



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y
APLICADAS**

CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS

**Síntesis y análisis estructural de complejos de boro y
estaño(IV) derivados de un ligante multidentado**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:

I.Q. JACOB QUINTERO COSME

ASESOR: DR. VICTOR BARBA LÓPEZ

CUERNAVACA, MORELOS

MAYO, 2022

DR. JEAN MICHEL GRÉVY MACQUART
COORDINADOR DEL POSGRADO EN CIENCIAS
PRESENTE

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada: **Síntesis y análisis estructural de complejos de boro y estaño (IV) derivados de un ligante multidentado**, que presenta el alumno **Jacob Quintero Cosme (10033420)** para obtener el título de **Maestro en Ciencias**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
Dr. Herbert Höpfl Bachner CIQ-UAEM	APROBADO	
Dr. José Raymundo Hugo Tlahuext Romero CIQ-UAEM	APROBADO	
Dr. Hiram Isaac Beltrán Conde DCBI-UAM Azcapotzalco	APROBADO	
Dra. Elia Marcela López Cardoso CIQ-UAEM	APROBADO	
Dr. Jorge Antonio Guerrero Álvarez CIQ-UAEM	APROBADO	



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

HIRAM ISAAC BELTRÁN CONDE | Fecha:2022-04-18 13:28:21 | Firmante

hF2mytwVr5mDadw2cpCEMO0gtfYqbm9ZwWx9JPIG3KM0Luf4lz2Alv8DrDoprvtz3b1fvSvmZHBbcPHb3G0c8pH71DTtSKYg5oIH8n2H/y+87njMD7sNqj+aYIGkTtzWVhQTuHv
bqnF6tNPR8fP3qNiql5LJFsuDJBX/m6eAyx/hSwr6sfSDyBI/DtbJ/GlwsaY7yAbLGXcmBR/jSgKGORtJyZq8lqrfcCiYSP8KKk/trgLjaQPMOjEMCOHQDDK4oNgWnHo85agySln0
dAj5W5shNzqJsyKq6Qi8fhYDHBLyhs4voJRVc4ail0ZetbpC9ff81QuAen4OZsv7w==

JOSE RAYMUNDO HUGO TLAHUEXT ROMERO | Fecha:2022-05-02 12:10:40 | Firmante

UTb0XGQviVWMYHGwy+fpwhY1y1GR+p8vETbDOFAJg28tHH3V9SNWkGKE43Zr3TXVcTB1ja2pp49Rlyhfn7Wtr6xT2g/vi3Yc6kXR3i9drhG3lzfFIHwValacQnd4jhkDHF79E4t/S
XY6Ajc+8a5dxcU7Sb8BRqVONsfVbXisSWS207s9tQH3LpxDWE34ZniqRoc4LV19hsim3tisvHXhpWPBF02EEcW5fD0KGTfQUaikBVgRlpCC29vOZB1WygmaRQHboY3p3BB
Lj5nGkiPqNISWcgDMx0mBhe+onshTali/m/OFpPEyx4ct7J14DPxzxFOHwInBRk/zvhpSdg==

ELIA MARCELA LOPEZ CARDOSO | Fecha:2022-05-04 17:05:24 | Firmante

YaZ4EU4UQaVnlpEiR2OGtTbpm8Dr5/6mxJaimMgu9kaAZZe/G2aEMFvCNzsjVJ8ILAxqqBoZQAJ8SaRoJp/G/mLCCSyT5plw+bmFaebQJCTQbf13dDUaGNhPVc/vq+Hye6y9dj
Jb7DgEwxZz7xqC2hbS3td1CD7i1Zy9kn8yFG/7E3O3gukUY8AyVJt6/VuXqVfZf/bKdFWbZA9ba9yaZo3yX5ZpCpVldZRBErqgJ3+8E9FaMJRN2IUC/+UIJOejerktzmbQdBSNtLj94
nBKFrhgKNXmXjVQty8rhqh9zJxrl170YGrghD9sKj0+438Ql3GZxsNmDabPZnP+rJVkw==

HERBERT HOPFL BACHNER | Fecha:2022-05-05 08:26:55 | Firmante

wwVU2+NcPeXYu+XKEyKhxggOYZi3RDcQzydqroxl6Q7I9ShVURh6Kop1++QJbFXgonv/NeDcA7w/rzB+/PpzTN5G6ZLb2J3dwpY0gNrcw6Br6nT+IrdSxoFLq7xqOuH3GGUMMD
s1AlvEyr1PsHjrGD4Zu0LcYgma1a22AzhsMOPpohYtsN1Tf2rCOLDspLXv/iPX+1+sOyQd7xgj1axL6r160lksUqgQ3/p3on9l6MrshwjZHQwfiMd0MAIB5+/+aBKylKpTqsud4w4NJ
oHZNbZ91/bOBSOCrtHWcovc5IDP16/PfDVcu9MgvlhVfe1IMbok3in/4fn+OeEKJyQ==

JORGE ANTONIO GUERRERO ALVAREZ | Fecha:2022-05-09 08:35:18 | Firmante

JiEP/Ygk0/KcwKeA3myGCMT6P4J5yOUEKkDkVZh9J9gJA/U4NwzDzBKb80ztwOCM2fhf5Et2UN24xLDeKd2H0qC4a1TYc2zO6Q07+LaYf2gcel8u7O5wzYd6mZoYf46INpoD30V
Gx+q9AOaRBTv1DoD7Xi2ba79w34s2L0baPqZKDK1fB5mu7r9Q3HqVo2Q/EMsw4/J8YU/427PEYIME/rIYr7QD/FE3OrUgNli2Hm/cqdetVpReiXEdLkcFQ9NFsqDKTRzudtqz1thv
FlhL/U2UpWjyRpd4N87MGLKnt+YGigDthO+WLSJzuvy7QbMf2Gok9AkSduRZhySALxw==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o
escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



RYSszc7aC

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/wZ8MU0bQDXsSf15qkQ02ez9MW7fQGk6k>



Una universidad de excelencia

RECTORÍA
2017-2023

JURADO REVISOR:

Presidente: Dr. Herbert Höpfl Bachner

Secretario: Dr. José Raymundo Hugo Tlahuext Romero

Vocal: Dr. Hiram Isaac Beltrán Conde

Suplente: Dra. Elia Marcela López Cardoso

Suplente: Dr. Jorge Antonio Guerrero Álvarez



Este trabajo se realizó en Centro de Investigaciones Químicas (CIQ) Incorporado al Instituto de Investigaciones en Ciencias Básicas y Aplicadas (IICBA) de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM) bajo la dirección del Dr. Víctor Barba López, con el apoyo de la beca otorgado por el Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología (CONACYT con el número de CVU 1028167).

Parte de este trabajo fue presentado en modalidad de cartel en el marco del Encuentro Virtual de Química Inorgánica que se llevó a cabo el 4 y 5 de octubre de 2021.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al director y tutor de mi tesis al Dr. Victor Barba López por todo el apoyo, enseñanza, paciencia, confianza y por todos los conocimientos impartidos durante mi proyecto de investigación.

Gracias al Dr. Irán Fernando Hernández Ahuactzi, por sus conocimientos teóricos con los cuales fue posible la elaboración de este proyecto de investigación.

Gracias al Dr. Arturo Gonzales Hernández, por apoyarme sin importar la distancia, por sus consejos, y buenos deseos.

Gracias a la Dra. Paola Elizabeth Sánchez Portillo por su apoyo, paciencia y confianza durante la estancia en el laboratorio.

Gracias al comité tutorial: Dra. Elia Marcela López Cardoso, Dr. Jorge Antonio Guerrero Álvarez por todos los consejos otorgados semestre a semestre para mejorar el proyecto.

Gracias a mi jurado revisor: Dr. Herbert Höpfl Bachner, Dr. José Raymundo Hugo Tlahuext Romero, Dr. Hiram Isaac Beltrán Conde por el apoyo y crítica que fueron necesarios para mejorar este trabajo.

Gracias a mi madre, por el apoyo incondicional que me ha dado, por enseñarme a ser perseverante, a mi familia que han estado apoyándome.

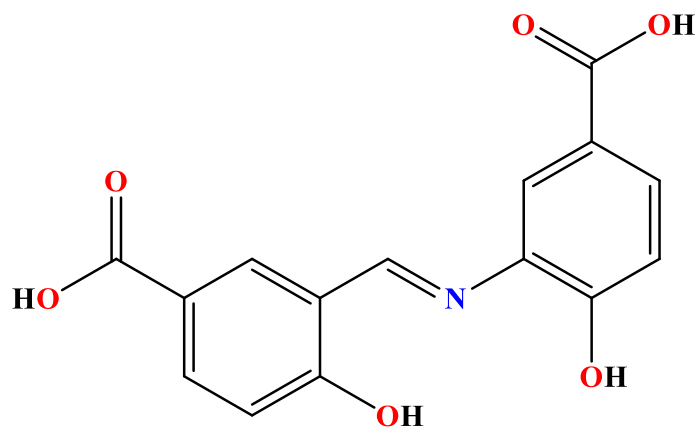
Gracias a mis compañeros del CIQ, Ariana, Jacobo, Paola, por el apoyo y conocimientos compartidos, y por su amistad.

ÍNDICE

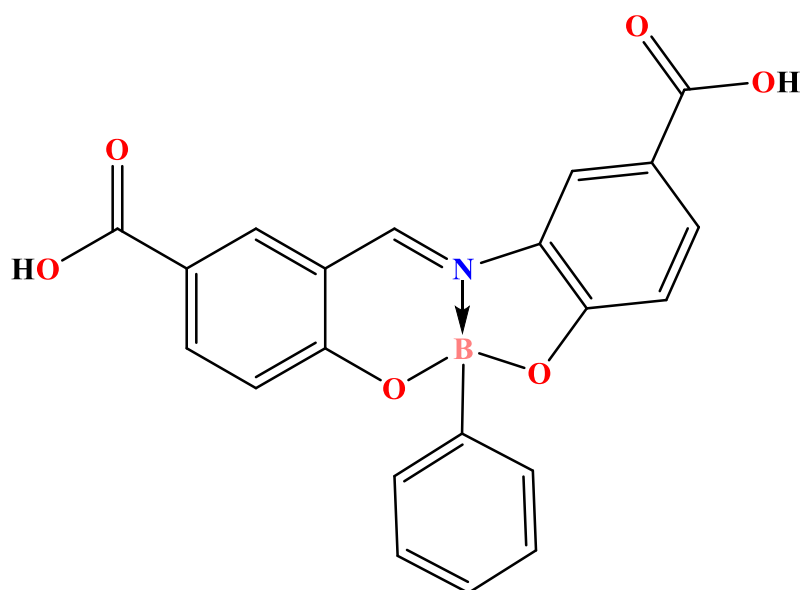
LISTA DE COMPUESTOS.....	1
RESUMEN	3
LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS	5
1. INTRODUCCIÓN.....	7
2. ANTECEDENTES	8
2.1 Bases de Schiff	8
2.2 Compuestos de boro derivados de bases de Schiff.....	11
2.3 Compuestos de estaño (IV) derivados de bases de Schiff.....	14
2.4 Compuestos de estaño derivados de ácidos carboxílicos	18
3. HIPÓTESIS	26
4. OBJETIVOS.....	28
4.1 General:	28
4.2 Específicos:.....	28
5. PARTE EXPERIMENTAL	28
5.1 Reactivos.....	29
5.2 Disolventes.....	29
5.3 Instrumentación	29
6. METODOLOGÍA:	30
7. DISCUSIÓN Y RESULTADOS	34
7.1 Compuesto A	34
7.1.1 Síntesis.....	34
7.1.2 Espectroscopia de Infrarrojo del compuesto A	35
7.1.3 RMN de ¹ H del compuesto A.....	36
7.1.4 Espectro de Correlación Homonuclear ¹ H- ¹ H (COSY)	37
7.1.5 RMN de ¹³ C del compuesto A	38

7.1.6 DEPT ^{13}C del compuesto A	40
7.1.7 Correlación Heteronuclear ^1H - ^{13}C (HSQC) del compuesto A	41
7.1.8 Espectrometría de masas del compuesto A.....	42
7.2 Compuesto B	45
7.2.1 Síntesis	45
7.2.2 Espectroscopia de Infrarrojo para el compuesto B	46
7.2.3 Espectrometría masas del compuesto B.....	46
7.3 Compuesto C	49
7.3.1 Síntesis	49
7.3.2 Espectroscopia de Infrarrojo del compuesto C	50
7.3.3 RMN de ^1H del compuesto C.....	51
7.3.4 RMN de ^{13}C del compuesto C	54
7.3.5 Correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C (HSQC) del compuesto C.....	56
7.3.6 RMN de ^{119}Sn del compuesto C	57
7.3.7 Espectrometría masas del compuesto C.....	59
7.4 Compuesto D	61
7.4.1 Síntesis	61
7.4.2 Espectroscopia de Infrarrojo del compuesto D	61
7.5 Optimización de la geometría molecular nivel de teoría B3LYP/def2-SVP	62
7.5.1 Optimización de compuestos heterodiméricos de boro y estaño (IV).	63
7.5.2 Optimización de compuestos homodiméricos de estaño (IV)	67
7.5.3 Optimización de geometría de un compuesto trimérico de estaño (IV)	70
7.5.4 Optimización de un compuesto tetramérico de estaño (IV).....	72
8. CONCLUSIONES.....	75
9. PERSPECTIVAS.....	77
10. BIBLIOGRAFÍA.....	78

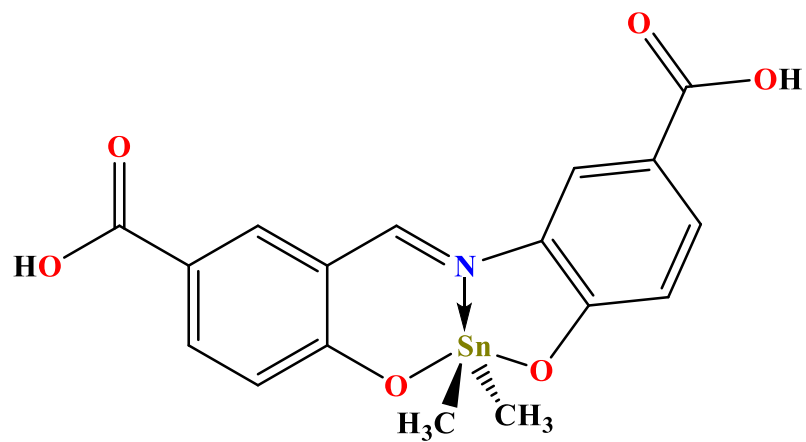
LISTA DE COMPUESTOS



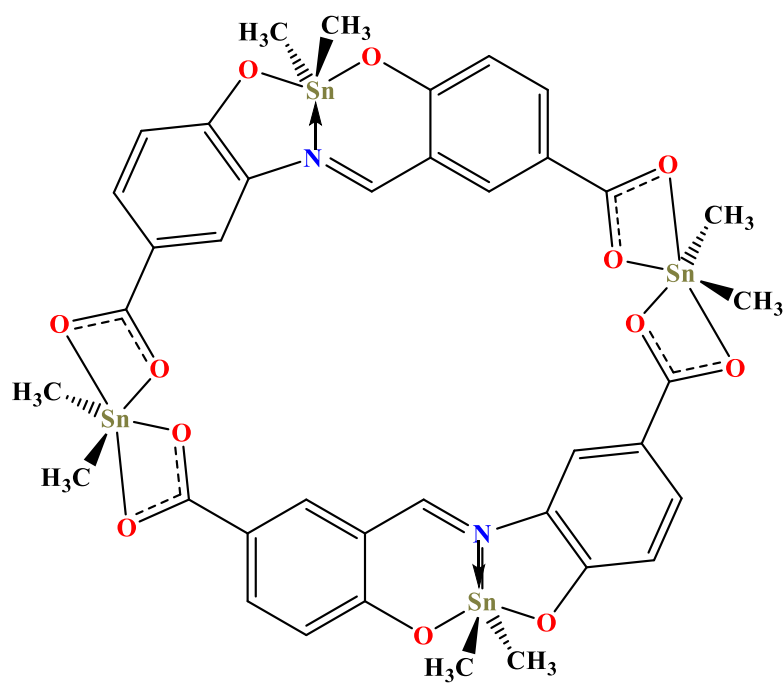
Compuesto A



Compuesto B



Compuesto C



Compuesto D

RESUMEN

Actualmente existe un gran interés en la síntesis de ligantes que posean diversos sitios de interacción y que se obtengan en un solo paso de reacción, debido a que pueden ser utilizados para la formación de estructuras macrocíclicas o poliméricas. Debido a lo anterior, en el presente trabajo se describe la síntesis y caracterización de un ligante multidentado tipo base de Schiff tridentado (ONO), el cual a su vez posee dos grupos carboxílicos en la periferia. Posteriormente se analizó la reactividad del ligante frente a ácidos de Lewis: el ácido fenilborónico y el óxido de dimetilestano (IV) con el objetivo de obtener estructuras discretas y/o macrocíclicas.

El ligante multidentado (compuesto **A**), se obtuvo mediante la reacción entre el ácido 3-formil-4-hidroxibenzoico y 3-amino-4-hidroxibenzoico en relación equimolar. El compuesto obtenido fue el ácido caracterizado mediante técnicas espectroscópicas de IR, RMN de ^1H y ^{13}C y espectrometría de masas confirmándose su formación. Una vez sintetizado se estudió su reactividad frente a ácidos de Lewis; tales como, la coordinación del ácido fenilborónico y el óxido de dimetilestano hacia el centro de ligante.

La reacción entre el ligante multidentado y el ácido fenilborónico conduce a la formación de una especie tipo boronato, en donde los sitios ONO del ligante forman enlaces O-B y N \rightarrow B con el átomo de boro del ácido borónico (compuesto **B**). El compuesto obtenido fue caracterizado mediante espectroscopía de IR y espectrometría de masas, en donde se observó el ion correspondiente al peso molecular del compuesto.

De manera análoga, cuando se llevó a cabo la reacción entre el ligante y el óxido de dimetilestano en una relación 1:1, se observó que el ligante se coordinó al átomo de estaño empleando los átomos ONO del ligante (**C**), el compuesto fue caracterizado mediante espectroscopía de IR, RMN de ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn y espectrometría de masas. Cuando se cambió la estequiometría a 1:2 (ligante: Me_2SnO), se observaron cambios en la banda de Infrarrojo

correspondiente al grupo carbonilo, así como del grupo imíno, lo que sugiere que el ligante interactúa con todos sus sitios de coordinación con los átomos de estaño conduciendo a la posible formación de una especie macrocíclica (**D**).

Con el objetivo de obtener más información sobre las estructuras moleculares de los compuestos obtenidos, se optimizaron las geometrías de posibles especies macrocíclicas de boro y estaño(IV), mediante nivel de teoría B3LYP/def2-SVP. Encontrándose que los átomos de boro y estaño se coordinan en la parte central del ligante (ONO) formando anillos heteronucleares de 5 y 6 miembros, con un ambiente tetracoordinado para el átomo de boro presentado una geometría tetraédrica distorsionada y pentacoordinado para el átomo de estaño con una geometría de bipirámide trigonal distorsionada. Por otro lado, cuando se coordina el estaño al grupo carboxilato se observa un ambiente hexacoordinado alrededor del átomo de estaño mostrando una geometría de octaédrica distorsionada.

LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

IR: Espectroscopia de infrarrojo

RMN: Resonancia Magnética Nuclear

RMN ^1H : Resonancia magnética nuclear de ^1H .

RMN ^{13}C : Resonancia magnética nuclear de ^{13}C .

RMN ^{11}B : Resonancia magnética nuclear de ^{11}B .

EM: Espectrometría de masas

DEPT: Distortionless Enhancement by Polarization Transfer (Mejoramiento sin distorsión por transferencia por polarización)

COSY: Correlation Spectroscopy (Correlación espectroscópica)

HSQC: Heteronuclear Single Quantum Coherence Spectroscopy (Espectroscopia heteronuclear de coherencia cuántica simple)

CDCl_3 : Cloroformo deuterado

DMSO-d_6 : Dimetilsulfóxido deuterado

IM: Ion molecular

m/z : Relación masa/carga

Hz: Hertz

Ppm: Partes por millón

Me: Metilo

n-Bu: Butilo

Ph: Fenilo

J: Constante de acoplamiento en Hz.

ν : frecuencia de vibración en cm^{-1} .

$\tilde{\nu}$: Número de onda

cm^{-1} : Centímetros recíprocos (unidad para número de onda)

$^{\circ}\text{C}$: Grados Celsius

EM-FAB: Espectrometría de masas por medio de bombardeo rápido de átomos

dd: Señal doble de dobles en RMN

d: Señal doble en RMN

δ : Desplazamiento químico en RMN(en ppm)

1. INTRODUCCIÓN

Desde que el Premio Nobel de Química fue otorgado en 1987 a Charles J. Pedersen, Jean-Marie Lehn, y Donald J. Cram, por el trabajo en el desarrollo de moléculas con alta selectividad, la química supramolecular ha tenido importantes avances durante los últimos años.^[1] Esto se debe a que muchos de los complejos macrociclos sintetizados pueden tener distintas aplicaciones, tal como el reconocimiento molecular a través de interacciones intermoleculares no covalentes. En estas interacciones pueden estar involucrados enlaces de hidrógeno, interacciones π - π , iónicas, donador-aceptor, Van der Waals o enlaces de coordinación metal-ligante.^[2-3]

Dentro de la química supramolecular, los ligantes son un componente esencial ya que se puede modular su reactividad mediante la incorporación de grupos funcionales, así como la geometría y la solubilidad.

Diversos grupos funcionales han sido utilizados para la síntesis de ligantes, entre ellos los grupos imino, piridínicos, carboxilatos, entre otros; los cuales pueden experimentar procesos de reversibilidad de los enlaces. Los grupos imino que provienen de las reacciones entre aldehídos y las aminas, en combinación con grupos hidroxilo, forman ligantes con tres átomos donadores del tipo ONO mismos que pueden coordinarse a centros metálicos, para formar quelatos; usando esta estrategia se han sintetizado macrociclos y polímeros para formar sistemas más complejos como los fragmentos orgánicos covalentes (COF's) y fragmentos orgánicos metálicos MOF's).^[4-6]

Al igual que los grupos amino, los carboxilatos también han sido utilizados para realizar conectividad estructural entre diferentes metales, estos grupos pueden presentar diferentes modos de coordinación con los iones metálicos. La formación y la estabilidad de complejos empleando carboxilatos va estrechamente relacionado con la fuerza de ácido carboxílico como donador y el derivado metálico como aceptor de electrones, favoreciendo la obtención de estructuras de mayor complejidad. ^[7-9]

Por otra parte, los ácidos borónicos han sido utilizados como bloques de construcción debido a que se sabe que pueden reaccionar con dioles para la formación de ésteres de boro; que además de poseer átomos de boro tricoordinados, cuentan con la característica de ser ácidos de Lewis.^[10-11]

En esta tesis se describe la síntesis de un ligante tipo base Schiff multidentado, que incluye en su estructura átomos donadores ONO y ácidos carboxílicos, el carácter multidentado favorece la formación de compuestos macrocíclicos cuando se coordina con boro y estaño. Para la caracterización de estos compuestos se utilizaron métodos espectroscópicos como IR, RMN de ^1H , ^{13}C , ^{119}Sn , métodos en 2D (COSY y HSQC), así como espectrometría de masas.

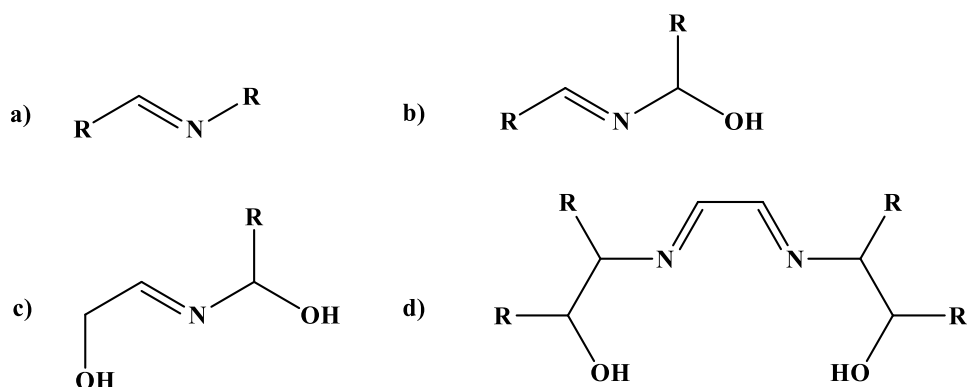
2. ANTECEDENTES

2.1 Bases de Schiff

Desde que Hugo Schiff descubrió la formación de los grupos imínicos, sirvió como base para nuevas investigaciones en diversas áreas científicas, dando como resultado miles de artículos relacionados. El grupo imíno también es llamado azometino o base de Schiff, estructuralmente se representa como $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{NR}^3$, en donde los grupos R pueden ser sustituyentes hidrógeno, alquilo o arilo. Estos compuestos se pueden obtener a partir de la condensación de un aldehído o cetona con aminas primarias, y generalmente la reacción es catalizada por ácido; esta reacción es reversible, formando un intermediario de tipo carbinolamina, por lo que se requiere eliminar agua, para desplazar la reacción hacia la formación de la especie imina, favoreciendo el equilibrio.^[12-14]

La presencia de distintos tipos de átomos donadores (O, N, S) presentes en grupos funcionales como hidroxilo, piridina, tiol, por mencionar algunos, pueden dar lugar a bases de Schiff con diferente número de átomos donadores, lo que en

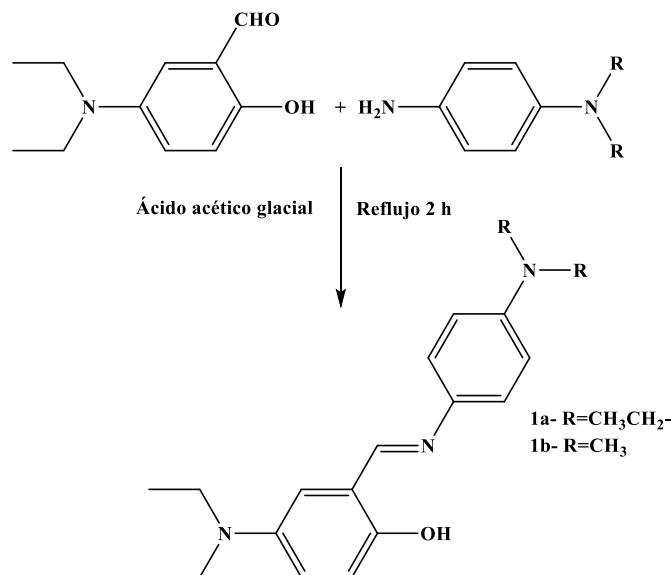
química de coordinación se conoce como denticidad. Entre las densidades más comunes están las de tipo monodentado (a), bidentado (b), tridentado (c) o tetradentado (d), como se muestra en el Esquema 1. Cabe señalar que los ligantes tipo base de Schiff con mayor denticidad pueden favorecer la formación de complejos de mayor complejidad estructural.^[15-17]



Esquema 1. Bases de Schiff que incluyen grupos hidroxilo como donadores.

Tomando en cuenta lo anteriormente mencionado, dependiendo del número de átomos donadores presentes en el ligante, se determina el número de grupos que pueden unirse a un sistema metálico, de tal manera que, si solo se cuenta con la presencia del grupo imina, el átomo de nitrógeno puede donar su par libre de electrones en la coordinación hacia el metal participando como monodentado. En un segundo caso, con un átomo donador adicional se considera al ligante bidentado, en este caso la interacción con un metal por parte de dos átomos donadores da lugar a un quelato, el término fue introducido por primera vez en 1920 por Morgan y Drew.^[18]

Recientemente se publicó un estudio sobre derivados de benzaldehído y arilaminas, en el cual se describe la formación de ligantes tipo bidentado (Esquema 2).



Esquema 2. Ligante bidentado ON derivado de un benzaldehído y una amina.

El análisis cristalográfico mostro que los ligantes del Esquema 2 son estabilizados por interacciones débiles intramoleculares del tipo O-H...N, además de las interacciones C-H \cdots π , que dan lugar a un arreglo estructural en 3D en estado sólido. Las geometrías de estos ligantes se optimizaron empleando el nivel de teoría de B3LYP, en el caso del ligante 1b se pudo observar una conformación estructural similar tanto en difracción de rayos X como en la geometría optimizada (Figura 1).^[19]

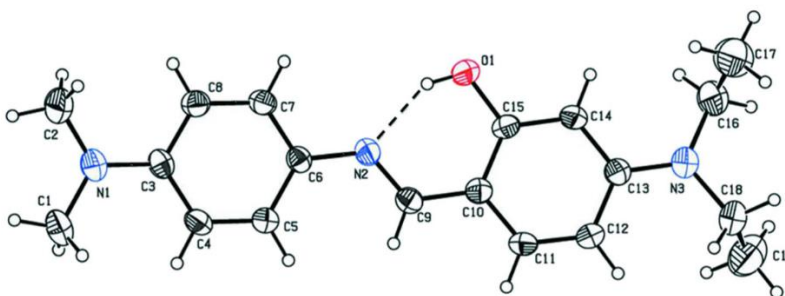
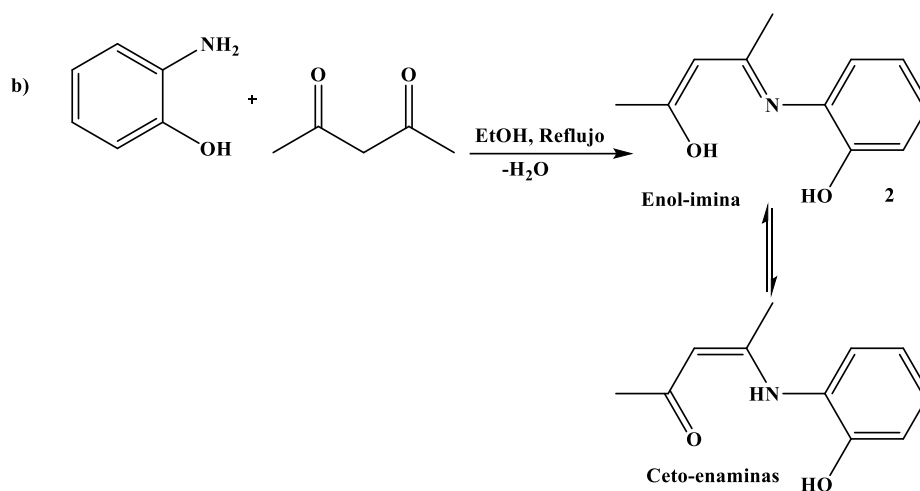


Figura 1. Estructura del ligante 1b obtenido por difracción de rayos X.

Adicionalmente, al agregar un átomo donador se consiguen ligantes tridentados. Como ejemplo se describe la condensación de acetilacetona con *o*-aminofenol utilizando etanol como disolvente, estos ligantes son del tipo (ONO); los cuales

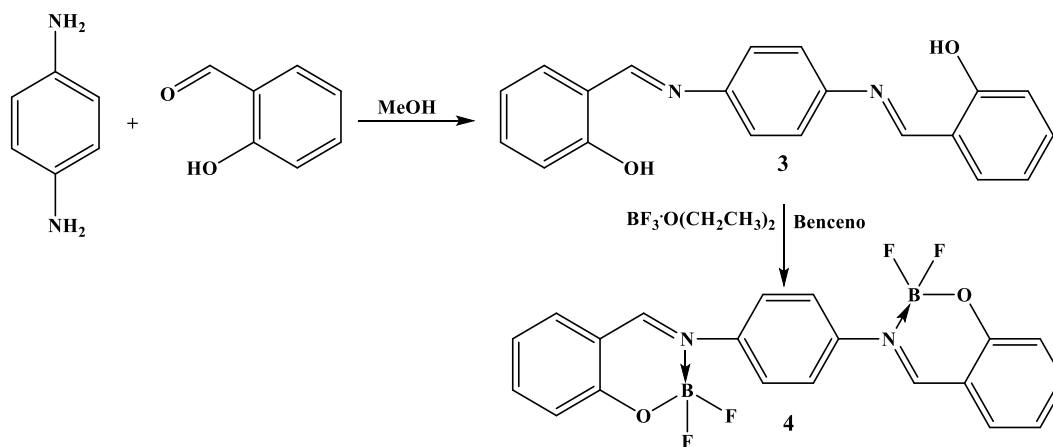
presentan equilibrio tautomérico ceto-enólico, favoreciendo el tautómero ceto (Esquema 3).^[20]



Esquema 3. Ligante tridentado (ONO) mostrando equilibrio tautomérico ceto-enólico en etanol.

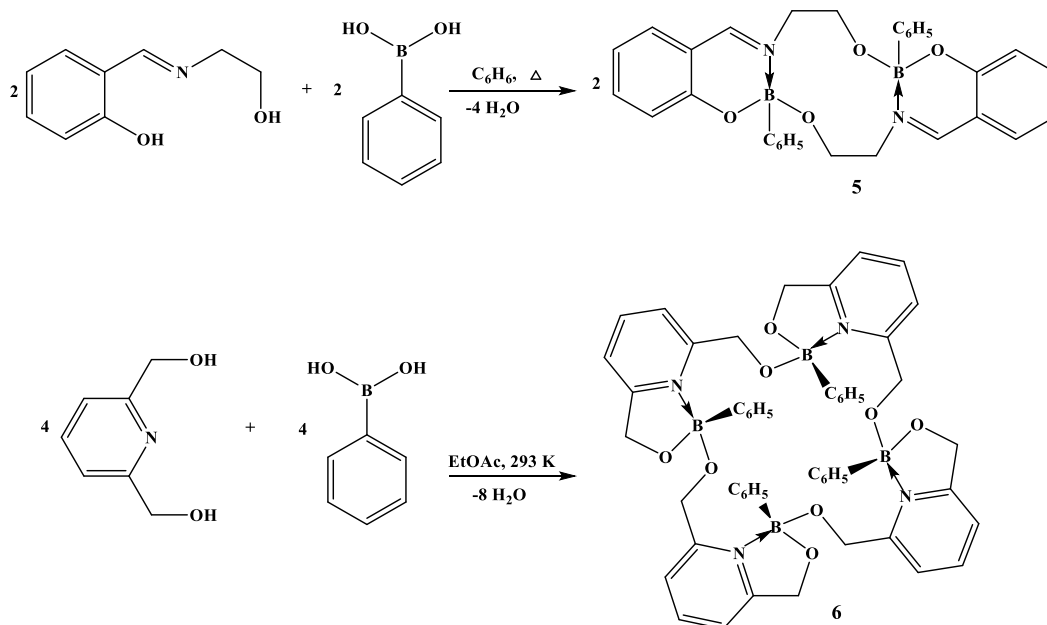
2.2 Compuestos de boro derivados de bases de Schiff

Los ácidos borónicos reaccionan con alcoholes para dar lugar a la formación de ésteres de boro, los cuales a su vez pueden reaccionar con las bases de Lewis tales como las iminas formando aductos N→B. Un ejemplo de ello fue reportado en el año 2007, en donde se sintetizó un ligante tipo base de Schiff mediante la reacción de *p*-fenilendiamina con salicilaldehído utilizando metanol como disolvente; se formó un ligante tipo bis-salicilaldiminato (3), el cual se hace reaccionar con eterato trifluoruro de boro, el ligante se coordina al átomo de boro formando el complejo 4, como se muestra en el Esquema 4. Este compuesto mostró interesantes propiedades luminiscentes, aunque no fueron tan aptos como materiales orgánicos emisores de luz.^[21]



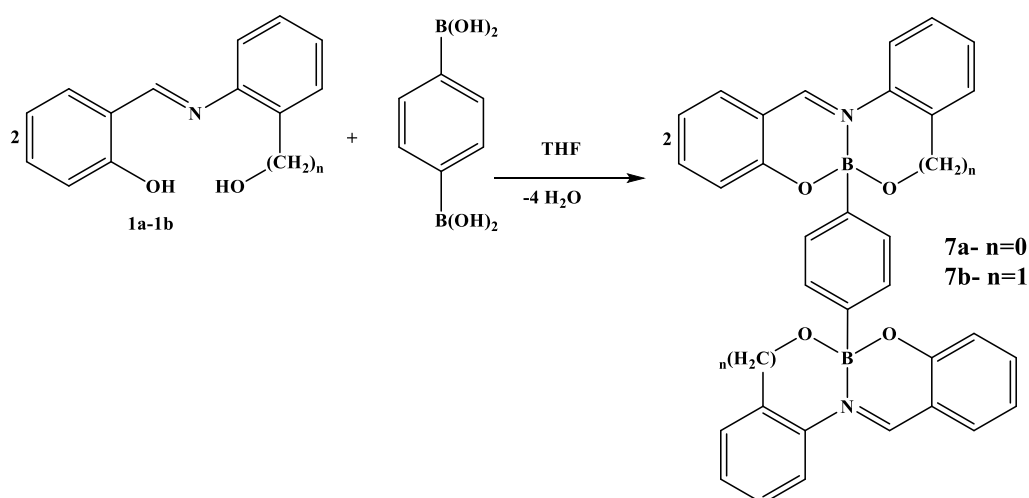
Esquema 4. Compuesto de boro derivado de una base de Schiff doble.

Por otro lado, al emplear compuestos derivados de bases de Schiff con distintos aminoalcoholes, se puede favorecer la formación de boronatos macrocíclicos como dímeros o tetrámeros, que incluyen heterociclos de 10 y 20 miembros respectivamente (Esquema 5). Durante su síntesis se observa la formación del enlace de coordinación $\text{N} \rightarrow \text{B}$, que proporciona rigidez estructural a los macrociclos debido a que el átomo de boro se encuentra en un ambiente tetraédrico. La formación del macrociclo tetramérico ocurre en una reacción de asociación espontánea de los componentes y es favorecida termodinámicamente.^[22]



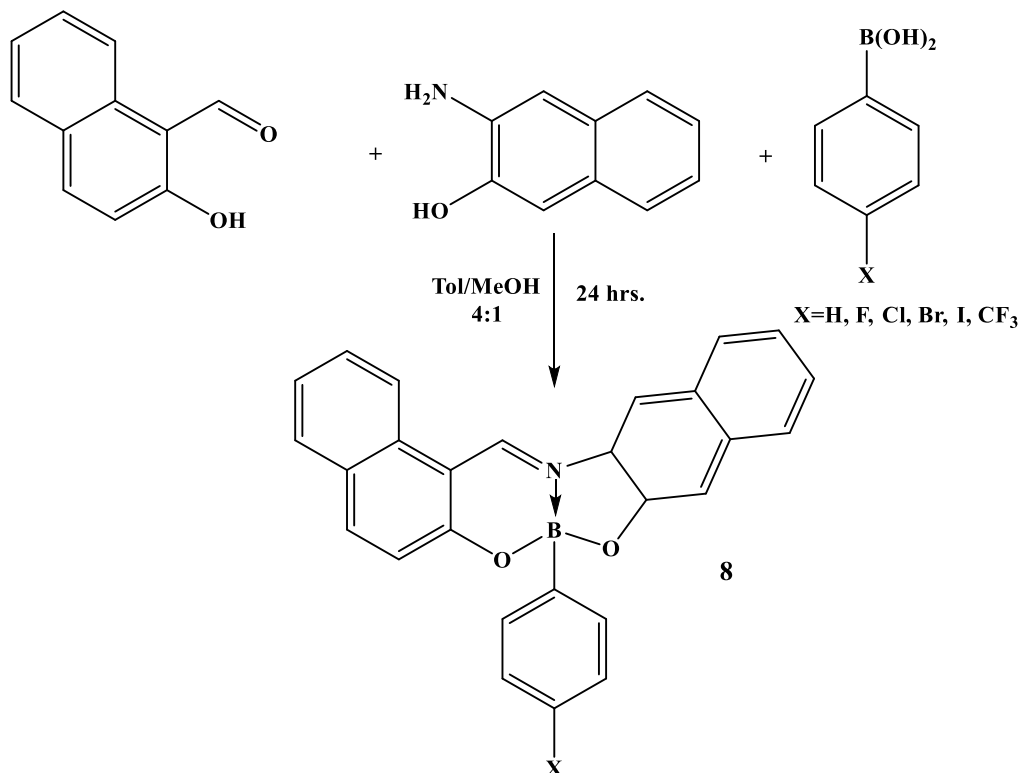
Esquema 5. Ejemplos de complejos macrociclos derivados de ácidos borónicos y ligantes tipo ONO.

También se han obtenido complejos tipo bis-quelato de boro que incluyen ligantes del tipo ONO; en donde se forman ésteres de boro y a su vez enlaces de coordinación $N \rightarrow B$, como se muestra en el Esquema 6. La formación de este diboronato fue confirmada por espectrometría de masas en el modo FAB, en el cual se observó el ion molecular, aunado a esto se confirmó la geometría de boro tetracoordinado en RMN de ^{11}B observando desplazamientos químicos en $\delta = 7.6$ y $\delta = 6.7$ ppm, respectivamente, para los boronatos 7a y 7b.^[23]



Esquema 6. Complejos tipo bis-quelato derivados de ligantes tridentados ONO y el ácido diborónico.

De manera análoga, en nuestro grupo de investigación se han sintetizado complejos de boro derivados de bases de Schiff en reacciones de un solo paso empleando 2-hidroxinaftaldeído y 3-aminonaftol incluyendo distintos sustituyentes halogenados en la posición *para* del ácido fenilborónico, estos compuestos fueron sintetizados con buenos rendimientos (>80 %), como se observa en el Esquema 7.



Esquema 7. Síntesis de complejos de boro utilizando un ligante tridentado derivado de distintos ácidos arilborónicos.

Los complejos fueron caracterizados mediante la difracción de rayos X, donde se observaron ángulos alrededor del átomo de boro cercanos a una geometría tetraédrica que varían de 100.2 a 114.4°, adicionalmente se observaron interacciones intermoleculares C-H...X y C-X... π en la red cristalina, lo cual favorece la formación de un arreglo estructural en 1D o 2D.^[24]

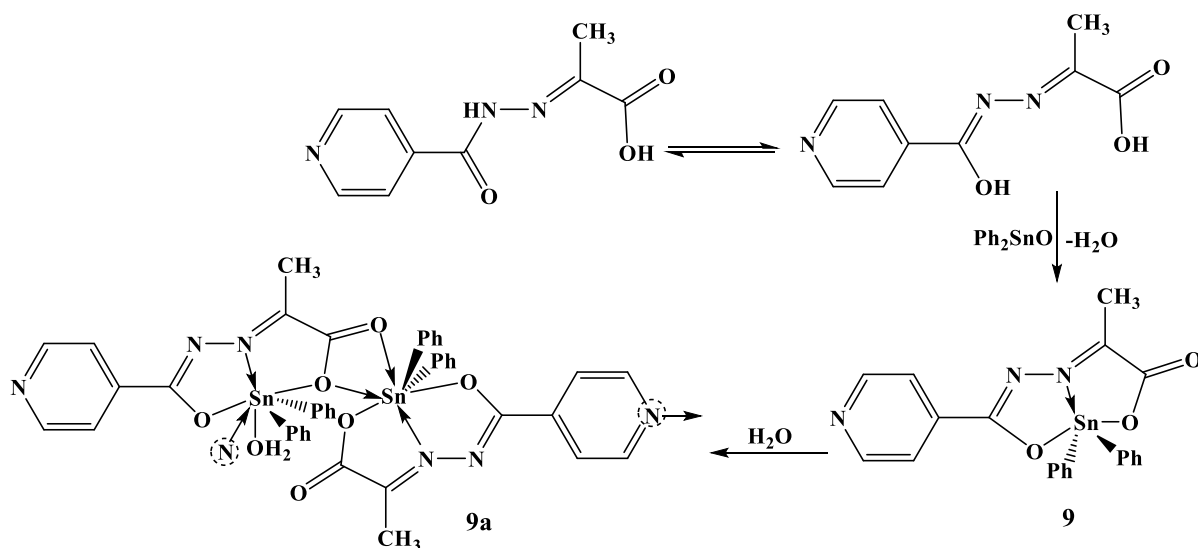
2.3 Compuestos de estaño (IV) derivados de bases de Schiff

Los ligantes tipo base de Schiff también han sido utilizados para la formación de especies metal-orgánicas, en donde los derivados de estaño han recibido especial atención debido a que presentan actividad biológica.^[25-28]

Como ejemplo de lo anterior, Yin y colaboradores han sintetizado complejos derivados de ligantes imínicos, los cuales se obtienen mediante la reacción del

ácido pirúvico con una hidrazona observando que existe un equilibrio tautomérico ceto-enólico del ligante, este último por reacción con óxido de difenil estaño conduce a la unión de los átomos de oxígeno del grupo hidroxilo enólico y del ácido carboxílico al estaño, favoreciendo la presencia de dos anillos quelato alrededor del átomo de estaño, con pentacoordinación y con geometría de BPT (Esquema 8). Los autores de este estudio también observaron que átomos donadores adicionales como el oxígeno de una molécula de agua y el átomo de nitrógeno del anillo de la piridina se pueden coordinar al átomo de estaño, facilitando un cambio en la esfera de coordinación que pasa a ser heptacoordinada, llevando además a la formación de un complejo polimérico (9a).

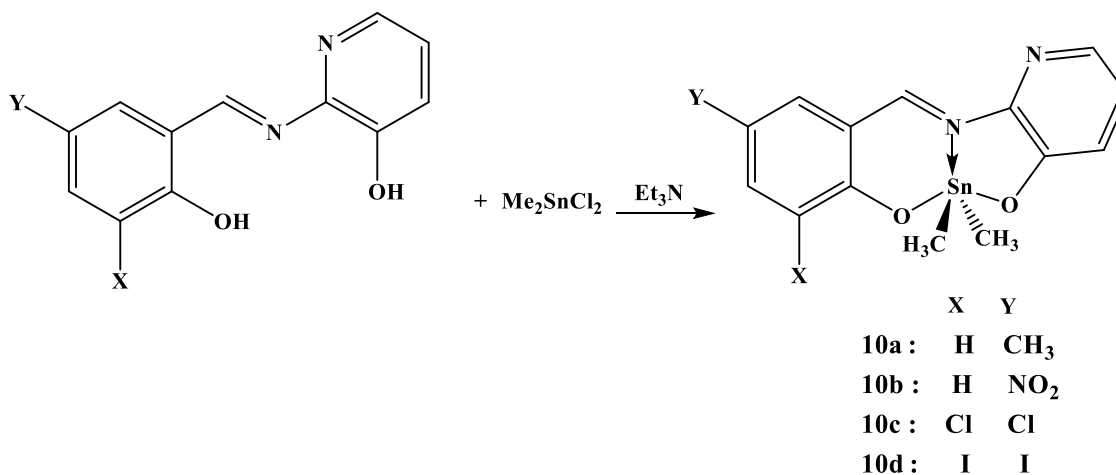
[29]



Esquema 8. Complejo polimérico formado entre ligante imínico y el óxido de difenilestaño mostrando hipervalencia del átomo de estaño.

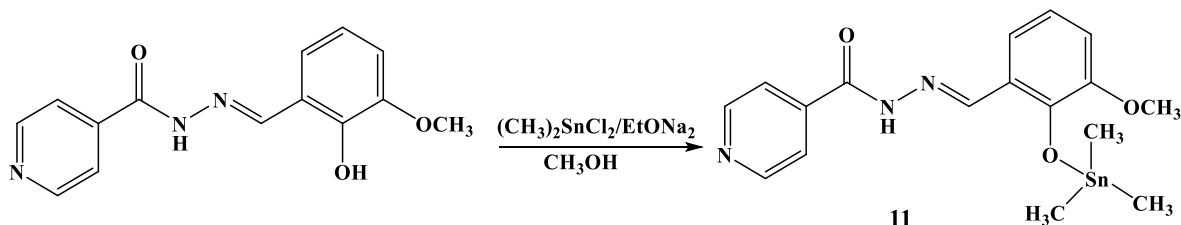
También se han utilizado cloruros de organoestaño(IV) para la formación de complejos con ligantes de tipo ONO. La reacción entre derivados de salicilaldehído y 2-amino-3-hidroxipiridina forma ligantes imínicos y la adición de dicloruro de dimetilestaño conduce a la formación de los complejos mostrados en el Esquema 9. Estos complejos se utilizaron para estudiar sus propiedades antibacteriales tales como en bacterias gramnegativas (*Escherichia coli*, *Enterobacter cloacae*,

Serratia marcescens, *Pseudomonas aeruginosa*) y como grampositivas (*Enterococcus faecalis*, *Staphylococcus epidermidis*, *Staphylococcus aureus*), no todos los complejos presentaron buena actividad. El complejo con mayor actividad antibacteriana fue **10c**, en *Staphylococcus aureus* superando la actividad del fármaco estándar gentamicina. Además, se estudió la actividad antifúngica de estos compuestos contra *Aspergillus niger*, *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus flavus*, y *Candida albicans*, observando que el compuesto **10c** presentó mayor actividad respecto a otros complejos contra todos los *Aspergillus*.^[30]



Esquema 9. Formación de complejos de dimetilestano utilizando ligantes derivados salicilaldehído y 2-amino-3-hidroxipiridina.

Más recientemente Hong y colaboradores han sintetizado un complejo derivado de trimetilestano(IV) con un ligante tipo base Schiff, la síntesis se muestra en el Esquema 10.



Esquema 10. Síntesis de un complejo de trimetilestano(IV).

Este complejo de estaño se analizó mediante difracción de rayos X, se observó que la presencia de un grupo piridina conduce a un complejo macrocíclico de 78 miembros, tal como se observa en la Figura 2. En esta estructura, se puede observar que el estaño se une con el grupo hidroxilo desprotonado del ligante y a los tres grupos metilo, no obstante, mediante interacciones intermoleculares Sn→N, se genera un agregado tetramérico donde los átomos de estaño están coordinados de forma pentacoordinada con una geometría de bipirámide trigonal distorsionada. [31]

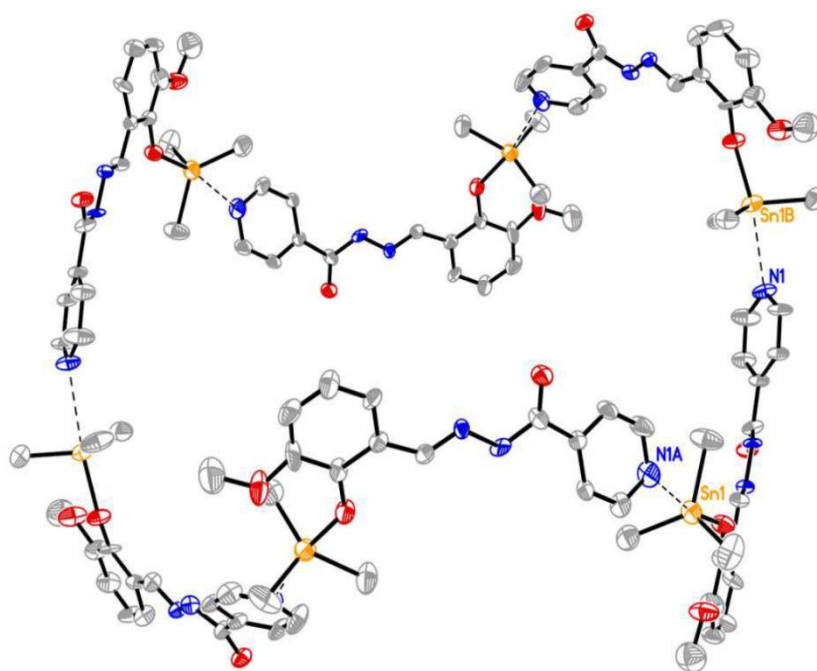
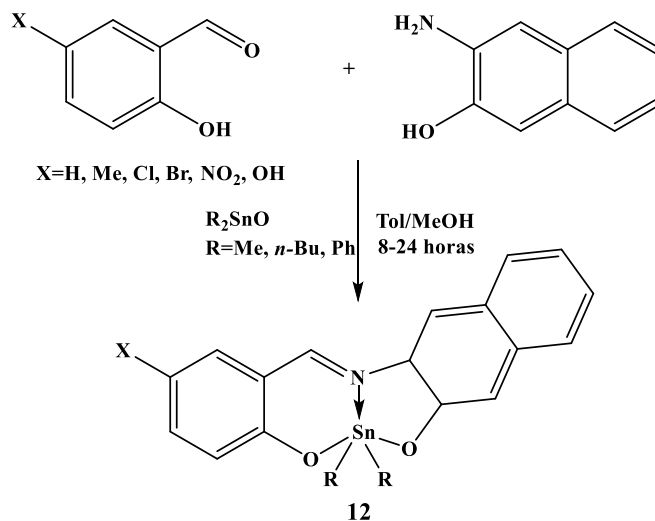


Figura 2. Arreglo estructural del complejo 11 mostrando interacciones N→Sn formando un macrociclo de 78 miembros en la red cristalina.

Empleando reacciones multicomponente se sintetizaron complejos de estaño en un solo paso. La reacción se llevó a cabo empleando derivados de salicilaldehído con 3-amino-naftol incluyendo diversos óxidos de estaño, que pueden favorecer la coordinación de estaño en el centro de ligante tipo ONO formando así compuestos mononucleares (**12**) como se observa en el Esquema 11. La pentacoordinación del estaño se determinó por RMN de ^{119}Sn ya que los desplazamientos químicos de estos compuestos se observaron en un rango de $\delta = -141$ a -144 ppm cuando

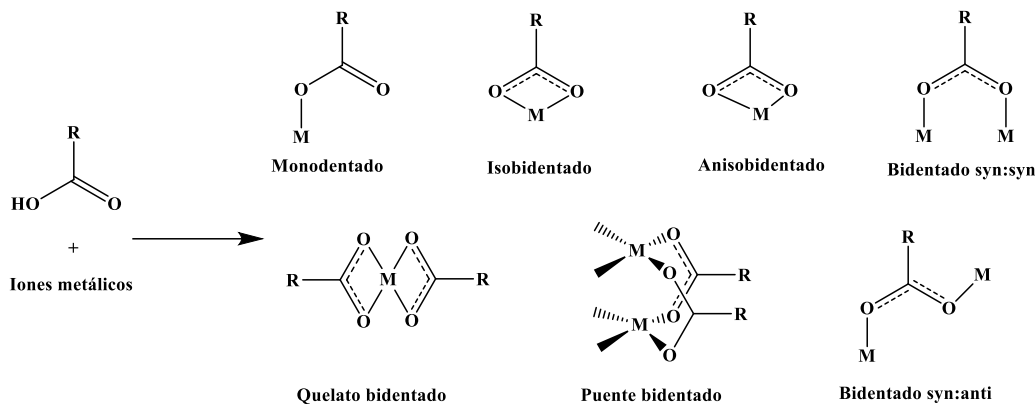
se utiliza CDCl_3 y en $\delta = -196$ a -206 ppm cuando se utilizó DMSO-d_6 para la obtención de los espectros en RMN. Lo anterior se debe a que el dimetilsulfóxido puede coordinarse al estaño cambiando su número de coordinación a seis.^[32]



Esquema 11. Complejos de estaño pentacoordinados derivados de bases de Schiff formado a partir de salicilaldehído con 3-amino-2-naftol.

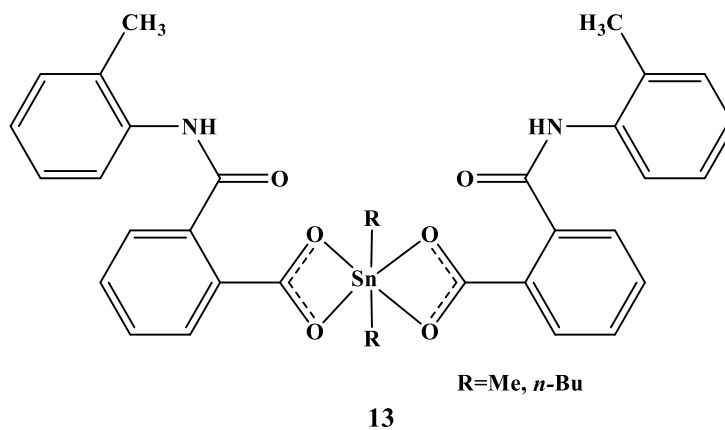
2.4 Compuestos de estaño derivados de ácidos carboxílicos

Los ácidos carboxílicos desprotonados pueden llevar a cabo diferentes modos de coordinación hacia metales de transición o elementos del grupo principal como el estaño, los diferentes modos de coordinación se muestran en el Esquema 12.^[33,34] Por lo tanto, los ligantes carboxilato se han utilizado como conectores versátiles, y pueden conducir a la formación de diversos arreglos estructurales siendo empleados en la síntesis de materiales porosos, por ejemplo, derivados de COFs y MOFs.^[35]



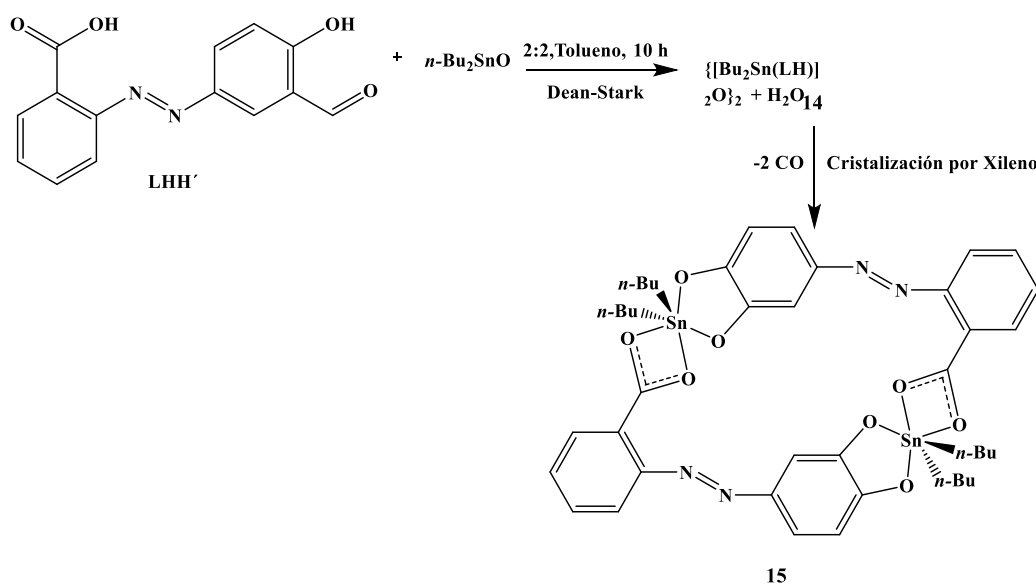
Esquema 12. Modos de coordinación de grupos carboxilato con metales de transición.

Se ha reportado la obtención de compuestos de estaño en donde se observa el modo de coordinación isobidentado de los grupos carboxilato hacia el átomo estaño. En el Esquema 13, se muestra un complejo de estaño con grupos carboxilato incluyendo distintos grupos sustituyentes R unidos hacia al átomo de estaño. Para la síntesis de estos complejos se hizo reaccionar el ácido 2-[(2-metilfenilamido)] benzoico como ligante con dicloruros de diorganoestaño, cabe mencionar que estos complejos presentaron actividad antibacterial hacia bacterias Grampositivas (*Bacillus subtilis*, *Micrococcus leuteus*, *Staphylococcus aureus*) y Gramnegativas (*Escherichia coli*, *Enterobacter aerogenes*, *Bordetella bronchiseptica*).^[36]



Esquema 13. Complejos de estaño derivados de ligante de que contiene grupos carboxilato.

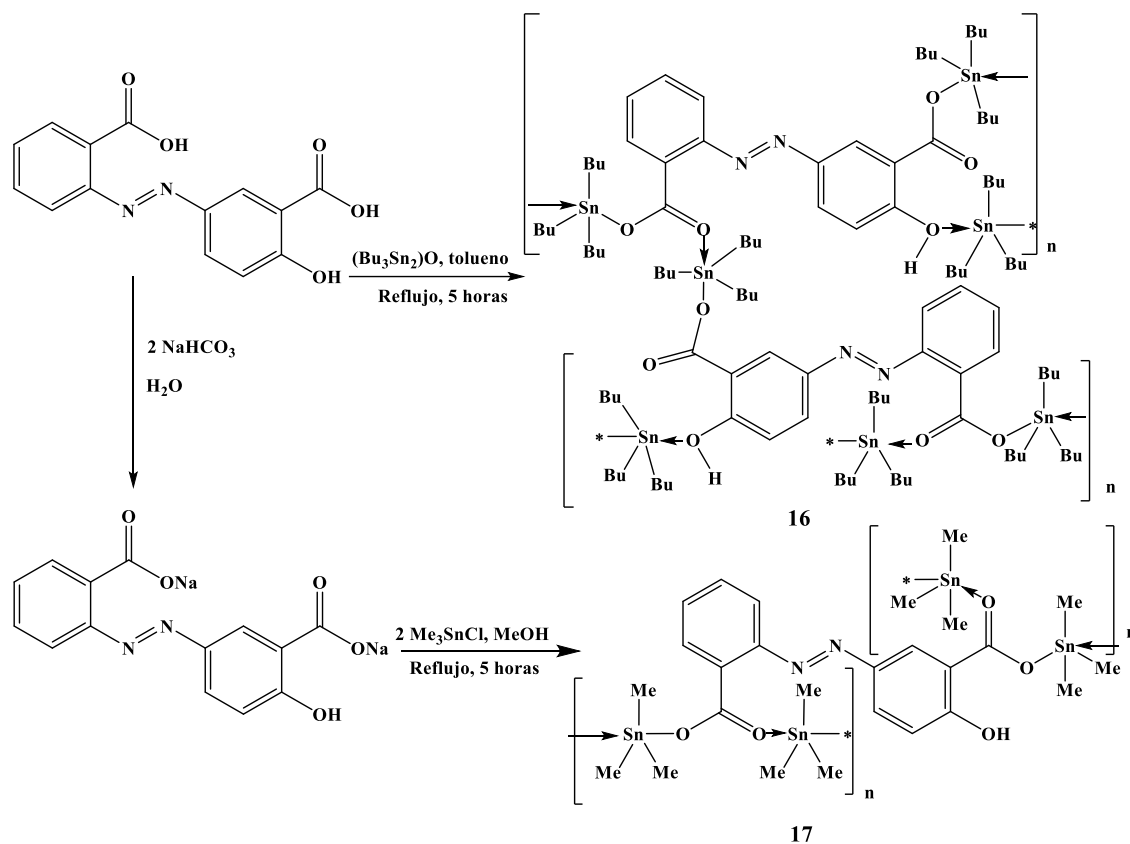
Otro factor a tomar en cuenta en la formación de complejos metálicos, es la elección apropiada del disolvente, por ejemplo, en la reacción estequiométrica 2:2 del ligante mostrado en el Esquema 14 con el óxido de dibutilestano(IV), se observó que cuando se utilizó tolueno como disolvente se forma un complejo de diorganoestaño(IV) de color naranja, sin embargo, al llevar a cabo la cristalización del complejo en xileno, se favoreció la activación del enlace C-H seguido de la descarboxilación del ligante y se obtuvo un compuesto macrocíclico de color rojo oscuro. Los productos fueron confirmados por medio de IR, RMN ^1H , ^{13}C , ^{119}Sn , así como en espectrometría de masas por la técnica ESI y difracción de rayos X.^[37]



Esquema 14. Formación de un complejo macrocíclico derivado de estaño (IV) por descarboxilación del ligante.

Se ha descrito que los ligantes azocarboxílicos reaccionan con óxido de tributil estaño (IV) y cloruro de trimetilestano(IV) para formar compuestos con diferentes modos de coordinación, como se muestra en el Esquema 15. En el complejo 16 un grupo carboxilato funciona como puente bidentado y otro como monodentado, en donde el grupo carboxilato y el grupo hidroxilo se unen al átomo de estaño adyacente conduciendo a la formación de una estructura polimérica; mientras que en el complejo 17, ambos grupos carboxilato unidos al átomo de estaño adyacente

muestran un modo de coordinación bidentado, siendo responsables en la formación de una estructura polimérica, lo cual fue corroborado por difracción de rayos X: Adicionalmente, se estudió el efecto antifúngico y antibacterial de estos compuestos donde presentaron buena efectividad.^[38]

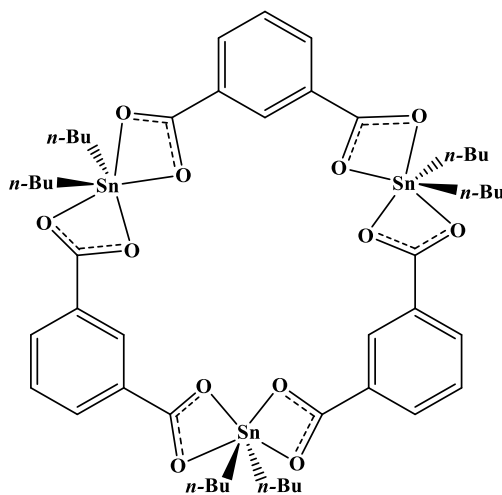


Esquema 15. Formación de complejos poliméricos de estaño derivado de compuestos bifuncionales azo-dicarboxilatos.

La incorporación de átomos donadores adicionales en ligantes que incluyen grupos carboxilato con el ángulo de coordinación adecuado puede favorecer la formación de complejos de estaño poliméricos o macrocíclicos. En la Figura 3a se observa que, dependiendo de la posición de los grupos donadores en el ligante, se puede controlar el acomodo metal-ligante.

mismo tiempo a la nuclearidad de los compuestos al obtener diversas estructuras tales como monómeros, dímeros, polímeros o macrociclos.^[40-42]

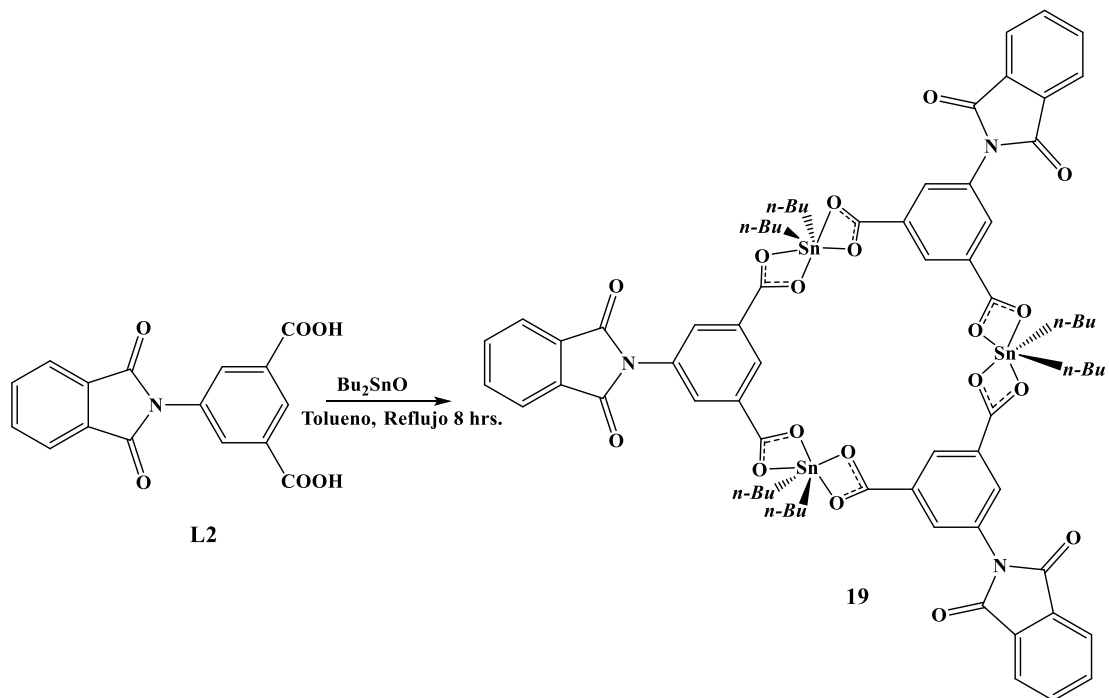
Un ejemplo de ello se muestra en el Esquema 16, donde se observa una estructura macrocíclica, en la cual, la orientación de los grupos carboxílicos a 120° en el ligante (isofталato) da lugar a la formación de un compuesto trimérico.^[43]



18

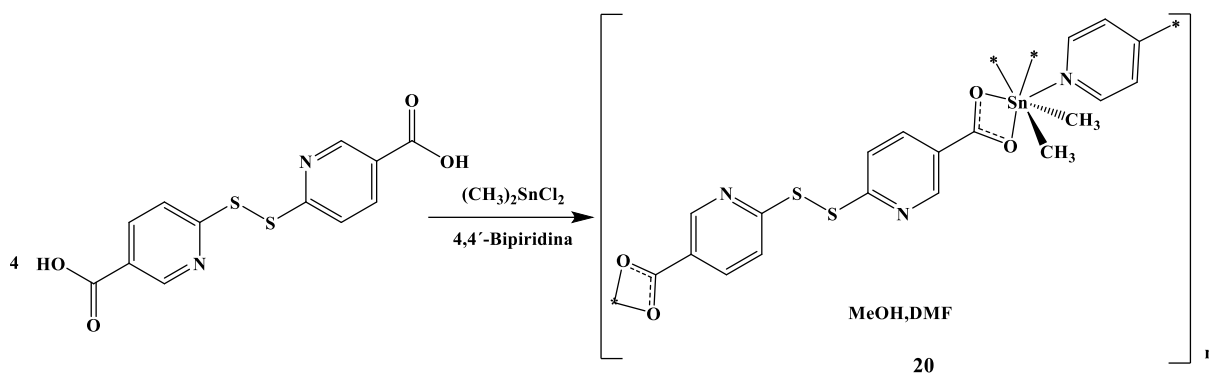
Esquema 16. Complejo macrocíclico trimérico de di-*n*-butilestano(IV) derivado del ácido isoftálico.

La formación de trímeros puede mantenerse aun cuando la forma de coordinación del grupo carboxilato varíe, como se muestra en el Esquema 17. Se observa que, en el complejo macrocíclico de 26 heteroátomos, el modo de coordinación es aniso-bidentado, aunque también se observaron dos modos de coordinación diferentes, monodentado y bidentado de acuerdo lo reportado en la literatura.^[44]



Esquema 17. Complejo trimérico de estaño (IV) derivado de ácido dicarboxílico.

Recientemente se ha reportado en la literatura que la reacción del ácido 6,6'ditionicotínico con dicloruro de dimetilestaño y 4,4'bipiridina en mezcla de disolventes metanol/DMF, conduce a la obtención de dos diferentes tipos de estructura (Esquema 18). Para una de ellas, se observó la heptacoordinación del átomo de estaño, en donde está presente la coordinación de nitrógeno de la bipiridina hacia el átomo de estaño como se puede observar en la Figura 4a. Por otro lado, la conectividad de los grupos carboxilato y de los sustituyentes metilo hacia el átomo de estaño condujo a una geometría de bipirámide pentagonal, en un arreglo macrocíclico hexanuclear de 78 miembros, con 6 unidades de Me_2Sn , 4 ligandos LH_2 . Adicional a esto, se pueden observar las distancias estaño-estaño que muestran la cavidad del macrociclo que van de 22 a 30 Å como se observa en la Figura 4b.^[45]



Esquema 18. Síntesis de complejos poliméricos de dimetilestaño.a)

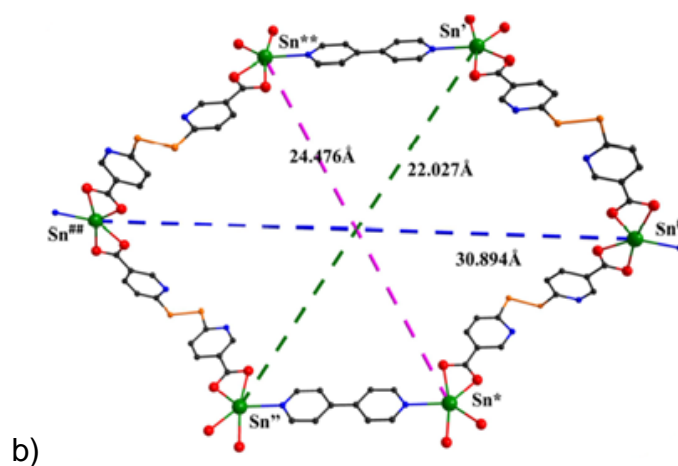
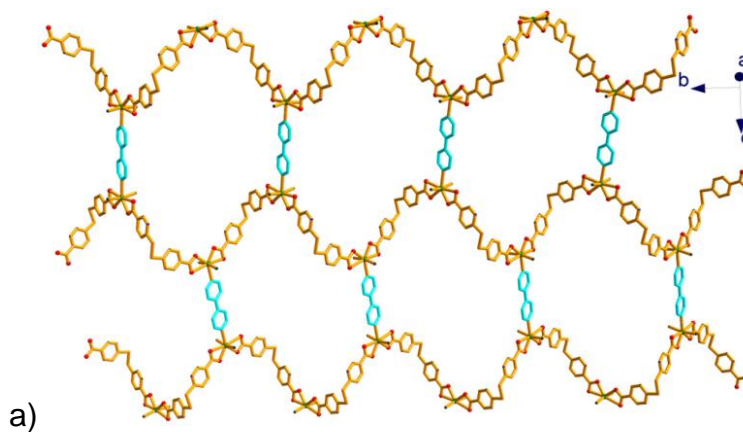
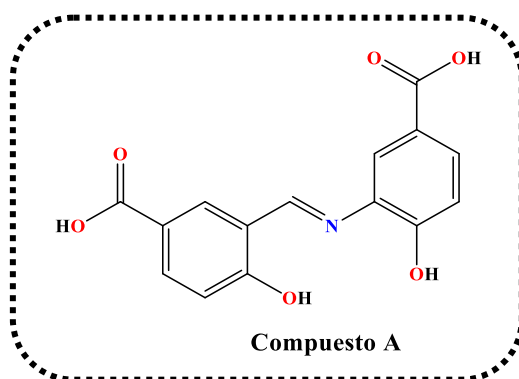


Figura 4. a) Arreglo en 2D conectividad de bipyridina del complejo 20 b) Estructura de rayos X de un complejo macrocíclico de 78 miembros.

3. HIPÓTESIS

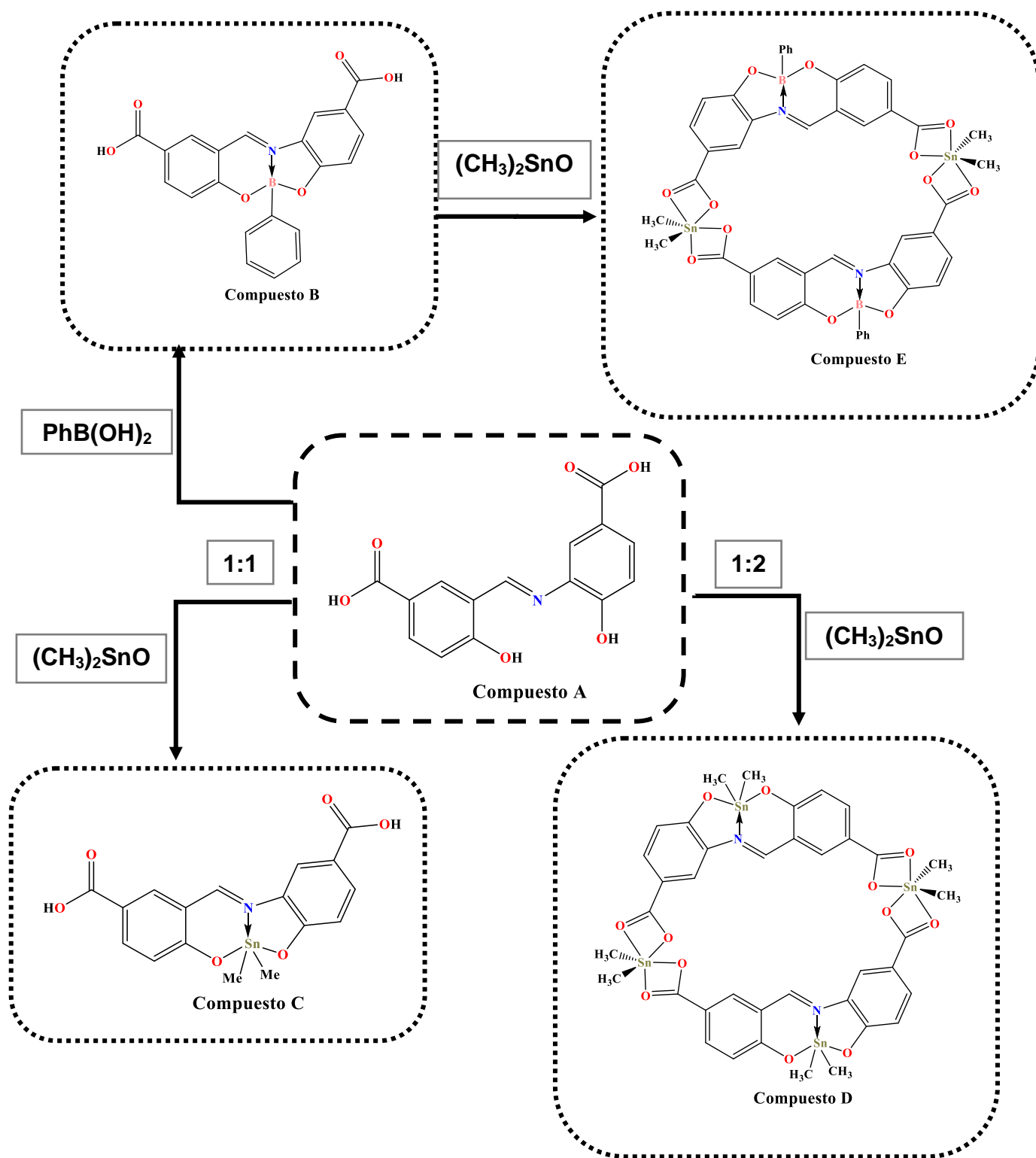
Actualmente existe un gran interés en la síntesis de estructuras macrocíclicas en la química de coordinación, en donde el ligante juega un papel crucial, por lo que se buscan nuevos ligantes que brinden las características estructurales y electrónicas adecuadas para la síntesis de macrociclos.

En este contexto, se propone la síntesis de un ligante multidentado que se obtenga en un solo paso de reacción y que posea diversos sitios coordinantes, en la parte central tendrá la característica de ser un ligante tridentado ONO por la presencia de grupos imino e hidroxilo, que podría formar dos quelatos y estabilizaría el complejo. Mientras que en los extremos incluye grupos carboxílico colocados de manera que con los ángulos adecuados del ligante pueda favorecer la coordinación con iones metálicos permitiendo la macrociclización (Esquema 19).



Esquema 19. Diseño del ligante tipo base de Schiff multidentado (Compuesto A) para coordinar ácidos de Lewis.

Se espera que el ligante multidentado pueda formar compuestos con el grupo ONO al reaccionar con el ácido fenilborónico y dejar los grupos carboxilato libres que posteriormente puedan coordinarse a átomos de estaño formando estructuras macrocíclicas. Por otro lado, si se hace reaccionar el ligante de manera directa con el óxido de dimetilestaño (IV), puede dar lugar a estructuras discretas donde se favorezca la coordinación con el grupo ONO, o bien, puede formar macrocíclicos en función de la estequiometría utilizada (Esquema 20).



Esquema 20. Diseño de compuestos de boro y estaño derivados de un ligante tipo base de Schiff multidentado (compuesto A).

4. OBJETIVOS

4.1 General:

- ❖ Sintetizar y caracterizar un ligante multidentado que incluye grupos imíno, hidroxilo y ácidos carboxílicos, y estudiar su reactividad del ligante hacia derivados de boro y estaño.

4.2 Específicos:

- ❖ Llevar a cabo la síntesis de un ligante multidentado tipo base de Schiff (**A**), que incluya grupos carboxílicos, a partir de los ácidos 3-formil-4-hidroxibenzoico y 3-amino-4-hidroxibenzoico. Caracterización mediante las técnicas espectroscópicas de RMN, IR y espectrometría de masas.
- ❖ Sintetizar y caracterizar un complejo de boro mediante la reacción del ligante con el ácido fenilborónico (compuesto **B**).
- ❖ Sintetizar y caracterizar compuesto macrocíclico de boro y estaño (**E**) mediante la reacción del compuesto **B** con el óxido dimetilestaño(IV).
- ❖ Analizar la reactividad del ligante multidentado con el óxido de dimetilestaño(IV) empleando diferentes estequiometrias (1:1 y 1:2).
- ❖ Realizar la optimización de especies macrocíclicas de boro y estaño(IV) (dímeros, trímeros y tetrámeros), utilizando el método DFT y el nivel de teoría B3LYP/def2-SVP con el fin de obtener mayor información de la reactividad del ligante con ácidos de Lewis como el boro y estaño.

5. PARTE EXPERIMENTAL

Los reactivos y los disolventes empleados para la síntesis son productos comerciales de Sigma Aldrich Company.

5.1 Reactivos

Todos los reactivos empleados se adquirieron de la casa comercial Aldrich. Se utilizó ácido 3-formil-hidroxibenzoico, ácido 3-amino-hidrobenczoico, ácido fenilborónico y óxido dimetilestaño (IV).

5.2 Disolventes

Los disolventes que se utilizaron fueron etanol, metanol, acetonitrilo y dimetilsulfóxido. Todos los reactivos empleados se adquirieron de la casa comercial Aldrich.

5.3 Instrumentación

Reactor de síntesis termostataado, modelo Monowave 50, marca Anton Paar.

Los puntos de fusión se determinaron en un equipo Buchi Melting Point B-540.

Los espectros de IR se obtuvieron en un equipo Nicolet 6700 FT-IR Thermo Scientific.

Los espectros de RMN de ^1H , ^{13}C , DEPT, ^{119}Sn se obtuvieron en un equipo Varian modelo de 500 MHz utilizando dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d_6) como disolvente. Para el caso de los espectros de ^1H y ^{13}C se tiene como referencia de los disolventes utilizados (DMSO-d_6), mientras que para la RMN de ^{119}Sn se utilizó SnMe_4 . La escala de desplazamientos (δ) se representa en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (J) en Hz.

La espectrometría de masas (EM) se realizó en un equipo MStation JMS700 marca JEOL utilizando la técnica Impacto Electrónico (IE).

6. METODOLOGÍA:

Los compuestos **A**, **B** y **C** reportados en el presente trabajo se sintetizaron mediante dos métodos: método de reflujo con trampa Dean-Stark utilizando metanol como disolvente durante 4 horas (compuestos **A** y **C**) o 24 horas (compuesto **B**), y el método con un reactor de síntesis por calentamiento Monowave 50 de la marca Anton Paar, cuyas condiciones de reacción se detallan a continuación.

Compuesto A: 5 mL de metanol, con una temperatura de 100 °C con una presión de 10 bares, empleando una rampa de calentamiento de un 1 minuto y un tiempo de reacción de 2 minutos.

Compuesto B: 5 mL de metanol como disolvente con una temperatura de 140 °C con una presión de 14 bares, empleando una rampa de calentamiento de 5 minutos y un tiempo de reacción de 35 minutos.

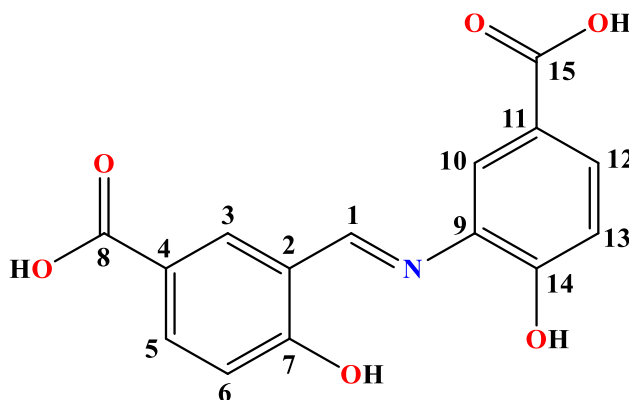
Compuesto C: 5 mL de metanol, con una temperatura de 140 °C con una presión de 14 bares, empleando una rampa de calentamiento de 5 minutos y un tiempo de reacción de 1 hora.

Compuesto D: 5 mL de metanol, con una temperatura de 140 °C con una presión de 14 bares, empleando una rampa de calentamiento de 5 minutos y un tiempo de reacción de 1.3 h.

Cabe mencionar que al llevar a cabo las reacciones en el reactor de síntesis Monowave 50, resultó en mejores rendimientos como se describe en la parte experimental.

Síntesis del compuesto A

Se hicieron reaccionar 0.050 g (0.3 mmol) de ácido 3-formil-4-hidroxibenzoico y 0.046 g (0.3 mmol) de ácido 3-amino-4-hidroxibenzoico. Una vez transcurrido el tiempo de reacción se dejó enfriar la solución, la cual se filtró obteniéndose 0.086 g (0.285 mmol) de un sólido de color amarillo con un rendimiento del 95%. **P.F.**: 330°C. **FT-IR**: $\nu(\text{O-H})$ 3076 cm^{-1} , $\nu(\text{CO})$ 1698 cm^{-1} , $\nu(\text{C=N})$ 1612 cm^{-1} , $\nu(\text{C-O})$ 1200 cm^{-1} . **EM** (IE), m/z (%): 301 (100), 164 (85). **RMN de ^1H** (500 MHz, DMSO- d_6), δ : 6.99 (1H, *d*, $J = 8.7$ Hz, H-6), 7.04 (1H, *d*, $J = 8.5$ Hz, H-13), 7.76 (1H, *dd*, $J = 8.5, 2.2$ Hz, H-12), 7.93 (1H, *dd*, $J = 8.7, 2.3$ Hz, H-5), 8.00 (1H, *d*, $J = 2.3$ Hz, H-10), 8.34 (1H, *d*, $J = 2.4$ Hz, H-3), 9.20 (1H, *s*, H-1); **RMN de ^{13}C** (125 MHz, DMSO- d_6), δ : 166.9 (C-8), 166.6 (C-15), 165.3 (C-7), 162.0 (C-1), 155.2 (C-14), 134.7 (C-3), 134.1 (C-5), 133.8 (C-9), 129.9 (C-12), 122.1 (C-11), 121.0 (C-4), 120.7 (C-10), 118.7 (C-2), 117.3 (C-6), 116.2 (C-13).

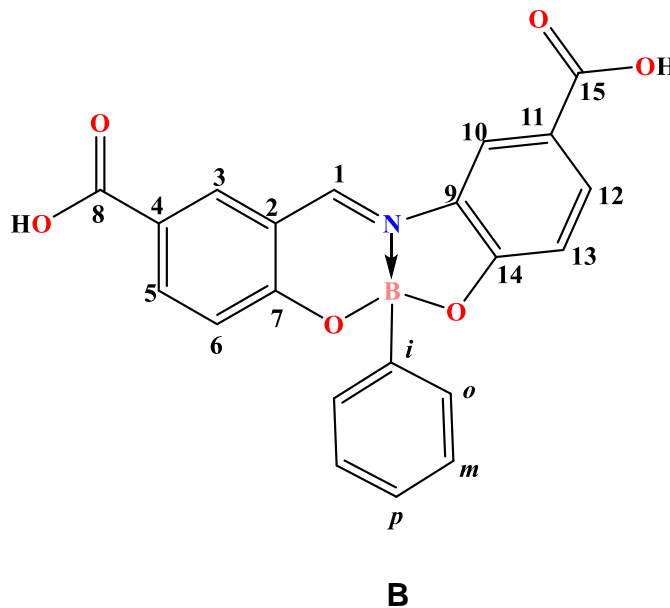


A

Síntesis del compuesto B

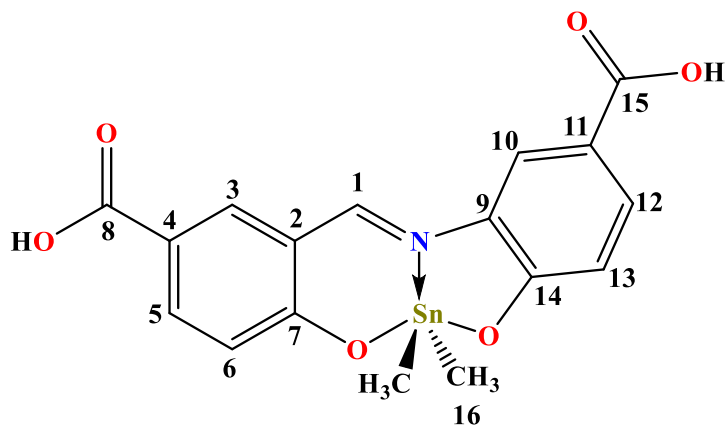
Se hizo reaccionar el compuesto **A** (0.05 g, 0.165 mmol) con el ácido fenilborónico (0.020 gr, 0.0165 mmol), obteniendo 0.027 g, (0.069 mmol) de un sólido color amarillo con un rendimiento de 42%. Debido a la baja solubilidad de este compuesto no se logró obtener el espectro de resonancia magnética nuclear, sin embargo, si fue posible obtener los siguientes datos: **P.F.** >350°C **FT-IR**: $\nu(\text{O-H})$

3077 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1698 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1602 cm^{-1} , $\nu(\text{B}-\text{O})$ 1344 cm^{-1} . **EM (IE)**, m/z (%): 387 (1), 312 (100).



Síntesis del compuesto C

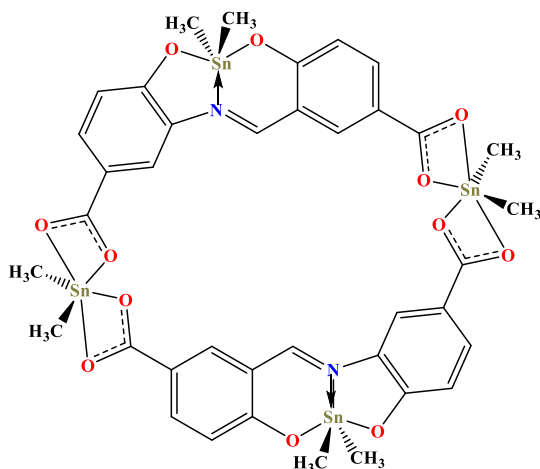
Se hizo reaccionar el compuesto **A** (0.04 g, 0.132 mmol) con el óxido de dimetilestano (IV) (0.021 g, 0.132 mmol) en una relación 1:1. Una vez transcurrido el tiempo de reacción se dejó enfriar y se filtró, obteniéndose 0.046 g (0.127 mmol) de un sólido de color amarillo con un rendimiento del 77%. **P.F.:** >350°C: FT-IR: $\nu(\text{C}-\text{H})$ 2922 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1691 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1589 cm^{-1} , $\nu(\text{Sn}-\text{O})$ en 587 cm^{-1} . **EM (IE)**, m/z (%): 448 (25), 417 (65), 373(25) 282(75) 137(50) . **RMN** de ^1H (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$), δ : 6.67 (1H, *d*, $J = 9.0$ Hz, H-6), 6.71 (1H, *d*, $J = 8.7$ Hz, H-13), 7.71 (1H, *dd*, $J = 8.9, 2.4$ Hz, H-12), 7.84 (1H, *dd*, $J = 9.1, 2.8$ Hz, H-5), 8.28 (1H, *d*, $J = 2.4$ Hz, H-10), 8.34 (1H, *d*, $J = 2.7$ Hz, H-3), 9.22 (1H, *s*, $^3J_{\text{Sn}-\text{H}} = 40.6$, H-1), 0.58 (1H, *s*, $^2J_{\text{Sn}-\text{H}} = 93.1$, H-16); **RMN** de ^{13}C (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$), δ : 171.6 (C-7), 167.5 (C-8), 166.9 (C-15), 163.5 (C-1), 163.4 (C-14), 139.8 (C-3), 136.4 (C-5), 131.9 (C-9), 131.2 (C-12), 122.1 (C-6), 118.6 (C-10), 118.3 (C-11), 118.1 (C-2), 118.0 (C-4), 117.8 (C-13), 6.17(C-16). **RMN** de ^{119}Sn (187 MHz, $\text{DMSO}-d_6$), δ : -236.5 ppm.



C

Síntesis del compuesto D

Se hizo reaccionar (0.05 g, 0.165 mmol) del compuesto **A** con dos equivalentes de óxido de dimetilestano (IV) (0.054 g, 0.327 mmol). Una vez transcurrido el tiempo de reacción se dejó enfriar y se filtró, obteniéndose 0.057 g (0.047 mmol) de un sólido de color amarillo con un rendimiento del 29%, el cual no se obtuvieron datos debido a la baja solubilidad, sin embargo, se obtuvieron los siguientes datos P.F.: >350°C: **FT-IR**: $\nu(\text{C-H})$ 3037 cm^{-1} , $\nu(\text{COO})$ 1691 cm^{-1} , $\nu(\text{C=N})$ 1589 cm^{-1} , $\nu(\text{Sn-O})$ en 587 cm^{-1} .



D

Metodología computacional

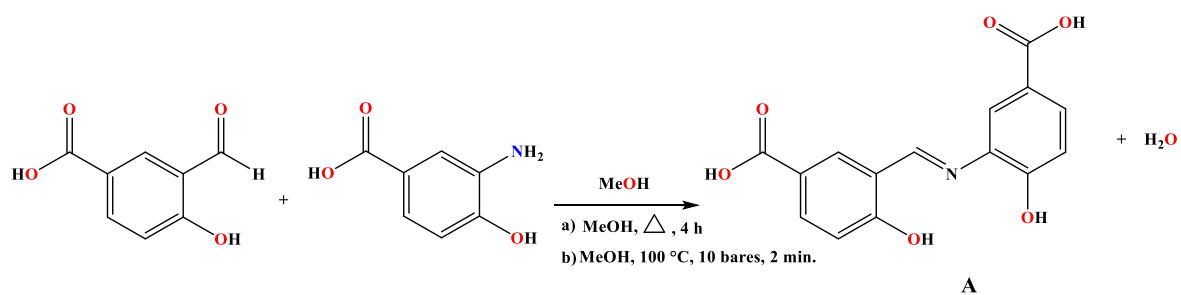
Para los cálculos de optimización geométrica y energía se utilizó la teoría funcional de la densidad (DFT), utilizando la función B3LYP, con el conjunto de base def2-SVP, cabe mencionar que los cálculos se realizaron con Gaussian. [46,47]

7. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

7.1 Compuesto A

7.1.1 Síntesis

El ligante multidentado tipo base de Schiff (compuesto **A**) se sintetizó a partir del ácido 3-formil-4-hidroxibenzoico y el ácido 3-amino-4-hidroxibenzoico en una relación equimolar (Esquema 21). Primero se llevó a cabo la reacción bajo condiciones de reflujo utilizando metanol como disolvente, se utilizó una trampa de Dean-Stark para la eliminación del agua, obteniendo un producto sólido color amarillo con un rendimiento del 46%.



Esquema 21. Síntesis de ligante tipo base de Schiff (compuesto **A**).

Con el objetivo de mejorar el rendimiento, la reacción se realizó en un reactor de síntesis tipo Monowave 50, obteniéndose un producto sólido con un rendimiento del 95 %. Cabe mencionar que éstos fueron lavados con metanol para su purificación.

El compuesto **A** se caracterizó por las técnicas espectroscópicas de IR, RMN ^1H , ^{13}C , HSQC y DEPT y espectrometría de masas.

7.1.2 Espectroscopia de Infrarrojo del compuesto **A**

El espectro de IR (Figura 5) para el compuesto **A** mostró las bandas correspondientes a los grupos funcionales presentes en la estructura. En el espectro se observó la banda de vibración correspondiente al enlace imínico en $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1612 cm^{-1} , otra característica notable de este ligante son los grupos hidroxilo $\nu(\text{OH})$ que se observa en un rango de 3000 a 3700 cm^{-1} . La banda del carbonilo $\nu(\text{C}=\text{O})$ se observó en 1698 cm^{-1} , aunado a esto también se observan las bandas de vibración $\nu(\text{C}-\text{N})$ - 1302 cm^{-1} y en $\nu(\text{C}-\text{O})$ - 1200 cm^{-1} .

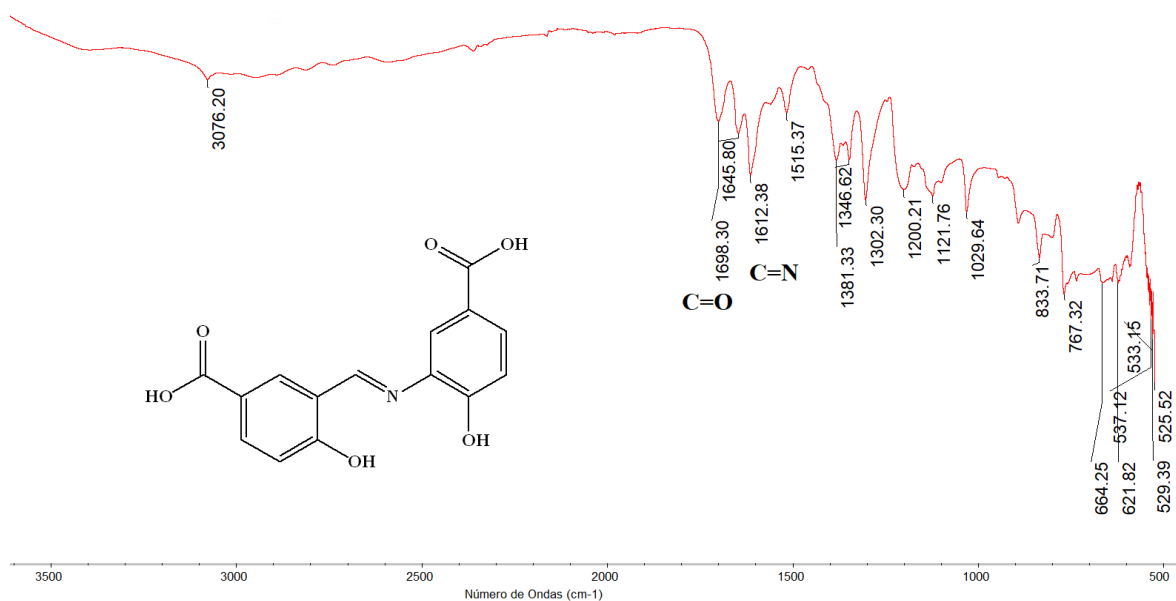


Figura 5. Espectro de Infrarrojo del compuesto **A**.

7.1.3 RMN de ^1H del compuesto A

El compuesto **A** fue analizado mediante RMN de ^1H , el cual se puede observar en la Figura 6, mientras que en la Tabla 1 se muestran los desplazamientos químicos, constantes de acoplamiento e integrales.

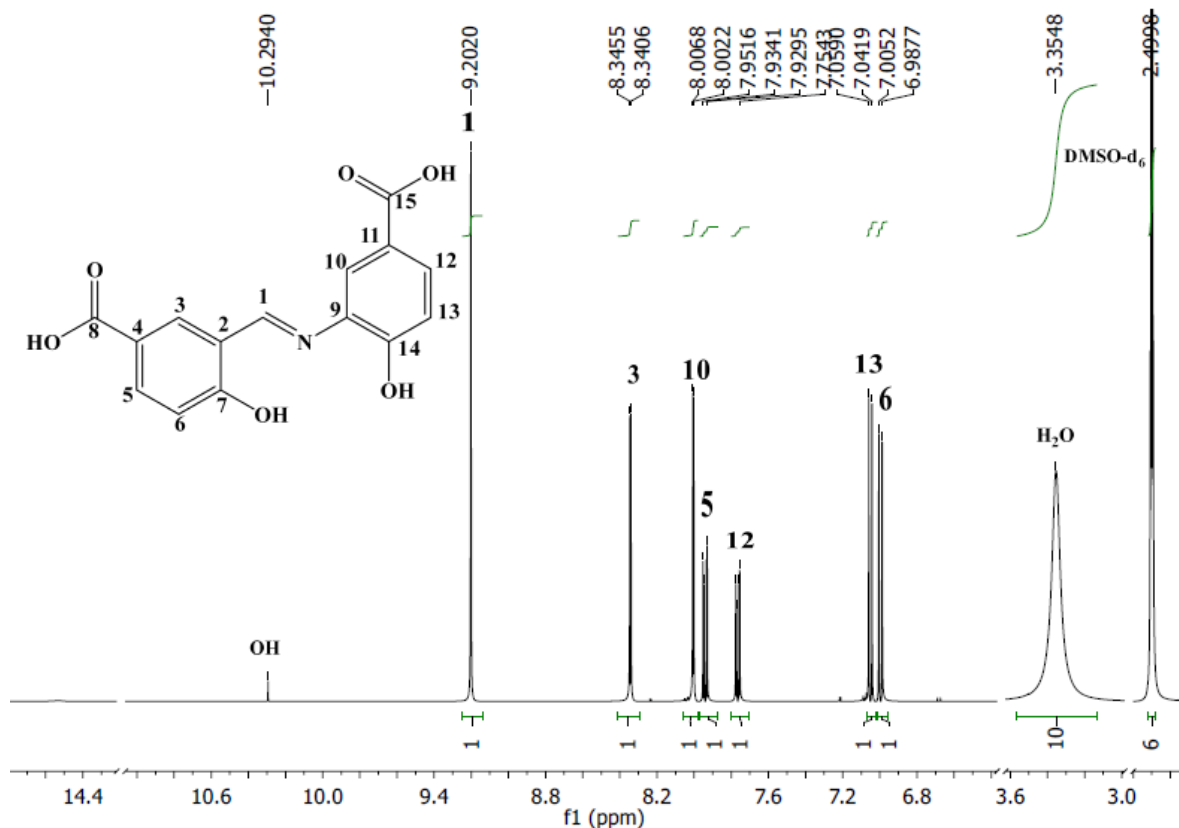


Figura 6. Espectro de RMN de ^1H del ligante **A** en DMSO-d_6 (500 MHz).

Se observó una señal simple en $\delta = 10.29$ ppm la cual se asignó para el protón es de los ácidos carboxílicos el cual es característico a frecuencias altas, no se observó la integración de estas debido a que hay intercambio con los protones del agua presente; mientras que la señal característica del protón imínico fue observada en $\delta = 9.20$ ppm como señal singulete; las señales en $\delta = 8.34$ y 8.00

ppm se asignaron a los hidrógenos 3 y 10 respectivamente, el hidrógeno 3 se encuentra a mayor frecuencia debido a que tiene menor apantallamiento mientras que el 10 tiene mayor apantallamiento debido a que se encuentra próximo al grupo imina además de la influencia de desprotección por el grupo carboxílico cercano, mientras que para el H-3 presenta una constante de ${}^4J_{H-H} = 2.4$ Hz indicativo del acoplamiento con el H-5 a cuatro enlaces. La señal para H-5 se observa con una multiplicidad doble de dobles en $\delta = 7.93$ ppm, con constantes de $J = 8.5, 2.2$ Hz ya que acopla con el H-6 a 3 enlaces y con H-3 a 4 enlaces. Hay una señal doble asignada para el H-6 en $\delta = 6.99$ ppm, cuyo acoplamiento con H-5 enlaces genera una constante de ${}^3J_{H-H} = 8.7$ Hz. Por otra parte, para el H-12 se observa una señal doble de dobles y para H-13 una multiplicidad doble desplazadas en $\delta = 7.76$ y 7.04 ppm respectivamente, H-12 mostró dos constantes de acoplamiento, una a cuatro enlaces (${}^4J_{H-H} = 2.3$ Hz) debido a que acopla con H-10 y la segunda constante de acoplamiento a tres enlaces es de (${}^3J_{H-H} = 8.5$ Hz).

Tabla 1. Datos de RMN de 1H del compuesto **A**.

	δ (ppm)	Multiplicidad	Constante J (Hz)	Integral
H-1	9.20	s		1
H-3	8.34	<i>d</i>	${}^4J = 2.4$	1
H-10	8.00	<i>d</i>	${}^4J = 2.3$	1
H-5	7.93	<i>dd</i>	${}^{3,4}J = 8.7, 2.3$	1
H-12	7.76	<i>dd</i>	${}^{3,4}J = 8.5, 2.2$	1
H-13	7.04	<i>d</i>	${}^3J = 8.5$	1
H-6	6.99	<i>d</i>	${}^3J = 8.7$	1

7.1.4 Espectro de Correlación Homonuclear 1H - 1H (COSY)

Se obtuvo el espectro de RMN bidimensional (COSY) del compuesto **A** (Figura 7) que permite observar las correlaciones protón-protón a 3 y 4 enlaces para la asignación correcta de la estructura. Se observó correlación entre el hidrógeno

H-3 con el hidrógeno H-5 a 4 enlaces mientras que este último correlaciona con el hidrógeno H-6 a tres enlaces. Por otra parte, se puede observar la correlación del hidrógeno H-10 con el hidrógeno H-12 a 4 enlaces, mientras que este último correlaciona también con el hidrógeno H-13 a tres enlaces.

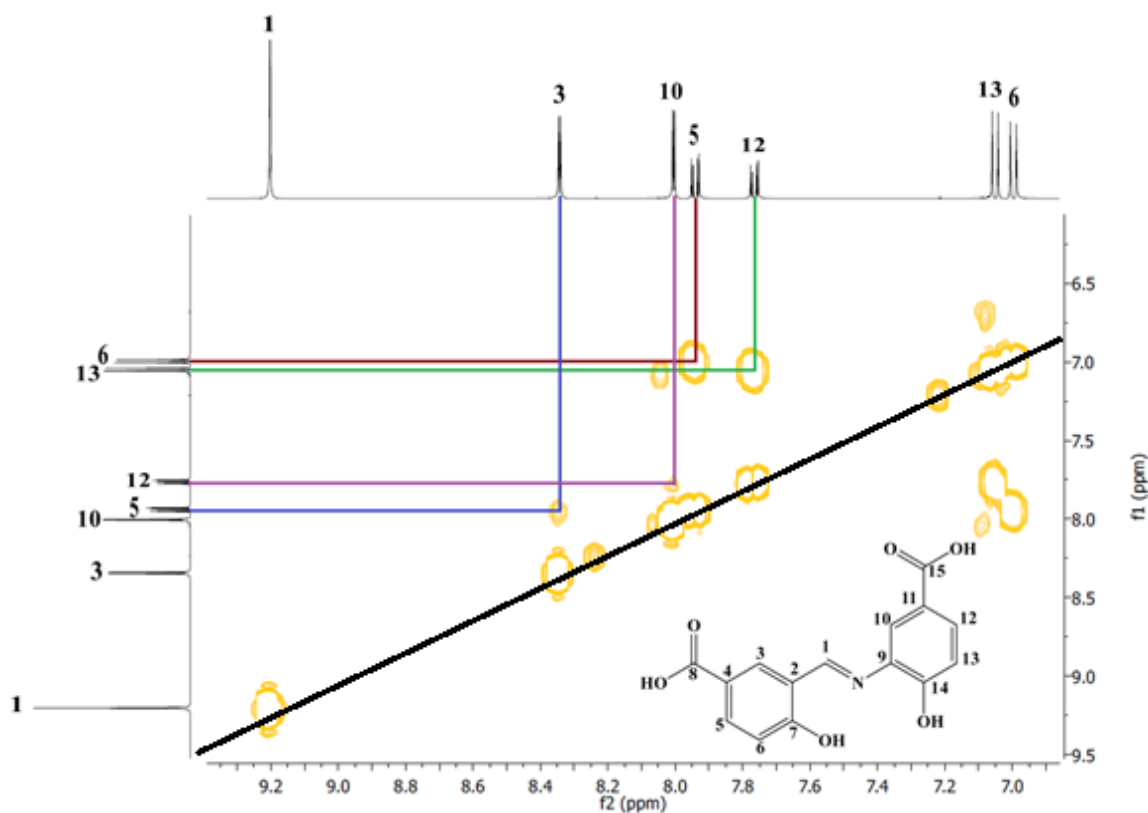


Figura 7. Espectro de dos dimensiones COSY del compuesto **A** en DMSO- d_6 (500 MHz).

7.1.5 RMN de ^{13}C del compuesto **A**

Por otra parte, se asignaron las señales de los carbonos del compuesto **A** en el espectro de RMN ^{13}C (Figura 8). Los carbonos de los grupos carboxílico son los más desprotegidos ya que estos carbonos se encuentran unidos a átomos de oxígeno, los cuales son altamente electronegativos; las señales para los carbonos 8 y 15 se observaron en $\delta = 166.9$ y $\delta = 169.1$ ppm respectivamente, estos carbonos se encuentran desprotegidos dado que se encuentran junto a dos

átomos de oxígeno muy electronegativos, seguido de la señal para el carbono 7 en $\delta = 162.0$ ppm, mientras que la señal para el carbono 14 se observa en $\delta = 155.2$ ppm debido al efecto de apantallamiento del nitrógeno cercano, otro carbono que se observa a frecuencias altas es el del grupo imínico (C-1) que se observó en $\delta = 162.0$. Así mismo, se observó la señal para el carbono 9 en $\delta = 133.6$ ppm debido a que se encuentra unido al átomo de nitrógeno del grupo imino, seguido de las señales para los carbonos 11 y 4 que se observan en $\delta = 122.1$ y $\delta = 121.0$ ppm dada su proximidad con el grupo carboxílico, también se observa el desplazamiento del carbono 2 en $\delta = 118.7$ ppm, para los carbonos 6 y 13 con ambiente similares se observaron en $\delta = 117.3$ y $\delta = 116.2$ ppm, además de la señal para los carbonos 5 y 12 observados en $\delta = 134.1$ y $\delta = 129.9$ ppm respectivamente, para el carbono 3 se observó la señal en $\delta = 134.7$ ppm, mientras que para el carbono 10 se observa en $\delta = 120.7$ ppm.

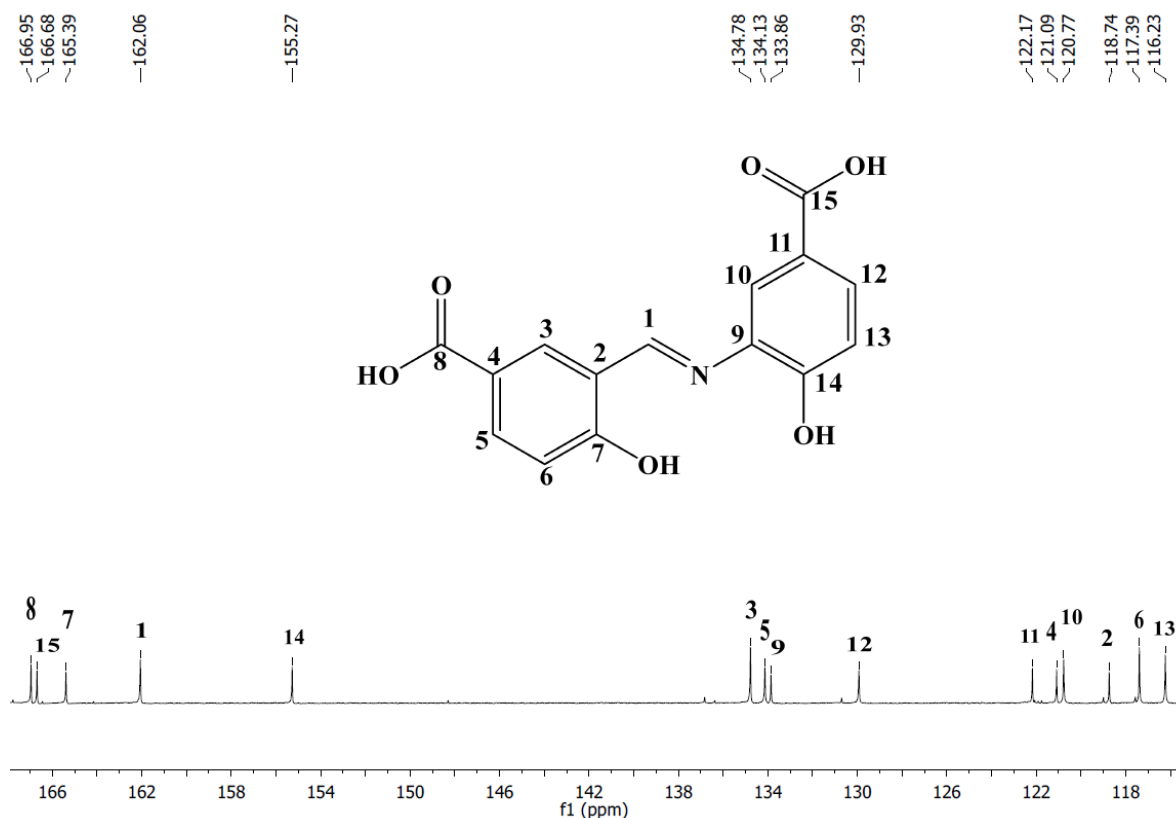


Figura 8. Espectro RMN ^{13}C del compuesto **A** en DMSO- d_6 (500 MHz).

7.1.6 DEPT ^{13}C del compuesto A

Para la asignación inequívoca de los carbonos unidos a átomos de hidrogeno del compuesto **A** también se adquirió un espectro DEPT, en el cual se muestran los carbonos de tipo C, CH₂ en la fase negativa y CH, CH₃ en la fase positiva. Respecto a este análisis, se observaron las señales correspondientes a los carbonos CH: C-1, C-3, C-5, C-6, C-10, C-12 y C-13 en la fase positiva. Por otro lado, se puede corroborar los desplazamientos de los C-8 y C-15 más desplazados en la fase negativa por efecto de la desprotección de los oxígenos del ácido carboxílico, seguido de los carbonos de unidos al grupo hidroxilos en los anillos aromáticos C-7 y C-14. Por último, se dedujeron los desplazamientos de los carbonos C-9, C-11, C-4 y C-2, observados en la fase negativa del espectro atribuidos principalmente al efecto resonante de los anillos aromáticos de la estructura del ligante, estos datos se pueden observar en la Figura 9.

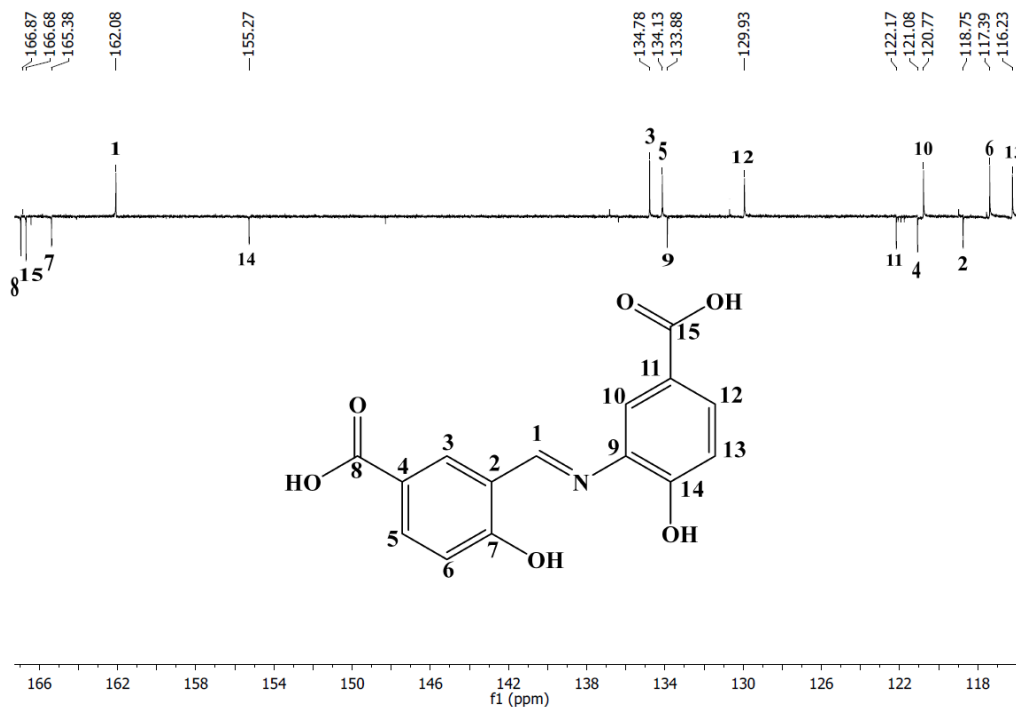


Figura 9. Espectro DEPT del ligante **A** en DMSO- d_6 (500 MHz).

7.1.7 Correlación Heteronuclear ^1H - ^{13}C (HSQC) del compuesto A

Para completar la asignación estructural del ligante se realizó un experimento de correlación heteronuclear HSQC, mediante el cual se pudo observar el acoplamiento de la señal del carbono imínico (C-1) con la señal del hidrógeno del mismo grupo, bajo este esquema fue posible asignar y corroborar las señales para los carbonos 3, 5, 6, 10 y 12, como se puede observar en la Figura 10.

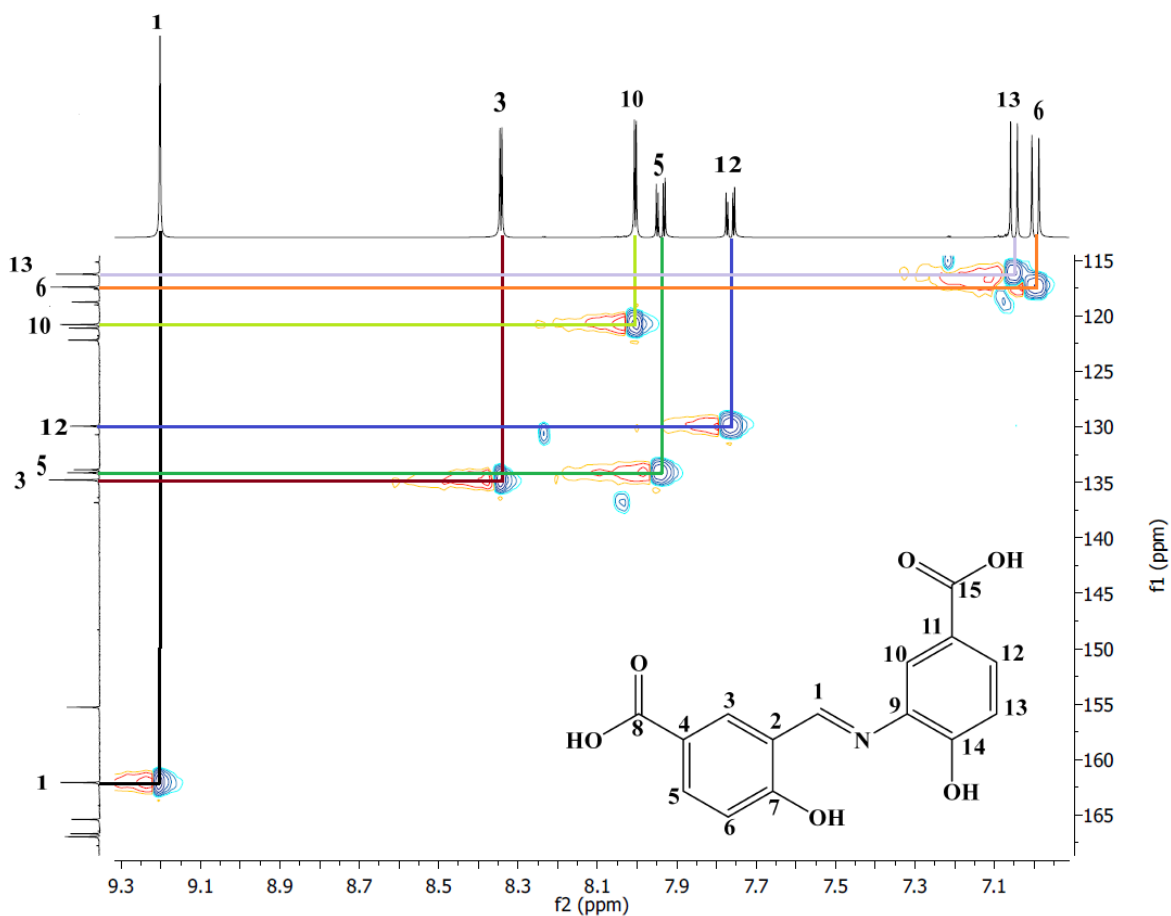
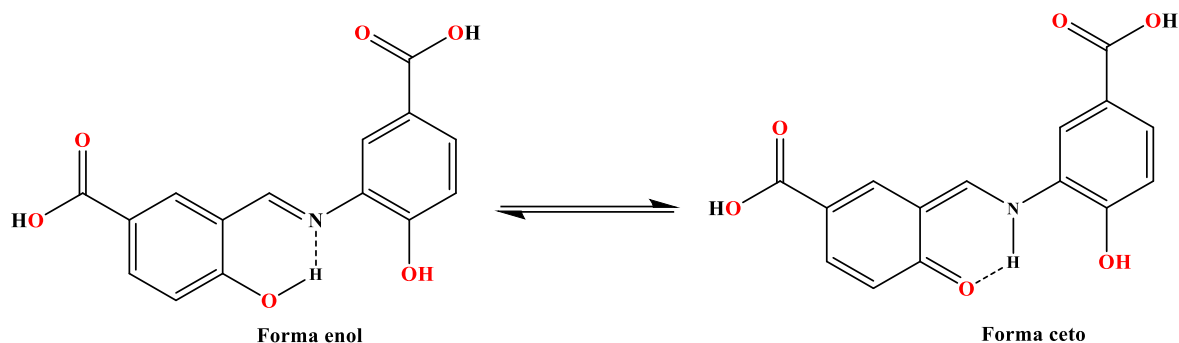


Figura 10. Espectro HSQC del compuesto A, en DMSO- d_6 (500 MHz).

Cabe mencionar que este tipo de ligantes pueden estar en equilibrio tautomérico ceto-enolico como se observa en el Esquema 22, ya que este posee el grupo hidroxilo como sustituyentes en el anillo aromático que facilita la transferencia del

protón, dándole las posibilidades de estar en un equilibrio; de acuerdo con el desplazamiento del carbono 7 observado a través del RMN de ^{13}C se puede deducir que en este caso se encuentra en su forma enol como se ha reportado en la literatura.^[48,49]



Esquema 22. Compuesto **A** en equilibrio tautomérico ceto-enólico.

7.1.8 Espectrometría de masas del compuesto **A**

Utilizando espectrometría de masas mediante la técnica de impacto electrónico (IE), se logró observar el ion molecular en $m/z = 301$, correspondiente al peso molecular del ligante con una abundancia del 100%, al mismo tiempo corresponde con el pico base debido a la alta estabilidad de la estructura (Figura 11). Se observó que existe buena correlación entre la distribución isotópica obtenida experimentalmente y la calculada (Figura 12).^[50]

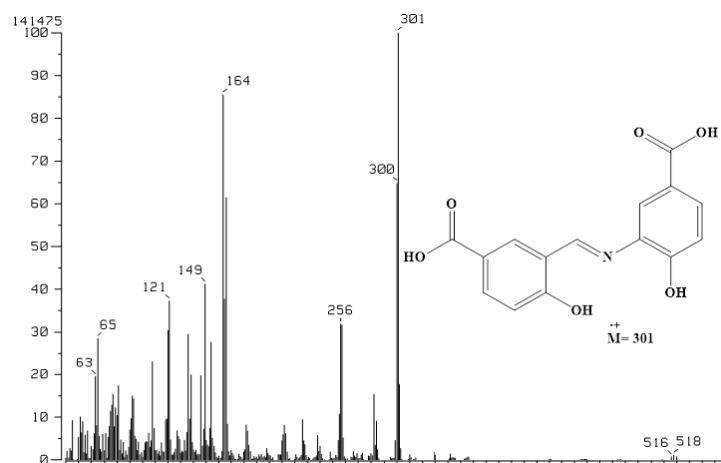


Figura 11. Espectro de masas por impacto electrónico del compuesto **A** (IE).

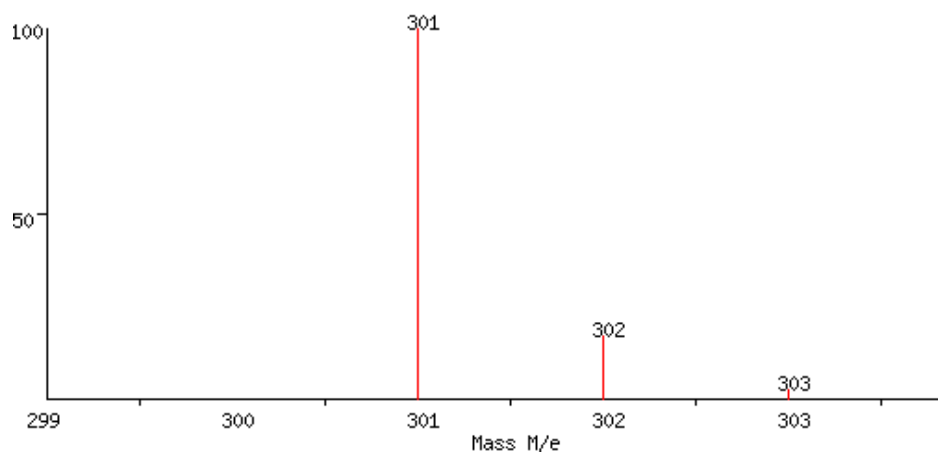


Figura 12. Distribución isotópica calculada del compuesto **A**.

El ion fragmento de abundancia de 85% en $m/z=164$, se atribuyó a la ruptura del enlace nitrógeno- anillo aromático, seguido de una migración del protón obteniendo el ion fragmento en $m/z=164$. Por otro lado, también puede realizarse la pérdida del grupo carboxílico mediante una ruptura heterolítica para obtener el ion fragmento en $m/z=256$ (Figuras 13 y 14).

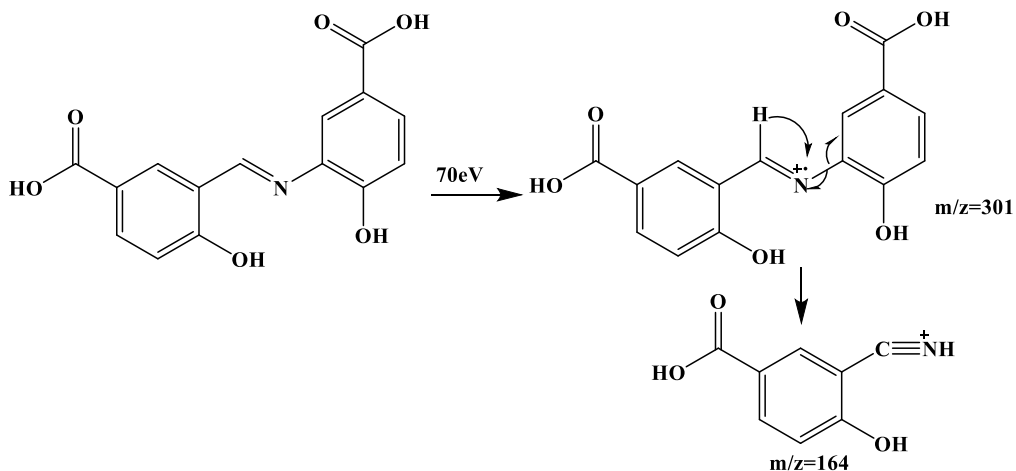


Figura 13. Propuesta de mecanismo para la formación del ion fragmento en ($m/z=164$) a partir de la ruptura entre el nitrógeno con el anillo aromático.

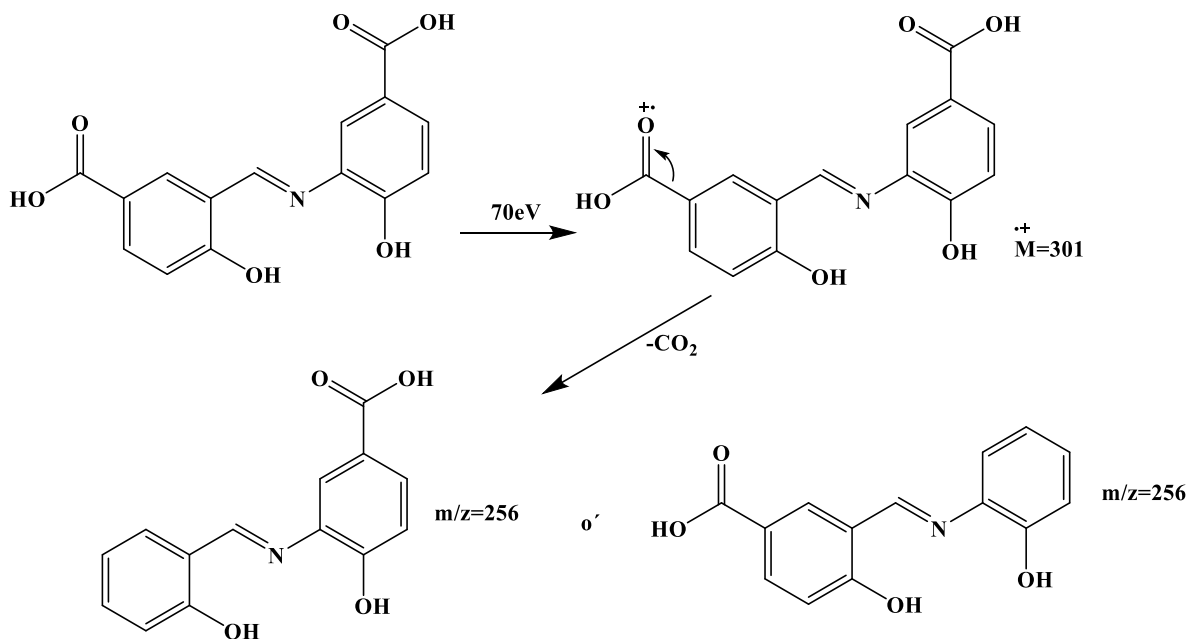
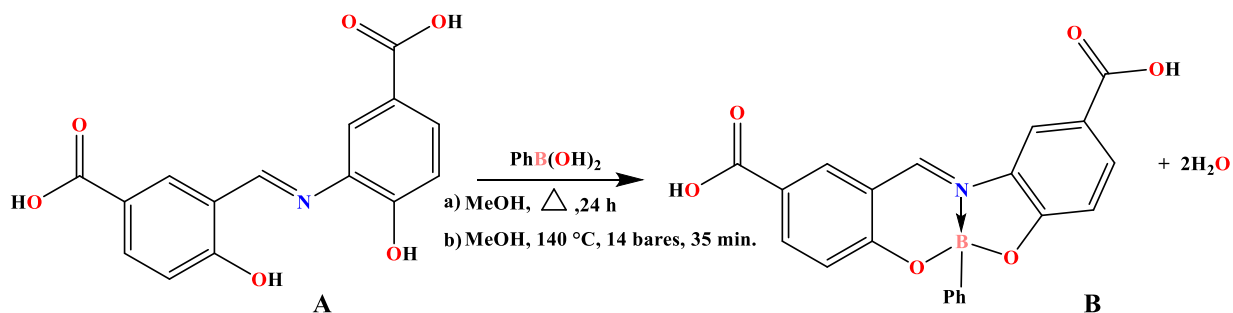


Figura 14. Propuesta de mecanismo para la formación del ion fragmento $m/z=256$.

7.2 Compuesto B

7.2.1 Síntesis

El compuesto **B** se obtuvo a partir de la reacción del compuesto **A** con el ácido fenilborónico en una relación molar 1:1 utilizando metanol como disolvente, la reacción se llevó a reflujo durante 24 horas empleando una trampa Dean Stark para eliminar el agua, después se llevó evaporación lenta, se obtuvo un producto sólido de color amarillo, con un rendimiento de 14%, el cual presentó un punto de fusión mayor a 345 °C, como se muestra en el Esquema 23a. Además, se llevó a cabo la reacción en el equipo de reactor de síntesis de tipo Monowave 50, empleando un calentamiento por 35 minutos a 140 °C con 14 bares de presión (Esquema 23b), se obtuvo un sólido de color amarillo con un rendimiento de 42%, el cual fue mejor que empleando el método de reflujo. Ambos sólidos se analizaron mediante la técnica espectroscópica de IR y espectrometría de masas por la técnica de impacto electrónico (EI), en donde se observó que los espectros obtenidos son similares, cabe mencionar que no se obtuvo el espectro de RMN ¹H debido a que fue insoluble en disolventes orgánicos comunes.



Esquema 23. Síntesis del complejo de boro **B**, a) método en condiciones de reflujo, b) condiciones en el reactor de síntesis de tipo Monowave 50.

7.2.2 Espectroscopia de Infrarrojo para el compuesto B

El compuesto de boro **B** se caracterizó por espectroscopía de infrarrojo, en donde se logró observar la banda $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$ desplazada a menores números de onda (en 1602 cm^{-1}) comparada con el desplazamiento de banda del grupo imíno del ligante que se observó en $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$ 1612 cm^{-1} , sugiriendo la coordinación del átomo de nitrógeno al átomo de boro durante la formación del enlace N-B debido a que la fuerza de enlace se disminuye entre carbono y el nitrógeno al llevarse a cabo el enlace coordinativo. Dado que posee los grupos de ácido carboxílico, se observan en un rango de vibración $\nu(\text{OH})$ entre 3000 y 3700 cm^{-1} , así como una banda de vibración de los grupos carbonilo, $\nu(\text{C}=\text{O})$ en 1698 cm^{-1} . Además, se observaron las bandas de vibración B-O en 1344 cm^{-1} . En la Figura 15 se muestra la comparación de los espectros IR de los compuestos **A** y **B**, respectivamente.

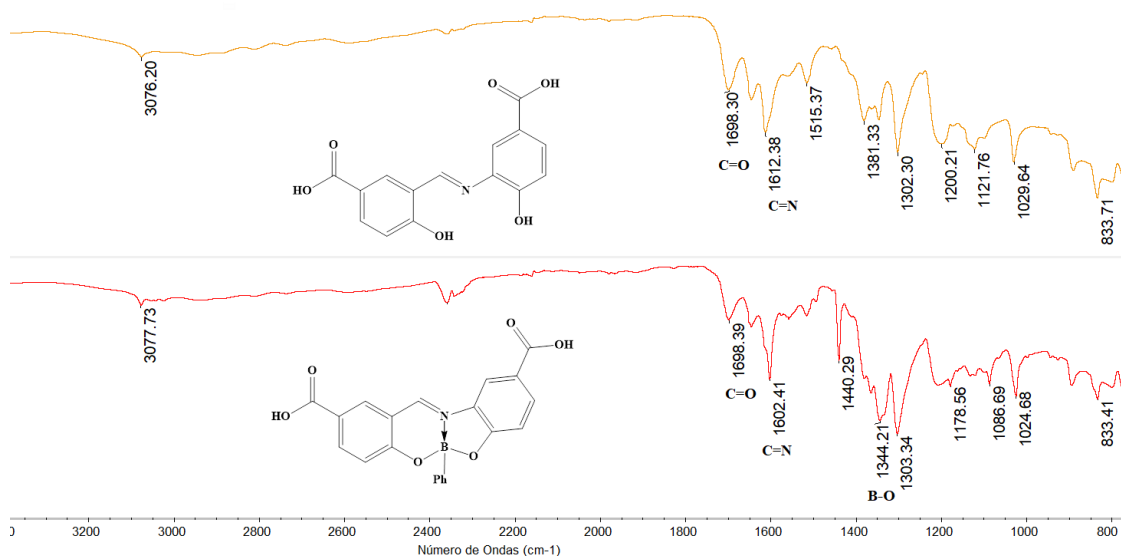


Figura 15. Comparación de los espectros de IR de los compuestos **A** y **B**.

7.2.3 Espectrometría masas del compuesto B

Se obtuvo el espectro de masas por impacto electrónico (IE) del compuesto de boro **B** (Figura 16). Se sabe que el boro presenta dos isótopos, ^{10}B y ^{11}B , con una

abundancia relativa de 19.9 y 80.1%, respectivamente, este dato es importante ya que el pico originado de los iones moleculares en $m/z= 387,388$ contribución de ambos isótopos. En el espectro se observó otro pico en $m/z = 312$ que corresponde al fragmento formado tras la pérdida del grupo fenilo ($-C_6H_5$) unido al átomo de boro, teniendo una abundancia relativa de 100% (Figura 17). Se comparó la distribución isotópica del ion obtenido experimentalmente con la calculada,^[50] observando que existe buena correlación (Figura 18).

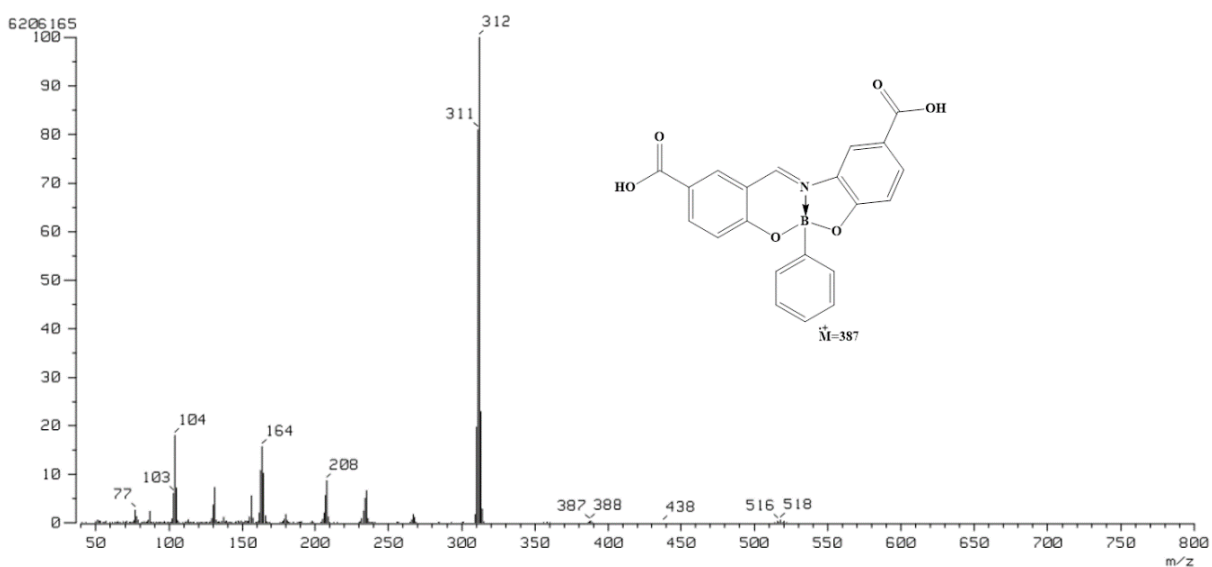


Figura 16. Espectro de masas del compuesto de boro B obtenido por impacto electrónico (IE)

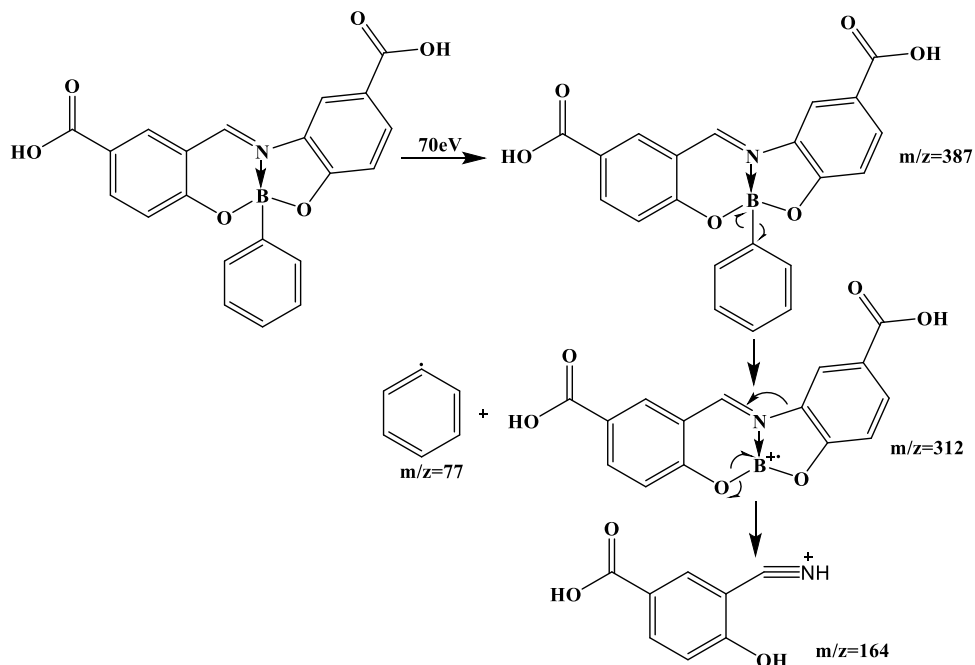


Figura 17. Propuesta de mecanismo para la formación de iones fragmentos $m/z=312$, 164 y 77.

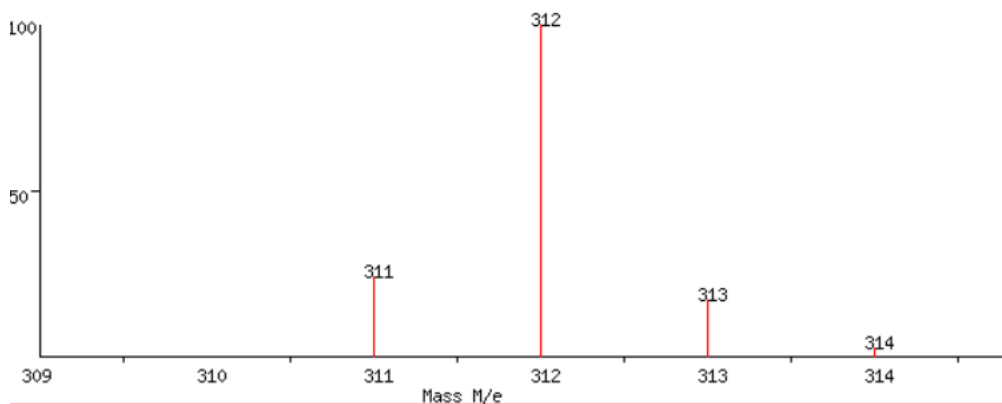
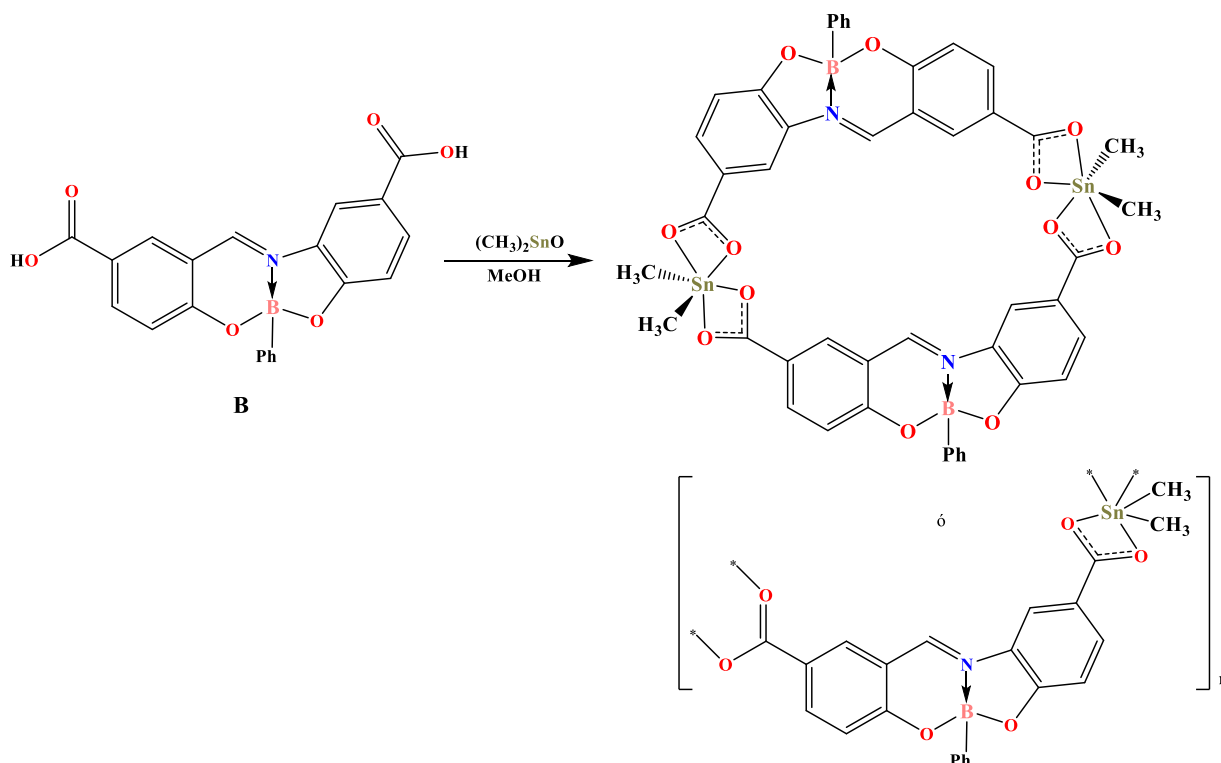


Figura 18. Distribución isotópica calculada del compuesto de boro **B** para el fragmento asociado a grupo fenilo.

El compuesto de boro se empleó para realizar la síntesis de un macrociclo empleando óxido de dimetilestaño(IV), como se muestra en el Esquema 24. Dado que la coordinación del átomo de boro se llevo a cabo en el centro ONO del ligante, este puede ocupar los grupos carboxílicos para favorecer la coordinación

hacia estaño, formando un compuesto macrocíclico. Se realizaron varios experimentos variando condiciones de reacción, sin embargo, las reacciones no fueron favorables, en todos los casos se obtuvieron polvos insolubles que dificultaron la caracterización del producto y el análisis de IR mostró mezcla de productos ya que se observaron las bandas asociadas a la coordinación del estaño hacia los átomos ONO del ligante.



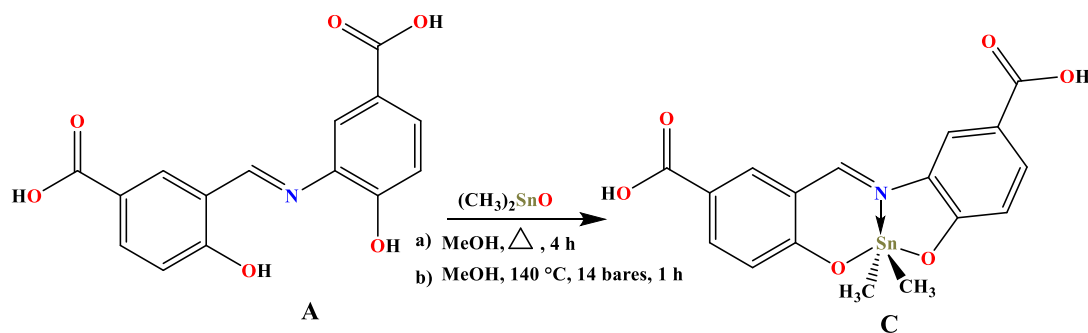
Esquema 24. Síntesis para la formación del macrociclo o dímero de boro y estaño(IV).

7.3 Compuesto C

7.3.1 Síntesis

Para la síntesis del complejo de dimetilestaño **C**, se hizo reaccionar el compuesto **A** con óxido de dimetilestaño (IV) en una relación de 1:1 utilizando metanol como disolvente durante 4 horas a reflujo, con una trampa Dean Stark para la eliminación de agua, al finalizar el tiempo de reacción se dejó a temperatura

ambiente para la evaporación lenta del disolvente, con el fin de que quede únicamente el producto, de esta manera se obtuvo un producto sólido de color amarillo (Esquema 25a). El sólido presentó un punto de fusión mayor a 350 °C y se aisló con un rendimiento del 45%.



Esquema 25. Síntesis del compuesto de dimetilestano **C**, a) método en condiciones de reflujo, b) condiciones en el reactor de síntesis de tipo Monowave 50.

Con el objetivo de mejorar el rendimiento de reacción, la síntesis se llevó a cabo también en el reactor de síntesis a una temperatura de 140°C con 14 bares de presión, con una rampa de 5 minutos y un tiempo de reacción de 1 hora (Esquema 25b), de la cual el producto se obtuvo con un rendimiento del 77%. El sólido obtenido se caracterizó por las técnicas espectroscópicas de IR, RMN ^1H , ^{13}C , HSQC, ^{119}Sn y espectrometría de masas.

7.3.2 Espectroscopia de Infrarrojo del compuesto C

Se obtuvo el espectro de IR del compuesto de estaño **C** (Figura 19) en donde se observó una banda en 2922 cm^{-1} correspondiente a la banda de vibración de los metilos unidos al estaño $\nu(\text{C-H})$, las bandas de 1690 cm^{-1} y 1645 cm^{-1} corresponden a la vibración del grupo carbonilo de los grupos carboxílicos $\nu(\text{C=O})$, la banda en 1589 cm^{-1} se asignó a la vibración $\nu(\text{C=N})$ del grupo imino, la cual está a números de onda más bajos comparada con las observadas en el

ligante, lo cual es un indicio de la eficiente coordinación hacia el átomo de estaño (1612 cm^{-1}), también comparable con el compuesto de boro **B** (1602 cm^{-1}); adicionalmente se observan las bandas de vibración de los fragmentos unidos al estaño, en este caso $\nu(\text{C-Sn})$ 636 cm^{-1} y $\nu(\text{Sn-O})$ en 587 cm^{-1} .^[51]

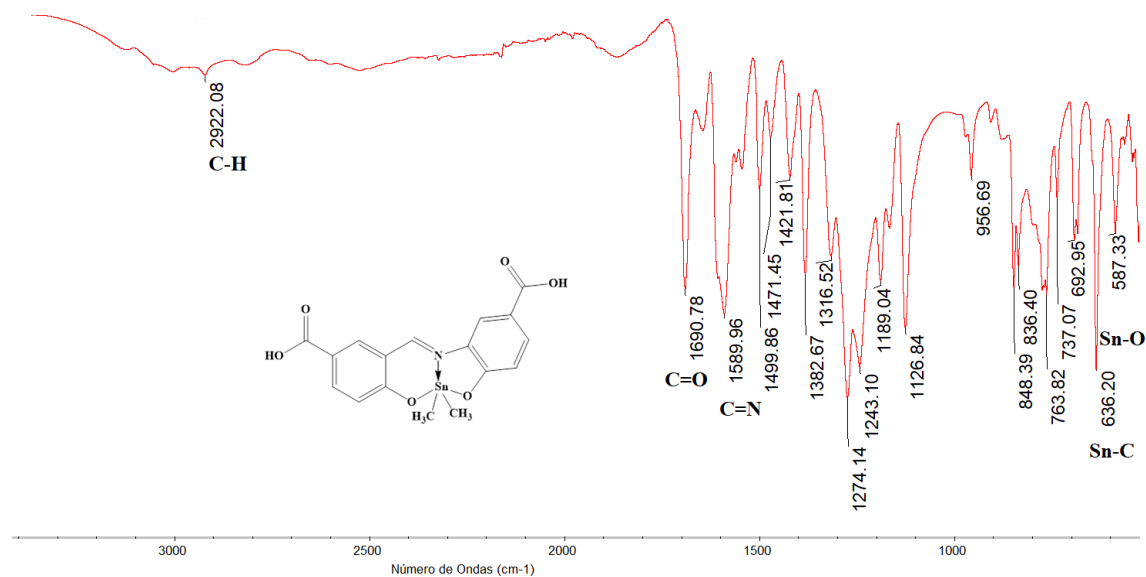


Figura 19. Espectro de IR del compuesto de dimetilestaño (IV) **C**.

7.3.3 RMN de ^1H del compuesto **C**

El compuesto **C** fue analizado mediante RMN de ^1H y el espectro se comparó con el espectro del compuesto **A**. En la Figura 20 se observa que las señales del nuevo compuesto muestran desplazamientos diferentes al ligante.

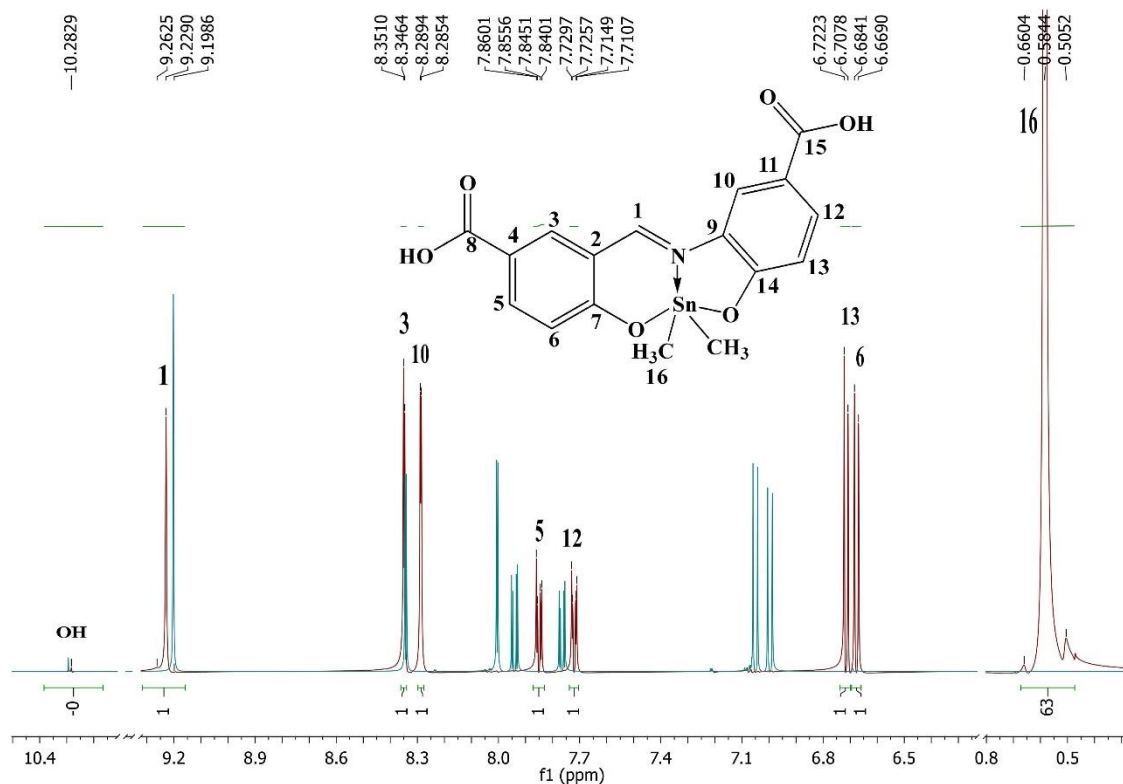


Figura 20. Espectros de RMN de ^1H del compuesto de dimetilestano (IV) **C** (rojo) y espectro del compuesto **A** (verde), en DMSO-d_6 (500 MHz)

La señal del hidrógeno imínico se observa con un desplazamiento en $\delta = 9.22$ ppm como señal simple con satélites, con una constante de acoplamiento de $^3J_{\text{Sn-H}_1} = 40.6$ Hz, característica de la coordinación al átomo de estaño, [R] además de que al comparar el desplazamiento con el del ligante, se observa que este se desplaza por 0.02 ppm a frecuencias altas. Las señales en $\delta = 8.34$ y 7.84 ppm se asignaron para los hidrógenos H-3 y H-5, respectivamente, el hidrógeno H-3 presenta una multiplicidad de un doblete con una constante de acoplamiento de $^4J_{\text{H-H}} = 2.7$ Hz, debido a que acopla con el hidrógeno H-5 a 4 enlaces, este último a su vez tiene una multiplicidad doble de dobles, esto se debe a que acopla a 4 enlaces con el hidrógeno H-3 y a su vez a 3 enlaces con el hidrógeno H-6 generando dos constantes de $^4J_{\text{H-H}} = 2.8$ Hz (H3-H5) y $^3J_{\text{H-H}} = 9.1$ Hz (H-5-H-6), mientras que el hidrógeno H-6 muestra un desplazamiento de $\delta = 6.67$ ppm

presentado una constante ${}^3J_{\text{H-H}} = 9.0$ Hz dado el acoplamiento con el hidrógeno H-5, cabe mencionar que estos fueron asignados de forma completa con la ayuda de la técnica 2D correlación heteronuclear ${}^1\text{H-}^{13}\text{C}$ (HSQC) que se describe más adelante. Se observó la señal del hidrógeno del grupo hidroxilo perteneciente al ácido carboxílico con un desplazamiento en $\delta = 10.28$ ppm, se observó que la integral no correlaciona debido a que puede sufrir un intercambio con agua.

Por otro lado, para el hidrógeno H-10 se observa un doblete a $\delta = 8.34$ ppm con un acoplamiento a 4 enlaces con el hidrógeno H-12 y una constante de ${}^4J_{\text{H-H}} = 2.4$ Hz (H-10 con H-12), la señal para H-12 se observa con una multiplicidad doble de dobles en $\delta = 7.71$ ppm con dos constantes de acoplamiento, ${}^4J_{\text{H-H}} = 2.4$ Hz (H-10 con H-12) y ${}^3J_{\text{H-H}} = 8.9$ Hz (H-12 con H-13), para H-13 se observa una señal de $\delta = 6.71$ con una constante de ${}^3J_{\text{H-H}} = 9.0$ Hz (acoplamiento H-12 - H-13). La comparación con los desplazamientos del ligante **A** (Tabla 2) muestra en el compuesto **C** una tendencia hacia un mayor efecto de protección ya que se desplazan a menor frecuencia. Adicionalmente se puede observar la señal de los hidrógenos correspondientes a los grupos metilo unidos al átomo de estaño en $\delta = 0.58$ ppm, observándose satélites con una constante de acoplamiento de ${}^2J_{\text{Sn-H16}} = 93.1$ Hz. [52]

Además, se calculó el ángulo C-Sn-C entre los enlaces formados con los grupos metilo unidos al átomo de estaño en base a la ecuación de Lockhart, empleando la constante de acoplamiento ${}^2J_{\text{Sn-H16}} = 93.1$ Hz ${}^{119}\text{Sn-}^1\text{H}$ [53-55], el ángulo calculado fue de 150° , por lo que se deduce que la geometría alrededor del átomo de estaño es intermedia entre una de tipo bipirámide trigonal o una octahédrica como se ha descrito en otros compuestos reportados. [56]

Tabla 2. Datos RMN de ^1H del compuesto de dimetilestaño **C**.

	δ (ppm) Ligante A	δ (ppm) Compuesto C	Multiplicidad compuesto C	Constante J (Hz) compuesto C	Integral del compuesto C
H-1	9.20	9.22	<i>s</i>	$^3J_{\text{Sn-H}} = 40.6$	1
H-3	8.34	8.34	<i>d</i>	$J = 2.7$	1
H-10	8.00	8.28	<i>d</i>	$J = 2.4$	1
H-5	7.93	7.84	<i>dd</i>	$J = 9.1, 2.8$	1
H-12	7.76	7.71	<i>dd</i>	$J = 8.9, 2.4$	1
H-13	7.04	6.71	<i>d</i>	$J = 8.7$	1
H-6	6.99	6.67	<i>d</i>	$J = 9.0$	1
H-16		0.58	<i>s</i>	$^2J_{\text{Sn-H}} = 93.1$	6

7.3.4 RMN de ^{13}C del compuesto **C**

El análisis mediante RMN de ^{13}C mostró que la señal correspondiente al carbono del grupo imínico (C=N) se observa en $\delta = 163.5$ ppm (C-1), en tanto que la señal para los carbonos C-3, C-5, y C-6 se observan en 139.8, 136.4 y 122.1 ppm, respectivamente, por otra parte, las señales de los carbonos etiquetados como C-10, C-12, C-13 mostraron desplazamientos en 118.6, 131.9 y 117.8 ppm. Adicionalmente, la señal desplazada a frecuencia alta en $\delta = 171.6$ ppm se asignó al carbono C-7 debido a la desprotección al coordinarse con el átomo del estaño; la señal para los carbonos de ácidos carboxílicos C-8, C-15 se observan muy cercanos pero pueden ser diferenciados en $\delta = 167.5$ y $\delta = 166.9$ ppm, en tanto que para el C-9 se observó con ligero desplazamiento a frecuencia baja respecto al de ligante en $\delta = 131.9$ ppm, además se observaron señales de los carbonos C-11, C-2 y C-4 en $\delta = 118.3$, $\delta = 118.1$ y $\delta = 118.0$ ppm, con ligeros desplazamientos dada la coordinación con el átomo de estaño. Por último, se observaron los carbonos hacia frecuencias bajas de los grupos metilo unidos al átomo de estaño en un desplazamiento $\delta = 6.1$ ppm. La Tabla 3 muestra una comparación de los

datos del ligante **A** y el compuesto **C**, en la Figura 21 se muestra el espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **C**.

Tabla 3. Datos RMN de ^{13}C del complejo de dimetilestaño **C**.

Carbono	Compuesto A δ (ppm)	Compuesto C δ (ppm)
C-1	162.0	163.5
C-2	118.7	118.1
C-3	134.7	139.8
C-4	121.0	118.0
C-5	134.1	136.4
C-6	117.3	122.1
C-7	165.3	171.6
C-8	166.9	167.5
C-9	133.8	131.9
C-10	120.7	118.6
C-11	122.1	118.3
C-12	129.9	131.2
C-13	116.2	117.8
C-14	155.2	163.4
C-15	166.6	166.9
C-16		6.1

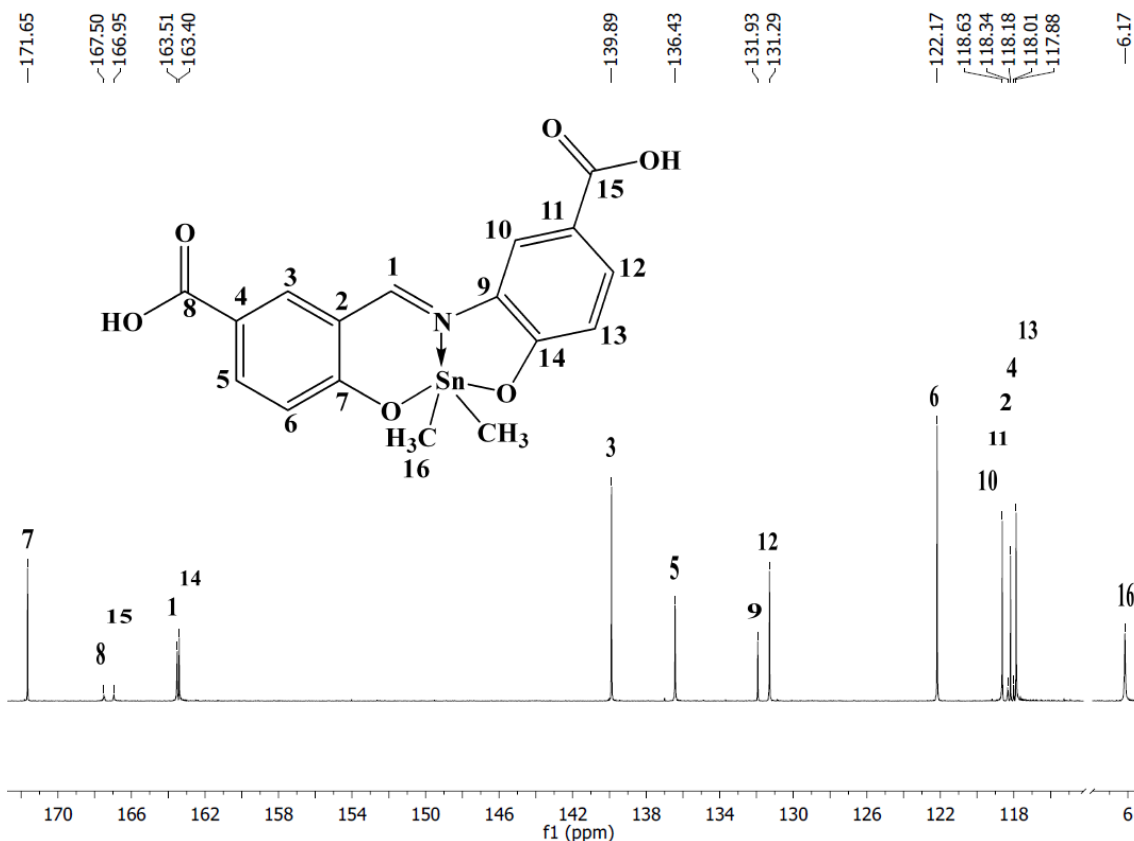


Figura 21. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto de dimetilestaño (IV) **C** en DMSO- d_6 (600 MHz).

7.3.5 Correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C (HSQC) del compuesto **C**

Para una asignación inequívoca de los datos de RMN del compuesto **C** se adquirió el espectro de RMN bidimensional HSQC el cual muestra la correlación entre las señales de los carbonos y las señales de los hidrógenos presentes en la estructura. Como se puede observar en la Figura 22, el carbono del grupo imínico muestra una señal en $\delta = 163.5$ ppm que correlaciona con la señal del hidrógeno en $\delta = 9.22$ ppm. También se puede observar la correlación de las señales en $\delta = 139.8$, $\delta = 136.4$ y $\delta = 122.1$ ppm con los respectivos hidrógenos de un sistema aromático H-3, H-5 y H-6. De igual manera, los desplazamientos de los carbonos C-10, C-12, y C-13 en $\delta = 118.6$, $\delta = 131.2$ y $\delta = 117.8$ ppm muestran correlación

con los hidrógenos del otro anillo aromático H-10, H-12 y H-13. La parte alifática mostró correlación de carbono 16 en $\delta = 6.1$ ppm con la señal de los grupos metilo en $\delta = 0.58$ ppm.

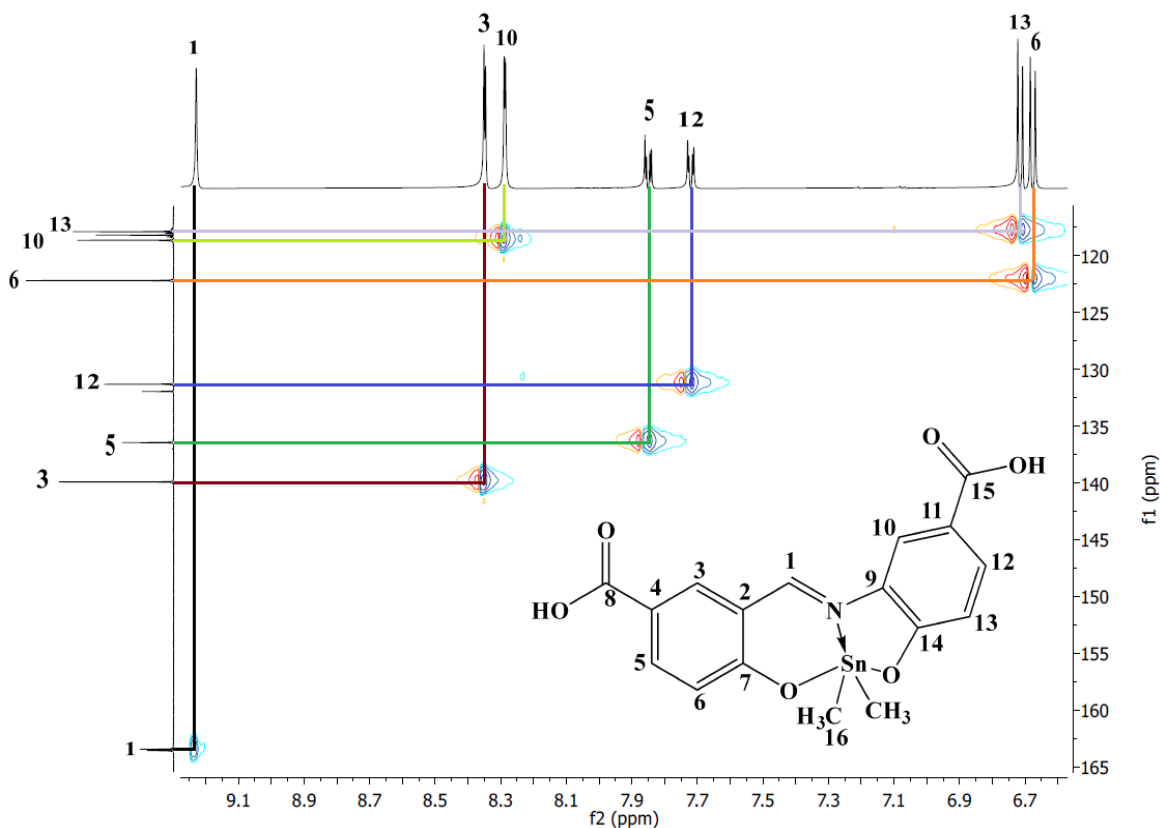


Figura 22. Espectro de RMN en HSQC del compuesto de dimetilestano (IV) **C** en DMSO- d_6 (600 MHz).

7.3.6 RMN de ^{119}Sn del compuesto **C**

Adicionalmente se obtuvo el espectro de RMN ^{119}Sn , esta técnica nos permite determinar el número de coordinación del átomo de estaño en función del desplazamiento químico, de manera general para los compuestos de estaño empleando ligantes tridentados se ha observado que al aumentar el número de coordinación el desplazamiento químico se desplaza hacia frecuencias más negativas.

Cabe señalar que estos desplazamientos químicos dependen también del disolvente donde se obtiene el espectro. En el caso del compuesto de estaño **C** obtenido en este trabajo, el desplazamiento químico de estaño se encontró en $\delta = -236.5$, ppm lo cual indica que el átomo de estaño se encuentra en ambiente hexacoordinado (Figura 23), cabe señalar que el espectro fue obtenido utilizando DMSO un disolvente con propiedades coordinantes, por lo que se intuye puede estar coordinando de acuerdo con la literatura.^[57]

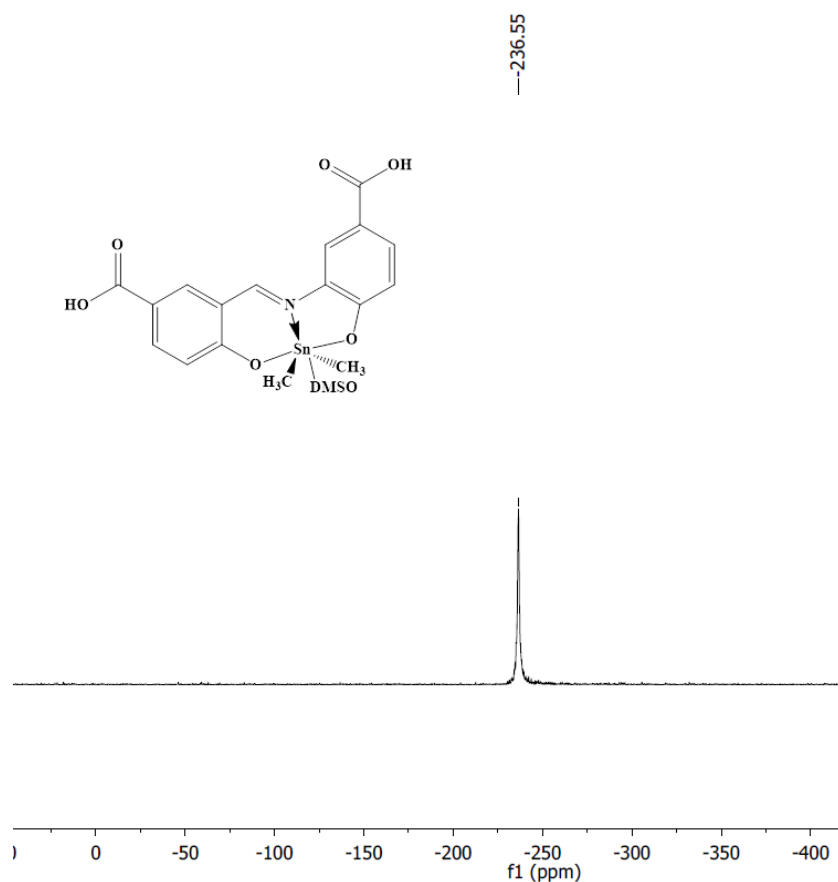


Figura 23. Espectro de RMN de ¹¹⁹Sn del compuesto de estaño (IV) **C** en DMSO-d₆ (187 MHz).

7.3.7 Espectrometría masas del compuesto C

Se obtuvo el espectro de masas del compuesto de dimetilestano **C** (Figura 24). La técnica de ionización utilizada para obtener estos datos fue impacto electrónico y se observó el ion molecular $[M+1]$ en $m/z = 449$ con una abundancia relativa de 85%. Los compuestos de estaño muestran contribución isotopomérica debido a los diferentes isótopos del estaño, ^{112}Sn , ^{114}Sn , ^{115}Sn , ^{116}Sn , ^{117}Sn , ^{118}Sn , ^{119}Sn , ^{120}Sn , ^{122}Sn , ^{124}Sn y ^{126}Sn siendo el ^{120}Sn , ^{118}Sn , ^{116}Sn , con mayores estabilidades. En la Figura 25 se muestra la distribución isotópica calculado para el ion molecular,^[50] misma que se comparó con lo obtenido experimentalmente, observando que existe buena correlación entre ambos.

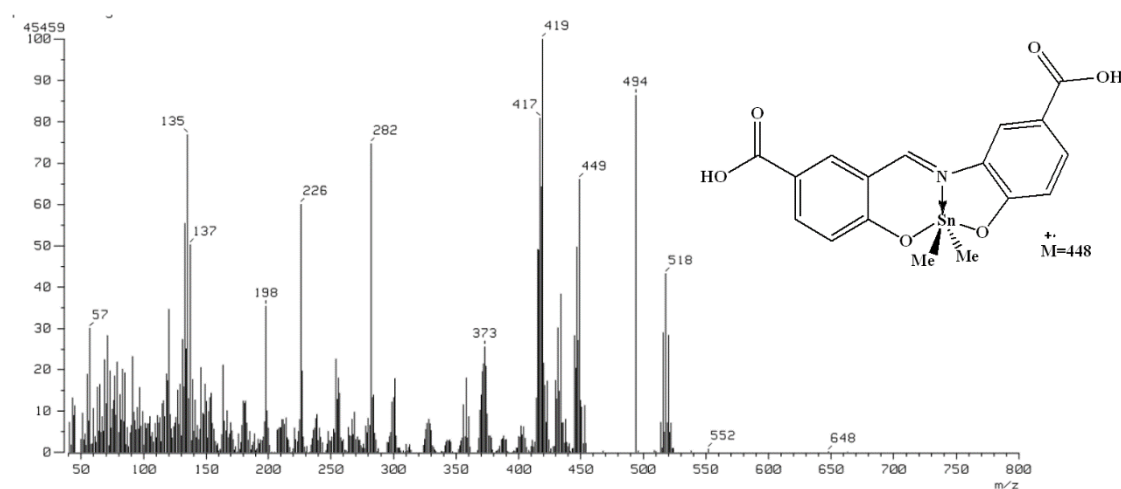


Figura 24. Espectro de masas por impacto electrónico (IE) del compuesto de estaño (IV) **C**.

En el espectro de masas se observa el pico base en $m/z=419$, el cual se puede dar por la pérdida de los dos grupos metilos unidos al átomo de estaño. Así mismo, se observó el ion fragmento en $m/z=273$ atribuido a una ruptura de la estructura sobre un grupo ácido carboxílico. Otros fragmentos observados con alta abundancia son en $m/z=282$ y $m/z=137$ que se pueden conseguir por rupturas del ion fragmento de $m/z=417$ (Figura 26).

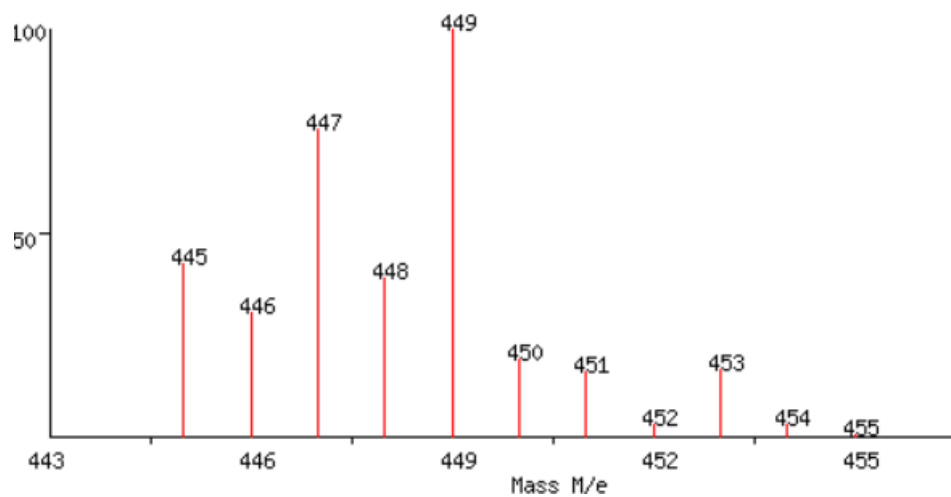


Figura 25. Distribución isotópica calculada del compuesto de dimetilestano(IV) C.

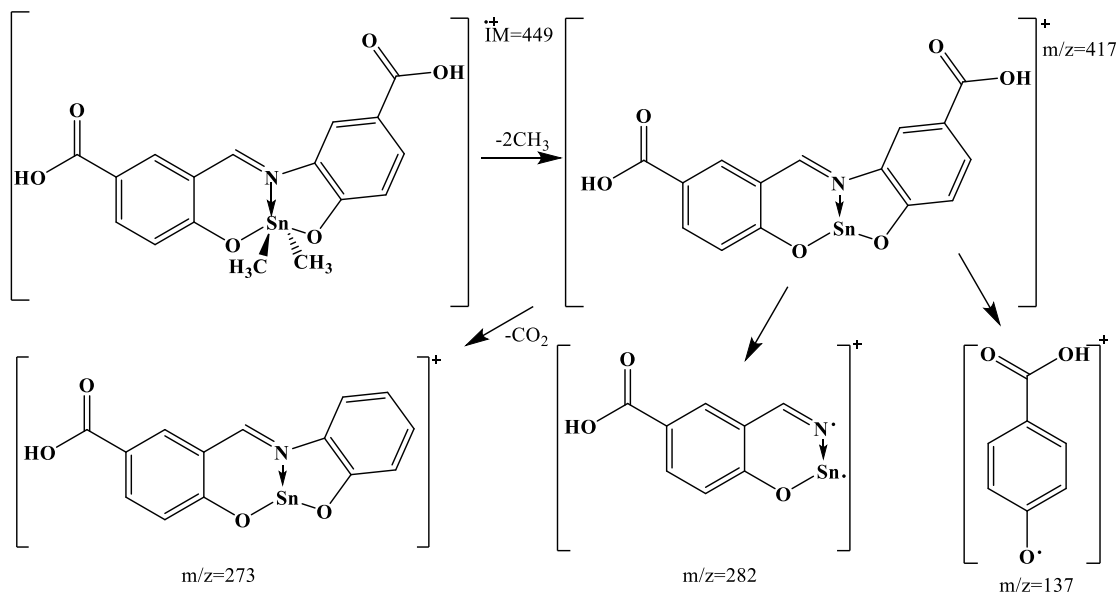
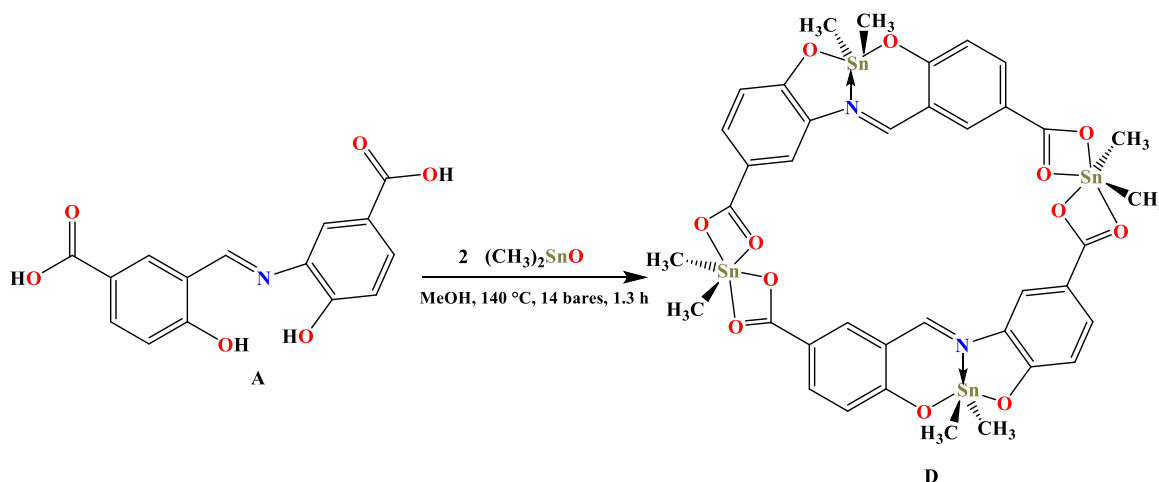


Figura 26. Iones fragmentos propuestos de la fragmentación del compuesto de dimetilestano (IV) C.

7.4 Compuesto D

7.4.1 Síntesis

Una vez sintetizado el compuesto **C** y con la intención de sintetizar una especie macrocíclica se llevó a cabo la reactividad del ligante **A** con dos equivalentes del óxido de dimetilestano. En el reactor de síntesis se hizo reaccionar el compuesto **A** con el óxido de dimetilestano (IV) en una relación de 1:2 empleando metanol como disolvente, se utilizó un tiempo de reacción de 1.3 h a una temperatura de 140 °C con una presión de 14 bares, al término se obtuvo un producto sólido de color naranja con un punto de fusión mayor a 350 °C y un rendimiento de 57%, la estrategia sintética se puede observar en el Esquema 26.



Esquema 26. Síntesis del compuesto macrocíclico de dimetilestano (IV) **D**.

7.4.2 Espectroscopia de Infrarrojo del compuesto D

Se obtuvo el espectro de IR del compuesto de estaño **D**, el cual se puede observar en la Figura 27. Se observa una banda en 3037 cm⁻¹, asignada a la vibración $\nu(\text{C-H})$ de los grupos metilo unidos al átomo de estaño, no se observaron las bandas

para los grupos OH de los carboxilatos, no obstante se observaron dos bandas en 1608 y 1374 cm^{-1} atribuibles a las vibraciones de los grupos carboxilato $\nu(\text{COO})$; la banda observada en 1589 cm^{-1} corresponde a la vibración $\nu(\text{C}=\text{N})$ del grupo imino, la cual está a números de onda más bajos comparada con las observadas en el ligante en 1612 cm^{-1} indicando así la coordinación del átomo de nitrógeno al átomo de estaño; adicionalmente se observan las bandas de vibración $\nu(\text{C}-\text{Sn})$ en 652 cm^{-1} y $\nu(\text{Sn}-\text{O})$ en 590 cm^{-1} .^[58] Los datos de infrarrojo sugieren la interacción del grupo carboxilato con el átomo de estaño y por consiguiente la formación del complejo macrocíclico.

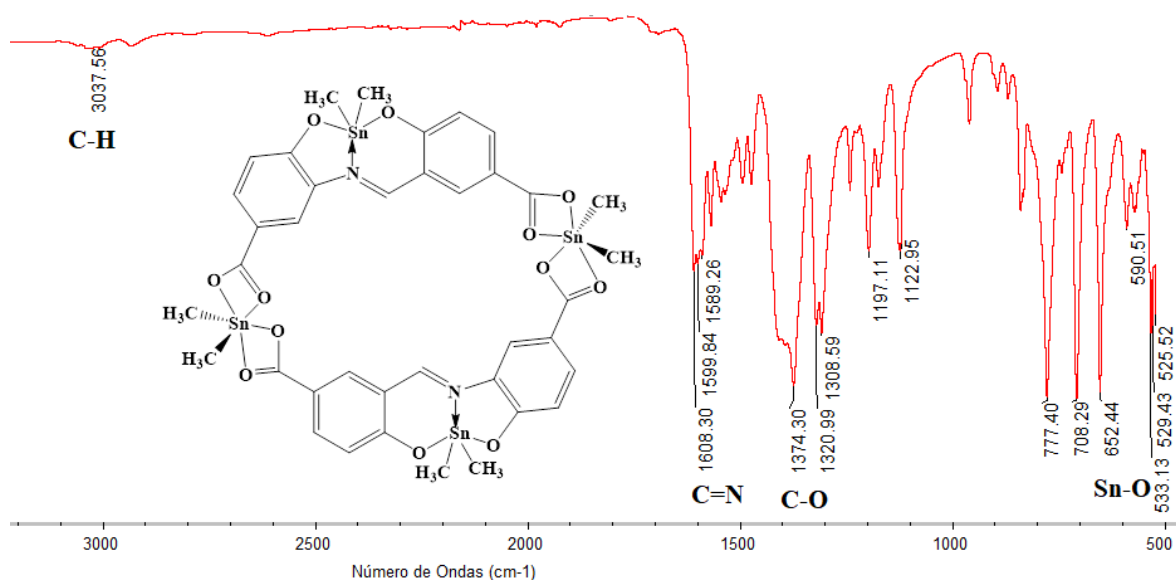


Figura 27. Espectro de IR del compuesto **D**.

Debido a la baja solubilidad del compuesto obtenido no se pudieron obtener más datos espectroscópicos para su análisis completo.

7.5 Optimización de la geometría molecular nivel de teoría B3LYP/def2-SVP

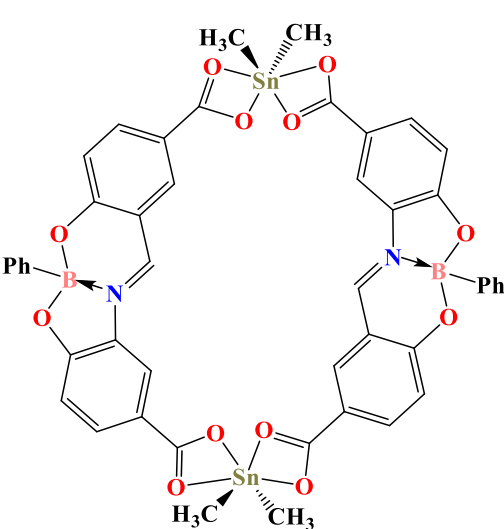
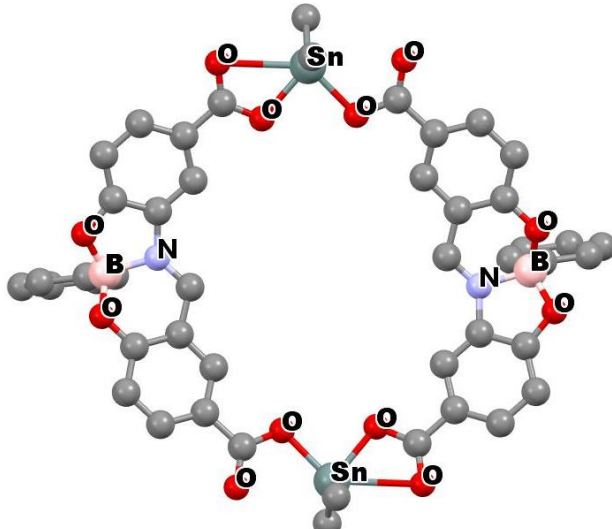
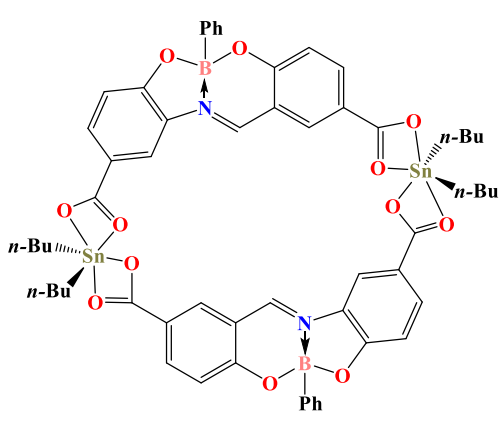
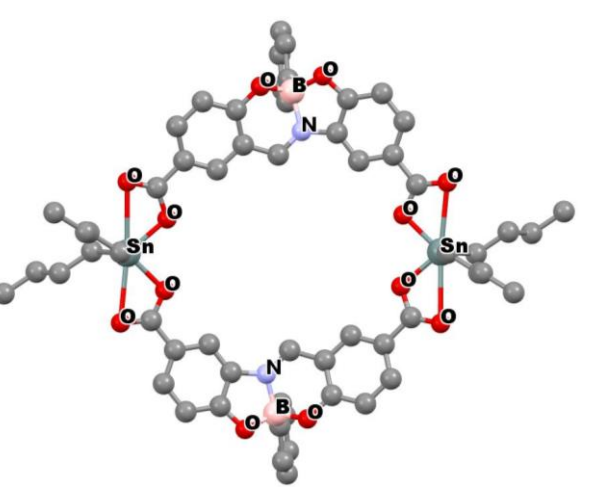
Con el objetivo de obtener mayor información sobre la posible formación de estructuras macrocíclicas del ligante con el ácido fenilborónico y el óxido de dimetilestaño(IV) se procedió a llevar a cabo la optimización de la geometría

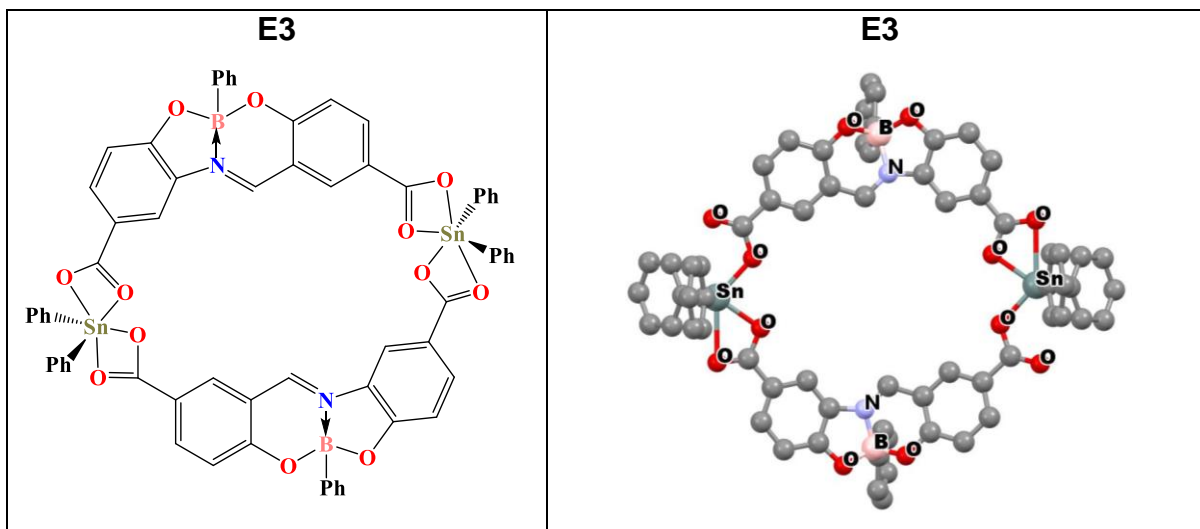
molecular mediante los cálculos DFT, utilizando la función B3LYP, con el conjunto de base def2-SVP.^[59,60] Se optimizó la geometría de compuestos dimericos de boro y estaño considerando la reacción de un equivalente del ligante con uno del ácido fenilborónico y un equivalente del óxido de dimetilestaño sin disolvente. Por otro lado, también se optimizó la geometría de diferentes sistemas macrocíclicos (dímero, trímero y tetramero) homonucleares de estaño. Cambiando la estequiometría 1:2 ligante-óxido de diorganoestaño, en donde además se varió el sustituyente orgánico del centro metálico por butilo y fenilo, no obstante, en estos compuestos puede haber la posibilidad de que se formen polímeros 1D, pero en este trabajo se optimizaron los macrociclos. Cabe mencionar que estos cálculos se realizaron en colaboración con el Dr. Irán Fernando Hernández Ahuactzi de la Universidad de Guadalajara.

7.5.1 Optimización de compuestos heterodiméricos de boro y estaño (IV).

Previamente se mencionó que la reacción entre el compuesto de boro (**B**) con óxido de dimetilestaño puede originar la formación de un sistema macrocíclico dimérico, en la parte experimental esta reacción no se pudo corroborar debido a la dificultad de caracterizar el compuesto dada la baja solubilidad del producto. En esta parte del trabajo se realizó la optimización de la geometría de compuestos heterodiméricos considerando la reacción de un equivalente del ligante, uno del ácido fenilborónico y uno del óxido de diorganoestaño (Me_2SnO , Bu_2SnO y Ph_2SnO). Se emplearon diferentes grupos orgánicos unidos al átomo de estaño para observar si hay algún efecto en la formación del dímero. Las estructuras propuestas consideran que el ácido fenilborónico se coordina en los átomos donadores ONO del centro del ligante, y en los extremos donde se encuentra el grupo carboxilato, se coordina el derivado de diorganoestaño (Tabla 4).

Tabla 4. Estructura propuesta de compuestos heterodiméricos de boro y estaño (IV).

Estructura propuesta	Estructura optimizada
<p style="text-align: center;">E1</p> 	<p style="text-align: center;">E1</p> 
<p style="text-align: center;">E2</p> 	<p style="text-align: center;">E2</p> 



La optimización de estos compuestos heterodiméricos de boro y estaño muestra macrociclos de 26 miembros. El macrociclo presenta una conformación casi plana, en donde los grupos metilo del átomo de estaño al igual que el fenilo del éster se encuentran fuera del plano, Figura 28. Las energías relativas obtenidas en las optimizaciones de los macrociclos de boro y estaño con sustituyentes orgánicos metilo, butilo y fenilo (**E1**, **E2**, **E3**) fueron de -45.65 kcal/mol, -46.55 kcal/mol, -37.96 kcal/mol, respectivamente; lo cual sugiere que las estructuras con mayor viabilidad de formación son aquellas con sustituyentes metilo y butilo.

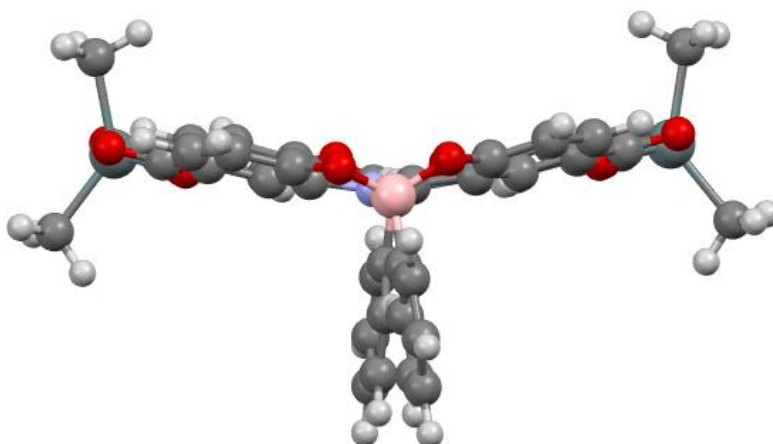


Figura 28. Vista de la estructura optimizada del compuesto heterodimérico E1 mostrando un sistema casi planar.

En la estructura teórica, el átomo de boro se encuentra coordinado en la parte media del ligante formando dos heterociclos de 5 y 6 miembros soportados por un enlace de coordinación $N \rightarrow B$, el cual de acuerdo con los datos obtenidos en la optimización mostraron una distancia de enlace $N \rightarrow B$ de 1.595 Å en los tres casos, en la literatura se han reportados distancias similares de este tipo de compuestos obtenidas en las estructuras de rayos X.^[61] Por otro lado, las distancias de los enlaces B-O están en el rango de 1.479-1.496 Å similares en comparación con las estructuras similares de acuerdo a lo reportado.^[62] De igual manera, los ángulos O-B-C alrededor del átomo de boro mostraron valores en el rango de 111.61-112.64° lo que sugiere que la geometría alrededor del átomo de boro es tetraédrica distorsionada, es importante mencionar que los parámetros obtenidos son similares a los observados en compuestos de boro análogos y que fueron determinados por difracción de rayos X.^[63,64] Por otra parte, en la coordinación del estaño con los grupos carboxilato, se observaron distintos tipos de coordinación del ligante, para los dímeros derivados de dimetilestaño (**E1**) y difenilestaño (**E3**), los grupos carboxilato mostraron una coordinación de tipo monodentado para un grupo y anisobidentado para el otro, mientras que en el caso de dímero derivado de dibutil estaño (**E2**), ambos grupos carboxilato se unen al metal de manera anisobidentada. Adicionalmente, los ángulos de enlace C-Sn-C mostraron valores entre 129.6 y 133.5° los cuales son similares a los reportados para los compuestos relacionados.^[65] En la Tabla 5 se muestran los valores obtenidos, observando que el heterodímero puede ser formado y que el grupo orgánico en el derivado de estaño no tiene un efecto significativo en su formación.

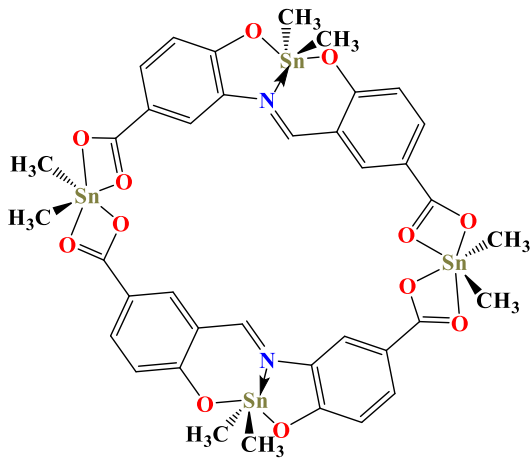
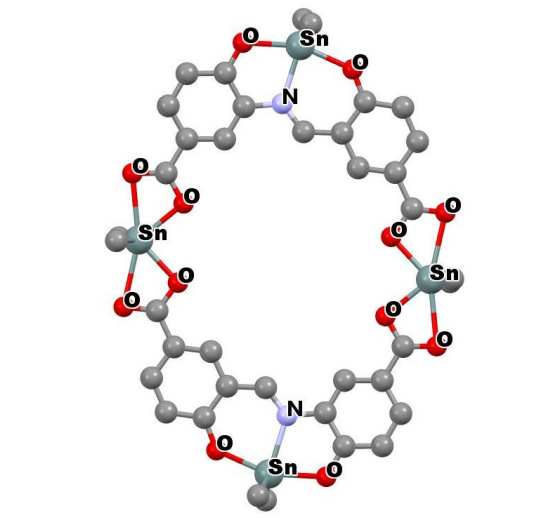
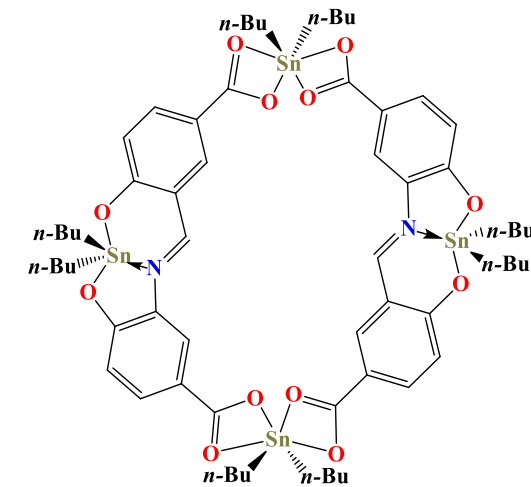
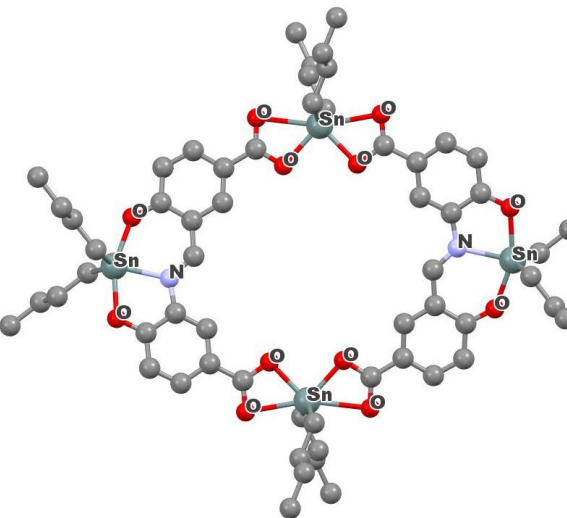
Tabla 5. Distancias y ángulos de enlace en los heteros dímeros E1, E2 y E3.

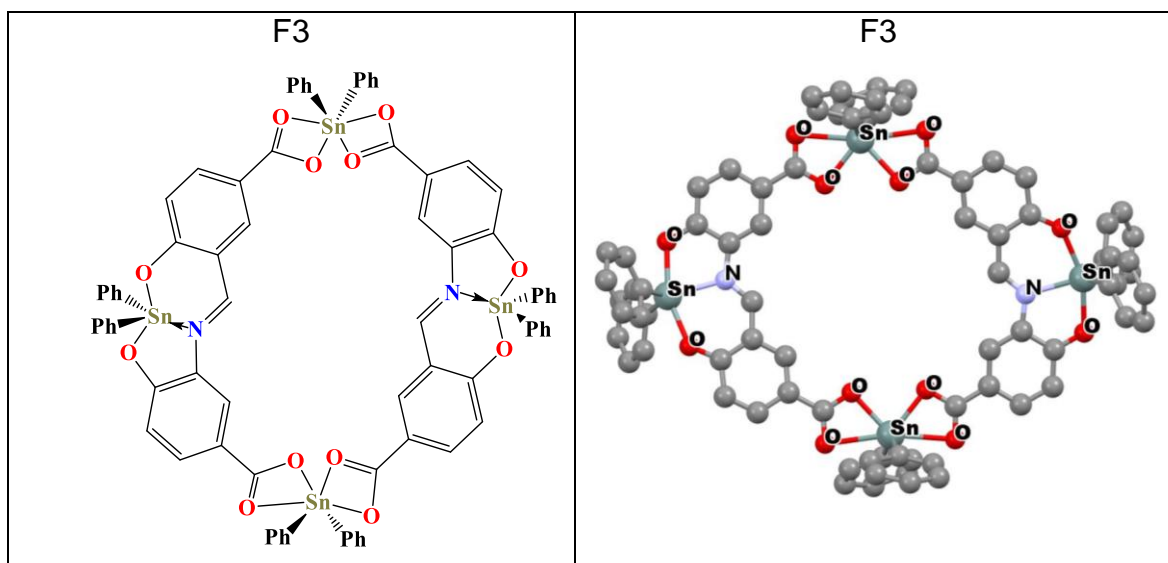
Dímeros		Distancias B-O (Å)	Ángulos(°)				Distancias Sn-O (Å)	Ángulos C-Sn-C (°)
			O-B-C	N-B-C	N-B-O	O-B-O		
E1	1.595	1.496	111.81	112.93	99.74	112.90	2.099	131.80,
		1.479	112.27		106.43		2.102	
						2.676		
E2	1.595	1.495	111.85	113.00	99.80	112.79	2.110	133.59
		1.479	112.64		106.45		2.792	
							2.109	
						2.728		
E3	1.595	1.496	111.61	112.90	99.70	112.72	2.101	129.63
		1.479	112.64		106.50			

7.5.2 Optimización de compuestos homodiméricos de estaño (IV)

De igual manera, también se optimizaron las geometrías para complejos homodiméricos de estaño, los cuales resultarían de la reacción de un equivalente del ligante **A** con dos equivalentes del óxido de diorganoestaño. La estructura propuesta tendría la coordinación de un átomo de estaño en el centro de ligante favorecido por enlaces coordinativos hacia los átomos ONO, además otro átomo de estaño se coordinaría con los grupos carboxilato favoreciendo la formación de dímeros. Se realizó el cálculo considerando sustituyentes orgánicos metilo, *n*-butilo y fenilo en el átomo de estaño, para observar el efecto de estos grupos (Tabla 6).

Tabla 6. Estructuras propuestas de los compuestos homodiméricos de estaño (IV).

Estructura propuesta	Estructura optimizada
<p style="text-align: center;">F1</p> 	<p style="text-align: center;">F1</p> 
<p style="text-align: center;">F2</p> 	<p style="text-align: center;">F2</p> 



Como se menciona anteriormente, la coordinación de átomos de estaño con los átomos donadores ONO da origen a un quelato de seis y cinco miembros conectados por un enlace de coordinación $N \rightarrow Sn$ en donde el átomo de estaño está pentacoordinado, las distancias de enlace N-Sn resultaron de 2.257-2.258 Å, mientras que las distancias de los enlaces Sn-O están entre 2.130-2.155 Å. Por otro lado, los ángulos de enlace entre los sustituyentes orgánicos C-Sn-C mostraron valores de 128.90, 130.25, 128.77° para **F1**, **F2** y **F3** respectivamente, estos valores se encuentran en el rango de datos reportados en la literatura para átomos de estaño pentacoordinados con una geometría de bipirámide trigonal distorsionada.^[66,67] Por otro lado, la coordinación entre el estaño y los grupos carboxilato muestra una hexacoordinación, en donde el grupo carboxilato se une de manera anisobidentada al átomo de estaño presentando una geometría bipirámide trapezoidal distorsionada (Tabla 7).

Tabla 7. Distancias y ángulos de enlace para los compuestos homodiméricos F1, F2 y F3.

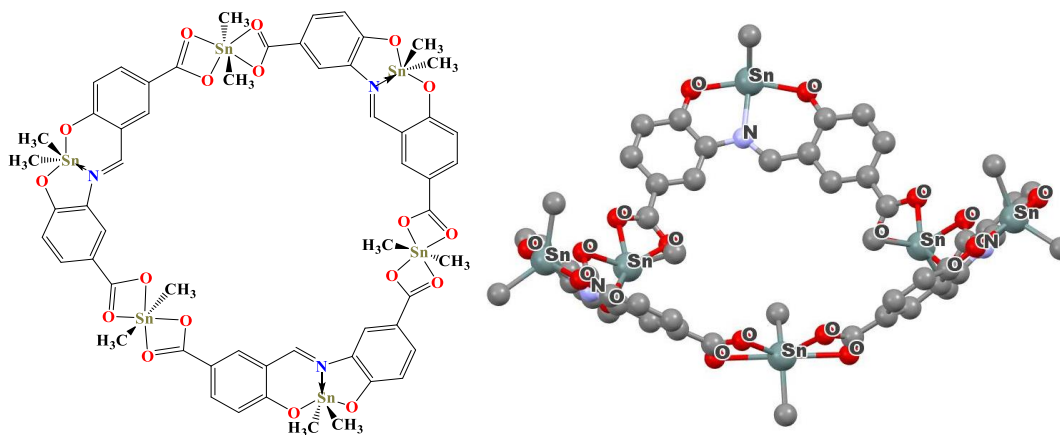
Dímeros	Distancias N→Sn (Å)	Distancias Sn-ONO (Å)	Ángulos C-Sn-C (°) (ONO)	Distancias Sn-O (Å) (carboxilato)	Ángulos C-Sn-C (°) (carboxilato)
F1	2.257	2.145 2.130	128.90	2.154	137.61
				2.487	
				2.154	
				2.547	
F2	2.258	2.141 2.155	130.25	2.159	139.08
				2.562	
				2.156	
				2.511	
F3	2.257	2.132 2.139	128.77	2.178	135.11
				2.535	
				2.178	
				2.478	

7.5.3 Optimización de geometría de un compuesto trimérico de estaño (IV)

Una posibilidad adicional en la reacción del ligante con los derivados de estaño es la formación de macrociclos de mayor nuclearidad, por lo que se realizó la optimización tanto de una estructura trimérica (**G1**) como una tetramérica (**G2**). El cálculo se realizó considerando grupos metilo unidos en el átomo de estaño; primero se comenta de la especie trimerica cuya estructura se puede observar en la Figura 29. La geometría molecular muestra una forma cóncava, la coordinación del átomo de estaño en el centro de los ligantes con los átomos donadores ONO, cabe mencionar que el macrociclo tiene una estructura de 39 átomos cuya forma

se aproxima a un hexágono, en donde los átomos de estaño se ubican en los vértices y las unidades ONO se ubican en las aristas. Se observó que las distancias de enlace N→Sn son ligeramente menores comparadas con el dímero (2.243 Å), en tanto que las distancias O-Sn en el poliedro SnO₂NC₂ muestran valores entre 2.162 Å- 2.144 Å. El ángulo de enlace C-Sn-C entre los grupos metilo unidos al átomo de estaño en los ligantes ONO tiene un valor de 128.96°, indicando una geometría de bipirámide trigonal distorsionada.

Por otra parte, la coordinación de los grupos carboxilato al estaño es de tipo anisobidentada con distancias de enlace O-Sn de 2.479 Å a 2.522 Å para la parte más larga, mientras que para la parte más corta fueron de 2.164 Å a 2.165 Å. El ángulo de enlace C-Sn-C entre los grupos metilo es 139.04°, de acuerdo con la literatura éste es característico de un sistema hexacoordinado por ejemplo para el compuesto Me₂Sn(Trop)₂ se reportó un ángulo de 144.9°.^[68] Aunado a esto, este complejo macrociclo tiene una distancia intramolecular Sn-Sn de 10.713 Å. Estas distancias se muestran en la Figura 30.



G1

Figura 29. Estructura optimizada del compuesto trimérico.

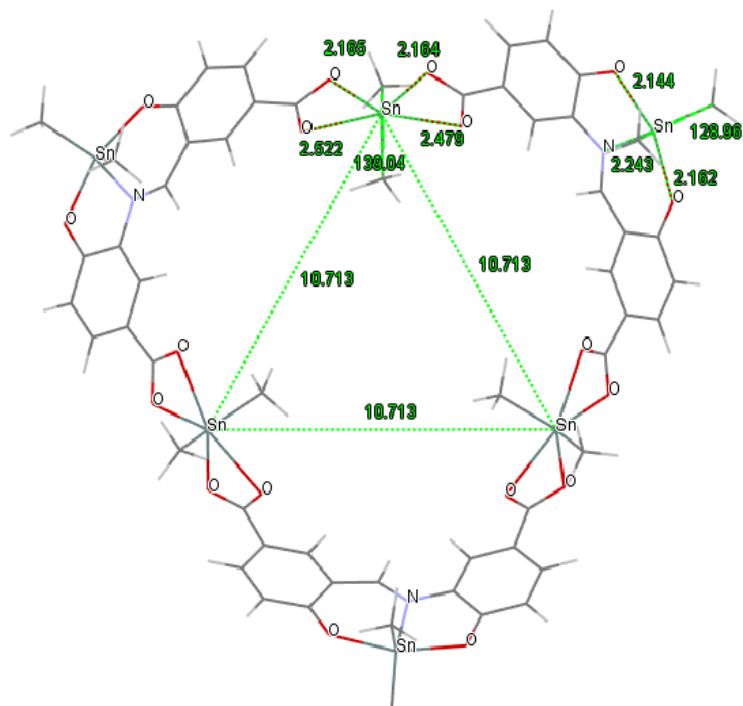


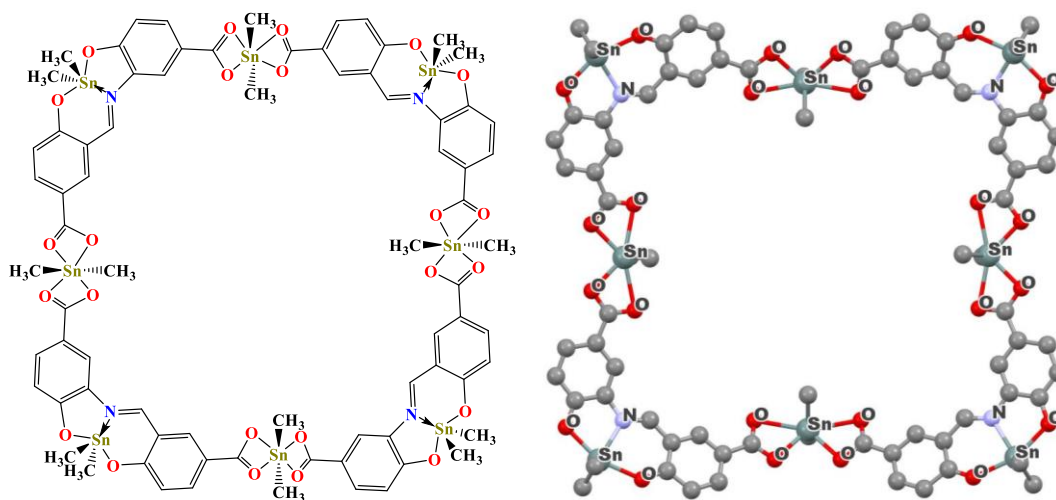
Figura 30. Distancias de enlace alrededor del átomo de estaño y distancia intramolecular Sn-Sn para **G1**.

7.5.4 Optimización de un compuesto tetramérico de estaño (IV)

Por último, también se obtuvo la optimización de la geometría de un complejo tetramérico que consta de un macrociclo de 52 miembros con grupos metilo en el átomo de estaño, su topología espacial es casi plana, como se puede observar en la Figura 31. En la parte del ligante ONO, se observó una geometría de bipirámide trigonal distorsionada ya que se encuentra pentacoordinado el átomo de estaño, las distancias de enlace Sn-O son de 2.165 y 2.145 Å y las distancia en N→Sn son de 2.235 Å, cabe mencionar que los ángulos de enlace C-Sn-C entre los grupos metilo son de 129.16° en los cuatro sitios.

Por otro lado, se observó que los átomos de estaño unidos a los grupos carboxilato se encuentran en una geometría de bipirámide trapezoidal distorsionada con un ambiente hexacoordinado que incluye a los oxígenos de los

grupos carboxilato, así como los dos grupos orgánicos. Las distancias entre los átomos de oxígeno de los grupos carboxilato y el átomo estaño están entre 2.167-2.499 Å, mostrando que el modo de coordinación es anisobidentado, adicionalmente los ángulos entre los grupos metilo C-Sn-C son de 139.47° en todos los casos.^[69] La cavidad tiene una forma rectangular de manera que el tamaño de esta puede describirse en función de las distancias entre los átomos de estaño opuestos en la estructura macrocíclica, una es de 16.707 Å y la otra es más corta de 15.892 Å, como se puede muestra en la Figura 32.



G2

Figura 31. Compuesto macrocíclico tetramérico 52 miembros.

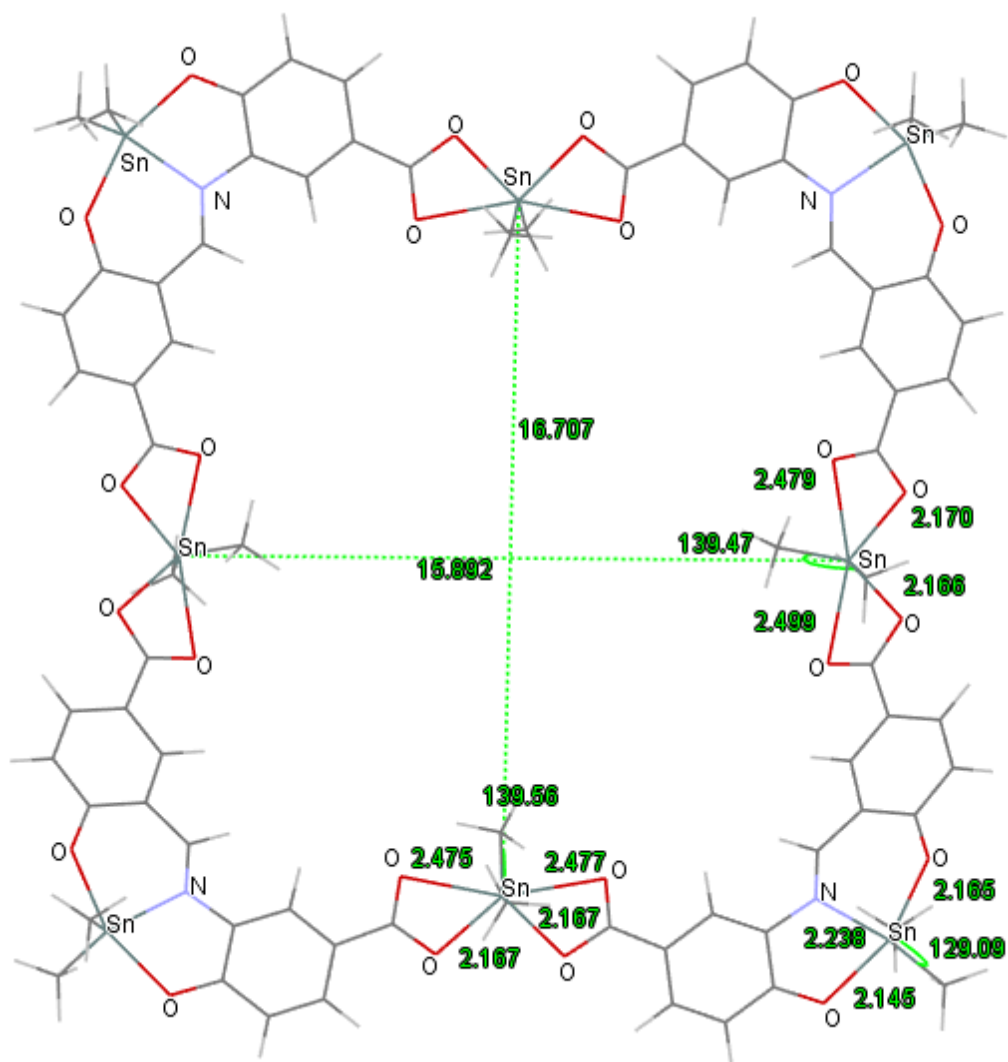


Figura 32. Distancias de enlace y distancia intramolecular Sn-Sn en la estructura calculada para el tetrámero **G2**.

La comparación de las energías relativas calculadas para los macrociclos dimérico (F1), trimérico (G1) y tetramérico (G2), muestra valores de -89.36, -50.21 y 0.0 kcal/mol, respectivamente. Los datos anteriores muestran una clara preferencia por la formación de un compuesto dimérico sobre un macrociclo de mayor tamaño, lo que puede ser atribuido a que entre mayor tamaño hay menor estabilidad estructural.

8. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se reportó que la obtención de un ligante multidentado con grupos funcionales tipo carboxílico, imina e hidroxilo, mediante la reacción del ácido 3-formil-4-hidroxibenzoico y el ácido 3-amino-4-hidroxibenzoico. Se exploró la obtención del ligante utilizando dos métodos diferentes: reflujo y empleando un reactor de síntesis, observándose que el uso del reactor de síntesis representa una mejor alternativa ya que se obtienen mejores rendimientos y requiere menor cantidad de disolvente y tiempo.

La reacción entre el ligante y el ácido fenilborónico conduce a la formación de un complejo tipo aducto $N \rightarrow B$ que fue caracterizado mediante espectroscopia IR y espectrometría de masas; sin embargo, mostró poca solubilidad, por lo que no fue posible caracterizarlo mediante técnicas espectroscópicas lo que, a su vez, dificultó su posterior análisis de reactividad con el óxido de dimetilestano.

Cuando el ligante se hace reaccionar con óxido de dimetilestano en una estequiometría 1:1, se observó la formación de un complejo de estano en donde el átomo metálico mostró mayor afinidad por los grupos funcionales ONO que hacia los grupos carboxílicos, lo cual puede ser atribuido a que los átomos ONO permiten generar quelatos, favoreciendo la formación de heterociclos de 5 y 6 miembros. Cuando se modifica la estequiometría ligante-óxido de dimetilestano a 1:2, se observa que el ligante interactúa además con el átomo de estano en los sitios de carboxílicos. El análisis espectroscópico de este sistema sugiere la formación de una especie dimérica.

Lo anterior sugiere que el ligante multidentado estudiado en esta tesis presenta reactividad hacia los reactivos de organometálicos, ácido fenilborónico y óxido de dimetilestano y que, además, variando la estequiometría, se puede modular la ocupación de los sitios de coordinación del ligante.

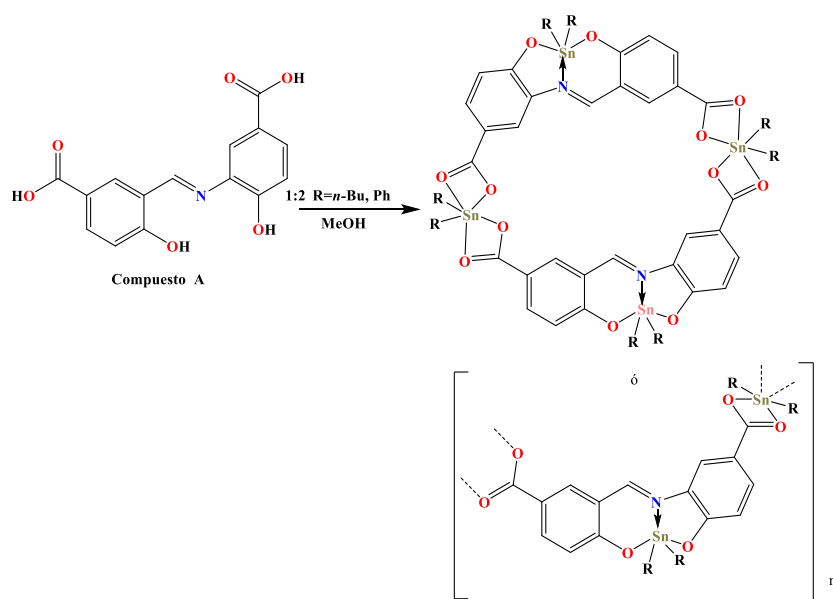
Por otro lado, el análisis de la optimización de las estructuras sugiere que es posible la generación de especies macrocíclicas, las cuales no se verían afectadas

por el cambio del grupo orgánico unido al átomo de estaño (metilo, butilo o fenilo), además, los cálculos teóricos de estos sistemas indican la preferencia en la formación de estructuras diméricas sobre macrociclos de mayor tamaño (trímeros o tetrameros).

9. PERSPECTIVAS

Debido a la baja solubilidad que mostró el producto obtenido entre el ligante estudiado en esta tesis con el óxido de dimetilestano, se propone el análisis de reactividad del ligante con óxidos de diorganoestaño que posean sustituyentes voluminosos como butilo y fenilo. Se espera que los productos presenten mayor solubilidad y puedan ser caracterizados por otras técnicas espectroscópicas, como la resonancia magnética nuclear ^1H ^{13}C y ^{119}Sn .

De manera análoga al presente trabajo, se puede analizar la reactividad en la estequiometría (ligante-óxido de diorgano estaño) 1:2 para observar si es posible formar especies macrocíclicas de mayor tamaño (Esquema 27). Es necesario, además, buscar las condiciones adecuadas para la cristalización, que permitan obtener cristales adecuados para su análisis por difracción de rayos-X y determinar de manera más efectiva el tamaño del macrociclo.



Esquema 27. Reactividad del ligante (compuesto **A**) con óxidos de diorgano estaño (IV).

10. BIBLIOGRAFÍA

- 1.- R.M. Izatt. *Chemical Society Reviews*, **2007**, 36, 143–147.
- 2.- B. H. Northrop, H. B. Yang, P. J. Stang, *Chem. Commun.*, **2008**, 5896–5908.
- 3.-T. Nakamura, Y. Kaneko, E. Nishibori. T. Nabeshima. *Nat Commun*, **2017**, 8, 129.
- 4.-Z. Yang, J. M. Lehn. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**. 142 (35), 15137-15145.
- 5.-D. Cui, D. F. Perepichka, J. M. MacLeod, F. Rosei. *Chem. Soc. Rev.*, **2020**,49, 2020-2038.
- 6.-Z. J. Lin, J. Lu, M. Hong, R. Cao. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**,43, 5867-5895.
- 7.-N. S. Panina, A. N. Belyaev, S. A. Simanova. *Russ. J. Gen. Chem.*, **2002**, 72, 1, 91-94.
- 8.-J. C. Martínez, P. Montes, I. F. H. Ahuactzi, C. G. Alcantar, A. A. Castolo, J. A. Guerrero. *J. Mol. Struct.*, **2020**, 1209,127915.
- 9.-I. R. León, H. Alnasr, K. Jurkschat, María G. Vásquez-Ríos, G. G. Jaimes, Herbert Höpfl, I. F. H. Ahuactzi, R. Santillan. *Organometallics*, **2019**, 38, 2443–2460.
- 10.-V. Barba, R. Luna, D. Castello, R. Santillan, N. Farfán, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 604, 273–282.
- 11.-V. Barba, D. Cuahutle, M. E. Ochoa, R. Santillan, N. Farfán, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 303, 7–11.
- 12.-S. R. Collinson, D. E. Fenton. *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, 148, 19-40.
- 13.-N. E. Borisova, M. D. Reshetova, Y A. Ustynyuk. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 46-79.
- 14.-J. McMurry. *Organic Chemistry*. Octava Edición, **2012**.
- 15.-A. A Soliman, W. Linert, *Monatsh. Chem.*, **2007**, 138, 175-189.
- 16.-S. A. Dalia, F. Afsan, Md. S. Hossain, Md. N. Khan, CM Zakaria, Md. K. E, Zahan, Md. Mohsin Ali., *Int. J. Chem. Stud.*, 2018; 6(3), 2859-2866.
- 17.-B. Miroslaw, *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, 21, 3493.
- 18.-G.T Morgan, H. D. K. Drew. *J. Chem. Trans.*, **1920**, 117, 1456-1465.

- 19.-C. V. Rani, M. P. Kesavan, S. Haseena, R. Varatharaj, J. Rajesh, G. Rajagopal. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **2020**, 4, 191, 1515-1532.
- 20.-Garnovskii, A. D., Vasilchenko, I. S., Garnovskii, D. A., Kharisov, B. I., *J. Coord. Chem.*, **2009**, 62: 2, 151-204.
- 21.-Q. Hou, L. Zhao, H. Zhang, Y. Wang, S. Jiang. *J. Lumin.*, **2007**, 126, 447–451.
- 22.-H. Höpfl, N. Farfán. *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 547, 71-77.
- 23.-V. Barba, J. Vázquez, F. López, R. Santillán, N. Farfán. *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 2351–2357.
- 24.-A. G. Hernández, A. L. Negrete, J. M. G. Hidalgo, E. Gómez, V. Barba. *J. Mol. Struct.*, **2020**, 1207, 127779.
- 25.-R. Jayarajan, G. Vasuki, P. S. Rao. *Org. Chem. Int.*, **2010**, 1-7.
- 26.-P. Gull, B. A. Babgi, A. A. Hashmi, *Microb. Pathogen*. **2017**, 110, 444.
- 27.-L. S. Z. Rivera, R. G. Tellez, R.; López- Mendoza, G.; M. Pacheco, A., Flores, E., H. Höpfl, V. Barba, F. J. Fernández, N. Cabirol, H. I. Beltran, *Inorg Chem.*, **2005**, 44, 5370–5378.
- 28.-L. H. Abdel-Rahman, A. M. Abu-Dief, R. M. El-Khatib, S. M. Abdel-Fatah, *Bioorg. Chem.* **2016**, 69, 140.
- 29.-H.D. Yin, M. Hong, H.L. Xu, Z.J. Gao, G. Li, D.Q. Wang. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4572–4581.
- 30.- N. A. Öztas, G. Yenişlehirli, N. Ancinc, S. G. Öztas, Y. Özcan, S. Ide. *Spectrochim. Acta A*. **2009**, 72, 929–935.
- 31.-M. Hong, H. Geng, M. Niu, F. Wang, D. Li, J. Liu, H. Yin. *Eur. J. Med. Chem.* **86 (2014)** 550-561.
- 32.-A. G. Hernández, A. L. Negrete, P. R. Bravo, J. M. G. Hidalgo, E. Gómez, V. Barba. *Inorganica Chim. Acta*, **2020**, 501, 119266.
- 33.-E. R. T. Tiekink, *Appl. Organomet. Chem.*, **1991**, 5, 1-23.
- 34.-Lawrance, G. A. *In Introduction to Coordination Chemistry; John Wiley & Sons, Ltd: 2009*, 15–39.
- 35.-Z. J. Lin, J. Lü, M. Hong, R. Cao. *J. Name.*, **2013**, 00, 1-3
- 36.-S. Shahzadi, S. Ali, K. Shahid, M. Yousaf. *J. Chin. Chem. Soc.*, **2010**, 57, 659-670.

- 37.-T. S. B. Baul, D. Dutta, A. Duthie, M. F. C. Guedes da Silva. *Inorg. Chem. Comm.*, **2017**, 84, 68–71.
- 38.-M. Roy, S. S. Devi, S. Roy, C.B. Singh, K. S. Singh. *Inorganica Chim. Acta.* **2015**, 426, 89–98.
- 39.-T. S. Basu Baul, A. Chaurasiya, A. Duthie, P. M. Tolentino, H. Höpfl. *Cryst. Growth Des.***2019**, 19, 11, 6656–6671.
- 40.-R. F. Zhang, Q. F. Wang, M. Q. Yang, Y. R. Wang, C.L. Ma. *Polyhedron.* **2008**, 27, 3123–3131.
- 41.-F. F. Yan, Qi Zhu, Q. L. Li, R. F. Zhang, C. L. Ma. *J. Organomet. Chem.*, **2019**, 880, 156-162.
- 42.-F. H. Ahuactzi, J. C. Huerta, H. Tlahuext, V. Barba. J. G. Álvarez, H. Höpfl. *Cryst. Growth Des.* **2015**, 15, 829–847.
- 43.-R. García-Zarracino, J. Ramos-Quiñones, H. Höpfl. *Inorg. Chem.*, **2003**, 42,12, 3835–3845.
- 44.- X. Xiao, L. Yan, Z. Mei, D. Zhu, L. Xua. *RSC Adv.*, **2014**, 4, 3096–3101.
- 45.-F. F. Yan, R. F. Zhang, J. Ru, C. L Ma, *J. Organomet. Chem.*, 866, **2018**, 43-49.
- 46.-A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- 47.-G. Pescitelli, T. Bruhn, *Chirality*, **2016**, 28, 466–474.
- 48.-D. A. Safin, K. Robeyns, Y. Garcia, *RSC Advances*, **2012**, 2, 11379–11388.
- 49.-H. F.O. Ogutu, W. Saban, R. Malgas-Enus, R. C. Luckay, *J. Mol. Struct.* **2019** 1185, 392-402.
- 50.-<https://www.sisweb.com/mstools/isotope.htm>
- 51.-A. González-Hernández, V. Barba, *Inorganica Chim.* **483**, **2018**, 284–292.
- 52.-H. Zafarian, T. Sedaghat, H. Motamedi, D. Trzybinski, K. Wozniak. *J. Organomet. Chem.* 853 (**2017**) 184-192.
- 53.-V. Barba, E. Vega, R. Luna, H. Höpfl, H. I. Beltrán, L. S. Zamudio-Rivera. *J. Organomet. Chem.* 692, **2007**,731–739.
- 54.-T. P. Lockhart, W. F. Manners. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 892-895.
- 55.-T. P. Lockhart, W. F. Menders., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7015-7020.

- 56.-T. S. B. Baul, M. R. Addepalli, A. Lyčka, S. V Terwingen, M. F. C. Guedes da Silva. **2020**, 512, 119892.
- 57.-W. Rehman, B. Muhammad, F. Ali, S. Atif, *Chinese J. Struct. Chem.* (**2008**), 27, 7, 846-852.
- 58.-K. Liu, H. Yan, G. Chang, Zhen Li, Meiju Niu, Min Hong. *Inorg. Chim. acta.* 464 (**2017**) 137–146.
- 59.-C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.* **1988**, B37, 785–78.
- 60.- F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297–3305.
- 61.-R. C. Navarro, V. M. J. Pérez, B. M. M. Flores, H.V. R. Dias, I. Moggio, E. Arias, G. R. Ortíz, R. Santillán, C. García, M. E. Ochoa, M. Yousufuddin, N. Waksman, *Dyes and Pigments*, **2013**, 99, 1036-1043.
- 62.-C. Glotzbach, U. Kauscher, J. Voskuhl, N. S. Kehr, M. C. A. Stuart, R. Fröhlich, H. J. Galla, B. J. Ravoo, K. Nagura, S. Saito, S. Yamaguchi, E. U. Würthwein. *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 4410–4418.
- 63.-H. Höpfl, M. Sánchez, N. Farfán, V. Barba, *Can. J. Chem.*, **1998**, 76.
- 64.-M. I. Rodríguez, B. M. Muñoz-Flores, H. V. R. Dias, M. Sánchez, A. Gómez-Treviño, R. Santillán, N. Farfán, V. M. Jiménez-Pérez, *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 5, 2375–2385.
- 65.- X. Xiao, W. Li, C. Liang, W. Zhao. *Biomed. Res. J.*, **2018**,33.
- 66.- R. Vinayak, D. Dey, D. Ghosh, D. Chattopadhyay, A. Ghosh, H. P. Nayek, *Appl. Organometal. Chem.* **2017**, 4122.
- 67.-A. G. Hernández, A. L. Negrete, J. M. G. Hidalgo, E. Gómez, R. V. Ramos, V. Barba. *J. Mol. Struct.*, **2021**, 1242, 130807.
- 68.- G. Casella, F. Ferrante, G. Saielli, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 11.
- 69.- W. Li, D. Du, S. Liu, C. Zhu, A. M. Sakho, D. Zhu, L. Xu, *J. Organomet. Chem.*, **2010** ,695, 2153-2159.