



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**SÍNTESIS DE COMPUESTOS DE ESTAÑO  
HEXACOORDINADOS CON  
PROPIEDADES DE ÓPTICA NO LINEAL**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUÍMICO**

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

**ARTURO POZOS HERNÁNDEZ**



**MÉXICO, D.F.**

**AÑO 2010**



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.

---

**JURADO ASIGNADO:**

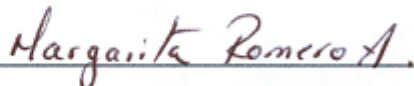
PRESIDENTE                    Profesora: Martha Eugenia Albores Velasco  
VOCAL                            Profesor: Juventino José García Alejandre  
SECRETARIO                    Profesor: José Norberto Farfán García  
1er. SUPLENTE                Profesor: Daniel Maldonado Iturbide  
2° SUPLENTE                  Profesora: Margarita Romero Ávila

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química.  
División de Estudios de Posgrado. Departamento de Química  
Orgánica. Laboratorio 201.



Asesor. Dr. José Norberto Farfán García



Supervisor Técnico. M. en C. Margarita Romero Ávila



Sustentante. Arturo Pozos Hernández

---

## Agradecimientos

*Antes que nada gracias a Dios por haberme bendecido con la familia que tengo y por permitirme terminar esta carrera.*

*Gracias a todos los que apoyaron en la realización de esta tesis, particularmente a CONACYT por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo.*

*Académicamente a mi adorada Máxima Casa de Estudios, la H. Universidad Nacional Autónoma de México, gracias por formarme, por darme la oportunidad de ser orgullosamente hecho en CU, hecho en Química, es un honor formar parte de ella y un compromiso el defenderla y poner su nombre en lo más alto.*

*Así mismo, agradezco a la H. Facultad de Química que me brindo las facilidades para hacer este sueño de ser doblemente egresado de ella, es un orgullo ser egresado de esta facultad que sin duda posee un altísimo nivel académico.*

*Un eterno agradecimiento a mis padres por todo el apoyo recibido para hacer este sueño realidad, muchas gracias por los dobles sacrificios, su apoyo y ayuda que sin duda sin ustedes no hubiera conseguido.*

*Un agradecimiento al Dr. Norberto Farfán por la oportunidad de trabajar en su exitoso grupo de trabajo y sobretodo por el apoyo y la confianza otorgada dentro y fuera de la academia.*

*Un agradecimiento muy especial a la M en C. Margarita Romero por su infinita ayuda, paciencia y sabiduría que siempre nos hace sentir como en casa. Así como la alegría, consejos y el buen humor del M en C. Blas Flores Pérez.*

---

---

## Dedicatoria

*Especialmente a mis padres Ana y Alberto, por su buena educación y ejemplo a seguir.*

*A mis hermanos Elizabeth y Alberto con mucho cariño, saben que en mi siempre tendrán un apoyo incondicional.*

*A mis amigos Rosendo, Juan, Diana, Alejandro, Eliana, Arturo, Nely, Toño, Alexis, Mariana siempre ocuparan un lugar muy importante en mi vida.*

*Juan aunque ha pasado el tiempo y hemos tenido algunas dificultades sabes que te aprecio como un hermano y se que cumplirás los objetivos que te has trazado, espero que sigamos en las buenas y en las malas.*

*Isabel gracias por todo tu apoyo y compañía durante la carrera y fuera de la misma, por todo lo que hemos aprendido y nos falta por aprender, porque haz demostrado ser una mujer y profesionalista exitosa, confío en que triunfaras y cumplirás todos tus sueños.*

*Por supuesto a los miembros del laboratorio 201 M en C. José Manuel Méndez, Dr. Norberto Farfán, M en C. Blas Flores, M en C. Margarita Romero y los colegas Toño, Nely, Gaby, Niko, Lupita, Alejandro V, Ricardo, Nora, Tomas, Nidia, Lalo, Armando, Magda, Pamela.*

*Nely muchas gracias por tu amistad, sobre todo por tu apoyo en la conclusión de esta tesis, por ese animo que sueles contagiar, sabes que te aprecio y cuentas conmigo siempre.*

*Nancy aunque te conocí al finalizar la carrera quiero agradecer todo tu apoyo y comprensión porque siempre le pones esa alegría para vivir y buscar hacer bien las cosas, ocupas un lugar importante en mi vida.*

*Finalmente agradezco a todas las personas que me brindaron su apoyo y compañía a lo largo de la carrera y hoy no están presentes físicamente, sé que donde quiera que estén allanarán con su esencia y harán felices a los que los rodean, gracias.*

---

*Esta tesis está dedicada a mis padres Alberto y Ana Maria, gracias de corazón por todo su apoyo y comprensión, naturalmente sin ustedes no hubiera logrado este doble sueño.*

---

---

## Índice

### Introducción

- I. Antecedentes
- II. Resultados y discusión
- III. Desarrollo Experimental

### Conclusiones

### Bibliografía

---

---

## Introducción

En años recientes uno de los problemas de salud más importantes a los que se ha enfrentado la humanidad es el cáncer en sus diferentes manifestaciones, las estadísticas revelan que en 20 años el cáncer afectará a una de cada tres personas en el mundo, mientras que actualmente es la causa de alrededor de 1 de cada 4 muertes. Tanto en México como en el mundo, el cáncer es la segunda causa de muerte después de las enfermedades cardíacas. La Organización Mundial de la Salud predijo que para el año 2020 habrá 20 millones de nuevos pacientes con cáncer por año, ante este problema se han desarrollado diversos fármacos y tratamientos que puedan aliviar este mal, sin embargo los resultados no han sido los esperados, por lo que actualmente se desarrollan diversas sustancias que podrían tener actividad anticancerígena, entre los compuestos más importantes que se encuentran en estudio encontramos los compuestos organometálicos de platino, zinc, níquel, cobre y estaño, por mencionar algunos.

En cuanto a la química del estaño, ésta tuvo un desarrollo importante en la década de los años cincuenta cuando se descubrió la aplicación práctica de algunos compuestos que contenían este elemento como estabilizadores de PVC y más tarde como fungicidas, de estos descubrimientos surgió el interés por estudiar la preparación de nuevos compuestos derivados de este elemento con aplicaciones prácticas, lo cual condujo a estudiar su toxicidad, influencia en el medio ambiente y actividad antitumoral. Recientemente se ha demostrado que algunos compuestos de estaño tienen propiedades citotóxicas semejantes al cis-platino, así mismo se ha descrito que algunos de éstos presentan además de actividad antibacteriana y actividad antitumoral *in vivo*, propiedades de óptica no lineal relevantes.

Nuestro grupo de investigación está interesado en aportar datos que ayuden a determinar la actividad biológica de derivados de estaño que igualmente presenten propiedades de óptica no lineal por lo que se desarrolló un esquema de síntesis para construirlos.



---

## 1. Objetivos

La presente tesis tiene como objetivos:

- Realizar la síntesis de dos series de compuestos organometálicos de estaño hexacoordinados una de ellas a partir de bases de Schiff tetradentadas y la otra por reacción directa de un derivado de salicilaldehído con óxido de dibutil o difenilestano y o-fenilendiamina.
- Evaluar la actividad citotóxica de los compuestos que serán preparados, ya que estos pueden ser útiles como agentes antimicrobianos y anticancerígenos, esta parte será realizada en colaboración con la Dra. Isabel Gracia.
- Evaluar la actividad de óptica no lineal de lineal tanto de las bases de Schiff como de los compuestos de estaño.
- Caracterizar espectroscópicamente tanto los productos obtenidos como las bases de Schiff intermedias por las técnicas de resonancia magnética nuclear en una y dos dimensiones (RMN de  $^1\text{H}$ , RMN de  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  y RMN de  $^{119}\text{Sn}$ ), espectrometría de masas, espectroscopia infrarroja, análisis elemental y para los que cristalicen difracción de rayos X.

---

---

## Resumen

En los últimos años los compuestos orgánicos de estaño han llamado la atención debido a la gran variedad de aplicaciones prácticas e industriales que estos pueden exhibir, entre los usos más comunes los encontramos como estabilizadores de polímeros como el PVC, fungicidas, pastas dentales, amalgamas, preservación de la madera y celulosa, en la industria vidriera, como desinfectantes, antibióticos y hasta en pinturas anticorrosivas para barcos. Recientemente se ha encontrado que incluso tienen potencial como agentes antitumorales y con propiedades anticancerígenas.

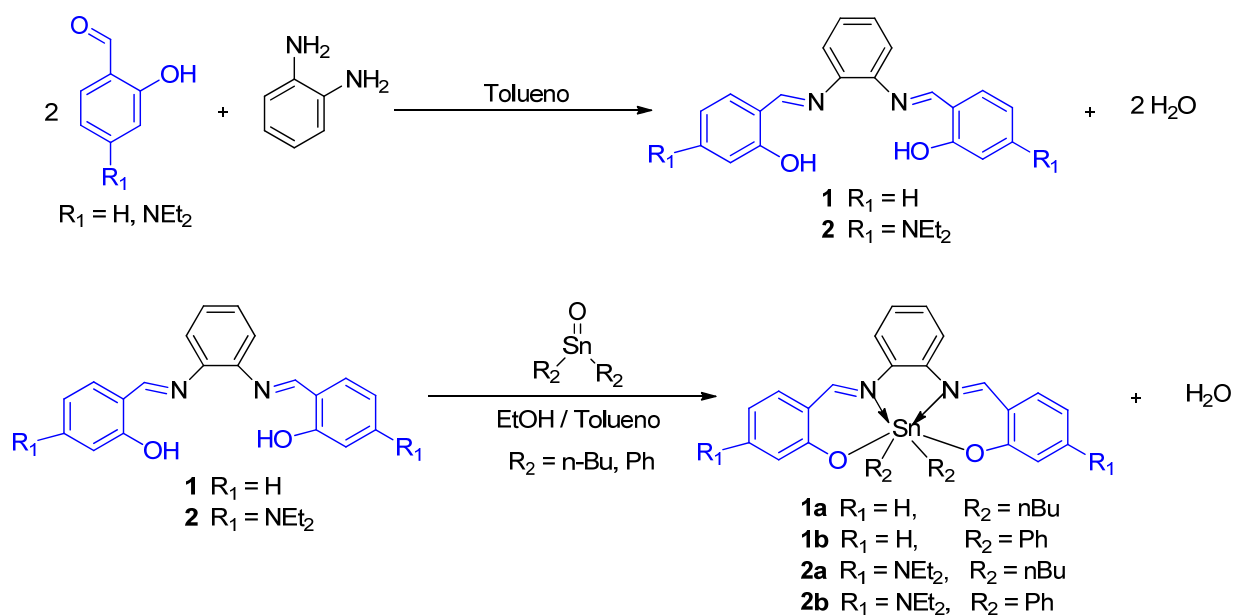
Resulta de interés la síntesis de nuevos compuestos organometálicos de estaño de tipo “*push pull*”, ya que además de que pueden ser usados como agentes antitumorales también pueden exhibir propiedades de óptica no lineal.

En este trabajo se prepararon cuatro compuestos de estaño hexacoordinados, dos de ellos nuevos. La síntesis se realizó en dos etapas, inicialmente se prepararon las bases de Schiff tetradentadas a partir de un derivado de salicilaldehído con *o*-fenilendiamina y posteriormente se hicieron reaccionar con un equivalente de óxido de dibutil- o difenil-estaño (IV). (Esquema 1)

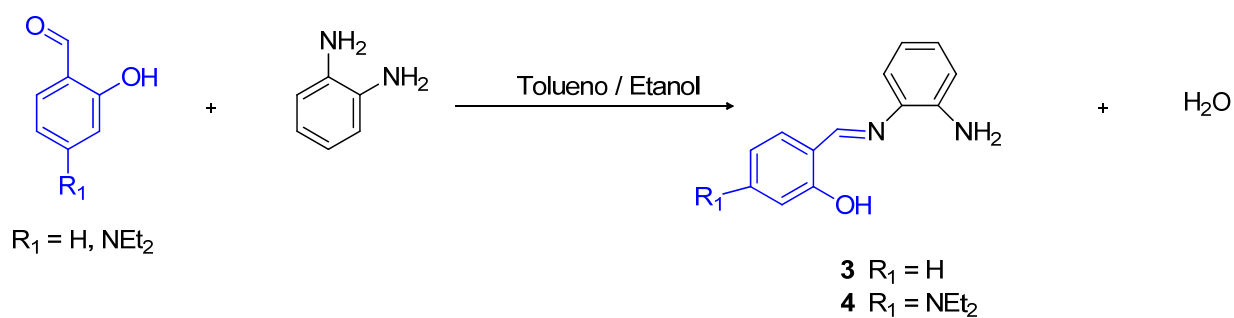
Mediante esta ruta sintética se lograron aislar las bases de Schiff mono acopladas, las cuales pueden servir como materias primas para sintetizar iminas mixtas. (Esquema 2)

Los compuestos preparados fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas como resonancia magnética nuclear en una y dos dimensiones (RMN- $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } y  $^{119}\text{Sn}$ ), espectroscopia infrarrojo, espectrometría de masas, análisis elemental y difracción de rayos X.

Los compuestos aquí preparados serán evaluados en cuanto a pruebas de actividad biológica y de óptica no lineal.



Esquema 1. Síntesis propuesta para los compuestos de estaño hexacoordinados derivados de bases de Schiff



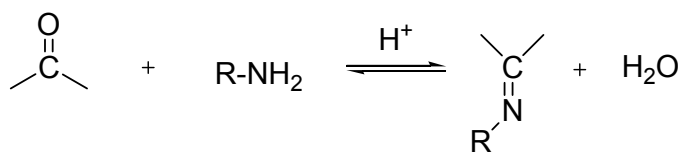
Esquema 2. Bases de Schiff mono acopladas aisladas en el primer paso de la ruta de síntesis

## Antecedentes

### Generalidades sobre química de las iminas

Las iminas son grupos funcionales nitrogenados análogos a los aldehídos y cetonas, en donde el oxígeno del grupo carbonilo (C=O) es remplazado por el nitrógeno generando el grupo imino C=N-R. Al igual que las aminas las iminas son básicas, particularmente cuando las iminas contienen un sustituyente alquilo o arilo se les llama bases de Schiff<sup>1</sup>.

Usualmente estos compuestos se preparan por la condensación de un aldehído o una cetona con una amina primaria de acuerdo al esquema 3. Recientemente se han descrito bases de Schiff preparadas por la técnica de microondas, método que implica condiciones libres de catalizadores y disolventes.<sup>2</sup>



Esquema 3. Reacción general para la s formación de bases de Schiff

Las bases de Schiff que contienen grupos arilo son sustancialmente más estables que aquellas que contienen grupos alquilo las cuales suelen ser inestables, esto se puede explicar debido a que existe un efecto de conjugación entre el sistema  $\pi$  del grupo arilo y el nitrógeno imínico con hibridación  $sp^2$ .

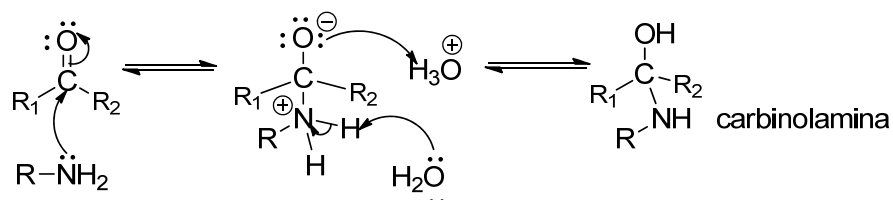
La formación de bases de Schiff de aldehídos y cetonas es una reacción reversible y generalmente ocurre empleando catálisis ácida o básica, o simplemente por calentamiento a reflujo utilizando una trampa Dean Stark o un equipo de destilación para remover el agua utilizando algún disolvente que forme un azeótropo con ésta.

Muchas bases de Schiff se pueden hidrolizar regresando a las materias primas aldehído o cetona y amina primaria con tratamiento de una disolución acuosa ligeramente ácida o básica.

El mecanismo de la formación de las iminas es un caso particular de una adición nucleofílica al grupo carbonilo, en este caso el nucleófilo es la amina. En el primer paso del mecanismo, la amina reacciona con el aldehído o cetona para dar un compuesto inestable llamado carbinolamina.

Un carbinolamina se transforma a imina mediante la pérdida de agua para formar un doble enlace. La protonación del grupo hidroxilo lo transforma en una molécula de agua que es un buen grupo saliente, el catión resultante será estabilizado por una estructura resonante proveniente del movimiento del par de electrones libres del nitrógeno, la posterior pérdida de un protón da lugar a la imina.<sup>3</sup> (Figura 1)

Primera parte. La amina se adiciona al grupo carbonilo y posteriormente se protona y desprotona



Segunda parte. Deshidratación catalizada por ácido para formar la imina

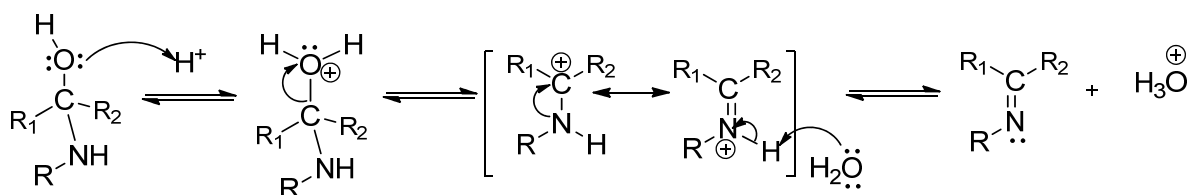


Figura 1. Mecanismo de reacción general para la formación de bases de Schiff<sup>3</sup>

---

Un pH adecuado es crucial para la formación de la imina, si la concentración de ácido es demasiado elevada, la amina atacante se protona y deja de ser nucleofílica, por lo que el equilibrio se desplaza hacia reactivos y la formación de la carbinolamina es inhibida. Por consiguiente muchas bases de Schiff se preparan en condiciones ligeramente ácidas, a pH no menores a 4.5.

La deshidratación de carbinolamina también se puede realizar con catálisis básica, esta reacción es análoga a una eliminación E<sub>2</sub> de haluros de alquilo, excepto que ésta no es una reacción concertada, sino que ocurre en dos pasos a través de un intermediario aniónico.

### **Importancia sintética de las bases de Schiff**

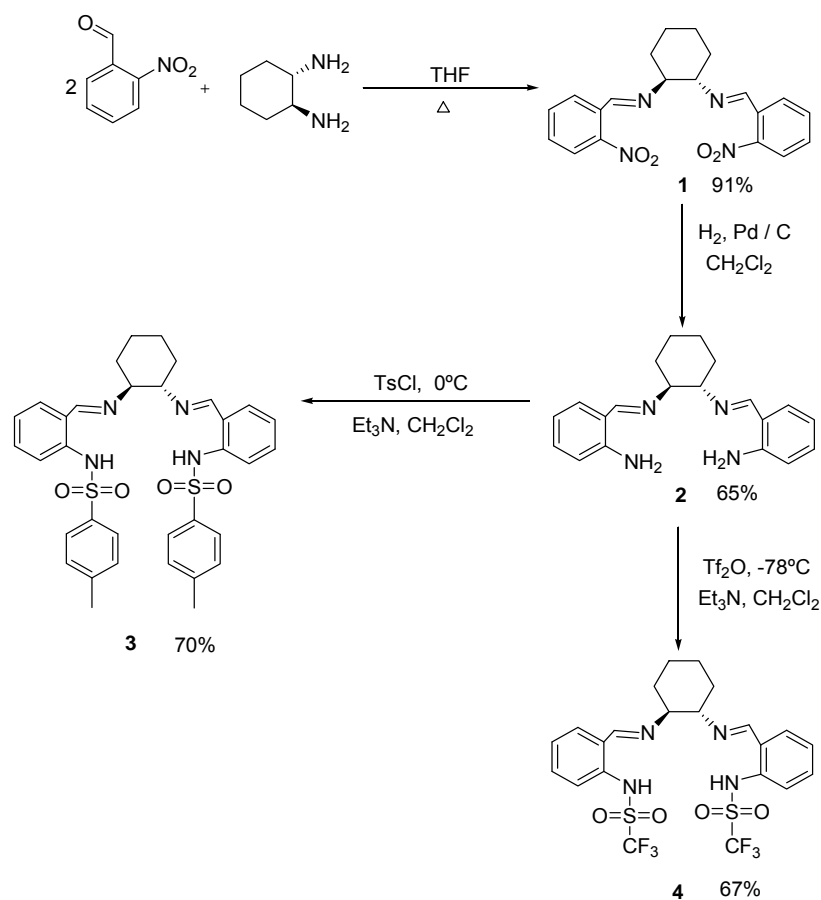
Las bases de Schiff son una clase de compuestos que tienen gran aplicación en diferentes áreas, particularmente en síntesis orgánica donde se han utilizado como precursores de productos naturales<sup>4</sup>, como ligantes intermediarios en la preparación de compuestos organometálicos<sup>5,6</sup> y como catalizadores en diferentes reacciones, las cuales incluyen epoxidación asimétrica, oxidación y reacción Aza- Diels Alder.<sup>7</sup>

Otra de las áreas donde se han empleado recientemente es en química analítica, ya que a pesar de la relativa inestabilidad de muchas de ellas, se ha reportado el uso de bases de Schiff como reactivos analíticos especiales, por ejemplo indicadores espectrofluorométricos de pH<sup>8</sup> y como quimiosensores fluorescentes.<sup>9</sup>

El grupo de trabajo de Karamé y Tommasino se ha destacado en la síntesis y estudio de bases de Schiff que han encontrado su principal uso como catalizadores en síntesis asimétrica y en la preparación de complejos organometálicos. En el año 2003 publicaron la síntesis de cuatro nuevas bases de Schiff quirales tetradentadas que fueron usadas como ligantes para formar complejos organometálicos de interés catalítico.<sup>10</sup>

La síntesis inicia con la formación de una imina simétrica  $C_2$  (**1**) que posee dos grupos nitro como sustituyentes a partir de (1*R*,2*R*)-diaminociclohexano y 2-nitrobenzaldehído (Esquema 4), posteriormente estos grupos nitro son reducidos mediante una hidrogenación catalítica con Pd-C al 10% utilizando tamiz molecular y manteniendo la temperatura a 0°C para evitar la reducción e hidrólisis de la imina.

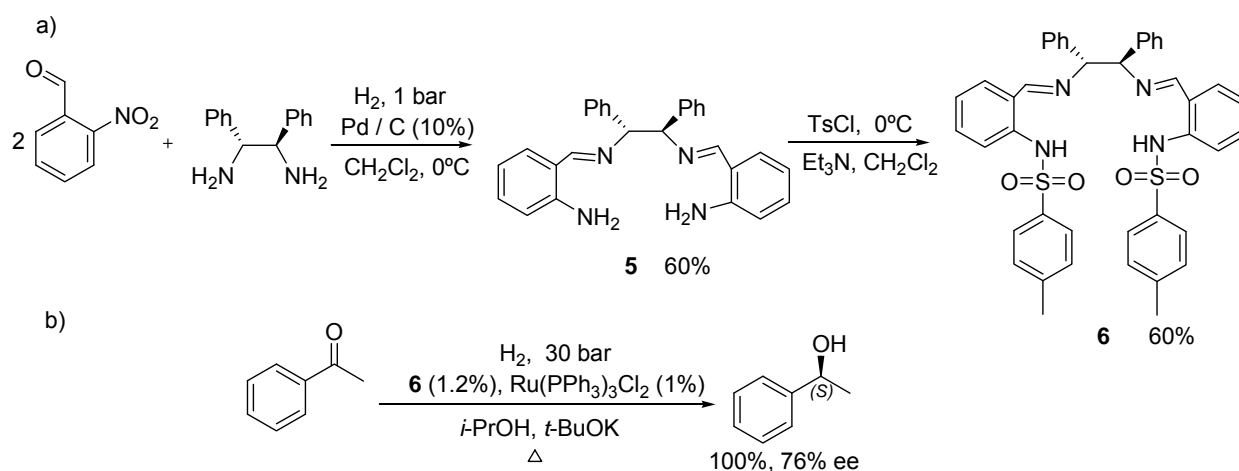
Así la nueva imina (**2**) se hizo reaccionar con TsCl o anhídrido trifluorometansulfónico (también llamado anhídrido triflico (( $CF_3SO_2$ )<sub>2</sub> o bien ( $Tf_2O$ )) para formar las bases de Schiff quirales **3** y **4** que fueron útiles para preparar complejos organometálicos de interés catalítico. La principal ventaja de este método es la formación de una imina-amina estable intermedia que puede ser fácilmente modificada según convenga. (Esquema 4)



Esquema 4. Preparación de las bases de Schiff **1-4** con aplicaciones catalíticas trabajadas por el grupo de Tommasino<sup>10</sup>

El mismo grupo de trabajo publicó en el 2004 una serie de bases de Schiff incluyendo los compuestos **3** y **4** que coordinados a centros metálicos fueron probados satisfactoriamente como catalizadores asimétricos en la hidrogenación de acetofenona.<sup>11</sup> De manera similar al esquema anterior se preparó una nueva imina empleando ahora como amina (1*R*,2*R*)-1,2-difeniletildiamina y 2-nitrobenzaldehído como aldehído, como en el caso anterior fue necesaria una hidrogenación catalítica para reducir el grupo nitro y tener nuevamente el grupo imina-amina que fue tratado posteriormente con TsCl a 0°C para formar la imina (1*R*,2*R*)-*N,N'*-bis-(*p*-tosilaminobenciliden)-1,2-difeniletildiimina (**6**), ésta fue la que obtuvo mejores resultados en la reducción de acetofenona, (100% de conversión y 76% de exceso enantiomérico) la reacción se realizó en un paso agregando la imina libre y Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> como catalizadores donde se cree ocurre la coordinación del átomo de nitrógeno al de rutenio *in situ*. (Esquema 5a)

Así mismo, la imina **3** también arrojó buenos resultados con una conversión del 100% y un exceso enantiomérico de 57%, estos resultados permiten concluir que el uso de bases de Schiff en la catálisis asimétrica es aun un campo que tiene mucho por estudiarse, además que este tipo de iminas y trifenilfosfina como co-ligando incrementan la actividad de catalizadores de rutenio<sup>11</sup>. (Esquema 5b)



Esquema 5. a) Síntesis de la base de Schiff **6** utilizada como catalizador para la hidrogenación de la acetofenona (b) Se obtiene el isómero (S) con un exceso enantiomérico de 76%.<sup>11</sup>



### Importancia biológica de las bases de Schiff

Las bases de Schiff también aparecen como intermediarios importantes en un gran número de reacciones enzimáticas, por ejemplo la interacción de las bases de Schiff derivadas de piridoxal (una de las formas activas de la vitamina B<sub>6</sub>) y algunos aminoácidos son considerados como ligantes muy importantes desde el punto de vista biológico,<sup>12</sup> ya que estos funcionan principalmente como coenzimas en su forma de fosfato.<sup>13</sup> (Figura 2)

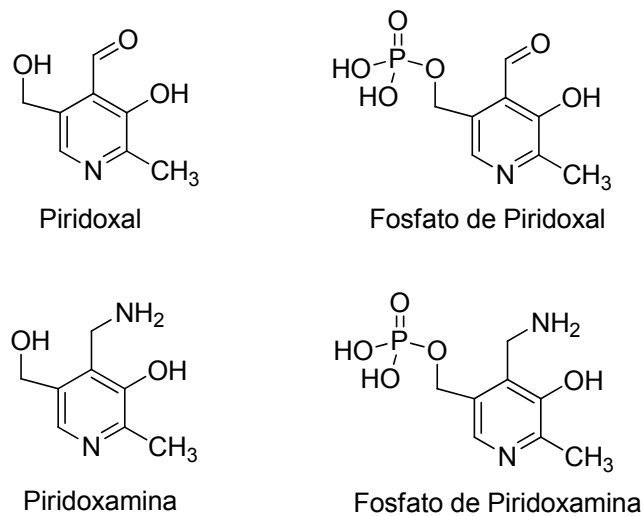


Figura 2. Formas activas de la vitamina B<sub>6</sub>, las cuales participan en numerosas reacciones enzimáticas por interacción de enlaces imínicos<sup>13</sup>

Otro papel importante de las bases de Schiff se encuentra en las reacciones de transaminación, estas reacciones son catalizadas por una clase de enzimas llamadas transaminasas o aminotransferasas, las cuales se encuentran en la mitocondria y el citosol de las células eucarióticas. Todas las transaminasas comparten el mismo grupo prostético: piridoxal – fosfato (PLP), esta es la forma coenzimática de la vitamina B<sub>6</sub>. El PLP funciona como un intermedio portador de grupos amino en el sitio activo de las aminotransferasas, está generalmente unido de manera covalente al sitio activo de la enzima a través de un enlace imino (base de Schiff) al grupo  $\epsilon$ -amino de un residuo de Lisina (Lys). El PLP interviene en una serie de reacciones de los carbonos  $\alpha$  y  $\beta$  de los aminoácidos que son muy importantes a nivel biológico (Figura 3).<sup>14,15</sup>

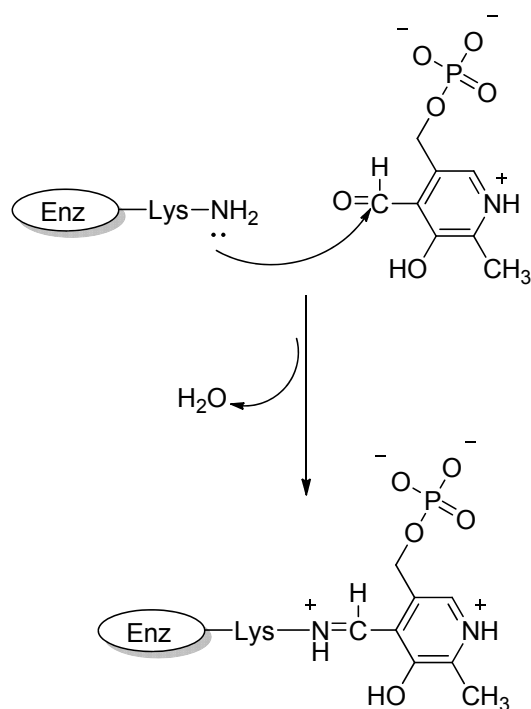


Figura 3. El piridoxal fosfato se une a la enzima mediante interacciones no covalentes fuertes y formación de una unión por base de Schiff con un residuo Lys del sitio activo.<sup>13</sup>

Muchas bases de Schiff con interés biológico han sido descritos en la literatura, desde aquellas con actividad antiviral, antibacterial, antimicótica<sup>16, 17</sup> (**7-10, 15**), anti-convulsiva, anti-inflamatoria,<sup>18,19</sup> en antibióticos (**11**), pesticidas<sup>20</sup> (**12**), e incluso como agentes antitumorales (**13-14**).<sup>20-23</sup> (Figura 4)

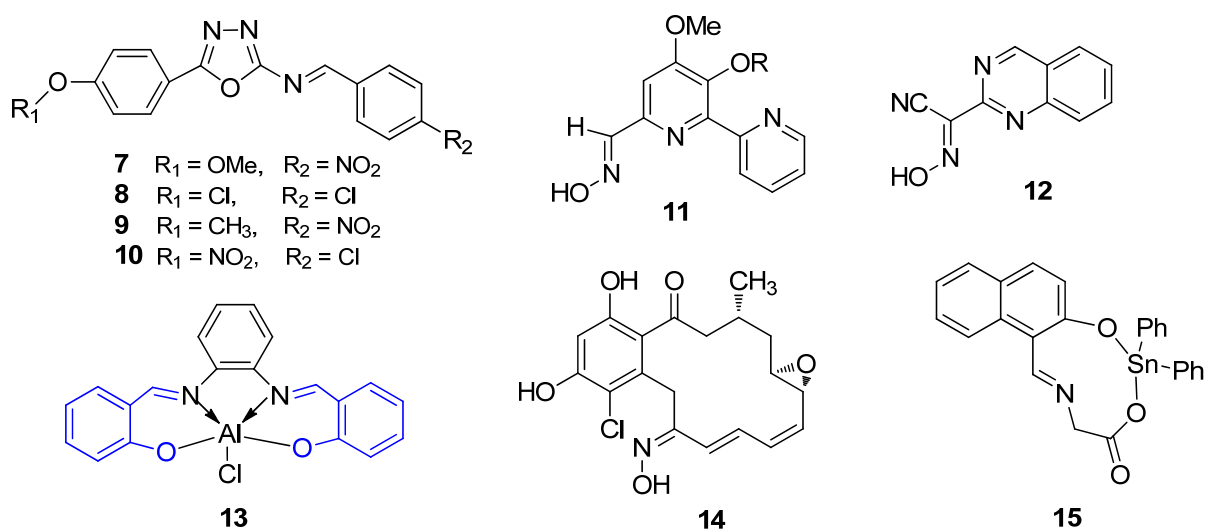


Figura 4. Algunos ejemplos de bases de Schiff de interés biológico, agroquímico y medicinal.

---

---

Así mismo, se han obtenido mejores resultados de estas propiedades con bases de Schiff coordinadas a un centro metálico entre los que desatacan hierro, cobre, cobalto, níquel, manganeso, rutenio, aluminio, cromo y estaño.<sup>5-6,22-23</sup>

### **Complejos metálicos de bases de Schiff**

Como ya se mencionó las bases de Schiff que se coordinan a centros metálicos han recibido particular atención debido a las propiedades que muchas de ellas han exhibido, particularmente como agentes antitumorales, antimicrobianos, antimicóticos, fungicidas y desarrollo de nuevos materiales.<sup>5,24-26</sup>

Otra característica importante de algunos complejos metálicos derivados de bases de Schiff es la actividad de óptica no lineal (ONL) que han presentado, esta propiedad los hace de particular interés por sus posibles aplicaciones en dispositivos electro-ópticos, química supramolecular y química de materiales.<sup>27-29</sup>

### **Propiedades de óptica no lineal (ONL)**

La interacción de la radiación electromagnética con la materia es un fenómeno común, cuando un haz luminoso atraviesa un material transparente o semitransparente, por ejemplo, el vidrio de una ventana, se puede percibir que la radiación no sufre modificaciones significativas en sus propiedades, tales como su longitud o frecuencia, su amplitud, su polarización, intensidad etcétera. Este tipo de interacción que no modifica las propiedades de onda se conoce como interacción lineal.

---

---

Un fenómeno no lineal ocurre cuando alguna de las propiedades de onda se modifica (como el doblaje o suma de las frecuencias), como una consecuencia de la interacción entre el material y la onda electromagnética, esto se conoce como fenómeno óptico no lineal de segundo orden.

En general, la óptica no lineal (ONL) debe entenderse como el estudio de los fenómenos que se originan a consecuencia de la interacción de la radiación electromagnética con la materia, estos se pueden manifestar cuando se modifica alguna de las propiedades de una onda, sea longitud, frecuencia, amplitud, polarización o intensidad. Sin embargo los fenómenos de ONL no son evidentes, se requiere de una fuente de radiación intensa y no dispersa para ser observados.

Los orígenes de la ONL se remontan a la década de los sesentas con la invención del láser y la observación por primera vez de la generación del segundo armónico, también conocido como el doblamiento de la frecuencia, por el grupo de trabajo de Franken.<sup>30</sup> Este doblamiento de la frecuencia se puede ver como un rayo láser en el infrarrojo cercano (de frecuencia  $\omega$ ) que puede ser convertido a luz azul ( $2\omega$ ), mediante un material con propiedades de óptica no lineal. La generación del segundo armónico (también conocido como doblaje de la frecuencia) ocurre cuando se aplica un campo eléctrico alrededor de un medio cristalino al cual se aplica un haz de frecuencia  $\omega$  y la luz incidente que cruza el medio no es igual al haz refractado, pues cambia la frecuencia (cambio de color), la amplitud, polarización, la trayectoria y otras características de propagación de luz. (Figura 5)

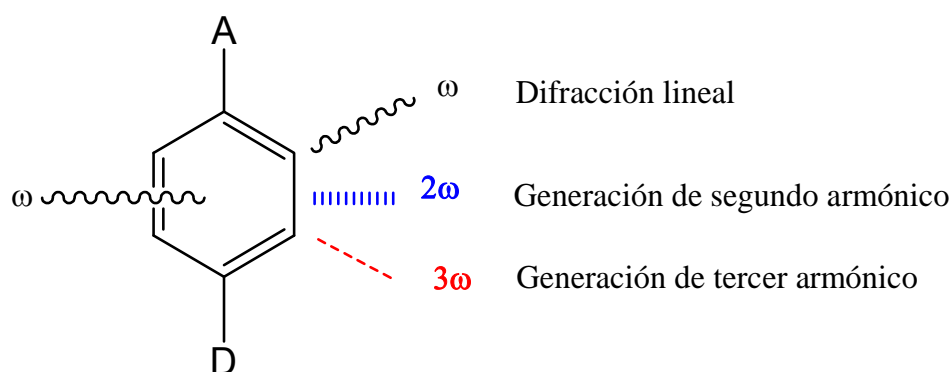


Figura 5. El fenómeno de ONL ocurre cuando se da un cambio en la frecuencia que se incide a un material por lo que se puede generar el segundo y tercer armónico

Análogamente a la generación del segundo armónico, el tercer armónico se produce cuando un campo óptico de frecuencia  $\omega$  entra a un medio con propiedades ópticas no lineales de tercer orden, en él se generará una polarización con frecuencia  $3\omega$ , la cual da origen a radiación electromagnética con la misma frecuencia. (Figura 5) Aunque este campo no ha sido completamente estudiado hasta ahora, muchos compuestos orgánicos han exhibido propiedades en la generación de tercer armónico.<sup>31</sup>

La modificación de las propiedades de la radiación electromagnética puede ser utilizada en aplicaciones tecnológicas. La fotónica, que es el empleo de fotones en lugar de electrones para llevar a cabo procesos similares a los que hoy en día se consiguen con la electrónica tradicional es un área de aplicación de los materiales ópticos no lineales. La principal ventaja que presenta el cambiar la tecnología electrónica por la fotónica es que se puede aumentar la velocidad del procesamiento de información, ya que la fotónica se transmite a la velocidad de la luz.

A partir de que se descubrió el potencial de estos materiales se ha buscado desarrollar diferentes compuestos que exhiban propiedades de ONL, actualmente muchos de estos tienen potencial aplicación en procesamiento de imágenes, interruptores ópticos (transmisión de la luz dependiendo del índice de refracción del material), procesamiento óptico de datos y en generación de nuevas frecuencias.<sup>32-34</sup>

Aunque originalmente se había trabajado sólo con materiales inorgánicos como el niobato de litio ( $\text{LiNbO}_3$ ) y el fosfato diácido de potasio (KDP), los cuales presentan efectos ONL de segundo orden intensos y con buena resistencia al cambio óptico, en los últimos años se ha encontrado que algunos materiales cristalinos y poliméricos de tipo orgánico y complejos organometálicos derivados de bases de Schiff muestran mejores propiedades en respuesta de ONL.<sup>25,35-37</sup>

El parámetro que permite conocer si un material ofrece respuesta en cuanto a propiedades de óptica no lineal (ONL) es la hiperpolarizabilidad ( $\beta$ ), esto es la generación del segundo armónico (SHG) que experimentalmente se mide con la técnica de campo eléctrico inducido de segundo armónico (EFISH).<sup>38-39</sup> Adicionalmente, la eficiencia en estado sólido en generación de segundo armónico se evalúa con la técnica de polvos de Kurtz-Perry, en donde se compara la respuesta del material de interés con la de un material de referencia calibrado: la urea, empleando un láser que opera a  $1.064 \mu\text{m}$  ó  $1.907 \mu\text{m}$  típicamente.<sup>6,40</sup>

Dentro de los requerimientos básicos para que un compuesto orgánico presente propiedades ópticas no lineales están los de tener grupos electrodonadores (D) y electroattractores (A) unidos por un sistema  $\pi$  conjugado y una carga asimétrica, este tipo de compuestos son conocidos como “*push pull*”.<sup>41</sup> (Figura 6)

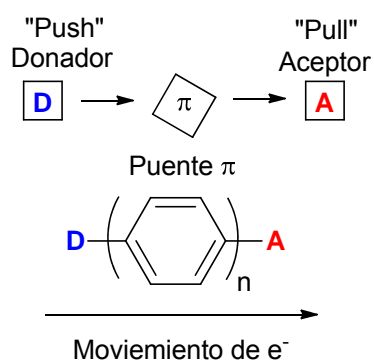


Figura 6. Grupo donador - sistema  $\pi$  - grupo aceptor (D- $\pi$ -A, diseño “*push pull*”)

---

---

Una molécula orgánica u organometálica del tipo D- $\pi$ -A (diseño “*push pull*”) presentará coeficientes en ONL de segundo orden más intensos, cuando el puente  $\pi$  conjugado que une a D y A tenga mayor longitud, porque de esta forma se incrementa el dipolo molecular de los estados basal y excitado. Pero no pueden ser excesivamente largos porque se pierde poco a poco la intensidad del haz laser debido a que el cristal absorbe y/o difracta fotones del rayo incidente.

Las moléculas orgánicas con propiedades de ONL tienen en su estructura electrones  $\pi$  deslocalizados que pueden polarizarse en respuesta a un campo eléctrico aplicado, y pueden verse favorecidas al introducir grupos electrodonadores y/o aceptores en los extremos de la molécula. Esto representa una ventaja importante, ya que cuando los electrones interactúan con el campo eléctrico oscilante de la luz, mostrarán preferencia a moverse del grupo donador al aceptor. Modificando y seleccionando el tamaño del puente  $\pi$ , así como el tipo de grupos electrodonadores y electroaceptores en la molécula, es posible controlar con cierta precisión la intensidad y la dirección del efecto ONL.

Para que un material orgánico pueda exhibir propiedades de ONL de segundo orden en estado sólido, debe cristalizar en un grupo no centrosimétrico, sin embargo, cerca del 75% de las moléculas orgánicas tienden a cristalizar en un grupo espacial centrosimétrico<sup>36,42</sup>, esto es una desventaja en la generación del segundo armónico, sin embargo si pueden ser útiles para aplicaciones de tercer orden.<sup>33,41</sup>

Algunos de los factores que contribuyen al aumento de las propiedades de óptica no lineal en compuestos orgánicos son:

1. La posición relativa de los grupos donador – aceptor (D - A) en un anillo aromático.

Los mejores resultados para propiedades de ONL se observan cuando los sustituyentes, el grupo electrodonador (D) y el electroattractor (A) se encuentran en posiciones relativas *orto* y *para* en anillos aromáticos, ya que permiten una mejor deslocalización de los electrones, lo que no ocurre en posición *meta*.<sup>6</sup> (Figura 7)

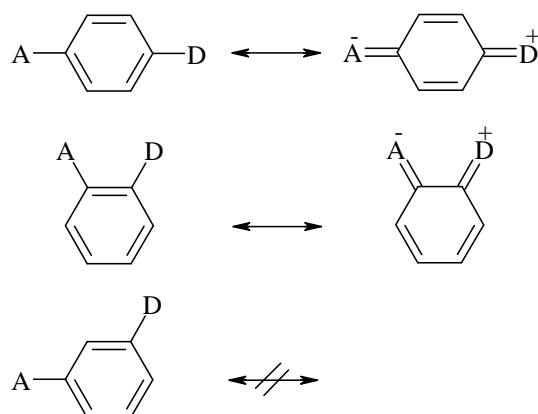
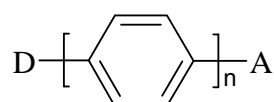


Figura 7. Posición relativa de los sustituyentes electrodonador (D) y electroattractor (A) y sus estructuras resonantes en un anillo aromático

2. La influencia de los grupos donadores y atractores: siendo el NR<sub>2</sub> el mejor grupo donador y el NO<sub>2</sub> el mejor grupo atractor. Entre los mejores donadores se encuentran los grupos NR<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, OR, OH, SR, SH, R (donde R es un grupo alquilo o arilo) y halógenos, entre los sistemas π se encuentran el benceno, azobenceno, estilbena, bifenilos y heterociclos, mientras que los principales grupos atractores son NO<sub>2</sub>, CN, CHO, COR, CONHR, CF<sub>3</sub>.

3. La longitud del sistema π constituye otro factor importante, en general se propicia un aumento en las propiedades de ONL a mayor longitud del sistema.



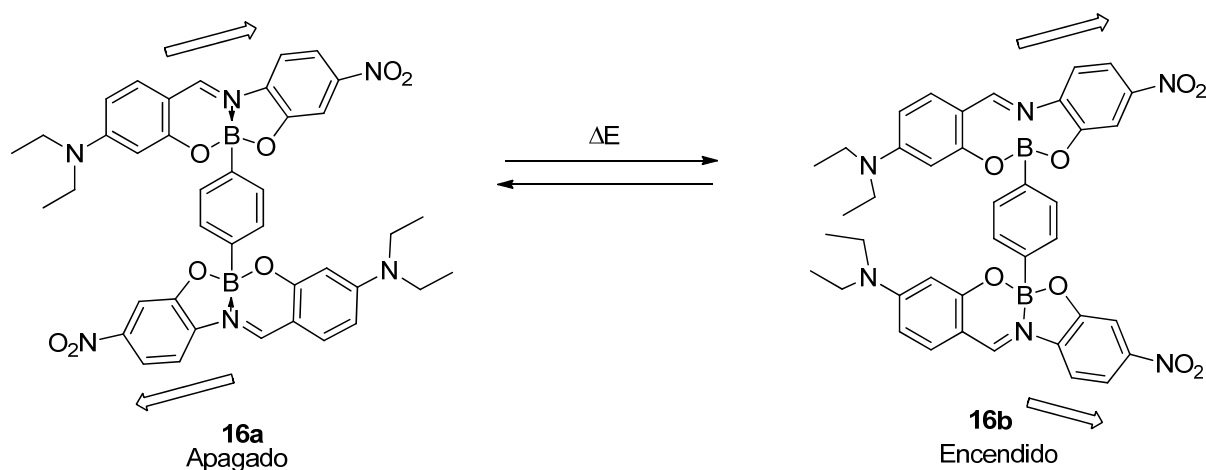
4. Para la aplicación en estado sólido, como se mencionó anteriormente, los compuestos deben cristalizar en grupos espaciales no centro simétricos, lo cual se puede lograr introduciendo átomos asimétricos.<sup>43</sup>



## Compuestos de boro

En años recientes la química del boro ha sido estudiada ampliamente debido principalmente a que diferentes compuestos orgánicos de este elemento han sido útiles en síntesis orgánica y organometálica, química de materiales e incluso en el área de la medicina en el tratamiento de ciertos tumores.<sup>44-52</sup> Particularmente algunos compuestos de boro han exhibido propiedades de ONL relevantes.<sup>53-54</sup>

En la búsqueda de dispositivos moleculares con propiedades de óptica no-lineal (ONL), Farfán y colaboradores<sup>55</sup> desarrollaron un interruptor molecular construido con una base de Schiff coordinada a un átomo de boro con dos grupos cromóforos que se encuentran unidos a ambos extremos del anillo aromático central, estos pueden rotar cuando la molécula es sometida a un campo eléctrico intenso. La función de interruptor consiste en la re-orientación de los sustituyentes del cromóforo, cuando se aplica dicho campo, estos son orientados en el mismo lado y el interruptor es encendido, ya que el momento dipolar es diferente de cero **16b** (encendido), y cuando se deja de aplicar el campo, los cromóforos regresan a su estado basal, en cuyo caso el momento dipolar es igual a cero y el interruptor estará apagado **16a**. (Esquema 6)



Esquema 6. Síntesis del interruptor molecular de órgano-boro con propiedades de óptica no-lineal, con sus respectivos modos apagado **16a** y encendido **16b**<sup>55</sup>

Otra de las aplicaciones de los compuestos de boro es en el área de materiales, por ejemplo el compuesto **17**, ha sido usado como constituyente principal de un polímero foto-refractivo, el cual ha demostrado que puede grabar imágenes del orden de milímetros y reproducirlos al orden de nanómetros.<sup>56</sup> (Figura 8)

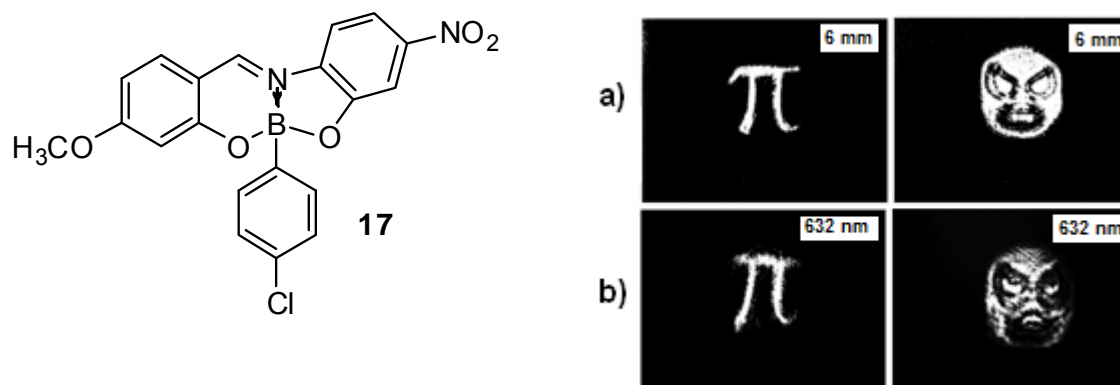
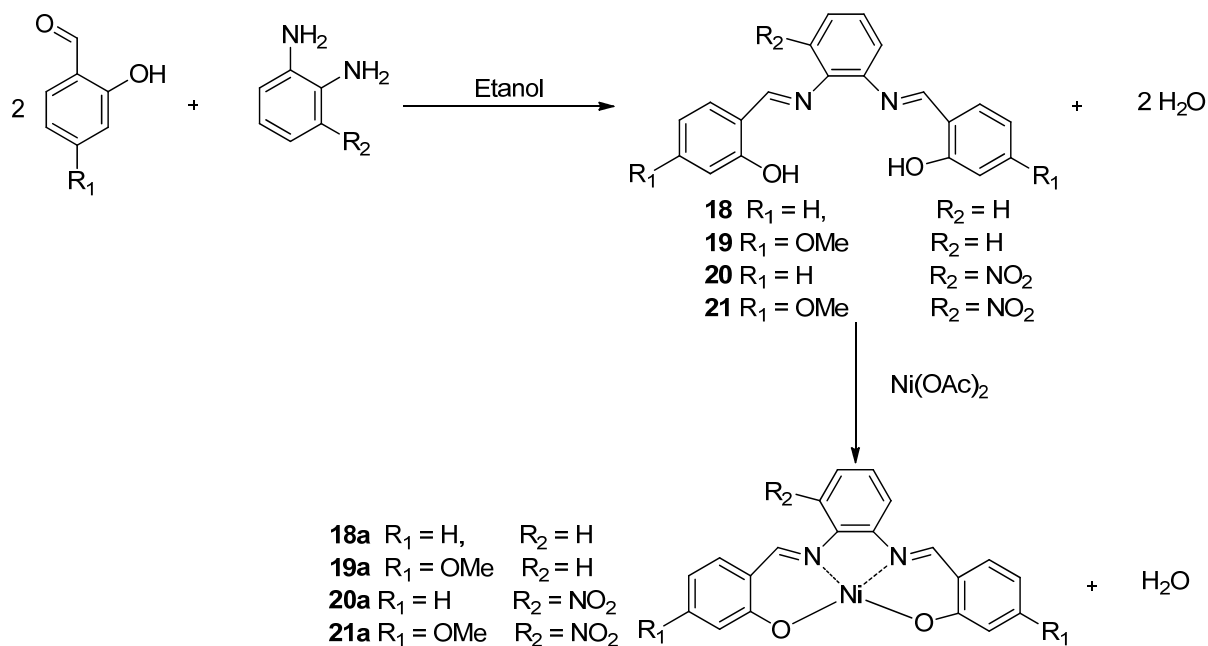


Figura 8. a) Imágenes fotográficas usadas para generar los hologramas (6 mm), b) Imágenes holográficas obtenidas por el compuesto **17** fueron reproducidas a 632 nm<sup>56</sup>

### Compuestos de Níquel

Dentro de los compuestos organometálicos más importantes se encuentran también los de níquel, particularmente los que se coordinan a bases de Schiff y poseen una estructura “*push-pull*”. El grupo de trabajo de Di Bella<sup>57</sup> publicó una serie de compuestos orgánicos no-centro simétrico coordinado a un átomo de níquel, los cuales presentaron una alta estabilidad térmica y una moderada respuesta en ONL de segundo orden. A pesar de que dicha respuesta fue modesta comparada con otros compuestos orgánicos que han exhibido propiedades similares,<sup>58-59</sup> la ruta de síntesis que presentan es de particular interés, ya que se trata de un nuevo método para preparar complejos organometálicos cromóforos con potencial aplicación en ONL y en otras áreas.<sup>60</sup>

Estos compuestos fueron preparados vía condensación de los derivados de salicilaldehído apropiados y la correspondiente fenilendiamina sustituida para posteriormente tratarlos con una disolución de acetato de níquel (II). (Esquema 7)



Esquema 7. Síntesis de una serie de compuestos orgánicos de níquel (II) preparados por el grupo de Di Bella<sup>57</sup>

### Compuestos de estaño

El estaño es un metal plateado y maleable del grupo 14 de la tabla periódica de los elementos, su configuración electrónica es  $[\text{Kr}]4d^{10} 5s^2 5p^2$ , sus principales estados de valencia son Sn (IV) y Sn (II), aunque es más común el Sn(IV), el Sn(II) es muy frecuente en compuestos inorgánicos. Dentro de los isotopos más estables y utilizados para la técnica de Resonancia Magnética Nuclear son el  $^{117}\text{Sn}$  y  $^{119}\text{Sn}$  cada uno de ellos con spin  $\frac{1}{2}$ .

Ambos estados de valencia el Sn (II) y Sn (IV) son estables. El Sn (II) normalmente se encuentra en compuestos de fórmula general  $\text{SnX}_2$  con ángulos de enlace entre  $90$  y  $100^\circ\text{C}$ , éstos son más estables cuando están unidos a un átomo fuertemente electronegativo, por ejemplo  $\text{SnF}_2$  o  $\text{SnCl}_2$ , o cuando posee ligantes X que son extremadamente voluminosos, de otra manera pueden oxidarse a Sn(IV) donde el estaño tiene una hibridación  $\text{sp}^3$  así mismo los compuestos de tipo  $\text{SnX}_4$  poseen simetría tetraédrica. Ambos compuestos, tanto los estanilenos como los estananos tienen orbitales vacantes 5d, así que pueden presentar números de coordinación grandes. Los estanilenos (Sn II) cristalizan comúnmente en estructura piramidal (complejos  $\text{SnX}_3$ ,  $\text{sp}^3$ ) y bipirámide trigonal (complejos  $\text{SnX}_4$ ,  $\text{sp}^3\text{d}$ ), mientras que los estananos lo hacen en bipirámide trigonal (complejos  $\text{SnX}_5$ ,  $\text{sp}^3\text{d}$ ) y octaédrica (complejos  $\text{SnX}_6$ ,  $\text{sp}^3\text{d}^2$ ). En ambos casos los grupos X son ligantes que pueden formar una coordinación intramolecular, asociación intermolecular, formación de fases condensadas, oligómeros o polímeros. Las estructuras básicas de estos compuestos pueden llegar a distorsionarse e incluso formar compuestos con un número grande de coordinación.<sup>61</sup> (Figura 9)

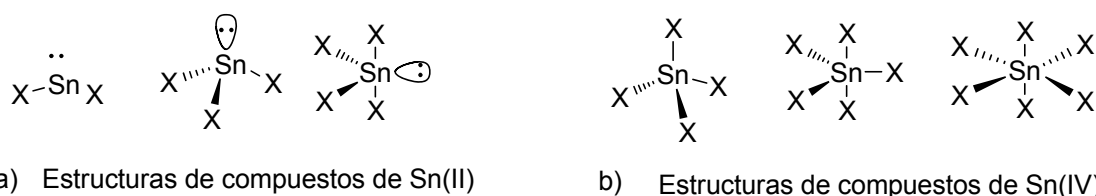


Figura 9. Estructuras principales observadas en compuestos de estaño (II) (a) y estaño (IV) (b) (X = Ligante)

Experimentalmente existen diversas técnicas que pueden determinar la estructura de estas moléculas entre ellas destacan espectroscopia infrarroja, difracción de rayos X, RMN de  $^{117}\text{Sn}$  ó  $^{119}\text{Sn}$  en estado sólido y en disolución e incluso técnicas más sofisticadas como la espectroscopia Mössbauer  $^{119\text{m}}\text{Sn}$ .<sup>61-63</sup>

## Compuestos organometálicos de estaño

El primer compuesto orgánico que contenía un átomo de estaño fue preparado por Frankland en el año de 1849, se trató del dicloro-dietil-estaño (IV), sin embargo no fue hasta el año de 1943 cuando se dio la primera aplicación real de compuestos orgánicos de estaño al emplearse como estabilizador de PVC durante el proceso de calentamiento en la preparación industrial de este polímero.<sup>61</sup>

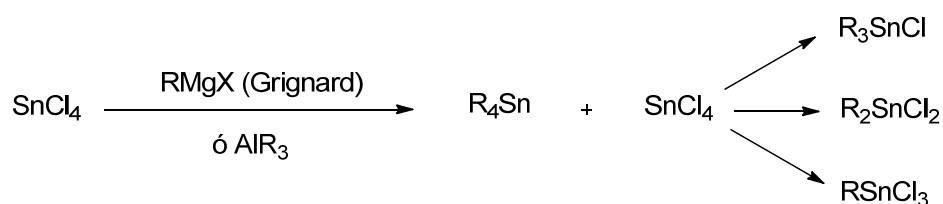
Aunque tradicionalmente el estaño sólo se utilizaba en la industria metal-mecánica y siderúrgica para elaborar aleaciones como el bronce, soldaduras, manufactura y recubrimiento de materiales metálicos, fue a partir de este hecho que se desarrollaron una amplia variedad de compuestos de estaño con diferentes aplicaciones biológicas e industriales, dentro de las que destacan su uso en amalgamas, pastas dentales, pinturas anticorrosivas para barcos, desinfectante de pisos, en la industria del vidrio, preservación de la madera, retardantes de flama, materiales poliméricos, catálisis homogénea, como fungicidas, bactericidas, agentes antimicrobianos, antivirales y antitumorales.<sup>61, 64-67</sup> En el tratamiento de algunos tumores, la ventaja que presentan ciertos compuestos orgánicos de estaño (IV) con ligantes que tienen nitrógeno y oxígeno es que han resultado con una actividad similar que el *cis*-platino en ensayos *in vitro* dentro de diferentes líneas celulares, así mismo la ventaja adicional que presentan es que no son tan tóxicos como el *cis*-platino.<sup>68-70</sup>

Recientemente se ha publicado que los compuestos organometálicos de estaño adicionalmente presentan otra característica que los hace de particular interés en el área de materiales, ya que algunos de ellos han exhibido propiedades de ONL relevantes, pues los valores de hiperpolarizabilidad en generación de segundo armónico (SHG) que han presentado son en muchos casos mayores al valor de la urea.<sup>71-73</sup>

Éstas son sólo algunas razones por lo que en la segunda mitad del siglo pasado y a la fecha se hayan estudiado más los compuestos organometálicos de estaño que los inorgánicos.

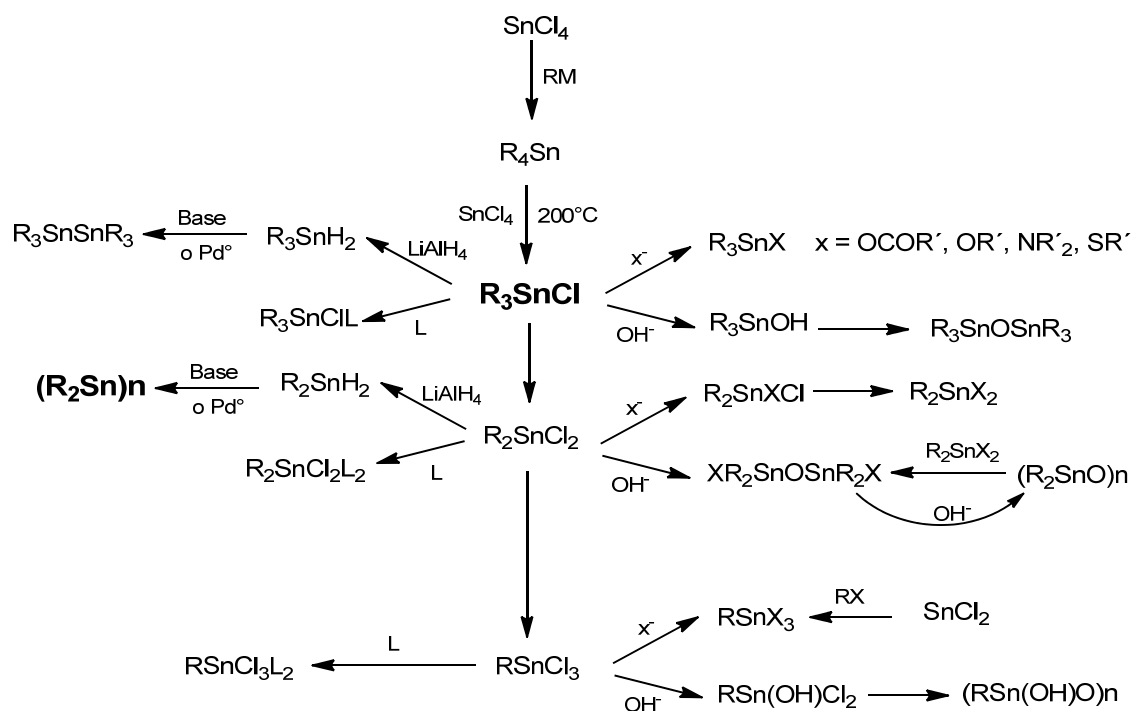
### Síntesis de compuestos organometálicos de estaño (IV)

Aunque existen diferentes métodos de síntesis para la preparación de compuestos organometálicos de estaño,<sup>61</sup> uno de los métodos que más se utiliza es a partir de un compuesto inorgánico de estaño como cloruro de estaño (IV) ( $\text{SnCl}_4$ ) que se hace reaccionar con algún compuesto organometálico para formar un enlace C-Sn en compuestos de la forma  $\text{R}_4\text{Sn}$ . Estos pueden reaccionar con otro equivalente de cloruro de estaño (IV) para producir compuestos del tipo  $\text{R}_3\text{SnCl}$ ,  $\text{R}_2\text{SnCl}_2$  y  $\text{RSnCl}_3$ , los cuales pueden servir como materia prima para preparar compuestos organoestánnicos más complejos. (Esquema 8)<sup>74</sup>



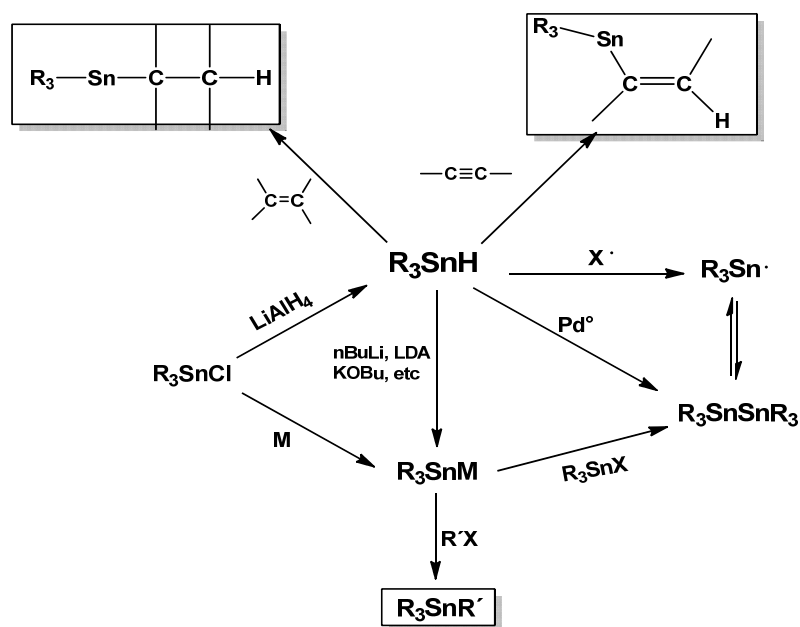
Esquema 8. Preparación de compuestos órgano estánnicos, en el primer paso se utiliza un reactivo organometálico, normalmente el reactivo de Grignard<sup>61</sup>

El esquema 9 presenta un resumen de la preparación de compuestos organometálicos de estaño (IV).<sup>61</sup> Una de las técnicas más útiles son aquellas que parten de hidruros de estaño y alguna base o un agente reductor fuerte, empleando catalizadores normalmente de paladio o níquel, para llevar a cabo estas reacciones se deben utilizar disolventes secos como benceno, tolueno, hexano, acetona, o 1,4-dioxano.



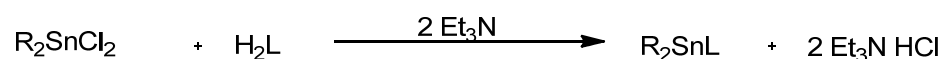
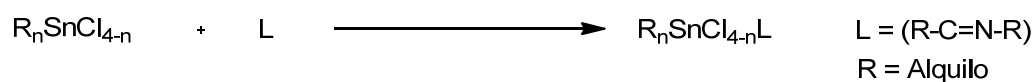
Esquema 9. Resumen de la síntesis de compuestos de estaño (IV) basados en alquilación de  $\text{SnCl}_4$  con reactivos organometálicos<sup>61</sup>

Algunas alternativas para preparar compuestos organometálicos de estaño parte de hidruros de estaño con los cuales se pueden preparar compuestos con enlaces no tan comunes como  $\text{C}_{\text{sp}^3} - \text{Sn}$ ,  $\text{C}_{\text{sp}^2}(\text{No aromático}) - \text{Sn}$ ,  $\text{Sn-Sn}$  y compuestos diméricos o triméricos de estaño, los cuales han sido útiles en síntesis orgánica.<sup>61,75</sup> (Esquema 10)



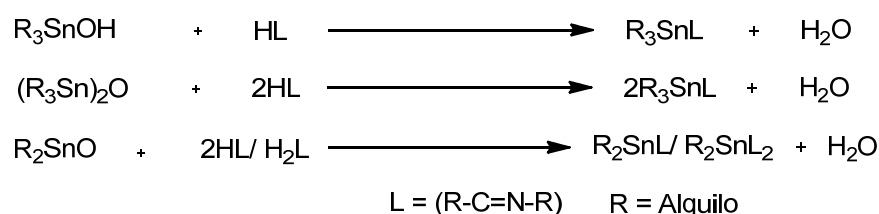
Esquema 10. Síntesis general de compuestos organometálicos de estaño a partir de hidruros de estaño.<sup>61</sup>

Como ya se mencionó los compuestos orgánicos de estaño derivados de bases de Schiff ocupan un lugar muy importante dentro de los complejos organometálicos y de coordinación, estos pueden ser preparados por diferentes rutas, una de ellas parte de algún cloruro de alquilestano y un compuesto que funcione como ligante, como una base de Schiff,  $H_2L$  y adicionalmente para este caso un par de equivalentes de una base como trietilamina o metóxido de sodio para neutralizar el ácido clorhídrico generado.<sup>76-78</sup> (Esquema 11)



Esquema 11. Síntesis de compuestos organometálicos de estaño derivados de bases de Schiff<sup>78</sup>

Adicionalmente, se pueden emplear óxidos o hidróxidos de estaño, para formar una molécula de agua, la cual puede ser removida con una trampa Dean–Stark utilizando algún disolvente que forme un azeótropo con ésta.<sup>6,61</sup> (Esquema 12)



Esquema 12. Síntesis de compuestos de estaño derivados de bases de Schiff a partir de óxidos o hidróxidos de estaño<sup>61</sup>

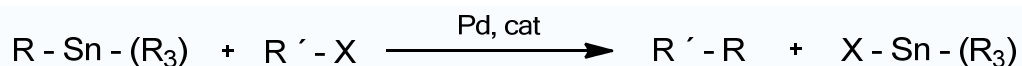


Aunque los compuestos de estaño con número de coordinación 5 y 6 son los que más se conocen, también se han reportado derivados de estaño con número de coordinación tan inusual como 1, 2 y 3,<sup>79-81</sup> de hecho prácticamente se les encuentra en la literatura hasta con un número de coordinación de 7.<sup>82</sup> Todos ellos se preparan de manera similar, siendo necesarios un compuesto de estaño organometálico y un ligante apropiado.

### Aplicaciones sintéticas en química orgánica

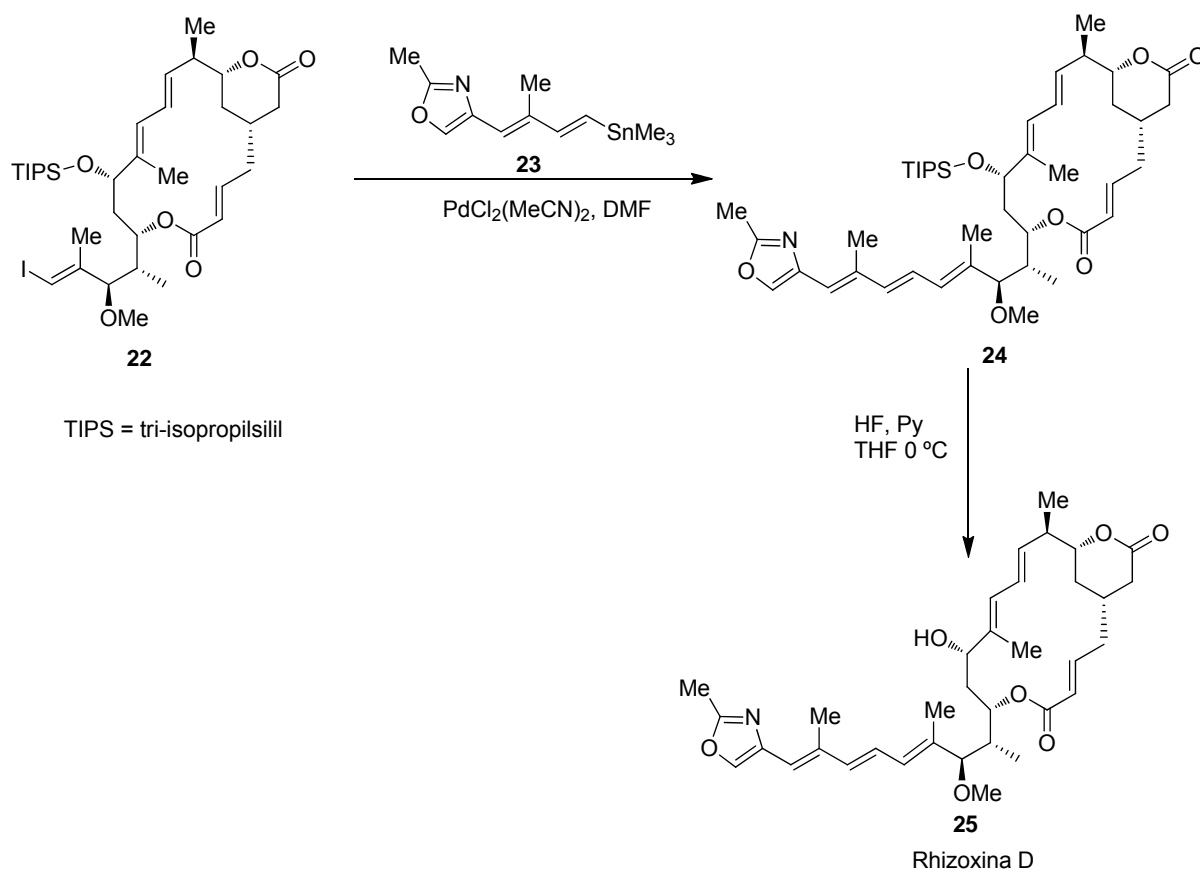
Actualmente una amplia gama de productos naturales que se obtienen en el laboratorio son preparados utilizando algún reactivo organometálico, entre los más importantes se encuentran los que contienen estaño; antimicóticos, antivirales y antibióticos, como el rhizoxina D, alisamycina, peridinina e ircinol A sólo por citar algunos ejemplos.<sup>66, 83-85</sup>

Una de las reacciones preferidas para preparar compuestos con enlace C-C  $sp^3$  utilizando reactivos de estaño son las llamadas reacciones cross – coupling o de “acoplamiento cruzado” conocidas también como la reacción de Stille, en las cuales se hace reaccionar un equivalente de bromuro o yoduro de alqueno (arilo o triflato) con un equivalente de algún estannano empleando algún metal de transición (Paladio preferentemente) como catalizador para obtener el producto orgánico de acoplamiento liberando el átomo de estaño unido al halógeno utilizado.<sup>86</sup> Algunos ejemplos de esta reacción se muestran en los esquemas 13-15.



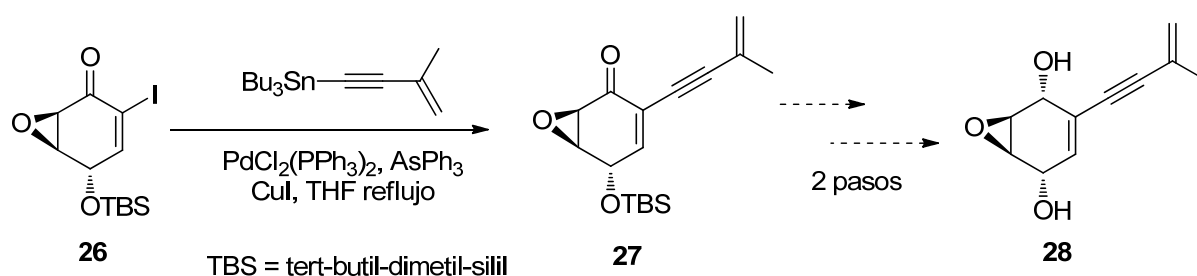
Estas reacciones han sido útiles para preparar diferentes productos naturales mediante acoplamientos  $sp^2-sp^2$ ,  $sp^2-sp$  e incluso  $sp^3-sp^2$ .<sup>61, 87-90</sup>

Un ejemplo de la reacción de acoplamiento de Stille fue utilizada para la preparación del compuesto rhizoxina-D un potente agente antitumoral, en el año 2002 por White y colaboradores,<sup>91</sup> la síntesis procede en diferentes pasos mediante una reacción intra molecular alquenil-alquenil siendo los reactivos **22** y **23** las materias de partida que llevan a cabo el acoplamiento para obtener la rhizoxina-D (**25**). (Esquema 13)



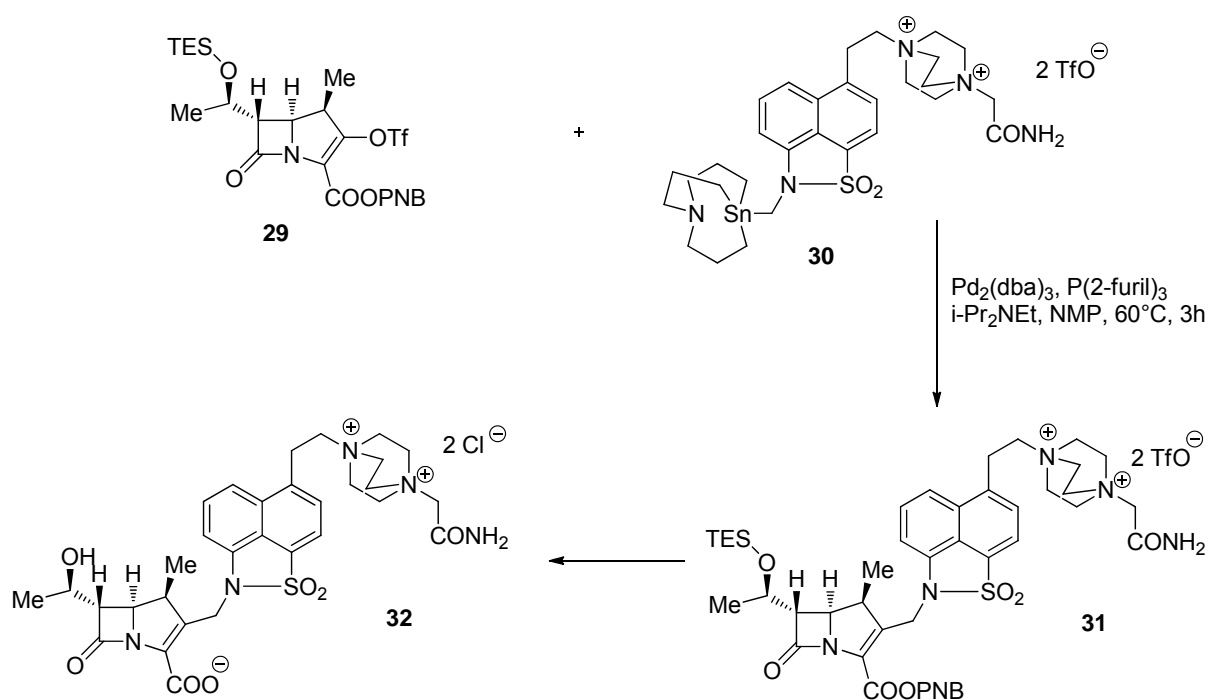
Esquema 13. Síntesis del anti tumoral Rhizoxina D (**25**) a través de una reacción “cross coupling” ( $sp^2$ - $sp^2$ ) utilizando un reactivo organometálico de estaño<sup>91</sup>

En cuanto a reacciones de acoplamiento alquenil-alquínil se tienen pocos ejemplos, sin embargo uno de los compuestos mejor conocidos es la (-)asperperentina (**28**), un fuerte agente antimicrobiano que fue preparada junto con otros productos naturales mediante esta técnica a partir de tri-*n*-butil(3-metilbut-3-en-1-ínil)estannano y un derivado de yodoenona (**26**), los cuales presentaron propiedades biológicas de interés<sup>92</sup>. (Esquema 14)



Esquema 14. Síntesis del compuesto (-)-asperpentina (**28**) mediante la reacción de Stille de acoplamiento alquénil-alquínil, dicho compuesto presenta propiedades como agente antimicrobiano<sup>92</sup>

Como ya se mencionó este tipo de acoplamientos cubre una gran variedad de combinaciones en la síntesis de productos naturales, uno de los acoplamientos que se han descrito en menor medida son los de tipo  $\text{sp}^3\text{-sp}^2$ , un ejemplo sobresaliente de este caso es la síntesis de carbapenem **32**, un antibiótico betalactámico con actividad bactericida. En esta reacción el derivado lactámico **29** reacciona con un derivado de estaño **30** para dar el producto final **32**.<sup>93</sup> (Esquema 15)



Esquema 15. Síntesis del antibiótico carbapenem<sup>93</sup> **32** preparado mediante la reacción de Stille con un acoplamiento  $\text{sp}^3\text{-sp}^2$

## Aplicaciones biológicas y farmacéuticas

Además de los ejemplos que ya se han mencionado de productos con propiedades farmacéuticas de interés. El primer trabajo sobre las propiedades biológicas de los compuestos orgánicos de estaño, particularmente los compuestos tipo  $R_3SnX$ , fue realizado en la década de los cincuenta en el Instituto de Química Orgánica de Utrecht, Holanda, por el grupo de trabajo de van der Kerk, quienes descubrieron la actividad fungicida de los compuestos derivados de tributil- y trifenil- estaño.<sup>94</sup>

A partir de este trabajo se han preparado diferentes compuestos de estaño con propiedades biológicas y agroquímicas importantes,<sup>95</sup> algunos de ellos han sido fabricados a nivel industrial dando origen a productos químicos comerciales como el Plictran® **33** (hidróxido de Triciclohexilestaño), Torque® **34** (óxido de fenbutatin) y Peropal® **35** (Azociclotin), usados como agroquímicos, acaricidas, insecticidas y agentes desinfectantes.<sup>96</sup> (Figura 10)

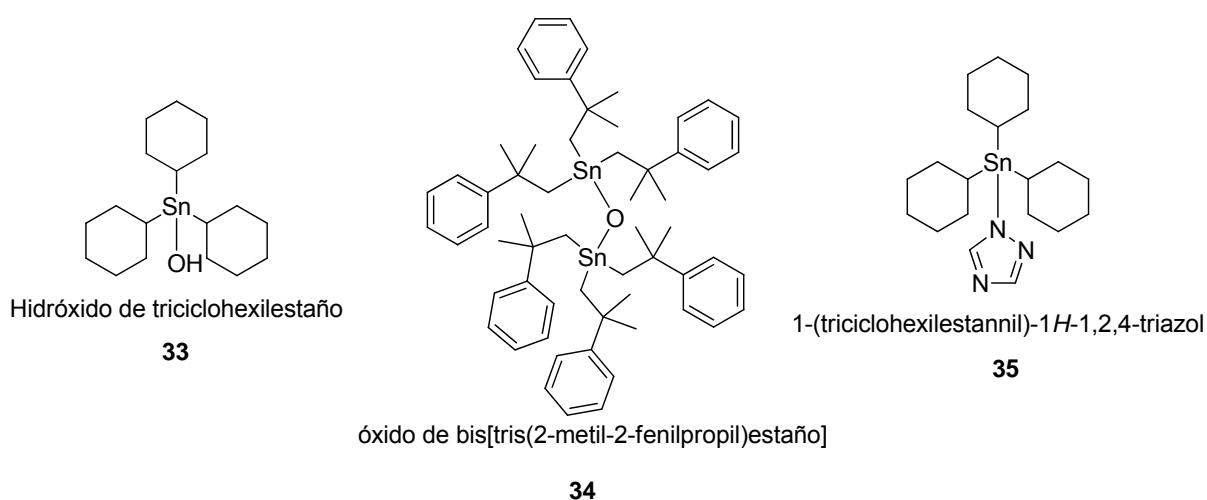


Figura 10. Algunos compuestos de estaño comerciales empleados como agroquímicos

Los primeros reportes de actividad antitumoral de compuestos orgánicos de estaño aparecieron en la década de los cincuenta, estos contenían derivados de óxidos de estaño ( $R_2SnO$ ), hidróxidos de estaño ( $R_2Sn(OH)X$ ), diestaño-oxanos  $[(XR_2Sn)_2O]$  y dimetilcarbonilmetóxidos  $[R_2Sn(CH_2COMe)_2]$ , donde R y X son grupos alquilo y halógeno respectivamente.<sup>97</sup>

Actualmente diferentes compuestos de estaño son estudiados debido a sus propiedades anticancerígenas, los cuales tienen potencial aplicación en el tratamiento de leucemia, cáncer de colon y otros tumores.<sup>98-102</sup> Particularmente algunos han exhibido propiedades similares e incluso mejores a las del *cis*-platino, ya que además de ser capaces de eliminar un número igual o mayor de células tumorales presentaron una menor toxicidad, estos resultados se basan en estudios comparativos *in vitro* que miden tanto la capacidad que tienen para eliminar células tumorales en líneas específicas así como en determinar sus valores de dosis letal media ( $LC_{50}$ ).<sup>103-104</sup>

Así mismo, algunos derivados esteroidales de estaño han sido preparados y estudiados en busca de actividad similar, Gielen<sup>105</sup> y colaboradores trabajaron recientemente con este tipo de compuestos, los cuales fueron probados en células tumorales humanas, el resultado de este trabajo permitió concluir que los compuestos **36-40** mostrados en la figura 11 exhibieron actividad antitumoral *in vitro*. En particular el compuesto **40** fue altamente efectivo contra células cancerígenas, por lo que éste puede ser utilizado como modelo para futuras investigaciones que permitan establecer una relación entre la actividad antitumoral y la estructura en este tipo de compuestos.<sup>70,106</sup>

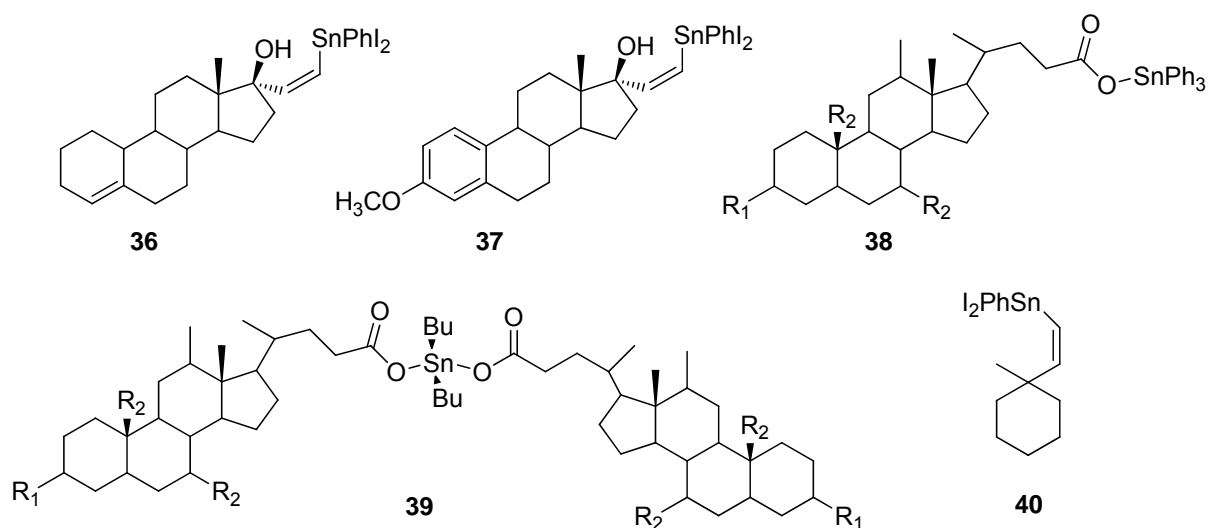


Figura 11. Algunos compuestos derivados esteroidales de estaño que han exhibido propiedades anticancerígenas relevantes<sup>70,106</sup>

### Compuestos de estaño con actividad de Óptica no lineal

El primer reporte de compuestos orgánicos coordinados a un átomo de estaño con estas propiedades apareció en el año 1991, Mingos<sup>107</sup> y colaboradores prepararon y evaluaron una serie de compuestos derivados de *tris*-(pirocatecolato)-estanoato (IV), donde algunos de ellos exhibieron buena respuesta en generación de segundo armónico (SHG). Particularmente el compuesto *bis*-(triethylamonio)-*tris*-(4-nitro-pirocatecolato-O,O) estanoato (IV) (**41**) exhibió una eficiencia igual a 1.33 veces la de urea en SHG a 1.064  $\mu\text{m}$ . Lo más interesante de este caso es que cristalizó en un grupo espacial centrosimétrico *Pbca*, lo cual teóricamente implicaría la cancelación de cualquier propiedad en ONL. (Figura 12)

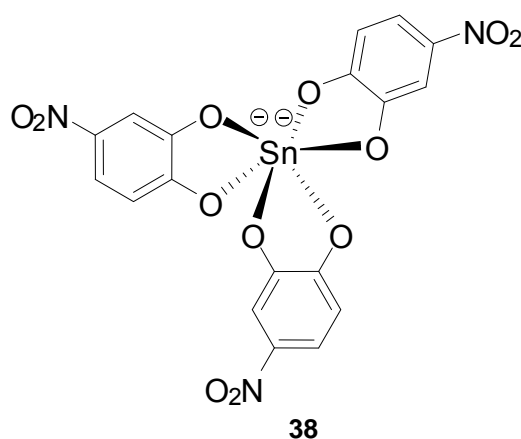


Figura 12. Compuesto *bis*-(triethylamonio)-*tris*-(4-nitro-pirocatecolato-O,O) estanoato (IV) (**41**) preparado por el grupo de Mingos que exhibió respuesta superior a la urea 1.33 veces en SHG a 1.064  $\mu\text{m}$ <sup>107</sup>

Este trabajo abrió las puertas al estudio de compuestos de estaño con grupos espaciales centrosimétricos y no centrosimétricos en busca de actividad en ONL.<sup>108</sup> Un ejemplo de ello es el trabajo de Simon y colaboradores,<sup>109</sup> donde presentaron una serie de compuestos (**42 - 45**) con geometría tetraédrica que cristalizaron en un grupo espacial no centrosimétrico  $t_d$ , los cuales ofrecieron una respuesta considerable en ONL ya que los valores de hiperpolarizabilidad ( $\beta$ ) en generación de segundo armónico (SHG) que presentaron fueron superiores a la urea.<sup>42</sup>

Dentro de estos, los compuestos **44** y **45** fueron los que obtuvieron mejores resultados ya que presentaron los valores de  $\beta$  mayores, estos son  $159$  y  $181 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$  a  $1.064 \mu\text{m}$  respectivamente, esto se puede atribuir a la gran hiperpolarizabilidad de la molécula debido al efecto de longitud en la conjugación y la presencia del grupo azo. (Figura 13)

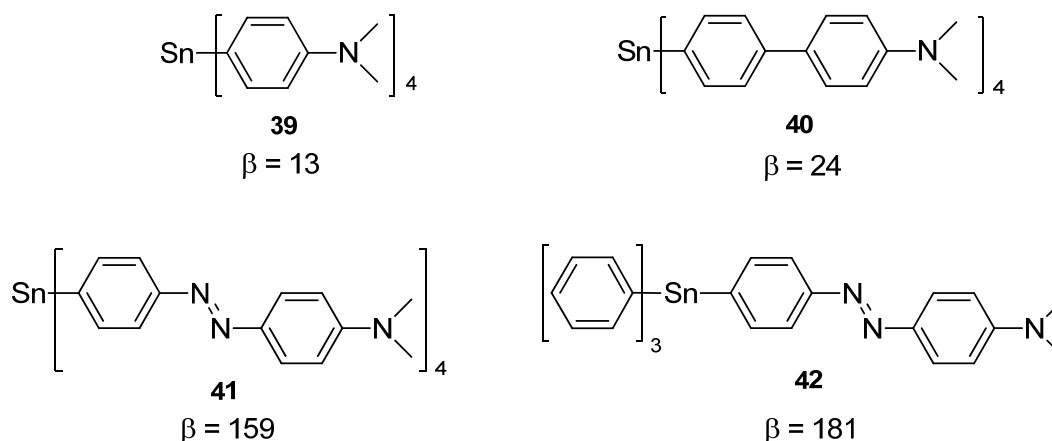


Figura 13. Compuestos de estaño con propiedades de ONL por el grupo de trabajo de Simon<sup>109</sup>, los valores de hiperpolarizabilidad ( $\beta$ ) se encuentran en  $10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$  a  $1.064 \mu\text{m}$

Así mismo se han estudiado compuestos de estaño en estructuras poliméricas en busca de estas propiedades.<sup>110</sup>

El primer ejemplo de material quiral con propiedades de óptica no lineal en un átomo de estaño fue reportado por el grupo de trabajo de Qu y Xiang<sup>111</sup>, se trata de una sal de tricloroestano derivada del ácido (S)-4-(4'-aminofenil)-2-aminobutanoico **46** (figura 14) la cual cristalizó en el grupo espacial no centrosimétrico  $I_2$  y tiene la particularidad de presentar propiedades relevantes de ONL con un valor de SHG 0.8 veces el valor de la urea a  $1.064 \mu\text{m}$  y presentar además propiedades ferroeléctricas importantes debido a la quiralidad presente en la molécula.

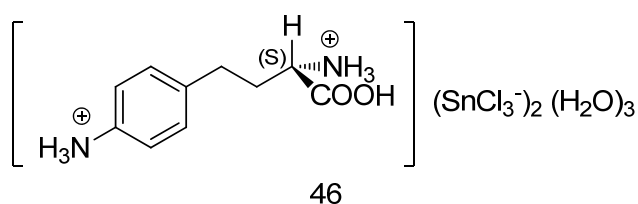


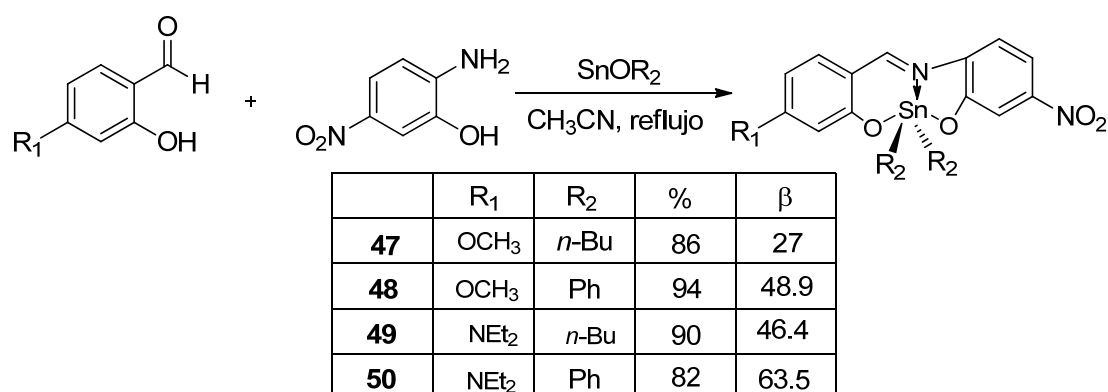
Figura 14. Sal de trocloroestannito derivada de un aminoácido que obtuvo valor de 0.8 veces la urea en SHG a  $1.064 \mu\text{m}^{111}$

En el año 2004 nuestro grupo de trabajo<sup>71</sup> preparó una serie de compuestos de estaño pentacoordinados con estructuras “*push-pull*” (**47** - **50**) que fueron evaluados en cuanto a sus propiedades de ONL, así mismo se hizo una comparación de una estructura similar coordinada a un átomo de boro en vez de estaño. Los resultados obtenidos fueron satisfactorios, ya que todos ellos presentaron respuesta en generación de segundo armónico SHG, la cual se midió por la técnica de campo eléctrico inducido de segundo armónico (EFISH),<sup>38</sup> en donde se obtuvieron valores de  $\beta$  entre 27 y  $63.5 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$  a  $1.907 \mu\text{m}$ .

La síntesis de estos compuestos partió de 4-metoxisalicilaldehído ó 4-(dietilamino)-salicilaldehído, 2-amino-5-nitro-fenol y óxido de dibutilo y difenilo, los rendimientos obtenidos fueron superiores a 80% y todos ellos lograron cristalizar exitosamente. (Esquema 16)

Los resultados obtenidos con la difracción de rayos X mostraron que los derivados de difenilo exhibieron una geometría de bipirámide trigonal distorsionada, mientras que los derivados de dibutilo favorecieron una geometría octaédrica distorsionada.





Esquema 16. Síntesis de los compuestos de estaño “push pull” que ofrecieron buenos resultados en generación de SHG con valores de  $\beta \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$  a  $1.907 \mu\text{m}^{71}$

Adicionalmente, se hizo un comparativo en la respuesta ONL en generación de segundo armónico (SHG) medido por la misma técnica EFISH entre estructuras tipo “push pull” que poseen una conjugación electrónica similar, en donde prácticamente sólo cambio el centro metálico de estaño por boro, los resultados fueron contundentes, ya que los compuestos coordinados al átomo de estaño (**53** – **54**) exhibieron un valor de hiperpolarizabilidad  $\beta$  hasta 1.7 veces mayor que los compuestos de boro.<sup>71</sup> (Figura 15)

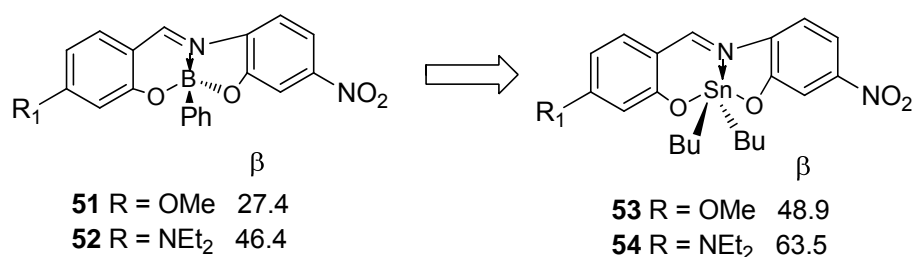
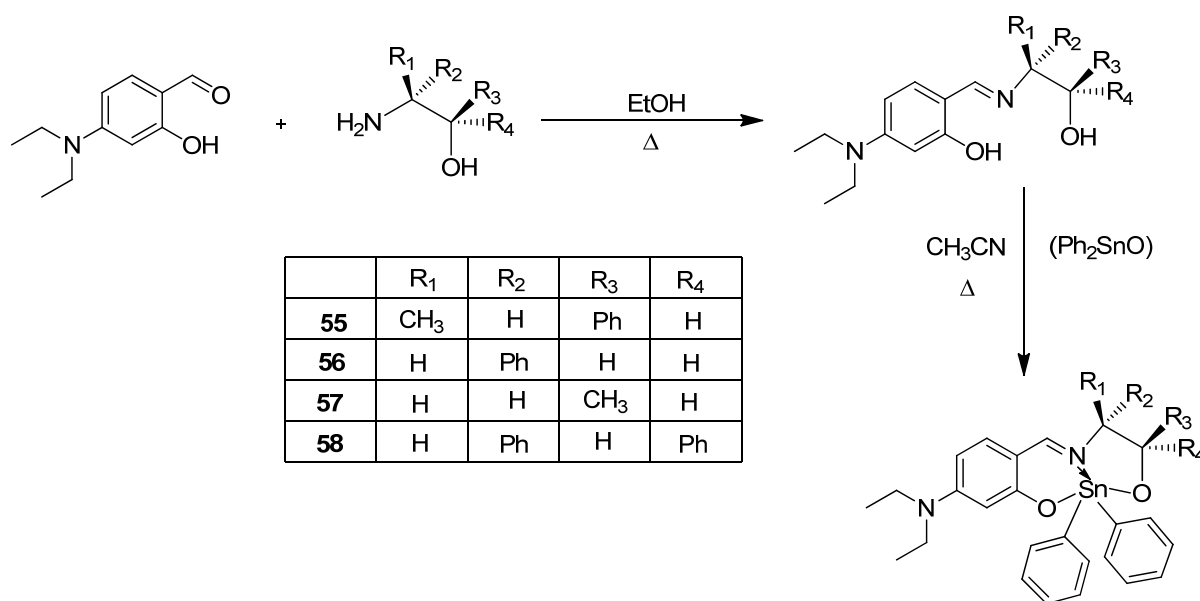


Figura 15. Comparativo de las propiedades de ONL en generación de segundo armónico SHG entre compuestos “push pull” de estaño y boro, los valores de hiperpolarizabilidad  $\beta$  se encuentran  $\times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$  a  $1.907 \mu\text{m}^{71}$

Recientemente nuestro grupo de trabajo<sup>73</sup> preparó una serie de compuestos de estaño pentacoordinados derivados de bases de Schiff (**55** - **58**) los cuales exhibieron propiedades buena respuesta en SHG, con valores de  $\beta$  y una eficiencia mayor al de urea a  $1.907 \mu\text{m}$ .

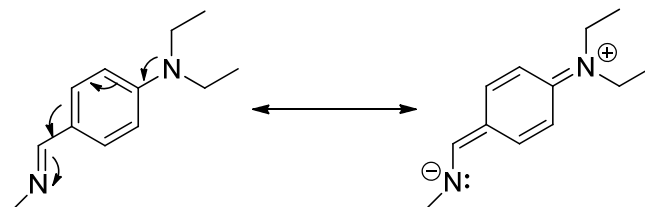
Las propiedades de ONL de estos compuestos fueron investigadas experimentalmente en estado sólido empleando la técnica EFISH. En particular se observó que el compuesto **56** que se muestra en el esquema 17 exhibió una eficiencia 11 veces mayor que la urea en la generación del segundo armónico (SHG) mientras que el compuesto **57** ofreció una eficiencia 6 veces mayor que la urea a  $1.907 \mu\text{m}$ .

La síntesis para preparar estos compuestos se realizó en dos etapas, inicialmente a partir de la reacción de condensación de 4-(dietilamino)-salicilaldehído con un derivado quiral de etanolamina para obtener una base de Schiff tridentada, la cual fue utilizada en la segunda etapa de la síntesis para obtener los compuestos organometálicos de estaño pentacoordinados **55 - 58**. (Esquema 17)



Esquema 17. Compuestos de estaño pentacoordinados preparados por nuestro grupo donde **56** y **57** exhibieron respuesta en generación de SHG superiores 11 y 6 veces respectivamente a la urea a  $1.907 \mu\text{m}$ <sup>73</sup>

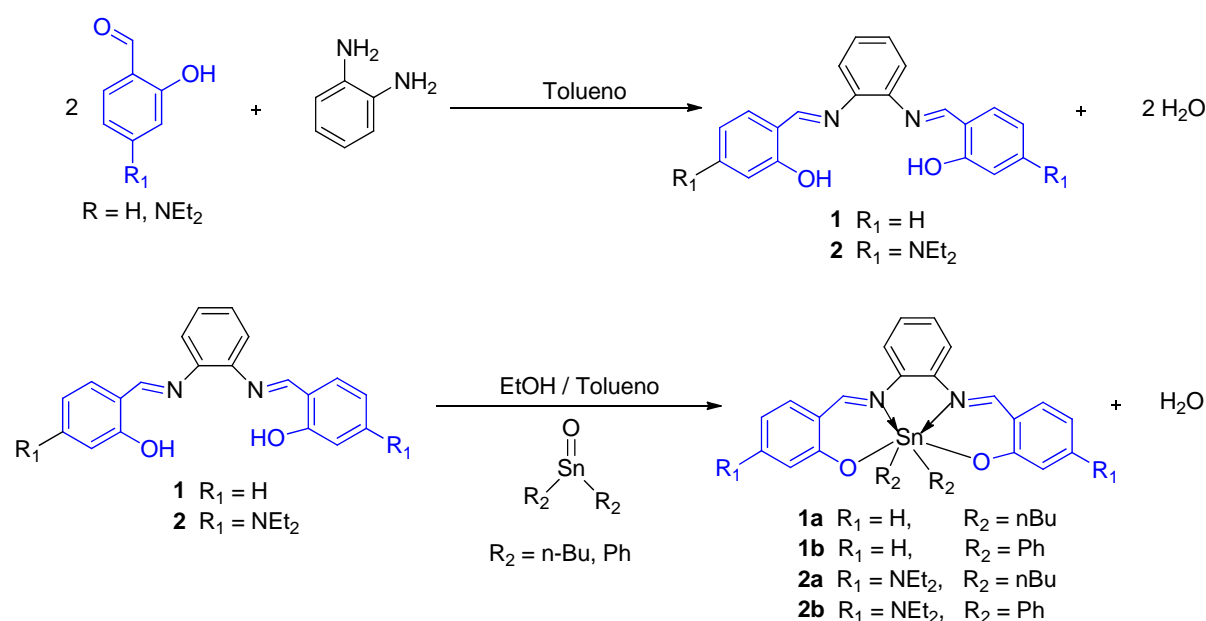
Se presume que la respuesta en SHG de estas estructuras y otras similares se debe a la ruta de conjugación electrónica que va en dirección de la amina al grupo imino, esto se deriva de la técnica computacional DFT.<sup>73</sup> (Esquema 18)



Esquema 18. Conjugación amina → imina que sugiere la técnica computacional DFT es el origen de las propiedades de ONL en este tipo de compuesto<sup>73</sup>

## Resultados y Discusión

La síntesis de los compuestos organometálicos de estaño **1a** y **1b** fue realizada en dos etapas, inicialmente se prepararon las bases de Schiff derivadas de salicilaldehído y *o*-fenilendiamina y posteriormente se hicieron reaccionar con un equivalente de óxido de difenil o dibutil estaño. (Esquema 19) Para los compuestos **2a** y **2b** se obtuvieron mejores resultados realizando la reacción en un sólo paso, todos ellos se purificaron lavando el producto crudo con hexano grado reactivo y filtrando a vacío, así mismo se caracterizaron por técnicas de resonancia magnética nuclear RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  y  $^{119}\text{Sn}$  en una y dos dimensiones, espectroscopia infrarroja, difracción de rayos X, espectrometría de masas y análisis elemental.



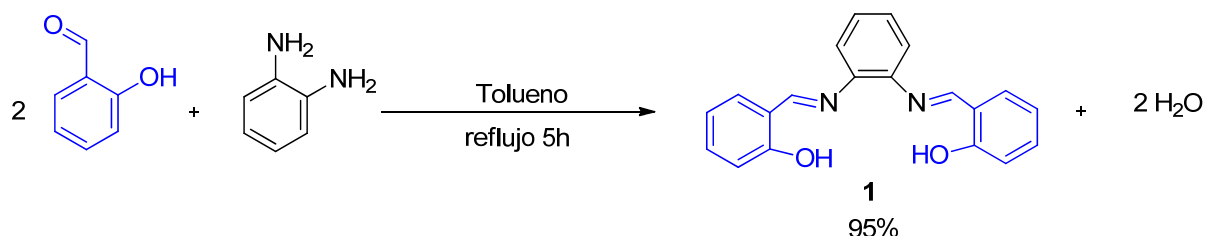
Esquema 19. Síntesis de los compuestos de estaño hexacoordinados que fueron preparados en este trabajo.

### Preparación de las bases de Schiff intermedias

#### imina *N,N'*-bis-(salicilaldehído)-1,2-fenilendiimina (**1**)

El compuesto **1**, la base de Schiff comúnmente llamada SalophenH<sub>2</sub> o simplemente SalophH<sub>2</sub>, fue preparado en base a la metodología descrita en la literatura.<sup>78</sup>

Para preparar este compuesto se hizo reaccionar dos equivalentes de salicilaldehído y un equivalente de *o*-fenilendiamina empleando tolueno como disolvente, la reacción se mantuvo a reflujo por 5 horas obteniéndose un sólido color amarillo que fue recristalizado de cloroformo con un rendimiento superior al 90%. (Esquema 20)



Esquema 20. Síntesis de la imina SalophenH<sub>2</sub> a partir de salicilaldehído y *o*-fenilendiamina

El espectro de RMN de <sup>1</sup>H de este compuesto (1) confirmó la estructura propuesta, ya que en él se observan las señales simples debidas al grupo OH, que contrario a lo esperado no aparecen como una sola señal por la simetría de la molécula, una de ellas se observó en 13.05 ppm y la otra en 1.61 ppm, ambas señales integraron para un protón y para confirmar que se trataba del grupo OH se hizo el intercambio con agua deuterada con lo que ambas señales desaparecieron. Las señales aromáticas aparecen en la región entre 6.93 y 7.39 ppm, mientras que la señal del grupo imino se observa en 8.64 ppm como una señal simple. En la región aromática destacan las señales de los protones H-3 y H-6 como señales dobles, la primera (H-3) con un desplazamiento de 7.05 ppm, mientras que el H-6 tiene un valor de <sup>3</sup>J = 7.5 Hz a un desplazamiento de 7.39 ppm. La señal triple de doble en 6.93 ppm que se origina debido al protón H-5, éste tiene una constante de acoplamiento *orto* a tres enlaces de <sup>3</sup>J = 7.5 Hz y una constante *meta* a cuatro enlaces de <sup>4</sup>J = 1.1 Hz. (Figura 16)

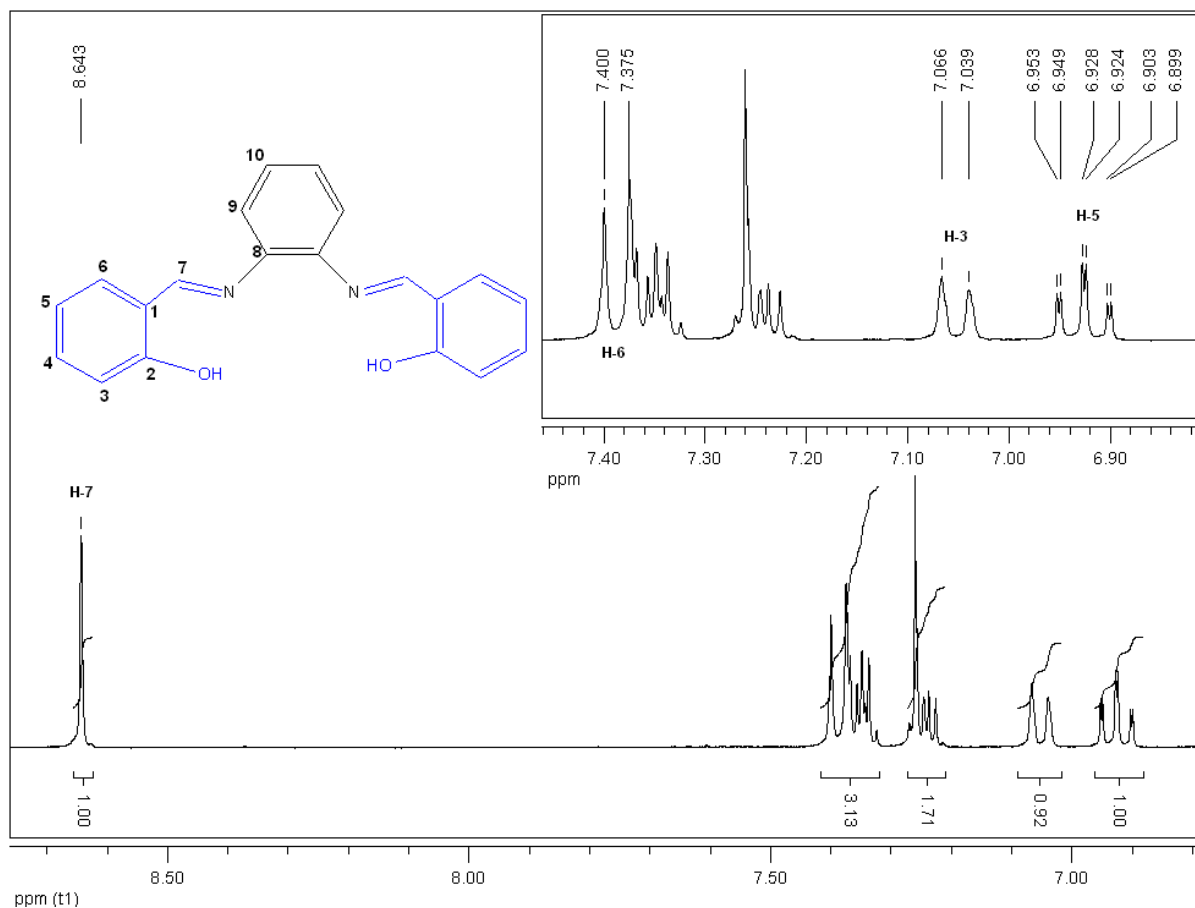


Figura 16. Ampliación del espectro de RMN- $^1\text{H}$  para la imina SalophenH $_2$  (**1**). (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

El espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  presentó las 10 señales esperadas para este compuesto, las señales se observan en la región comprendida entre 117.4 y 163.6 ppm, de ellas destacan la señal del grupo imino (C-7) en 163.6 ppm, seguido de la señal del carbono unido al oxígeno (C-O) en el anillo aromático del salicilaldehído C-2 en 161.0 ppm y la señal debida al enlace C-N en 142.6 ppm. (Figura 17)

Finalmente, el espectro de masas de este compuesto (**1**), presentó el ion molecular  $\text{M}^+$  en 316 unidades (con el 100% de intensidad), lo cual corresponde con el peso molecular esperado.

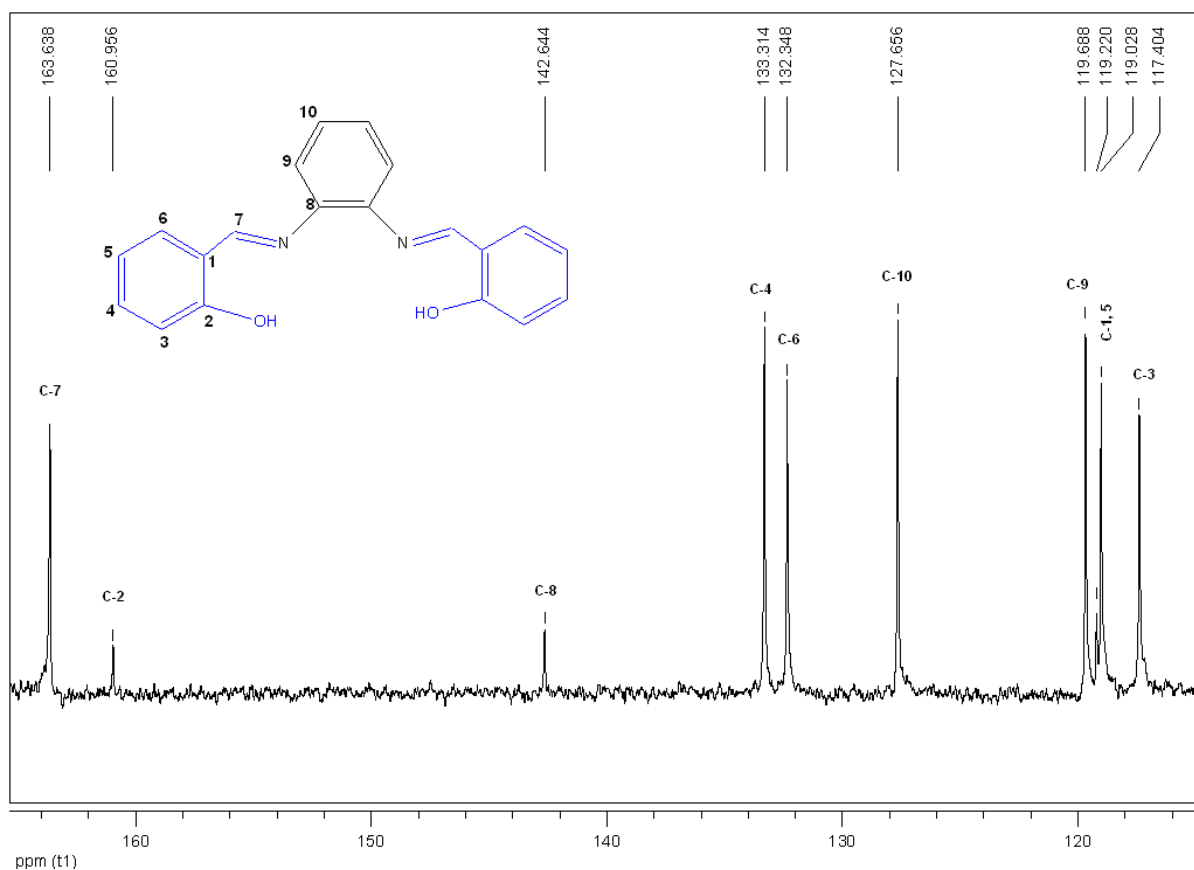
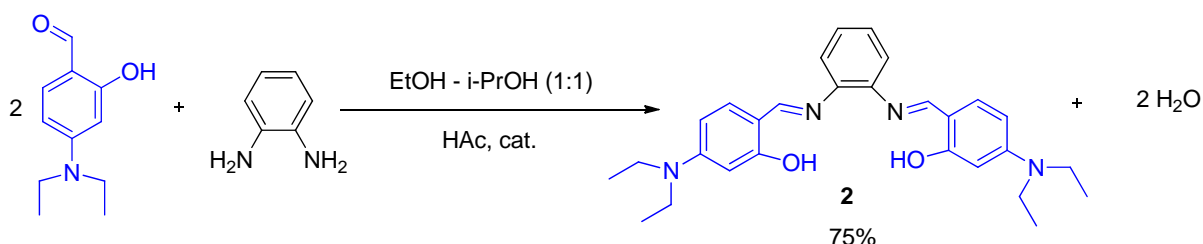


Figura 17. Ampliación del espectro de RMN- $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  para la imina SalophenH<sub>2</sub> (1). (75.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

### Imina *N,N*'-bis-(4-(dietilamino)-salicilaldehído)-1,2-fenilendiimina (2)

La imina *N,N*'-bis-(4-(dietilamino)-salicilaldehído)-1,2-fenilendiimina (2) no se encuentra descrita en la literatura por lo que a continuación se describe la caracterización completa. La metodología para preparar este compuesto fue un poco distinta al que se siguió para la imina 1, ya que siguiendo la misma ruta se obtuvieron rendimientos relativamente bajos entre 40 y 50%, siendo la monoimina (4) el producto que se observa en mayor proporción, ésta proviene de la condensación de un sólo grupo amino de la *o*-fenilendiamina con el grupo carbonilo del 4-(dietilamino)-salicilaldehído.

Debido a esto fue necesario utilizar una cantidad específica de ácido acético glacial, los mejores resultados se obtuvieron agregando 10.5 mmol de éste, casi 5 veces más que los reactivos orgánicos, lo cual indica que su función en esta reacción no es la de catalizador sino la de un reactivo adicional. Dicha reacción se mantuvo a reflujo en una mezcla etanol – isopropanol (1:1) durante 8 horas. (Esquema 21)



Esquema 21. Síntesis de la imina *N,N'*-bis-(4-(diethylamino)-salicilaldehído)-1,2-fenilendiimina (**2**)

El producto obtenido fue un sólido color amarillo verdoso que precipitó después de este tiempo, posteriormente se lavó con hexano y se tornó de un color amarillo tenue, el rendimiento obtenido fue de 75% y presentó un punto de fusión de 150-151°C.

En el espectro de infrarrojo se destacan algunas bandas características, el grupo OH se observó como una señal ancha e intensa en 3424 cm<sup>-1</sup>, en la región de 2900 a 2800 cm<sup>-1</sup> se observaron las bandas características debidas a la tensión del enlace C-H alifático, mientras la presencia del grupo imino (C=N) se observa como una banda media en 1600 cm<sup>-1</sup>.

El espectro de RMN de <sup>1</sup>H es similar al compuesto **1**, destacando la presencia del grupo etilo en la zona alifática debida al grupo dietilamino que se encuentra en la posición 4, estas señales se aprecian como una señal triple debida al grupo metilo y una señal cuádruple debida al grupo metileno en la zona alifática, ambas presentaron una constante de acoplamiento <sup>3</sup>J = 7.1 Hz. (Figura 18)



En cuanto al protón imínico H-7 se observa una señal simple en 8.42 ppm (0.23 ppm menos que la imina SalophenH<sub>2</sub>), los protones H-9 y H-10 se observan claramente como un sistema AA'BB' en el intervalo de 7.22 y 7.16 ppm, el protón H-6 se observa como una señal doble en 7.13 ppm con una constante de acoplamiento  $^3J = 8.5$  Hz, mismo valor de acoplamiento orto para el protón H-3 que presenta un desplazamiento en 6.20 ppm y constantes de acoplamiento  $^4J = 2.5$  Hz y  $^3J = 8.5$  Hz, el protón H-5 se observa como una señal múltiple en el intervalo de 6.24 a 6.22 ppm (Figura 18). Para la correcta asignación de H-3 y H-5 se utilizó un espectro COSY y también fue necesario recurrir a la literatura.<sup>6,61</sup>

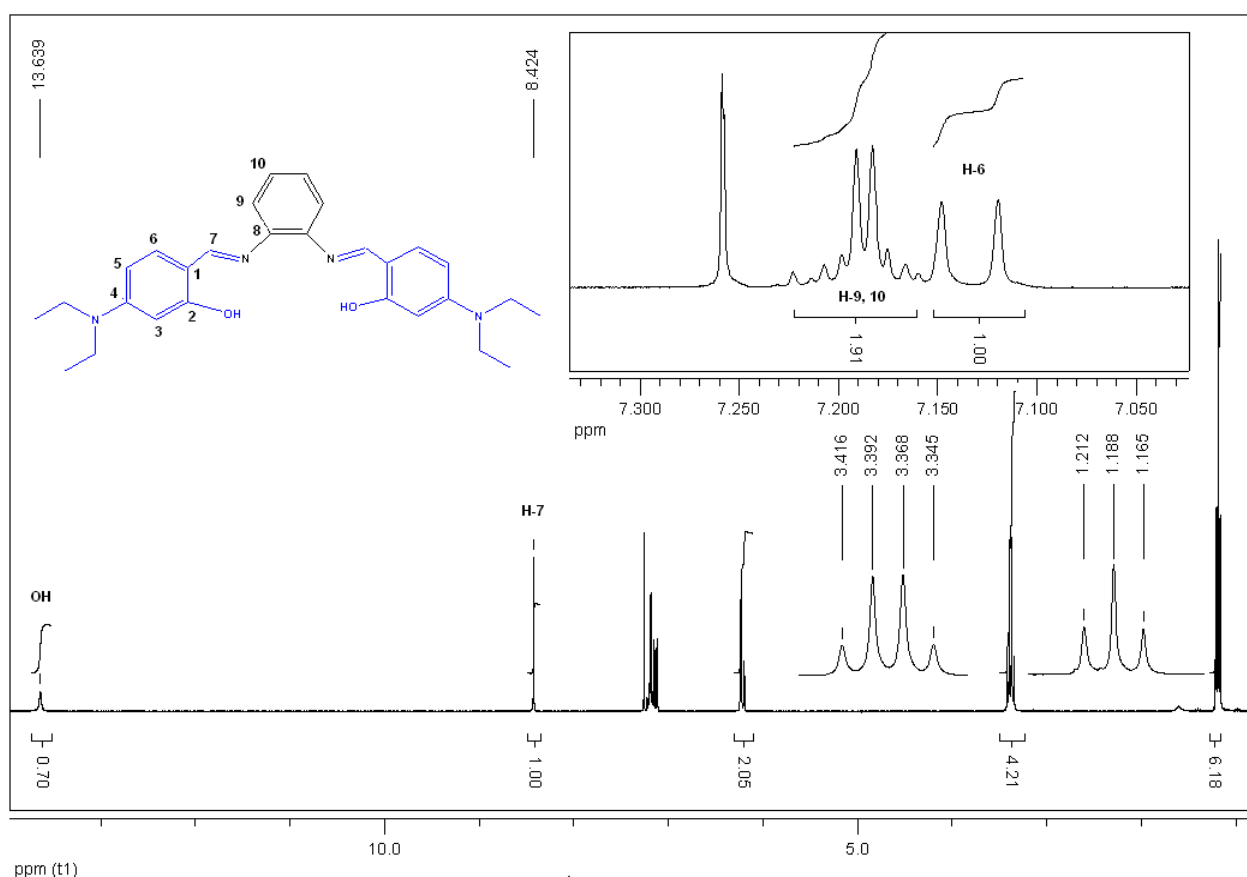


Figura 18. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H para la imina **2**. (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

Cabe mencionar que todas las señales observadas para el compuesto **2** se vieron desplazadas a menores frecuencias respecto a la imina **1**, esto se debe a la presencia del grupo dietilamino en la posición 4 del anillo aromático, el cual tiene una naturaleza electrodonadora.

El espectro de RMN  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  presentó las 12 señales esperadas para este compuesto: una señal imínica, nueve aromáticas y dos alifáticas, estas últimas corresponden al etilo del grupo dietilamino, mientras que en la región aromática destaca el carbono C-2 que se observa en 164.5 ppm, por el efecto de “desprotección” debido al enlace C-O, así mismo la señal del grupo imino (C-7) se observa en 160.6 ppm seguida por los carbonos C-4 y C-8 en 151.8 y 142.3 ppm respectivamente. (Figura 19)

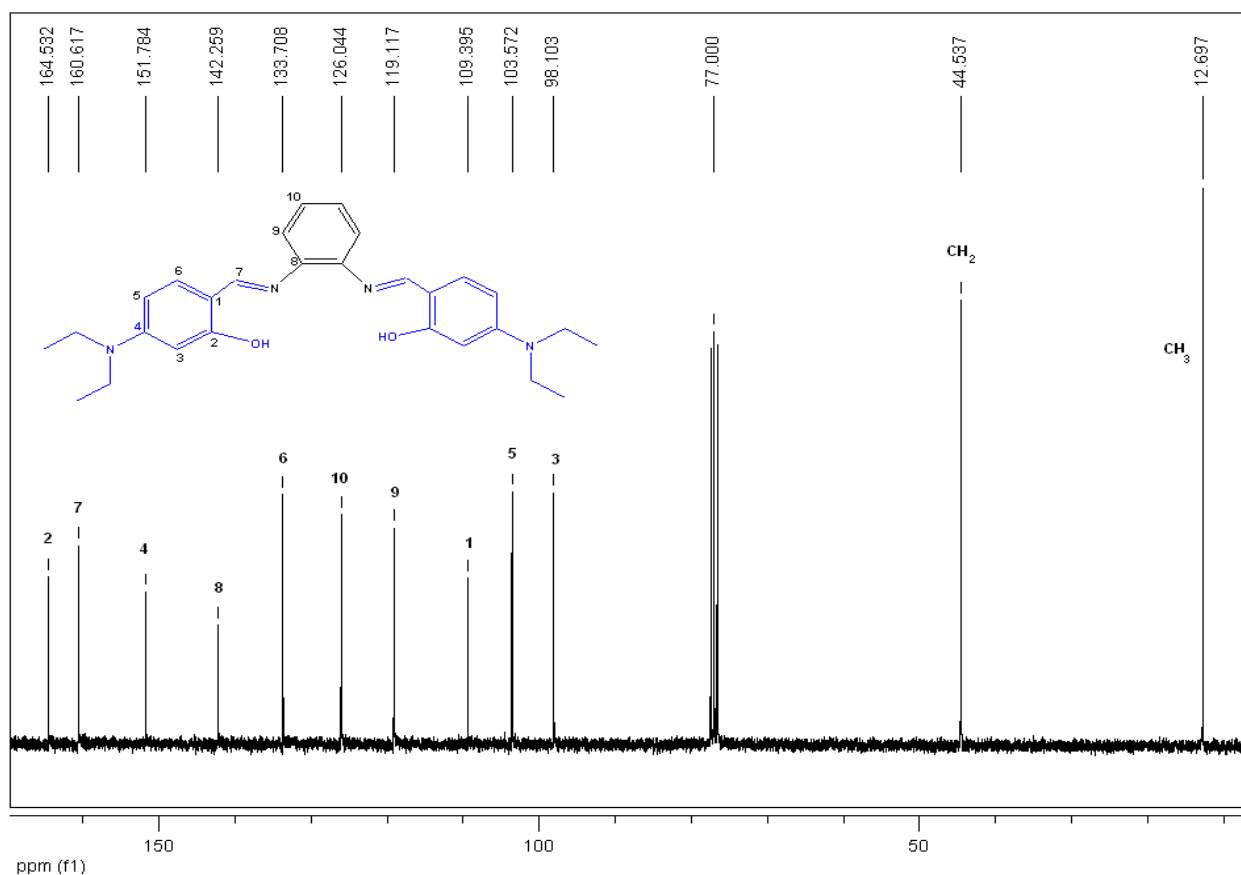


Figura 19. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  para la imina **2**. (75.4MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

La figura 20 muestra una ampliación del espectro de dos dimensiones HETCOR, el cuál fue útil junto con el COSY para la asignación de las señales observadas en RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  en el se observa la correlación que tienen las señales en el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  y sus correspondientes señales en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ .

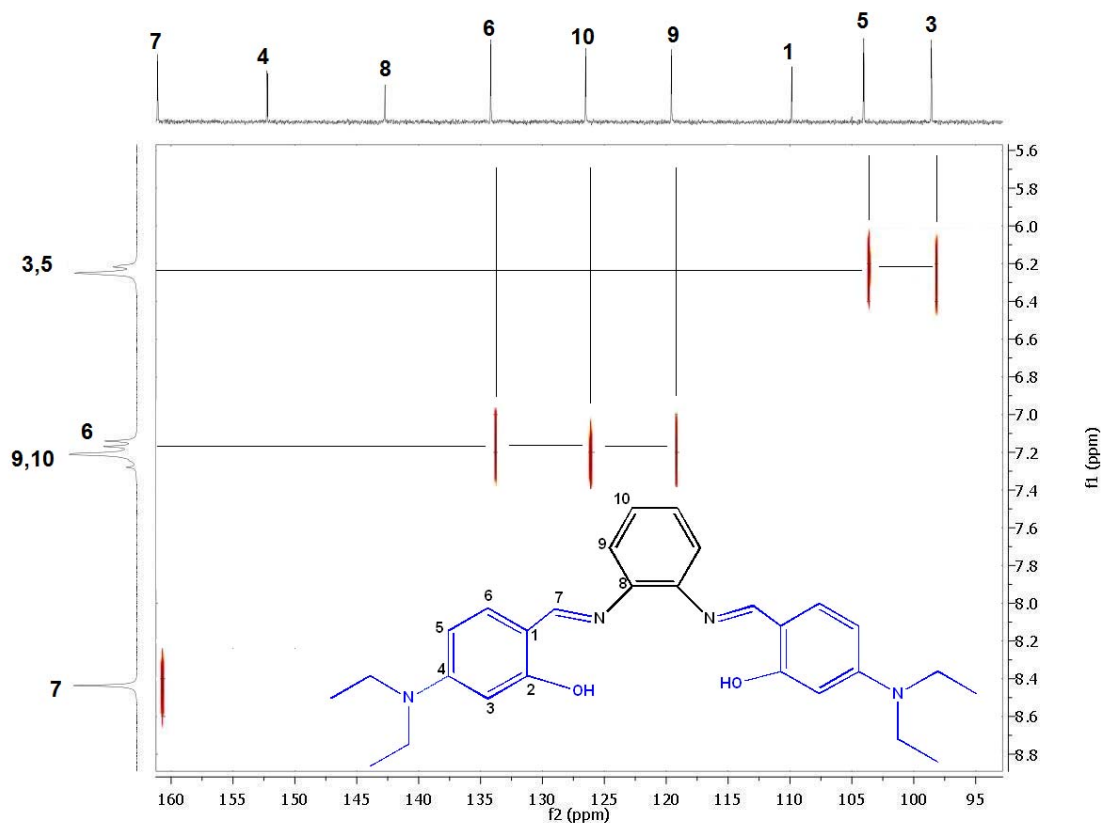


Figura 20. Ampliación del espectro HETCOR para la imina **2**. (CDCl<sub>3</sub>)

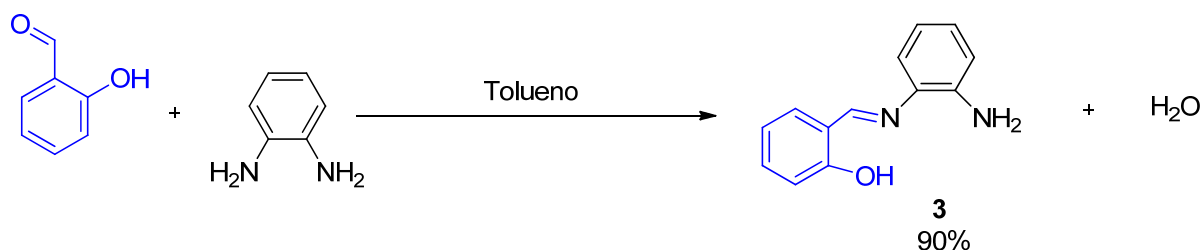
Finalmente se obtuvo el espectro de masas de alta resolución para este compuesto con la técnica TOF<sup>+</sup> - HRMS, el valor calculado para C<sub>28</sub>H<sub>35</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> un m/z de 459.2754, el valor encontrado fue 459.2763 con un margen de error de 1.8439 ppm lo que está de acuerdo con el peso molecular esperado. Adicionalmente se obtuvo el análisis elemental para esta imina, el porcentaje calculado fue C, 73.33; H, 7.47 y N, 12.22 %, mientras que el encontrado fue C, 73.33; H, 7.69 y N, 12.22 %, lo que permite asegurar la estructura propuesta para el compuesto **2**.

### Preparación de las monoiminas

Como ya se mencionó, las iminas **1** y **2** se emplearon para preparar los compuestos de estaño correspondientes. Sin embargo para preparar la imina del 4-(dietilamino)-salicilaldehído (**2**), se encontró que se necesitaron condiciones mas vigorosas para su preparación, ya que al realizar la reacción de la misma forma que para la imina **1** y sin catalizador el producto que se obtuvo en mayor rendimiento fue la monoimina *N*-((2-aminofenil)-4-(dietilamino))-salicilidenimina (**4**), por esta razón se empleó ácido acético glacial para promover la imina simétrica.

Al encontrar las condiciones adecuadas para obtener las monoiminas en este trabajo, esta situación nos abrió la posibilidad de sintetizar bases de Schiff mixtas a partir de monoiminas de este tipo y así preparar una nueva serie de compuestos de estaño hexacoordinados no simétricos y de ser posible con un grupo electrodonador y un grupo electroattractor dentro de la misma molécula.

El esquema 22 muestra la preparación de la monoimina *N*-(2-aminofenil)-salicilidenimina (**3**), la cual fue obtenida por la condensación de un equivalente de salicilaldehído y un equivalente de *o*-fenilendiamina en reflujo de tolueno por 3 horas, esta metodología fue la misma que para la imina **1** con la diferencia de la cantidad de salisalaldehído empleado, ya que en este caso la estequiometría necesaria es 1:1, dicho compuesto se obtuvo como un sólido color amarillo que se lavó con hexano con un rendimiento de 90%, valor superior al que se reporta en la literatura de 75%.<sup>112</sup>



Esquema 22. Síntesis de la monoimina *N*-(2-aminofenil)-salicilidenimina (**3**)

Para establecer la estructura de este compuesto (**3**), se obtuvo su espectro de RMN  $^1\text{H}$ , del cual destaca la aparición de una banda ancha debida al grupo  $\text{NH}_2$ , que integra para dos protones, además de un sistema complejo en la región aromática que corresponde a los 8 protones aromáticos esperados, el protón H-7 correspondiente al grupo imino se observó en 8.63 ppm como una señal simple que integra para un protón, mientras que para el grupo OH se observan dos señales, una en 13.02 ppm y otra en 1.55 ppm, cada una integra para un protón y al hacer el intercambio con agua deuterada ambas señales desaparecen. (Figura 21)

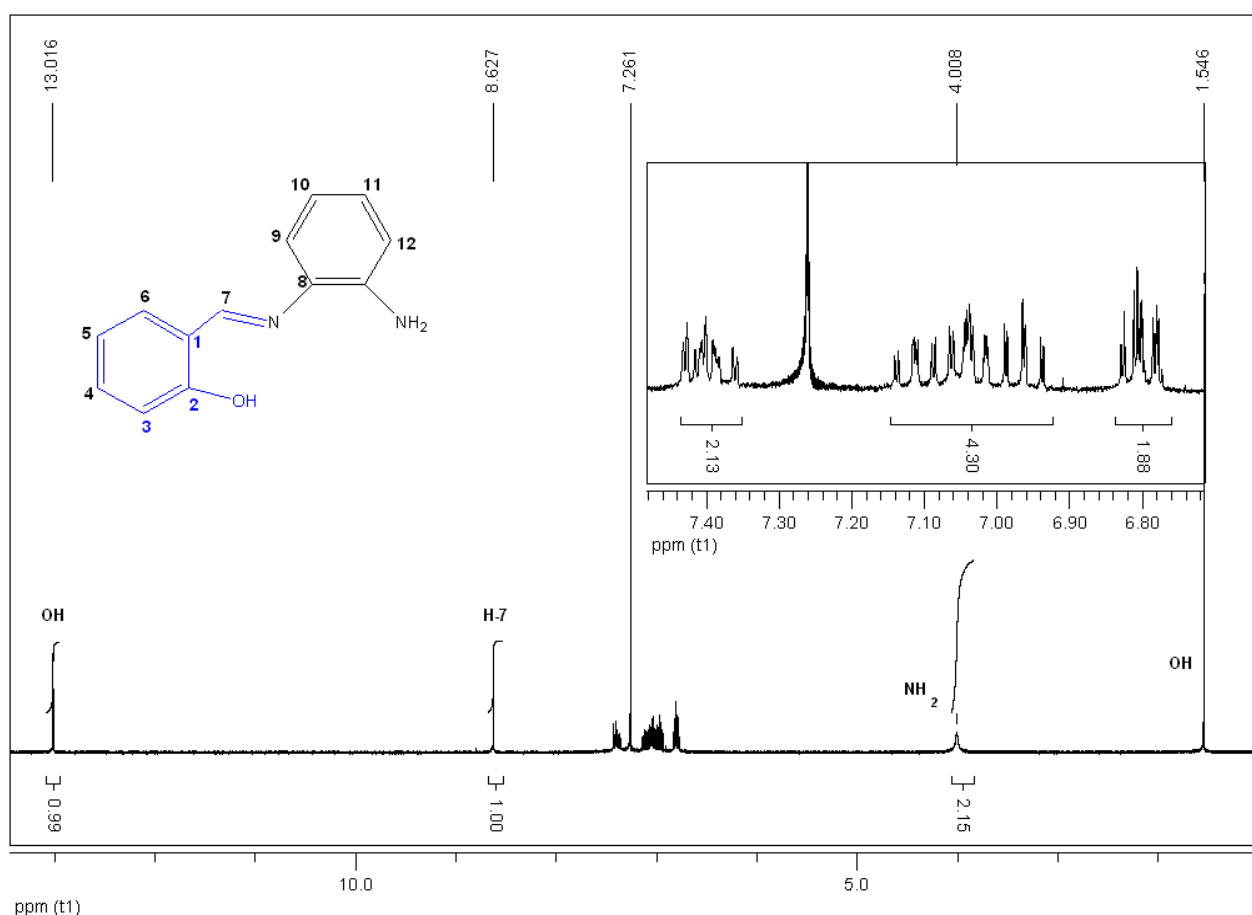
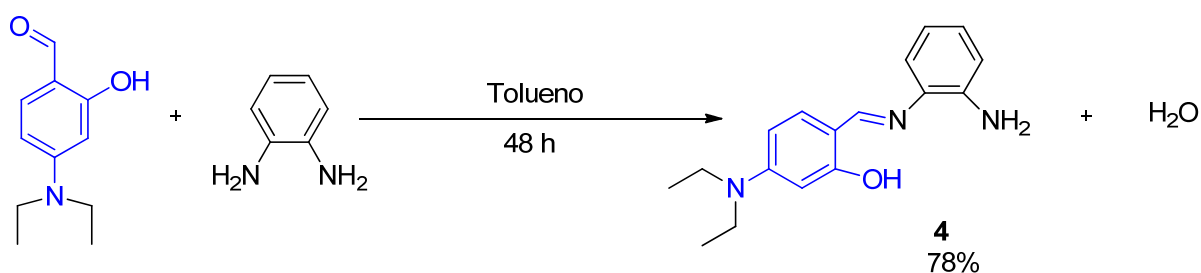


Figura 21. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  para el compuesto **3**. (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

En el caso de la imina (**4**) llamada *N*-((2-aminofenil)-4-(dietilamino))-salicilidenimina, fue preparada a partir de un equivalente de 4-(dietilamino)-salicilaldehído y un equivalente de *o*-fenilendiamina bajo calentamiento a reflujo de tolueno por 48 horas, una vez terminado este tiempo se obtuvo un sólido color amarillo pardo el cual fue lavado con hexano y posteriormente recristalizado de cloroformo, obteniéndose un rendimiento de 78% y un punto de fusión de 144-145°C. (Esquema 23)



Esquema 23. Síntesis de la monoimina *N*-((2-aminofenil)-4-(dietilamino))-salicilidenimina (**4**)

El análisis del espectro de infrarrojo del compuesto (**4**) presentó las señales características esperadas, destacando las bandas características de una amina primaria con dos bandas de tensión debidas al enlace N-H del grupo  $\text{NH}_2$  en  $3449$  y  $3357\text{ cm}^{-1}$  y la banda del enlace C=N del grupo imino como una señal intensa en  $1613\text{ cm}^{-1}$ .

En el espectro de RMN- $^1\text{H}$  (figura 22), las señales más importantes se encuentran en el intervalo de 7.33 a 6.08 ppm que corresponden a la región aromática, dentro de ella destaca el protón del grupo imino (azometino, H-7) que se observa como una señal simple en 8.56 ppm, los grupos amino e hidroxilo se observan como señales anchas en 4.87 ppm y 13.31 ppm respectivamente. En tanto, en la región alifática muestra las dos señales esperadas para el grupo etilo, una señal triple debida al grupo metilo en 1.12 ppm con una constante de acoplamiento de 7.0 Hz y un señal cuádruple en 3.39 ppm con una constante de acoplamiento de 7.0 Hz.

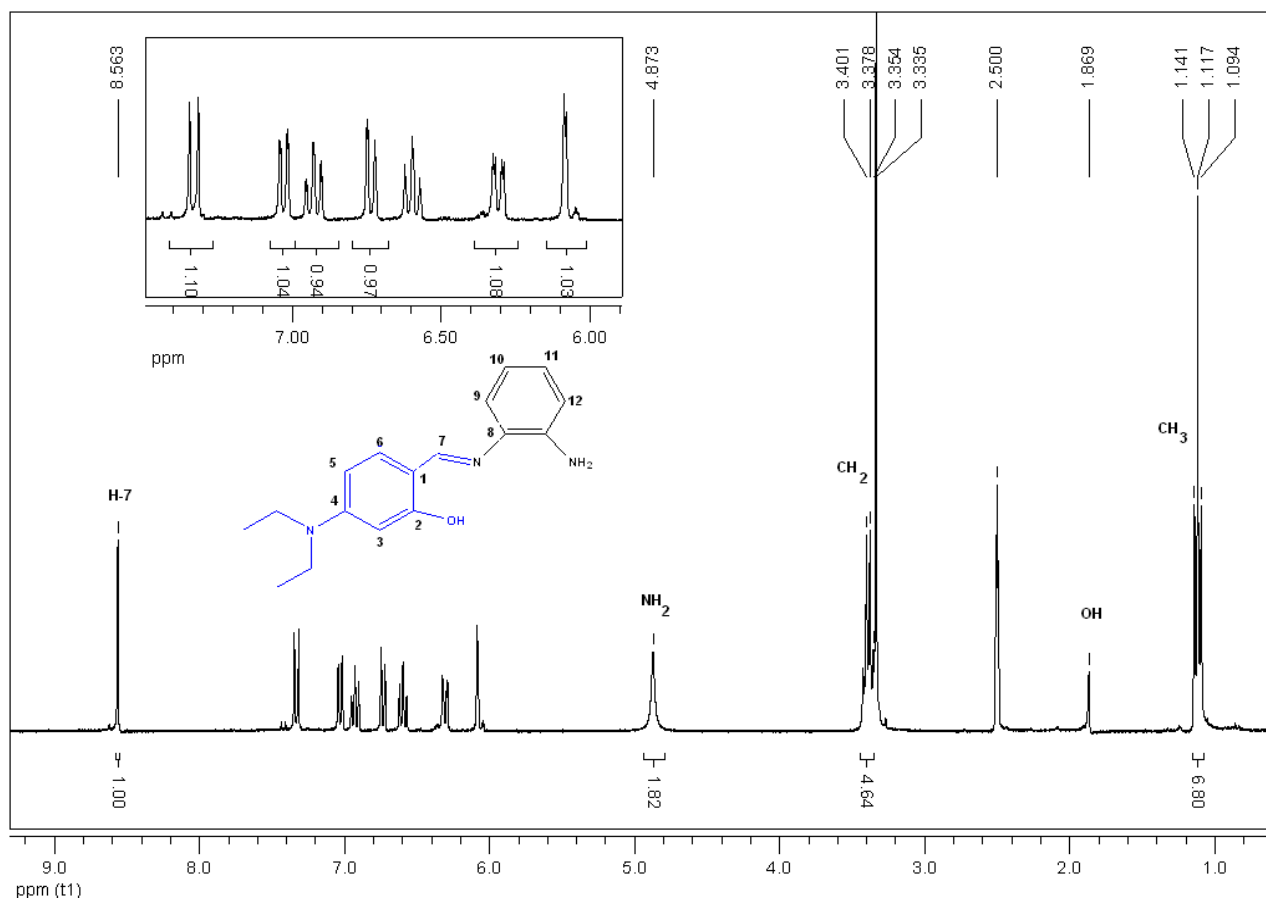


Figura 22. Ampliación del espectro de RMN- $^1\text{H}$  para el compuesto 4 (300 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )

Los espectros COSY y HETCOR fueron de suma importancia para la asignación completa de todas las señales. El espectro COSY que se muestra en la figura 23 permitió identificar inequívocamente los protones aromáticos a frecuencias altas. El protón H-6 se observa como una señal doble en 7.33 ppm con una constante de acoplamiento  $^3\text{J} = 8.8$  Hz, el cual correlaciona con el protón H-5, y éste se observa como una señal doble de doble en 6.31 ppm con las respectivas constantes de acoplamiento orto  $^3\text{J} = 8.8$  Hz y meta  $^4\text{J} = 2.3$  Hz. Así mismo, este protón H-5 correlaciona con el protón H-3, el cual se observa como una señal doble en 6.08 ppm y una constante de acoplamiento meta  $^4\text{J} = 2.3$  Hz.

En cuanto a los protones aromáticos del anillo proveniente de la *o*-fenilendiamina, se observa la señal doble de doble debida al protón H-9 en 7.03 ppm con las constantes de acoplamiento *orto*  ${}^3J = 7.7$  Hz y *meta*  ${}^4J = 1.3$  Hz, naturalmente estos valores de constantes de acoplamiento corresponden con los acoplamientos de los protones H-10, H-11 y H-12, los dos primeros se aprecian como una señal triple de doble en 6.59 ppm y 6.93 ppm respectivamente, mientras que el protón H-12 se observa como una señal doble de doble en 6.73 con los mismos valores de constantes de acoplamiento. (Figura 23)

En cuanto al espectro de RMN- ${}^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  se observan las 15 señales esperadas para este compuesto (**4**), trece de ellas se deben a carbonos aromáticos, y dos son por el grupo etilo, el espectro de correlación heteronuclear (HETCOR) ayudó para la asignación de estas señales (figura 24). A frecuencias altas destaca la señal debida al enlace C-O (C-2) debida a la apreciable diferencia de electronegatividad de estos átomos (C-2) en 163.1 ppm, seguida de la señal del C-7 del grupo imino (C=N) en 160.8 ppm, así mismo los carbonos C-4 y C-13 presentan un enlace C-N, siendo el C-4 el que se encuentra más desplazado en 151.7 ppm respecto al C-13 en 142.5 ppm.



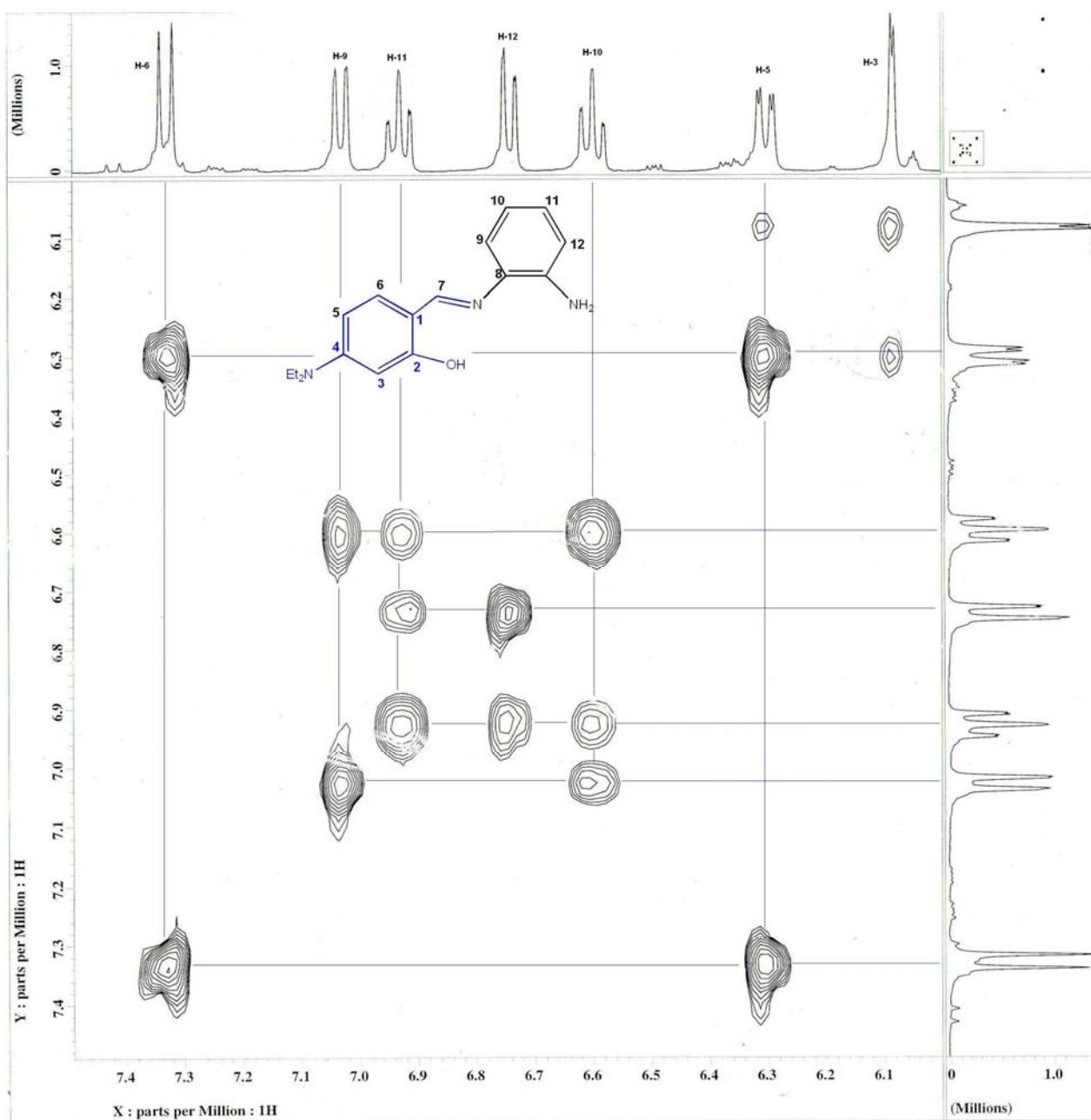


Figura 23. Ampliación de la región aromática del espectro COSY del compuesto 4

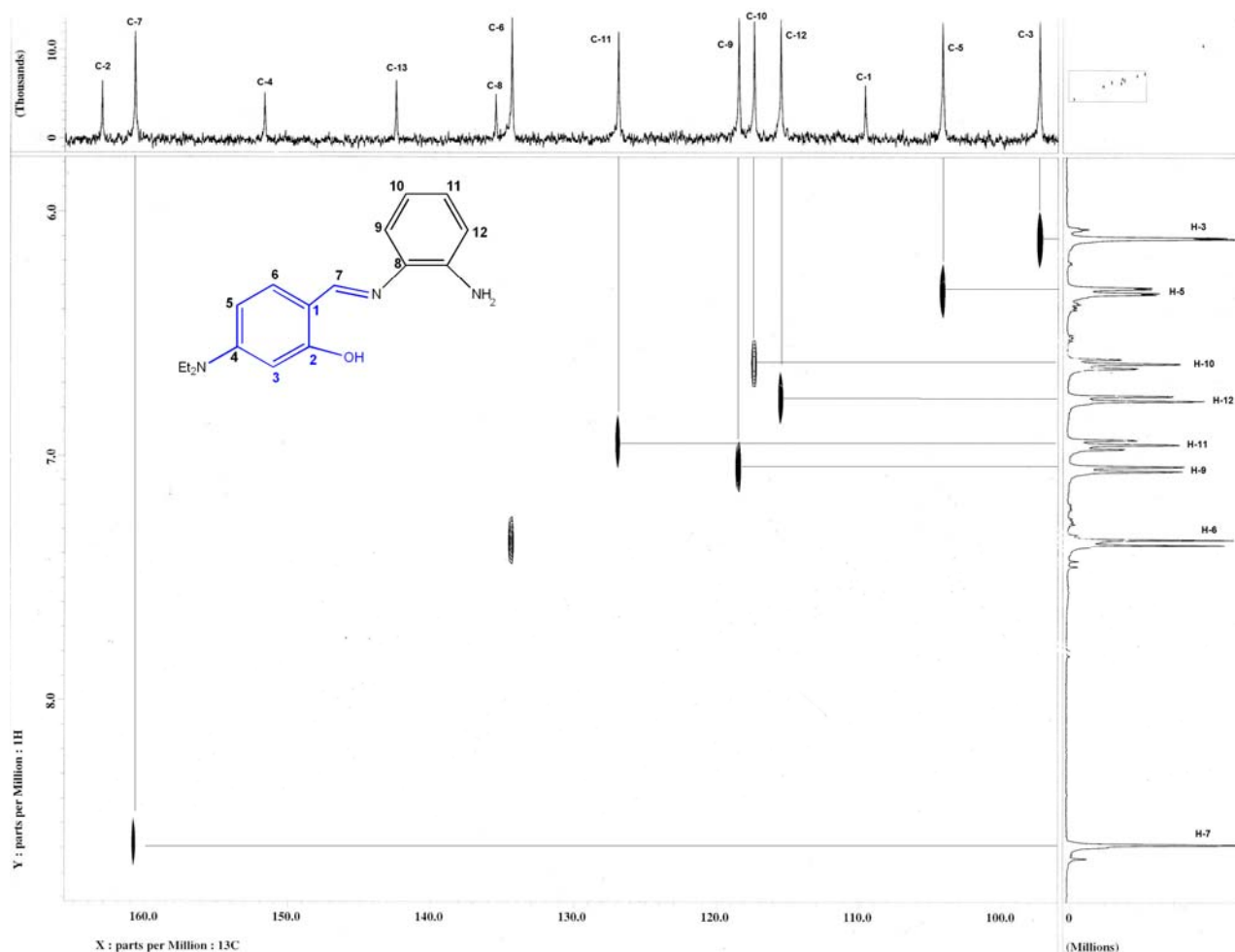


Figura 24. Ampliación del espectro HETCOR para el compuesto **4** (DMSO- $d_6$ )

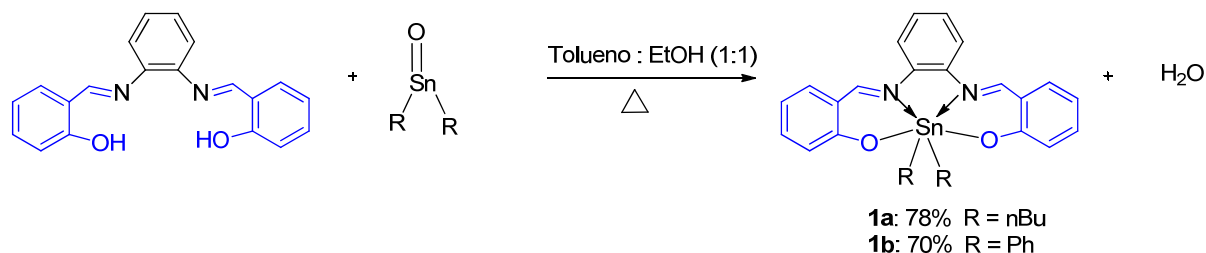
### Síntesis y caracterización de los compuestos de estaño hexacoordinados

Después de preparar las bases de Schiff intermediarias se sintetizaron los dos compuestos de estaño hexacoordinados, por la reacción de condensación de los ligantes **1** y **2** con el óxido de dibutil y difenil estaño.

#### Productos de estaño derivados del ligante **1**

Los productos *n*-dibutil-[*N,N'*-bis-(salicilaldehído)-1,2-fenilendiiminato] estaño (IV) (**1a**) y difenil-[*N,N'*-bis-(salicilaldehído)-1,2-fenilendiiminato] estaño (IV) (**1b**) fueron preparados a partir del ligante **1** y un equivalente de óxido de dibutil y difenil estaño respectivamente.

El esquema 24 presenta la ruta de síntesis seguida para preparar los compuestos organometálicos de estaño.



Esquema 24. Ruta de síntesis para preparar los compuestos organometálicos de estaño **1a** y **1b**

El compuesto **1a** fue obtenido como un sólido color naranja con un rendimiento del 78% y punto de fusión de 100 – 102°C, mientras que el compuesto **1b**, derivado del óxido de difenil estaño se obtuvo también como un sólido color naranja pero con un rendimiento de 70% y un punto de fusión de 226-228°C, estos resultados nos sugieren una mayor estabilidad respecto al compuesto **1a** debido al sistema aromático que posee el óxido de difenil estaño.

En cuanto a la caracterización de estos, la espectroscopia infrarroja fue útil ya que evidenció la ruptura del grupo OH de la imina de partida, ya que la banda ancha debida a este grupo (OH) que se observaba en la base de Schiff (**1**) en 3435cm<sup>-1</sup> desapareció, este remplazo inminente de los protones fenólicos por el átomo de estaño pudo confirmarse con la aparición de nuevas bandas debidas a los enlaces Sn-O, Sn-N y Sn-C, las cuales se ubican en la región dactilar ubicada por debajo de 700 cm<sup>-1</sup> (Tabla 1).

Tabla 1. Evidencias principales en espectroscopia infrarroja para los compuestos en cm<sup>-1</sup> **1**, **1a** y **1b**

Comp	Rend %	Pf °C	O-H	C=N	C-H aril	C-H alquil	Sn-C	Sn-O	Sn-N
<b>1</b>	95	161-162	3435	1614	3054, 2989	2989	-	-	-
<b>1a</b>	78	100-102	-	1608	3057, 3011	2954, 2930, 2870, 2859	590	604	485
<b>1b</b>	70	226-228	-	1606	3062, 3051	3051	444	696	474

En el espectro de resonancia magnética nuclear de protón RMN-<sup>1</sup>H desaparecieron las señales simples debidas al grupo OH en los compuestos **1a** y **1b** mientras que aparecieron las señales debidas al grupo *n*-butilo en la región alifática para **1a**, y las señales del grupo fenilo que tornaron muy compleja la zona aromática en la región para **1b**, ambos compuestos al igual que la base de Schiff de partida presentan una simetría que permite que las señales observadas sean equivalentes entre si.

Como ejemplo presentamos el espectro de RMN-<sup>1</sup>H del compuesto **1a** (figura 25), como se comentó se observan las señales debidas al grupo *n*-butilo en la región alifática entre 1.67 y 0.60 ppm destacando la señal múltiple de 1.67 a 0.85 ppm debido a los protones metilénicos y una señal triple debida al grupo metilo en 0.62 ppm con una constante de acoplamiento  $J = 7.3$  Hz. En la región aromática se observa una señal triple de doble para el protón H-5 en 6.57 ppm, con valores de constante de acoplamiento  ${}^3J = 7.9$  y  ${}^4J = 1.1$  Hz respectivamente, una señal doble para el H-3 en 6.77 ppm, una señal doble de doble para el H-6 en 7.20 ppm con los mismos valores de constantes de acoplamiento para orto y meta  ${}^3J = 7.9$  y  ${}^4J = 1.1$  Hz y una señal simple debida al protón imínico en 8.42 ppm, estos valores fueron claramente desplazados a frecuencias menores respecto a la base de Schiff **1**, sin embargo los protones H-9 y H-10 conforman el sistema AA'BB' se desplazaron a frecuencias bajas, este resultado sugiere la coordinación del átomo de nitrógeno al de estaño. (Tabla 2)

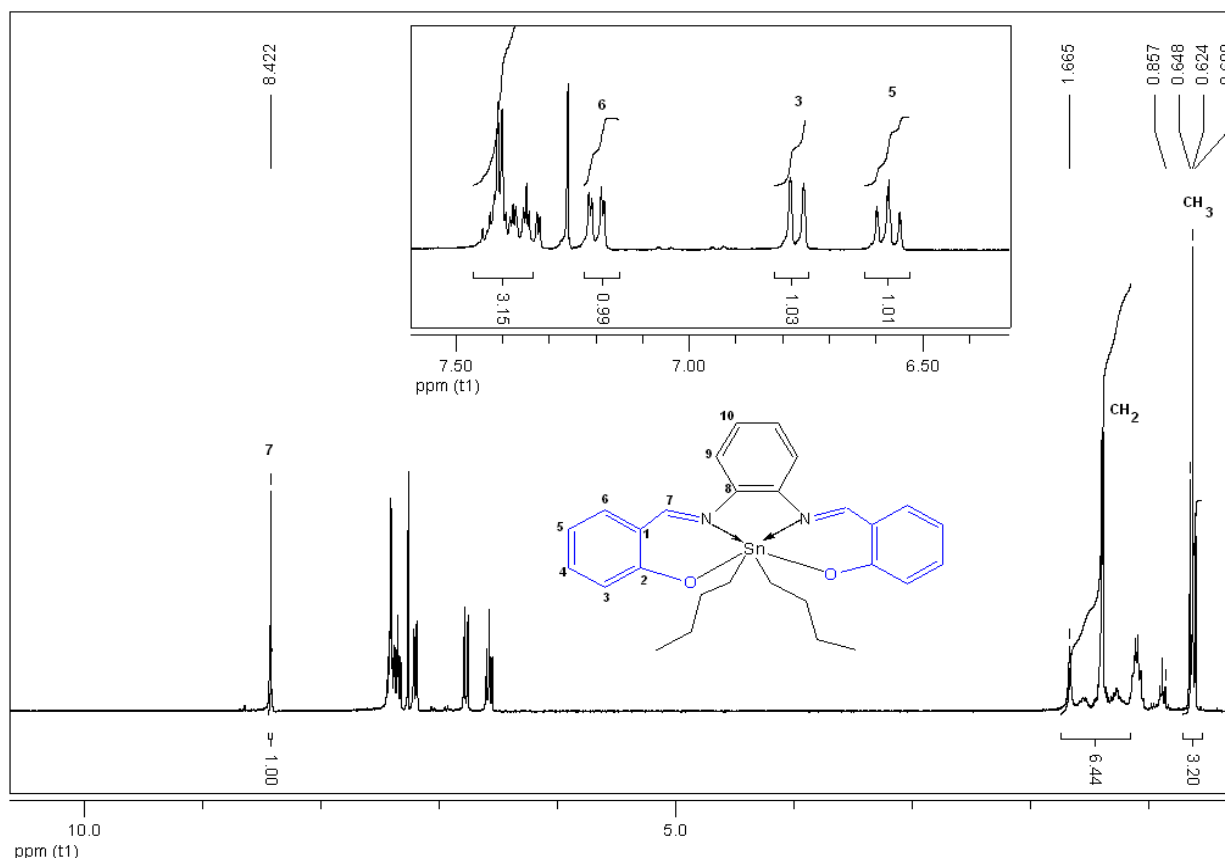


Figura 25. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  para el compuesto de estaño **1a** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

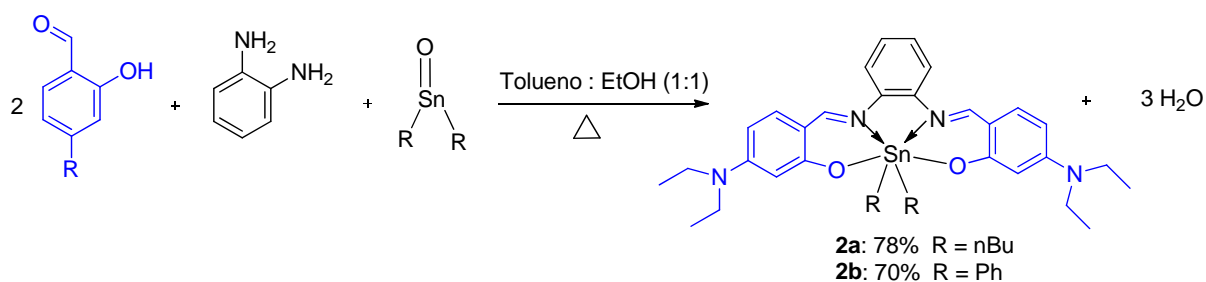
La estructura de los complejos de estaño **1a** y **1b** se confirmaron por espectroscopia de RMN- $^{119}\text{Sn}$ , donde se observa una señal simple en -414 ppm y una -530 ppm respectivamente, en ambos casos las señales se encuentran dentro del intervalo de compuestos de estaño hexacoordinados, que además contienen dos enlaces de coordinación N-Sn $^{61}$ .

Tabla 2. Datos de RMN- $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  para los compuestos **1**, **1a** y **1b** en  $\text{CDCl}_3$  y reportados en ppm

Compuesto	RMN- $^1\text{H}$ O-H	H-7	H-3	H-5	RMN- $^{13}\text{C}$ C-7 C-N	C-2 C-O	RMN- $^{119}\text{Sn}$
<b>1</b>	13.05	8.65	7.05	6.93	163.6	161.0	-
<b>1a</b>	-	8.42	6.77	6.57	171.6	163.6	-414.0
<b>1b</b>	-	8.52	6.73	6.48	170.1	162.6	-530.0

### Productos de estaño derivados del ligante 2

Los derivados de estaño el *n*-dibutil-[*N,N'*-bis-(4-(diethylamino)-salicilaldehído)-1,2-fenilendiiminato] estaño (IV) (**2a**) y difenil-[*N,N'*-bis-(4-(diethylamino)-salicilaldehído)-1,2-fenilendiiminato] estaño (IV) (**2b**), se prepararon en un sólo paso a partir de dos equivalentes del aldehído 4-(diethylamino)-salicilaldehído, un equivalente de *o*-fenilendiamina y uno de óxido de dibutil o difenilestaño (esquema 25).



Esquema 25. Ruta de síntesis para preparar los compuestos organometálicos de estaño **2a** y **2b**

La razón de no seguir la misma metodología empleada en la preparación de los complejos anteriores (**1a** y **1b**) obedece a que se obtuvieron rendimientos relativamente bajos en estas condiciones, en el mejor de los casos 50% para el compuesto **2a** y 40% para el **2b**. Una posible explicación que justifique este hecho radica en la relativa insolubilidad de las materias de partida, debido a esto se probaron diferentes metodologías hasta que se encontró que cuando se hacía la reacción en un sólo paso disolviendo previamente el óxido derivado de estaño y el aldehído correspondiente manteniendo a ambos por 12 horas con calentamiento a reflujo (una noche) y al día siguiente agregar gota a gota la *o*-fenilendiamina en una mezcla de disolventes etanol-isopropanol (1:1), los rendimientos subieron considerablemente, 78% para **2a** y 70% para **2b**.

Ninguno de estos compuestos, ni la imina de partida (**2**) se encuentran descritos en la literatura por lo que además de elucidarlos estructuralmente, próximamente se evaluarán sus propiedades biológicas y de óptica no lineal.

Ambos compuestos se obtuvieron como sólidos color naranja, ambos fueron lavados con hexano y recristalizados exitosamente utilizando cloroformo como disolvente para **2a** y diclorometano para **2b**, el punto de fusión para el compuesto **2a** fue de 222 – 224°C mientras que para el compuesto derivado de fenilo (**2b**) presentó descomposición por arriba de los 260°C.

La tabla 3 resume las bandas principales que se obtuvieron con la técnica de espectroscopia infrarroja, tanto para los compuestos de estaño **2a** y **2b** y para su respectiva base de Schiff de origen (**2**). Las principales diferencias que confirmaron la presencia de los compuestos organometálicos de estaño radican en la desaparición de la señal ancha debida al grupo OH que se observaba en la imina (**2**) en 3424 cm<sup>-1</sup> y en la aparición de algunas bandas debidas a enlaces estaño-carbono en la región por debajo de 1000 cm<sup>-1</sup>, por ejemplo para el enlace Sn-N se observaron dos bandas en 488 y 450 cm<sup>-1</sup> para los compuestos **2a** y **2b** respectivamente, así mismo las bandas de intensidad media debidas al carbonilo del grupo imino prácticamente mantuvieron los mismos valores que la base de Schiff de partida (**2**, 1600 cm<sup>-1</sup>), 1595 cm<sup>-1</sup> para **2a** y 1612 cm<sup>-1</sup> para **2b**.

Tabla 3. Evidencias principales en espectroscopia infrarroja para los compuestos **2**, **2a** y **2b** en cm<sup>-1</sup>

Compuesto	Rendimiento %	Punto de fusión °C	O-H	C=N	C-H aril	C-H alquil	Sn-C	Sn-O	Sn-N
<b>2</b>	75	150-151	3424	1600	3076	2968, 2926, 2670	-	-	-
<b>2a</b>	78	222-224	-	1595	3073	2964, 2923, 2868	521	563	488
<b>2b</b>	70	>260	-	1612	3068	2970, 2924, 2868	634	622	450

El espectro de RMN- $^1\text{H}$  del producto **2a** presentó una señal simple debida al protón H-7 del grupo imino (azometino) en 8.06 ppm, además se observa la señal múltiple debida al grupo AA'BB' en el intervalo de 7.25 a 7.18 ppm, mientras que el sistema ABC presenta la señal doble debida al protón H-6 con una constante de acoplamiento  $^3J = 9.0$  Hz en 6.97 ppm, la señal doble de doble debida al protón H-5 con las constantes de acoplamiento orto y meta en  $^3J = 9.0$  y  $^4J = 2.4$  Hz respectivamente y la señal doble debida al protón H-3 con una constante de acoplamiento meta en  $^3J = 2.4$  Hz. Referente a la región alifática se observa la señal cuádruple debida a los grupos metileno del sustituyente dietilamino en 3.38 ppm con una constante de acoplamiento de 7.0 Hz, la señal triple del grupo metilo del sustituyente dietilamino en 1.19 ppm ( $J = 7.0$  Hz) y la señal triple debida al metilo del grupo *n*-butilo unido al estaño con una constante de acoplamiento de 7.3 Hz en 0.67 ppm, naturalmente la señal simple en 13.64 ppm debida al protón del grupo OH del anillo fenólico no fue observada lo que sugiere el nuevo enlace Sn-O. La simetría para **2a** fue corroborada al integrar dicho espectro, ya que de los 50 hidrógenos que se espera que presente la molécula, se observan la mitad de ellos en dicho espectro: 5 de ellos aromáticos, 19 alifáticos y una señal debida al grupo azometino. (Figura 26)

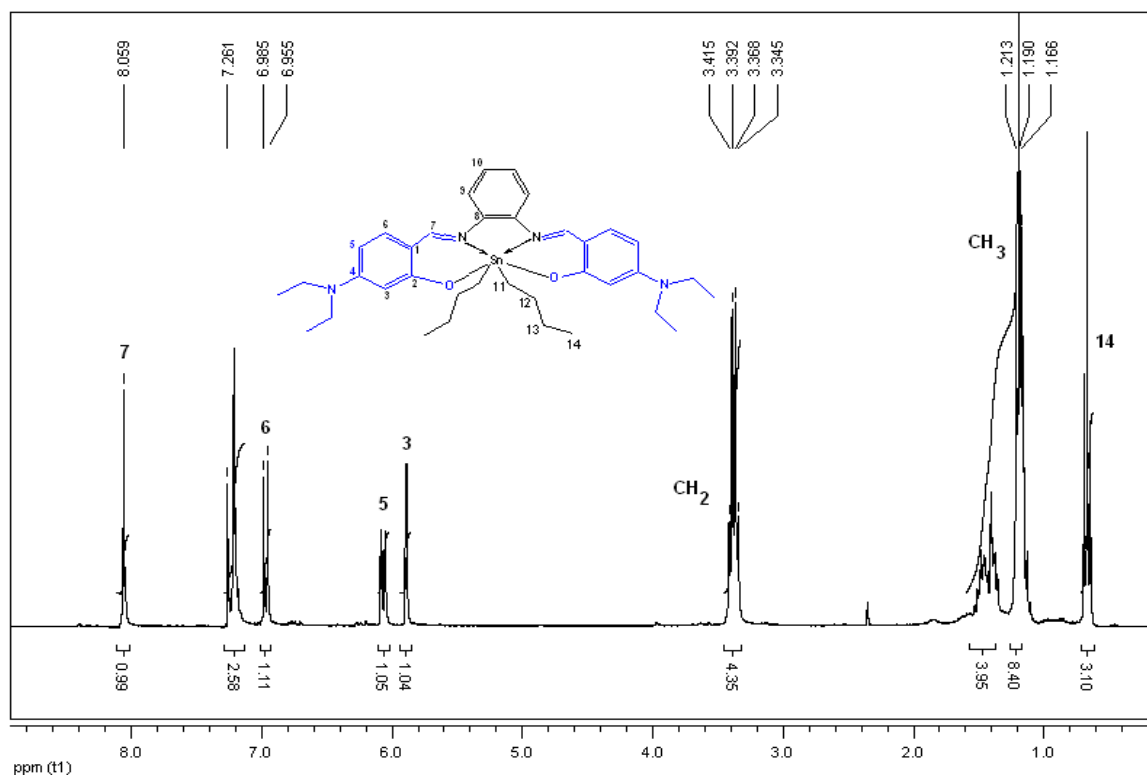


Figura 26. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  para el compuesto de estaño **2a** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



Para la asignación inequívoca del espectro de RMN- $^1\text{H}$  fue obtenido el espectro de correlación homonuclear COSY (H,H), en él se observa la diferencia de las señales triples de los dos grupos metilo que posee la molécula, una de ellas en 1.19 ppm que correlaciona con la señal cuádruple del grupo metileno en 3.38 ppm y la segunda que se observa en 0.67 ppm que correlaciona con los metilenos del *n*-butilo entre 1.20 y 1.10 ppm. En la región aromática sucede una situación similar para el sistema ABC, el protón H-6 correlaciona con el H-5 que a su vez se correlaciona con el protón H-3, esto es congruente con los valores obtenidos de constante de acoplamiento entre ellos a 3 y 4 enlaces (orto y meta) de 9.0 y 2.4 Hz respectivamente. (Figura 27)

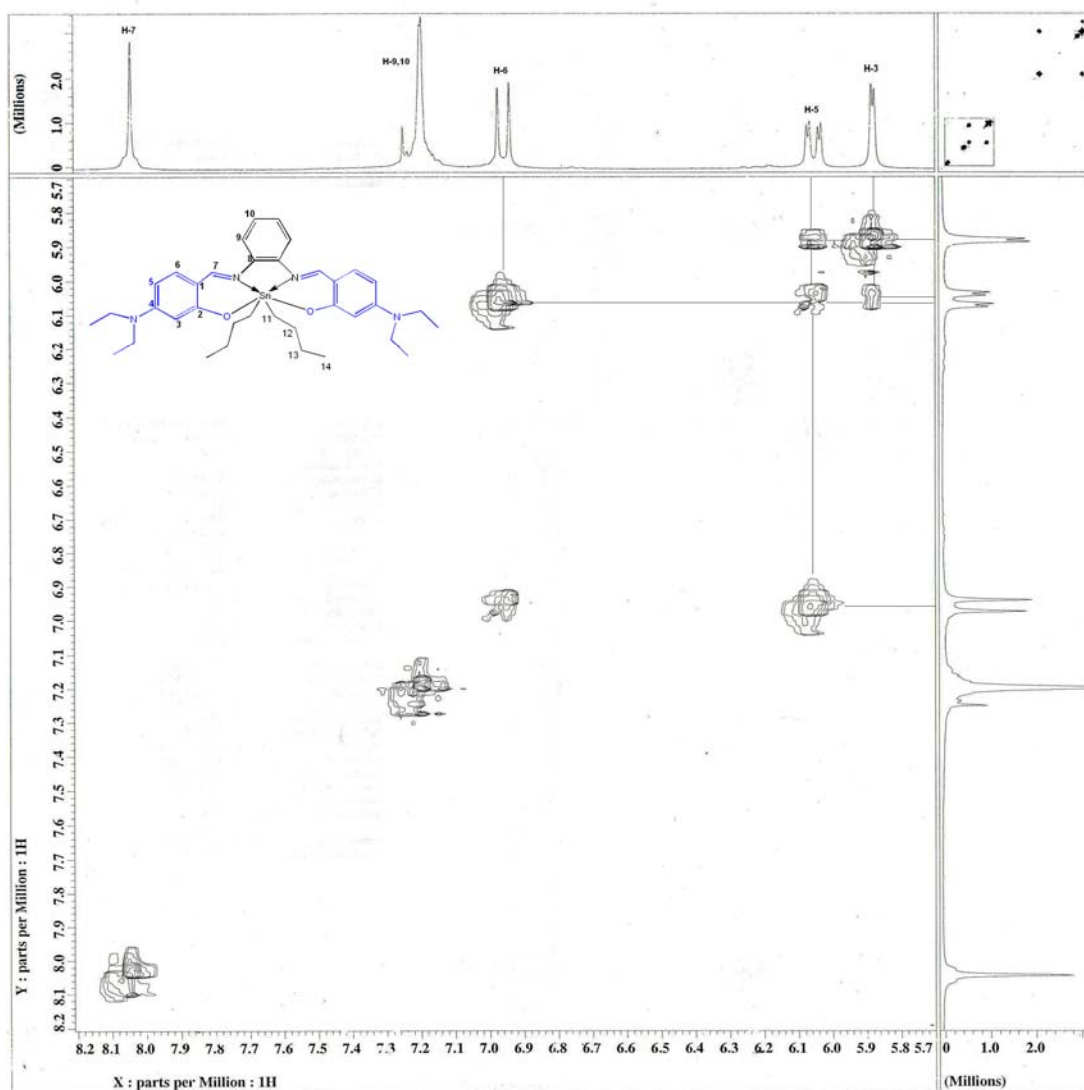


Figura 27. Espectro de correlación homonuclear COSY obtenido para el compuesto **2a**

El espectro de RMN- $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  presenta las 16 señales esperadas para este compuesto (**2a**), diez de ellas debidas a carbonos aromáticos y seis alifáticas, para la asignación inequívoca de cada uno de ellos fue necesario el espectro de correlación heteronuclear HETCOR, donde adicionalmente se muestra en el eje de las ordenadas el espectro APT con el cual se permiten diferenciar carbonos cuaternarios y metilénicos (con fase positiva) de metílicos y metínicos (con fase negativa).

En la región alifática se observa la correlación de los carbonos metílicos C-14 y C-Me con sus respectivos protones en 12.9 ppm y en 13.8 ppm, ambas señales se observan en la fase negativa, mientras que las restantes tienen la fase positiva lo cual indica que son carbonos metilénicos. En la región aromática comprendida entre 101 y 173 ppm se observan 10 señales, cabe señalar que el carbono C-2 debido al enlace C-O se observa en 172.6 ppm por lo que se omitió de la figura 27, ya que no correlaciona con ninguna señal en protón, en tanto el carbono observado en 159.2 ppm que posee la fase negativa indica que se trata de un grupo metino y al correlacionar con el protón imínico del grupo azometino se concluye que éste se debe al C-7, en el caso de los carbonos del anillo AA'BB' fue necesario recurrir a la literatura para poder asignarlos correctamente.<sup>6</sup> (Figura 28)

El espectro de RMN- $^{119}\text{Sn}$  presentó una señal simple en -406.6 ppm que corresponde con los compuestos de estaño hexacoordinados y están de acuerdo con los valores descritos en la literatura.<sup>6,61</sup>

La Tabla 6 que se muestra más adelante presenta un resumen de las principales señales observadas de la técnica de Resonancia Magnética Nuclear tanto para los núcleos de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  y  $^{119}\text{Sn}$ , que aplican a los compuestos **2a**, **2b** así como su base de Schiff de partida (**2**).

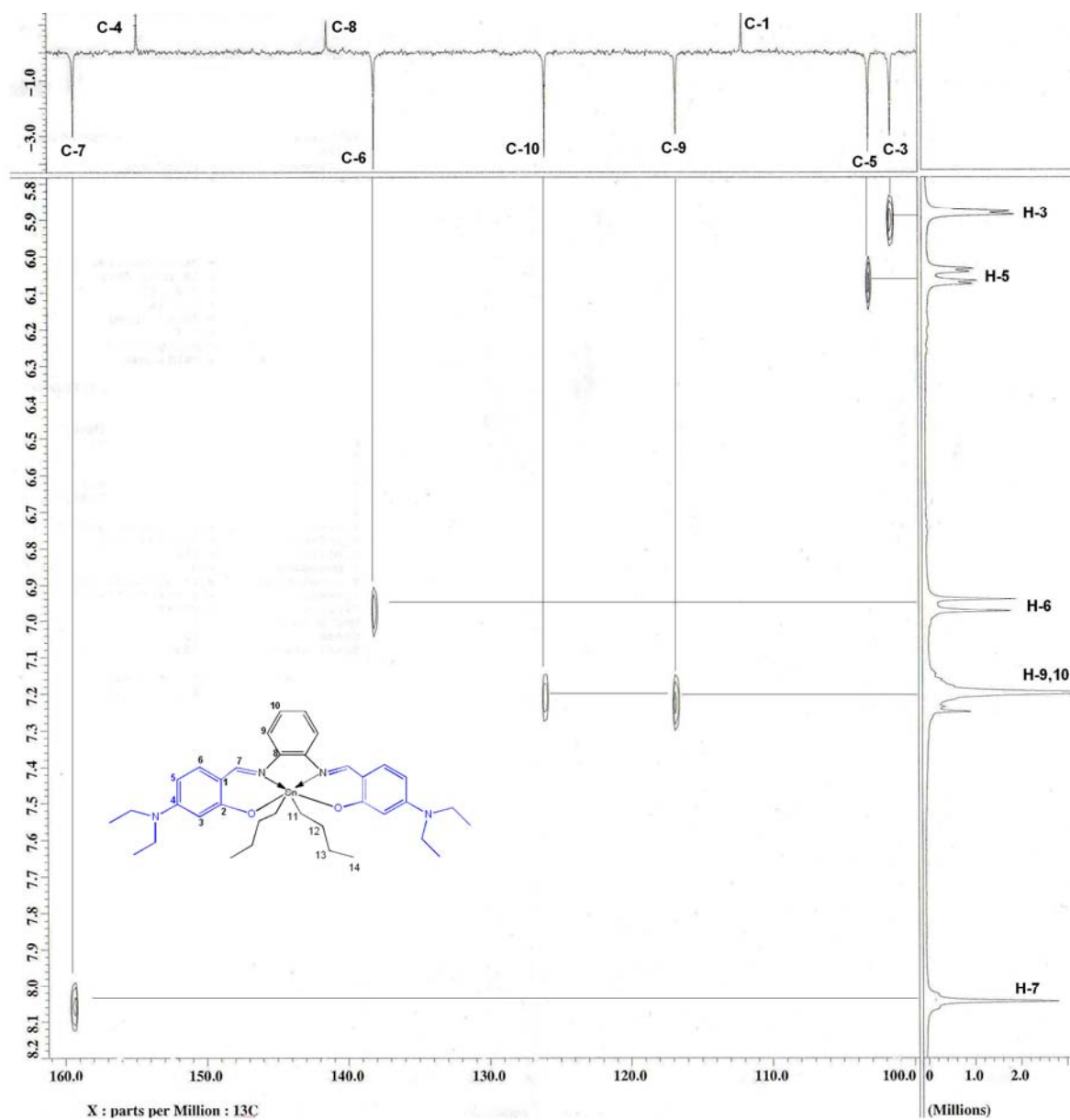


Figura 28. Espectro de correlación heteronuclear HETCOR obtenido para el compuesto **2a**

La estructura del compuesto **2a** fue corroborada con la técnica de difracción de rayos X en la cual se aprecia que el átomo de estaño presentó una geometría cuasi-octaédrica con los sustituyentes *n*-butilo *trans* al átomo de estaño central. La figura 29 presenta el diagrama ORTEP para este compuesto.

El compuesto **2a** cristalizó en el sistema cristalino monoclinico, con el grupo espacial C2/c, 4 unidades por celda unitaria ( $Z = 4$ ) y dimensiones de celda  $a = 25.9712(5)$  Å,  $b = 9.8264(2)$  Å,  $c = 18.6513(4)$  Å y ángulos de enlace de  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  y  $\beta = 133.978(3)^\circ$ .

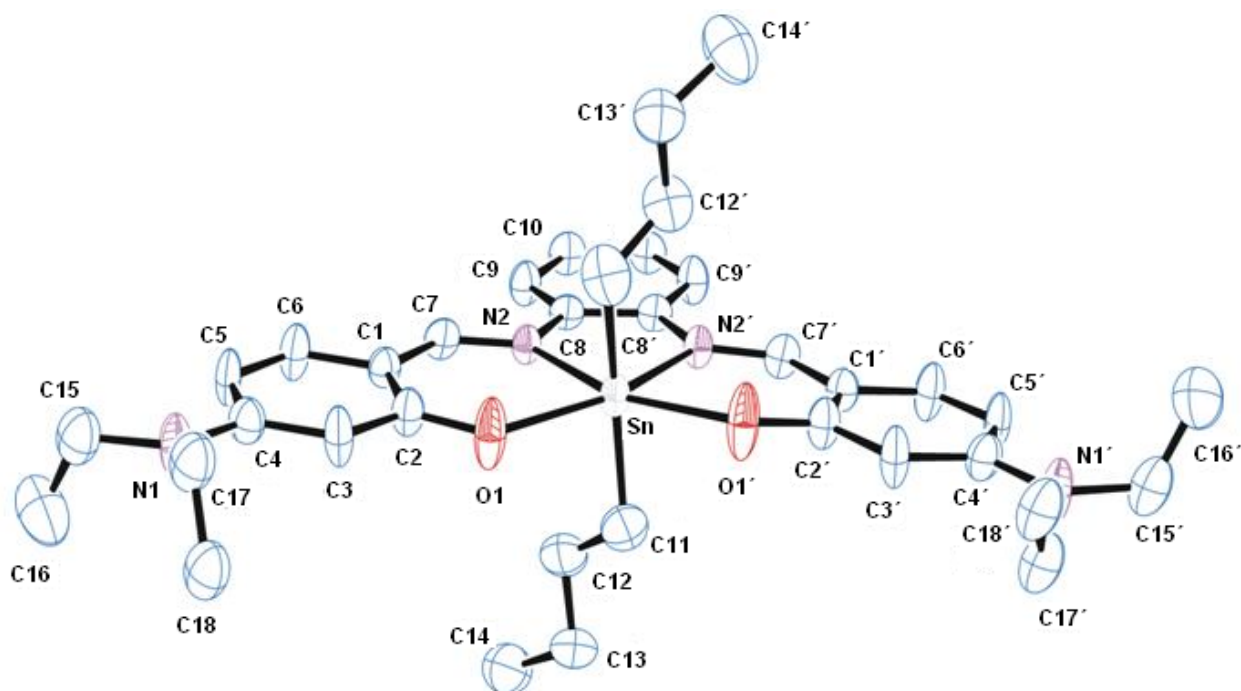


Figura 29. Diagrama ORTEP al 30% de probabilidad para el compuesto **2a**, los hidrógenos se han omitido por claridad

Los datos cristalográficos más importantes se muestran en las tablas 4 y 5, en esta última se encuentran los datos de distancias y ángulos de enlace más importantes, donde se observa que la distancia entre los átomos de nitrógeno y estaño (N2-Sn) de  $2.240(4)$  Å, lo cual confirma la coordinación entre el átomo de nitrógeno y estaño, así mismo la distancia entre el átomo de estaño y oxígeno (Sn-O1) fue de  $2.183(4)$  Å. En cuanto al enlace de los átomos de nitrógeno y carbono del grupo imino (C7-N2) la longitud de enlace fue  $1.320(5)$  Å, la cual tiene un valor ligeramente superior a este grupo cuando no se encuentra coordinado a ningún centro metálico ( $1.270$  Å).

Tabla 4. Datos cristalográficos principales obtenidos para el compuesto 2a

Fórmula química	C <sub>36</sub> H <sub>50</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Sn	a (Å)	25.9712 (5)
Peso molecular	689.53	b (Å)	9.8264 (2)
Longitud de onda	0.71073 Å	c (Å)	18.6513 (4)
Sistema cristalino	Monoclínico	$\alpha = \gamma$ (°)	90
Tamaño del cristal	0.38 x 0.27 x 0.20 mm	$\beta$ (°)	133.978 (3)
Temperatura de medida (K)	293	Unidades por celda (Z)	4
Densidad calculada (g cm <sup>-3</sup> )	1.337	Volumen de la celda (Å <sup>3</sup> )	3425.23 (12)
$\theta$ máx	30.9°	R int	0.090
$\theta$ min	3.1°	Grupo espacial	C2/c
R [ $F^2 > 2 \sigma(F^2)$ ]	0.059	Reflexiones 4122	Parámetros 194
wR [ $F^2$ ]	0.151	( $\Delta \sigma$ ) <sub>máx</sub>	0.001

En lo referente a los ángulos de enlace se logró confirmar la geometría cuasi-octaédrica propuesta para este compuesto, las principales evidencias que lo confirmaron fueron los ángulos observados entorno al centro metálico, para los átomos unidos ecuatorialmente al estaño formaron ángulos de enlace cercano a 90°, por ejemplo el ángulo que forman los enlaces N2-Sn-C11' fue de 99.5° (2), el ángulo para C11-Sn-O1 fue 87.1° (2), para O1-Sn-N2' fue de 83.94°(13), para N2-Sn-N2' de 73.46° (19) mientras que para O1'-Sn-O1(°) fue 118.8° (2) por mencionar algunos. En cuanto a la unión axial entorno al átomo de estaño, el ángulo que forman los enlaces C11-Sn-C11' fue de 164.0° (4), mientras que la parte aromática de la molécula presenta ángulos cercanos a 120°, por ejemplo los enlaces C7-C8-C9 y N1-C4-C3 presentaron ángulos de 120.3 (5)° y 123.1 (5)° respectivamente, finalmente los grupos sustituyentes alifáticos como los *n*-butilo y etilo presentaron ángulos cercanos a 109.5° típicos de una geometría tetraédrica, por ejemplo para C11-C12-C13 fue 114.5° (6) y N1-C15-C16 con 114.7 (7). (Tabla 5)

Tabla 5. Ángulos y distancias de enlace más importantes para el compuesto **2a**

Enlace	Longitud de enlace (Å)	Enlace	Ángulo de enlace (°)
Sn-N2	2.240 (4)	C1-C7-N2	130.1 (4)
Sn-O1	2.183 (4)	C11-Sn-C11'	164.0 (4)
Sn-C11	2.137 (7)	C2-O1-Sn	132.8 (3)
C4-N1	1.365 (7)	C4-N1-C17	120.5 (6)
C7-N2	1.320 (5)	C8-N2-Sn	116.4 (3)
C15-N1	1.444 (8)	N2-Sn-N2'	73.46 (19)
C8-N2	1.412 (5)	C11-Sn-N2'	99.5 (2)
C7-N2	1.320 (5)	O1'-Sn-O1	118.8 (2)
C8-N2	1.393 (4)	C1'-Sn-O1	87.1 (2)
Sn-C11'	2.137 (7)	C11-Sn-O1	84.8 (2)
C17-C18	1.524 (12)	N1-C15-C16	114.5 (6)
C1-C2	1.425 (7)	C11-C12-C13	116.4 (3)
C2-O1	1.288 (6)	C7-C8-C9	120.3 (5)
C16-C15	1.481 (5)	N1-C4-C3	123.1 (5)

El espectro de masas de alta resolución de este compuesto **2a** con la técnica TOF - HRMS mostró un valor de 691.3034, mientras que el valor calculado fue 691.3028.

Los espectros de masas para **2a** y **2b** muestran el ión molecular en todos los casos y la presencia del estaño fue fácilmente detectada por la presencia de la contribución isotópica del estaño:  $^{116}\text{Sn}$  14.54%,  $^{117}\text{Sn}$  7.68%,  $^{118}\text{Sn}$  24.22%,  $^{119}\text{Sn}$  8.59%,  $^{120}\text{Sn}$  32.58%,  $^{122}\text{Sn}$  4.63%,  $^{124}\text{Sn}$  5.79%.<sup>61</sup>

En cuanto al compuesto difenil-[*N,N'*-bis-(4-(dietilamino)-salicilaldehído)-1,2-fenilendiiminato] estaño (IV) (**2b**), el espectro de resonancia magnética nuclear de protón (RMN-<sup>1</sup>H) presentó entre las señales más importantes la señal simple debida al grupo imino en la cual se pueden apreciar las pequeñas señales satélites de acoplamiento originadas por el acoplamiento de estaño <sup>117</sup>Sn y <sup>119</sup>Sn en 8.22 ppm, los protones debidos al grupo fenilo (H-*o*, H-*m* y H-*p*) se observan como señales múltiples entre 7.64 y 7.06 ppm; el sistema AA'BB' de la imina central se observa en el intervalo de 7.40 y 7.17 ppm, en tanto, los tres protones del sistema aromático ABC se observan como una señal doble para el H-6 en 6.94 ppm con una constante de acoplamiento <sup>3</sup>J = 9.1 Hz, una señal doble de doble para el H-5 en 6.06 ppm, con sus respectivas constantes de acoplamiento <sup>3</sup>J = 2.5 Hz y <sup>2</sup>J = 9.1 Hz, y una señal doble para el H-3 en 5.87 ppm con una constante de acoplamiento <sup>3</sup>J = 2.5 Hz.

En la región alifática simplemente aparecen las dos señales debidas al grupo etilo del sustituyente 4-(dietilamino), una de ellas como una señal cuádruple en 3.36 ppm para los protones metilénicos y la otra como una señal triple en 1.17 ppm para los protones metílicos, ambas con una constante de acoplamiento de 7.1 Hz. (Figura 30)

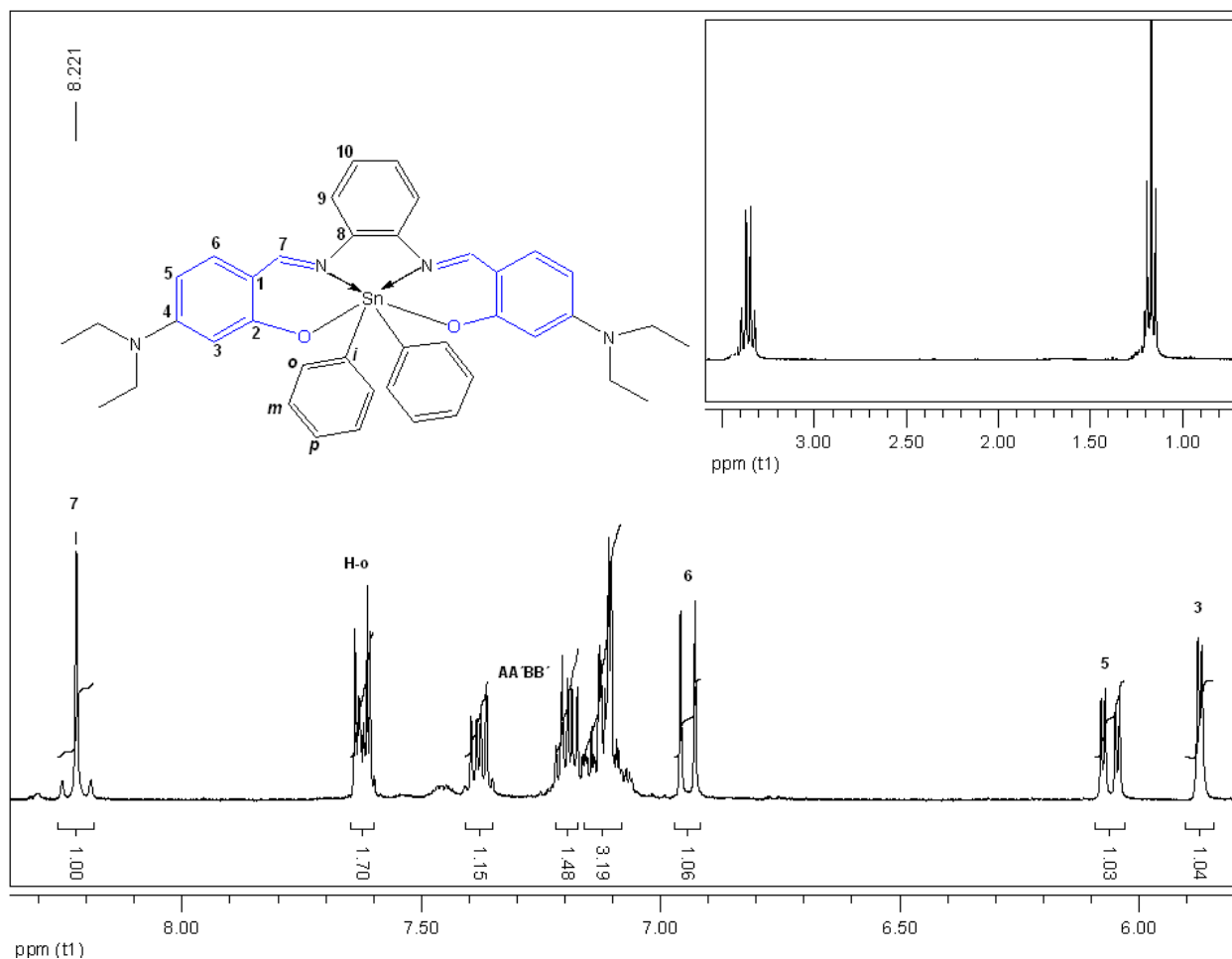


Figura 30. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  para el compuesto **2b** (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )

El espectro de RMN- $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  presentó las 16 señales esperadas para este compuesto, destacan las señales en la región aromática del grupo imino (C-7) en 158.3 ppm, el carbono unido al oxígeno en 171.4 ppm y finalmente para los átomos de carbono unido a heteroátomos C-4 y C-8 unidos a nitrógeno en 155.1 y 150.5 ppm respectivamente. En cuanto a los carbonos del grupo fenilo unido al átomo de estaño, el carbono ipso (C-*i*) se observa en 139.1 ppm, el carbono orto (C-*o*) en 135.2 ppm con una constante de acoplamiento  $^2J^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C} = 30$  Hz. Finalmente la región alifática presentó las dos señales esperadas para este compuesto **2b** en 44.6 ppm para el carbón metilénico y 12.7 ppm para el metílico. (Figura 31)



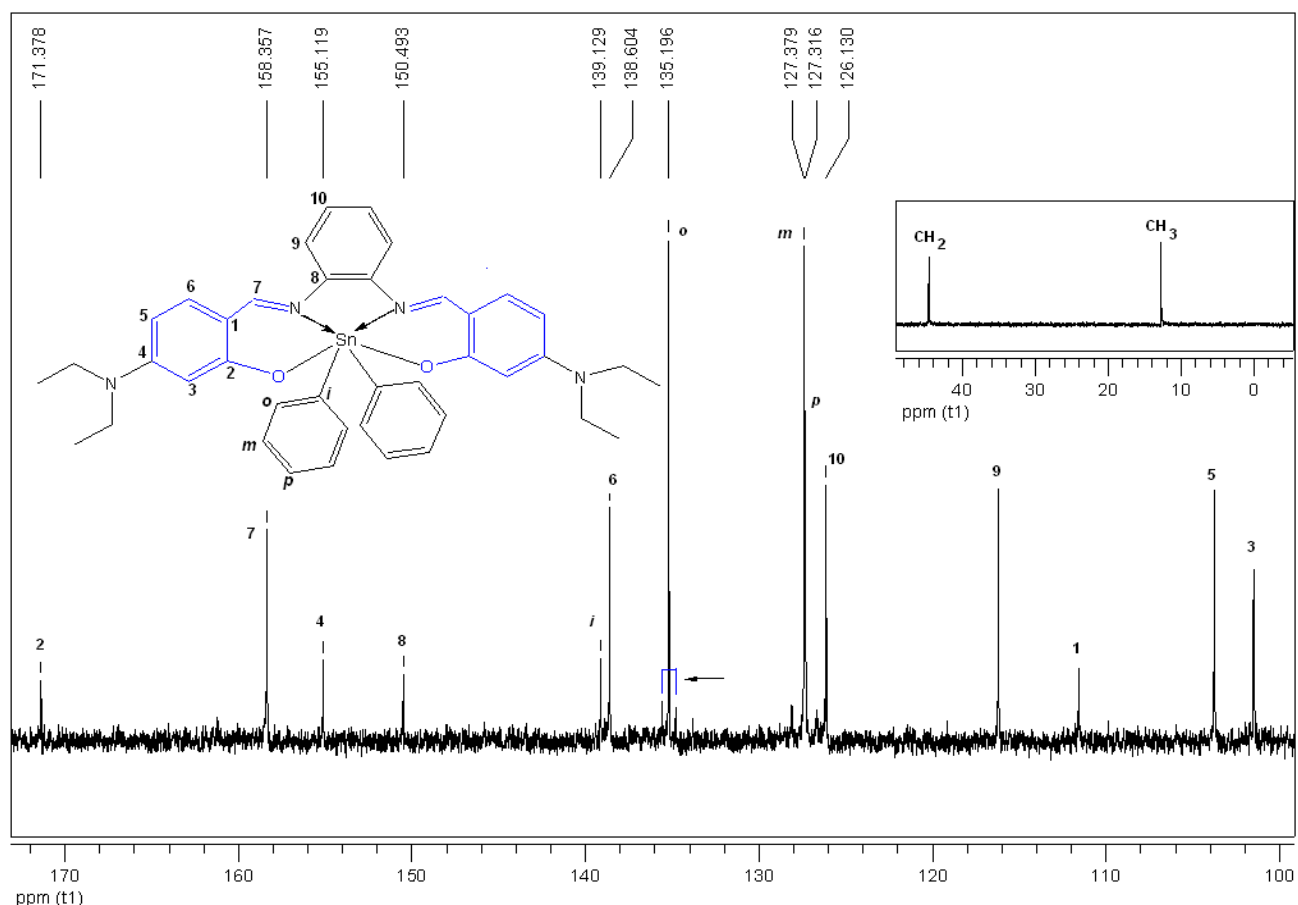


Figura 31. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  para el compuesto **2b** (75.4 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) Las señales satélites de acoplamiento para el carbono orto se muestran con una flecha,  $^3J = 30$  Hz

En la figura 32 se muestra el espectro HETCOR donde la señal en RMN- $^1\text{H}$  en 8.22 ppm correlaciona con la señal en 158.3 ppm del espectro de RMN- $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  correspondiente al grupo imina, así mismo se logró identificar la señal múltiple observada entre 7.64 y 7.60 ppm que corresponde inequívocamente con la señal en 135.2 ppm del espectro de RMN- $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  debida al carbono *orto* del grupo fenilo, donde incluso se observan las señales satélites de acoplamiento con los núcleos de estaño 117 y 119. Así mismo se observan las correlaciones de las señales del sistema aromático ABC en RMN- $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  en 138.6 ppm para el C-6, 103.8 para el C-5 y 101.5 para el C-3.

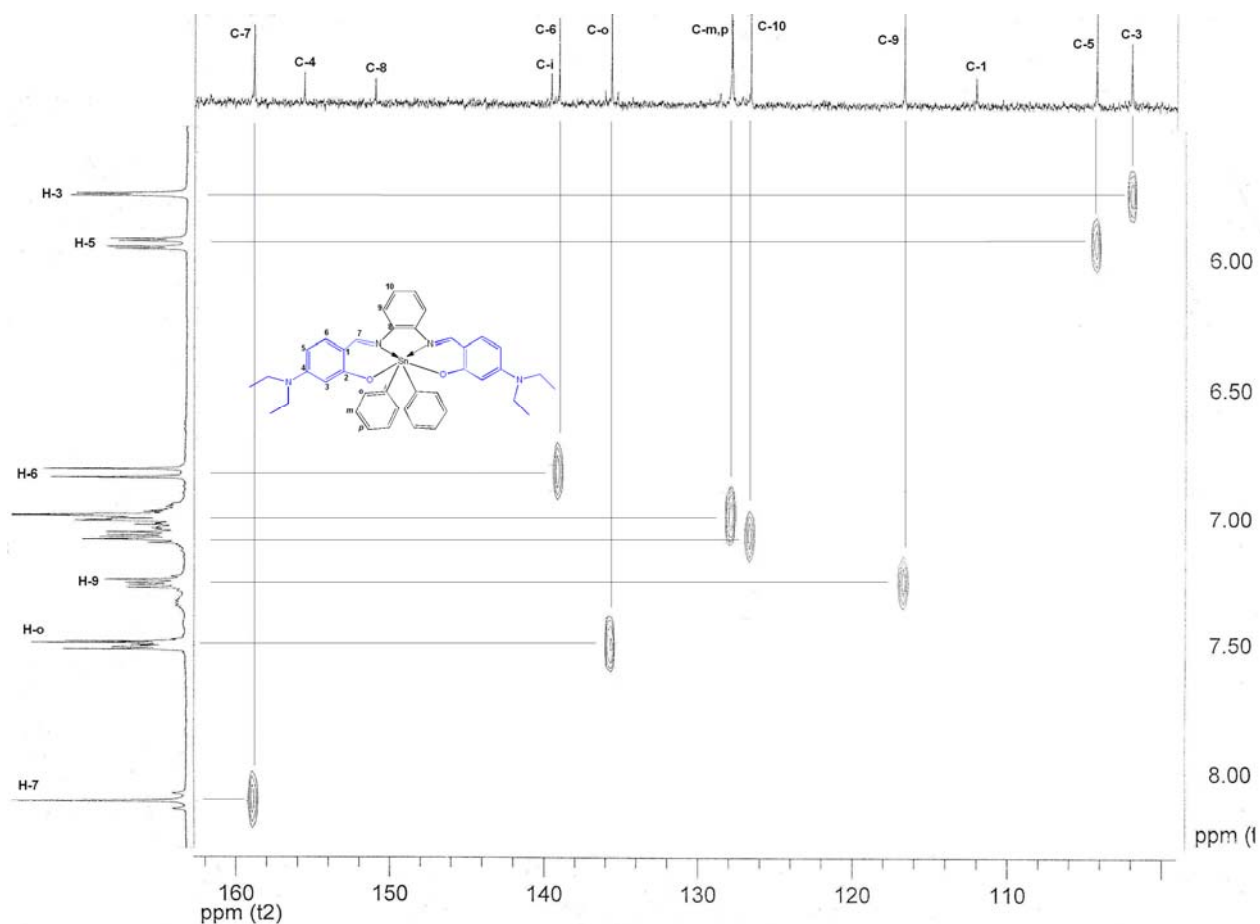


Figura 32. Ampliación del espectro de correlación heteronuclear HETCOR para el compuesto **2b**

En cuanto a la técnica de espectrometría de masas de alta resolución se encontró un valor de  $m/z$  731.2406, mientras que el valor calculado para este compuesto  $C_{40}H_{42}N_4O_2Sn$  fue 731.2402 ( $m/z$ ) **2b**.

Finalmente, la tabla 6 muestra un resumen de las principales señales observadas entre la imina **2** y sus respectivos compuestos de estaño **2a** y **2b** en resonancia magnética nuclear. Se puede observar que igual que para la serie de compuestos anteriores (**1,1a** y **1b**), la señal del protón del grupo azometino se desplazó a frecuencias menores respecto a la base de Schiff de partida (**2**) en la técnica de RMN- $^1H$ .

Esto se debió a la coordinación del átomo de nitrógeno al estaño, esto fue confirmado en el espectro de RMN- $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ya que la señal del grupo azometino también fue desplazada a frecuencias menores, sin embargo la señal del C-2 (C-O) fue desplazada a mayores partes por millón, debido a la ruptura del enlace O-H y la formación del O-Sn.

La RMN  $^{119}\text{Sn}$  presentó una señal simple para estos compuestos en -406.6 y -531.6 ppm, que corresponden a **2a** y **2b** respectivamente, estos valores corresponde con lo descrito en la literatura para compuestos de estaño hexacoordinados.<sup>6,61</sup>

Tabla 6. Resumen de los compuestos 2, 2a y 2b en RMN

Compuesto	O-H	H-7	H-3	H-5	C-7	C-2	C-4	Sn
<b>2</b>	13.64	8.42	6.20	6.24 – 6.22	160.6	164.5	151.8	-
<b>2a</b>	-	8.06	5.89	6.07	159.2	172.6	154.7	-406.6
<b>2b</b>	-	8.22	5.87	6.06	158.3	171.3	155.1	-531.6

---

---

## Desarrollo Experimental

### Instrumentación y métodos

#### Espectrómetro de Infrarrojo

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un espectrómetro de IR-FT Perkin-Elmer<sup>®</sup> FTIR 1605 de la USAI de la Facultad de Química de la U.N.A.M. Las determinaciones se realizaron utilizando el método de pastilla con KBr y las unidades se encuentran en  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de protón y carbono-13, ( $\text{RMN-}^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{119}\text{Sn}$ ) se realizaron en los espectrómetros Varian Unity Inova<sup>®</sup> 300, Bruker Avance 300 y el JEOL<sup>®</sup> Eclipse+400 de 400 MHz. utilizando tetrametilsilano (TMS) como compuesto de referencia y  $\text{CDCl}_3$  y  $\text{DMSO-d}_6$  como disolventes. Todos los desplazamientos químicos están dados en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (J) en Hertz (Hz). Para la asignación de las señales se utilizan las siguientes abreviaturas: s = señal simple, d = señal doble, dd = señal doble de dobles, t = señal triple, c = señal cuádruple, m = señal múltiple.

#### Espectrómetro de masas

Los espectros de masas fueron realizados en un espectrómetro JEOL<sup>®</sup> JMS SX 102 con doble sector de geometría inversa, la técnica empleada fue espectrometría de masas por bombardeo rápido de átomos, detección de átomos positivos ( $\text{FAB}^+$  por sus siglas en inglés, "Fast Atom Bombardment"). Esta técnica emplea muestras no volátiles o térmicamente inestables, la muestra fue disuelta en alcohol 3-nitrobencílico (3-NOVA), de esta forma la muestra y el disolvente son bombardeados con un haz de átomos rápidos para resorber los iones y fragmentos de ambos.

### Rayos X

La determinación de las estructuras cristalinas mediante rayos-X se obtuvieron en un equipo Enraf Nonius-Fr 590 Kappa-CCD ( $\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$ , monocromador de grafito,  $T = 293\text{K}$ , CCD modo de escaneo de imágenes rotatorias) de la USAI de la Facultad de Química, UNAM.

### Análisis elemental

Los espectros de análisis elemental se realizaron en un equipo FISONs<sup>®</sup> modelo EA-1108, en donde se pesaron aproximadamente 1.5 mg de muestra en una cápsula de estaño, ésta se introdujo a un reactor de combustión a 1020°C, el cual tiene el catalizador de anhídrido tungstíco, a la vez se inyectan 10 mL de O<sub>2</sub>, los gases resultantes de la combustión son CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, si hay presencia de nitrógeno, los diversos óxidos que se forman son reducidos con cobre elemental a nitrógeno molecular (N<sub>2</sub>). Después pasa a una columna empacada a 65°C y son separados y cuantificados por medio de una curva de calibración en donde se utilizó como estándar acetanilida. Las determinaciones se hicieron por duplicado.

El seguimiento de las reacciones así como la determinación de la pureza de los productos se determinó por cromatografía en capa fina (ccf) utilizando placas de 2.0 x 5.0 cm cubiertas con sílica gel 60 GF-254 Merck<sup>®</sup> como absorbente y como reveladores vapores de yodo, revelador de cobalto, cerio y una lámpara de luz ultravioleta (UVSL-25).

Los puntos de fusión están corregidos y se encuentran grados centígrados °C, fueron determinados en un equipo Fisher-Johns.<sup>®</sup>

### Lista de reactivos y disolventes

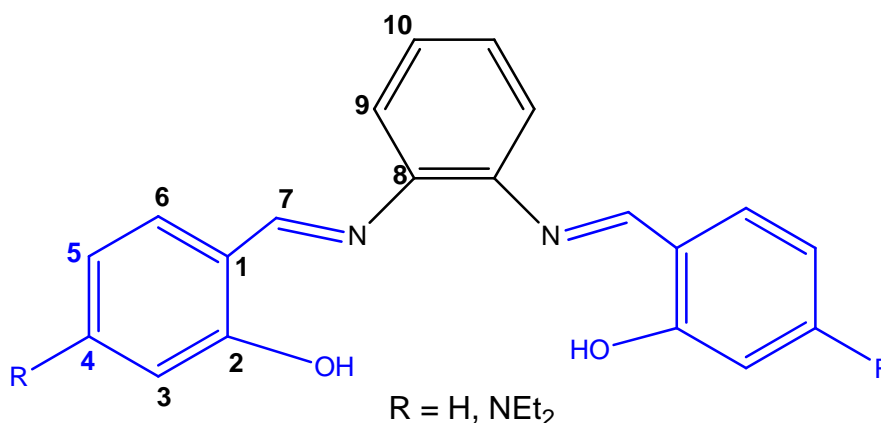
Todos los reactivos son productos comerciales de la compañía Aldrich, mientras los disolventes son grado reactivo, los cuales fueron secados de acuerdo a procedimientos descritos en la literatura.

2-hidroxi-benzaldehído (salicilaldehído); 2-hidroxi-4-(dietilamino)-benzaldehído; 1,2-fenilendiamina; óxido de dibutilestaño (IV); óxido de difenilestaño (IV); tolueno anhidro, etanol grado reactivo, isopropanol grado reactivo y hexano grado reactivo.

### Método general utilizado para la síntesis de las bases de Schiff intermedias

En un matraz de bola seco provisto con agitación magnética y bajo atmosfera de nitrógeno se colocó el derivado de benzaldehído (2eq.) respectivo con 1,2-fenilendiamina (1eq.), posteriormente se adaptó un sistema de reflujo utilizando además una trampa Dean-Stark para eliminar el agua producida en el matraz de reacción, para ello se utilizó un disolvente apropiado (tolueno o etanol) para formar un azeótropo con ésta, finalmente el sistema se mantuvo bajo atmósfera inerte de nitrógeno. La reacción se mantuvo en calentamiento a reflujo de 4 – 48 horas, después de este tiempo se dejó enfriar a temperatura ambiente y se removió el disolvente a vacío, el residuo resultante se lavó con 50 mL de hexano grado reactivo, el sólido resultante es la base de Schiff, la cual es recristalizada con un disolvente apropiado.

Numeración establecida para las bases de Schiff intermedias:



### Síntesis de la imina *N,N'*-bis-(salicilaldehído)-1,2-fenilendiimina. (1)

El compuesto **1** (1.23g, 95%), se obtuvo a partir de salicilaldehído (0.89 mL, 8.19mmol) y 1,2-fenilendiamina (0.44g, 4.09mmol) con calentamiento a reflujo de tolueno por 5 horas, se lavó con hexano frío y recristalizado con cloroformo. Es un sólido amarillo con fórmula  $C_{20}H_{16}N_2O_2$  y punto de fusión 161-162°C. IR  $\nu_{max}$  (KBr): 3435(OH), 3054, 2989, 1614 (C=N), 1586, 1562, 1544, 1482, 1450, 1404, 1374, 1363, 1277, 1226, 1193, 1151, 1115, 1103, 1045, 978, 944.  $cm^{-1}$ . RMN- $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ ) [ $\delta$ , ppm]: 13.05 (s, 1H, OH), 8.64 (s, 2H, H-7), 7.39 (d, 2H, H-6,  $J = 7.5$  Hz), 7.37-7.32 (m, 4H, H-4, H-9), 7.27-7.23 (m, 2H, H-10), 7.05 (d, 2H, H-3,  $J = 8.2$  Hz), 6.93 (t, 2H, H-5,  $J = 7.5, 1.1$  Hz). 1.61(s, 1H, OH). RMN- $^{13}C$  (75.46 MHz,  $CDCl_3$ ) [ $\delta$ , ppm]: 163.6 (C-7), 161.0 (C-2), 142.6 (C-8), 133.3 (C-4), 132.3 (C-6), 127.7 (C-10), 119.7 (C-9), 119.2 (C-1), 119.0 (C-5), 117.4 (C-3). EM ( $m/z$ , %): 318 (M+2, 4), 317 (M+1, 27), 316 (M $^+$ , 100), 315 (19), 300 (12), 299 (53), 223 (35), 211 (14), 210 (83), 197(11), 196 (39).

### Síntesis de la imina *N,N'*-bis-(4-(dietilamino)-salicilaldehído)-1,2-fenilendiimina. (2)

El compuesto **2** (0.89g, 75%) se obtuvo a partir de 4-(dietilamino)-salicilaldehído (1g, 5.17 mmol) y 1,2-fenilendiamina (0.28g, 2.59 mmol). Inicialmente se mantuvo la *o*-fenilendiamina con calentamiento a reflujo usando una mezcla de disolventes de etanol–isopropanol en una relación 1:1 durante una noche, posteriormente se agregó gota a gota el aldehído correspondiente disuelto en la misma mezcla de disolventes, la reacción fue catalizada por 0.6 ml de ácido acético glacial (1.05 g/ml, 10.49 mmol) y mantenida en calentamiento a reflujo por 8 horas, tiempo en el cual se observó un precipitado color amarillo (**2**) que se filtró y lavó con hexano frío, el punto de fusión de este compuesto fue 150-151°C. IR  $\nu_{max}$  (KBr): 3424 (OH), 2968, 2928, 2870, 2682, 1632, 1600 (C=N), 1574, 1518, 1482, 1446, 1422, 1376, 1352, 1302, 1286, 1240, 1228, 1203, 1132, 1104, 1078, 1006, 896, 824, 786, 756, 696  $cm^{-1}$ . RMN- $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ ) [ $\delta$ , ppm]: 13.64 (s, 2H, OH), 8.42 (s, 2H, H-7), 7.22–7.16(m, 4H, AA' BB' H-9, H-10), 7.13 (d, 2H, H-6,  $J = 8.5$  Hz), 6.24-6.22 (m, 2H, H-5), 6.20 (d, 2H, H-3,  $J = 2.5$  Hz), 3.38 (c, 8H,  $CH_2$ ,  $J = 7.1$  Hz), 1.19 (t, 12H,  $CH_3$ ,  $J = 7.1$  Hz).

RMN-<sup>13</sup>C (75.46 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [δ, ppm]: 164.5 (C-2), 160.6 (C-7), 151.8 (C-4), 142.3 (C-8), 133.7 (C-6), 126.0 (C-10), 119.1 (C-9), 109.4 (C-1), 103.6 (C-5), 98.1 (C-3), 44.5 (CH<sub>2</sub>), 12.7 (CH<sub>3</sub>). TOF<sup>+</sup> - HRMS calculado m/z para C<sub>28</sub>H<sub>35</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>: 459.2754, encontrado: 459.2763, error 1.8439 ppm. Análisis elemental calculado: C, 73.33; H, 7.47; N, 12.22. Encontrado C, 73.33; H, 7.69; N, 12.22 %.

### Síntesis de la imina *N*-(2-aminofenil)-salicilidenimina (3)

El compuesto **3** (0.78g, 90%) se obtuvo a partir de salicilaldehído (0.5g, 0.44mL, 4.09 mmol) y 1,2-fenilendiamina (0.44g, 4.09 mmol) como un sólido color amarillo con un punto de fusión de 174-176°C. La reacción se mantuvo con calentamiento a reflujo por 3 horas utilizando tolueno como disolvente. IR  $\nu_{\max}$  (KBr): 3450(NH<sub>2</sub>), 3364(NH<sub>2</sub>), 3030, 2983, 2749, 1616 (C=N), 1601, 1570, 1498, 1487, 1456, 1393, 1366, 1324, 1299, 1277, 1226, 1178, 1156, 1114, 1034, 983, 932, 907, 814, 794, 753 cm<sup>-1</sup>. RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [δ, ppm]: 13.02 (s, 1H, OH), 8.63 (s, 2H, H-7), 7.43-6.77 (m, 8H, H-Ar), 4.01 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 1.55(s, 1H, OH).

### Síntesis de la imina *N*-((2-aminofenil)-4-(dietilamino))-salicilidenimina (4)

El compuesto **4** (0.58g, 78%) se obtuvo a partir de 4-(dietilamino)-salicilaldehído (0.5g, 2.59 mmol) y 1,2-fenilendiamina (0.28g, 2.59 mmol) como un sólido color amarillo pardo con un punto de fusión de 144-145°C. La reacción se mantuvo con calentamiento a reflujo por 48 horas empleando tolueno como disolvente posteriormente éste se eliminó al vacío y finalmente el sólido obtenido se lavó con hexano grado reactivo. IR  $\nu_{\max}$  (KBr): 3449 (NH<sub>2</sub>), 3357 (NH<sub>2</sub>), 2968, 2926, 1635, 1613 (C=N), 1593, 1578, 1521, 1493, 1445, 1420, 1376, 1349, 1301, 1245, 1221, 1190, 1136, 1081, 1014, 983 cm<sup>-1</sup>.





### Síntesis del compuesto *n*-dibutil-[*N,N'*-bis-(salicilaldehído)-1,2-fenilendiiminato] estaño (IV) (1a)

El compuesto **1a** (0.67g, 78%) se obtuvo a partir del compuesto **1** (0.5g, 1.58mmol) y óxido de dibutilestaño (0.45g, 1.58mmol) como un sólido naranja con fórmula  $C_{28}H_{32}N_2O_2Sn$  y punto de fusión 100-102°C. Ambos compuestos se colocaron en un matraz bola donde se disolvieron en una mezcla de disolventes etanol-tolueno 1:1. La mezcla de reacción se mantuvo 6 horas con calentamiento a reflujo, el producto obtenido se lavó con hexano y fue recristalizado de cloroformo. IR  $\nu_{max}$  (KBr): 3054, 2954, 2927, 2867, 2861, 2715, 1607 (C=N), 1586, 1562, 1277, 1193, 1151, 1115, 1103, 1045, 978, 944, 605, 587, 482  $cm^{-1}$ . RMN- $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ ) [ $\delta$ , ppm]: 8.42 (s, 2H, H-7), 7.44-7.32 (m, 6H, H-4, H-9, H-10), 7.20 (dd, 2H, H-6, J = 7.9, 1.1 Hz), 6.77 (d, 2H, H-3, J = 8.6 Hz), 6.57 (td, 2H, H-5, J = 7.9, 1.1 Hz). 1.67-0.85 (m, 12H,  $CH_2$ ), 0.62 (t, 6H,  $CH_3$ , J = 7.3 Hz). RMN- $^{13}C$  (75.46 MHz,  $CDCl_3$ ) [ $\delta$ , ppm]: 171.6 (C-7), 163.6 (C-2), 140.8 (C-8), 137.2 (C-4), 136.1 (C-6), 128.3 (C-10), 124.3 (C-9), 119.7 (C-1), 117.9 (C-5), 114.9 (C-3), 28.0 ( $CH_2-\alpha$ ), 26.3 ( $CH_2-\beta$ ), 26.2 ( $CH_2-\gamma$ ), 13.5 ( $CH_2-\delta$ ). EM ( $m/z$ , %): 547 ( $M^+$ , 1), 545 (1), 497 (1), 496 (5), 495 (517), 494 (4), 493 (17), 492 (27), 491 (100), 490 (43), 489 (70), 488 (31), 487 (38), 485 (2), 484 (1), 435 (8), 434 (12), 433 (9), 432 (9), 341 (9), 339 (7), 298 (1), 223 (1), 211 (1), 210 (2), 196 (1).

### Síntesis del compuesto difenil-[*N,N'*-bis-(salicilaldehído)-1,2-fenilendiiminato] estaño (IV) (1b)

El compuesto **1b** (0.65g, 70%) se obtuvo a partir de la imina **1** (0.5g, 1.58 mmol) y óxido de difenilestaño (0.46g, 1.58 mmol). Este compuesto fue preparado de forma similar a **1a**, con la diferencia que la mezcla de reacción se calentó a reflujo por 9 horas, el producto obtenido se lavó con hexano y fue recristalizado de cloroformo. Se obtuvo como un sólido color naranja con punto de fusión 226-228°C.

IR  $\nu_{\max}$  (KBr): 3062, 3051, 1606 (C=N), 1580, 1530, 1477, 1458, 1440, 1389, 1316, 1281, 1246, 1182, 1150, 1128, 1073, 1033, 976, 944, 860, 801, 750, 696, 606, 532, 474, 444  $\text{cm}^{-1}$ . RMN- $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) [ $\delta$ , ppm]: 8.52 (s, 2H, H-7), 7.59-7.04 (m, 8H, H-4, H-5, H-6, H-9, H-10, Ph-Sn), 6.73 (d, 2H, H-3,  $J = 8.6$  Hz), 6.48 (t, 2H, H-5,  $J = 7.6$  Hz). RMN- $^{13}\text{C}$  (75.46 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) [ $\delta$ , ppm]: 170.1 (C-7), 162.6 (C-2), 145.8 (C-8), 139.2 (C-*l*), 136.9 (C-*m*), 135.2 (C-4), 134.1 (C-6), 127.8 (C-*p*), 127.5 (C-*o*), 127.3 (C-10), 123.8 (C-9), 119.1 (C-1), 117.1 (C-5), 114.7 (C-3). RMN- $^{119}\text{Sn}$  (100.74 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) [ $\delta$ , ppm]: -530.0

### Síntesis del compuesto *n*-dibutil-[*N,N'*-bis-(4-(dietilamino)-salicilaldehído)-1,2-fenilendiiminato] estaño (IV) (2a)

El compuesto **2a** (1.39g, 78%) se obtuvo a partir de 4-(dietilamino)-salicilaldehído (1g, 5.18 mmol), 1,2-fenilendiamina (0.28g, 2.59 mmol) y óxido de dibutilestaño (0.74g, 2.59 mmol). Inicialmente se colocó el 4-(dietilamino)-salicilaldehído y el óxido de dibutilestaño en un matraz bola utilizando una mezcla de disolventes etanol – tolueno (1:1), la mezcla de reacción se mantuvo por calentamiento a reflujo durante una noche (12 horas) e inmediatamente después de agregó gota a gota la 1,2-fenilendiamina disuelta en la misma mezcla de disolventes, la reacción se mantiene aproximadamente 6 horas con calentamiento a reflujo hasta que la solución se tornó color durazno tenue. Finalmente el disolvente se evaporó a vacío y el sólido resultante se lavó con hexano, se obtuvo un sólido color naranja punto de fusión 222-224°C (descompone) IR  $\nu_{\max}$  (KBr): 3073 (C-H aril), 2964, 2923, 2868, 1611 (C=N), 1595, 1562, 1510, 1486, 1455, 1432, 1401, 1371, 1350, 1322, 1285, 1244, 1202, 1177, 1142, 1110, 1094, 1078, 1013, 967, 858, 827, 773, 748, 702, 632, 620, 563 (Sn-O), 521 (Sn-C), 488 (Sn-N), 422  $\text{cm}^{-1}$ . RMN- $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) [ $\delta$ , ppm]: 8.06 (s, 2H, H-7), 7.25–7.18 (m, 4H, AA' BB' H-9, H-10), 6.97 (d, 2H, H-6,  $J = 9.0$  Hz), 6.07 (dd, 2H, H-5,  $J = 9.0, 2.4$  Hz), 5.89 (d, 2H, H-3,  $J = 2.4$  Hz), 3.38 (c, 8H,  $\text{CH}_2$ ,  $J = 7.0$  Hz), 1.54-1.35 (m, 8H, H-11, H-12), 1.20-1.10 (m, 4H, H-13), 1.19 (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 7.0$  Hz), 0.67 (t, 6H, H-14,  $J = 7.3$  Hz).

RMN-<sup>13</sup>C (75.46 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [δ, ppm]: 172.6 (C-2), 159.2 (C-7), 154.7 (C-4), 141.3 (C-8), 138.0 (C-6), 125.9 (C-10), 116.7 (C-9), 112.0 (C-1), 103.0 (C-5), 101.5 (C-3), 44.5 (CH<sub>2</sub>), 28.1 (C-11), 26.5 (C-13), 25.9 (C-12), 13.8 (C-14), 12.9 (CH<sub>3</sub>). RMN-<sup>119</sup>Sn (100.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [δ, ppm]: -406.6. TOF<sup>+</sup> - HRMS calculado m/z para C<sub>36</sub>H<sub>51</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Sn: 691.3028, encontrado: 691.3034, error 0.7915 ppm.

### Síntesis del compuesto difenil-[*N,N'*-bis-(4-(dietilamino)-salicilaldehído)-1,2-fenilendiiminato] estaño (IV) (**2b**)

El compuesto **2b** (1.32g, 70%) se obtuvo a partir de 4-(dietilamino)-salicilaldehído (1g, 5.18 mmol), 1,2-fenilendiamina (0.28g, 2.59 mmol) y óxido de difenilestaño (0.75g, 2.59 mmol). La metodología utilizada para preparar este compuesto fue la misma que para **2a**, este compuesto resulto ser un sólido color naranja con punto de fusión >260°C (descomp), IR  $\nu_{\max}$  (KBr): 3068 (C-H aril), 2970, 2924, 2868, 1611, 1595 (C=N), 1562, 1509, 1486, 1455, 1432, 1401, 1371, 1350, 1322, 1285, 1244, 1202, 1177, 1141, 1110, 1094, 1078, 1013, 967, 858, 827, 773, 745, 702, 631, 620, 563 (Sn-O), 521 (Sn-C), 488 (Sn-N), 422 cm<sup>-1</sup>. RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) [δ, ppm]: 8.22 (s, 2H, H-7), 7.64-7.60 (m, 4H, H-o), 7.40-7.35 (m, 2H, H-9, BB'), 7.22-7.17 (m, 2H, H-10, AA'), 7.16-7.06 (m, 6H, H-*m*, H-*p*), 6.94 (d, 2H, H-6, J = 9.1 Hz), 6.06 (dd, 2H, H-5, J = 9.1, 2.5 Hz), 5.87 (d, 2H, H-3, J = 2.5 Hz), 3.36 (c, 8H, CH<sub>2</sub>, J = 7.1 Hz), 1.17 (t, 12H, CH<sub>3</sub>, J = 7.1 Hz). RMN-<sup>13</sup>C (75.46 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) [δ, ppm]: 171.4 (C-2), 158.3 (C-7), 155.1 (C-4), 150.5 (C-8), 139.1 (C-*i*), 138.6 (C-6), 135.2 (C-*o*, <sup>2</sup>J<sup>119</sup>Sn-<sup>13</sup>C = 30 Hz), 127.4 (C-*m*), 127.3 (C-*p*), 126.1 (C-10), 116.2 (C-9), 111.6 (C-1), 103.8 (C-5), 101.5 (C-3), 44.6 (CH<sub>2</sub>), 12.7 (CH<sub>3</sub>). RMN-<sup>119</sup>Sn (149.08 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) [δ, ppm]: -531.6. TOF<sup>+</sup> - HRMS calculado m/z para C<sub>40</sub>H<sub>43</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Sn: 731.2402, encontrado: 731.2406, error 0.4752 ppm.

---

---

## Conclusiones

- Se lograron sintetizar cuatro compuestos de estaño hexacoordinados de tipo “*push pull*” así como sus bases de Schiff de partida, todos los compuestos fueron caracterizados por métodos espectroscópicos.
  
- Los compuestos de estaño derivados del 4-(dietilamino)-salicilaldehído fueron preparados en un sólo paso con buenos rendimientos comparados con la síntesis en dos pasos empleada para preparar los compuestos de estaño derivadas de salicilaldehído.

---

---

## Bibliografía

1. Schiff, H. *Ann Suppl.* **1864**, 3, 343.
2. Mirza-Aghayan, M., Ghassemzadeh, M., Hoseini, M., Bolourtchian, M. *Synth. Comm.* **2003**, 33 (4), 521.
3. Wade Jr, L. G. *Química orgánica. 5ª Edición.* Pearson Prentice Hall. España **2004**. 807.
4. Paterson, I., Britton, R., Delgado, O., Meyer, A., Poullennec, K. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 59, 6955.
5. Abdul Rauf. *Synthesis and biological studies of some Schiff base compounds and their transition metal complexes.* Thesis for the degree: Doctor in Chemistry. Bahauddin Zakariya University. Multan, Pakistan. **2005**
6. Muñoz B.M. *Síntesis y caracterización espectroscópica y estructura molecular de compuestos con propiedades ópticas no lineales.* Departamento de Química. CINVESTAV. Zacatenco. Doctor en ciencias. México **2008**.
7. Fache, F., Schulz, E., Tommasino, M. L., Lemaire, M. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2159.
8. Ibrahim, M., Sharif, S. E. *E-J. of Chem.* **2007**, 4(4), 531.
9. Singh, N., Lee, G. W., Jang, D. O. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 44.
10. Karame, I., Tommasino, M. L., Faure, R., Lemaire, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 1271.
11. Karame, I., Jahjah, M., Messaoudini, A., Tommasino, M. L., Lemaire, M. *Tetrahedron Asymm.* **2004**, 15, 1569.
12. Metzler, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**. 79, 485.
13. Hernández F. D. *Enfoque de la piridoxina (Vitamina B6) en la nutrición humana.* Trabajo monográfico de investigación. Facultad de Química. Mexico **2009**.
14. Nelson, D. L., Cox, M. M. *Lehninger. Principios de bioquímica.* 4a Edición. W. H. Freeman New York. EUA. **2005**, 511, 697.
15. Eichhorn, G. L., Dawes, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**. 76, 5663.
16. Mishra, P., Rajak, H., Mehta, A. *J. Gen. Appl. Microbiol.* **2005**. 51, 133.
17. Nath, M., Yadav, R. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**. 70, 1331.
18. Sakata, M., Shirakawa, Y., Kamata, N., Hiroshino, Y. *J Heterocycl. Chem.* **2000**, 37, 269.
19. Holla, B. S., Akberal, P.M. Shivananda, M. K. *Farmaco.* **2001**, 56, 919.
20. Gerasimchuk, N., Maher, T., Durham, P., Domasevitch, K., Wilking, J., Mokhir, A. *Inorg. Chem.* **2007**. 46, 7268.
21. Nair, R., Shah, A., Baluja, S., Chanda, S. *J. Serb. Chem. Soc.* **2006**, 71(7), 733.
22. Osowole, A. A., Kolawole, G. A., Fagade, O. *J Coord. Chem.* **2008**, 61(7), 1046.
23. Canetti, M., Plantanida, I., Zinic, M., Dalla Cort, A., Mandolini, L., Marjanovic, M., Kralji, M. *J. of Inorg. Biochem.* **2007**. 101, 1129.

24. Wajid R. Gora. *Synthesis and characterization of organotin (IV) complexes with donor ligands*. Thesis for the degree: Doctor in Chemistry. Gomal University. Pakistan. **2005**.
25. Di Bella, S. *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 30, 355.
26. Biradar, N. S., Roddabasanagoudar, V. L., Aminabhavi, T. M. *Polyhedron*. **1985**, 3, 575.
27. Di Bella, S., Fragalà, I. *Synthetic Metals*. **2000**, 115, 191.
28. Long, N. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 21.
29. Di Bella, S., Fragalà, I., Ledoux, I., Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9481.
30. Franken, P. A., Hill, A. E., Peters, C. W., Weinreich, G. *Phys. Rev. Lett.* **1961**, 7, 118.
31. Fuentes, H. C. *Caracterización de las propiedades ópticas no lineales de tercer orden de seis derivados de la fluoresceína*. Tesis para obtener título de Físico. Facultad de Ciencias. U.N.A.M. Mexico **1998**.
32. Verbiest, T., Houbrechts, S., Kauranen, M., Clays, K., Persoons, A. J. *Mater. Chem.* **1997**, 7, 2175.
33. Bredas, J. L., Adan, T. C., Tackx, P., Persoons, A. *Chem Rev.* **1994**, 94, 243.
34. Dalton, L. R., Harper, A. W., Ghosn, R., Steir, W., Zairi, M., Fetterman, H., Shi, Y., Mustacich, R. V., Jen, A. Shea, K. *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1060.
35. Rodríguez, R. A. A. *Estudio de propiedades ópticas no lineales en nuevos materiales orgánicos*. Tesis Maestro en Ciencias. Posgrado en Ciencias Físicas. U. N. A. M. México **2001**.
36. Lacroix, P. G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 339.
37. Kuhn, H and Robillard, J. *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*. Wiley. New York. **1991**.
38. Oudar, J. L. *J. Chem. Phys.* **1997**, 67, 446.
39. Maltey, I., Delaire, J. A., Nakatani, K., Wang, P., Shi, X., Wu, S. *Adv. Mater. Opt. Electron.* **1996**, 6, 223.
40. Kurtz, S. K., Perry, T. T. *J. Appl. Phys.* **1968**, 39, 3798.
41. Williams, D. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1984**, 23, 690.
42. Kanis, D. R., Ratner, A., Marks, T. J. *Chem. Rew.* **1994**, 94, 195.
43. Zyss, J., Oudar, J. L. *Phys. Rev. A.* **1982**, 26, 2082.
44. Hawthorne, M.F., Lee, M. W. *J. Neurooncol.* **2003**, 62, 3.
45. Farfán, J. N., Höpfl, H., Barba, V., Ochoa, M. E., Santillan, R., Gómez, E., Gutierrez, A. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 581, 70.
46. Christinat, N., Scopelliti, R., Severin, K. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 2192.

47. Niu, W., Rambo, B., Smith, M. D., Lavigne, J. J. *Chem. Commun.* 2005, 5166.
48. Branger, C., Lequan, R. M., Barkazoukas, M., Fort, A. *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 555.
49. Barranco, W. T., Eckhert, C. D. *Cancer Lett.* **2004**, 8, 216.
50. Gallardo, M. T., Chapin, R. E., King, P. E., Moser, G. J., Goldsworthy, T. L., Morrison, J. P., Maronpot, R. R. *Toxicol. Pathol.* **2004**, 32, 73.
51. Loudet, A., Burgess, K. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4891.
52. Barba, V., Vázquez, J., López, F., Santillan, R., Farfán, N. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 2351.
53. Cazenobe, I., Ledoux, I., Zyss, J., Thornton, A., Bruce, D. W., Kakkar, A. K. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1355.
54. Muñoz, B. M., Santillan, R., Rodriguez, M., Mendez, J. M., Romero, M., Farfán, N., Lacroix, P. G., Nakatani, K., Ramos, G., Maldonado, J. L. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 1321.
55. Lamère, J. F., Lacroix, P., Farfán, N., Rivera, J. M., Santillan, R., Nakatani, K. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 2913.
56. Maldonado, J. L., Ramos, G., Barbosa, O., Meneses, M. A., Márquez, L., Olmos, M., Reyes, H., Muñoz, B., Farfán, N. *Int. J. Mod. Phys. B.* **2007**, 21, 2625.
57. Di Bella, S., Fragalà, I., Ledoux, I., Diaz, M. A., Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9950.
58. Marks, T. J., Ratner, M. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 155.
59. Burland, D. M. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1.
60. Vitalini, D., Mineo, P., Di Bella, S., Fragalà, I. Maravigna, P. *Macromolecules.* **1996**, 29, 4478.
61. Davies, A.G. Gielen, M. Tiekink, E. R.T. *Tin Chemistry Fundamentals, Frontiers and applications.* Wiley. England. **2008**
62. Martins, J. C., Biesemans, M., Willem, R. *Progr. NMR. Spectrosc.* **2000**, 36, 271.
63. Kennedy, J. D. and McFarlane, W. *Multinuclear NMR.* J. Mason (Ed.). Plenum Press, New York. **1987**.
64. Zhang, X-Y., Song, H-B., Li, Q-S., Liu, X-F., Tong, L-F. *Polyhedron.* **2007**, 26, 3743.
65. Tiang, L., Shang, Z., Zhing, X., Sun, Y., Yu, Y., Qian, B., Liu, X-F. *Appl. Organomet. Chem.* **2006**, 20, 74.
66. Carraher Jr, C.E., Sabir, T. S., Roner, M. R., Shahi, K., Bleicher, R. E., Roehr, J. L., Bassett, K. D. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2006**, 16 (3), 249.
67. Clark, E.A., Sterritt, R. M., Lester, I. N. *Environ. Sci. Technol.* **1988**, 22 (6), 600.



68. Gielen, M., Dalil, H., Biesemans, M., Mahieu, B., D. de Vos., Willem, R. *Appl. Organomet. Chem.* **1999**, 13, 515.
69. Alama, A., Tasso, B., Novelli, F., Sparatore, F. *Drugs Discovery Today.* **2009**. 14 (9,10), 500.
70. Gielen, M. *Appl. Organomet. Chem.* **2002**. 16, 481.
71. Reyes, H., García, N., Farfán, N., Santillan, R., Lacroix, P.G., Lepetit, C., Nakatani, K. *J. Organomet. Chem.* **2004**. 689, 2303.
72. Rivera, J. M., Reyes, H., Cortés, A., Santillan, R., Lacroix, P. G., Lepetit, C., Nakatani, K., Farfán, N. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 1174.
73. Rivera, J. M., Guzmán, D., Rodríguez, M., Lamére, J. F., Santillan, R., Lacroix, P. G., Nakatani, K., Farfán, N. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 1722.
74. Lehn, W. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 305.
75. Schumann, H., Aksu, Y., Wassermann, B. C. *J. Organomet. Chem.* **2006**. 691, 1703.
76. Hanssger, D., Pohl, I. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1974**, 13, 607.
77. Pommeir, J. C., Roubineau, A. *J. Organomet. Chem.* **1973**, 50, 101.
78. Dey, D. K., Saha, M. K., Das, M. K., Bhartiya, N., Bansal, R.K., Rosair, G., Mitra, S. *Polyhedron.* **1999**. 18, 2687.
79. De Lima, G. M., Duncanf, D. J., Constanine, S. P. *Main Group Metal Chem.* **2001**. 24, 675.
80. Heeg, M. J., Janiak, C., Zuckerman, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**. 106, 4259.
81. Klett, J., Klinkhammer., Niemever, M. *Chem. Eur. J.* **1999**. 5, 2531.
82. F. de Souza, G., Valdes, J., Pérez, G. E., Toscano, R., Abras, A., Filgueiras, C. *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, 13(5), 559.
83. Alcaraz, L., Macdonald, G., Argot, J., Lewis, N.J., Taylor, R. J. K. *Tetrahedron.* **1999**, 55, 3707.
84. Feutrill, J. T., Lilly, M. J., Rizzacasa, M. A. *Org. Lett.* **2001**. 3, 3951.
85. Longbottom, D. A., Morrison, A. J., Dixon, D. J., Ley, S. V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**. 41, 2786.
86. Kosugi, M., Fugami, K. *J. Organomet. Chem.* **2002**. 653, 50
87. Nicolaou, K. C., Chen, D. Y., Li, Y., Qian, W., Vyskocil, S., Koftis, T.V., Govindasamy, M., Uesaka, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**. 42, 3649.
88. Commeiras, L., Parrain, J. L. *Tetrahedron Asymm.* **2004**. 15, 509.
89. Smitth III, A. B., Verhoest, P. R., Minbiole, K. P., Scheelhas, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**. 123, 4834.
90. Bringmann, G., Guenter, C., Peters, E. M., Peters, K. *Tetrahedron.* **2001**. 57, 1253.
91. White, J.D. Holoboski, M. A., Green, N. J. *Tetrahedron. Lett.* **1997**. 38, 7333.

92. Barros, M. T., Maycock, C. D., Ventura, M. R. *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3991.
93. Jensen, M.S., Yang, C., Hsiao, Y., Rivera, N., Wells, K. M., Chung, J. Y., Yasuda, N., Hughes, D. L., Reider, P. J. *Org. Lett.* **2000**, 2, 1081.
94. Van der Kerk, J.M., Luijten, J.A. *J. Appl. Chem.* **1956**, 6, 93.
95. Piver, W. T. *Environm. Health Persp.* **1973**, 61.
96. [www.waddenzee.nl/.../wk/.../Werkdocument\\_zeehond\\_en\\_waterkwaliteit.pdf](http://www.waddenzee.nl/.../wk/.../Werkdocument_zeehond_en_waterkwaliteit.pdf)
97. Montermoso, J. C., Andrew, T. M., Marinelli, L. P. *J. Poly. Sci.* **1958**, 32, 523.
98. Pettinari, C., Marchetti, F., Cingolani, A., Lonrenzotti, A., Mundorff, E., Rossi, M., Caruso, F. *Inorg. Chim. Acta.* **1997**, 262, 33.
99. Gielen, M. *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, 14, 870
100. Hoeti, N., Ma, J., Tabassum, J., Wang, Y., Wu, M. *J. Biochem.* **2003**, 134, 521.
101. Xanthopoulou, N. M., Hadjikakou, S. K., Hadjiliadis, N., Schurmann, M., Jurkschat, K., Michaelidis, A., Skoulika, S., Bakas, T., Binolis, J., Karkabounas, S., Charalabopoulos, K. *J. Inorg. Biochem.* **2003**, 96, 425.
102. Gennari, A., Bleumink, R., Vivani, B., Galli, L.C., Marinovich, M., Pieters, R., Corsini, E., *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **2002**, 181, 27.
103. Crowe, A. J. *Antitumor activity of Tin Compounds in Metal Compounds in Cancer Therapy*. Chapman & Hall. London. **1994**, 147-179.
104. Gielen, M. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 151, 41.
105. Gielen, M., Lelieveid, P., D de Vos., Pan, H., Willem, R., Biesemans, M., Fiebig, H. H. *Inorg. Chim. Acta.* **1992**, 196, 115.
106. Kemmer, M., Biesemans, M., Gielen, M., Tiekink, E. R. T. Willem, R. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 634, 55.
107. Laberth, C., Michell, J. C., Mingos, D. M., Stolberg, T., *J. Mater. Chem.* **1991**, 1, 775.
108. Zyss, J., Ledoux, I. *Chem. Rew.* **1994**, 94, 77.
109. Lequan, M., Banger, C., Simon, J., Thami, T., Chauchard, E., Persoons, A. *Adv. Mater.* **1994**, 6, 851.
110. Li, S. L., Wu, J. Y., Tian, Y. P., Ming, H., Wang, P., Jiang, M. H., Fun, H. K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 14, 2900.
111. Li, Y.H., Qu, Z. R., Zhao, H., Ye, Q., Xiang, L. X., Wang, X. S., Xiong, R. G., You, X. Z. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3768.
112. Boghaei, D. M., Mohebi, S. *Tetrahedron.* **2002**, 58, 5357.