



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

" SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE DIMETIL
ESTAÑO (IV) DERIVADOS DE LIGANTES
PIRIDÍNICOS 2,6-DISUSTITUIDOS "

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICA FARMACEUTICA BIOLOGA

PRESENTA:

Rosario Flores Pasalagua



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA



MÉXICO, D.F.

2004



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.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

JURADO ASIGNADO.

PRESIDENTE

Prof. Armando Cabrera Ortiz

VOCAL

Prof. Ernestina Cervera Flores

SECRETARIO

Prof. Elizabeth Gómez Pérez

1er SUPLENTE

Prof. José Alfredo Vázquez Martínez

2do SUPLENTE

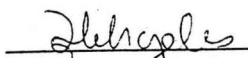
Prof. Erick Cuevas Yáñez

La presente Tesis se desarrolló en el Instituto de Química de la UNAM - Laboratorio de Química Inorgánica 4



Dra. Elizabeth Gómez Pérez

Asesor



Q. Gloria Huerta Ángeles

Supervisor Técnico.




Rosario Flores Pasalagua

Sustentante

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Besario Flores
Pasalagua

FECHA: 27 de enero del 2004

FIRMA: 

Este trabajo generó la publicación:

E. Gomez, R. Flores, G. Huerta, C. A. Toledano, R. A. Tosacano, V. Santes, N. Nava, P. Sharma, *J. Organomet. Chem.* **627** (2003) 115.

CONTENIDO

	PÁGINA
DEDICATORIA	I
AGRADECIMIENTOS	II
ÍNDICE DE COMPUESTOS	III
I. INTRODUCCIÓN	1
II. ANTECEDENTES	2
III. OBJETIVOS	11
IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	12
V. CONCLUSIONES	41
VI. PARTE EXPERIMENTAL	42
VII. BIBLIOGRAFÍA	46

DEDICATORIA.

*Este trabajo esta dedicado a mis Padres Lore y Joy , a mis hermanos Ana y Mala, y a mi Bebita, porque es un esfuerzo que realizamos juntos y porque sin ustedes no hubiera podido lograrlo.
Gracias mi querida Familia...*

AGRADECIMIENTOS.

A la Dra. Elizabeth por permitirme conocerla y trabajar a su lado además de por todas las cosas que me ha enseñado y el apoyo que me ha brindado...

Al Dr. Cecilio por haberme permitido trabajar en su laboratorio...

A Gloria por toda su ayuda y los buenos ratos compartidos...

A Lupita por estar conmigo siempre...

A Néstor y Carmen por su amistad y compañerismo...

A Eugenia, Fernando e Iván por aceptarme y hacerme pasar tan buenos momentos con sus bromas...

A mis abuelitos Beto y Pita por siempre darme su bendición...

A mi abuelo Raúl que aunque ya no esta físicamente sé que comparte mi alegría...

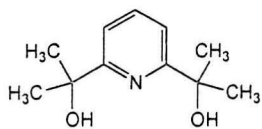
A mis tíos que siempre están al pendiente de mí...

A Chano y Cata por hacerme sentir parte de ellos y alentarme...

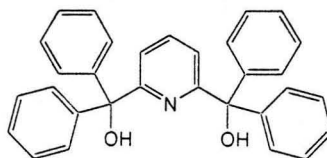
A todos y cada uno de mis amigos, Arcelia, Katy, Paty, Miriam, Juan, Jaimito, Alejandro, Mario, Pepe, Manuel, y los que me faltan por nombrar les digo gracias por su compañía.

A todos y cada uno de ustedes les doy la Gracias, pero sobre todo a Dios por siempre guiar mi camino y haberme permitido llegar hasta aquí... Gracias Dios mío.

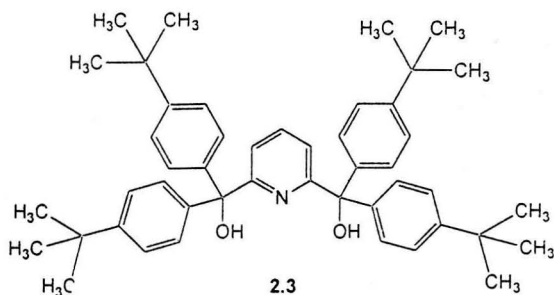
INDICE DE COMPUESTOS.



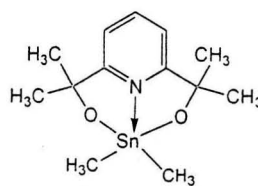
2.1



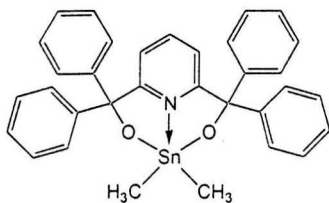
2.2



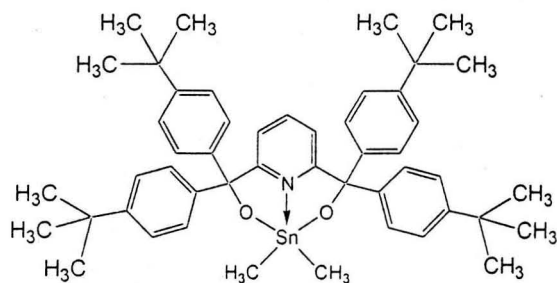
2.3



3.1



3.2



3.3

I. INTRODUCCIÓN

I. INTRODUCCIÓN.

El interés en los compuestos de estaño ha crecido considerablemente en los últimos años, debido a que varios de estos compuestos son biológicamente activos,¹ y se utilizan como anticancerígenos, biocidas y fungicidas.²⁻⁴ Los compuestos de estaño que se encuentran unidos a cuatro átomos de carbono son generalmente inactivos o presentan actividad antitumoral pobre, mientras que los compuestos de tipo triorganoestaño son más tóxicos y su actividad biológica depende de la naturaleza del grupo orgánico unido al átomo de estaño.⁵ Por ejemplo, el acetato de tripropil y tributilestaño presentan la mayor actividad fungicida y bactericida observándose que con el incremento de la cadena alquílica la toxicidad disminuye considerablemente. La toxicidad de los triorganoestaño se debe a la inhibición de la fosforilación oxidativa mitocondrial y a la alteración de la función normal del sistema nervioso central causado por la inhibición del transporte de ácido γ -aminobutírico.

Los compuestos de diorganoestaño son menos tóxicos que los triorganoestaño, cuando contienen los mismos grupos orgánicos. Se sabe que la toxicidad también decrece con la longitud de la cadena. Por otro lado, los haluros de estaño y sus complejos preparados con ligantes que contienen nitrógeno u oxígeno como átomos donadores presentan actividad antitumoral (frente a leucemia, cáncer pancreático y de hígado). Generalmente, los ligantes utilizados en la síntesis de complejos de estaño que presentan actividad antitumoral son bidentados y con números de coordinación cinco y seis.

Los compuestos de estaño también se utilizan como reactivos o catalizadores en reacciones orgánicas.⁶⁻⁹ Recientemente, varios organoestanoxanos se han utilizado como catalizadores para llevar a cabo reacciones de transesterificación.¹⁰⁻¹² Por otro lado, a nivel industrial algunos compuestos de estaño se utilizan en la estabilización del PVC.¹

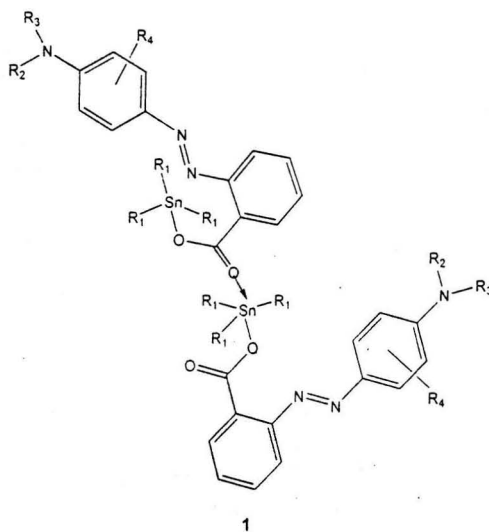
Los compuestos de estaño son importantes no solo por su actividad biológica, también son interesantes debido a la diversidad estructural que presentan, un aspecto importante al que muchos investigadores han dedicado sus estudios¹³ tal como los derivados que contienen átomos de nitrógeno y calcógeno,¹⁴ bases de Schiff,^{15,16} piridinas^{17,18} y fosfonatos,¹⁹ entre otros. Estos estudios han contribuido en gran medida al conocimiento de la relación estructura actividad.

II. ANTECEDENTES

II. ANTECEDENTES.

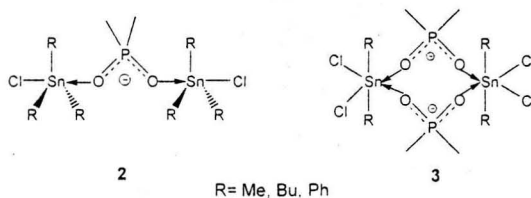
Desde 1950 los organoestnilcarboxilatos son una de las clases de compuestos organometálicos mas ampliamente estudiada debido a sus propiedades biocidas, antitumorales y a sus características estructurales. Se sabe que los organoestnilcarboxilatos pueden presentar diversas variaciones estructurales originando diferentes relaciones estructura actividad,²⁰⁻²³ razón por la cual, estos compuestos continúan siendo de gran interes.

Recientemente, Banerjee y colaboradores sintetizaron una serie de carboxilatos de tipo 1, derivados de ácidos carboxílicos. Todos los compuestos presentan actividad bactericida y se encontró que la naturaleza del sustituyente, en el anillo aromático, incrementa o disminuye la actividad biológica, lo cual puede explicarse debido a la variación de la densidad electrónica sobre el átomo de nitrógeno. Además mediante el análisis de difracción de rayos-X se estableció una geometría de bipirámide trigonal alrededor del átomo de estaño, con la posición axial ocupada por los átomos de oxígeno y el plano ecuatorial definido por los tres átomos de carbono. Mediante el enlace de coordinación $\text{Sn} \rightarrow \text{O}$ se forma un arreglo polimérico intermolecular.²⁴

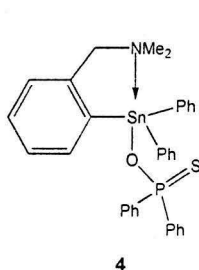


R₁: Ph, n-Bu
 R₂: H, Me, Et
 R₃: Me, Et
 R₄: H, Me, Br, Cl

Los complejos de estaño que contienen ligantes de tipo fosfonato también son importantes ya que pueden ser utilizados como modelos para obtener información del metabolismo en organismos vivos.¹⁹ En 1999 E.V. Grigoriev y colaboradores sintetizaron los complejos **2** y **3** por reacción del O-etil(N-etil-N,N-dimetil-aminometil)fosfonato con el correspondiente organoestaño. Con los datos obtenidos del estudio de Mössbauer se estableció que la geometría para los compuestos **2** es una bipirámide trigonal, mientras que para **3** es octaédrica.¹⁹

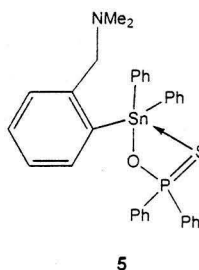


Por otro lado, los ligandos que contienen calcógenos y nitrógeno también se han utilizado para evaluar la preferencia de estos átomos hacia la coordinación en el centro metálico. Los resultados mostraron la formación preferente de un compuesto de estaño pentacoordinado de tipo monomérico. El análisis de RMN demostró la preferencia del átomo de azufre para coordinarse al estaño (4), en tanto que en estado sólido el átomo de nitrógeno es el que se coordina al estaño (5).¹⁴



4

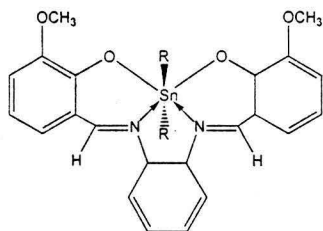
Estructura en estado sólido



5

Estructura en solución

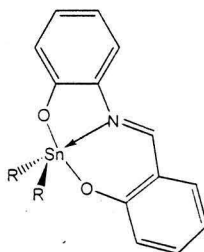
También se conocen complejos de organoestaño IV derivados de bases de Schiff, los cuales son importantes ya que se utilizan como modelos biológicos de sitios que contienen metales (metaloproteína y metaloenzimas).²⁵ En 1999 D.K. Dey y colaboradores, en su interés por este tipo de compuestos, reportaron la síntesis y caracterización de complejos de diorganoestaño (IV) utilizando una base de Schiff tetradentada, la cual se preparó por reacción de condensación de 3-metoxisalicilaldehído con *o*-fenilendiamina en reflujo de etanol. Los complejos obtenidos (6) presentan una geometría octaédrica distorsionada, la cual puede deberse a la tensión ejercida por el ligante tetradentado. Los valores de desplazamiento químico en RMN ¹¹⁹Sn corresponden a estructuras hexacoordinadas, con lo cual se concluyó que las geometrías de estos compuestos en solución se mantienen en estado sólido.²⁰



6

R= Me, n-Bu, Ph

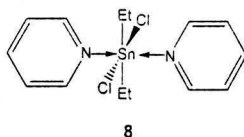
En un trabajo posterior se describió la síntesis de complejos de estaño (7) utilizando bases de Schiff tridentadas y diferentes cloruros de estaño. En todos los casos se obtuvieron compuestos de tipo monomérico, los valores de RMN ^{119}Sn se encuentran en el intervalo de -140 a -330 ppm, que corresponden a compuestos pentacoordinados, el análisis de difracción de rayos-X demostró que en todos los casos existe un enlace de coordinación $\text{N}\rightarrow\text{Sn}$ y las geometrías alrededor del átomo de estaño son pentacoordinadas.²¹



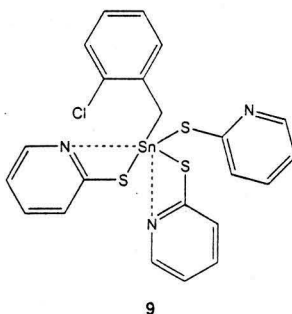
7

R=Me, n-Bu, t-Bu, Vi, Ph

Los ligantes de tipo piridinico se han utilizado para la síntesis de complejos de estaño penta, hexa y heptacoordinados, por ejemplo José Sordo y colaboradores describieron la síntesis del complejo de estaño 8, en donde la geometría de el átomo de estaño es octaédrica coordinada por dos átomos de cloro, dos átomos de carbono de los grupos etilo y dos átomos de nitrógeno de piridina, todos los sustituyentes se encuentran en configuración *trans* tomando como referencia al átomo de estaño.²²

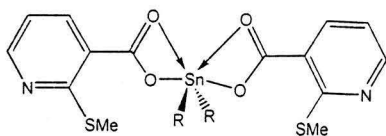


Otro ejemplo descrito en la literatura es el compuesto **9** el cual se preparó utilizando ligantes bidentados y monodentados que contienen azufre y nitrógeno. El análisis por difracción de rayos-X mostró que el átomo de estaño se encuentra hexacoordinado, el cual presenta una geometría octaédrica distorsionada en donde los tres átomos de azufre y el átomo de nitrógeno de uno de los ligantes bidentados ocupan la posición ecuatorial, mientras que el átomo de $C(CH_2)$ y átomo de nitrógeno ocupan las posiciones axiales.²³

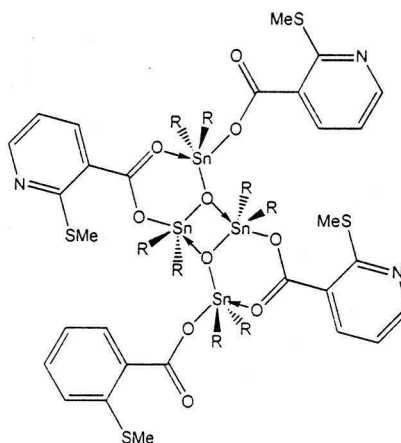


M. Gielen es uno de los investigadores que más ha contribuido al conocimiento sobre la química y la actividad biológica de los compuestos de estaño. Gielen ha descrito que los carboxilatos pueden coordinarse de diversas maneras al estaño formando compuestos monoméricos, diméricos y macrocíclicos, que generalmente contienen enlace de coordinación $N \rightarrow Sn$ u $O \rightarrow Sn$, dependiendo del ligante utilizado. Los compuestos **10** y **11** se obtuvieron de la reacción del correspondiente carboxilato con los óxidos de butil y

etilestaño. Dependiendo de la relación estequiométrica utilizada es posible sintetizar compuestos de tipo monomérico o dimérico. El estudio de la estructura en estado sólido de los compuestos 10 y 11 mostró que para el compuesto monomérico la geometría alrededor del átomo de estaño es hexacoordinada, mientras que en el compuesto de tipo dimérico la geometría es pentacoordinada. La actividad *in vitro* de los compuestos 10 y 11 en un ensayo con las líneas celulares de cáncer de colon WIDR y la MCF-7 de cáncer de mama mostraron mejor actividad que el cisplatino. Los compuestos que contienen sustituyentes etilo unidos al átomo de estaño son menos activos que los que contienen butilo.²⁶



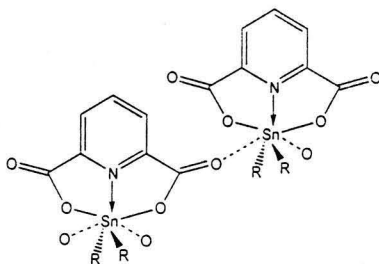
10



11

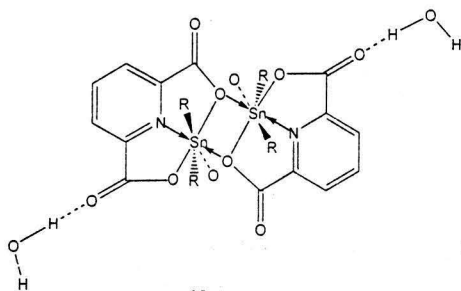
R= Et, n-Bu

Los carboxilatos de piridina también se han utilizado como precursores en la síntesis de compuestos de estaño. Las estructuras de este tipo de compuestos son siempre heptacoordinadas y los dos grupos orgánicos ocupan las posiciones axiales de la bipirámide pentagonal, independientemente del sustituyente unido al átomo de estaño, en estado sólido se observa siempre la coordinación de una molécula de agua resultando un arreglo de tipo polimérico (12,13,14). Los compuestos 12 fueron evaluados *in vitro* e *in vivo* contra la leucemia linfocítica.²⁷⁻²⁹



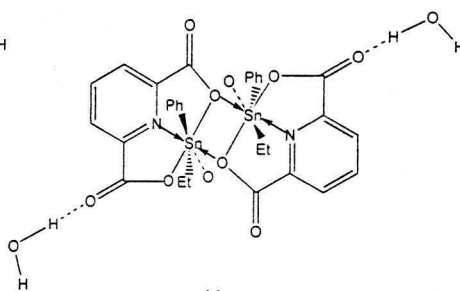
12

R = Me, n-Bu, t-Bu, Ph



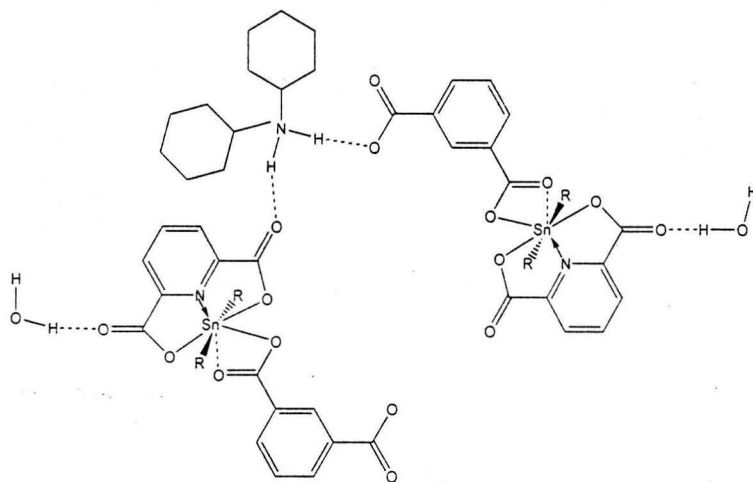
13

R = Me, Ph



14

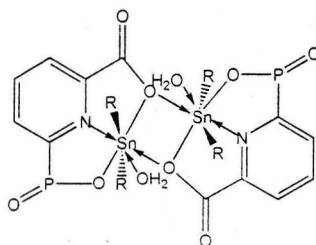
En un trabajo posterior M. Gielen describió la síntesis de un nuevo compuesto de estaño que contiene carboxilato de piridina y ciclohexilamina. De acuerdo con los datos de RMN ^{119}Sn , el desplazamiento químico del compuesto **15** (-392 ppm) corresponde a una estructura hexacoordinada, mientras que el desplazamiento químico de RMN ^{119}Sn en estado sólido presenta una diferencia de 35 ppm (-429.9 ppm) con respecto a lo observado en solución, con lo cual se estableció que el número de coordinación para el átomo de estaño, en estado sólido, se incrementa de seis a siete. Se evaluó la actividad *in vitro* del compuesto **15** frente a cáncer de mama, colon, de ovario, renal y melanoma obteniéndose mejores resultados en contra del cáncer de ovario.³⁰



15

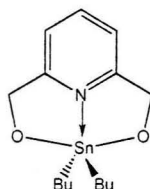
R= n-Bu

Con el propósito de evaluar la capacidad coordinativa de los carboxilatos de piridina que contienen grupos fosfonato, M. Gielen preparó el compuesto 16. Los resultados obtenidos del análisis de difracción de rayos-X muestran una estructura dimérica con arreglo pentagonal alrededor del átomo de estaño, tal como se había observado en carboxilatos que no contienen el grupo fosfonato, con lo que concluye que la diversidad estructural de este tipo de compuestos está determinada por la naturaleza del sustituyente orgánico.³¹

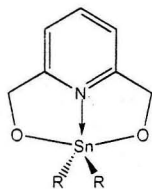


16

En 1986, C. Picard reportó la síntesis del compuesto **17** utilizando 2,6-bis(hidroxiometil)piridina y óxidos de estaño. Por medio de un estudio de RMN ^{119}Sn se encontró que **17** posee una estructura pentacoordinada.³²

**17**

Con el propósito de comparar la actividad biológica de los compuestos de estaño derivados de ácidos carboxílicos de piridina con los análogos reducidos, M. Gielen sintetizó tres compuestos de estaño derivados del 2,6-bis(hidroxiometil)piridina. Para todos los casos se encontró compuestos de tipo monomérico, los cuales presentan un enlace de coordinación $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$. Los datos obtenidos del estudio de Mössbauer de estos compuestos corresponden a estructuras de tipo monomérico. La actividad biológica *in vitro* del compuesto con sustituyentes etilo frente a dos líneas celulares (cáncer de mama y colon) resultó ser menor que la encontrada en los compuestos análogos que contienen al grupo carbonilo.³³

**18**

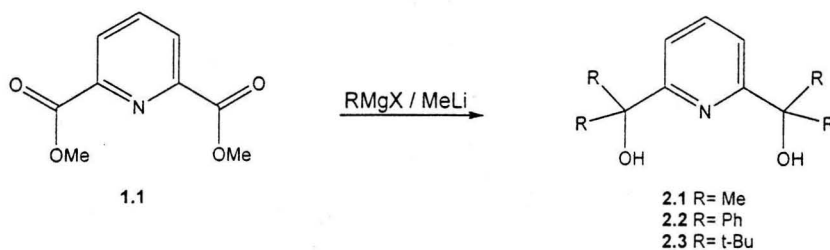
R = Et, t-Bu, Ph

III. OBJETIVOS

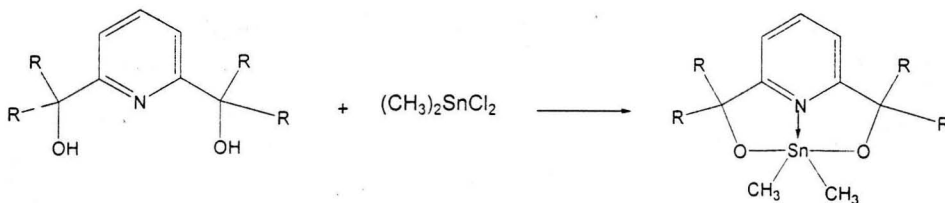
III. OBJETIVOS.

Dado que algunos compuestos de estaño derivados de ligantes piridínicos presentan actividad fungicida, biocida, anticancerígena frente a diversas líneas celulares tales como cáncer de colon, mama, hígado, páncreas, etc. es interesante contribuir al desarrollo de nuevas moléculas, además se sabe que la actividad biológica de los compuestos de estaño hipervalentes esta directamente relacionada con el tipo de sustituyentes que contengan, por lo que en el presente trabajo se plantean los siguientes objetivos:

1. Sintetizar ligantes de tipo piridina que contengan sustituyentes en las posiciones 2,6.



2. Con los ligantes sintetizados se pretende obtener compuestos pentacoordinados de estaño por reacción con diclorodimetilestaño.



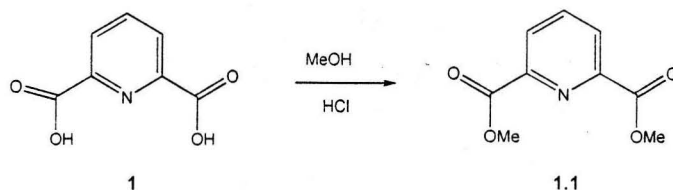
3. Caracterizar por RMN ^1H , ^{13}C , ^{119}Sn y espectrometría de masas los compuestos de estaño así obtenidos.

IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

IV. DISCUSION DE RESULTADOS.

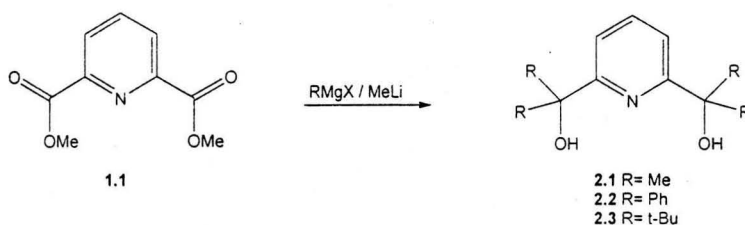
Los ésteres de los ácidos piridínicos 2,6-dicarboxílicos se pueden preparar por diversos métodos entre ellos se encuentran las reacciones de esterificación en donde ácidos carboxílicos se hacen reaccionar con alcoholes utilizando ácido clorhídrico o ácido sulfúrico como catalizador.³⁴ También se pueden obtener ésteres a partir de cloruros de ácido o con un alcohol, este tipo de reacciones no necesita de catalizadores, ya que estos dos grupos de compuestos son más reactivos hacia la sustitución nucleofílica que los ácidos carboxílicos; cuando se utilizan cloruros de ácidos se puede agregar piridina en la mezcla de reacción para eliminar el HCl que se forma durante la reacción. Otro método para la síntesis de ésteres es la transesterificación en donde se lleva a cabo el intercambio de la porción alcohólica de un éster y otro alcohol. Este método requiere de un medio ácido o bien uno básico y ya que la reacción es reversible, se debe emplear un exceso de alcohol.^{35,36}

El carboxilato de 2,6-dimetil piridina (**1.1**) es un compuesto comercialmente disponible, sin embargo, se sabe que la síntesis de ésteres requieren de tiempos de reacción cortos y generalmente se obtienen en buen rendimiento, por esta razón se procedió a sintetizarlo. Se hizo reaccionar el ácido 2,6-piridindicarboxílico (**1**) con metanol en presencia de ácido clorhídrico (Esquema 1), después de 8 horas de reflujo se obtuvo el éster **1.1** con un rendimiento de 99%.



Esquema 1

Una vez sintetizado y caracterizado el compuesto **1.1** se procedió a sintetizar los compuestos **2.1-2.3** haciendo reaccionar el carboxilato de 2,6-dimetil piridina (**1.1**) con el correspondiente organolitiado o reactivo de Grignard (Esquema 2). Los compuestos **2.1** y **2.2** se caracterizaron totalmente. El compuesto **2.3** se encuentra descrito previamente en la literatura,³⁶ los datos físicos y espectroscópicos del compuesto sintetizado están de acuerdo con los descritos.



Esquema 2

La espectrometría de masas de **2.1** y **2.2** mostró los iones moleculares $m/z = 195$ y 443 que corresponden a la masa molecular de cada uno de los compuestos.

El compuesto **2.1** es un sólido blanco con punto de fusión $94-95^\circ\text{C}$. El espectro de RMN de ^1H (Figura 1) muestra una señal simple para los grupos metilo, mientras que en la región aromática se observa una señal doble y una triple que corresponden a los hidrógenos H-3 y H-4 del anillo de la piridina.

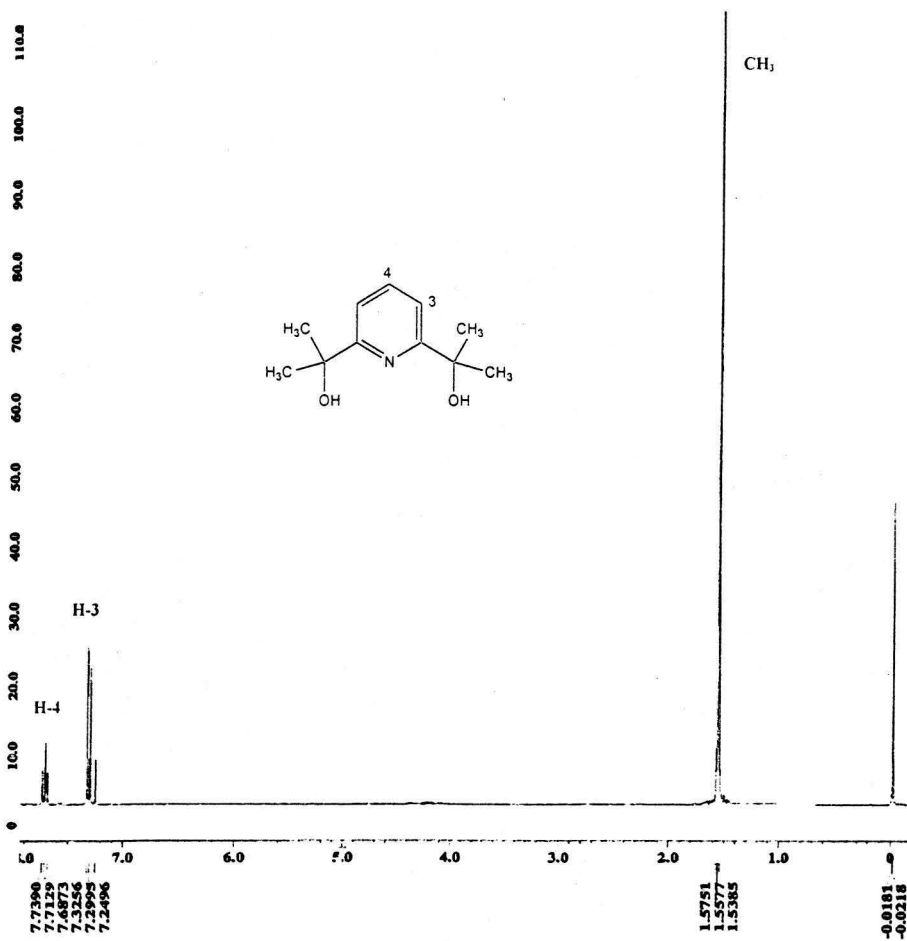


Figura 1. Espectro de RMN de ^1H (300MHz, CDCl_3) para el compuesto 2.1

El espectro de RMN ^{13}C de **2.1** (Figura 2) presenta señales en 30.6 y 72.3 ppm que corresponden al carbono del grupo metilo y al carbono cuaternario C-1, base del alcohol; en tanto que los carbonos del anillo de la piridina C-3, C-4 y C-2 aparecen en 116.8 , 138.1 y 160 ppm, respectivamente.

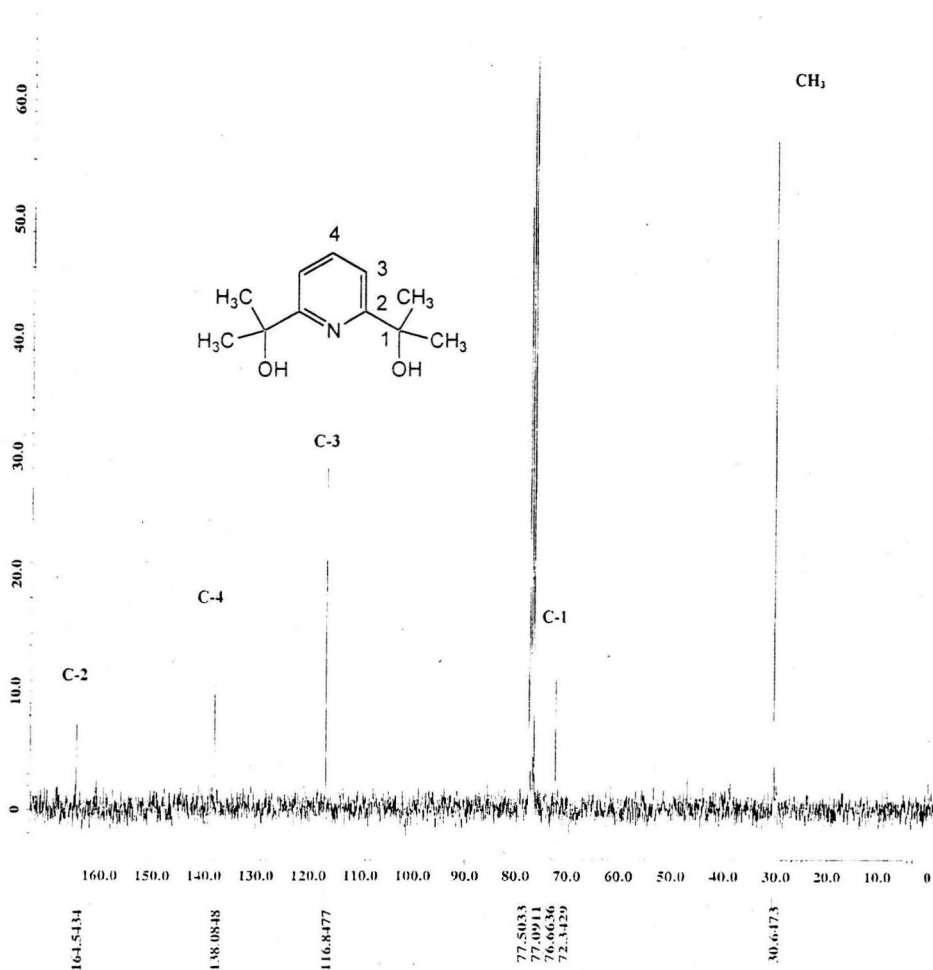


Figura 2. Espectro de RMN de ^{13}C (75.412 MHz, CDCl_3) para el compuesto **2.1**

El compuesto **2.2** se obtuvo como un sólido blanco con punto de fusión de 124-128°C. En el espectro de RMN de ^1H (Figura 3) se observa una señal doble y una triple que corresponde a los protones H-3 y H-4 del anillo de la piridina, en la región de 7.23-7.30 ppm aparece una señal múltiple que se asignó a los hidrógenos de los anillos aromáticos base del carbono C-1.

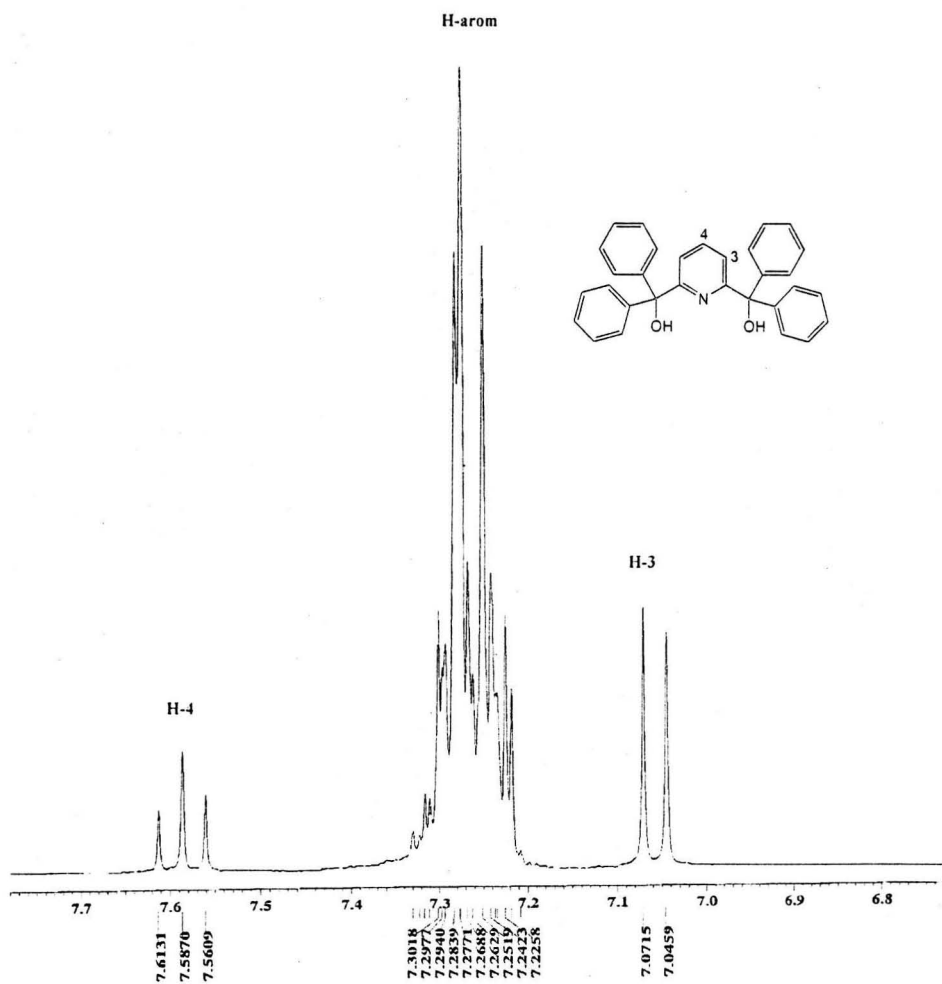


Figura 3. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) para el compuesto **2.2**

En la figura 4 se muestra el espectro de RMN de ^{13}C para **2.2**. La señal de 81.4 ppm se asignó al carbono C-1, mientras que las correspondientes a los carbonos C-3, C-4 y C-2 del anillo piridínico aparecen en 121.6, 137.1 y 162.5 ppm, respectivamente. También se aprecian las señales correspondientes a los anillos aromáticos (*Co*, *Cm*, *Cp*).

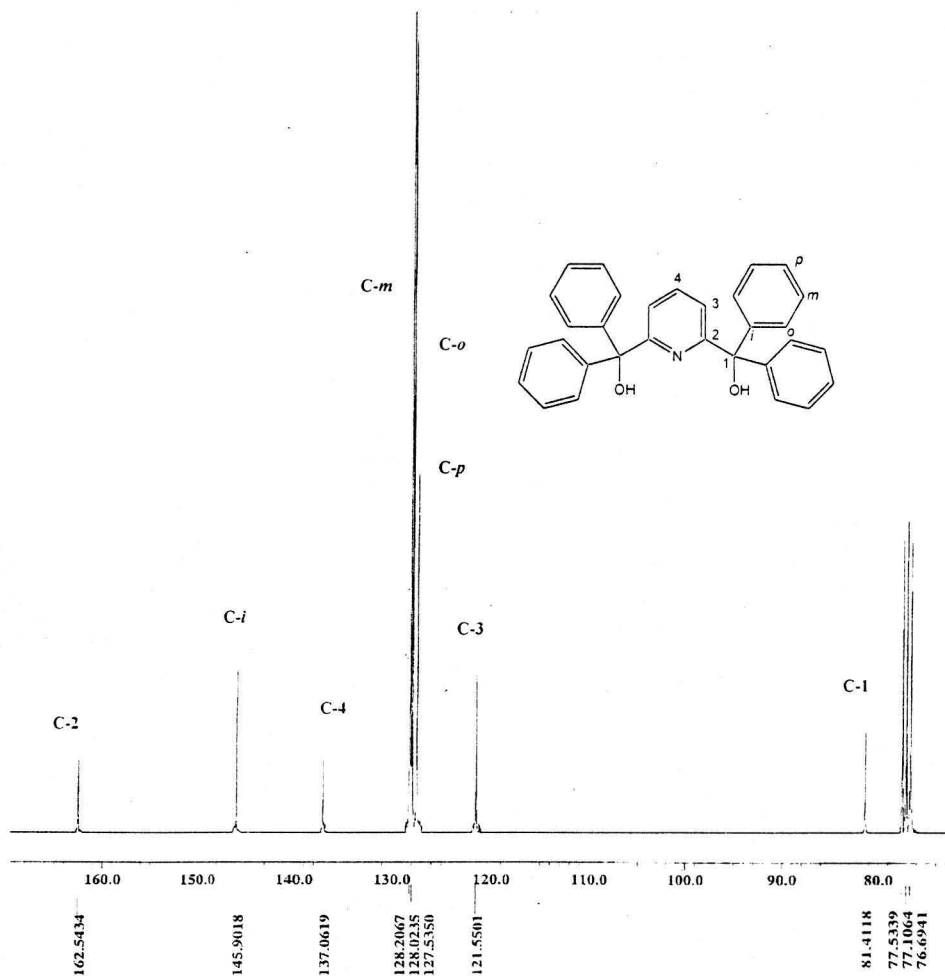
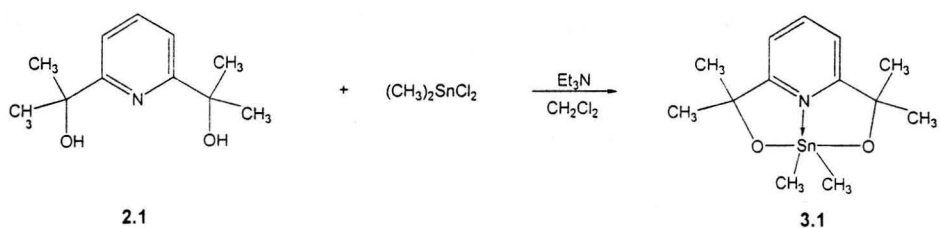


Figura 4. Espectro de RMN ^{13}C (75.412 MHz, CDCl_3) para el compuesto **2.2**

Una vez sintetizados y caracterizados los ligantes, se procedió a preparar los correspondientes complejos **3.1-3.3**, para lo cual se hicieron reaccionar los ligantes **2.1-2.3** con diclorodimetilestano, en presencia de Et_3N y utilizando cloruro de metileno como disolvente, tal como se describe a continuación.

2,2,4,4,6,6-Hexametil-3,5-dioxa-11-aza-4-estana-biciclo[5.3.1]undeca-1-(10),7(11),8-trieno. (3.1)



Esquema 3

El complejo **3.1** se obtuvo como un sólido amarillo con punto de fusión de 163-164°C. La espectrometría de masas se realizó por el método FAB^+ mostrando el ion molecular $m/z = 344$ ($\text{M}+1$), que corresponde a la masa esperada para el complejo **3.1** (Figura 5), además se detectó el ion $m/z = 328$ que corresponde tanto al fragmento $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}-2,6-(\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O})(\text{CCH}_3\text{O})\text{Sn}(\text{CH}_3)_2^+$ como al fragmento $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}-2,6-(\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O})_2\text{SnCH}_3^+$ sin embargo, la ruptura sobre el átomo de carbono alquil-sustituido es favorecida³⁷ debido a la estabilidad del carbocatión formado. También se observa el ion $m/z = 254$ que corresponde al fragmento $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}-2,6-(\text{CO})_2\text{Sn}^+$. El patrón de fragmentación encontrado es similar al de compuestos análogos reportados en la literatura^{32,33}.

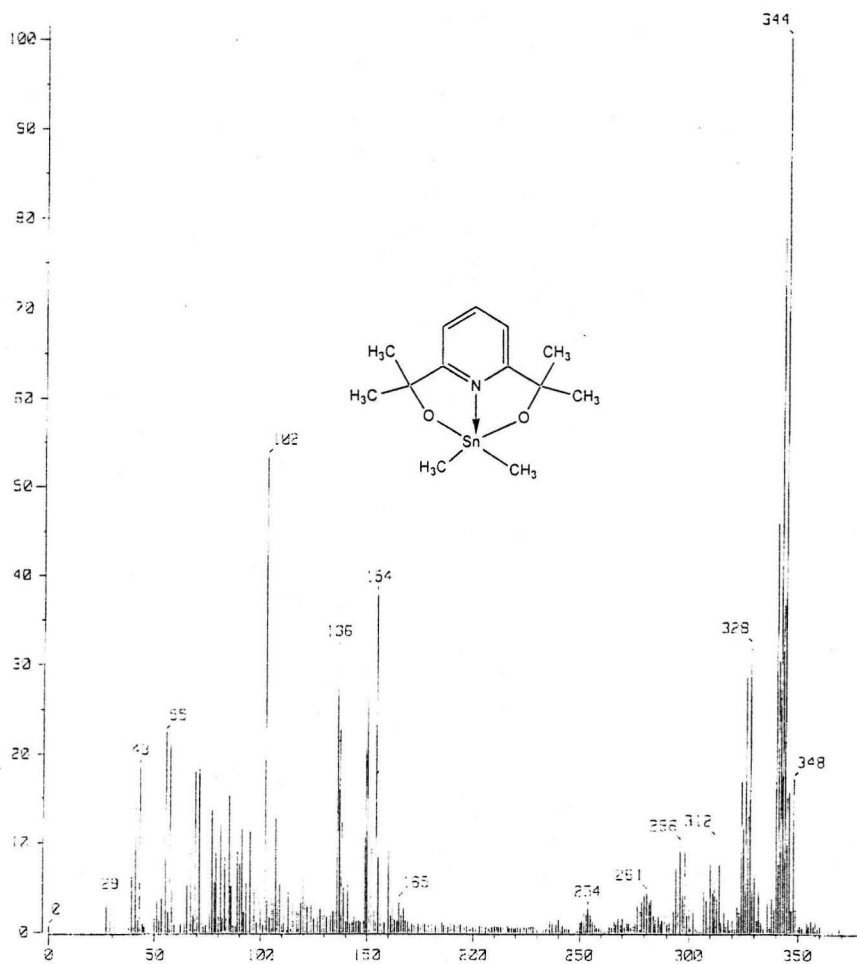


Figura 5. Espectro de masas (FAB⁺) para el compuesto 3.1.

En el espectro de RMN de ^1H (Figura 6), la señal simple que aparece en 0.52 ppm corresponde a los protones del grupo metilo unido al átomo de estaño. Adicionalmente se observan dos señales satélites dobles las cuales se deben al acoplamiento del ^1H - ^{119}Sn y ^1H - ^{117}Sn . Se conoce que la magnitud de la constante de acoplamiento spin-spin $^2J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ está relacionado con el número de coordinación en compuestos dimetilestano (IV). Para complejos pentacoordinados los valores de estas constantes oscilan entre 64-79 Hz.^{38, 39} El valor de la $^2J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ calculado para el 3.1 es de 74.9 Hz, por lo que de acuerdo a lo anteriormente expuesto, se podría esperar que el complejo en solución presente una estructura pentacoordinada.

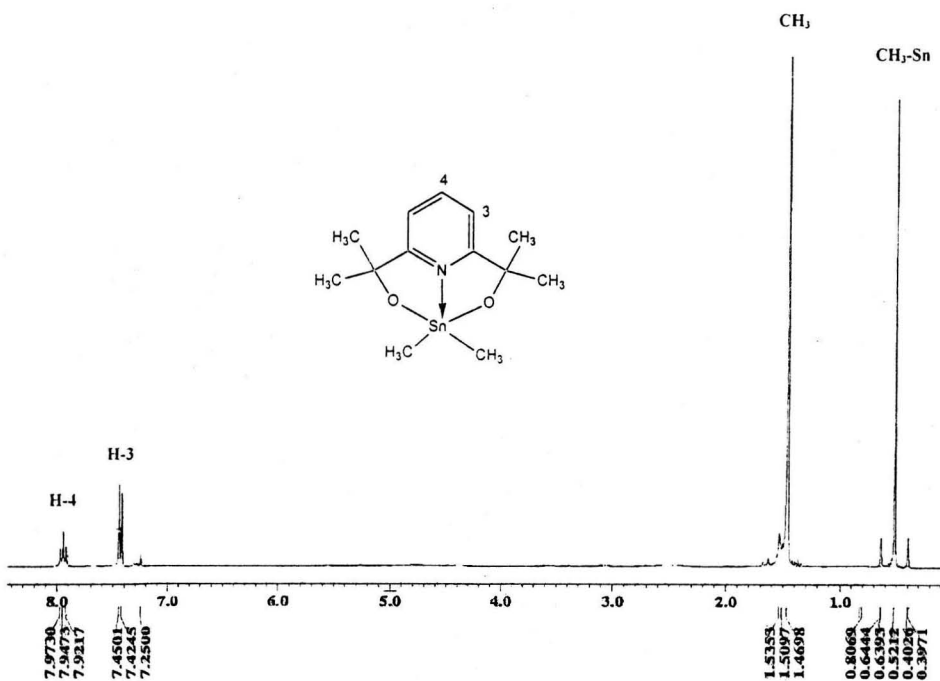


Figura 6. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) para el compuesto 3.1

En el espectro de RMN de ^{13}C (Figura 7) del compuesto **3.1** se puede observar para algunas señales las satélites debido al acoplamiento del ^{119}Sn y ^{117}Sn con el ^{13}C , lo cual evidencia la formación del complejo de estaño. La señal en 1.0 ppm se asignó a los grupos metilo unidos al átomo de estaño las cuales presentan acoplamiento con el estaño $J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})=600, 627$ Hz, mientras que la señal del carbono cuaternario aparece en 70.9 ppm y también presenta acoplamiento con el estaño $^2J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})= 34.6$ Hz. Las señales en 166.2 y 118.5 ppm corresponden a los carbonos C-2 y C-3 del anillo de la piridina y también presentan acoplamiento con el átomo de estaño $J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})=57.7$ Hz y $J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})=19.6$ Hz. Las señales para los carbonos del anillo de la piridina se desplazan ($\Delta\delta=-3$) a menor frecuencia con respecto al ligante **2.1**, lo cual puede atribuirse a la presencia del enlace de coordinación $\text{N}\rightarrow\text{Sn}$.

La RMN es una herramienta muy importante y útil, que permite conocer con alto grado de exactitud algunos aspectos estructurales de compuestos en solución. Recientemente, se ha demostrado que la magnitud de la constante de acoplamiento $J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$, depende linealmente del ángulo de enlace Me-Sn-Me para compuestos tetra- y trimetilestano(IV) tetra-, penta-, y hexacoordinados. Esta relación lineal está dada por la ecuación 1:

$$J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 11.4\theta - 875 \quad (1)$$

en donde θ es el ángulo Me-Sn-Me, por tanto conociendo la constante de acoplamiento podemos conocer el ángulo de enlace y en consecuencia podemos predecir la estructura de compuestos en solución.³⁸

Utilizando la ecuación descrita anteriormente y con el valor de la constante de acoplamiento $J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})= 627.7$ Hz de **3.1** se calculó el ángulo de enlace C-Sn-C de 126.4° .

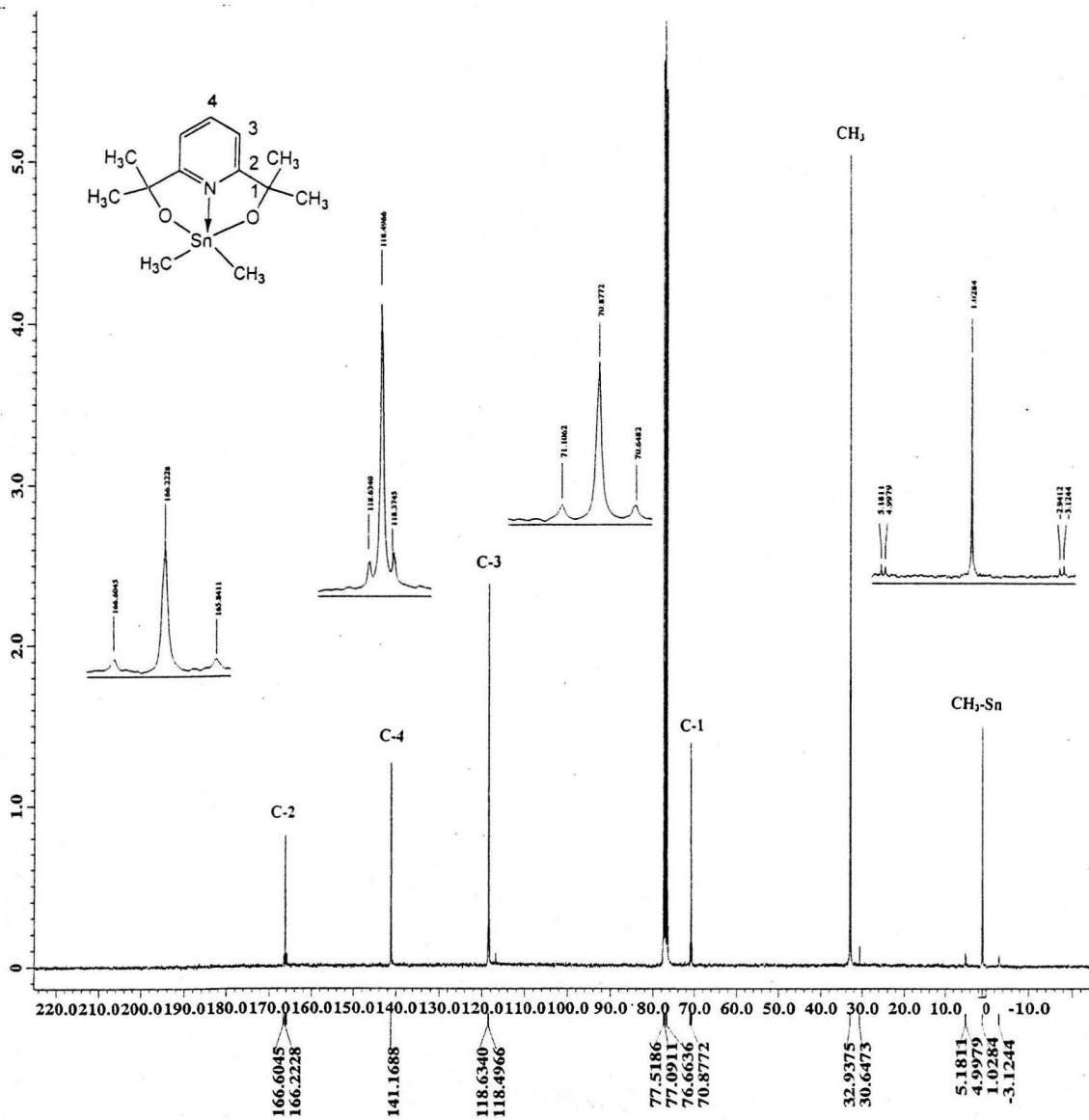


Figura 7. Espectro de RMN de ^{13}C (75.58 MHz, CDCl_3) para el compuesto 3.1

El espectro de RMN ^{119}Sn de **3.1** muestra un desplazamiento químico en -95.0 ppm, el cual se encuentra dentro del intervalo de los valores descritos para compuestos que contienen una coordinación intramolecular $\text{N}\rightarrow\text{Sn}$.³² Este dato junto con el valor de la constante de acoplamiento spin-spin $J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ nos ayudaron a establecer que el compuesto **3.1** presenta una geometría pentacoordinada en solución. (Figura 8).

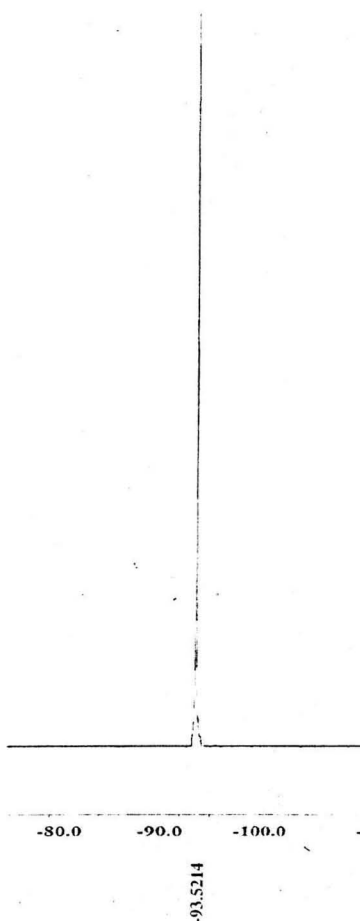
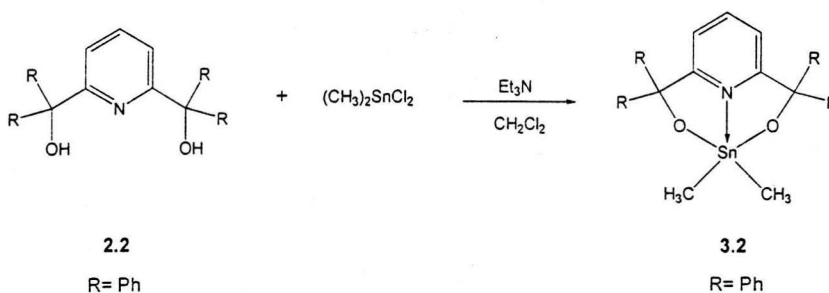


Figura 8. Espectro de RMN de ^{119}Sn (112.06 MHz, CDCl_3) para el compuesto **3.1**

4,4-Dimetil-2,2,6,6,-tetrafinil-3,5-dioxa-11-aza-4-estana-biciclo[5.3.1]undeca-7(11),8-trieno. (3.2)

El compuesto **3.2** se preparó por reacción del ligante **2.2** con diclorodimetilestano y trietilamina utilizando cloruro de metileno como disolvente (Esquema 4). El complejo **3.2** aisló como un sólido blanco con punto de fusión de 213 °C.



Esquema 4

La espectrometría de masas obtenida por el método de FAB⁺ (Figura 9) mostró el ion molecular $m/z = 592$ (M+1) que corresponde a la masa molecular esperada para **3.2**. Adicionalmente, se lograron detectar los siguientes iones m/z (%) = 514(45), 576(15) que corresponden a los fragmentos $C_5H_3N-2,6-(C(Ph)_2O)(CPhO)Sn(Ph)_2^+$ y $C_5H_3N-2,6-(C(Ph)_2O)_2SnCH_3^+$. Dado que el ion $m/z = 514$ es más abundante se sugiere que la ruptura del enlace C-Ph es más lábil que Sn-CH₃.

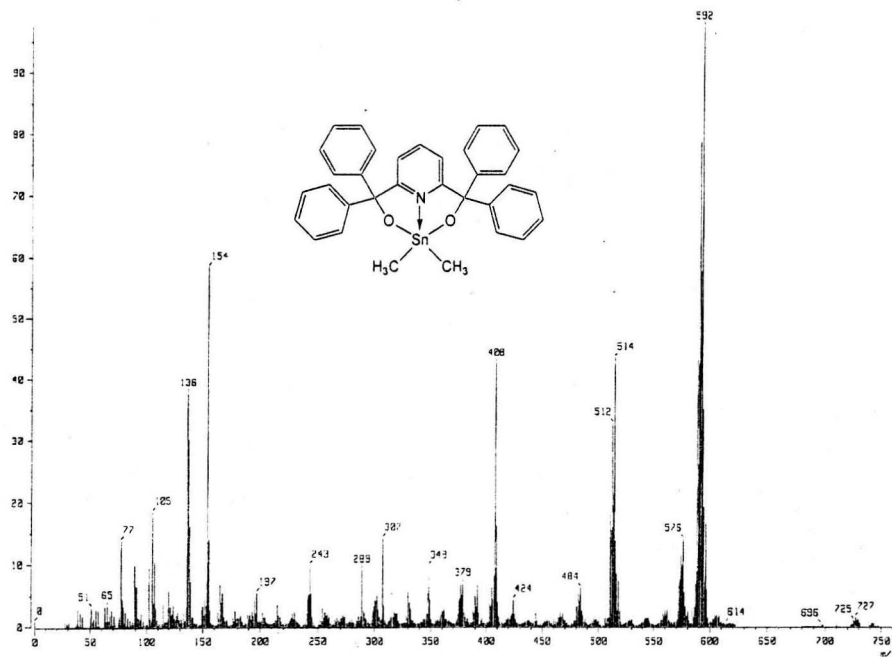


Figura 9. Espectro de masas (FAB⁺) para el compuesto 3.2

La RMN de ^1H de **3.2** (Figura 10) muestra una señal en 0.35 ppm que corresponde a los hidrógenos de los metilos unidos al átomo de estaño, también puede observarse las satélites debido al acoplamiento ^1H - ^{119}Sn y ^1H - ^{117}Sn ($J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn})=75.0\text{ Hz}$ y $^2J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn})=71.7\text{ Hz}$ estos datos son muy similares a los descritos para **3.1** por lo que también se esperaría una estructura pentacoordinada para **3.2**.

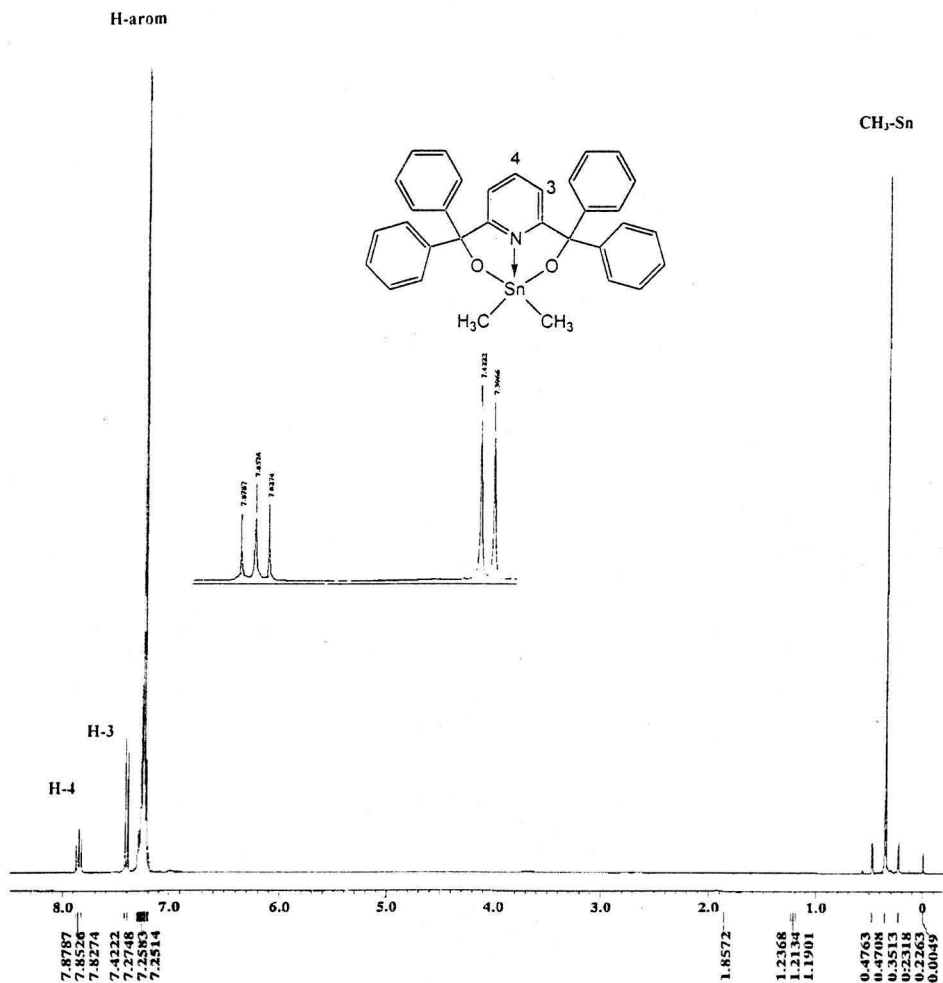


Figura 10. Espectro de RMN de ^1H (300Mhz, CDCl_3) para el compuesto **3.2**

De igual manera que para **3.1** en el espectro de RMN de ^{13}C (Figura 11) se aprecia para algunas señales las satélites debido al acoplamiento del ^{119}Sn y ^{117}Sn con el ^{13}C . La señal en 0.17 ppm corresponde al carbono de los grupos metilo unidos al átomo de estaño, y con los datos obtenidos de la satélites se obtuvieron los valores de las constantes de acoplamiento $J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})=596.5, 623.0$ Hz. En 81.5 ppm aparece la señal que corresponde al carbono cuaternario C-1 y también presenta acoplamiento con el estaño $^2J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})= 33.5$ Hz. Los carbonos C-2 y C-3 aparecen en 163.2 ppm $J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})=48.5$ Hz y 123.0 ppm $J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})=18.5$ Hz respectivamente. Utilizando la ecuación 1 se calculó para el compuesto **3.2** un ángulo de enlace C-Sn-C de 125.6° . Los carbonos del anillo de la piridina de **3.2** se desplazan ($\Delta\delta\sim 3$) a menor frecuencia con respecto al ligante **2.2** el mismo comportamiento se observó para **3.1**.

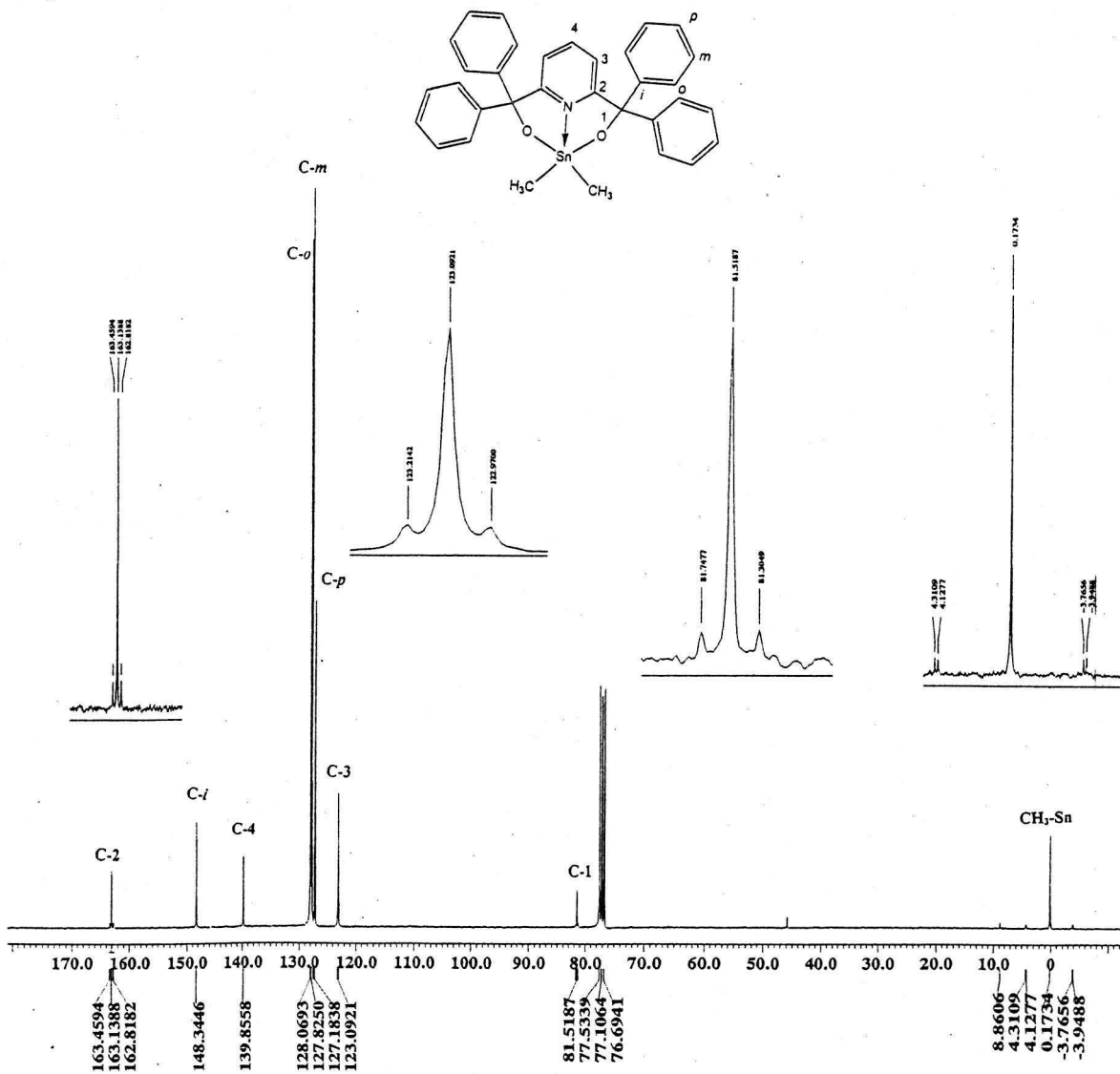


Figura 11. espectro de RMN de ¹³C (75.58 MHz, CDCl₃) para el compuesto 3.2

El espectro de RMN de ^{119}Sn de **3.2** (Figura 12) muestra una señal en -93 ppm, el desplazamiento observado es muy similar al encontrado para **3.1** por lo que se sugiere una geometría pentacoordinada. El valor de la constante de acoplamiento spin-spin $^2J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})=75.0$ Hz confirman la geometría propuesta.

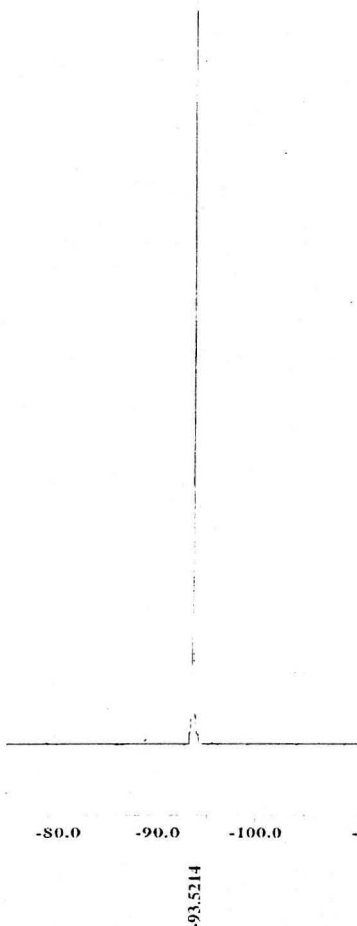


Figura 12. Espectro de RMN de ^{119}Sn para el compuesto **3.2**

El compuesto **3.2** cristalizó en una solución de acetato de etilo/hexano obteniéndose cristales adecuados para realizar el análisis por difracción de rayos-X; la estructura molecular se presenta en la Figura 13, los datos cristalográficos se presentan en la tabla 1 y las distancias de enlace y ángulos selectos se muestran en la tabla 2.

Tabla 1

Datos cristalográficos para los compuestos 3.2 y 3.3.

	3.2	3.3
Fórmula	C ₃₃ H ₂₉ NO ₂ Sn	C ₄₉ H ₆₁ NO ₂ Sn·0.5 AcOEt
Peso Fórmula (g mol ⁻¹)	590.26	858.73
Tamaño del Cristal (mm)	0.262x0.214x0.133	0.211x0.116x0.056
Color	incoloro	incoloro
Sistema Cristalino	Monoclinico	Triclinico
Grupo Espacial	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	8.613(1)	10.208(1)
<i>b</i> (Å)	13.740 (1)	15.438(1)
<i>c</i> (Å)	11.849(1)	15.466(3)
<i>α</i> (°)	90	83.041(2)
<i>β</i> (°)	90.732(1)	74.211(2)
<i>γ</i> (°)	90	85.538(2)
<i>V</i> (Å ³)	1402.1(1)	2325.5(3)
<i>Z</i>	2	2
D _{calc.} (g cm ³)	1.398	1.226
No. de reflexiones colectadas	11566	26758
No. de reflexiones independientes (<i>R</i> _{int})	4935(0.0358)	8200(0.0876)
No. de reflexiones observadas	4935	8200
No. de parametros	336	494
<i>R</i> ^a	0.034	0.0622
<i>R</i> _w ^b	0.0516	0.0825
GOF	1.097	1.114

a) $R = \sum ||F_o| - F_c| / \sum |F_o|$, b) $R_w(F_o)^2 = [\sum (F_o^2 - F_c^2)] / (\sum w F_o^2)^{1/2}$

La figura 13, muestra que el átomo de estaño es pentacoordinado y la geometría alrededor de este podría considerarse una bipirámide trigonal distorsionada, con los átomos de carbono y nitrógeno ocupando la posición ecuatorial y los átomos de oxígeno la posición apical. El ángulo de enlace de C(9)-Sn-C(8) es de $121.8^\circ(2)$ el cual explica la geometría propuesta. Sin embargo, es importante notar que el ángulo de enlace O-Sn-O es de $138.2(4)$ el cual está extremadamente desviado del ángulo ideal 180° para la geometría de bipirámide trigonal, esto puede deberse a la tensión anular en el anillo formado. Es importante notar que el ángulo de enlace C-Sn-C 125.6° , calculado utilizando los datos obtenidos de RMN en solución son muy cercanos a los valores encontrados en estado sólido. Por otro lado la distancia de enlace N→Sn es de $2.209(3)\text{Å}$ la cual es ligeramente más corta que la encontrada en compuestos de estaño penta y heptacoordinados.^{21,27-29}

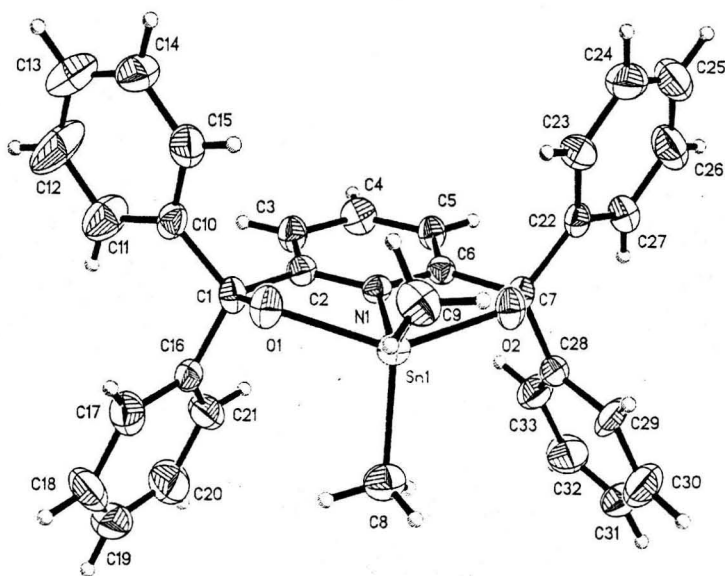


Figura 13. Estructura de rayos X para el compuesto 3.2

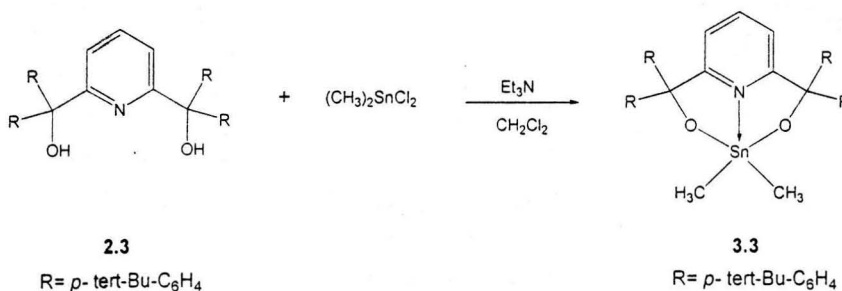
Tabla 2

Longitudes (Å) y Ángulos de enlace (°) selectos para 3.2

Longitudes de Enlace	Ángulos de Enlace	Longitudes de Enlace	Ángulos de Enlace
Sn(1)-O(1) 2.056(3)	O(1)-Sn-O(2) 138.5(1)	N(1)-C(6) 1.333(5)	C(9)-Sn-N(1) 135.5(2)
Sn(1)-O(2) 2.073(3)	O(1)-Sn-C(9) 95.3(2)	C(1)-C(2) 1.537(6)	C(8)-Sn-N(1) 102.6(2)
Sn(1)-C(9) 2.092(4)	O(2)-Sn-C(9) 92.1(2)	C(6)-C(7) 1.552(5)	C(1)-O(1)-Sn 120.1(2)
Sn(1)-C(8) 2.103(4)	O(1)-Sn-C(8) 104.0(2)		C(7)-O(2)-Sn 121.1(2)
Sn(1)-N(1) 2.209(3)	O(2)-Sn-C(8) 106.4(2)		C(2)-N(1)-C(6) 123.3(4)
O(1)-C(1) 1.382(4)	C(9)-Sn-C(8) 121.8(2)		C(2)-N(1)-Sn 118.0(3)
O(2)-C(7) 1.390(3)	O(1)-Sn-N(1) 73.2(1)		C(6)-N(1)-Sn 118.5(3)
N(1)-C(2) 1.325(5)	O(2)-Sn-N(1) 73.2(1)		

2,2,6,6-Tetrakis-(4-tert-butil-fenil)-4,4-dimetil-3,5-dioxa-11-aza-4-estana-biciclo[5.3.1]undeca+1(10),7(11),8-trieno. (3.3)

El compuesto **3.3** se preparo utilizando la misma metodología que para **3.1** y **3.2** como se muestra en el esquema 5.



Esquema 5

La espectrometría de masas se realizó por el método de FAB^+ , mostrando el ion molecular $m/z=816$ ($M+1$) que corresponde a la masa molecular de **3.3** como se muestra en la figura 14. El patrón de fragmentación es muy similar al encontrado en los compuestos **3.1**, **3.2** y se observaron los siguientes fragmentos m/z (%)=800 (28) para el ion $C_5H_3N-2,6-(C(p\text{-tert-Bu-Ph})_2O)_2Sn(CH_3)^+$, el cual es menos abundante que el ion m/z (%)=682 (77) que corresponde al fragmento $C_5H_3N-2,6-(C(Ph-p\text{-tert-Bu})_2O)_2(Ph-p\text{-tert-Bu})Sn(CH_3)_2^+$ lo cual confirma que la ruptura del enlace C-Ph-*tert*-Bu es favorecido sobre Sn-CH₃, también se observó el ion $m/z=253$ para $C_5H_3N-2,6-(CO)_2Sn(CH_3)_2^+$.

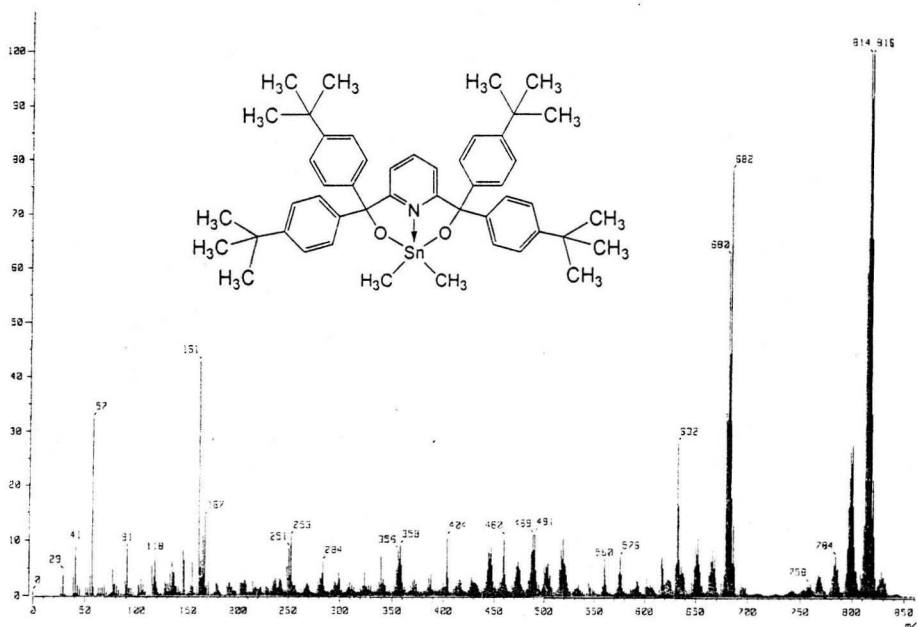


Figura 14. Espectro de masas (FAB^+) para el compuesto **3.3**

La RMN de ^1H de **3.3** (Figura 15) muestra una señal en 0.36 ppm que corresponde al metilo unido al átomo de estaño, para esta señal también se observaron las satélites debidas al acoplamiento $^{119/117}\text{Sn}-^1\text{H}$ $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 72 \text{ Hz}$ y $^2\text{J}(^{117}\text{Sn}-^1\text{H}) = 74.9 \text{ Hz}$. El valor de la constante de acoplamiento $^2\text{J}^{119}\text{Sn}-^1\text{H}$ se encuentran dentro del intervalo esperado para una geometría pentacoordinada. En la región aromática se observa una señal doble y triple que corresponden a los protones del anillo de la piridina, un sistema AA'BB' que corresponde a los protones de los anillos aromáticos.

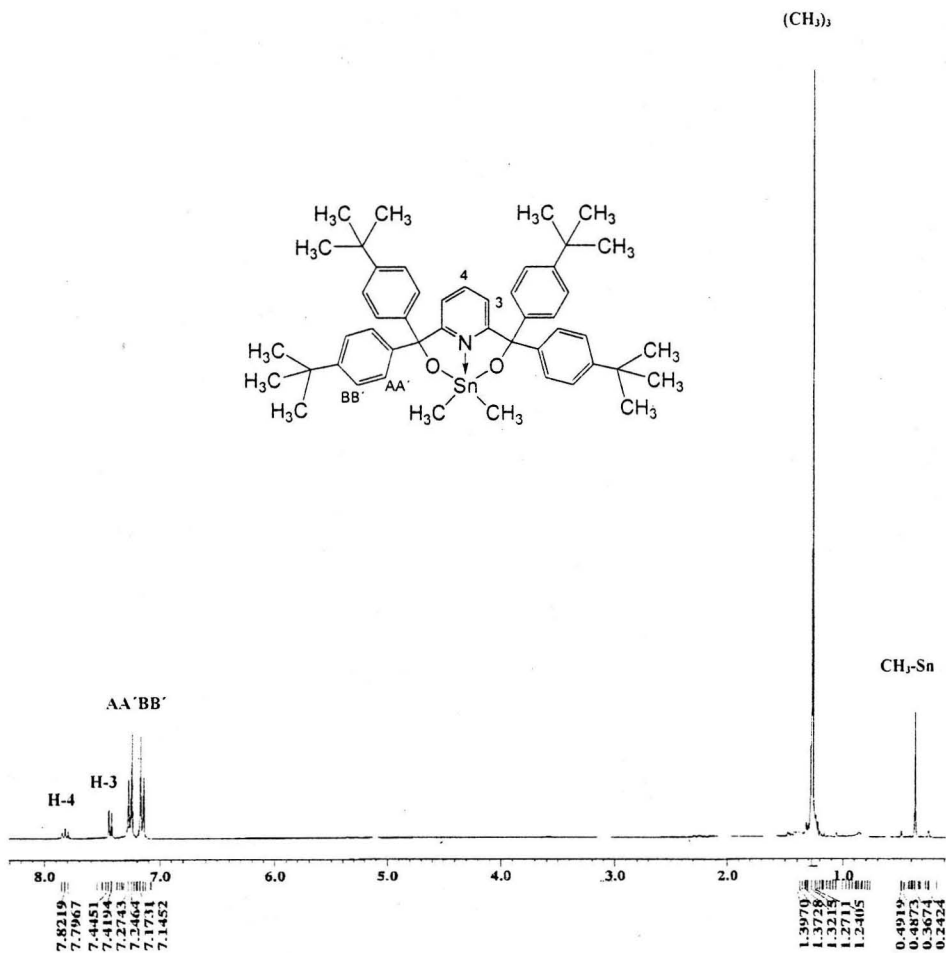


Figura 15. Espectro de RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃) para el compuesto 3.3.

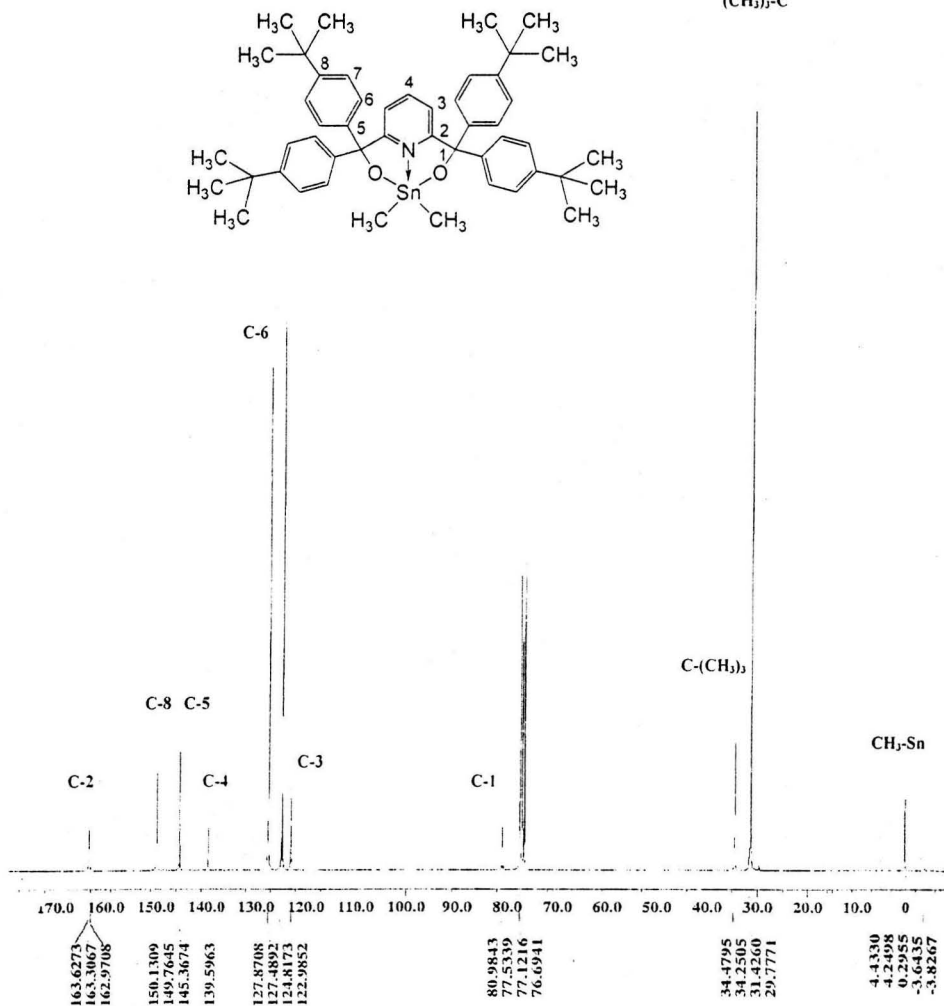


Figura 16. Espectro de RMN de ¹³C (75.58 MHz, CDCl₃) para el compuesto 3.3

El espectro de RMN de ¹³C de 3.3 (Figura 16) también se observa para algunos carbonos las satélites debidas al acoplamiento ^{119/117}Sn y ¹³C. La señal en 0.28 ppm corresponde a los grupos metilo unidos al átomo de estaño ¹J(¹¹⁹Sn-¹³C)= 624.2 Hz. Con el valor de la constante de acoplamiento se calculo un ángulo de enlace C-Sn-C de 125.8°.

Las señales de 81.0 ppm $J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})=33.5$ Hz 163.3 ppm $J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})=49.6$ Hz y 122.7 ppm $J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})=20.8$ Hz ppm corresponden a los carbonos C-1, C-2 y C-3 respectivamente.

En el espectro de RMN de ^{119}Sn (Figura 17) se puede observar la señal en -93.8 ppm, este desplazamiento es similar a los encontrados para 3.1 y 3.2 por lo que se puede esperar un enlace de coordinación intramolecular $\text{N}\rightarrow\text{Sn}$.

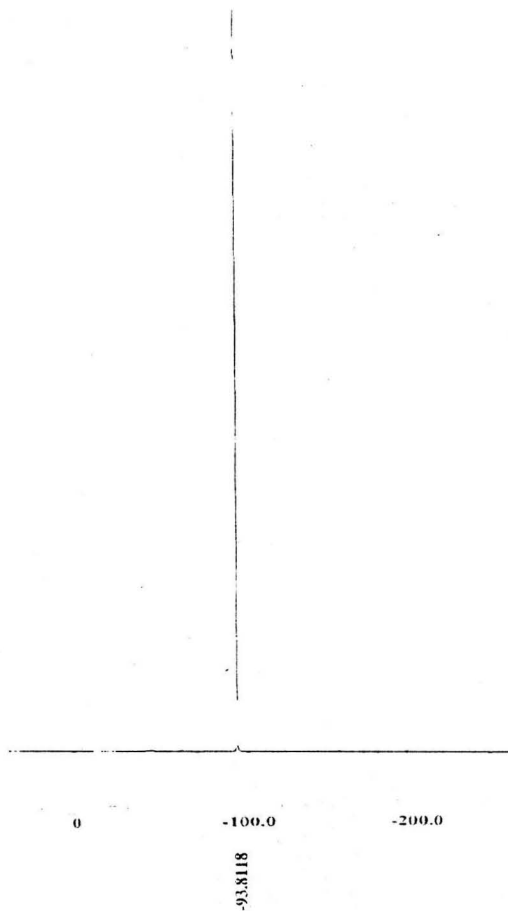


Figura 17. Espectro de RMN de ^{119}Sn para el compuesto 3.3

El análisis de difracción de rayos-X del compuesto 3.3 (figura 18) confirmó su estructura. En las tablas 1 y 3 se encuentra los datos del cristal y algunas longitudes y ángulos de enlace. La molécula presenta geometría de bipiramide trigonal distorsionada. El ángulo de enlace C-Sn-C es de $123.7^\circ(2)$ similar al calculado por RMN 125.8° . El ángulo de enlace O-Sn-O es de $140.6^\circ(1)$ el cual esta extremadamente desviado del ángulo ideal de 180° para la geometría de bipiramide trigonal, esto puede deberse a la tensión anular en el anillo formado. La distancia de enlace N→Sn es de $2.204(3)\text{Å}$ muy similar a la descrita para 3.2.

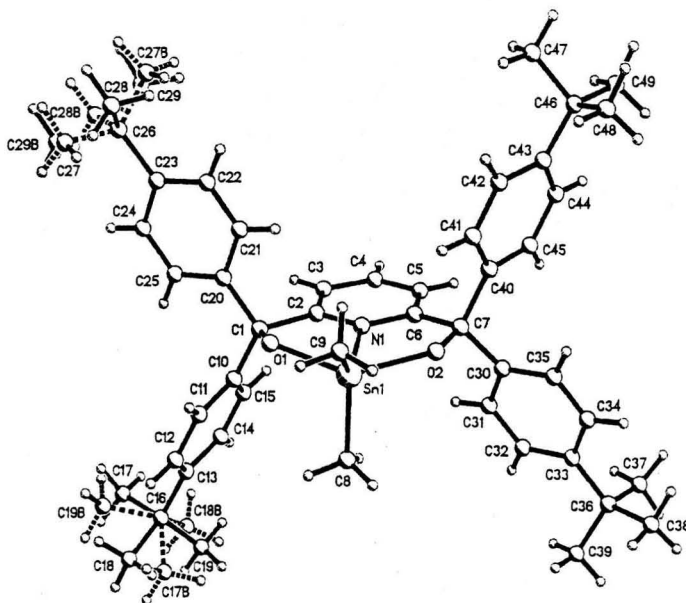


Figura 18. Estructura de rayos X para el compuesto 3.3

Tabla 3
Longitudes (Å) y Ángulos de enlace (°) selectos para 3.3

<i>Longitudes de Enlace</i>	<i>Ángulos de Enlace</i>	<i>Longitudes de Enlace</i>	<i>Ángulos de Enlace</i>
Sn(1)-O(1) 2.036(3)	O(1)-Sn-O(2) 140.6(1)	N(1)-C(6) 1.343(5)	C(9)-Sn-N(1) 134.7(2)
Sn(1)-O(2) 2.028(3)	O(1)-Sn-C(9) 94.1(2)	C(1)-C(2) 1.563(6)	C(8)-Sn-N(1) 101.6(2)
Sn(1)-C(9) 2.104(5)	O(2)-Sn-C(9) 93.6(2)	C(6)-C(7) 1.530(7)	C(1)-O(1)-Sn 121.6(3)
Sn(1)-C(8) 2.095(5)	O(1)-Sn-C(8) 103.3(2)		C(7)-O(2)-Sn 123.7(3)
Sn(1)-N(1) 2.204(4)	O(2)-Sn-C(8) 104.2(2)		C(2)-N(1)-C(6) 124.3(5)
O(1)-C(1) 1.405(5)	C(9)-Sn-C(8) 123.7(2)		C(2)-N(1)-Sn 117.3(4)
O(2)-C(7) 1.412(5)	O(1)-Sn-N(1) 73.7(1)		C(6)-N(1)-Sn 118.4(4)
N(1)-C(2) 1.339(6)	O(2)-Sn-N(1) 73.6(1)		

Con el propósito de obtener mayor información estructural en estado sólido de nuestros compuestos, recurrimos a estudios de espectroscopia de Mössbauer (Figura 19). Los parámetros involucrados se presentan en la tabla 4.

El espectro de Mössbauer de los compuestos **3.1-3.3** se observa una señal doble con valores de IS (Desplazamiento Isómero) de 0.894 a 0.977 mm s⁻¹, y QS (Desplazamiento Cuadrupolar) de 1.844 a 2.026 mm s⁻¹. Estos valores corresponden a compuestos de estaño pentacoordinados.^{33, 40} La diferencias observadas en IS y QS para los compuestos son despreciables, lo que indica que los complejos **3.1-3.3** poseen la misma geometría la cual corresponde a una bipirámide trigonal distorsionada como se observo en el análisis de difracción de rayos-X.

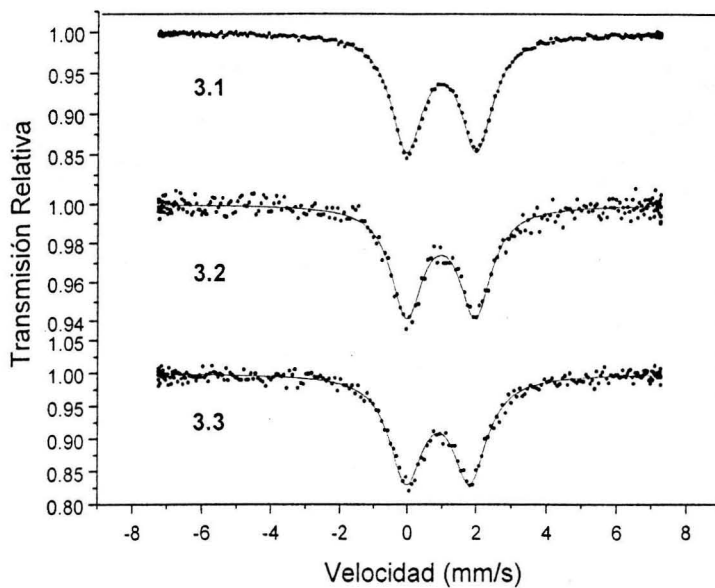


Figura 19. Espectro de Mössbauer para los compuestos 3.1, 3.2 y 3.3.

Tabla 4

Parametros de Mössbauer de 3.1-3.3

Compuesto	IS ^a (mm/s)	QS (mm/s)	$\Gamma_1; \Gamma_2$; ^b (mm/s)
3.1	0.894 ± 0.008	1.844 ± 0.014	1.187 ± 0.023
3.2	0.977 ± 0.002	2.026 ± 0.003	1.112 ± 0.005
3.3	0.968 ± 0.011	1.989 ± 0.006	1.110 ± 0.033

^a Desplazamiento isómero relativo a Ba^{119m}SnO₃

^b Ancho a la mitad de la altura de los picos de resonancia

V. CONCLUSIONES

V. CONCLUSIONES.

- ♣ Se logró satisfactoriamente la síntesis de tres ligantes de tipo piridina con sustituyentes en las posiciones 2 y 6.
- ♣ Se obtuvieron selectivamente tres complejos monoméricos de estaño por reacción de los ligantes sintetizados con diclorodimetilestaño, mismos que se caracterizaron por espectrometría de masas, RMN de ^1H , ^{13}C , ^{119}Sn y Mössbauer, además para los compuestos **3.2** y **3.3** se realizó el análisis por difracción de rayos-X.
- ♣ La RMN de ^1H y ^{13}C y las constantes de acoplamiento $J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ y $J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ de los compuestos **3.1-3.3** nos ayudaron a establecer que en todos los casos, la geometría alrededor del átomo de estaño es pentacoordinada. La RMN de ^{119}Sn sugiere la presencia de un enlace de coordinación intramolecular $\text{N}\rightarrow\text{Sn}$.
- ♣ Los complejos **3.1-3.3** presentan geometría de bipirámide trigonal distorsionada evidenciada por el análisis de difracción de rayos-X y espectroscopia de Mössbauer.
- ♣ El análisis de los datos de RMN, difracción de rayos X y Mössbauer sugiere una geometría pentacoordinada tanto en estado sólido como en solución.

VI. PARTE EXPERIMENTAL

VI. PARTE EXPERIMENTAL.

Los reactivos utilizados son productos comerciales de Aldrich Chemical Company. Todas las reacciones se realizaron en condiciones de atmósfera de nitrógeno, utilizando disolventes previamente secados : THF se destilo con Benzofenona y Sodio metálico en atmósfera de Argón; el CH_2Cl_2 se seco con carbonato de calcio y su posterior destilación.

La purificación de los ligantes se realizó mediante cromatografía en columna, utilizando gel de sílice como fase estacionaria y diferentes gradientes de Hexano-Acetato de etilo previamente destilados como eluyente.

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato MEL-TEMP II y no estan corregidos.

Los espectros de masas EM se determinaron en un aparato JEOL JMS-AX505HA utilizando la técnica de FAB^+ , los valores entre paréntesis indican la intensidad relativa al 100% del pico base y los datos están expresados en unidades de masa / carga (m/z)

Los espectros de RMN de ^1H , ^{13}C , ^{119}Sn se obtuvieron en un espectrómetro JEOL ECLIPSE de 300 MHz utilizando cloroformo deuterado como disolvente, los desplazamientos químicos (δ) están descritos en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (J) en Hertz (Hz). En el caso de RMN ^1H , las señales obtenidas se encuentran indicadas utilizando las abreviaturas de singulete (s), doblete (d), triplete (t) y multiplete (m), como corresponda.

Los estudios de cristalografía de rayos-X se realizaron en un difractor Siemens P4/PC. Las estructuras se resolvieron por métodos directos utilizando SHELXS-86 y los átomos diferentes de hidrógeno se refinaron anisotópicamente utilizando el programa SHELXL-97. Las distancias interatómicas están expresadas en Amstrongs (Å) y los ángulos en grados ($^\circ$), los números entre paréntesis corresponden a la desviación estándar de la ultima cifra significativa.

Los espectros de Mössbauer se colectaron a 10 K, el espectrómetro se operó en el modo de aceleración constante, con una fuente de rayos gama de $Ba^{119m}SnO_3$ 15 mCi (555 MBq) durante los experimentos la temperatura de la fuente fue se mantuvo a 295 K.

El desplazamiento isómero (IS) es relativo al $Ba^{119m}SnO_3$. Los espectros de absorción se adquirieron utilizando el procesaron utilizando el programa NORMOS.

2,6-bis(1-hidroxi-1-metil-etil)Piridina (2.1)

A una solución de 1.1g (5.75 mmol) de 2,6-dimetilcarboxilato de piridina en THF, en un matraz de bola, se le adicionaron 52 mL de MeLi 0.55M, la mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 24h, posteriormente se le adicionaron 20 mL de agua y se realizo una extracción con cloruro de metileno (3 x 30 mL) obteniendo un aceite café oscuro el cual se purifico en columna utilizando n-hexano/Acetato de etilo como eluyente obteniendo 1.52 g (60%) de cristales transparentes de **21.1**; pf 94-95 °C; RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.56(9H, s, CH_3), 7.30 (2H, d, $J=7.8$ Hz, H-3), 7.72(1H, t, $J=7.8$ Hz, H-4); RMN ^{13}C (75.412 MHz, $CDCl_3$) δ : 30.6 (CH_3), 72.3 (C-1), 116.8 (C-3), 138.1 (C-4), 164.5 (C-2); EM, m/z (%): 195 [M^+ ,(2)], 180 (42), 162 (100), 138 (17), 118 (24), 104 (14), 78 (10), 59(15), 43 (22), 31 (12).

2,6-bis(1-hidroxi-1,1-difenil-metil)Piridina (2.2)

El compuesto **2.2** se preparó de acuerdo a el procedimiento descrito en la literatura¹⁸. A una solución del reactivo de Grignard preparado de 4.3 mL (10.25 mmol) de bromobenceno y 1.20 g (40.98 mmol) de magnesio se le adicionaron 1.20 g (10.25 mmol) de 2,6-dimetildicarboxilato de piridina en THF. La mezcla de reacción se agito durante 6h. Posteriormente se le adiciono agua y se filtró a través de celita. La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 y después de la evaporación del disolvente se obtuvo un aceite café oscuro el cual se purificó en columna utilizando hexano/EtOAc 8:2 como eluyente obteniéndose un aceite amarillo el cual cristalizó de acetona para dar 2.87 g (63%) de cristales incoloros; pf 124-128°C; NMR 1H (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 7.06 (2H, d, $J=7.7$ Hz, H-3), 7.23-7.30(20H, m, arom), 7.59 (1H, t, $J=7.8$ Hz, H-4); ^{13}C NMR (75.412 MHz, $CDCl_3$) δ : 81.4 (C-1), 121.6

(C-3), 127.5(C-*p*), 128.0 (C-*o*), 128.2 (C-*m*), 137.1 (C-4), 145.9 (C-*i*), 162.5 (C-2); EM, *m/z* (%): 444 [$M^+ + 1$, (14.6)], 443 [M^+ , (42.3)], 425 (18.5), 407 (6.0), 348 (20.9), 243 (15.7), 167 (5.0), 105(12.9), 71 (8.3), 50 (53.7), 43 (100), 15 (7.6).

2,2,4,4,6,6-Hexametil-3,5-dioxa-11-aza-4-estana-biciclo[5.3.1]undeca-1-(10),7(11),8-trieno. (3.1)

A una solución de 0.216 g (1.1 mmol) de 2,6-bis(dimetilmetanol)piridina (2.1) en cloruro de metileno y 0.22 g (2.2 mmol) de Et_3N , se le adiciono 0.24 g (1.1 mmol) de diclorodimetilestaño. Después de 6 h a reflujo, se le adicionaron 10 mL de agua para remover Et_3NHCl , el disolvente se evaporó a presión reducida resultando un sólido amarillo, 0.205 g (54%); pf 163-164°C; NMR 1H (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.52 (6H, s, $^2J(^{119}Sn-^1H)=74.2$ Hz, $^2J(^{117}Sn-^1H)=71.0$ Hz, CH_3-Sn), 1.50 (12H, s, CH_3), 7.43 (2H,d, $J=7.7$, H-3), 7.95 (1H, t, H-4), RMN ^{13}C (75.58 MHz, $CDCl_3$) δ : 1.0 (CH_3-Sn , $J^{119}Sn-^{13}C=599.9$, $J^{119}Sn-^{13}C=627.7$ Hz), 32.9 (CH_3), 70.9 (C-1, $J^{119/117}Sn-^{13}C=34.6$ Hz), 118.5 (C-3, $J^{119/117}Sn-^{13}C=19.6$ Hz), 141.2 (C-4), 166.2 (C-2, $J^{119/117}Sn-^{13}C=57.7$ Hz); RMN ^{119}Sn (112.06 MHz, $CDCl_3$) δ : -95.0; EM (FAB) *m/z* (%); 344 [($M+H$) $^+$, (100)], 342 [($M^+ - 1$) (37)], 341 [($M^+ - 2$) (77)], 340 [($M^+ - 3$) (31)], 339 [($M^+ - 4$) (45)], 328 [($M^+ - CH_3$) (31)], 312 (11), 296 (11), 281 (5), 254(3), 102 (54), 55 (22), 43 (20), 29 (5).

4,4-Dimetil-2,2,6,6-tetrafinil-3,5-dioxa-11-aza-4-estana-biciclo[5.3.1]undeca-7(11),8-trieno. (3.2)

3.2 se preparó siguiendo la metodología descrita para 3.1 utilizando las siguientes cantidades: 0.5 g (1.128 mmol) de 2,6-bis(difenilmetanol)piridina (2.2), 0.247 g (1.128 mmol)de diclorodimetilestaño en presencia de 0.228 g (2.258 mmol) de Et_3N , después de 4 h a reflujo, se obtuvieron 0.424 g (63%) de cristales transparentes; pf 213 °C; RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.35 (6H, s, $^2J(^{119}Sn-^1H)=75.0$ Hz, $^2J(^{117}Sn-^1H)=71.7$ Hz, CH_3-Sn), 7.25-7.31 (20H, m, H-arom), 7.41(2H, d, H-3); 7.85(1H, t, H-4); RMN ^{13}C (75.58 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.17(CH_3-Sn , $J^{119}Sn-^{13}C=596.5$, $J^{119}Sn-^{13}C=623.0$ Hz), 81.5 (C-1, $J^{119/117}Sn-^{13}C=33.5$ Hz), 123.0 (C-3, $J^{119/117}Sn-^{13}C=18.5$ Hz), 127.2 (C-*p*), 127.8 (C-*m*), 128.0 (C-*o*), 139.8 (C-4), 143.4 (C-*i*), 163.2 (C-2, $J^{119/117}Sn-^{13}C=48.5$ Hz); RMN ^{119}Sn (112.06 MHz, $CDCl_3$) δ : -93.5; EM (FAB), *m/z* (%); 592 [($M+H$) $^+$, (100)], 590 [($M^+ - 1$) (50)], 589 [($M^+ - 2$) (79)], 588[($M^+ - 3$

(42)], 587[(M⁺-4 (42)], 576 [(M⁺-CH₃ (15)], 484 (4), 408 (44), 379 (5), 348 (10), 307 (14), 343(10), 105 (20), 77 (14).

2,2,6,6-Tetrakis-(4-tert-butil-fenil)-4,4-dimetil-3,5-dioxa-11-aza-4-estanna-biciclo[5.3.1]undeca+1(10),7(11),8-trieno. (3.3).

3.3 se preparó siguiendo la metodología descrita para **3.1** utilizando las siguientes cantidades: 0.25 g (0.375 mmol) de 2,6-Piridinabis(di-4-*tert*-butilfenilmetanol) (**2.3**), y 0.082 g (0.375 mmol) de diclorodimetilestano en presencia de 0.075 g (0.75 mmol) de Et₃N, la mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 4 h. Se obtuvo un sólido rosa que posteriormente se cristalizó de acetato de etilo resultando 0.292 g (95%) de cristales transparentes; pf 231-232°C; RMN¹H (300 MHz, CDCl₃) δ: 0.36 (6H, s, ²J(¹¹⁹Sn-¹H)=72.0 Hz, ²J(¹¹⁷Sn-¹H)=74.9Hz, CH₃-Sn), 1.27 (9H, s, (CH₃)₃), 7.16 and 7.26 (16H, AA'BB', J=8.3 Hz, H-6,H-7), 7.45 (2H,d, J=7.7 Hz, H-3), 7.85 (1H, t, J=7.6 Hz, H-4); RMN¹³C (75.58 MHz, CDCl₃) δ: 0.28 (CH₃-Sn, J¹¹⁹_{Sn-¹³C}=596.5, J¹¹⁹_{Sn-¹³C}=624.2 Hz), 31.4 ((CH₃)₃-C), 34.5 (C-(CH₃)₃), 81.0 (C-1, J^{119/117}_{Sn-¹³C}=33.5 Hz), 122.7 (C-3, J^{119/117}_{Sn-¹³C}=20.8 Hz), 124.8 (C-7), 127.5 (C-6), 145.4 (C-5), 139.6 (C-4), 149.8 (C-8), 163.3 (C-2, J^{119/117}_{Sn-¹³C}=49.6 Hz); RMN¹¹⁹Sn (112.06 MHz, CDCl₃) δ: -93.8; EM (FAB) *m/z* (%); 816 [(M+H)⁺, (100)], 815 [M⁺ (92)], 814 [(M⁺-1 (100)], 813[(M⁺-2 (68)], 812[(M⁺-3 (65)], 800 [(M⁺-CH₃ (30)], 784 (7), 767 (5), 682 (79), 632 (25), 576(9), 560 (6), 491 (12), 460 (10), 404 (10), 358 (7), 284 (6), 253 (11), 167 (14), 161 (43), 118 (6), 91 (9), 57 (33), 41(9), 29 (5).

VIII. BIBLIOGRAFIA

VII. BIBLIOGRAFÍA

- [1] V. Chandrasekar, S. Nagendran, V. Baskar, *Coord. Chem. Rev.* **235** (2002) 1.
- [2] M. Gielen, *Coord. Chem. Rev.* **151** (1996) 41.
- [3] K. C. Molly, T. G. Purcell, E. Hahn, H. Schumann, J. J. Zuckerman, *Organometallics* **5** (1986) 85.
- [4] V. Sharma, R. K. Sharma, R. Bohra, R. Ratnani, V. K. Jain, J. E. Drake, M. B. Hurshouse, M. E. Light, *J. Organomet. Chem.* **651** (2002) 98.
- [5] I. Haiduc, C. Silvestru, *Organometallics in Cancer Chemotherapy*, Vol 1, CRC Pressline, 1989, pag. 129.
- [6] B. Jousseau, M. Pereyre, in: P. J. Smith (Ed), *Chemistry of Tin*, Blackie Academic And Professional, London, 1998, p. 290.
- [7] A. Orita, A. Mitsutome, J. Otera, *J. Org. Chem.* **63** (1998) 2420.
- [8] Y. Hori, T. Hagiwara, *Int. J. Biol. Macromol.* **25** (1999) 237.
- [9] A. Orita, K. Sakamoto, Y. Hamada, A. Mitsutome, J. Otera, *Tetrahedron* **55** (1999) 2899.
- [10] J. Otera, *Chem. Rev.* **93** (1993) 1449.
- [11] S. Durand, K. Sakamoto, T. Fukuyama, A. Orita, J. Otera, A. Duthie, D. Dakterniesks, M. Schulte, K. Jurkschat, *Organometallics* **19** (2000) 3220.
- [12] A. Orita, Y. Hamada, T. Nakano, S. Toyoshima, J. Otera, *Chem. Eur. J.* **7** (2001) 3321.
- [13] R.R. Holmes, *Acc. Chem. Res.* **22** (1989) 190.
- [14] R.A. Varga, M. Schuermann, C. Silvestru, *J. Organomet. Chem.* **623** (2001) 40.
- [15] D.K. Dey, M.K. Das, H. Nöth, *Z. Naturforsch, Teil b* **54** (1999) 145.
- [16] C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, D. Martini, A. Drozdov, S. Troyanov, *Inor. Chim. Acta* **325** (2001) 103.
- [17] J.S. Casas, E. García-Martínez, A. Sánchez-González, J. Sordo, R. Villar, *Acta Crystallogr. Sect. C* **56** (2000) 299.
- [18] M. Schürman, F. Huber, R. Barbieri, *Acta Crystallogr. Sect. C* **57** (2001) 40.
- [19] E.V. Grigoriev, N.S. Yashina, V.S. Petrosyan, L. Pellerito, A. Gianguzza, A. Pellerito, E.V. Avtomonov, J. Lorberth, A.A. Prischenko, M.V. Livantsov, *J. Organomet. Chem.* **577** (1999) 113.
- [20] B.C. Das, G. Biswas, B.B. Maji, K.L. Ghatak, S.N. Ganguly, A. Banerjee, *Acta Crystallogr. Sect. C* **49** (1993) 216.
- [21] P. Powell, *Principles of Organometallic Chemistry*, Chapman and Hall, New York, 1988, p. 109.
- [22] R.J. Soracco, D.H. Pope, *Appl. Environ. Microbiol.* **45** (1963) 48.
- [23] G.E. Coates, M.L.H. Green, K. Wade, *Organometallic Compounds*, vol. 1, Methune, London, 1967, p. 419.
- [24] S. Chakraborty, A.K. Bera, S. Bhattacharya, S. Ghosh, A.K. Pal, S. Ghosh, A. Banerjee, *J. Organomet. Chem.* **645** (2002) 33.
- [25] S.R. Collison, D.E. Fenton, *Coord. Chem. Rev.* **148** (1996) 19.
- [26] M. Gilen, A.E. Khloufi, M. Biesemans, R. Willem, J. Meunier-Piret, *Polyhedron* **11** (1992) 1861.

-
- [27] M. Gielen, E. Joosen, T. Mancilla, K. Jurkschat, R. Willem, C. Roobol, J. Bernheim, G. Atassi, F. Huber, E. Hoffmann, H. Preut, B. Mahien, *Main Group Met. Chem.* **10** (1987) 147.
- [28] F. Huber, H. Pret, E. Hoffmann, M. Gielen, *Acta Crystallogr. Sect. C* **45** (1989) 51.
- [29] M. Gielen, M. Acheddad, E.R.T. Tiekink, *Main Group Met. Chem.* **16** (1993) 367.
- [30] S. Weng Ng, V. G. Kumar Das, J. Holecek, A. Lycka, M. Gielen, M. G. B. Drew, *Appl. Organomet. Chem.* **11** (1997) 39.
- [31] M. Gielen, H. Dalil, L. Ghys, B. Boduszek, E. R. T. Tiekink, J. C. Martins, M. Biesemans, R. Willem, *Organometallics* **17** (1998) 4259.
- [32] C. Picard, P. Tisnes, L. Cazaux, *J. Organomet. Chem.* **315** (1986) 277.
- [33] M. Gielen, M. Bouâlam, M. Biesemans, B. Mahieu, R. Willem, *Heterocycles* **34** (1992) 549.
- [34] E. Gomez, V. Santes, V. De la Luz, N. Farfán, *J. Organomet. Chem.* **622** (2001) 54.
- [35] R. T. Morrison, R. N. Boyd, *Química Orgánica*, Iberoamericana, México, 1990, Págs. 858-860.
- [36] T. W. G. Solomons, *Fundamentos de Química Orgánica*, Limusa, México, 1996, Págs. 889-892.
- [37] R. M. Silverstein, F. X. Webster, *Spectrometric Identification of Organic compounds*, John Wiley & Sons Inc., 1998, Págs. 12-14.
- [38] T. Lockhart, W. F. Manders, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 892.
- [39] A. Déak, M. Venter, A. Kálmán, L. Párkányi, L. Radics, I. Haiduc, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2000) 127.
- [40] M. Schürmann, R. Schmiedgen, F. Huber, A. Silvestri, G. Ruisi, A. Barbieri Paulsen, *J. Organomet. Chem.* **548** (1999) 103.