



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE HIDALGO

UNIVERSIDAD AUTONOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Área Académica de Química

Estudio de la capacidad coordinante de bisbenzoxazolilfenol hacia centros metálicos de dureza variable mediante un análisis estructural de tipo cristalográfico-teórico

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN QUIMICA

Presenta:
Raúl Segovia Pérez

Asesor:
Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez

Mineral de la Reforma, Hgo.

Junio 2017

Lista de símbolos, abreviaturas y acrónimos

RMN	Resonancia Magnética Nuclear
¹H	Espectro de protón
¹³C{¹H}	Espectro de carbono 13 desacoplado de protón
¹¹⁹Sn{¹H}	Espectro de estaño 119 desacoplado de protón
⁷Li	Núcleo de Litio 7 (RMN)
ppm	Partes por millón
δ	Desplazamiento químico
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
THF	Tetrahidrofurano
C₆D₆	Benceno deuterado
CDCl₃	Cloroformo deuterado
TMS	Tetrametilsilano
Σ<i>r</i>_{cov}	Suma de radios covalentes
Å	Angstrom (1 × 10 ⁻¹⁰ m)
NC	Número de coordinación
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot (por sus siglas en inglés)
p. f	Punto de fusión
s	Simple
d	Doble
dd	Doble de doble
m	múltiple
Ph	Fenilo
Me	Metilo
MeOH	Metanol
C₆D₆	Benceno deuterado
ESIPT	Excited State Intramolecular Proton Transfer (por sus siglas en inglés)
<i>t</i>-Bu	<i>terc</i> -Butilo

Agradecimientos

Contenido

Lista de símbolos, abreviaturas y acrónimos	A
Resumen	1
1 Introducción.....	2
2 Marco teórico.....	3
3 Antecedentes	9
4 Objetivos	12
5 Hipótesis	12
6 Capítulo 1 Síntesis y caracterización del ligante	13
6.1 Introducción	14
6.2 Objetivos	15
6.2.1 Objetivo general	15
6.2.2 Objetivos específicos	15
6.3 Resultados y discusión.....	15
6.3.1 Caracterización de los compuestos mediante resonancia magnética nuclear.	16
6.3.2 Difracción de Rayos X de Monocristal	18
6.4 Conclusiones	24
6.5 Parte experimental	24
6.5.1 Materiales y reactivos.....	24

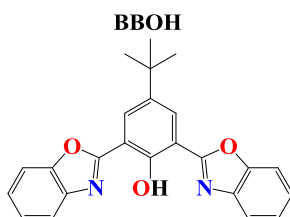
6.5.2	Procedimiento para la síntesis del ligante (BBOH).....	25
7	Capítulo 2 Síntesis y caracterización de complejos de Li, Na y K.....	26
7.1	Introducción.....	27
7.2	Antecedentes.....	28
7.3	Objetivos.....	31
7.3.1	Objetivo general.....	31
7.3.2	Objetivo específico.....	31
7.4	Resultados y discusión.....	31
7.4.1	Espectrometría de masas.....	33
7.4.2	Caracterización por resonancia magnética nuclear.....	37
7.4.3	Difracción de rayos X de monocristal.....	41
7.5	Conclusiones.....	54
7.6	Parte experimental.....	54
7.6.1	Materiales y reactivos.....	54
7.6.2	Procedimiento general para la síntesis de los compuestos BBOLi, BBONa y BBOK. 55	
8	Capítulo 3 Síntesis y caracterización de complejos de Al y Ga.....	58
8.1	Introducción.....	59
8.2	Antecedentes.....	60

8.3	Objetivos	63
8.3.1	Objetivo general	63
8.3.2	Objetivo específico	63
8.4	Resultados y discusión.....	63
8.4.1	Espectrometría de masas	65
8.4.2	Caracterización en solución mediante Resonancia magnética nuclear	67
8.4.3	Difracción de rayos X de monocristal	70
8.4.4	Cálculos Teóricos	84
8.4.5	Conclusiones.....	89
8.5	Parte Experimental.....	89
8.5.1	Materiales y reactivos.....	89
8.5.2	Procedimiento general para la síntesis de BBOAl y BBOGa.....	90
8.5.3	Procedimiento para la síntesis de BBOAl	90
8.5.4	Procedimiento para la síntesis de BBOGa.....	91
9	Capítulo 4 Síntesis y caracterización de complejos de Sn (IV) y Sn(II)	93
9.1	Introducción	94
9.2	Antecedentes	95
9.3	Objetivos	96
9.3.1	Objetivo general	96

9.3.2	Objetivos específicos	97
9.4	Resultados y discusión	97
9.4.1	Espectrometría de masas	99
9.4.2	Caracterización de los compuestos mediante resonancia magnética nuclear 101	
9.4.3	Difracción de rayos X de Monocristal.....	107
9.4.4	Cálculos Teóricos	125
9.6	Conclusiones	132
9.7	Parte experimental	132
9.7.1	Materiales y reactivos	132
9.7.2	Procedimiento para la síntesis de BBOSnCl	134
9.7.3	Procedimiento para la síntesis de BBOSnBu	135
9.7.4	Procedimiento para la síntesis de BBOSnII	136
9.7.5	Procedimiento para la síntesis de BBOSnLi.....	137
10	Conclusiones finales.....	138

Resumen

En el presente trabajo se describe la síntesis del ligante 2,6-bis(benzoxazol-2-il)-4-(*t*-butil)fenol (**BBOH**) para evaluar su capacidad coordinantes hacia elementos metálicos de los grupos 1, 13 y 14.



En el capítulo uno se reporta la síntesis del ligante, así como su análisis estructural en solución mediante RMN de protón y en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.

En el capítulo dos se describe la síntesis y caracterización en solución y en estado sólido de los complejos obtenidos con elementos del grupo 1, específicamente Li, Na y K, obteniéndose así tres nuevos compuestos. En todos los casos la geometría local de los átomos centrales fue tetraédrica distorsionada.

En el capítulo tres se describe la síntesis y caracterización en solución y en estado sólido de los complejos obtenidos con elementos del grupo 13, en particular Al y Ga, en el cual se lograron aislar un total de tres compuestos. El ligante BBOH se coordinó para dar lugar a compuestos binucleares y uno de mononuclear.

Por último, en el capítulo cuatro se describe la síntesis y caracterización en solución y en estado sólido de los complejos obtenidos con elementos del grupo 14 específicamente Sn, lográndose la síntesis de cuatro compuestos.

1 Introducción

El presente trabajo es una investigación que tuvo por objetivo evaluar la capacidad coordinante del ligante de tipo *bis*-benzoxazólico, en particular el compuesto 2,6-*bis*(benzoxazol-2-il)4-(*t*-butil) fenol fue sintetizado a partir de la condensación de 2-aminofenol y 4-*terc*-butil-2,6-diformilfenol. A su vez, se hizo reaccionar con elementos metálicos de los grupos 1, 13 y 14, específicamente Li, Na, K, Al, Ga y Sn. En cuatro capítulos se describe la síntesis y los resultados obtenidos.

Tomando en cuenta la naturaleza polidentada de los ligantes del tipo *bis*-benzoxazólico, es que se pueden proponer la formación de complejos de tipo mononuclear o binuclear. Por lo anterior, es importante llevar a cabo su estudio estructural, así como el estudio de modos de coordinación para los complejos obtenidos. Para cumplir con este propósito se utilizaron técnicas espectroscópicas convencionales como resonancia magnética nuclear y para los estudios en estado sólido se hizo uso de difracción de rayos X de monocristal, en algunos de los casos también se aprovecharon las herramientas que brinda la química computacional con el fin de obtener sus respectivos puntos críticos y así conseguir un sustento teórico para determinar la naturaleza de los enlaces en dichos complejos.

Con el conocimiento estructural adquirido de los compuestos se puede conocer y estudiar su comportamiento químico. Ya que muchos de estos compuestos son utilizados como bloques de construcción en química supramolecular, o bien en algunos otros casos pueden adquirir aplicaciones biológicas, farmacéuticas e incluso participar en áreas como lo es ciencia de los materiales debido a su característica de fluorescencia.

2 Marco teórico

Los benzoxazoles son compuestos conformados por la fusión de un anillo de cinco miembros que contienen un átomo de nitrógeno y uno de oxígeno; este fragmento es conocido como oxazol, el cual se encuentra fusionado a un anillo de benceno como se puede ver en la figura 1.¹

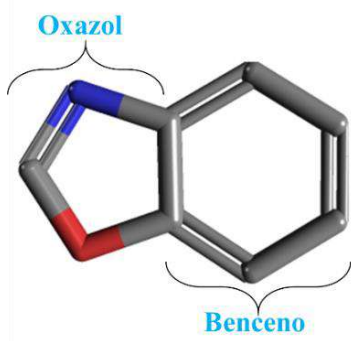


Figura 1. Molécula de benzoxazol.

La principal ruta de síntesis para los benzoxazoles es a partir de la condensación de derivados de *O*-aminofenoles y de derivados de aldehídos o, en su defecto, de derivados de ácidos carboxílicos como se muestra en la ruta “a” de la figura 2. Aunque este procedimiento es el más utilizado, no es el único método de síntesis, ya que existen al menos otros dos tipos de rutas de síntesis. Una de estas involucra reacciones de condensación intramolecular con derivados de anilidas o amidinas bajo condiciones de oxidación (ruta “b”, figura 2); por otra parte, se ha descrito una ruta de síntesis que involucra reacciones menos frecuentes, que son las que comprenden el uso de derivados de *O*-hidroxi u *O*-aminoaril y N—H cetoiminas con diversos aditivos o ácidos fuertes que incluso promuevan los reacomodos de tipo Beckmann (ruta “c”, figura 2).²

1. Zaater, S.; Bouchoucha, A.; Djebbar, S.; Brahimi, M. *J. Mol. Struct.* **2016**, 1123, 344–354.

2. Zhang, X.; Huang, R.; Marrot, J.; Coeffard, V.; Xiong, Y. *Tetrahedron* **2015**, 71 (4), 700–708.

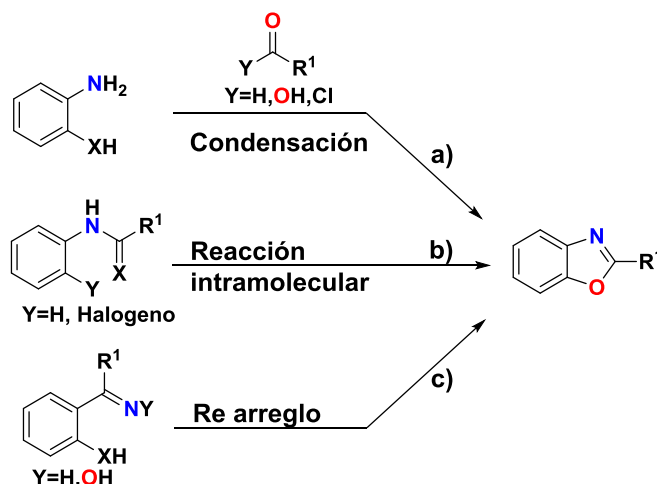


Figura 2. Rutas comunes para la síntesis de benzoxazoles (Zhang, *et.al.*, 2015).

El principal interés por buscar nuevas rutas de síntesis que ofrezcan mejores rendimientos para los derivados de benzoxazoles se debe principalmente a que son ampliamente usados en diversas áreas. A nivel estructural, estos compuestos son muy interesantes ya que en gran medida estos compuestos heterocíclicos son planos y, por lo tanto, esta característica les permite la facilidad de poder ser utilizados en áreas como la química supramolecular, ya que son utilizados para su incorporación como bloques de construcción. También son usados en química medicinal, con el propósito de modular la afinidad y/o selectividad de los ligantes hacia algún objetivo biológico.³ Por tal motivo no es raro que puedan ser encontrados en varios productos naturales y/o medicamentos, como es el caso del Priaxim (Flunoxaprofeno) que es utilizado como antiinflamatorio (figura 3).⁴

3. Demmer, C. S.; Bunch, L. *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, *97*, 778–785.

4. Sacchi, C.; Magni, F.; Toia, A.; Cazzaniga, F.; Galli, G.; Berti, F. *Pharmacol. Res.* **1989**, *21* (2), 177–182.

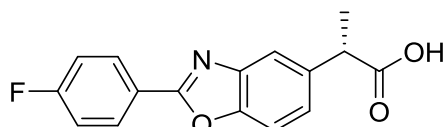


Figura 3. Estructura del flunoxaprofeno también conocido como Priaxim.

Además, los benzoxazoles también pueden participar en el área industrial principalmente como tintes fluorescentes preparados para el campo textil.^{5,6} Por otro lado, también son utilizados en el área biológica como inhibidores de la topoisomerasa I y II⁷ o como bioindicadores⁸.

En estudios recientes se ha demostrado que dependiendo del tipo de sustituyentes que posean pueden adquirir una reactividad específica, por lo que se han utilizado en síntesis orgánicas o bien como precursores para algunos otros compuestos⁹. Otra de las características importantes que poseen los benzoxazoles es la emisión de fluorescencia con grandes desplazamientos de Stokes; esta es una cualidad que atrae la atención, principalmente en el área de materiales particularmente para la síntesis de moléculas de tipo opto-electrónicas.¹⁰ El fenómeno de fluorescencia para los benzoxazoles es atribuido al mecanismo de transferencia de protón intramolecular en el estado excitado conocido como ESIPT (por sus siglas en inglés, excited-state intramolecular proton transfer).¹¹

El principio básico de este fenómeno se puede explicar con el siguiente ejemplo mostrado en la figura 4.

5. Ghodbane, A.; Colléaux, J.; Saffon, N.; Mahiou, R.; Galaup, J.-P.; Fery-Forgues, S. *Chempluschem* **2013**, *78* (2), 185–191.

6. Costa, T. M. H.; Stefani, V.; Gallas, M. R.; Balzaretti, N. M.; Da Jornada, J. A. H. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11* (12), 3377–3381.

7. Oksuzoglu, E.; Tekiner-Gulbas, B.; Alper, S.; Temiz-Arpaci, O.; Ertan, T.; Yildiz, I.; Diril, N.; Sener-Aki, E.; Yalcin, I. *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* **2008**, *23* (1), 37–42.

8. Abou-Zied, O. K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (8), 2832–2839.

9. Youssef, C.; Ammar, H. Ben; Belhouchet, M.; Beydoun, K.; Salem, R. Ben; Doucet, H.; Dixneuf, P. H. *J. Heterocycl. Chem.* **2011**, *48* (5), 1126–1131.

10. Campo, L. F.; Corrêa, D. S.; De Araújo, M. A.; Stefani, V. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21* (12), 832–836.

11. Chen, W. H.; Xing, Y.; Pang, Y. *Org. Lett.* **2011**, *13* (6), 1362–1365.

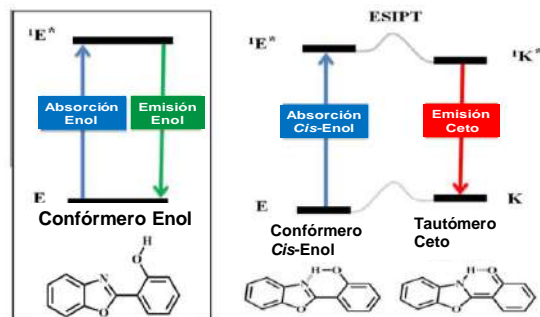


Figura 4. Mecanismo ESIPIT para benzoxazoles (Dick, *et.al.*, 2014).

El mecanismo de transferencia de protón comienza con un fenómeno de fototautomerización en el conformero de tipo *cis*-enol (1E), estrictamente no una forma cetoenólica típica, sin embargo, se ha descrito así en la literatura y su uso es ampliamente aceptado. Usualmente este conformero es la forma más estable en el estado basal. Después de absorber la radiación, este conformero pasa al estado excitado para formar un tautómero de tipo ceto ($^1K^*$), originando así una emisión con grandes desplazamientos de Stokes. Varias de estas especies son responsables de las bandas de emisión de longitudes de ondas cortas donde queda en evidencia que estos equilibrios conformacionales en solución en el estado fundamental se impactan en dos emisiones de fluorescencia¹²

Por otro lado, las interacciones generadas por los átomos de nitrógeno y oxígeno no son las únicas causantes del fenómeno ESIPIT, sino que también promueven otro tipo de interacciones ocasionadas por la naturaleza plana y aromática de los benzoxazoles. Estas interacciones son las responsables de favorecer las interacciones de tipo π - π y π -catión o bien interacciones de tipo CH- π . Usualmente dos moléculas aromáticas pueden interaccionar de forma paralela y generar uno de los siguientes arreglos mostrados en la figura 5: cara-cara paralelas (face-to-face; pff), cara-cara desplazadas (offset face-to-face; osff), arista-cara (edge-to-face; etf) o en forma de T (T-shaped; tsh). Con este número de arreglos puede existir una gran posibilidad de formación de estructuras, que dependen del ángulo de los planos de los anillos aromáticos y del grado en que las moléculas se encuentran desplazadas. Cuando existen especies cargadas positivamente, la forma de interacción de tipo catión- π

12. Dick, P. F.; Coelho, F. L.; Rodembusch, F. S.; Campo, L. F. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55 (19), 3024–3029.

usualmente ocurre cuando el catión se encuentra sobre la densidad electrónica del anillo aromático (figura 5b).

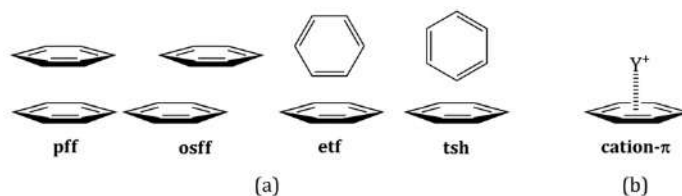


Figura 5. Conformaciones generales de las interacciones areno-areno (a): (b) interacción catión-areno.

Las interacciones de tipo CH- π se generan cuando un átomo de hidrógeno unido a un átomo de carbono interactúa con la nube electrónica π de una segunda molécula, resultando un montaje conocido como forma de T (T-shaped). Estas interacciones son fuertemente electrostáticas y se pueden describir como puentes de hidrógeno débiles, como se puede ver en la figura 6.

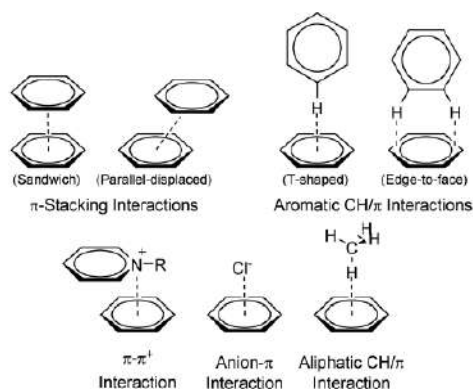


Figura 6. Interacciones no covalentes que involucran anillos aromáticos.

Por otro lado, los benzoxazoles también pueden ser utilizados como ligantes debido a los átomos de nitrógeno y oxígeno presentes dentro de su estructura molecular, y que pueden favorecer la posibilidad de coordinarse hacia átomos metálicos.^{13,14} No solamente estos átomos favorecen la coordinación, sino que también permiten obtener diversas geometrías al

13. Czypiel, L.; Pfrommer, J.; Tyrra, W.; Schäfer, M.; Mathur, S. *Inorg. Chem.* **2015**, 54 (1), 25–37.

14. Demmer, C. S.; Bunch, L. *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, 97 (1), 778–785.

ser incorporados dentro de estructuras heterocíclicas al proveer un par libre de electrones con potenciales sitios de coordinación hacia metales.¹⁵ La geometría molecular es el resultado entre el balance de los efectos estéricos y electrónicos. Por otro lado, este tipo de efectos puede restringir tanto las interacciones intermoleculares, reactividad y espectroscopía.

15. Wu, I. T.; Chaing, P. Y.; Chang, W. J.; Sheu, H. S.; Lee, G. H.; Lai, C. K. *Tetrahedron* **2011**, 67 (38), 7358–7369

3 Antecedentes

Los benzoxazoles son compuestos interesantes que brindan un sin número de funciones en áreas biológicas, farmacéuticas e industriales debido a sus múltiples características. Sin embargo, en algunas ocasiones también pueden ser utilizados como ligantes, debido a que poseen un átomo de oxígeno y uno de nitrógeno dentro de su estructura que le confieren la habilidad de poder coordinarse hacia diversos centros metálicos, esta coordinación se ve favorecida principalmente para el átomo de nitrógeno.¹⁶

Como fue demostrado por Ovchinnikov *et al.* en el año de 1993 sintetizaron el complejo (2-benzoxazoliltiometil)trimetoxisilano con la finalidad de estudiar la hipervalencia del átomo de silicio.¹⁷ En ese mismo año, Hoveyda *et al.* propusieron la utilización del compuesto 2-(2'-hidroxifenil)-2-benzoxazol como ligante para coordinarlo hacia centros metálicos como Al, Ga e In, con el propósito de evaluar la reactividad de estos metales hacia ligantes voluminosos y obtener complejos de tipo mono y binuclear.¹⁸ Posteriormente, en 1996 Beswick *et al.* sugieren la utilización de reacciones de sustitución nucleofílica para sintetizar complejos de tipo heterobinuclear de cobre y litio utilizando fragmentos de derivados de benzoxazoles como ligantes.¹⁹

Por otro lado, no solamente los benzoxazoles se empezaron a utilizar como ligantes para después sintetizar complejos en donde la única finalidad fuera realizar estudios estructurales sino también se empezaron a buscar algunas aplicaciones como la propuesta por Drew *et al.* quienes en el año 2004 utilizaron ligantes tridentados de tipo *bis*-benzoxazólico para extraer selectivamente americio(III) y europio(III).²⁰

16. Jones, R. C.; Chojnacka, M. W.; Quail, J. W.; Gardiner, M. G.; Decken, A.; Yates, B. F.; Gossage, R. A. *Dalt. Trans.* **2011**, 40 (7), 1594–1600.

17. Ovchinnikov, Y. E.; Struchkov, Y. T.; Chernov, N. F.; Trofimova, O. M.; Voronkov, M. G. **1993**, 461, 27–30.

18. Hoveyda, H. R.; Rettig, S. J.; Orvig, C. *Inorg. Chem.* **1993**, 32 (22), 4909–4913.

19. Beswick, M. A.; Brasse, C.; Halcrow, M. A.; Raithby, P. R.; Russell, C. A.; Steiner, A.; Snaith, R.; Wright, D. S. **1996**, 3793–3797.

20. Drew, M. G. B.; Hill, C.; Hudson, M. J.; Iveson, P. B.; Madic, C.; Youngs, T. G. A. **2004**, 462–470.

En el año 2005, el grupo de trabajo de Tong utilizó derivados de benzoxazoles para sintetizar complejos coordinados hacia Be(II); estos compuestos resultaron poseer características fotoluminiscentes notables.²¹

En el 2007, Kobyca *et al.* utilizaron el ligante 2-(2-hidroxifenil)benzoxazol para coordinarlo hacia átomos de aluminio y titanio; estos complejos fueron utilizados con fines catalíticos en la polimerización de propileno.²² Otros reportes acerca del área de catálisis originados en ese mismo año fueron generados por Li *et al.*, quienes utilizaron derivados del 2-arilnaftazol coordinados hacia paladio; estos complejos fueron utilizados para la catálisis de reacciones de Heck de arilbromuros y etilacrilatos.²³ Machura y su grupo de trabajo en el mismo año sintetizaron complejos de renio utilizando 2-(2'-hidroxifenil)-2-benzoxazol como ligante para después realizarles su análisis estructural mediante difracción de rayos x de monocristal y estudios teóricos.²⁴

En el 2008 Chen propone la utilización de derivados de benzoxazoles coordinados hacia iridio para evaluar sus propiedades luminiscentes.²⁵ Un año después, Tong y Lin sintetizan complejos de indio con la finalidad de realizar estudios teóricos acerca de sus propiedades fluorescentes.²⁶

En el 2010 Back *et al.* sintetizaron complejos de uranio y vanadio utilizando 2-(2-hidroxifenil)benzoxazol, en donde los complejos obtenidos presentaban propiedades fluorescentes²⁷. En el año 2010 Jiang y su grupo de trabajos sintetizan el ligante 2-((2-((benzo[d]oxazol-2-il)metoxi)fenoxil)metil)benzoxazol para coordinarlo hacia los metales Co, Ni, Cu y Zn; la finalidad de estos compuestos fue evaluar su capacidad antitumoral.²⁸

21. Tong, Y. P.; Zheng, S. L.; Chen, X. M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (12), 4270–4275.

22. Kobyłka, M. J.; Jerzykiewicz, L. B.; Patton, J. T.; Przybylak, S.; Utko, J.; Sobota, P. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **2007**, *72* (4), 541–559.

23. Li, H.; Wu, Y. J.; Xu, C.; Tian, R. Q. *Polyhedron* **2007**, *26* (15), 4389–4396.

24. Machura, B.; Kruszynski, R.; Kusz, J. *Polyhedron* **2007**, *26* (13), 3455–3464.

25. Chen, T. R. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693* (19), 3117–3130.

26. Tong, Y. P.; Lin, Y. W. *Inorganica Chim. Acta* **2009**, *362* (6), 2033–2038.

27. Back, D. F.; Manzoni de Oliveira, G.; Ballin, M. A.; Corbellini, V. A. *Inorganica Chim. Acta* **2010**, *363* (4), 807–812.

28. Jiang, J.; Tang, X.; Dou, W.; Zhang, H.; Liu, W.; Wang, C.; Zheng, J. *J. Inorg. Biochem.* **2010**, *104* (5), 583–591.

En el 2010 el grupo de trabajo de Chu logró sintetizar un ligante del tipo *bis*-benzoxazol que presentó la característica de formar complejos de tipo mono- y binuclear hacia átomos de Zn(II).¹ Estos complejos mostraron la presencia de un puente de hidrógeno intermolecular, favorecido por el ambiente quelante de uno de los átomos de nitrógeno de una de las dos unidades del *bis*-benzoxazol conectados a la posición orto del fenol (figura 7).²⁹

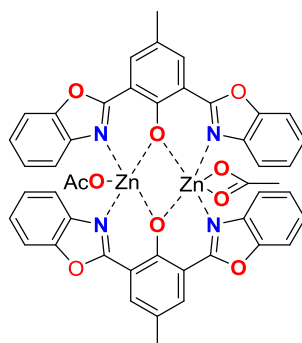


Figura 7. Complejo binuclear de Zn(II)—Zn(II) con *bis*-benzoxazol *Fuente especificada no válida.*

En el 2011, Shi y su grupo de investigación propusieron la utilización de salicilbenzoxazol para coordinarlo hacia un complejo tipo sándwich de titanio para ser utilizado en la polimerización de etileno³⁰

29. Chu, Q.; Medvetz, D. a; Panzner, M. J.; Pang, Y. *Dalton Trans.* **2010**, 39 (22), 5254–5259.

30. Shi, X.-C.; Jin, G.-X. *Dalton Trans.* **2011**, 60–60.

4 Objetivos

Objetivo General

Estudiar la capacidad coordinante del ligante 2,6-*bis*(benzoxazol-2-il)4-(*t*-butil)fenol potencialmente polidentado hacia átomos aceptores de diferente naturaleza para analizar los modos de coordinación de la unidad benzoxazólica mediante diferentes técnicas espectroscópicas y de difracción de rayos X.

Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar el ligante tipo bis-benzoxazol que contenga átomos donadores como lo son oxígeno y nitrógeno dentro de su estructura.
- ✓ Evaluar y analizar la capacidad coordinante del ligante frente a derivados de los grupos 1, 13 y 14 con característicasceptoras que varían en función del tipo de enlace que forman (iónico vs, covalente).
- ✓ Estudiar y analizar los modos de coordinación de la unidad benzoxazólica en los complejos formados por medio de RMN en solución, difracción de rayos X de monocristal.
- ✓ Estudiar la naturaleza del enlace químico en complejos selectos mediante el empleo de cálculos teóricos.

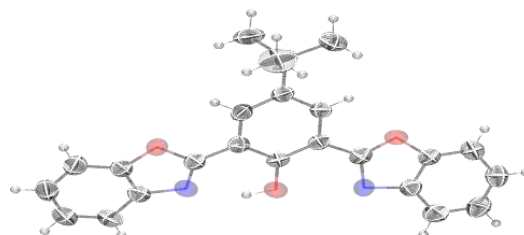
5 Hipótesis

Las características estructurales del ligante 2,6-*bis*(benzoxazol-2-il)4-(*t*-butil)fenol permiten la formación de complejos de tipo mono- y binuclear, en donde la presencia de un grupo –OH puede favorecer la formación de enlaces covalentes o la formación de enlaces de coordinación en conjunto con la coordinación del átomo de nitrógeno que está más favorecida respecto a la del átomo de oxígeno presente en el anillo oxazólico. La naturaleza del centro metálico será determinante en la formación de enlaces covalentes o iónicos M–O_{fenol} favoreciéndose la unión esencialmente covalente para los elementos del bloque *p* mientras que para los cationes alcalinos serán primordialmente iónicos.

Capítulo 1 Síntesis y caracterización del ligante

1

Síntesis y caracterización del Ligante



6.1 Introducción

La búsqueda y desarrollo de nuevos compuestos heterocíclicos es un tema importante a causa del aumento de interés por las aportaciones que pueden llegar a tener en áreas como las ciencias biológicas, farmacológicas y en el área industrial, tan solo por nombrar algunas.

Así, los benzoxazoles y sus derivados se convierten en excelentes candidatos debido a sus características topológicas y electrónicas, es decir, a su naturaleza plana y a los átomos presentes de nitrógeno y oxígeno que le pueden conferir una estabilidad relativa y características únicas a los productos obtenidos. Por otro lado, estos mismos átomos pueden ser utilizados para lograr la coordinación hacia diversos átomos metálicos.

Es importante mencionar que la coordinación se ve favorecida principalmente para el átomo de nitrógeno más que por el oxígeno, ocasionado muy probablemente por la menor electronegatividad del primero y por su hibridación sp^2 , por lo que este tipo de compuestos ha sido ampliamente utilizados y estudiados en química de coordinación.

Lo anterior motivó el estudio estructural del ligante 2,6-bis(benzoxazol-2-il)4-(t-butil)fenol (figura 8) cuya síntesis ya había sido previamente informada en la literatura; sin embargo, los aspectos estructurales aún permanecían desconocidos. Par fines del presente trabajo fue muy relevante su análisis estructural pues así podrían ser mejor comprendidos los modos de coordinación hacia diferentes centros metálicos

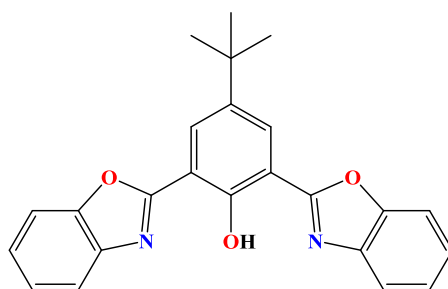


Figura 8. Ligante 2,6-bis(benzoxazol-2-il)4-(t-butil)fenol.

6.2 Objetivos

6.2.1 Objetivo general

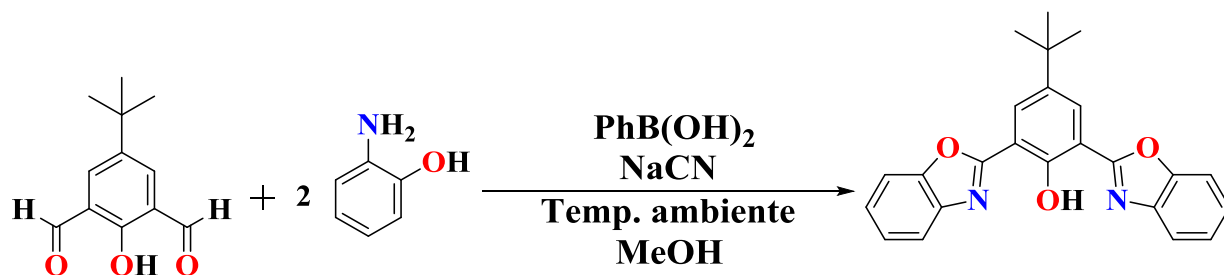
Realizar el estudio estructural del ligante 2,6-*bis*(benzoxazol-2-il)4-(*t*-butil)fenol de tipo *bis*-benzoxazol mediante técnicas de difracción de rayos X para tener una visión clara de su topología y poder así evaluar su capacidad de coordinación hacia diferentes centros metálicos.

6.2.2 Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar al ligante 2,6-*bis*(benzoxazol-2-il)4-(*t*-butil)fenol como materia de partida.
- ✓ Obtener cristales de buena calidad del ligante 2,6-*bis*(benzoxazol-2-il)4-(*t*-butil)fenol para caracterizarlo estructuralmente mediante difracción de rayos X de monocristal.

6.3 Resultados y discusión

En este trabajo, el ligante 2,6-*bis*(benzoxazol-2-il)4-(*t*-butil)fenol (**BBOH**) fue sintetizado mediante la reacción de 4-*terc*-butil-2,6-diformilfenol y 2-aminofenol mediante una reacción multi-componente en matraz único (tipo *one-pot*); de acuerdo a las condiciones de reacción reportadas en la literatura por Briseño en el 2013 y mostradas en el esquema 1.³¹



Esquema 1. Ruta de síntesis utilizada para el ligante.

31. Briseño Ortega Horacio. Síntesis de 2-arilbenzoxazoles y su evaluación como agentes antibacteriales, antioxidantes y fluorescentes, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, *Tesis de doctorado*, 2013.

6.3.1 Caracterización del ligante BBOH mediante RMN en solución

Es importante mencionar que para el compuesto **BBOH** ya se encuentra reportada su asignación inequívoca en solución, por técnicas de resonancia magnética nuclear (RMN) y por tal motivo no se realizará otro análisis extra. En este trabajo solamente se citarán los desplazamientos químicos para el experimento de protón simplemente para efecto de comparación con los complejos obtenidos (ver siguientes capítulos).

Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H

En el espectro de RMN de ^1H mostrado en la figura 9 se observan cuatro señales en la región de aromáticos, considerando que en la molécula del *bis*-benzoxazol se encuentra presente un plano de simetría, causando que solamente se generen la mitad de las señales esperadas.

Se presenta una señal simple que integra para dos protones correspondiente a **H3** en 8.31 ppm. Asimismo se observa una señal múltiple que integra para dos protones asignada a **H15** en un intervalo de desplazamiento de 7.82-7.79 ppm. Se observa que una señal múltiple con un intervalo de desplazamiento que va desde 7.67-7.63 ppm y que fue asignada a los protones **H14**. También se observa una señal múltiple que integra para cuatro protones asignada a **H13** y **H16** con un intervalo desplazamiento de 7.37 a 7.42 ppm. A frecuencias altas se observa una señal simple que integra para un protón en 12.73 ppm asignada al grupo **OH** del grupo fenólico; este protón puede considerarse como parte de un puente de hidrógeno intramolecular. Finalmente, se observa una señal simple a frecuencias bajas que integra para nueve protones en 1.47 ppm asignada al grupo *t*-butilo.

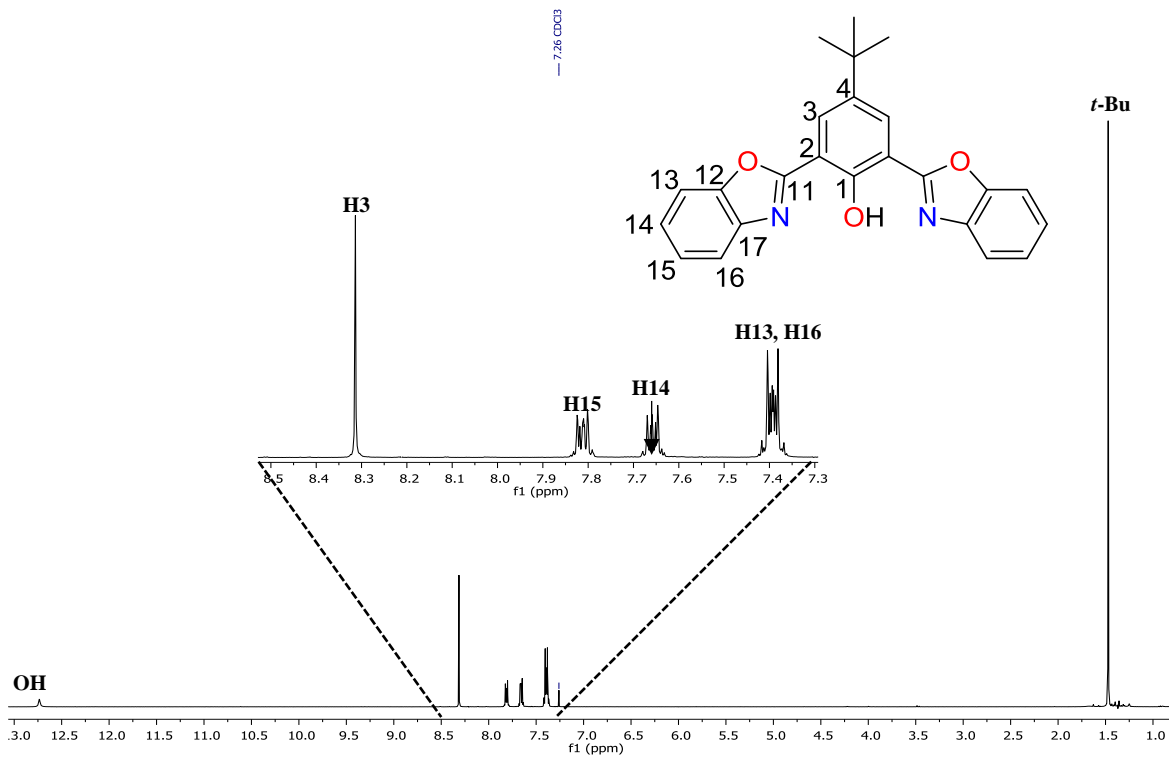


Figura 9. Espectro de RMN de ^1H (400MHz) del compuesto **BBOH** en CDCl_3 a 25°C .

Posteriormente se realizó una comparación de los desplazamientos químicos entre el ligante obtenido y el reportado en la literatura, como se muestra en la tabla 1 los desplazamientos químicos encontrados son similares con lo que se comprueba la formación del ligante.

Tabla 1 Comparación entre desplazamientos químicos de BBOH

Grupo	Reportado (ppm)	Encontrado (ppm)
OH	12.73	12.73
H3	8.30	8.31
H15	7.81-7.78	7.82-7.79
H14	7.66-7.63	7.67-7.63
H13, H16	7.39	7.42-7.37
<i>t</i>-Bu	1.45	1.47

6.3.2 Difracción de Rayos X de Monocristal

Se logró la obtención de cristales en forma de prisma con color amarillo mediante la evaporación lenta de la mezcla de disolventes CH₂Cl₂/iPrOH (1:1); estos cristales resultaron ser adecuados para su estudio de difracción de rayos-X de monocristal y poder confirmar la formación del ligante y poder llevar a cabo su análisis estructural. Como resultado de este estudio fue posible obtener la estructura molecular y cristalina del compuesto **BBOH** el cual cristalizó en un sistema monoclinico, en el grupo espacial $P2_1/n$. En la tabla XXX se muestran los datos cristalográficos del compuesto.

Tabla 2 Datos cristalinos y de estructura de refinamiento para BBOH .	
Formula empírica	C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O ₃
Peso molecular	384.42
Temperatura	100(2) K
Tamaño de cristal	0.127 x 0.116 x 0.069 mm ³
Longitud de onda	1.54178 Å
Sistema cristalino	Monoclinico
Grupo espacial	P2 ₁ /n
Dimensiones de celda unitaria	a = 12.9036(4) Å
	b = 8.1210(2) Å
	c = 17.8001(6) Å
	β = 90.053(2) °
Volumen	1865.27(10) Å ³
Z	4
Coeficiente de absorción	0.735 mm ⁻¹
F (000)	808
Intervalo de θ para la colección de datos	2.482 a 69.125°.
Completitud para θ = 67.679°	99.9 %
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados en F ²
Datos / restricciones / parámetros	3451 / 220 / 344
Bondad de ajuste en F ²	1.049
Índices de R final [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0318, wR ₂ = 0.0870
Índices R (todos los datos)	R ₁ = 0.0333, wR ₂ = 0.0883

Diferencia entre máx y min

0.180 y -0.154 e.Å⁻³

A continuación, se describen y analizan la estructura molecular y cristalina del ligante **BBOH**.

Estructura molecular del compuesto **BBOH**.

La estructura molecular obtenida del compuesto **BBOH** se muestra en la figura 10, en donde se puede observar al grupo *terc*-butilo y a los anillos benzoxazólicos desordenados en dos posiciones, en una proporción 84:16. El átomo de hidrógeno fue encontrado en el mapa de Fourier.

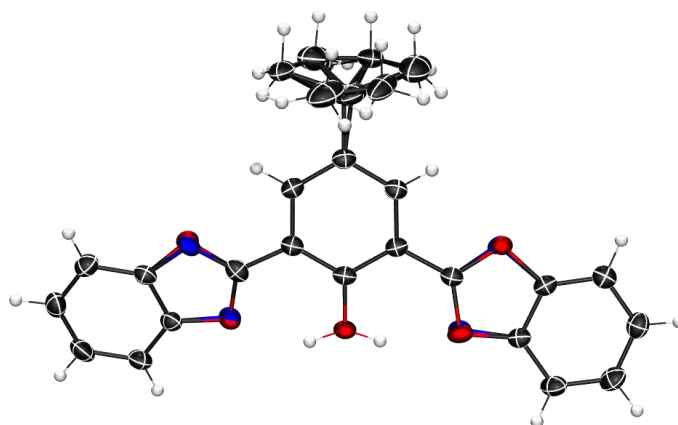


Figura 10. Diagrama ORTEP con elipsoides al 50% del ligante.

La orientación del grupo **OH** puede ser descrita usando como base el átomo de carbono **C1** (figura 11). La orientación es *syn* con respecto a los átomos de nitrógeno **N2** y **N3**, y *anti* con respecto a los átomos de oxígeno **O2** y **O3**. Se observa la formación de un puente de hidrógeno intramolecular, en el que se ven involucrados el átomo de nitrógeno sp² **N2** del anillo heterocíclico de cinco miembros y el átomo de hidrógeno **H1** del grupo fenólico con una distancia de 1.888(10) Å y un ángulo de 153(2) ° por otro lado, como se puede observar en la figura 11, en la misma celda se encuentra un segundo conformero plano con orientación

syn con respecto a los átomos de oxígeno **O2A** y **O3A** y *anti* con respecto a los átomos de nitrógeno **N1A** y **N2A**, formando un puente de hidrógeno de involucrando al átomo de oxígeno del anillo heterocíclico de cinco miembros **O3A** y el átomo de hidrógeno **H1A** del grupo fenólico con una distancia de 2.00(8) Å y un ángulo de 144(12) ° (figura 11b).

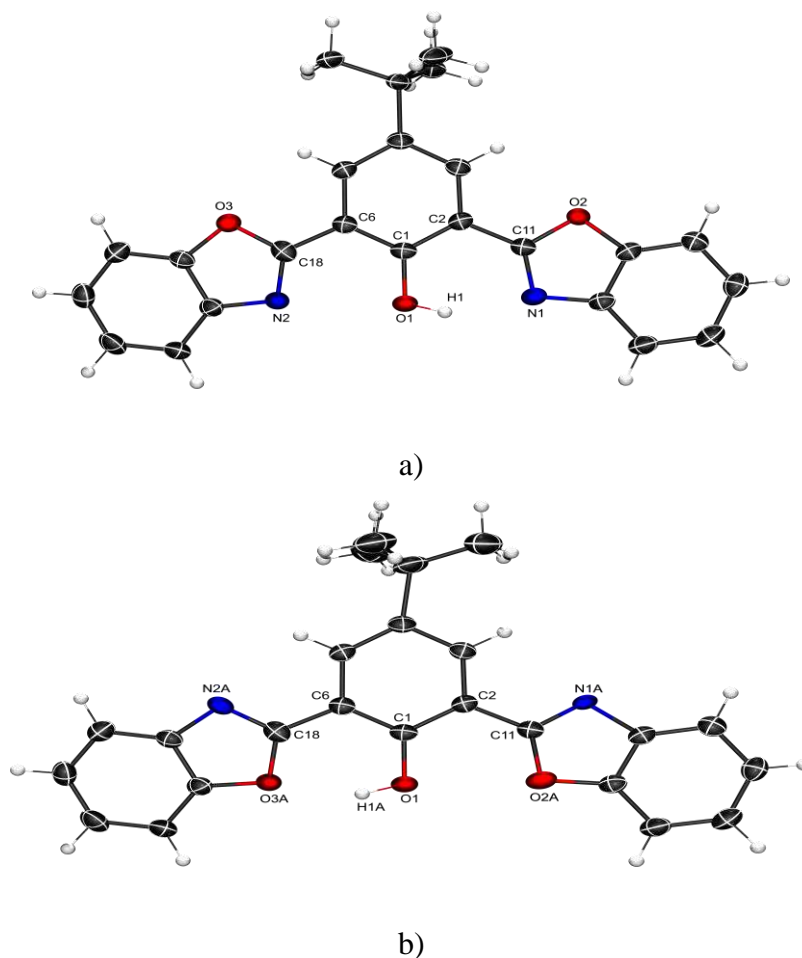


Figura 11. Diagrama ORTEP con elipsoides al 50% de las estructuras moleculares de la parte 1 con 84% de ocupación (arriba molécula a) y parte 2 con 16% de ocupación (abajo molécula b).

En la tabla 2 se recopilieron las distancias de enlace, así como sus respectivos ángulos.

Tabla 3 Distancias y ángulos del puente de hidrógeno

D-H...A	d(H...A) (en Å)	Ángulo (DHA) (en °)
O1—H1•••N1	1.888(10)	153(2)

O1—H1A•••O3A	2.00(8)	144(12)
---------------------	---------	---------

En la tabla 3 se muestran una selección de los parámetros geométricos más importantes.

Tabla 4 Ángulos y distancias seleccionadas para BBOH

Parámetro	Distancia (Å)	Parámetro	Distancia (Å)
O1—C1	1.3497(16)	O1—C1	1.3497(16)
O1—H1	0.863(11)	O1—H1A	0.859(13)
N1—C11	1.296(4)	N1A—C11	1.289(11)
O2—C11	1.369(3)	O2A—C11	1.371(11)
O3—C18	1.364(6)	O3A—C18	1.358(13)
N2—C18	1.305(8)	N2A—C18	1.307(14)

El esqueleto de cada conformero es prácticamente plano; esto es confirmado por el análisis de los ángulos de torsión **C1—C2—C11—N1** y **C1—C2—C11—N1A**, que son un indicativo del ángulo de rotación del anillo aromático **C1—C6**; estos ángulos son $-4.7(9)^\circ$ y $169(4)^\circ$ respectivamente. El resto de los ángulos son mostrados en la tabla 4

Tabla 5 Ángulos de torsión para los anillos benzoxazólicos para la molécula a y b

Molécula a		Molécula b	
Parámetro	Ángulo ($^\circ$)	Parámetro	Ángulo ($^\circ$)
C1—C2—C11—N1	$-4.7(9)$	C1—C2—C11—N1A	$169(4)$
C1—C2—C11—O2	$176.1(5)$	C1—C2—C11—O2A	$-12(4)$
C1—C6—C18—N2	$-12.5(19)$	C1—C6—C18—N2A	$167(3)$
C1—C6—C18—O3	$173.9(8)$	C1—C6—C18—O3A	$-11(4)$

Estructura cristalina del compuesto BBOH

En la celda unitaria del compuesto **BBOH** se observa una interacción de tipo π - π entre uno de los anillos oxazólicos y el anillo aromático del grupo fenólico de otra molécula de

benzoxazol a lo largo del eje c con una distancia de 3.518 Å. Por otro lado, se observa otra interacción de tipo π - π por parte del anillo bencénico de uno de los benzoxazoles hacia el anillo oxazólico de la molécula cercana con una distancia 3.982 Å. También se puede observar una interacción de tipo intramolecular entre el átomo de hidrógeno del grupo OH y el átomo de nitrógeno formando un puente de hidrógeno con una distancia de 1.888 Å. Estas interacciones se muestran en la figura 12

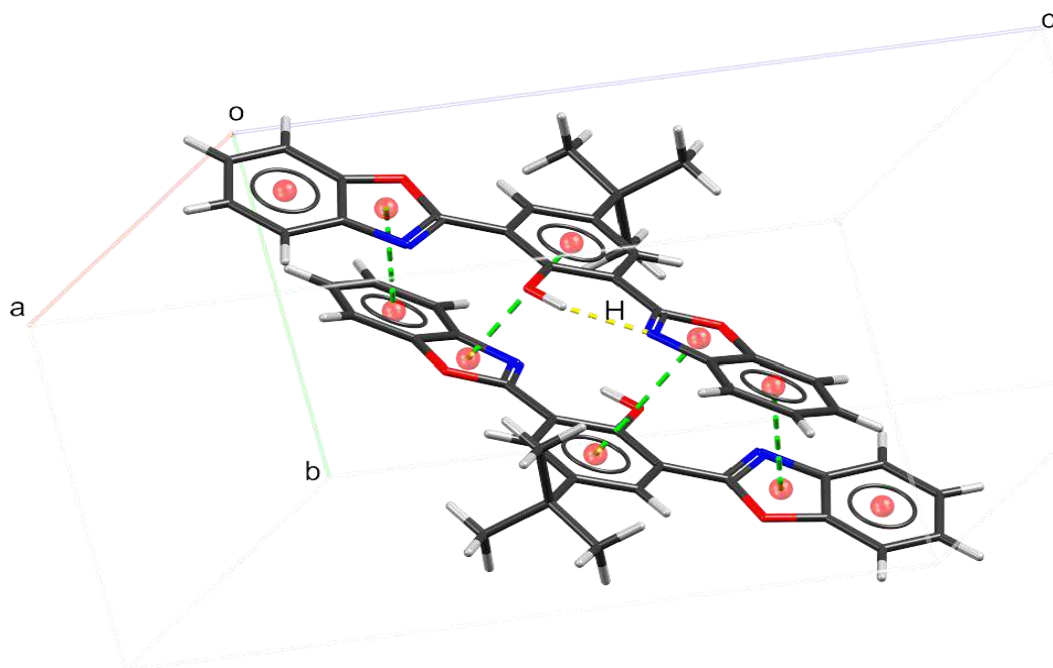


Figura 12. Interacciones intermoleculares en la estructura **BBOH**.

Del análisis de patrones por puentes de hidrógeno se logró asignar en el compuesto **BBOH** el descriptor $S_1^1(6)$, en ambas moléculas cristalográficamente independientes, ya que en los dos sistemas se presenta un puente de hidrógeno intramolecular que lleva a la formación de un anillo de seis miembros. El grupo hidroxilo del grupo fenólico se comporta como el donador de puente de hidrógeno en ambos casos; para el sistema a un átomo de nitrógeno del anillo benzoxazólico se comporta como el aceptor de puente de hidrógeno mientras en el caso b es el átomo de oxígeno en el sistema benzoxazólico el aceptor del puente de hidrógeno como se puede ver en la figura 13.

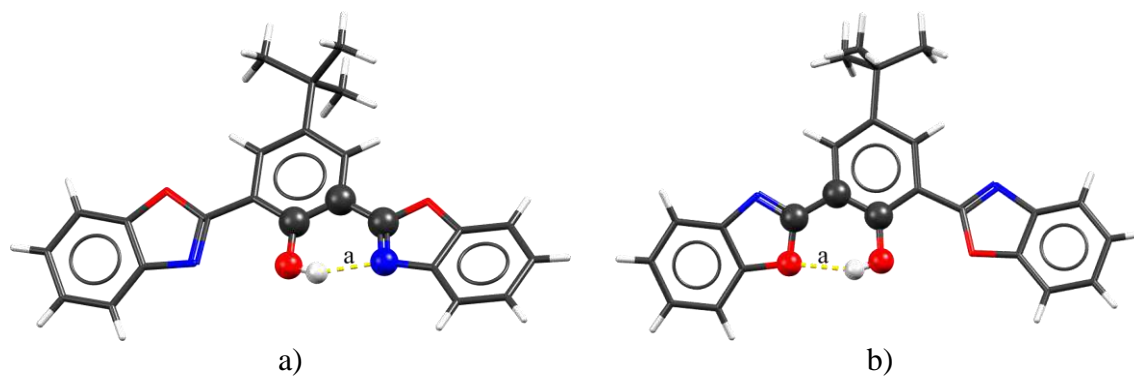


Figura 13. Patrones de puentes de hidrógeno obtenidos para **BBOH** (los átomos participantes son mostrados en esferas).

6.4 Conclusiones

Se preparó el ligante 2,6-*bis*(benzoxazol-2-il)4-(*t*-butil)fenol cuya síntesis ha sido reportada anteriormente por Briseño en el 2013. Por otro lado, en este trabajo fue posible obtener cristales adecuados para poder realizar su estudio en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal, lo cual permitió obtener tanto la estructura molecular y cristalina. El compuesto es plano y con una preferencia de tipo *syn* entre el grupo OH y el átomo de nitrógeno benzoxazólico. Este arreglo plano puede estar asociado a las propiedades fluorescentes que presenta el compuesto y es determinante la presencia del puente de hidrógeno formado por el átomo de nitrógeno del anillo benzoxazilico y el grupo OH fenólico, dando lugar al fenómeno de ESIPT.

6.5 Parte experimental

6.5.1 Materiales y reactivos

El compuesto BBOH fue sintetizado bajo las siguientes condiciones de reacción:

Los reactivos utilizados fueron comprados a la empresa Sigma-Aldrich y utilizados sin previa purificación. Los disolventes utilizados fueron secados y destilados por métodos estándar. Durante la estancia realizada en el Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM el reactivo 4-*terc*-butil-2,6-diformilfenol fue sintetizado de acuerdo a la literatura³².

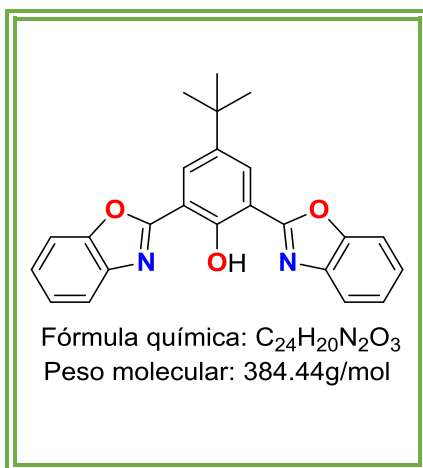
La caracterización estructural se realizó de acuerdo a las siguientes condiciones y con los equipos descritos.

Para los estudios de RMN se utilizó un equipo Varian VNMRS 400 MHz. La muestra fue disuelta en CDCl₃, para referenciar los espectros se usó el remante de disolvente sin deuterar, todos los espectros fueron obtenidos a temperatura ambiente.

32. Lindoy, L. F.; Meehan, G. V; Svenstrup, N. *Synthesis (Stuttg)*. **1998**, 1998 (7), 1029–1032.

Para los estudios de las estructuras de rayos X se utilizó un difractor Oxford CCD Xcalibur modelo Gemini con doble fuente de irradiación (lámparas de Mo y Cu) y detector Atlas. Los datos fueron procesados, clasificados y promediados con el software CrysAlisPro a temperatura ambiente. Las estructuras de los compuestos fueron resueltas con el software SHELXT utilizando métodos directos, y refinadas con ayuda del programa SHELXL.

6.5.2 Procedimiento para la síntesis del ligante (BBOH).



Se preparó una solución de 2-aminofenol (1.06 g, 9.71 mmol), 4-terc-butil-2,6-diformilfenol (1 g, 4.85 mmol) y ácido fenilborónico (0.18 g, 1.48 mmol) en 50 mL de MeOH. Se mantuvo en agitación por 5 minutos en un matraz balón de 100 mL. Al término de este tiempo se agregó NaCN (0.48 g, 7.73 mmol) disuelto en 4 mL agua destilada. Se mantuvo en agitación a matraz abierto por 18 horas a temperatura ambiente.

A continuación, se colocó el matraz sobre un baño de hielo. El precipitado obtenido fue filtrado a vacío y se recuperó en un frasco previamente pesado obteniendo 778 mg (41.8 % de rendimiento). Fue posible obtener cristales adecuados para los experimentos de difracción de rayos X de monocristal mediante sistemas de cristalización de difusión lenta de disolvente con la mezcla $CH_2Cl_2/iPrOH$ (1:1), p.f.: 311.0°C

1H RMN ($CDCl_3$, 400 MHz, 25°C) δ ppm: 12.73(s, 1H, OH), 8.31(s, 2H, H3 y H5), 7.82-7.80(m, 2H, H15 y H21), 7.67-7.65(m, 2H, H14 y H20), 1.47(s, 9H, 3CH₃)

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz, 25°C) δ ppm: 162.04(C11), 155.81(C1), 149.85(C12), 142.51(C4), 141.06(C17), 129.65(C3), 125.57(C15), 124.98(C14), 120.05(C16), 113.58(C2), 110.79(C13), 34.65(C-*t*-Bu), 31.56(C-CH₃).

Capítulo

2

Síntesis y caracterización de complejos de Li, Na y K

7.1 Introducción

En el capítulo anterior se hizo énfasis en las principales investigaciones y desarrollos de los compuestos heterocíclicos conocidos como benzoxazoles, debido a las aportaciones que generan en diversas áreas. También es importante destacar su participación como buenos candidatos en química de coordinación, ya que pueden ser utilizados como ligantes a causa de la presencia de los heteroátomos de nitrógeno y oxígeno presentes en su estructura.

Al mismo tiempo la química de coordinación de los metales alcalinos litio, sodio y potasio han sido ampliamente estudiada, a causa de que presentan interesantes propiedades en áreas de interés como son la industria farmacéutica, catálisis, química de polímeros y en ciencia de los materiales. Los ligantes a utilizar deben de proveer una selectividad y estabilidad a los complejos metálicos alcalinos formados. Otro de los factores que influye en estos compuestos es el número de átomos de nitrógeno disponible y su disposición relativa.

Por otro lado, los complejos formados con átomos metálicos alcalinos son frecuentemente utilizados como precursores en reacciones de transmetalación donde se pueden obtener compuestos libres de sales y de halógenos.

Por tal motivo en este capítulo se describe la síntesis y caracterización de los complejos obtenidos al hacer reaccionar el ligante 2,6-*bis*(benzoxazol-2-il)4-(*t*-butil)fenol hacia diversos derivados de $[M\{N(SiMe_3)_2\}_2]$ donde $M=Li, Na$ y K .

7.2 Antecedentes

Los metales alcalinos litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y francio componen al grupo 1 en la tabla periódica, y poseen una marcada similitud electrónica, es decir, su configuración electrónica es s^1 . También su naturaleza altamente electropositiva hace que al momento de establecer enlaces con otros elementos los enlaces formados sean fuertemente polares y muchos de estos compuestos sean tomados como ejemplos de enlaces iónicos. Por lo anterior, es entendible que sean utilizados en pruebas electroquímicas ya que presenta una alta conductividad iónica.³³ Por otro lado, las geometrías de varios complejos mononucleares de coordinación del bloque s carecen de una descripción sencilla y la presencia de ligantes multidentados y voluminosos pueden producir estructuras altamente irregulares, es por eso que este grupo es estudiado por los efectos que producen el incremento de su tamaño atómico y de masa, así como sus propiedades físicas y químicas que son gradualmente regulares al descender de la tabla periódica. Es importante destacar que se pueden sintetizar complejos con centros metálicos alcalinos que habitualmente son utilizados en síntesis orgánica e inorgánica, ya que frecuentemente se ocupan como materiales de partida, como por ejemplo en reacciones de desprotonación, adición nucleofílica, y también son buenos candidatos para iniciar reacciones de polimerización y reacciones de intercambio.³⁴ Es de gran relevancia el señalar que el átomo de litio es uno de los metales alcalinos más estudiados, porque sus iones presentan propiedades biológicas y farmacéuticas interesantes en tratamientos de desorden psiquiátrico y neurológicos entre otras como áreas como la ciencia y tecnología, esto se debe a que los compuestos y complejos formados logran exhibir números de coordinación que van desde los dos hasta los ocho enlaces, estos números de coordinación son generados principalmente porque las fuerzas de Coulomb no se encuentran dirigidas y al tamaño del radio del átomo de litio (0.6Å) que juega un papel importante en la determinación de la estructura final de los compuestos.³⁵

Por otro lado, la preparación de complejos de potasio usualmente es sencilla y está basada en reacciones de neutralización de tipo ácido-base, es decir que el ligante orgánico debe poseer

33. Iwasaki, K.; Yoshii, K.; Tsuzuki, S.; Matsumoto, H.; Tsuda, T.; Kuwabata, S. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120* (35), 9468–9476.

34. Hsu, Y. L.; Liang, L. C. *Organometallics* **2010**, *29* (23), 6201–6208.

35. Wilkins, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101* (10), 2722–2727.

un carácter aniónico para que el complejo de potasio se logre estabilizar Otro factor que promueve la generación de números de coordinación altos en lo complejos de potasio es la disponibilidad de grupo hidroxilo provenientes de grupos fenólicos y grupos nitro. Así mismo se ha encontrado que el número de átomos de potasio introducidos es proporcional al número de átomos de hidrógenos perdidos.³⁶

Una de las primeras investigaciones que utilizaron benzoxazoles y metales alcalinos fue la reportada por Qin *et al.* en el 2001 en donde se utilizó al compuesto 2-(2-hidroxifenil)benzoxazol para la detección y cuantificación de iones de litio, potasio y sodio por métodos de fluorescencia, lo cual fue relevante ya que un pequeño número de moléculas orgánicas pueden ser utilizadas para este fin.³⁷

Posteriormente, surgieron nuevos reportes acerca de la estabilización de benzoxazoles hacia átomos de litio, sodio y potasio; ejemplo de ello es el reportado por Shavaleev *et al.* Quienes en el 2009 quienes realizaron pruebas de transmetalación con sodio y lantánidos con la finalidad de obtener un mayor rendimiento cuántico de fluorescencia, logrando así la obtención de compuestos heterobinucleares, como los mostrados en la figura 14.³⁸

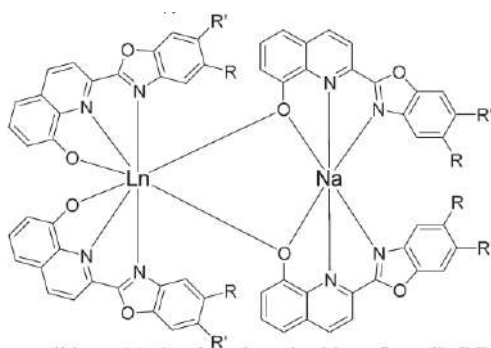


Figura 14. Compuesto heterobinuclear obtenido por Shavaleev *et.al.* en el 2009

36. Chen, L.-Y.; Zhang, J.-G.; Zhou, Z.-N.; Zhang, T.-L. *RSC Adv.* **2016**, 6 (100), 98381–98405.

37. Qin, W.; Obare, S. O.; Murphy, C. J.; Angel, S. M. *Analyst* **2001**, 126 (9), 1499–1501.

38. Shavaleev, N. M.; Scopelliti, R.; Gumy, F.; Bünzli, J. C. G. *Inorg. Chem.* **2009**, 48 (16), 7937–7946.

Nuevamente en el 2010 el grupo de trabajo de Pailloux *et al.* utilizó como ligante al ácido (benzoxazol2-ilmetil)fosfórico para evaluar su reactividad y realizar su caracterización estructural, las estructuras moleculares obtenidas son mostradas en la figura 15.³⁹

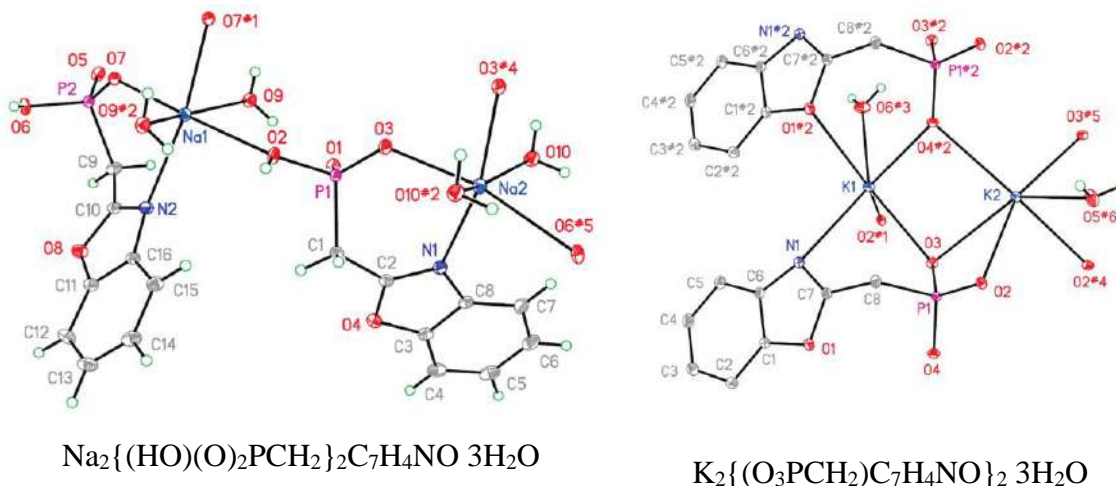


Figura 15. Estructuras moleculares obtenidas por Pailloux *et al.* en 2010.

En el 2013 Yi *et al.* realizaron un estudio teórico en donde evaluaron el efecto que ocasionaban algunos cationes metálicos sobre el ligante 2-(3'-hidroxi-2-piridil)benzoxazol y el efecto que provocaban en el proceso de fototautomerización.⁴⁰

39. Pailloux, S.; Shirima, C. E.; Smith, K. A.; Duesler, E. N.; Paine, R. T.; Williams, N. J.; Hancock, R. D. *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (20), 9369–9379.

40. Yi, P.; Liu, Z.; Wang, Z.; Yu, X.; Zhou, J.; Hou, B.; Li, Q. *Int. J. Quantum Chem.* **2013**, *113* (9), 1316–1324.

7.3 Objetivos

7.3.1 Objetivo general

Llevar a cabo reacciones de coordinación del ligante 2,6-bis(benzoxazol-2-il)-4-(t-butil)fenol hacia los cationes Li(I), Na(I) y K(I) para poder realizar su estudio estructural y analizar el efecto que ocasiona el átomo metálico en el modo de coordinación del ligante.

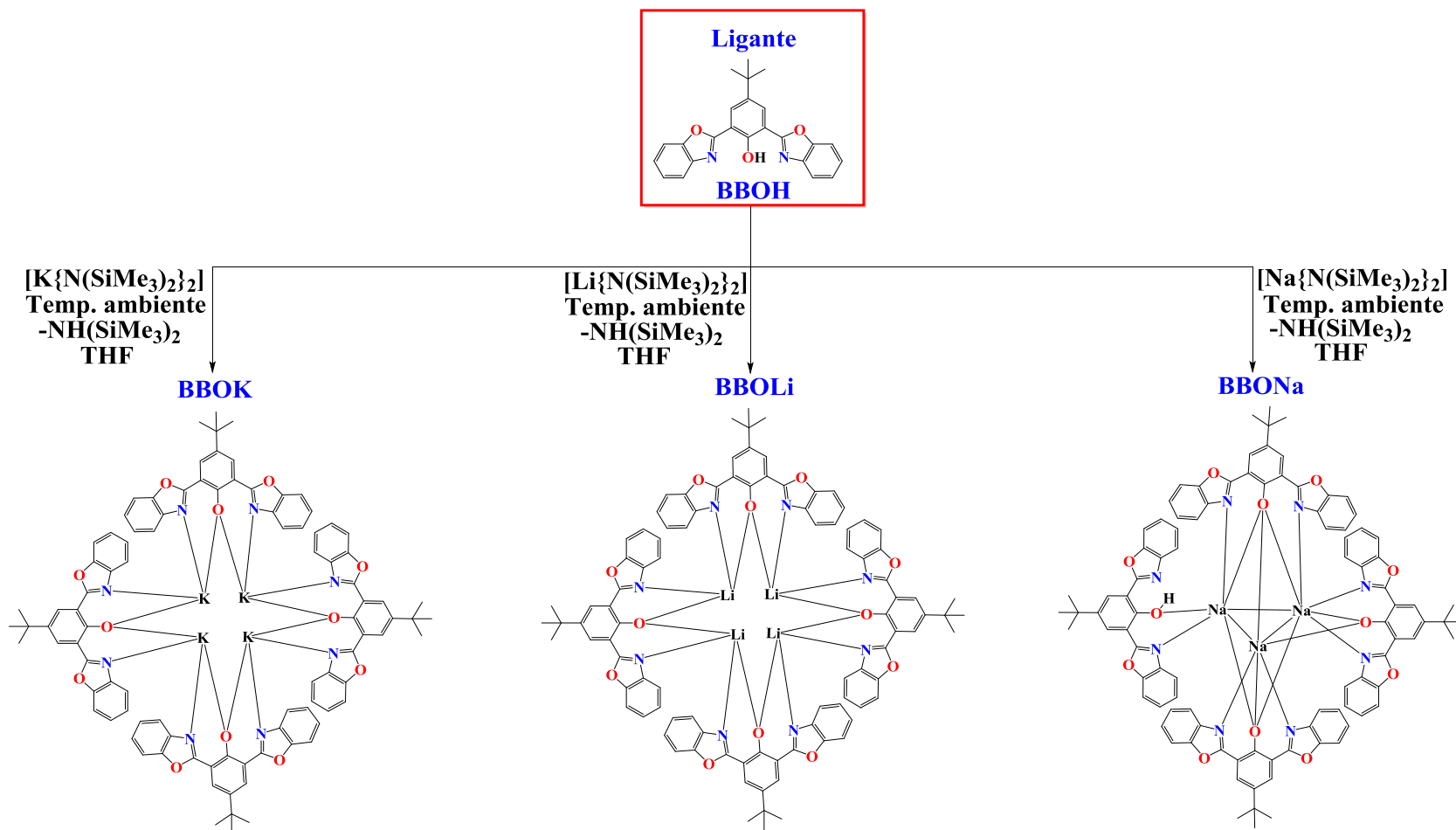
7.3.2 Objetivo específico

- ✓ Realizar experimentos de coordinación hacia cationes metálicos de Li, Na y K en estado de oxidación (I)
- ✓ Caracterizar los complejos mediante técnicas espectroscópicas como RMN e IR.
- ✓ Llevar a cabo un estudio estructural mediante difracción de rayos X de monocristal.

7.4 Resultados y discusión

En esta sección se describen los resultados obtenidos para los compuestos etiquetados como **BBO**Li, **BBO**Na, y **BBO**K que fueron sintetizados al hacer reaccionar el ligante **BBOH** con derivados de $[M\{N(SiMe_3)_2\}]$ donde M puede ser Li, Na y K las condiciones de reacción seguidas son mostradas en el esquema 2. Se esperaba que el anión $\{N(SiMe_3)_2\}^-$ llevara a cabo la desprotonación del ligante **BBOH**, y que dicho ligante en su forma aniónica satisficiera los números de coordinación de los cationes alcalinos. Solamente en el caso de sodio se mantuvo un ligante **BBOH** sin desprotonar, y se coordinó hacia uno de los iones sodio.

En todos los casos los productos obtenidos resultaron ser sólidos de color amarillo y poco solubles en disolventes orgánicos, este factor fue un limitante en la caracterización en solución. Es importante resaltar que los compuestos fueron guardados en la caja de guantes para evitar su descomposición; posteriormente los productos fueron caracterizados por espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear y difracción de rayos X de monocristal.



Esquema 2. Ruta de síntesis utilizada para los compuestos **BBOK**, **BBOLi** y **BBONa**.

7.4.1 Espectrometría de masas

Los compuestos **BBOLi**, **BBONa** y **BBOK** fueron caracterizados mediante espectrometría de masas mediante la técnica de impacto electrónico.

BBOLi

El histograma de masas del compuesto **BBOLi** muestra al ion molecular $[M]^+$ en 384 m/z que corresponde al fragmento **BBOH** del complejo **BBOLi**. El pico base corresponde a la pérdida de un grupo metilo del grupo t-Bu en **BBOH** como se puede observar en la figura 16.

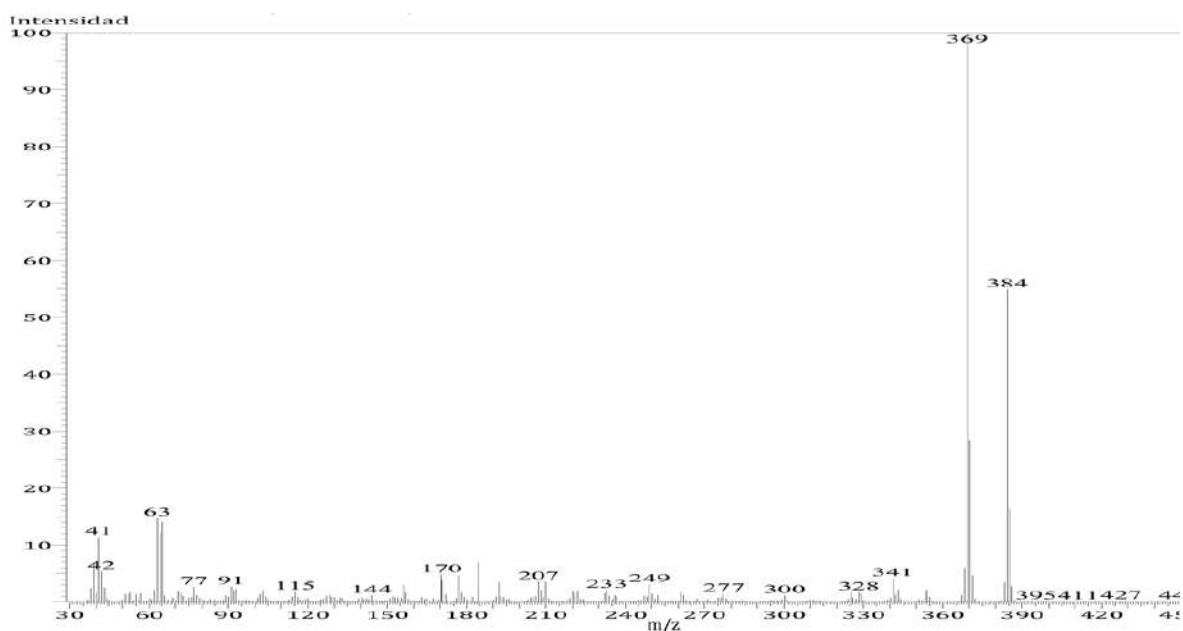


Figura 16. Patrón de fragmentación de **BBOLi**

En la figura 17 se representan las fragmentaciones más relevantes correspondientes a **BBOLi**

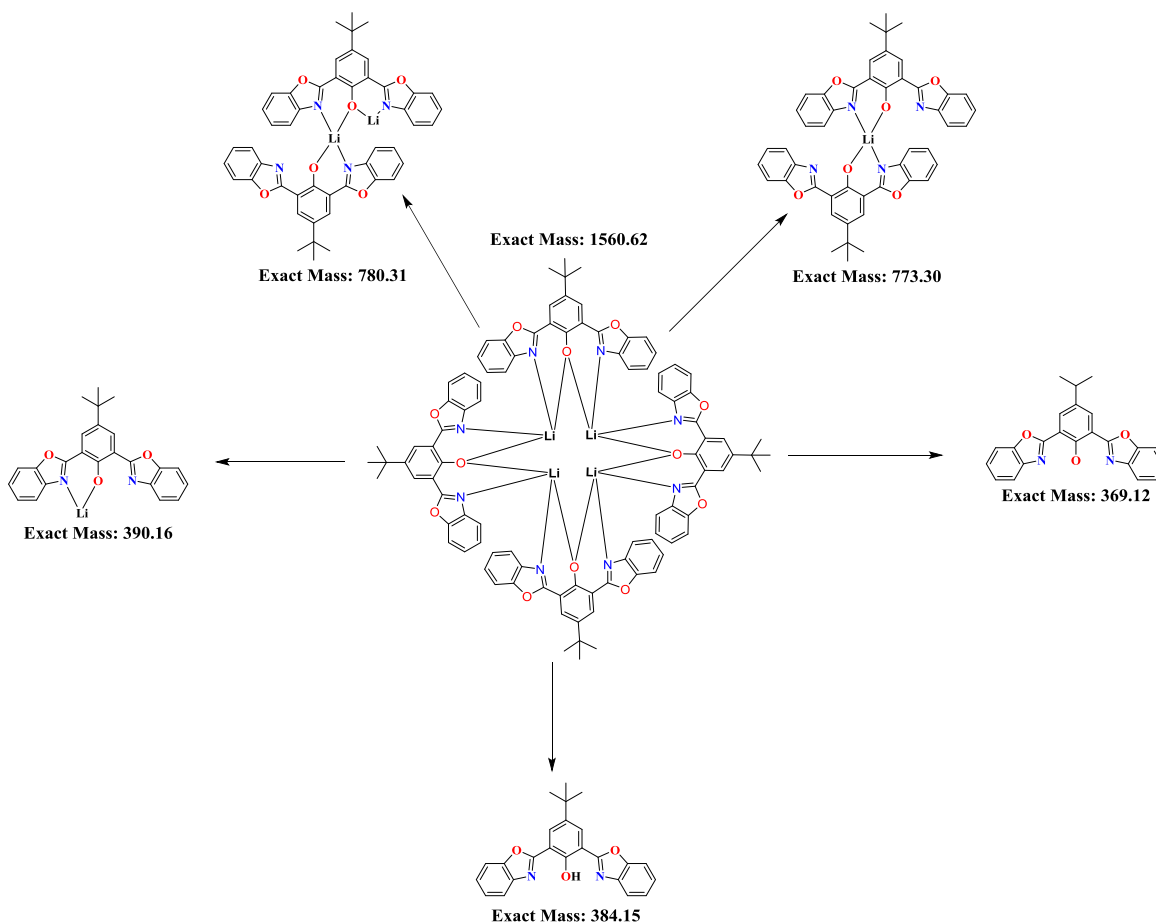


Figura 17. Fragmentaciones para **BBOLi**.

BBONa

Los resultados de espectrometría de masas obtenidos para el compuesto **BBONa** muestran al ion molecular $[M]^+$ en 384 m/z que corresponde al fragmento **BBOH** del complejo **BBONa**. El pico base corresponde a la pérdida de un grupo metilo en **BBOH**, como se puede observar en la figura 18.

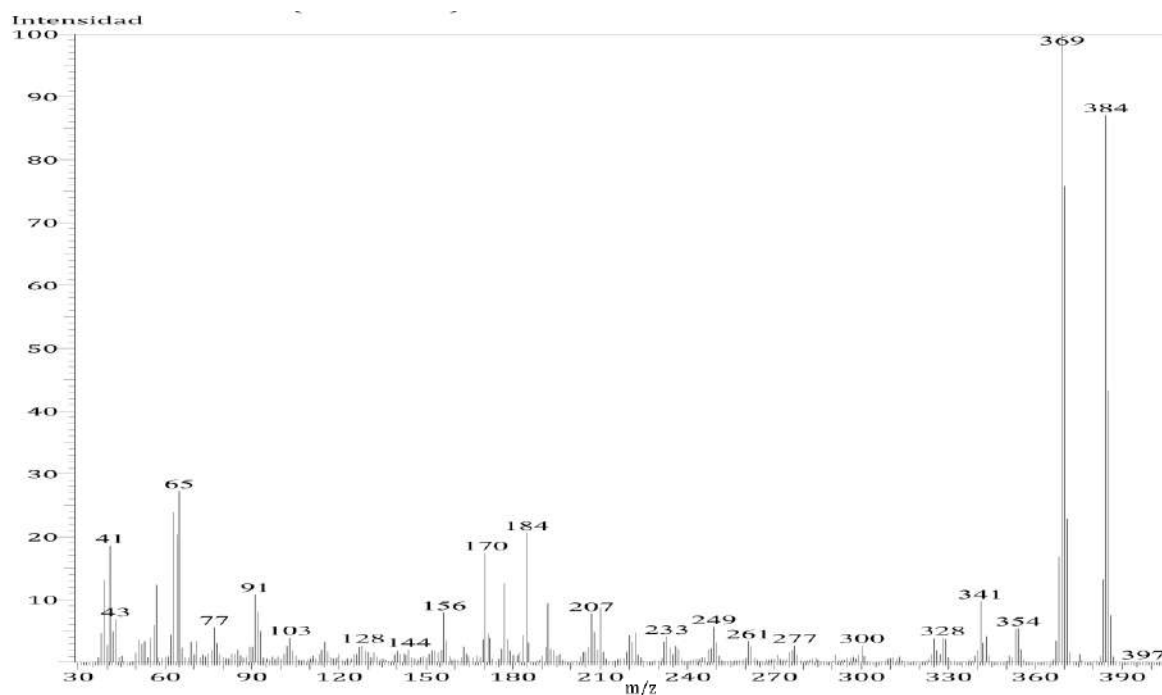


Figura 18 Patrón de fragmentación de **BBONa**

En la figura 19 se representan las fragmentaciones más relevantes correspondientes a **BBONa**

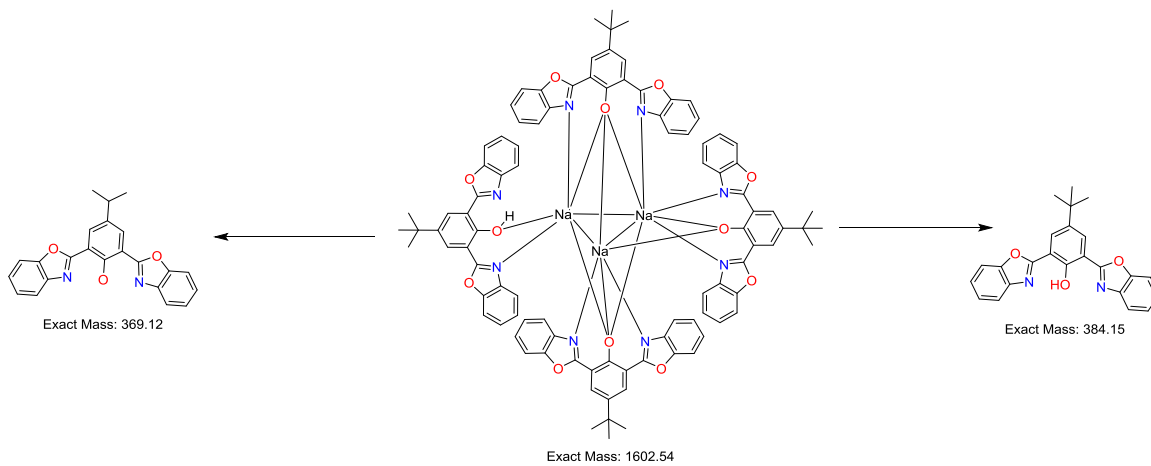


Figura 19. Fragmentaciones para **BBONa**

BOK

El estudio por espectrometría de masas para el compuesto **BOK** muestra al ion molecular $[M]^+$ en 384 m/z que corresponde al fragmento **BBOH** del complejo **BOK**. como se puede observar en la figura 20.

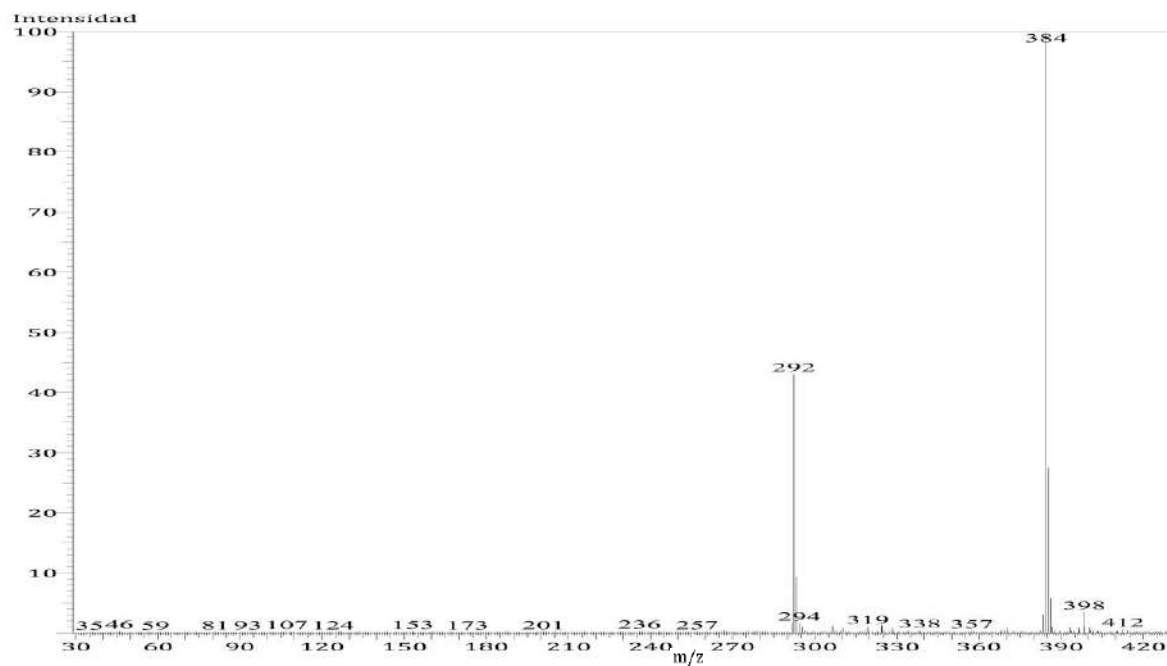


Figura 20. Fragmentaciones para **BOK**

7.4.2 Caracterización por resonancia magnética nuclear

Los compuestos **BBOLi**, **BBONa** y **BBOK** fueron caracterizados en solución por resonancia magnética nuclear, donde se observan aspectos interesantes de su comportamiento y estabilidad en solución.

Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H

BBOLi

En el espectro de resonancia magnética nuclear de ^1H obtenido para el compuesto **BBOLi**, adquirido a temperatura ambiente en una solución de C_6D_6 , mostró un sistema simétrico, como se puede observar en la región de los protones aromáticos donde se ven cinco conjuntos de señales (ver figura 21).

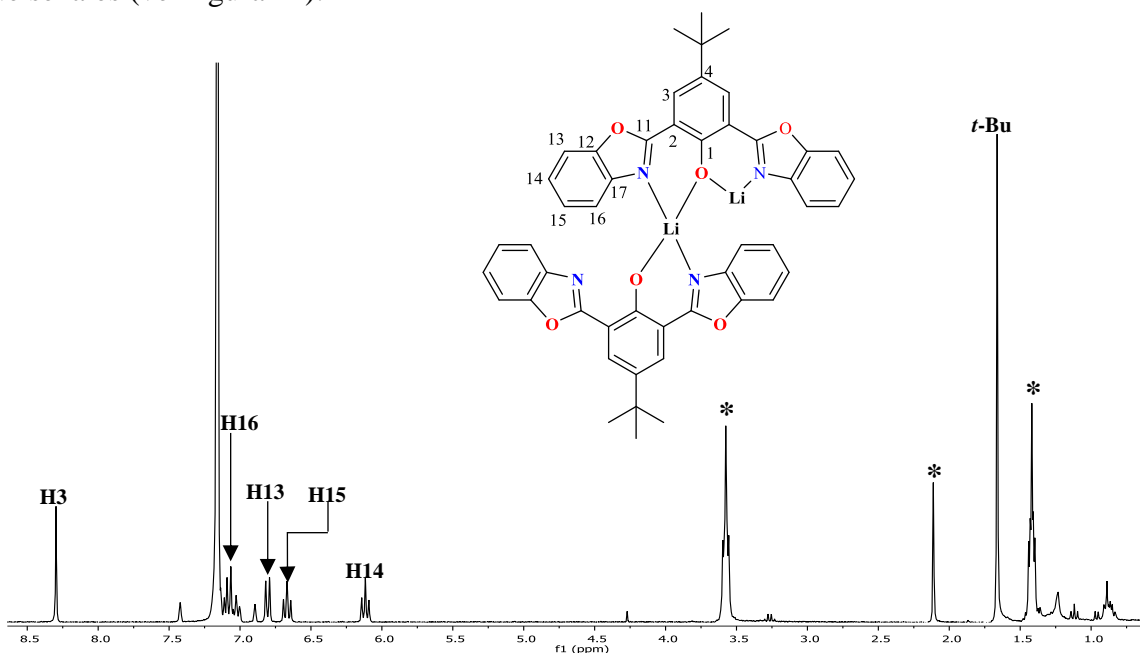


Figura 21. Espectro de RMN de ^1H (300MHz) del compuesto **BBOLi** en C_6D_6 a 25°C .
Nota: * THF y ** Hexano.

A frecuencias altas se puede observar una señal simple que integra para dos protones en 8.30 ppm (**H3**). También se observa una señal doble en 7.08 ppm que integra para dos protones y que fue asignada a los protones **H16** ($J = 8.0$ Hz). En 6.80 ppm se observa una señal doble

que integra para dos protones asignada a **H13** ($J = 7.8$ Hz). Se observa una señal triple que integra para dos protones y que fue asignada a **H15** ($J = 7.5$ Hz) en 6.67 ppm. Finalmente se observa en 6.12 ppm una señal triple que integra para dos protones y que fue asignada al protón **H14** ($J = 7.5$ Hz). A frecuencias bajas se observa una señal simple en 1.66 ppm que integra para nueve protones perteneciente al grupo *t*-butilo.

Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C

En el espectro de RMN de ^{13}C { ^1H } para el compuesto **BBOLi** mostrado en la figura 22, se observaron once señales en la región de aromáticos, con lo que se confirma la simetría del sistema propuesta de acuerdo al análisis del espectro de ^1H . Para un análisis adecuado de este espectro se dividió en dos partes; primero la zona de alifáticos (figura 22) y después la zona de aromáticos (figura 23). Se observa una señal con un desplazamiento químico de 34.27 ppm perteneciente al carbono **C7**, para los carbonos del **CH₃** pertenecientes al grupo *t*-butilo se observa una sola señal con desplazamiento de 32.09 ppm.

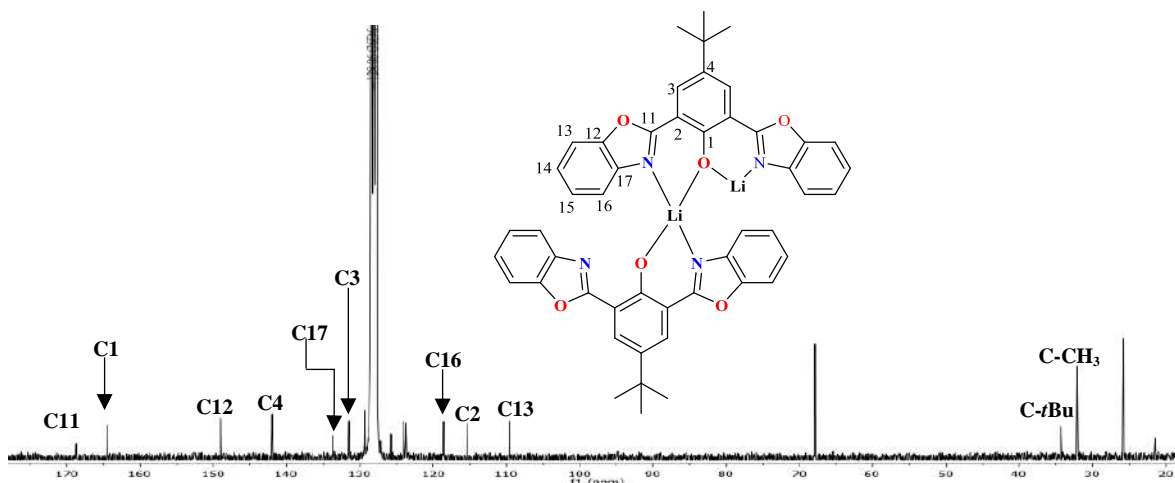


Figura 22. Espectro de RMN de ^{13}C (75.5 MHz) del compuesto **BBOLi** en C_6D_6 a 25°C .

En la figura 23 se presenta una ampliación de la región de carbonos aromáticos del compuesto **BBOLi**, donde se puede observar una señal con desplazamiento químico de 168.76 ppm asignada al carbono cuaternario **C11**, para la señal observada en 164.54 ppm se asignó al carbono **C1**.

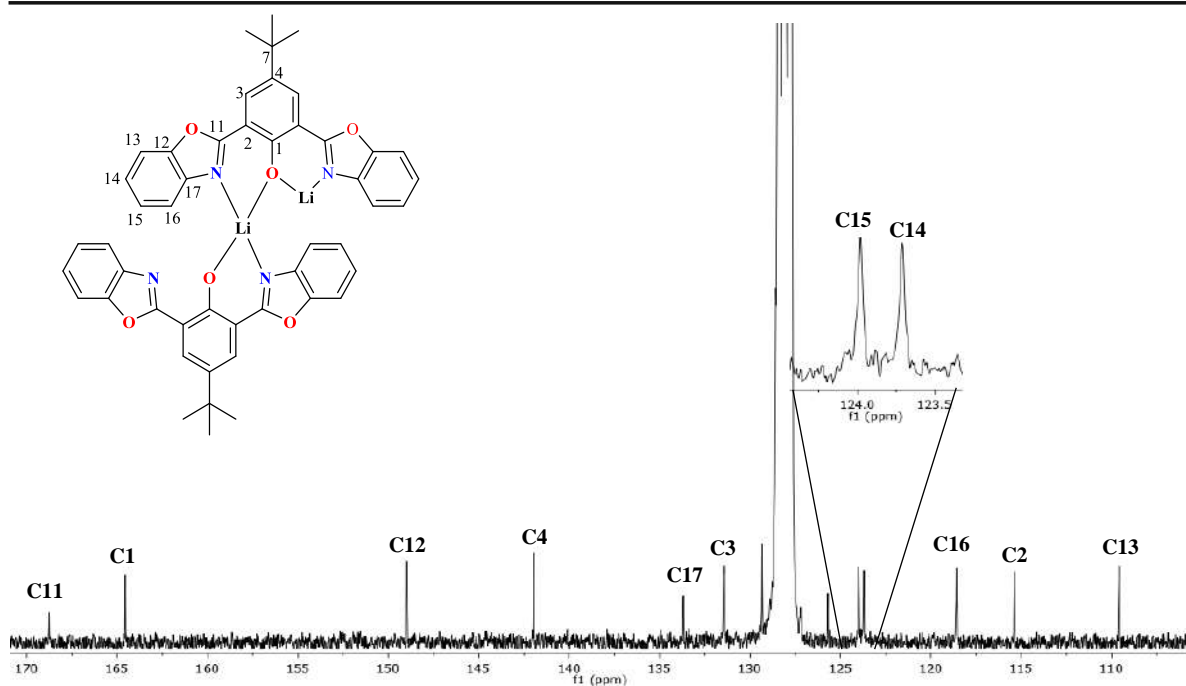


Figura 23. Ampliación de la región aromática del espectro de RMN de ^{13}C (75.5 MHz) del compuesto **BBOLi** en C_6D_6 a 25°C .

Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ^7Li

En la figura 24 se presenta el espectro de RMN de ^7Li donde se puede observar una señal simple en 4.46 ppm confirmando la presencia de una única especie de litio en solución.

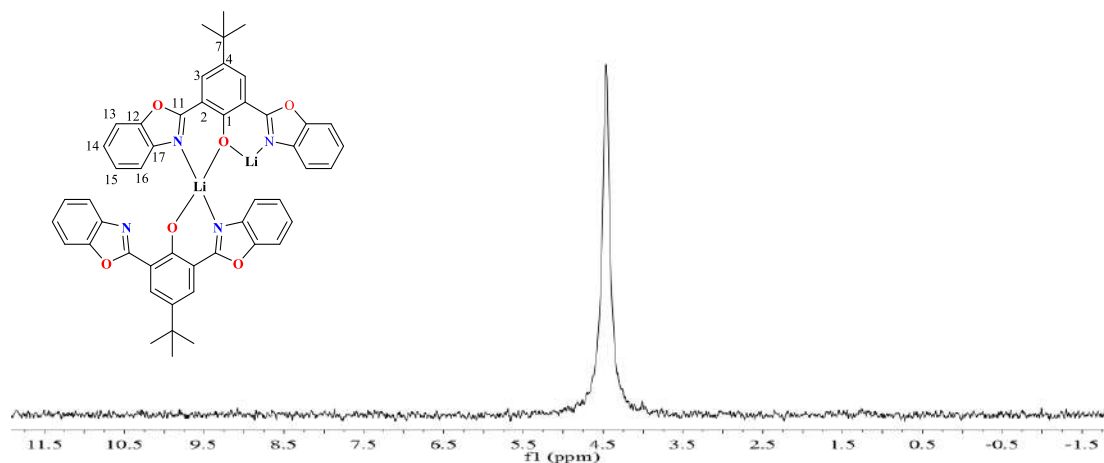


Figura 24 Espectro de RMN de ^7Li (400MHz) del compuesto **BBOLi** en C_6D_6 a 25°C

BBONa**Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H**

Para el compuesto **BBONa** solamente fue posible obtener un espectro de RMN de ^1H debido a la baja solubilidad que presenta; la adquisición del espectro fue realizada a temperatura ambiente, utilizando como disolvente C_6D_6 y se referenció utilizando el remanente del disolvente sin deutero. En la figura 25 se presenta el espectro de RMN de ^1H donde se puede observar en la región aromática cuatro conjuntos de señales. A frecuencias altas se encuentra una señal simple en 8.09 ppm que integra para cuatro protones asignada a los protones **H3**. En 7.43 ppm se observa una señal múltiple que integra para un protón y que fue asignada a **H16**, mientras el resto de las señales no se pudo asignar debido a que se encuentran ensanchadas y en algunos casos existe un traslape de señales lo que dificulta su asignación. Es importante resaltar que a frecuencias altas se puede observar una señal ancha en 13.04 ppm que integra para un protón y que fue asignada al grupo **OH** perteneciente al grupo fenólico del ligante; este desplazamiento indica que uno de los ligantes se encuentra aun protonado. A frecuencias bajas se observa una señal simple que integra para nueve protones con desplazamientos de 1.34ppm y que se asignó al grupo *t*-butilo.

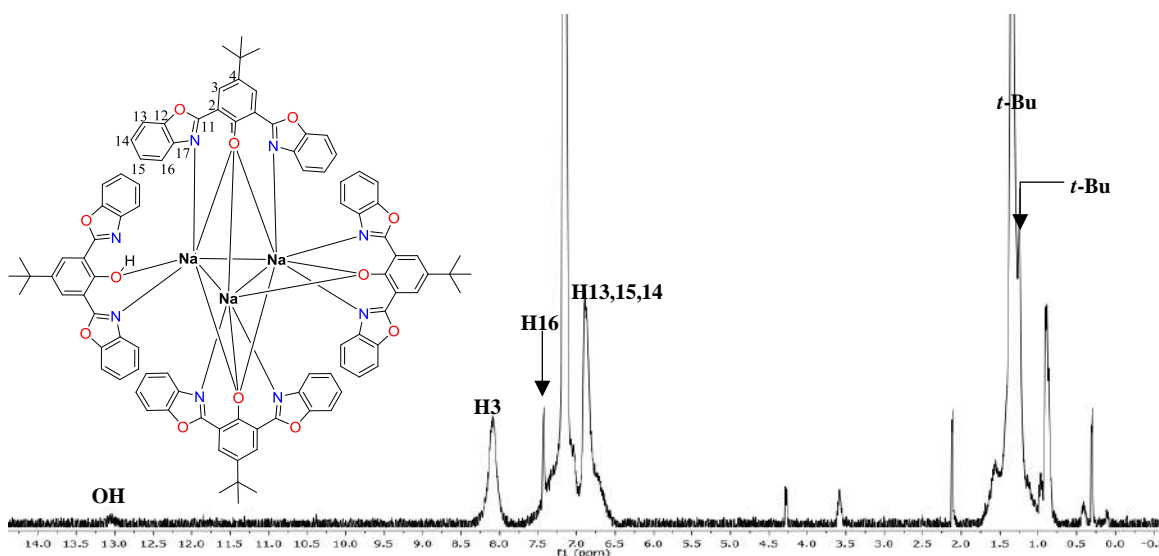


Figura 25 Espectro de RMN de ^1H (300MHz) del compuesto **BBONa** en C_6D_6 a 25°C

BBOK**Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H**

El espectro de RMN de ^1H para el compuesto **BBOK** fue adquirido a temperatura ambiente y se utilizó como disolvente C_6D_6 ; para referenciar se usó el remanente del disolvente sin deuterar. El espectro de RMN de ^1H se presenta en la figura 26 y se puede observar en la región de protones aromáticos a cuatro conjuntos de señales. A frecuencias altas se encuentra una señal simple en 8.31 ppm que integra para un protón y que se asignó a los protones **H3**, se observa una señal ancha en 7.32 ppm que integra para un protón y fue asignada a **H15** y en 6.97 ppm se observa una señal ancha que fue asignada a los protones **H13** y **H14**. Una señal en 6.63 ppm fue asignada a **H16**, y a frecuencias bajas se observa una señal simple que integra para nueve protones en 1.71 ppm que fue asignada a los CH_3 del grupo *t*-butilo.

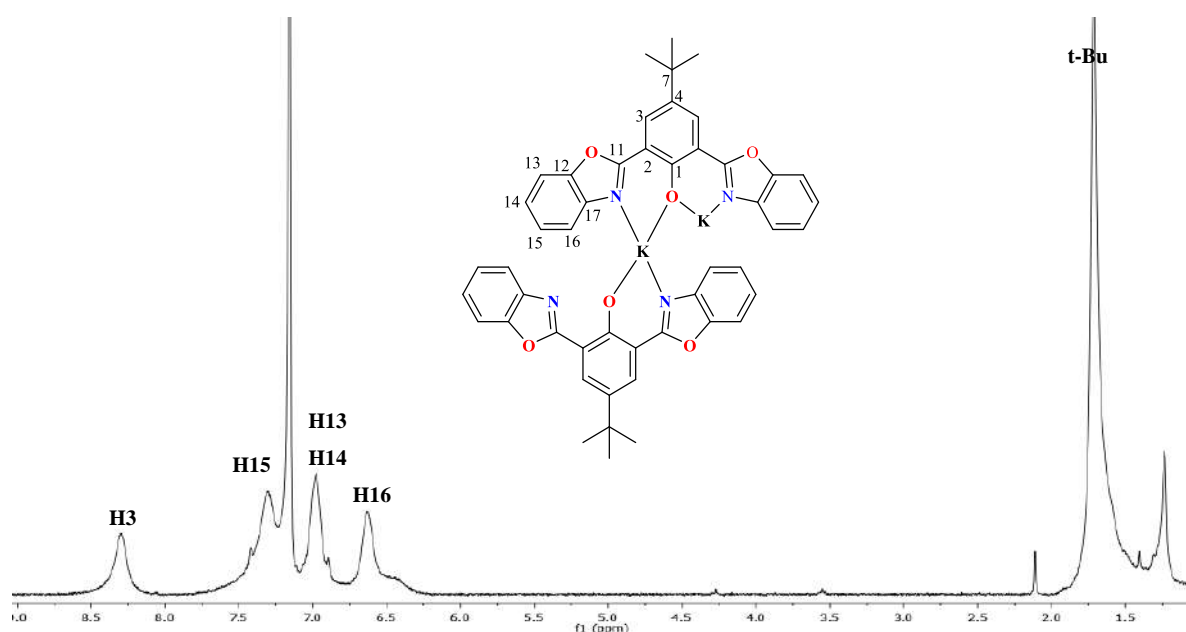


Figura 26 Espectro de RMN de ^1H (300MHz) del compuesto **BBOK** en C_6D_6 a 25°C

7.4.3 Difracción de rayos X de monocristal

El estudio de difracción de rayos X de monocristal es una herramienta muy importante para determinar el modo de coordinación del ligante; a continuación, se presentan los resultados de estos estudios estructurales. La estructura del compuesto de potasio solamente se obtuvo

como un modelo preliminar. La estructura resultó ser tetranuclear, con cuatro unidades de ligante en su forma aniónica y no se hace un análisis estructural de ella en el presente trabajo de tesis; en la figura siguiente se muestra el modelo de conectividad.

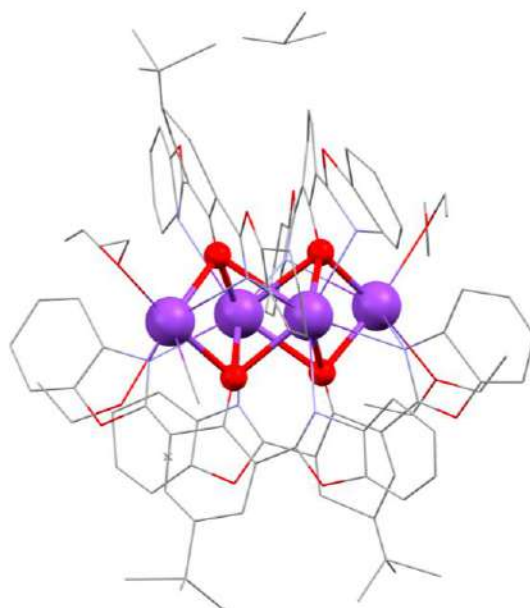


Figura. Modelo preliminar del compuesto BBOK.

Compuesto BBOLi

Para el compuesto **BBOLi** se obtuvieron cristales adecuados para su estudio de difracción de rayos X de monocristal a partir de la evaporación lenta de tolueno, en forma de prismas de color anaranjado: la estructura molecular y cristalina son mostradas en la figura 27.

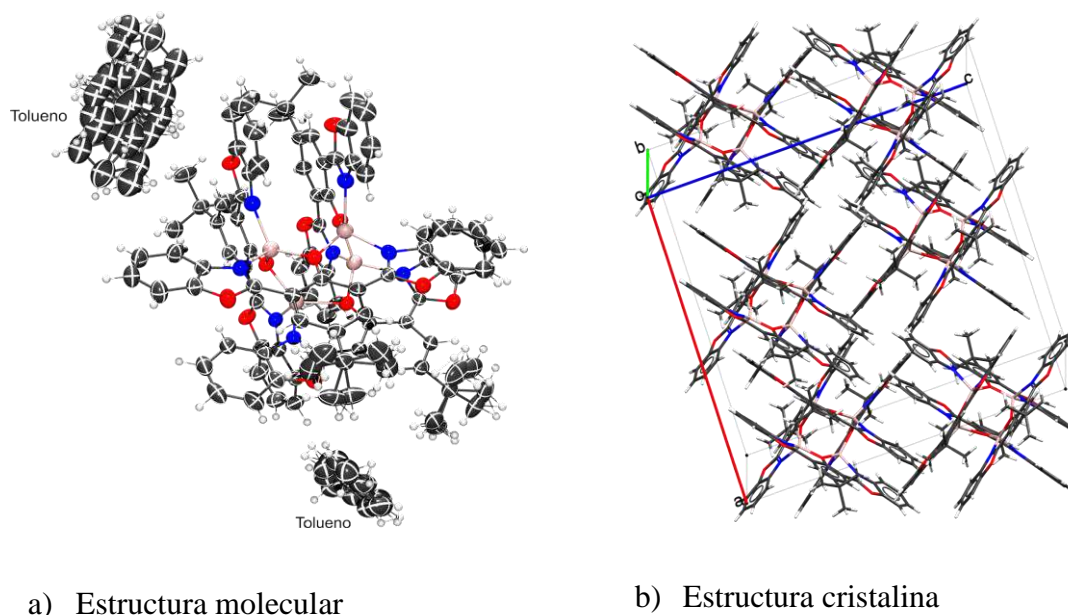


Figura 27. Estructura molecular (diagrama ORTEP con elipsoides al 50%) y estructura cristalina del compuesto **BBOLi**.

Estructura molecular del compuesto

El compuesto **BBOLi** cristalizó en un sistema monoclinico, en el grupo espacial $C2/c$, con dos moléculas de tolueno desordenado en dos posiciones. La estructura molecular del compuesto **BBOLi** presenta desorden en dos posiciones en el grupo *terc*-butilo de uno de los ligantes con porcentajes de ocupación de 51.4 y 48.6 % como se puede observar en la figura 27a.

La estructura molecular obtenida muestra a cuatro ligantes coordinados a cuatro átomos metálicos de litio, enlazados mediante ocho átomos de nitrógeno pertenecientes a los anillos oxazólicos y cuatro átomos de oxígeno pertenecientes a los grupos fenólicos (figura 28).

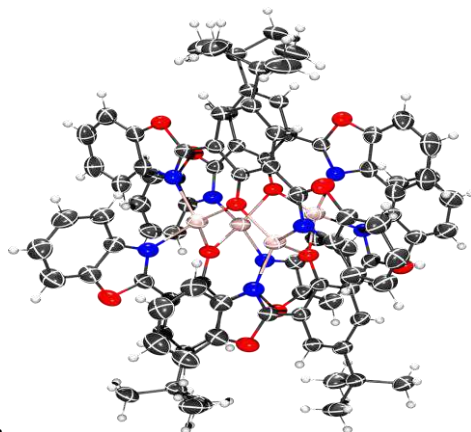


Figura 28 Diagrama ORTEP con elipsoides al 50% del compuesto **BBOLi**

En la tabla 6 se muestran los valores selectos de las distancias de enlace y ángulos de enlace para los átomos adyacentes al átomo de litio. Los valores tabulados son de un único átomo de litio ya que el resto los valores son similares.

Tabla 6. Valores de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para **BBOLi**.

Parámetro	Distancia(Å)	Parámetro	Angulo (°)
O1—Li1	1.901(3)	O4—Li1—O1	120.78(16)
O1—Li2	1.907(3)	O4—Li1—N1	123.11(17)
O4—Li1	1.900(3)	O1—Li1—N1	91.92(13)
O4—Li2	1.913(3)	O4—Li1—N3	92.36(13)
N1—Li1	1.975(3)	O4—Li1—Li2	97.57(13)
N2—Li2	1.977(3)	Li1—O4—Li2	98.43(14)
N3—Li1	1.981(3)	N1—Li1—N3	106.81(15)
N4—Li2	1.992(3)		

Las sumas de radios covalentes de Li—O [$\sum r_{cov}(\text{Li}, \text{O}) = 2.07\text{Å}$], y la suma de radios covalentes para Li—N [$\sum r_{cov}(\text{Li}, \text{N}) = 2.09$] indican que el compuesto presenta una fuerte interacción entre los átomos litio, oxígeno y nitrógeno, ya que las distancias observadas caen por debajo de los valores de los valores de la sumad de los radios covalentes de los átomos contribuyentes. Esto es debido a la componente iónica de los enlaces. Otro factor que podría ser importante al considerar el acortamiento de las distancias es la formación de sistema

cíclico de seis miembros el cual no es un sistema plano y podría forzar el acercamiento entre los átomos de nitrógeno y oxígeno con litio; una estimación para el análisis de la desviación del sistema formado por el anillo de seis miembros que comprende a los átomos **O1**, **N1**, **C1**, **C2**, **C11** y **Li1** reveló que la desviación entre planos formado por los conjuntos **C2**, **C11** y **N1** con respecto al formado por los átomos **C1**, **O1** y **Li1** presentan una desviación del plano de 23.66° como se puede ver en la figura 29

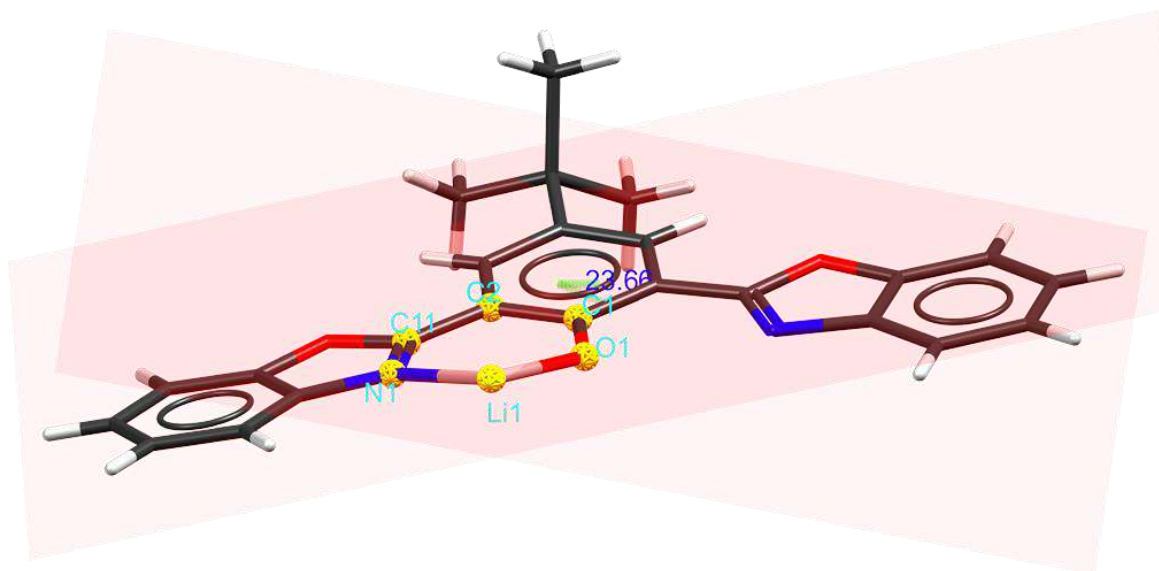


Figura 29. Conformación del heterociclo de seis miembros para **BBOLi**.

En este compuesto, la geometría local alrededor del centro metálico es descrita como tetraédrica distorsionada, ya que cada átomo de litio se encuentra enlazado a dos átomos de oxígeno y a dos átomos de nitrógeno, como se muestra en la figura 30.

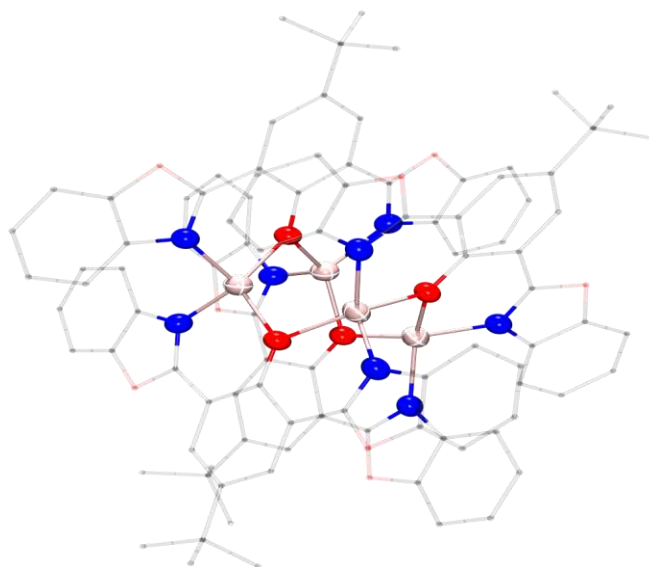


Figura 30 Estructura molecular del compuesto **BBOLi** donde se muestra el entorno metálico del átomo de litio, tanto los átomos de hidrógeno como la molécula de tolueno fueron omitidos por claridad.

Estructura cristalina del compuesto

El complejo **BBOLi** presenta interacciones de tipo CH— π entre un CH de uno de los anillos bencénicos con uno de los centroides de otro de los anillos aromáticos de los benzoxazoles cercanos, con distancias de 3.781 y 3.567 Å (figura 31).

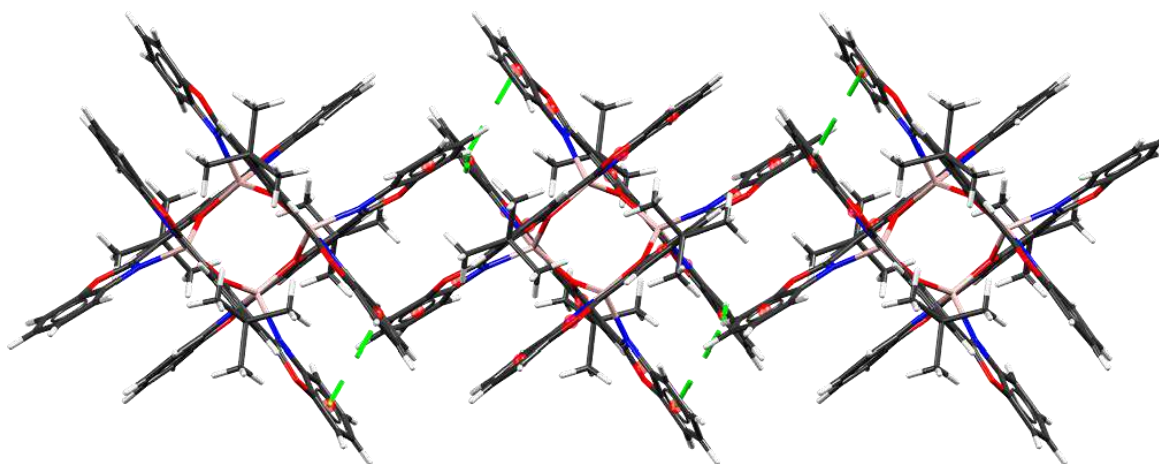
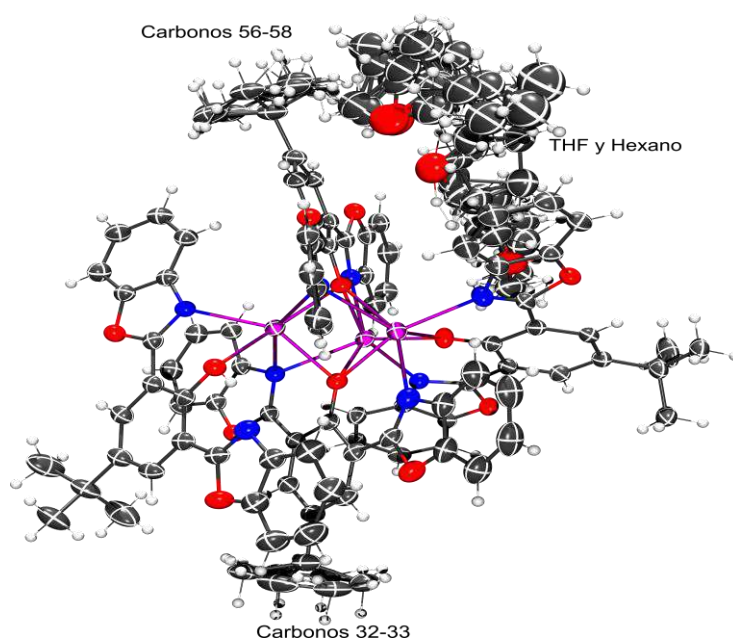


Figura 31. Interacciones presentes en la estructura cristalina para **BBOLi**.

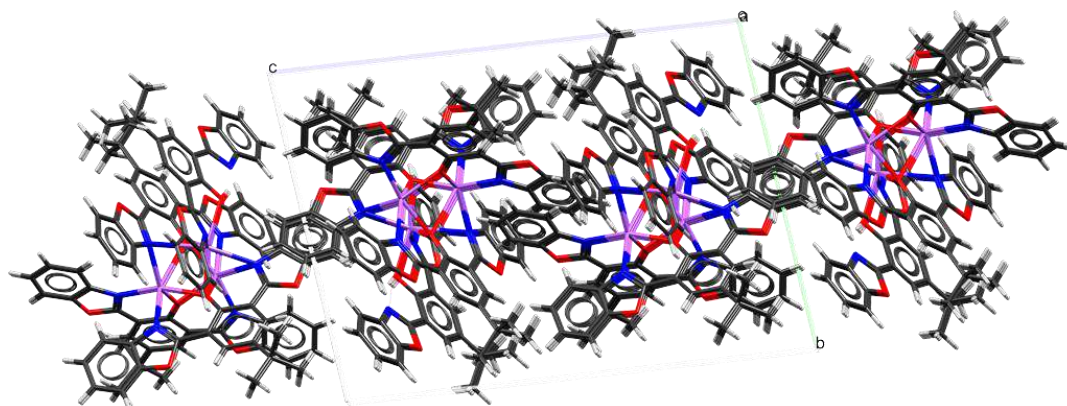
Tabla 7. Datos cristalinos y refinamiento estructural para BBOLi.	
Formula empírica	C117 H100 Li4 N8 O12
Peso molecular	1837.80
Temperatura	173(2) K
Tamaño de cristal	0.41 × 0.38 × 0.02 mm ³
Longitud de onda	1.54178 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
Dimensiones de celda unitaria	a = 22.2071(4) Å
	b = 18.7955(3) Å
	c = 23.1285(4) Å
	β = 92.2790(8)°
Volumen	9646.1(3) Å ³
Z	4
Coefficiente de absorción	0.649 mm ⁻¹
F(000)	3864
Intervalo de θ para la colección de datos	3.59 a 70.06°
Completitud para θ = 67.679°	99.7 %
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados en F ²
Datos / restricciones / parámetros	9123 / 935 / 836
Bondad de ajuste en F ²	1.078
Índices de R final [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0533, wR2 = 0.1558
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0562, wR2 = 0.1591
Diferencia entre máx y min	0.289 y -0.309 e.Å ⁻³

Compuesto BBONa

Para el compuesto **BBONa** se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal a partir de la evaporación lenta de una mezcla de disolventes THF/hexano (1:1). La estructura molecular y cristalina son mostradas en la figura 32.



a) Estructura molecular



b) Estructura cristalina

Figura 32 Estructura molecular y estructura cristalina del compuesto **BBONa**

Estructura molecular del compuesto

El compuesto **BBONa** cristalizó en un sistema triclinico, en el grupo espacial P-1, con dos moléculas de hexano y de THF, ambas desordenadas en dos posiciones. La estructura del complejo **BBONa** presenta desorden en dos posiciones para el grupo *t*-butilo en dos de los ligantes con porcentajes de ocupación de 77.9 y 22.1% mientras que para los carbonos 32, 33 y 34 y para los carbonos 56,57 y 58 existe un porcentaje de ocupación del 47.1 y 38.5 %, como se puede observar en la figura 32a.

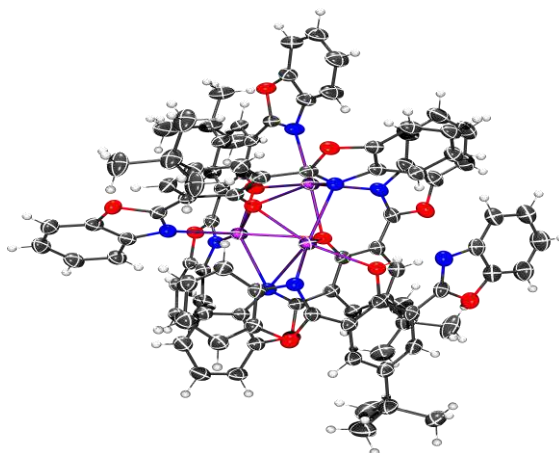


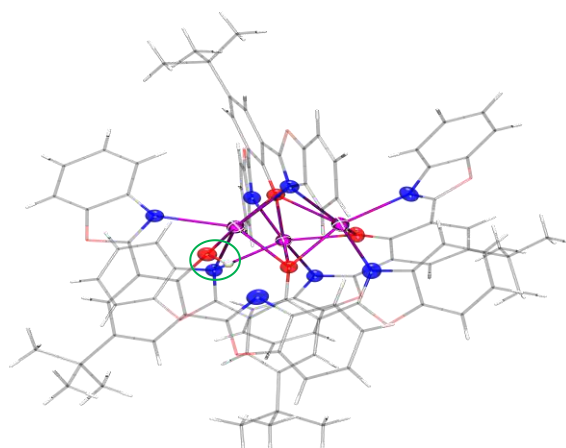
Figura 33. Estructura molecular en diagrama ORTEP con elipsoides al 50% para el compuesto **BBONa** (se eliminó la componente minoritaria del desorden, así como el disolvente por claridad)

En la estructura molecular se observan cuatro ligantes coordinados a tres átomos metálicos de sodio; cada átomo metálico se encuentra enlazado mediante tres átomos de nitrógeno de los anillos oxazólicos y tres átomos de oxígeno de los grupos fenólicos. También se puede observar que la distancia promedio obtenida para el enlace **N—Na** es de 2.4854 Å mientras que la suma de radios covalentes da un valor de **N—Na** [$\sum r_{cov}(\text{Na}, \text{N}) = 2.29$] lo que indica un enlace débil. Por otro lado, la distancia promedio obtenida para enlace **Na—O** es de 2.3793 Å obteniendo un valor cercano al calculado con la suma de radios covalentes **Na—O** [$\sum r_{cov}(\text{Na}, \text{O}) = 2.27$], y para el enlace **Na—Na** se obtuvo un valor promedio de 3.1244 Å y la suma de radios covalentes da un valor para **Na—Na** [$\sum r_{cov}(\text{Na}, \text{Na}) = 3.08$]. En la tabla 8 se presentan las distancias y enlaces más significativos del complejo **BBONa**, también es importante mencionar que solo se toma los ángulos de un solo átomo de sodio ya que el resto de los cationes poseen ángulos similares.

Tabla 8. Valores de distancia (Å) y ángulos de enlace (°) para **BBONa**.

Parámetro	Distancia (Å)	Parámetro	Ángulo (°)
Na1—Na3	3.1132(10)	O1—Na1—N1	75.94(6)
Na2—Na3	3.1356(9)	O1—Na1—O4	90.08(5)
Na2—N2	2.3960(16)	O4—Na1—N1	160.24(6)
Na2—N5	2.5008(18)	O1—Na1—Na3	108.76(4)
Na2—N3	2.5594(17)	O7—Na1—Na2	47.16(3)
Na2—O1	2.2492(15)	O7—Na1—N6	65.10(5)
Na2—O4	2.6128(15)		
Na2—O7	2.2758(13)		

En este compuesto la geometría local alrededor del centro metálico es descrita como octaédrica distorsionada. Por otro lado, se puede observar que uno de los ligantes aún conserva un átomo de hidrógeno unido al átomo de oxígeno del grupo fenólico (figura 34). Esto empata con lo observado en solución por RMN de ^1H y que ocasiona la aparición de las señales anchas en la región aromática y la señal extra del grupo *t*-butilo.

**Figura 34** Estructura molecular del compuesto **BBONa**

Estructura cristalina del compuesto

En la estructura cristalina del compuesto **BBONa** mostrada en la figura 34 se puede observar que crece a lo largo del eje *c*; también se pueden observar interacciones de tipo $\pi-\pi$ entre uno de los anillos oxazólicos y el anillo bencénico de otro de los benzoxazoles cercanos, con una distancia de 3.414 Å. Se aprecian interacciones de tipo CH- π entre el anillo aromático de uno de los benzoxazoles con el anillo de fenol de otra molécula cercana, con una distancia de 2.493 Å. Por otro lado, se observa un puente de hidrógeno intramolecular del grupo fenólico con el nitrógeno del anillo de cinco miembros, con una distancia de 1.785 Å.

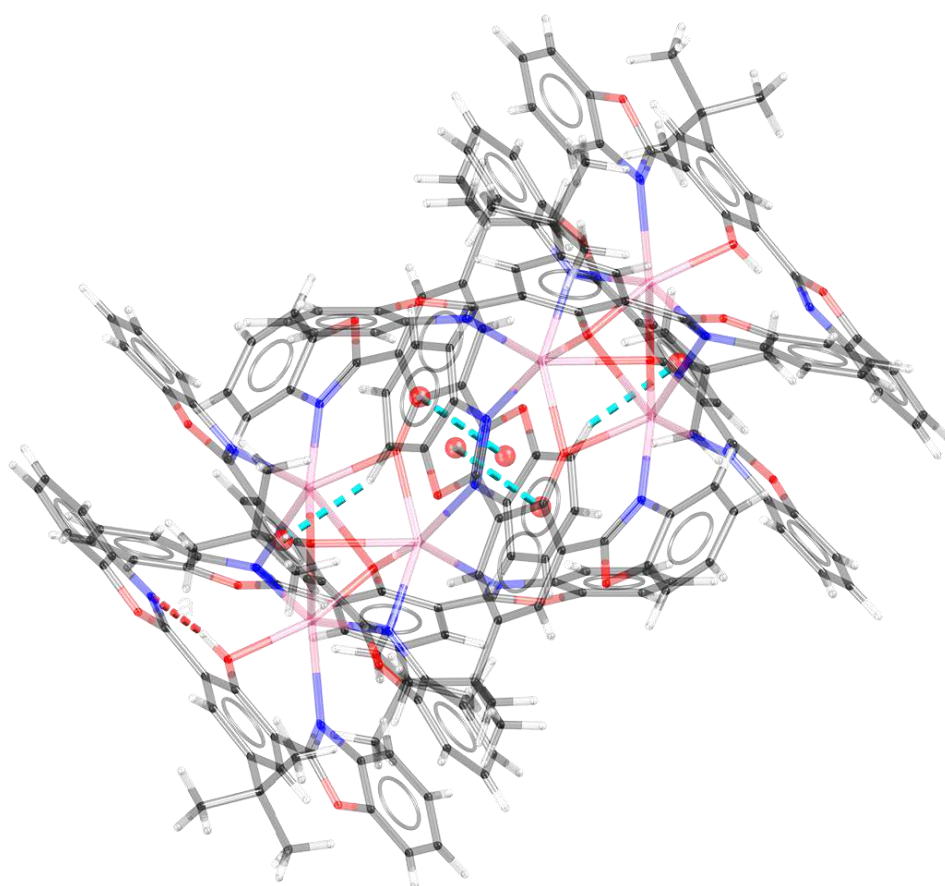


Figura 35 Interacciones presentes en la estructura cristalina para **BBONa**.

Del análisis de patrones por puentes de hidrógeno se asignó el descriptor $S_1^1(6)$ en el compuesto **BBONa** ya que el sistema presenta un puente de hidrógeno intramolecular que lleva a la formación de un anillo de seis miembros. El grupo hidroxilo del grupo fenólico se comporta como el donador de puente de hidrógeno y el átomo de nitrógeno del anillo

benzoxazólico se comporta como el aceptor de puente de hidrógeno, como se puede ver en la figura 36.

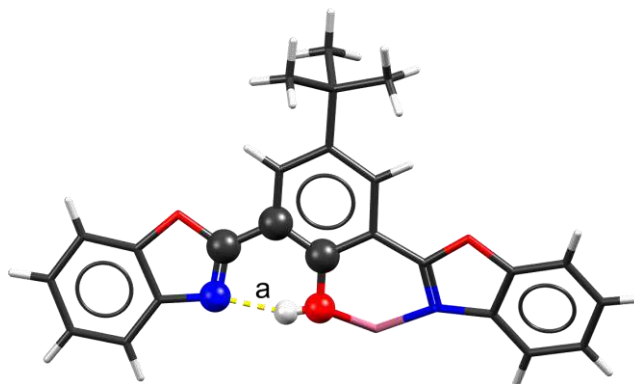


Figura 36. Patrón de puente de hidrógeno para **BBONa** (solo se representa la parte de interés y los átomos participantes en el anillo se representan en forma de esferas).

Tabla 9. Datos cristalográficos y refinamiento estructural para BBONa .	
Formula empírica	$C_{107.20} H_{101.90} N_8 Na_3 O_{12.92}$
Peso molecular	1778.03
Temperatura	100(2) K
Tamaño de cristal	0.227 x 0.090 x 0.044 mm ³
Longitud de onda	1.54178 Å
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
Dimensiones de celda unitaria	$a = 13.6519(2)$ Å
	$b = 16.5863(2)$ Å
	$c = 22.5318(3)$ Å
	$\alpha = 92.0465(9)^\circ$
	$\beta = 103.9902(8)^\circ$
Volumen	$\gamma = 108.4826(8)^\circ$
	4660.16(11) Å ³
Z	2
Coeficiente de absorción	0.791 mm ⁻¹
F(000)	1875
Intervalo de θ para la colección de datos	2.036 a 70.070°.
Completitud para $\theta = 67.679^\circ$	97.7 %
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados en F ²
Datos / restricciones / parámetros	17261 / 1634 / 1585
Bondad de ajuste en F2	1.025
Índices de R final [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0495, wR2 = 0.1305
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0601, wR2 = 0.1396
Diferencia entre máx y min	0.783 y -0.362 e.Å ⁻³

7.5 Conclusiones

- ✓ La reacción entre diferentes materias primas de $[M\{N(SiMe_3)_2\}_2]$ donde $M=Li, Na$ y K , con el ligante **BBOH** generó compuestos poco solubles, lo que impidió en algunos casos la caracterización completa en solución. En el caso de **BBOLi** y **BBONa** fue posible la obtención de cristales para así poder realizar su estudio en estado sólido. Del compuesto de potasio solo se pudo obtener un modelo preliminar.
- ✓ Debido a la naturaleza iónica del entero metálico se observaron compuestos con altas nuclearidades: tetranuclear en los casos de $Li(I)$ y $K(I)$ y trinuclear en el caso de $Na(I)$, estabilizados por un número igual de unidades de bisbenzoxazol.
- ✓ Las estructuras moleculares obtenidas en estado sólido muestran que los átomos metálicos tienen geometrías locales altamente distorsionadas, debido a la naturaleza no direccional de los enlaces iónicos.
- ✓ En todas las estructuras se observó una preferencia por parte del átomo de nitrógeno benzoxazólico a coordinarse hacia los centros metálicos.

7.6 Parte experimental

7.6.1 Materiales y reactivos

Para el caso de los compuestos **BBOLi**, **BBONa** y **BBOK** se utilizaron las siguientes condiciones de reacción:

Las materias primas de $[Li\{N(SiMe_3)_2\}]$, $[Na\{N(SiMe_3)_2\}]$ y $[K\{N(SiMe_3)_2\}]$ fueron utilizadas sin previa purificación, se pusieron a reaccionar bajo atmósfera inerte de N_2 y manipuladas mediante técnicas de tipo Schlenk o de caja de guantes. El material de vidrio utilizado fue secado a $150^\circ C$ por al menos 24 horas, ensamblado en caliente y enfriado a vacío antes de su uso. Los disolventes utilizados fueron conseguidos de alta pureza y secados en el sistema de purificación de disolventes SPS MBraun y en caso de ser necesario se desgasificaron para su uso, en el caso del benceno deuterado fue secado con una aleación de K/Na y destilado a presión reducida por diferencia de temperatura utilizando una línea corta Swagelok.

En la caracterización estructural se utilizaron las siguientes equipos y condiciones:

Los espectros de RMN ^1H (300 MHz) y ^{13}C (75 MHz) fueron adquiridos en un equipo RMN Bruker Avance III de 300 MHz a 293 K, usando las señales residuales del disolvente no deuterado como referencia interna. Los puntos de fusión se determinaron en un dispositivo de la marca Büchi modelo B-540. Los datos cristalográficos fueron obtenidos usando un difractómetro Bruker Apex-Duo con goniómetro de tres círculos D8, detector APEX II, una microfuelle Incoatec I μ S de molibdeno ($\lambda = 0.71073$) a -173 °C. Las estructuras de los compuestos fueron resueltas con el software Shelxt utilizando métodos directos, y refinadas con ayuda de la suite ShelXLe y el software SHELX.

7.6.2 Síntesis de los compuestos BBOLi, BBONa y BBOK.

7.6.2.1 Procedimiento para la síntesis de BBOLi

Se preparó una solución del ligante 2,6-bis(benzoxazol-2-il)-4-(t-butil)fenol (50 mg, 0.13mmol) en 15mL de THF dentro de un matraz de tipo Schlenk de 100m. Posteriormente se dejó enfriar a -36 °C toda la noche. A continuación, se le agregaron 23 mg (0.14mmol) de $[\text{Li}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ dentro de la caja de guantes, después se dejó en agitación por 30 minutos. Pasado este tiempo el matraz Schlenk fue retirado de la caja de guantes y se volvió a dejar en agitación por 2 horas. Al término de este tiempo el disolvente fue evaporado utilizando la línea de vacío obteniendo un sólido amarillento; enseguida se lavó el compuesto con 4 mL de hexano, el producto se colocó nuevamente dentro de la caja de guantes para evitar su descomposición. Finalmente, el sólido obtenido fue cuantificado obteniendo 58 mg con un rendimiento del 29%. P.f.; superior a 350 °C. análisis elemental: $\text{C}_{96}\text{H}_{76}\text{Li}_4\text{N}_8\text{O}_{12}$ 4 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, calculado: C, 71.72; H, 5.88, experimental: C, 70.62; H, 5.04.

^1H NMR (C_6D_6 , 300MHz, 25°C) δ ppm: 8.30 (s, 4H), 7.08 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 6.80 (d, J = 7.8 Hz, 4H), 6.67 (t, J = 7.5 Hz, 4H), 6.12 (t, J = 7.5 Hz, 4H), 1.66 (s, 18H).

^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6 , 25°C) δ ppm: 168.76(C11), 164.54(C1), 148.98(C12), 141.97(C4), 133.68(C17), 131.46(C3), 123.98(C15), 123.71(C14), 118.59(C16), 115.40(C2), 109.59(C13), 34.27(C-*t*-Bu), 32.09(C- CH_3).

7.6.2.2 Procedimiento para la síntesis de BBONa

Se preparó una solución del ligante 2,6-bis(benzoxazol-2-il)-4-(*t*-butil)fenol (100 mg, 0.26 mmol) en 15 mL de THF dentro de un matraz de tipo Schlenk de 100mL. Después se dejó enfriar a -36°C toda la noche. Posteriormente se le agregaron 50mg (0.27mmol) de $[\text{Na}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ dentro de la caja de guantes y se dejó en agitación por 30 minutos. Después de este tiempo el matraz Schlenk fue retirado de la caja de guantes y se volvió a dejar en agitación por 2 horas. Al término de este tiempo el disolvente fue evaporado utilizando la línea de vacío obteniendo un sólido amarillento, enseguida se lavó el compuesto con 4 mL de hexano (3 veces). El producto se colocó nuevamente dentro de la caja de guantes para evitar su descomposición. Finalmente, el sólido obtenido fue cuantificado obteniendo 52 mg con un rendimiento del 12 %. P.f.: superior a 350°C , análisis elemental: $\text{C}_{96}\text{H}_{77}\text{Na}_3\text{N}_8\text{O}_{12}$ 5 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, calculado: C, 70.93; H, 6.00, experimental: C, 68.98; H, 5.94.

^1H NMR (300 MHz, Benzene- d_6 , 25°C) δ ppm 13.04 (s, 1H, OH), 8.09 (s, 4H, H3), 7.43 (s, 1H, H16), 6.89 (s, 6H, H13, H14, H15), 1.34 (s, 9H, C- CH_3).

7.6.2.3 Procedimiento para la síntesis de BBOK

Se preparó una solución del ligante 2,6-bis(benzoxazol-2-il)-4-(*t*-butil)fenol (50 mg, 0.13 mmol) en 15 mL de THF dentro de un matraz de tipo Schlenk de 100 mL después se dejó enfriar a -36°C toda la noche. Posteriormente, se le agregaron 23mg (0.14mmol) de $[\text{K}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ dentro de la caja de guantes y se dejó en agitación por 30 minutos. Después de este tiempo el matraz Schlenk fue retirado de la caja de guantes y se volvió a dejar en

agitación por 2 horas. Al término de este tiempo el disolvente fue evaporado utilizando la línea de vacío obteniendo un sólido amarillento, enseguida se lavó el compuesto con 4 mL de hexano (3 veces), el producto se colocó nuevamente dentro de la caja de guantes para evitar su descomposición. Finalmente, el sólido obtenido fue cuantificado obteniendo 82 mg con un rendimiento del 37 %. P.f.: superior a 330°C, análisis elemental: C₉₆H₇₆K₄N₈O₁₂, calculado: C, 68.22; H, 4.53, experimental: C, 62.80; H, 4.53.

¹H NMR (300 MHz, Benzene-*d*₆, 25°C) δ ppm 8.31 (s, 1H, H3), 7.32 (s, 1H, H15),
6.97 (s, 2H, H13, H14), 6.63 (s, 1H,
H16), 1.71 (s, 9H, C-CH₃).

Capítulo 3 Síntesis y caracterización de complejos de Al y Ga

3

Síntesis y caracterización de complejos de Al y Ga

8.1 Introducción

La química de los átomos de aluminio y galio presentan una gran similitud en sus compuestos, debido a que son miembros del mismo grupo en la tabla periódica, aunque normalmente existen diferencias significativas en cuanto a la configuración estructural de las dos formas elementales. Por ejemplo, para el átomo de aluminio se han observado formas de empaquetamiento compactos, mientras que para el átomo de galio se ha observado una gran diversidad de empaquetamientos.

Por otro lado, también estos elementos del grupo 13 tienden a dimerizar en estado sólido y en solución; esta situación normalmente tiende a ser evitada con el uso de ligantes voluminosos.

Los elementos del grupo 13 han sido utilizados también en la química de estructuras supramoleculares de auto ensamblaje. Otra característica interesante es que al ser átomos con una aparente deficiencia electrónica pueden ser coordinados por átomos donadores como oxígeno o nitrógeno, para formar estructuras con geometrías tetraédricas y/u octaédricas. En muchos de estos compuestos, en el enlace entre Al(III) o Ga(III) con los átomos donadores es esencialmente covalente.

En este capítulo se describe la reacción del ligante 2,6-bis(benzoxazol-2-il)-4-(*t*-butil)fenol hacia distintos compuestos de Me₃M donde M=Al o Ga, en donde se esperaba la evolución de metano como coproducto en una reacción de desprotonación de BBOH.

8.2 Antecedentes

El grupo 13 que se encuentra conformado por boro, aluminio, galio, indio y talio que tienen en común la configuración electrónica ns^2np^1 en el estado basal de cada átomo, donde el estado de oxidación dominante es (III) hasta galio mientras que en indio el estado de oxidación (I) comienza a ser muy importante y el principal para el integrante más pesado (Tl). Por otro lado, su capacidad como aceptores que los caracteriza es el resultado conjunto de su carga positiva y de la incapacidad de acoplar eficazmente sus orbitales de valencia en el enlace.

Así mismo, se ha encontrado un aumento en la literatura de un gran número de estudios que se deben principalmente al amplio intervalo de aplicaciones potenciales que se pueden llegar tener los compuestos del grupo 13.⁴¹ Por otro lado, varias de estas investigaciones están dirigidas al átomo metálico de aluminio, que presenta comúnmente un estado de oxidación de 3+, lo que le proporciona una mayor estabilidad en comparación a su estado de baja oxidación de 1+.⁴² Así, no es raro encontrar compuestos que contengan al centro metálico Al^{+3} , y por lo tanto pueden ser usados como biomarcadores,⁴³ o en ciencia de los materiales como dispositivos electroluminiscentes o en la fabricación de OLED's,^{44,45} en reacciones de polimerización⁴⁶ y en reacciones catalíticas.⁴⁷

Por otro lado, el átomo de galio también es estudiado gracias a que presenta propiedades antitumorales.⁴⁸ También se han realizados algunos estudios de la coordinación de galio hacia derivados de bases de Schiff a causa de su amplia gama de estructuras resultantes,⁴⁹

41. Priest, N. D. *J. Environ. Monit.* **2004**, 6 (5), 375–403.

42. Roesky, H. W.; Kumar, S. S. *Chem. Commun.* **2005**, No. 32, 4027.

43. Sharma, S.; Hundal, M. S.; Walia, A.; Vanita, V.; Hundal, G. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, 12 (25), 4445–4453.

44. Kim, V. K.; Zakharov, A. I.; Chashchin, V. A. *Glas. Ceram. (English Transl. Steklo i Keramika)* **2014**, 71 (1–2), 64–67.

45. Tang, C. W.; Vanslyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51 (12), 913–915.

46. Sumrit, P.; Chuawong, P.; Nanok, T.; Duangthongyou, T.; Hormnirun, P. *Dalt. Trans.* **2016**, 9250–9266.

47. Schnee, G.; Bolley, A.; Hild, F.; Specklin, D.; Dagorne, S. *Catal. Today* **2016**.

48. Timerbaev, A. R. *Metallomics* **2009**, 1 (3), 193–198.

49. Aprile, A.; Wilson, D. D. J.; Richards, A. F. *Dalt. Trans.* **2012**, 41 (28), 8550.

que como resultado proporcionan propiedades antitumorales⁵⁰, de catálisis⁵¹, o su aplicación en dispositivos de emisión de luz.⁵²

Entre los antecedentes destacan los trabajos de Pal *et al.* En el 2013 quienes sintetizaron complejos del grupo 13 con propiedades fotoluminiscentes utilizando el ligante 2-(2-hidroxifenil)-benzoxazol.⁵³

Por otro lado, algunas investigaciones sugieren que ligantes como el NacNac puede lograr estabilizar elementos del grupo 13 con estado de oxidación de 1+, por lo que en el año 2014 Dauer y Stalke propusieron el uso de los ligantes *bis*-(benzoxazol-2-il)-metano y *bis*-(benzotiazol-2-il)-metano que poseen una similitud estructural al NacNac como se puede observar en la figura 37.⁵⁴

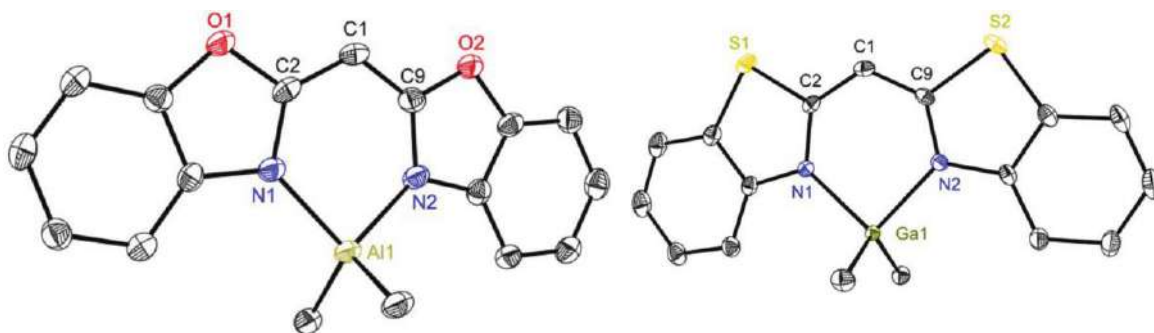


Figura 37. Complejos de Al y Ga obtenidos por Dauer y Stalke en el 2014.

En el 2016 Sumrit *et al.* sintetizaron complejos de aluminio a partir del ligante salicilbenzoxazol al que posteriormente se la realizaron pruebas de polimerización en la ruptura del anillo de α -lactida y ϵ -caprolactona; uno de los complejos obtenidos es mostrado en la figura 38.

50. Rudnev, A. V.; Foteeva, L. S.; Kowol, C.; Berger, R.; Jakupec, M. A.; Arion, V. B.; Timerbaev, A. R.; Keppler, B. K. *J. Inorg. Biochem.* **2006**, *100* (11), 1819–1826.

51. Fedushkin, I. L.; Nikipelov, A. S.; Morozov, A. G.; Skatova, A. A.; Cherkasov, A. V.; Abakumov, G. A. *Chem. - A Eur. J.* **2012**, *18* (1), 255–266.

52. Elschner, A.; Heuer, H. W.; Jonas, F.; Kirchmeyer, S.; Wehrmann, R.; Wussow, K. *Adv. Mater.* **2001**, *13* (23), 1811–1814.

53. Pal, M. K.; Kushwah, N.; Manna, D.; Wadawale, A.; Sudarsan, V.; Ghanty, T. K.; Jain, V. K. *Organometallics* **2013**, *32* (1), 104–111.

54. Dauer, D.-R.; Stalke, D. *Dalton Trans.* **2014**, *43* (38), 14432–14439.

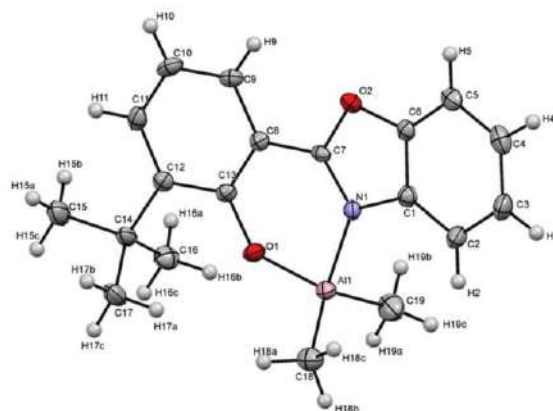


Figura 38. Complejo de aluminio obtenido por Sumrit *et.al* en el 2016

También en el año 2016 Dauer *et al.* sintetizaron el ligante bis-(4-metilbenzoxazol-2-il)-metanuro con la finalidad de realizar un estudio estructural y evaluar la estabilidad del grupo 13 en estados de oxidación bajos.⁵⁵

55. Dauer, D.-R.; Flügge, M.; Herbst-Irmer, R.; Stalke, D. *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 6149–6158.

8.3 Objetivos

8.3.1 Objetivo general

Estudiar la capacidad coordinante del ligante de tipo *bis*-benzoxazol 2,6-bis(benzoxazol-2-il)-4-(*t*-butil)fenol potencialmente polidentado mediante reacciones con derivados selectos de aluminio y galio que contengan fragmentos capaces de desprotonar grupo fenólico del BBOH.

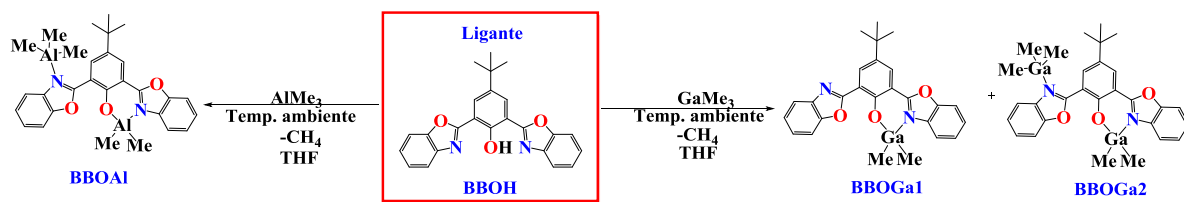
8.3.2 Objetivo específico

- ✓ Sintetizar y caracterizar complejos de Al y Ga mediante la reacción entre BBOH y trimetilaluminio o trimetilgalano.
- ✓ Realizar una caracterización estructural mediante técnicas espectroscópicas convencionales como RMN e IR.
- ✓ Determinar la estructura en estado sólido de los complejos obtenidos para analizar los modos de coordinación de las unidades BBO hacia Al y Ga.

8.4 Resultados y discusión

En esta sección se describen los compuestos etiquetados como **BBOAl**, **BBOGa1** y **BBOGa2** obtenidos al hacer reaccionar el ligante **BBOH** hacia átomos metálicos del grupo 13, utilizando la materia prima de $M(CH_3)_3$ donde $M=Al$ o Ga ; las condiciones seguidas son mostradas en el esquema 3. En estas reacciones se buscaba hacer uso de la labilidad del enlace M-Me para formar metano como coproducto que dirigiera la reacción de formación de complejos; se esperaba que el gran tamaño de la unidad BBO evitara la formación de dímeros o polímeros de Al o Ga. En el caso de aluminio solamente se logró la síntesis de un complejo dinuclear mientras que en el caso de galio se pudieron caracterizar dos compuestos de una y dos nuclearidades, con situaciones de enlace claramente diferentes (covalente vs. dativo).

Por otro lado, los productos obtenidos fueron en forma de polvos de color beige poco solubles y que posteriormente fueron caracterizados por espectroscopía de masas, resonancia magnética nuclear y difracción de rayos X de monocristal.



Esquema 3. Ruta de síntesis utilizada para los compuestos **BBOAl**, **BBOGa1** y **BBOGa2**

8.4.1 Espectrometría de masas

Los compuestos **BBOAl** y **BBOGa** fueron caracterizados mediante espectrometría de masas obtenidos con ayuda de la técnica de impacto electrónico.

BBOAl

En el histograma de masas del compuesto **BBOAl** (figura 39) se observa un pico correspondiente al ion molecular en 449 m/z $[M]^+$. El pico en 793 m/z corresponde a una coordinación de dos unidades BBO hacia el átomo de aluminio, con la pérdida del fragmento de trimetilaluminio de **BBOAl**. También se puede observar un pico en 449 m/z que indica la apertura de los anillos de cinco miembros y que uno de ellos aún conserva el fragmento de dimetil aluminio. El pico base corresponde a la pérdida del grupo hidroxilo un grupo metilo en **BBOH**. **(Y el histograma)**

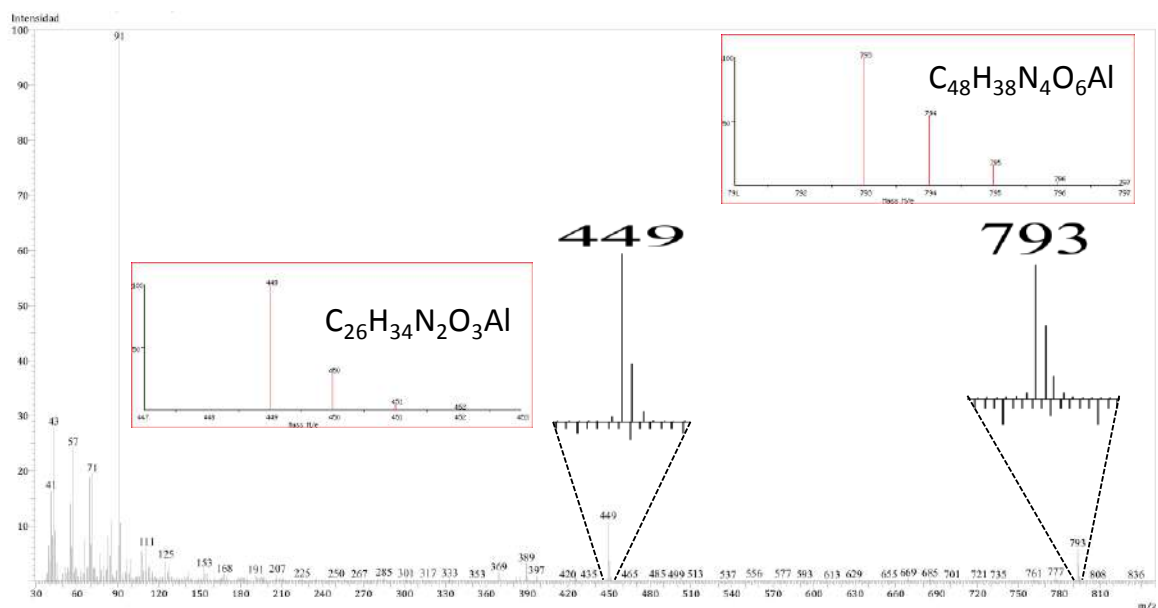


Figura 39. Patrón de fragmentación de **BBOAl**

En la figura 40 se representan las estructuras mencionadas

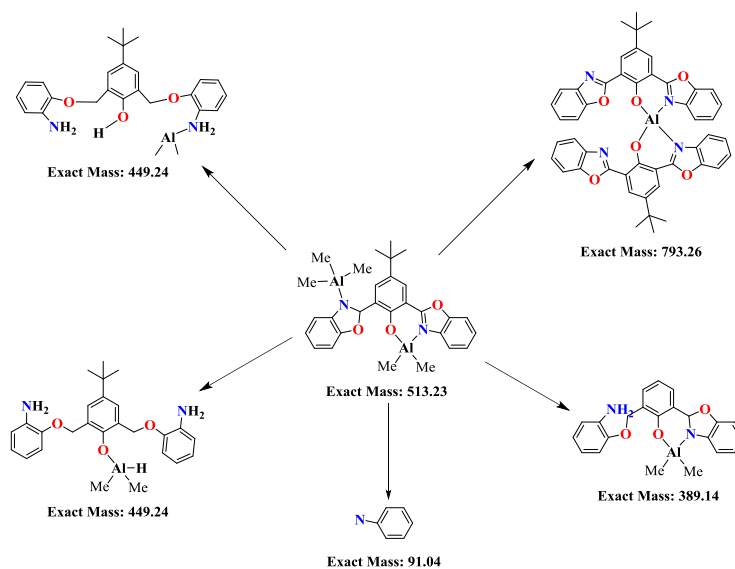


Figura 40. Fragmentaciones para **BBOAl**.

BBOGa

El histograma de masas para el compuesto **BBOGa** muestra un pico base en 482 m/z que correspondería a **BBOH** coordinado de manera mononuclear a un átomo de galio, como se puede ver en el patrón de fragmentación mostrado en la figura 41.

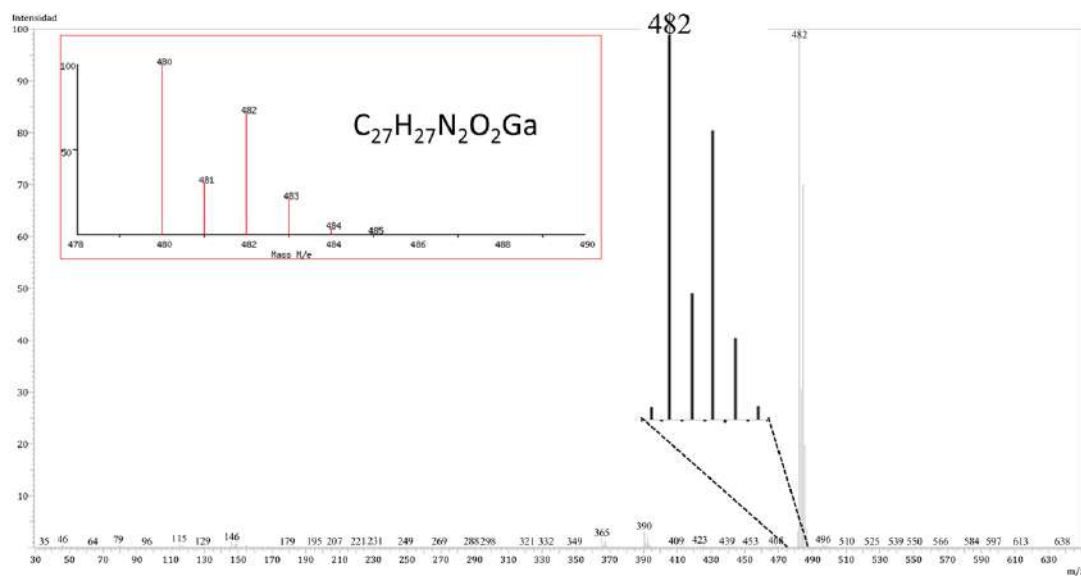


Figura 41 . Patrón de fragmentación de **BBOGa**

8.4.2 Caracterización en solución mediante resonancia magnética nuclear

Los compuestos **BBOAI** y **BBOGa** fueron caracterizados en solución por resonancia magnética nuclear.

BBOAI

Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H

El gran número de señales en el espectro de RMN de ^1H obtenido a temperatura ambiente en una solución de C_6D_6 para el compuesto **BBOAI** permite proponer la presencia de un sistema asimétrico (figura 42). Las intensidades relativas permiten proponer la existencia de una sola especie.

A frecuencias altas se observa una señal doble que integra para un protón en 8.14 ppm y que fue asignada a **H16** ($J=8.1\text{Hz}$); en 7.94 ppm se observa una señal doble mientras que la señal en 7.94 ppm integra para un protón y es asignada a **H3** ($J=2.6\text{Hz}$). En 7.84 ppm se observó una señal doble que integra para un protón asignada a **H5** ($J=2.7\text{Hz}$); la señal múltiple en 7.27 ppm que integra para un protón se asignó a **H15**. Por último, en 6.90ppm se observó una señal múltiple que integra para seis protones y que se le asignó a los protones **H13**, **H14**, **H20**, **H21**, **H22** y **H23**.

A frecuencias bajas se puede observar una señal simple que integra para nueve protones correspondiente al grupo t-butilo y en -0.19 ppm se observa una señal simple que integra para seis protones asignada a los grupos metilo altamente protegidos **Me(a)**, y en -0.20 ppm se observa una señal simple que integra para nueve protones asignada a **Me(b)**.

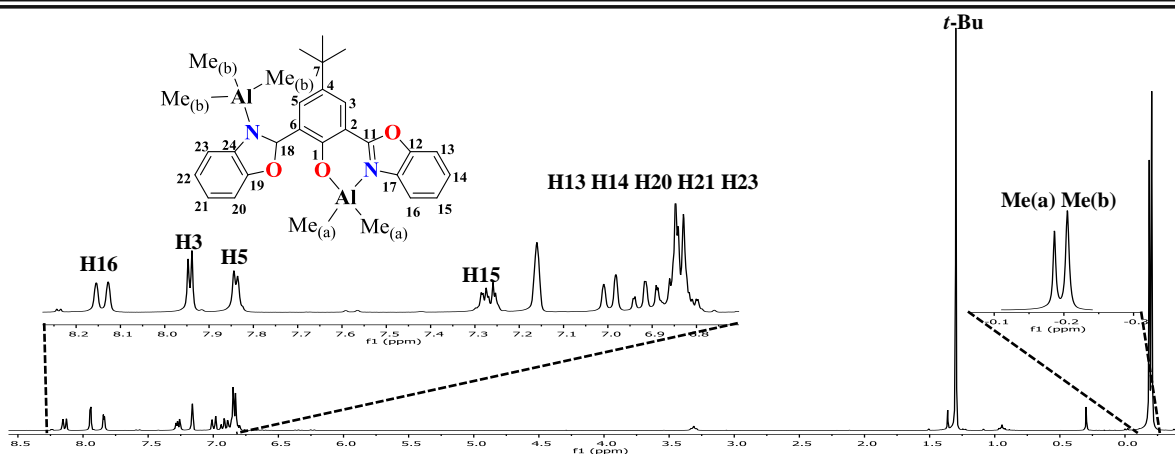


Figura 42. Espectro de RMN de ^1H (300MHz) del compuesto **BBOAI** en C_6D_6 a 25°C .

Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C

En el espectro de RMN de ^{13}C para el compuesto **BBOAI** que se muestra en la figura 43 se observan en la región de protones aromáticos veinte señales lo cual confirma el ambiente asimétrico de la molécula; las intensidades relativas permiten proponer la existencia de una sola especie.

A frecuencias altas se puede observar una señal con desplazamiento químico de 165.9 ppm que fue asignada al carbono **C11** y otra señal correspondiente a C18 en 164.3 ppm.

A frecuencias bajas se puede observar una señal en 31.3 ppm asignada al carbono a **C7** y una señal en 31.28ppm asignada a los **CH₃** del grupo *t*-butilo, así mismo se pueden observar una señal en -6.37 ppm que fue asignada al carbono etiquetado como **Me(a)** y una señal en -8.93 ppm asignada al carbono etiquetado como **Me(b)**

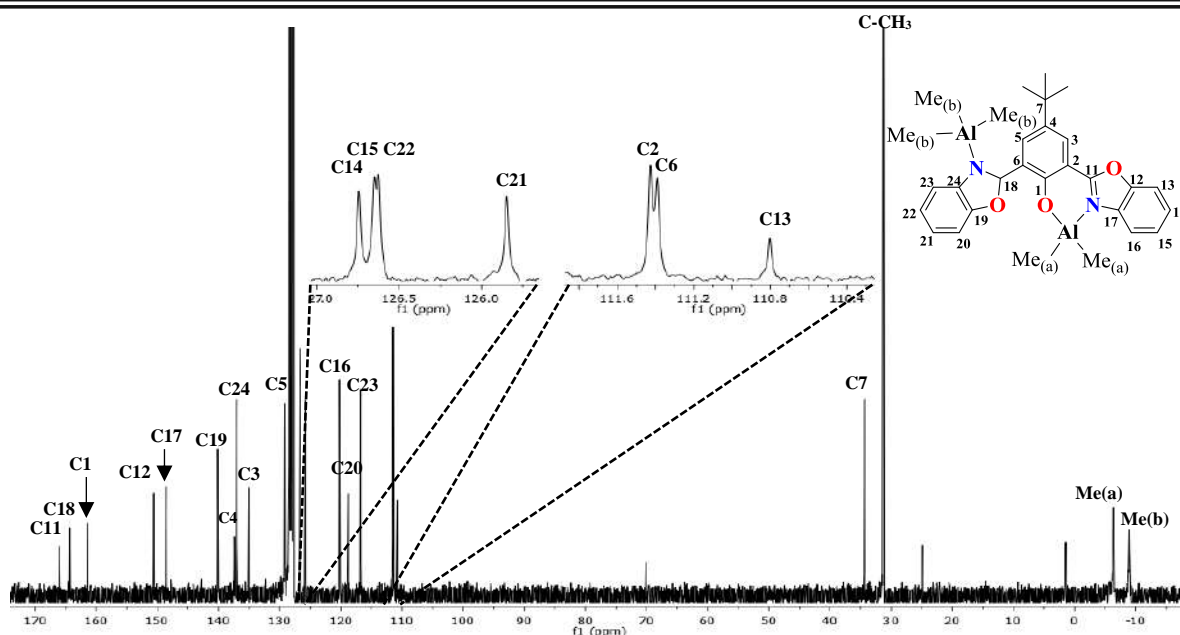


Figura 43. Espectro de RMN de ^{13}C (75MHz) del compuesto **BBOAl** en C_6D_6 a 25°C .

BBOGa

Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H

El espectro de RMN de ^1H obtenido para el compuesto **BBOGa** fue registrado a temperatura ambiente en una solución de C_6D_6 . En la región de protones aromáticos se observa un sistema asimétrico debido a la aparición de señales anchas (figura 44). Se asignó a los protones **H3** la señal simple que integra para un protón con desplazamiento de 8.07 ppm; la señal simple que aparece en 8.03 ppm y que integra para un protón se asignó a **H5**. Por último, la señal simple con desplazamiento de 7.86 ppm y que integra para un protón se asigna a **H16**.

En frecuencias bajas con desplazamiento de -0.19 ppm se observa una señal simple que integra para seis protones correspondiente a los metilos etiquetados como **Me(a)**; se observa también una señal simple que integra para nueve protones asignada a los metilos **Me(b)** con desplazamientos químico de -0.20 ppm. Finalmente, se observa una señal en 1.32 ppm que integra para nueve protones que fue asignada al grupo *t*-butilo.

t-Bu

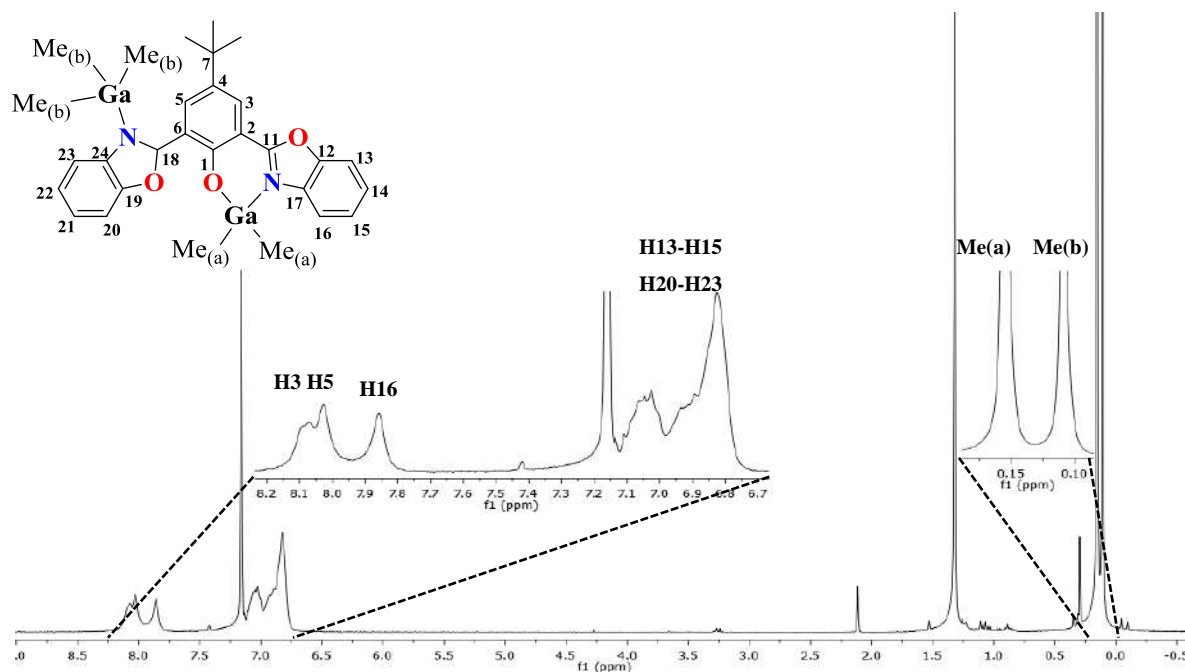
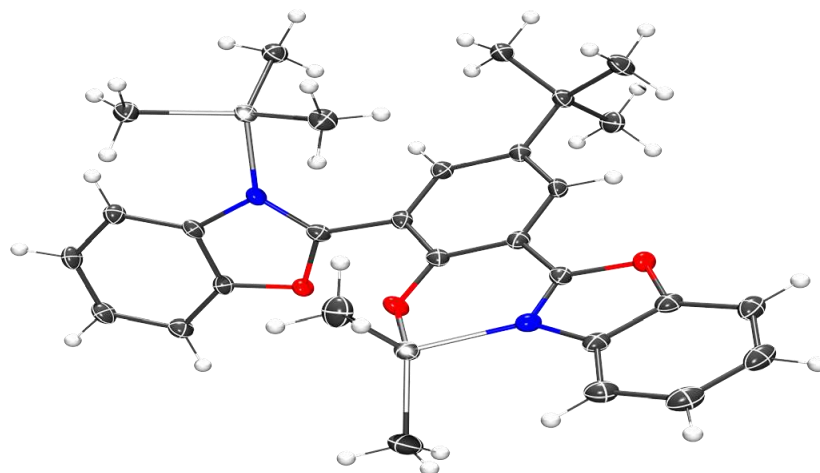


Figura 44. Espectro de RMN de ^{13}C (75MHz) del compuesto **BBOGa** en C_6D_6 a 25°C .

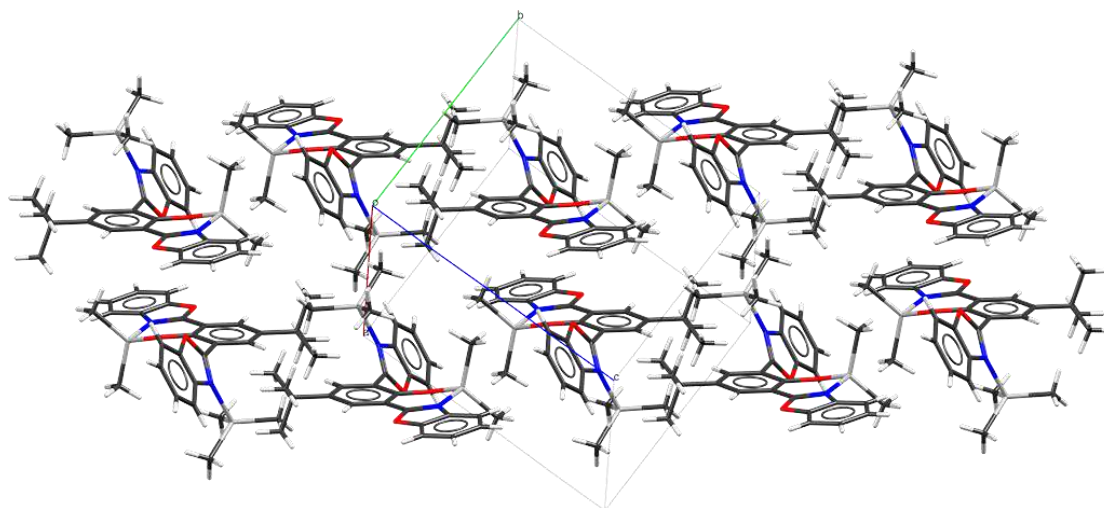
8.4.3 Difracción de rayos X de monocristal

BBOAI

Para el compuesto **BBOAI** se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. a partir de la evaporación lenta de tolueno, en forma de prismas de color amarillo. La estructura molecular y cristalina del compuesto se muestra en la figura 45.



a) Estructura molecular



b) Estructura cristalina

Figura 45. Estructura molecular y cristalina de **BBOAI**

Estructura molecular del compuesto

El compuesto **BBOAI** cristalizó en un sistema triclinico, en el grupo espacial $P-1$. La estructura molecular muestra un ligante coordinado a dos átomos metálicos de aluminio como se puede observar en la figura 46. El átomo de aluminio **A11** se encuentra enlazado mediante un átomo de nitrógeno de uno de los anillos oxazólicos y al átomo de oxígeno del grupo fenólico **O1** junto con dos grupos metilo, mientras el segundo átomo metálico de aluminio **A12** se encuentra enlazado únicamente por uno de los nitrógenos del anillo de cinco

miembros y conserva los tres grupos metilo del de la materia prima de Me_3Al , en una clara situación de enlace dativo. En ambos casos para este compuesto la geometría local alrededor de cada centro metálico es de tetraédrica distorsionada como se puede observar en la figura 46. Por otro lado, también se observa que el esqueleto de la molecular no es totalmente plano por tal motivo se realizó el análisis de los ángulos de torsión C1-C2-C11-N1 y C1-C6-C18-N2 , indicando la rotación del anillo aromático C1-C6 , estos ángulos son $-6.8(2)^\circ$ y $119.89(18)^\circ$, respectivamente

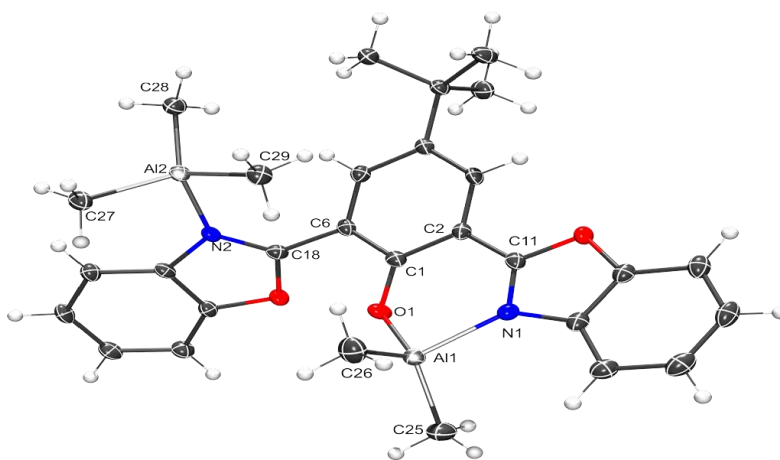


Figura 46. Diagrama ORTEP con elipsoides al 50% del compuesto **BBOAl**.

En la tabla 10 se muestran tanto las distancias como los ángulos más significativos del compuesto **BBOAl**. Es importante resaltar que la distancia entre los átomos **Al1** y **N1** es de $1.9724(14) \text{ \AA}$, y para los átomos etiquetados como **Al2** y **N2** la distancia encontrada es de $2.0590(14) \text{ \AA}$, mientras que la suma de radios covalentes para Al-N es de $[\sum r_{cov}(\text{Al}, \text{N}) = 1.93]$ lo que indica un enlace más débil para el enlace formado entre Al2-N2 en comparación de Al1-N1 , confirmando el enlace dativo. Por otro lado, la distancia de enlace encontrada para los átomos **Al1** y **O1** es de $1.7847(12)$ y la distancia encontrada mediante la suma de radios covalentes para Al-O $[\sum r_{cov}(\text{Al}, \text{O}) = 1.91 \text{ \AA}]$ que es un valor aproximado.

Tabla 10. Valores de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para **BBOAl**

Parámetro	Longitud (Å)	Parámetro	Ángulo (°)
Al1—O1	1.7847(12)	O1—Al1—C25	112.54(8)
Al1—C25	1.9518(19)	O1—Al1—C26	111.41(7)
Al1—C26	1.953(2)	C25—Al1—C26	120.55(9)
Al1—N1	1.9724(14)	O1—Al1—N1	92.69(6)
Al2—C27	1.9777(17)	C26—Al1—N1	107.18(7)
Al2—C28	1.9812(17)	C27—Al2—C28	114.39(8)
Al2—C29	1.9838(17)	C27—Al2—C29	112.23(8)
Al2—N2	2.0590(14)	C28—Al2—C29	116.78(7)
		C27—Al2—N2	102.27(6)
		C28—Al2—N2	105.03(6)
		C29—Al2—N2	104.12(6)

Estructura cristalina del compuesto

En la estructura cristalina se observan que las interacciones de mayor relevancia corresponden al tipo CH— π , que ocurren entre el anillo bencénico de uno de los benzoxazoles con uno de los grupos metilos perteneciente al átomo metálico de aluminio de otra molécula adyacente, con una distancia de 3.585 Å como se puede observar en la figura 47.

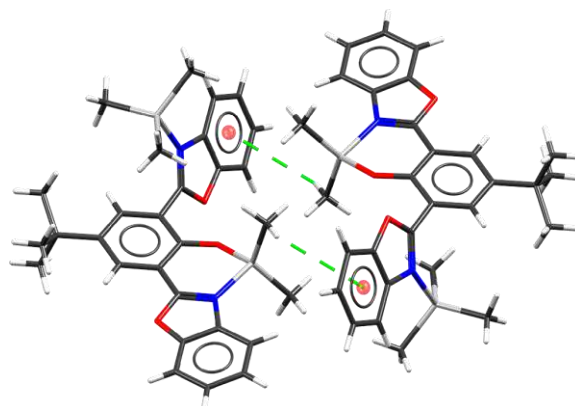
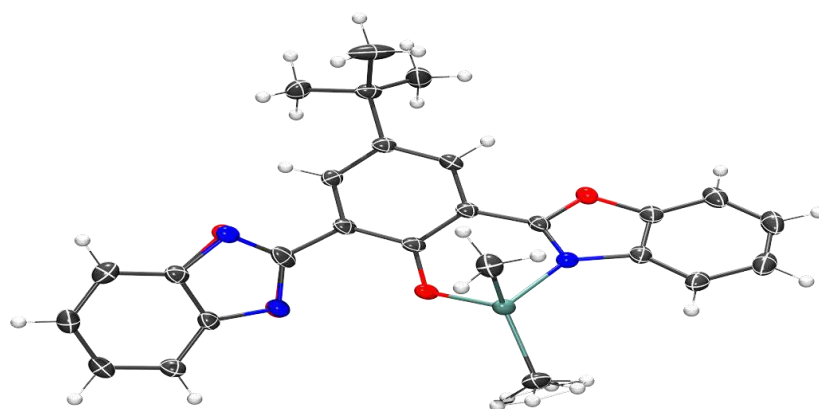
**Figura 47.** Interacciones de tipo CH— π para el compuesto **BBOAl**.

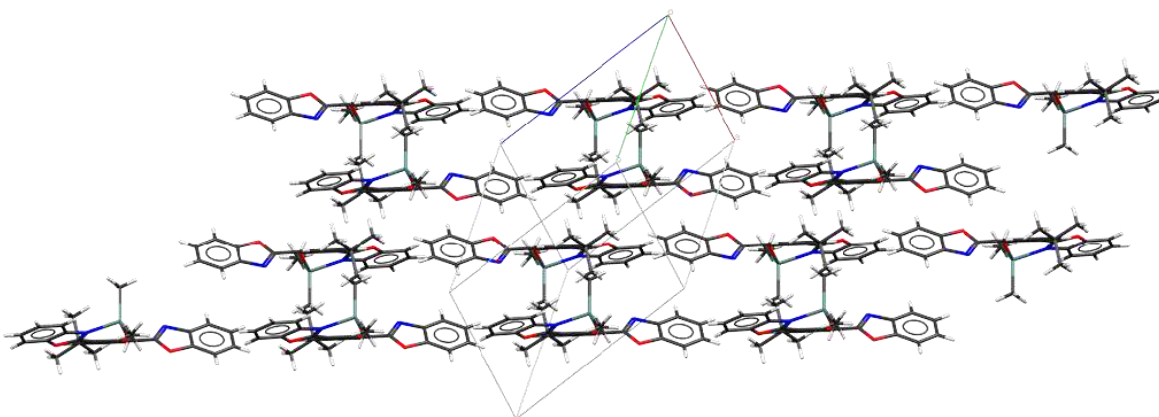
Tabla 11. Datos cristalográficos y refinamiento estructural para BBOAI	
Formula empírica	$C_{29} H_{34} Al_2 N_2 O_3$
Peso molecular	512.54
Temperatura	100(2) K
Tamaño de cristal	0.138 x 0.087 x 0.083 mm ³
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de celda unitaria	a = 7.9346(2) Å
	b = 11.8046(3) Å
	c = 15.9661(4) Å
	α = 109.0077(9)°.
	β = 100.4416(10)°.
Volumen	γ = 94.2554(10)°.
	1376.16(6) Å ³
Z	2
Coeficiente de absorción	0.138 mm ⁻¹
F(000)	544
Intervalo de θ para la colección de datos	1.844 a 27.485°.
Completitud para $\theta = 25.242^\circ$	99.8 %
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados enF ²
Datos / restricciones / parámetros	6313 / 0 / 333
Bondad de ajuste en F2	1.064
Índices de R final [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0411, wR2 = 0.1042
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0505, wR2 = 0.1103
Diferencia entre máx y min	0.431 y -0.262 e.Å ⁻³

BBOGa1

En el caso del complejo **BBOGa1** se obtuvieron cristales coloridos en forma de placa que resultaron ser adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal a partir de la evaporación lenta de tolueno. En este compuesto se observa la coordinación de tipo mononuclear hacia un átomo metálico de galio. Así mismo se puede observar en la figura 48, que la estructura molecular presenta desorden en dos posiciones tanto en uno de los anillos benzoxazólicos como en uno de los grupos metilo enlazados al átomo metálico de galio, los datos cristalográficos son mostrado en la tabla 13.



a) Estructura molecular



b) Estructura cristalina

Figura 48. Estructura molecular y cristalina para el compuesto **BBOGa1**.

Estructura molecular del compuesto

El compuesto **BBOGa1** cristalizó en un sistema triclinico, en el grupo espacial $P-1$. En la figura 49 se presenta la estructura molecular obtenida y se puede observar un ligante coordinado a un átomo metálicos de galio. El átomo de aluminio **Ga1** se encuentra enlazado mediante un átomo de nitrógeno de uno de los anillos oxazólicos y al átomo de oxígeno del grupo fenólico **O1** junto con dos grupos metilo; en este caso la geometría local alrededor del centro metálico es tetraédrica distorsionada.

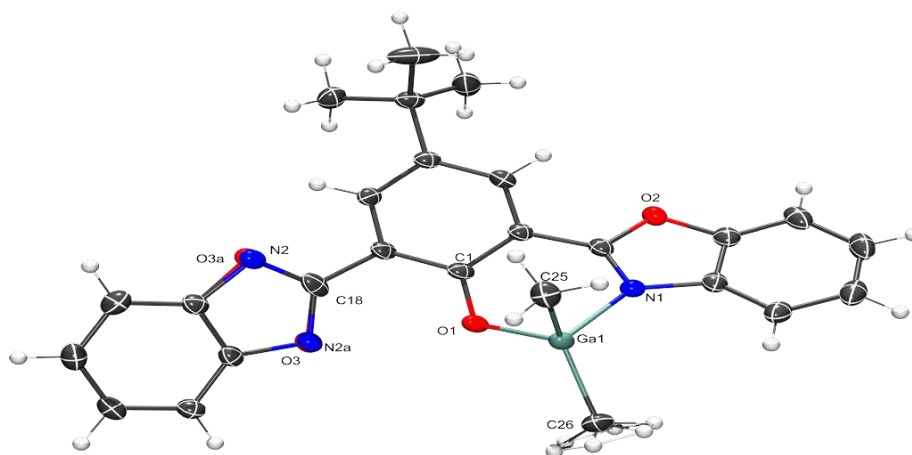


Figura 49 Diagrama ORTEP con elipsoides al 50% del compuesto **BBOGa1**.

En la tabla 12 se presentan los valores de las distancias y ángulos más significativos.

Tabla 12. Valores de distancias (Å) y ángulos de enlace ($^{\circ}$) para **BBOGa1**

Parámetro	Distancia(Å)	Parámetro	Angulo ($^{\circ}$)
Ga1—O1	1.9131(13)	O1—Ga1—C26	111.46(8)
Ga1—C26	1.956(2)	O1—Ga1—C25	108.28(8)
Ga1—C25	1.959(2)	C26—Ga1—C25	127.71(10)
Ga1—N1	2.0561(16)	O1—Ga1—N1	89.24(6)
		C26—Ga1—N1	107.61(8)
		C25—Ga1—N1	105.48(8)
		C1—O1—Ga1	123.24(11)
		C11—N1—Ga1	120.32(12)
		C17—N1—Ga1	133.11(13)

Las distancias obtenidas para Ga—O y Ga—N con valores de 1.9131(13) Å y 2.0561(16) Å respectivamente, resultaron ser cercanas a la suma de radios covalentes de $[\sum r_{cov}(\text{Ga}, \text{O}) = 1.99 \text{ Å}]$ y $[\sum r_{cov}(\text{Ga}, \text{N}) = 2.01 \text{ Å}]$.

También es importante mencionar que dentro de misma celda se encuentra un segundo conformero coplanar que es mostrado en la figura 50. Con respecto al átomo de oxígeno etiquetado como **O1** se encuentra en posición *anti* el átomo de nitrógeno **N2** y en *syn* N1 (figura 50a), mientras que en el segundo conformero se encuentran tanto N1 como N2a en posición *syn* como se puede observar en la figura 50b.

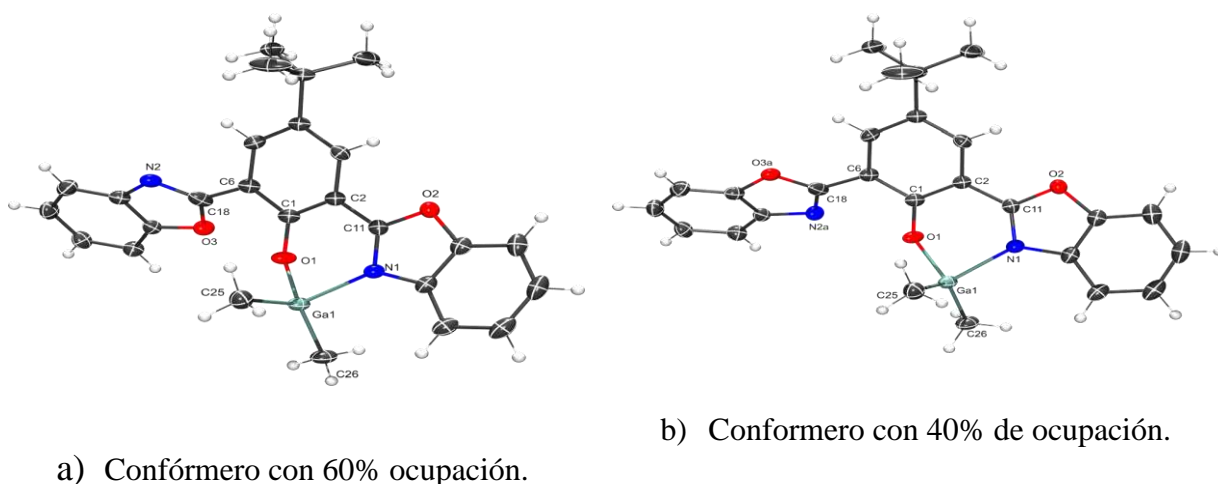


Figura 50 Conformeros del compuesto BBOGa1

El esqueleto de cada conformero presenta un giro en los benzoxazoles no coordinados; por tal motivo se realizó el análisis de los ángulos de torsión **C1-C6-C18-N2** y **C1-C6-C18-N2A**, indicando la rotación del anillo aromático **C1-C6**, estos ángulos son $139.7(19)^\circ$ y $-38(4)^\circ$ respectivamente.

Estructura cristalina del compuesto

Para la molécula con mayor ocupación se pueden observar interacciones por puentes de hidrógeno entre los átomos de oxígeno de los anillos de cinco miembros sin coordinar y uno de los átomos de hidrógeno de uno los anillos bencénico del fragmento sin coordinar de una molécula adyacente con una distancia de 2.467 Å, como se puede ver en la figura 51.

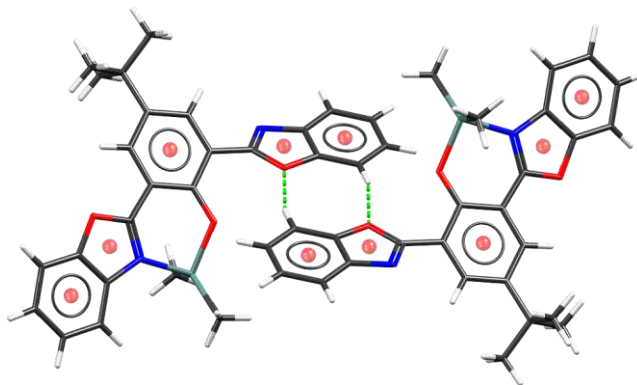


Figura 51. Interacciones presentes en la estructura cristalina para **BBOGa1**.

Para el otro conformero se observaron interacciones de tipo puente de hidrógeno entre el átomo de nitrógeno perteneciente al anillo de cinco miembros que permaneció sin coordinar y un átomo de hidrógeno del anillo bencénico de una molécula cercana con una distancia de 2.492 Å. Por otro parte, también se puede observar una interacción de tipo CH— π entre uno de los grupos metilo pertenecientes al átomo de galio y al anillo bencénico de una molécula cercana del fragmento sin coordinar, con una distancia de 3.477 Å como se puede observar en la figura 52.

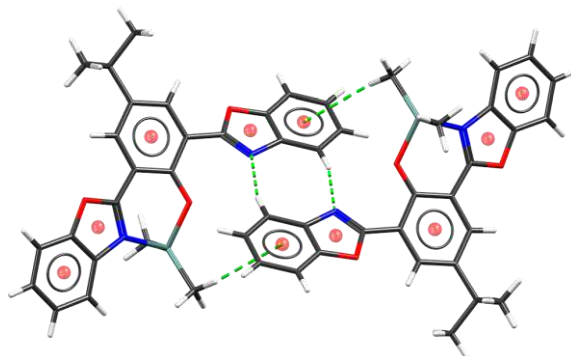
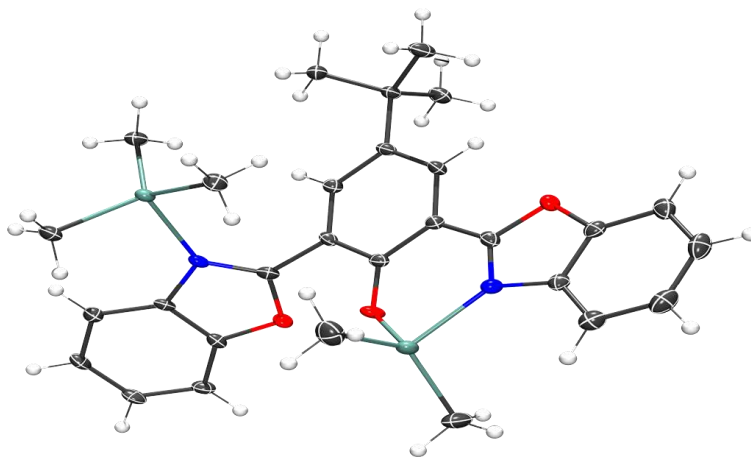


Figura 52. Interacciones presentes en la estructura cristalina de **BBOGa1**.

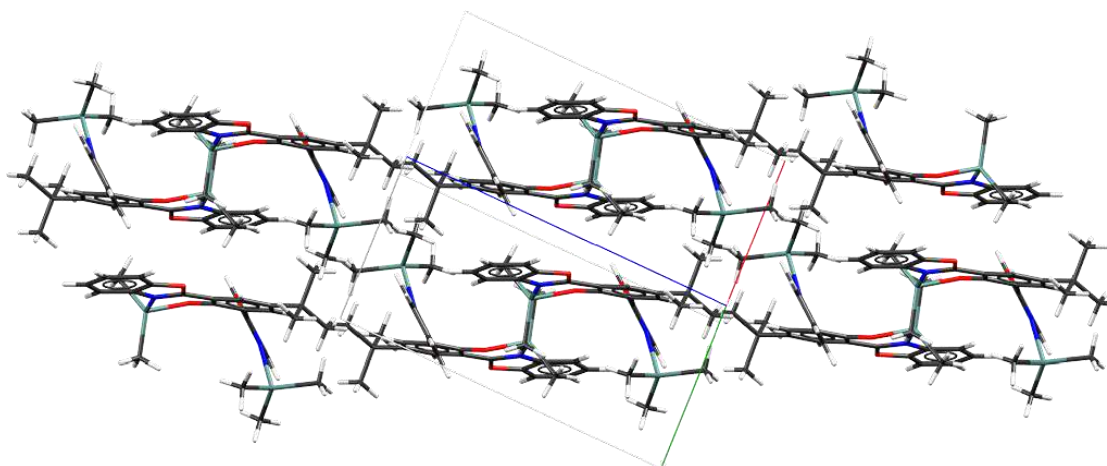
Tabla 13. Datos cristalográficos y refinamiento estructural para BBOGa1.	
Formula empírica	$C_{26} H_{25} Ga N_2 O_3$
Peso molecular	483.20
Temperatura	100(2) K
Tamaño de cristal	0.109 x 0.052 x 0.026 mm ³
Longitud de onda	1.54178 Å
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
Dimensiones de celda unitaria	$a = 8.71270(10) \text{ \AA}$
	$b = 11.8287(2) \text{ \AA}$
	$c = 12.3908(2) \text{ \AA}$
	$\alpha = 63.8031(8)^\circ$
	$\beta = 75.6902(8)^\circ$
Volumen	$\gamma = 76.8649(8)^\circ$
	1099.98(3) Å ³
Z	2
Coeficiente de absorción	1.964 mm ⁻¹
F(000)	500
Intervalo de θ para la colección de datos	4.033 a 69.131°.
Completitud para $\theta = 67.679^\circ$	97.7 %
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados en F ²
Datos / restricciones / parámetros	4018 / 12 / 300
Bondad de ajuste en F2	1.048
Índices de R final [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0293, wR2 = 0.0714
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0345, wR2 = 0.0743
Diferencia entre máx y min	0.440 y -0.230 e.Å ⁻³

BBOGa2

Para el compuesto **BBOGa2** se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal a partir de la evaporación lenta de tolueno, en forma de placas de color amarillo, lo que permitió obtener la estructura molecular (figura 53a) y cristalina (figura 53b) del compuesto.



a) Estructura molecular



b) Estructura cristalina

Figura 53. Estructura molecular y cristalina del compuesto **BBOGa2**

Estructura molecular del compuesto

El compuesto **BBOGa2** cristalizó en un sistema triclinico, en el grupo espacial $P-1$. En la estructura molecular se observa un ligante coordinado a dos átomos metálicos de galio. El átomo de galio **Ga1** se encuentra enlazado mediante un átomo de nitrógeno de uno de los anillos oxazolicos y al átomo de oxígeno del grupo fenólico **O1** junto con dos grupos metilo, mientras el segundo átomo metálico de galio **Ga2** se encuentra enlazado únicamente por uno de los nitrógenos del anillo de cinco miembros y conserva los tres grupos metilo de la materia prima de GaMe_3 . En ambos casos, para este compuesto la geometría local alrededor de cada centro metálico es tetraédrica distorsionada como se puede observar en la figura 54.

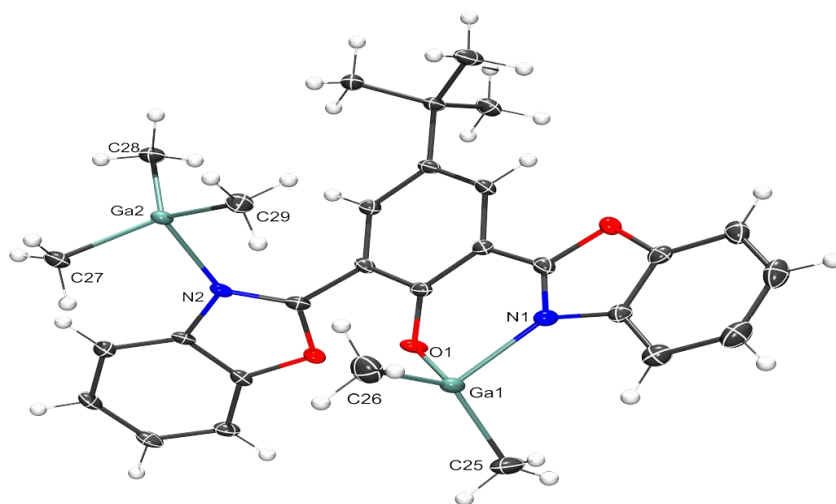


Figura 54 Diagrama ORTEP con elipsoides al 50% del compuesto **BBOGa2**.

En la tabla 14 se muestran las distancias y ángulos de enlace más importantes para el compuesto **BBOGa2**.

Tabla 14. Valores de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para **BBOGa2**

Parámetro	Distancia (Å)	Parámetro	Ángulo (°)
Ga1—O1	1.8978(19)	O1—Ga1—N1	90.51(9)
Ga1—C26	1.952(3)	C26—Ga1—N1	107.24(12)
Ga1—C25	1.957(3)	C25—Ga1—N1	107.65(12)
Ga1—N1	2.039(2)	C27—Ga2—C28	115.64(12)
Ga2—C27	1.988(3)	C27—Ga2—C29	113.44(12)
Ga2—C28	1.990(3)		
Ga2—C29	1.991(3)		
Ga2—N2	2.171(2)		

Estructura cristalina del compuesto

La estructura cristalina del compuesto **BBOGa2** muestra interacciones de tipo CH— π entre el grupo metilo perteneciente al átomo de litio y el anillo bencénico de una molécula adyacente con una distancia de 3.704 Å como se puede ver en la figura 55.

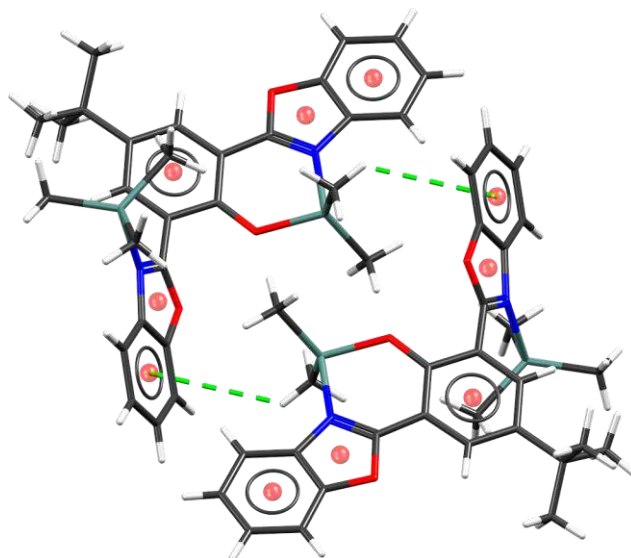
**Figura 55.** Interacciones de tipo CH— π del compuesto **BBOGa2**

Tabla 15. Datos cristalográficos y refinamiento estructural para BBOGa2.	
Formula empírica	$C_{29}H_{34}Ga_2N_2O_3$
Peso molecular	598.02
Temperatura	100(2)
Tamaño de cristal	0.192 x 0.146 x 0.034 mm ³
Longitud de onda	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
Dimensiones de celda unitaria	a=7.9395(5) Å
	b=11.7419(7) Å
	c=16.0469(9) Å
	$\alpha=109.5434(11)^\circ$
	$\beta=100.5615(11)^\circ$
	$\gamma=93.9062(12)^\circ$
Volumen	1372.31(14) Å ³
Z	2
Coefficiente de absorción	1.995 mm ⁻¹
F(000)	616
Intervalo de θ para la colección de datos	1.859 a 26.785°
Datos / restricciones / parámetros	6110 / 0 / 335
Bondad de ajuste en F2	1.059
Índices de R final [<i>I</i> >2sigma(<i>I</i>)]	0.0349, 0.0971
Índices R (todos los datos)	0.0421, 0.1003
Diferencia entre máx y min	0.955 / -0.462

8.4.4 Cálculos Teóricos

Con el objetivo de comprender un poco más acerca de la naturaleza de los enlaces en los compuestos obtenidos **BBOAI** y **BBOGa** se propuso la utilización de cálculos teóricos a nivel DFT utilizando el funcional B3LYP con el conjunto de bases DGDZVP y calculados con el software Gaussian09.⁵⁶ También, se utilizó la teoría de átomos en moléculas (AIM, por sus siglas en inglés Atoms in Molecules) propuesta por Bader, ya que esta teoría caracteriza y determina el tipo de enlace, mediante el uso de puntos críticos, donde si se encuentran localizados junto a las trayectorias de enlace entre átomos, se consideran como una condición suficiente para establecer la existencia de un enlace.⁵⁷

Es importante mencionar que se han descrito cuatro tipos de puntos críticos:

1. (3, +3) que se refieren a puntos críticos de jaula
2. (3, +1) Que indican puntos críticos de anillo
3. (3,-1) Que se encuentran en la trayectoria de una unión química o punto crítico de enlace
4. (3,-3) Que indican la presencia de atractores nucleares

BBOAI

Los puntos críticos obtenidos para los compuestos **BBOAI** son presentados en la figura 56, también se obtuvo un modelo gráfico, las esferas de color anaranjado representan los puntos críticos de enlace y las esferas de color azul representan los puntos críticos de anillo, que fueron calculados con el software Multiwfn versión 3.3.9.⁵⁸

56. M. J. Frisch, G. W. Trucks, Gaussian 09, Gaussian Inc.: Wallingford, CT, USA (2010).

57. R. F. Bader (ed.), Atoms in Molecules. A Quantum Theory, Oxford University Press, Oxford, (1990).

58. T. Lu, F. Chen, Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer, J. Comp. Chem. 33, 80–592 (2012).

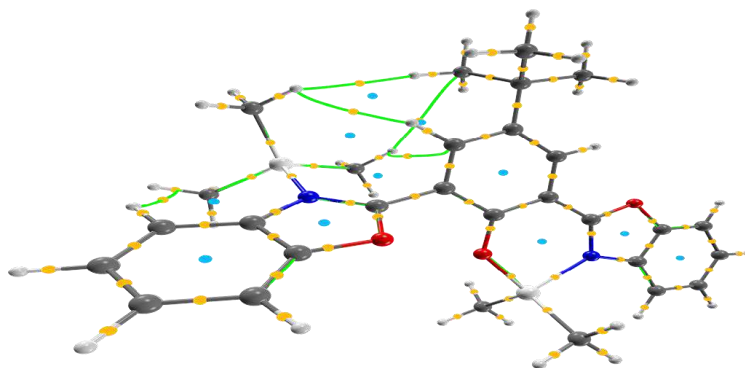


Figura 56. Puntos Críticos en el compuesto **BBOAI**.

En la tabla 16 se presenta los valores de densidad electrónica, laplaciano de densidad electrónica, densidad de energía potencial, así como el parámetro de energía de enlace, obtenidos a través del análisis teórico.

Tabla 16 Valores AIM obtenidos mediante Multiwfn para **BBOAI**.

Parámetro	Densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$	Laplaciano $\nabla^2(\rho)$	$V(\mathbf{r})$	E_B (kcal/mol)
			(kcal/mol)	
A11—C48	0.0830	0.2553	-75.7599	-37.8799
A11—C52	0.0825	0.2543	-75.2062	-37.6031
A11—N1	0.0553	0.2821	-51.9133	-25.9566
A11—O1	0.0732	0.5148	-83.1342	-41.5671
A12—C61	0.0773	0.2377	-68.9691	-34.4846
A12—C65	0.0781	0.2412	-69.8947	-34.9473
A12—C57	0.0773	0.2407	-69.0586	-34.5293
A12—N2	0.0412	0.1956	-34.3898	-17.1949

Del análisis AIM se puede observar que las interacciones para los átomos de nitrógeno y aluminio se encuentra una mayor energía de enlace para el fragmento formado entre los átomos de A11—N1 con un valor de -25.9566 kcal/mol en comparación al enlace formado entre A12—N2 que tiene un valor de -17.1949 kcal/mol.

Otro valor importante a considerar es la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ presente en el punto crítico; se ha reportado en la literatura que valores de $\rho(\mathbf{r})$ mayores a 0.2 ua indican la presencia de un enlace covalente, y menores a 0.1 ua indican la presencia de interacciones de tipo iónico,

enlaces de hidrógeno o de van der Waals. Así que a medida que incrementa el valor de densidad electrónica la naturaleza del enlace se aproxima a la covalencia. Para el enlace A11—N1 se observa un valor de $\rho(\mathbf{r})=0.0553$ ua mientras que para el enlace A12—N2 la $\rho(\mathbf{r})=0.0412$ ua, donde en ambos casos resultaron ser menores a 0.01 indicando una interacción no covalente. El laplaciano de la densidad electrónica $\nabla^2(\rho)$ es la característica de los puntos críticos de enlace, ya que si el valor es negativo indica un enlace covalente mientras que si el valor es positivo indica una interacción de tipo iónico, enlace de hidrógeno o de van del Waals. Para el enlace A11—N1 se obtuvo un valor de 0.2821 mientras que para el enlace A12—N2 se obtuvo un valor de 0.1956 que resultaron ser valores positivos indicando interacciones débiles.

En la tabla 17 se presentan los parámetros geométricos obtenidos experimentalmente y teóricos para realizar su comparación estructural del compuesto, así mismo se puede observar que no existe una variación significativa.

Tabla 17. Parámetros geométricos teóricos y experimentales para **BBOAI**.

Parámetro	Teórico (Å)	Experimental (Å)
A11—C48	1.968	1.9518(19)
A11—C52	1.970	1.953(2)
A11—N	2.010	1.9724(14)
A11—O	1.822	1.7847(12)
A12—C61	1.998	1.9838(17)
A12—C65	1.992	1.9777(17)
A12—C57	1.996	1.9812(17)
A12—N	2.130	2.0590(14)

BBOGa2

Los puntos críticos obtenidos para los compuestos **BBOGa2** son presentados en la figura 57, también se obtuvo un modelo gráfico, las esferas de color anaranjado representan los puntos críticos de enlace y las esferas de color azul representan los puntos críticos de anillo.

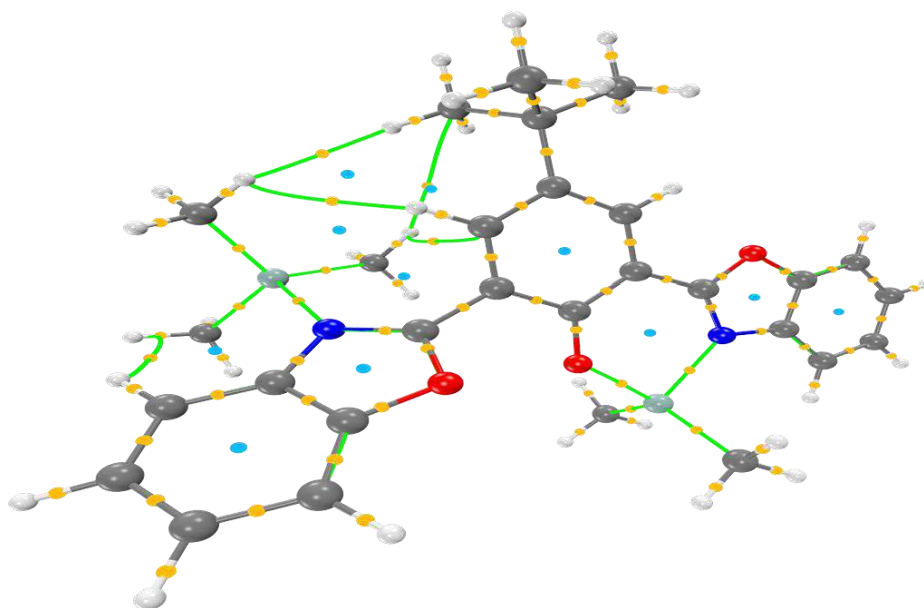


Figura 57. Puntos Críticos en el compuesto **BBOGa2**.

En la tabla 18 se presenta los valores de densidad electrónica, laplaciano de densidad electrónica, densidad de energía potencial, así como el parámetro de energía de enlace, obtenidos a través del análisis teórico.

Donde se puede observar que las interacciones para los átomos de nitrógeno y galio se encuentra una mayor energía de enlace para el fragmento formado entre los átomos de Ga1—N1 con un valor de -35.6463 kcal/mol en comparación al enlace formado entre Ga2—N2 que tiene un valor de -17.8906 kcal/mol.

El valor de densidad electrónica $\rho(r)$ para el fragmento Ga1—N1 presenta un valor de 0.0745ua y el enlace formado por Ga2—N2 muestra un valor de 0.0465ua, que de acuerdo a los criterios mencionados anteriormente corresponden a una interacción débil que puede ser iónica, enlaces de hidrógeno o de van der Waals.

Por otro lado, el valor del Laplaciano de la densidad electrónica presenta un valor de 0.2472 para el enlace Ga1—N1, mientras para el enlace Ga2—N2 se obtuvo el valor de 0.1866 que en este caso resultaron ser valores positivos que indican una interacción débil.

Tabla 18 Valores AIM obtenidos mediante Multiwfn para **BBOGa2**.

Parámetro	Densidad electrónica $\rho(r)$	Laplaciano $\nabla^2(r)$	$V(r)$ (kcal/mol)	E_B (kcal/mol)
Ga1—C49	0.1162	0.1137	-94.6696	-47.3348
Ga1—C53	0.1158	0.1148	-94.3486	-47.1743
Ga1—N1	0.0745	0.2472	-71.2926	-35.6463
Ga1—O1	0.0915	0.3582	-108.5226	-54.2613
Ga2—N2	0.0465	0.1866	-35.7812	-17.8906
Ga2—C59	0.1085	0.1292	-87.7722	-43.8861
Ga2—C63	0.1077	0.1285	-86.6488	-43.3244
Ga2—C67	0.1093	0.1271	-88.3014	-44.1507

En la tabla 19 se presentan los parámetros geométricos obtenidos experimentalmente y teóricos para realizar su comparación estructural del compuesto. Así mismo se puede observar que no existe una variación significativa.

Tabla 19. Parámetros geométricos teóricos y experimentales para **BBOGa2**.

Parámetro	Teórico (Å)	Experimental (Å)
Ga1— C49	1.975	1.952(3)
Ga1—C53	1.976	1.957(3)
Ga1—N	2.085	2.039(2)
Ga1—O1	1.944	1.8978(19)
Ga1—C59	2.006	1.990(3)
Ga2—C63	2.009	1.991(3)
Ga2—C67	2.002	1.988(3)
Ga2—N2	2.278	2.171(2)

8.4.5 Conclusiones

- ✓ La reacción entre las diferentes materias primas de Me_3Al y Me_3Ga hacia el ligante **BBOH** generó compuestos poco solubles por tal motivo fue difícil la obtención de su caracterización en solución, por otro lado, fue posible la obtención de cristales para así poder realizar su estudio en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.
- ✓ Para el compuesto **BBOGa** se lograron aislar dos compuestos donde uno de ellos es un precursor mononuclear del compuesto final que es de tipo binuclear en ambos casos se lograron cristalizar.
- ✓ Las estructuras moleculares obtenidas en estado sólido muestran que los átomos metálicos tienen una geometría tetraédrica distorsionada
- ✓ También se observó que Me_3Al es la materia prima más reactiva ya que bajo las mismas condiciones no se logró obtener la forma mononuclear.
- ✓ Se determinó que entre los átomos de N y Sn hay un contacto electrostático que corresponde a un enlace donador-aceptor que comprende a un enlace no covalente bajo los criterios de la teoría de Bader.

8.5 Parte Experimental

8.5.1 Materiales y reactivos

Para el caso de los compuestos **BBOAl** y **BBOGa** se utilizaron los siguientes materiales y reactivos:

Las materias primas AlMe_3 y GaMe_3 fueron adquiridos a Aldrich y utilizados sin previa purificación se pusieron a reaccionar bajo atmósfera inerte de N_2 y condiciones de tipo Schlenk o de caja de guantes. El material de vidrio utilizado fue secado a 150°C por al menos 24 horas, ensamblado en caliente y enfriado a vacío antes de su uso. Los disolventes utilizados fueron conseguidos de alta pureza y secados en el sistema de purificación de disolventes SPS MBraun y en caso de ser necesario se des-gasificaron para su uso, en el caso del benceno deuterado fue secado con una aleación de K/Na y destilado a presión reducida por diferencia de temperatura utilizando una línea corta Swagelok.

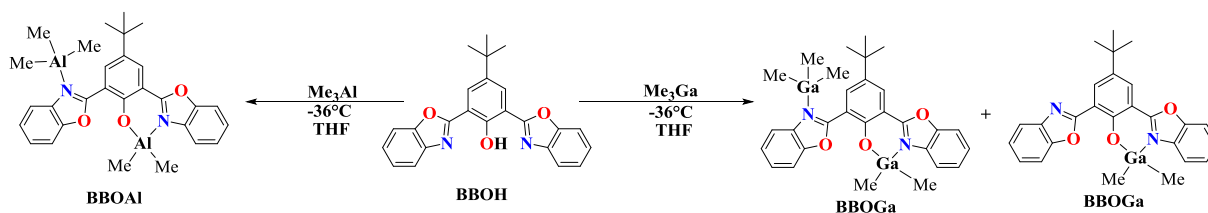
En la caracterización estructural se utilizaron las siguientes equipos y condiciones:

Los espectros de RMN ^1H (300 MHz) y ^{13}C (75 MHz) fueron adquiridos en un equipo RMN Bruker Avance III de 300 MHz a 293 K, usando las señales residuales del disolvente no deuterado como referencia interna. Los puntos de fusión se determinaron en un dispositivo de la marca Büchi modelo B-540.

Los datos cristalográficos fueron obtenidos usando un difractorómetro Bruker Apex-Duo con goniómetro de tres círculos D8, detector APEX II, una microfuelle Incoatec I μ S de molibdeno ($\lambda = 0.71073$) a -173 °C. Las estructuras de los compuestos fueron resueltas con el software ShelXle utilizando métodos directos, y refinadas con ayuda del programa Shelx1.

8.5.2 Procedimiento general para la síntesis de BBOAl y BBOGa

Los compuestos **BBOAl** y **BBOGa** fueron sintetizados bajo las siguientes condiciones mostradas en el esquema 3.



Esquema 4. Ruta de síntesis propuesta para BBOAl, BBOGa1 y BBOGa2.

8.5.3 Procedimiento para la síntesis de BBOAl

Se preparó una solución del ligante 2,6-bis(benzoxazol-2-il)-4-(*t*-butil)fenol (100mg, 0.26mmol) en 15mL de THF dentro de un matraz de tipo Schlenk de 100mL. Se dejó enfriar a -36°C toda la noche. Posteriormente, se le adicionaron 0.08mL (0.83mmol) de Me_3Al dentro de la caja de guantes, después se dejó en agitación por 30 minutos. Terminado este tiempo el matraz Schlenk fue retirado de la caja de guantes y se volvió a dejar en agitación por 2 horas. Al término de este tiempo el disolvente fue evaporado utilizando la línea de vacío obteniendo un sólido amarillento, enseguida se lavó el compuesto con 4 mL de Hexano (2 veces), el producto se colocó nuevamente dentro de la caja de guantes para evitar su

descomposición. Finalmente, el sólido obtenido fue cuantificado obteniendo 104mg con un rendimiento del 78.2%, p.f.:197.8°C.

^1H NMR (300 MHz, Benzene- d_6 , 25°C) δ ppm 8.14 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.94 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H), 7.84 (d, $J = 2.7$ Hz, 1H), 7.32 – 7.23 (m, 1H), 7.08 – 6.74 (m, 6H), 1.30 (s, 10H), -0.19 (s, 9H), -0.20 (s, 11H).

^{13}C NMR (75 MHz, Benzene- d_6 , 25°C) δ ppm 165.98(C11), 164.33(C18), 161.38(C1), 150.57(C12), 148.54(C17), 140.12(C19), 137.44(C4), 137.01(C24), 135.07(C24), 129.24(C5), 126.75(C14), 126.65(C15), 126.62(C22), 125.85(C21), 120.25(C16), 118.80(C20), 116.80(C22), 111.43(C2), 111.39(C6), 110.80(C13), 34.39(C7), 31.28(C-CH₃), -6.37(Al-(CH₃)₂), -8.93(Al-(CH₃)₃).

8.5.4 Procedimiento para la síntesis de BBOGa

Se preparó una solución del ligante 2,6-bis(benzoxazol-2-il)-4-(t-butil)fenol (50 mg, 0.13mmol) en 15mL de THF dentro de un matraz de tipo Schlenk de 100mL después se dejó enfriar a -36°C toda la noche. Posteriormente se le adicionaron 0.04mL (0.39mmol) de Me₃Ga dentro de la caja de guantes, después se dejó en agitación por 30 minutos. Después de este tiempo el matraz Schlenk fue retirado de la caja de guantes y se volvió a dejar en agitación por 2 horas. Al termino de este tiempo el disolvente fue evaporado utilizando la línea de vacío obteniendo un sólido amarillento, enseguida se lavó el compuesto con 4 mL de Hexano, el producto se colocó nuevamente dentro de la caja de guantes para evitar su descomposición. Finalmente, el sólido obtenido fue cuantificado obteniendo 37mg con un

rendimiento del 23.13%, p.f.: 230.9°C, análisis elemental: $C_{29}H_{34}Ga_2N_2O_3$, calculado: C, 58.51; H, 5.73, experimental: C, 58.51; H, 5.91

Capítulo 4 Síntesis y caracterización de complejos de Sn (IV) y Sn(II)

4

Síntesis y caracterización de complejos de Sn (IV) y Sn(II)

9.1 Introducción

El estudio de la química de coordinación de estaño como átomo central ha generado un gran interés principalmente por los números de coordinación diversos que puede alcanzar y por las numerosas geometrías locales que puede adoptar en sus complejos. La gran variedad de geometrías de coordinación del átomo de estaño se debe principalmente a sus estados de oxidación, los cuales pueden ser Sn(II) y Sn(IV). Otro punto importante del cual depende su geometría es la naturaleza del enlace que puede tener, ya se de tipo polar o covalente.⁵⁹

Por otro lado, los átomos de estaño con estado de oxidación (IV) tienden a formar arreglos estructurales más cercanos a la del tetraedro ideal, bipirámide trigonal u octaédrica. Por el contrario, en el caso del estaño con estado de oxidación (II), las geometrías tienden a ser más variadas presentándose de manera regular o irregular debido al par libre de electrones que es estereoquímicamente activo en un gran número de casos. Otro factor importante que puede determinar la geometría es la ocasionada por efectos estéricos debido al uso de ligantes voluminosos, donde estos ligantes pueden ser de tipo organometálico o inorgánico. También se observado que una gran variedad de complejos presenta una mayor estabilidad cuando los ligantes contienen dentro de su estructura por lo menos algún heteroátomo que puede ser oxígeno, azufre y/o nitrógeno principalmente.⁶⁰

En general, existen pocos reportes de complejos moleculares discretos de estaño(II) debido a su baja estabilidad o a su fuerte tendencia a polimerizar. Aun así, los compuestos de estaño(II) no dejan de ser importantes para su investigación y caracterización estructural debido a su importancia en las áreas de bioquímica, microbiológica especialmente en el crecimiento de bacterias.

59. Monica Moya-Cabrera, V. J. a. R. C.-O., Unusual Bonds and Coordination Geometries. In *Tin Chemistry Fundamentals, Frontiers, and Applications* Marcel Gielen, A. D., Keith Pannell and Edward Tiekink, Ed. United Kingdom, **2008**; pp 231-250

60. Mohammadikish, M., Four coordinate tin complexes: Synthesis, characterization, thermodynamic and theoretical calculations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2014**, *117*, 175-180.

9.2 Antecedentes

Los elementos del grupo 14 poseen una gran variedad de comportamientos químicos en comparación a cualquier otro grupo de la tabla periódica, esto conlleva a la generación de diversas áreas de estudio para compuestos que contienen en su estructura átomos de este periodo, donde factores como la variación en los estados de oxidación se ven reflejados en la estabilidad, o su amplia tolerancia para los números de coordinación, los tipos de ligantes que se utilizan y las geometrías de coordinación son el conjunto de propiedades que llaman la atención; un claro ejemplo que involucra estas propiedades es el átomo de estaño.^{61,62}

El átomo de estaño posee dos estados de oxidación que son 2+ y 4+:

El Sn^{4+} usa todos sus electrones de valencia ($5s^25p^2$ para el átomo libre) en el enlace y dependiendo de la hibridación pueden adoptar cierta geometría, una hibridación sp^3 y una geometría tetraédrica. Los complejos con hibridación sp^3d pueden adoptar una geometría trigonal bipyramidal mientras que con hibridación sp^3d^2 se obtiene una geometría octaédrica. Por otro lado, en el estado de oxidación Sn^{2+} normalmente solo se utilizan los electrones de valencia $5p^2$ dejando el par libre de electrones sin compartir. Así, los estanilenos con hibridación sp^3 rápidamente adoptan una geometría piramidal, y si poseen una hibridación sp^3d que fácilmente adquieren una geometría de trigonal bipyramidal en varios casos estas geometrías se encuentran distorsionadas como se puede ver en la figura 58. Dependiendo del estado de oxidación se pueden encontrar una variedad de complejos con un número de coordinación alto, pero también puede formar complejos con número de coordinación bajos perfectamente estables, especialmente en estados de oxidación bajos, en varias ocasiones los ligantes elegidos normalmente deben de estabilizar los complejos formados así que deben de poseer ciertas características como que sean fuertemente electroattractores y voluminosos.^{63,64}

61. J. Parr, 3.7 - Germanium, Tin, and Lead, In *Comprehensive Coordination Chemistry II*, edited by Jon A. McCleverty and Thomas J. Meyer, Pergamon, Oxford, **2003**, Pages 545-608,

62. Abrahams, I.; Demetriou, D. Z.; Vordemvenne, E.; Mustarde, K.; Benoit, D. M. *Polyhedron* **2006**, 25 (4), 996–1002.

63. Wardell, J. L. In *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, **2006**.

64. Davies, A. G. In *Tin Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, **2008**; pp 1–15.

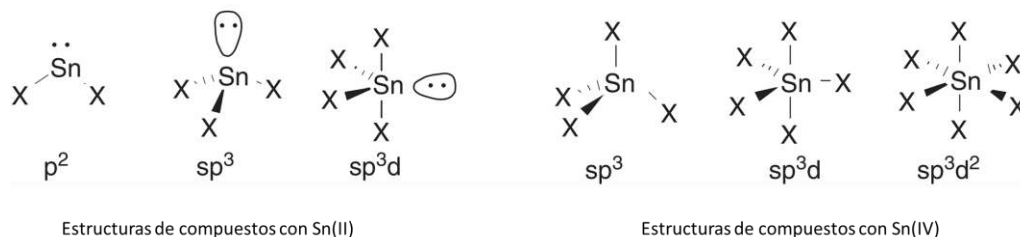


Figura 58. Geometrías propuestas de acuerdo a su hibridación.

Por otro lado, los complejos de estaño presentan actividades interesantes como agentes antitumorales, antibióticos y en tratamientos en enfermedades como Alzheimer.⁶⁵ Así, en el año de 1998 Susperregui *et al.*, utilizaron derivados de 2-mercaptobenzoxazol para coordinarlo hacia estaño y realizar estudios en tratamientos contra el parásito de Trypanosoma que es el causante de la enfermedad del sueño.⁶⁶ Posteriormente en el año 2008 el grupo de trabajo de Park utilizó como ligante 2-(2-hidroxifenil)benzoxazol al cual coordinaron hacia estaño, y al producto obtenido presento propiedades luminiscentes y se utilizó en la fabricación de dispositivos orgánico de emisión de luz (ver figura 59).⁶⁷

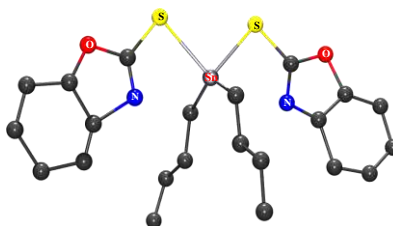


Figura 59. Complejo de estaño obtenido por Susperregui *et.al.*, en el 1998.

9.3 Objetivos

9.3.1 Objetivo general

Estudiar la capacidad coordinante de 2,6-bis(benzoxazol-2-il)-4-(t-butil)fenol potencialmente polidentado mediante su reacción con derivados selectos de estaño.

65 Chen, Z.; Wei, J.; Liu, Y.; Liu, M.; Gu, Y.; Huang, K.; Wang, M.; Liang, H. *Eur. J. Med. Chem.* **2013**, *68*, 454–462.

66. Susperregui, J.; Bayle, M.; Le, J. M. **1998**, *556*, 105–110.

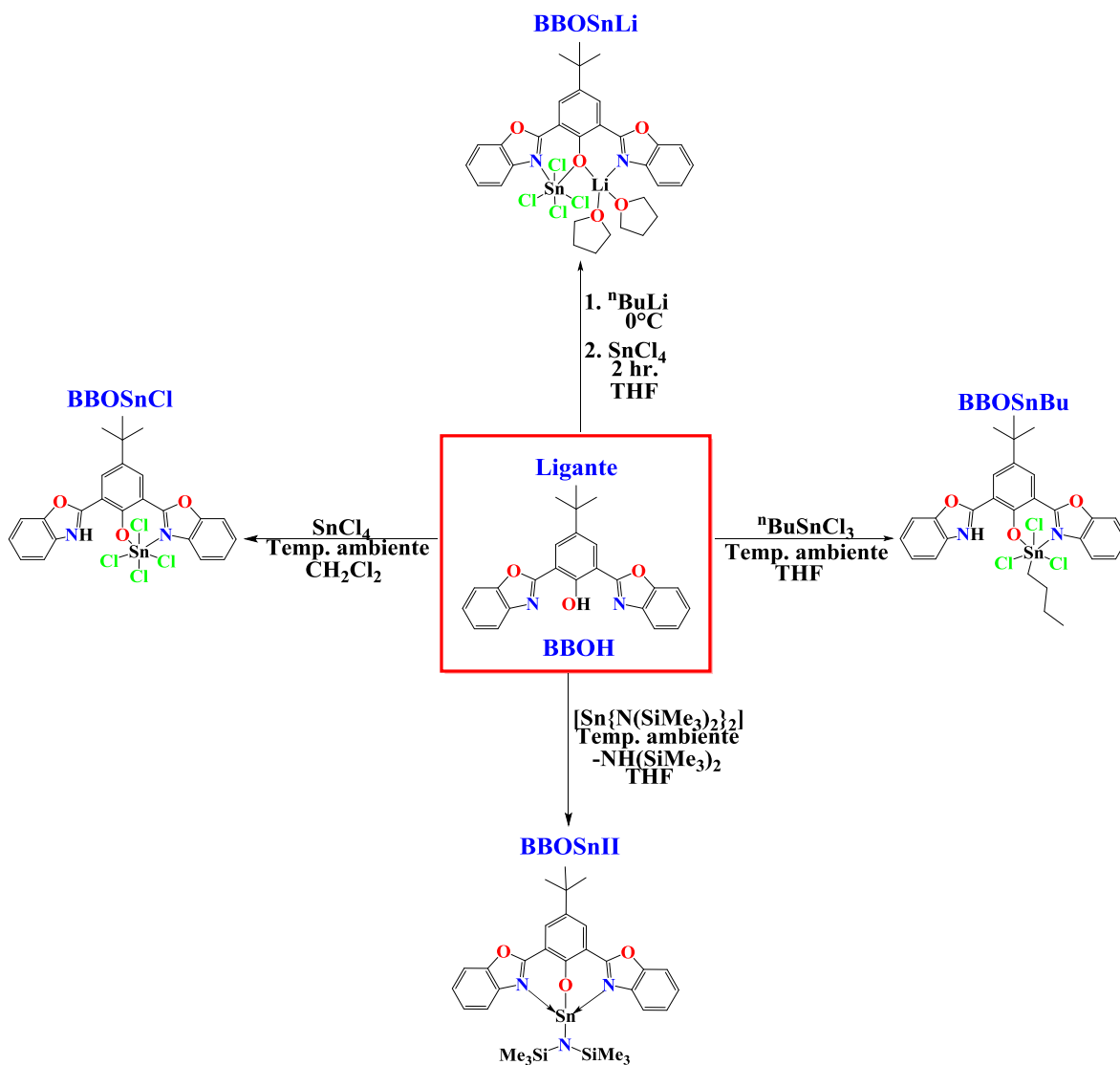
67. Park, J.-K.; Kim, W.-S.; Otgondemberel, G.; Lee, B.-J.; Kim, D.-E.; Kwon, Y.-S. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2008**, *321* (1), 266–270.

9.3.2 Objetivos específicos

- ✓ Llevar a cabo reacciones de coordinación entre el ligante 2,6-bis(benzoxazol-2-il)-4-(t-butil)fenol con derivados de estaño.
- ✓ Analizar los aspectos estructurales de los compuestos obtenidos.
- ✓ Analizar la naturaleza de los enlaces en los compuestos de estaño mediante el uso de técnicas computacionales

9.4 Resultados y discusión

En esta sección se describe la evaluación de la capacidad coordinante del ligante **BBOH** hacia diferentes materias primas de estaño, tales como $[\text{SnCl}_4]$, $[\text{}^n\text{BuSnCl}_3]$ y $[\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ bajo las condiciones descritas en el esquema 5. De estos ensayos se obtuvieron cuatro complejos que fueron etiquetados como **BBOSnCl**, **BBOSnBu**, **BBOSnII** y **BBOSnLi**. Por otro lado, los compuestos obtenidos resultaron ser polvos de color amarillo en la mayoría de los casos fueron poco solubles en disolventes orgánicos, los compuestos **BBOSnII** y **BBOSnLi** fueron guardados dentro de la caja de guantes para evitar su descomposición mientras que **BBOSnCl** y **BBOSnBu** resultaron ser más estables y posteriormente fueron caracterizados por espectroscopía de masas, resonancia magnética nuclear y difracción de rayos X de monocristal.



Esquema 5. Ruta de síntesis utilizada para los compuestos **BBOSnCl**, **BBOBuSn**, **BBOSnII** y **BBOSnLi**.

9.4.1 Espectrometría de masas

Los análisis de los histogramas de masas (figura 60) fueron realizados por el método de impacto electrónico únicamente para el compuesto **BBOSnII**. En el histograma no se observó el cúmulo de picos correspondiente al ion molecular. Sí se observó un cúmulo de picos centrado en 503.04 m/z con la distribución isotópica correcta que indica la pérdida del fragmento N{Si(Me₃)₂}, además de otros fragmentos que fueron generados y que pudieron ser asignados con apoyo de un simulador de distribución isotópica.

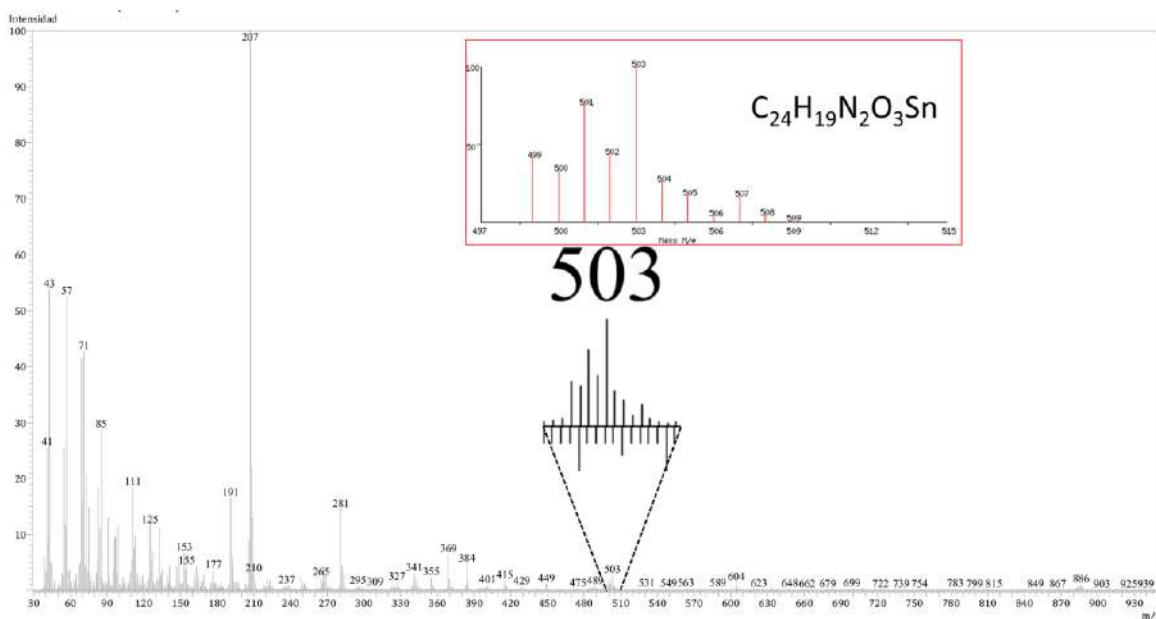


Figura 60. Histograma de fragmentación de **BBOSnII**.

En la figura 61 se representan las estructuras asignadas.

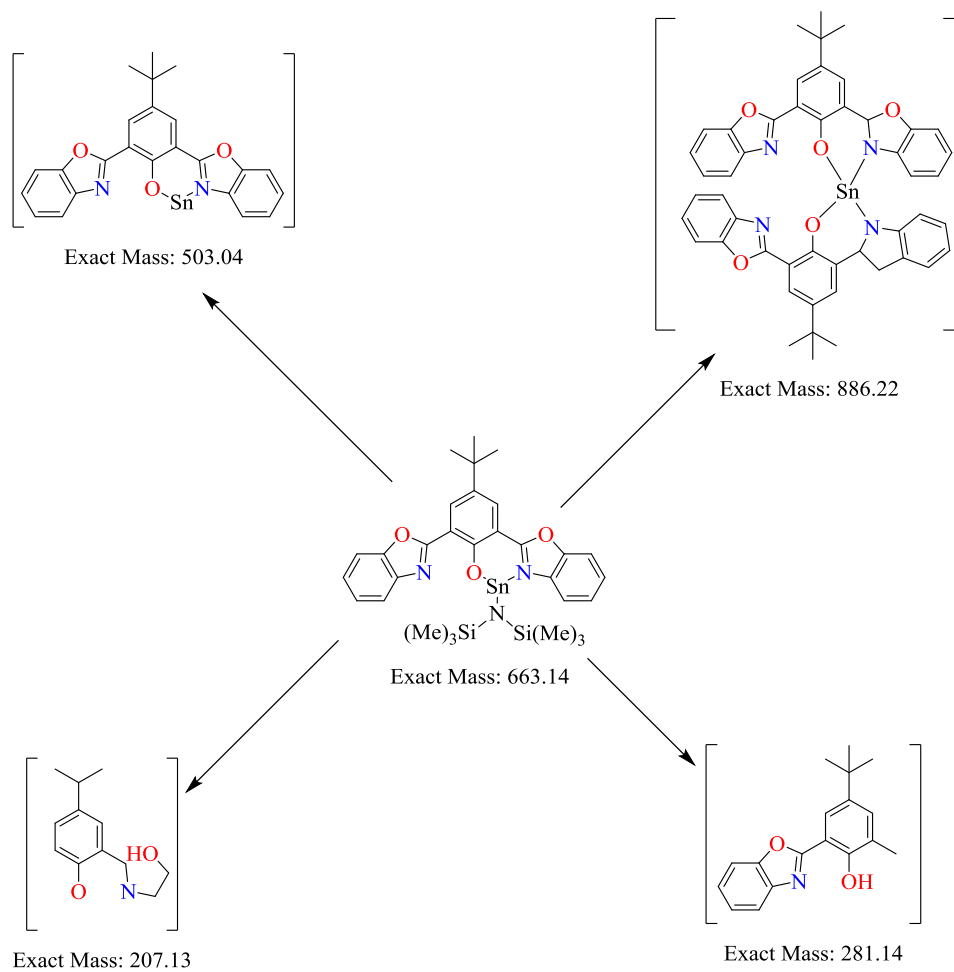


Figura 61. Fragmentaciones para **BBOSnII**.

9.4.2 Caracterización de los compuestos mediante resonancia magnética nuclear

Los compuestos **BBOSnII**, **BBOSnCl**, **BBOSnBu** y **BBOSnLi** fueron caracterizados en solución por resonancia magnética nuclear donde se observan aspectos interesantes de su comportamiento y estabilidad en solución.

BBOSnII

Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H

En el espectro de RMN de ^1H mostrado en la figura 62 para el compuesto **BBOSnII** se puede observar la desaparición del protón del grupo fenólico del ligante. También se identificaron en la zona de protones aromáticos cuatro conjuntos de señales lo que indica un ambiente simétrico. También es importante destacar la desaparición de la señal correspondiente al grupo **OH**, debido al uso de un reactivo muy básico como el anión bis(hexametildisilil)azenuro.

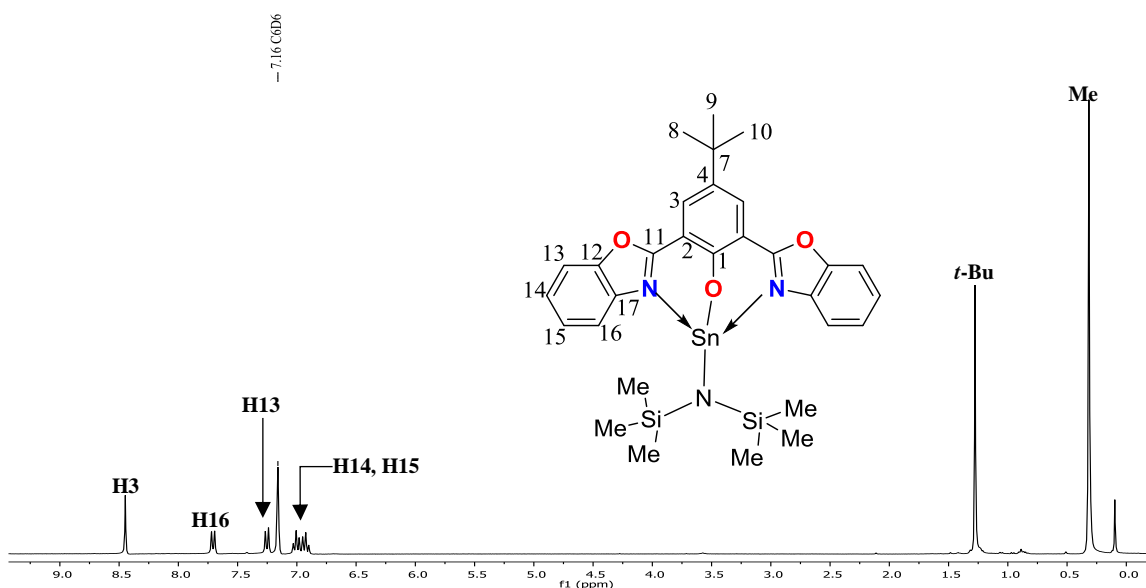


Figura 62. Espectro de RMN de ^1H (300MHz) del compuesto **BBOSnII** en C_6D_6 a 25°C .

Se observa una señal simple que integra para dos protones con desplazamiento químico de 8.45ppm que fue asignada para **H3**, una señal doble que integra para dos protones con un

desplazamiento de 7.71 ppm ($J = 7.8$ Hz) asignada al protón **H16**. Por otro lado, también se puede observar una señal doble que integra para dos protones correspondiente a **H13** en 7.25ppm ($J = 7.9$ Hz) y una señal múltiple que integra para cuatro protones correspondientes a los protones **H14** y **H15** en 6.97 ppm en la región de protones alifáticos se observa una señal simple en 1.28ppm se observa una señal simple que integra para nueve protones asignada al grupo *tert*-butil y una señal simple en 0.32ppm que integra para dieciocho protones asignada a los CH₃ del TMS.

Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ¹³C

En la figura 63 se presenta el espectro de ¹³C del compuesto **BBOSnII** donde se pueden observar once señales en la región de carbonos aromáticos, tal y como se esperaría para un sistema simétrico. La señal en 163.62ppm es asignada al carbono **C11** y otra señal en 162.82ppm es asignada al átomo de carbono **C1**, mientras en la zona de carbonos alifáticos se observa una señal en 34.22 ppm y 31.34 ppm, correspondientes al grupo *t*-Bu por otro lado, se observa una señal en 5.85ppm correspondiente a los grupos **CH₃** unido al átomo de silicio

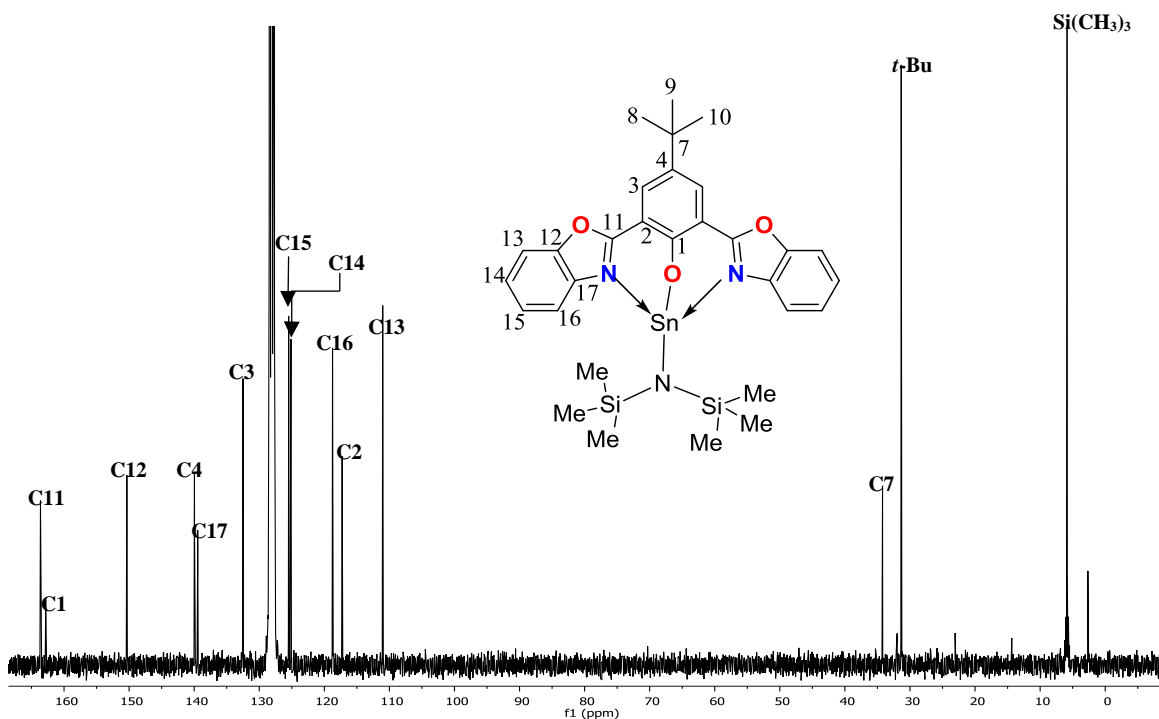


Figura 63. Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (75MHz) del compuesto **BBOSnII** en C_6D_6 a 25°C .

Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ^{119}Sn

En la figura 64 se presenta el espectro de RMN de ^{119}Sn obtenido y donde se observa una señal simple en -615.61 ppm con esto se confirma la formación de un único compuesto de estaño.

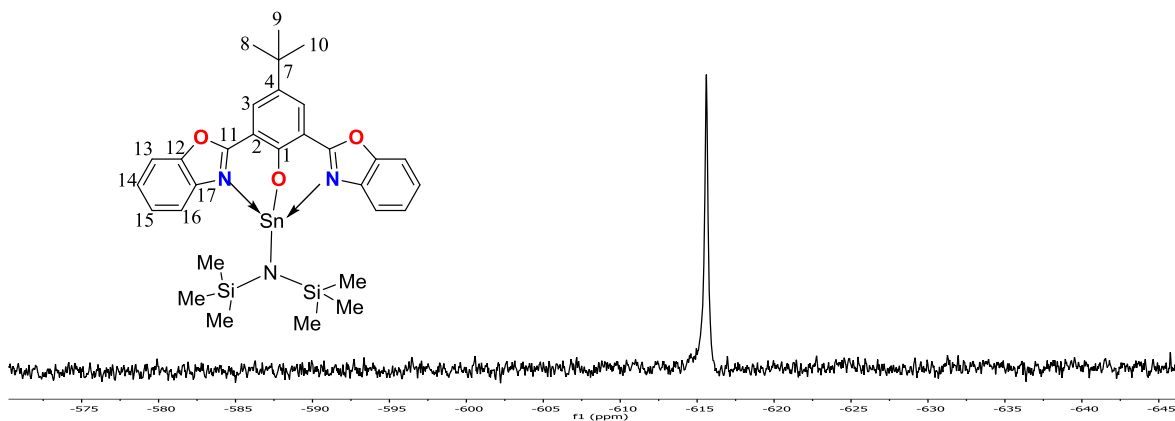


Figura 64. Espectro de RMN de ^{119}Sn (149 MHz) del compuesto **BBOSnII** en C_6D_6 a 25°C .

BBOSnCl

Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H

En el espectro de resonancia magnética nuclear de ^1H mostrado en la figura 65 se observan seis conjuntos de señales en la región de protones aromáticos, lo que indica la formación del complejo ya que el plano de simetría de **BBOH** ha desaparecido, así mismo a frecuencias altas se observa una señal simple en 14.74ppm que integra para un protón que fue asignada al grupo **NH** correspondiente a uno de los anillos de cinco miembros, también es importantes destacar la desaparición de la señal simple en 12.73ppm correspondiente al grupo **OH**, por otro lado, se observa una señal múltiple que integra para un protón en 8.86ppm y que fue asignada a **H16**, en 8.58ppm se observa una señal doble que integra para un protón y que fue asignada a **H5**, en 8.39ppm se observa una señal doble que integra para un protón y que se le

asignó a **H3**. Para el protón aromático **H15** se observa una señal múltiple en 7.93ppm que integra para un protón, y para la señal múltiple que integra para un protón en 7.89ppm fue asignada a **H22**. Los protones aromáticos **H13**, **H20** y **H23** fueron asignados a la señal múltiple que integra para tres protones localizada en 7.73ppm, y para **H14** y **H21** fueron asignados a la señal múltiple que integra para dos protones con desplazamiento de 7.58ppm, mientras que a frecuencias bajas se observa una señal simple que integra para nueve protones y desplazamiento de 1.50ppm correspondiente al grupo *t*-butilo.

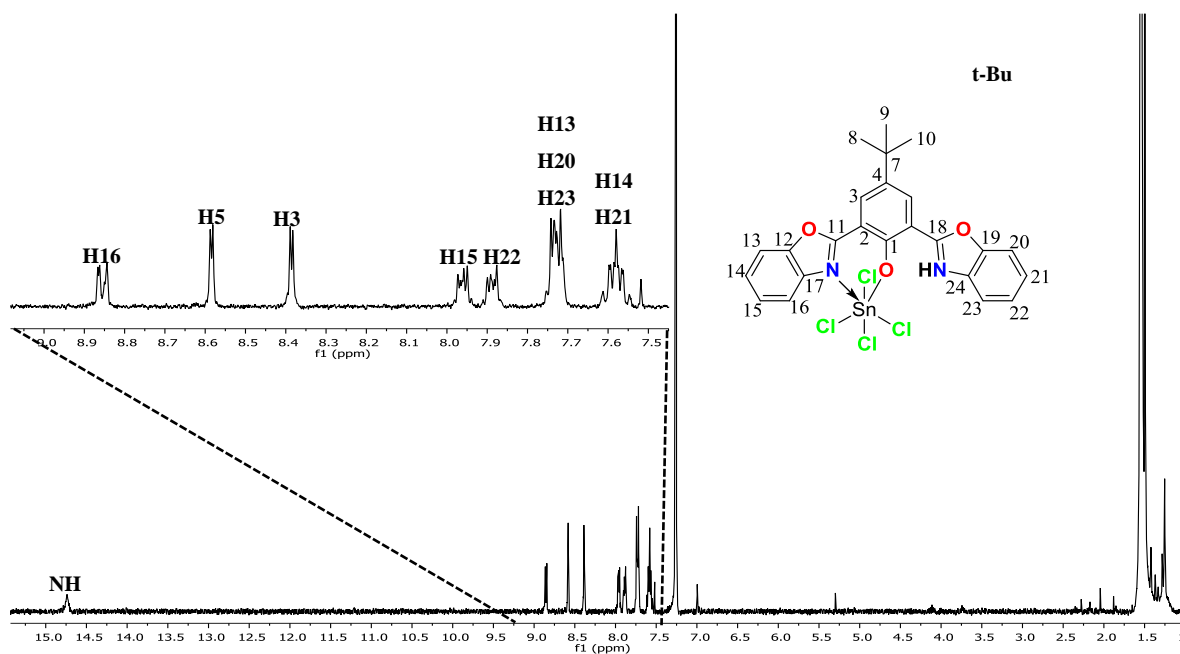


Figura 65. Espectro de RMN de ^1H (400MHz) del compuesto **BBOSnCl** en CDCl_3 a 25°C .

BBOSnBu

Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H

En el espectro de RMN de ^1H del compuesto **BBOSnBu** (ver figura 66), se presenta a frecuencias altas una señal simple que integra para un protón en 15.29ppm correspondiente al grupo **NH** perteneciente al anillo de cinco miembros. En la región de protones aromáticos se observan tres conjuntos de señales anchas y una señal múltiple en 7.98ppm que integra para dos protones que fue asignada a los protones **H15** y **H22**; en 8.55ppm se observa una señal simple que integra para un protón y que fue asignada a **H3**, se observa una señal simple

que integra para un protón con desplazamiento de 8.37ppm asignada a **H5**, debido al ensanchamiento de la señal en 7.54ppm no fue posible asignar el resto de las señales de la región aromática. A frecuencias bajas se observa una señal múltiple en 2.32ppm que integra para dos protones asignada a **H24**, en 2.05ppm se observa una señal múltiple que integra para dos protones asignada a **H25**, en 1.48ppm se observa una señal simple que integra para nueve protones correspondientes al grupo *t*-butilo.

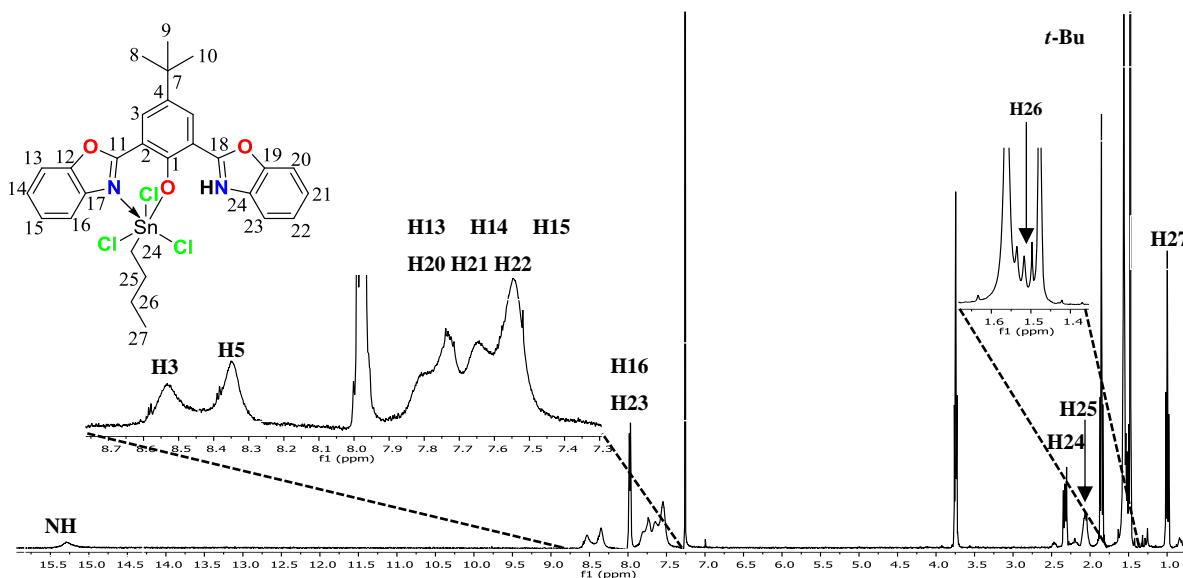


Figura 66. Espectro de RMN de ^1H (400MHz) del compuesto **BBOSnBu** en CDCl_3 a 25°C .

BBOSnLi

Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H

En el espectro de resonancia magnética nuclear de ^1H del compuesto **BBOSnLi** (figura 67), se pueden distinguir cinco conjuntos de señales en la región de protones aromáticos que pertenecen al complejo obtenido, en 8.30 ppm se puede observar una señal simple que integra para dos protones y es perteneciente a los protones **H3** y **H5**, mientras que en 7.08ppm se puede ver una señal doble que integra para dos protones asignada a **H16** y **H23** ($J=8.2\text{Hz}$). También se puede observar una señal doble que integra para dos protones con desplazamiento químico de 6.80ppm que fue asignada a **H15** y **H21** ($J=7.8\text{Hz}$), una señal múltiple que integra para dos protones en 6.66ppm y que fue asignada a los protones **H13** y **H20**, y por último se

observa una señal múltiple que integra para dos protones en 6.13ppm y que fue asignada a los protones **H14** y **H21**, por otro lado se observa una señal en 1.66 ppm que integra para nueve protones y que corresponde al grupo *t*-butilo, así mismo se observan señales correspondientes a **THF** remanente.

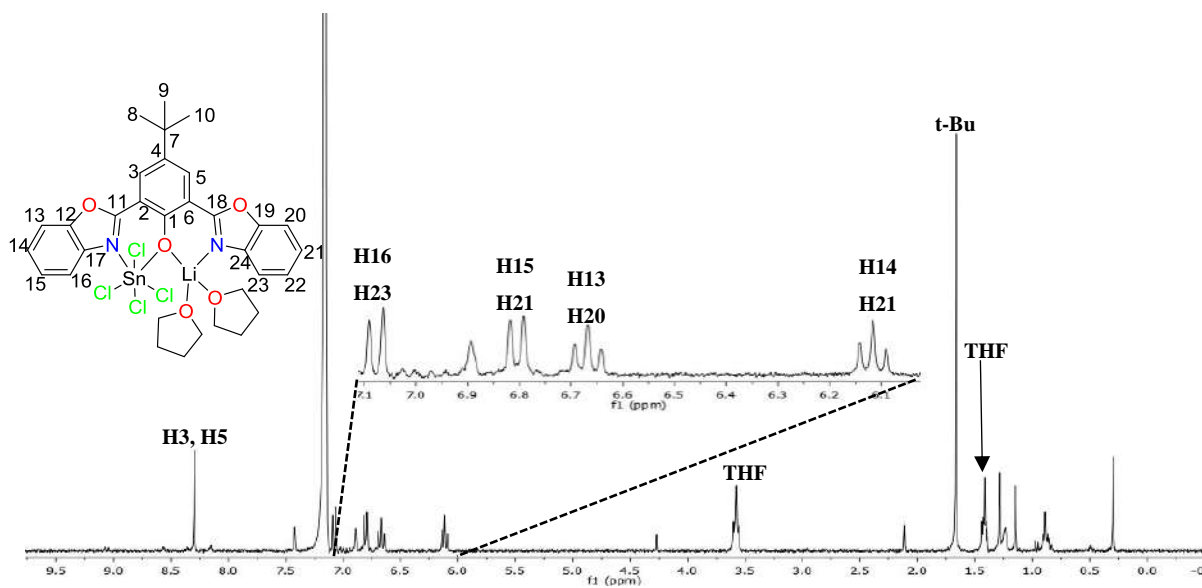


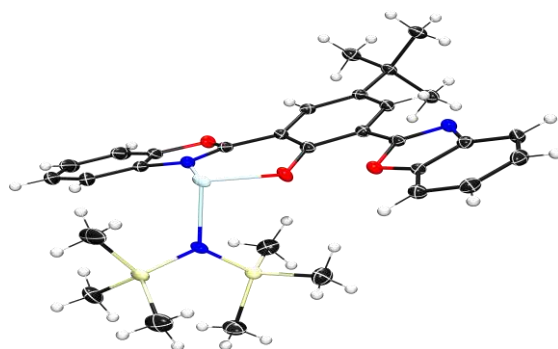
Figura 67. Espectro de RMN de 1H (300MHz) del compuesto **BBOSnLi** en C_6D_6 a 25°C.

9.4.3 Difracción de rayos X de Monocristal

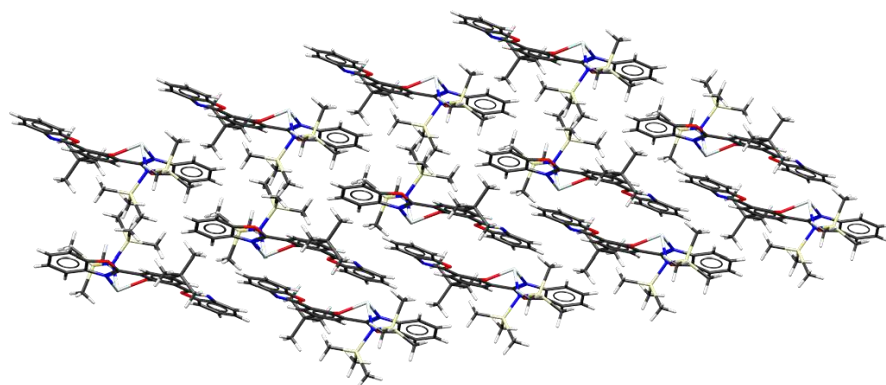
Se consiguieron obtener cristales apropiados de los compuestos **BBOSnII**, **BBOSnCl**, **BBOSnBu** y **BBOSnLi** para realizar su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal. A continuación, se describen y analizan las estructuras moleculares y cristalinas de estos compuestos.

BBOSnII

Para el compuesto **BBOSnII** se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. a partir de la evaporación lenta de CHCl_3 , en forma de prismas de color amarillo y con esto se logró la obtención de la estructura molecular y cristalina del compuesto (figura 68).



a) Estructura molecular



b) Estructura cristalina

Figura 68. Estructura molecular y cristalina del compuesto **BBOSnII**.

Estructura molecular del compuesto

La obtención de cristales del compuesto **BBOSnII** fue mediante de la evaporación lenta de tolueno dentro de la caja de guantes, y se presenta la estructura obtenida en la figura 69.

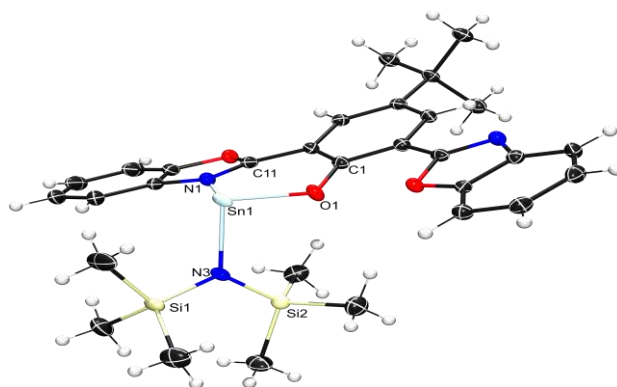


Figura 69. Diagrama ORTEP con elipsoides al 50% del compuesto **BBOSnII**.

El compuesto cristalizó en un sistema triclínico en el grupo espacial $P-1$. En la estructura molecular del complejo **BBOSnII** se observa que **BBOH** se comporta como un ligante bidentado, donde la formación de uno de los dos enlaces dirigidos hacia el centro metálico es mediante el átomo de nitrógeno de uno de los benzoxazoles (Sn1—N1) con una distancia de 2.3316(15) Å, así mismo para la suma de radios covalentes se obtuvo un valor de $[\sum r_{cov}(\text{Sn}, \text{N}) = 2.16\text{Å}]$, mientras el otro enlace formado es mediante el átomo de oxígeno del grupo fenólico (Sn1—O1) con una distancia de 2.0775(12) Å, y su respectiva suma de radios covalentes dio un valor de $[\sum r_{cov}(\text{Sn}, \text{O}) = 2.14\text{Å}]$. Así mismo se encontró que el ángulo de mordida entre O1—Sn1—N1 es de 78.48(5) °; en la tabla 20 se encuentran recopiladas otras distancias y ángulos presentes en la estructura.

Tabla 20. Valores de distancias (Å) y Ángulos de enlace (°) para **BBOSnII**

Parámetro	Distancia (Å)	Parámetro	Ángulo (°)
Sn1—O1	2.0775(12)	O1—Sn1—N3	93.13(5)
Sn1—N3	2.1157(14)	O1—Sn1—N1	78.48(5)
Sn1—N1	2.3316(15)	N3—Sn1—N1	94.17(5)
		C1—O1—Sn1	132.22(11)
		C11—N1—Sn1	124.75(11)

C17—N1—Sn1	129.42(12)
Si1—N3—Sn1	113.80(7)

Debido al par libre de electrones del átomo de Sn(II) la geometría adoptada por el centro metálico en estado sólido es piramidal distorsionada con base triangular.

Estructura cristalina del compuesto

En la celda unitaria del compuesto **BBOSnII** (figura 70) se observa una interacción de tipo CH- π entre los CH del grupo *terc*-butilo y el anillo bencílico del benzoxazol de la molécula cercana a lo largo del eje c con una distancia de 3.784 Å

Por otro lado, también se observan interacciones de tipo CH- π entre los anillos oxálicos de los benzoxazoles y un CH de los anillos bencílicos de los benzoxazoles perteneciente a la molécula cercana con una distancia de 3.122 Å. Se observa otra interacción entre los átomos de nitrógeno y los átomos metálicos de estaño con una distancia de 3.544 Å

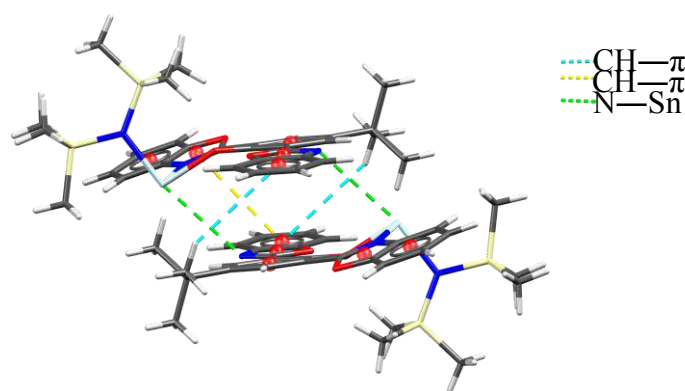


Figura 70. Interacciones presentes en la estructura cristalina de **BBOSnII**.

Tabla 21. Datos cristalinos y refinamiento estructural para BBOSnII.	
Formula empírica	C ₃₀ H ₃₇ N ₃ O ₃ Si ₂ Sn
Peso molecular	662.49
Temperatura	100(2) K
Tamaño de cristal	0.203 x 0.182 x 0.173 mm ³
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1
Dimensiones de celda unitaria	a = 9.6291(3) Å
	b = 12.3418(4) Å
	c = 13.2296(4) Å
	α = 86.4114(6)°.
	β = 80.3824(6)°.
Volumen	γ = 86.4712(6)°.
	1544.99(8) Å ³
Z	2
Coefficiente de absorción	0.939 mm ⁻¹
F(000)	680
Intervalo de θ para la colección de datos	2.148 a 27.443°.
Completitud para θ = 25.242°	99.9 %
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados enF ²
Datos / restricciones / parámetros	7061 / 0 / 361
Bondad de ajuste en F ²	1.042
Índices de R final [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0231, wR2 = 0.0547
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0255, wR2 = 0.0559
Diferencia entre máx y min	0.536 y -0.477 e.Å ⁻³

BBOSnCl

Para el compuesto **BBOSnCl** se obtuvieron cristales adecuados mediante la evaporación lenta de CHCl_3 . La estructura molecular y cristalina de este compuesto fue obtenida mediante difracción de rayos X de monocristal (ver figura 71).

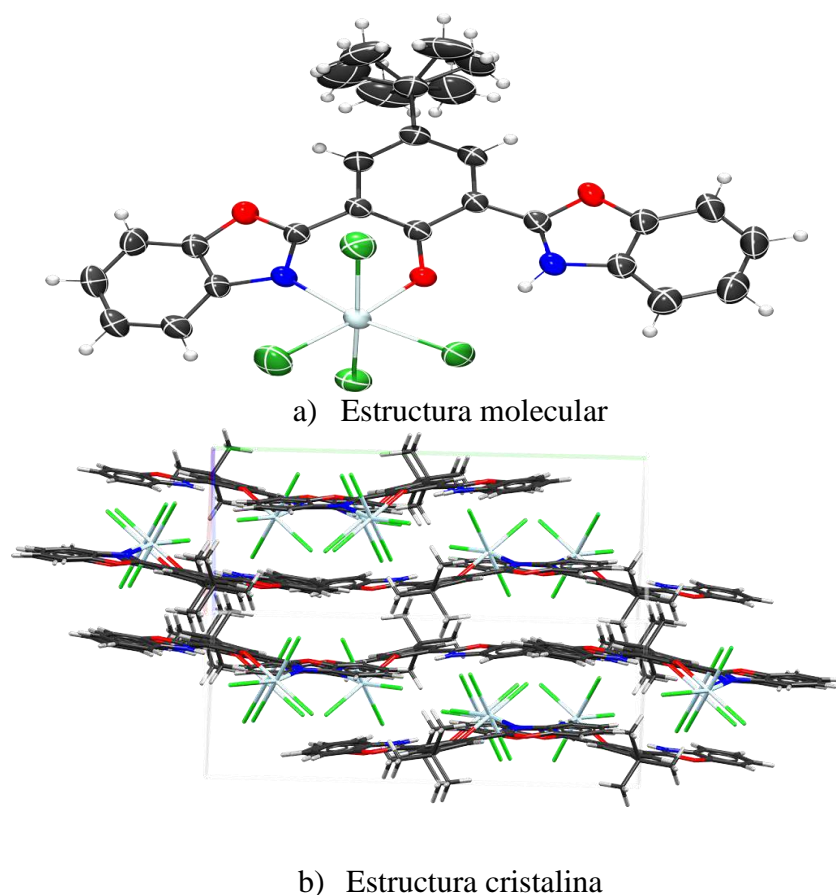


Figura 71. Estructura molecular y cristalina del compuesto **BBOSnCl**.

Estructura molecular del compuesto

El compuesto cristalizó en un sistema monoclinico en el grupo espacial $P2_1/n$, el cual presenta desorden de dos posiciones en el grupo ***t*-Bu**. En la estructura molecular del complejo **BBOSnCl** (figura 72) se observa que **BBOH** se comparte como un ligante bidentado, donde la formación de uno de estos enlaces hacia el centro metálico es mediante el átomo de nitrógeno de uno de los benzoxazoles (Sn1—N1) con una distancia de 2.2417(19) Å, esta distancia es próxima a la suma de los radios covalentes de los átomos de Sn y N

$[\sum r_{cov}(\text{Sn}, \text{N}) = 2.16 \text{ \AA}]$, lo cual permite intuir que la interacción Sn—N es fuerte, mientras el otro enlace es formado por un átomo de oxígeno del grupo fenólico (Sn1—O1) con una distancia de 2.0896(16) Å, en tanto que la suma de los radios covalentes para Sn—O es de $[\sum r_{cov}(\text{Sn}, \text{O}) = 2.14 \text{ \AA}]$. Por otro lado, la distancia promedio para los átomos de cloro es de 2.39015 Å, y la suma de los radios covalentes es de $[\sum r_{cov}(\text{Sn}, \text{Cl}) = 2.4 \text{ \AA}]$. Así mismo se encontró que el ángulo de mordida entre O1—Sn1—N1 es de 81.18(7) °.

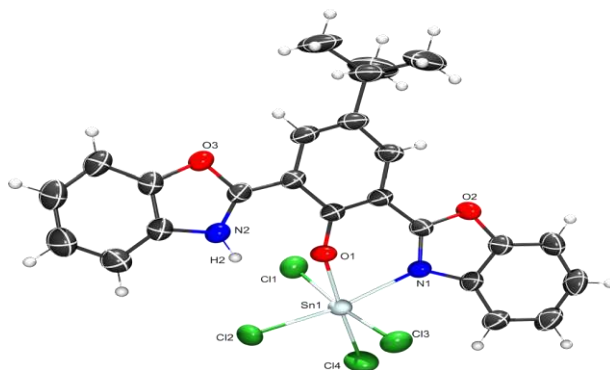


Figura 72. Diagrama ORTEP con elipsoides al 50% del compuesto **BBOSnCl**.

La geometría local entorno al átomo metálico es descrita como octaédrica distorsionada ya que como se puede observar en la figura 72 los átomos de cloro de la materia de SnCl₄ aún se encuentran presentes. Por otro lado, es importante mencionar que señalar que el nitrógeno N2 se mantiene enlazado a un átomo de hidrógeno H2 con una distancia de 0.8600 Å. En tabla 12 se presentan las distancias y ángulos más importantes para el compuesto.

Tabla 22. Valores de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para **BBOSnCl**

Parámetro	Longitud (Å)	Parámetro	Angulo (°)
Sn1—O1	2.0896(16)	O1—Sn1—N1	81.18(7)
Sn1—N1	2.2417(19)	O1—Sn1—Cl2	84.78(5)
Sn1—Cl4	2.3671(8)	O1—Sn1—Cl3	89.97(5)
Sn1—Cl3	2.3857(8)	O1—Sn1—Cl4	175.01(5)
Sn1—Cl2	2.3939(6)	N1—Sn1—Cl1	87.87(6)
Sn1—Cl1	2.4139(7)	N1—Sn1—Cl2	165.88(5)
		N1—Sn1—Cl3	86.19(6)
		N1—Sn1—Cl4	94.89(5)

Estructura cristalina del compuesto

En la estructura cristalina de **BBOSnCl** (figura 73) se observan interacciones de tipo halógeno-halógeno; también se observa una interacción de tipo CH-halógeno entre el átomo de cloro y un átomo de hidrógeno del anillo bencénico de una molécula adyacente.

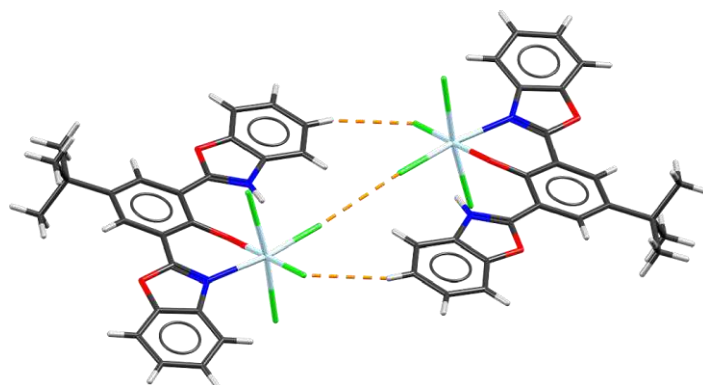


Figura 73. Interacciones del átomo de cloro presentes en el compuesto **BBOSnCl**.

También se pueden observar en la estructura cristalina de **BBOSnCl** (figura 74) interacciones de tipo CH— π entre uno de los CH₃ del grupo *t*-butilo del grupo fenólico con el anillo bencénico de uno de los benzoxazoles de una molécula cercana con una distancia de 3.063 Å, también se observa un contacto entre los átomos de hidrógeno del grupo *t*-butilo con una distancia de 2.341 Å.

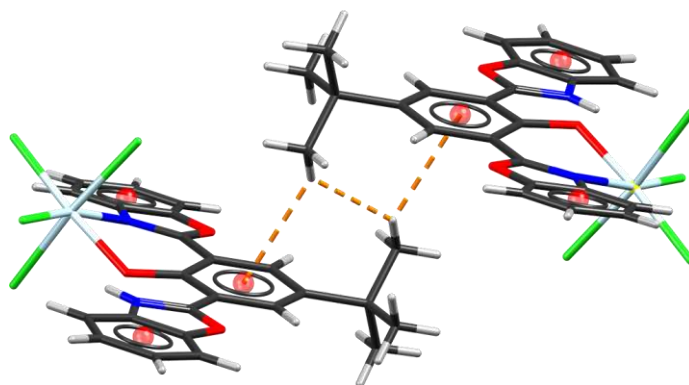


Figura 74. Interacciones del grupo *t*-butilo presentes en el compuesto **BBOSnCl**

Tabla 23. Datos cristalinos y refinamiento estructural para BBOSnCl.	
Formula empírica	$C_{24}H_0Cl_4N_2O_3Sn$
Peso molecular	644.91
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
Dimensiones de celda unitaria	$a = 11.5121(4)$ Å
	$b = 19.5255(5)$ Å
	$c = 11.5917(4)$ Å
	$\beta = 100.428(3)^\circ$.
Volumen	$2562.54(14)$ Å ³
Z	4
Coefficiente de absorción	1.443 mm^{-1}
F(000)	1280
Intervalo de θ para la colección de datos	2.946 a 29.699°.
Completitud para $\theta = 25.242^\circ$	99.8 %
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados en F^2
Datos / restricciones / parámetros	6993 / 87 / 335
Bondad de ajuste en F^2	1.066
Índices de R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0312, wR2 = 0.0703$
Índices R (todos los datos)	$R1 = 0.0466, wR2 = 0.0787$
Diferencia entre máx y min	0.494 y -0.510 e.Å^{-3}

BBOSnBu

Para el compuesto **BBOSnBu** se obtuvieron cristales coloridos en forma de prismas mediante de la evaporación lenta de CHCl_3 , estos resultaron ser adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal obteniendo así su estructura molecular y cristalina como se puede observar en la figura 75.

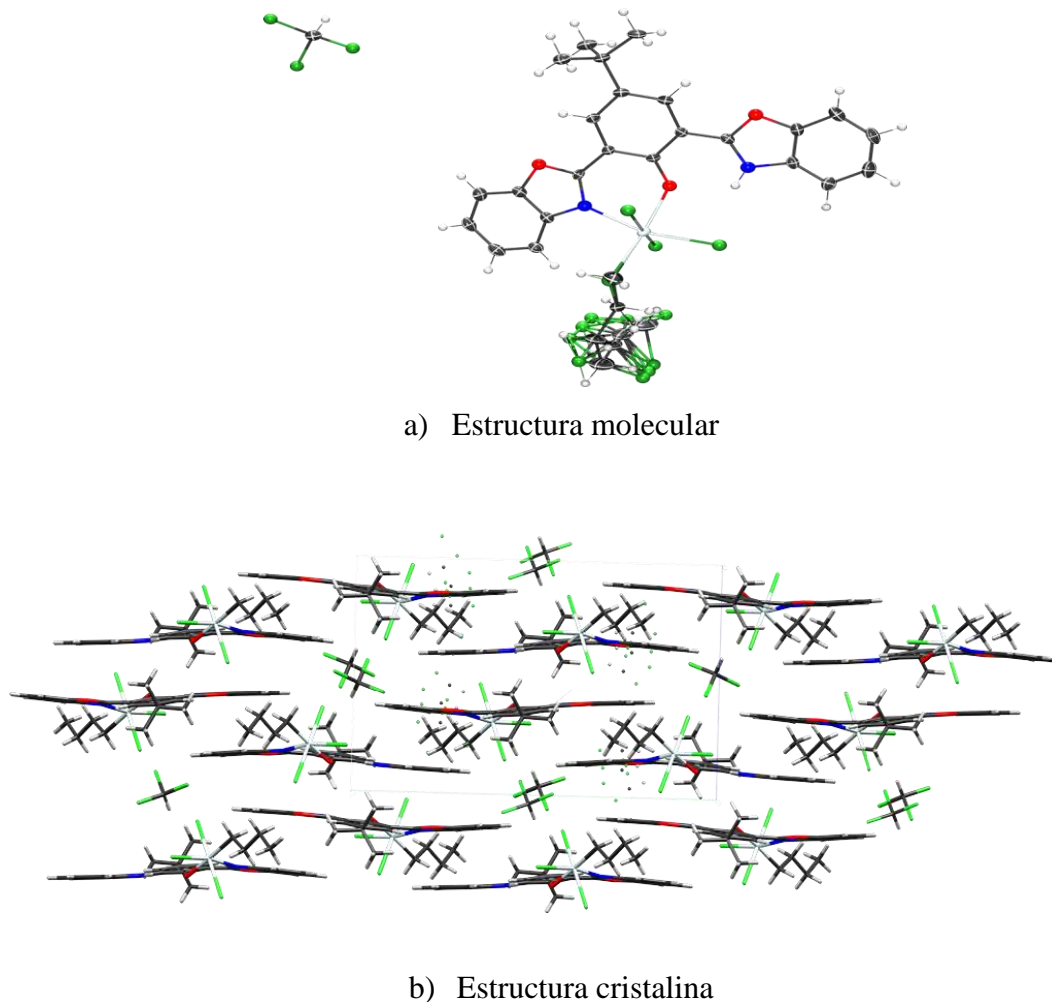


Figura 75. Estructura molecular y cristalina del compuesto **BBOSnBu**.

Estructura molecular del compuesto BBOSnBu

El compuesto cristalizó en un sistema monoclinico en el grupo espacial $P2_1/c$, donde se pueden observar dos moléculas independientes en la misma celda; en un caso se tiene un complejo con un grupo butilo y en el otro se tiene un átomo de cloro.

Para el compuesto que contiene la cadena de butilo en la posición axial con respecto al átomo de oxígeno del grupo fenilo, que se representa en la figura 76, donde se puede observar una molécula de cloroformo de solvatación.

También se observa que el compuesto **BBOH** (figura 76) se comporta como un ligante bidentado; esta coordinación se logra mediante el átomo de nitrógeno y estaño (N1—Sn1) con una distancia de 2.258(3) Å, parecida a la suma de radios covalente con una distancia de $[\sum r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{N}) = 2.16\text{Å}]$. Por otro lado, existe la formación de un enlace entre el átomo de oxígeno del grupo fenólico y el átomo metálico de estaño con una distancia de 2.089(2) $[\sum r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{O}) = 2.14\text{Å}]$, también existe un enlace entre el átomo de cloro y el centro metálico de estaño con una distancia promedio de 2.3988 Å, comparable a la distancia obtenida mediante la suma de radios covalentes de Sn y Cl $[\sum r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{Cl}) = 2.4\text{Å}]$. La geometría entorno al centro metálico es de octaédrica distorsionada.

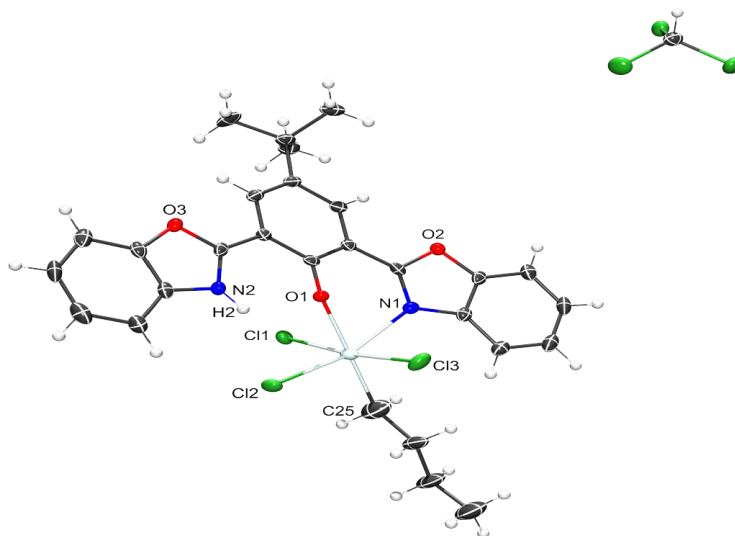


Figura 76. Diagrama ORTEP con elipsoides al 50% del compuesto **BBOSnBu**.

Para el segundo compuesto obtenido que es **BBOSnCl** (figura 77) que presenta al átomo de cloro en posición axial con respecto al átomo de oxígeno del grupo fenilo, se observan dos moléculas de cloroformo de solvatación en donde una de ellas presenta desorden. Por otro lado, también se observa que **BBOH** se comporta como un ligante bidentado al coordinarse mediante un átomo de oxígeno **O1** del grupo fenólico hacia el átomo metálico de estaño **Sn1** y un enlace por parte del átomo de nitrógeno **N1** hacia estaño **Sn1**.

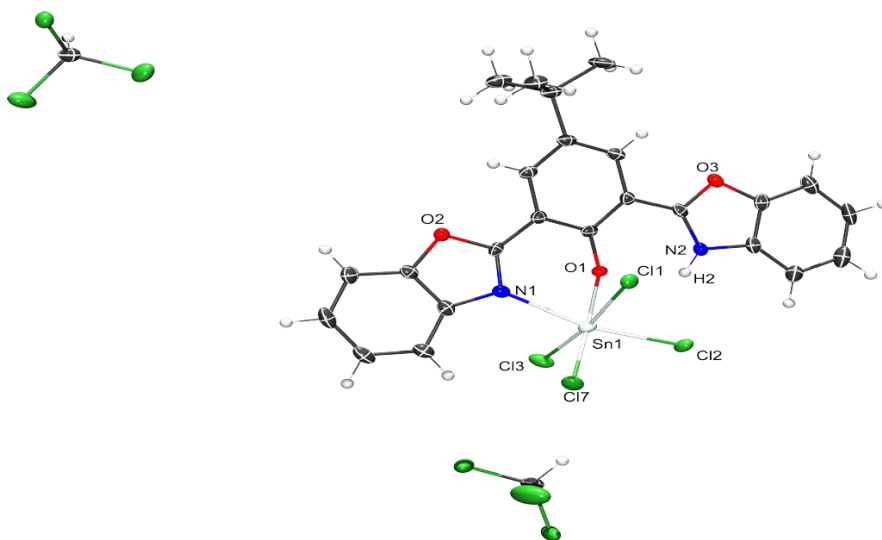


Figura 77. Diagrama ORTEP con elipsoides al 50% del compuesto **BBOSnCl**.

En la tabla 24 se presentan las distancias y ángulos más representativos para los compuestos obtenidos.

Tabla 24. Valores de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para **BBOSnBu**.

Parámetro	Distancia (Å)	Parámetro	Ángulo (°)
Sn1—O1	2.089(2)	O1—Sn1—N1	79.03(9)
Sn1—C25	2.140(16)	O1—Sn1—Cl7	172.58(11)
Sn1—N1	2.258(3)	N1—Sn1—Cl7	97.33(14)
Sn1—Cl7	2.307(3)	O1—Sn1—Cl3	89.75(6)
Sn1—Cl3	2.3948(9)	C25—Sn1—Cl3	94.7(6)
Sn1—Cl2	2.4356(8)	N1—Sn1—Cl3	85.82(7)
Sn1—Cl1	2.4579(8)	N1—Sn1—Cl1	88.52(7)
		O1—Sn1—C25	174.6(6)

Estructura cristalina del compuesto

La estructura cristalina del compuesto **BBOSnBu** presenta diversas interacciones de tipo CH—halógeno y halógeno—halógeno, que se deben a la presencia de moléculas de cloroformo y que ayudan a la estabilidad de la estructura cristalina. Como se puede observar en la figura 78 dos átomos de cloro enlazados al átomo metálico de estaño interaccionan con un átomo de hidrógeno de una molécula adyacente de cloroformo, así mismo un átomo de cloro de la molécula de cloroformo interacciona con otro átomo de cloro de una molécula cercana de **BBOSnBu**. Por otro lado, también se observa una interacción entre el protón unido al átomo de nitrógeno perteneciente al anillo de cinco miembros con un átomo de cloro unido al átomo de estaño

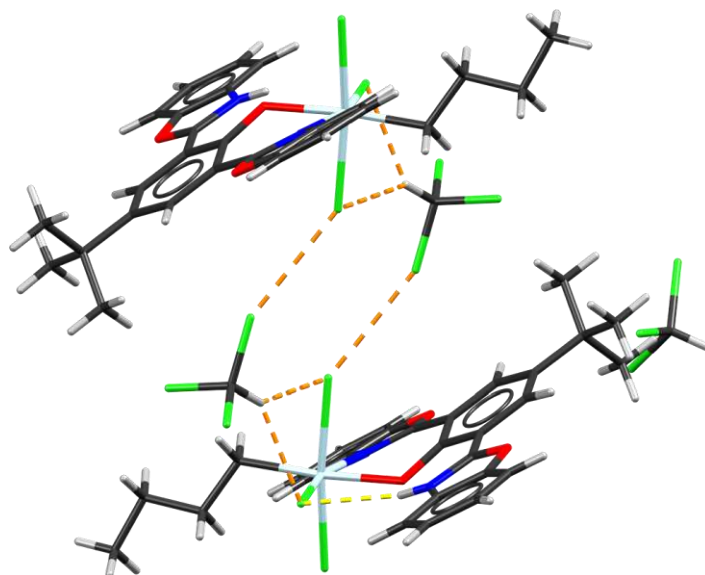
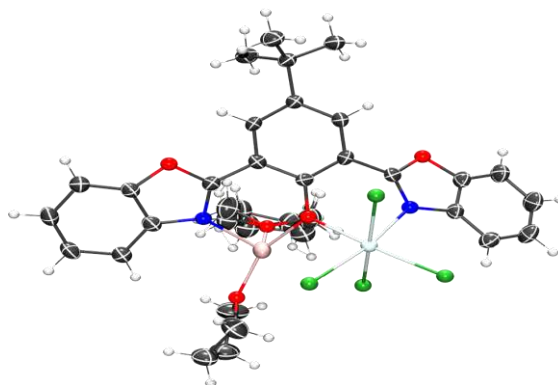


Figura 78. Interacciones encontradas en la celda cristalino del compuesto **BBOSnBu**.

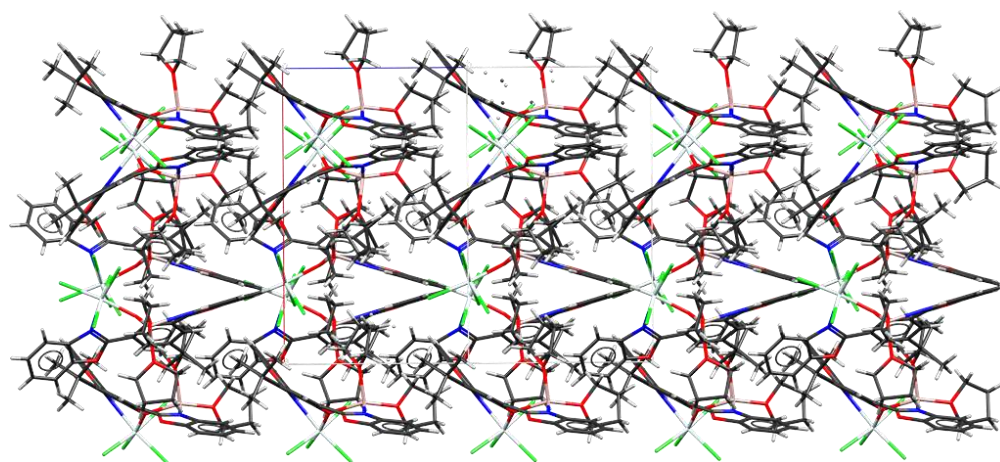
Tabla 25. Datos cristalinos y refinamiento estructural para BBOSnBu.	
Formula empírica	C _{27.30} H _{25.42} Cl _{18.28} N ₂ O ₃ Sn
Peso molecular	841.82
Temperatura	100(2) K
Tamaño de cristal	0.159 x 0.152 x 0.128 mm ³
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Dimensiones de celda unitaria	a = 12.5715(3) Å
	b = 20.2287(5) Å
	c = 13.0392(3) Å
	β = 94.6647(9)°
Volumen	3304.95(14) Å ³
Z	4
Coefficiente de absorción	1.476 mm ⁻¹
F(000)	1672
Intervalo de θ para la colección de datos	1.862 a 27.445°.
Completitud para θ = 25.242°	99.9 %
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados en F ²
Datos / restricciones / parámetros	7546 / 369 / 498
Bondad de ajuste en F ²	1.326
Índices de R final [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0395, wR2 = 0.0777
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0425, wR2 = 0.0786
Diferencia entre máx y min	0.769 y -0.659 e.Å ⁻³

BBOSnLi

Para el compuesto **BBOSnLi** se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. a partir de la evaporación lenta de tolueno/THF (1:1), en forma de prisma de color amarillo y con esto se logró la obtención de la estructura molecular y cristalina del compuesto (Ver figura 79).



a) Estructura molecular



b) Estructura cristalina

Figura 79. Estructura molecular y cristalina del compuesto **BBOSnLi**.

Estructura molecular del compuesto

El compuesto **BBOSnLi** cristalizó en un sistema ortorrómbico, en el grupo espacial $Pna2_1$. Se observa que **BBOH** se comparte como un ligante tridentado (ver figura 80); la formación de uno de estos enlaces hacia el centro metálico es mediante el átomo de nitrógeno perteneciente al anillo de cinco miembros (Sn1—N1) con una distancia de 2.229(4) Å, mientras el otro enlace es formado por átomo de oxígeno del grupo fenólico (Sn1—O1) con una distancia de 2.095(3) Å. Por otro lado, se observa que el átomo de litio se encuentra coordinado hacia un átomo de nitrógeno perteneciente al otro anillo de cinco miembros (N2—Li1) con una distancia de 2.066(10) Å y el átomo de oxígeno perteneciente al grupo fenólico (O1—Li1) con una distancia de 1.983(10) Å, así mismo se encontró que el ángulo de mordida entre O1—Sn1—N1 es de 80.67(14).

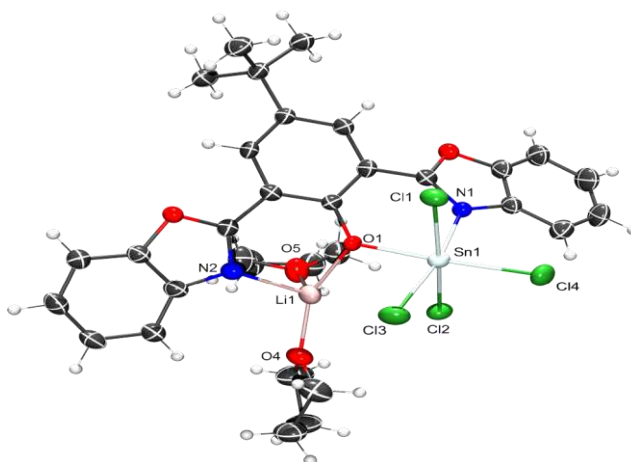


Figura 80. Estructura molecular del compuesto **BBOSnLi**.

En la tabla 26 se resumen los principales valores de distancias y ángulos obtenidos para el compuesto **BBOSnLi**, acerca de la parte que se encuentra coordinada al átomo de litio mientras que la tabla 27 se muestran los resultados obtenidos para las distancias y ángulos de la parte que se encuentra coordinada hacia el átomo metálico de estaño.

Tabla 26. Valores de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para **BBOSnLi (Li)**

Parámetro	Distancia(Å)	Parámetro	Ángulo (°)
O1—Li1	1.983(10)	C1—O1—Li1	119.3(4)
O4—Li1	1.896(10)	O1—Li1—N2	88.1(4)

N2—Li1	2.066(10)	C18—N2—Li1	118.9(5)
O5—Li1	1.979(12)	C20—N2—Li1	135.6(5)

Tabla 27 Valores de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para **BBOSnLi (Sn)**

Fragmento	Distancia(Å)	Fragmento	Ángulo (°)
Sn1—O1	2.095(3)	O1—Sn1—N1	80.67(14)
Sn1—N1	2.229(4)	O1—Sn1—Cl4	174.01(11)
Sn1—Li1	3.414(10)	N1—Sn1—Cl4	93.57(11)
Sn1—Cl1	2.3908(12)	Cl4—Sn1—Cl3	96.56(5)
Sn1—Cl2	2.4212(12)	N1—Sn1—Cl3	169.57(11)
Sn1—Cl3	2.3810(14)	Cl3—Sn1—Cl1	94.26(5)
Sn1—Cl4	2.3704(13)	Cl4—Sn1—Cl2	92.76(5)
		Li1—O1—Sn1	113.7(3)

Estructura molecular del compuesto

La estructura cristalina del compuesto **BBOSnLi** (figura 81) presenta interacciones de tipo CH-halógeno que estabilizan el empaquetamiento molecular y son debidas a los contactos intermoleculares entre un átomo de cloro unido al átomo metálico de estaño y a un átomo de hidrógeno perteneciente a una molécula de THF coordinado al átomo metálico de litio de una molécula adyacente con una distancia de 2.857 Å

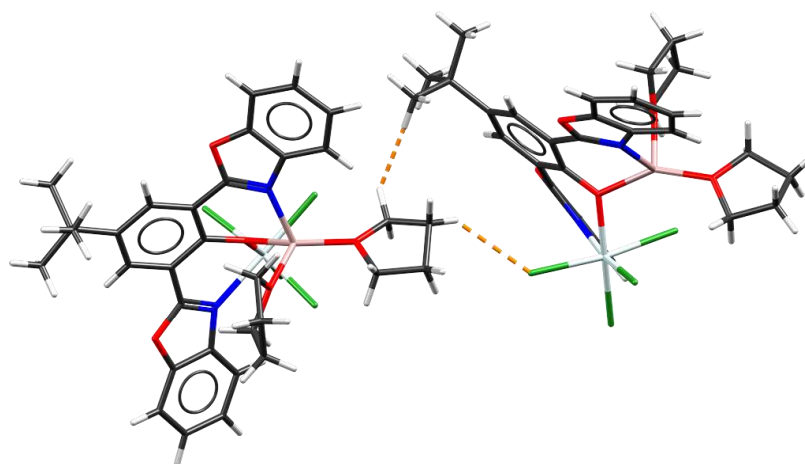


Figura 81. Interacciones moleculares de **BBOSnLi**.

Tabla 28. Datos cristalinos y refinamiento estructural BBOSnLi.	
Formula empírica	$C_{32}H_{35}Cl_4LiN_2O_5Sn$
Peso molecular	795.05
Temperatura	100(2) K
Tamaño de cristal	0.217 x 0.205 x 0.149
Longitud de onda	1.54178 Å
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	P n a 21
Dimensiones de celda unitaria	a=15.9916(5) Å
	b=17.2631(5) Å
	c=12.2034(4) Å
Volumen	V=3368.93(18) Å ³
Z	4
Coefficiente de absorción	9.300 mm ⁻¹
F(000)	1608
Intervalo de θ para la colección de datos	3.768 a 71.913°
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados en F^2
Datos / restricciones / parámetros	6434 / 210 / 449
Bondad de ajuste en F^2	1.081
Índices de R final [$I > 2\sigma(I)$]	0.0290, 0.0711
Índices R (todos los datos)	0.0301, 0.0716
Diferencia entre máx y min	0.669 / -0.439 e ⁻ Å ⁻³

9.4.4 Cálculos Teóricos

Con el fin de obtener un sustento teórico de la naturaleza de los enlaces en torno al centro metálico de estaño de los compuestos **BBOSnII**, **BBOSnCl**, **BBOSnBu** y **BBOSnLi** se propuso la utilización de cálculos teóricos a nivel DFT utilizando el método B3LYP con la base DGDZVP y calculados con el software Gaussian09. También se utilizó la teoría de átomos en moléculas (AIM, por sus siglas en inglés Atoms in Molecules) propuesta por Bader, los puntos críticos fueron calculados a partir del software Multiwfn versión 3.3.9, donde las esferas de color anaranjado representan los puntos críticos de enlace y las esferas de color azul representan los puntos críticos de anillo.

BBOSnII

Los puntos críticos obtenidos para el compuesto **BBOSnII** son presentados en la figura 82.

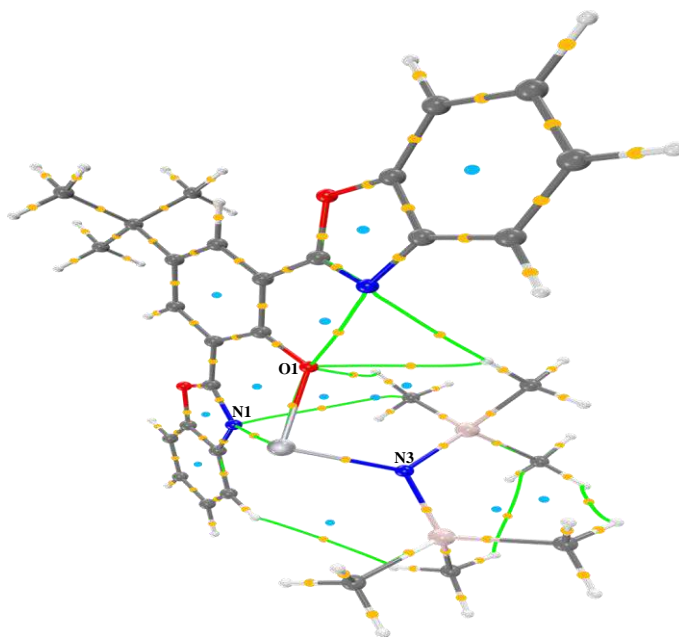


Figura 82. Puntos Críticos en el compuesto **BBOSnII**.

En la tabla 29 se presentan los valores de densidad electrónica, laplaciano de densidad electrónica, densidad de energía potencial y el parámetro de energía de enlace, obtenidos a través del análisis teórico. De los datos se puede observar que las interacciones para los átomos de nitrógeno y estaño se encuentra una mayor energía de enlace para el fragmento formado entre los átomos de N1—Sn1 con un valor de -37.5240 Kcal/mol en comparación al

enlace formado entre N3—Sn1 que tiene un valor de -15.7018Kcal/mol. El valor de densidad electrónica $\rho(r)$ para el fragmento N1—Sn1 presenta un valor 0.0884ua y el enlace formado por N3—Sn1 muestra un valor de 0.0481ua, que de acuerdo a los criterios mencionados anteriormente corresponden a una interacción de tipo no covalente.

Por otro lado, el valor del Laplaciano de la densidad electrónica presenta un valor de 0.2542 para el enlace N1—Sn1, mientras para el enlace N3—Sn1 se obtuvo el valor de 0.1327 que en este caso resultaron se valores positivos que indican una interacción débil.

Tabla 29. Valores AIM obtenidos mediante Multiwfn para **BBOSnII**.

Parámetro	Densidad electrónica $\rho(r)$	Laplaciano $\nabla^2(r)$	V(r) (kcal/mol)	E_B (kcal/mol)
N1—Sn1	0.0884	0.2542	-75.0480	-37.5240
O1—Sn1	0.0742	0.3056	-67.2495	-33.6247
N3—Sn1	0.0481	0.1327	-31.4037	-15.7018

En la tabla 30 se presentan algunos de los parámetros geométricos seleccionados, obtenidos experimentalmente y teóricos para realizar su comparación estructural del compuesto, así mismo se puede observar que la geometría del complejo optimizado es muy similar y no existe una variación significativa.

Tabla 30. Parámetros geométricos teóricos y experimentales para **BBOSnII**.

Parámetro	Teórico (Å)	Experimental (Å)	Fragmento	Teórico (°)	Experimental (°)
Sn—N1	2.420	2.3316(15)	N1—Sn—N3	97.678	94.17(5)
Sn—O1	2.137	2.0775(12)	O1—Sn—N3.	95.750	93.13(5)
Sn—N3	2.130	2.1157(14)	O1—Sn—N1.	76.243	78.48(5)

BBOSnCl

Los puntos críticos obtenidos para el compuesto **BBOSnCl** son presentados en la figura 83.

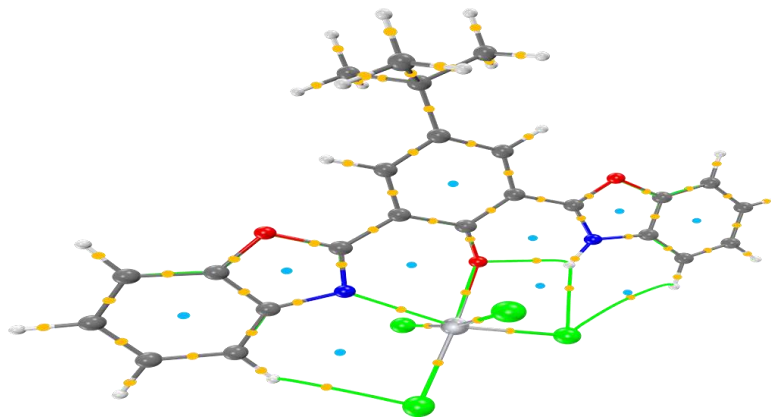


Figura 83. Puntos Críticos en el compuesto **BBOSnCl**.

En la tabla 31 se presentan los valores de densidad electrónica, laplaciano de densidad electrónica, densidad de energía potencial y el parámetro de energía de enlace, obtenidos a través del análisis teórico. Por otro lado, para los átomos de nitrógeno y estaño se encuentra una energía de enlace para el fragmento formado entre los átomos de Sn—N con un valor de -18.9534 kcal/mol. Mientras el valor de densidad electrónica $\rho(r)$ para el fragmento Sn—N presenta un valor 0.0543ua que corresponden a una interacción no covalente. El valor del Laplaciano de la densidad electrónica para el enlace N1—Sn1, tiene un valor de 0.1526 que es un valor positivo indicando una interacción débil.

Tabla 31. Valores AIM obtenidos mediante Multiwfn para **BBOSnCl**.

Parámetro	Densidad electrónica $\rho(r)$	Laplaciano $\nabla^2(r)$	$V(r)$ (kcal/mol)	E_B (kcal/mol)
Sn—N	0.0543	0.1526	-37.9068	-18.9534
Sn—O	0.0662	0.2622	-57.1042	-28.5521
Sn—Cl1	0.0707	0.1407	-47.8620	-23.9310
Sn—Cl2	0.0633	0.1287	-41.2761	-20.6381
Sn—Cl3	0.0690	0.1353	-45.8408	-22.9204
Sn—Cl4	0.0657	0.1285	-42.8499	-21.4250

En la tabla 32 se muestran los parámetros geométricos seleccionados que se obtuvieron experimentalmente y teóricamente para realizar su comparación estructural del compuesto, así mismo se puede observar que no existe una variación significativa.

Tabla 32 Parámetros geométricos teóricos y experimentales para **BBOSnCl**.

Parámetro	Teórico (Å)	Experimental (Å)	Parámetro	Teórico (°)	Experimental (°)
Sn—N1	2.358	2.2417(19)	O1—Sn—N1	77.999	81.18(7)
Sn—O1	2.188	2.0896(16)	O1—Sn—Cl4	175.521	175.01(5)
Sn—Cl1	2.458	2.4139(7)	N1—Sn—Cl2	160.879	165.88(5)
Sn—Cl2	2.471	2.3939(6)			
Sn—Cl3	2.432	2.3857(8)			
Sn—Cl4	2.419	2.3671(8)			

BBOSnBu

Los puntos críticos obtenidos para el compuesto **BBOSnBu** son presentados en la figura 84.

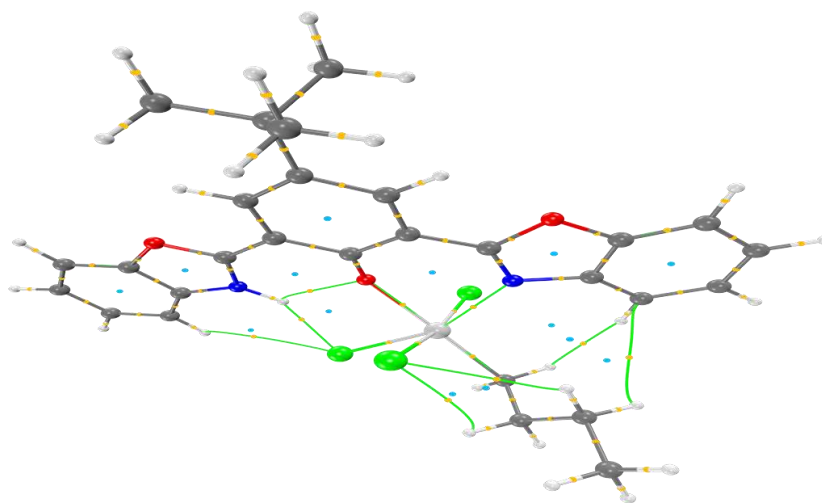


Figura 84. Puntos Críticos en el compuesto **BBOSnBu**.

En la tabla 33 se muestran los valores de densidad electrónica, laplaciano de densidad electrónica, densidad de energía potencial y el parámetro de energía de enlace, que se obtuvieron en el análisis teórico. Por otro lado, para los átomos de nitrógeno y estaño se

encuentro una energía de enlace entre los átomos de Sn—N con un valor de -15.9192Kcal/mol. Mientras el valor de densidad electrónica $\rho(r)$ para el fragmento Sn—N presenta un valor 0.0480 ua que corresponden a una interacción no covalente. El valor del Laplaciano de la densidad electrónica para el enlace Sn—N, tiene un valor de 0.1357 que es un valor positivo lo que revela una interacción débil.

Tabla 33. Valores AIM obtenidos mediante Multiwfn para **BBOSnBu**.

Parámetro	Densidad electrónica $\rho(r)$	Laplaciano $\nabla^2(r)$	V(r) (kcal/mol)	E_B (kcal/mol)
Sn—N	0.0480	0.1357	-31.8385	-15.9192
Sn—O	0.0636	0.2461	-53.4193	-26.7097
Sn—Cl1	0.0572	0.1192	-36.1600	-18.0800
Sn—Cl2	0.0586	0.1171	-36.7878	-18.3939
Sn—Cl3	0.0631	0.1268	-41.0265	-20.5132
Sn— ⁿ Bu	0.0934	0.0751	-58.6482	-29.3241

En la tabla 34 se presentan los parámetros geométricos más importantes obtenidos experimentalmente y teóricos para realizar su comparación estructural del compuesto, así mismo se puede observar que no existe una variación significativa.

Tabla 34 Parámetros geométricos teóricos y experimentales para **BBOSnBu**.

Parámetro	Teórico (Å)	Experimental (Å)	Parámetro	Teórico (°)	Experimental (°)
Sn—N1	2.415	2.258(3)	O1—Sn—N1	75.865	79.03(9)
Sn—O1	2.205	2.089(2)	O1—Sn—C60	179.068	174.6(6)
Sn—Cl1(64)	2.518	2.4579(8)			
Sn—Cl2(66)	2.521	2.4356(8)			
Sn—Cl3(65)	2.477	2.3948(9)			
Sn— ⁿ Bu	2.206	2.140(16)			

BBOSnBu

Los puntos críticos obtenidos para el compuesto **BBOSnBu** son presentados en la figura 85.

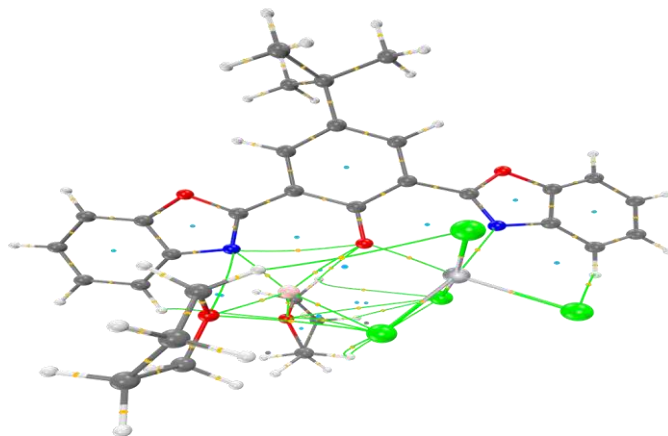


Figura 85 Puntos Críticos en el compuesto **BBOSnLi**.

En la tabla 35 se presentan los valores de densidad electrónica, laplaciano de densidad electrónica, densidad de energía potencial y el parámetro de energía de enlace, obtenidos a través del análisis teórico. Por otro lado, para los átomos de nitrógeno y estaño se encuentra una energía de enlace para el fragmento formado entre los átomos de Sn—N1 con un valor de -25.2626 kcal/mol, por otro lado, para los átomos de nitrógeno y litio Li—N2 se obtuvo un valor de -7.5991 Kcal/mol. Mientras el valor de densidad electrónica $\rho(r)$ para el fragmento Sn—N1 presenta un valor 0.0660 ua que corresponden a una interacción no covalente y para el enlace Li—N2 presenta un valor de 0.0226 ua que igual corresponde a una interacción no covalente. El valor del Laplaciano de la densidad electrónica para el enlace N1—Sn1, tiene un valor de 0.1939 que es un valor positivo indicando una interacción débil y para Li—N2 se presenta un valor de 0.1754 indicando una interacción no covalente.

Tabla 35. Valores AIM obtenidos mediante Multiwfn para **BBOSnLi**.

Parámetro	Densidad electrónica $\rho(r)$	Laplaciano $\nabla^2(r)$	$V(r)$ (kcal/mol)	E_B (kcal/mol)
Sn—N1	0.0660	0.1939	-50.5252392	-25.2626
Sn—O1	0.0644	0.2359	-52.9737125	-26.4869

Sn—Cl(50)	0.0699	0.1391	-47.21488	-23.6074
Sn—Cl(51)	0.0664	0.1301	-43.6293991	-21.8147
Sn—Cl(52)	0.0650	0.1293	-42.4864525	-21.2432
Sn—Cl(53)	0.0635	0.1331	-42.0580044	-21.0290
Li—N2	0.0226	0.1754	-15.1982176	-7.5991
Li—O1	0.0096	-0.0085	42.12701146	21.0635
Li—O54	0.0211	0.1790	-14.6670155	-7.3335
Li—O67	0.0160	0.1281	-10.0643351	-5.0322

En la tabla 36 se muestran los parámetros geométricos seleccionadas que se obtuvieron experimentalmente y teóricamente para realizar su comparación estructural del compuesto, así mismo se puede observar que no existe una variación significativa para las distancias de enlace, pero si se presentan diferencias significativas en los ángulos de mordida para O1—Sn—N1 y para Li1—O1—Sn1

.Tabla 36 Parámetros geométricos teóricos y experimentales para **BBOSnLi**.

Parámetro	Teórico	Experimental	Parámetro	Teórico	Experimental
	(Å)	(Å)		(°)	(°)
Sn—N1	2.264	2.229(4)	O1—Sn—N1	81.756	80.67(14)
Sn—O1	2.216	2.095(3)	O1—Li—N2	82.040	88.1(4)
Sn—Cl(50)	2.426	2.3704(13)	Li1—O1—Sn1	98.579	113.7(3)
Sn—Cl(51)	2.453	2.3810(14)			
Sn—Cl(52)	2.461	2.3908(12)			
Sn—Cl(53)	2.467	2.4212(12)			
Li—N2	2.057	2.066(10)			
Li—O1	2.326	1.983(10)			
Li—O54	2.017	1.896(10)			
Li—O67	2.121	1.979(12)			

9.6 Conclusiones

- ✓ La reacción entre las diferentes materias primas de ${}^n\text{BuLi}$, BuSnCl_3 y SnCl_4 con el ligante **BBOH** generó los compuestos **BBOSnCl**, **BBOSnBu** y **BBOSnLi** que resultaron ser poco solubles lo que impidió su caracterización completa en solución, mientras para el caso del compuesto **BBOSnII**, donde se utilizó $[\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$, se obtuvo un compuesto soluble lo que favoreció la obtención completa en su estudio en solución.
- ✓ Así mismo se observó que los compuestos **BBOSnBu** y **BBOSnCl** mantienen un puente de hidrógeno intramolecular que es considerado de tipo ESIPT, que se logró mantener mediante migración del protón del grupo fenólico a uno de los átomos de nitrógeno de uno de los anillos de cinco miembros de los benzoxazoles.
- ✓ En el compuesto **BBOSnBu** se observó que sufre descomposición en solución dando a la formación del compuesto **BBOSnCl** y que fue confirmado en estado sólido ya que al momento de cristalizar se obtuvieron dos tipos de cristales uno que era exclusivamente el compuesto **BBOSnCl** y el otro resultado se un co-cristal donde se encontraban ambas moléculas.

9.7 Parte experimental

9.7.1 Materiales y reactivos

Para el caso de los compuestos **BBOSnII** y **BBOSnLi** se utilizaron las siguientes condiciones de reacción:

Los reactivos utilizados fueron $(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3 [\text{SnN}\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_2]$, ${}^n\text{BuLi}$ y SnCl_4 que fueron compradas a la empresa Aldrich, siendo utilizadas sin previa purificación y se hicieron reaccionar bajo atmósfera inerte de N_2 bajo condiciones de tipo Schlenk y en caja de guantes. El material de vidrio utilizado fue secado a 150°C por al menos 24 horas, ensamblado en caliente y enfriado a vacío antes de su uso. Los disolventes utilizados fueron conseguidos de alta pureza y secados en el sistema de purificación de disolventes SPS MBraun y en caso de ser necesario se des-gasificaron para su uso, para el caso del benceno deuterado fue secado

con una aleación de K/Na y destilado a presión reducida por diferencia de temperatura utilizando una línea corta Swagelok.

En la caracterización estructural se utilizaron los siguientes equipos y condiciones:

Los espectros de RMN ^1H (300 MHz) y ^{13}C (75 MHz) fueron adquiridos en un equipo RMN Bruker Avance III de 300 MHz a 293 K, usando las señales residuales del disolvente no deuterado como referencia interna. Los puntos de fusión se determinaron en un dispositivo de la marca Büchi modelo B-540.

Los datos cristalográficos fueron obtenidos usando un difractómetro Bruker Apex-Duo con goniómetro de tres círculos D8, detector APEX II, una microfente Incoatec $\text{I}\mu\text{S}$ de molibdeno ($\lambda = 0.71073$) a -173 °C. Las estructuras de los compuestos fueron resueltas con el software ShelXle utilizando métodos directos, y refinadas con ayuda del programa Shelxtl.

Los compuestos **BBOSnBu** y **BBOSnCl** fueron sintetizados bajo las siguientes condiciones:

Los reactivos utilizados de SnCl_4 al 99% y BuSnCl_3 fueron comprados a Aldrich y utilizados sin previa purificación. Los disolventes fueron secados y destilados por métodos estándar.

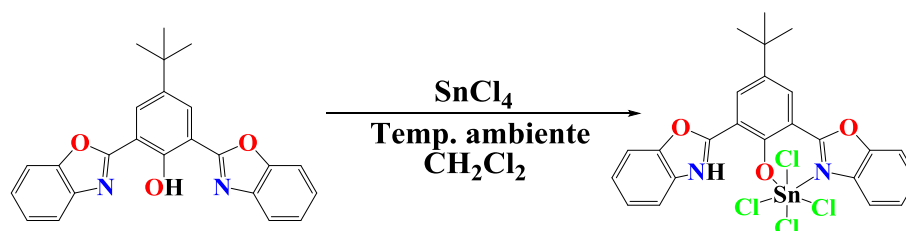
La caracterización estructural se llevó a cabo con los siguientes equipos y condiciones:

Los estudios de RMN fueron llevados a cabo con el equipo Varian VNMRS 400 MHz, y Bruker BioSpin GmbH. Se utilizó como disolvente CDCl_3 , y para referenciar los espectros se usó el remante de disolvente sin deuterar, todos los espectros fueron obtenidos a temperatura ambiente.

Para el estudio en estado sólido de **BBOSnCl** se utilizó un difractómetro Oxford CCD Xcalibur modelo Gemini con doble fuente de irradiación (lámparas de Mo y Cu) y detector Atlas. Los datos fueron procesados, clasificados y promediados con el software CrysAlisPro a temperatura ambiente. Mientras que para el compuesto **BBOSnBu** los datos cristalográficos fueron obtenidos usando un difractómetro Bruker Apex-Duo con goniómetro de tres círculos D8, detector APEX II, una microfente Incoatec $\text{I}\mu\text{S}$ de molibdeno ($\lambda = 0.71073$) a -173 °C. mientras que en ambos casos las estructuras de los compuestos fueron

resueltas con el software ShelXle utilizando métodos directos, y refinadas con ayuda del programa Shelxtl.

9.7.2 Procedimiento para la síntesis de BBOSnCl

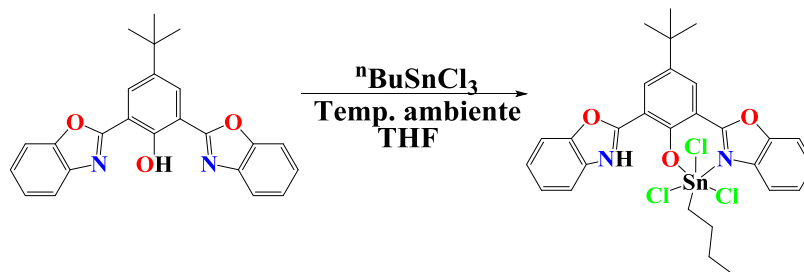


Esquema 6. Ruta de síntesis propuesta para **BBOSnCl**.

Se preparó una solución del ligante 2,6-*bis*(benzoxazol-2-il)-4-(*t*-butil)fenol (50mg, 0.13mmol) en 15mL de CH₂Cl₂ seco en un matraz balón de 100mL. Se mantuvo en agitación por 5 minutos, posteriormente se adicionó la materia prima de SnCl₄ (0.018mL, 0.16mmol) mediante una jeringa de 1 mL bajo atmosfera de N₂ y se dejó reaccionar por 24 horas. El precipitado resultante fue filtrado a vacío y lavado con 5 mL de CH₂Cl₂. Posteriormente se lavó con 5 mL de éter etílico, el sólido obtenido fue recuperado logrando la obtención de 36mg un porcentaje de rendimiento del 42.8% y se guardó bajo atmósfera de N₂, también fue posible la obtención de cristales adecuados para su estudio de difracción de rayos X de monocristal del compuesto mediante un sistema de cristalización de evaporación lenta de CHCl₃ a temperatura ambiente, p.f.: superior a 350°C. análisis elemental: C₂₄H₁₉Cl₄N₂O₃Sn CH₂Cl₂, calculado: C, 41.20; H, 2.90, experimental: C, 40.32; H, 2.85.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 14.74 (s, 1H, NH), 8.86 (m, 1H, H16), 8.58 (d, J = 2.5 Hz, 1H, H5), 8.39 (d, J = 2.6 Hz, 1H, H3), 7.96 (m, 1H, H15), 7.89 (m, 1H, H22), 7.73 (m, 3H, H13, H20, H23), 7.58 (m, 2H, H14, H21), 1.50 (s, 12H, C-CH₃).

9.7.3 Procedimiento para la síntesis de BBOSnBu

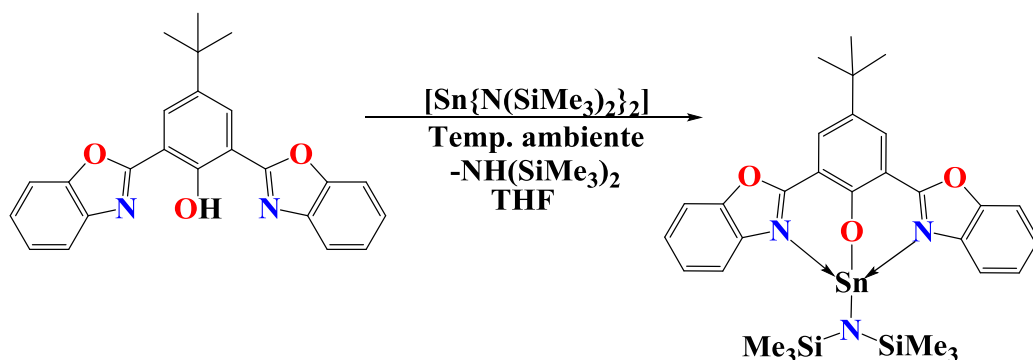


Esquema 7. Ruta de síntesis propuesta para BBOSnBu.

Se preparó una solución del ligante 2,6-*bis*(benzoxazol-2-il)-4-(*t*-butil)fenol (50mg, 0.13mmol) en 15 mL de THF seco en un matraz balón de 100 mL, y se mantuvo en agitación por 5 minutos. Posteriormente se adicionó BuSnCl₃ (0.026 mL, 0.16mmol) con una jeringa de 1 mL bajo atmósfera de N₂ y se dejó reaccionar por 24 horas. El precipitado resultante fue filtrado a vacío y se lavó con 5 mL de THF posteriormente se volvió a lavar con 5 mL de éter etílico. El sólido obtenido pesó 53 mg con un porcentaje de rendimiento del 60.9%, posteriormente el producto fue guardado bajo atmósfera de N₂, también fue posible obtener cristales adecuados para su estudio de difracción de rayos X de monocristal mediante un sistema de cristalización de evaporación lenta de CHCl₃ a temperatura ambiente, p.f.: 270.4°C. análisis elemental: C₂₈H₂₈Cl₃N₂O₃Sn C₄H₈O, calculado: C, 52.10; H, 4.92, experimental: C, 51.27; H, 4.85.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 15.29 (s, 1H, NH), 8.55 (s, 1H, H3), 8.37 (s, 1H, H5), 7.98 (m, 2H, H16, H23), 7.54 (m, 6H, H13, H14, H15, H20, H21, H22), 2.32 (m, 2H, H24), 2.05 (m, 2H, H25), 1.5 (m, 2H, H26), 1.48 (s, 9H, C-CH₃) 1.00 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H, H27).

9.7.4 Procedimiento para la síntesis de BBOSnII



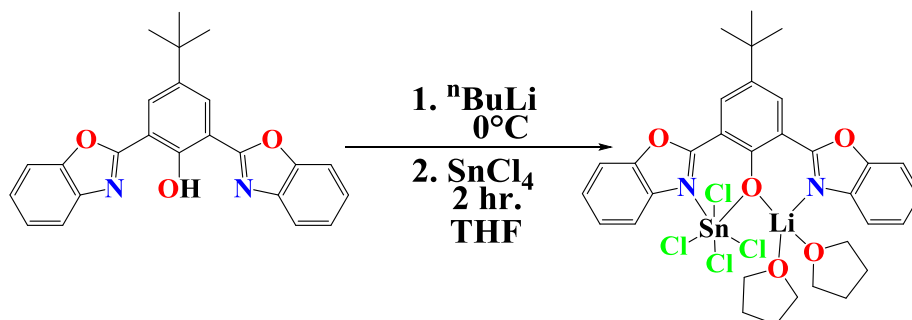
Esquema 8. Ruta de síntesis propuesta para **BBOSnII**.

Se preparó una solución del ligante 2,6-*bis*(benzoxazol-2-il)-4-(*t*-butil)fenol (0.100g, 0.26mmol) en 15 mL de THF seco en un matraz de tipo Schlenk de 100mL. La solución obtenida se dejó enfriar durante 12 horas a -36°C Posteriormente dentro de la caja de guantes se adicionaron 0.1 mL (0.26 mmol) de $[\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiCH}_3)_3\}_2]$ y se dejó en agitación toda la noche a temperatura ambiente. A continuación se eliminó el disolvente utilizando una línea de vacío; el sólido resultante fue lavado con 5mL de hexano (3 veces). Posteriormente fue recuperado obteniendo 109 mg con un porcentaje de rendimiento del 64 % y guardado en la caja de guantes y también fue posible la obtención de cristales adecuados para su estudio de difracción de rayos X de monocristal del compuesto mediante un sistema de cristalización de evaporación lenta de tolueno, p.f.: 189.5°C . análisis elemental: $\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}_3\text{Si}_2\text{Sn}$, calculado: C, 54.39; H, 5.63, experimental: C, 52.91; H, 5.53.

$^1\text{H RMN}$ (C_6D_6 , 300 MHz, 25°C) δ ppm: 8.45(s, 2H, H3), 7.71(d, 2H, $J = 7.8$ Hz, H16), 7.25 (d, 2H, $J = 7.9$ Hz, H13), 6.97(m, 4H, H14 Y H15), 1.28(s, 9H, 3 CH_3), 0.32(s, 18H, 6 CH_3).

$^{13}\text{C RMN}$ (C_6D_6 , 75 MHz, 25°C) δ ppm 163.62(C11), 162.82(C1), 150.35(C12), 139.96(C4), 139.46(C17), 132.50(C3), 125.48(C15), 125.13(C14), 118.74(C16), 117.26(C2), 111.03(C13), 34.22(C-*t*-Bu), 31.34(C- CH_3), 5.85(Si-(CH_3) $_3$).

9.7.5 Procedimiento para la síntesis de BBOSnLi



Esquema 9 Ruta de síntesis propuesta para BBOSnLi.

Se preparó una solución del ligante 2,6-bis(benzoxazol-2-il)-4-(*t*-butil)fenol (0.2 g, 0.52 mmol) en 15 mL de THF seco en un matraz de tipo Schlenk de 100mL. Posteriormente se colocó en un baño de hielo durante una hora. A continuación se adicionaron 0.23 mL (2.44 mmol) de $n\text{BuLi}$, y se dejó reaccionar hasta obtener un precipitado; una vez obtenido este precipitado se continuó con la adición de 0.06 mL (0.51 mmol) de SnCl_4 , y se dejó reaccionar por dos horas. El producto obtenido fue lavado con 5 mL de hexano (3 veces); posteriormente el sólido obtenido fue recuperado consiguiendo 228 mg con rendimiento del 55 % y guardado en la caja de guantes. También fue posible obtener cristales adecuados para su estudio de difracción de rayos X de monocristal del compuesto mediante un sistema de cristalización de evaporación lenta de éter etílico, p.f.:290°C. análisis elemental: $\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{Cl}_4\text{Li}_2\text{O}_5\text{Sn}$, calculado: C, 48.34; H, 4.44, experimental: C,51.64; H, 4.18.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , 25°C) δ 8.30 (s, 2H, H3, H5), 7.08 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, H16, H23), 6.80 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, H15, H22), 6.70 – 6.63 (m, 2H, H13, H20), 6.18 – 6.08 (m, 2H, H14, H21), 1.66 (s, 9H, C- CH_3).

10 Conclusiones finales

Se lograron sintetizar diversos compuestos lo cual permitió evaluar la capacidad coordinante de **BBOH** hacia metales alcalinos Li, Na y K, y metales de los grupos 13 (Al y Ga) y 14 (Sn) que permitió realizar su análisis estructural tanto en estado sólido, así como en solución.

Así mismo se observó que cuando **BBOH** se puso a reaccionar con metales del grupo 1 se logra la obtención de los compuestos **BBOLi**, **BBONa** y **BBOK** que resultaron ser compuestos tetraméricos que resultaron ser inestables y que en estado sólido adoptan geometrías locales del átomo distorsionadas debido a la naturaleza esencialmente iónica sin restricción en la dirección.

En los compuestos **BBOAl** y **BBOGa** se lograron obtener compuestos poco solubles con geometría tetraédrica distorsionada; los enlaces esencialmente covalentes fueron determinantes en la adopción de geometrías discretas de baja nuclearidad. Con estos metales del grupo 13 se logró la obtención del compuesto mononuclear de galio, situación que no sucedió con el compuesto de aluminio.

Al hacer reaccionar a **BBOH** con diferentes materias primas de estaño se lograron obtener los compuestos **BBOSnII**, **BBOSnCl**, **BBOSnBu** y **BBOSnLi** en donde la basicidad de los átomos de cloro no fue suficiente para desprotonar al ligante; el uso de bases fuertes con aniones $\{^n\text{Bu}\}^-$ y $\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}^-$ sí permitió la desprotonación de **BBOH**.

Los compuestos obtenidos de metales de naturaleza muy diferente que contienen al ligante **BBOH** (o su forma desprotonada **BBO**) permiten concluir que el bis(benzoxazol) posee una gran capacidad coordinante y que puede adaptarse a los diferentes requerimientos del centro metálico, generando especies de nuclearidad variada, y su alta flexibilidad con tendencia hacia sistemas planos los hace excelentes candidatos para estudios de luminiscencia.