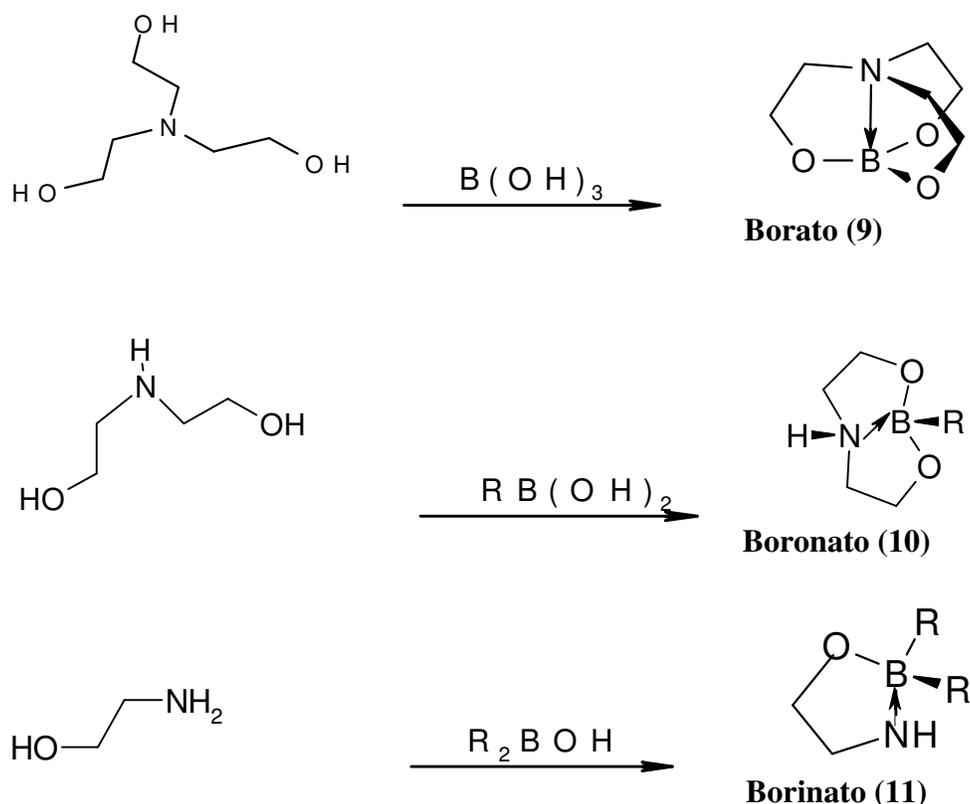
**Figura 3.** Boromicina. (8)

Los compuestos di- y trialquilados de boro han sido investigados en menor proporción debido a que tienen menor estabilidad en sistemas biológicos, mientras que los ácidos arilborónicos han mostrado tener actividad antitumoral. Aquellos compuestos que poseen sustituyentes alquílicos se oxidan en los sistemas biológicos, por lo tanto muestran demasiada toxicidad. La principal tendencia es fortalecer el enlace B-C<sub>arilo</sub> lo cual se logra con grupos electroattractores (como NO<sub>2</sub>) y también mediante la estabilización, que los sustituyentes confieran al enlace por medio de efectos inductivos y/o de resonancia. Estos efectos y la posición del sustituyente van de la mano con respecto a la toxicidad que presentan los compuestos de boro (*tabla 1*).<sup>9</sup>

Tabla 1. Toxicidad observada en función de la sustitución sobre el anillo aromático.		
Toxicidad	Posición	
Alta	Moderada	Baja
Orto	Meta	Para

La actividad biológica de los derivados arilborónicos depende, en gran medida, de la capacidad de formar complejos activos del tipo *cis*-diol *in vivo*. La formación del éster o anhídrido de boro sobre *cis*-dioles les permite transportarse a través de las membranas celulares. Compuestos de este tipo han mostrado tener actividad antimicrobiana, fungicida, quimioesterilizante, antihiperlipidémica, antiinflamatoria, diurética y anticoagulante por mencionar algunas.<sup>9</sup>

Con relación a la parte sintética, se ha encontrado que los aminotri-, aminodi-, y aminoalcoholes reaccionan con los ácidos bórico, borónico y borínico [B(OH)<sub>3</sub>, RB(OH)<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>B(OH)]; R= alquilo, arilo], para formar los boratos, boronatos y borinatos, los cuales contienen un enlace de coordinación N⇌B (*esquema 5*).<sup>10</sup>



*Esquema 5.* Formación de ésteres de boro.

El diseño de los ligantes utilizados para la obtención de boronatos, involucra el uso de dos átomos de oxígeno y un átomo de nitrógeno, enlazados al boro. Por medio de estudios de RMN y cálculos teóricos se ha obtenido el valor de la energía del enlace  $N \nabla B$  ( $34 \text{ Kcalmol}^{-1}$ ), que es aproximadamente tres veces más pequeña que la de un enlace normal  $N-B$  ( $88 \text{ Kcal mol}^{-1}$ ).<sup>10</sup> La fuerza del enlace  $N \nabla B$  depende de factores electrónicos y/o estéricos principalmente de aquellos sustituyentes directamente unidos a los átomos de boro y de nitrógeno, así como de la geometría del compuesto formado y del tamaño del anillo del heterociclo (el efecto quelato)<sup>9</sup>. El hecho de obtener estructuras fusionadas contribuye a una estabilización adicional.

## 1.2 Importancia del Estaño y sus compuestos.

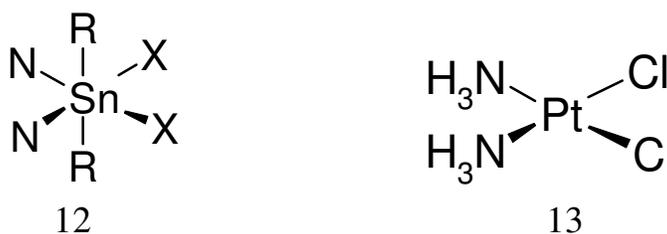
El estaño es conocido desde la antigüedad debido a su uso, dentro de la metalurgia, para conferirle a los metales mayor dureza, ductibilidad, etc. El ejemplo más antiguo de que se tiene referencia data aproximadamente del año 3500 a.c., cuando el cobre se pudo hacer más duro y fuerte por medio de las aleaciones de estaño. Este descubrimiento dio origen a la edad de bronce y fue uno de los mayores avances tecnológicos de su época. El aislamiento del metal puro fue posible desde el año 800 a.c. mientras que algunas de las referencias más éficas se pueden encontrar en el antiguo testamento (libro de los números 31:22) y se hace la siguiente cita: Solo el oro, la plata, el cobre, el estaño y el plomo, lo que indica que el estaño se trataba como un metal precioso y orfebrería. En algunas ocasiones el estaño fue confundido con el plomo y se le hacia llamar plomo blanco.<sup>11</sup>

El estaño existe en dos formas cristalinas frecuentes  $\alpha$  y  $\beta$ . El estaño  $\alpha$  (o gris) es la forma no metálica, estable por debajo de 13°C y el estaño  $\beta$  (o blanco) es la forma metálica, estable por encima de los 13°C. Generalmente, cuando se enfría una muestra de estaño  $\beta$  hace falta mantener la muestra por debajo de 13°C durante mucho tiempo para que tenga lugar la transición a estaño  $\alpha$ . Sin embargo, una vez que comienza la transición, esta tiene lugar bastante rápido, y con resultados espectaculares. Como el estaño  $\alpha$  es menos denso que el estaño  $\beta$  el metal se expande y se desmorona en un polvo blanco.<sup>11</sup>

El metal como tal se deriva de muchos minerales, particularmente de la casiterita ( $\text{SnO}_2$ ) y en menor proporción de la estanita ( $\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{FeS}\cdot\text{SnS}_2$ ). Los compuestos inorgánicos de estaño se presentan en dos estados de oxidación, el estanoso o estaño (II) y el estánico o estaño (IV). Los compuestos inorgánicos de estaño más importantes, debido a su uso, son el cloruro de estaño (IV), el óxido de estaño (IV), el cloruro de estaño (II), los carboxilatos de estaño (II), el sulfato de estaño (II) etc. Se ha encontrado que son estabilizadores térmicos del PVC. Sirven para la obtención de: aleaciones metálicas, catalizadores; polímeros y plásticos. Se utilizan como soporte en la elaboración de electrodos. Actúan como endurecedores de vidrio al adicionar pequeñas cantidades de estaño al momento del

templado. Se han usado como agentes anticomburentes, ya que son retardadores de inflamabilidad de los materiales. Asimismo se han utilizado en pastas dentales.<sup>11</sup>

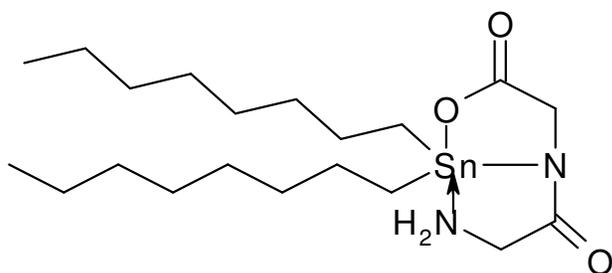
Existen compuestos que presentan actividad antitumoral y como los haluros diorganoestánicos y sus compuestos con ligantes que contienen nitrógeno y oxígeno como átomos donadores. Generalmente los ligantes usados en la síntesis de compuestos antitumorales diorganoestánicos son bidentados con configuración *cis*-octaedral (12), donde los átomos de los halógenos son los que se encuentran en posición *cis* y los grupos R en posición *trans*<sup>12</sup>, figura 4. Este comportamiento se considera un requisito para la actividad antitumoral, como analogía al *cis*-platino (13).<sup>13</sup>



**Figura 4.** Analogía con el *cis*-platino.

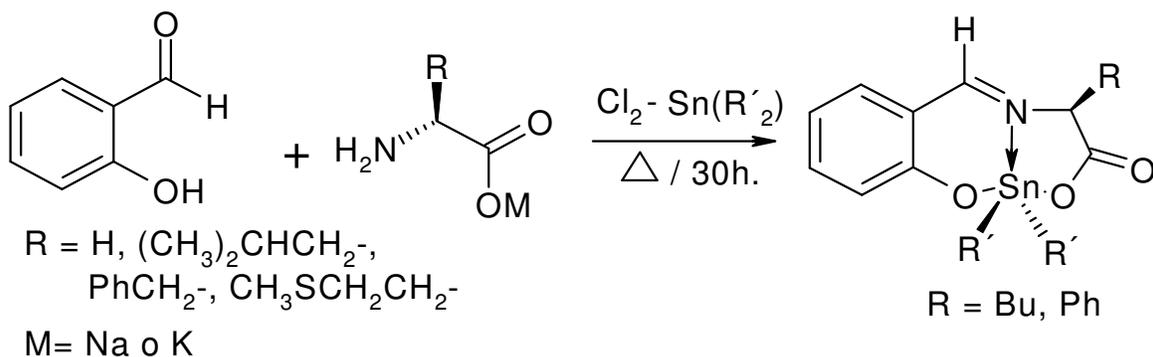
Los compuestos de estaño se han sintetizado para investigar su posible actividad *in vivo* e *in vitro* en células cancerosas con referencia al *cis*-platino. En muchos casos los compuestos de estaño superan la actividad del *cis*-platino *in vitro* pero solo algunos de ellos se inhiben *in vivo*; dicha actividad va de la mano con respecto al sustituyente que se encuentra directamente unido al átomo de estaño, siendo los compuestos *n*-butilados los más activos, en gran variedad de estudios, contra cáncer de mama y de colon.<sup>14</sup>

Uno de los compuestos organoestánicos más probados en sistemas biológicos es el dipéptido di-*n*-octil [N- glicilglicinato) ONO(-2)] estaño (IV), figura 5, que resultó ser el compuesto más activo *in vitro* contra la leucemia (linfocítica) del tipo P-388.<sup>15-17</sup>



**Figura 5.** Di-*n*-octil [ N- glicilglicinato) ONO(-2)]estaño (IV).

La síntesis de compuestos de estaño se puede llevar a cabo de diversas maneras, en uno de los trabajos realizados se reportó la síntesis de compuestos organoestánicos pentacoordinados con las bases de Schiff provenientes de salicilaldehído y las sales de diversos aminoácidos (*esquema 6*).



**Esquema 6.** Compuestos pentacoordinados de estaño.

En los compuestos del tipo del *esquema 6*, se encontró que el anillo heterocíclico posee carácter aromático, ya que la RMN de  $^1H$ , mostró que los hidrógenos imínicos tuvieron un desplazamiento químico en el intervalo de 8.30-8.50 ppm. Por otro lado, el enlace  $N \rightarrow Sn$  es muy estable a reacciones de hidrólisis así como frente a algunos otros nucleófilos.<sup>18</sup>

### 1.3 Macromoléculas en óptica no lineal.

La planeación, síntesis, caracterización y comprensión de nuevas moléculas y grupos de macromoléculas con buenas propiedades de óptica no lineal (ONL), representan un gran desafío en la química moderna, física, y ciencia de los materiales. Las tareas en este campo activo de materiales electro-ópticos representan un tema importante en la química contemporánea. El tema de la óptica no lineal en la química de los materiales ha llamado la atención cada vez más, debido a su aplicación directa en el desarrollo de telecomunicación óptica, eficaz en conectar una red de computadoras, alta densidad de almacenaje de datos, sensores, procesamiento de imagen, ingeniería de interruptores ópticos, opto-tecnología, etc.<sup>19-23</sup>

Los materiales basados en moléculas orgánicas, inorgánicas y organometálicas, son de particular interés porque presentan grandes respuestas ONL. Otra de las características de los materiales organometálicos en ONL es que tienen tiempos de respuesta ultrarrápidos, baja constante dieléctrica, mejores características de procesabilidad y la resonancia inherente, que presentan en comparación con los sólidos inorgánicos tradicionales.<sup>24</sup>

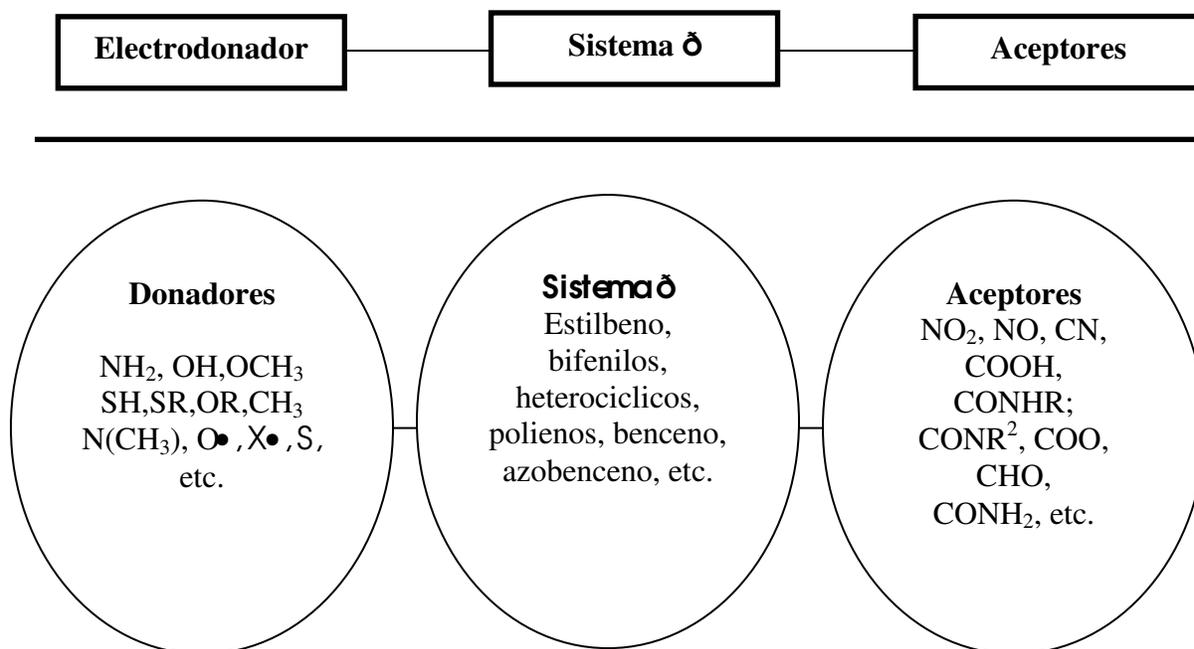
La óptica no lineal se refiere a la interacción de campos electromagnéticos con la materia, para generar nuevos campos electromagnéticos que difieren en fase, frecuencia, amplitud, polarización o dirección, etc; al campo inicial. La generación del segundo armónico es el fenómeno que más atención ha recibido y consiste en el doblamiento de la frecuencia de la luz láser incidente al pasar por un material activo con ONL, tal como se muestra en el *esquema 7*.<sup>23, 24</sup>



*Esquema 7.* Generación del segundo armónico.

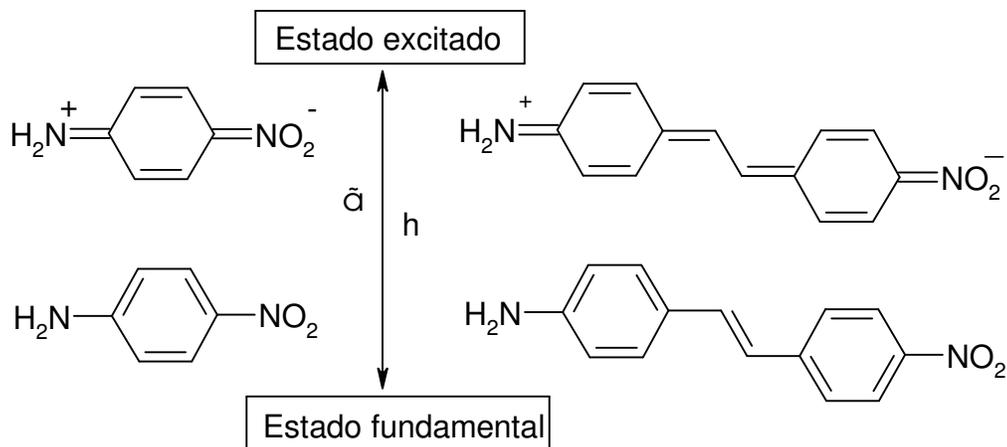
La generación del segundo armónico a nivel molecular o microscópico es comúnmente referido como la hiperpolarizabilidad  $\hat{\chi}^2$ , la hiperpolarizabilidad de un material en masa o hiperpolarizabilidad macroscópica se representa como  $\chi^2$ . Los efectos ONL en materiales moleculares se encuentran gobernados por la respuesta a nivel molecular  $\hat{\chi}^2$  y el arreglo que tenga en el estado sólido, es importante hacer notar que se requiere un ambiente no centrosimétrico para que exista respuesta ONL, esto debido a que en un ambiente centrosimétrico  $P(F) = P(-F)$ , (donde F es la dirección del campo eléctrico y P es la polarización) anulándose la respuesta.<sup>25, 26</sup>

Se conoce que los requerimientos de una molécula para que presente propiedades de óptica no lineal, es presentar un grupo electroceptor y un grupo electrodonador, así mismo éstos deben estar unidos por un sistema  $\pi$  deslocalizado (*esquema 8*).



**Esquema 8.** Requerimiento en moléculas con propiedades ONL.

La presencia del sistema  $\pi$ -conjugado (además de la polarizabilidad que puede presentar la molécula) hace que con la presencia de energía, las moléculas pasen de un estado basal a un estado excitado, presentando dos niveles de energía (*figura 6*).<sup>27</sup>



**Figura 6.** Estructuras moleculares en el estado fundamental y en el estado excitado de baja energía para *p*-nitroanilina y 4-amino-4'-nitroestilbeno.

En un campo eléctrico externo, la respuesta de una molécula orgánica puede expresarse por lo que se refiere a la polarización ( $\hat{\mu}$ ) inducida por un láser que forma un campo eléctrico externo (E):

$$\hat{\mu}(\mathbf{E}) = \hat{\mu}_0 + \hat{\alpha}\mathbf{E} + \hat{\alpha}^2\mathbf{E}^2 + \hat{\alpha}^3\mathbf{E}^3 + \dots \quad (1)$$

En donde  $\hat{\mu}_0$  es el momento dipolar estático,  $\hat{\alpha}$  es la polarización lineal,  $\hat{\alpha}^2$  es la primera hiperpolarizabilidad no lineal (segundo orden) y  $\hat{\alpha}^3$  es la segunda hiperpolarizabilidad no lineal (tercer orden).

Los efectos de ONL en materiales macroscópicos se encuentran gobernados por la respuesta de polarización lineal que está dado por la ecuación siguiente:

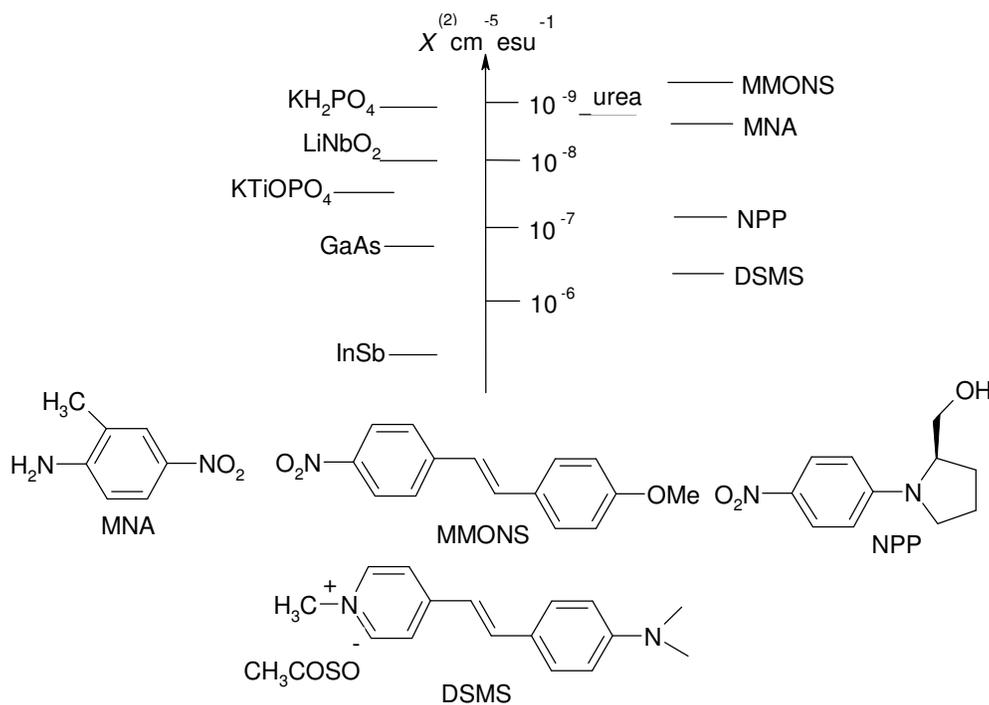
$$\hat{\mu}(\mathbf{E}) = \hat{\chi}^{(1)}\mathbf{E} + \hat{\chi}^{(2)}\mathbf{E}^2 + \dots \quad (2)$$

Donde E es el campo aplicado,  $\hat{\chi}^{(n)}$  (susceptibilidad óptica) representa la hiperpolarizabilidad macroscópica, en donde el orden va ir aumentando dependiendo del poder del campo eléctrico aplicado y los demás coeficientes moleculares tienen significados similares a los de la ecuación (1).

Las propiedades ópticas son moderadas en muestras macroscópicas que consisten en muchas moléculas individuales.

Existen ciertos criterios básicos para que un material orgánico con propiedades ONL de segundo orden presente una hiperporabilizabilidad alta:

- Debe ser un material polarizable. En este caso, los electrones requieren estar perturbados por su posición en equilibrio.
- Debe presentar una carga asimétrica, esto es, debe haber una incorporación en la molécula de grupos donadores-aceptores.
- Deben existir sistemas de electrones  $\pi$ -conjugados.
- Su empaquetamiento cristalino debe ser de tipo no centrosimétrico. La introducción de un centro estereogénico en la molécula, garantiza esta característica.<sup>23, 28, 29, 1</sup>



**Esquema 9.** Valores de  $X^{(2)}$  de materiales con propiedades ONL orgánicos e inorgánicos.



## **OBJETIVOS.**



## 2.1 Objetivo General.

- Reduzir la síntesis de nuevos heterociclos con propiedades ONL, derivados de ligantes tipo base de Schiff, que contengan el sistema oxígeno-nitrógeno-oxígeno, mediante el empleo de reactivos apropiados de boro y estaño, para la formación de moléculas con enlaces del tipo O-M y N $\rightarrow$ M, donde M es boro o estaño.

## 2.2 Objetivos Particulares.

- Preparar ligantes tridentados derivados de aminoalcoholes ópticamente activos y estudiar la reactividad de estos ligantes frente al ácido 1,4-fenilendiborónico y el óxido de difenil estaño.
- Optimizar las condiciones de reacción para la obtención de los compuestos organoestánicos y bisboronatos monoméricos.
- Identificar y establecer la estructura de los compuestos preparados por medio de técnicas espectroscópicas comunes como: RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}$  y  $^{119}\text{Sn}$ , IR, UV, EM, Rayos-X y Análisis elemental.
- Analizar los parámetros estructurales más importantes de los compuestos que logren cristalizar.
- Estudiar las propiedades ONL en la serie de compuestos *4a-4d*.



---

## **PARTE EXPERIMENTAL.**

---

---

### 3.1 Instrumentación.

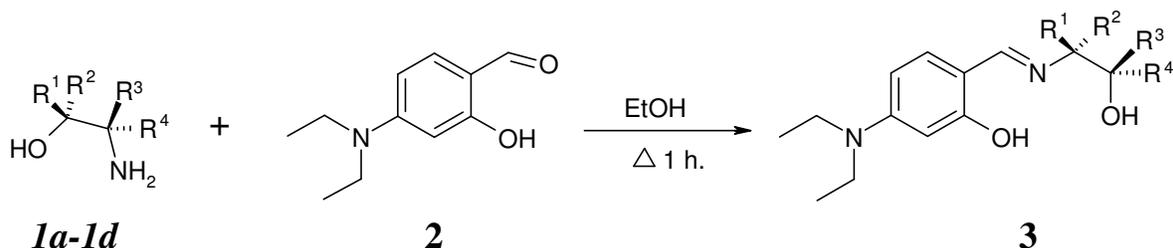
Los compuestos sintetizados en este trabajo fueron caracterizados por métodos espectroscópicos: RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{11}\text{B}$ , EM, IR, UV, rayos-X y análisis elemental. Los espectros de RMN unidimensionales de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{11}\text{B}$ , así como los espectros bidimensionales de correlación homo y heteronuclear (COSY, HÉCTOR) se determinaron en los espectrómetros Jeol GSX-270, Jeol Eclipse+400 y Bruker Avance DPX-300, utilizando cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) o dimetil sulfóxido deuterado ( $\text{DMSO-d}_6$ ) como disolventes. Como referencias internas se emplearon tetrametilsilano (TMS),  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$  y  $\text{SnMe}_4$  para los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}$  y  $^{119}\text{Sn}$  respectivamente. Los valores de los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se presentan en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (J) se describen en Hertz (Hz). Los puntos de fusión se determinaron en un equipo digital Gallenkamp MFB-595 (no corregidos). Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer 16F-PC FT-IR y los valores se encuentran en  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros de UV se realizaron en un espectrofotómetro UV/VIS Spectrometer Lambda 12 Perkin Elmer y los valores obtenidos se describen en nm. Los espectros de masas se realizaron en un espectrómetro Hewlett Packard 5989A acoplado a un cromatógrafo de gases 5890 serie II a 20eV-. Los estudios de cristalografía de rayos-X se determinaron en un difractor Enraf-Nonius CAD4,  $\lambda_{\text{Mo-K}\alpha}=0.71073\text{Å}$ , con monocromador de grafito,  $T=293\text{K}$ ; CCD rotación de imagen con barrido  $\Delta 2\theta$ . Los parámetros de celda fueron determinados por refinamiento de mínimos cuadrados. Las estructuras obtenidas en la difracción de rayos-X, se resolvieron y refinaron utilizando el paquete de programas Win Gx.

### 3.1 Reactivos.

Los reactivos utilizados fueron *R*-(-)-2-fenilglicinol, (*R*)-(-)-1-amino-2-propanol, (1*S*,2*R*)-2-amino-1,2-difeniletanol, (1*S*,2*R*)-(+)-norefedrina, así como 4-(dietilamino)-salicilaldehído, ácido 1,4-fenildiborónico, óxido de difenil estaño (IV) y los disolventes, son reactivos de la casa comercial Aldrich Chemical Company, excepto el ácido 1, 4-fenilendiborónico, ya que éste fue sintetizado en el laboratorio.

### 3.2 Síntesis y caracterización espectroscópica de los ligandos tridentados 3a-3d.

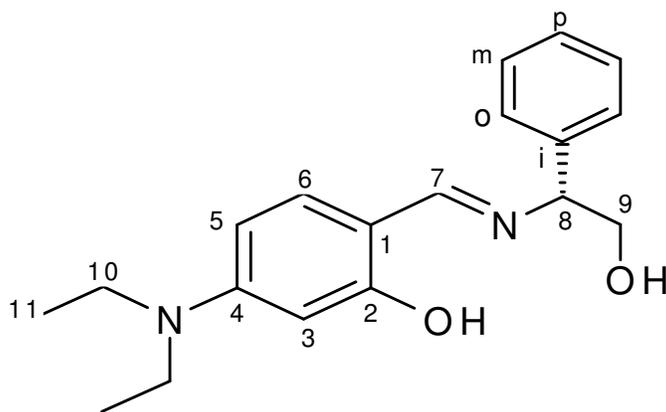
La ruta de síntesis que se utilizó para la obtención de los ligandos 3a-3d fue la siguiente: primero se hicieron reaccionar los  $\alpha$ -aminoalcoholes 1a-1d con la cantidad equimolar de 4-(diethylamino)-salicilaldehído (2) a reflujo con etanol durante 1 h, usando una trampa Dean-Stark para eliminar el agua formada durante la reacción y así obtener las íminas respectivas 3a-3d (esquema 10).



Compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
3a	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H
3b	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
3c	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
3d	H	H	CH <sub>3</sub>	H

Esquema 10. Ruta de síntesis para los compuestos 3a-3d.

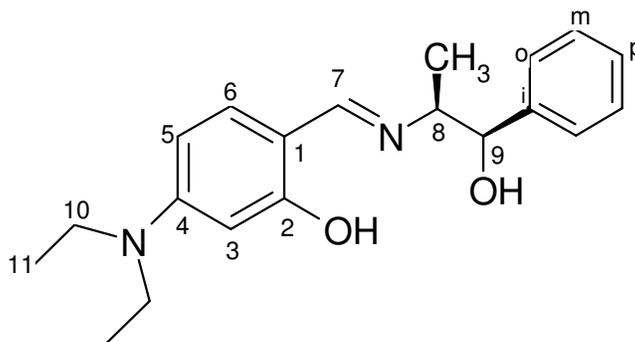
Nota: la numeración utilizada para los compuestos 3a-3d es para indicar la posición y realizar la asignación de cada uno de los núcleos, ésta no tiene relación alguna con la nomenclatura.

5-dietilamino-2-[(2-hidroxi-1-fenil-etilimino)-metil]-fenol (**3a**).

El compuesto **3a** fue sintetizado a partir de 1g (5.17mmol) de 4-(dietilamino)-salicilaldehído, 0.71g ( 5.17 mmol) de R-(-)-2-fenilglicinol. El producto fue obtenido como un sólido color naranja (1.538g, 4.92mmol), pf: 111- 113°C. Rendimiento 95.0%.

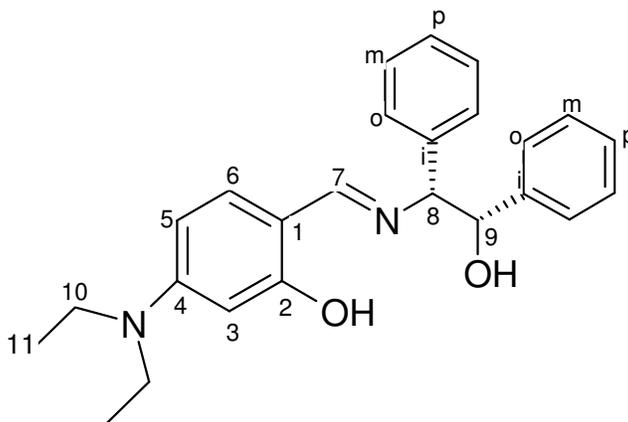
IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ :  $\bar{\nu}_{\text{max}}$ , 1615 (C=N). RMN de  $^1\text{H}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ (ppm): 1.19 (t, 6H, J = 7.0 Hz,  $\text{CH}_3$ -11), 3.38 (q, 4H, J = 7.0 Hz,  $\text{CH}_2$ -10), 3.83-3.93 (m, 2H, H-9), 4.43 (dd, 1H, J = 5.4 Hz, J = 7.5 Hz, H-8) 6.13 (d, 1H, J = 2.0 Hz, H-3), 6.16 (dd, 1H, J = 2.0 Hz, J = 8.5 Hz, H-5), 6.99 (d, 1H, J = 8.5 Hz, H-6), 7.28-7.38 (m, 5H, H-orto, H-meta, H-para), 8.14 (s, 1H, H-7). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75.47 Hz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ (ppm): 12.9 ( $\text{CH}_3$ -11), 44.7 ( $\text{CH}_2$ -10), 67.9 (C-9), 73.7 (C-8), 98.6 (C-3), 103.2 (C-5), 108.3 (C-1), 127.2 (C-meta), 127.8 (C-para), 128.8 (C-orto), 133.6 (C-6), 139.9 (C-*ipso*), 152.3 (C-4), 164.5 (C-7), 165.9 (C-2). EM (m/z,%): 312 ( $\text{M}^+$ , 31), 313 ( $\text{M}^++1$ , 9), 282 (40), 281 (100), 209 (8), 237 (7), 209 (8), 91 (6). Análisis elemental calculado para  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ : C, 73.05; H, 7.74; N, 8.97. Encontrado: C, 57.99; H, 7.83; N, 9.07%.

5-dietilamino-2-[(2-hidroxi-1-metil-2-fenil-etilimino)-metil]-feno (**3b**).

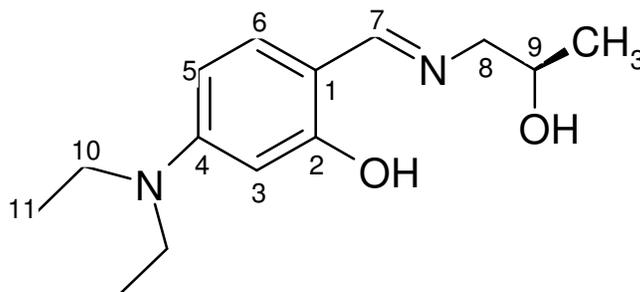


El compuesto **3b** fue sintetizado a partir de 1g (5.17mmol) de 4-(dietilamino)-salicilaldehído, 0.78g ( 5.17 mmol) de (1S, 2R)-(+)-norefedrina. El producto fue obtenido como un sólido color naranja (1.51g, 4.62mmol), pf: 148-150°C. Rendimiento 89%.

IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$  :  $\bar{\nu}_{\text{max}}$ , 3432 (OH), 1607 (C=N). RMN de  $^1\text{H}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ (ppm): 1.14 (t, 6H, J = 7.0 Hz,  $\text{CH}_3$ -11), 1.21 (d, 3H, J = 6.6 Hz  $\text{CH}_3$ -8), 3.31 (q, 4H,  $\text{CH}_2$ -10, J = 7.0 Hz), 3.62 (dq, 1H, H-8, J = 4.8 Hz) 4.80 (d, 1H, J = 4.8 Hz, H-9), 6.02 (d, 1H, J = 2.6 Hz, H-3), 6.10 (dd, 1H, J = 2.6 Hz, J = 8.8 Hz, H-5), 6.91 (d, 1H, J = 8.8 Hz, H-6), 7.24-7.37 (m, 5H, H-orto, H-meta, H-para), 7.87 (s, 1H, H-7). RMN de  $^{13}\text{C}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ (ppm): 12.8 ( $\text{CH}_3$ -11), 17.2 ( $\text{CH}_3$ -8), 44.5 ( $\text{CH}_2$ -10) 67.0 (C-8), 77.1 (C-9), 98.5 (C-3), 103.2 (C-5), 108.1 ( C-1), 126.9 (C-meta), 127.7 (C-6), 128.2 (C-orto), 133.6 (C-para), 141.2 (C-ipso), 152.3 (C-4), 162.5 (C-7), 168.6 (C-2). EM (m/z,%): 326 ( $\text{M}^+$ , 9), 219 (100), 202 (98), 175 (84), 147 (38), 134 (10). Análisis elemental calculado para  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$ : C, 73.59; H, 8.03; N, 8.58. Encontrado: C, 73.29; H, 8.37; N, 8.10%.

5-dietilamino-2-[(2-hidroxi-1,2-difenil-etilimino)-metil]-fenol (**3c**).

El compuesto **3c** fue sintetizado a partir de 1g (5.17mmol) de 4-(dietilamino)-salicilaldehído, 1.10g (5.17 mmol) de (1S-2R)-2-amino-1,2-difeniletanol. El producto fue obtenido como un sólido color amarillo (1.93g, 4.97mmol), pf: 138-141°C. Rendimiento 96%. IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ :  $\bar{\nu}_{\text{max}}$ , 1604 (C=N). RMN de  $^1\text{H}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ (ppm): 1.13 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ -11,  $J = 7.2$  Hz), 3.32 (q, 4H,  $\text{CH}_2$ -10,  $J = 7.2$  Hz), 4.46 (d, 1H,  $J = 6.7$  Hz, H-8), 5.0 (d, 1H, H-9,  $J = 6.7$  Hz) 6.07-6.09 (m, 2H, H-5, H-3), 6.84 (1H, d, H-6,  $J = 9.1$  Hz), 7.19-7.33 (m, 10H, H-orto, H-meta, H-para), 7.83 (s, 1H, H7). RMN de  $^{13}\text{C}$  (67.94MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$ (ppm)): 12.8 ( $\text{CH}_3$ -11), 44.6 ( $\text{CH}_2$ -10), 78.3 y 78.2 (C-8, C-9), 97.9 (C-3), 103.2 (C-5), 108.3 (C-1), 127.3 (C-meta), 127.9 (C-para), 127.8 (C-para), 128.1 (C-orto, C-meta), 128.6 (C-orto), 133.3 (C-6), 139.9 (C-ipso), 140.5 (C-ipso), 151.6 (C-4), 164.2 (C-7), 164.8 (C-2). EM.(m/z,%): 281(M+ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOH}$ , 100), 237 (5), 209 (4). Análisis elemental calculado para  $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ : C, 77.29; H, 7.26; N, 7.21. Encontrado: C, 77.54; H, 7.38; N, 7.28%.

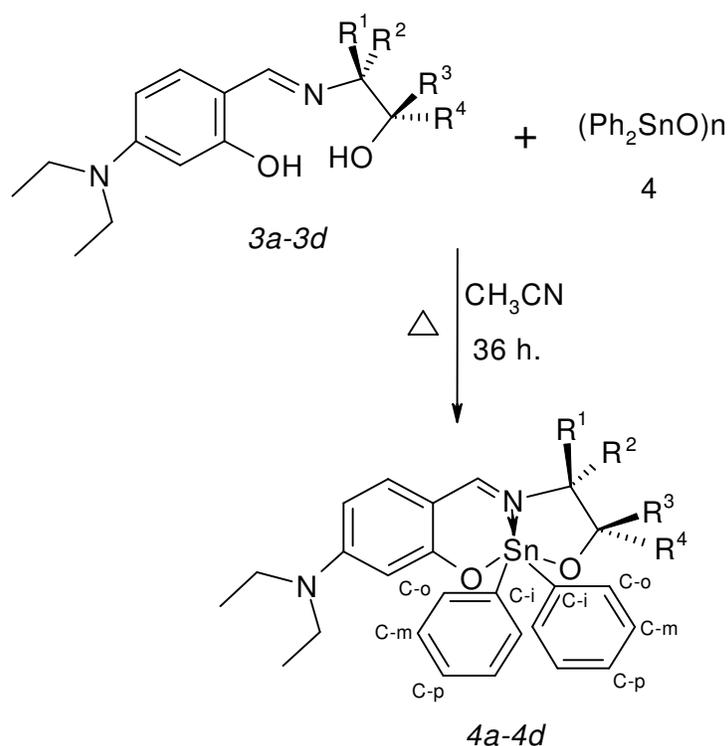
*5-dietilamino-2-[(2-hidroxi-propilimino)-metil]-fenol (3d).*

El compuesto **3d** fue sintetizado a partir de 1g (5.17mmol) de 4-(dietilamino)-salicilaldehído, 0.39g ( 5.17 mmol) de R-(-)-1-amino-2-propanol. El producto fue obtenido como un sólido color café (1.12g, 4.47mmol), pf: 61-64°C. Rendimiento 86%.

IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ :  $\bar{\nu}_{\text{max}}$ , 1646 (C=N). RMN de  $^1\text{H}$  (270MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ (ppm): 1.15 (t, 6H, J = 7.1 Hz,  $\text{CH}_3$ -11), 1.21 (d, 3H, J = 6.5 Hz, 9- $\text{CH}_3$ ), 3.32 (dd, 1H, H8a), 3.33 (q, 4H,  $\text{CH}_2$ -10), 3.53 (dd, 1H, J = 3.7 Hz, J = 12.6 Hz, H-8b), 3.99 (1H, m, H-9) 6.0 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-3), 6.08 (dd, 1H, J = 2.2 Hz, J = 8.9 Hz, H-5), 6.91 (d, 1H, J = 8.9 Hz, H-6), 7.89 (s, 1H, H-7). RMN de  $^{13}\text{C}$  (67.94 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ (ppm):12.8 ( $\text{CH}_3$ -11), 20.6 (9- $\text{CH}_3$ ) 44.6 ( $\text{CH}_2$ -10), 63.5 (C-8), 67.2 (C-9), 98.6 (C-3), 103.3 (C-5), 108.1 (C-1), 133.6 (C-6), 152.4 (C-4), 164.0 (C-7), 168.7 (C-2). EM.(m/z,%): 250( $\text{M}^+$ , 64), 251 (  $\text{M}^++1$ , 13), 235 (11), 205 (100), 191 (6), 170 (8), 162 (8), 133 (7). Análisis elemental calculado para  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ : C, 67.17; H, 8.86; N, 11.19. Encontrado: C, 66.22; H, 8.58; N, 11.21%.

### 3.3 Síntesis y caracterización espectroscópica de los compuestos organoestánicos 4a-4d.

La síntesis de compuestos organoestánicos 4a-4d, se llevó a cabo por medio de una reacción 1:1, entre los ligantes tridentados 3a-3d y el óxido de difenilestano (IV) (4). Estas reacciones se realizaron utilizando cantidades cada uno de los reactivos, dejando la reacción a reflujo en acetonitrilo por 72 hrs, utilizando una trampa Dean-Stark para obtener los compuestos 4a-4d que son mostrados en el *esquema 11*.

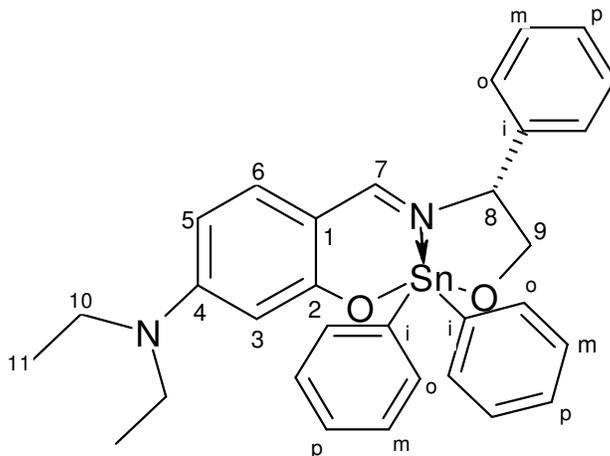


Compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
<b>4a</b>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H
<b>4b</b>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
<b>4c</b>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>4d</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	H

**Esquema 11.** Ruta de síntesis para los compuestos 4a-4d.

Nota: la numeración utilizada para los compuestos 4a-4d es para indicar la posición y realizar la asignación de cada uno de los núcleos, ésta no tiene relación alguna con la nomenclatura.

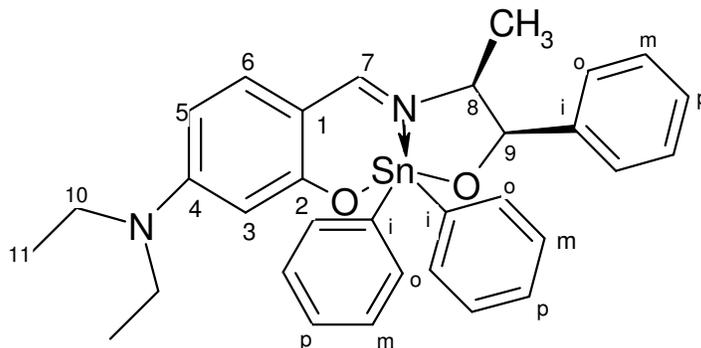
2,2-difenil-5-fenil-(4'-dietilaminobenzo[h])-6-aza-1,3-dioxa-6-en-2-estana-ciclononeno.  
(4a).



El compuesto **4a** fue sintetizado a partir de 0.5g (1.60mmol) de ligante **3a** y 0.46g (1.60mmol) de oxido de difenilestaño (IV). El producto fue obtenido como un sólido color amarillo (0.63g, 1.07mmol), pf: 216- 219°C. Rendimiento 67%.

IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ :  $\bar{\nu}_{\text{max}}$ , 1590 (C=N). RMN de  $^1\text{H}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ (ppm): 1.24 (t, 6H, J = 7.0 Hz,  $\text{CH}_3$ -11), 3.42 (4H, q, J = 7.0 Hz,  $\text{CH}_2$ -10), 4.04 (1H, dd, H-9a, J = 8.1 Hz, J = 10.3 Hz) 4.42 (1H, dd, H-9b, J = 5.7 Hz, J = 10.3 Hz), 4.60 (1H, dd, H-8, J = 8.1 Hz, J = 5.7 Hz), 6.07 (1H, dd, H-5, J = 2.2 Hz, J = 9.0 Hz), 6.23 (1H, d, H-3, J = 2.2 Hz), 6.72 (d, 1H, J = 9.0 Hz, H-6), 7.21-7.36 y 7.36-7.50 (11H, m, H-meta Ph-Sn y 8-Ph, H-para Ph-Sn y 8-Ph, H-orto 8-Ph), 7.88 (1H, s, H-7), 8.00 (2H, dd, H-orto 8-ph, J= 1.1, 7.5 Hz) 8.04 (dd, 2H, J = 1.6 Hz, J= 7.7 Hz, H-orto 8-ph). RMN de  $^{13}\text{C}$  (100.52 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ (ppm): 13.0 ( $\text{CH}_3$ -11), 44.8 ( $\text{CH}_2$ -10), 69.4 [C-8 ( $^2\text{J} = ^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}$ ) = 44 Hz], 69.7 (C-9), 100.7 (C-3), 103.8 (C-5), 109.0 [C-1,  $^3\text{J}(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 28$  Hz], 128.03 (C-para 8-Ph), 128.4 y 128.5 (C-meta), 128.9 (C-orto 8-ph), 129.7 [C-para,  $^4\text{J}(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 17$  Hz], 136.9 [C-orto,  $^3\text{J}(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 52$  Hz], 137.4 (C-6), 140.3 (C-ipso), 141.4 [C-ipso,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{117/119}\text{Sn}) = 913$  Hz, 957 Hz], 141.8.[C-ipso,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{117/119}\text{Sn}) = 977$  Hz, 1020 Hz], 154.9 (C-4), 169.1 (C-7), 172.0 [C-2,  $^2\text{J}(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 29$  Hz]. EM (m/z, %): ( $^{120}\text{Sn M}^+$ , 9), 554 (100), 555 (32), 556 (17), 558 (16), 552(77), 550 (41), 477(4), 450 (4), 374 (93), 375 (16), 376 (15), 373 (38), 372 (79), 296(17), 254 (28), 238 (54), 167(14). RMN de  $^{119}\text{Sn}$ (111.88 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) [ $\delta$ (ppm) ]:  $\delta$ -327.0. UV  $\bar{\nu}_{\text{max}}$ ( $\lambda$ ): 349.0(40500). Análisis elemental calculado para  $\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2\text{Sn}$ : C, 63.83; H, 5.53; N, 4.80. Encontrado: C, 63.62; H, 5.47; N, 4.69%.

2,2-difenil-4-fenil-5-metil-(4'-dietilaminobenzo[h])-6-aza-1,3-dioxa-6-en-2-estana-ciclononeno. (4b).

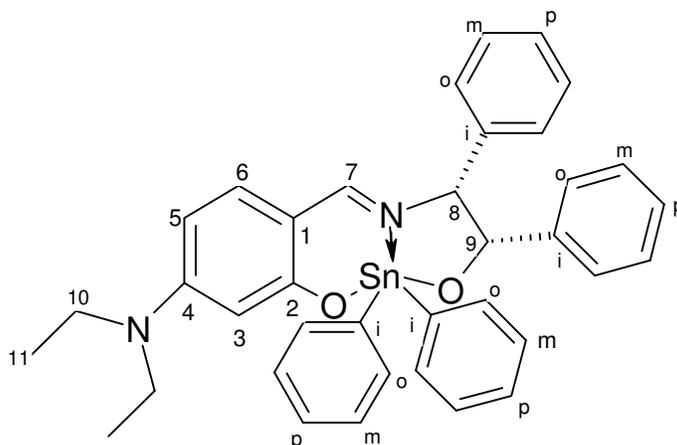


El compuesto **4b** fue sintetizado a partir de 0.5g (1.53mmol) de ligante **3b** y 0.44g (1.53mmol) de óxido de difenilestaño. El producto fue obtenido como un sólido color amarillo 7.7g (1.29mmol), pf: 222- 225°C. Rendimiento 84%.

IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$  :  $\bar{\nu}_{\text{max}}$ , 1595 (C=N). RMN de  $^1\text{H}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ (ppm): 0.91 (3H, d,  $\text{CH}_3$ -8,  $J = 6.5$  Hz), 1.28 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ -11,  $J = 7.0$  Hz), 3.46 (4H, q,  $\text{CH}_2$ -10,  $J = 7.0$  Hz), 3.68 (dq, 1H,  $J = 6.5$  Hz,  $J = 3.5$  Hz, H-8), 5.23 (1H, d,  $J = 3.5$  Hz, H-9), 6.14 (dd, 1H, H-5,  $J = 2.2$  Hz,  $J = 8.8$  Hz), 6.25 (d, 1H,  $J = 2.2$  Hz, H-3), 6.91 (1H, d, H-6,  $J = 8.8$  Hz), 7.30-7.48 (9H, m, H-meta, H-para), 7.60 (2H, d, H-orto 9-Ph,  $J = 7.5$  Hz), 7.95 [dd, 2H,  $J = 2.4$  Hz,  $J = 7.5$  Hz,  $J(^1\text{H}, ^{119}\text{Sn}) = 82.2$  Hz, H-orto Ph-Sn], 8.08 (1H, s, H-7), 8.27 [dd, 2H,  $J = 1.1$  Hz,  $J = 7.9$  Hz,  $J(^1\text{H}, ^{119}\text{Sn}) = 83.2$  Hz, H-orto Ph-Sh]. RMN de  $^{13}\text{C}$  (100.52 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ (ppm): 13.0 ( $\text{CH}_3$ -11), 17.0 (8- $\text{CH}_3$ ), 44.8 ( $\text{CH}_2$ -10), 67.3 [C-8,  $^2J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 34.8$  Hz], 76.4 [C-9,  $^2J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 13$  Hz], 101.0 (C-3), 103.6 (C-5), 108.9 [C-1,  $^3J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 28.4$  Hz], 126.3 (C-meta 9-Ph), 126.8 (C-para 9-Ph), 128.2 (C-orto 9-Ph), 128.4 [C-meta Ph-Sn,  $^3J(^{13}\text{C}, ^{117/119}\text{Sn}) = 73.3$  Hz, 76.5 Hz], 128.5 (C-meta Ph-Sn,  $^3J(^{13}\text{C}, ^{117/119}\text{Sn}) = 78.1$  Hz, 81.1 Hz], 129.6 [C-para Ph-Sn,  $^4J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 16$  Hz], 129.7 [C-para Ph-Sn,  $^4J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 16$  Hz], 136.9 (C-6), 137.0 [C-orto Ph-Sn,  $^3J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 41.6$  Hz], 137.2 [C-orto Ph-Sn,  $^3J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 65.3$  Hz], 141.4 [C-ipso,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{117/119}\text{Sn}) = 921$  Hz, 963 Hz], 142.1 [C-ipso,  $^1J(^{13}\text{C}, ^{117/119}\text{Sn}) = 977$  Hz, 1022 Hz], 144.7 [C-ipso,  $^3J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 24.8$  Hz], 154.6 (C-4), 169.1 [C-7,  $^3J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 10.8$  Hz], 171.7 [C-2,  $^3J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 29.6$  Hz]. EM (m/z, %): ( $^{120}\text{Sn M}^+$ , 8), 492 (100), 450(6), 415 (5), 374 (72), 337 (25), 296 (12), 238 (42), 218(12). RMN de  $^{119}\text{Sn}$ (111.88 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ -334.3. UV  $\bar{\nu}_{\text{max}}$ ( $\lambda$ ):

385.0(53900). Análisis elemental calculado para  $C_{32}H_{34}N_2O_2Sn$ : C, 64.34; H, 5.74; N, 4.69. Encontrado: C, 64.28; H, 5.63; N, 4.72%.

*2,2-difenil-4,5-difenil-(4'-dietilaminobenzo[h])-6-aza-1,3-dioxa-6-en-2-estana-ciclononeno. (4c).*

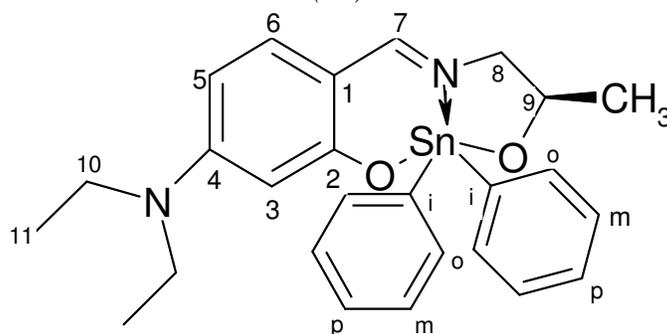


El compuesto **4c** fue sintetizado a partir de 0.5g (1.29mmol) del ligante **3c** y 0.37g (1.29mmol) de óxido de difenilestano (IV). El producto fue obtenido como un sólido color amarillo 0.68 g(1.03 mmol), pf: 270- 273°C. Rendimiento 80%.

IR (KBr)  $cm^{-1}$ :  $\bar{\nu}_{max}$ , 1607 (C=N). RMN de  $^1H$  (400MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ (ppm): 1.30 (t, 6H, J = 7.0 Hz,  $CH_3$ -11), 3.48 (4H, q, J = 7.7 Hz,  $CH_2$ -10), 4.67 [2H, d, H-8, J = 4.4 Hz, J ( $^1H$ ,  $^{119}Sn$ ) = 45 Hz] 5.49 (1H, d, H-9, J = 4.4 Hz), 6.12 (1H, dd, J = 2.2 Hz, J = 9.1 Hz, H-5), 6.30 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-3), 6.81 (1H, d, J = 9.1 Hz, H-6), 6.88 (d, 2H, J = 7.3 Hz, H-orto), 6.95 (t, 2H, J = 7.7 Hz, H-meta), 7.07 (t, 1H, J = 7.3 Hz, H-para) 7.20-7.26 y 7.40-7.54 (m, 11H, H-meta, H-para, H-orto) 8.03 (dd, 2H, J = 1.5 Hz, J = 7.0 Hz, H-orto Sn), 8.07 (s, 1H, H-7), 8.31 [dd, 2H, J = 1.4 Hz, J = 7.7 Hz, J ( $^1H$ ,  $^{119}Sn$ ) = 83.5 Hz, H-orto]. RMN de  $^{13}C$  (100.52 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ (ppm): 13.0 ( $CH_3$ -11), 44.8 ( $CH_2$ -10), 74.1 [C-8,  $^2J$  ( $^{13}C$ ,  $^{119}Sn$ ) = 31 Hz], 77.8 (C-9), 100.9 (C-3), 104.0 (C-5), 109.1 [C-1,  $^3J$  ( $^{13}C$ ,  $^{119}Sn$ ) = 28 Hz, 76.5 Hz], 126.5 (C-para), 126.7 (C-meta), 126.9 (C-para), 127.4 (C-meta), 127.7 (C-orto), 128.5 (C-meta), 128.6 (C-meta), 128.8 (C-orto), 129.7 (C-para Sn), 129.8 [C-para Sn,  $^4J$  ( $^{13}C$ ,  $^{119}Sn$ ) = 16.6 Hz], 136.9 (C-orto), 137.3 (C-6), 137.6 (C-orto), 139.7 (C-ipso), 141.1 (C-ipso), 142.0 [C-ipso,  $^1J$  ( $^{13}C$ ,  $^{117/119}Sn$ ) = 916 Hz, 960 Hz], 144.0 [C-ipso,  $^1J$  ( $^{13}C$ ,

$^{117/119}\text{Sn}$ ) = 976 Hz, 1021 Hz], 155.0 (C-4), 169.5 (C-7), 172.1 [C-2,  $^2J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 30$  Hz]. EM (m/z, %): 662 ( $^{120}\text{Sn M}^+$ , 2), 556 (15), 555 (27), 554 (87), 553 (22), 552 (66), 551 (10), 550 (36), 477 (3), 450 (4), 400 (1), 376 (16), 375 (18), 374 (100), 373 (41), 372 (85), 371 (35), 370 (50), 296 (14), 238 (53), 176 (3), 167 (13), 105 (1). RMN de  $^{119}\text{Sn}$  (111.88 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$ (ppm)):  $\delta$ -329.0. UV  $\lambda_{\text{max}}$ ( $\epsilon$ ): 349.0(40500). Análisis elemental calculado para  $\text{C}_{37}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2\text{Sn}$ : C, 67.39; H, 5.50; N, 4.25. Encontrado: C, 67.22; H, 5.39; N, 4.29%.

*2,2-difenil-4-metil-(4'-dietilaminobenzo[h])-6-aza-1,3-dioxa-6-en-2-estana-ciclononeno.*  
(4d).

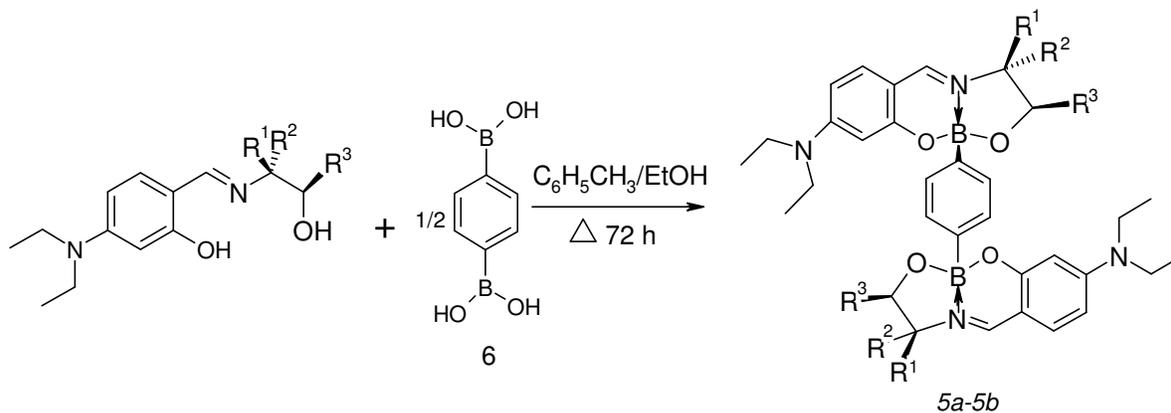


El compuesto **4d** fue sintetizado a partir de 0.5g (2.58 mmol) del ligante **3d** y 0.58g (2.00mmol) óxido de difenilestano (IV). El producto fue obtenido como un sólido color amarillo 0.78g ( 1.49 mmol), pf: 167- 170°C. Rendimiento 75%. IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ :  $\bar{\nu}_{\text{max}}$ , 1598 (C=N). RMN de  $^1\text{H}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ (ppm): 1.23 (t, 6H,  $\text{CH}_3$ -11,  $J = 6.9$  Hz), 1.35 ( 3H, d, 9- $\text{CH}_3$ ,  $J = 6.0$ Hz) 3.21 (dd, 1H, H-8a,  $J = 9.36$  Hz, 15.9 Hz), 3.39-3.58 (5H, m, 10- $\text{CH}_2$ , H-8b), 4.13 (1H, m, H-9), 6.09 (1H, dd, H-5,  $J = 2.32$  Hz,  $J = 8.93$  Hz), 6.18 (1H, d,  $J = 2.3$  Hz, H-3), 6.86 (1H, d, H-6,  $J = 8.9$  Hz), 7.34-7.46 (6H, m, H-*meta*, H-*para*), 7.93 (dd, 2H,  $J = 1.7$  Hz,  $J = 7.7$  Hz, H-*orto Ph-Sn*), 8.01 (s, 1H, H-7), 8.02 (dd, 1H,  $J = 1.7$  Hz, 7.2 Hz, H- *orto*). RMN de  $^{13}\text{C}$  (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ (ppm): 13.0 ( $\text{CH}_3$ -11), 23.11 [9- $\text{CH}_3$ ,  $^3J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 18.7$  Hz] 44.8 ( $\text{CH}_2$ -10), 64.6 [C-8,  $^2J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 44.4$  Hz], 67.7 [C-9,  $^2J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 16.4$  Hz], 100.9 (C-3), 103.5 (C-5), 108.7 [C-1,  $^3J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 28.3$  Hz], 128.4 [C-*meta*,  $^3J(^{13}\text{C}, ^{117/119}\text{Sn}) = 80.5$  Hz, 83.9 Hz], 128.5 (C-*meta*,  $^3J(^{13}\text{C}, ^{117/119}\text{Sn}) = 58.5$  Hz, 61.8 Hz], 129.6 [C-*para*,  $^4J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 16.3$  Hz], 136.8 (C-6), 136.9 [C-*orto*,  $^2J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 52$  Hz], 137.1 [C-*orto*,  $^2J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 51$  Hz], 141.7 [C-*ipso*,  $^1J(^{13}\text{C},$

$^{117/119}\text{Sn} = 923 \text{ Hz}, 966 \text{ Hz}], 142.2 [\text{C-}ipso, ^1\text{J} (^{13}\text{C}, ^{117/119}\text{Sn}) = 965 \text{ Hz}, 1009 \text{ Hz}], 154.6$   
(C-4), 167.8 [C-7,  $^2\text{J} (^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 11.4 \text{ Hz}], 171.7 [\text{C-}2, ^2\text{J} (^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 29.5 \text{ Hz}].$  EM  
(m/z, %): ( $^{120}\text{Sn M}^+$ , 15), 522 (2), 478 (100), 450 (10), 401 (22), 374 (62), 324 (3), 296  
(19), 254 (18), 238 (38), 204 (33), 162 (9). RMN de  $^{119}\text{Sn}$ (111.88 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ -329.0.  
UV  $\lambda_{\text{max}}$ ( $\epsilon$ ): 271.0 (49100). Análisis elemental calculado para  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2\text{Sn}$ : C, 59.91;  
H, 5.80; N, 5.37. Encontrado: C, 59.98; H, 5.92; N, 5.43%.

### 3.4 Síntesis y caracterización espectroscópica de los bisboronatos *5a-5b*.

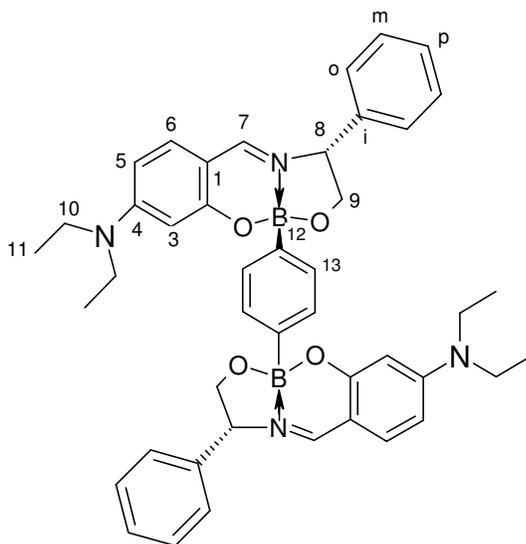
Por otro lado, se llevó a cabo la síntesis de los bisboronatos quirales *5a-5b*, los cuales se prepararon haciendo reaccionar los ligandos *3a-3b* con ácido 1,4-fenilendiborónico (*6*) en una relación molar 2:1, utilizando tolueno-etanol, dejando la reacción en reflujo durante 6 días, los productos precipitaron y se filtraron. Para eliminar completamente el disolvente se evaporó a presión reducida en un baño de aceite (*esquema 12*).



Compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
<i>5a</i>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
<i>5b</i>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

*Esquema 12.* Ruta de síntesis para los compuestos *5a-5b*.

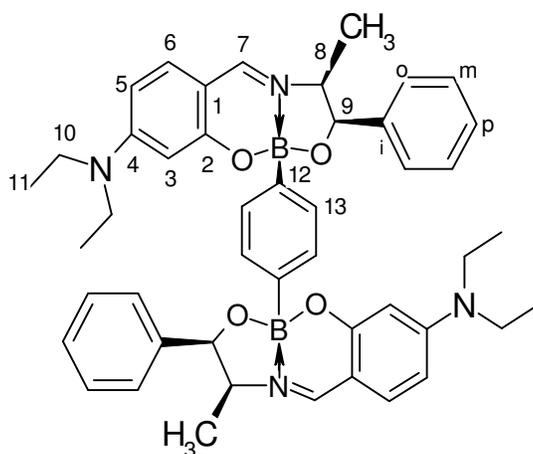
Nota: la numeración utilizada para los compuestos *5a-5b* es para indicar la posición y realizar la asignación de cada uno de los núcleos, ésta no tiene relación alguna con la nomenclatura.

*Bis2-(fenil)-5-fenil-(4'-dietilaminobenzo[h])-6-aza-1,3-dioxa-2-boraciclonon-6-eno(5a).*

El compuesto **5a** fue sintetizado a partir de 0.5g (1.60 mmol) de ligante (**3a**) y 0.132g (0.80 mmol) de ácido 1,4-fenildiborónico. El producto fue obtenido como un sólido color amarillo (0.4 g, 1.28 mmol), pf: 265- 270°C. Rendimiento 80.1%.

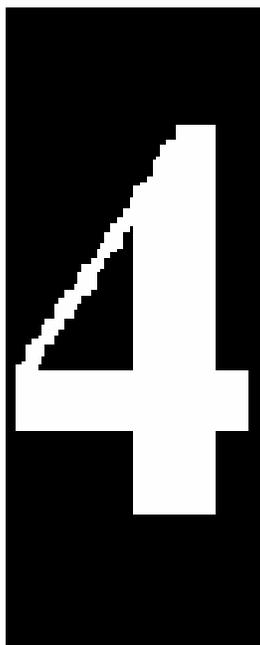
IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ :  $\bar{\nu}_{\text{max}}$ , 1613 (C=N). UV  $\bar{\epsilon}_{\text{max}}$ , ( $\lambda$ ): 391.0 (71900). RMN de  $^1\text{H}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ (ppm): 1.20 (t, 6H, J= 7.0 Hz,  $\text{CH}_3$ -11), 3.36 (4H, q, J = 7.0 Hz,  $\text{CH}_2$ -10), 4.0 (1H, t, J = 7.2 Hz, H-9a), 4.42 (1H, t, J = 7.1 Hz, H-9b), 5.1 (1H, t, J = 8.1 Hz, H-8), 6.14 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-5), 6.29 (1H, s, H-3), 6.90 (1H, d, J = 9.0 Hz, H-6), 7.18-7.50 (7H, m, H-7, H-orto, H-meta, H-para, H-orto). RMN de  $^{13}\text{C}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ (ppm): 12.88 ( $\text{CH}_3$ -11), 44.92 ( $\text{CH}_2$ -10), 65.76 (C-8), 71.04 (C-9), 99.37 (C-3), 104.64 (C-5), 108.40 (C-1), 125.48 (C-para), 128.41 (C-orto), 129.44 (C-meta), 130.62 (C-13), 132.62 (C-6), 134.30 (C-*ipso*), 153.42 (C-7), 155.07 (C-4), 162.67 (C-2). EM (m/z, %): 324 ( $\text{M}^+$ , 5), 323 (31), 322 (23), 321 (100), 320 (26), 319 (47), 318 (10), 307 (29), 221 (10), 177 (14), 164 (13).

*Bis-2-(fenil)-4-fenil-5-metil-(4'-dietilaminobenzo[h])-6-aza-1,3-dioxa-2-boraciclonon-6-eno(5b).*



El compuesto **5b** fue sintetizado a partir de 0.5g (1.53mmol) de ligante **3b** y 0.126g (0.76mmol) de ácido 1,4-fenildiborónico. El producto fue obtenido como un sólido color anaranjado (0.48g, 1.47mmol), pf: 309- 312°C. Rendimiento 88%.

IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$  :  $\bar{\nu}_{\text{max}}$ , 1609 (C=N). UV  $\bar{\epsilon}_{\text{max}}$ , ( $\lambda$ ): 271.0 (57200). RMN de  $^1\text{H}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ (ppm): 12.69 (d, 3H, J = 6.5 Hz, 8- $\text{CH}_3$ ), 1.22 (t, 6H, J = 7.0 Hz,  $\text{CH}_3$ -11), 3.41 (4H, q, J = 7.0 Hz,  $\text{CH}_2$ -10), 4.53 (1H, m, H-8) 5.34 (1H, d, J = 3.5 Hz, H-9), 6.12-6.20 (1H, d, J = 2.2 Hz, H-5), 6.29 (1H, s, H-3), 7.03 (1H, d, J = 8.8 Hz, H-6), 7.19-7.31 (6H, m, H-orto, H-meta, H-para, H-orto), 7.49 (1H, s, H-7). RMN de  $^{13}\text{C}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ (ppm): 12.68 (8- $\text{CH}_3$ ), 12.87 ( $\text{CH}_3$ -11), 44.80 ( $\text{CH}_2$ -10) 58.60 (C-8), 79.79 (C-9), 99.39 (C-3), 103.16 (C-5), 107.57 (C-1), 126.65 (C-para), 127.16 (C-orto), 127.99 (C-meta), 130.57 (C-13), 132.70 (C-6), 141.44 (C-ipso), 152.02 (C-7), 155.12 (C-4), 162.36 (C-2). EM.(m/z,%): 336 ( $\text{M}^+$ , 28), 335 (100), 334 (29), 321 (6), 291 (2), 246 (6), 219 (5), 203 (9), 221 (1), 105 (2), 77 (15), 44 (1).



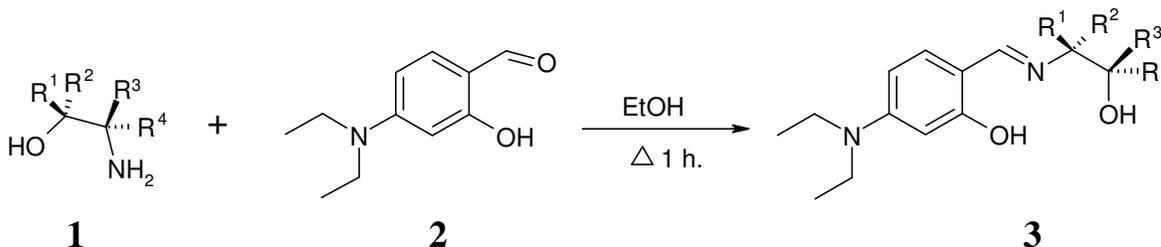
## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

---

---

---

#### 4.1 Análisis y discusión de resultados de los ligantes tridentados 3a-3d.



Compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
<b>3a</b>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H
<b>3b</b>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
<b>3c</b>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>3d</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	H

**Esquema 10.** Ruta de síntesis para los compuestos 3a-3d.

La formación de los ligantes fue a través de la misma secuencia sintética para cada uno de ellos, que consta de la formación de una base de Schiff o imína a través de la reacción de condensación entre el correspondiente  $\alpha$ -aminoalcohol, que contiene únicamente aminas primarias, con el 4-(dietilamino)-salicilaldehído a reflujo con etanol y la posterior evaporación del solvente con un rotavapor para así obtener nuestros compuestos como polvo. Estos compuestos se precipitaron en una mezcla cloruro de metileno-hexano, esto con la finalidad de obtenerlos completamente puros.

Los rendimientos obtenidos de los ligantes 3a-3d fueron buenos, se obtuvieron rendimientos que van de 86% a 96%. En la *figura 7* se muestra el espectro de masas para el compuesto 3c.

En la *figura 8* se muestra el patrón de fragmentación característico para los compuestos 3a-3d obtenido de la espectrometría de masas, sólo en tres espectros se ve el ión molecular (3a, 3b, 3d), además se observó que la fragmentación para todos los compuestos presenta ciertas similitudes, por ejemplo, se determinó que el grupo Ph-C-9 es el primero que se pierde, adicionalmente se observa la pérdida de los grupos OH presentes en la molécula. En la parte del grupo dietilamino se van perdiendo gradualmente los carbonos hasta que la amina se pierde completamente.

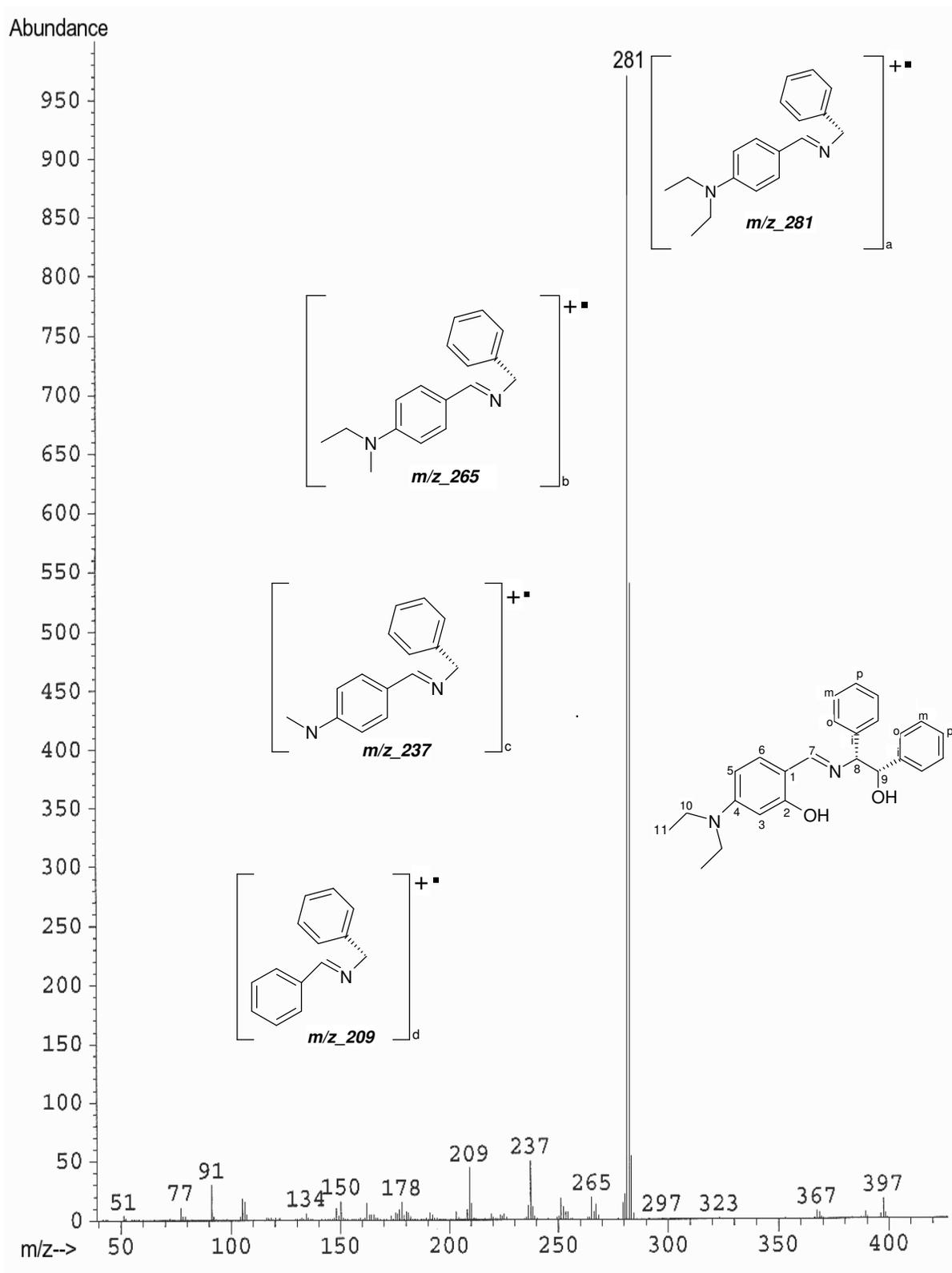
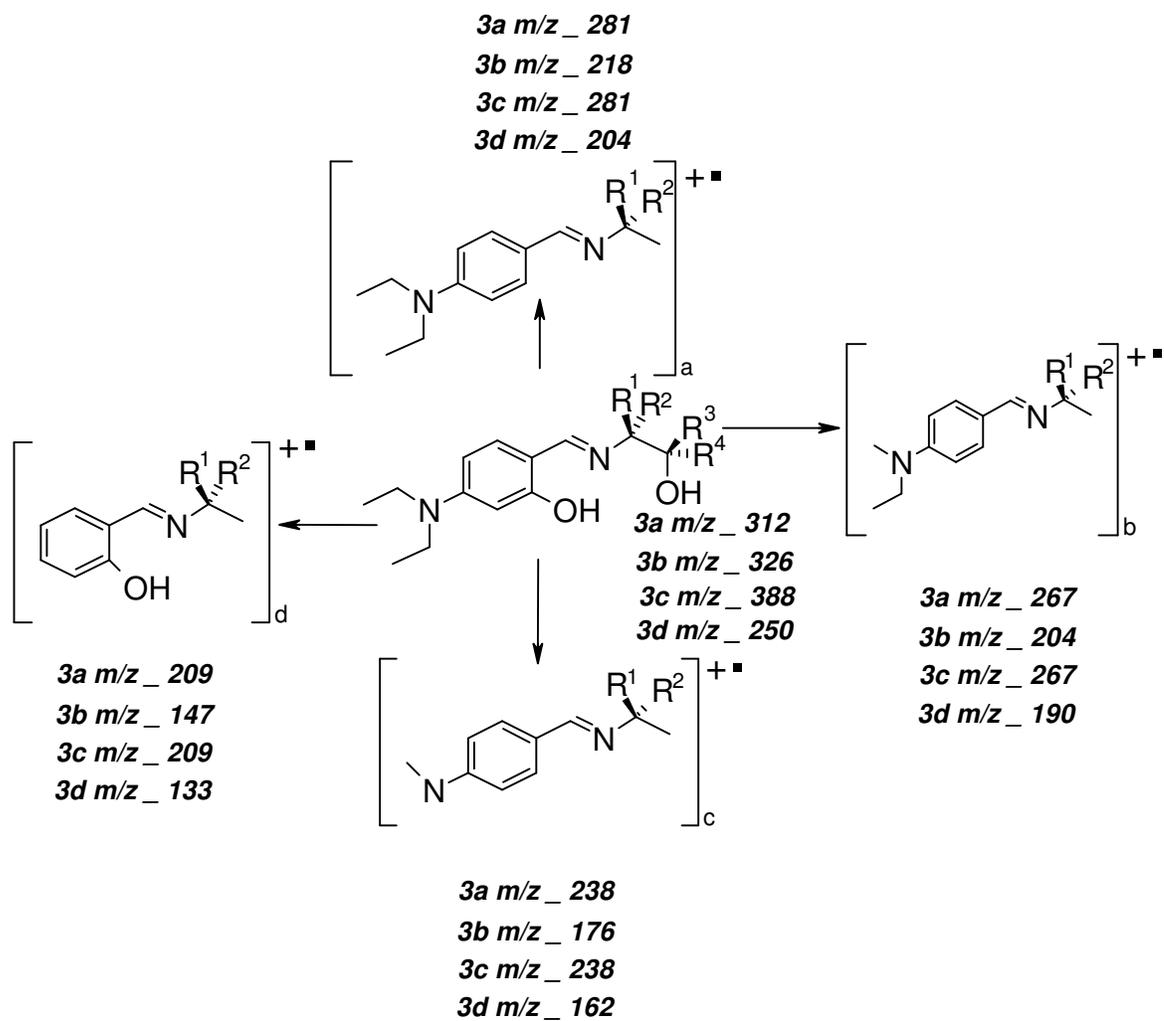


Figura 7. Espectro de Masas del compuesto 3c.



Compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
<b>3a</b>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H
<b>3b</b>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
<b>3c</b>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>3d</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	H

**Figura 8.** Patrón de fragmentación de los compuestos **3a-3d**.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H permitieron establecer la estructura de los compuestos **3a-3b**. Estos datos se muestran en la *tabla 2*.

**Tabla 2.** Datos de RMN de  $^1\text{H}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), [ $\delta(\text{ppm})$ ](J)(Hz). Para los compuestos **3a-3d**

Compuesto	$\text{CH}_3\text{-11}$	$\text{CH}_2\text{-10}$	$9\text{-CH}_3$	$8\text{-CH}_3$	H-3	H-5	H-6	H-7	H-8a	H-8b	H-9a	H-9b
<b>3a</b>	1.19, t, 6H, J = 7.0 Hz	3.38, q, 4H, J = 7.0 Hz			6.13 d, 1H, J = 2.0 Hz	6.16 dd, 1H, J = 2.0 Hz, J = 8.5 Hz	6.99 d, 1H, J = 8.5 Hz	8.14 s, 1H	4.43 dd, 1H, J = 5.4 Hz, J = 7.5 Hz		3.83-3.93, m, 2H	3.83-3.93, m, 2H
<b>3b</b>	1.14 t, 6H, J = 7.0 Hz	3.31 q, 4H, J = 7.0 Hz		1.21 d, 3H, J = 6.6 Hz	6.02 d, 1H, J = 2.6 Hz	6.10 dd, 1H, J = 2.6 Hz, J = 8.8 Hz	6.91 d, 1H, J = 8.8 Hz	7.87 s, 1H	3.62 dq, 1H, J = 4.8 Hz		4.80 d, 1H, J = 4.8 Hz,	
<b>3c</b>	1.13 t, 6H, J = 7.2 Hz	3.32 q, 4H, J = 7.2 Hz			6.07-6.09 m, 2H	6.07-6.09 m, 2H	6.84 1H, d, J = 9.1 Hz	7.83 s, 1H	4.46 d, 1H, J = 6.7 Hz-		5.0 d, 1H, J = 6.7 Hz	
<b>3d</b>	1.15 t, 6H, J = 7.1 Hz	3.33 q, 4H, J = 7.0 Hz	1.21 d, 3H, J = 6.5 Hz		6.0 1H, d, J = 2.2 Hz	6.08 dd, 1H, J = 2.2 Hz, J = 8.9 Hz	6.91 d, 1H, J = 8.9 Hz	7.89 s, 1H	3.32 dd, 1H	3.53 dd, 1H, J = 3.7 Hz, J = 12.6 Hz	3.99 1H, m	

**3a:** 7.28-7.38(m, 5H, H-orto, H-meta, H-para, **3b:** 126.9(C-meta), 128.2(C-orto), 133.6(C-para), 141.2(C-ipso), **3c:** 7.19-7.33( m, 10H, H-orto, H-meta, H-para).

A continuación se discuten las características más importantes de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  para los compuestos *3a-3d*. En la región aromática se observa una señal doble para H-3 que corresponde al hidrógeno que se encuentra entre el grupo dietilamino y el oxígeno. Los desplazamientos de esta señal se encuentran a frecuencias bajas en el intervalo de 6.00-6.13 ppm, por otro lado el H-5 presenta una señal doble de dobles en tres compuestos y una doble en *3c*, estas señales están en frecuencias bajas con un intervalo de 6.08-6.16 ppm. En este mismo anillo el H-6 se encuentra en la parte aromática a frecuencias mas elevadas, ya que se encuentra desprotegido con un intervalo de 6.84-6.99 ppm.

Los protones alifáticos H-8, H-9 se ven un poco modificados en función de la sustitución, además que uno se encuentra unido a nitrógeno doble enlace y otro a oxígeno respectivamente. Los metilos del grupo dietilamino son los primeros en aparecer presentando una señal triple en un intervalo 1.13-1.19 ppm y los metilenos en el mismo sustituyente son los siguientes, presentando una señal cuádruple en un intervalo de 3.31-3.38 ppm. Los hidrógenos de los metilos marcados como (8- $\text{CH}_3$  y 9- $\text{CH}_3$ ), presentan una señal doble y aparecen en 1.21 ppm. Por otra parte, se puede observar una señal simple en los diferentes espectros en un intervalo de 7.87-8.14 ppm correspondiente al protón imínico (H-7) el cual siempre va ser el mas desplazado.

El espectro de correlación COSY y HETCOR permitieron la asignación inequívoca de los hidrógenos en cada espectro, ya que se pueden distinguir perfectamente los correspondientes sistemas aromáticos presentes en la molécula.

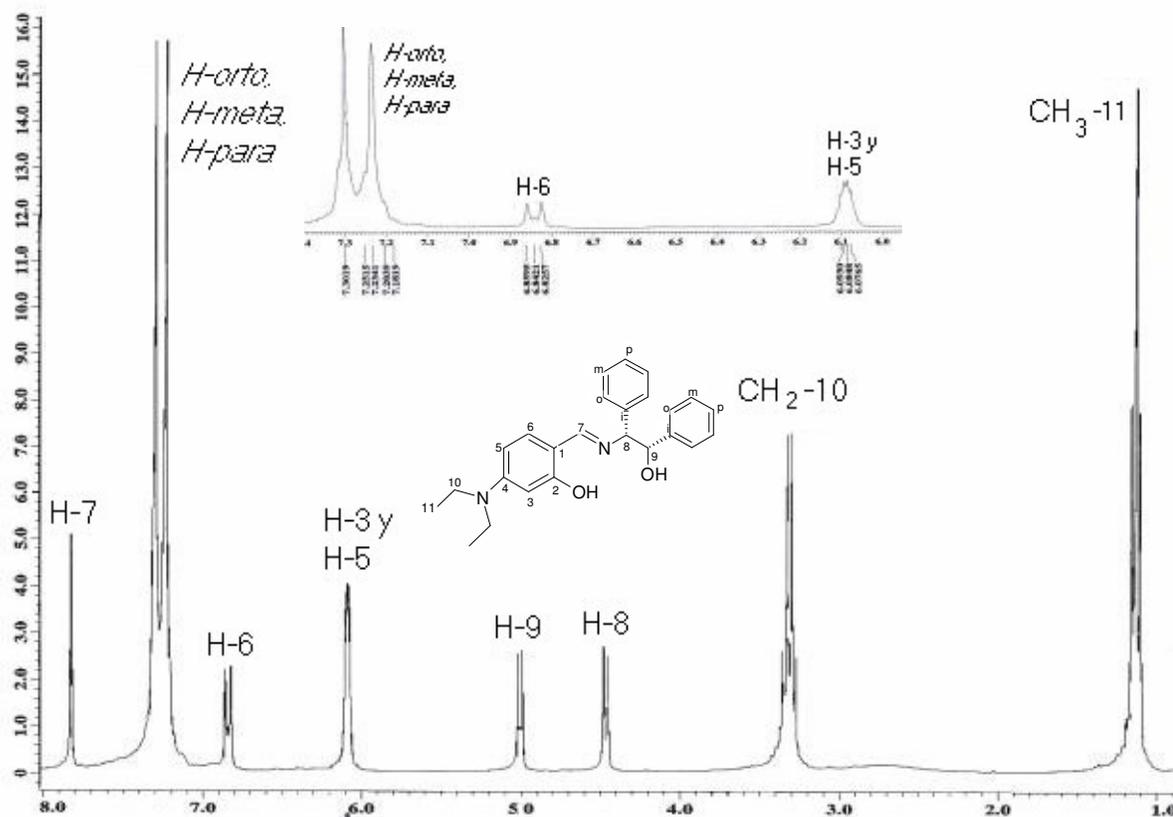
Los datos de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  para los compuestos *3a-3d* se muestran en la *tabla 3*.

<i>Tabla 3.</i> Datos de RMN de $^{13}\text{C}$ (100.5 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$ (ppm)). Para compuestos <i>3a-3d</i> .												
Compuesto	$\text{CH}_3$ -11	$\text{CH}_2$ -10	C-9	C-8	C-3	C-5	C-1	C-6	C-4	C-7	C-2	8- $\text{CH}_3$
<i>3a</i>	12.9	44.7	67.9	73.7	98.6	103.2	108.3	133.6	152.3	164.5	165.9	
<i>3b</i>	12.8	44.5	77.1	67.0	98.5	103.2	108.1	127.7	152.3	162.5	168.6	17.2
<i>3c</i>	12.76	44.6	78.2	78.3	97.9	103.2	108.3	133.3	151.6	164.2	164.8	
<i>3d</i>	12.8	44.6	67.2	63.5	98.6	103.3	108.1	133.6	152.4	164.0	168.7	
<i>3a</i> : 127.2(C- <i>meta</i> ), 127.8(C- <i>para</i> ), 128.8(C- <i>orto</i> ), 139.9(C- <i>ipso</i> ), <i>3b</i> : 126.9(C- <i>meta</i> ), 128.2(C- <i>orto</i> ), 133.6(C- <i>para</i> ), 141.2(C- <i>ipso</i> ), <i>3c</i> : 127.3(C- <i>meta</i> ), 127.9(C- <i>para</i> ), 127.8(C- <i>para</i> ), 128.1(C- <i>orto</i> , C- <i>meta</i> ), 128.6(C- <i>orto</i> ), 139.9(C- <i>ipso</i> ), 140.5(C- <i>ipso</i> ), <i>3d</i> : 20.6(9- $\text{CH}_3$ ).												

En los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de los compuestos *3a-3d*, se observan también ciertas tendencias para los 4 compuestos, donde éstas se determinaron por los núcleos que se describen a continuación, los metilos del grupo dietilamino aparecen primero en todos los casos dando una señal triple con un intervalo de 12.7-12.9 ppm. Posteriormente, aparece la señal para los metilos 9- $\text{CH}_3$  en el compuesto *3b* y 8- $\text{CH}_3$  en el compuesto *3d* con un desplazamiento químico de 17.2 y 20.6 ppm respectivamente, seguido de los metilenos en un intervalo de 44.5-44.7 ppm, los carbonos de las posiciones 8 y 9 varían en desplazamiento químico dependiendo de la sustitución sobre ellos, cuando se tiene un sustituyente fenilo en el C-9, éste se desplaza hacia frecuencias altas, entre 77.1-78.2 ppm con respecto al compuesto *3a* donde no se tiene este sustituyente, en el caso de C-8 ocurre un comportamiento similar que C-9, debido a que la sustitución también afecta la frecuencia en la cual aparece este núcleo, como ejemplo para sustituyentes metilos el intervalo debe ser menor que para sustituyentes fenilos, con intervalos de 63.49-66.70 ppm y 73.7-78.3 ppm respectivamente. Los carbonos aromáticos C-1, C-2, C-3, C-4, C-5, C-6 tienen una secuencia en desplazamiento químico en intervalos muy parecidos siendo C-3 (97.9-98.6 ppm) el de frecuencia mas baja seguido de C-5 (103.2-103.3 ppm), C-1 (108.1-108.3 ppm), C-6 (127.7-133.6 ppm), C-4 (151.6-152.4 ppm), C-2. (164.8-168.7 ppm). Siendo C-2 y C-4 los más desplazados por la desprotección que sufren por la unión que tiene con el oxígeno y el nitrógeno respectivamente.

A continuación, y a manera de ejemplo, se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el compuesto *3c* (*figura 9*), la primera señal es un triple (1.13 ppm) que corresponde a los grupos  $\text{CH}_3$  del sustituyente dietilamino, la segunda señal es una cuadruple (3.32 ppm) que corresponde a los hidrógenos de los metilenos unidos a este mismo grupo. Posteriormente, se encuentra dos señales dobles que corresponden a los hidrógenos H-8 (4.46 ppm) con una  $J = 6.7$  Hz y H-9 (5.00 ppm) con una  $J = 6.7$  Hz. Seguida de estas señales se encuentra una señal múltiple que corresponde ala señal de los hidrógenos H-5, H-3 (6.07-6.09 ppm). Posterior a la señal múltiple se encuentra una señal doble referida a H-6 con un desplazamiento de 6.84 ppm y una  $J = 9.0$  Hz. La señal más amplia en el espectro es una señal múltiple que se encuentra en un intervalo de (7.19-7.33 ppm) y contiene a los hidrógenos pertenecientes a los grupos fenilos unidos a los carbonos 8 y 9. Por último, se

encuentra una señal simple con un desplazamiento químico de 7.80 ppm la cual corresponde al H-7 que es el protón imínico.



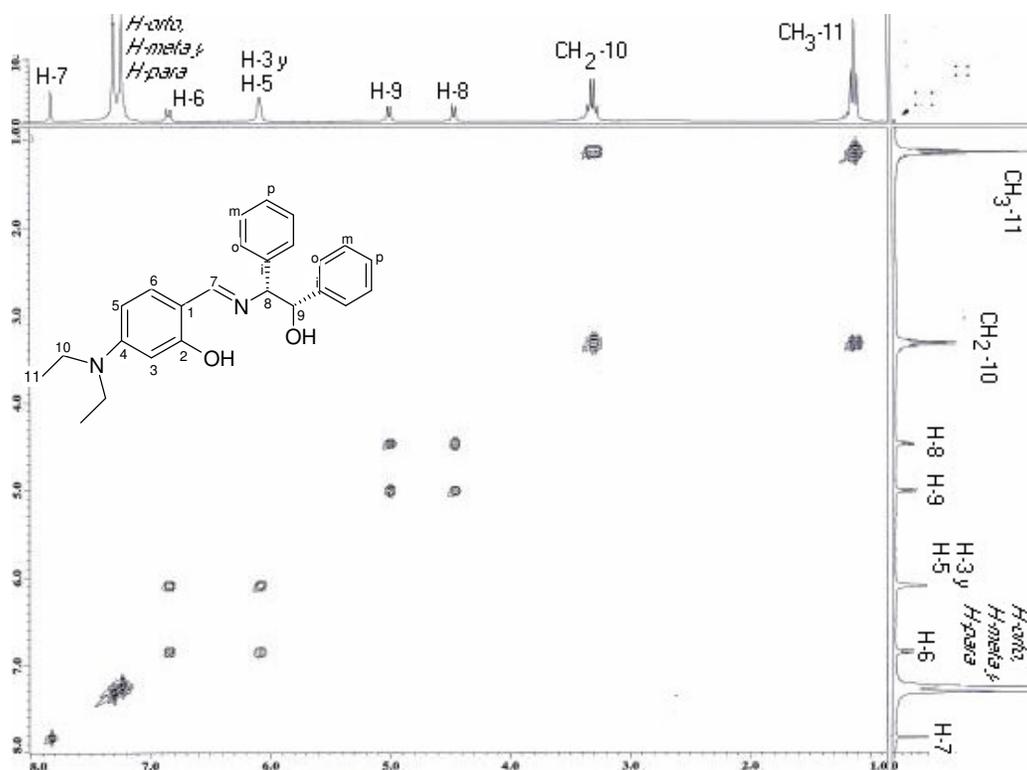
**Figura 10.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **3c** (determinado en  $\text{CDCl}_3$ ).

Estas asignaciones fueron corroboradas utilizando un espectro de correlación hidrógeno-hidrógeno (COSY) en donde se observan las correlaciones de los que se encuentran acoplados.

En el espectro COSY en la parte alifática, se puede observar la correlación entre la señal triple para  $\text{CH}_3$ -11 y la señal cuádruple para  $\text{CH}_2$ -10. También las correlaciones entre la señal doble de H-8, y la señal doble del H-9. Así como las correlaciones de los H-3, H-5 y H-6.

La señal múltiple (penúltima) corresponde a los hidrógenos de la parte aromática pertenecientes a los fenilos unidos a los carbonos 8 y 9. Por último se encuentra la señal

mas desplazada y corresponde al hidrógeno imínico H-7 sin correlación alguna, ya que corresponde a un hidrógeno aislado (*figura 10*).



**Figura 10.** Espectro de correlación (COSY) del compuesto **3c** (determinado en  $\text{CDCl}_3$ ).

En la *figura 11*, se muestra el espectro de resonancia magnética nuclear APT para el compuesto **3c**, en donde la diferencia de fase de las señales permite asignar inequívocamente los carbonos. En este espectro se pueden observar las señales correspondientes a los carbonos aromáticos, las señales para los carbonos, C-2 y C-4 de este anillo aparecen en 164.8 ppm y 151.6 ppm respectivamente, las señales para los carbonos C-1, C-3 y C-5 aparecen a frecuencias más bajas con respecto a los anteriores: 108.3 ppm, 97.9 ppm y 103.2 ppm respectivamente; además se observa la señal de C-6 desplazada en 133.3 ppm. También se puede observar la señal de C-7 (164.2 ppm) y que corresponde al carbón del grupo imínico. Los carbonos C-8 y C-9 se encuentra en 78.3 ppm y 78.2 ppm. Los metilos y los metilenos del grupo dietilamino se encuentran en  $\text{CH}_3$ -11 (12.7 ppm) y  $\text{CH}_2$ -10 (44.6 ppm). Se pueden observar las señales para los dos anillos

aromáticos en la parte del aminoalcohol. Las señales para los *C-ipso* se encuentran en 139.9 ppm y 140.5 ppm, la señal para los carbonos *C-orto* aparecen en 128.1 ppm y 128.6 ppm, los carbonos *C-meta* aparecen 127.3 ppm y 128.1 ppm, mientras que las señales para los carbonos *C-para* aparecen en 127.8 ppm y 127.9 ppm.

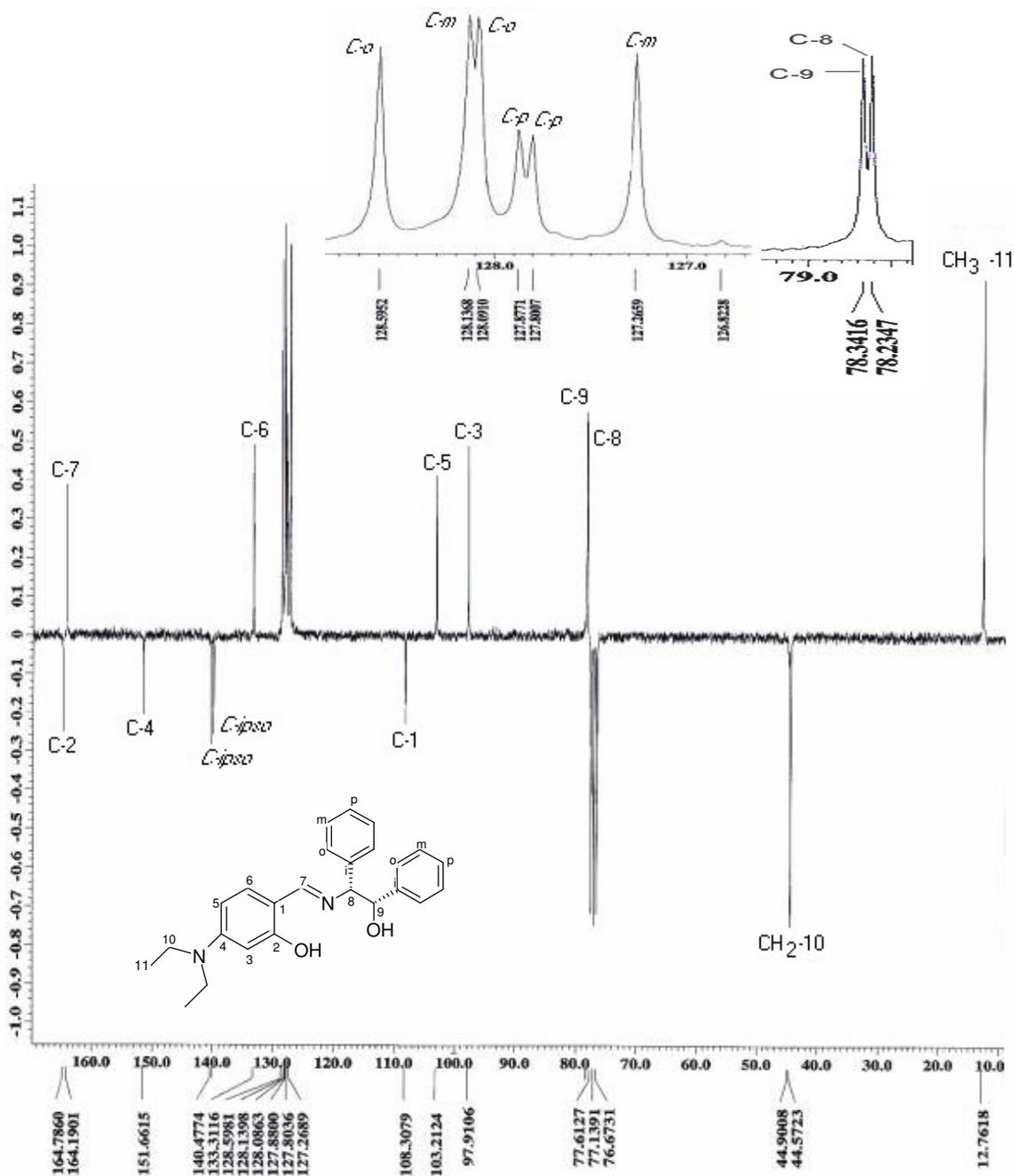
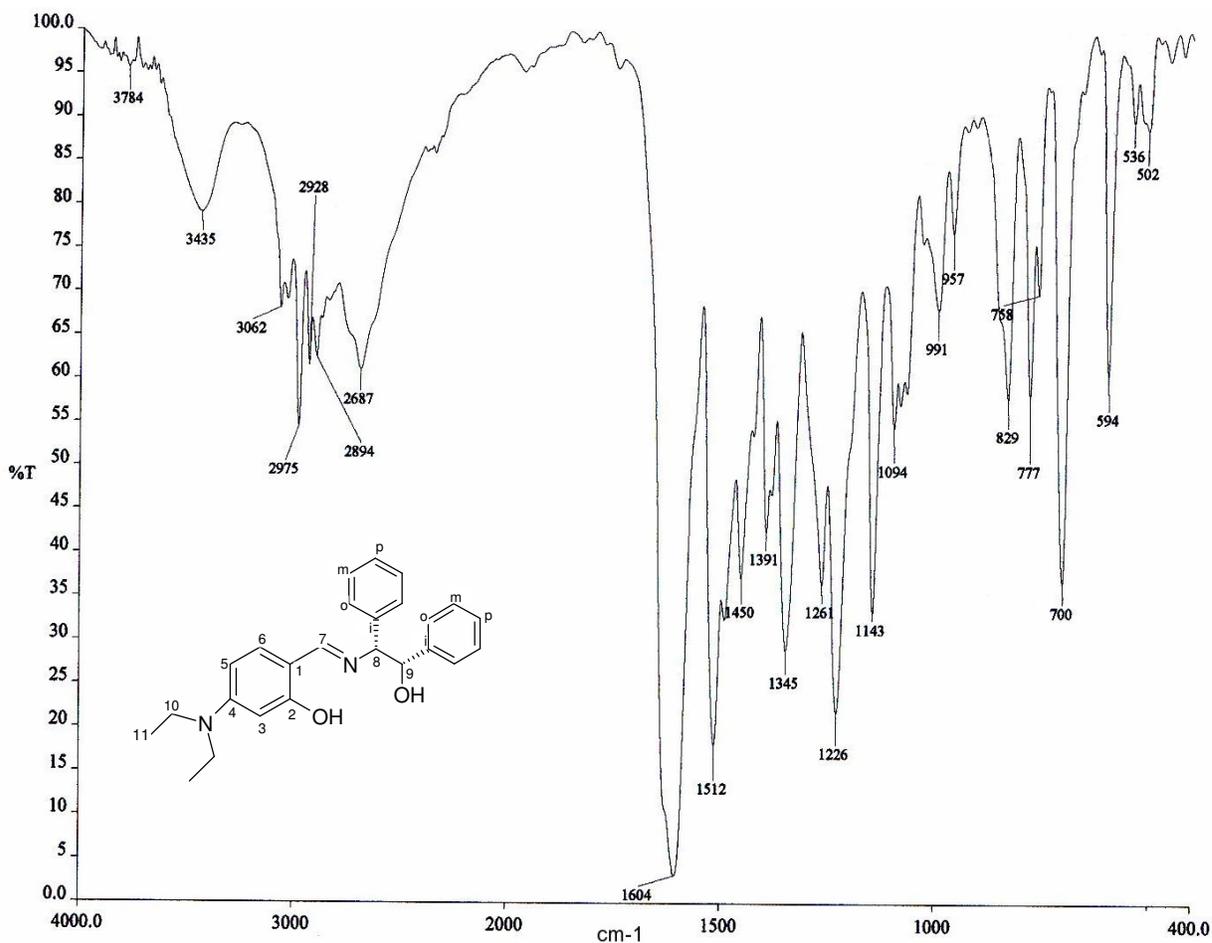


Figura 11. Espectro de RMN APT del compuesto **3c** (determinado en CDCl<sub>3</sub>).

En la espectroscopía de Infrarrojo se pueden observar bandas características para este tipo de compuestos, en la *figura 12* se observan las bandas para el compuesto *3c*, las cuales corresponden al grupo imino C=N ( $1604\text{ cm}^{-1}$ ) y a los grupos OH ( $3435\text{ cm}^{-1}$ ). En la *tabla 4* se muestran las frecuencias a las que aparece la banda C=N.

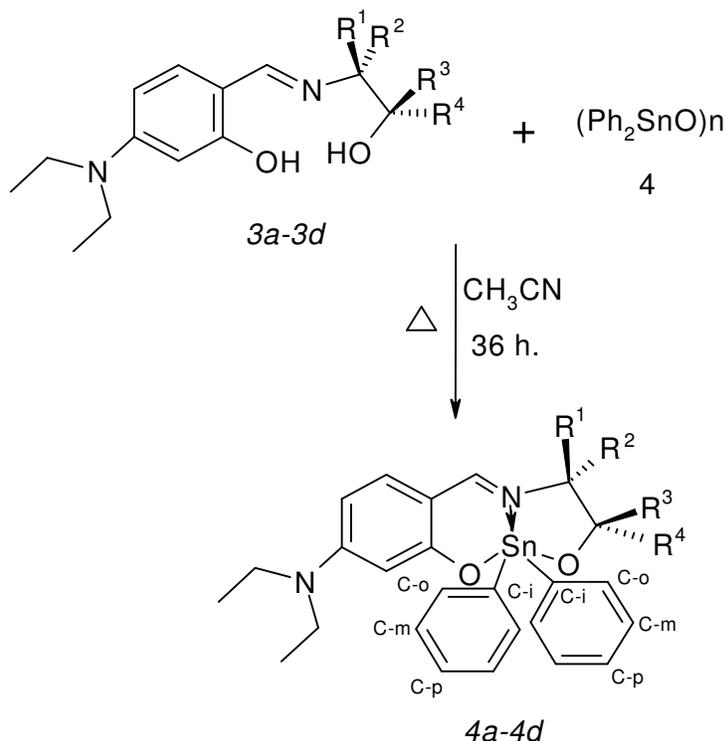
**Tabla 4.** Frecuencias obtenidas en espectroscopía de infrarrojo de los dobles enlaces C=N para los diferentes ligantes tridentados.

Compuesto	<i>3a</i>	<i>3b</i>	<i>3c</i>	<i>3d</i>
C=N( $\text{cm}^{-1}$ )	1615	1638	1604	1608



**Figura 12.** Espectro de IR para el compuesto *3c*.

## 4.2 Análisis y discusión de resultados de los compuestos organoestánicos 4a-4d.



Compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
<b>4a</b>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H
<b>4b</b>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
<b>4c</b>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>4d</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	H

**Esquema 11.** Ruta de síntesis para los compuestos **4a-4d**.

Los compuestos organoestánicos obtenidos fueron caracterizados por resonancia magnética nuclear <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y <sup>119</sup>Sn, espectrometría de masas, espectroscopía de infrarrojo, ultravioleta y análisis elemental. Para todos los compuestos **4a-4d** fue posible obtener monocristales adecuados para la realización de un estudio por difracción de rayos X.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H permitieron establecer la estructura de los compuestos **4a-4d**. Estos datos se muestran en la *tabla 5*. A continuación se discuten las características más importantes de los espectros de RMN de <sup>1</sup>H.

En la región aromática se observa una señal doble en *4a-4d*, que corresponde a H-3 que es el hidrógeno que se encuentra entre el grupo dietilamino y el oxígeno. Los desplazamientos de esta señal se encuentran a frecuencias bajas en el intervalo de 6.18-6.30 ppm, con una constante de acoplamiento  $J = 2.2-2.3$  Hz.

También se puede ver la presencia de una señal doble para H-6, esto debido al acoplamiento orto que tiene con H-5. Estas señales mostraron desplazamientos de 6.7-6.9 ppm, y constantes de acoplamiento  $J = 8.8-9.1$  Hz. Se observa una señal doble de doble referida al H-5 con un desplazamiento de 6.07-6.14 ppm y una constante de acoplamiento con un intervalo de  $J = 2.2-2.3$  Hz. Las señales de los hidrógenos H-5, H-3 tienen menos desplazamientos por la protección que les confieren los grupos  $\text{Et}_2\text{N}$  y oxígeno respectivamente.

Por otra parte, se puede observar una señal simple en los diferentes espectros en un intervalo de 7.88-8.08 ppm correspondiente al protón imínico (H-7). Esta señal se encuentra descrita para protones imínicos. Además, se observan en algunos casos el acoplamiento al núcleo de estaño. También se puede ver la señal para H-8 con un intervalo de 3.68-4.67 ppm, al igual que la señal para H-9 con un intervalo de desplazamiento de 4.04-5.50 ppm. Los protones de los anillos aromáticos unidos al átomo de estaño, presentaron señales múltiples en casi todos los casos, siendo las señales de los hidrógenos *orto* las que presentaron mayor desplazamiento en un intervalo de 7.93-8.31 ppm, presentando en tres compuestos señal doble de dobles y solo en *4d* una señal múltiple en un intervalo de 7.95-8.20 ppm. Todas las demás señales múltiples que presentan los diferentes anillos se encuentran en un intervalo de 7.20-7.50 ppm.

Finalmente, en los espectros obtenidos se ven señales correspondientes al grupo dietilamino; una señal cuádruple para los metilenos  $\text{CH}_2-10$ , la que se origina por el acoplamiento que estos hidrógenos tienen con los hidrógenos  $\text{CH}_3-11$ . Los hidrógenos  $\text{CH}_2-10$  presentan un desplazamiento químico entre 3.39-3.58 ppm y una constante de acoplamiento que se encuentra en un intervalo de  $J = 7.0-7.7$  Hz. Además se observa una señal triple para los hidrógenos  $\text{CH}_3-11$  que son los metilos del grupo dietilamino; el desplazamiento químico se encuentra entre 1.23-1.30 ppm. Las constantes de acoplamiento para esta señal son de  $J = 6.9, 7.0$  Hz.

<b>Tabla 5.</b> Datos de RMN de $^1\text{H}$ (400MHz, $\text{CDCl}_3$ ), ( $\delta$ (ppm))(J)(Hz)											
Compuesto	$\text{CH}_3\text{-11}$	$\text{CH}_2\text{-10}$	$9\text{-CH}_3$	$8\text{-CH}_3$	H-3	H-5	H-6	H-7	H-8a	H-9a	H-9b
<b>4a</b>	1.24 t, 6H, J= 7.0 Hz	3.42 4H, q, J = 7.0 Hz			6.23 1H, d, J = 2.2 Hz	6.07 1H, dd, J= 2.2, 9.0 Hz	6.72 d, 1H, J = 9.0 Hz	7.88 1H, s	4.60 1H, dd, J= 8.1, 5.7 Hz	4.04 1H, dd, J = 8.1, 10..3 Hz	4.42 1H, dd, J = 5.7, 10..3 Hz
<b>4b</b>	1.28 t, 6H, J = 7.0 Hz	3.46 4H, q, J = 7.0 Hz		0.91 3H, d, J =6.5 Hz	6.25 d, 1H, J = 2.2 Hz	6.14 dd, 1H, J= 2.2, 8.8 Hz	6.91 1H, d, J= 8.8 Hz	8.08 1H, s	3.68 dq, 1H, J = 6.5, 3.5 Hz	5.23 1H, d, J = 3.5 Hz	
<b>4c</b>	1.30 t, 6H, J= 7.0 Hz	3.48 4H, q, J = 7.7 Hz			6.30 1H, d, J = 2.2 Hz	6.12 1H,dd, J= 2.2, 9.1 Hz	6.81 1H, d, J = 9.1 Hz	8.07 s, 1H, H-7	4.67 2H, d, J= 4.4 Hz	5.49 1H, d, J =4.4 Hz	
<b>4d</b>	1.23 t, 6H, J = 6.9 Hz),	3.39- 3.58 4H, m	1.35 3H, d, J =6.0 Hz		6.18 1H, d, J = 2.3 Hz	6.09 1H, dd, J= 2.3, 8.9Hz	6.86 1H, d, J = 8.9 Hz	8.02 m, 1H	3.21 dd, 1H, J = 9.4, 15.9 Hz	4.13 1H, m	

**4a:** 7.21-7.36 y 7.36-7.50 (11H, m, H-meta Ph-Sn y 8-Ph, H-para Ph-Sn y 8-Ph, H-orto, 8-Ph),, 8.00 (2H, dd, H-orto 8-ph, J= 1.1, 7.5 Hz), 8.04 (dd, 2H, J = 1.6 Hz, J= 7.7 Hz, H-o 8-ph). **4b:** 7.30-7.48 (9H, m, H-meta, H-para), 7.60 (2H, d, H-orto 9-Ph, J = 7.5 Hz), 7.95 [dd, 2H, J = 2.4 Hz, J = 7.5 Hz, J ( $^1\text{H}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ) = 82.2 Hz, H-orto Ph-Sn], 8.27 [dd, 2H, J = 1.1 Hz, J = 7.9 Hz, J ( $^1\text{H}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ) = 83.2 Hz, H-orto Ph-Sh]. **4c:** 4.67 [2H, d, H-8, J= 4.4 Hz, J ( $^1\text{H}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ) = 45 Hz], 6.88 (d, 2H, J = 7.3 Hz, H-orto), 6.95 (t, 2H, J = 7.7 Hz, H-meta), 7.07 (t, 1H, J = 7.3 Hz, H-para) 7.20-7.26 y 7.40-7.54 (m, 11H, H-meta, H-para, H-orto), 8.03 (dd, 2H, J = 1.5 Hz, J = 7.0 Hz, H-orto Sn), 8.31 [dd, 2H, J = 1.4 Hz, J = 7.7 Hz, J ( $^1\text{H}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ) = 83.5 Hz, H-orto]. **4d:** 3.39-3.58 (5H, m, 10-CH<sub>2</sub>, H-8b), 7.34-7.46 (6H, m, H-meta, H-para), 7.93 ( dd, 2H, J = 1.7 Hz, J = 7.7 Hz, H-orto Ph-Sn), 8.02 (dd, 1H, J = 1.7 Hz, 7.2 Hz, H-orto).

Los datos de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  para los compuestos *4a-4d* se muestran en la *tabla 6*. Se puede observar que las señales de los carbonos imínicos (C-7) aparecen entre 167.8-169.5 ppm, los desplazamientos en los compuestos es muy similar, pero en general las señales para los carbonos del sistema aromático unido al dietilamino, C-1 (108.7-109.1 ppm) con una constante que tiene un intervalo de  $J^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn} = 28.0-28.4$  Hz y C-5 (103.5-104.0 ppm), estos carbonos se encuentran desplazados a frecuencias bajas debido al efecto electrodonador de los grupos C=N, Et<sub>2</sub>N, y oxígeno respectivamente. En este anillo también se encuentra el C-6 (136.8-137.4 ppm) que a diferencia de los anteriores se encuentra mas desplazado por que esta desprotegido. Para los carbonos C-8 (64.6-74.1 ppm), C-9 (67.7-77.8 ppm), los desplazamientos químicos tiene una gran variación en estos dos carbonos por la sustitución que tiene el aminoalcohol, ya que si comparamos la sustitución de un fenilo con un metilo por ejemplo, el fenilo desplaza al carbono hacia frecuencias mayores. Además que estos carbonos están unidos a un nitrógeno y oxígeno lo cuál también afecta su desplazamiento hacia frecuencias altas.

Para el caso de los anillos aromáticos que se encuentran unidos al átomo de estaño, pudieron observarse señales para ambos. Los carbonos *ipso* se encuentran en un intervalo de 139.7-144.0 ppm con una constante que tiene un intervalo de  $J(^{13}\text{C}, ^{117/119}\text{Sn}) = 913-1022$  Hz y son las señales mas desplazadas. Las señales para los carbonos *orto* aparecen en un intervalo de 127.7-137.6 ppm. Mientras que las señales para los carbonos *meta* presentan un desplazamiento químico en un intervalo de 126.3-128.6 ppm. Por último las señales de los carbonos *para* están en un intervalo de 129.6-129.8 ppm y las constantes tienen un intervalo de  $J^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn} = 16.0$  y  $17.0$  Hz. Para la asignación inequívoca de las señales del espectro de  $^{13}\text{C}$ , se realizó un espectro de RMN de correlación heteronuclear (HETCOR).

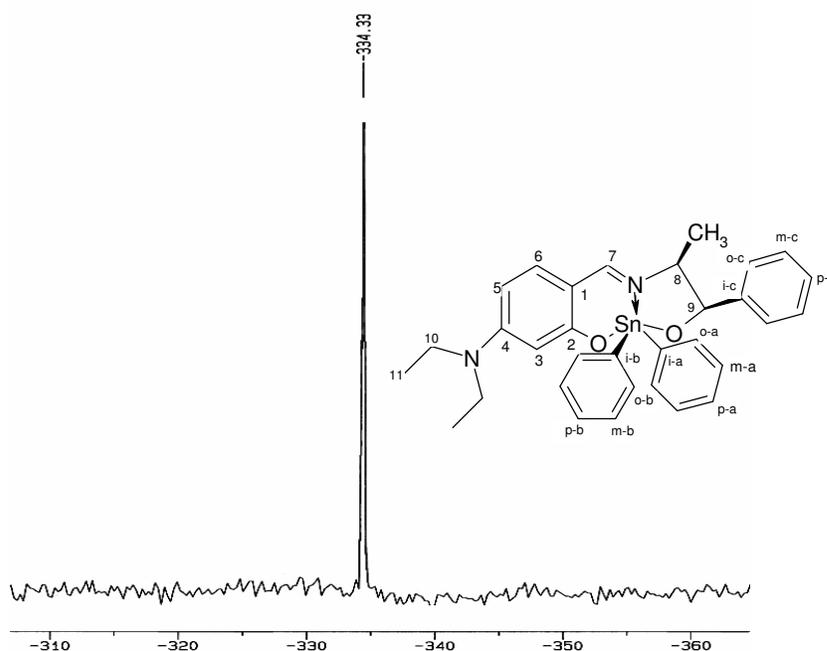
<b>Tabla 6.</b> Datos de RMN de $^{13}\text{C}$ (100.5 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$ (ppm)). Para compuestos <b>3a-3d</b> .												
Compuesto	$\text{CH}_3\text{-11}$	$\text{CH}_2\text{-10}$	<b>C-9</b>	<b>C-8</b>	<b>C-3</b>	<b>C-5</b>	<b>C-1</b>	<b>C-6</b>	<b>C-4</b>	<b>C-7</b>	<b>C-2</b>	<b>8-CH<sub>3</sub></b>
<b>4a</b>	13.0	44.8	69.7	69.4	100.7	103.8	109.0	137.4	154.9	169.1	172.0	
<b>4b</b>	13.0	44.77	76.4	67.3	101.0	103.6	108.9	136.9	154.6	169.1	171.7	17.0
<b>4c</b>	13.0	44.8	77.8	74.1	100.9	104.0	109.1	137.3	155.0	169.5	172.1	
<b>4d</b>	13.0	44.8	67.7	64.6	100.9	103.5	108.7	136.8	154.6	167.8	171.7	

**4a:** 128.03 (C-para 8-Ph), 128.4 y 128.5 (C-meta), 128.9 (C-orto 8-ph), 129.7 [C-para,  $^4\text{J}(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 17 \text{ Hz}$ ], 136.9 [C-orto,  $^3\text{J}(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 52 \text{ Hz}$ ], 140.3 (C-ipso), 141.4 [C-ipso,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{117/119}\text{Sn}) = 913 \text{ Hz}$ , 957 Hz], 141.8.[C-ipso,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{117/119}\text{Sn}) = 977 \text{ Hz}$ , 1020 Hz]. **4b:** 126.3 (C-meta 9-Ph), 126.8 (C-para 9-Ph), 128.2 (C-orto 9-Ph), 128.4 (C-meta Ph-Sn,  $^3\text{J}(^{13}\text{C}, ^{117/119}\text{Sn}) = 73.3 \text{ Hz}$ , 76.5 Hz], 128.5 (C-meta Ph-Sn,  $^3\text{J}(^{13}\text{C}, ^{117/119}\text{Sn}) = 78.1 \text{ Hz}$ , 81.1 Hz], 129.6 (C-para Ph-Sn,  $^4\text{J}(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 16 \text{ Hz}$ ], 129.7 (C-para Ph-Sn,  $^4\text{J}(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 16 \text{ Hz}$ ], 137.0 (C-orto Ph-Sn,  $^3\text{J}(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 41.6 \text{ Hz}$ ], 137.2 (C-orto Ph-Sn,  $^3\text{J}(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 65.3 \text{ Hz}$ ], 141.4 (C-ipso,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{117/119}\text{Sn}) = 921 \text{ Hz}$ , 963 Hz], 142.1 (C-ipso,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{117/119}\text{Sn}) = 977 \text{ Hz}$ , 1022 Hz)], 144.7 (C-ipso,  $^3\text{J}(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 24.8 \text{ Hz}$ ]. **4c:** 126.5 (C-para), 126.7 (C-meta), 126.9 (C-para), 127.4 (C-meta), 127.7 (C-orto), 128.5 (C-meta), 128.6 (C-meta), 128.8 (C-orto), 129.7 (C-para Sn), 129.8 [C-para Sn,  $^4\text{J}(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 16.6 \text{ Hz}$ ], 136.9 (C-orto), 137.6 (C-orto), 139.7 (C-ipso), 141.1 (C-ipso), 142.0 [C-ipso,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{117/119}\text{Sn}) = 916 \text{ Hz}$ , 960 Hz], 144.0 [C-ipso,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{117/119}\text{Sn}) = 976 \text{ Hz}$ , 1021 Hz], 172.1 [C-2,  $^2\text{J}(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 30 \text{ Hz}$ ]. **4d:** 23.11 [9-CH<sub>3</sub>,  $^3\text{J}(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 18.7 \text{ Hz}$ ], 64.6 [C-8,  $^2\text{J}(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 44.4 \text{ Hz}$ ], 67.7 (C-9,  $^2\text{J}(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 16.4 \text{ Hz}$ ), 108.7 [C-1,  $^3\text{J}(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 28.3 \text{ Hz}$ ], 128.4 [C-meta,  $^3\text{J}(^{13}\text{C}, ^{117/119}\text{Sn}) = 80.5 \text{ Hz}$ , 83.9 Hz], 128.5 (C-meta,  $^3\text{J}(^{13}\text{C}, ^{117/119}\text{Sn}) = 58.5 \text{ Hz}$ , 61.8 Hz), 129.6 [C-para,  $^4\text{J}(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 16.3 \text{ Hz}$ ], 136.9 [C-orto,  $^2\text{J}(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 52 \text{ Hz}$ ], 137.1 [C-orto,  $^2\text{J}(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 51 \text{ Hz}$ ], 141.7 [C-ipso,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{117/119}\text{Sn}) = 923 \text{ Hz}$ , 966 Hz], 142.2 [C-ipso,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^{117/119}\text{Sn}) = 965 \text{ Hz}$ , 1009 Hz).

La pentacoordinación de los átomos de estaño se demostró por medio de experimentos de resonancia magnética nuclear de  $^{119}\text{Sn}$ . Los datos obtenidos por esta técnica se muestran en la *tabla 7*. Como se puede observar los desplazamientos se encuentran en un intervalo de -325 a -340 ppm, este intervalo corresponde a los átomos de estaño pentacoordinados (*figura 13*).

**Tabla 7.** Desplazamientos químicos de RMN de  $^{119}\text{Sn}$ .

Compuesto	$^{119}\text{Sn}$ ( $\delta$ ppm)
<b>4a</b>	-327.0
<b>4b</b>	-334.3
<b>4c</b>	-329.1
<b>4d</b>	-329.0

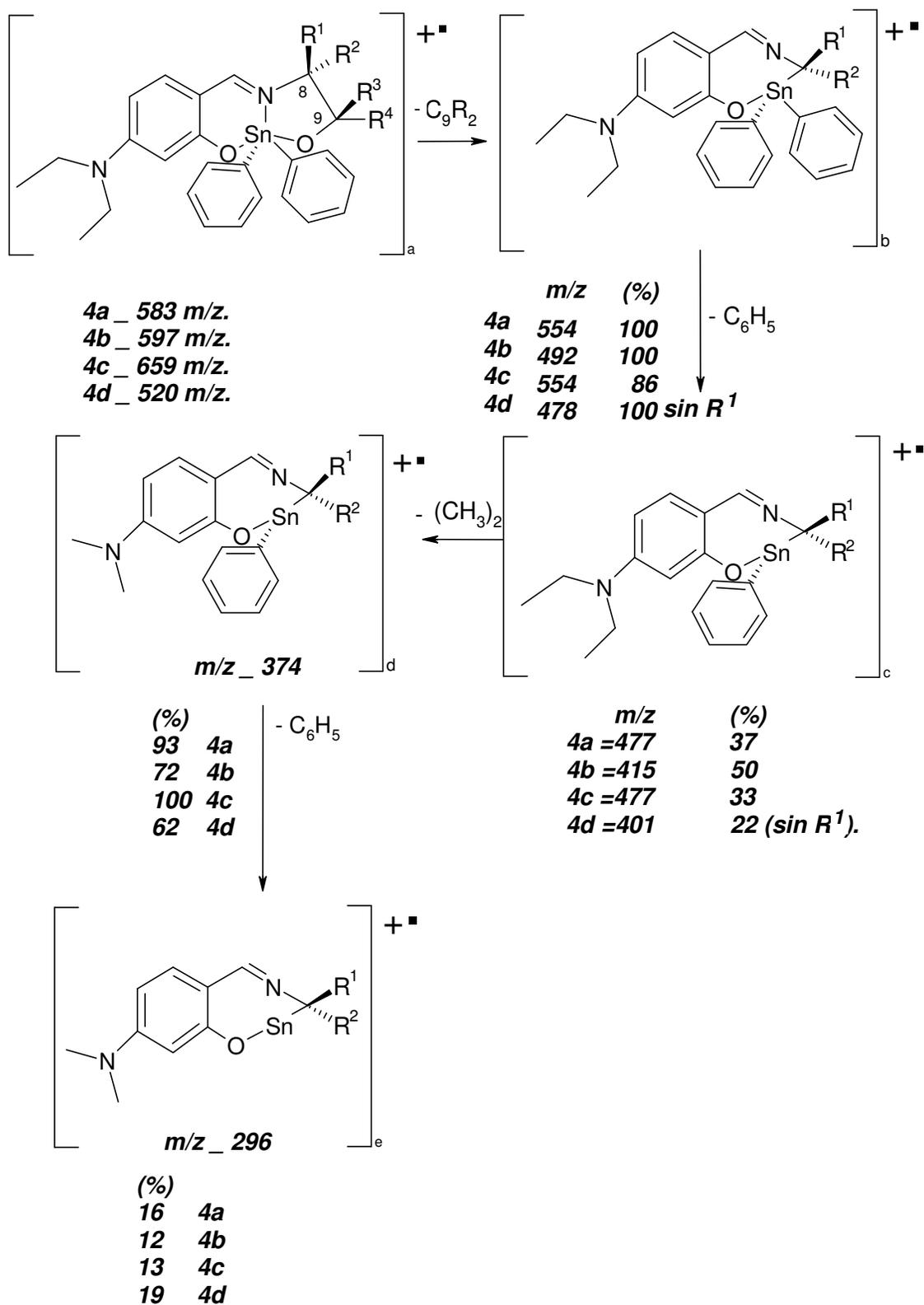


**Figura 13.** Espectro de RMN  $^{119}\text{Sn}$  del compuesto **4b**.

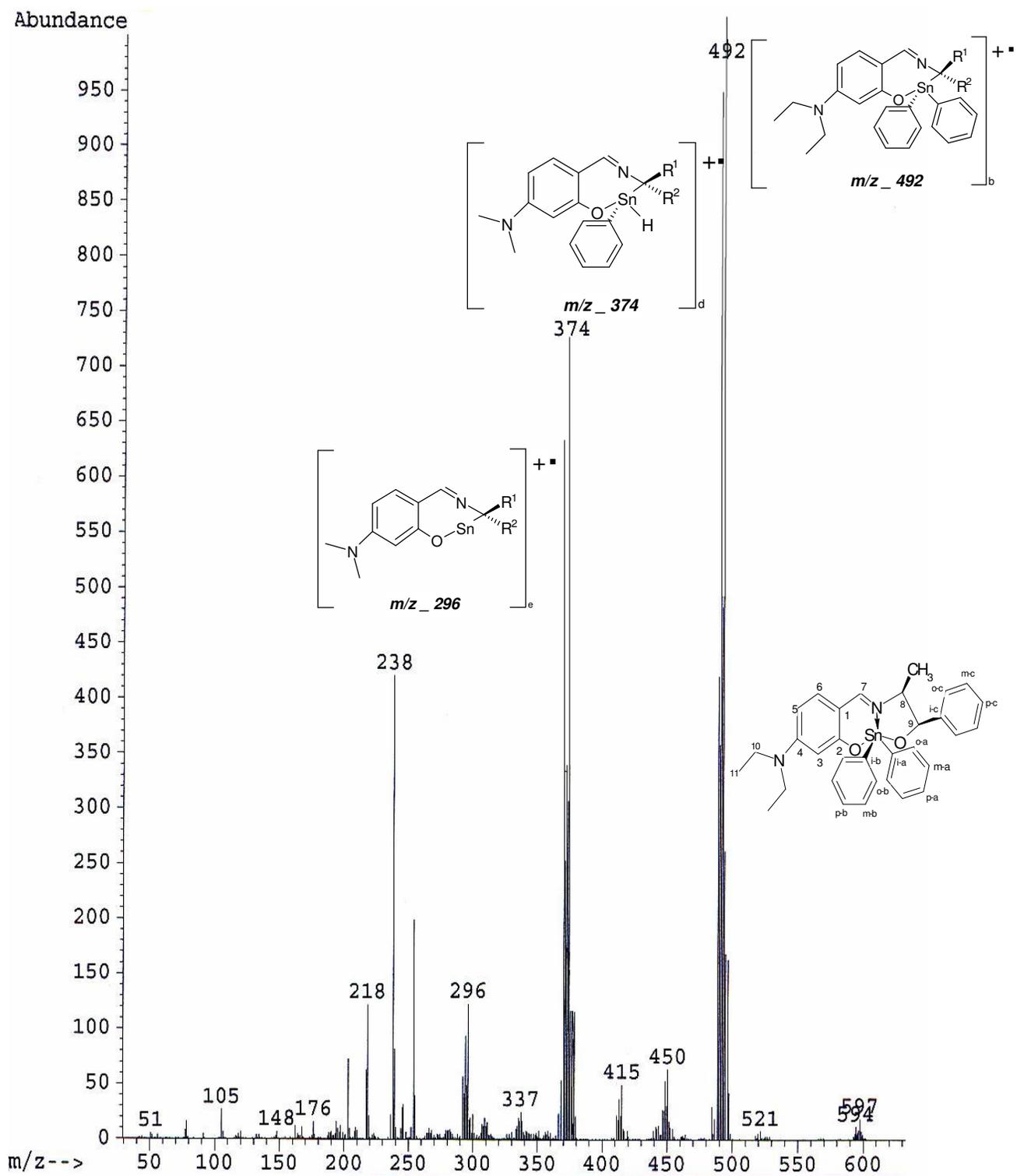
En la *figura 13* se muestra un espectro de RMN  $^{119}\text{Sn}$ . Este espectro es del compuesto (*4b*). En el espectro de RMN  $^{119}\text{Sn}$  se observa una señal en  $-334.3$  ppm y corresponde a un átomo de estaño pentacoordinado.

Los espectros de masas se determinaron a  $20\text{eV}$ , con el objetivo de observar el ion molecular de cada uno de los compuestos sintetizados, sin embargo, en todos los espectros no se observó el ión molecular, por lo que en todos los casos se observa el pico correspondiente a la pérdida de un  $\text{C}_7\text{H}_5$  en la parte del aminoalcohol (C-9 + grupo R), así como también las contribuciones isotópicas características del átomo de estaño. Después de esta fragmentación, se observa la pérdida de uno de los grupos fenilo, unidos al átomo metálico. Estas pérdidas se muestran en la *figura 14*.

Existen dos fragmentaciones características en los espectros, por ejemplo un pico de fragmentación es de  $m/z = 374$ , el otro pico es de  $m/z = 296$ . El primero de ellos se debe a la pérdida de un anillo aromático unido al átomo de estaño y dos metilenos del grupo dietilamino, además de la pérdida de (C-9, más el sustituyente  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^4$  unidos a él), el segundo pico corresponde a la pérdida del segundo fenilo, esta fragmentación se muestra en la *figura 15*.



**Figura 14.** Mecanismos de fragmentación propuesto para los compuestos **4a-4c**.



**Figura 15.** Espectro de masa para el compuesto **4b**.

Como ejemplo de la asignación de los compuestos *4a-4d*, se ha tomado al compuesto *4b*. En la *figura 16* se muestra un espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para este compuesto. En este espectro se puede observar una señal triple en 1.28 ppm y una cuádruple en 3.46 ppm correspondiente a metilos y metilenos del grupo dietilamino, además se puede apreciar una señal doble en 0.91 ppm para el metilo que se encuentra unido al carbono 8. Posteriormente se encuentran dos señales una doble de cuarteto seguida de una señal doble, la señal doble de cuarteto está en 3.68 ppm y corresponde a H-8, la señal doble (5.23 ppm) se debe a H-9. También se observa una señal doble de dobles en 6.14 ppm (H-5) con  $J = 2.2$  y 8.8 Hz, una señal doble en 6.25 ppm (H-3) con una constante de acoplamiento de  $J = 2.2$  Hz y otra doble en 6.91 ppm (H-6) con  $J = 8.8$  Hz debido al acoplamiento con H-5. A frecuencias altas se observa una señal múltiple en un intervalo de 7.30-7.48 ppm para los hidrógenos *meta* y *para* de los tres anillos presentes en la molécula. En 7.60 ppm se encuentra una señal doble correspondiente a H-*orto* 9-*Ph* con  $J = 7.5$  Hz. Posteriormente aparece una señal doble de dobles en 7.95 para H-*orto* *Ph-Sn*, la cual tiene una constante de  $J = 2.4$  Hz,  $J = 7.5$  Hz y  $J(^1\text{H}, ^{119}\text{Sn}) = 82.2$  Hz. En el espectro se localiza una señal simple que aparece en 8.08 ppm y que corresponde al hidrógeno imínico, H-7. Por otra parte, aparece una señal doble de dobles en 8.27 ppm con  $J = 1.1$  Hz,  $J = 7.9$  Hz y  $J(^1\text{H}, ^{119}\text{Sn}) = 83.2$  Hz y es para los hidrógenos H-*orto* *Ph-Sn*. Estas asignaciones fueron corroboradas utilizando un espectro de correlación hidrógeno-hidrógeno (COSY) en el que se observan las correlaciones de los hidrógenos que se encuentran acoplados.

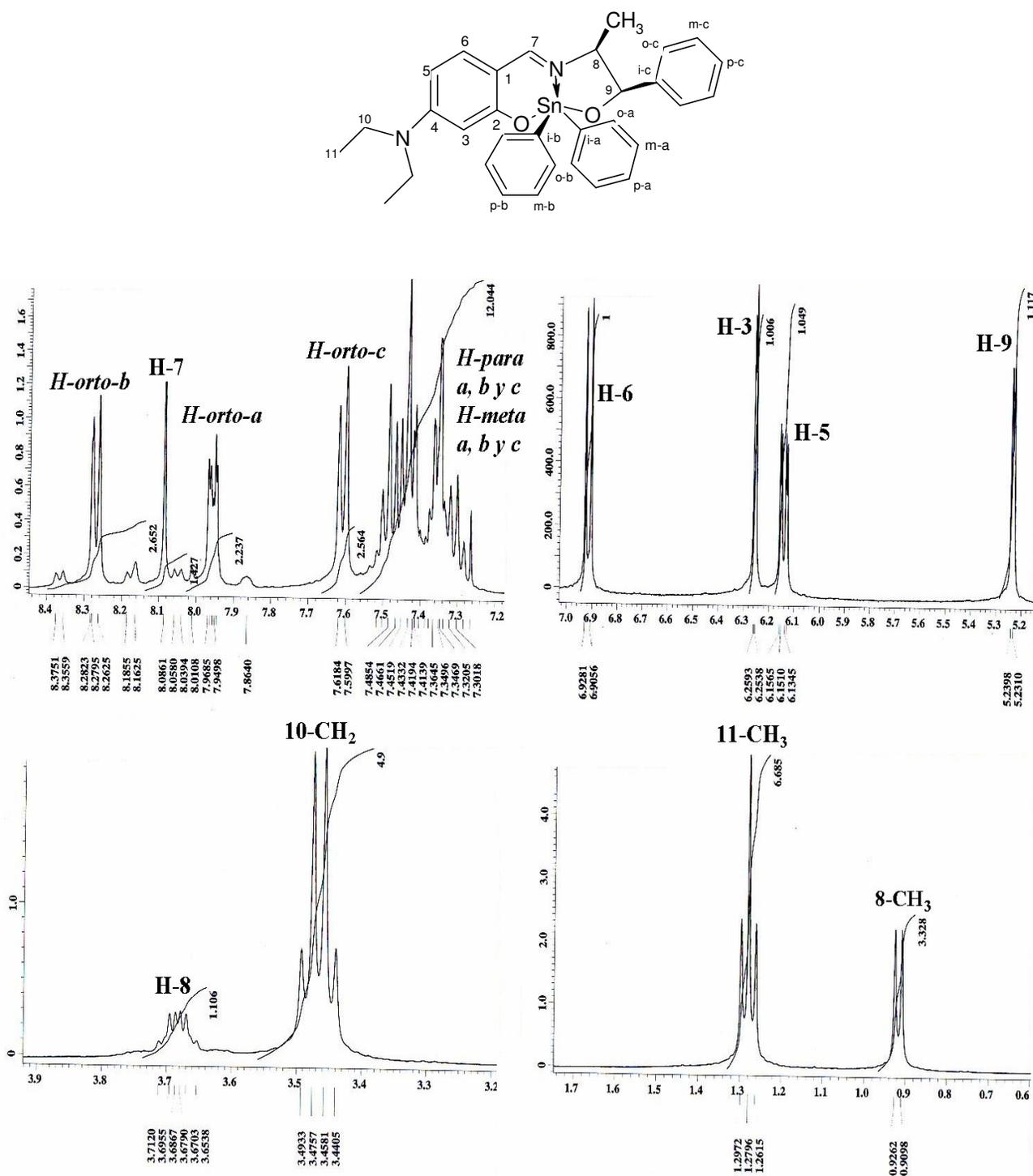
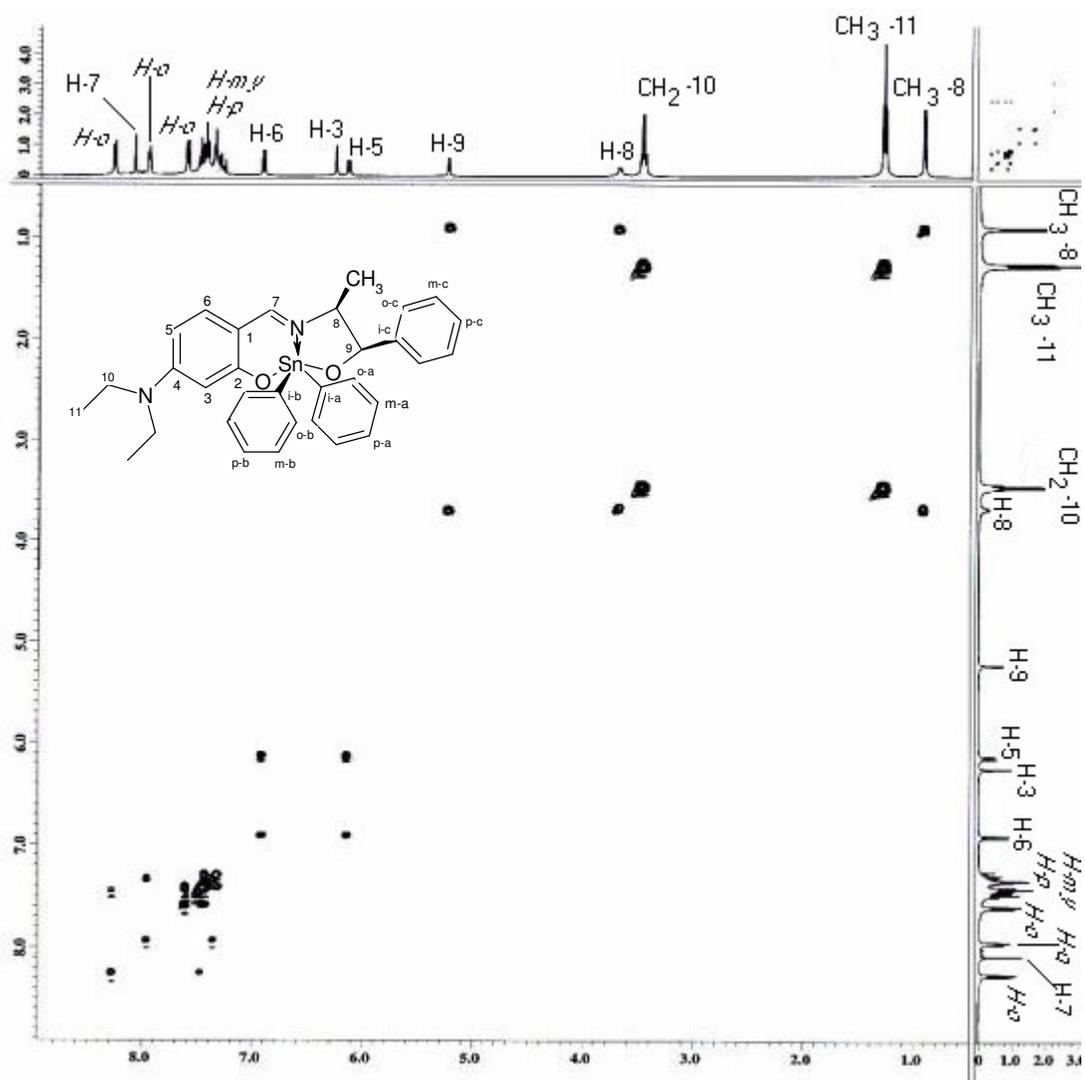


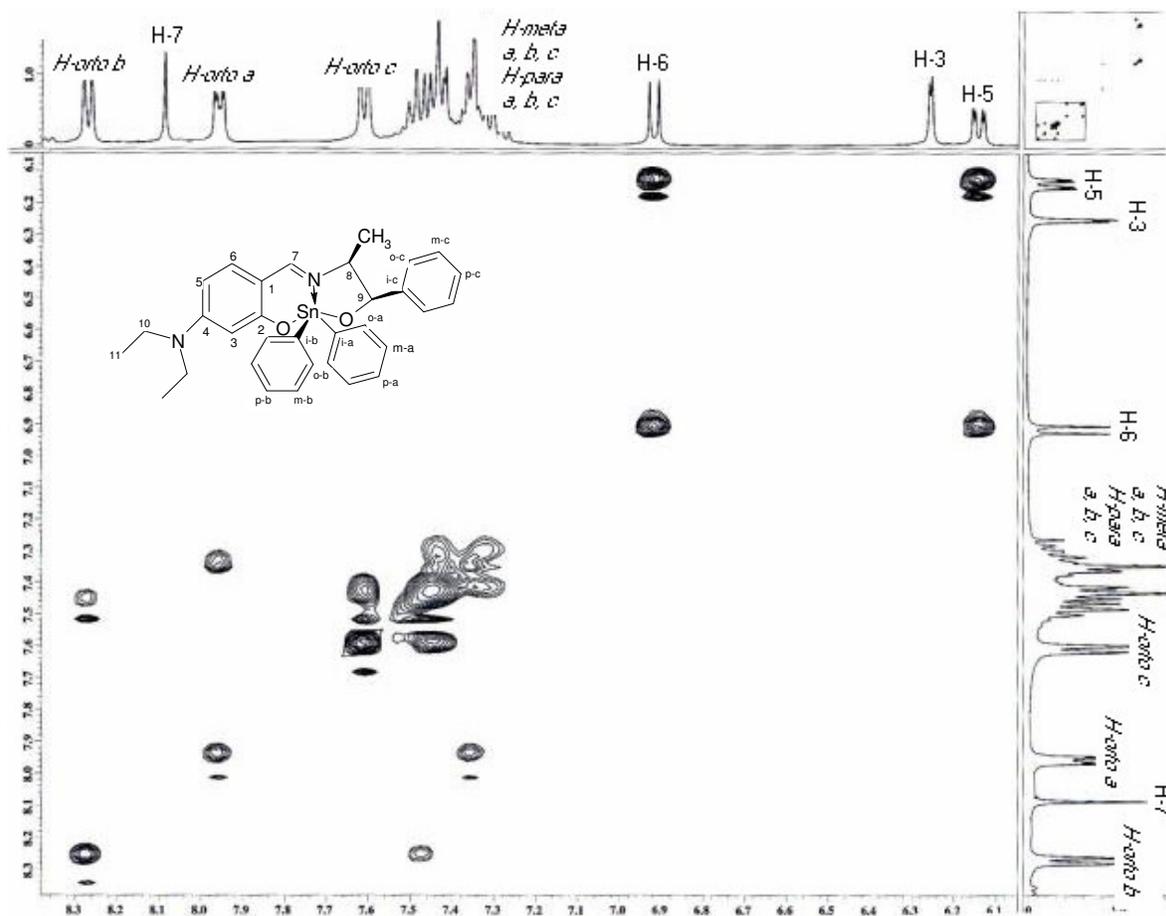
Figura 16. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **4b**.

En el espectro COSY en la parte alifática, se pueden observar la correlación entre las señales triple para CH<sub>3</sub>-11 y cuádruple para CH<sub>2</sub>-10. También las correlaciones entre doble de cuarteto de H-8, y la señal doble de 8-CH<sub>3</sub>.

En este mismo espectro, pero en la región aromática, *figura 17*, se observan las correlaciones que muestra la señal doble de dobles H-5 con la señal doble de H-6. Además se pueden observar las correlaciones para los hidrógenos faltantes de los anillos aromáticos, donde se puede diferenciar entre el fenilo unido a 9 y el fenilo unido al estaño.

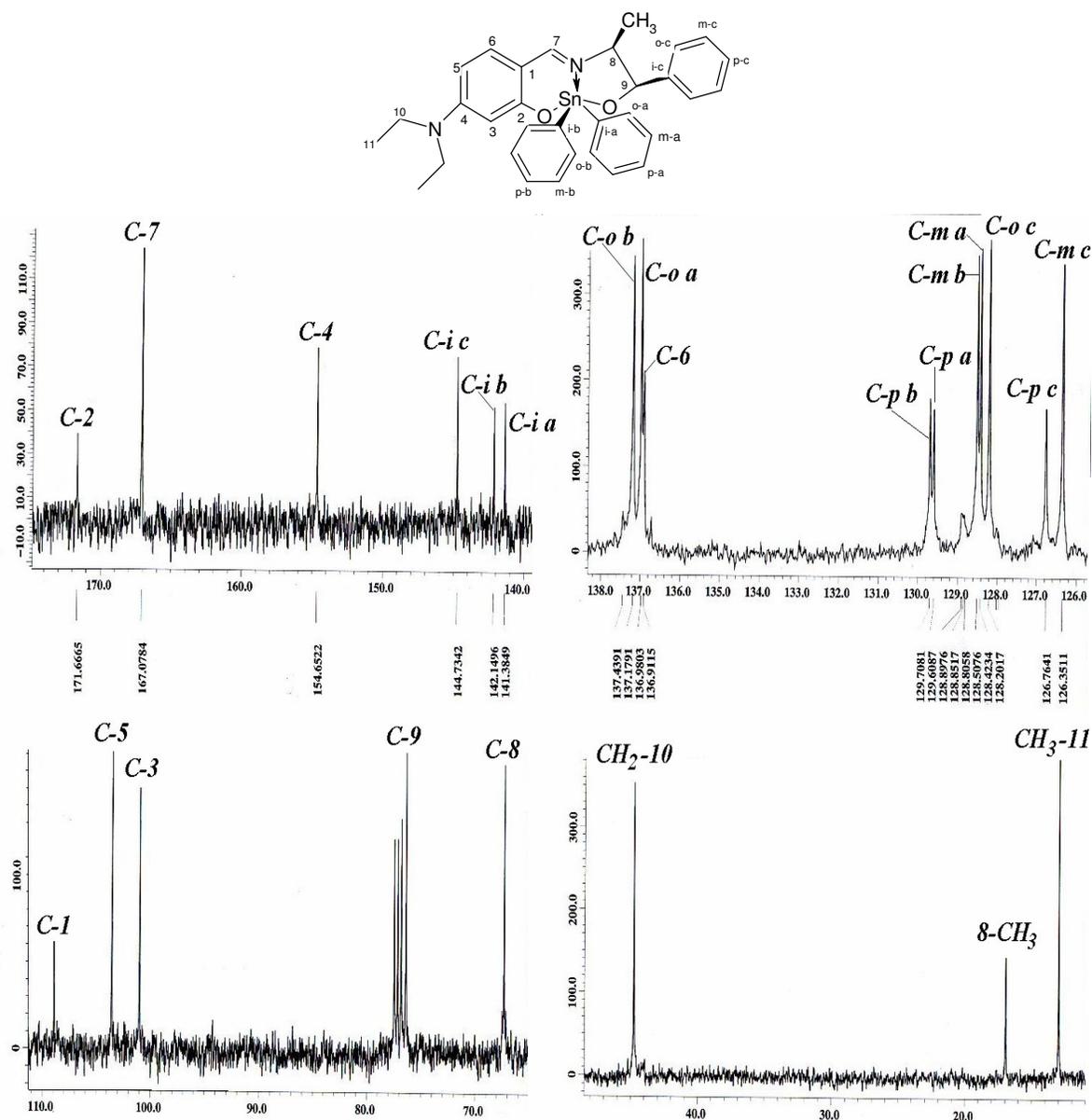


**Figura 17.** Espectro de correlación H-H (COSY) del compuesto **4b**.



**Figura 18.** Ampliación del espectro de correlación (COSY) del compuesto **4b**.

En la *figura 19*, se muestra el espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  también para el compuesto **4b**. En este espectro se puede observar las señales correspondientes a los carbonos aromáticos, las señales para los carbonos, C-2 y C-4 de este anillo aparecen en 171.7 ppm y 154.6 ppm, respectivamente, las señales para los carbonos C-1, C-5 y C-3 aparecen a frecuencias más bajas con respecto a los anteriores: 108.9 ppm, 103.6 ppm y 101.0 ppm respectivamente, además se observa la señal de C-6 desplazada en 136.9 ppm, también se puede observar la señal de C-7 (167.1 ppm) y que corresponde al carbón del grupo imínico. Los carbonos C-8 y C-9 se encuentra en 67.3 ppm y 76.4 ppm. Los metilos y los metilenos del grupo dietilamino se encuentran en  $\text{CH}_3$ -11 (12.9 ppm) y  $\text{CH}_2$ -10 (44.77 ppm). Entre estas dos señales se encuentra el metilo 8- $\text{CH}_3$  en 17.0 ppm.



**Figura 19.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del compuesto **4b**.

Se pueden observar las señales para los dos anillos aromáticos unidos al átomo de estaño. Las señales para los carbonos *ipso* se encuentran en: 141.4 ppm y 142.1 ppm, la señal para los carbonos *orto* aparecen en 137.0 ppm y 137.2 ppm, los carbonos *meta* aparecen 128.4 ppm y en 128.5 ppm, mientras que las señales para los carbonos *para* aparecen en 129.6 ppm y 129.7 ppm.

Por último los carbonos pertenecientes al anillo aromático unido a C-9, presenta la señal para los carbonos *orto* en 128.2 ppm, los carbonos *meta* están en 126.3 ppm y el carbono *para* en 126.8 ppm. El carbono *ipso* se encuentra en 144.7 ppm.

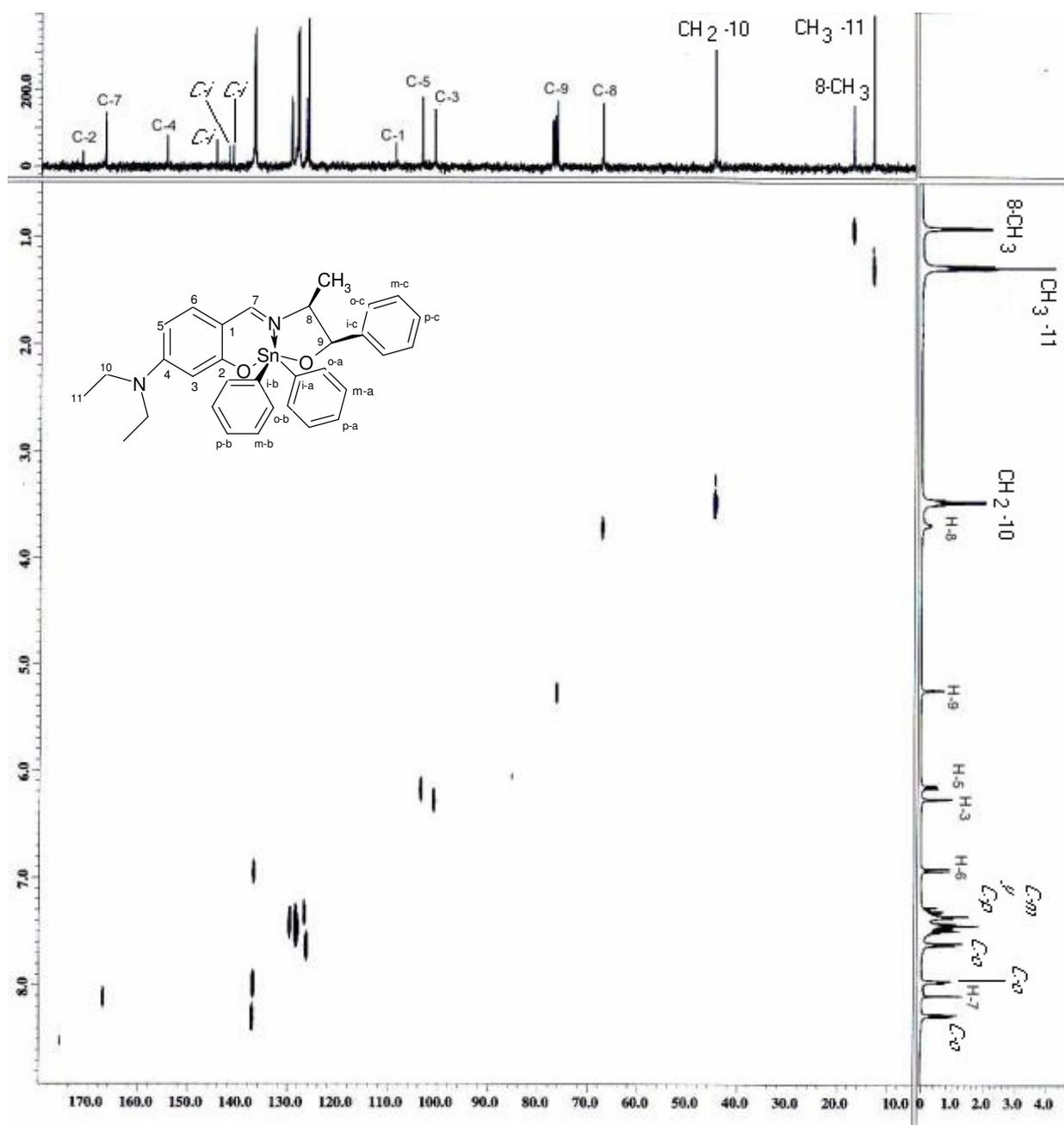
Para la asignación inequívoca de las señales del espectro de  $^{13}\text{C}$ , se realizó un espectro de RMN de correlación (HETCOR), *figura 20*.

En el espectro HETCOR se pueden observar las correlaciones de la señal de  $^{13}\text{C}$  con  $^1\text{H}$ . Por ejemplo, la correlación que existe entre la señal de RMN de  $^{13}\text{C}$  que aparece en 13.0 ppm y la señal triple del espectro de  $^1\text{H}$  que aparece en 1.28 ppm; esta correlación comprueba que la señal corresponde a los carbonos  $\text{CH}_3$ -11. De manera semejante, las señales de  $^{13}\text{C}$  asignadas a los carbonos  $\text{CH}_2$ -10 correlacionan con el cuarteto del espectro de  $^1\text{H}$  que aparecen 44.7 ppm y 3.46 ppm respectivamente. Así mismo se observa la correlación de  $8\text{-CH}_3$  (17.0 ppm) con la señal doble de  $^1\text{H}$  que aparece en 0.91 ppm.

Otra correlación es la que se observa entre la señal de RMN  $^{13}\text{C}$  que aparece en 67.3 ppm con una señal dq del espectro de RMN  $^1\text{H}$  que aparece en 3.68 ppm y que corresponde a C-8. En el caso de la señal C-9, también se observa una correlación con una señal doble del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en 5.23 ppm lo que comprueba su adecuada asignación.

Otro tipo de correlaciones que ayudaron a la asignación correcta de las señales de  $^{13}\text{C}$ , son las que se observan para el anillo aromático. En este espectro se observa la correlación que se da entre C-5 (103.6 ppm) y la señal doble de dobles (6.14 ppm); de igual manera, se observa la correlación del C-3 (101.0 ppm) y la señal doble en 6.25 ppm, así también la señal para C-6 (136.9 ppm) que fue asignada tomando en cuenta la correlación que presenta con la señal doble en el espectro de hidrógeno que aparece en 6.91 ppm.

En este espectro también se observan las correlaciones que ayudaron a la asignación de los anillos aromáticos enlazados al átomo de estaño, así como al anillo unido al carbono 9. En el se pueden observar cuatro correlaciones diferentes que permitieron distinguir entre los diferentes carbonos de los anillos. Finalmente, se puede observar la correlación que se da entre la señal asignada para C-7 (169.1 ppm) y la señal simple del espectro de hidrógeno que aparece en 8.08 ppm.



**Figura 20.** Espectro de correlación H-C (HETCOR) del compuesto **4b**.

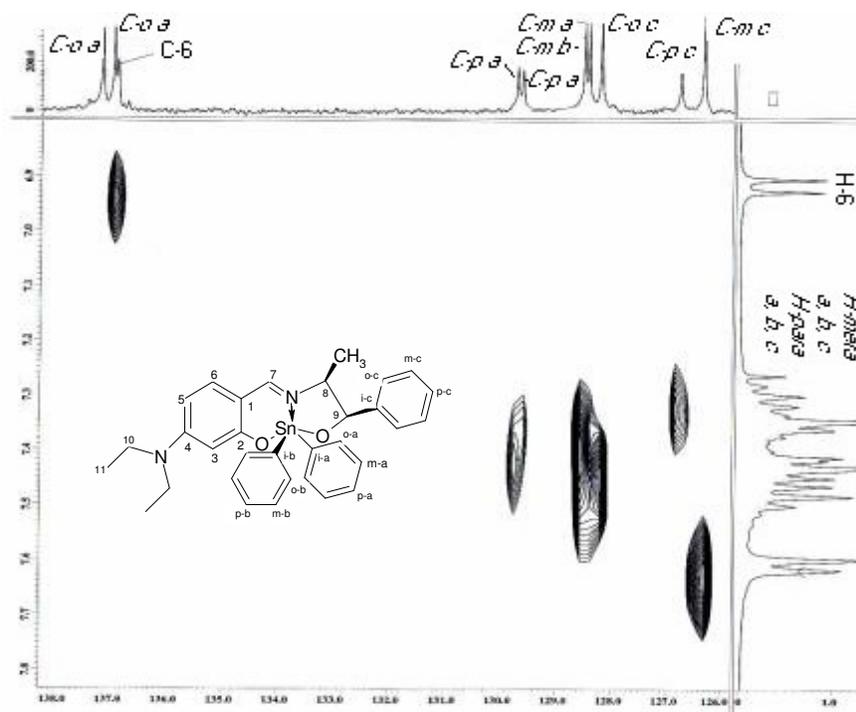
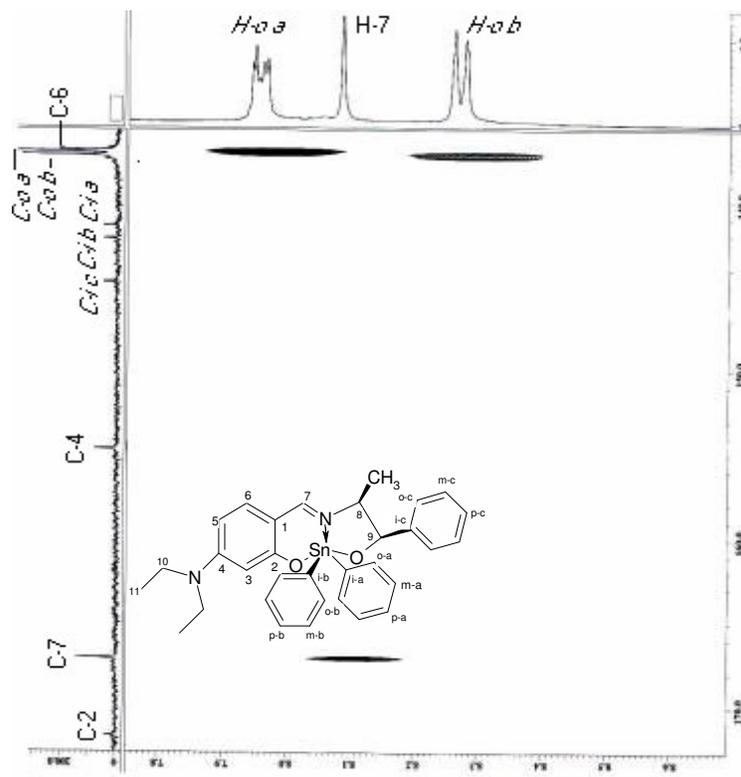


Figura 21. Ampliación del espectro de correlación H-C (HETCOR) del compuesto **4b**



En la espectroscopía de Infrarrojo se pueden observar las bandas características para este tipo de compuestos, que corresponden al grupo imino C=N. En la *tabla 8* se muestran las frecuencias a las que aparece esta banda y en la *figura 23* se observa el espectro de infrarrojo para el compuesto *4b*.

**Tabla 8.** Frecuencias obtenidas en espectroscopía de infrarrojo de los dobles enlaces C=N para los diferentes compuestos estánicos.

Compuesto	<i>4a</i>	<i>4b</i>	<i>4c</i>	<i>4d</i>
C=N(cm <sup>-1</sup> )	1590	1595	1591	1598

La caracterización por UV, muestra una banda en una longitud de onda ( $\lambda$ ) de 271.0-390.0 nm para los cuatro compuestos sintetizados. El coeficiente de absortividad molar ( $\epsilon$ ) para esta banda se observa en un intervalo de 40590-67600 dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. Este valor indica que las transiciones existentes en cada uno de los sistemas están fuertemente permitidas. En la *tabla 9*, se muestran los datos de espectroscopía de UV para los compuestos *4a-4d* y en la *figura 24* se encuentra el espectro de ultravioleta para el compuesto *4b*.

**Tabla 9.**  $\lambda$ (nm) y coeficientes de absortividad molar para los compuestos *4a-4d*.

Compuesto	<i>4a</i>	<i>4b</i>	<i>4c</i>	<i>4d</i>
$\lambda$ (nm)	349.0	385.0	390.0	271.0
$\epsilon$ (dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	49147	53006	67600	40590

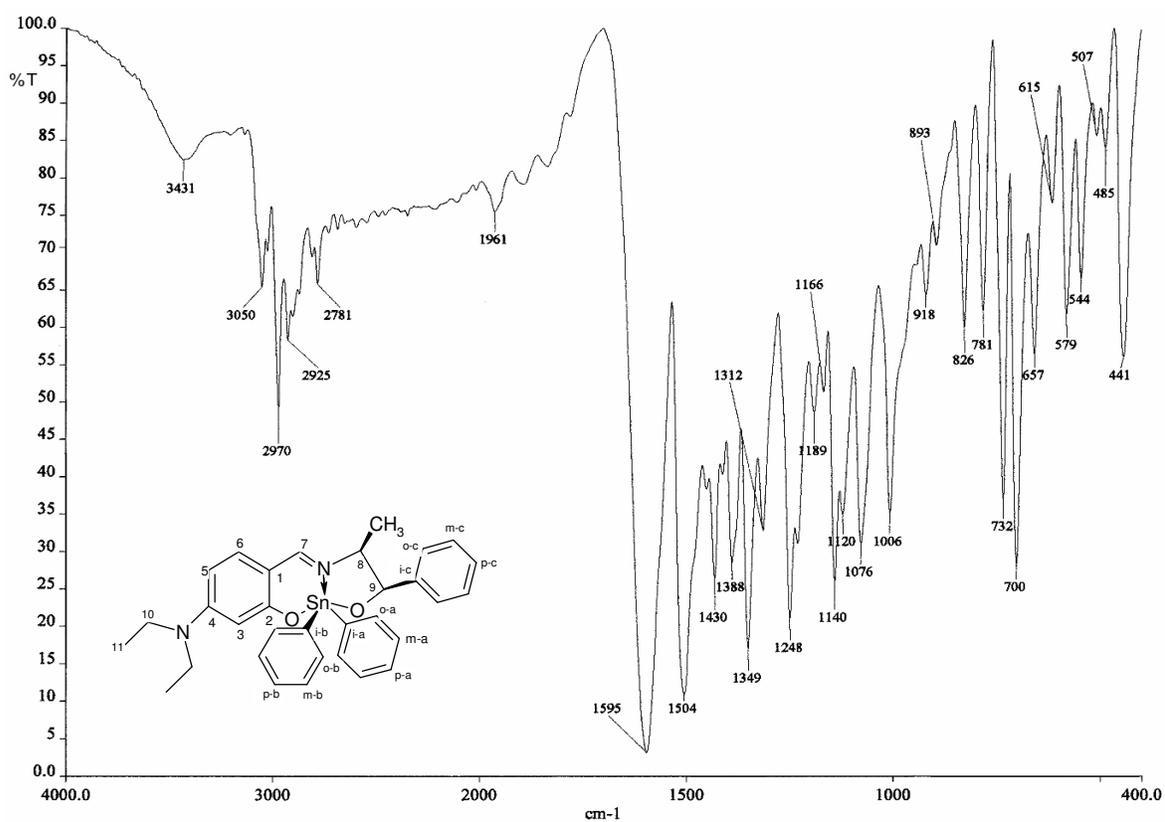


Figura 23. Espectro de Infrarrojo para el compuesto **4b**.

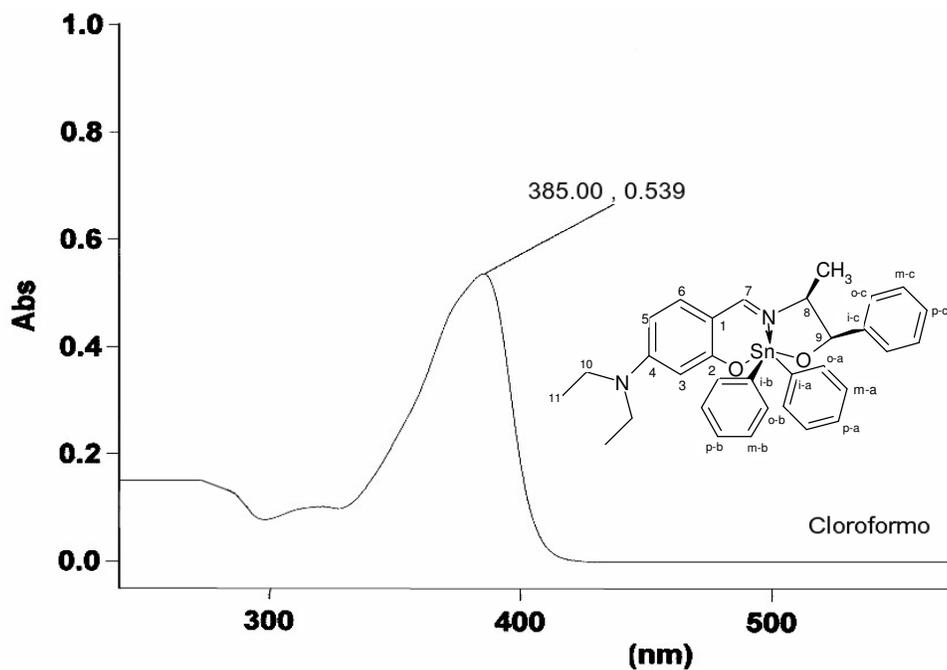


Figura 24. Espectro de ultravioleta para el compuesto **4b**.

### 4.3 Análisis por difracción de rayos-X para los compuestos 4a-4d.

Para los compuestos 4a-4d se realizó el análisis por difracción de rayos-X. Estos cuatro compuestos cristalizaron en los grupos espaciales no centrosimétricos  $P 2_12_12_1$ ,  $P 2_12_12_1$ ,  $P 2_1$  y  $P 2_1$  respectivamente. Las estructuras de rayos-X de los compuestos 4a-4d se muestran en la figura 25. En la tabla 10 se muestran los datos cristalográficos y en la tabla 11 se muestran las distancias y ángulos de enlace para los compuestos 4a-4d.

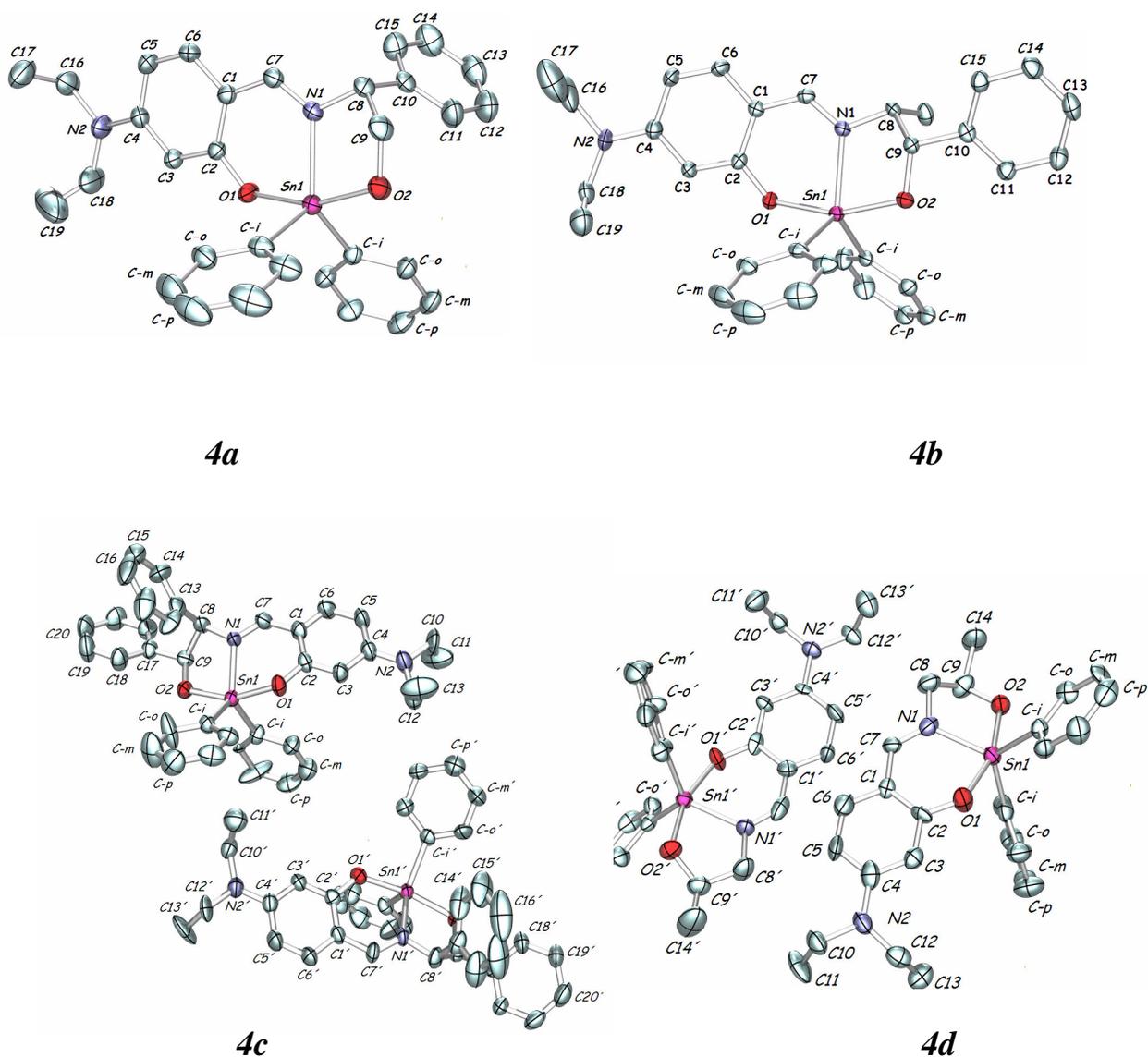


Figura 25. Diagramas Pov-Ray de las estructuras de rayos-X de los compuestos 4a-4d.

Tabla 10.- Datos cristalográficos de los compuestos 4a-4d.

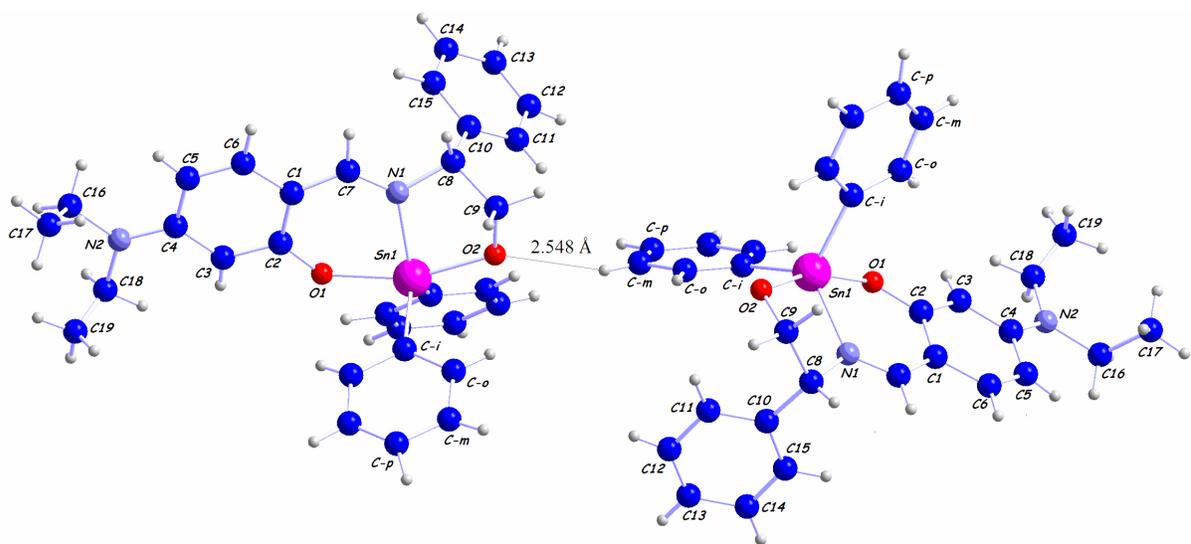
Compuesto	4a	4b	4c	4d
Fórmula Química	C <sub>31</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Sn	C <sub>32</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Sn	C <sub>37</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Sn	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Sn
Peso Molecular	583.30	597.30	660.18.37	521.24
Grupo Espacial	P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P 2 <sub>1</sub>	P 2 <sub>1</sub>
Sistema Cristalino	Ortorrómbico	Ortorrómbico	Monoclínico	Monoclínico
Tamaño del cristal (mm)	0.2 x 0.2 x 0.2	0.1 x 0.2 x 0.1	0.2 x 0.1 x 0.1	0.2 x 0.1 x 0.1
a (Å)	9.6852(2)	9.6646(2)	9.00120(10)	13.9367(2)
b (Å)	11.0095(2)	13.2648(2)	10.43280(10)	9.53210(10)
c (Å)	25.5677(5)	22.3780(5)	34.0273(3)	19.0348(3)
• •	90	90	90	90
∠ (°)	90	90	92.88	109.2210(10)
• •	90	90	90	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	2726.26(9)	2868.84(10)	3191.38(5)	2387.74(6)
Unidades por celda	4	4	4	4
δ <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.387	1.383	2.745	1.450
F(000)	1164	1224	1352	1014
Temperatura de medida (K)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Limites de ∅ (°)	3.68 a 27.49	3.45 a 27.48	3.95 a 27.46	3.62 a 27.49
No. de reflexiones colectadas	5894	6426	12734	9566
No. de reflexiones independientes	5868	6402	12724	9402
No. de reflexiones observadas, (F <sub>o</sub> ) <sup>2</sup> > 4σ(F <sub>o</sub> ) <sup>2</sup>	5217	5539	11151	7972
R = Σ F <sub>o</sub> -  F <sub>c</sub>    / Σ F <sub>o</sub>	0.0312	0.0363	0.0632	0.0352
wR2 = [Σw( F <sub>o</sub> -  F <sub>c</sub>   ) <sup>2</sup> / ΣwF <sub>o</sub> <sup>2</sup> ] <sup>1/2</sup> , w = 1/σ <sup>2</sup>	0.0660	0.0628	0.1595	0.0656
GOOF	1.023	1.069	1.122	1.025
No. de Parámetros	390	435	638	488
Max • Ó	0.000	0.001	0.001	0.002
Δρ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	-0.288	-0.479	-1.220	-0.428
Δρ <sub>max</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	0.334	0.575	2.524	0.661
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.964	0.921	0.835	1.094

**Tabla 11.** Distancias de enlace (Å), ángulos de enlace (°) y ángulos diedros (°) para los compuestos **4a-4d**.

Compuesto	<b>4a</b>	<b>4b</b>	<b>4c</b>	<b>4c'</b>	<b>4d</b>	<b>4d'</b>
Distancias de enlace (Å)						
N(1)-Sn(1)	2.152(3)	2.143(3)	2.153(8)	2.153(8)	2.157(6)	2.154(5)
N(1)-C(7)	1.299(5)	1.297(5)	1.316(12)	1.311(13)	1.295(10)	1.307(9)
N(1)-C(8)	1.483(5)	1.469(5)	1.460(12)	1.464(12)	1.470(9)	1.466(8)
Sn(1)-C( <i>i</i> )	2.133(4)	2.129(4)	2.146(5)	2.131(5)	2.137(4)	2.128(4)
Sn(1)-C( <i>i</i> )	2.127(4)	2.124(4)	2.160(5)	2.182(4)	2.144(3)	2.142(4)
Sn(1)-O(1)	2.115(3)	2.121(3)	2.107(7)	2.112(7)	2.123(5)	2.113(5)
Sn(1)-O(2)	2.045(3)	2.072(3)	2.065(6)	2.053(7)	2.043(4)	2.046(4)
C(7)-C(1)	1.412(6)	1.425(6)	1.455(10)	1.436(12)	1.461(8)	1.435(7)
O(1)-C(2)	1.314(4)	1.326(5)	1.338(8)	1.359(8)	1.367(6)	1.317(7)
O(2)-C(9)	1.411(5)	1.401(5)	1.408(13)	1.394(12)	1.403(6)	1.408(7)
N(2)-C(22)	1.460(7)	1.439(7)	1.452(15)	1.431(16)	1.459(12)	1.475(12)
Ángulos de enlace (°)						
N(1)-Sn(1)-O(1)	82.83(11)	82.85(12)	82.1(3)	82.5(3)	83.1(2)	82.5(2)
N(1)-Sn(1)-C( <i>i</i> )	116.53(14)	117.71(16)	112.7(3)	114.4(3)	118.3(3)	118.0(3)
N(1)-Sn(1)-C( <i>i</i> )	123.63(13)	120.37(14)	128.04(3)	126.9(4)	119.5(2)	119.1(2)
N(1)-Sn(1)-O(2)	78.86(12)	78.86(12)	78.0(3)	77.7(3)	78.1(2)	78.7(2)
O(1)-Sn(1)-C( <i>i</i> )	94.31(15)	93.17(16)	95.4(3)	96.1(3)	94.3(2)	92.8(2)
O(1)-Sn(1)-C( <i>i</i> )	90.78(13)	91.98(14)	91.1(3)	91.0(3)	90.5(2)	91.8(2)
O(1)-Sn(1)-O(2)	161.43(10)	161.70(11)	158.5(3)	158.7(3)	161.12(19)	161.09(19)
C( <i>i</i> )-Sn(1)-C( <i>i</i> )	119.73(14)	121.89(15)	119.3(3)	118.7(3)	122.2(2)	122.8(2)
C( <i>i</i> )-Sn(1)-O(2)	96.56(16)	95.93(16)	94.9(3)	94.9(3)	95.9(2)	94.8(2)
C( <i>i</i> )-Sn(1)-O(2)	96.79(13)	96.60(14)	99.6(3)	98.9(3)	97.4(3)	98.5(2)
O(1)-C(2)-C(1)	122.3(3)	122.0(4)	122.7(5)	124.0(5)	121.0(3)	123.8(4)
C(1)-C(7)-N(1)	127.2(4)	127.4(4)	124.5(10)	128.0(9)	129.6(6)	125.6(6)
Ángulos diedros (°)						
O(1)-Sn(1)-C( <i>i</i> )-C( <i>o</i> )	179.1(4)	-173.1(4)	-169.6(5)	-174.2(5)	174.9(2)	143.8(3)
O(1)-Sn(1)-C( <i>i</i> )-C( <i>o</i> )	1.1(4)	12.8(3)	15.3(5)	10.4(4)	-5.1(2)	-38.9(3)
O(2)-Sn(1)-C( <i>i</i> )-C( <i>o</i> )	2.5(3)	27.7(4)	-5.0(5)	-9.3(5)	12.1(2)	-20.4(4)
O(2)-Sn(1)-C( <i>i</i> )-C( <i>o</i> )	179.0(3)	-150.9(4)	179.8(5)	175.3(4)	-167.9(2)	157.0(3)
Desv. Del plano principal (Å)						
Plano: C(1)-C(7)-N(1)-Sn(1)-O(1)-C(2)	(Sn) -0.152	(O1) -0.263	(Sn) -0.227	(O3) 0.287	(O1) 0.222	(O3) 0.227
Plano: B(1)-N(1)-C(8)-C(9)-O(2)	(C9) 0.275	(C9) 0.285	(C9) -0.259	(C46) -0.283	(C9) -0.296	(C35) -0.227

La conformación que presentan las moléculas en el anillo de cinco miembros en *4a-4d* es de sobre. Las distancias de enlace de coordinación N•Sn para *4a-4d* son 2.143(3), 2.152(3), [2.157(6) y 2.154(5)] y [2.153(8) y 2.153(8)] Å, respectivamente, en donde *4c* y *4d* presentan dos moléculas dentro de la unidad asimétrica.

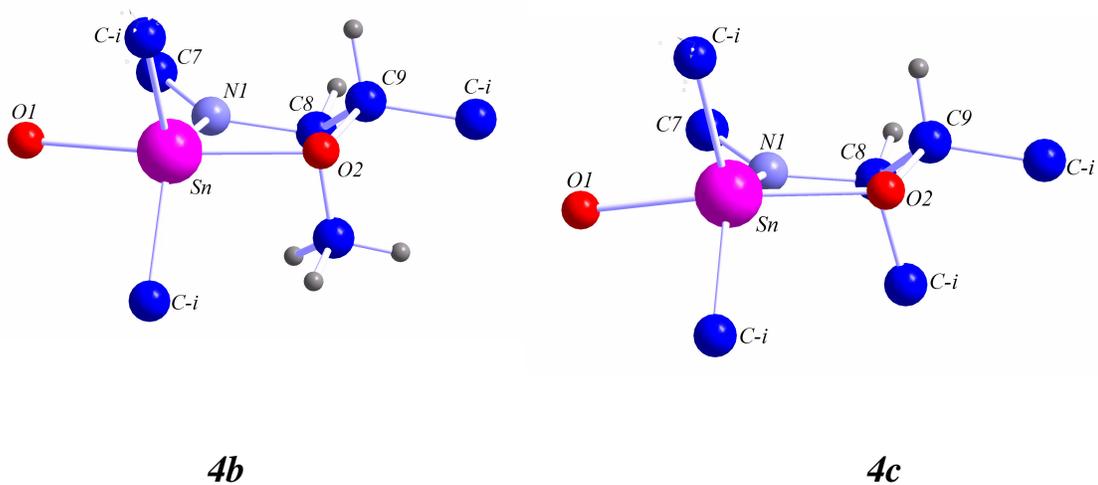
El compuesto *4a* presenta interacciones intermoleculares débiles<sup>31</sup> entre los átomos O2–Hm con una distancia de 2.548 Å menor a la suma de los radios de van der Walls y un ángulo entre los átomos O2–Hm–Cm de 153.9° figura 26.



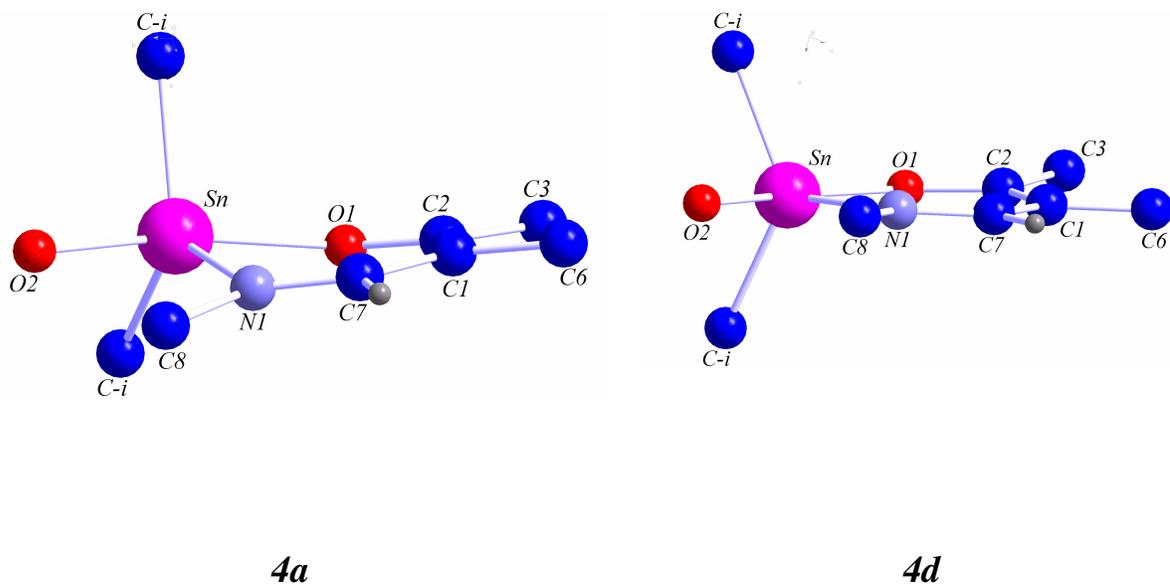
**Figura 26.-** Interacción intermolecular débil en el compuesto *4a*

Los ángulos de enlace alrededor del átomo de estaño para los compuestos *4a-4d* se encuentran en el intervalo de 77.7(3)° a 161.70(11)° (tabla 10), en donde los ángulos más pequeños corresponden, en todos los casos, cuando O1 u O2 se encuentran en un extremo. La geometría de los átomos de estaño en los compuestos *4a-4d* es de bipirámide trigonal distorsionada, en donde las posiciones axiales las ocupan los átomos de oxígeno con valores del ángulo entre los átomos O(1)-Sn(1)-O(2) de 161.70(11)°, 161.43(10)°, [161.12(19)° y 161.09(19)°] y [158.5(3)° y 158.7(3)°] para *4a-4d* respectivamente, y los átomos que ocupan las posiciones ecuatoriales son C(10), C(16) y N(1). El valor promedio de los ángulos de enlace en los anillos de cinco miembros son 103.35°, 103.77°, [103.79° y

104.84°] y [103.83° y 104.43°] para *4a-4d*, respectivamente. Estos resultados muestran la alta tensión anular presente en este anillo de seis miembros. Las desviaciones del átomo de estaño del plano principal formado por los átomos que conforman el anillo de seis miembros C(2)-C(1)-C(7)-N(1)-Sn(1)-O(1) in *4a-4d* son (O1) -0.263, (Sn1) -0.152, [(O1) 0.222 y (O3) 0.227] y [(Sn2) -0.227 y (O3) 0.287] Å para *4a-4d*, respectivamente, mostrando que la desviación del átomo de estaño es menor en el caso del compuesto *4a*, en donde se tiene un grupo fenilo sobre el carbono alifático alfa al nitrógeno. Los ángulos diedros en el fragmento O1-Sn1-Ci-Co en los compuestos *4a-4d* son 12.8(3)°, 1.1(4)°, [-5.1(2)° y -38.9(3)°] y [15.3(5)° y 10.4(4)°], lo cual indica una conformación *casieclipsada* en ese fragmento. En la *figura 27* se muestran las conformaciones de sobre en el anillo de cinco miembros en los compuestos *4b* y *4c* en el estado cristalino, en donde el átomo que está fuera del plano del anillo de cinco miembros es el carbono 9 en todos los casos. Los anillos de seis miembros son casi planos, sólo con un átomo ligeramente desviado como se observa en la *figura 28*.

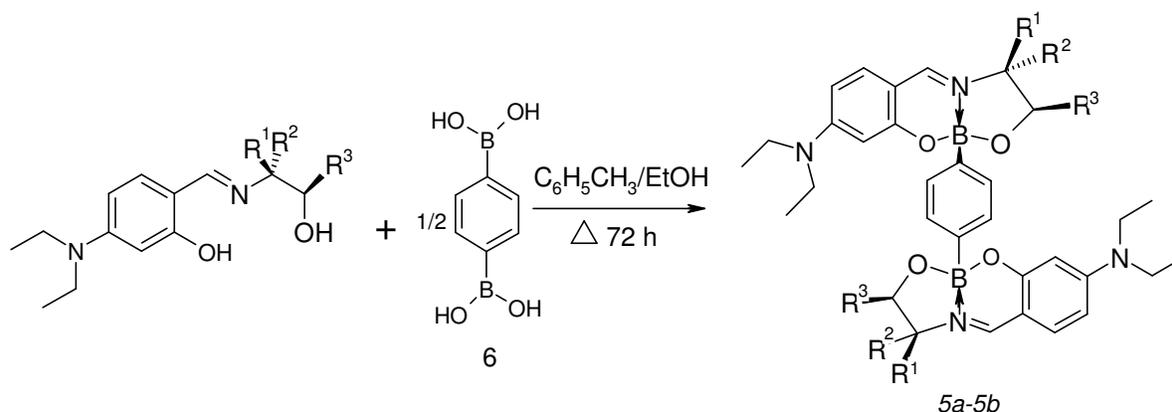


**Figura 27.** Conformación de sobre en el estado cristalino de los compuestos **4b** y **4c**.



**Figura 28.** Conformación planar en los anillos de seis miembros en los compuestos **4a** y **4d**.

#### 4.4 Análisis y discusión de resultados de los compuestos bisboronatos 5a-5b.



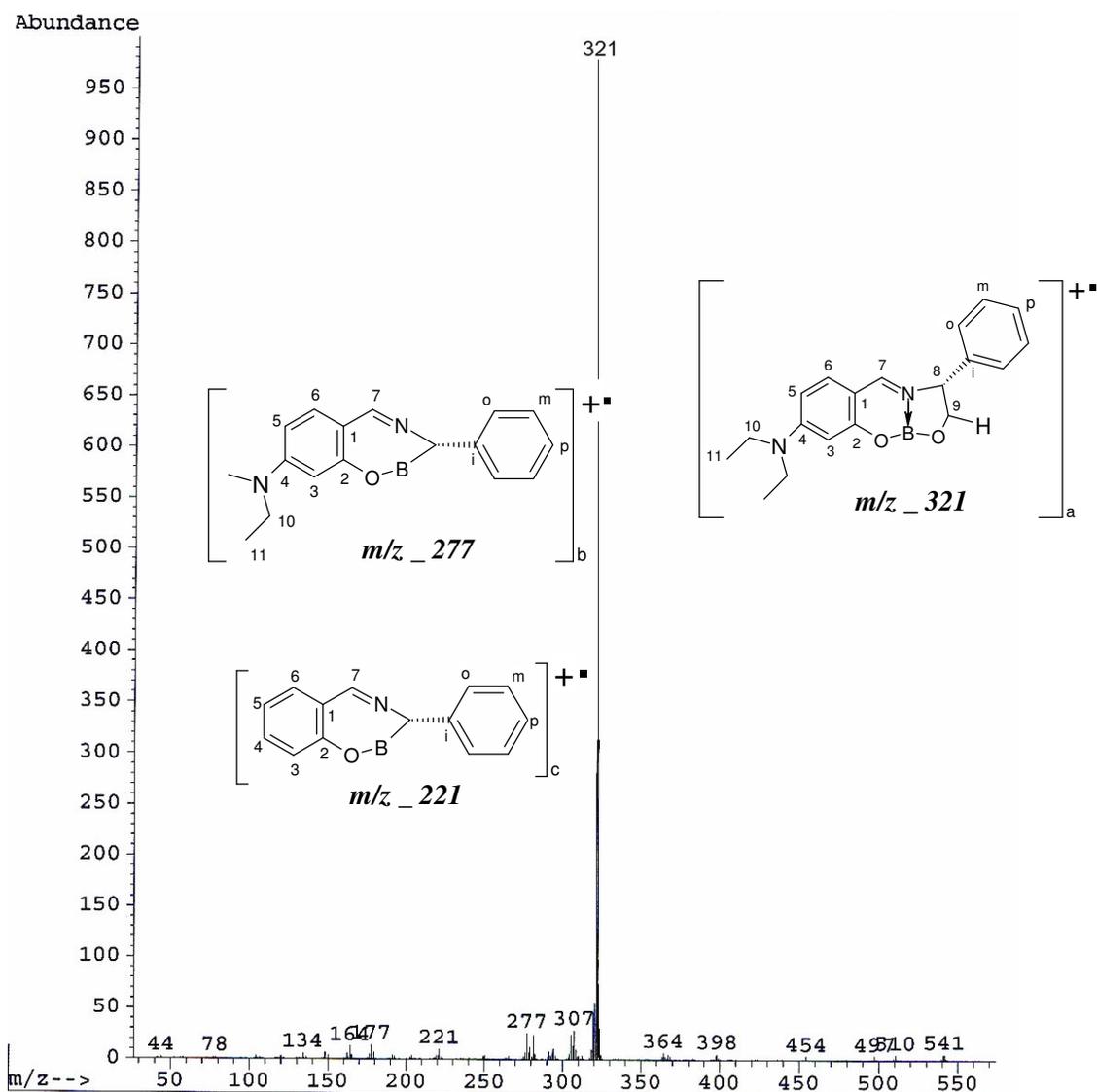
Compuesto	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
5a	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
5b	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

**Esquema 12.** Ruta de síntesis para los compuestos 5a-5b.

La manera de obtención de los compuestos 5a-5b fue hacer reaccionar los ligandos 3a-3d obtenidos con anterioridad con el ácido 1,4-fenilendiborónico bajo reflujo en tolueno (90%)/etanol (10%) por 6 días. Los productos se obtuvieron en rendimientos buenos, por filtración del sólido formado después de enfriar a temperatura ambiente. Aunque el disolvente filtrado se evaporó a presión reducida para asegurar que el producto formado se pudiese obtener completamente. Es importante hacer notar que si la reacción de condensación se realiza en un solo paso de las tres materias primas iniciales bajo reflujo en tolueno/etanol, se obtienen los mismos resultados al igual que si la reacción se lleva a cabo en dos pasos.

Existen reportados procedimientos similares para estos tipos de compuestos (boronatos monoméricos) utilizando como disolvente ácido acético glacial. Los tiempos de reacción son más cortos ya que el ácido acético cataliza la reacción, pero el inconveniente que presentaron nuestros compuestos utilizando este ácido como disolvente fue que nuestros productos resultaron ser poco solubles en disolventes orgánicos comunes, por lo que no fue posible realizar esta metodología para la obtención de nuestros compuestos.

Al analizar las características espectroscópicas de los compuestos se observa que el patrón de fragmentación en espectrometría de masas es similar en los dos compuestos, primero se pierde la mitad de la molécula incluido el anillo central quedando la molécula a la mitad a partir del boro, esto ocurre en ambos compuestos, pero generalmente las fragmentaciones subsecuentes se dan en función de la sustitución sobre el aminoalcohol, perdiendo el metilo y el fenilo unidos a él, posteriormente se pierden los carbonos unidos al grupo dietilamino, esto sucede gradualmente hasta que se pierde totalmente el sustituyente dietilamino.



**Figura 29.** Espectro de masas del compuesto **5a**.

Para los compuestos *5a* y *5b* los datos de RMN de  $^1\text{H}$  se encuentran resumidos en la *tabla 12*, mientras que en la *tabla 13*, se resumen los datos de RMN de  $^{13}\text{C}$  y en la *tabla 14* se tienen los datos de RMN de  $^{11}\text{B}$ .

En la región aromática se observa una señal simple para H-3 y una doble para H-5 con desplazamientos a frecuencias bajas 6.29 ppm y con un intervalo de 6.12-6.14 ppm respectivamente, debido a la protección por efecto de resonancia por parte del grupo dietilamino y el oxígeno. En el mismo sistema se observa el H-6 con señales dobles, sus desplazamientos están a frecuencias altas entre 6.90-7.03 ppm, debido a un efecto de desprotección.

Los protones H-8, H-9 se modifican en función de la sustitución, además que uno se encuentra unido a nitrógeno y el otro a oxígeno. Por lo que H-9 está desplazado hacia campos mayores y H-8 está menos desplazado en ambos casos. Los grupos metilos del sustituyente dietilamino aparecen en el intervalo de 1.20-1.22 ppm presentando una señal triple y los metilenos en el mismo sustituyente aparecen en un intervalo de 3.36-4.41 ppm, dando una señal cuádruple. Por otra parte, se puede observar una señal simple (*5a*) y una múltiple (*5b*) en un intervalo de 7.18-7.49 ppm correspondiente al protón imínico (H-7) el cual siempre aparece en campos altos.

El espectro de correlación COSY permitió la asignación inequívoca en cada espectro, ya que se puede distinguir perfectamente los correspondientes sistemas aromáticos presentes en la molécula.

**Tabla 12.** Datos de RMN de  $^1\text{H}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), ( $\delta$ (ppm))(J)(Hz). Para compuestos **5a-5b**

Compuesto	$\text{CH}_3$ -11	$\text{CH}_2$ -10	8- $\text{CH}_3$	H-3	H-5	H-6	H-7	H-8a	H-9a	H-9b
<b>5a</b>	1.20 t, 6H, J= 7.0 Hz	3.36 4H, q, J = 7.0 Hz		6.29 1H, s,	6.14 1H, d, J = 2.2 Hz,	6.90 1H, d, J =9.0 Hz	7.18-7.50 7H, m	5.1 1H, t, J = 8.1 Hz	4.0 1H, t, J = 7.2 Hz	4.42 1H, t, J = 7.1 Hz
<b>5b</b>	1.22 t, 6H, J = 7.0 Hz	3.41 4H, q, J = 7.0 Hz	12.69 d, 3H, J =6.5 Hz	6.29 1H, s	6.12 1H, d, J = 2.2 Hz	7.03 1H, d, J = 8.8 Hz	7.49 1H, s	4.53 1H, m	5.34 1H, d, J = 3.5 Hz	

**5a:** 7.18-7.5 (7H, m, H-7, H-orto, H-meta, H-para), **5b:** 7.19-7.31(6H, m, H-orto, H-meta, H-para, H-orto)

**Tabla 13.** Datos de RMN de  $^{13}\text{C}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$ (ppm)). Para compuestos **5a-5b**.

Compuesto	$\text{CH}_3$ -11	$\text{CH}_2$ -10	C-9	C-8	C-3	C-5	C-1	C-6	C-4	C-7	C-2	8- $\text{CH}_3$
<b>5a</b>	12.88	44.92	71.04	65.76	99.37	104.64	108.40	132.62	155.07	153.42	162.67	
<b>5b</b>	12.87	44.80	79.79	58.60	99.39	103.16	107.57	132.70	155.12	152.02	162.36	12.68

**5a:** 125.48 (C-para), 128.41(C-orto), 129.44 ( C-meta), 130.62 (C-orto), 134.30(C-ipso), **5b:** 126.65(C-para), 127.16(C-orto), 127.99(C-meta), 130.57(C-orto), 141.44(C-ipso).

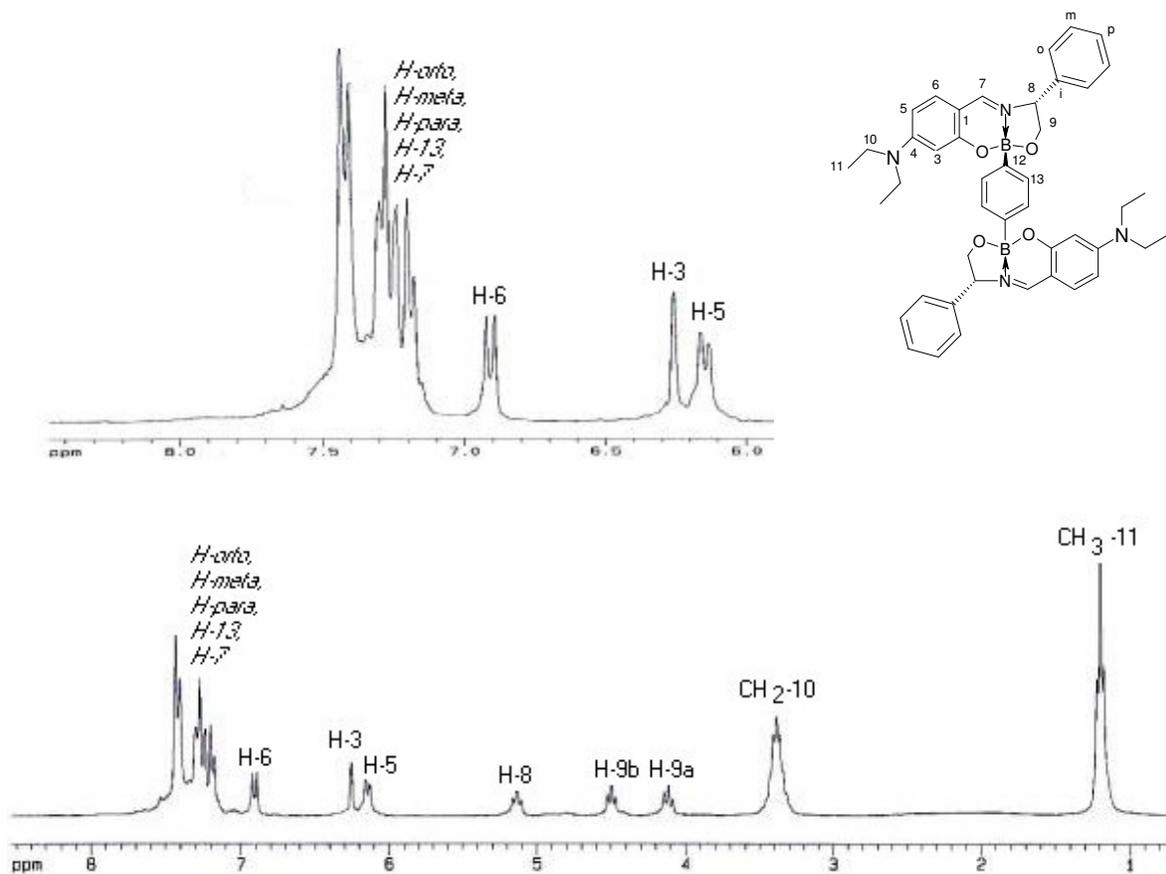
En RMN de  $^{13}\text{C}$  (*tabla 13*) se puede observar que las señales de los carbonos imínicos C-7 aparecen entre 152.0-153.4 ppm. Los siguientes carbonos tienen un desplazamiento de C-3 en un intervalo de (99.3-99.4 ppm), C-5 en un intervalo de (103.1-104.6 ppm), C-1 en un intervalo de (107.5-108.4 ppm). En este anillo también se encuentra el C-6 (132.6-132.7 ppm) que a diferencia de los anteriores se encontrara mas desplazado por que esta desprotegido. Para los carbonos C-8 (58.6-65.7 ppm), C-9 (71.0-79.7 ppm), los desplazamientos químicos varían según la sustitución que tenga el aminoalcohol, ya que si comparamos la sustitución de un fenilo con un metilo por ejemplo, el fenilo desplaza al carbono hacia frecuencias mayores. Además que estos carbonos están unidos a un nitrógeno y oxígeno lo cuál también afecta su desplazamiento hacia frecuencias altas en carbonos alifáticos.

La asignación en el anillo que está como sustituyente en el aminoalcohol, se hizo basándose en la correlación heteronuclear (HECTOR), estos espectros permitieron asignar las señales de los carbonos de los sistemas presentes, así se observa la correlación de H-*orto*, H-*para*, H-*meta* con los C-*orto*, C-*meta* y C-*para* y en el anillo donde se encuentra el sustituyente dietilamino, H-3, H-5 y H-6 con los C-3, C-5 y C-6.

Para los carbonos cuaternarios, C-1, C-2, C-4, C-10 se utilizó el espectro APT para observar la posición en que se encuentra estas señales ya que estas se observan en diferente fase (hacia abajo). El espectro HETCOR sirve para que se puedan diferenciar los anillos presentes en la estructura molecular de los compuestos, aunque en este caso no se observa muy detenidamente y la asignación del carbono será el que ayudara a definir por completo los sistemas.

Como ejemplo se muestra el del compuesto *5a*. En la *figura 30* se muestra un espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para *5a*. En este espectro se puede observar una señal triple en 1.20 ppm y una cuádruple en 3.36 ppm correspondiente a los hidrógenos de metilos y metilenos del grupo dietilamino. Posteriormente se encuentran tres señales triples, las cuales corresponden a H-9a (4.00 ppm), H-9b (4.42 ppm), H-8 (5.1 ppm). También se observa una señal simple en 6.29 ppm (H-3), una simple en 6.14 ppm (H-5) con una constante de  $J = 2.2$  Hz y otra doble en 6.90 ppm (H-6) con  $J = 9.0$  Hz debido al acoplamiento con H-5.

A frecuencias altas se observa una señal múltiple de 7.1-7.50 ppm para los hidrógenos *orto*, *meta* y *para* de los anillos faltantes por describir presentes en la molécula, además del protón imínico H-7.



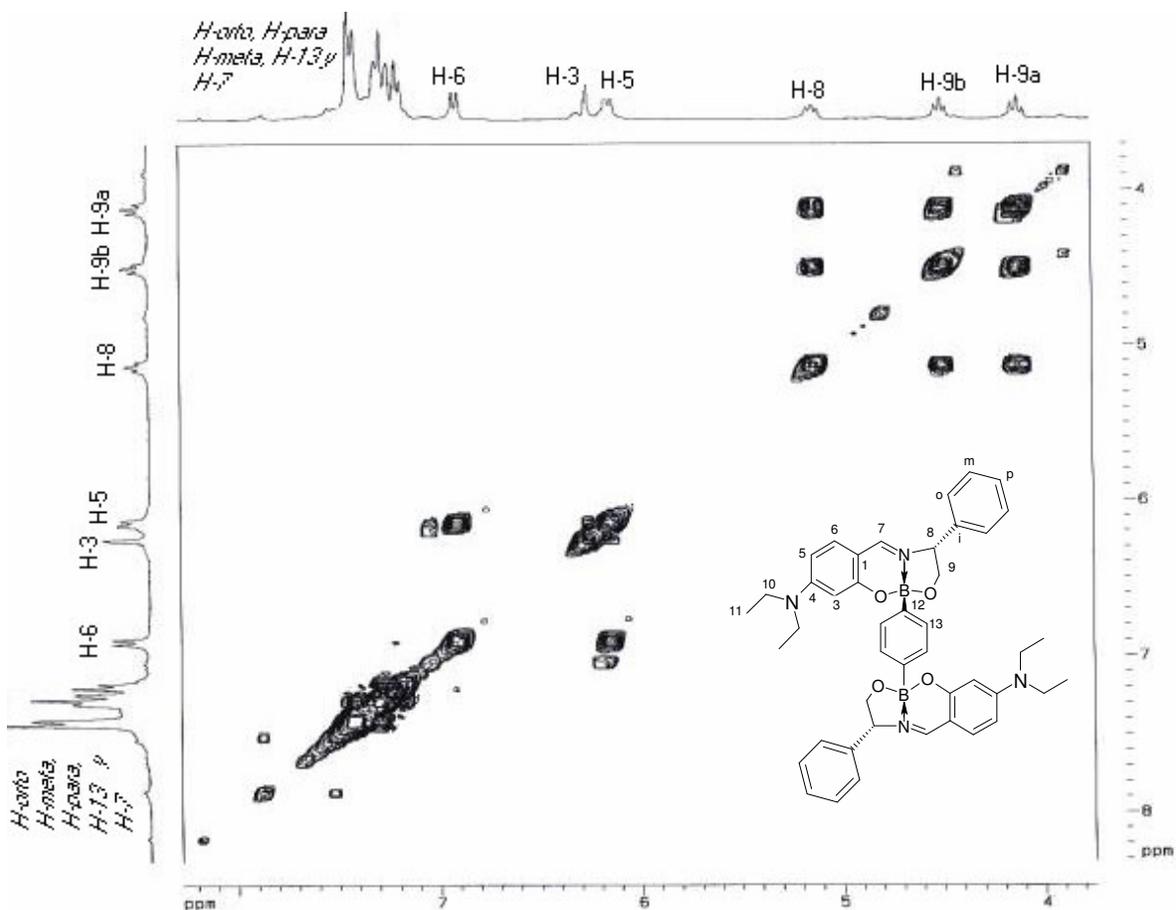
**Figura 30.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **5a** (determinado en  $\text{CDCl}_3$ ).

Estas asignaciones fueron corroboradas utilizando un espectro de correlación hidrógeno-hidrógeno (COSY) en el que se observan las correlaciones entre los que se encuentran acoplados.

En el espectro COSY en la parte alifática, se pueden observar la correlación entre las señales, triple para CH<sub>3</sub>-11 y el cuádruple para CH<sub>2</sub>-10. También se observan las correlaciones entre el triple del H-8, y los triples de los hidrógenos H-9a y H-9b.

En este mismo espectro, pero en la región aromática, *figura 31*, se observan las correlaciones que muestra la señal doble H-5 con la señal doble de H-6. Con esto se corrobora que estos hidrógenos efectivamente pertenecen al mismo anillo aromático.

En esta región se puede observar la correlación para los hidrógenos faltantes de los anillos aromáticos unidos al carbono alifático. En esta región hay una señal múltiple en una frecuencia de 7.1-7.6 ppm en donde se encuentran los hidrógenos (H-orto *δ*-*pH*, H-*meta* *δ*-*Ph*, H-*para* *δ*-*Ph*, H-7, H-orto *B-Ph*).

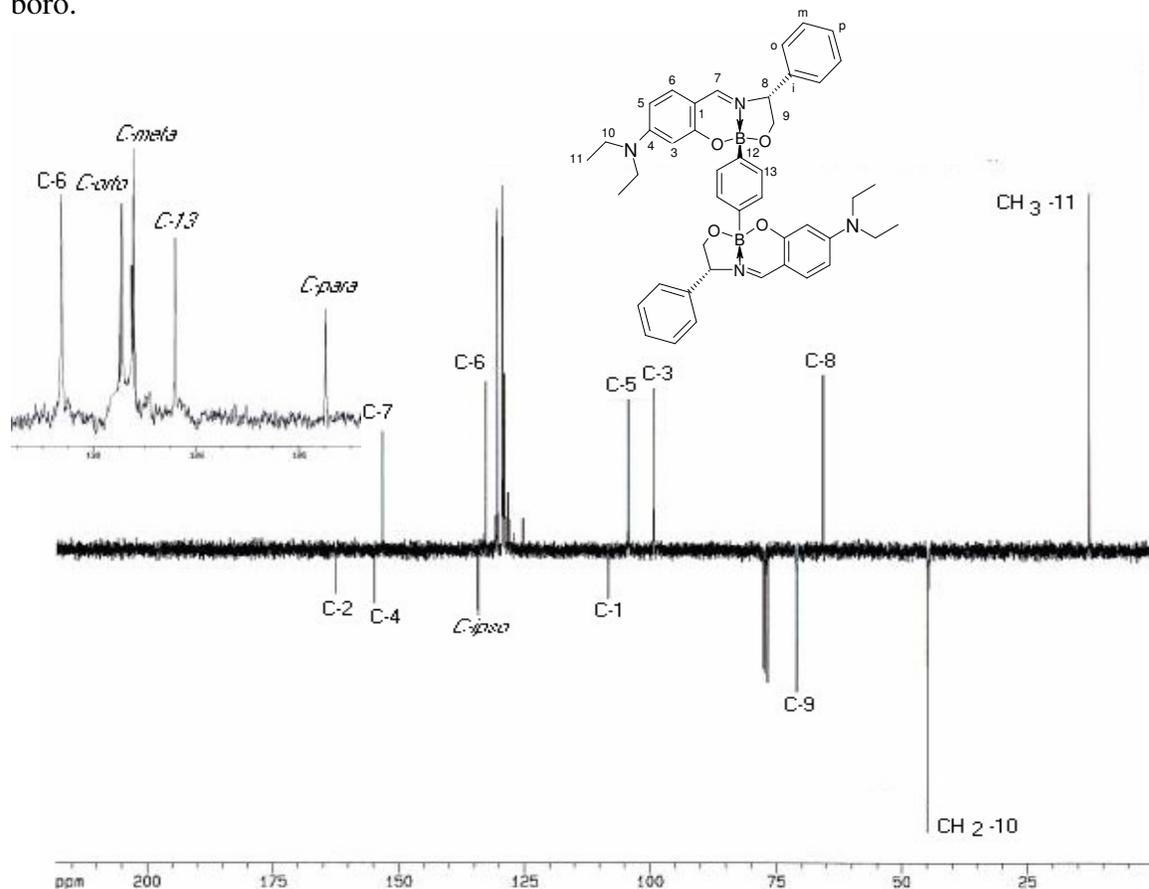


**Figura 31.** Espectro de correlación (COSY) del compuesto **5a** (determinado en  $\text{CDCl}_3$ ).

En la *figura 32*, se muestra el espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  también para el compuesto **5a**. En este espectro se pueden observar las señales correspondientes a los carbonos aromáticos, las señales para los carbonos, C-4 y C-2 de este anillo aparecen en 155.0 ppm y 162.6 ppm, respectivamente, las señales para los carbonos C-1, C-5 y C-3

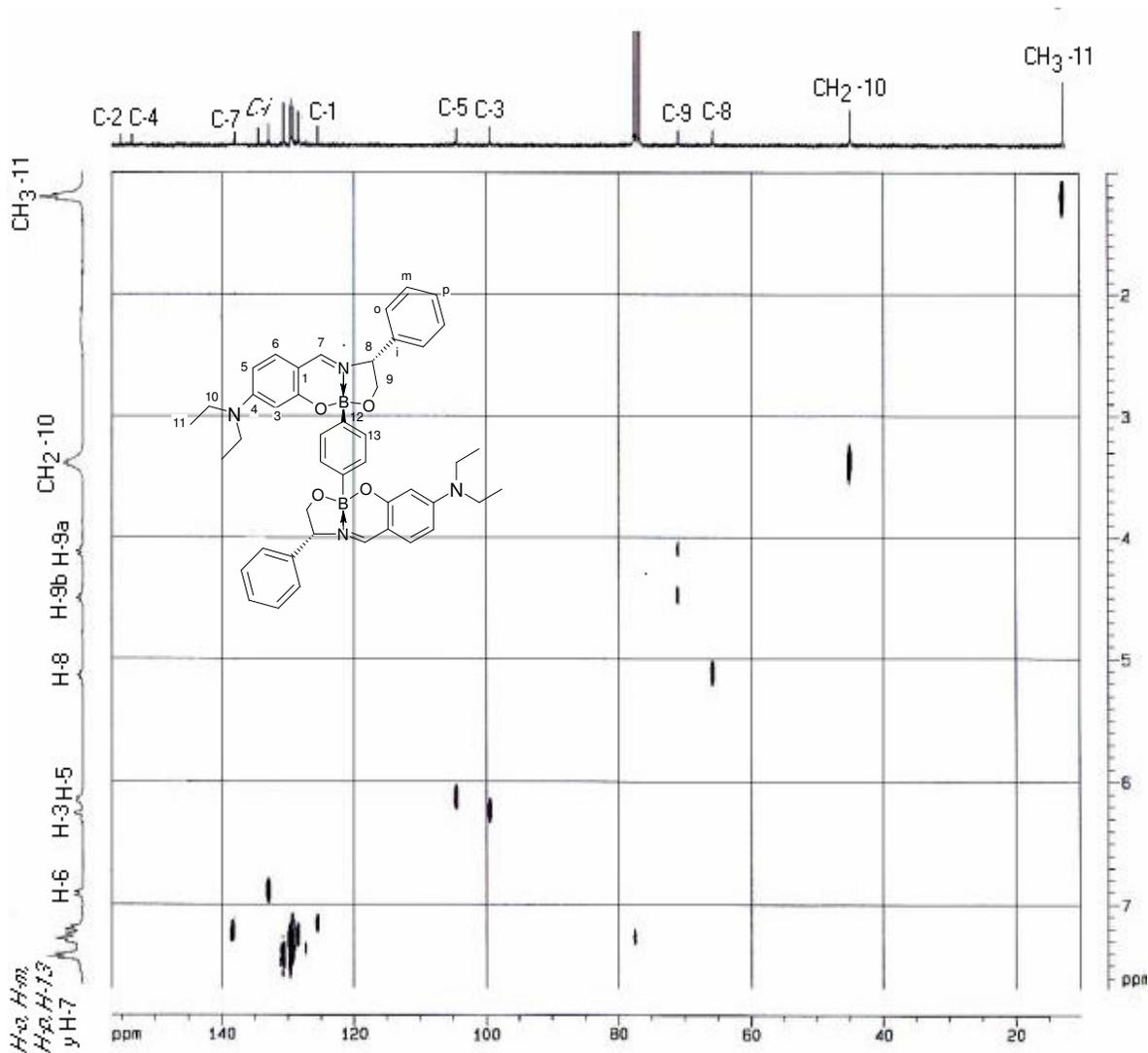
aparecen a frecuencias más bajas con respecto a los anteriores: 108.4 ppm, 104.6 ppm y 99.3 ppm respectivamente, además se observa la señal de C-6 desplazada en 132.6 ppm. También se puede observar la señal de C-7 (153.4 ppm) y que corresponde al carbón del grupo imínico. Los carbonos C-8 y C-9 se encuentran en 65.7 ppm y 71.0 ppm.

Los grupos metilos y los metilenos del sustituyente dietilamino se encuentran en CH<sub>3</sub>-11 (12.8 ppm) y CH<sub>2</sub>-10 (44.9 ppm). Se pueden observar las señales para el anillo aromático unidos al carbono 8. La señal para el carbono *ipso* se encuentran en: 134.3 ppm y la señal para los carbonos *orto* aparece en 130.6 ppm, los carbonos *meta* aparece 129.4 ppm, mientras que las señales para el carbono *para* aparece en 125.4 ppm. Por último el carbono perteneciente al anillo aromático central unido al boro (*C-o B-Ph*) se encuentra desplazado en 128.4 ppm. Cabe hacer notar que el anillo central muestra una sola señal para los protones, ya que son equivalentes y en <sup>13</sup>C se observa una sola señal equivalente a cuatro carbonos, mientras que el carbono *ipso* no se observa debido al momento cuadrupolar del boro.



**Figura 32.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del compuesto **5a** (determinado en  $\text{CDCl}_3$ ).

Para la asignación inequívoca de las señales del espectro de  $^{13}\text{C}$ , se realizó un espectro de RMN de correlación (HETCOR), *figura 33*.

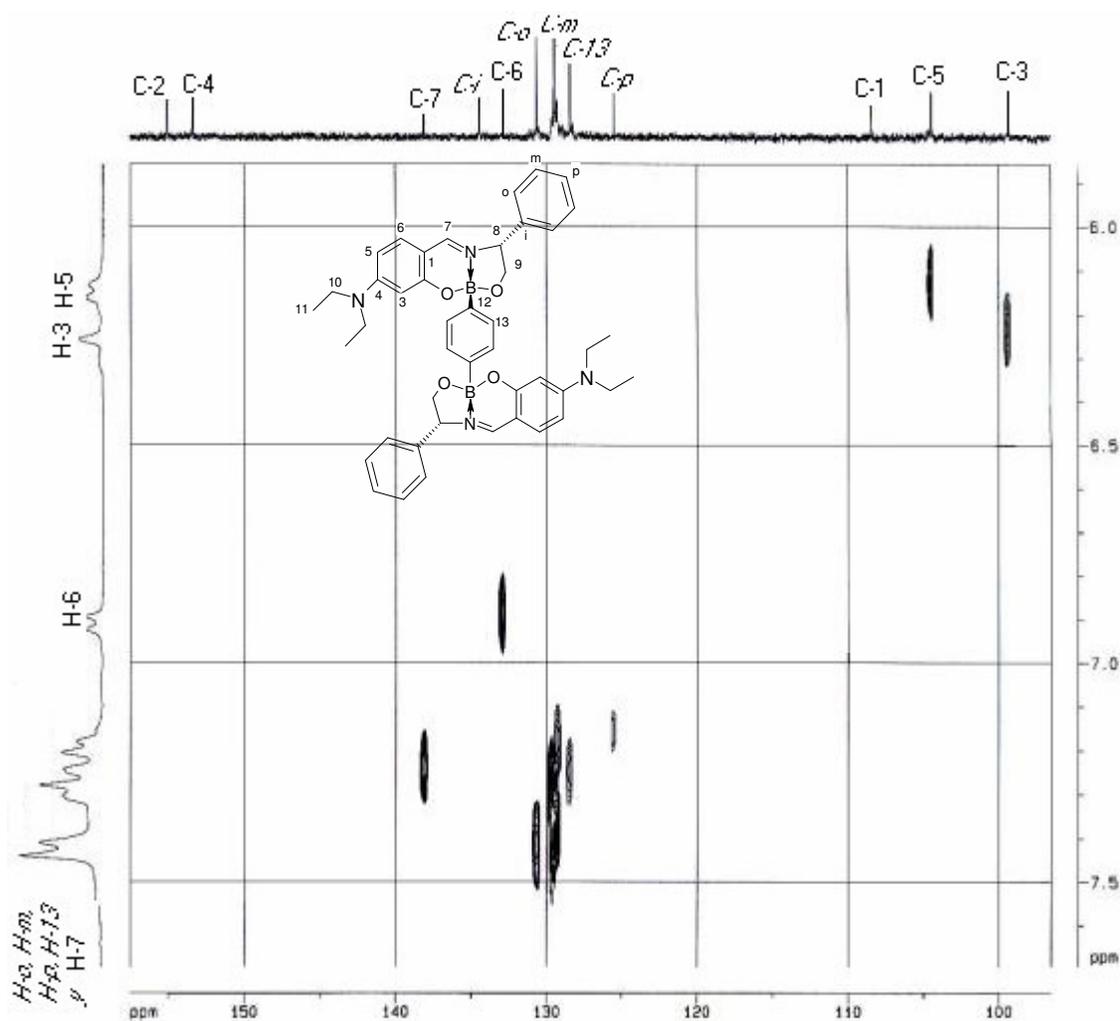


**Figura 33.** Espectro de correlación (HETCOR) del compuesto **5a** (determinado en  $\text{CDCl}_3$ ).

En el espectro HETCOR se pueden observar las correlaciones de la señal de  $^{13}\text{C}$  con  $^1\text{H}$ . Por ejemplo, la correlación que existe entre la señal de RMN de  $^{13}\text{C}$  que aparece en 12.8 ppm y la señal triple del espectro de  $^1\text{H}$  que aparece en 1.20 ppm, esta correlación comprueba que la señal corresponde a los carbonos  $\text{CH}_3\text{-11}$ , de manera semejante, las señales de  $^{13}\text{C}$  asignadas a los carbonos  $\text{CH}_2\text{-10}$  correlacionan con el cuádruple del espectro de  $^1\text{H}$  que

aparecen 3.36 ppm. Otra correlación es la que se observa entre la señal de RMN  $^{13}\text{C}$  que aparece en 65.7 ppm con una señal triple del espectro de RMN  $^1\text{H}$  que aparece en 5.1 ppm y es debida a C-8. En el caso de la señal C-9, también se observa una correlación con dos señales triples del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en 4.0 ppm (H-9a) y en 4.42 ppm (H-9b) lo que comprueba su adecuada asignación.

Otro tipo de correlaciones que ayudaron a la asignación correcta de la señales de  $^{13}\text{C}$ , son las que se observa para el anillo aromático que tiene al sustituyente dietilamino. En este espectro se observa la correlación que se da entre C-3 (99.3 ppm) y la señal simple (6.29 ppm); de igual manera, se observa la correlación del C-5 (104.6 ppm) y la señal doble en 6.14 ppm, así también la señal para C-6 (132.6 ppm) que fue asignada tomando en cuenta la correlación que presenta con la señal doble en el espectro de hidrógeno que aparece en 6.90 ppm.



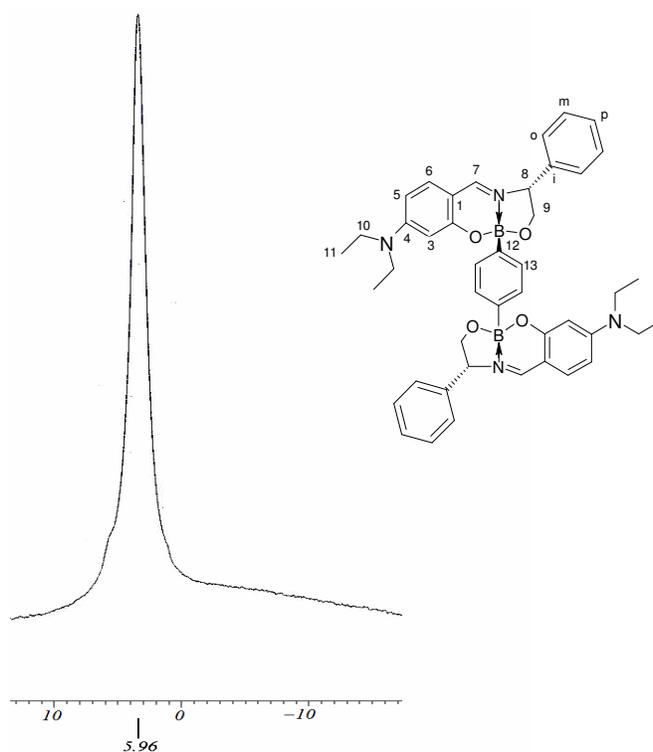
**Figura 34.** Ampliación del Espectro (HETCOR) del compuesto **5a** (en  $\text{CDCl}_3$ ).

La tetracoordinación de los átomos de boro se demostró por medio de experimentos de resonancia magnética nuclear de  $^{11}\text{B}$ . Los datos obtenidos por esta técnica se muestran en la *tabla 14*. El intervalo de desplazamiento en que aparecen las señales de los compuestos se encuentra dentro de los reportados para especies tetracoordinadas.<sup>30</sup>

**Tabla 14.** Desplazamientos químicos de RMN de  $^{11}\text{B}$ .

Compuesto	$^{11}\text{B}$ ( $\delta$ ppm)
<b>5a</b>	5.9629
<b>5b</b>	5.8076

En la *figura 35* se muestra un espectro de RMN  $^{11}\text{B}$ . Este espectro es del compuesto (**5a**). En el espectro de RMN  $^{11}\text{B}$  se observa una señal en 5.96 ppm y corresponde a un átomo de boro tetracoordinado, observándose una señal ancha característica para este tipo de compuestos.

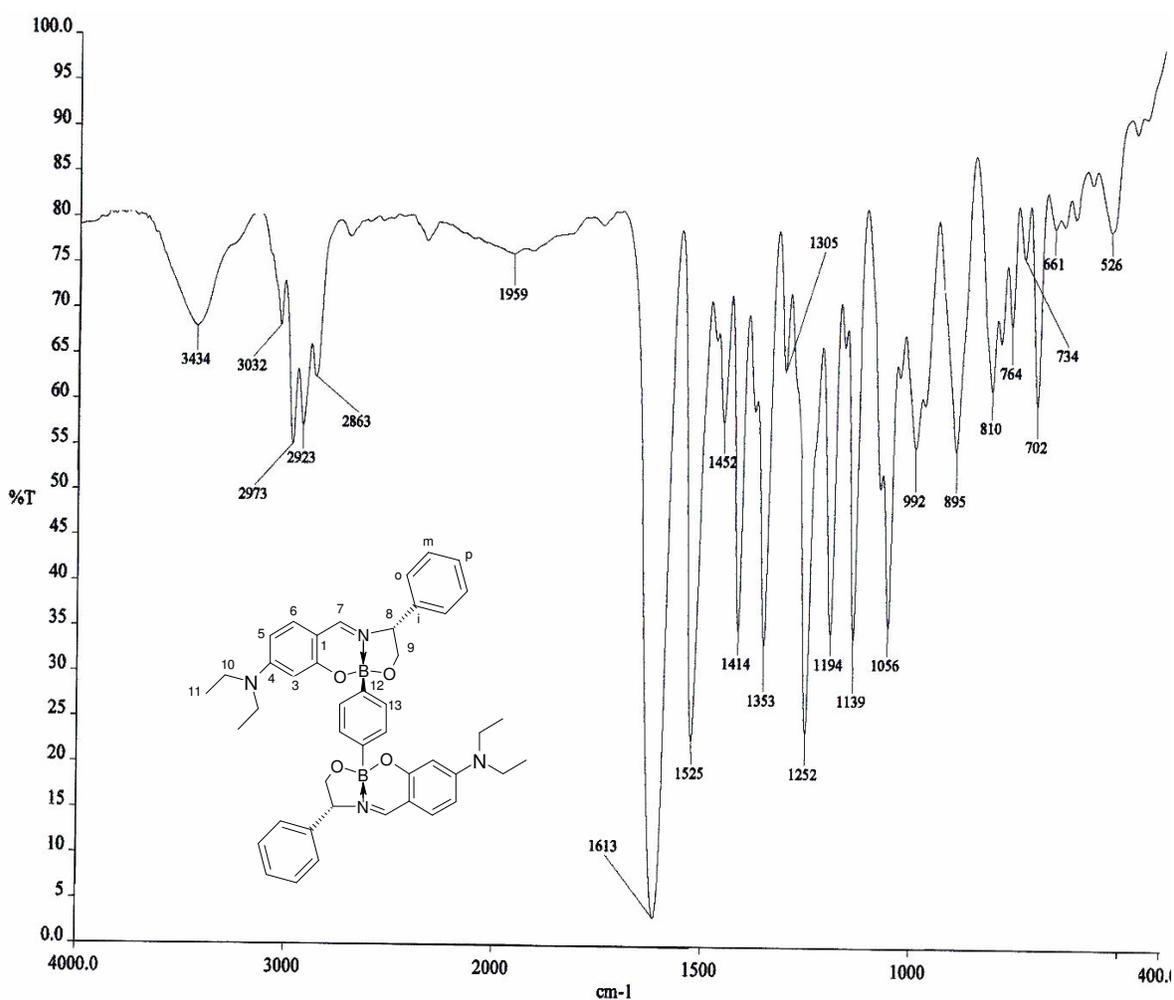


**Figura 35.** Espectro de RMN de  $^{11}\text{B}$  para el compuesto **5a**.

En la espectroscopía de Infrarrojo se pueden observar las banda características para este tipo de compuestos, las cuál corresponde al grupo imino C=N. En la *tabla 15* se muestran las frecuencias a las que aparece esta banda.

**Tabla 15.** Frecuencias obtenidas en espectroscopia de infrarrojo de los dobles enlaces C=N para los dos compuestos diboronatos.

Compuesto	<i>5a</i>	<i>5b</i>
C=N ( $\text{cm}^{-1}$ )	1613	1609

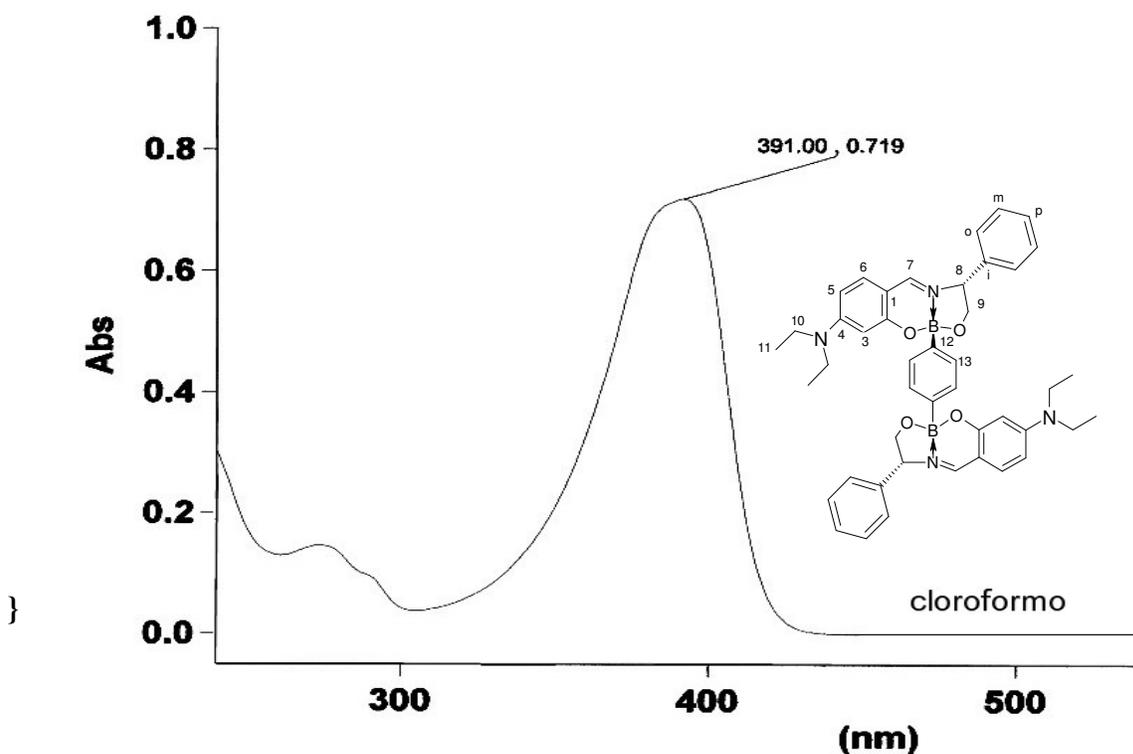


**Figura 36.** Espectro de Infrarrojo para el compuesto **5a**.

La caracterización por espectroscopía de ultravioleta, muestra una banda en una longitud de onda ( $\lambda$ ) de 271.0-391.0 nm para los dos compuestos sintetizados. El coeficiente de absorptividad molar ( $\epsilon$ ) para esta banda se observa en un intervalo de 57203-69500  $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Este valor indica que las transiciones existentes en cada uno de los sistemas están fuertemente permitidas. En la *tabla 16*, se muestran los datos de espectroscopia de UV para los compuestos **5a** y **5b** y en la *figura 37* se encuentra el espectro de ultravioleta para el compuesto **5b**.

**Tabla 16.**  $\lambda$  (max) y coeficientes de absorptividad molar para los compuestos **5a** y **5b**.

Compuesto	<b>5a</b>	<b>5b</b>
$\lambda$ (nm)	391.0	271.0
$\epsilon$ ( $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	69500	57203

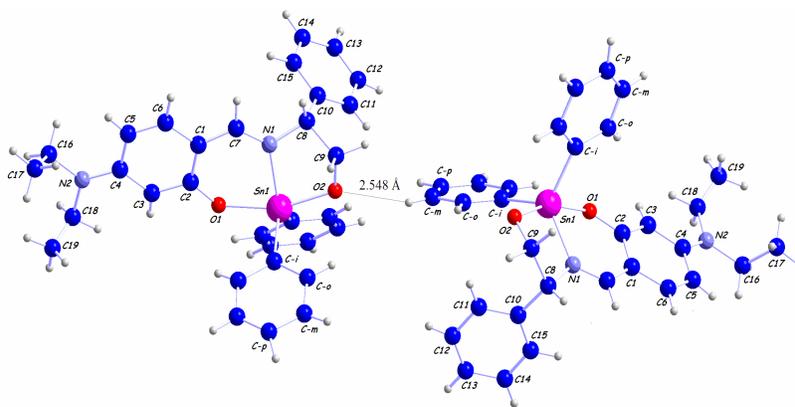
**Figura 37.** Espectro de ultravioleta para el compuesto **5a**.

### 4.5 Estudio de propiedades de óptica no lineal.

La medición de las propiedades ONL de los compuestos en estado sólido, mostró que sólo dos de ellos presentan actividad en generación del segundo armónico (GSH), usando como referencia a la urea policristalina. Aunque los dos compuestos que no dieron respuesta poseen capacidades grandes de transferencia de carga debido a la presencia del grupo Et<sub>2</sub>N, ninguno de ellos mostró actividad GSH. Las hiperpolarizabilidades ( $\hat{Q}$ ) de los compuestos organoestánicos *4a-4d*, medidas experimentalmente por el método de EFISH (generación del segundo armónico inducido por un campo eléctrico) se muestran en la *tabla 17*. En la *figura 38* se muestra el compuesto que dio mejor respuesta GSH.

*Tabla 17.* Datos ONL ( $\hat{\alpha}$  en  $10^{-30}$  cm<sup>-5</sup> esu<sup>-1</sup> y  $\hat{\chi}$  en D) medidos por EFISH en solución de cloroformo.

Compuesto	Eficiencias en GSH	EFISH	$\hat{\alpha}$	$\hat{\chi}$
		$\hat{Q}_{vec} \times \hat{\chi}$		
<i>4a</i>	11	21	19	6.5
<i>4b</i>	0	21	19	6.6
<i>4c</i>	0	91	22	6.8
<i>4d</i>	6	105	16	6.3



*Figura 38.* Compuesto *4a*.

## Respuesta ONL

$$\div = 11 \quad \text{Urea} = 1$$

Las eficiencias GSH son regulares y alcanzan hasta 11 veces el valor de referencia de la urea, en el mejor de los casos. Mientras que los valores de  $\hat{O}$  son muy similares en esta serie de compuestos, las intensidades de GSH se originan de los diferentes empaquetamientos cristalinos, en relación con las diferentes naturalezas de los sustituyentes quirales. A nivel del estado sólido, las moléculas quirales dan lugar a la formación de cristales no centrosimétricos, y en consecuencia materiales activos en ONL. El hecho de que el cristal sea no centrosimétrico no garantiza que el empaquetamiento molecular estará optimizado para los efectos de ONL. Además que se puede modificar el comportamiento de la transferencia de carga total, provocado por el tipo de sustituyente y dar lugar a una oposición, así de este modo la mayor parte de  $\hat{O}$  se cancelaría. Esta situación de deterioro puede dar la diferencia significativa en los compuestos *4b* y *4c*.

Es importante hacer notar que los resultados están dados a una longitud de onda láser de 1907 nm, debido a que la respuesta es dependiente del láser usado.

## **CONCLUSIONES.**



## Conclusiones.

El presente trabajo describió la síntesis y caracterización de cuatro ligantes tridentados (*3a-3d*), estas iminas se prepararon a partir de la reacción de  $\alpha$ -aminoalcoholes ópticamente activos y 4-(dietilamino)-salicilaldehído. También se realizó la síntesis y caracterización de seis nuevos compuestos: cuatro heterociclos de estaño (*4a-4d*) y dos heterociclos de boro (*5a-5b*) como posibles materiales que presenten características para ser utilizados en óptica no lineal. Las moléculas sintetizadas contienen al dietilamino como grupo electrodonador y al nitrógeno imínico coordinado al metal como electroaceptor. Estos grupos se encuentran unidos por un sistema  $\pi$ -deslocalizado.

Todos los compuestos nuevos que se obtuvieron fueron caracterizados por las diferentes técnicas espectroscópicas comunes: resonancia magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ , así como técnicas bidimensionales de correlación heteronuclear (HETCOR) y correlación homonuclear (COSY); espectrometría de masas (EM), espectroscopía de infrarrojo (IR), espectroscopía de ultravioleta (UV) y Análisis elemental, en el caso de los compuestos organoestánicos se realizó estudios de difracción de rayos-X. La ruta de síntesis fue similar para cada uno de ellos.

Por medio de la espectroscopía de ultravioleta se pudo observar las transiciones electrónicas que presentan estos compuestos. Esta medida indica, de manera indirecta, que los compuestos son buenos candidatos para ser utilizados como materiales con propiedades óptica no lineal.

Para los compuestos *4a-4d*, se logró obtener monocristales adecuados para realizar estudios de difracción de rayos-X. En este tipo de estudios se pudo determinar que los compuestos cristalizaron en un grupo espacial no-centrosimétrico, lo cual es una característica que se necesitan los materiales que se utilizan en óptica no lineal. La expectativa que se tenía era introducir en los heterociclos algún grupo quiral que permita la cristalización de grupos espaciales no-centrosimétricos.

Se midieron las propiedades ONL de los compuestos y en el compuesto *4a* se observó una respuesta de ONL **11** veces más grande en comparación a la urea en el estado sólido.

Se sintetizaron los compuestos *5a-5b* derivados del ac. 1-4-fenilendiborónico los cuales pueden ser aplicados en ONL, ya que la espectroscopia ultravioleta mostró que estos compuestos son buenos candidatos para ser utilizados.

Partir de un compuesto con centros estereogénicos definidos da lugar por lo general a la obtención de materiales activos en ONL.

## **REFERENCIAS.**



## Referencias.

1. Armando Cortés Lozada. Síntesis, *Caracterización espectroscópica y estudio cristalográfico de heterociclos de estaño con propiedades de óptica no lineal*. Tesis. UAT. México. Tlaxcala. 2003
2. J. F. Liebman, A. Greenberg, R.E. Williams, *Advances in Boron and the Boranes*, VCH publishers, New York, 547p (1988). *Current Topics in the Chemistry of boron*, the Royal Society Of chemistry, Cambridge, 406p (1994). Y en la página web <http://chemistry.about.com/science/chemistry/library/blb2.htm>? Terms = boron + history.
3. K. Smith, *Organometallic Compounds of Boron*, Chapman and Hall Chemistry Sourcebooks, New York, 289p (1985).
4. A. Haaland, *Angew. Chem, Int. Ed. Eng.* 1989, **28**, 992.
5. A. H. Soloway, W. Tijarks, B. A. Barnum, F. G. Rong, R. F. Barth, I. M. Codogni, J. G. Wilson, *Chem. Rev.* 1998, **98**, 1515.
6. A. B. Shenvi, *Biochemistry*, 1986, **25**, 992.
7. M. P. Groziak, *Progress in heterocyclic Chemistry*, G. W. Gribble, T. L. Gilchrist, Chap. 1 Eds. Elsevier Science, Ltd, Oxford, pp.1-21 (2000).
8. M. G. Davidson, A. K. Hughes, T. B. Mader and K. Wade. *Contemporary Boron Chemistry*. Ed. Royal Society of Chemistry, 2000.
9. S. H. Tung, K. M. Chang, S. L. Tah, C. C. Lui, S. L. Chang, *Antitumor agents Mixed anhydrides of diarylboronic and aminoacids*; K'ó Hsueh T'ung Pao; 1996, **17**, 414. *Chem. Abstr*, 1961, **66**, 37990.
10. N. Farfán, R. Santillán, H. Höpfl, *Main Grup Chem. News* 1999, **7**, 3.
11. P. J. Smith, *Chemistry of Tin*, 2nd Edition, Ed. Blackie Academic and Professional, 578p. 1998.
12. A. J. Crowe, P. J. Smith, G. Attasi, *Inorg. Chem. Acta.* 1984, **93**, 179.
13. M. J. Cleare, *Coord. Chem. Rev.* 1974, **12**, 349.
14. S. J. Blunden, P. A. Cusack, R. Hill. *The industrial Uses of tin Chemicals*. Ed. The Royal Society of Chemistry, cap. 3-7. 1985.
15. G. Attasi, *Rev. Si, Ge, Sn and Pb Comp.* 19855, **8**, 219.
16. I. Haiduc, C. Silvestru, M. Gielen, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1983, **92**, 187.

17. *Chem.*1991, **14**, 2.
18. J. Wang, Y. Shang, Y. Xu, Z. Wang, *Heteroatom Chem.* 1996, **3**, 5-6, 599.
19. P. N. Prasad, D. J. Willians, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polimers*, Ed. John Wiley and Sons, Inc, (1990) New York, USA.
20. S. R. Mader y J. E. Sohn, *Materials for Nonlinear Optics, Chemical Perspectives*, American Chemical Society (1991). Washington, D.C.
21. J. Zyss, *Molecular Nonlinear Optics, Material, Phisycal and Devices*, Ed. Academic Press, Inc, (1994) USA.
22. R. W. Boyd, *Nolinear Optics*, Ed. Academic Press, Inc, (1992) USA.
23. D. J. Williams . *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1984, **23**, 690.
24. Horacio Reyes Pérez, *Síntesis, Caracterización Espectroscópica y Estructura molecular de Heterociclos de Boro y Estaño con propiedades ópticas no lineales*. Tesis, Cinvestav-IPN. México, D, F. 2004.
25. J. Zyss, J. L. Oudar, *Phys. Rev. A.* 1982, **26**, 2028.
26. D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Chem. Rev.* 1994. **94**, 1, 195.
27. Nalwa. H. S. y Miyata S. *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, Academic Press, Inc. (1996). USA.
28. N. J. Long, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 21-38.
29. M. Jiang, Q. Fang. *Adv. Mater.* 1999, **11**, 1147-1151.
30. J. Manson Multinuclear NMR, Mm. Keynes, Buckinghamshire.1990.
31. A Bondi, *J. Phys, Chem.*(1964), **68**, 441.
32. H. Höpfl, M. Sánchez, N Farfán and V. Barba, *Can J. Chem.*, 1998, **76**, 1352.
33. V. Barba, D. Cuahutle, R. Santillán and, N.Farfán, *Can. J. Chem.*2001, **79**, 1229.
34. H. Höpfl, *J. Organomet. Chem.*1999, **32**, 837.
35. Cruz/ Chamoza/ Garritz. *Estructura atómica un enfoque químico*. Ed. Wesley Educación. México. 2002.
36. Linus Pauling. *Química General*. Ed. Aguilar,1980. Madrid. España.
37. Robert T. Resnick. *Física Vol. 2*. Ed. Compañía Editorial Continental, S.A de C.V. México 1996. 3ª ed .
38. John. McMurry. *Química Orgánica*. International Thomsom Editores. México. 2000. 5ª ed.

39. H. Höpfl, M. Galván, N. Farfán, R. Santillán, *J. Mol. Struct. (Theochem)*. 1998, **427**, 1.
40. I. Haiduc, C. Silverstru, *Organometallic in cancer Chemptery*. Main Group Metal Compounds, Vol. 1, chapter 5. 1989.
41. E. Frankland, *Liebigs Ann. Chem.* 1853, **85**, 329.