



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE BORO Y GERMANIO(IV) A
PARTIR DE LIGANTES 2,6-PIRIDINDISUSTITUIDOS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO

PRESENTA:

MARCO ANTONIO MEDINA FLORES



MÉXICO, D.F.

2014



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: YOLANDA CABALLERO ARROYO
VOCAL: Profesora: ANA ADELA SÁNCHEZ MENDOZA
SECRETARIO: Profesora: ELIZABETH GÓMEZ PÉREZ
1er. SUPLENTE: Profesor: BLAS FLORES PÉREZ
2do. SUPLENTE: Profesora: GEORGINA ARTEMISA DUARTE LISCI

El presente trabajo de investigación se realizó en el Laboratorio Química Inorgánica 5 del Departamento de Química Inorgánica del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección de la Dra. Elizabeth Gómez Pérez y la supervisión técnica del M. en C. Armando Cortés Lozada, con el apoyo del proyecto IN204814 PAPIIT.

Dra. Elizabeth Gómez Pérez
Asesor

M. en C. Armando Cortés Lozada
Supervisor técnico

Marco Antonio Medina Flores
Sustentante

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Elizabeth Gómez Pérez por la confianza y apoyo que me brindo en el tiempo que forme parte de su grupo de investigación, el cual fue definitivamente invaluable para mi.

Al M. en C. Armando Cortés Lozada, por ser un excelente asesor, tener tanta paciencia y ser sumamente amable conmigo.

Al Dr. Guillermo Chans por su prestancia, consejos y sobre todo su gran calidez humana.

A todos los integrantes del laboratorio de Inorgánica 5 por permitirme tener una estancia sumamente agradable y encontrar en ustedes a grandes personas.

A mi familia, que sin duda alguna son indispensables en mi vida, ustedes son el gran pilar que me sostiene y lo maspreciado que tengo.

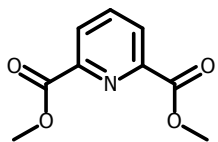
CONTENIDO

Índice de compuestos

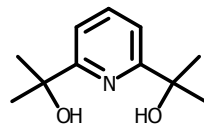
Capítulo 1 Introducción	1
1.1 Química del Boro	1
1.2 Química del Germanio	2
Capítulo 2 Antecedentes	3
2.1 Ligantes Piridínicos	3
2.2 Compuestos de Boro	6
2.2.1 Compuestos de Boro tricoordinados	6
2.2.2 Compuestos de Boro tetracoordinados	7
2.2.3 Síntesis de Boronatos	9
2.2.4 Síntesis de Boronatos a partir de bases de Schiff	10
2.2.5 Síntesis de Boronatos a partir de ligantes piridínicos	11
2.3 Compuestos de Germanio(IV)	15
2.3.1 Clasificación de los compuestos de Ge(IV)	15
2.3.2 Síntesis de germocanos	18
2.3.3 Síntesis de germocanos a partir de ligantes tridentados piridínicos	20
Capítulo 3 Objetivos	22
3.1 Objetivo General	22
3.2 Objetivos Particulares	22
Capítulo 4 Boronatos derivados de ligantes tridentados piridínicos 2,6-disustituídos	24
4.1 Ligantes tridentados piridínicos 1.3 – 1.5	24
4.1.1 Síntesis del 2,6-piridindicarboxilato de metilo	24
4.1.2 Síntesis de ligantes tridentados piridínicos 1.3 – 1.5	25
4.1.2.1 Espectroscopía de RMN ¹ H	25
4.1.2.2 Espectroscopía de RMN ¹³ C	27

4.2 Síntesis de los boronatos 2.0 – 2.3	28
4.2.1 Espectroscopía de Infrarrojo	29
4.2.2 Espectrometría de Masas	30
4.2.3 Espectroscopía de RMN ¹ H	30
4.2.4 Espectroscopía de RMN ¹³ C	33
4.2.5 Espectroscopía de RMN ¹¹ B	35
Capítulo 5 Compuestos tipo Germocano derivados de ligantes tridentados piridínicos 2,6-disustituidos	36
5.1 Síntesis de los compuestos tipo germocano 3.1 – 3.3	36
5.2.1 Espectroscopía de Infrarrojo	37
5.2.2 Espectrometría de Masas	38
5.2.3 Espectroscopía de RMN ¹ H	38
5.2.4 Espectroscopía de RMN ¹³ C	41
Capítulo 6 Conclusiones	44
Capítulo 7 Parte Experimental	45
7.1 Reactivos	45
7.2 Instrumentación	45
7.3 Preparación del 2,6-piridindicarboxilato de metilo 1.1	46
7.4 Preparación de los ligantes 1.3 – 1.5	46
7.5 Preparación de los complejos boronatos 2.1 – 2.3	48
7.6 Preparación de los complejos tipo germocano 3.1 – 3.3	50

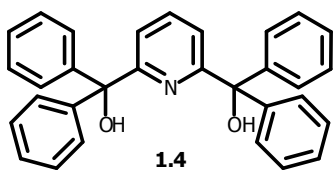
INDICE DE COMPUESTOS



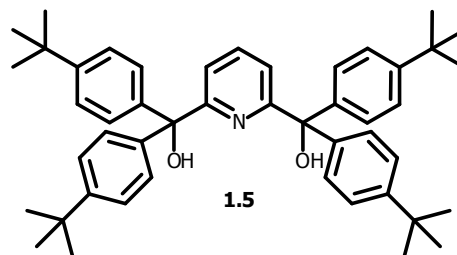
1.1



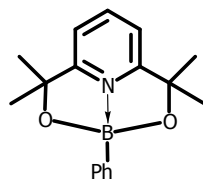
1.3



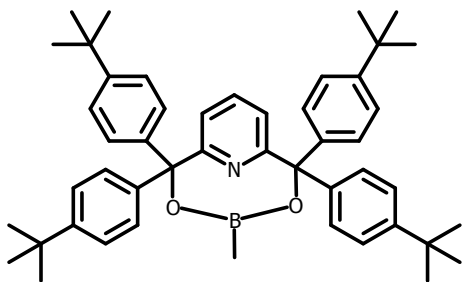
1.4



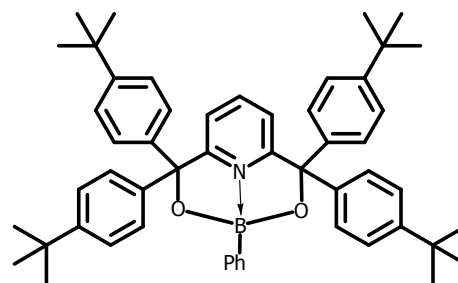
1.5



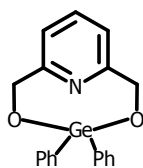
2.1



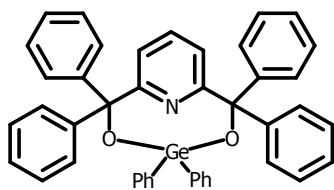
2.2



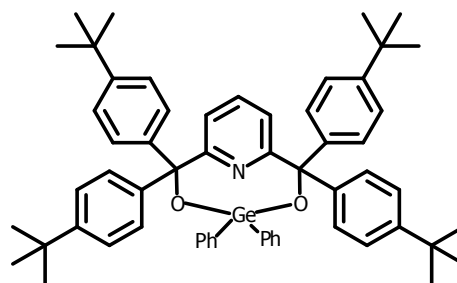
2.3



3.1



3.2



3.3

1 INTRODUCCIÓN

Química del Boro

El Boro está ubicado en el grupo 13 y período 2 de la tabla periódica, posee un solo estado de oxidación (3+) y es considerado un semimetal. Este elemento tiene la capacidad de formar enlaces covalentes; sin embargo, debido a su deficiencia electrónica, se comporta como ácido de Lewis, lo que le permite generar enlaces covalentes coordinados. Existen dos isótopos, el ^{10}B y ^{11}B en abundancias del 20% y 80% respectivamente. Ambos isótopos son de utilidad para la reconstrucción de ambientes marinos, rastreo de la contaminación en aguas subterráneas y el estudio de la erosión continental.¹

Los compuestos de boro poseen características foto- y electroluminiscentes,² se emplea en el campo de la radioterapia³ y en el tratamiento de agua,⁴ entre otras aplicaciones.

Recientemente, se ha descrito que los organoboranos son importantes en la química de los carbohidratos, los cuales sirven como detectores, transportadores, así como administradores de fármacos en el cuerpo humano.⁵

¹ Xiao, J.; Xiao, Y.-K.; Jin, Z.-D.; He, M.-Y.; Liu, C.-Q. *Aust. J. Earth Sci.* **2013**, *60*, 431-447.

² He, B.; Chang, Z.; Jiang, Y.; Chen, B.; Lu, P.; Kwok, H. S.; Qin, A.; Zhao, Z.; Qiu, H. *Dyes Pigments* **2013**, *101*, 247-253.

³ Ciani, L.; Bertolussi, S.; Postuma, I.; Cansolino, L.; Ferrari, C.; Panza, L.; Saverio, A.; Ristori, S. *Int. J. Pharm.* **2013**, *458*, 340-346.

⁴ Liang, G.; Zhang, X.; Si, H.; Wang, J.; Cui, D.; Wang, Q. *Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 12773-12778.

⁵ Mc Clary, C. A.; Taylor, M. S. *Carbohydr. Res.*, **2013**, *381*, 112-122.

Química del Germanio

El Germanio se encuentra en el grupo 14 y período 4 de la tabla periódica, con dos estados de oxidación, el 2+ y el 4+. A este elemento se le conoce por su comportamiento tipo semimetal o metaloide. Tiene una alta electronegatividad en comparación con los demás elementos del bloque *p*, por lo cual forma preferentemente enlaces covalentes. Se conoce una gran variedad de compuestos de germanio con distintas coordinaciones, que van desde la mono-, di-, tri-, tetra-, penta-, hexa- y hasta la heptacoordinación.⁶

Los usos de este elemento se derivan en un amplio campo de aplicaciones, ya sea en materiales electrónicos,⁷ en tecnología agrícola,⁸ como material óptico, detectores de rayos X, rayos gamma e infrarrojo, aunque también se ha utilizado como semiconductor y en la fabricación de transistores.⁹

Por otro lado, una de sus posibles aplicaciones es en el campo farmacéutico, debido a que en los últimos años se han sintetizado organogermanos que presentan actividad biológica, como por ejemplo actividad antitumoral,¹⁰ antiartrítica¹¹ y neurotrópica.¹²

⁶ Iwanaga, K.; Kobayashi, J.; Kawashima, T.; Takagi, N.; Nagase, S. *Organometallics* **2006**, *25*, 3388-3393.

⁷ Law, F. L.; Made, R. I.; Putra, W. N.; Lim, J. Z.; Nachiappan, V. C.; Aw, J. L.; Gan, C. L. *Microelectron Reliab.* **2013**, *13*, 1581-1586.

⁸ Deb-Choudhory, S.; Prabakar, S.; Krsinic, G.; Dyer, J. M.; Tilley, R. D. *J. Agric. Food Chem.* **2013**, *61*, 7188-7194.

⁹ Timoshenkov, V. P. *Semiconductors*, **2011**, *45*, 1661-1669.

¹⁰ Lukevics, E.; Ignatovich, L.; Shestakova, I. *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, *17*, 898-905.

¹¹ Rima, G.; Satgé, J.; Sentenac-Roumanou, H.; Fantome, M.; Laval, J-D.; Lion, C.; Dagiral, R. *Appl. Organomet. Chem.*, **1996**, *10*, 113-123.

¹² Lukevics, E.; Ignatovich, L.; Shul'ga, T.; Mitchenko, O.; Belyakov, S. *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *659*, 165-171.

2 ANTECEDENTES

2.1 Ligantes Piridínicos

Los compuestos heterocíclicos son de gran importancia como ligantes debido a que poseen átomos donadores que pueden servir como modeladores del entorno de coordinación, por lo que imitan los sitios activos de enzimas. Además son potenciales quelatantes de metales tóxicos para el cuerpo humano. En este aspecto, el ligante bidentado (N,O), 4-hidroximetil imidazol, y el tridentado (O,N,O)-2,6-dimetanolpiridina, ofrecen estabilidad para la formación de complejos de estaño (IV), los cuales son de importancia biológica.¹³

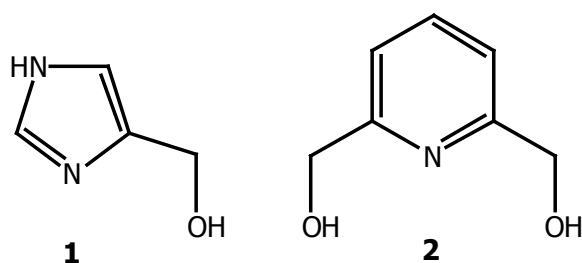


Figura 2.1. Ligantes bi- y tridentados.

Un ejemplo de ligantes quelatantes son **3**, **4** y **5**, los cuales se acomplejan con manganeso y éstos son potenciales candidatos para ser utilizados en resonancia magnética nuclear con fines médicos.¹⁴ Los complejos de manganeso con **3** y **4** tienen mayor estabilidad que **5**, debido a que el anillo de piridina le confiere rigidez a los ligantes.

¹³ El-Sherif, A. A. *J. Coord. Chem.* **2011**, 64, 1240-1253.

¹⁴ Drahos, B.; Kotek, J.; Hermann, P.; Lukes, I.; Toth, E. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 3224-3228.

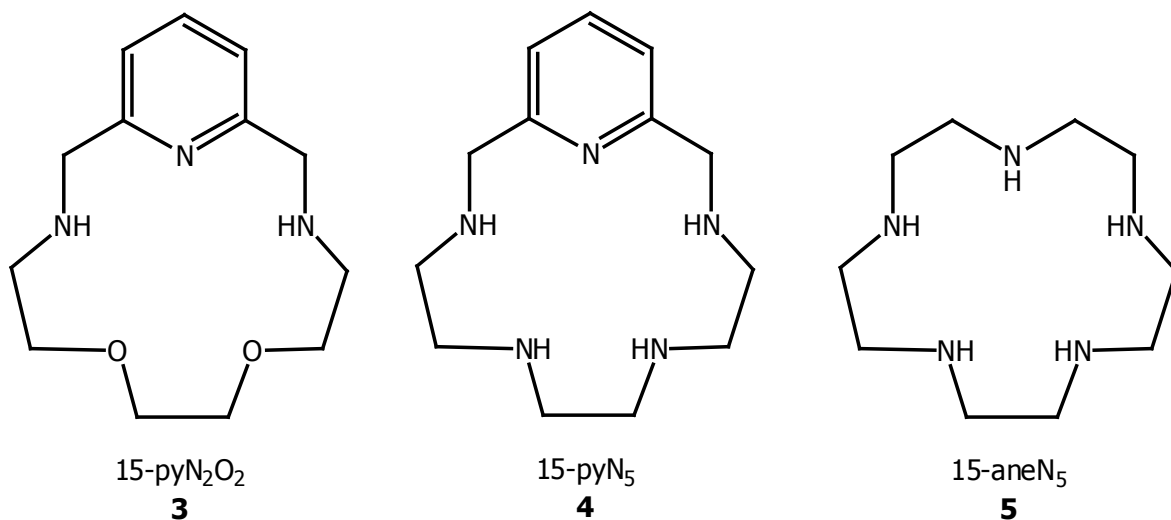


Figura 2.2. Estructuras de los ligantes **3**, **4** y **5**.

La complejación del ligante 2,6-diacetilpiridina-*bis*(tiocarbohidrazona) **6** con cromo y níquel es de potencial utilidad en el campo de la micología debido a que presenta actividad antifúngica frente a diversos microorganismos (Figura 2.3).¹⁵

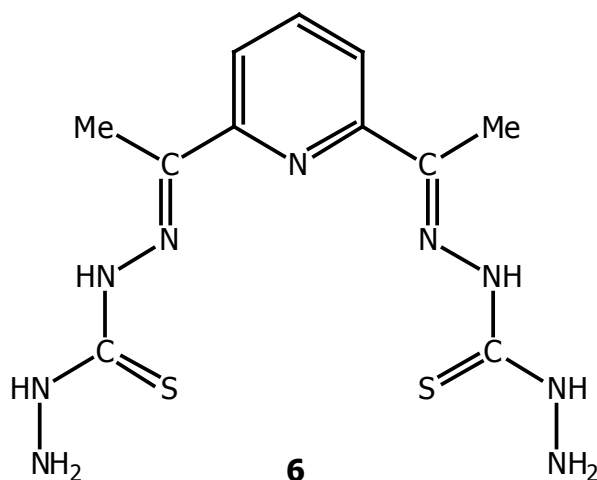
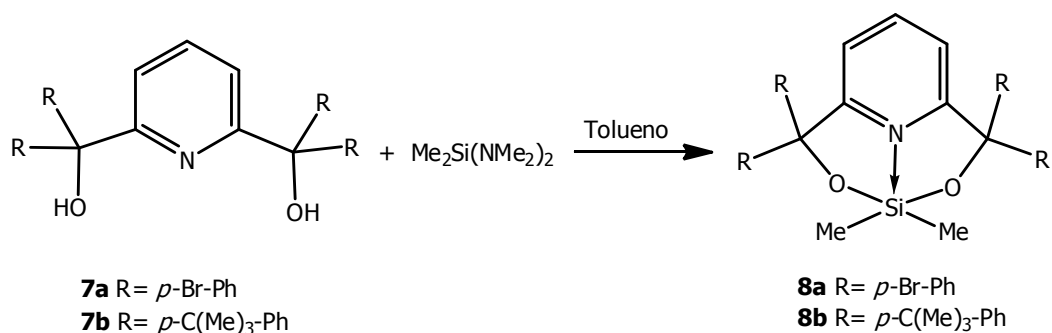


Figura 2.3. Estructura del ligante 2,6-diacetilpiridina-*bis*(tiocarbohidrazona).

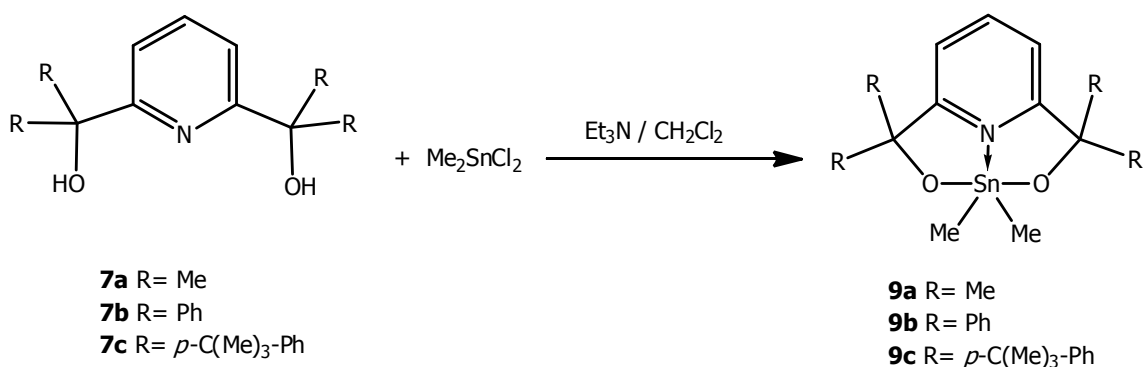
¹⁵ Sharma, A. K.; Chandra, S. *Spectrochim. Acta A* **2011**, *78*, 337-342.

Con respecto a los ligantes 2,6-piridindisustituidos **7a-b**, éstos han sido utilizados en nuestro grupo de trabajo para la síntesis de complejos de silicio. Estos ligantes forman complejos pentacoordinados monoméricos **8a-b** con este elemento¹⁶ y son los primeros compuestos neutros que se conocen con geometría de base cuadrada. La reacción para la formación de este tipo de complejos procede de acuerdo al Esquema 2.1.



Esquema 2.1. Complejos pentacoordinados de silicio con ligantes tridentados.

Este tipo de ligantes **7a-c** pueden también reaccionar con cloruro de dimetilestano, para generar los complejos monoméricos **9a-c** correspondientes,¹⁷ cuya geometría corresponde a una bipirámide trigonal (BPT) distorsionada.



Esquema 2.2. Complejos pentacoordinados de estaño con ligantes tridentados.

¹⁶ Gómez, E.; Santes, V.; de la Luz, V.; Farfán, N., *J. Organomet. Chem.* **2000**, 622, 54-60.

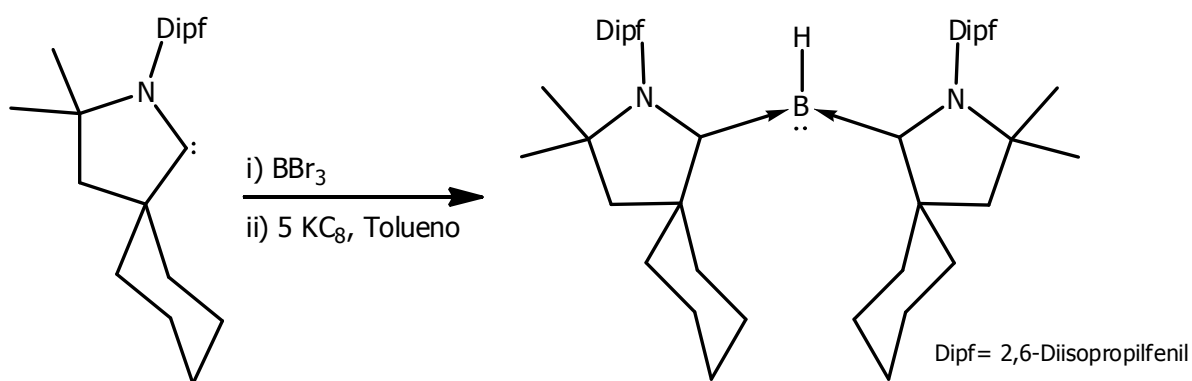
¹⁷ Gómez, E.; Flores, R.; Huerta, G.; Alvarez-Toledano, C. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 672, 115-122.

2.2 Compuestos de Boro

El boro es un elemento deficiente en electrones, el cual tiene cuatro orbitales disponibles para formar enlaces, pero sólo tres electrones de valencia; sin embargo, se conocen especies tanto tri- como tetracoordinadas. Las especies tricoordinadas de boro pueden ser tanto catiónicas como neutras.

2.2.1 Compuestos de boro tricoordinados

El estudio de las especies tricoordinadas neutras de boro es muy extenso, y se conocen diversas rutas de síntesis para la preparación de estos compuestos. Un ejemplo es la reacción del carbeno heterocíclico **10** con BBr_3 , para formar el aducto **11**.¹⁸



Esquema 2.3. Compuesto de boro tricoordinado con carga neutra.

¹⁸ Kinjo, R.; Donnadieu, B.; Celik, M. A.; Frenking, G.; Bertrand, G. *Science* **2011**, 333, 610-613.

2.2.2 Compuestos de Boro tetracoordinados

Los compuestos tetracoordinados se pueden generar al compensar su deficiencia electrónica mediante la formación de enlaces multicéntricos, o dicho de otra manera, forman dos enlaces con dos electrones y tres átomos o tres centros (2e3c), como es en el caso del diborano **12** (Figura 2.4).

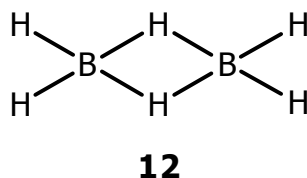


Figura 2.4. Estructura del diborano.

Otra estrategia para preparar especies tetracoordinadas de boro es mediante la formación de aductos, los cuales se forman con átomos donadores de pares electrónicos (Figura 2.5), en donde el boro adquiere una geometría tetraédrica.

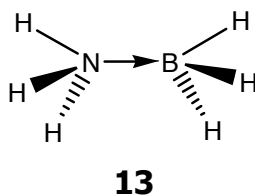


Figura 2.5. Estructura de un aducto de boro tetraédrico.

Los compuestos tetracoordinados se pueden clasificar en: especies con cargas catiónicas **14**, aniónicas **15** o neutras **16** (Figura 6). Las especies tetracoordinadas catiónicas de boro son conocidas como boronios.¹⁹ En el caso de las especies aniónicas, se conoce una gran variedad de aplicaciones, las cuales van desde la síntesis de fosfinas por medio de aductos de boro,²⁰ formación de diversos boranos con carbenos heterocíclicos,²¹ preparación regioselectiva de alenos con boronatos,²² entre otros. Los compuestos tetracoordinados neutros de boro, son de importancia debido a sus diversas aplicaciones, entre las que se encuentran complejos con propiedades ópticas²³ o con interés biológico.²⁴

¹⁹ Shuttleworth, T. A.; Huertos, M. A.; Pernik, I.; Young, R. D.; Weller, A. S. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 12917-12925.

²⁰ Vedrenne, P.; Le Guen, V.; Toupet, L.; Le Gall, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1090-1091.

²¹ Solovyev, A.; Chu, Q.; Gerb, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 15072-15080.

²² Fandrick, D. R.; Reeves, J. T.; Tan, Z.; Lee, H. *Org. Lett.* **2009**, 11, 5458-5461.

²³ Tokoro, Y. Nagai, A.; Kokado, K.; Chujo, Y. *Macromolecules* **2009**, 42, 2988-2993.

²⁴ Flores-Parra, A.; Contreras, R. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 196, 85-124.

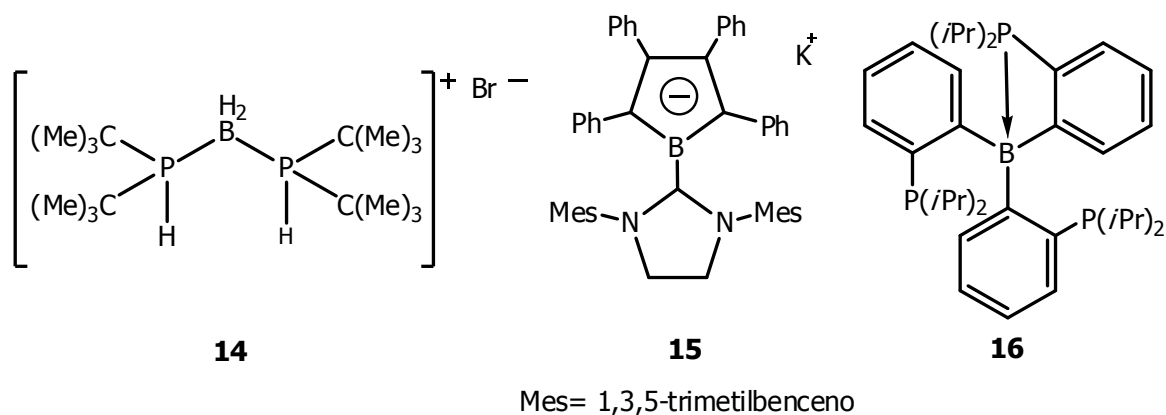
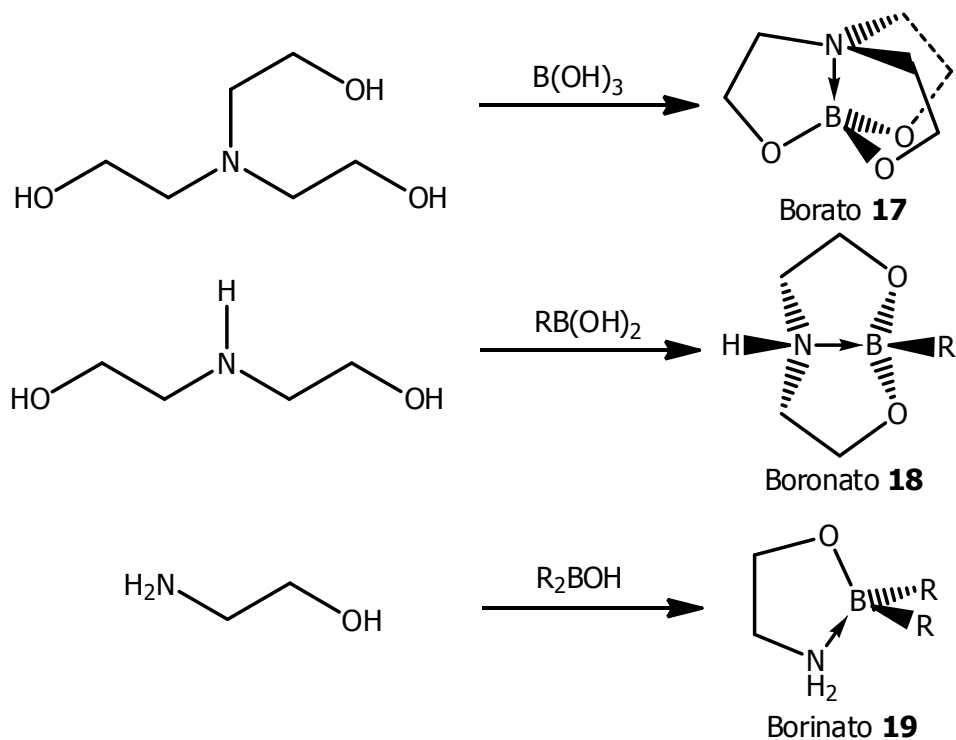


Figura 2.6. Especies catiónica **14**, aniónica **15** y neutra **16** de boro tetracoordinado.

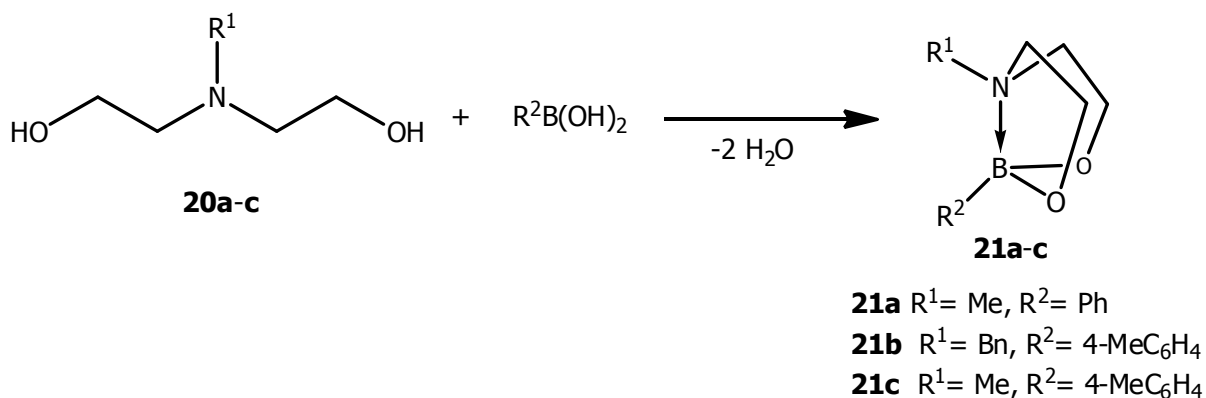
Los complejos de boro tetracoordinados neutros también se pueden clasificar a partir del ácido del que derivan. Los complejos derivados del ácido bórico ($(\text{OH})_3\text{B}$) se denominan boratos **17**, del ácido borónico ($\text{R}-\text{B}(\text{OH})_2$), boronatos **18**, y del ácido borínico ($\text{R}_2-\text{B}(\text{OH})$), borinatos **19**. En el Esquema 2.4 se muestra un método general para la obtención de estos complejos a partir de la reacción de los diferentes ácidos con alcanolaminas.



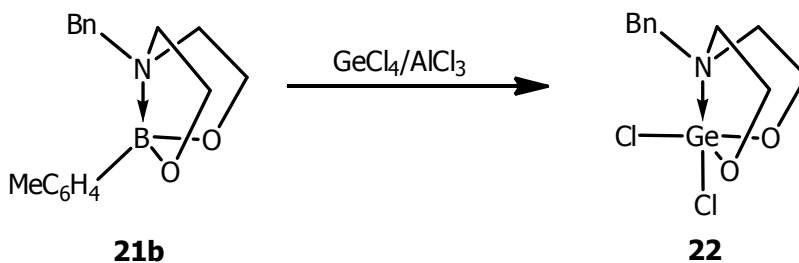
Esquema 2.4. Síntesis general para la obtención de boratos, boronatos y borinatos.

2.2.3 Síntesis de Boronatos

La preparación de boronatos se puede llevar a cabo mediante la reacción de ácidos aril- o metilborónicos con dialcanolaminas (Esquema 2.5).²⁵ Estos complejos pueden ser utilizados para la síntesis de los correspondientes derivados de germanio (Esquema 2.6).



Esquema 2.5. Preparación de boronatos con enlace dativo N→B.

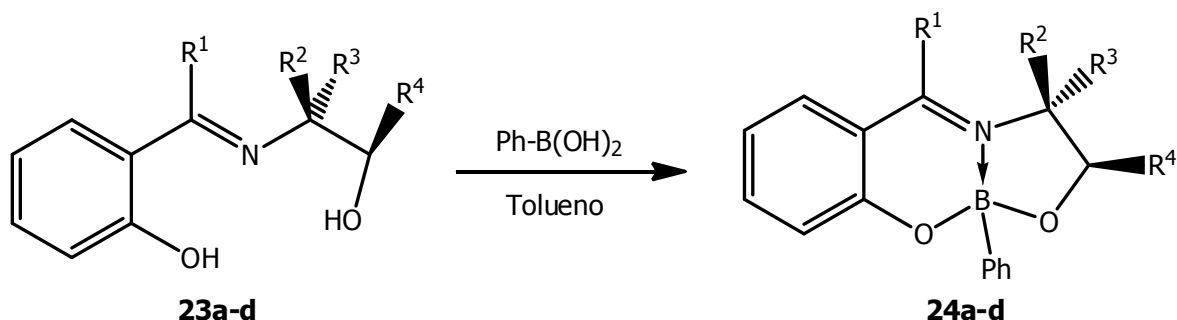


Esquema 2.6. Formación de germocanos a partir de boronatos.

²⁵ Lermontova, E.; Iluang, M.M. *Russ. Chem. Bull.* **2008**, 57, 1920-1930.

2.2.4 Síntesis de Boronatos a partir de bases de Schiff

Otra ruta de síntesis para la obtención de boronatos es mediante la utilización de ligantes tridentados, dentro de los que se encuentran las bases de Schiff **23a-d**, que por reacción con el ácido fenilborónico conducen a la formación de los correspondientes boronatos (Esquema 2.7).²⁶



23a R¹= Me, R²= Me, R³= H, R⁴= Ph

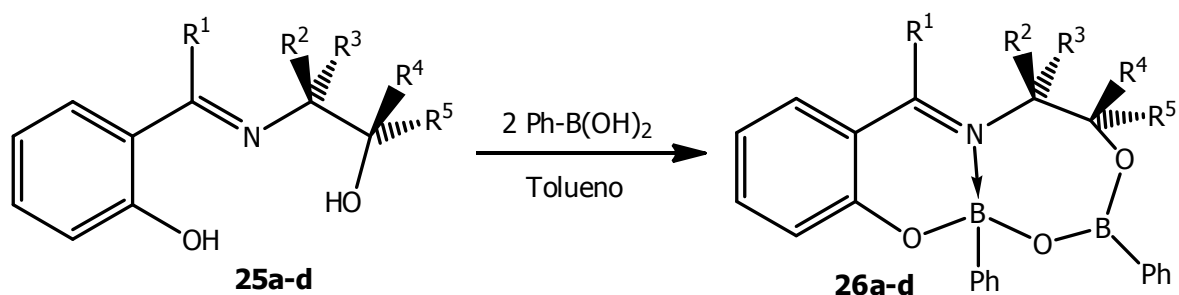
23b R¹= Me, R²= Me, R³= Ph, R⁴= Ph

23c R¹= Me, R²= H, R³= H, R⁴= Me

23d R¹= H, R²= H, R³= Ph, R⁴= H

Esquema 2.7. Síntesis de boronatos a partir de bases de Schiff.

Por otro lado, se pueden obtener boronatos monoméricos heterocíclicos a partir de ligantes de tipo bases de Schiff (Esquema 2.8).²⁷



26a R¹= Me R²= H R³= H R⁴= Me R⁵= H

26b R¹= Me R²= H R³= H R⁴= H R⁵= H

26c R¹= H R²= H R³= Ph R⁴= H R⁵= H

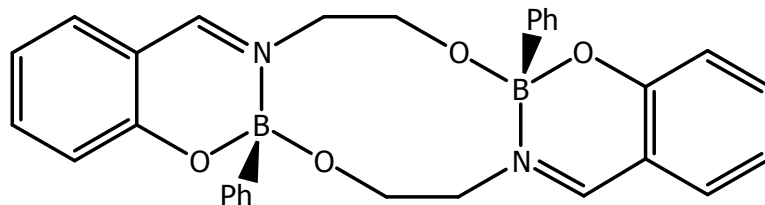
26d R¹= H R²= H R³= Ph R⁴= H R⁵= Ph

Esquema 2.8. Obtención de boronatos heterocíclicos.

²⁶ Rivera, J. M.; Rincon, S.; Farfán, N.; Santillan, R. *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 2420-2428.

²⁷ Rivera, J. M.; Méndez, E.; Colorado-Peralta, R.; Rincón, S.; Fáfán, N.; Santillán, R. *Inorg. Chim. Acta* **2012**, 390, 26-32.

A partir de las bases de Schiff se pueden sintetizar además complejos boronatos diméricos. Se propone que estos complejos se ven favorecidos debido a que no contienen sustituyentes en los carbonos alquílicos ni en el carbono imínico, lo que propicia un impedimento estérico nulo.²⁸

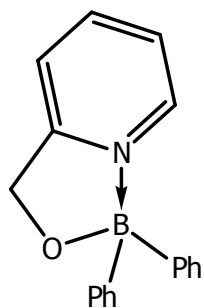


27

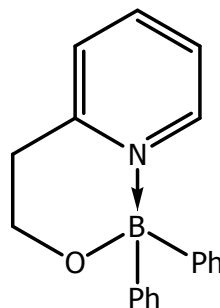
Figura 2.7. Complejo dimérico de boro.

2.2.5 Síntesis de complejos de boro a partir de ligantes piridínicos

Los ligantes piridínicos tienden a formar diversos tipos de compuestos con boro; un caso particular son los complejos borínicos asimétricos **28** y **29**. Se realizó un estudio de difracción de rayos X para ambos, en donde se observa que el enlace N→B es más corto para **28**. La calorimetría realizada para estos compuestos indica un comportamiento diferente ya que en el caso del compuesto **29**, al aumentar la temperatura, se observa la pérdida de la interacción N→B.²⁹



28



29

Figura 2.8. Complejos asimétricos de boro con ligantes piridínicos.

²⁸ Hopfl, H.; Farfán, N. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 547, 71-77.

²⁹ Torres, L. A.; Pérez, A.; Farfán, N.; Castillo, D.; Santillan, R. L. *J. Chem. Thermodynamics* **1994**, 26, 337-343.

El ligante 2,6-piridindimetanol promueve la formación de tetrámeros, los cuales se ven favorecidos por su nulo impedimento estérico y por la preferencia del boro de formar especies cíclicas.²⁸ (Figura 2.9).

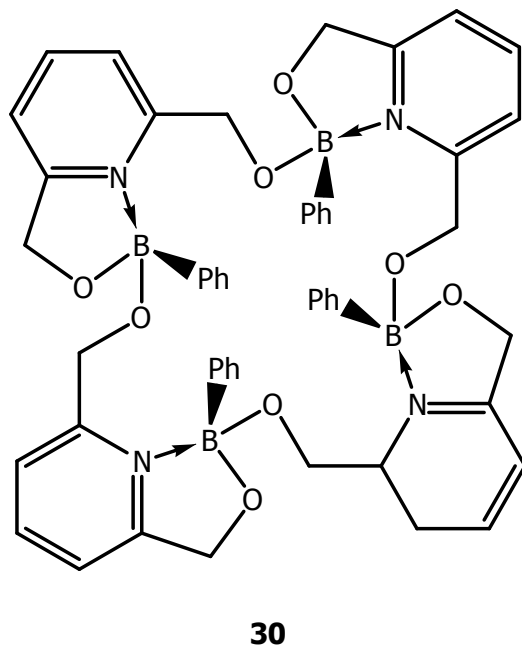


Figura 2.9. Complejo tetramérico de boro.

Al tratar por medio de hidrólisis los anteriores tetrámeros, se obtienen aductos monoméricos, los cuales mantienen el enlace donador $N \rightarrow B$ debido a la alta nucleofilicidad del nitrógeno en la piridina (Figura 2.10).

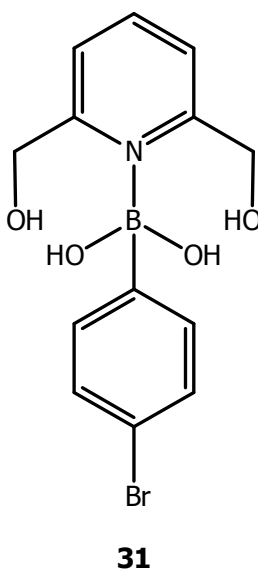
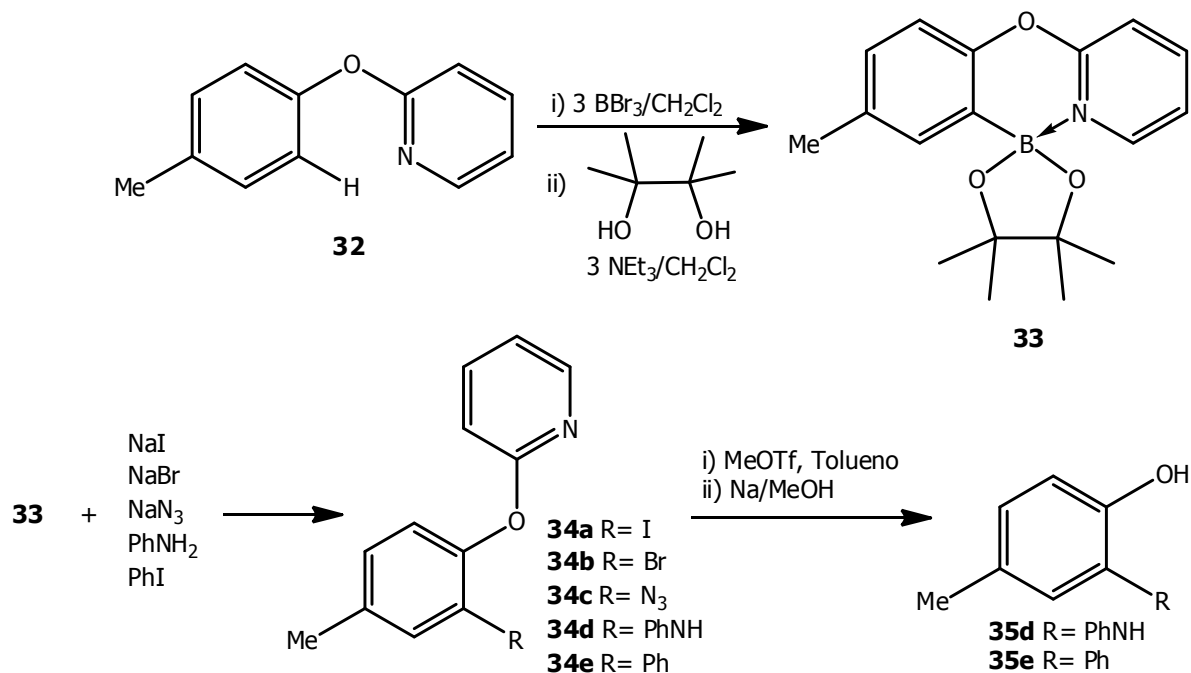


Figura 2.10. Aducto de boro formado por hidrólisis de tetrámeros.

Otra forma de obtener boronatos **33** es a través de la borilación de fenoxipiridinas **32** bajo condiciones suaves.³⁰ Estos boronatos son intermediarios útiles para sintetizar arilfenoles (**35d-e**) (Esquema 2.9).

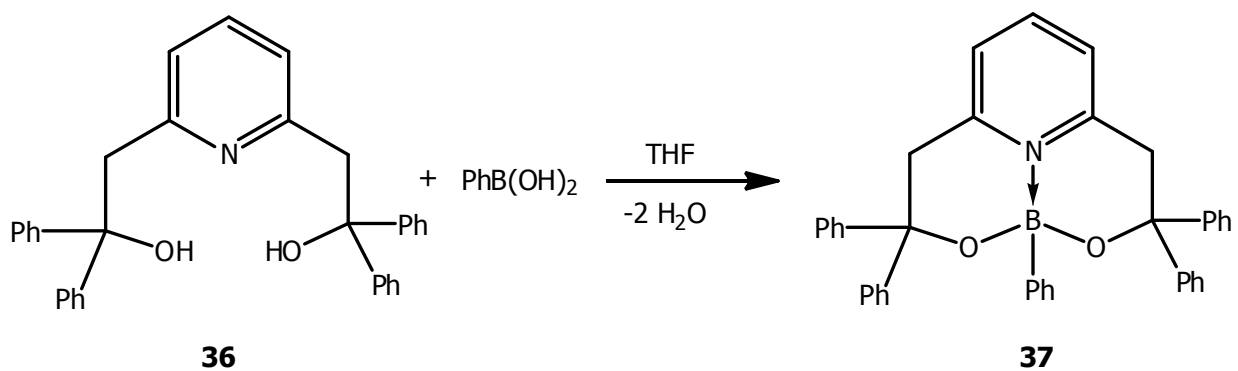


Esquema 2.9. Síntesis de boronatos a partir de fenoxipiridinas y la aplicación de éstos para la síntesis de arilfenoles.

Se ha descrito también que el ligante 2,6-piridindietanoldisustituido **36** forma un complejo boronato **37** por reacción con el ácido fenilborónico.³¹ La síntesis del monómero es favorecida por la presencia de grupos fenilo en el ligante, que por efecto estérico restringen la formación de macrociclos (Esquema 2.10), a diferencia de lo observado en la reacción entre el 2,6-piridindimetanol con el ácido fenilborónico, el cual no tiene sustituyentes en la cadena alifática (Figura 2.9).

³⁰ Niu, L.; Yang, H.; Wang, R.; Fu, H. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2618-2621.

³¹ Vargas, G.; Farfán, N.; Santillan, R.; Gutierrez, A.; Gómez E.; Barba, V. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 2996-3002.



Esquema 2.10. Síntesis de un boronato a partir de un ligante 2,6-piridindisustituido.

2.3 Compuestos de Germanio(IV)

La química del germanio ha crecido considerablemente, tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos que contienen a este elemento; sin embargo, ésta ha tomado mayor relevancia en los últimos años debido a que se ha encontrado un amplio campo de aplicaciones que van desde la industria farmacéutica, hasta la cosmética.³²

Existen dos características químicas particulares de este elemento: sus compuestos orgánicos forman enlaces Ge–C de baja polaridad y el átomo central de Ge posee una configuración de octeto completo. Consecuentemente, no forman puentes de tres centros y dos electrones (3c2e), con sustituyentes alquilo o arilo.³³

2.3.1 Clasificación de los compuestos de Ge(IV)

Dentro de los compuestos hipercoordinados, los complejos pentacoordinados de Ge(IV) presentan dos tipos de geometría: bipirámide trigonal (BPT) o pirámide de base cuadrada (PC), de las cuales se conocen especies tanto aniónicas, zwitteriónicas, catiónicas y neutras.

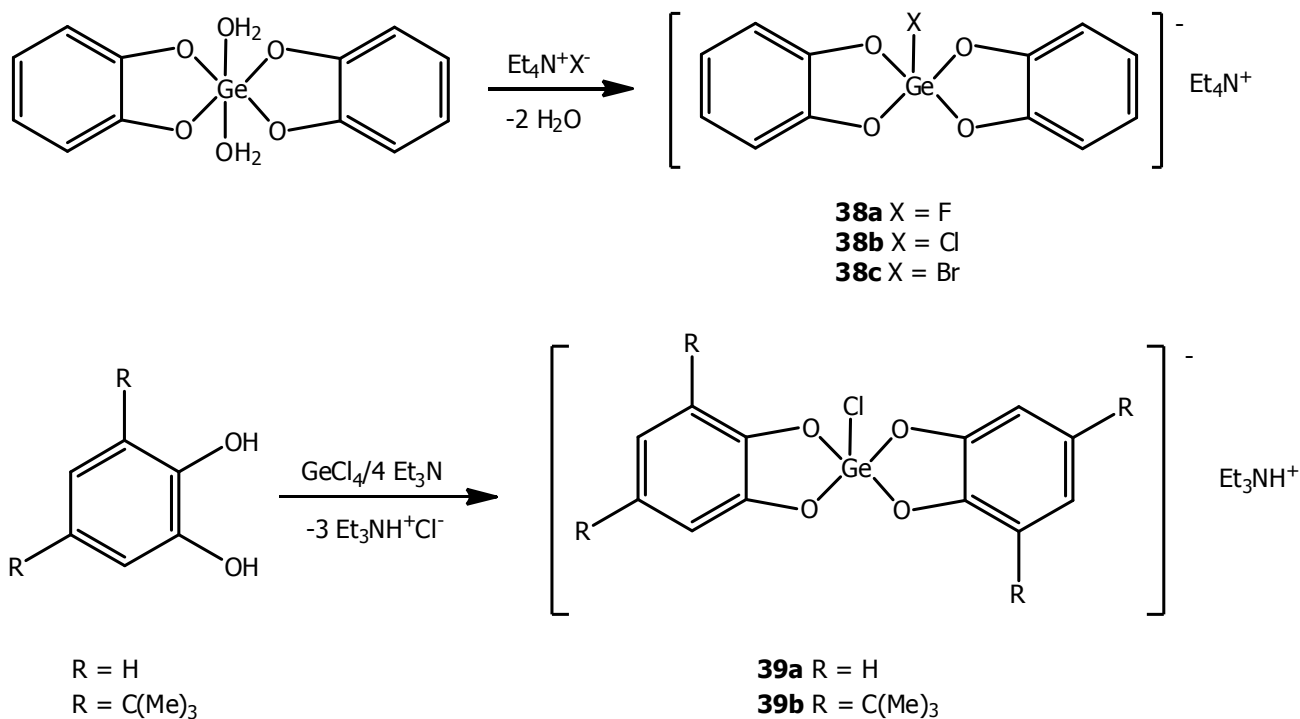
La formación de los primeros complejos aniónicos de Ge(IV) fue publicada por Sau y colaboradores, los cuales poseen una geometría PC (**38a-c** y **39a-b**) (Esquema 2.11).³⁴ Esta geometría se explica por la presencia de átomos de oxígeno en el anillo que son muy electronegativos, lo que se traduce en la reducción de los efectos de repulsión del par electrónico entre estos átomos de oxígeno y el germanio.³⁵

³² Lakhtin, V. G.; Komalenkova, N. G.; Bykovchenko, V. G. *Polym. Sci. Ser. D* **2011**, *4*, 221-227.

³³ Elschenbroich, C. *Organometallics*, 3ra. Edición, **2006**, WILEY-VCH, Weinheim, Alemania, pp 171.

³⁴ Sau, A. C.; Day, R. O.; Holmes, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7973-7974.

³⁵ Sau, A. C.; Day, R. O.; Holmes, R. R. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 281-286.



Esquema 2.11. Compuestos de Ge (IV) con geometría pirámide de base cuadrada.

Un ejemplo de complejos pentacoordinados zwitteriónicos es el compuesto dinuclear **40** (Figura 2.11).³⁶ La geometría alrededor del germanio es descrita como BPT ligeramente distorsionada. Las posiciones axiales son ocupadas por los átomos de oxígeno que están en posición alfa al carbonilo.

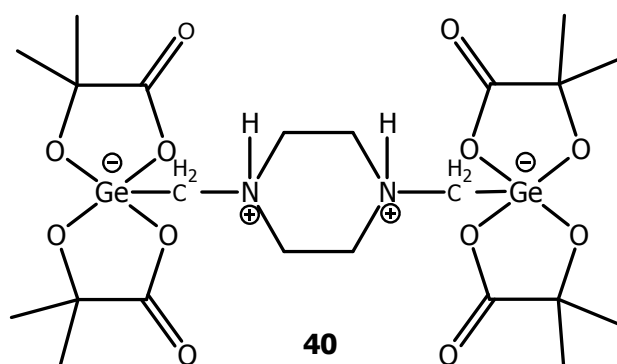


Figura 2.11. Estructura de un compuesto pentacoordinado zwitteriónico de Ge(IV).

³⁶ Tacke, R.; Heermann, J.; Pfrommer, B.; *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2070-2072.

La capacidad del germanio de formar una especie catiónica en equilibrio se puede apreciar en la Figura 2.12.³⁷ La molécula se disocia en CHCl_3 , con la formación de la especie pentacoordinada aniónica **41a** que predomina sobre su forma neutra hexacoordinada **41b**. Este es el primer compuesto estable que se conoce que no contiene sustituyentes voluminosos enlazados en el átomo de germanio.

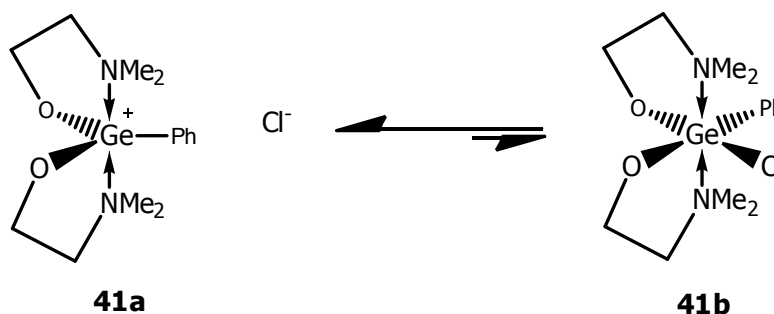


Figura 2.12. Equilibrio de un complejo de Ge(IV) penta- y hexacoordinado.

Dentro de los complejos pentacoordinados neutros, se pueden encontrar dos tipos de compuestos que son de especial interés: los germatranos y los germocanos. Ambos poseen un enlace transanular, formado por el germanio y un átomo donador de electrones (D).

Los germatranos del tipo **42** están constituidos por tres anillos de cinco miembros cada uno, mientras que los germocanos como **43** son compuestos formados por dos anillos también de cinco miembros (Figura 2.13).³⁸

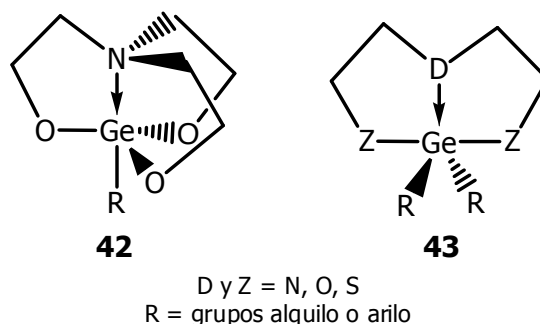
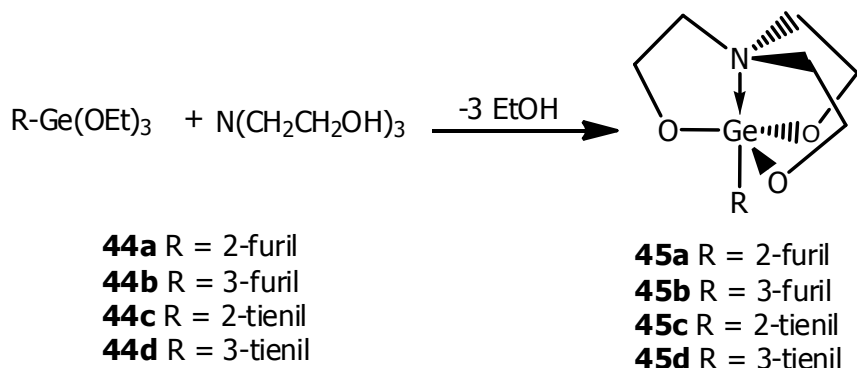


Figura 2.13. Estructuras generales de germatranos y germocanos.

³⁷ Khrustalev, V. N.; Portnyagin, I. A.; Borisova, I. V. *Organometallics* **2006**, *25*, 2501-2504.

³⁸ Selina A. A.; Karlov, S. S.; Zaitseva, G. S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2006**, *42*, 1537-1556.

Un método general de obtener germatranos es a través de la reacción de furil- o tieniltrialcoxigermanos con trietanolamina,³⁹ la cual procede bajo condiciones suaves (Esquema 2.12). Se ha encontrado que estos germatranos son menos tóxicos que sus símiles de silicio, y presentan actividad neurotrópica.³⁹

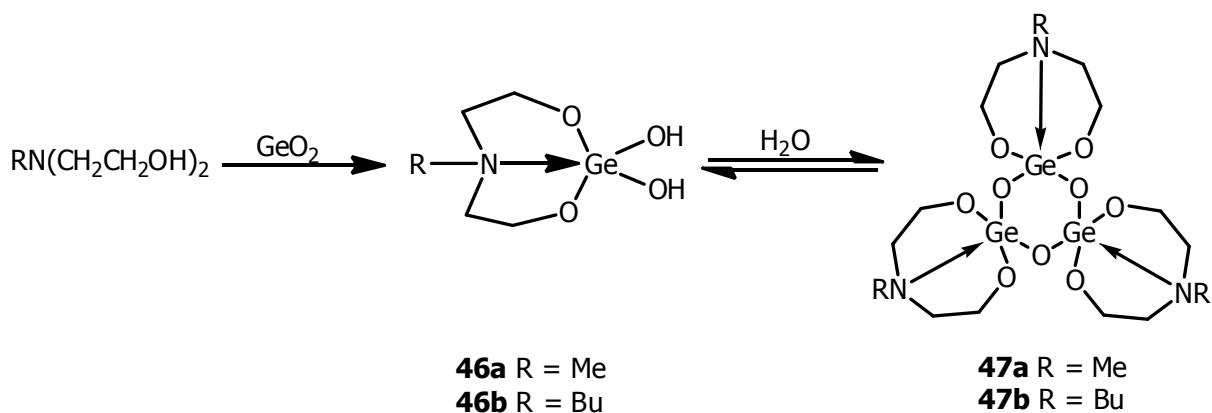


Esquema 2.12. Obtención de germatranos por medio de trialcoxigermanos.

2.3.2 Síntesis de Germocanos

En cuanto a los germocanos, existen diferentes rutas de síntesis, como las que se mencionan a continuación:

La reacción de *N*-alquildietanolamina con dióxido de germanio genera el correspondiente 2,2-dihidroxigermocano **46a-b**, que al adicionar agua, produce el equilibrio con la especie trimérica de germanio (**47a-b**) (Esquema 2.13).⁴⁰

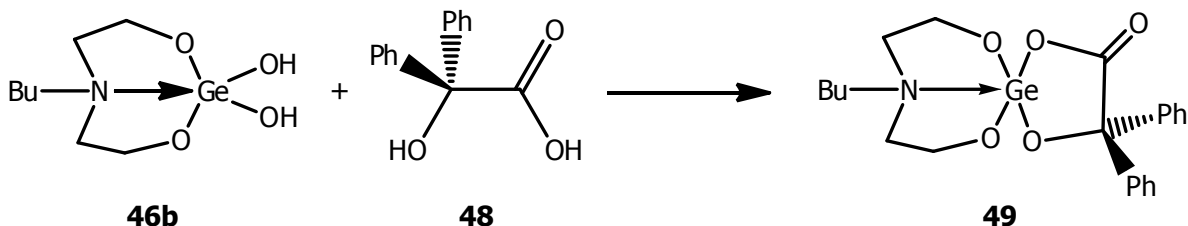


Esquema 2.13. Síntesis de los germocanos **46a-b** y su equilibrio con los ciclوترигермоxanos correspondientes **47a-b**.

³⁹ Lukevics E. *Main Group Metal. Chem.* **1994**, 17, 133-144.

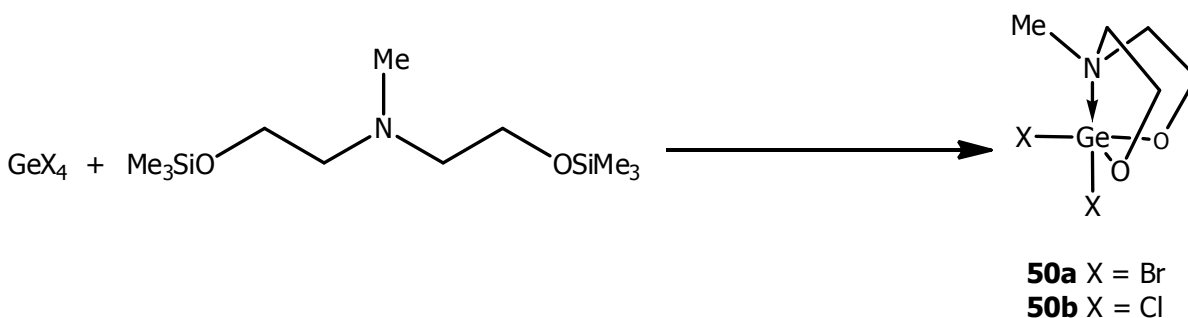
⁴⁰ Chen D. H. *Polyhedron* **1994**, 14, 687-691.

A partir de la cicloadición del germocano **46b** con el ácido α -hidroxidifenilacético **48**, se realiza la síntesis del complejo espirocíclico **49**; éste último se distingue por contener dos anillos unidos por un solo átomo, que en este caso es el germanio (Esquema 2.14).



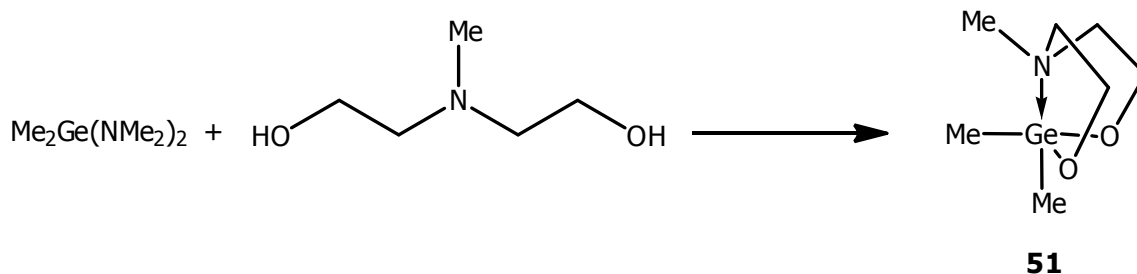
Esquema 2.14. Cicloadición para la formación del espirogermano **49**.

La preparación de 2,2-dihalogermocanos **50a-b** se lleva a cabo mediante la reacción de GeX_4 con una cantidad equimolar de $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3)$ (Esquema 2.15).⁴¹



Esquema 2.15. Formación de halogermocanos a partir de dialcanolaminas sililadas.

La reacción de *bis*(dimetilamino)dimetilgermano(IV) con *N*-metildialcanolamina genera el germocano **51** (Esquema 2.16).



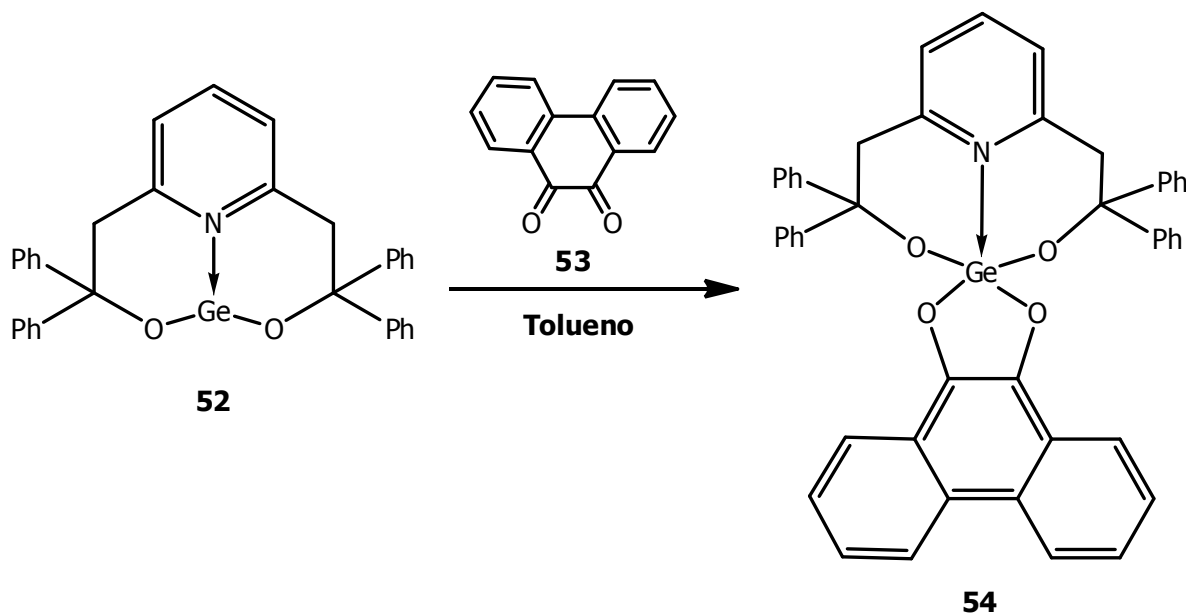
Esquema 2.16. Formación del alquilgermocano **51** a partir de un organogermano.

⁴¹ Karlov, S. S.; Yakubova, E. K.; Gauchenova, E. V., *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2003**, 58b, 1165-1170.

Los germocanos **50a-b** y **51** presentan una geometría de BPT ligeramente distorsionada.

2.3.3 Síntesis de germocanos a partir de ligantes tridentados piridínicos

Se pueden obtener compuestos tipo germocano **54** a partir de la reacción de germilenos **52** (compuestos de germanio con estado de oxidación 2+) derivados de piridindioles, con 9,10-fenantraquinona **53**.⁴² El complejo se genera por una cicloadición en donde el germanio pasa del estado de oxidación 2+ al 4+.

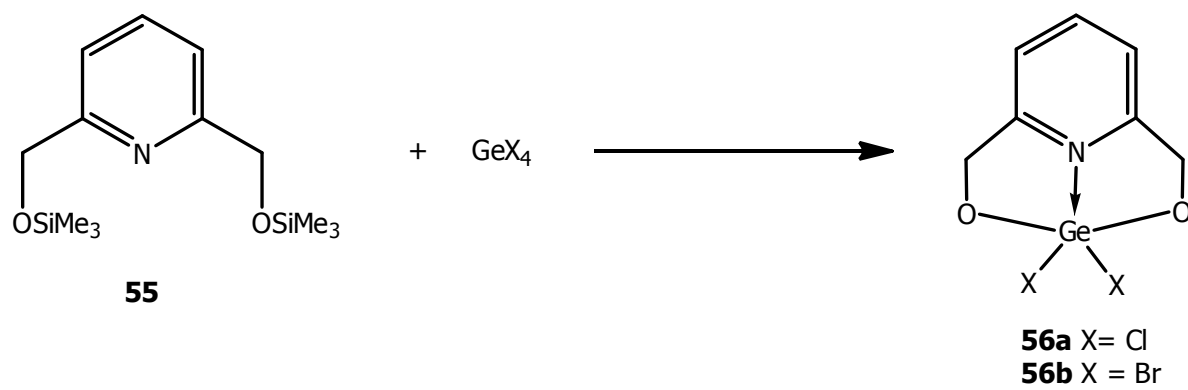


Esquema 2.17. Formación del germocano **54** a partir de germilenos.

Otro ejemplo es la reacción de la 2,6-bis(hidroximetil)piridina sililada **55** con tetrahalogenuros de germanio,⁴³ que da origen a la formación de complejos tipo germocano **56a-b**, en el que la presencia de los halógenos unidos al germanio como sustituyentes aceptores de electrones favorece la formación del enlace transanular y en consecuencia la formación de estos complejos.

⁴² Huang, M.; Kireenko, M. M.; Zaitsev, K. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2011**, *47*, 1584-1589.

⁴³ Churakov, A. V.; Karlov, S. S.; Yakubova, E. K. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2005**, *50*, 1511-1515.



Esquema 2.18. Síntesis de complejos tipo germocano con sustituyentes halogenados.

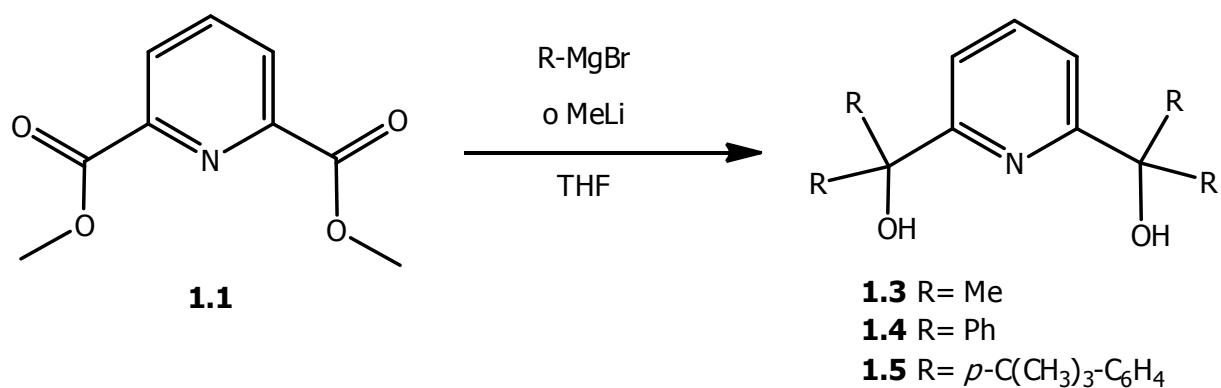
3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo General

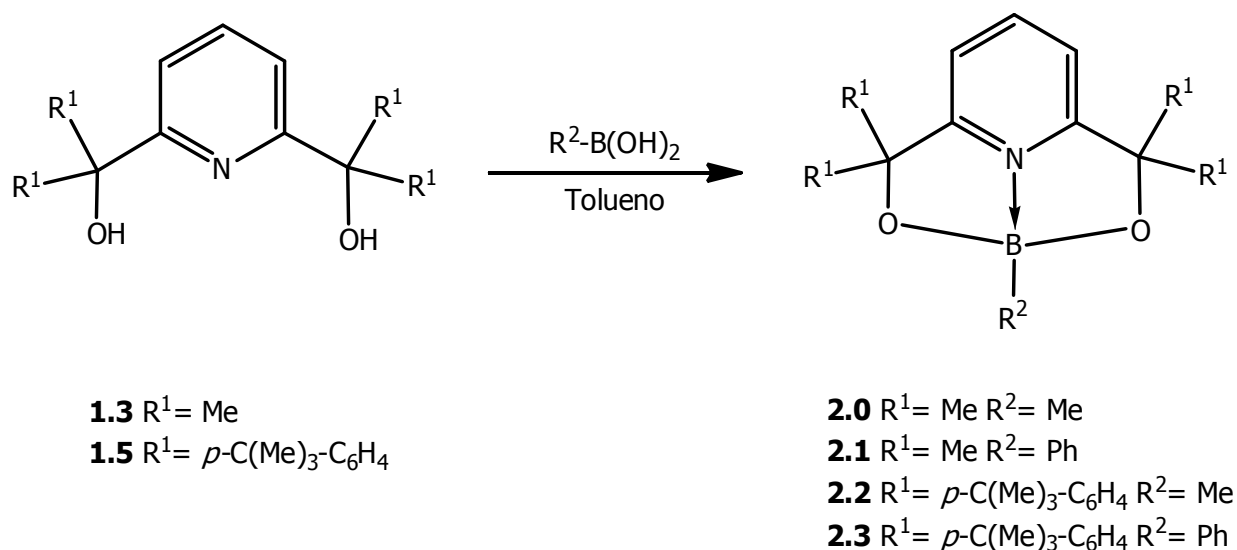
Obtener complejos de Germanio(IV) y Boro a partir de ligantes piridínicos 2,6-disustituidos.

3.2 Objetivos Particulares

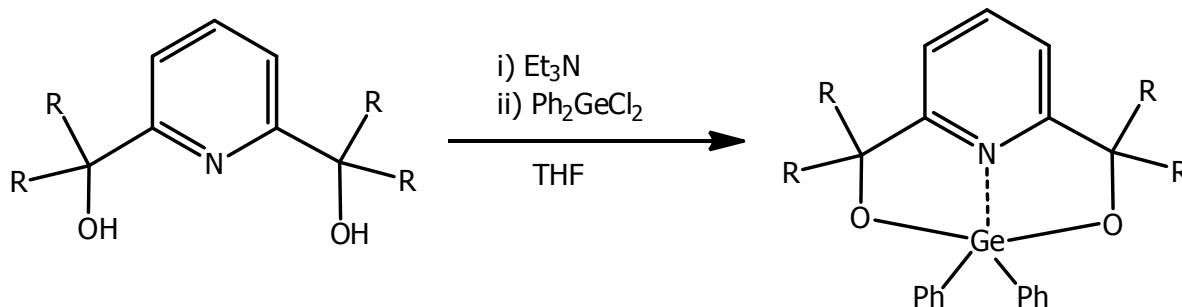
- ❖ Sintetizar ligantes 2,6-dimetanolpiridínicos **1.3** – **1.5** a partir de la reacción entre 2,6-dicarboximetilpiridina con el correspondiente reactivo de Grignard o MeLi.



- ❖ Obtener complejos borónicos a partir de las reacciones de los ligantes **1.3** y **1.5** con ácidos fenil- y metilbórico.



- ❖ Sintetizar complejos tipo germocano por medio de la reacción del cloruro de difenilgermanio(IV) con los ligantes **1.2**, **1.4** y **1.5**. Evaluar su comportamiento químico conforme a los diversos sustituyentes utilizados.



1.2 R= H

1.4 R= Ph

1.5 R= *p*-C(Me)₃-C₆H₄

3.1 R= H

3.2 R= Ph

3.3 R= *p*-C(Me)₃-C₆H₄

- ❖ Caracterizar todos los compuestos obtenidos mediante espectroscopía de infrarrojo (IR), espectrometría de masas (EM) y resonancia magnética nuclear (RMN) de ¹H, ¹³C y ¹¹B.

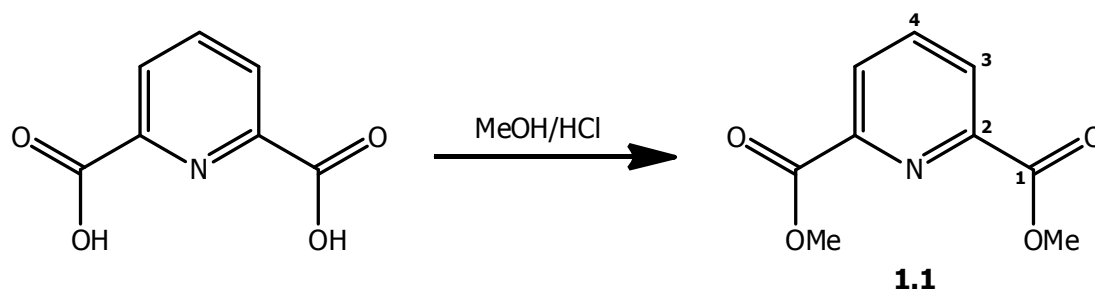
4 BORONATOS DERIVADOS DE LIGANTES TRIDENTADOS PIRIDÍNICOS 2,6-DISUSTITUIDOS

4.1 Ligantes tridentados piridínicos 1.3 – 1.5

En esta sección, se describe la síntesis y caracterización de los ligantes piridínicos utilizados en la presente investigación, los cuales son los precursores de los complejos discutidos posteriormente.

4.1.1 Síntesis del dimetil 2,6-piridindicarboxilato

El diéster piridínico, precursor para la síntesis de los ligantes, se preparó mediante una reacción de esterificación a partir del ácido 2,6-piridindicarboxílico en metanol y en presencia de ácido clorhídrico (Esquema 4.1).

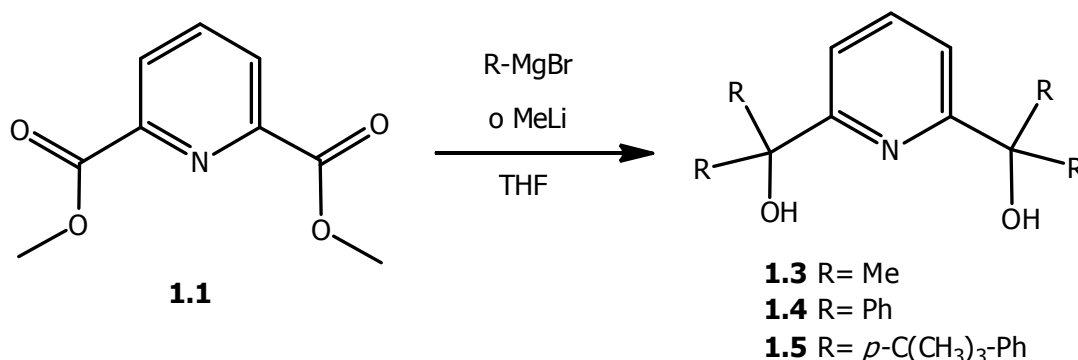


Esquema 4.1. Síntesis del 2,6-piridindicarboxilato de metilo **1.1**.

El compuesto **1.1** se caracterizó mediante espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C . En el espectro de RMN ^1H se observó una señal simple en 4.04 ppm, correspondiente a los hidrógenos de ambos metilos, una señal doble en 8.34 ppm (H-3) y por último, una señal triple en 8.04 ppm para H-4. En RMN ^{13}C , se aprecian cinco señales, tres que pertenecen a los carbonos de la piridina asignadas como C-2, C-3 y C-4; y la correspondiente al metilo (C-1). En las Tablas 1 y 2 se pueden observar los datos de los desplazamientos químicos para el compuesto **1.1**, y las respectivas asignaciones.

4.1.2 Síntesis de ligantes tridentados piridínicos **1.3** – **1.5**.

Los ligantes **1.3** – **1.5** se obtuvieron a partir de la reacción del compuesto **1.1** con el correspondiente reactivo de Grignard o MeLi, utilizando THF como disolvente, mediante la metodología descrita previamente por el grupo de trabajo (Esquema 4.2).¹⁶



Esquema 4.2. Síntesis de los ligantes 2,6-piridindimetanólicos.

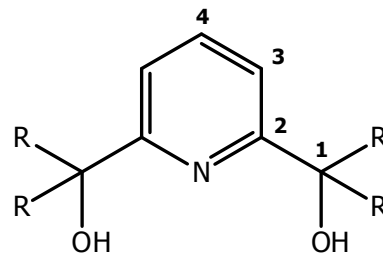
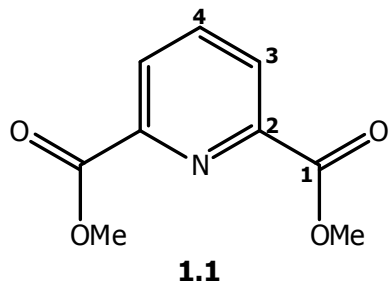
4.1.2.1 Espectroscopía de RMN ¹H

En los los compuestos **1.3-1.5**, los hidrógenos piridínicos H-3 (señal doble) y H-4 (señal triple), se observan en los intervalos 7.07-7.34 ppm y 7.60-7.76 respectivamente. Todos los ligantes sintetizados presentan un desplazamiento hacia frecuencias más bajas con respecto al diéster de partida **1.1**, con $\Delta\delta$ de 1.00 a 1.27 ppm. Por otro lado, se observa una señal simple entre 4.18 y 5.10 ppm, que pertenece a los hidrógenos de los grupos hidroxilos.

Adicionalmente, para el ligante **1.3**, la señal simple en la región alifática corresponde a los protones de los grupos metilo unidos al carbono cuaternario. En cuanto al ligante **1.4**, se observa una señal múltiple en el intervalo 7.22-7.33 ppm, para los grupos fenilo unidos al carbono alfa a la piridina. Sin embargo, **1.5** presenta un sistema AA'BB' en 7.17 y 7.30 ppm debido a que el anillo se encuentra sustituido en posición *para* por el sustituyente *ter*-butilo. En la Tabla 4.1 se pueden observar los datos de los desplazamientos químicos para los ligantes **1.3** – **1.5**, junto con las respectivas asignaciones.

Tabla 4.1. Datos de RMN ^1H (δ , ppm), mult. (J , Hz) para **1.1** y **1.3** – **1.5** (CDCl_3).

	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	OH
1.1	8.34 (2H, d, $J=7.8$)	8.07 (1H, t, $J=7.8$)	4.04 (6H, s)	--	--	--
1.3	7.34 (2H, d, $J=7.8$)	7.76 (1H, t, $J=7.8$)	1.57 (12H, s)	--	--	4.18 (2H, s)
1.4	7.07 (2H, d, $J=7.8$)	7.61 (1H, t, $J=7.8$)	--	7.22-7.33 (20H, m)		5.06 (2H, s)
1.5	7.07 (2H, d, $J=7.8$)	7.60 (1H, t, $J=7.8$)	--	7.17 (8H, AA'BB' $J=8.4$)	7.31 (8H, AA'BB' $J=8.4$)	5.10 (2H, s)
1.1 = 4.04 (6H, s, Me) 1.5 = 1.30 (36H, s, H-10)						



1.3 R = Me

1.4 R =

1.5 R =

4.1.2.2 Espectroscopia de RMN ^{13}C

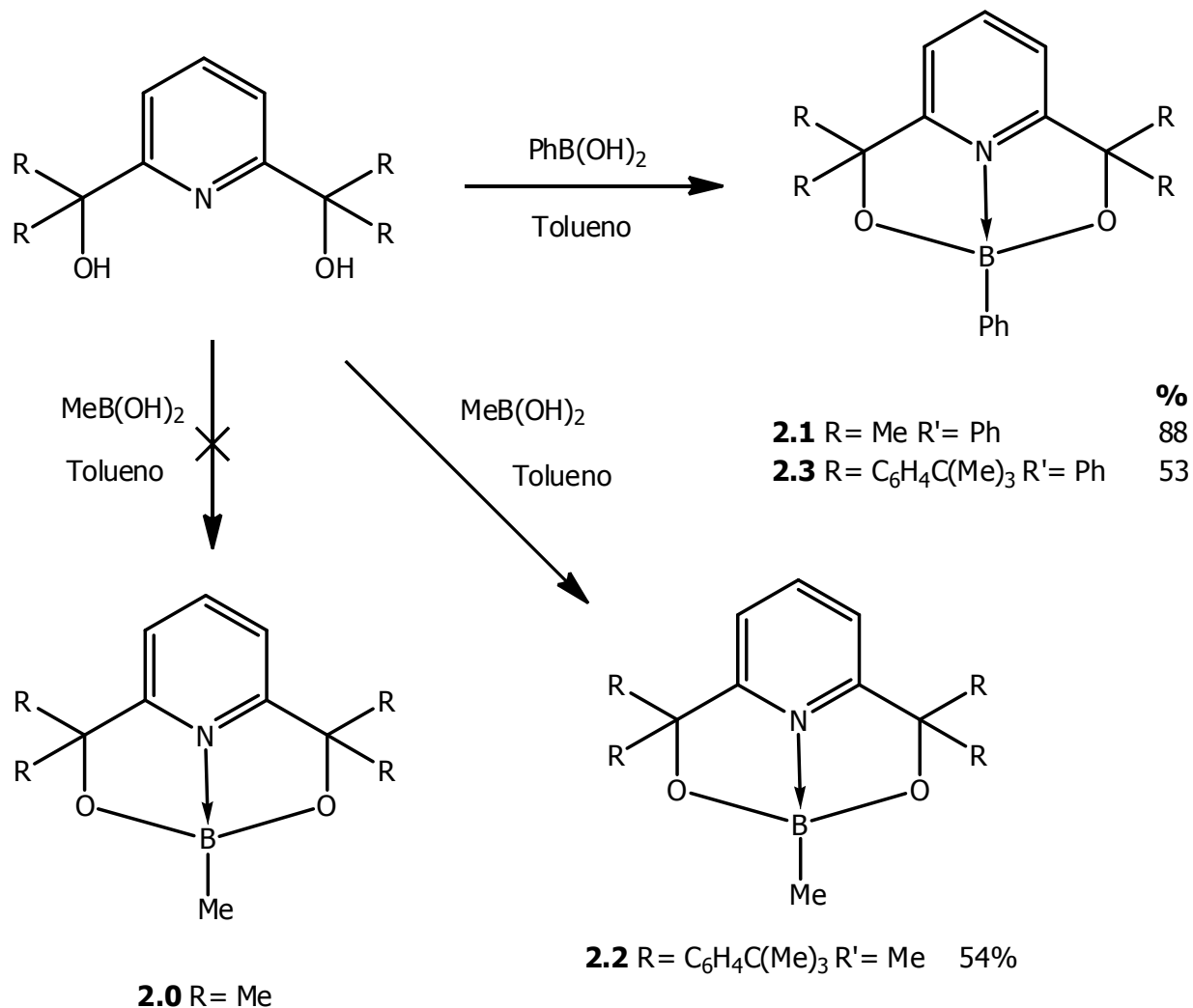
Los datos de RMN de ^{13}C para los compuestos **1.3-1.5** se resumen en la Tabla 4.2. Todos los compuestos presentan las señales esperadas y están de acuerdo con lo descrito previamente.^{16,17}

Tabla 4.2. Datos de RMN ^{13}C (ppm) para **1.1** y **1.3 – 1.5** en CDCl_3 .

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8
1.1	165.4	148.5	128.5	138.8	--	--	--	--
1.3	77.0	164.5	116.8	138.0	30.5	--	--	--
1.4	81.4	162.5	121.5	137.0	145.8	127.5	128.0	128.2
1.5	81.0	162.6	121.4	136.8	143.0	127.8	124.8	150.1
1.1 = 53.6 (Me) 1.5 = 34.5 (C-9), 31.4 (C-10)								

4.2 Síntesis de los boronatos 2.0 – 2.3

La síntesis de los complejos **2.0** – **2.3** se realizó a partir de la reacción de los ligantes correspondientes con ácido fenil- o metilborónico utilizando tolueno como disolvente (Esquema 4.3). Los complejos **2.1** – **2.3** se obtuvieron con rendimientos moderados a muy buenos. A pesar de los intentos realizados no fue posible aislar el complejo **2.0**, ya que en todos los casos ensayados se obtuvo una mezcla de compuestos que no fue posible separar.



Esquema 4.3. Síntesis de los boronatos **2.1** – **2.3**.

4.2.1 Espectroscopía de Infrarrojo de los boronatos 2.1 – 2.3

Para los complejos 2.1-2.3 los espectros de IR mostraron una banda de intensidad baja entre 3050 y 3084 cm^{-1} causada por las vibraciones de tensión simétrica C–H, y bandas de intensidad media entre 1500 y 1601 cm^{-1} , debido a las vibraciones de tensión C=C, ambas correspondientes al grupo fenilo. La banda en 2968 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de tensión con estiramiento simétrico de los grupos metilo. Por otra parte, en los tres casos aparece una banda de intensidad media en el intervalo de 1340–1361 cm^{-1} , la cual se asignó a la vibración de estiramiento del enlace B–O (Figura 4.1).⁴⁴

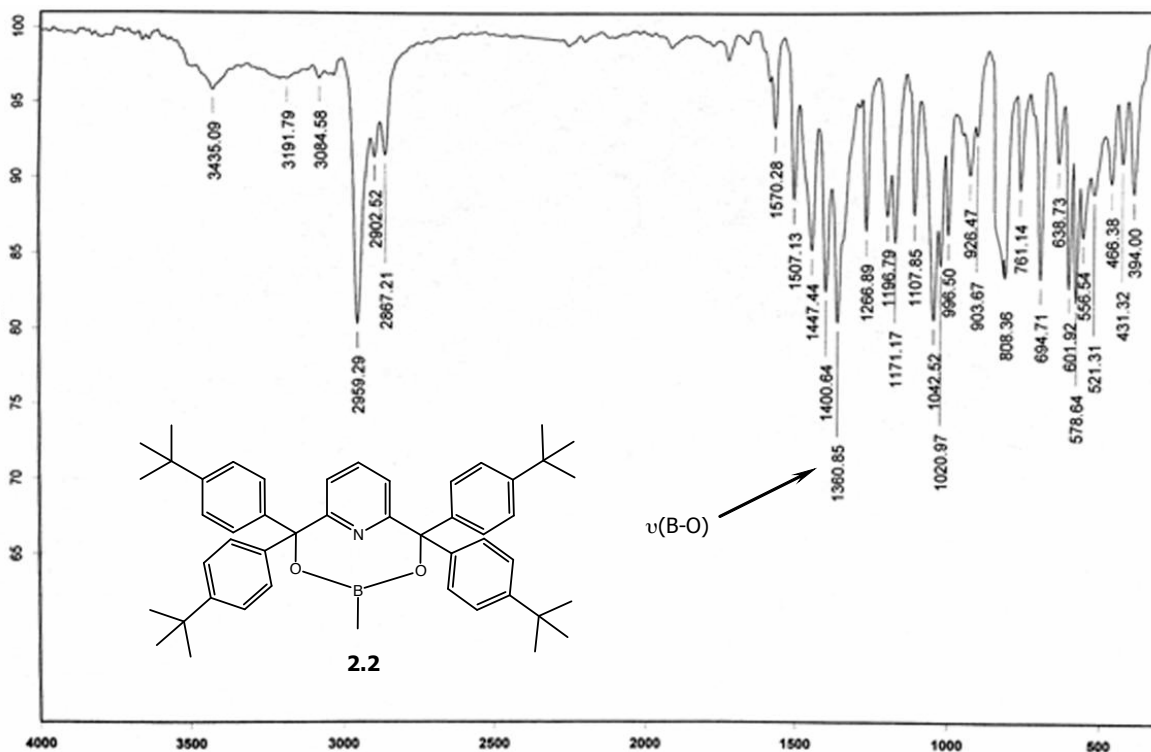


Figura 4.1. Espectro de Infrarrojo para el compuesto 2.2.

⁴⁴ Stuart, B. *Infrared Spectroscopy, Fundamentals and Applications*, 2004 John Wiley & sons, 83.

4.2.2 Espectrometría de Masas

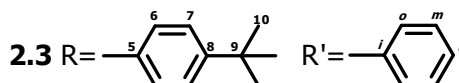
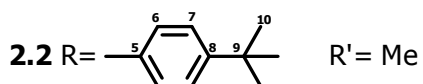
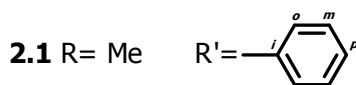
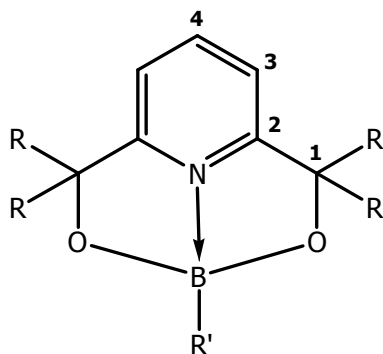
Los espectros de masas se realizaron utilizando la técnica de impacto electrónico (IE) para el compuesto **2.1**, mientras que para **2.2** y **2.3** se llevó a cabo por medio de Bombardeo Rápido de Átomos (FAB⁺, *Fast Atom Bombardment*). Para los complejos **2.2** y **2.3** se observó el ion molecular y el pico base m/z 161 correspondiente al fragmento $[M^+-(\text{Ph}(\text{C}(\text{Me})_3)\text{CO})]$. Para el compuesto **2.1** el espectro mostró el fragmento $[M^+-(\text{Py}(\text{CO})_2\text{B})]$.

4.2.3 Espectroscopía de RMN ¹H

En los espectros de RMN ¹H para los complejos boronato **2.1** – **2.3**, no se observaron cambios significativos en los desplazamientos químicos con respecto a los ligantes de partida discutidos anteriormente. En el caso de los complejos **2.1** y **2.3** se muestra una señal múltiple en el intervalo de 7.40–7.75 ppm, la cual se atribuye al grupo fenilo unido al boro, corroborando la formación de los complejos. La formación del complejo **2.2** se evidencia por la presencia de una señal simple en 0.28 ppm asignada al metilo unido al átomo de boro. En la Tabla 4.3 se pueden observar los datos de los desplazamientos químicos para los complejos sintetizados, junto con las respectivas asignaciones. En la Figura 4.2 se presenta el espectro del complejo **2.2**.

Tabla 4.3. Datos de RMN ^1H (δ , ppm), (J , Hz) para **2.1** – **2.3** (CDCl_3).

	H-3	H-4	H-6	H-7	H-10	H-o	H-m	H-p
2.1	7.32 (2H, d, $J=7.8$)	7.73 (1H, t, $J=6.9$)	--	--	--	7.49-7.73 (5H, m)		
2.2	7.07 (2H, d, $J=7.8$)	7.59 (1H, t, $J=7.8$)	7.17 (8H, AA'BB', $J=8.7$)	7.30 (8H, AA'BB', $J=8.4$)	1.30 (36H, s)	--		
2.3	7.07 (2H, d, $J=5.1$)	7.40- 7.75 (1H, m)	7.17 (8H, AA'BB', $J=8.4$)	7.31 (8H, AA'BB', $J=8.4$)	1.30 (36H, s)	7.49-7.73 (5H, m)		
2.1 = 1.58 (12H, s, H-5) 2.2 = 0.28 (3H, s, H-11)								



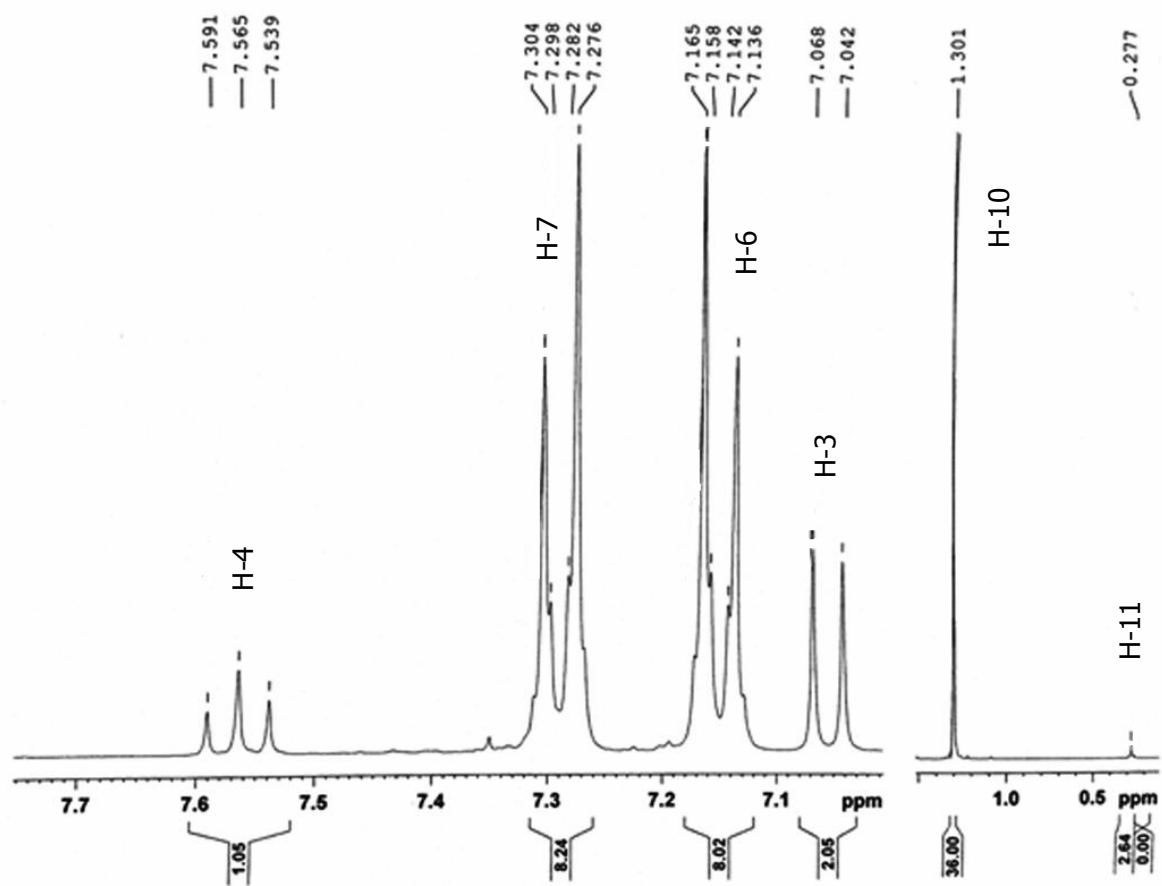
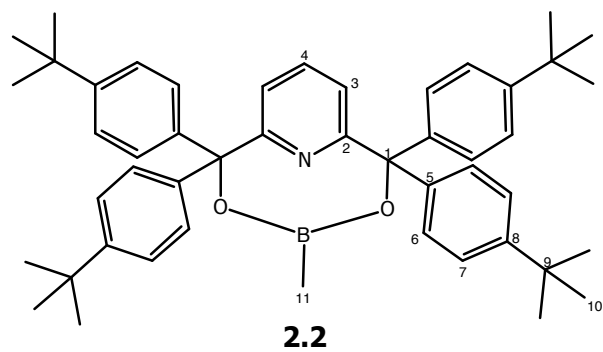


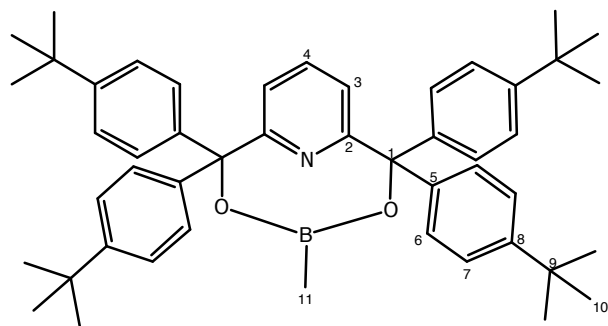
Figura 4.2. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) para el complejo **2.2**.

4.2.4 Espectroscopía de RMN ^{13}C

La RMN de ^{13}C para los boronatos estudiados no muestra cambios significativos en los desplazamientos químicos al compararlos con los ligantes. En cuanto a los compuestos **2.1** y **2.3**, se aprecian cuatro señales en el intervalo de 128.0–135.7 ppm, pertenecientes a los carbonos aromáticos enlazados al boro. En el caso del complejo **2.2** la señal a 29.2 ppm en la región alifática corresponde al carbono del grupo metilo unido al boro. Los datos de los desplazamientos de RMN ^{13}C para los complejos **2.1** – **2.3** se muestran en la Tabla 4.4. En la Figura 4.3 se muestra el espectro del complejo **2.2**.

Tabla 4.4. Datos de RMN ^{13}C (δ , ppm) para **2.1** – **2.3** (CDCl_3).

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-i	C-o	C-m	C-p
2.1	72.3	164.5	116.8	138.0	30.6	--	--	--	132.7	135.7	133.7	128.0
2.2	81.0	162.6	121.3	136.7	143.1	127.8	124.7	150.0	--	--	--	--
2.3	81.0	162.6	121.4	136.8	143.0	127.8	124.8	150.1	132.7	135.7	133.5	131.2
2.2 = 34.5 (C-9), 31.4 (C-10), 29.2 (C-11) 2.3 = 34.5 (C-9), 31.4 (C-10)												



2.2

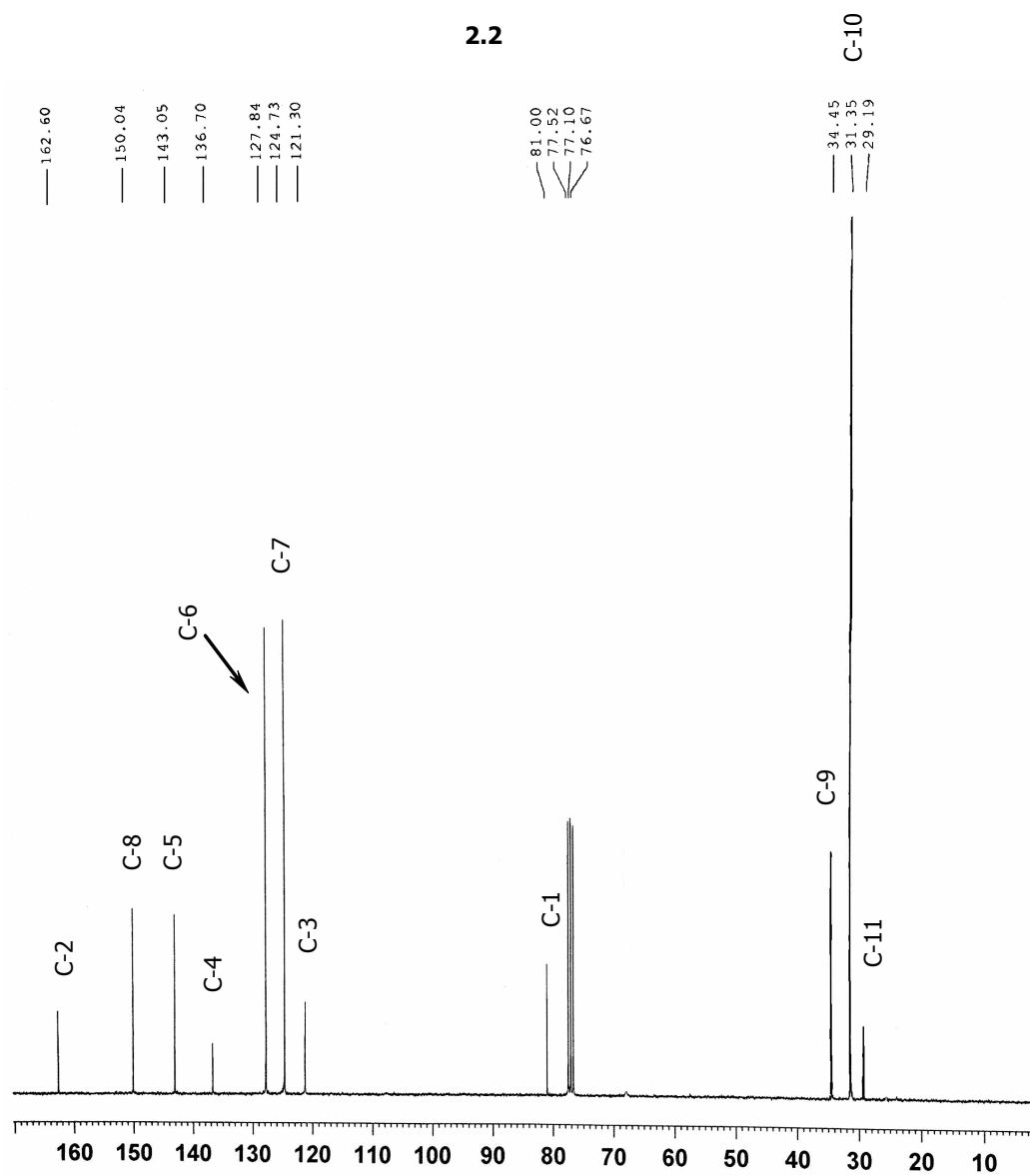
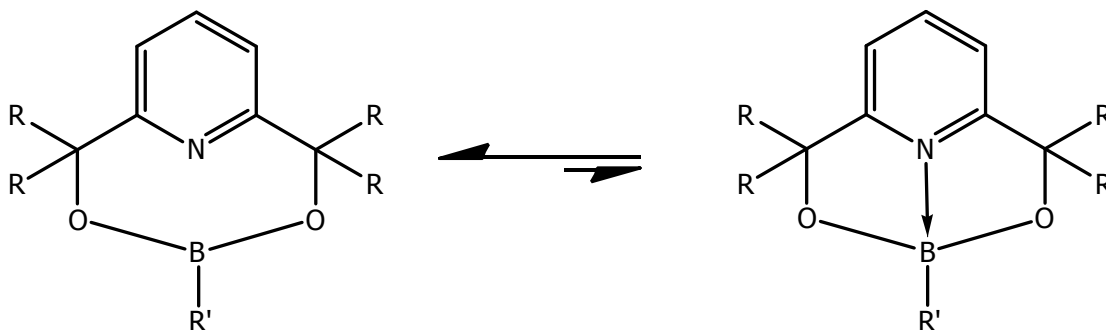


Figura 4.3. Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3) para el complejo **2.2**.

4.2.5 Espectroscopía de RMN ^{11}B

La RMN de ^{11}B para los compuestos **2.1** y **2.3** presenta dos desplazamientos químicos en 29.5 y 1.5 ppm. De acuerdo a lo descrito en la literatura,⁴⁵ la presencia de estas dos señales puede indicar la existencia de dos especies: una tricoordinada y la otra especie de ambiente tetracoordinado. El comportamiento mostrado se explica por la formación-ruptura de un enlace transanular $\text{N}\rightarrow\text{B}$. Debido a la intensidad que estas señales presentan, se sugiere que la especie tricoordinada es la predominante (Esquema 4.4). Por otro lado, en el caso del complejo **2.2**, en el espectro de RMN de ^{11}B sólo se observa una señal a 32.4 ppm, correspondiente a una especie tricoordinada.



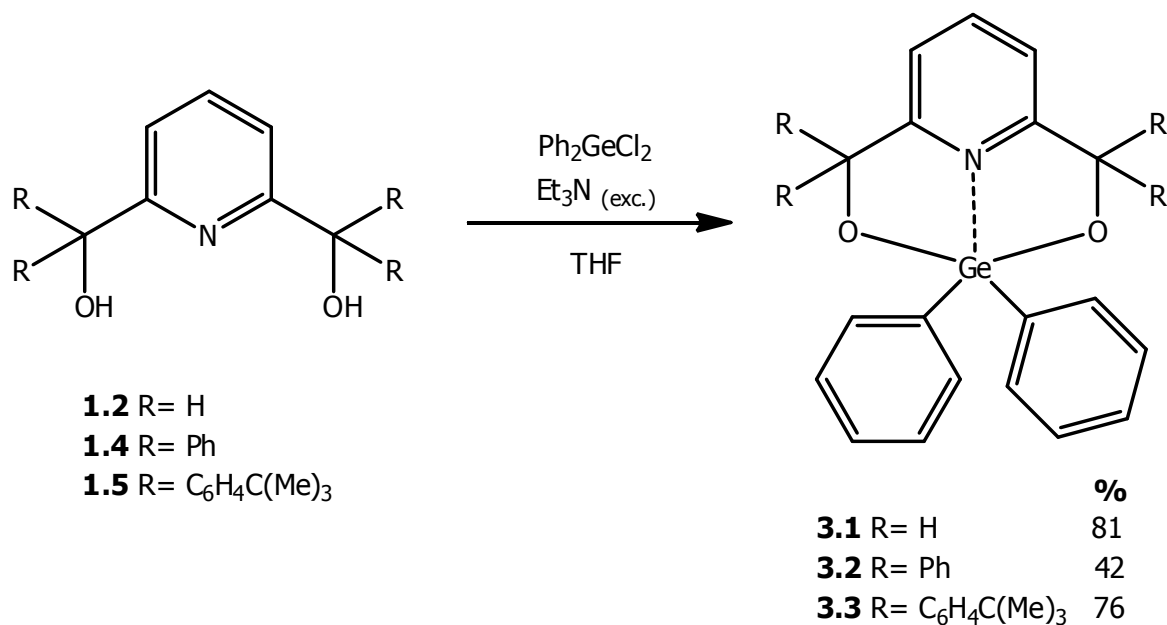
Esquema 4.4. Equilibrio entre las especies tri- y tetracoordinada en los complejos boronatos.

⁴³ Hall, D. G., *Structure, Properties and Preparation of Boronic Acid derivatives. Overview of their reactions and applications*, **2005**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 61.

5 COMPLEJOS TIPO GERMOCANO DERIVADOS DE LIGANTES TRIDENTADOS PIRIDÍNICOS 2,6-DISUSTITUIDOS

5.1 Síntesis de los complejos tipo germocano 3.1 – 3.3

Para la obtención de los complejos **3.1–3.3** se utilizaron los ligantes **1.2**, **1.4** y **1.5**, los cuales se hicieron reaccionar con Ph_2GeCl_2 en presencia de trietilamina, con THF como disolvente, para obtener el correspondiente complejo en rendimientos entre el 42–81%.



Esquema 5.1. Síntesis de los complejos tipo germocano.

5.1.1 Espectroscopía de Infrarrojo

En los tres complejos obtenidos se observan bandas de intensidad media a baja en el intervalo de 1480 a 1600 cm^{-1} debido a las vibraciones de tensión C=C aromáticas, más una banda en 3050 cm^{-1} ocasionada por el estiramiento del enlace C-H de los grupos fenilo. Por otra parte, una banda de intensidad media en el intervalo 831 – 845 cm^{-1} es asignada al estiramiento asimétrico del enlace Ge-O, mientras que el estiramiento simétrico se muestra como una banda de intensidad alta en el intervalo de 694 – 696 cm^{-1} .⁴¹ En cuanto al compuesto **3.1**, se determinaron que las bandas de intensidad baja en 2852 y 2922 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento C-H de los metilenos. En la Figura 5.1 se muestra el espectro de IR del complejo **3.2**.

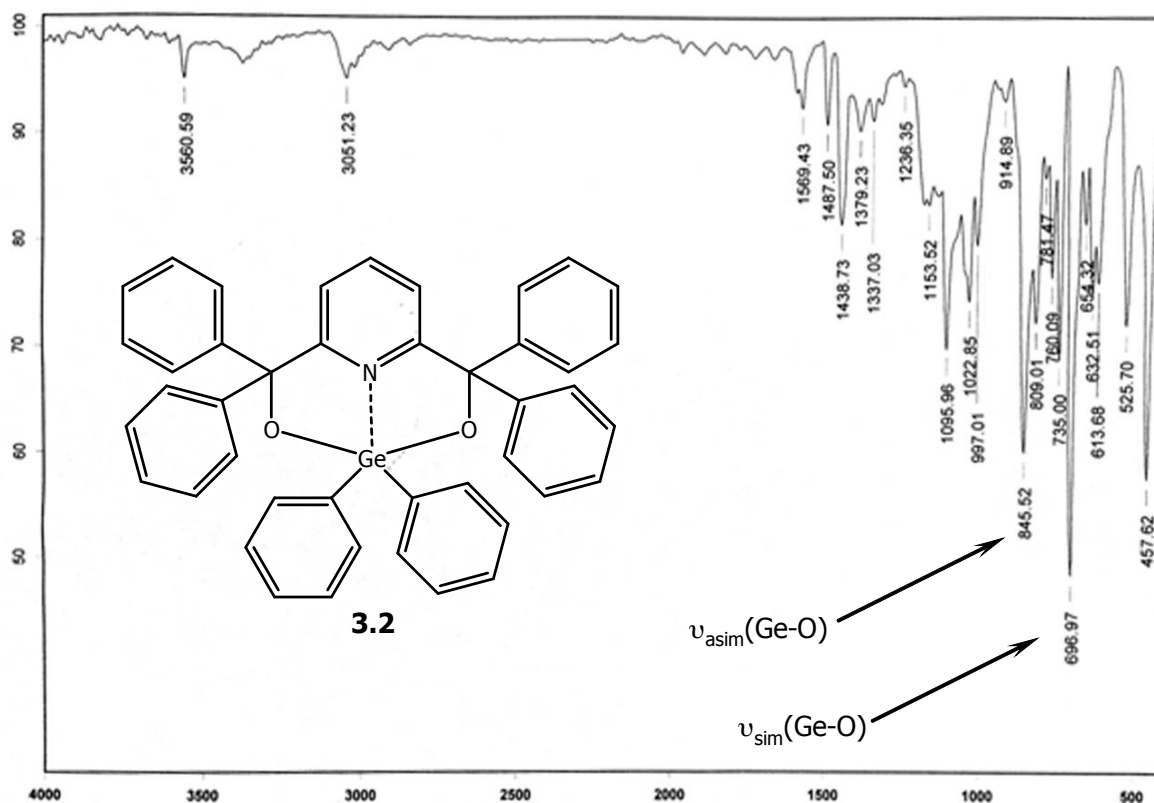


Figura 5.1. Espectro de infrarrojo para el complejo **3.2**.

5.1.2 Espectrometría de Masas

La espectrometría de masas se realizó utilizando la técnica de impacto electrónico (IE) para el compuesto **3.1**, mientras que para **3.2** y **3.3** se llevó a cabo por medio de Bombardeo Rápido de Átomos (FAB⁺, *Fast Atom Bombardment*). En los complejos **3.1** y **3.2** se aprecia el ion molecular. Adicionalmente, se observó en ambos casos el ion fragmento [M⁺-Ge(Ph)₂], mismo que corresponde al pico base. En el caso del compuesto **3.3**, únicamente se observa el ion fragmento [M⁺-(GeOPh)].

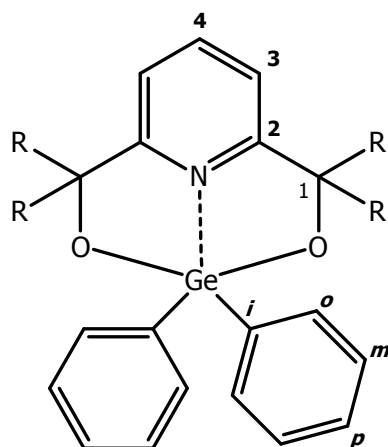
5.1.3 Espectroscopía de RMN ¹H

En los espectros de RMN ¹H para los complejos **3.1** – **3.3** se observa una señal doble asignada para H-3 en un intervalo de 7.07–7.21 ppm, mientras que la señal triple para H-4 únicamente se observa en el compuesto **3.1**, debido a que en **3.2** y **3.3** ésta se encuentra traslapada por los protones aromáticos.

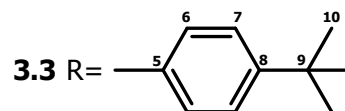
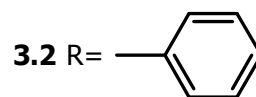
En cuanto al complejo **3.1** en la región alifática se observa una señal simple (4.78 ppm), la cual se asignó a los protones H-1. Además, para los complejos **3.2** y **3.3**, se muestra una señal múltiple en el intervalo 7.29–7.59 ppm, que corresponde a los protones de los fenilos unidos al germanio.

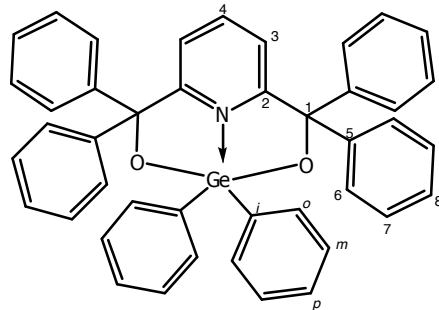
Tabla 5.1. Datos de RMN ^1H (δ , ppm), (J , Hz) para **3.1** – **3.3** (CDCl_3).

	H-1	H-3	H-4	H-6	H-7	H-o	H-m	H-p
3.1	4.78 (4H, s)	7.21 (2H, d, $J=7.5$)	7.72 (1H, t, $J=7.7$)	--	--	7.29-7.59 (10H, m)		
3.2	--	7.07 (2H, d, $J=7.8$)	7.16-7.60 (31H, m)					
3.3	--	7.07 (2H, d, $J=7.8$)	7.24- 7.59 (1H, m)	7.17 (8H, AA'BB', $J=8.4$)	7.24-7.59 (19H, m)			
3.3 = 1.30 (36H, s, H-10)								



3.1 R= H





3.2

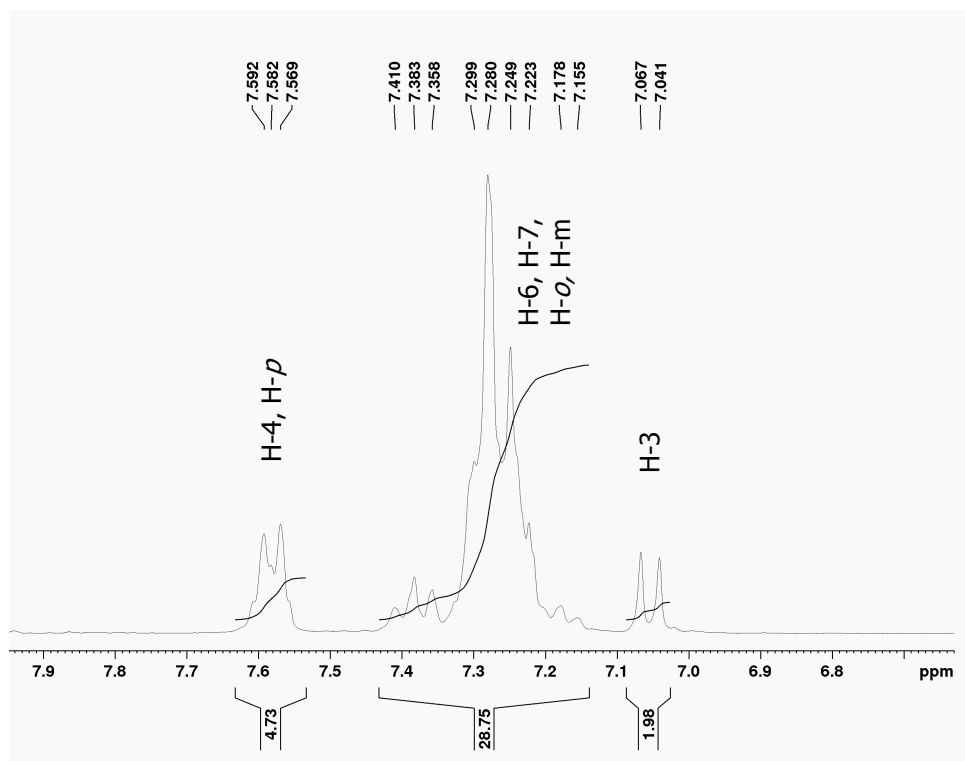


Figura 5.2. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) para el complejo **3.2**.

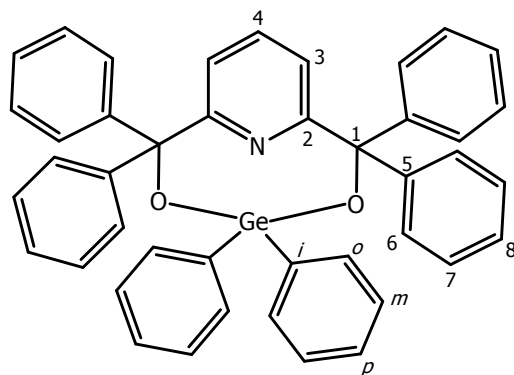
5.1.4 Espectroscopía de RMN ¹³C

En los casos de los compuestos **3.1** – **3.3**, se observan las señales esperadas para carbonos del anillo piridínico, las cuales no presentan un cambio significativo en el desplazamiento químico con respecto al ligante correspondiente. En un intervalo de 128.2–135.9 ppm se aprecian las señales de los anillos aromáticos unidos al germanio.

El análisis comparativo de los desplazamientos químicos de los complejos **3.1-3.3** indica que para el caso del compuesto **3.1**, la señal en 64.4 ppm corresponde a los carbonos de los grupos metilenos. Además, el C-1 del compuesto **3.1** presenta un $\Delta\delta$ de 16.6 ppm con respecto a los de **3.2** y **3.3**. Este comportamiento se atribuye a la presencia de los sustituyentes voluminosos en estos últimos, lo que le confiere un efecto protector al carbono C-1. Los resultados de resonancia magnética nuclear de ¹³C para los tres complejos tipo germocano se muestran en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Datos de RMN ¹³C para **3.1** – **3.3** (CDCl₃).

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-i	C-o	C-m	C-p
3.1	64.4	158.4	119.2	137.5	--	--	--	--	135.9	133.6	130.3	128.2
3.2	81.4	162.5	121.5	137.0	145.8	128.0	128.1	127.5	135.9	133.6	130.4	128.2
3.3	81.0	162.6	121.4	136.8	143.0	127.8	124.8	150.1	135.9	133.6	130.3	128.2
3.3 = 34.5 (C-9), 31.4 (C-10)												



3.2

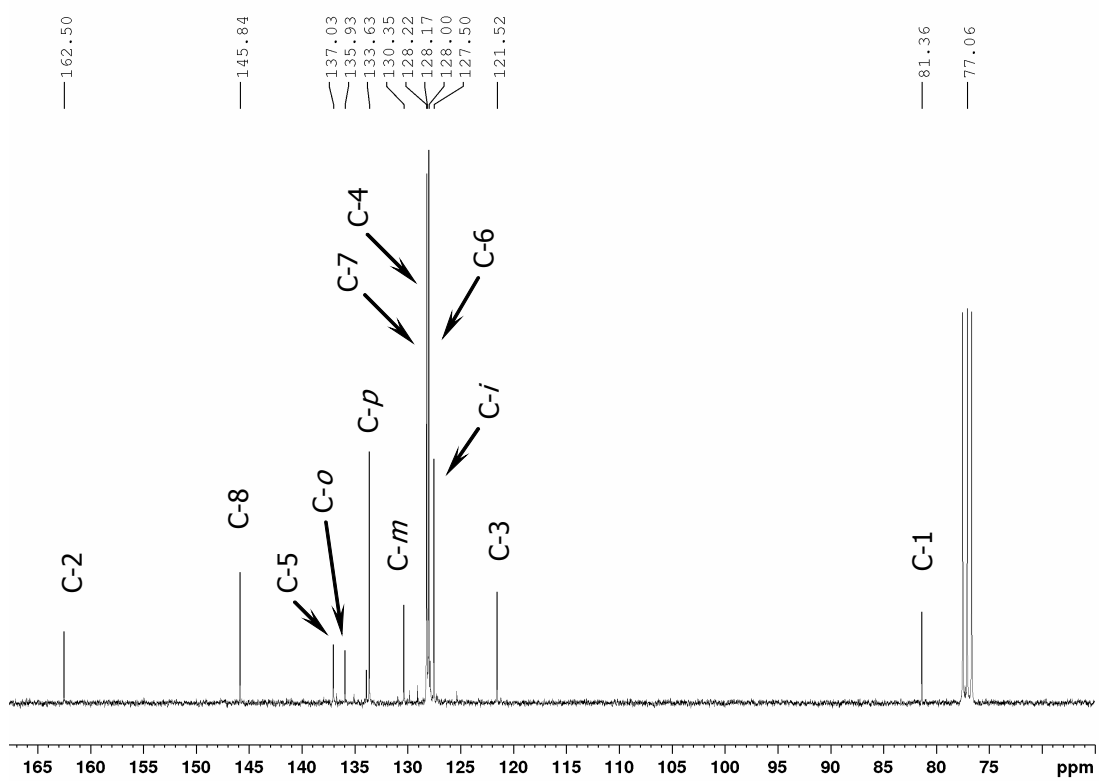


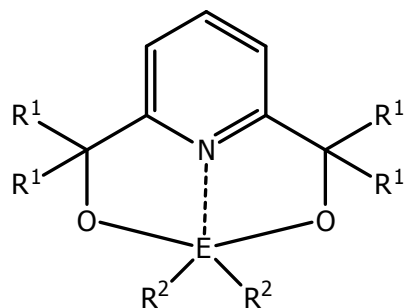
Figura 5.3. Espectro de RMN ^{13}C para el compuesto **3.2**.

En nuestro grupo de investigación también se han sintetizado los compuestos pentacoordinados de Si y Sn análogos a los complejos tipo germocano descritos en este trabajo. En estos complejos se encontró que el $\Delta\delta$ en RMN ^{13}C para el carbono C-4 es de aproximadamente 3 ppm a frecuencias bajas en comparación con sus ligantes respectivos. Este cambio en desplazamiento ha sido asociado a la presencia del enlace de coordinación $\text{N}\rightarrow\text{E}$ (E= Si o Sn). Los desplazamientos de estos siloxanos, estanoxanos y los complejos de germanio son incluidos en la Tabla 5.3.

El análisis comparativo de los desplazamientos químicos del carbono C-4 para los complejos **3.2** y **3.3** con su análogo de estaño y silicio indicó que este carbono no muestra los cambios con respecto al ligante, por lo que no es posible evidenciar la presencia del enlace de coordinación $\text{N}\rightarrow\text{Ge}$ (Tabla 5.3).

Tabla 5.3. Datos de RMN ^{13}C para los complejos **3.2**, **9b**, **8b**, **3.3** y **9c**.

	C-1	C-2	C-3	C-4
3.2	81.4	162.5	121.5	137.0
9b	81.5	163.2	123.0	139.8
8b	81.0	159.6	121.8	140.7
3.3	81.0	162.6	121.4	136.8
9c	81.0	163.3	122.7	139.6



E: Ge **3.2** $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Ph}$

E: Sn **9b** $\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$

E: Si **8b** $\text{R}^1 = p\text{-C}(\text{Me})_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{R}^2 = \text{Me}$

E: Ge **3.3** $\text{R}^1 = p\text{-C}(\text{Me})_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{R}^2 = \text{Ph}$

E: Sn **9c** $\text{R}^1 = p\text{-C}(\text{Me})_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{R}^2 = \text{Me}$

6 CONCLUSIONES

Se llevó a cabo la síntesis de tres nuevos complejos tipo boronato, los cuales se caracterizaron mediante experimentos de RMN ^1H , ^{13}C y ^{11}B , espectrometría de masas y espectroscopía de infrarrojo.

En los experimentos de RMN ^{11}B fue posible apreciar la presencia de dos señales, tanto para los boronatos **2.1** y **2.3**, lo que sugiere un posible equilibrio entre una especie tri- y una tetracoordinada. Se propone que este fenómeno observado se lleva a cabo debido a la formación-ruptura del enlace transanular $\text{N}\rightarrow\text{B}$.

En cuanto al compuesto **2.2**, sólo se observa una señal en el espectro de RMN ^{11}B , la cual es atribuida a un organoboro tricoordinado; en este caso podría esperarse que el enlace $\text{N}\rightarrow\text{B}$ fuera más débil y facilitara la formación de esta especie tetracoordinada, debido a que el sustituyente alquilo unido al boro ejerce un efecto inductivo mayor que el grupo fenilo, que es el caso de los complejos **2.1** y **2.3**, haciendo que el átomo de boro sea menos ácido. Debido a lo anterior, una posible explicación a la presencia de una sola señal en RMN de ^{11}B , podría atribuirse a un mecanismo asociativo-disociativo a una velocidad mayor que en **2.1** y **2.3**, que se vería favorecida por el menor efecto estérico del sustituyente unido al átomo de boro.

Por otro lado, se sintetizaron tres nuevos complejos tipo germocano, los cuales fueron caracterizados por RMN ^1H , ^{13}C espectrometría de masas y espectroscopía de infrarrojo. Por medio de un estudio comparativo realizado con los desplazamientos químicos del C-4 del anillo piridínico con los respectivos ligantes y tomando en consideración lo estudiado y descrito para los complejos isoestructurales derivados de diorganosilanos y diorganoestranos, no es posible inferir la formación de un enlace transanular $\text{N}\rightarrow\text{Ge}$, que origine un ambiente pentacoordinado en el germanio. Sin embargo, al comparar su comportamiento con silicio y estaño, en donde la interacción $\text{N}\rightarrow\text{E}$ esta presente una posible explicación sea que la interacción $\text{N}\rightarrow\text{Ge}$ es débil la cual no modifica sustancialmente los desplazamientos químicos en RMN de ^1H y ^{13}C .

7 PARTE EXPERIMENTAL

7.1 Reactivos

Los reactivos utilizados para la presente investigación fueron trietilamina, ácido 2,6-piridindicarboxílico, magnesio, iodo, diclorodifenilgermanio(IV), MeLi, bromobenceno, 1-bromo-4-*tert*-butilbenceno y 1,4-dibromobenceno. Todos ellos son productos comerciales adquiridos en Aldrich Chemical Company[®].

Los disolventes utilizados fueron tolueno, tetrahidrofurano (THF), hexano y acetato de etilo, los cuales se usaron sin previa purificación, excepto el THF, el cual fue purificado por el método propuesto por Vogel.⁴⁶

7.2 Instrumentación

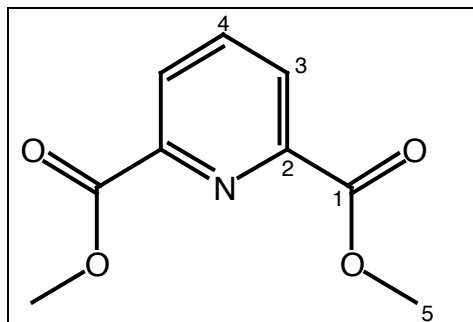
Los puntos de fusión se midieron en un aparato Fisher Johns y no están corregidos. Los espectros de IR se obtuvieron en un equipo Bruker Tensor 27, empleando la técnica de pastilla (KBr). Las absorciones se muestran en cm^{-1} .

Los espectros de masas se obtuvieron por las técnicas de impacto electrónico (IE) y Bombardeo Rápido de Átomos (FAB^+ , *Fast Atom Bombardment*), en un equipo JEOL AX505HA Mass Spectrometer. Para la primer técnica, la ionización se llevó a cabo con un haz de electrones a 70 eV, con una corriente de ionización de 100 μA , siendo la temperatura máxima de 300 $^{\circ}\text{C}$. Para FAB^+ , se utilizó como matriz alcohol 3-nitrobencílico, con una corriente de ionización de 100 μA . Las muestras fueron bombardeadas con átomos rápidos de Xe. Los datos descritos están expresados en unidades de masa/carga (m/z) y los valores entre paréntesis indican la intensidad relativa al 100 %.

Los experimentos de Resonancia Magnética Nuclear (RMN ^1H , ^{13}C , ^{11}B) obtenidos para los ligantes, así como sus correspondientes complejos, se adquirieron en un equipo Bruker a una frecuencia de 300 MHz para ^1H , 75 MHz para ^{13}C y 96.25 MHz para ^{11}B , utilizando CDCl_3 como disolvente. Los desplazamientos químicos (δ) están dados en partes por millón (ppm), relativos a tetrametilsilano (TMS) para RMN ^1H y ^{13}C , y trifluoruro de boro para ^{11}B . Las constantes de acoplamiento (J) están dadas en Hertz (Hz); la multiplicidad de las señales en RMN ^1H se muestran como singulete (s), doblete (d), triplete (t) y multiplete (m).

⁴⁶Vogel, A. I., *Textbook of Practical Organic Chemistry*, 1978, Logman, EUA.

7.3 Preparación de 2,6-piridindicarboxilato de metilo 1.1



El compuesto **1.1** se sintetizó de la siguiente manera: Se colocaron 10.0 g del ácido 2,6-piridindicarboxílico (59.5 mmol) en un matraz bola con 500 mL de alcohol metílico hasta observar la disolución del mismo, y luego se adicionaron 2 mL de ácido clorhídrico. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 24 h. Posteriormente, se evaporó el 50 % del disolvente y la mezcla de reacción se enfrió en un baño de hielo para su

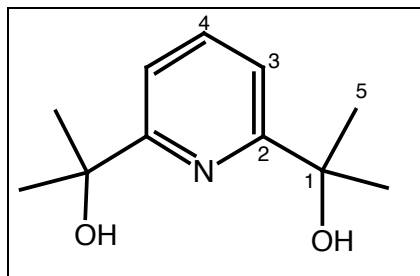
cristalización.

9.5 g (82 %), cristales transparentes, pf 121-125 °C; RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3), δ : 8.34 (2H, d, $J = 7.8$ Hz, H-3), 8.07 (1H, t, $J = 7.8$, H-4), 4.04 (6H, s, H-5) ppm; RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3), δ : 165.4 (C-1) 148.5 (C-2) 138.8 (C-4) 128.5 (C-3) 53.6 (C-5) ppm.

7.4 Preparación de los ligantes 1.3 – 1.5

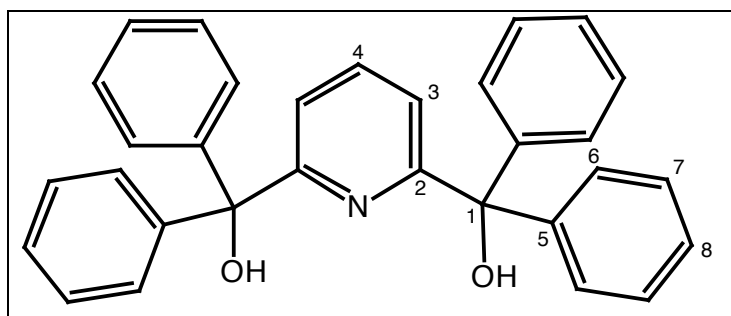
Para la formación del reactivo de Grignard, se agregó magnesio (1 mmol) y un par de cristales de yodo, dejando el sistema en atmósfera de N_2 . A continuación, se adicionaron 20 mL de THF anhidro y se mantuvo a reflujo durante una hora. Posteriormente, se agregó gota a gota la mezcla del correspondiente bromuro de arilo (4.1 mmol), en 15 mL de THF. Nuevamente, se mantuvo a reflujo hasta observarse el consumo total de magnesio, y así poder obtener el reactivo de Grignard. En otro matraz bola de dos bocas, se agregó 1 mmol del correspondiente ligante bajo atmósfera de N_2 y se agregaron 15 mL de THF anhidro. El reactivo de Grignard se adicionó por goteo y la reacción se mantuvo con agitación constante a temperatura ambiente durante 12 horas. Finalmente, se agregaron 20 mL de agua, obteniéndose un precipitado de color amarillento. El crudo de reacción se filtró sobre celita y posteriormente se realizaron extracciones $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{H}_2\text{O}$ (2 \times 50 mL). Por último, se purificó mediante una columna cromatográfica en gel de sílice, utilizando una mezcla de hexano:acetato de etilo como eluyente.

2,6-Bis(1-hidroxi-1-metil-etil)piridina **1.3**



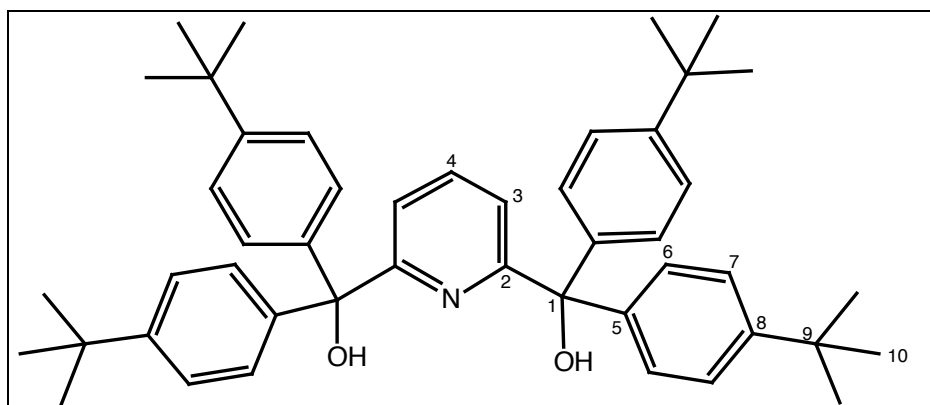
1.6 g (40 %), sólido amarillo, pf 94-95 °C; RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃), δ: 7.73 (1H, t, *J* = 7.8 Hz, H-4), 7.30 (2H, d, *J* = 7.8 Hz, H-3), 4.18 (2H, s, OH), 1.56 (12H, s, H-5) ppm; RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃), δ: 164.4 (C-2), 138.0 (C-4), 116.7 (C-3), 72.2 (C-1), 30.5 (C-5) ppm.

2,6-Bis[difenil(hidroxi)metil]piridina **1.4**



Sólido blanco, 1.3 g (19 %), pf 118-120 °C; RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃), δ: 7.58 (1H, t, *J* = 7.8 Hz, H-4), 7.22-7.33 (20H, m, H-6, H-7, H-8), 7.07 (2H, d, *J* = 7.8 Hz, H-3), 5.06 (2H, s, OH) ppm; RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃), δ: 162.5 (C-2), 145.8 (C-5), 137.0 (C-4), 128.2 (C-8), 128.0 (C-7), 127.5 (C-6), 121.5 (C-3), 81.4 (C-1) ppm.

2,6-Bis[1,1-di-*p*-*tert*-butilfenil(hidroxi)metil]piridina **1.5**

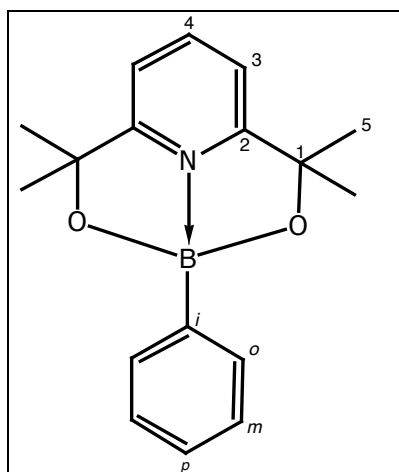


Sólido blanco, 1.1 g (17 %), pf 253-255 °C; RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃), δ: 7.57 (1H, t, *J* = 7.8 Hz, H-4), 7.30 (8H, *J* = 8.4 Hz, H-7), 7.17 (8H, *J* = 8.4 Hz, H-6), 7.07 (2H, d, *J* = 7.8 Hz, H-3), 5.10 (2H, s, OH), 1.30 (36H, s, H-10) ppm; RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃), δ: 162.6 (C-2), 150.1 (C-8), 143.0 (C-5), 136.8 (C-4), 127.8 (C-6), 124.8 (C-7), 121.4 (C-3), 81.0 (C-1), 34.5 (C-9), 31.4 (C-10) ppm.

7.5 Preparación de los complejos 2.1 – 2.3

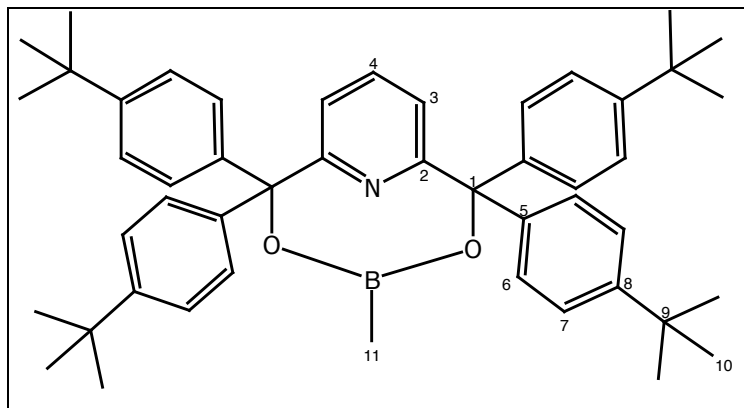
Se adicionó a un matraz bola 1 mmol del ligante correspondiente y 1 mmol del ácido fenil- ó metilborónico, disueltos en 50 mL del correspondiente disolvente (se utilizó tolueno para la formación del complejo (2.1) y THF para (2.2) y (2.3)). La reacción se mantuvo a reflujo durante 6 h. Luego se evaporó el disolvente a presión reducida, quedando un aceite, el cual solidificó en frío.

2-fenil-4,4,8,8-tetrakismetil-(piridin[e])-6-aza-1,3-dioxaborona[b] octano 2.1



0.44 g (88 %), sólido café claro, pf 78-80 °C; RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3), δ : 8.26 (2H, t, $J = 6.9$ Hz, H-4) 7.49-7.73 (4H, m, H-*o*, H-*m*, H-*p*), 7.32 (2H, d, $J = 7.8$ Hz, H-3), 1.58 (12H, s, H-5) ppm; RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3), δ : 164.5 (C-2), 138.0 (C-4), 135.7 (C-*o*), 133.7 (C-*m*), 132.7 (C-*i*), 128.0 (C-*p*), 116.8 (C-3), 72.3 (C-1), 30.6 (C-5) ppm; RMN ^{11}B (96.25 MHz, CDCl_3), δ : 29.48, 1.52 ppm; IR ν_{max} (KBr): 2968, 2933, 1601, 1577, 1440, 1342, 960, 693 cm^{-1} ; EM (IE): m/z (%) 281 (1) [M^+], 194 (6), 180 (58), 162 (100), 144 (16), 120 (24), 78 (6).

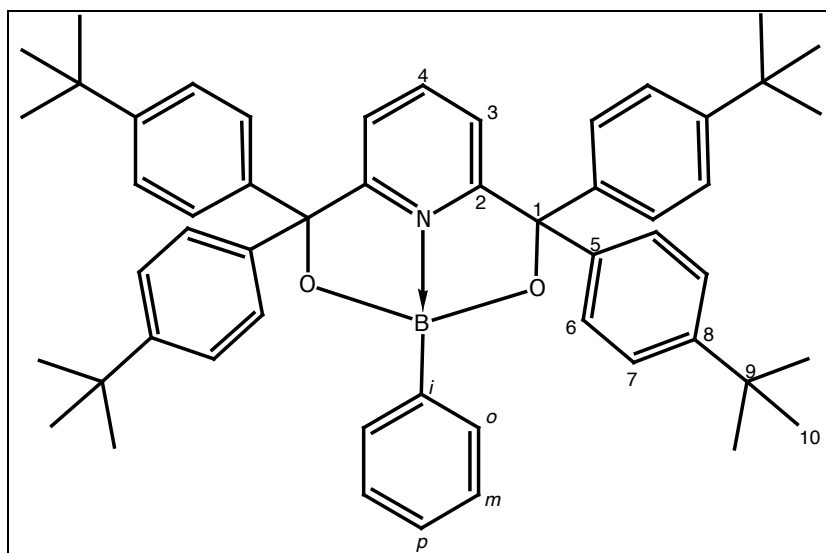
2-metil-4,4,8,8-tetrakis-*p*-*tert*butilfenil-(piridin[e])-6-aza-1,3-dioxaborona [b]octano **2.2**



0.77 g (54 %), sólido blanco, pf 190 °C (desc.); RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃), δ: 7.59 (1H, t, *J* = 7.8 Hz H-4), 7.30 (8H, d, *J* = 8.4 Hz, H-7), 7.17 (8H, d, *J* = 8.7 Hz, H-6), 7.07 (2H, d, *J* = 7.8 Hz H-3), 1.30 (36H, s, H-10), 0.28 (3H, s, H-11); RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃), δ: 162.6 (C-2), 150.0 (C-8), 143.1 (C-5), 136.7 (C-4), 127.8 (C-6), 124.7 (C-7), 121.3 (C-3), 81.0 (C-1), 34.5 (C-9), 31.4 (C-10), 29.2 (C-11); RMN ¹¹B

(96.25 MHz, CDCl₃), δ: 32.39; IR *v*_{max} (KBr): 2959, 2867, 1570, 1507, 1447, 1400, 1360, 1266 (B–O) cm⁻¹; EM (FAB⁺): *m/z* (%) 692 (3) [M⁺], 669 (10), 650 (16), 632 (43), 576 (17), 161 (100), 57 (92).

2-fenil-4,4,8,8-tetrakis-*p*-*tert*butilfenil-(piridin[e])-6-aza-1,3-dioxaborona[b]octano **2.3**



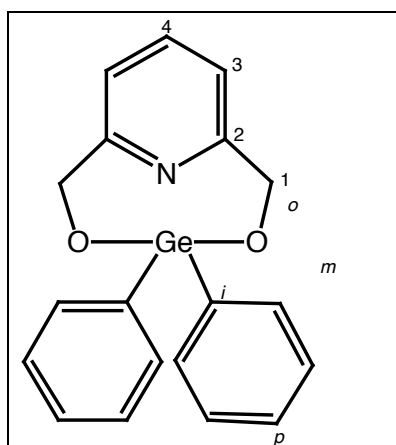
0.66 g (53 %), sólido blanco, pf 150-153 °C; RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃), δ: 7.40-7.75 (6H, m, H-4, H-*o*, H-*m*, H-*p*), 7.31 (8H, *J* = 8.4 Hz, H-6), 7.17 (8H, d, *J* = 8.4 Hz, H-7), 7.07 (2H, d, *J* = 5.1 Hz, H-3), 1.30 (36H, s, H-10) ppm; RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃), δ: 162.6 (C-2), 150.1 (C-8), 143.0 (C-5), 136.8 (C-4), 135.7 (C-*o*), 133.5 (C-*m*), 132.7 (C-*i*), 131.2 (C-*p*), 127.8 (C-6), 124.8 (C-7), 121.4 (C-3),

81.0 (C-1), 34.5 (C-9), 31.4 (C-10) ppm; RMN ¹¹B (96.25 MHz, CDCl₃), δ: 29.36, -2.84 ppm; IR *v*_{max} (KBr): 3083, 3052, 2960, 1600, 1570, 1506, 1445, 1397, 1359, 1340, 1266, 831, 807 cm⁻¹; EM (FAB⁺): *m/z* (%) 755 (3) [M⁺+1], 667 (9), 651 (16), 633 (47), 500 (12), 444 (22), 161 (100) 57 (89).

7.6 Preparación de los complejos 3.1 – 3.3

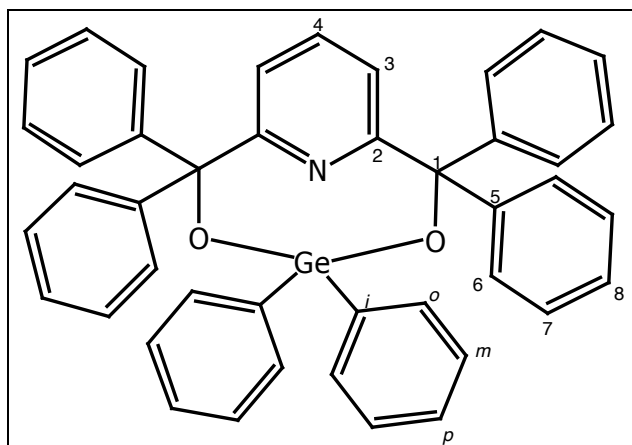
En un matraz Schlenk se agregó 1 mmol del ligante correspondiente y bajo atmósfera de N₂, se disolvió en 30 mL de THF anhidro. A continuación, se agregó 1 mL de trietilamina y la mezcla de reacción se mantuvo a -78 °C y se agregó 1 mmol de Ph₂GeCl₂. La solución se llevó a temperatura ambiente y se mantuvo con agitación constante durante 72 h. Por último, el disolvente se evaporó a presión reducida.

6,6-difenil-(piridin[e])-6-aza-1,3-dioxagermoca[b]octano 3.1



0.35 g (81%), sólido blanco, pf 145-147 °C; RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃), δ : 7.72 (1H, t, J = 7.5 Hz, H-4), 7.59 (4H, d, J = 6.9 Hz, H-*p*), 7.41-7.29 (6H, m, H-*o*, H-*m*), 7.21 (2H, J = 7.5 Hz, H-3), 4.78 (4H, s, H-1) ppm; RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃), δ : 158.4 (C-2) 137.5 (C-*i*) 135.9 (C-*o*) 133.6 (C-*p*) 130.3 (C-*m*) 128.2 (C-4) 119.2 (C-3) 64.4 (C-1) ppm; IR ν_{\max} (KBr): 3056, 2922, 2852, 1586, 1481, 1459 cm⁻¹; EM (IE): m/z (%) 364 (5) [M⁺], 287 (18), 138 (100), 120 (49).

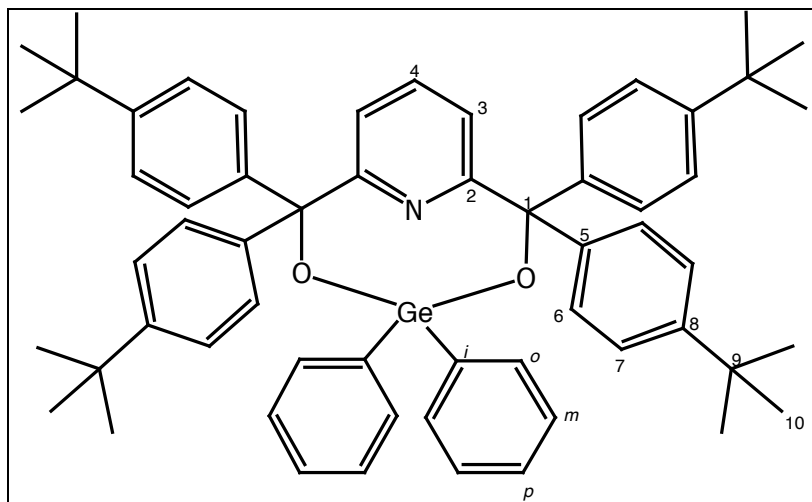
2,2,4,4,8,8-hexafenil-(piridin[e])-6-aza-1,3-dioxagermoca[b]octano 3.2



0.25 g (42 %), sólido café, pf 125-128 °C; RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃), δ : 7.59 (3H, d, J = 6.9 Hz, H-4, H-*p*), 7.41-7.16 (28H, m, H-6, H-7, H-8, H-*o*, H-*m*), 7.07 (2H, d, J = 7.8 Hz, H-3) ppm; RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃), δ : 162.5 (C-2), 145.8 (C-5), 137.0 (C-4), 135.9 (C-*i*), 133.6 (C-*o*), 130.4 (C-*p*), 128.2 (C-*m*), 128.1 (C-7), 128.0 (C-6), 127.5 (C-8), 121.5 (C-3), 81.4 (C-1) ppm; IR ν_{\max} (KBr): 3083, 3052, 2960, 1600, 1570, 1506, 1445, 1397, 1359, 1340, 831, 807 cm⁻¹; EM (FAB⁺): m/z (%) 669 (3) [M⁺], 651

(24), 573 (53), 444 (100), 408 (98).

2,2-difenil-4,4,8,8-tetrakis(*p-tert*butilfenil)-(piridin[e])-6-aza-1,3-dioxagermoca[b] octano
3.3



0.61 g (76%), sólido blanco, pf 235-238 °C; RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃), δ: 7.59 (5H, d, *J* = 7.2, H-4, H-*m*) 7.24-7.41 (14H, m, H-7, H-*o*, H-*p*), 7.17 (8H, d *J* = 8.4 Hz, H-6), 7.07 (2H, d, *J* = 7.8 Hz, H-3), 1.30 (36H, s, H-10); RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃), δ: 162.6 (C-2), 150.1 (C-8), 143.0 (C-5), 136.8 (C-4), 135.9 (C-*l*), 133.6 (C-*o*), 130.3 (C-*p*), 128.2 (C-*m*), 127.8 (C-6), 124.8 (C-7), 121.4 (C-3), 81.0 (C-1), 34.5

(C-9), 31.4 (C-10) ppm; IR ν_{\max} (KBr) 2957, 1571, 1507, 1360, 831 cm⁻¹; EM (FAB⁺): *m/z* (%) 668 (44), 632 (62), 576 (16), 161 (100), 57 (82).