

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería Área Académica de Química

Estudio de la capacidad coordinante de ligantes polidentados nitrogenados y calcogenados hacia Sn(IV), Sb(III) y Hg(II): Un análisis de interacciones intra- e intermoleculares no covalentes en estado sólido.

TESIS

Para obtener el grado de

DOCTOR EN QUÍMICA

Presenta:

L.Q. Edmundo Guzmán Percástegui

Asesor:

Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez

Mineral de la Reforma, Hidalgo

2012

La presente tesis se realizó bajo la dirección del **Dr. José G. Alvarado Rodríguez** en el laboratorio 8 de Química Inorgánica del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

Esta tesis se realizó con el financiamiento del proyecto: "Estudio de la capacidad coordinante de ligantes poliheterocíclicos tricalcogenados promotores de interacciones secundarias donador-aceptor en compuestos que contienen elementos pesados de los grupos 13 y 14" apoyado por CONACYT (Ref; 83157).

Agradezco enormemente el apoyo y colaboración del **Dr. Julián Cruz Borbolla** (UAEH) y del **Prof. Darren William Johnson** así como del **Ph.D. Matthew Edward Carnes** (Department of Chemistry and Materials Science Institute, University of Oregon. Eugene, Oregon, Estados Unidos).

Agradezco también:

- A CONACyT, por la beca otorgada para la realización de los estudios de doctorado y la beca mixta para la realización de una estancia de investigación en la Universidad de Oregon, EUA.
- El apoyo adicional por parte del proyecto de CONACyT CB 2008 (No. 106474).

Parte de este trabajo ha sido presentado en:

VIII Reunión de Fisicoquímica Teórica en la modalidad de contribución oral, con el trabajo titulado "Estudio de teórico y experimental de la interacción intramolecular transanular O---Sb en compuestos [Sb{SC6H3S}2O}Hal] (Hal = F, Cl, Br, I)". Colima Col. México del 12 al 14 de Noviembre de 2009.

Cátedra Nacional de Química CUMex Dr. Mario Molina 2012 en la modalidad de cartel con el trabajo titulado "Síntesis y caracterización de compuestos de estaño [Sn^{IV}(L)Hal₄] L = N-alquil-(piridin-2-il)aldimina; Hal = Cl, Br, I. Un estudio estructural. Mineral de la Reforma Hgo. México, Mayo 2012.

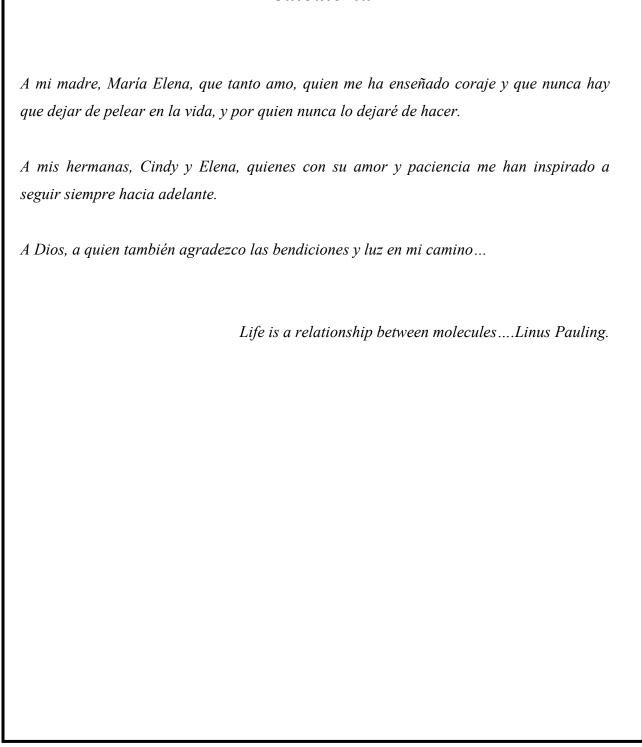
Parte de este trabajo ha sido publicado en:

"Synthesis and characterization of tin complexes [Sn(L)Hal₄] (L = N-alkyl-(pyridin-2-yl)aldimine; Hal = Cl, Br). A structural study". **Edmundo Guzmán-Percástegui**, Carlos A. Reyes-Mata, Diego Martínez-Otero, Noemí Andrade-López, José G. Alvarado-Rodríguez. *Polyhedron*, 2012, artículo aceptado.

DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2012.11.022

"Synthesis, Raman, X-ray diffraction, and density functional studies of antimony (III) heterotetracycles displaying intramolecular transannular interactions O→Sb". Edmundo Guzmán-Percástegui, Julián Cruz-Borbolla, José G. Alvarado-Rodríguez, Noemí Andrade-López, Raúl Rojas-Navarrete, Thangarasu Pandiyan. Structural Chemistry, 2012, artículo aceptado.

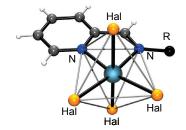
Dedicatoria



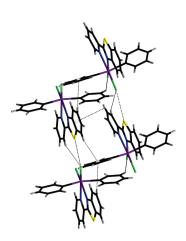
Resumen

La presente tesis doctoral trata el estudio de la habilidad de diferentes ligantes nitrogenados y calcogenados para coordinar Sn(IV), Sb(III) y Hg(II) y producir los complejos mostrados en el esquema 1. El efecto de la coordinación de los ligantes es dependiente de la naturaleza electrónica de los diferentes sustituyentes en el metal y las propiedades donadoras del ligante. También se observó que la presencia de una amplia variedad de interacciones intra– e intermoleculares pueden influir en el efecto de coordinación o en la formación de arreglos supramoleculares. Estos efectos son discutidos a lo largo de cuatro capítulos.

El primer capítulo describe la hipercoordinación en compuestos octaédricos tetraclorados y tetrabromados de estaño (**1a–6c**, Esquema 1) de fórmula general [Sn{(C₅H₄N)HC=NR}Hal₄] (R = Me, Et, Bn; Hal = Cl, Br) conteniendo como ligantes, bases de Schiff bidentadas. El incremento en el carácter de ácido de Lewis en el átomo de estaño fortalece la coordinación de las bases bidentadas hacia el metal.



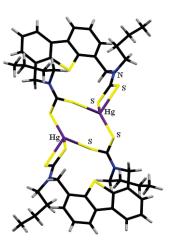
La discusión en el segundo capítulo es concerniente a la síntesis y caracterización parcial de once complejos de Sn(IV) derivados de bases de Schiff N,N',E-tridentadas (E = O, S) y N,N'-bidentadas (Esquema 1). Los análisis de difracción de rayos X de diez de los compuestos revelan la hexacoordinación en el átomo de Sn(IV). Además, diversas interacciones no covalentes C-H···Hal (Hal = Cl, Br) y π ··· π operan en el estado sólido, cuyos efectos combinatorios conducen a la formación de diferentes arreglos supramoleculares. Se muestran las distintas arquitecturas supramoleculares y se tipifican los contactos intermoleculares que producen cada una de ellas.



En el tercer capítulo se describe una serie de compuestos de fórmula general $[{S(C_6H_3S)_2O}SbHal]$ [Hal = Cl (18f), Br (19f), I (20f)] los cuales fueron sintetizados y estudiados por espectroscopía de Raman y RMN así como cálculos mecanocuánticos a nivel de DFT. El estudio de difracción de rayos X del compuesto 19f reveló que el átomo de oxígeno participa como donador y el átomo de antimonio juega el papel de aceptor, adoptando una geometría Ψ-trigonal bipiramidal distorsionada, donde el anillo central de ocho miembros exhibe una conformación bote-bote. Se realizaron cálculos DFT en los compuestos 18f-20f así como en los sistemas heterotetracíclicos no sintetizados $[{S(C_6H_3S)_2O}SbF]$ (21'f) $[\{S(C_6H_3S)_2O\}Sb]^+$ (22'f). El estudio teórico indica que, conforme aumenta la electronegatividad del sustituyente exocíclico halógeno, la interacción O→Sb se fortalece. Por otra parte, el análisis de la densidad electrónica mostró puntos críticos a lo largo de la dirección O→Sb lo cual sugiere la existencia del enlace dativo cuya naturaleza es no covalente e induce hipervalencia en el átomo de antimonio.



El último capítulo es una descripción del metalomacrociclo de ditiocarbamato de mercurio 23g basada en los análisis en solución y en estado sólido. Se observa que este macrociclo robusto persiste como una entidad macrocíclica en solución y se agrega en una arquitectura 3D anfitrión—huésped debido a la combinación de tres diferentes sintones supramoleculares en el estado sólido. Vale la pena mencionar que esta estructura se arregla en la tercera dimensión como resultado del último sintón, interacción Cl····Cl, entre moléculas huésped de disolvente, las cuales son atrapadas en las cavidades formadas.



Capítulo I (Chapter I)

Capítulo II (Chapter II)

Capítulo III (Chapter III)

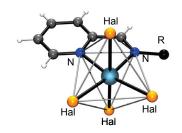
Capítulo IV (Chapter IV)

Esquema 1. Ligantes y complejos descritos en cada capítulo. (*Chart 1. Ligands and complexes described in each chapter*)

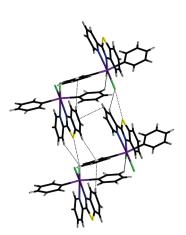
Abstract

This doctoral dissertation deals with the study of the ability of different nitrogen and chalcogenide—based ligands to coordinate Sn(IV), Sb(III) and Hg(II) to yield the complexes shown on chart 1. The coordination effects are dependent on the electronic nature of the different pendant substituents on the metal and the donor properties from the ligand itself. Furthermore, it can be seen that the presence of a wide variety of intra— or intermolecular non—covalent interactions may influence the coordination effects or the supramolecular arrays. Thus, this can be seen through the discussions within the present dissertation, which consists of four chapters.

The first chapter describes the hypercoordination on Sn(IV) in some tetrachloro– and tetrabromotin octahedral complexes (1a-6c, Chart 1) of general formula $[Sn\{(C_5H_4N)HC=NR\}Hal_4]$ (R=Me, Et, Bn; Hal = Cl, Br) containing bidentate Schiff bases as ligands. The enhancement of the Lewis acidity on the tin atom in the distorted octahedral complexes strengths the coordination of the bidentate ligands toward the metal.



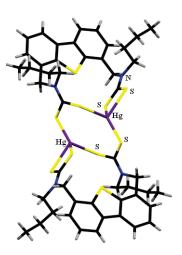
The discussion in the second chapter is concerning the synthesis and partial characterization of eleven Sn(IV) complexes derived from N,N',E-tridentate (E = O, S) and N,N'-bidentate Schiff bases (7d–10d, type I; 11–13, type II; 14e–17e, type III; Chart 1). The X-ray diffraction analyses of ten complexes revealed the hexacoordination on the Sn(IV) atom. Moreover, several intermolecular non–covalent C–H···Hal (Hal = Cl, Br) and π ··· π interactions operate in the solid–state, whose combinatory effects lead to diverse supramolecular architectures. The different supramolecular arrays are shown and discussed, and the intermolecular contacts have been typified.



In the third chapter a set of compounds of general formula $[{S(C_6H_3S)_2O}SbHal]$ [Hal = Cl (18f), Br (19f), I (20f)] is described. These compounds were synthesized and studied by Raman and RMN spectroscopy as well as quantum chemical DFT calculations. X-ray diffraction studies of compound 19f revealed that the oxygen atom participates as donor and the antimony atom plays the role of acceptor, adopting a Ψ-distorted trigonal bi-pyramidal geometry, where the eight-membered central ring displays a boat-boat conformation. Furthermore, a series of DFT calculations was performed on compounds **18f–20f** as well as calculations on the non–synthesized heterotetracyclic systems $[\{S(C_6H_3S)_2O\}SbF]$ (21'f) and the cation $[\{S(C_6H_3S)_2O\}Sb]^+$ (22'f). The theoretical study at DFT level indicates as the electronegativity increases at exocyclic substituent along the set of compounds, the interaction O→Sb is stronger. Moreover, the topological analysis of electronic density showed the existence of critical points along the O→Sb direction which prompted us to suggest the existence of a dative bond whose nature is non-covalent and induces hypervalence on antimony atom.



The last chapter is a description of the Hg-dithiocarbamate metallamacrocycle **23g** based on solution and solid-state analyses. It was found that this robust macrocycle persists as a discrete supramolecular macrocycle in solution and it aggregates in a 3D Host–Guest architecture in solid-state due to a combination of three different supramolecular synthons. It is worth mentioning that the structure is arrayed in the third dimension as a result of the last synthon, Cl···Cl interactions, between solvent guest molecules which are trapped in the cavities formed.



Lista de abreviaturas

Å Ángstrom $(10^{-10} \,\mathrm{m})$

BPT Bipirámide de base triangular

CDCl₃ Cloroformo deuterado

Cg Centroide

°C Grados centígrados

COSY Espectroscopía de correlación homonuclear

D₂O Agua deuterada (Deuterium Oxide)

DFT Teoría de los Funcionales de Densidad (Density Functional Theory)

DMF Dimetilformamida

DOSY Diffusion Ordered Spectroscopy

EM–IE Espectroscopía de masas por impacto electrónico

HSQC Correlación Cuántica Heteronuclear Simple

HMBC Correlación Cuántica Heteronuclear a Múltiples enlaces

IR Espectroscopía de infrarrojo

n–BuLi *n*–Butillitio

ORTEP Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot

Ph Grupo fenilo

ppm Partes por millón
R Grupo alquilo

RMN de $^{13}C\{^1H\}$ Resonancia magnética nuclear de carbono desacoplado de protón

RMN de ¹H Resonancia magnética nuclear de protón

RMN de ¹¹⁹Sn{¹H} Resonancia magnética muclear de estaño 119 desacoplado de protón

Δ Desplazamiento químico

TCE 1,1,2,2–Tetracloroetano

THF Tetrahidrofurano

TMEDA N,N,N',N'— tetrametiletilendiamina

 Σr_{cov} Suma de los radios covalentes

 Σr_{vdw} Suma de los radios de van der Waals

Índice

sintesis y caracterización de complejos /v-alquii-(piridin-2-11) le halogenuros de estaño [Sn ^{IV} (L)Hal ₄] Hal = Cl, Br	
1.1 Antecedentes	2
1.1.1 Actividad biologica de complejos conteniendo figantes infinicos 1.1.2 Catalizadores basados en ligantes de tipo piridin–2–il–aldimina con	
transición	
1.1.3 Complejos piridil–aldimínicos con elementos de grupo principal	
1.2 Objetivos	
1.3 Resultados y discusión	
1.3.1 Síntesis de los compuestos 1a–6c	
1.3.2 Espectroscopía vibracional	
1.3.3 Resonancia magnética nuclear.	
1.3.3.1 Resonancia magnética nuclear de protón ¹ H	14
1.3.3.2 Resonancia magnética nuclear de carbono ¹³ C{ ¹ H}	17
1.3.3.3 Resonancia magnética nuclear de estaño ¹¹⁹ Sn{ ¹ H}	
1.3.4 Estructura molecular de los compuestos 1a–6c	
1.4 Conclusiones	
1.5 Parte experimental	
1.5.1 Materiales y generalidades	29
1.5.2 Método general de síntesis de los ligantes a – c	32
1.5.3 Método general de síntesis de los compuestos 1a–6c	32
1.5.3.1 $[Sn\{(C_5H_4N)HC=NCH_3\}Cl_4]$ (1a)	
1.5.3.2 $[Sn\{(C_5H_4N)HC=NCH_3\}Br_4]$ (2a)	
1.5.3.3 $[Sn\{(C_5H_4N)HC=NCH_2CH_3\}Cl_4]$ (3b)	
$1.5.3.4 [Sn{(C5H4N)HC=NCH2CH3}Br4] (4b)$	
1.5.3.5 $[Sn\{(C_5H_4N)HC=NCH_2(C_6H_5)\}Cl_4]$ (5c)	
1.5.3.6 $[Sn\{(C_5H_4N)HC=NCH_2(C_6H_5)\}Br_4]$ (6c)	35
Diversidad estructural en arquitecturas supramoleculares der complejos de Sn(IV) con ligantes N,N'-bidentados y N,N',E-tr E = O, S) tipo base de Schiff moduladas por interacciones C-l Hal = Cl, Br) y de apilamiento π···π	identados H…Hal
2.1 Antecedentes	37
2.1.1 Puentes de hidrógeno.	
2.1.2 Los enlaces de hidrógeno débiles en la química supramolecular e in	
cristales	_
2.1.3 Complejos de Sn(IV) con bases de Schiff de tipo I, II y III	41
2.2 Objetivos	
2.3 Resultados y discusión	
2.3.1 Síntesis de los compuestos 7d–10d , 11–13 y 14e–17e	45
2.3.2 Resonancia magnética nuclear	47

2.3.2.1 Resonancia magnética nuclear de protón ¹ H	47
2.3.2.2 Resonancia magnética nuclear de estaño ¹¹⁹ Sn{ ¹ H}	54
2.3.3 Estructura molecular de los compuestos de estaño con bases de Schiff	
2.3.4 Arquitecturas supramoleculares en los compuestos 7d–10d, 12–13 y 14e–17	
2.3.4.1 Arreglo intermolecular vía interacciones no covalentes en 7d	
2.3.4.2 Arreglo intermolecular vía interacciones no covalentes en 8d	65
2.3.4.3 Arreglo intermolecular vía interacciones no covalentes en 9d	
2.3.4.4 Arreglo intermolecular vía interacciones no covalentes en 10d	68
2.3.4.5 Arreglo intermolecular vía interacciones no covalentes en 12	
2.3.4.6 Arreglo intermolecular vía interacciones no covalentes en 13	
2.3.4.7 Arreglo intermolecular vía interacciones no covalentes en 14e	
2.3.4.8 Arreglo intermolecular vía interacciones no covalentes en 15e	
2.3.4.9 Arreglo intermolecular vía interacciones no covalentes en 16e	
2.3.4.10 Arreglo intermolecular vía interacciones no covalentes en 17e	
2.4 Conclusiones	
2.5 Parte experimental	
2.5.1 Materiales y generalidades	
2.5.2 Método general de síntesis de los ligantes d y e	83
2.5.3 Método general de síntesis de los compuestos 7d–17e	
2.5.3.1 [Sn $\{(C_5H_4N)HC=N(C_6H_4)O\}Cl_3$] (7d)	
$2.5.3.2 [Sn\{(C_5H_4N)HC=N(C_6H_4)O\}Br_3] (8d)$	
2.5.3.3 $[n-BuSn\{(C_5H_4N)HC=N(C_6H_4)O\}Cl_2]$ (9d)	
$2.5.3.4 \text{ [PhSn}\{(C_5H_4N)HC=N(C_6H_4)O\}Cl_2]$ (10d)	
2.5.3.5 [Sn{(C ₅ H ₄ N)HC=N(C ₆ H ₄)S}Cl ₃] (11)	
2.5.3.6 [Sn{ $(C_5H_4N)HC=N(C_6H_4)S$ }Br ₃] (12)	
2.5.3.7 [<i>n</i> –BuSn{(C ₅ H ₄ N)HC=N(C ₆ H ₄)S}Br ₃] (13)	
2.5.3.8 [Sn{(C ₅ H ₄ N)HC=N(C ₆ H ₄)S}Cl ₄] (14e)	
2.5.3.9 [<i>n</i> –BuSn{(C ₅ H ₄ N)HC=N(C ₆ H ₄)S}Cl ₃] (15e)	
2.5.3.10 [PhSn $\{(C_5H_4N)HC=N(C_6H_4)S\}Cl_3$] (16e)	
2.5.3.11 [$Ph_2Sn\{(C_5H_4N)HC=N(C_6H_4)S\}Cl_3$] (17e)	8/
Estudio experimental y teórico de la interacción intramolecular	
transanular O···Sb en heterotetraciclos de Sb(III)	
3.1 Antecedentes	
3.2 Objetivos	
3.3 Resultados del estudio experimental y teórico y discusión	
3.3.1 Síntesis del ligante f y sus derivados 18f–20f	
3.3.2 Espectrometría de masas	96
3.3.3 Resonancia magnética nuclear de protón ¹ H y carbono ¹³ C{ ¹ H}	
3.3.4 Espectroscopía Raman	
3.3.5 Estructura molecular del compuesto [$\{S(C_6H_3S)_2O\}SbBr$] (19f)	
3.3.6 Comparación de la estructura experimental y los sistemas optimizados	
3.3.7 Análisis de la densidad electrónica. Estudio AIM	
3.4 Conclusiones	
3.5 Parte experimental	
3.5.1 Materiales y generalidades	113

3.5.2 Síntesis de los compuestos 18f–20f [$\{S(C_6H_3S)_2O\}SbHal\}$ (Hal = Cl, Hal =	
$3.5.2.1 [{S(C_6H_3S)_2O}SbCl] (18f)$	
$3.5.2.2 [{S(C_6H_3S)_2O}SbBr] (19f)$	
$3.5.2.3 [{S(C_6H_3S)_2O}SbI] (20f)$	
3.5.3 Difracción de rayos X de 19f	
3.5.4 Detalles computacionales	117
Arquitectura 3D tipo anfitrión-huésped derivada de un nuevo	
metalomacrociclo auto-ensamblado de ditiocarbamato de Hg(II). Combinación de sintones supramoleculares	
4.1 Antecedentes	
4.2 Objetivos	
4.3 Resultados y discusión	
4.3.1 Síntesis del ligante g y el correspondiente macrociclo 23g	
4.3.2 Resonancia magnética nuclear	126
4.3.2.1 Resonancia magnética nuclear de ¹ H	
4.3.2.2 Resonancia magnética nuclear de ¹ H. Experimentos 2D–DOSY	129
4.3.2.3 Resonancia magnética nuclear de ¹³ C{ ¹ H}	133
4.3.3 Difracción de rayos X	134
4.3.3.1 Estructura molecular del metalomacrociclo 23g	134
4.3.3.2 Asociación 3D vía sintones supramoleculares y química anfitrión-	-huésped
(Host–Guest)	138
4.4 Conclusiones	145
4.5 Parte experimental	146
4.5.1 Materiales y generalidades	
4.5.2 Síntesis de los intermediarios para la obtención del ligante g y del mac	rociclo
23g	
$4.5.2.1 [C_{12}H_6S(CHO)_2] (\mathbf{g_CHO})$	
$4.5.2.2 [C_{12}H_6S\{CH_2(n-BuNH)\}_2] (\mathbf{g_NH})$	
$4.5.2.3 [C_{12}H_6S\{CH_2(n-BuNCS_2K)\}_2] (g)$	
$4.5.2.4 [Hg(C_{12}H_6S\{CH_2(n-BuNCS_2)\}_2)]_2 (23g)$	149

Síntesis y caracterización de complejos N-alquil-(piridin-2-il)aldimina de halogenuros de estaño $[Sn^{IV}(L)Hal_4] Hal = Cl, Br.$

1

1.1 Antecedentes

Los ligantes polidentados tipo base de Schiff desempeñan un rol de suma importancia en la química orgánica e inorgánica en virtud de la relativa sencillez para ser sintetizados mediante reacciones de condensación bajo condiciones suaves. Aunado a ello, la capacidad sobresaliente de estos ligantes para coordinarse a un sinfín de átomos metálicos los hace imprescindibles en síntesis de compuestos de coordinación¹.

Dentro de la amplia gama de compuestos orgánicos tipo base de Schiff, la coordinación de ligantes basados en aldiminas de tipo secundarias *N*–sustituidas vía los átomos de nitrógeno imínicos (esquema 1.1), ha probado ser una herramienta invaluable y versátil en química organometálica² y síntesis supramolecular³. Como resultado de ello, en las últimas décadas se han preparado innumerables complejos basados en ligantes tipo aldimina y, específicamente, piridinaldimina los cuales exhiben aplicaciones interesantes.

Esquema 1.1. Fragmentos tipo aldimina.

Prueba del éxito de estos ligantes puede verse con apoyo del histograma presentado en la figura 1.1. Este histograma es el resultado de una búsqueda en la base de datos *Crystal Structural Data Base*⁴ referente a complejos preparados con ligantes piridin–aldimínicos. Esta búsqueda arrojó 968 compuestos de este tipo; es interesante hacer notar que, a pesar de la cantidad de elementos con los que estos ligantes han probado su efectividad, menos del

¹ R. W. Layer, *Chem. Rev.* **1962**, 63, 489.

² N. E. Borisova, M. D. Reshetova, Y. A. Ustvnyuk, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 46.

³ L. Fabbrizzi, A. Poggi, Transition Metals in Supramolecular Chemistry, Kluwer Academic Publishers. The Netherlands, **1994**.

⁴ Cambridge Structural Data Base, Version 5.33, actualizada a Mayo de **2012**.

2% de ellos son coordinados al átomo de estaño (número atómico 50), con un total de 15 estructuras, de las cuales tan sólo 9 de ellas involucran una coordinación *N,N'*-bidentada.

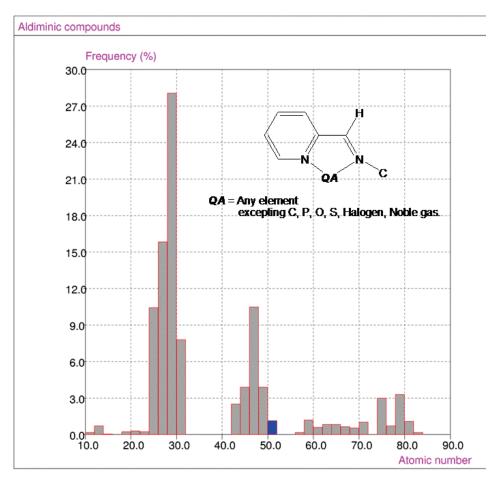


Figura 1.1. Estudios de estructuras cristalinas de compuestos aldimínicos (en porcentaje) vs. número atómico del átomo central.

1.1.1 Actividad biológica de complejos conteniendo ligantes imínicos

Los esfuerzos en el desarrollo de la química de aldiminas se ha extendido en décadas recientes hacia la química de grupo principal; lo que es más, mucha de la atención se ha centrado en la síntesis de complejos aldimínicos de halogenuros de organoestaño octaédricos debido a que, en algunas ocasiones, dichos compuestos presentan actividad

biológica antibacterial^{5,6}, antifungicida⁷ y antitumoral *in vitro*^{8,9}. Algunos estudios han demostrado que dicha actividad biológica está asociada con las características estructurales de los complejos. Así, varios intentos se han realizado para correlacionar la actividad antitumoral y los datos estructurales¹⁰; con base en ello se ha concluido que los compuestos biológicamente activos exhiben distancias de enlace Sn–N alrededor de 2.4 Å¹¹. Este hecho sugiere que la disociación del fragmento orgánico es un paso importante en el mecanismo de acción. De esta manera puede entenderse que el fragmento orgánico facilitaría el transporte del complejo a través de la membrana celular, mientras que la actividad antitumoral se alcanzaría vía la disociación de los fragmentos inorgánicos de Sn(IV)¹². Estos descubrimientos han incrementado el interés en el desarrollo de nuevas investigaciones en el diseño, síntesis y estudio estructural de novedosos complejos octaédricos de halogenuros de organoestaño(IV) sistemáticamente sustituidos.

1.1.2 Catalizadores basados en ligantes de tipo piridin-2-il-aldimina con metales de transición

Es bien sabido que numerosos compuestos conteniendo metales de transición presentan actividad catalítica, y los complejos transicionales derivados de ligantes piridin–2–il–aldiminas no son la excepción. Como ilustración de esto, diversos complejos conteniendo

⁵ L.S. Zamudio-Rivera, R. George-Tellez, G. López-Mendoza, A. Morales-Pacheco, E. Flores, H. Höpfl, V. Barba, F. J. Fernández, N. Cabirol, H. I. Beltrán, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5370.

⁶ T. Sedaghat, M. Naseh, H. R. Khavasi, H. Motamedi, *Polyhedron*, **2012**, 33, 435.

⁷ W. Rehman, A. Badshah, S. Khan, L. T. Anh Tuyet, Eur. J. Med. Chem. 2009, 44, 3981.

⁸ T. S. Basu Baul, S. Basu, D. de Vos, A. Linden, *Invest. New. Drugs* **2009**, 27, 419.

⁹ T. A. Kabanos, P. Anastasios, D. Keramidas, D. Mentzafos, U. Russo, A. Terzisb, J. M. Tsangaris, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2729.

¹⁰ Z. Rappoport, The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds, Volume 2 John Wiley & Sons, Ltd. England, **2002**.

¹¹ S. G. Teoh, S. B. Teo, L. K. Lee, H. K. Fun, J. Coord. Chem. **1994**, 33, 69.

¹² R. P. Irwin, Organometallic Chemistry Research Perspectives, Nova Science Publishers, New York, **2007**.

metales de transición como Ni^{13,14}, Pd^{15,16}, Mo¹⁷ y Cu¹⁸ presentan actividad catalítica en diversas reacciones de polimerización. Ejemplo de lo anterior es el trabajo de Ardizzoia¹⁸ y colaboradores; en estos estudios, diferentes ligantes aldimínicos fueron preparados mediante reacciones de condensación de anilinas como sustratos y piridin–2–carboxaldehído o 2–quinolin–carboxaldehído (Esquema 1.2). Estas especies demostraron actuar como ligantes quelatantes *N,N'*–bidentados en presencia de [Cu(PPh₃)₃Cl] desplazando así dos moléculas de PPh₃ y dando lugar a la formación de los complejos correspondientes.

Esquema 1.2. Síntesis y estructura de complejos de coordinación de Cu(I) y piridilaldiminas.

Los derivados sintetizados bajo esta metodología probaron ser catalizadores efectivos en reacciones de ciclopropanación de olefinas en presencia de etildiazoacetato, aún usando olefinas desactivadas como precursores.

Por otro lado, Wescott¹⁶ ha descrito complejos análogos de Pd(II) que exhiben actividad catalítica en reacciones de hidroboración así como actividad biológica antifungicida contra *Aspergillus niger*, *Candida albicans* y *Saccharomyces cerevisiae* (Esquema 1.3).

5

¹³ B. K. Bahuleyan, J. H. Kim, H. S. Seo, J. M. Oh, I. Y. Ahn, C. S. Ha, D. W. Park, I. Kim, *Catal. Lett.* **2008**, 126, 371.

¹⁴ S. Song, T. Xiao, L. Wang, C. Redshawb, F. Wang, W. H. Sun, J. Organomet. Chem. **2012**, 699, 18.

¹⁵ R. Chen, J. Bacsa, S. F. Mapolie, *Inorg. Chem. Comm.* **2002**, 724.

¹⁶ H. Zhang, J. E. Enman, M. L. Conrad, M. J. Manning, C. S. Turner, S. L. Wheaton, C. M. Vogels, S. A. Westcott, *Transition Met. Chem.* **2006**, 31, 13.

¹⁷ A. C. Gomes, S. M. Bruno, S. Gago, R. P. Lopes, D. A. Machado, A. P. Carminatti, A. A. Valente, M. Pillinger, I. S. Gonçalves, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 3543.

¹⁸ G. A. Ardizzoia, S. Brenna, F. Castelli, S. Galli, *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, 362, 3507.

R = H, Me
R' = allil, 4-estiril

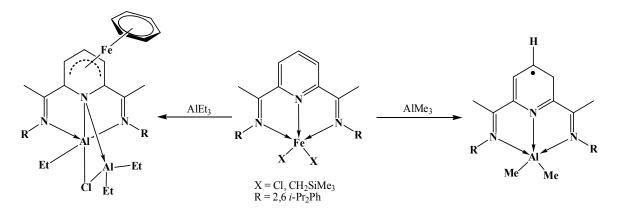
H

$$1/2 [PdCl_2(coe)]_2$$
 R
 R
 R
 R
 R

Esquema 1.3. Síntesis de complejos piridil-aldimínicos de Pd(II).

1.1.3 Complejos piridil-aldimínicos con elementos de grupo principal

Los estudios estructurales de compuestos de tipo piridinimínicos con elementos del grupo principal se reducen a escasas estructuras reportadas conteniendo diiminas con Al(III) y piridil—aldiminas con Sn(IV) (Figura 1.1). Por ejemplo, Gambarotta¹⁹ y Budzelaar ²⁰ han descrito la captura de complejos radicalarios que son resultado de la coordinación de diiminas *orto*—enlazadas a anillos piridínicos con Al(III) así como un proceso de dimerización en este tipo de compuestos. (Esquema 1.4).



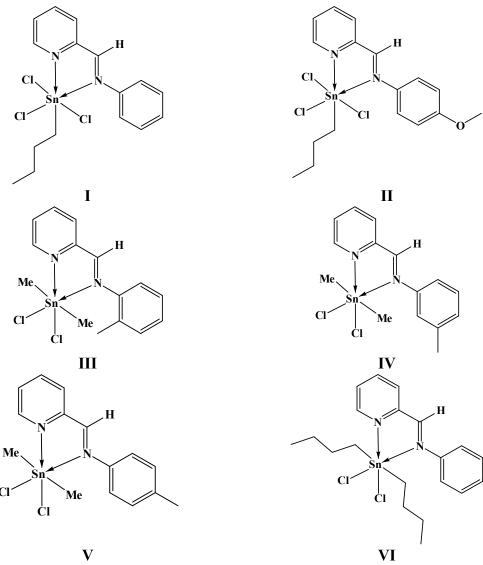
Esquema 1.4. Reacciones inusuales en complejos piridindiimin hierro

En lo que concierne a Sn(IV), tan sólo hay nueve estructuras reportadas las cuales involucran la coordinación bidentada de ligantes piridin-2-il aldimina de manera N,N'-

¹⁹ Jennifer Scott, Sandro Gambarotta, Ilia Korobkov, Quinten Knijnenburg, Bas de Bruin, Peter H. M. Budzelaar, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 17204.

²⁰ Quinten Knijnenburg, Jan M. M. Smits, Peter H. M. Budzelaar. Organometallics, **2006**, 25, 4.

bidentada. En el esquema 1.5 se muestran los complejos reportados por Nakatsu²¹ (**I**), Tiekink²² (**II**) y Teoh¹¹ (**III, IV, V, VI**).



Esquema 1.5. Compuestos informados conteniendo ligantes tipo piridin–2–il–aldimina y Sn(IV).

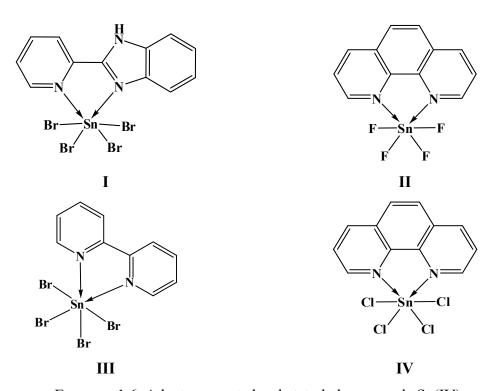
Los estudios estructurales revelan la hexacoordinación en torno al átomo de estaño exhibiendo una geometría local octaédrica altamente distorsionada, en razón de la

²¹ G. Matsubayashi, T. Tanaka, S. Nishigaki, K. Nakatsu, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1979**, 501

²² S. G. Teoh, S. B. Teo, L. K. Lee, Y. L. Chong, E. R. T. Tiekink, *Polyhedron*, **1995**, 14, 2275.

diferencia electrónica y estérica de los sustituyentes, aunada al ángulo restringido de mordida de los ligantes *N*,*N*'–bidentados.

Por otra parte, la síntesis dirigida hacia la formación de aductos derivados de ligantes N,N'-bidentados y SnHal₄ (Hal = F, Cl, Br, I) da la impresión de ser relativamente complicada ya que una reciente búsqueda en la base de datos de Cambridge reveló que tan sólo hay 13 estructuras informadas de aductos de tetrahalogenuro de estaño(IV); el esquema 1.6 ejemplifica algunos de los casos: I^{23} , II^{24} , III^{25} , IV^{26} .



Esquema 1.6. Aductos reportados de tetrahalogenuro de Sn(IV)

²³ T.A.Kabanos, A.D.Keramidas, D.Mentzafos, U.Russo, A.Terzis, J.M.Tsangaris, *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.*, **1992**, 2729.

²⁴ M.F.Davis, M.Clarke, W.Levason, G.Reid, M.Webster, Eur.J.Inorg.Chem., 2006, 2773.

²⁵ V.N.Zakharov, A.V.Yatsenko, A.L.Kamyshnyi, L.A.Aslanov, *Koord.Khim.(Russ.)(Coord.Chem.)*, **1991**, 17, 789.

²⁶ B.Z.Momeni, F.Rominger, S.S.Hosseini, Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online, 2009, 65, m690.

1.2 Objetivos

Considerando que las propiedades estructurales de los complejos de Sn(IV) con ligantes piridin–2–il–aldimina requieren de un mayor estudio y entendimiento, se ha propuesto el preparar complejos a partir de la coordinación de este tipo de ligantes con diferentes grupos R unidos al fragmento imínico con derivados halogenados de estaño (IV) como SnCl₄ y SnBr₄.

Es objeto de estudio y análisis el comportamiento de coordinación de los diferentes ligantes hacia SnCl₄ y SnBr₄ en función de la variación de los grupos R en los ligantes.

Finalmente, es interesante analizar las propiedades estructurales con base en las diferencias electrónicas aportadas por la presencia de diferentes ligantes halógeno y su influencia en la formación de los complejos.

1.3 Resultados y discusión

En esta sección se han descrito las reacciones de los ligantes *N*-metil-(piridin-2-il)aldimina (a) *N*-etil-(piridin-2-il)aldimina (b) y *N*-bencil-(piridin-2-il)aldimina (c) con SnCl₄ y SnBr₄ lo cual derivó en la síntesis de seis complejos de coordinación en rendimientos de moderados a cuantitativos. Dichos compuestos fueron caracterizados mediante las técnicas espectroscópicas tradicionales, así como por medio de análisis de difracción de rayos X de monocristal. El análisis espectroscópico permitió ahondar en el entendimiento del comportamiento de coordinación en los complejos.

1.3.1 Síntesis de los compuestos 1a-6c

Los ligantes imínicos **a–c** fueron preparados mediante la condensación de la amina correspondiente con 2–piridin–carboxaldehído en relación estequiométrica 1:1 en metanol mediante una metodología similar a la reportada para su síntesis²⁷. Dichos ligantes se hicieron reaccionar estequiométricamente en diclorometano tanto con SnCl₄ como con SnBr₄ (Esquema 1.7). Tras un periodo de agitación de 12 horas, la suspensión se filtra a vacío y se lava abundantemente con diclorometano obteniéndose así los derivados metilados, etilados y bencilados correspondientes.

Esquema 1.7. Síntesis de los ligantes a-c y sus correspondientes complejos 1a-6c.

10

²⁷ P. Bamfield, R. Price, R.G.J. Miller, *J. Chem. Soc. A*, **1969**, 1447.

Todos los compuestos fueron caracterizados por espectroscopía vibracional de infrarrojo y Raman, así como por resonancia magnética nuclear y difracción de rayos X de monocristal.

1.3.2 Espectroscopía vibracional

Los resultados obtenidos por medio de espectroscopía vibracional de infrarrojo y Raman permitieron realizar una caracterización de las bandas más representativas de los seis complejos de estaño(IV) **1a–6c** en el intervalo de 4000–400 cm⁻¹ y 4000–100 cm⁻¹ para infrarrojo y Raman respectivamente. Del mismo modo, se identificaron las bandas más distintivas de los ligantes **a–c** con la finalidad de tener un punto de referencia al compararlas con las de los complejos de estaño(IV) sintetizados. Los datos de frecuencia de infrarrojo y Raman de las bandas de vibración más distintivas de los ligantes y sus respectivos compuestos de coordinación se muestran en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Frecuencias de vibración (cm⁻¹) más representativas de los ligantes **a-c** y sus correspondientes compuestos **1a-6c**.

	a	b	c	1a	2a	3b	4b	5c	6c
R	Me	Et	Bn	Me	Me	Et	Et	Bn	Bn
Hal	_	_	_	C1	Br	C1	Br	C1	Br
C=N _(imínico)	1634	1650	1647	1658	1655	1653	1649	1650	1649
Sn-Hal	_	_	_	334	201	336	209	329	206

Los complejos de coordinación **1a–6c** exhiben las bandas de vibración correspondientes al fragmento orgánico propio del ligante aldimínico. En este sentido, es posible observar bandas de tensión aromática y alifática C–H en la zona de 3050–3080 cm⁻¹ y 2950–3020 cm⁻¹ respectivamente. Asimismo, se aprecia un conjunto de bandas correspondientes a las tensiones de enlace C=C y C=N del armazón del anillo piridínico en la región de 1550–1600 cm⁻¹.

La formación de los complejos se deduce, en primera instancia, por la aparición de un conjunto de bandas en los espectros de Raman en el intervalo de 400–150 cm⁻¹ como resultado de la formación de enlaces N–Sn del fragmento aldimínico y las propias para los enlaces Hal–Sn (Hal = Cl, Br). También, tanto en los espectros de Raman como en los de infrarrojo para los seis compuestos, es posible observar el desplazamiento de la banda de tensión C=N_(imina) a números de onda mayores o, incluso, sin aparente desplazamiento respecto de los valores correspondientes en los ligantes libres. El desplazamiento de esta banda es indicativo de la formación de los complejos de estaño(IV) y la participación de los átomos de nitrógeno del grupo funcional imino en el proceso coordinativo de los halogenuros de estaño(IV) (Figura 1.2).

Es importante mencionar que, en principio, podría esperarse el que hubiese un desplazamiento a frecuencias menores de la banda de tensión para el enlace C=N_(imina) tras la coordinación hacia el metal en cuestión, debido a que la densidad electrónica del átomo de nitrógeno se encuentra comprometida con el metal y consecuentemente se reduce el carácter de enlace doble en la unión C=N_(imina) respecto de la imina pura o libre. Esto se ha observado en complejos piridin-2-aldimínicos análogos conteniendo elementos transicionales como Ni, Pd, Pt, entre otros. Por el contrario, en los compuestos de estaño 1a-6c esto no ocurre; de hecho, las frecuencias observadas para el enlace C=N_(imina) son prácticamente las mismas o inclusive mayores. Este fenómeno se ha observado en compuestos de estaño análogos²². En relación a esto, el aparente fortalecimiento del enlace C=N_(imina) puede ser consecuencia de un efecto de transferencia de carga electrónica del metal al ligante. Dicho efecto ha sido descrito para metales del bloque principal como aluminio en presencia de ligantes piridinimino ya que este tipo de sistemas, además de ser excelente donadores σ, también exhiben capacidades sobresalientes como aceptores π^{28,29}.

²⁸ P. H. M. Budzelaar, Eur. J. Inorg. Chem., **2012**, 530.

²⁹ J. Scott, S. Gambarotta, I. Korobkov, Q. Knijnenburg, B. de Bruin, P. H. M. Budzelaar, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 17204.

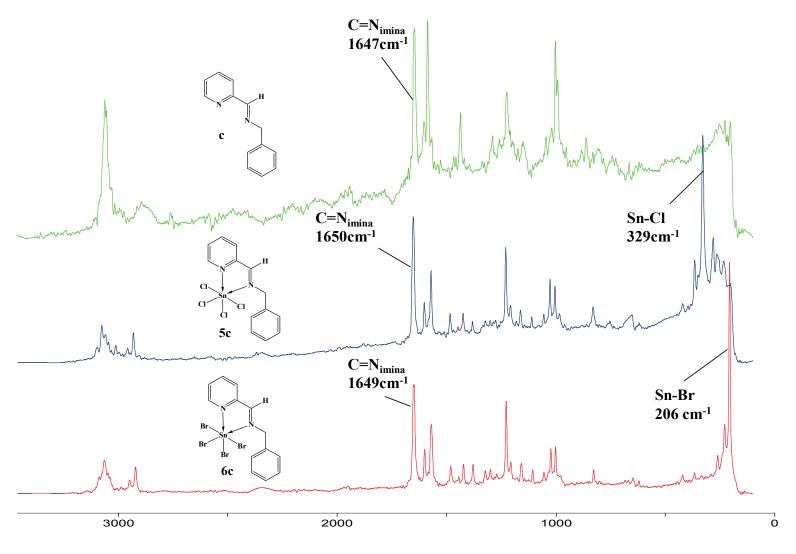


Figura 1.2. Espectros apilados de Raman del ligante c y sus derivados 5c y 6c.

1.3.3 Resonancia magnética nuclear

Todos los compuestos fueron caracterizados mediante resonancia magnética nuclear de ¹H, ¹³C{¹H} y ¹¹⁹Sn{¹H}. El análisis de los espectros de correlación COSY, HSQC y HMBC fue determinante en la asignación inequívoca de las señales. Los espectros de los ligantes **b** y **c** así como los de los complejos de estaño **1a–6c** se obtuvieron a temperatura ambiente (20 °C) y en soluciones de (CD₃)₂CO. Por otro lado, los espectros del ligante **a** fueron obtenidos en soluciones de (CD₃)₂SO lo que, para fines de comparación con sus correspondientes complejos metilados, es útil.

1.3.3.1 Resonancia magnética nuclear de protón ¹H

Todos los espectros de protón de los complejos **1a–6c** son similares entre sí, mostrando el mismo orden en la serie de señales yendo de campo bajo a campo alto con ligeras diferencias en desplazamientos químicos entre señales análogas de un espectro a otro.

En los espectros de resonancia magnética nuclear todas las señales se encuentran desplazadas a frecuencias más altas respecto de las señales originales en los ligantes libres. La figura 1.3, correspondiente a los derivados etilados lo ilustra; asimismo, la tabla 1.2 colecta los datos de desplazamiento químico y constantes de acoplamiento para las señales de protón de los compuestos **1a–6c**.

Se puede apreciar que en solución los anillos piridínicos exhiben un sistema ABCD para los hidrógenos H5, H4, H3 y H2. Asimismo, H5 se observa como la señal en mayor medida desplazada a frecuencias más altas en todos los compuestos, observándose en el intervalo de 9.44–9.65 ppm.

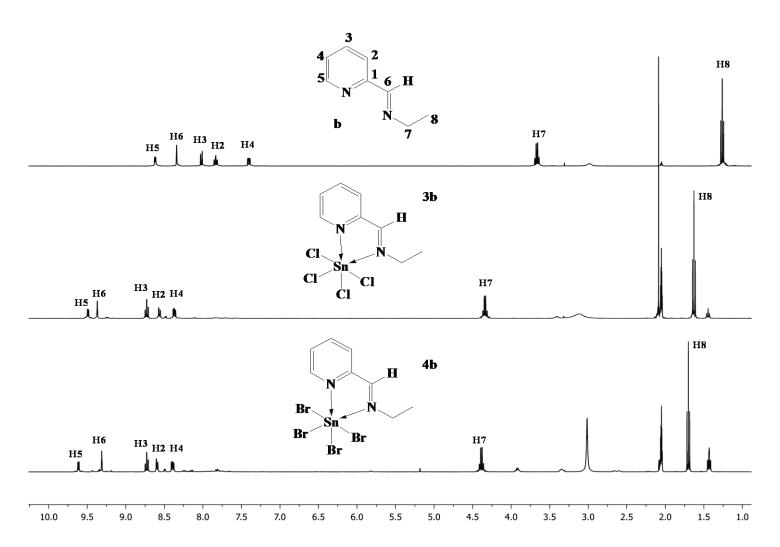


Figura 1.3. Espectros de RMN de ¹H para los compuestos etilados obtenidos en soluciones de (CD₃)₂CO a 20°C.

Tabla 1.2. Desplazamientos químicos en ppm de los ligantes **a–c**, de los complejos **1a–6c** y constantes de acoplamiento ${}^{n}J({}^{1}H-{}^{119/117}Sn)$ en hertz obtenidos de los espectros de RMN de ${}^{1}H$.

	R	Hal	Н2	Н3	H4	Н5	Н6	Н7	Н8	Н9	H10	H11
a [‡]	Me	_	7.92 (dd)	7.87 (ddd)	7.46 (ddd)	8.63 (dd)	8.35 (dq)	3.49 (d)	_	_	_	_
1a	Me	Cl	8.54 (ddd)	8.70 (ddd)	8.34 (ddd)	9.44 (ddd)	9.32 (dq)	3.93 (d)	_	_	_	_
			$^{4}J=15.6$	⁵ J=7.7	$^{4}J=22.4$	$^{3}J=27.7$	$^{3}J=108.0$	$^{3}J=32.4$				
2a	Me	Br	8.54 (d)	8.69 (td)	8.36 (ddd)	9.57 (dd)	9.22 (m)	3.92 (d)	_	_	_	_
			_	_	_	$^{3}J=30.2$	$^{3}J=91.8$	$^{3}J=34.2$				
b	Et	_	8.01 (d)	7.83 (dd)	7.40 (ddd)	8.61 (dd)	8.34 (s)	3.66 (qd)	1.26 (t)	_	_	_
3b	Et	Cl	8.53 (ddd)	8.69 (td)	8.33 (ddd)	9.45 (ddd)	9.33 (td)	4.30 (qd)	1.59 (t)	_	_	_
			$^{4}J=13.9$	$^{5}J=7.7$	$^{4}J=6.5$	$^{3}J=26.9$	$^{3}J=111.6$	$^{3}J=56.0$	_			
4b	Et	Br	8.58 (ddd)	8.74 (td)	8.40 (ddd)	9.63 (ddd)	9.29 (td)	4.39 (qd)	1.71 (t)	_	_	_
			_	$^{5}J=7.6$	$^{4}J=6.7$	$^{3}J=29.1$	$^{3}J=99.0$	$^{3}J=55.2$	_			
c	Bn	_	8.07 (ddd)	7.85 (td)	7.42 (ddd)	8.65 (ddd)	8.51 (td)	4.87 (d)	_	7.36 (m)	7.36 (m)	7.27 (t)
5c	Bn	Cl	8.55 (ddd)	8.70 (td)	8.37 (ddd)	9.52 (ddd)	9.03 (td)	5.46 (d)	_	7.59 (dd)	7.47 (m)	7.47 (m)
			_	$^{5}J=7.7$	$^{4}J=6.8$	$^{3}J=28.9$	$^{3}J=107.7$	$^{3}J=21.1$		_	_	_
6c	Bn	Br	8.54 (ddd)	8.68 (td)	8.39 (ddd)	9.65 (ddd)	8.85 (td)	5.51 (d)	_	7.61 (dd)	7.50 (m)	7.50 (m)
			_	$^{5}J=7.8$	$^{4}J=6.8$	$^{3}J=29.6$	$^{3}J=93.2$	$^{3}J=19.7$		_	_	-

[‡] Desplazamientos químicos obtenidos en solución de dmso-d₆.

El protón imínico H6 se encuentra en el intervalo de 9.34–8.85 ppm para todos los complejos. Las señales para H6 encontradas a frecuencias más bajas a lo largo de la serie de los seis complejos corresponden a los complejos derivados del ligante **c** que contiene el grupo bencilo unido al nitrógeno imínico. Esto puede deberse a un efecto de protección generado por el anillo aromático del fragmento bencílico. Cabe mencionar que la señal H6 se encuentra a frecuencia más altas en los compuestos clorados **1a**, **3b** y **5c**, al compararse con los derivados bromados **2a**, **4b** y **6c**, lo cual se atribuye al incremento en el carácter de ácido de Lewis experimentado por el átomo de estaño cuando cuatro ligantes cloro, más electronegativos que bromo, se encuentran en su esfera de coordinación. Consecuentemente el átomo de estaño genera un efecto inductivo de desprotección en H6.

Otro hecho relevante relacionado a H6 es que su señal exhibe señales satélites ${}^3J({}^{119/117}Sn-{}^1H6)$ con el núcleo de estaño lo cual también indica la formación de los compuestos ${\bf 1a-6c}$ y específicamente la existencia del enlace N–Sn. Los valores para ${}^3J({}^{119/117}Sn-{}^1H6)$ oscilan entre los 91 y 111 Hz, similares a los reportados para compuestos análogos 21 . Es importante mencionar que los valores de dichas constantes podrían ser empleados para estimar la fuerza de la unión N–Sn, ya que las constantes más grandes fueron observadas en los compuestos clorados ${\bf 1a}$, ${\bf 3b}$ y ${\bf 5c}$.

Es importante mencionar que la señal para los protones H7, ya sea como señal doble o cuádruple de dobles, igualmente se encuentra acompañada por señales satélites debidas al acoplamiento a tres enlaces con el núcleo de estaño.

1.3.3.2 Resonancia magnética nuclear de carbono ¹³C_{¹H}

Las señales fueron asignadas para todos los átomos de carbono en los compuestos **1a–6c**; todos los compuestos guardan prácticamente la misma disposición de las señales en los espectros a lo largo de la serie. Los espectros muestran seis señales en la zona donde se ubican los carbonos sp² correspondientes a los carbonos del anillo piridínico así como C6 del grupo funcional imino. La información de los desplazamientos químicos se ha

colectado en la tabla 1.3, mientras que la figura 1.4 muestra como ejemplo los espectros del ligante **c** y sus derivados **5c** y **6c**.

En la serie de compuestos **1a**–**6c** se observa que la señal para el C6 se encuentra a frecuencias altas en el intervalo de 159.5–156.5 ppm; las señales para C5 se encuentran en el intervalo de 146.5 a 144.4 ppm mientras que los desplazamientos químicos para C1 aparecen alrededor de 139 ppm. Así, las señales para C1, C6 y C5 exhiben un desplazamiento significativo a frecuencias más bajas en todos los complejos comparados con las respectivas resonancias en los ligantes libres. Este hecho es uno de los aspectos más interesantes que se observan en los espectros de ¹³C{¹H}, ya que a diferencia de estos carbonos, los átomos C2, C3 y C4 se desplazan a frecuencias mayores (Figura 1.4).

El desplazamiento a frecuencias menores de los carbonos C1, C6 y C5 podría ser explicado en términos del efecto de transferencia electrónica del metal al ligante propuesto con anterioridad desde la sección 1.3.2 donde se discutió la espectroscopía vibracional. Es así que estos carbonos unidos directamente tanto al nitrógeno del anillo piridínico como al átomo de nitrógeno del grupo imino soportan, en mayor medida, la carga electrónica transferida la cual, a su vez, protege los núcleos de carbono desplazándolos a frecuencias menores. En este sentido, C1 es el más afectado al estar unido directamente a ambos nitrógenos de tal manera que ello lo convierte en el punto donde, en mayor medida, converge y transita la densidad electrónica que le es transferida al fragmento orgánico; esto se traduce en que C1 sea el que experimenta el mayor desplazamiento a frecuencias bajas de todos los carbonos respecto de los ligantes libres (Δ≈16 ppm) (Figura 1.4).

1.3.3.3 Resonancia magnética nuclear de estaño 119 Sn{1H}

Los seis complejos **1a–6c** mostraron una señal simple y aislada que evidencia la presencia de una sola especie de estaño en solución. En la figura 1.5 se pueden observar los espectros correspondientes así como los desplazamientos químicos para cada una de las señales.

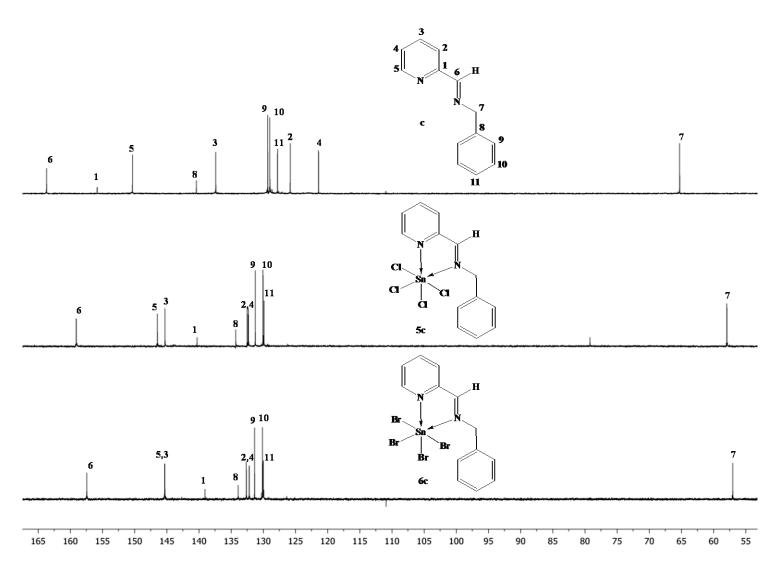


Figura 1.4. Espectros de $^{13}C\{^{1}H\}$ apilados del ligante $\bf c$ y sus derivados $\bf 5c$ y $\bf 6c$.

Tabla 1.3. Desplazamientos químicos en ppm de los ligantes **a–c**, de los complejos **1a–6c** y constantes de acoplamiento ${}^n J({}^1\text{H}-{}^{119/117}\text{Sn})$ en hertz observados en los espectros de RMN de ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$.

	R	Hal	C 1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11
\mathbf{a}^{\ddagger}	Me	_	154.1	125.1	136.9	120.2	149.4	163.2	47.5	_	_	_	_
1a	Me	Cl	140.1	132.3	145.3	131.7	146.5	159.4	43.3	_	_	_	_
				$^{3}J=14.1$	$^{4}J=5.3$	$^{3}J=12.2,$	$^{2}J=20.3$	$^{2}J=23.8$	$^{2}J=19.0$				
2a	Me	Br	139.0	132.1	145.3	131.9	145.4	158.1	42.6	_	_	_	_
				$^{3}J=12.7$		$^{3}J=7.8$		$^{2}J=17.2$					
b	Et	_	156.0	125.6	137.3	121.2	150.3	162.2	55.1	15.6	_	_	_
3b	Et	Cl	140.2	132.3	145.3	131.8	146.3	158.4	51.2	15.5	_	_	_
4b	Et	Br	139.0	132.1	145.3	132.0	145.2	157.0	50.3	15.6	_	_	_
				$^{3}J=7.8$	$^{4}J_{=}4.6$	$^{3}J=12.2$	$^{2}J_{=}7.7$	$^{2}J_{=}16.8$	$^{2}J=18.0$				
c	Bn	_	155.8	125.8	137.4	121.4	150.3	163.7	65.3	140.4	129.3	129.0	127.8
5c	Bn	Cl	140.2	132.4	145.2	132.2	146.4	159.0	57.9	134.2	131.2	130.0	129.8
				$^{3}J=14.4$	$^{4}J=5.5$	$^{3}J=12.5$	$^{2}J=20.6$	$^{2}J=24.4$					
6c	Bn	Br	138.1	131.7	144.3	131.3	144.4	156.5	56.1	133.0	130.4	129.2	129.1
				$^{3}J=7.7$		$^{3}J=12.7$		$^{2}J=16.9$					

[‡]Desplazamientos químicos obtenidos en solución de dmso-d₆.

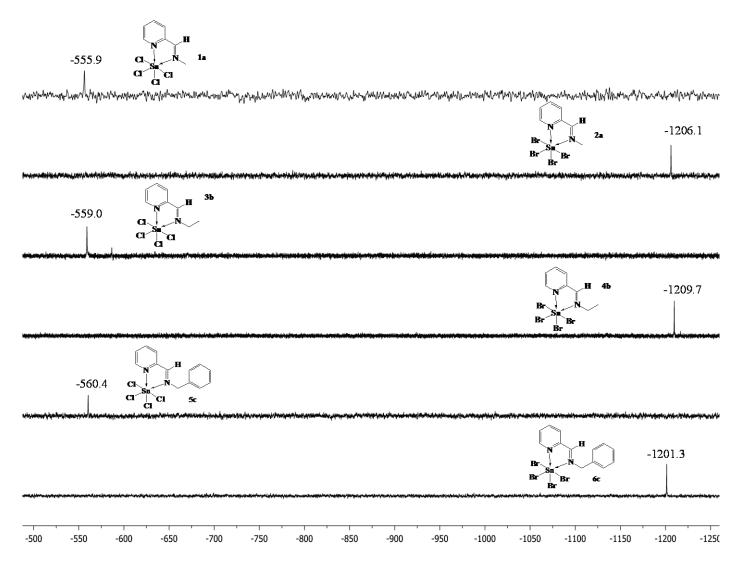


Figura 1.5. Espectros de RMN de ¹¹⁹Sn{¹H} apilados de los complejos **1a–6c**.

Los desplazamientos químicos de ¹¹⁹Sn en los compuestos clorados 1a, 3b y 5c se encuentran en el intervalo de -555 a -561 ppm. Dichos valores son consistentes con los intervalos de desplazamiento químico propuestos para especies hexacoordinadas de estaño³⁰. Por otra parte, si bien los desplazamientos químicos de ¹¹⁹Sn están directamente relacionados con el número de coordinación experimentado por el núcleo de estaño³¹ y son dependientes del mismo, los valores en estos seis complejos distan extraordinariamente entre los derivados clorados y bromados a pesar de que en los seis complejos el átomo de estaño ostenta el mismo número de coordinación (seis). Cuando los cuatro ligantes covalentemente enlazados a estaño varían de cloro a bromo, el núcleo de estaño es considerablemente desplazado a campo alto resultando en desplazamientos químicos alrededor de -1205 ppm. Esta tendencia se atribuye en primera instancia al efecto de átomo pesado que los átomos de bromo poseen, el cual protege en mayor medida al núcleo de estaño³². De la misma manera, este intervalo de desplazamiento a frecuencias más bajas es debido a la naturaleza menos electronegativa del átomo de bromo que, a su vez, induce un efecto de desprotección menor comparado con el ejercido por los ligantes cloro. Finalmente la posible contribución adicional π al enlace Sn-Br protegería aún más al núcleo de estaño³³.

1.3.4 Estructura molecular de los compuestos 1a-6c

Los compuestos metilados y etilados **1a–4b** fueron cristalizados a partir de soluciones 1:1 de acetona–hexano mientras que los derivados bencilados **5c** y **6c** se cristalizaron de soluciones 1:1 acetonitrilo–cloroformo. Las estructuras de los seis complejos son mostradas en la figura 1.6. La tabla 1.4 muestra los datos de distancias y ángulos de enlace más relevantes de los complejos **1a–6c**.

³⁰ J. Holecek, M. Nadvornik, K. Handlir, J. Organomet. Chem., 1983, 241, 177.

³¹ J. B. Lamber, The Multinuclear Approach to NMR Spectroscopy, Kluwer Academic Publishers Group, Escocia, **1982**.

³² J. Mason, Multinuclear NMR, Plenum, New York, **1987**.

³³ C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, D. Martini, A. Drozdov, S. Troyanov, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 325, 103.

Cabe hacer mención que los derivados metilados cristalizaron en el sistema ortorrómbico y en el mismo grupo espacial, $Pna2_1$. Por su parte, los derivados etilados hacen lo propio al cristalizar ambos en el sistema monoclínico y el grupo espacial $P2_1/n$. En estos pares de compuestos el incremento en magnitud de los parámetros de celda es debido a la presencia de cuatro ligantes bromo de mayor tamaño en comparación a los ligantes cloro. En contraste, los compuestos bencilados cristalizaron en el sistema triclínico y monoclínico respectivamente; la diferencia en los sistemas cristalinos adoptados puede ser atribuida a la libertad conformacional en los grupos bencilo donde los ángulos de torsión C6–N2–C7–C8 son 75.1(4) y 17.0(6) $^{\circ}$ para los compuestos **5c** y **6c** respectivamente.

Las estructuras de los complejos **1a–6c** son en su totalidad isomórficas; algunos aspectos comunes son observados a lo largo de la serie de estructuras tras el análisis de los datos cristalográficos. En todos los casos la hexacoordinación en torno al átomo de estaño es puesta en evidencia tras la formación de anillos quelato de cinco miembros resultando de la coordinación bidentada de los ligantes. Similares ángulos de mordida N–Sn–N son observados sin una marcada relación con los diferentes grupos R o los halógenos involucrados.

Las distancias Sn–N_(imínico) y Sn–N_(piridinico) se encuentran en el intervalo de 2.220–2.257 Å y 2.236–2.274 Å respectivamente, y son en general más cortas cuando los ligantes halogenuro son cloros, indicativo de una coordinación del ligante base de Schiff más fuerte en los compuestos clorados. Estas distancias son, en promedio, más cortas que las correspondientes informadas para compuestos análogos derivados de la coordinación de ligantes *N*–alquil–(piridin–2–il) aldimina sustituidos hacia "BuSnCl₃ y Me₂SnCl₂^{11,21,22}. De lo anterior, se observa que las distancias Sn–N se acortan conforme el carácter de Lewis en el átomo de estaño se ve incrementado. Asimismo, es interesante notar que las distancias Sn–Hal pueden ser clasificadas en dos series. La primera serie conformada por las distancias más cortas resultado de la unión del átomo de estaño con los átomos de halógeno localizados en el plano del anillo quelato; en los compuestos clorados las distancias van de 2.3625(7) a 2.3765(6) Å; mientras que para los compuestos clorados van de 2.5154(7) a 2.5406(7) Å. La segunda serie de longitudes de enlace es formada por las distancias

mayores Sn-Hal perpendiculares al plano del anillo quelato que van de 2.3872(9) a 2.4336(8) Å y de 2.5490(5) a 2.5777(5) Å para los cloro y bromo compuestos respectivamente. Esta tendencia también se observa a lo largo de la serie de los pocos ejemplos de compuestos tetraclorados y tetrabromados de estaño(IV) derivados de la coordinación de ligantes bidentados N,N' informados en la literatura, donde las distancias Sn-Hal perpendiculares al plano de anillo quelato son más largas que las respectivas coplanares^{25,26,34}. Con respecto a esto, la geometría de coordinación en torno al átomo de estaño es descrita como octaédrica distorsionada. En este sentido, las mayores desviaciones de los ángulos ideales para un arreglo octaédrico se presentan para los ángulos N(2)-Sn-N(1), N(1)-Sn-Hal(3) y N(2)-Sn-Hal(1) que se encuentran en los intervalos de 73-75°, 165-169 ° y 165-168 ° respectivamente; estos datos reflejan el ángulo de mordida restringido del ligante. Además, por medio del análisis de la suma de ángulos internos en torno a estaño, el grado de distorsión puede ser estimado, donde un modelo que empate el valor de 1620° en un arreglo octaédrico ha sido utilizado con anterioridad³⁵. La aplicación de dicho modelo a los compuestos en cuestión arrojan los datos colectados en la tabla 1.4, donde una suma de 1578.15° pone de manifiesto que el compuesto 6c contiene el átomo de estaño que exhibe la geometría octaédrica más distorsionada a lo largo de la serie. Dicho fenómeno puede ser atribuido al mayor efecto estérico impuesto por los ligantes bromo y el sustituyente bencilo unido al fragmento imino.

El núcleo hexacoordinado [SnN₂Hal₄] en todos los compuestos impide toda posibilidad de interacciones intermoleculares donde el átomo de estaño se pueda ver involucrado; una situación diferente ha sido observada en compuestos análogos con metales de transición que ostentan números de coordinación menores como en los complejos [Zn{a}Cl₂]₂³⁶, [Cu{c}Cl₂]₂³⁷ y [Hg{c}Cl₂]₂·HgCl₂³⁸, donde la coordinación de los ligantes a y c hacia Zn(II), Cu(II) y Hg(II) conducen a estructuras diméricas del tipo μ -dicloradas.

³⁴ N. J. Hill, G. Reeske, J. A. Moore, A. H. Cowley, *Dalton Trans.* **2006**, 4838.

³⁵ D. G. Vargas-Pineda, T. Guardado, F. Cervantes-Lee, A. J. Metta-Magana, K. H. Pannell, *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 960.

³⁶ M. Schulz, M. Klopfleisch, H. Görls, M. Kahnes, M. Westerhausen, *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, 362, 4706.

³⁷ H. W. Lee, N. Sengottuvelan, H. J. Seo, J. S. Choi, S. K. Kang, Y. I. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2008**, 29, 1711.

³⁸ Y. I. Kim, Y. K. Song, S. J. Yun, I. C. Kim, S. K. Kang, Acta Crystallogr., Sect. E., 2011, 67, 52.

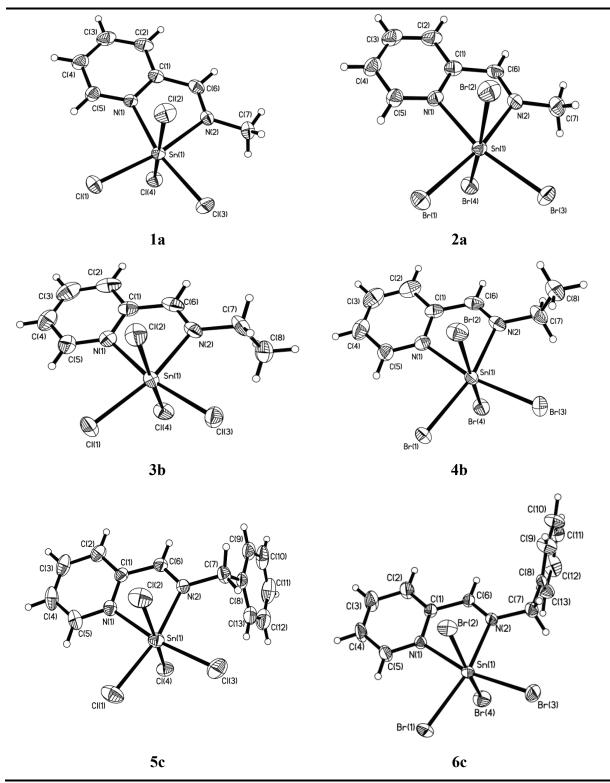


Figura 1.6. Estructuras moleculares de los compuestos **1a–6c**.

Diagramas ORTEP al 35% de probabilidad.

Tabla 1.4. Distancias (en Å) y ángulos (en °) de enlace seleccionados de los compuestos **1a–6c**.

	1a	2a	3b	4b	5c	6c
Sn-N(1)	2.236(2)	2.253(5)	2.2548(19)	2.274(3)	2.236(3)	2.261(4)
Sn-N(2)	2.230(2)	2.244(5)	2.220(2)	2.241(3)	2.226(2)	2.257(4)
Sn-Hal(1)	2.3665(9)	2.5283(8)	2.3765(6)	2.5382(4)	2.3663(9)	2.5406(7)
Sn-Hal(2)	2.3954(7)	2.5571(6)	2.3899(6)	2.5777(5)	2.3872(9)	2.5650(7)
Sn-Hal(3)	2.3625(7)	2.5154(7)	2.3691(6)	2.5247(5)	2.3626(10)	2.5208(7)
Sn–Hal(4)	2.4122(7)	2.5679(7)	2.4171(6)	2.5490(5)	2.4336(8)	2.5508(8)
N(2)–C(6)	1.266(4)	1.264(8)	1.276(3)	1.265(5)	1.268(4)	1.258(6)
N(1)-Sn- $N(2)$	73.92(10)	73.0(2)	74.05(8)	73.49(13)	74.47(9)	73.53(16)
Hal(1)–Sn–Hal(2)	94.14(4)	91.10(3)	93.03(2)	91.227(15)	92.42(3)	93.96(2)
Hal(1)–Sn–Hal(4)	91.04(3)	91.10(3)	90.90(2)	93.585(16)	91.42(3)	93.55(3)
Hal(3)–Sn–Hal(1)	99.00(3)	98.87(3)	99.74(2)	99.466(10)	97.63(4)	99.52(3)
Hal(3)–Sn–Hal(2)	92.55(3)	92.66(3)	92.33(2)	92.551(17)	95.77(4)	92.89(3)
Hal(2)–Sn–Hal(4)	171.88(3)	170.89(3)	173.47(2)	172.499(17)	170.72(3)	168.12(3)
Hal(3)–Sn–Hal(4)	92.81(3)	93.49(3)	92.14(2)	92.329(17)	92.09(4)	94.93(3)
C6-N2-C7-C8	_	_	100.3(3)	97.9(5)	75.1(4)	17.0(6)
Suma de ángulos internos	1583.99	1581.82	1585.70	1584.13	1584.40	1578.15

^{*}La suma de los ángulos internos para el átomo central en un arreglo octaédrico ideal equivale a 1620°, ver el texto.

No obstante, vale la pena resaltar que algunos aspectos interesantes permanecen en las estructuras 1a-6c, ya que estas exhiben una serie de interacciones no covalentes del tipo $Hal\cdots H$ así como interacciones $H\cdots \pi$ (aromáticas) de tipo T (off-set interactions) con anillos aromáticos de moléculas adyacentes³⁹, exhibiendo así una variedad de motivos y cadenas de moléculas en la estructura cristalina. Por ejemplo, las moléculas en los compuestos isoestructurales 1a-6c generan un arreglo molecular lineal a través de interacciones $Hal\cdots H$ intermoleculares no covalentes que van desde 2.797 a 2.917 Å con el protón imínico H6 y uno de los hidrógenos del anillo de piridina; dichos motivos se encuentran relacionados por un eje de tornillo 2_I a lo largo de la dirección c (Figura 1.7). Además de las interacciones mencionadas, las estructuras también muestran contactos intermoleculares $C13\cdots H7$ relacionados por un plano de deslizamiento, generando así una cadena diferente vía uniones de los grupos metilo.

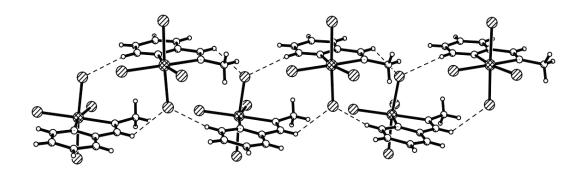


Figura 1.7. Perspectiva del motivo unidimensional formado por puentes de hidrógeno Hal···H a lo largo del eje de tornillo 2_1 en las estructuras **1a** y **2a** (Hal = Cl, Br).

Del mismo modo, las moléculas en la estructura del compuesto $\mathbf{5c}$, además de las interacciones no covalentes Cl4···H con el protón imínico H6 [Cl4···H6 (2.796 Å)], se asocian vía interacciones H··· π (aromático) en un arreglo dimérico centrosimétrico e interacciones de apilamiento π ··· π (anti–parallel stacking) (Figura 1.8).

³⁹ W. B. Jennings, B. M. Farell, J. F. Malone, Acc. Chem. Res., 2001, 34, 885.

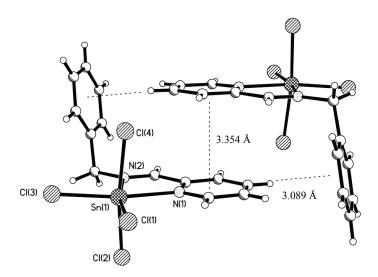


Figura 1.8. Arreglo dimérico–centrosimétrico vía interacciones H··· π (aromáticas) en la estructura **5c**.

1.4 Conclusiones

Seis nuevos complejos de tetrahalogenuros de estaño(IV) han sido sintetizados como productos de la reacción de bases de Schiff del tipo *N*–R–(piridin–2–il)aldimina (R= Me, Et, Bn) y SnHal₄ (Hal= Cl, Br).

Con base en la evidencia espectroscópica y estructural, los ligantes se coordinan a las especies de estaño(IV) de un modo bidentado vía los átomos de nitrógeno de tipo piridil e imino. Como resultado de ello, el átomo central de estaño presenta una geometría local octaédrica distorsionada en todos los complejos, los cuales son isomórficos. La notable capacidad de coordinación de este tipo de ligantes hacia halogenuros de estaño(IV) es reforzada por la presencia de un efecto de transferencia electrónica del metal al ligante; dicho efecto es evidenciado por los datos espectroscópicos de IR, RMN y por difracción de rayos X. Asociado a ello, los diferentes grupos alquilo unidos al nitrógeno tipo aldimina parecen no impactar la magnitud de la coordinación entre el metal y el ligante como lo afectan los diferentes sustituyentes halógeno. Esto es reflejado en cómo los parámetros estructurales, tales como distancias de enlace, son afectados de manera diferente al variar de cloro a bromo sugiriendo un efecto coordinativo más fuerte cuando los sustituyentes

halógeno son cloros, dado que el carácter de ácido de Lewis en el átomo de estaño se ve incrementado.

El entorno octaédrico del núcleo $[SnN_2Hal_4]$ en los compuestos impide toda posibilidad de interacciones intermoleculares donde el átomo de estaño se pueda ver involucrado; sólo se observaron interacciones entre los átomos de halógeno y algunos átomos de hidrógeno así como interacciones de apilamiento $\pi \cdots \pi$.

1.5 Parte experimental

1.5.1 Materiales y generalidades

Todos los materiales usados se obtuvieron grado analítico y fueron utilizados sin realizarse procesos adicionales de purificación. Los disolventes fueron secados y destilados por métodos convencionales antes de su uso. Los reactivos 2–piridincarboxaldehído, metilamina, etilamina, bencilamina, SnCl₄ y SnBr₄ fueron adquiridos de Sigma–Aldrich y usados sin purificación adicional. Los puntos de fusión fueron determinados en un instrumento Mel–Temp II y son reportados sin corregir. Los análisis elementales se obtuvieron en un equipo Perkin Elmer Series II CHNS/O Analyzer 2400. Los espectros de IR se obtuvieron en el intervalo de 4000–400 cm⁻¹ en un espectrofotómetro Perkin–Elmer System 2000 FT–IR ya sea en pastilla de KBr on en película de CsI mientras que los espectros de Raman en estado sólido fueron obtenidos en el intervalo de 4000–100 cm⁻¹ en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Spectrum GX NIR FT–RAMAN con un poder de láser de 10–280 mW y 4 cm⁻¹ de resolución. Todos los estudios de RMN se llevaron a cabo en un instrumento Varian VNMRS 400 a temperatura ambiente; los desplazamientos químicos (δ) se reportan en ppm utilizando como referencias estándar TMS (δ^1 H = 0 and δ^{13} C = 0) y SnMe₄ (δ^{119} Sn = 0).

Se obtuvieron cristales adecuados para la difracción de rayos X de los compuestos **1a–4b** por evaporación lenta de soluciones 1:1 de acetona–hexano de los correspondientes compuestos mientras que de soluciones 1:1 de acetonitrilo–cloroformo se recuperaron cristales adecuados para análisis de los compuestos **5c** y **6c**. Las estructuras molecular y

cristalina de los compuestos **1a–6c** fueron obtenidas en un difractómetro Oxford Diffraction Gemini CCD a temperatura ambiente usando una radiación de Mo–K α (λ = 0.71073 Å, monocromador de grafito). Los datos fueron integrados, promediados y ordenados mediante el programa CrysAlis⁴⁰. Los datos obtenidos fueron tratados utilizando el paquete de software SHELXTL NT Version 5.10 y se aplicó un refinamiento por mínimos cuadrados (F^2)⁴¹. Los parámetros de átomos no hidrogenoides fueron refinados anisotrópicamente mientras que las posiciones de los átomos de hidrógeno fueron fijadas con un parámetro isotópico común. La tabla 1.5 contiene los detalles de los datos cristalográficos de los experimentos de difracción de rayos X de monocristal.

⁴⁰ Oxford. Diffraction, CrysAlis Software System, Version 1.171.33.31, Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, UK, 2009.

⁴¹ SHELXTL 5.10 Bruker AXS, Inc., Madison, WI, USA, 1998.

Tabla 1.5. Datos cristalográficos de los complejos 1a-6c

	1a	2a	3b	4b	5c	6c
Fórmula empírica	C ₇ H ₈ Cl ₄ N ₂ Sn	C ₇ H ₈ Br ₄ N ₂ Sn	$C_8H_{10}Cl_4N_2Sn$	$C_8H_{10}Br_4N_2Sn$	$C_{13}H_{12}Cl_4N_2Sn$	$C_{13}H_{12}Br_4N_2Sn$
M [g/mol]	380.64	558.48	394.67	572.51	456.74	634.58
Temperatura (K)	293(2)	295(2)	295(2)	295(2)	293(2)	293(2)
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Ortorrómbico	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$Pna2_1$	$Pna2_1$	$P2_I/n$	$P2_I/n$	P–1	$P2_{l}/n$
a(A)	14.3901(3)	14.7587(6)	8.6653(3)	8.8202(2)	7.1091(2)	9.3178(6)
b(Å)	9.17622(18)	9.3690(4)	15.9215(5)	16.4530(3)	9.1933(3)	17.9554(11)
c(Å)	9.34778(18)	9.7874(4)	9.7194(3)	10.0408(2)	13.1180(4)	10.7817(8)
α (°)	90	90	90	90	86.256(2)	90
β (°)	90	90	90.330(3)	90.7023(9)	87.881(2)	91.976(6)
γ (°)	90	90	90	90	78.145(2)	90
$V(A^3)$	1234.34(4)	1353.35(10)	1340.91(8)	1457.00(5)	837.02(4)	1802.8(2)
Z	4	4	4	4	2	4
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	2.899	13.665	2.673	12.697	2.155	10.275
F (000)	728	1016	760	1048	444	1176
Intervalo θ para la colección de	3.11-26.50	3.01-26.48	3.14-26.05	3.06-26.05	2.93-26.36	2.95-26.37
datos (°)						
Reflexiones colectadas	16350	10755	21285	20968	17265	19270
Reflexiones únicas	2570	2764	2645	2871	3411	3689
Completitud a 20	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9
Datos/restricciones/parámetros	2570/1/134	2764/1/133	2645/0/141	2871/0/141	3411/0/181	3689/0/182
Calidad de ajuste en F^2	1.054	1.020	1.080	1.053	1.069	1.023
Índices Finales R [I>2σ(I)]	$R_1 = 0.0183$	$R_1 = 0.0289$	$R_1 = 0.0192$	$R_1 = 0.0244$	$R_1 = 0.0295$	$R_1 = 0.0381$
2 (/3	$wR_2 = 0.0456$	$wR_2 = 0.0621$	$wR_2 = 0.0395$	$wR_2 = 0.0505$	$wR_2 = 0.0683$	$wR_2 = 0.0712$
Índices R para todos los datos	$R_1 = 0.0194$	$R_1 = 0.0365$	$R_1 = 0.0257$	$R_1 = 0.0337$	$R_1 = 0.0392$	$R_1 = 0.0650$
•	$wR_2 = 0.0465$	$wR_2 = 0.0654$	$wR_2 = 0.0424$	$wR_2 = 0.0537$	$wR_2 = 0.0740$	$wR_2 = 0.0807$
Máximo y mínimo de densidad electrónica (e Å ⁻³)	0.238 y -0.224	0.377 y -0.595	0.269 y -0.444	0.374 y -0.654	0.744 y -0.378	1.503 y -1.002

1.5.2 Método general de síntesis de los ligantes a-c

Los ligantes **a**–**c** se encuentran ampliamente citados en la literatura. Para este trabajo de tesis, los tres ligantes se prepararon mediante metodologías análogas a las reportadas $[(\mathbf{a})^{36}, (\mathbf{b})^{21}, (\mathbf{c})^{37}]$ por lo que sólo se describe en detalle la síntesis de sus respectivos complejos.

1.5.3 Método general de síntesis de los compuestos 1a-6c

Los seis compuestos **1a–6c** de estaño(IV) se obtuvieron mediante rutas de síntesis similares por lo que a continuación sólo se describe una síntesis de manera general como ejemplo.

Una cantidad pesada de L (L = **a**, **b** ó **c**) se disuelve en 25 mL de diclorometano y se agita por 10 minutos, a lo que después, se agrega en una porción una cantidad equimolar de tetrahalogenuro de estaño. La suspensión resultante se agita aproximadamente 12 horas a temperatura ambiente. Finalmente, el sólido es filtrado a vacío y lavado abundantemente con diclorometano.

$1.5.3.1 |Sn{(C₅H₄N)HC=NCH₃}Cl₄| (1a)$

Compuesto **a** (100 mg, 0.83 mmol), diclorometano (25 mL), SnCl₄ (0.097 mL, 0.83 mmol). El complejo **1a** fue recristalizado de una mezcla de acetona–hexanos. Rendimiento: 77% (243 mg). p.F.: 196 °C (dec.). *Anal.* Calc. para C₇H₈Cl₄N₂Sn: C, 22.09; H, 2.12; N, 7.36%. Encontrado: C, 23.25; H, 2.28; N, 6.35%. IR: 1658 ν(C=N_(imina)), 334 ν(Sn–Cl). ¹H RMN [400 MHz, (CD₃)₂CO, 20 °C]: δ = 9.44 (ddd, 1H, H5, 3 J_{H5}– $^{119/117}$ Sn= 27.65, 3 J_{H5}–H4= 5.60, 4 J_{H5}–H3= 1.52, 5 J_{H5}–H2= 0.80 Hz), 9.32 (dq, 1H, H6, 3 J_{H6}– $^{119/117}$ Sn= 108.04, 4 J_{H6}–H7= 1.70 Hz), 8.70 (ddd, 1H, H3, 3 J_{H3}–H4= 8.00, 3 J_{H3}–H2= 7.60, 4 J_{H3}–H5= 1.54, 5 J_{H3}– $^{119/117}$ Sn= 7.69 Hz), 8.54 (ddd, 1H, H4, 3 J_{H2}–H3= 7.51, 4 J_{H2}–H4= 1.11, 5 J_{H2}–H5= 0.82, 4 J_{H2}– $^{119/117}$ Sn= 15.60 Hz), 8.34 (ddd, 1H, H4, 3 J_{H4}–H3= 7.80, 3 J_{H4}–H5= 5.34, 4 J_{H4}–H2= 1.33, 4 J_{H4}– $^{119/117}$ Sn= 22.40 Hz), 3.93 (d, 3H, H7, 3 J_{H7}– 119 Sn= 32.40, 3 J_{H7}– 117 Sn= 30.80, 4 J_{H7}–H6= 1.72 Hz). 13 C{ 1 H} [100 MHz, (CD₃)₂CO, 20 °C]: δ = 159.4 (C6, 2 J=C6– 119 Sn= 23.8 Hz), 146.5 (C5, 2 J=C5– 119 Sn= 20.3 Hz), 145.3 (C3, 4 J=C3– 119 Sn= 5.3 Hz), 140.1 (C1), 132.3 (C2, 3 J=C2– 119 Sn= 14.1 Hz), 131.7 (C4,

 ${}^{3}J=_{\text{C4}-}{}^{119}\text{Sn}= 12.2 \text{ Hz}), 43.3 \text{ (C7, } {}^{2}J=_{\text{C7}-}{}^{119}\text{Sn}= 19.0 \text{ Hz}). {}^{119}\text{Sn}\{{}^{1}\text{H}\} \text{ [149 MHz, (CD₃)₂CO, 20 °C]: } \delta=-555.9.$

$1.5.3.2 |Sn{(C_5H_4N)HC=NCH_3}Br_4| (2a)$

Ligante **a** (100 mg, 0.83 mmol), diclorometano (25 mL), SnBr₄ (365 mg, 0.83 mmol). El compuesto **2a** se obtuvo como un sólido amarillo pálido. Rendimiento: 59% (275 mg). p.F.: 198 °C (dec.). *Anal.* Calc. para C₇H₈Br₄N₂Sn: C, 15.05; H, 1.44; N, 5.02%. Encontrado: C, 17.01; H, 1.71; N, 4.59%. IR: 1655 v(C=N_(imina)), 201 v(Sn–Br). ¹H RMN [400 MHz, (CD₃)₂CO, 20 °C]: δ = 9.57 (dd, 1H, H5, ${}^{3}J_{H5-}^{119/117}$ _{Sn}= 30.16, ${}^{3}J_{H5-H4}$ = 5.40, ${}^{4}J_{H5-H3}$ = 1.50 Hz), 9.22 (m, 1H, H6, ${}^{3}J_{H6-}^{119/117}$ _{Sn}= 91.74 Hz), 8.69 (td, 1H, H3, ${}^{3}J_{H3-H4,H2}$ = 7.77, ${}^{4}J_{H3-H5}$ = 1.54, ${}^{5}J_{H3-}^{119/117}$ _{Sn}= 7.72 Hz), 8.54 (d, 1H, H2, ${}^{3}J_{H2-H3}$ = 7.71 Hz), 8.36 (ddd, 1H, H4, ${}^{3}J_{H4-H5}$ = 1.72 Hz). ${}^{13}C\{{}^{1}H\}$ [100 MHz, (CD₃)₂CO, 20 °C]: δ = 158.1 (C6, ${}^{2}J_{=C6-}^{119}$ _{Sn}= 17.2 Hz), 145.4 (C5), 145.3 (C3), 139.0 (C1), 132.1 (C2, ${}^{3}J_{=C2-}^{119}$ _{Sn}= 12.7 Hz), 131.9 (C4, ${}^{3}J_{=C4-}^{119}$ _{Sn}= 7.8 Hz), 42.6 (C7). 119 Sn { ${}^{1}H\}$ [149 MHz, (CD₃)₂CO, 20 °C]: δ = -1206.1.

$1.5.3.3 |Sn{(C_5H_4N)HC=NCH_2CH_3}Cl_4| (3b)$

Ligante **b** (100 mg, 0.75 mmol), diclorometano (25 mL), SnCl₄ (0.087 mL, 0.75 mmol). El compuesto **3b** se obtuvo como un sólido amarillo. Rendimiento: 74% (219 mg). p.F.: 170 °C (dec.). *Anal*. Calc. para C₈H₁₀Cl₄N₂Sn: C, 24.34; H, 2.55; N, 7.10%. Encontrado: C, 24.28; H, 2.38; N, 6.74%. IR: 1653 v(C=N_(imina)), 336 v(Sn–Cl). ¹H RMN [400 MHz, (CD₃)₂CO, 20 °C]: δ = 9.45 (ddd, 1H, H5, ${}^3J_{\text{HS}-}^{119/117}$ _{Sn}= 26.89, ${}^3J_{\text{H5}-\text{H4}}$ = 5.42, ${}^4J_{\text{H5}-\text{H3}}$ = 1.82, ${}^5J_{\text{H5}-\text{H2}}$ = 1.00 Hz), 9.33 (td, 1H, H6, ${}^3J_{\text{H6}-}^{119/117}$ _{Sn}= 111.61, ${}^4J_{\text{H6}-\text{H7}}$ = 1.42, ${}^4J_{\text{H6}-\text{H2}}$ = 0.91 Hz), 8.69 (td, 1H, H3, ${}^3J_{\text{H3}-\text{H4}}$ = 7.70, ${}^4J_{\text{H3}-\text{H5}}$ = 1.60, ${}^5J_{\text{H3}-}^{119/117}$ _{Sn}= 7.70 Hz), 8.53 (ddd, 1H, H2, ${}^3J_{\text{H2}-\text{H3}}$ = 7.70, ${}^4J_{\text{H2}-\text{H4}}$ = 1.31, ${}^5J_{\text{H2}-\text{H5}}$ = 0.91, ${}^4J_{\text{H2}-}^{119/117}$ _{Sn}= 13.90 Hz), 8.33 (ddd, 1H, H4, ${}^3J_{\text{H4}-\text{H3}}$ = 7.82, ${}^3J_{\text{H4}-\text{H5}}$ = 5.40, ${}^4J_{\text{H4}-\text{H2}}$ = 1.31, ${}^4J_{\text{H4}-}^{119/117}$ _{Sn}= 6.52 Hz), 4.30 (qd, 2H, H7, ${}^3J_{\text{H7}-}^{119}$ _{Sn}= 56.02, ${}^3J_{\text{H7}-}^{117}$ _{Sn}= 42.12, ${}^3J_{\text{H7}-\text{H8}}$ = 7.20, ${}^4J_{\text{H7}-\text{H6}}$ = 1.42 Hz), 1.59 (t, 3H, H8, ${}^3J_{\text{H8}-\text{H7}}$ = 7.20 Hz). ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ [100 MHz, (CD₃)₂CO, 20 °C]: δ = 158.4 (C6), 146.3 (C5), 145.3 (C3), 140.2 (C1), 132.3 (C2), 131.8 (C4), 51.2 (C7), 15.5 (C8). ${}^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ [149 MHz, (CD₃)₂CO, 20 °C]: δ = -559.0.

$1.5.3.4 [Sn_{1}(C_{5}H_{4}N)HC=NCH_{2}CH_{3}]Br_{4}] (4b)$

Ligante **b** (300 mg, 2.24 mmol), diclorometano (25 mL), SnBr₄ (980 mg, 2.24 mmol). El compuesto **4b** fue recuperado como un sólido amarillo. Rendimiento: 77% (992 mg). p.F.: 172 °C (dec.). *Anal.* Calc. para $C_8H_{10}Br_4N_2Sn$: C, 16.78; H, 1.76; N, 4.89%. Encontrado: C, 16.95; H, 1.64; N, 4.65%. IR: 1649 v(C=N_(imina)), 209 v(Sn–Br). ¹H RMN [400 MHz, (CD₃)₂CO, 20 °C]: δ= 9.63 (ddd, 1H, H5, $^3J_{H5}$ ^{119/117} $_{Sn}$ = 29.08, $^3J_{H5-H4}$ = 5.40, $^4J_{H5-H3}$ = 1.42, $^5J_{H5-H2}$ = 0.70 Hz), 9.29 (td, 1H, H6, $^3J_{H6}$ ^{119/117} $_{Sn}$ = 98.95, $^4J_{H6-H7}$ = 1.40, $^4J_{H6-H2}$ = 0.91 Hz), 8.74 (td, 1H, H3, $^3J_{H3-H4,H2}$ = 7.70, $^4J_{H3-H5}$ = 1.52, $^5J_{H3}$ ^{119/117} $_{Sn}$ = 7.62 Hz), 8.58 (ddd, 1H, H2, $^3J_{H2-H3}$ = 7.68, $^4J_{H2-H4}$ = 1.38, $^5J_{H2-H5}$ = 0.77 Hz), 8.40 (ddd, 1H, H4, $^3J_{H4-H3}$ = 7.77, $^3J_{H4-H5}$ = 5.40, $^4J_{H4-H2}$ = 1.42, $^4J_{H4}$ ^{119/117} $_{Sn}$ = 6.70 Hz), 4.39 (qd, 2H, H7, $^3J_{H7}$ ¹¹⁹ $_{Sn}$ = 55.21, $^3J_{H7}$ ¹¹⁷ $_{Sn}$ = 40.80, $^3J_{H7-H8}$ = 7.20, $^4J_{H7-H6}$ = 1.42 Hz), 1.71 (t, 3H, H8, $^3J_{H8-H7}$ = 7.20 Hz). 13 C {¹H} [100 MHz, (CD₃)₂CO, 20 °C]: δ= 157.0 (C6, $^2J_{C6}$ ¹¹⁹ $_{Sn}$ = 16.8 Hz), 145.3 (C3, $^4J_{C3}$ ¹¹⁹ $_{Sn}$ = 4.6 Hz), 145.2 (C5, $^2J_{C5}$ ¹¹⁹ $_{Sn}$ = 7.7 Hz), 139.0 (C1), 132.1 (C2, $^3J_{C2}$ ¹¹⁹ $_{Sn}$ = 7.8 Hz), 132.0 (C4, $^3J_{C4}$ ¹¹⁹ $_{Sn}$ = 12.2 Hz), 50.3 (C7, $^2J_{C7}$ ¹¹⁹ $_{Sn}$ = 18.0 Hz), 15.6 (C8). 119 Sn{¹H} [149 MHz, (CD₃)₂CO, 20 °C]: δ= -1209.7.

$1.5.3.5 [Sn{(C₅H₄N)HC=NCH₂(C₆H₅)}Cl₄] (5c)$

Ligante c (300 mg, 1.53 mmol), diclorometano (25 mL), SnCl₄ (0.178 mL, 1.53 mmol). El compuesto **5c** se obtuvo como un sólido de color beige. Rendimiento: 89% (621 mg). p.F.: 243 °C. *Anal.* Calc. para $C_{13}H_{12}Cl_4N_2Sn$: C, 34.18; H, 2.65; N, 6.13%. Encontrado: C, 34.10; H, 2.52; N, 5.91%. IR: 1650 v(C=N_(imina)), 329 v(Sn–Cl). ¹H RMN [400 MHz, (CD₃)₂CO, 20 °C]: δ = 9.52 (ddd, 1H, H5, ${}^3J_{H5-}^{119/117}S_{n}$ = 28.91, ${}^3J_{H5-H4}$ = 5.40, ${}^4J_{H5-H3}$ = 1.42, ${}^5J_{H5-H2}$ = 0.71 Hz), 9.03 (td, 1H, H6, ${}^3J_{H6-}^{119/117}S_{n}$ = 107.7, ${}^4J_{H6-H7}$ = 1.80, ${}^4J_{H6-H2}$ = 0.80 Hz), 8.70 (td, 1H, H3, ${}^3J_{H3-H4,H2}$ = 7.70, ${}^4J_{H3-H5}$ = 1.40, ${}^5J_{H3-}^{119/117}S_{n}$ = 7.72 Hz), 8.55 (ddd, 1H, H2, ${}^3J_{H2-H3}$ = 7.60, ${}^4J_{H2-H4}$ = 1.30, ${}^5J_{H2-H5}$ = 0.81 Hz), 8.37 (ddd, 1H, H4, ${}^3J_{H9-H10}$ = 7.70, ${}^4J_{H9-H11}$ = 1.60 Hz), 7.54–7.42 (m, 3H, H10–H11), 5.46 (d, 2H, H7, ${}^3J_{H7-}^{119/117}S_{n}$ = 21.09, ${}^4J_{H7-H6}$ = 1.80 Hz). ${}^{13}C\{{}^1H\}$ [100 MHz, (CD₃)₂CO, 20 °C]: δ = 159.0 (C6, ${}^2J_{C6-}^{119}S_{n}$ = 24.4 Hz), 146.4 (C5, ${}^2J_{C5-}^{119}S_{n}$ = 20.6 Hz), 145.2 (C3, ${}^4J_{C3-}^{119}S_{n}$ = 5.5 Hz), 140.2 (C1), 134.2 (C8), 132.4 (C2, ${}^3J_{C2-}^{119}S_{n}$ = 14.4 Hz), 132.2 (C4, ${}^3J_{C4-}^{119}S_{n}$ = 12.5 Hz), 131.2 (C9), 130.0 (C10), 129.8 (C11), 57.9 (C7). ${}^{119}S_{n}$ = 14.4 Hz), 132.2 (C4, ${}^3J_{C4-}^{119}S_{n}$ = 12.5 Hz), 131.2 (C9), 130.0 (C10), 129.8 (C11), 57.9 (C7). ${}^{119}S_{n}$ = 14.4 Hz), 132.2 (C4, ${}^3J_{C4-}^{119}S_{n}$ = 12.5 Hz), 131.2 (C9), 130.0 (C10), 129.8 (C11), 57.9

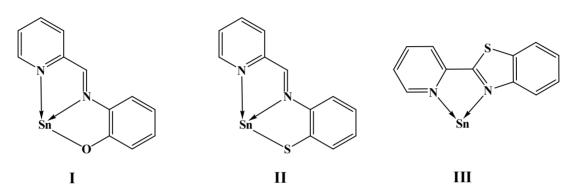
$1.5.3.6 |Sn\{(C_5H_4N)HC=NCH_2(C_6H_5)\}Br_4| (6c)$

Ligante c (300 mg, 1.53 mmol), diclorometano (25 mL), SnBr₄ (670 mg, 1.53 mmol). El compuesto **6c** se aisló como un sólido beige. Rendimiento: 70% (680 mg). p.F.: 239 °C. *Anal.* Calc. para $C_{13}H_{12}Br_4N_2Sn$: C, 24.61; H, 1.91; N, 4.41%. Encontrado: C, 25.16; H, 1.90; N, 4.07%. IR: 1649 ν(C=N_(imina)), 206 ν(Sn-Br). ¹H RMN [400 MHz, (CD₃)₂CO, 20 °C]: δ= 9.65 (ddd, 1H, H5, $^3J_{H5-}^{119/117}J_{Sn} = 29.62$, $^3J_{H5-H4} = 5.40$, $^4J_{H5-H3} = 1.42$, $^5J_{H5-H2} = 0.71$ Hz), 8.85 (td, 1H, H6, $^3J_{H6-}^{119/117}J_{Sn} = 93.22$, $^4J_{H6-H7} = 1.80$, $^4J_{H6-H2} = 0.80$ Hz), 8.68 (td, 1H, H3, $^3J_{H3-H4,H2} = 7.70$, $^4J_{H3-H5} = 1.40$, $^5J_{H3-}^{119/117}J_{Sn} = 7.80$ Hz), 8.54 (ddd, 1H, H2, $^3J_{H2-H3} = 7.60$, $^4J_{H2-H4} = 1.40$, $^5J_{H2-H5} = 0.70$ Hz), 8.39 (ddd, 1H, H4, $^3J_{H4-H3} = 7.70$, $^3J_{H4-H5} = 5.41$, $^4J_{H4-H2} = 1.39$, $^4J_{H4-}^{119/117}J_{Sn} = 6.82$ Hz), 7.61 (dd, 2H, H9, $^3J_{H9-H10} = 7.70$, $^4J_{H9-H11} = 1.50$ Hz), 7.54–7.45 (m, 3H, H10–H11), 5.51 (d, 2H, H7, $^3J_{H7-}^{119/117}J_{Sn} = 19.72$, $^4J_{H7-H6} = 1.80$ Hz). $^{13}C\{^1H\}$ [100 MHz, (CD₃)₂CO, 20 °C]: δ= 156.5 (C6, $^2J_{C6-}^{119}J_{Sn} = 16.9$ Hz), 144.4 (C5), 144.3 (C3), 138.1 (C1), 133.0 (C8), 131.7 (C2, $^3J_{C2-}^{119}J_{Sn} = 7.7$ Hz), 131.3 (C4, $^3J_{C4-}^{119}J_{Sn} = 12.7$ Hz), 130.4 (C9), 129.2 (C10), 129.1 (C11), 56.1 (C7). $^{119}J_{Sn} = 1.40$ MHz, (CD₃)₂CO, 20 °C]: δ= -1201.3.

Diversidad estructural en arquitecturas supramoleculares derivadas de complejos de Sn(IV) con ligantes N,N'-bidentados y N,N',E-tridentados (E = O, S) tipo base de Schiff moduladas por interacciones C-H···Hal (Hal = Cl, Br) y de apilamiento π ··· π .

2.1 Antecedentes

En este capítulo se discute la síntesis de once complejos de Sn(IV) coordinados por tres tipos diferentes de fragmentos tipo base de Schiff para generar los correspondientes complejos de tipo I, II y III (Esquema 2.1). Los estudios de difracción de rayos X de diez compuestos revelaron la estructura molecular y las asociaciones supramoleculares de cada uno de ellos.



Esquema 2.1. Compuestos del tipo I, II y III.

Se encontró que los complejos discutidos en este apartado forman arreglos supramoleculares 1D, 2D y 3D resultado de la presencia de interacciones no covalentes de puente de hidrógeno débiles C–H···Hal (Hal = Cl, Br) y de apilamiento π .

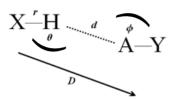
2.1.1 Puentes de hidrógeno⁴²

La formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas es un proceso de suma importancia en la química estructural y la biología; su importancia yace en el papel fundamental con el que participa en las asociaciones intermoleculares. En química supramolecular, los enlaces de puente de hidrógeno son capaces de controlar y dirigir el ensamble de moléculas a través del espacio gracias a que son lo suficientemente fuertes y direccionales para este propósito.

37

⁴² Desiraju G., Steiner T., "The Weak Hydrogen Bond" Oxford University Press, Reino Unido, **1999**.

Partiendo de la concepción general de un enlace de hidrógeno como cualquier interacción cohesiva X-H···A, donde X-H es un par donador y A el átomo aceptor, hay ciertos parámetros geométricos que se deben considerar, los cuales son de apoyo para describir este tipo de enlaces (Esquema 2.2). De hecho, la direccionalidad de estos enlaces y su tendencia a formar un arreglo lineal X–H···A, son dos de las características más importantes del enlace.



A : átomo aceptor de hidrógenos

r: distancia de enlace X-H

Donde

d: distancia H---A D: distancia X---A θ: ángulo X-H---A φ: ángulo H---A-Y

Esquema 2.2. Definición geométrica de enlaces de hidrógeno.

Por otra parte, los puentes de hidrógeno cubren un amplio intervalo de energías de enlace que van de -0.5 a -40 kcal/mol. Estos enlaces, fuertes o débiles, se pueden clasificar básicamente en función de las energías asociadas ellos. La tabla 2.1 ilustra algunos de los ejemplos al respecto.

Tabla 2.1. Algunas propiedades de los enlaces de hidrógeno muy fuertes, fuertes y débiles.

	Muy fuerte	Fuerte	Débil
Energía de enlace (en kcal/mol)	15–40	4–15	<4
Ejemplos	[F–H···F] ⁻	O–H···O=C	С–Н…О
	$[N-H\cdots N]^+$	O–H…O–H	Ο–Η…π
D (X–A) (en Å)	2.2–2.5	2.5-3.2	3.0-4.0
d (H···A) (en Å)	1.2–1.5	1.5-2.2	2.0-3.0
$\theta (X-H\cdots A) (en \circ)$	175–180	130–180	90–180
Aplicación en ingeniería de cristales	Desconocida	Empleados	Parcialmente empleados
Carácter electrostático	Significativo	Dominante	Moderado

Sin embargo, esta clasificación no es del todo consistente ya que siempre hay casos en los que se considera un enlace de hidrógeno como fuerte en términos energéticos, pero débil en términos geométricos de linealidad o viceversa. Tomando en consideración lo anterior, es posible adoptar una clasificación más general, y pueden ser denominados como convencionales o no convencionales. Debido a que los enlaces de hidrógeno "fuertes" fueron estudiados en primera instancia y más extensamente, las categorías "fuerte" y "convencional" tienen una intersección bastante amplia. No obstante, existen enlaces de hidrógeno recientemente observados que son fuertes aunque se consideran no convencionales, mientras que otros enlaces convencionales pueden ser considerados débiles energéticamente. La tabla 2.2 muestra algunos ejemplos de enlaces de puente de hidrógeno fusionando los criterios clasificatorios mencionados.

Tabla 2.2. Ejemplos de los distintos enlaces de puente de hidrógeno.

	Muy fuertes	Fuertes	Débiles
Convencionales	F–H···F	Agua	OHO
	X^+ – H ···· A^-	$N/O-H\cdots O=C$	O–H···S
		O–H···O–H	S–H···S
		Hal–H···O	O–H····Cl–C
No convencionales	Agósticos	O/N^+ $-H$ \cdots π	C–H···O/N
		N-H···H-B	$O/N\!\!-\!\!H\!\cdots\!\pi$
		Х–Н…С	С–Η…π
			М–Н…О
			O/N–H···Se
			C–H···F–C

Tomando en cuenta todos los ejemplos anteriores, cualquier interacción cohesiva X–H···A es un potencial puente de hidrógeno, ya que el único electrón que posee este átomo ligero siempre estará polarizado en la dirección del enlace covalente X–H dejando al núcleo desprotegido.

2.1.2 Los enlaces de hidrógeno débiles en la química supramolecular e ingeniería de cristales

El número de estructuras cristalinas en las cuales se ha informado de la importancia de los enlaces de hidrógeno débiles ha crecido exponencialmente en los últimos años, lo cual requiere que estas interacciones no sean tomadas a la ligera cuando se analizan las estructuras en estado cristalino. Así, en el contexto de la química supramolecular, vale la pena indagar el rol de los puentes de hidrógeno débiles cuando se determina la estructura supramolecular, aunque es obvio que estas interacciones se encuentran al final de la serie de enlaces de hidrógeno en términos de energía; su participación puede estar más dirigida hacia el soporte y dirección de la formación de las estructuras cristalinas.

Por otra parte, es inevitable hablar de la ingeniería de cristales cuando se analizan las interacciones en las estructuras supramoleculares. En este sentido, "Ingeniería de cristales" fue un término primeramente acuñado por Schmidt⁴³ en relación a las reacciones de fotodimerización observadas en cristales de ácido cinámico. Desde el nacimiento de este término, su significado ha ampliado sus alcances considerablemente para incorporar aspectos de la química supramolecular y del estado sólido. Desirajú da una definición más moderna del asunto, definiéndola como "El entendimiento de las interacciones intermoleculares en el contexto del empaquetamiento cristalino y la utilización de tal entendimiento en el diseño de nuevo sólidos con propiedades físicas y químicas deseadas" ⁴⁴. Esta definición ha perdurado a lo largo de las últimas dos décadas y, hoy en día, ha influido en el desarrollo de tres actividades primordiales en continuo estudio:

- 1) el estudio de las interacciones intermoleculares,
- 2) el análisis de los modos de empaquetamiento en el contexto de dichas interacciones con el objeto de diseñar una estrategia para la construcción de cristales, y
 - 3) el estudio de las propiedades del cristal.

Estos tres aspectos representan el qué, el cómo y el por qué de la ingeniería de cristales.

4

⁴³ Schmidt G. M. J., Pure Appl. Chem., 1971, 27, 647.

⁴⁴ Desiraju, G. R. "Crystal engineering: The design of organic solids", Amsterdam: Elsevier, **1989**.

A este respecto, es importante resaltar la íntima relación entre la ingeniería de cristales y la química supramolecular como una perspectiva importante. Por ejemplo, desde este ángulo, Dunitz⁴⁵ define en un sentido a un cristal como una supramolécula par excellence. En relación a esto. Lehn⁴⁶ propone una analogía: "Que una molécula es la unión de átomos mediante enlaces covalentes mientras que una supramolécula está construida por moléculas conectadas por interacciones no covalentes". Desirajú nuevamente provee de una definición que permite fusionar estos conceptos enunciando que: "La ingeniería de cristales es el diseño y construcción de cristales moleculares, y es de cierta forma síntesis supramolecular". Esta puede ser llevada a cabo mediante la funcionalización y empleo de sintones supramoleculares. De esta manera, todos los cristales pueden ser vistos como redes donde las moléculas son los nodos y las interacciones intermoleculares representan sus conexiones. Por lo tanto, la predicción de las asociaciones en una, dos o tres dimensiones es de suma importancia en la ingeniería de cristales. Para tal diseño racional, los enlaces tipo puente de hidrógeno convencionales y no convencionales, además de las interacciones débiles, pueden ser usadas como elementos supramoleculares de unión. Estas interacciones pueden ser situadas intencionalmente en ciertos grupos funcionales en el esqueleto molecular para generar sintones supramoleculares que a su vez formen arreglos supramoleculares fascinantes ⁴⁷.

2.1.3 Complejos de Sn(IV) con bases de Schiff de tipo I, II y III

Existen tan sólo algunas estructuras reportadas de complejos de Sn(IV) con bases de Schiff de tipo I. Como ilustración de lo anterior, Gómez⁴⁸ y colaboradores ponen de manifiesto la capacidad del átomo de Sn(IV) de experimentar estados hipervalentes en presencia de ligantes polidentados tipo base de Schiff, llevando al átomo de estaño a adoptar una

⁴⁵ Dunitz J. D., *Pure Appl. Chem.* **1991**, 63 177.

⁴⁶ Lehn J. M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 89.

⁴⁷ Desiraju G., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng*, **1995**, 34, 231.

⁴⁸ Ramirez–Jimenez A., Gomez E., Hernandez S., *J. Organometallic Chem.* **2009**, 694, 2965.

heptacoordinación (Figura 2.1 a). Por otra parte, Teo y colaboradores⁴⁹ han preparado y caracterizado dos compuestos bastante similares a los informados en este capítulo; la principal diferencia radica en la incorporación de un grupo metilo en el anillo piridínico (Figura 2.1 b y c). Concerniente a los compuestos del tipo **III**, solamente existe el compuesto mostrado en la Figura 2.1 d⁵⁰ a pesar de los numerosos compuestos preparados con este ligante y diversos metales transicionales como Re(III)⁵¹, Cu(II)⁵², Ru(II)⁵³, Pt(II)⁵⁴ y Zn(II)⁵⁵, por mencionar algunos.

Figura 2.1. Compuestos reportados de Sn(IV) del tipo I y III.

En contraste, los compuestos del tipo II informados en este capítulo son presumiblemente los únicos conteniendo al átomo de estaño. De hecho, son realmente escasas las estructuras

⁴⁹ Soon-Beng Teo, Hui-Shan Teo, Seng-Teong Chang, Liang-Ming Yeow, E.R.T.Tiekink. *J.Coord.Chem.* **2002** .49, 269.

⁵⁰ Sheng–Zhi H., Dashuang S., Taishan H., Jiazhu W., Zexing H., Jinlong Y., Chenghui X., *Inorg.Chim. Acta*, **1990**, 173, 1.

⁵¹ Marsh R.E., Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. **2005**, 61, 359.

⁵² Carlson L., Welby J., Zebrowski K.A., Wilk M.M., Giroux R., Cianicio N., Bradley A., Tanski J.M., Bradley A., Tyler L.A., *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, 365, 159.

⁵³ Maji M., Sengupta P., Chattopadhyay S.K., Mostafa G., Schwalbe C.H., Ghosh S., *J.Coord.Chem.*, **2001**, 54, 13.

⁵⁴ Xiao-Feng H., Vogels C.M., Decken A., Westcott S.A., *Polyhedron*, **2004**, 23,155.

⁵⁵ Maheswari P.U., van der Ster M., Smulders S., Barends S., van Wezel G.P., Massera C., Roy S., den Dulk H., Gamez P., Reedijk J., *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 3719.

informadas que contengan este fragmento de tipo \mathbf{II} en su estructura o similar a él; se reducen a un compuesto de $\mathrm{U(IV)}^{56}$ y de $\mathrm{Pd(II)}^{57}$ (Figura 2.2).

R = 1,1' ferrocenilen (NSi^tBuMe_2)₂

Figura 2.2. Ejemplos de compuestos similares a los complejos de tipo III.

⁵⁶ Duhovi S., Monreal M. J., Diaconescu P.L., *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 7165.

⁵⁷ Bacchi A., Carcelli M., Pelizzi C., Pelizzi G., Pelagatti P., Ugolotti S., Eur. J. Inorg. Chem. **2002**, 2179.

2.2 Objetivos

Sintetizar compuestos derivados de bases de Schiff con la estructura del fragmento de tipo I así como explorar las posibilidades sintéticas para generar complejos de tipo II y III.

Estudiar y analizar estructuralmente el comportamiento de coordinación de los diferentes fragmentos tipo base de Schiff hacia Sn(IV) en función de la variación de los ligantes unidos a estaño.

Analizar las posibles interacciones intermoleculares y su rol en la formación de arreglos supramoleculares, además de analizar la diversidad estructural de potenciales arquitecturas supramoleculares.

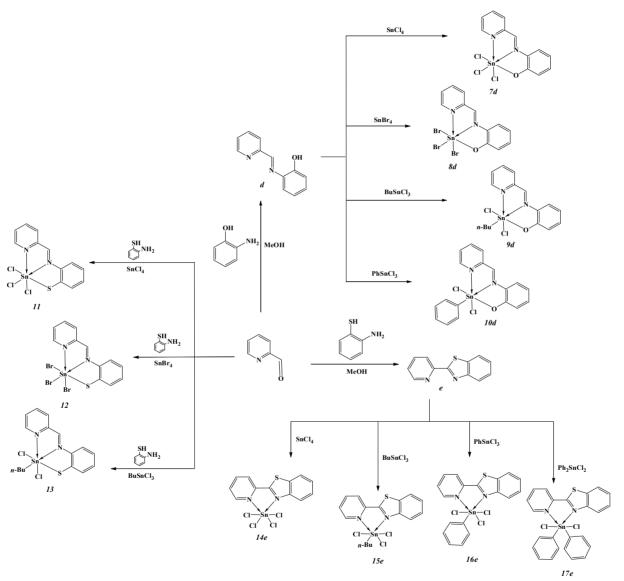
2.3 Resultados y discusión

2.3.1 Síntesis de los compuestos 7d-10d, 11-13 y 14e-17e

Los once complejos de Sn(IV) fueron obtenidos por tres rutas sintéticas diferentes como se detalla en el esquema general 2.3. Para la preparación de los compuestos *N,N',O*-tridentados **7d–10d** de tipo **I**, se parte de la síntesis del ligante **d**⁵⁸, el cual se obtiene de la reacción de condensación de piridin–2–carbaldehído y 2–aminofenol. Es importante mencionar que el ligante análogo a **d** *N,N',S*-tridentado, que generaría los compuestos de tipo **II 11–13**, no pudo ser obtenido mediante una metodología similar a la utilizada para obtener **d**, que involucraría el uso de 2–aminotiofenol. No obstante, una síntesis tipo multicomponentes permitió obtener los complejos **11–13**. Por otro lado, la reacción de piridin–2–carbaldehído y 2–aminotiofenol condujo a la obtención del benzotiazol correspondiente, el cual se coordinó eficientemente al átomo de Sn(IV) resultando en los compuestos **14e–17e**.

Los once complejos en general tienden a degradarse con el paso del tiempo aún en estado sólido, dicha degradación se ve acelerada en disolución. A este respecto, los compuestos son ligeramente solubles en acetona, acetonitrilo y dimetilsulfóxido. Los compuestos 7d–10d de tipo I, 11–13 del tipo II y 14e–17e del tipo III fueron caracterizados por espectroscopía vibracional de IR y Raman. Asimismo, fueron parcialmente caracterizados por estudios de RMN debido a factores como la baja o nula solubilidad y el carácter lábil de algunas especies en disolución, las cuales se presume sufren descoordinación del fragmento base de Schiff o generan otras especies en solución resultado de la interacción con los disolventes. Por lo anterior, sólo se reportan los experimentos de RMN de algunos complejos que fue posible obtener. Finalmente, fue posible obtener cristales adecuados para su difracción de diez de los complejos, exceptuando el complejo 11 triclorado de tipo II.

⁵⁸ Orr Junior L.B., Parsons E.J., Pennington W.T., *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **2002**, 48, 2042.



Esquema 2.3. Esquema de síntesis para obtener los compuestos 7d–10d, 11–13 y 14e–17e.

2.3.2 Resonancia magnética nuclear

Todos los espectros de ¹H RMN fueron obtenidos en solución de acetona deuterada a 20°C y vale la pena mencionar que tan sólo se discute una caracterización parcial en solución de los compuestos **7d–10d**, **11–13** y **14e–17e** debido a la baja solubilidad de la mayoría de los compuestos. Los espectros obtenidos permiten, si no una caracterización completa de las especies, observar algunos aspectos interesantes de su comportamiento y estabilidad en solución.

A este respecto, los compuestos en general son relativamente solubles en dimetilsulfóxido y acetonitrilo, sin embargo, los espectros de RMN en estos disolventes muestran más especies de las esperadas, presumiblemente debido a descomposición en solución o rápida formación de otras especies, debido a que dmso y acetonitrilo son disolventes coordinantes. Este fenómeno también se observa en disolución de acetona deuterada, pero el proceso es más lento que en dmso y acetonitrilo y, en algunos casos permitió la obtención de los espectros de RMN. El problema del disolvente no es del todo resuelto con acetona, ya que los compuestos en general son escasamente solubles en este disolvente. Los once compuestos mencionados en este capítulo son prácticamente insolubles en disolventes orgánicos comunes. Todo lo anterior ha hecho difícil la obtención de espectros de RMN de calidad y para todas las especies discutidas en este capítulo.

2.3.2.1 Resonancia magnética nuclear de protón ¹H

Los compuestos de tipo I, II y III son fácilmente diferenciados debido a que en los espectros de complejos de tipo III (N,N'-bidentados) está ausente una señal simple correspondiente a los protones imínicos H6 que se observa en los espectros de los complejos de tipo I y II.

En el caso de los compuestos de tipo I, en general se observa que, tras la coordinación, todas las señales son desplazadas a frecuencias más altas respecto del las señales en el

ligante libre; esto se ve más pronunciado en las señales del anillo piridínico de la base de Schiff debido a la mayor participación de este anillo en el proceso de coordinación del metal (Figura 2.3). En este sentido, H6 es la señal más desplazada, desde 8.82 ppm en el ligante libre, a desplazamientos químicos en el intervalo de 9.4–9.7 ppm tras la coordinación a estaño. De acuerdo a lo observado en los compuestos 7d–10d, la tendencia parece estar íntimamente relacionada con el efecto desprotector en el átomo de estaño debido a la naturaleza de sus sustituyentes; así, cuando el núcleo de estaño se encuentra más desprotegido requiere de mayor densidad electrónica por parte del átomo de nitrógeno imínico lo que a su vez desprotege a H6.

En lo que concierne a los espectros de los complejos azufrados de tipo II, su obtención fue más difícil debido a que son aún más insolubles. No hay un ligante de comparación, sin embargo es posible observar diferencias entre los espectros de 11 y 12 y sus análogos 7d y 8d respectivamente (Figura 2.4).

Lo primero que salta a la vista en la figura 2.4 es la mayor frecuencia a la que se encuentran desplazadas las señales de H6 en los compuestos donde hay un enlace covalente S–Sn respecto del análogo con enlace O–Sn (en promedio 0.4 ppm). En general, las señales de los espectros de compuestos de tipo II (N,N',S–tridentado) se encuentran a mayor frecuencia que sus correspondientes señales en los espectros de los compuestos de tipo I (N,N',O–tridentado). No obstante, es claro que este fenómeno no se ve tan pronunciado en las señales del anillo piridínico (H2, H3, H4); de hecho, se mantienen prácticamente en el mismo desplazamiento, con excepción de H1 que experimenta ligeramente un cambio. Por el contrario, las señales del anillo aromático de donde pende el átomo de azufre se ven drásticamente desplazadas a frecuencias mayores respecto de las mismas señales en los compuestos que contienen al átomo de oxígeno como formador del enlace covalente.

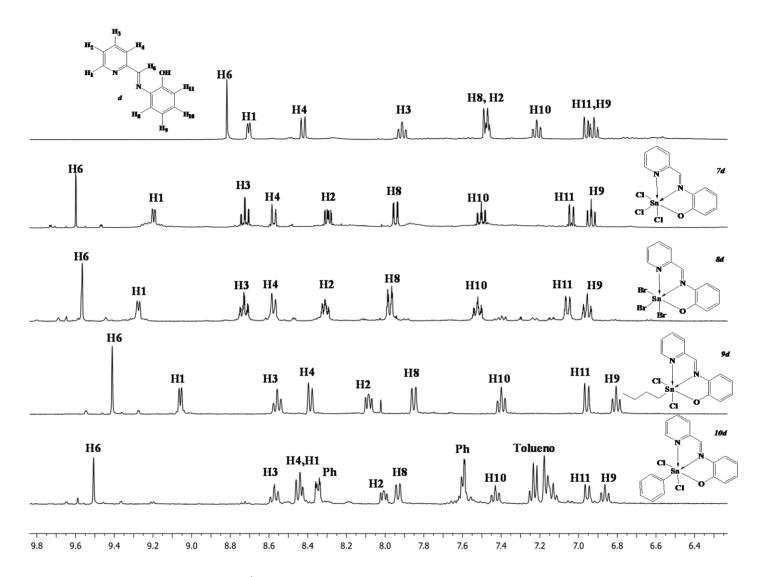


Figura 2.3. Espectros de ¹H RMN del ligante **d** y sus correspondientes complejos **7d–10d**.

Este fenómeno puede ser atribuido al mejor traslape entre los orbitales atómicos en la combinación de átomos S–Sn (base blanda–ácido blando) respecto del par O–Sn (base dura–ácido blando). El traslape más efectivo en el par S–Sn provoca una mayor contribución del átomo de azufre a las necesidades electrónicas del metal, lo que a su vez repercute en mayor desprotección de las señales aromáticas H8, H9, y H11 y no así en las señales del anillo piridínico, lo que sugiere una menor contribución electrónica al núcleo de estaño en solución por parte del fragmento piridina. En este sentido, se espera que el efecto quelato en el anillo que contiene a azufre y al átomo de nitrógeno N_(imínico) sea mayor, comprometiendo así en mayor medida la densidad electrónica aportada por el N_(imínico) que termina por desproteger aún más a los núcleos H6 en los sistemas de tipo II respecto de los sistemas de tipo II.

En lo que respecta a los sistemas de tipo III (piridin-benzotiazol), sólo fue posible obtener los espectros de RMN de los compuestos 14e y 17e; una comparación de ellos con el material de partida, ligante e, son mostrados en la figura 2.5. De la figura, es evidente el desplazamiento a frecuencias mayores de las señales tras la coordinación al núcleo de estaño. A este respecto, el efecto inductivo en todo el sistema del ligante e se ve mucho más pronunciado en el espectro de 14e, el cual ostenta al núcleo de estaño más desprotegido debido a la presencia de cuatro sustituyentes cloro respecto de 17e que sólo tiene dos ligantes cloruro. También se aprecia que las señales más afectadas son las que, por efectos de resonancia e inductivo, se encuentran más relacionadas con los átomos de nitrógeno que participan en la coordinación, de tal manera que las señales que sufren un desplazamiento mayor a frecuencias más altas son las que pertenecen al anillo aromático de piridina y la señal del protón H8 unido al carbono *orto* al átomo de nitrógeno del benzotiazol.

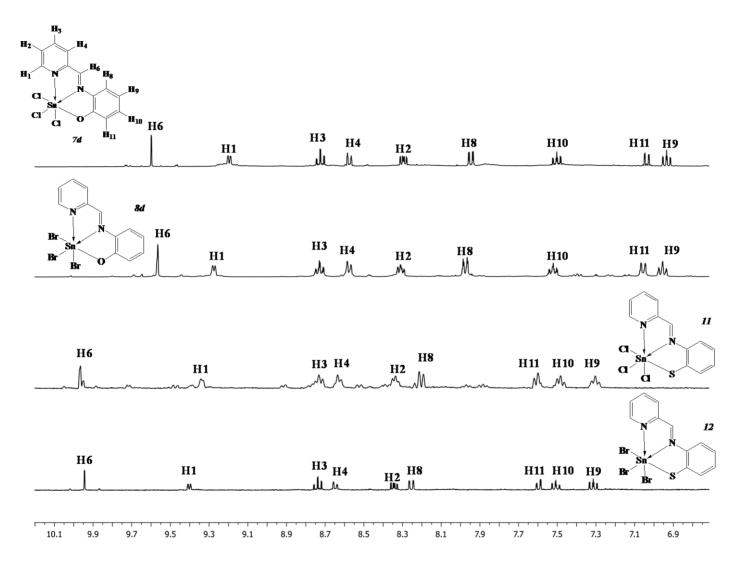


Figura 2.4. Espectros de ¹H RMN apilados de los compuestos triclorados y tribromados de tipo I y II.

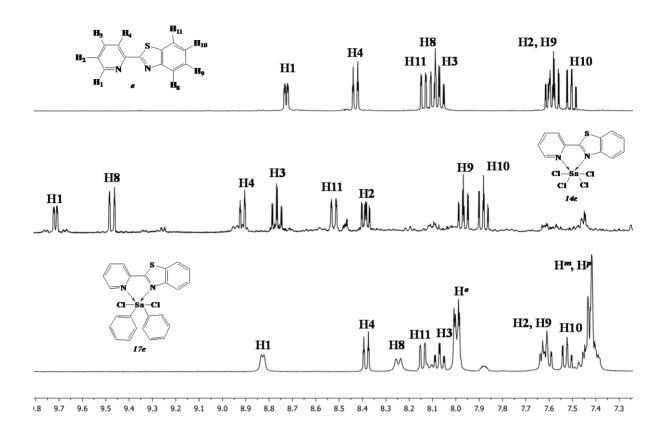


Figura 2.5. Espectros de de ¹H RMN apilados del ligante **e** y los derivados **14e** y **17e**.

Los cambios más pronunciados son experimentados por H1 y H8 en el compuesto clorado 14e; estas señales se desplazan aproximadamente 1.00 y 1.35 ppm a frecuencias más altas respectivamente, cuando se les compara con las correspondientes señales en el ligante libre. Además de esto, este desplazamiento en H1 y H8 se observa al hacer la comparación del espectro de 14e con sus complejos equivalentes tridentados 11 y 12. En el ligante libre e, en el compuesto 17e y en los complejos 11 y 12 no se observan estas señales (Figura 2.6). Por ejemplo, los compuestos 11 y 12 participan coordinándose a través de azufre lo que reduce el aporte de densidad electrónica por los átomos de nitrógeno. Sin embargo, en 14e al no haber un átomo extra que participe en la coordinación hacia estaño, el aporte de densidad electrónica recae en los átomos de nitrógeno, lo que por consecuencia desprotege a los núcleos adyacentes a ellos, H1 y H8.

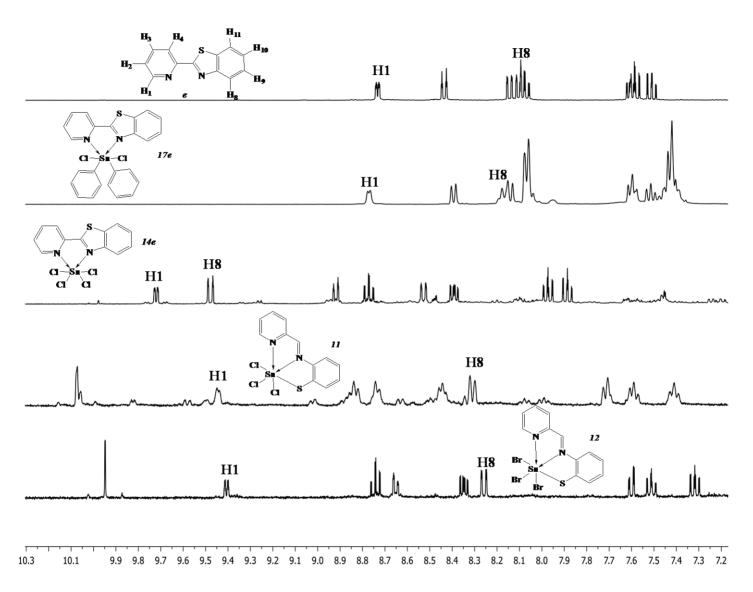


Figura 2.6. Comparación de espectros de los espectros de ¹H RMN de compuestos del tipo **II** y **II** azufrados.

2.3.2.2 Resonancia magnética nuclear de estaño ¹¹⁹Sn_{¹H_}

Fue posible obtener los espectros de ¹¹⁹Sn para los complejos 7d, 8d, 9d, 10d y 11, los cuales muestran una señal aislada lo que es indicativo de la presencia de una sola especie de estaño en solución. En la Figura 2.7 se muestran los espectros para estos complejos así como los desplazamientos químicos para cada uno. Los desplazamientos químicos de los compuestos que contienen átomos de cloro unidos a estaño se encuentran en el intervalo de -394.5 a -641.2 ppm. Estos valores son consistentes con los intervalos de desplazamiento químico propuesto para especies hexacoordinadas de estaño(IV)⁵⁹. El fenómeno que llama más la atención de la figura 2.7 es la diferencia significativa en el desplazamiento químico del compuesto tribromado 8d, el cual está alrededor de -900 ppm. Esta marcada diferencia, a pesar de que en 8d el núcleo de estaño se encuentra hexacoordinado al igual que los restantes compuestos clorados, es en primer lugar atribuida al efecto de átomo pesado inducido por los átomos de bromo que protegen en mayor medida a los núcleos de estaño⁶⁰. Además de esto, el desplazamiento del complejo bromado a campo más alto se debe a la naturaleza menos electronegativa de bromo comparada con cloro y a una posible contribución adicional π al enlace Sn-Br por parte de los átomos de bromo que protegería aún más al núcleo de estaño⁶¹.

⁵⁹ Holecek J., Nadvornik M., Handlir K., J. Organomet. Chem., 1983, 241, 177.

⁶⁰ Mason J., Multinuclear NMR, Plenum, New York, 1987.

⁶¹ Pettinari C., Marchetti F., Pettinari R., Martini D., Drozdov A., Troyanov S., *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 325, 103.

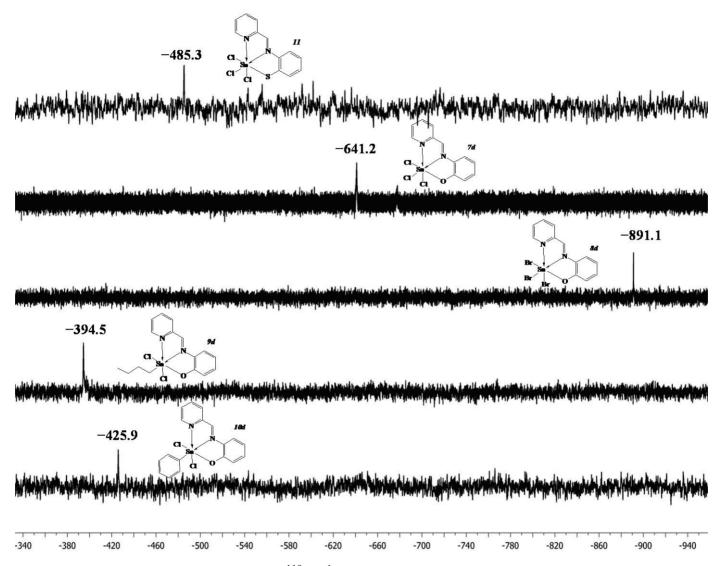


Figura 2.7. Espectros apilados de ¹¹⁹Sn{¹H} RMN de los compuestos **11**, **7d**, **8d**, **9d** y **10d**.

2.3.3 Estructura molecular de los compuestos de estaño con bases de Schiff

Se determinó la estructura molecular de los complejos 7d–10d (tipo I), 12 y 13 (tipo II) y 14e–17e (tipo III); la única excepción fue el complejo 11 debido a que no pudieron obtenerse cristales adecuados para su difracción. Las estructuras de los diez complejos son mostradas en las Figuras 2.8 y 2.9 mientras que en las Tablas 2.3 y 2.4 se muestran los parámetros geométricos más relevantes. Asimismo, es importante mencionar que la unidad asimétrica de la estructura del compuesto 9d consta de dos moléculas independientes cuyos grupos *n*–butilo presentan desorden; en una de las moléculas se trató el desorden en dos posiciones mientras que para la otra se hizo en tres.

En las diez estructuras se pone de manifiesto la hexacoordinación del átomo de estaño, lo cual a su vez conduce a la formación de dos anillos quelato de cinco miembros para el caso de los compuestos derivados de un sistema tridentado (7d–13) y un anillo quelato en el caso de los compuestos derivados de un sistema bidentado (14e–17e) (Figuras 2.8 y 2.9). Los anillos quelato en general son planos, como es apoyado por los ángulos de torsión relacionados (Tablas 2.3 y 2.4).

Del análisis de las estructuras es posible observar que, independientemente del tipo de coordinación (bidentada o tridentada), el átomo de estaño(IV) exhibe un número de coordinación de seis y una geometría octaédrica distorsionada; la magnitud de esta distorsión está en función de los sustituyentes. En este sentido, como una aproximación para estimar el grado de distorsión, se calculó la suma de los ángulos en torno al núcleo de estaño considerando que un valor de 1620° es el esperado para un arreglo octaédrico ideal³⁵. Estos valores se han colectado en las tablas 2.3 y 2.4; de dichos valores se puede observar que, en general, la tendencia de adopción de un arreglo octaédrico es:

14e>7d>8d>12>15e>17e>16e>10d>9d>13

Esto indica que el grado de distorsión de esta geometría es independiente del tipo de coordinación en el átomo de estaño, así fuese coordinación bidentada o coordinación—covalente tridentada.

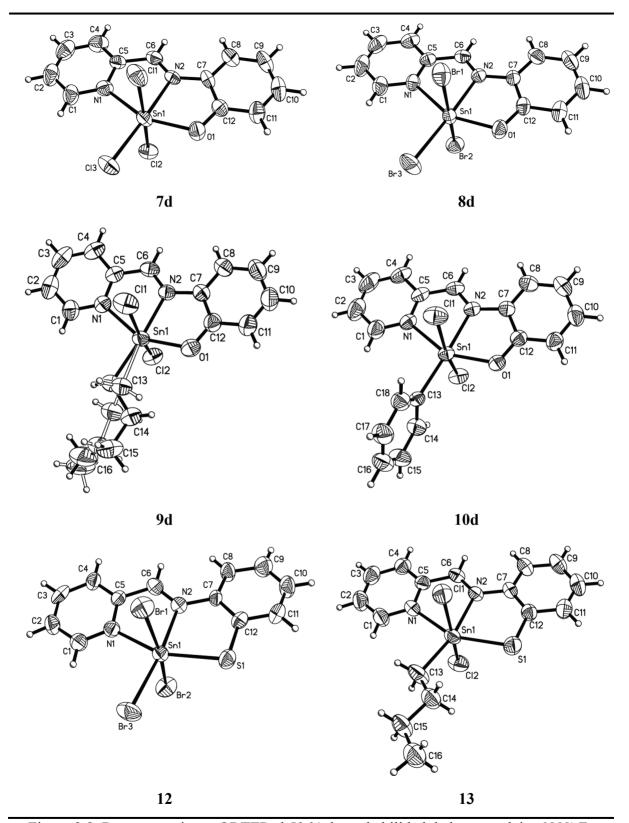


Figura 2.8. Representaciones ORTEP al 50 % de probabilidad de los complejos N,N',E- tridentados (E = O, S) 7d–10d y 12–13.

Tabla 2.3. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más representativos de los complejos de tipo I y II.

	7d	8d	9d	10d	12	13
Sistema de cristalización	(CH ₃) ₂ CO:CH ₃ CN	(CH ₃) ₂ CO:CH ₃ CN	CHCl ₃	THF:tolueno	(CH ₃) ₂ CO:hexanos	CHCl ₃ :CH ₃ CN
Sn-N1	2.219(6)	2.237(5)	2.276(3)	2.2693(15)	2.235(7)	2.286(3)
Sn-N2	2.186(5)	2.194(5)	2.195(2)	2.2083(15)	2.214(7)	2.256(2)
Sn-R1	2.3950(19)	2.5684(8)	2.4878(10)	2.4418(5)	2.6047(10)	2.4848(9)
Sn-R2	2.4191(19)	2.5744(8)	2.4978(10)	2.4863(5)	2.5941(10)	2.4968(10)
Sn-R3	2.3455(19)	2.4860(8)	2.145(4)	2.1555(18)	2.5189(11)	2.152(3)
Sn–E	2.049(5)	2.045(4)	2.054(3)	2.0520(13)	2.443(2)	2.4571(9)
N2-C6	1.282(9)	1.282(7)	1.274(4)	1.279(2)	1.275(10)	1.279(4)
N1-Sn-N2	74.9(2)	73.50(17)	72.80(10)	72.18(6)	74.0(3)	71.85(9)
R1-Sn-R2	173.83(8)	172.33(3)	165.98(3)	167.249(19)	169.07(4)	166.83(3)
E-Sn-R1	92.74(15)	91.84(13)	93.23(9)	91.85(4)	95.15(6)	91.90(3)
E-Sn-R2	91.35(15)	92.03(13)	92.29(9)	89.16(4)	94.42(6)	94.71(4)
E-Sn-R3	104.41(15)	105.37(12)	107.38(18)	105.78(6)	104.60(7)	112.01(12)
N1-C5-C6-N2	2.3(9)	1.5(8)	4.0(4)	0.4(3)	1.9(11)	2.8(4)
N2-C7-C12-E	2.9(9)	0.1(8)	2.6(5)	2.5(3)	0.7(11)	0.3(4)
Suma de ángulos internos	1582.18	1577.34	1564.94	1566.87	1575.88	1559.97

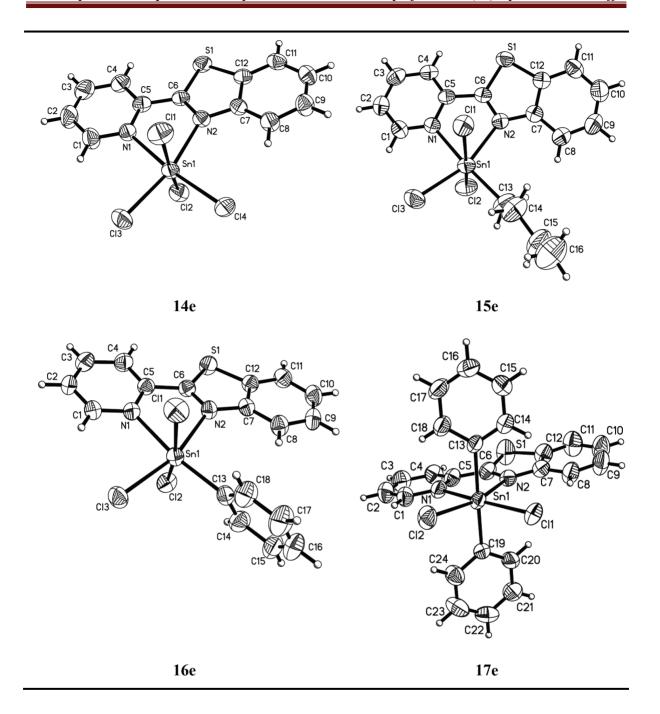
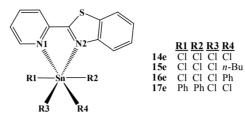


Figura 2.9. Representaciones ORTEP al 50 % de probabilidad de los compuestos *N*,*N*′–bidentados **14e–17e**.

Tabla 2.4. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) más representativos de los complejos de tipo **III 14e–17e**.



	14e	15e	16e	17e
Sistema de cristalización	CH ₃ CN	(CH ₃) ₂ CO:hexanos	(CH ₃) ₂ CO:hexanos	(CH ₃) ₂ CO:hexanos
Sn-N1	2.264(2)	2.290(3)	2.288(2)	2.452(3)
Sn-N2	2.269(2)	2.347(3)	2.317(2)	2.515(3)
Sn-R1	2.3847(8)	2.4569(10)	2.4196(9)	2.141(4)
Sn-R2	2.3960(8)	2.4589(10)	2.4695(8)	2.142(4)
Sn-R3	2.3841(8)	2.4239(11)	2.4149(8)	2.4903(10)
Sn-R4	2.3629(8)	2.146(4)	2.151(3)	2.4574(10)
N2-C6	1.310(3)	1.301(4)	1.307(4)	1.300(5)
N1-Sn-N2	73.45(8)	71.98(10)	71.78(8)	67.83(10)
R1-Sn-R2	170.54(3)	165.00(4)	164.80(3)	168.46(14)
R1-Sn-R4	93.46(3)	100.02(13)	97.49(9)	93.16(10)
R2-Sn-R4	92.48(3)	92.67(13)	96.14(9)	95.32(10)
R3-Sn-R4	95.81(3)	96.99(13)	100.22(8)	100.39(4)
N1-C5-C6-N2	0.2(4)	8.8(5)	6.0(4)	6.7(6)
Σ ángulos internos	1585.58	1573.84	1570.15	1570.77

Sin embargo, la geometría de coordinación se ve directamente afectada por la naturaleza electroatractora de los átomos sustituyentes. Por ejemplo, en 14e el átomo de estaño se encuentra rodeado por cuatro átomos de cloro y en 7d por tres átomos de cloro y un átomo de oxígeno; estas dos estructuras presentan el arreglo geométrico más cercano al octaedro ideal en torno a estaño. En el extremo opuesto de la serie, en 13, el núcleo de estaño se ve rodeado por dos ligantes cloro, un átomo de azufre y un grupo *n*-butilo. Otra situación que ilustra bien lo anterior es cuando se comparan 8d y 12; en ambas estructuras hay tres ligantes bromuro, pero tan sólo difieren en que en 8d hay un átomo de oxígeno unido covalentemente a estaño mientras que en 12 hay un átomo de azufre. En la estructura 8d, que en promedio posee sustituyentes más electronegativos, el centro de estaño posee un arreglo octaédrico menos distorsionado que 12. Las comparaciones anteriores claramente muestran la relación entre el poder electroatractor y el grado de adopción de la geometría octaédrica; si bien esto es cierto, se puede también interpretar como incremento en el carácter de ácido de Lewis en el núcleo de estaño que favorece esta geometría.

Referente a las distancias N–Sn, tanto las distancias derivadas del nitrógeno piridínico N1–Sn y del nitrógeno imínico N2–Sn se ven más alargadas en los compuestos bidentados del tipo III, comparados con los compuestos del tipo I y II. Este fenómeno puede ser interpretado en términos de la capacidad coordinante de los ligantes, lo cual sugiere que en los compuestos del tipo I y II los átomos de estaño se encuentran coordinados con mayor fuerza que en los compuestos del tipo III. Este mayor efecto en la coordinación del núcleo de estaño en los complejos de tipo I y II es una combinación de dos factores:

- 1) La formación de dos anillos quelato, en el que uno de ellos involucra un enlace covalente, en principio sugiere mayor estabilidad de las especies.
- 2) Una vez más la naturaleza electrónica de los sustituyentes juega un papel crucial en la coordinación de estaño; en general las distancias N–Sn son más cortas cuando la electronegatividad de los sustituyentes en torno al metal se incrementa, interpretado de una manera distinta; esto se debe a que nuevamente la acidez de Lewis en el metal se ve afectada.

Relacionado con lo anterior, se espera que en función de la magnitud de coordinación de las bases de Schiff las distancias C6–N2 se vean afectadas. No obstante, es importante mencionar que en realidad no hay un cambio significativo en esta distancia tras la coordinación cuando se compara con la correspondiente distancia en el ligante libre $\bf d$ (1.263 Å)⁵⁸ y $\bf e$ (1.281 Å)⁶². De cualquier manera el cambio es en aumento en esta distancia de enlace.

2.3.4 Arquitecturas supramoleculares en los compuestos 7d-10d, 12-13 y 14e-17e

En esta sección se describen los arreglos supramoleculares formados como resultado de la presencia de interacciones intermoleculares no covalentes de tipo C–H···Hal (Hal = Cl, Br) y de apilamiento π en las estructuras de los compuestos **7d–10d** (tipo **I**), **12** y **13** (tipo **II**) y **14e–17e** (tipo **III**). De manera general, en las Figuras 2.10 y 2.11 se muestran las arquitecturas supramoleculares encontradas. Es importante mencionar que para este análisis se consideraron los contactos a una distancia límite de 0.05 Å por encima de la suma de radios de van der Waals de los átomos involucrados ya que la suma de radios de van der Waals no es un parámetro definitivo para delimitar interacciones débiles de puente de hidrógeno⁴². A lo largo de este capítulo se detallan cada una de las interacciones y entre paréntesis se especifica la distancia y el ángulo C–H···Hal.

2.3.4.1 Arreglo intermolecular vía interacciones no covalentes en 7d

Las moléculas de **7d** forman un arreglo lineal de asociaciones diméricas a lo largo del eje a y es el resultado de la presencia de interacciones C–H····Cl2 (Figura 2.10); de hecho el átomo Cl2 participa como aceptor bifurcado en dos interacciones [C–H6····Cl2 (2.860 Å, 166.81°) y C–H8····Cl2 (2.826 Å, 171.49°)]. Es posible también observar interacciones de apilamiento π ···· π desplazadas las cuales estabilizan la cadena; en este caso se midió una distancia de 3.206 Å desde el centroide calculado para uno de los anillos al plano que forma el otro.

⁶² Gangopadhyay J., Sengupta S., Bhattacharyya S., Chakraborty I., Chakravorty A., *Inorg.Chem.*, **2002**, 41, 2616.

7d (1D)	8d·CH ₃ CN (2D)	9d (2D)
	Br Sn Br O	
10d·C ₇ H ₈ (2D)	12 (3D)	13 (2D)
10d·C ₇ H ₈ (2D)	12 (3D) Br Sn Sn S	13 (2D)

Figura 2.10. Perspectivas de los arreglos supramoleculares adoptados por los compuestos **7d–10d** (tipo **I**)y **12** y **13** (tipo **II**).

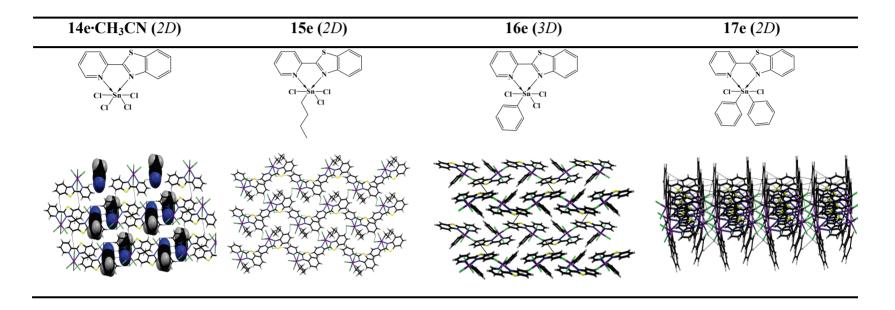


Figura 2.11. Perspectivas de los arreglos supramoleculares adoptados por los compuestos 14e–17e (tipo III).

2.3.4.2 Arreglo intermolecular vía interacciones no covalentes en 8d

La estructura cristalina de **8d** contiene moléculas de CH₃CN ocluidas en el empaquetamiento las cuales participan en interacciones intermoleculares con moléculas de **8d**. Se aprecia un arreglo bidimensional que se extiende a través de los ejes *a* y *b* de la celda cristalina. En primer lugar se forma una cadena de moléculas a lo largo del eje *a* debido a las interacciones C–H···Br1 (Figura 2.12), donde el átomo de bromo se comporta como aceptor bifurcado del puente de hidrógeno mediante dos interacciones con hidrógenos de diferentes moléculas [C–H1···Br1 (2.965 Å, 144.49°) y C–H2···Br1 (2.903 Å, 141.56°)]. Además se observa una interacción π···π desplazada a lo largo de esta cadena, entre un anillo aromático y un anillo de piridina cuya distancia del centroide del anillo aromático al plano del anillo de piridina es de 3.478 Å.

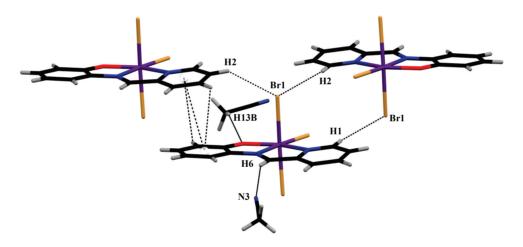


Figura 2.12. Interacciones intermoleculares en 8d a lo largo del eje a.

Las moléculas de acetonitrilo participan de manera fundamental en el arreglo bidimensional al extender el arreglo supramolecular sobre el eje *b*. De esta manera cada molécula de disolvente participa en dos interacciones de puente de hidrógeno como donador y como aceptor de la interacción (Figura 2.13); dichas interacciones son consideradas fuertes de acuerdo a una clasificación general⁴² [C–H6···N3 (2.405 Å, 146.97°) y C–H13B···O1 (2.572 Å, 146.71°)].

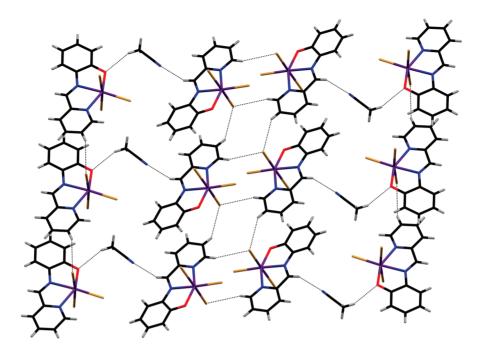


Figura 2.13. Perspectiva bidimensional de **8d** extendida sobre el plano *a,b*.

2.3.4.3 Arreglo intermolecular vía interacciones no covalentes en 9d

Como se mencionó, los grupos n-butilo en las moléculas de 9d que se encuentran desordenados los descarta para considerar las interacciones intermoleculares que presentan con los átomos de cloro.

Sin embargo, diversas interacciones intermoleculares se presentan entre los átomos de cloro y el sistema de base de Schiff. En este sentido, se aprecia la formación de un arreglo bidimensional resultado de la formación de diferentes motivos a lo largo de los ejes *a y c*. En primer lugar, se observa una asociación dimérica que se asemeja a un rectángulo (rectángulo I), donde se presentan interacciones C–H3···Cl2 (2.917 Å, 159.88°) y de apilamiento desplazado π donde la distancia Cg···Cg y Cg···plano son de 3.576 y 3.305 Å respectivamente (Cg: centroide, Figura 2.14). De la misma manera, se observa la formación de otra asociación dimérica (rectángulo II), que es el resultado de las interacciones entre moléculas independientes de la unidad asimétrica. Las conexiones son C–H19····Cl3 y C–H18····Cl1 [(2.871 Å, 134.59°) y (2.937 Å, 151.98.59°) respectivamente]. Asimismo resulta

otra interacción de apilamiento desplazado π cuyas distancias Cg···Cg y Cg···plano son de 3.854 y 3.459 Å respectivamente. (Figura 2.14).

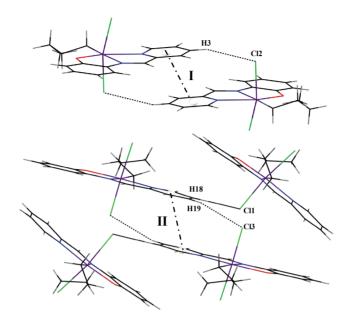


Figura 2.14. Interacciones diméricas tipo rectángulos I y II en 9d.

En promedio estas interacciones forman un motivo de rectángulos en forma de cadena a lo largo del eje *c* como se muestra en la figura 2.15.

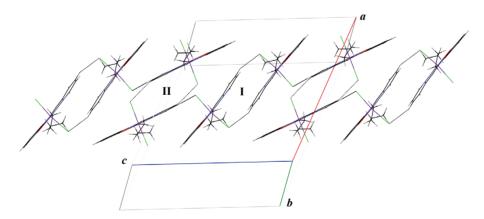


Figura 2.15. Cadena lineal de rectángulos tipo I y II formados por moléculas de 9d.

Finalmente, estas cadenas son extendidas en dos dimensiones a lo largo del plano *a,c* mediante una unión C–H6···Cl4 (2.816 Å, 143.95°).

2.3.4.4 Arreglo intermolecular vía interacciones no covalentes en 10d

Como información extra es pertinente comentar que el compuesto 10d fue cristalizado de tres sistemas de disolventes diferentes: acetonitrilo, acetonitrilo-cloroformo y tolueno-THF. Los cristales obtenidos de los primeros dos sistemas no permitieron obtener un modelo adecuado para la resolución de la estructura a pesar de la apariencia formidable de los cristales y lo bien que difractaron durante los experimentos. No obstante, en el caso del sistema de disolventes tolueno-THF se obtuvieron excelentes cristales los que permitieron la correcta resolución de la estructura que reveló la presencia de moléculas de tolueno en el empaquetamiento. Considerando esto, las moléculas de tolueno dan estabilidad a la estructura cristalina lo cual parece confirmarse al encontrar estas moléculas de disolvente atrapadas en los rectángulos supramoleculares que se forman en la estructura. En este sentido, se observó la formación de dos diferentes rectángulos supramoleculares resultado de la presencia de interacciones C-H···Cl. La formación del rectángulo I (Figura 2.16) se debe a la presencia de los contactos intermoleculares C-H6···Cl2 (2.877 Å, 161.23°) y C-H8···Cl2 (2.772 Å, 152.82°) además de interacciones de apilamiento π de tipo T (edgeface) C-H3···Cg_(arom) (2.936 Å, 140.32°) y paralela desplazada Cg_(arom)··· Plano_(arom) (3.482 Å). La suma de estas interacciones forman un arreglo lineal de rectángulos supramoleculares a lo largo de la dirección b de la celda cristalina.

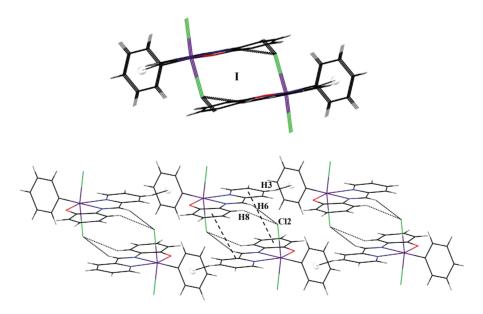


Figura 2.16. Interacciones que resultan en la formación del rectángulo I en 10d.

El segundo tipo de rectángulo supramolecular resulta de la presencia de contactos C–H17···Cl1 (2.974 Å, 134.50°), éste lleva la moléculas a asociarse en una red bidimensional con topología que se asemeja a la de una escalera (Figura 2.17). Uno de los aspectos más interesantes de este arreglo es que se observa claramente que los rectángulos de tipo II son lo suficientemente grandes para que las moléculas de tolueno residan en ellas. Finalmente resulta que las moléculas de tolueno al ser retenidas en estas cavidades proveen de estabilidad a la estructura cristalina lo cual parece que no fue posible en el caso de cristales crecidos de otros disolventes.

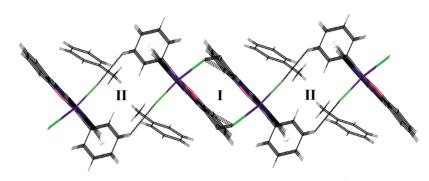


Figura 2.17. Arreglo bidimensional de los rectángulos I y II en forma de escalera en 10d.

Todas las interacciones descritas en este capítulo se tipifican como débiles y con la intención de corroborar su existencia se realizó un análisis de Bader^{63,64} mediante cálculos teóricos sobre el arreglo adoptado por **10d**. Como resultado se observa la existencia de puntos críticos a lo largo de la superficie internuclear C–H17···Cl1 y C–H3···C_(arom), interacciones que provocan la formación del rectángulo II, el de mayor tamaño, y que aloja a las moléculas de tolueno (Figura 2.18).

⁶³ Bader R.F. "Atoms in Molecules. A Quantum Theory". Oxford University Press: Oxford, 1994.

⁶⁴ Bader R. F. W. Chem Rev., 1991, 91, 893.

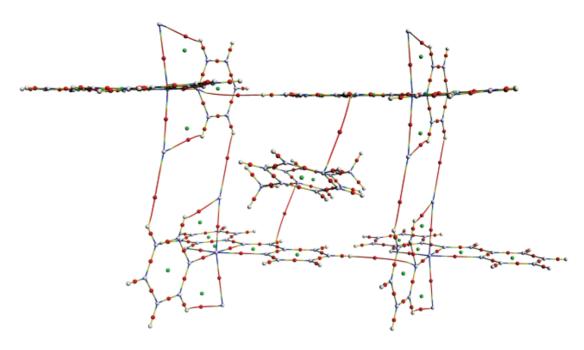


Figura 2.18. Diagrama de puntos críticos en la formación del rectángulo II en 10d.

2.3.4.5 Arreglo intermolecular vía interacciones no covalentes en 12

La arquitectura supramolecular dispuesta por las moléculas de **12** está sostenida por cuatro contactos intermoleculares no covalentes. Inicialmente, a lo largo del eje a se presenta el contacto C–H6···Br1 (3.038 Å, 154.01°) (Figura 2.19) que provoca un segundo contacto de apilamiento π desplazado en la misma dirección; este contacto ocurre entre dos anillos piridínicos y se observó una distancia de uno de los centroides calculados de un anillo al plano del anillo opuesto de 3.259 Å (Figura 2.19, parte superior).

El tercer [C-H10···Br3 (2.941 Å, 144.38°)] y cuarto contacto [C-H10···Br3 (3.041 Å, 127.38°)] (Figura 2.19), asocian las moléculas de **8d** a lo largo del eje *b* y del eje c respectivamente. Así, a través de estas interacciones intermoleculares se forma un arreglo tridimensional fascinante similar a los arreglos tipo *herringbone* (espina de pez) (Figura 2.20).

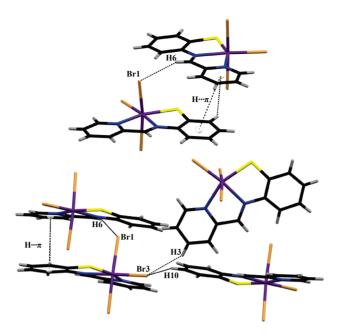


Figura 2.19. Interacciones intermoleculares en el compuesto 12.

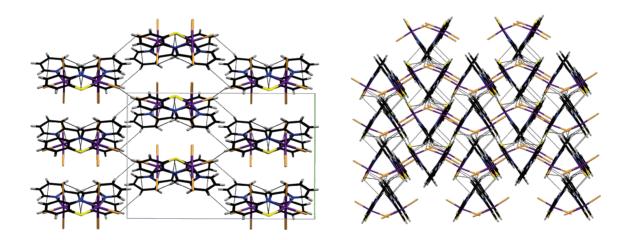


Figura 2.20. Perspectiva sobre el plano b-c (izquierda) y sobre el plano a-b (derecha) del arreglo tridimensional en el compuesto 12.

2.3.4.6 Arreglo intermolecular vía interacciones no covalentes en 13

De los once compuestos discutidos en este capítulo solamente **9d** y **13**, que contienen un grupo *n*-butilo, fueron obtenidos de la fase soluble en cloroformo del crudo de reacción y

no por precipitación en este disolvente como el resto en la serie. Sin embargo, el compuesto 13 tras cristalizar por evaporación lenta de una mezcla 1:1cloroformo–acetonitrilo, no se redisuelve en cloroformo; esta estabilización en estado cristalino debe estar asociada con el empaquetamiento de las moléculas. Situados en contexto, para el compuesto 13 se observó una asociación supramolecular bidimensional (Figura 2.21).

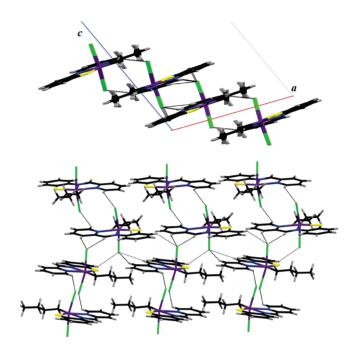


Figura 2.21. Arreglo bidimensional en el compuesto 13.

En primera instancia se presenta una asociación de moléculas a lo largo del eje b (Figura 2.22) resultado de la participación del átomo de Cl1 en tres interacciones débiles con dos diferentes moléculas [C–H4···Cl1 (2.861 Å, 151.66°), C–H6···Cl1 (2.889 Å, 149.64°) y C–H11···Cl1 (2.807 Å, 141.92°)]; esta asociación unidimensional también resulta en una interacción de apilamiento π desplazada entre un anillo de piridina y un anillo aromático (distancia Cg···Cg = 3.607 Å). La disposición del arreglo es llevada a la bidimensionalidad a través de una interacción C–H1···Cl2 (2.934 Å, 132.75°) (Figura 2.22).

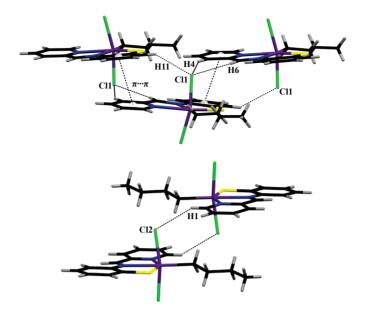


Figura 2.22. Interacciones intermoleculares en el compuesto 13.

2.3.4.7 Arreglo intermolecular vía interacciones no covalentes en 14e

El compuesto **14e** exhibe en promedio un motivo supramolecular bidimensional el cual incluye moléculas de acetonitrilo las cuales sólo forman una interacción de puente de hidrógeno con una molécula de **14e** (Figura 2.23).

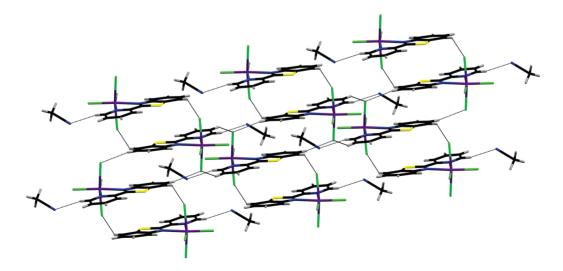


Figura 2.23. Motivo bidimensional adoptado por las moléculas de 14e y acetonitrilo.

Este motivo estructural es resultado de la combinación de dos interacciones C–H···Cl [C–H2···Cl2 (2.872 Å, 142.34°), C–H10···Cl2 (2.940 Å, 129.09°)] y una interacción π ··· π desplazada entre dos fragmentos tipo benzotiazol antiparalelos (Figura 2.24).

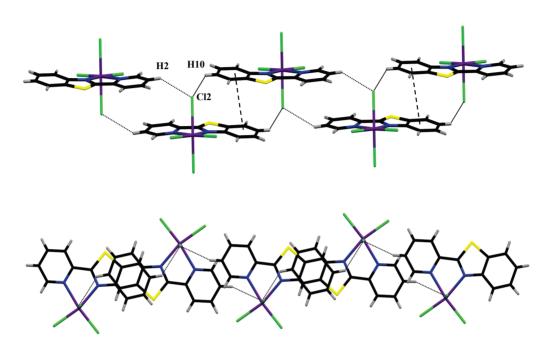


Figura 2.24. Interacciones intermoleculares en la estructura 14e.

2.3.4.8 Arreglo intermolecular vía interacciones no covalentes en 15e

En la estructura de **15e** operan los contactos no covalentes C–H2···Cl1 (2.920 Å, 160.31°) y C–H9···Cl3 (2.925 Å, 135.69°) (Figura 2.25) los cuales son causa del arreglo bidimensional adoptado. La figura 2.25 muestra dos orientaciones del motivo bidimensional adoptado.

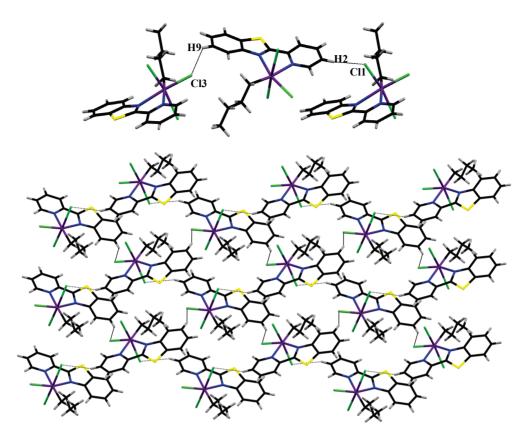


Figura 2.25. Conexiones intermoleculares en **15e** (superior) y motivo bidimensional (inferior).

2.3.4.9 Arreglo intermolecular vía interacciones no covalentes en 16e

Las moléculas de **16e** se asocian en una arquitectura supramolecular 3D resultado de diversas interacciones. En primer lugar se forma una red bidimensional derivada de las interacciones C–H9···Cl3 (2.845 Å, 149.31°) y un contacto no convencional Cl···S⁴⁷ [Cl3···S1 (3.531 Å)]. Asimismo, al considerar un fragmento de la red que contenga cuatro moléculas de **16e**, se observan interacciones intramoleculares de tipo C–H··· π [C–H8··· π Cg (2.922 Å, 153.81°)] y un contacto intermolecular sutil y lejano entre un átomo H17 y un anillo quelato [C–H17··· π (quelato) (3.533 Å, 170.34°] (Figura 2.26).

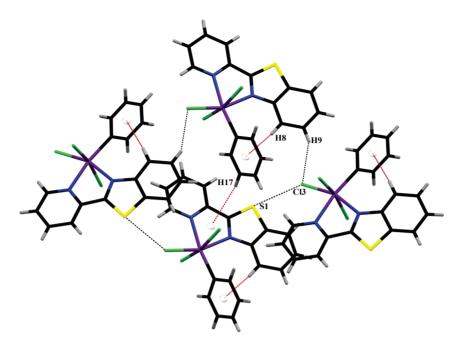


Figura 2.26. Interacciones inter– e intramoleculares presentes en la estructura 16e.

La asociación de estas interacciones conduce a la exhibición de una red bidimensional extendida sobre el plano a-b, que se convierte en tridimensional al entrar en juego una interacción desplazada de apilamiento π entre dos fragmentos antiparalelos de tipo benzotiazol del fragmento coordinante que crece a lo largo del eje c (Figura 2.27).

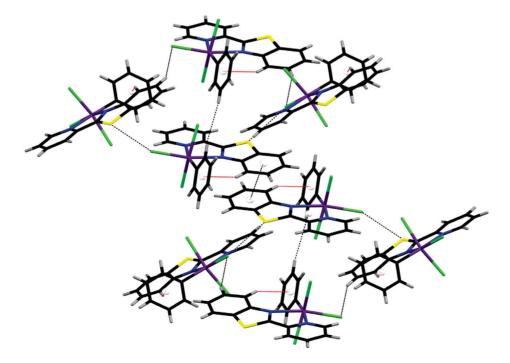


Figura 2.27. Interacciones π que cohesionan dos cadenas de moléculas.

Finalmente se obtiene una estructura tridimensional como resultado de estas asociaciones intermoleculares; la figura 2.28 muestra dos orientaciones de este arreglo.

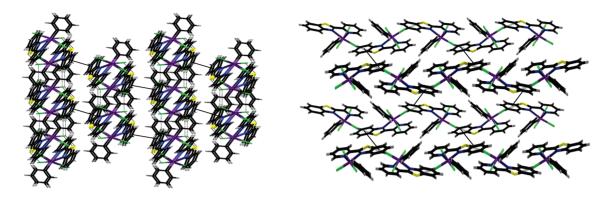


Figura 2.28. Dos perspectivas de la red tridimensional adoptada por 16e.

2.3.4.10 Arreglo intermolecular vía interacciones no covalentes en 17e

El complejo **17e** se asocia formando una red bidimensional que se extiende sobre el plano b-c resultando de las interacciones C–H4···Cl1 (2.994 Å, 157.53°), C–H15···Cl2 (2.955 Å, 143.92°) y Cl3···S1 (3.572 Å). Además es posible observar en este arreglo interacciones π ··· π de tipo: 1) apilamiento π ··· π entre un anillo aromático y uno de piridina (π Cg ···plano = 3.569 Å) y 2) contactos C–H··· π (*edge to face*) [C–H9··· π Cg (3.239 Å, 151.41°) y C–H11··· π Cg (2.897 Å, 166.06°)] (Figura 2.29).

Considerando lo anterior, en promedio las moléculas de **17d** forman un arreglo bidimensional con la morfología que se presenta en la figura 2.30.

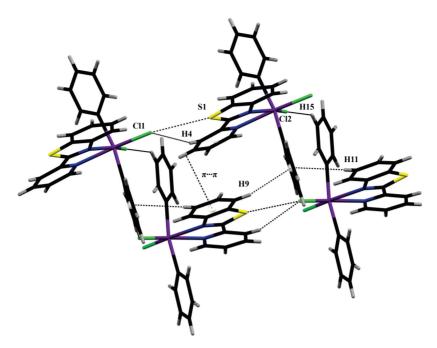


Figura 2.29. Interacciones intermoleculares en la estructura 17e.

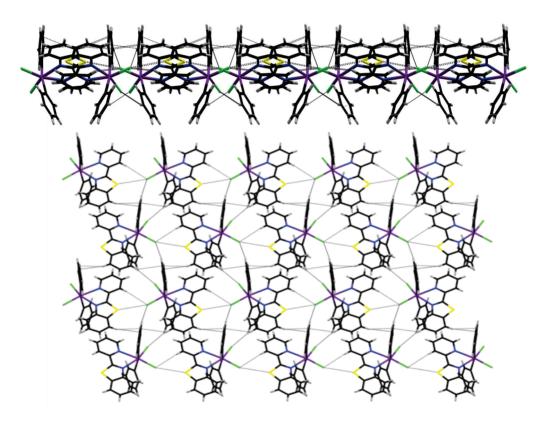


Figura 2.30. Perspectiva del arreglo 2D de **17e** vista a lo largo del eje b (arriba) y extendido en el plano b,c (abajo).

2.4 Conclusiones

Del análisis de las estructuras moleculares se observó que, independientemente del tipo de coordinación (bidentada o tridentada), el átomo de estaño(IV) exhibe un número de coordinación de seis y una geometría octaédrica distorsionada.

La magnitud de la distorsión está en función de los sustituyentes; particularemente, la geometría de coordinación se ve directamente afectada por la naturaleza electroatractora de los átomos sustituyentes. Por ejemplo, en **14e** el átomo de estaño se encuentra rodeado por cuatro átomos de cloro y en **7d** por tres átomos de cloro y un átomo de oxígeno; estas dos estructuras presentan el arreglo geométrico más cercano al octaedro ideal en torno a estaño.

La comprensión de las interacciones intermoleculares no covalentes es una herramienta importante que podría ser útil en el diseño de nuevas arquitecturas supramoleculares. En este sentido, se encontró que las estructuras discutidas en este capítulo se asocian en diversas arquitecturas supramoleculares como resultado de la combinación de interacciones de puente de hidrógeno no convencionales de acuerdo a la clasificación propuesta por Desiraju⁴². Así, los ambientes polihalogenados y la recurrente aparición de sistemas aromáticos en las bases de Schiff tipo **I**, **II** y **III**, en los complejos **7d–17e**, sinérgicamente inducen la presencia de una serie de interacciones C–H···Hal (Hal = Cl, Br) y de sintones supramoleculares de apilamiento π desplazado y de tipo T (*edge to face*) que operan entre las moléculas, conduciéndolas a agregarse en diferentes motivos supramoleculares 1D, 2D y 3D.

2.5 Parte experimental

2.5.1 Materiales y generalidades

Todos los materiales usados se obtuvieron grado analítico y fueron utilizados sin realizarse procesos adicionales de purificación. Los disolventes fueron secados y destilados por métodos convencionales antes de su uso. Los reactivos 2–piridin–carboxaldehído, 2–aminofenol, 2–aminotiofenol, n–BuSnCl₃, PhSnCl₃, PhSnCl₂, SnCl₄ y SnBr₄ fueron adquiridos de Sigma–Aldrich y usados sin purificación adicional. Los puntos de fusión se determinaron en un equipo Mel–Temp II, y se reportan sin corregir. Todos los estudios de RMN se llevaron a cabo en un instrumento Varian VNMRS 400 a temperatura ambiente; los desplazamientos químicos (δ) se reportan en ppm utilizando como referencias estándar TMS (δ ¹H = 0) y SnMe₄ (δ ¹¹⁹Sn = 0).

Se obtuvieron cristales adecuados para la difracción de rayos X de los compuestos **7d–10d** (tipo **II**), **12** y **13** (tipo **II**) y **14e–17e** (tipo **III**). Las estructuras molecular y cristalina de los compuestos fueron obtenidas en un difractómetro Oxford Diffraction Gemini CCD a temperatura ambiente usando una radiación de Mo–K α (λ = 0.71073 Å, monocromador de grafito). Los datos fueron integrados, promediados y ordenados mediante el programa CrysAlis⁴⁰. Los datos obtenidos fueron tratados utilizando el paquete de software SHELXTL NT Version 5.10 y se aplicó un refinamiento por mínimos cuadrados (F^2)⁴¹. Los parámetros de átomos no hidrogenoides fueron refinados anisotrópicamente mientras que las posiciones de los átomos de hidrógeno fueron fijadas con un parámetro isotópico común. Las tablas 2.5 y 2.6 contienen los detalles de los datos cristalográficos de los experimentos de difracción de rayos X de monocristal.

Tabla 2.5. Datos cristalográficos de los complejos N,N',E-tridentados (E = O, S) 7d–10d, y 12 y 13.

	7d	8d	9d	10d	12	13
Fórmula empírica	C ₁₂ H ₉ N ₂ OCl ₃ Sn	C ₁₂ H ₉ N ₂ OBr ₃ Sn CH ₃ CN	$C_{16}H_{18}N_2OCl_2Sn$	$C_{16}H_{14}N_2OCl_2Sn\cdot C_7H_8$	$C_{12}H_9N_2SBr_3Sn$	$C_{16}H_{18}N_2SCl_2Sn$
M [g/mol]	422.25	557.62	443.91	556.04	571.69	459.97
Temperatura (K)	293(2)	293(2)	296.15	293(2)	293(2)	293(2)
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico	Ortorrómbico	Monoclínico
Grupo espacial	P-1	$P2_{l}/n$	$P2_I/n$	P-1	Pbca	$P2_I/n$
a(Å)	7.1208(9)	8.5178(3)	17.6097(7)	9.3066(4)	12.5299(8)	12.9592(4)
b(Å)	8.4113(11)	20.4772(7)	12.5384(3)	9.5240(4)	12.7797(7)	10.4092(3)
c(Å)	13.020(2)	10.4144(4)	17.9005(8)	14.0942(5)	19.9032(13)	14.5307(6)
α(°)		90	90		90	90
β (°)	87.797(11)	93.750(3)	117.701(5)	94.016(3)	90	114.255(5)
γ (°)	` ,	90	90	. ,	90	90
$V(A^3)$	714.15(17)	1812.60(12)	3499.4(2)	1187.65(8)	3187.1(3)	1787.09(10)
\mathbf{Z}	2	4	8	2	8	4
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	2.341	8.019	1.768	1.320	9.244	1.843
F (000)	408.0	1036.0	1760.0	556.0	2128.0	912.0
Intervalo 2θ para la colección de datos (°)	5.94 a 52.74	6 a 52.74	6.08 a 52.52	6 a 52.74	6.12 a 52.12	6.74 a 52.74
Reflexiones colectadas	14621	19407	50955	49031	16808	50036
Reflexiones únicas	2911	3701	7065	4846	3130	3638
Completitud a 2θ	99.90	99.79	99.78	99.86	99.72	99.77
Datos/restricciones/parámetros	2911/0/172	3701/0/200	7065/388/514	4846/0/281	3130/0/172	3638/0/200
Calidad de ajuste en F^2	1.025	1.049	1.053	1.033	0.984	1.064
Índices Finales R [I>2σ(I)]	R1=0.0526,	R1=0.0414	R1=0.0301,	R1=0.0199,	R1=0.0549,	R1=0.0299,
	wR2=0.1076	wR2=0.0908	wR2=0.0608	wR2=0.0484	wR2=0.0634	wR2=0.0672
Índices R para todos los datos	R1=0.0794,	R1=0.0560,	R1=0.0515,	R1=0.0232,	R1=0.1358,	R1=0.0354,
	wR2=0.1181	wR2=0.0973	wR2=0.0708	wR2=0.0502	wR2=0.0799	wR2=0.0714
Máximo y mínimo de densidad electrónica $(e \text{ Å}^{-3})$	1.19/-0.61	2.79/-1.22	0.50/-0.52	0.34/-0.22	0.68/-0.60	0.56/-0.54

Tabla 2.6. Datos cristalográficos de los complejos N,N'-bidentados **14e-17e**.

	14e	15e	16e	17e
Fórmula empírica	C ₁₂ H ₈ N ₂ SCl ₄ Sn	$C_{16}H_{17}N_2SCl_3Sn$	$C_{18}H_{13}N_2SCl_3Sn$	$C_{24}H_{18}N_2SCl_2Sn$
	CH ₃ CN			
M [g/mol]	513.81	494.42	514.40	556.05
Temperatura (K)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P-1	$P2_1/c$	$P2_1/n$	C2/c
a(Å)	7.7379(2)	8.8409(2)	9.3550(3)	30.1159(13)
b(Å)	9.4707(3)	14.7466(4)	14.7134(6)	9.6965(5)
c(A)	13.1850(4)	14.4694(4)	13.8719(5)	15.7685(8)
α (°)		90	90	90
β (°)	83.653(2)	95.532(2)	90.977(3)	97.166(5)
γ (°)		90	90	90
$V(\mathring{A}^3)$	927.41(4)	1877.63(8)	1909.10(12)	4568.7(4)
Z	2	4	4	8
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	2.066	1.898	1.871	1.458
F (000)	500	976	1008	2208
Intervalo 20 para la colección de	6.04 a 52.54	5.88 a 52.74	5.9 a 52.74	5.86 a 52.74
datos (°)				
Reflexiones colectadas	26634	31536	32296	23968
Reflexiones únicas	3741	3829	3905	4670
Completitud a 20	99.87	99.78	99.78	99.76
Datos/restricciones/parámetros	3741/0/209	3829/0/209	3905/0/226	4670/0/271
Calidad de ajuste en F^2	1.034	1.032	1.089	1.031
Índices Finales R [I>2 σ (I)]	R1=0.0261,	R1=0.0322,	R1=0.0265,	R1=0.0372,
- \ /-	wR2=0.0525	wR2=0.0668	wR2=0.0556	wR2=0.0801
Índices R para todos los datos	R1=0.0371,	R1 = 0.0486, WR2 =	R1=0.0374,	R1=0.0527,
•	wR2=0.0562	0.0742	wR2=0.0630	wR2=0.0887
Máximo y mínimo de densidad	0.37/-0.28	0.69/-0.34	1.19/-0.47	0.77/-0.64
electrónica				
$(e Å^{-3})$				

2.5.2 Método general de síntesis de los ligantes d y e

Los ligantes se obtuvieron por reacciones de condensación aldólica en metanol y temperatura ambiente de acuerdo a lo reportado para sintetizar el ligante \mathbf{d}^{58} y \mathbf{e}^{52} .

2.5.3 Método general de síntesis de los compuestos 7d-17e

Ya que para los complejos **7d–10d** se utilizó un procedimiento análogo, sólo se describe en detalle la síntesis de **7d**. Para preparar los compuestos **11–13** se utilizó un mismo procedimiento de síntesis, por lo que de la misma forma solamente se detalle la síntesis de **11** como ejemplo. Caso similar es el de los complejos **14e–17e**, sólo la síntesis de **14e** se describe en detalle como ejemplo.

$2.5.3.1 [Sn\{(C_5H_4N)HC=N(C_6H_4)O\}Cl_3] (7d)$

A una solución del ligante **d** (100 mg, 0.505 mmol) en diclorometano (30 mL), fue adicionado SnCl₄ (0.059 mL, 0.505 mmol) bajo flujo de nitrógeno gas. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 8 h. La suspensión resultante fue filtrada a vacío y el sólido se lavó abundantemente con diclorometano para así recuperar **7d** como un sólido rojo. Rendimiento: 152 mg, 71 %.P.f. > 250°C. ¹H RMN (400 MHz, (CD₃)₂CO, 20°C): δ = 9.60 (s, H6, ${}^{3}J_{H6-}{}^{119}S_{n}$ = 104.7 Hz, 1H), 9.20 (dd, H1, ${}^{3}J_{H1-H2}$ = 5.2, ${}^{4}J_{H1-H3}$ = 1.5 Hz, 1H), 8.72 (td, H3, ${}^{3}J_{H3-H2}$ = 7.8, ${}^{4}J_{H3-H1}$ = 1.5 Hz, 1H), 8.57 (dd, H4, ${}^{3}J_{H4-H3}$ = 7.8, ${}^{4}J_{H4-H2}$ = 1.1 Hz, 1H), 8.30 (ddd, H2, ${}^{3}J_{H2-H3}$ = 7.7, ${}^{3}J_{H2-H1}$ = 5.3, ${}^{4}J_{H2-H4}$ = 1.3 Hz, 1H), 7.95 (dd, H8, ${}^{3}J_{H8-H9}$ = 8.2, ${}^{4}J_{H8-H10}$ = 1.6 Hz, 1H), 7.50 (ddd, H10, ${}^{3}J_{H10-H11}$ = 8.5, ${}^{3}J_{H10-H9}$ = 7.2, ${}^{4}J_{H10-H8}$ = 1.6 Hz, 1H), 7.03 (dd, H11, ${}^{3}J_{H11-H10}$ = 8.4, ${}^{4}J_{H11-H9}$ = 1.2 Hz, 1H), 6.93 (ddd, ${}^{3}J_{H9-H8}$ = 8.4, ${}^{3}J_{H9-H10}$ = 7.2, ${}^{4}J_{H9-H11}$ = 1.3 Hz, 1H). ¹¹⁹Sn{ ${}^{1}H$ } RMN (149 MHz, (CD₃)₂CO, 20°C): δ = -641.2.

$2.5.3.2 [Sn_{1}(C_{5}H_{4}N)HC=N(C_{6}H_{4})O_{1}^{2}Br_{3}] (8d)$

Ligante **d** (100 mg, 0.505 mmol), SnBr₄ (221 mg, 0.505 mmol), diclorometano (25 mL). Sólido rojo. Rendimiento: 182 mg, 65%. P. f > 250 °C. ¹H RMN (400 MHz, (CD₃)₂CO, 20°C): δ = 9.59 (s, H6, ${}^{3}J_{\text{H6}}^{-119}$ s_n = 98.3 Hz, 1H), 9.28 (dd, H1, ${}^{3}J_{\text{H1}-\text{H2}}$ = 5.2 Hz, 1H), 8.73 (td, H3, ${}^{3}J_{\text{H3}-\text{H2},\text{H4}}$ = 7.9, ${}^{4}J_{\text{H3}-\text{H1}}$ = 1.5 Hz, 1H), 8.59 (dd, H4, ${}^{3}J_{\text{H4}-\text{H3}}$ = 7.7 Hz, 1H), 8.31 (ddd, H2, ${}^{3}J_{\text{H2}-\text{H3}}$ = 7.7, ${}^{3}J_{\text{H2}-\text{H1}}$ = 5.4, ${}^{4}J_{\text{H2}-\text{H4}}$ = 1.3 Hz, 1H), 7.97 (dd, H8, ${}^{3}J_{\text{H8}-\text{H9}}$ = 8.2 Hz, 1H), 7.52 (ddd, H10, ${}^{3}J_{\text{H10}-\text{H11}}$ = 8.7, ${}^{3}J_{\text{H10}-\text{H9}}$ = 7.2, ${}^{4}J_{\text{H10}-\text{H8}}$ = 1.7 Hz, 1H), 7.06 (dd, H11, ${}^{3}J_{\text{H11}-\text{H10}}$ = 8.5 Hz, 1H), 6.95 (dd, ${}^{3}J_{\text{H9}-\text{H8}}$ = 8.2, ${}^{3}J_{\text{H9}-\text{H10}}$ = 7.3, ${}^{4}J_{\text{H9}-\text{H11}}$ = 1.3 Hz, 1H). ¹¹⁹Sn{¹H} RMN (149 MHz, (CD₃)₂CO, 20°C): δ = -891.1.

$2.5.3.3 \ [n-BuSn\{(C_5H_4N)HC=N(C_6H_4)O\}Cl_2] \ (9d)$

Ligante **d** (100 mg, 0.505 mmol), n–BuSnCl₃ (0.08 mL, 0.505 mmol), diclorometano (25 mL). Se obtiene una suspensión de la cual el precipitado no se pudo caracterizar debido a su insolubilidad, y de la fase soluble se obtiene **9d** como un sólido rojo. Rendimiento: 140 mg, 62 %. P. f = 228 °C. 1 H RMN (400 MHz, (CD₃)₂CO, 20°C): δ = 9.41 (s, H6, $^{3}J_{\text{H6}}^{-119}_{\text{Sn}}$ = 108.1 Hz, 1H), 9.06 (dd, H1, $^{3}J_{\text{H6}}^{-119}_{\text{Sn}}$ = 15.7, $^{3}J_{\text{H1}-\text{H2}}$ = 5.2, $^{4}J_{\text{H1}-\text{H3}}$ = 0.7 Hz, 1H), 8.56 (td, H3, $^{3}J_{\text{H3}-\text{H2},\text{H4}}$ = 7.8, $^{4}J_{\text{H3}-\text{H1}}$ = 0.8 Hz, 1H), 8.39 (d, H4, $^{3}J_{\text{H4}-\text{H3}}$ = 7.7 Hz, 1H), 8.08 (dd, H2, $^{3}J_{\text{H2}-\text{H3}}$ = 7.8, $^{3}J_{\text{H2}-\text{H1}}$ = 5.2 Hz, 1H), 7.85 (dd, H8, $^{3}J_{\text{H8}-\text{H9}}$ = 8.1, $^{4}J_{\text{H8}-\text{H10}}$ = 1.2 Hz, 1H), 7.40 (td, H10, $^{3}J_{\text{H10}-\text{H9},\text{H11}}$ = 7.1, $^{4}J_{\text{H10}-\text{H8}}$ = 1.2 Hz, 1H), 6.96 (dd, H11, $^{3}J_{\text{H11}-\text{H10}}$ = 8.3, $^{4}J_{\text{H11}-\text{H9}}$ = 1.3 Hz, 1H), 6.81 (td, H9, $^{3}J_{\text{H9}-\text{H8},\text{H10}}$ = 7.7, $^{4}J_{\text{H9}-\text{H11}}$ = 0.9 Hz, 1H), 2.13 (t, H13, 2H), 1.96 (qu, H14, 2H), 1.57 (sex, H15, 2H), 0.99 (t, H16, 3H). $^{119}\text{Sn}\{^{1}\text{H}\}$ RMN (149 MHz, (CD₃)₂CO, 20°C): δ = -394.5.

$2.5.3.4 [PhSn\{(C_5H_4N)HC=N(C_6H_4)O\}Cl_2] (10d)$

Ligante **d** (150 mg, 0.757 mmol), PhSnCl₃ (0.12 mL, 0.757 mmol), diclorometano (25 mL). **10d** se obtiene como un sólido anaranjado. Rendimiento: 315 mg, 68 %. P. f > 250°C. ¹H RMN (400 MHz, (CD₃)₂CO, 20°C): δ = 9.50 (s, H6, ${}^{3}J_{\text{H6-}}{}^{119}_{\text{Sn}}$ = 113.3 Hz, 1H), 8.57 (td, H3, ${}^{3}J_{\text{H3-H2}, \text{H4}} = 7.7$, ${}^{4}J_{\text{H3-H1}} = 1.6 \text{ Hz}$, 1H), 8.45 (d, H4, ${}^{3}J_{\text{H4-H3}} = 7.9 \text{ Hz}$, 1H), 8.43 (d, H1, ${}^{3}J_{\text{H1-H2}} = 5.9 \text{ Hz}$, 1H), 8.34 (dd, H15, 2H), 8.00 (dd, H2, ${}^{3}J_{\text{H2-H3}} = 7.5$, ${}^{3}J_{\text{H2-H1}} = 5.1 \text{ Hz}$, 1H), 7.93 (dd, H8, ${}^{3}J_{\text{H8-H9}} = 8.3$, ${}^{4}J_{\text{H8-H10}} = 1.7 \text{ Hz}$, 1H), 7.60 (m, H14, H16, 3H), 7.42 (td, H10, ${}^{3}J_{\text{H10-H11}} = 7.3$, ${}^{3}J_{\text{H10-H9}} = 7.0$, ${}^{4}J_{\text{H10-H8}} = 1.8 \text{ Hz}$, 1H), 6.95 (dd, H11, ${}^{3}J_{\text{H11-H10}} = 8.0$, ${}^{4}J_{\text{H11-H9}} = 0.8 \text{ Hz}$, 1H), 6.85 (ddd, H9, ${}^{3}J_{\text{H9-H8}} = 8.2$, ${}^{3}J_{\text{H9-H10}} = 7.3$, ${}^{4}J_{\text{H9-H11}} = 1.0 \text{ Hz}$, 1H). 119 Sn{1H} RMN (149 MHz, (CD₃)₂CO, 20°C): δ = -425.9.

$2.5.3.5 [Sn{(C₅H₄N)HC=N(C₆H₄)S}Cl₃] (11)$

A una mezcla de 2–aminotiofenol (0.1 mL, 0.935 mmol) y 2–piridin–carboxaldehído (0.089 mL, 0.935 mmol) en diclorometano (30 mL), se le adicionó SnCl₄ (0.1 mL, 0.935 mmol) bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla precipita al contacto con el reactivo metálico. Tras 8h de agitación la suspensión se filtra a vacío y se lava abundantemente con diclorometano. **11** se recuperó como un sólido rojo. Rendimiento: 197 mg, 48 %. P. f > 250°C. 1 H RMN (400 MHz, (CD₃)₂CO, 20°C): δ = 9.97 (s, H6, $^{3}J_{H6-}^{119}$ _{Sn} = 66.1 Hz, 1H), 9.34 (d, H1, 1H), 8.73 (t, H3, 1H), 8.63 (d, H4, 1H), 8.34 (t, H2, 1H), 8.20 (d, H8, 1H), 7.61 (d, H10, 1H), 7.48 (t, H11, 1H), 7.30 (t, 1H). 119 Sn 1 H} RMN (149 MHz, (CD₃)₂CO, 20°C): δ = -485.2.

$2.5.3.6 [Sn\{(C_5H_4N)HC=N(C_6H_4)S\}Br_3] (12)$

2–aminotiofenol (0.1 mL, 0.935 mmol), 2–piridin–carboxaldehído (0.089 mL, 0.935 mmol), diclorometano (40 mL), SnBr₄ (522 mg, 0.935 mmol). **12** se recuperó como un sólido rojo. Rendimiento: 282 mg, 49 %. P. f > 250°C. ¹H RMN (400 MHz, (CD₃)₂CO, 20°C): $\delta = 9.95$ (s, H6, ${}^3J_{\text{H6-}}{}^{119}_{\text{Sn}} = 60.4$ Hz, 1H), 9.40 (d, H1, 1H), 8.76 (t, H3, 1H), 8.63 (d, H4, 1H), 8.34 (dd, H2, 1H), 8.25 (d, H8, 1H), 7.61 (d, H11, 1H), 7.49 (t, H10, 1H), 7.31 (t, 1H).

$2.5.3.7 [n-BuSn\{(C_5H_4N)HC=N(C_6H_4)S\}Br_3] (13)$

2–aminotiofenol (0.1 mL, 0.935 mmol), 2–piridin–carboxaldehído (0.089 mL, 0.935 mmol), diclorometano (40 mL), n–BuSnCl₃ (0.155 mL, 0.935 mmol). De la suspensión se recuperó tras filtración un sólido amarillo que no pudo ser caracterizado debido a su insolubilidad en los disolventes comunes. De la solución de diclorometano, de color rojo, se obtuvieron cristales de **13** tras mezclar con acetonitrilo; el resto de la solución da un sólido rojo que no es soluble tras evaporación. P. f del sólido rojo = 167°C.

$2.5.3.8 [Sn_{1}(C_{5}H_{4}N)HC=N(C_{6}H_{4})S_{1}(14e)]$

El ligante **e** (209 mg, 0.987 mmol) se disolvió en diclorometano seco y bajo atmósfera de nitrógeno se adicionó SnCl₄ (0.15 mL, 1.287 mmol) formando una suspensión. Tras 8h de agitación a temperatura ambiente el sólido se recupera por filtración a vacío y se lava abundantemente con diclorometano. **14e** se recuperó como un sólido naranja opaco. Rendimiento: 182 mg, 39%. P. f > 250°C. ¹H RMN (400 MHz, (CD₃)₂CO, 20°C): δ = 9.72 (ddd, H1, ${}^3J_{\text{H1}}^{-119}_{\text{Sn}}$ = 32.9 Hz, 1H), 9.47 (dd, H8, 1H), 8.91 (dd, H4, 1H), 8.77 (td, H3, 1H), 8.52 (ddd, H11, 1H), 8.38 (d, H2, 1H), 7.97 (td, H9, 1H), 7.88 (t, H10, 1H).

$2.5.3.9 [n-BuSn\{(C_5H_4N)HC=N(C_6H_4)S\}Cl_3] (15e)$

Ligante e (100 mg, 0.471 mmol), *n*–BuSnCl₃ (0.080 mL, 0.471 mmol). **15e** se recuperó como un sólido café opaco. Rendimiento: 153 mg, 66%.

$2.5.3.10 \ [PhSn_{1}(C_{5}H_{4}N)HC=N(C_{6}H_{4})S_{1}(16e)]$

Ligante e (100 mg, 0.471 mmol), PhSnCl₃ (0.074 mL, 0.471 mmol). **15e** se recuperó como un sólido rojo. Rendimiento: 140 mg, 58%. P. f = 206 °C.

$2.5.3.11 [Ph_2Sn\{(C_5H_4N)HC=N(C_6H_4)S\}Cl_3] (17e)$

Ligante **e** (100 mg, 0.471 mmol), Ph₂SnCl₂ (161 mg, 0.471 mmol). **16e** se recuperó como un sólido blanco. Rendimiento: 189 mg, 72%. P. f = 201 °C. ¹H RMN (400 MHz, (CD₃)₂CO, 20°C): δ = 8.77 (d, H1, 1H), 8.39 (d, H4, 1H), 8.15 (m, H4, H11, 2H), 8.05 (m, H14, H3, 2H), 7.59 (m, H2, H9, 2H), 7.51 (t, H10, 1H), 7.97 (td, H9, 1H), 7.41 (m, H15, H16, 6H).

Estudio experimental y teórico de la interacción intramolecular transanular O…Sb en heterotetraciclos de Sb(III).

3.1 Antecedentes

Es bien sabido que la coordinación de los elementos pesados del grupo principal con átomos donadores como nitrógeno, oxígeno y azufre en numerosas ocasiones resulta en la formación de interacciones no covalentes del tipo Donador \rightarrow Aceptor derivadas del ataque σ por parte del átomo donador al orbital σ *-LUMO antienlazante del átomo aceptor; este fenómeno a su vez conlleva a la formación de especies hipervalentes^{65, 66, 67}.

Como ilustración de lo anterior, el átomo de Sb(III) ha mostrado una tendencia a experimentar estados hipervalentes bajo diversas condiciones⁶⁷; muchos de estos compuestos han sido estructuralmente diseñados para contener heterociclos de ocho miembros donde se puede observar una interacción Donador···Sb. Así, mucha de la atención ha sido dirigida hacia ciertos complejos organometálicos de antimonio los cuales exhiben interacciones intramoleculares no covalentes; la particularidad en estos compuestos implica su uso como agentes de transmetalación altamente activos para acelerar reacciones de acoplamientos cruzados catalizadas por metales^{68,69} (Esquema 3.1). Durante este proceso catalítico de transmetalación, la reactividad del agente hipervalente de transmetalación parece estar fuertemente influenciada por la magnitud de la coordinación del átomo de antimonio. En este sentido, el fortalecimiento de la interacción Donador···Sb podría ser considerada como una estrategia prometedora para incrementar la reactividad del agente transmetalador y conducir las reacciones de acoplamientos cruzados en periodos más cortos de tiempo y bajo condiciones más suaves de reacción^{70, 71, 72, 73}.

⁶⁵ Cea-Olivares, R.; García-Montalvo, V.; Moya-Cabrera, M. M. Coord. Chem. Rev. 2005, 249, 859.

⁶⁶ Baukov, Y.I.; Tandura, S.N. Hypervalent Compounds of Organic Germanium, Tin and Lead Derivatives; Chapter 16. Rappoport, Z. (Ed.), *The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds*; vol. 2, John Wiley & Sons, West Sussex, 693, **2002**.

⁶⁷ Akiba, K.-y. *Chemistry of Hypervalent Compounds*; Wiley-VCH, New York, **1999**.

⁶⁸ Kakusawa, N.; Kurita, J. Heterocycles **2006**, 68, 1335.

⁶⁹ Kakusawa, N.; Tobiyasu, Y.; Yasuike, S.; Yamaguchi, K.; Seki, H.; Kurita, J. *J.Organomet.Chem.* **2006**, 691, 2953.

⁷⁰ Shimada, S.; Yamazaki, O.; Tanaka, T.; Rao, M.L.N.; Suzuki, Y.; Tanaka, M. *Angewandte Chemie-International Ed.* **2003**, *42*, 1845.

Esquema 3.1. Reacciones de acoplamientos cruzados catalizadas por Pd que involucran compuestos hipervalentes de Sb(III).

Como parte de una incesante búsqueda en el diseño de nuevos sistemas potencialmente capaces de promover interacciones donador–aceptor, se han estudiado extensivamente los compuestos del tipo I^{65,74,75} y II^{76,77} (Esquema 3.2) derivados de ligantes tridentados ditiolados los cuales han sido exitosamente explotados como precursores de complejos hipervalentes de Sb(III). En estos sistemas los diferentes ligantes se unen no sólo por los azufres de tipo tiolato; también lo hacen a través de los átomos donadores D generando hipervalencia en el átomo de Sb.

 $R = C_6 H_5$, p-Me-C₆H₄, p-F-C₆H₄

⁷¹ Kakusawa, N.; Tobiyasu, Y.; Yasuike, S.; Yamaguchi, K.; Seki, H.; Kurita, J. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 8589.

⁷² Riggleman, S.; DeShong, P. J. Org. Chem. **2003**, 68, 8106.

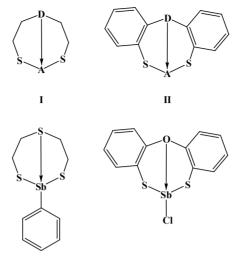
⁷³ Faller, J.W.; Kultyshev, R.G. Organometallics **2002**, 21, 5911.

⁷⁴ Zickgraf, A.; Braü, E.; Dräger, M. Spectrochim. Acta A 1998, 54, 85.

⁷⁵ Kociok-Köhn, G.; Molloy, K. C.; Rodríguez-Castro, J. *Inorg. Chem. Comm.* **2008**, *11*, 599.

Alvarado-Rodríguez, J.G.; Andrade-López, N.; González-Montiel, S.; Merino, G.; Vela, A. Eur. J. Inorg. Chem. 2003, 3554.

⁷⁷ Alvarado-Rodríguez, J.G.; González-Montiel, S.; Andrade-López, N.; López-Feliciano, L.B. *Polyhedron* **2007**, *26*, 2929.



Esquema 3.2. Sistemas I y II formadores de interacciones hipervalentes en Sb(III).

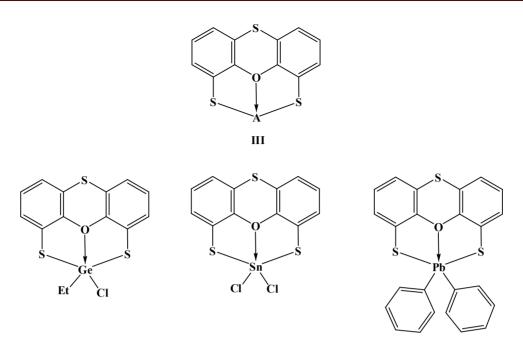
Así, en el curso de nuestros estudios, en nuestro grupo de investigación recientemente ha reportado la síntesis del ligante ditiolado {S(C₆H₃S)₂O}²⁻ (L²⁻) basado en la molécula de fenoxatiina para generar compuestos del tipo III (Esquema 3.3). Las características más rígidas de este ligante que los usados para generar compuestos del tipo I y II además de su comportamiento de coordinación hacia elementos pesados del grupo 14, tales como Ge⁷⁸, Sn⁷⁹ and Pb⁸⁰, generó los correspondientes complejos donde la rigidez del ligante pareciese decisiva para alcanzar la hipervalencia en el átomo central.

Un punto fundamental que requiere ser tomado en cuenta es que la expansión de la valencia normal de un átomo es aparentemente consecuencia de una suma de factores como la habilidad donadora de los átomos D, la electronegatividad de los ligantes axiales enlazados al centro aceptor así como la naturaleza electrónica de los átomos aceptores. De este modo, estos factores actúan cooperativamente como una fuerza encargada de promover el fenómeno de hipervalencia en el átomo central.

⁷⁸ Flores-Chávez, B.; Alvarado-Rodríguez, J. G.; Andrade-López, N.; García-Montalvo, V.; Aquino-Torres, E. *Polyhedron* **2009**, *28*, 782.

⁷⁹ Martínez-Otero, D.; Flores-Chávez, B.; Alvarado-Rodríguez, J. G.; Andrade-López, N.; Cruz-Borbolla, J.; Pandiyan, T.; Jancik, V.; González-Jiménez, E.; Jardínez, C. *Polyhedron* **2012**, *I*, 40.

⁸⁰ González-Montiel, S.; Flores-Chávez, B.; Alvarado-Rodríguez, J. G.; Andrade-López, N.; Cogordan, J. A. *Polyhedron* **2009**, 28, 467.



Esquema 3.3. Compuestos derivados del sistema III.

Sin embargo, la naturaleza del enlace en las molécula hipervalentes ha sido debatible por años^{81,82,83,84} y en este respecto se ha requerido profundizar en su estudio. Este hecho ha llevado a numerosos grupos de investigación a realizar una serie de cálculos teóricos en compuestos hipervalentes y así describir la naturaleza de los enlaces.

Así, el trabajo informado en este capítulo surge del interés por estudiar el fenómeno de la hipervalencia en compuestos de antimonio y la naturaleza de la unión química O···Sb y contempla la síntesis y caracterización tanto estructural como por estudios teóricos de compuestos del tipo III conteniendo antimonio y diversos halógenos potencialmente capaces de inducir interacciones hipervalentes.

⁸¹ Dobado, J. A.; Martínez-García, H.; Molina, J.; Sundberg, M. R. J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 3156.

⁸² Kutzelnigg, W. Angew. Chem. Int. Ed. 1984, 23, 272.

⁸³ Reed, A. E.; von Rague-Schleyer. P. J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 1434.

⁸⁴ Messmer, R. P. J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 433.

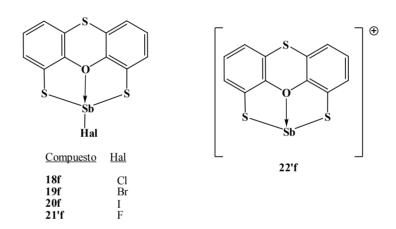
3.2 Objetivos

Estudiar la presencia de interacciones no covalentes $O \rightarrow Sb$ en compuestos del tipo III de fórmula general [$\{S(C_6H_3S)_2O\}SbHal$] [Hal = Cl, Br, I] que promuevan el fenómeno de hipervalencia en el átomo de Sb(III).

Realizar un estudio basado en cálculos teóricos para comprender la naturaleza de la interacción $O \rightarrow Sb$ en los compuestos de fórmula general [$\{S(C_6H_3S)_2O\}SbHal\}$ [Hal = Cl, Br, I] y el efecto que tienen los diferentes halógenos

3.3 Resultados del estudio experimental y teórico y discusión

En esta sección se describen tanto la reacción del ligante \mathbf{f} {S(C₆H₃SH)₂O} con SbCl₃ como las reacciones de intercambio de halógeno para generar los compuestos heterotetracíclicos de Sb(III) **18f–20f**. La espectroscopía experimental es discutida y apoyada por el estudio teórico de los compuestos sintetizados; con fines comparativos y de predicción, se realizaron también los estudios teóricos del compuesto no sintetizado [{S(C₆H₃S)₂O}SbF] (**21'f**) así como de una especie catiónica [{S(C₆H₃S)₂O}Sb]⁺ (**22'f**) que son análogos a los compuestos sintetizados **18f–20f**, esperando contar con una cantidad vasta de información y establecer así tendencias en este estudio (Esquema 3.4).



Esquema 3.4. Compuestos sintetizados (**18f–20f**) y no sintetizados (**21'f** y **22'f**) estudiados mediante espectroscopía experimental y cálculos teóricos.

3.3.1 Síntesis del ligante f y sus derivados 18f-20f

El ligante \mathbf{f} fue preparado conforme el método reportado mediante una ruta de síntesis que involucra cuatro etapas (Esquema 3.5)⁷⁸.

$$\begin{array}{c} & & & \\ & &$$

a) 2.9 TMEDA, 2.6 *n*-BuLi, Hexanos. **b**) 3 S₈. **c**) LiAlH₄, THF, 70°C. **d**) HCl, H₂O.

Esquema 3.5. Síntesis de ligante **f**.

El tratamiento del ligante **f** con un equivalente de SbCl₃ en cloroformo bajo condiciones anhidras y de reflujo resultó en la formación del compuesto **18f** [{S(C₆H₃S)₂O}SbCl] obtenido como un sólido blanco. Por otra parte los derivados bromado (**19f**) y yodado (**20f**) se obtuvieron mediante reacciones de intercambio de halógeno al hacer reaccionar el derivado clorado **18f** con el respectivo halogenuro de potasio (Esquema 3.6). La espectroscopía de infrarrojo de los tres compuestos **18f–20f** y la estructura de rayos X de monocristal de **19f** fueron brevemente discutidos en nuestro grupo de trabajo⁸⁵; en el presente estudio se sintetizaron nuevamente y se realizó una caracterización más completa por espectroscopía Raman, espectrometría de masas y por resonancia magnética nuclear, además de la realización de los estudios teóricos descritos más adelante (ver parte experimental para más detalles).

Así, los tres complejos son estables al contacto al aire y pueden ser almacenados durante periodos prolongados de tiempo sin sufrir descomposición. Los tres complejos son

⁸⁵ Rojas Navarrete R., Tesis de licenciatura: "Síntesis y caracterización estructural de complejos $[\{S(C_6H_3S)_2O\}SbL]$ con ligantes L mono— y bidentados" Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México, **2008**.

insolubles en la mayoría de los disolventes orgánicos polares y no polares, y escasamente solubles en benceno y tolueno.

Esquema 3.6. Síntesis de los complejos 18f–20f.

3.3.2 Espectrometría de masas

Los espectros de masas de impacto electrónico de los derivados **18f–20f** muestran un ion molecular abundante $[M]^+$ en m/z = 420, 464 y 510 con sus respectivas distribuciones isotópicas y abundancias relativas de 100, 100 y 95 para los compuestos **18f** (Hal = Cl), **19f** (Hal = Br) y **20f** (Hal = I) respectivamente (Figura 3.1). Estos datos confirman la unión del átomo de antimonio con los átomos de azufre y el respectivo halógeno. Es importante mencionar que en todos los casos se observó la presencia del fragmento catiónico $[\{S(C_6H_3S)_2O\}Sb]^+$ a m/z = 383 en abundancias relativas de 45, 85 y 100% para los compuestos **18f** (Hal = Cl), **19f** (Hal = Br) y **20f** (Hal = I) respectivamente. La presencia de este fragmento en todos los casos promovió la idea de extender el estudio teórico hacia esta especie.

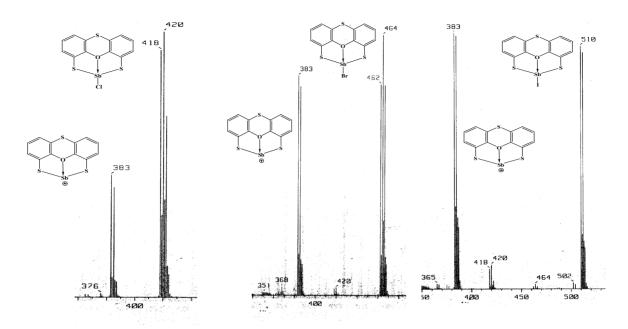


Figura 3.1. Ampliación de los espectros de masas de los compuestos 18f-20f.

3.3.3 Resonancia magnética nuclear de protón ¹H y carbono ¹³C{¹H}

Los espectros de los complejos **18f–20f** fueron obtenidos en soluciones de benceno deuterado a temperatura ambiente; los desplazamientos químicos son referenciados a la señal de tetrametilsilano (TMS).

Los espectros de ¹H de los compuestos **18f–20f** muestran que la señal a 4.10 ppm observada en ligante libre **f** para los protones del grupo –SH desaparece así indicando la formación de enlaces S–Sb.

Los tres complejos sintetizados exhiben fragmentos $\{S(C_6H_3S)O\}$ equivalentes cuyos espectros de protón 1H muestran un patrón ABC como resultado de la presencia de tres tipos de señales aromáticas diferentes.

Por otro lado, los espectros de ¹³C {¹H} del complejo clorado **18f** y bromado **19f** constan de un juego de seis señales discretas que corresponden a seis carbonos aromáticos heterotópicos. Es interesante notar que a pesar de la diferencia en el ligante halógeno pendiente del átomo central de antimonio todos los espectros son bastantes parecidos entre

sí, es decir, los desplazamientos químicos permanecen prácticamente invariables de un espectro a otro a lo largo de la serie como se puede apreciar en los datos colectados en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Desplazamientos químicos (δ en ppm) en los espectros de 1 H y 13 C{ 1 H} de los compuestos **18f–20f**.

Compuesto	Hal	H1	Н2	Н3	C1	C1a	C2	С3	C4	C4a
f	_	6.91	6.91	7.12	124.1	121.4	125.0	128.7	122.0	148.2
18f	Cl	6.46	6.39	6.83	124.8	123.7	126.3	128.9	126.9	150.6
19f	Br	6.46	6.38	6.83	124.8	123.7	126.2	128.7	126.9	150.6
20f	I	6.49	6.39	6.83	_	_	_	_	_	_

No fue posible obtener el espectro de ¹³C{¹H} del complejo yodado **20f** debido a la extrema insolubilidad del compuesto.

3.3.4 Espectroscopía Raman

Los espectros Raman de los compuestos **18f–20f** son similares entre sí; las diferencias principales se encuentran en la zona de 500–100 cm⁻¹ (Figura 3.2). Las bandas en esta región han sido asociadas con los modos de vibración S–Sb–S y Sb–Hal^{86,87}. Se estudió el

⁸⁷ González-Montiel S, Andrade-López N, Alvarado-Rodríguez JG, Eur. J. Inorg. Chem., 2006, 3762

⁸⁶ Zickgraf A, Braü E, Dräger M, Spectrochim Acta A. 1998, 54, 85

comportamiento de estos modos de vibración mediante el análisis conjunto de los datos espectroscópicos obtenidos para los compuestos 18f–20f y los datos de frecuencias de vibración calculados para dichos compuestos así como de sus análogos no sintetizados [{S(C₆H₃S)₂O}SbF] (21°f) y [{S(C₆H₃S)₂O}Sb]⁺ (22°f), éste último observado en los espectros de masas de los compuestos 18f–20f en fase gas. Los compuestos no sintetizados fueron investigados mediante análisis DFT con el objeto de proveer más información al presente estudio y consecuentemente establecer una más confiable tendencia para el fenómeno de hipervalencia en dichos sistemas. En lo que refiere al sistema catiónico 22°f, vale la pena mencionar que la consideración para su estudio también se deriva del hecho que especies catiónicas conteniendo heterociclos de Sb⁸⁸ y Bi⁸⁹ así como un análogo catiónico heterocíclico de ocho miembros conteniendo una exhibiendo una impresionantemente corta interacción S→As han sido informados⁹⁰.

Los espectros de Raman tanto experimentales como calculados correlacionan adecuadamente entre sí. La figura 3.3 muestra los espectros para la estibocina clorada (18f), las desviaciones más pronunciadas entre los espectros experimentales y calculados, difíriendo en aproximadamente 50 cm⁻¹, son las correspondientes a los modos de vibración de tensión de los enlaces C–H. Esta diferencia puede ser atribuida a las interacciones intermoleculares potenciales en las que participan los átomos de hidrógeno y que son omitidas por el cálculo en fase gas.

El análisis vibracional reveló que todas las vibraciones relacionadas con los enlaces en el anillo de ocho miembros se encuentran fuertemente acopladas debido a la naturaleza estructural de los compuestos que contienen cuatro anillos fusionados. Por ejemplo, las tres bandas encontradas en el intervalo de 372 a 331 cm⁻¹ son asociadas a la deformación de fragmento tetracíclico, donde la banda central a su vez está relacionada con como el átomo de oxígeno se desplaza dependiendo del halógeno en su vecindad (Figura 3.2, parte superior); esta banda central es ligeramente desplazada hacia frecuencias más bajas

⁸⁸ Agocs L, Brian GG, Burford N, Cameron TS, Kwiatkowski W, Robertson KN, *Inorg Chem.* **1997**, 36, 2855

⁸⁹ Burford N, Royan BW, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1989, 19

⁹⁰ Burford N, Parkes TM, Pradip KB, Cameron TS, Angew. Chem. Int. Ed., 1994, 33, 1267

conforme el tamaño del halógeno se incrementa. Este mismo hecho ocurre con el modo de vibración de tensión Sb–Hal marcado con un asterisco en la Figura 3.2 (parte superior). Estos eventos son consistentes con la usual tendencia de que a mayor masa en el halógeno, menor es la frecuencia de vibración del enlace Sb–Hal. En el caso de la estibocina fluorada y catiónica es interesante notar que estas bandas relacionadas con la deformación del sistema tetracíclico son desplazadas a frecuencias mayores debido a la distancia más corta O–Sb calculada.

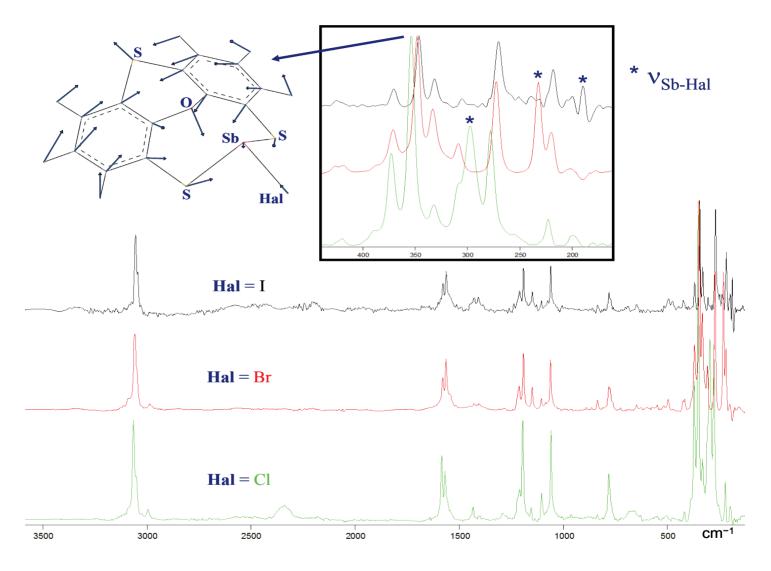


Figura 3.2. Espectros Raman de los compuestos 18f-20f (Modo de vibración y asignación)

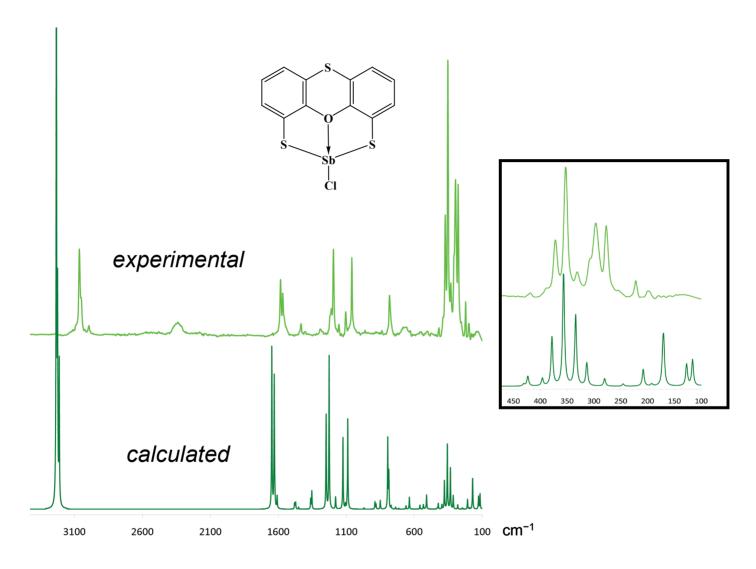


Figura 3.3. Comparación de los espectros Raman del compuesto 18f.

3.3.5 Estructura molecular del compuesto [{S(C₆H₃S)₂O}SbBr] (19f)

La estructura en estado sólido de **19f** fue determinada por difracción de rayos X⁸⁵; los parámetros geométricos obtenidos del experimento de difracción se comparan con los datos obtenidos mediante los estudios teóricos a nivel DFT. Así, el compuesto **19f** cristalizó en el grupo espacial P*nma* donde las dos mitades {S(C₆H₃S)O}Sb están relacionadas por un plano de simetría que contiene a los átomos S2–O–Sb–Br; de esta manera la simetría puntual de la molécula se describe como *Cs* (Figura 3.4). Algunos parámetros estructurales seleccionados se han colectado en la Tabla 3.2 junto con los parámetros análogos calculados mediante el análisis DFT de las cinco moléculas.

A primera vista podría entenderse que la geometría local del átomo de antimonio es piramidal considerando tan sólo los enlaces covalentes en su entorno. Las distancias S–Sb son similares a las reportadas para compuestos heterocíclicos que contienen enlaces S–Sb^{91,92}. La distancia Sb–Br [2.5253 (14) Å] es ligeramente más corta que la suma de los radios covalentes para estos átomos [Σr_{cov} (Sb, Br) = 2.54 Å]. Por otra parte, uno de los aspectos más interesante en esta estructura es que la distancia O···Sb [2.593 (7) Å] es 22% más larga que la suma de los radios covalentes para estos átomos [Σr_{cov} (Sb, O) = 2.13 Å] y apreciablemente más corta que los radios de van der Waals [Σr_{vdW} (Sb,O) = 3.72 Å] ^{93, 94}; esto es indicativo de la naturaleza no covalente de dicho enlace. Tomando en cuenta la interacción O···Sb, la geometría de coordinación del átomo de antimonio es descrita como bipiramidal trigonal distorsionada donde los átomos de bromo exocíclico y oxígeno transannular ocupan las posiciones apicales. En este arreglo geométrico los átomos de azufre de tipo tiolato son ubicados en el plano ecuatorial; el par libre y

⁹¹ Hoffmann HM, Dräeger M., J Organomet Chem. 1985, 295, 33

⁹² Muñoz-Hernández MA, Cea-Olivares R, Hernández-Ortega S., Z. Anorg. Allg. Chem. **1996**, 622, 1392

⁹³ Porterfield WW.Inorganic Chemistry: A Unified Approach. Academic Press, Inc USA. r_{cov} (Sb) = 1.40, r_{cov} (O) = 0.73, r_{cov} (S) = 1.02, r_{cov} (Br) = 1.14, r_{vdW} (O) = 1.52, r_{vdW} (S) = 1.80, r_{vdW} (Br) = 1.85 Å. **1993**.

⁹⁴ Bondi A., J. Phys. Chem. 1969, 68, 441

estereoquímicamente activo del átomo de antimonio es considerado para ser localizado en el mismo plano; esto último basado en lo establecido por el modelo VSEPR⁹⁵.

Con base en lo anterior, la geometría de BPT distorsionada como consecuencia de la interacción O···Sb es también reflejada en la magnitud de los ángulos en torno al átomo de antimonio que pueden ser divididos en tres series. Los ángulos Br–Sb–S y O–Sb–S son cercanos al valor ideal de 90° (88.26 y 73.48° respectivamente) mientras que los ángulos S–Sb–S son más cortos que los esperados 120° (103.35°). Finalmente el ángulo O–Sb–Br (149.89°) es considerablemente menor al valor ideal de 180° para este ángulo en una geometría BPT ideal, dicho efecto pone de manifiesto el grado de distorsión del arreglo y la presencia del par libre del átomo de antimonio. Así, el grado en que la geometría de BPT es adoptada se calculó empleando el modelo de Holmes⁹⁶, basado en cuanto se desplaza la distancia O–Sb de la suma de radios de van der Waals y como se aproxima a la suma de radios covalentes para así determinar el desplazamiento de la geometría tetraédrica a BPT, a este respecto, el átomo de Sb adopta una geometría de BPT al 69%. Este valor es similar a los encontrados para estibocinas análogas⁷⁶. Como un esfuerzo por determinar la magnitud de la interacción, de los datos cristalográficos se calculó un orden de enlace de Pauling de 0.222^{97,98}.

Además de afectar la geometría en torno al átomo de antimonio, la interacción O···Sb también afecta la conformación del heterociclo de ocho miembros la cual puede ser descrita como bote-bote y con simetría Cs. Es necesario mencionar que nuestro grupo de investigación previamente ha informado dibenzoestibocinas del tipo II (Esquema 3.2) las cuales contienen heterociclos de ocho miembros que adoptan una conformación de bote-torcido (simetría C_I)⁷⁶ a diferencia del compuesto **19f**. La mayor simetría en el heterociclo de **19f** puede ser influida por la rigidez del sistema fenoxatiinico que restringe la flexibilidad del heterociclo. Esta restricción en la flexibilidad ha sido relacionada a las

⁹⁵ Gillespie RJ, Popelier PLA. Chemical Bonding and molecular geometry from Lewis to electron densities. Oxford University Press, New York, **2001**.

⁹⁶ Sood P, Chandrasekaran A, Day RO, Holmes RR. *Inorg Chem.* **1998**, 37, 6329

⁹⁷ Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. Cornell University Press: Ithaca, New York, **1960**.

⁹⁸ Kolb U, Beuter M, Gerner M, Dräeger M., Organometallics, 1994, 13, 4413

diferentes conformaciones (bote-bote y bote-silla) en compuestos fenoxatiínicos de Ge(IV) y $Sn(IV)^{99,100}$.

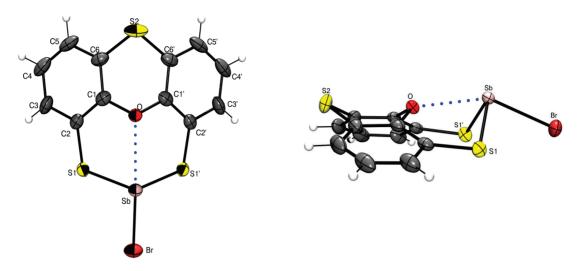


Figura 3.4. Representaciones frontal y lateral ORTEP al 50% de probabilidad de la molécula de **19f**.

Es importante notar que la estructura cristalina de **19f** presenta un motivo lineal a lo largo del eje *c* (Figura 3.5) como resultado de interacciones intermoleculares S–Sb [S1···Sb1 (3.297 Å)] apreciablemente más cortas que la suma de radios de van der Waals.

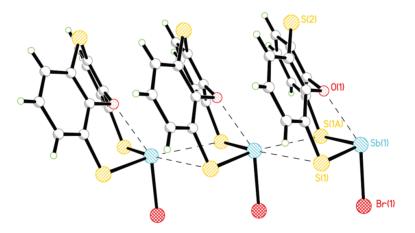


Figura 3.5. Arreglo 1D de moléculas de **19f** vía interacciones S···Sb.

⁹⁹ Flores-Chávez B, Alvarado-Rodríguez JG, Andrade-López N, García-Montalvo V, Aquino-Torres E., Polyhedron, 2009, 28, 782

Martínez-Otero D, Flores-Chávez B, Alvarado-Rodríguez JG, Andrade-López N, Cruz-Borbolla J, Pandiyan T, Jancik V, González-Jiménez E, Jardínez C., *Polyhedron*, 2012, 1, 40

Tabla 3.2. Parámetros geométricos calculados para los compuestos **18f–22'f** y experimentales de **19f**.

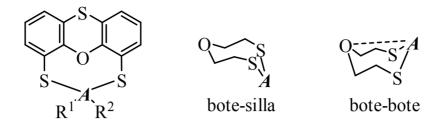
	21'f	18'	19f*	19f	20f	22'f
Hal	F	Cl	Br	Br	I	-
Sb–Hal	1.9843	2.4173	2.5253(14)	2.5587	2.7802	_
O…Sb	2.5560	2.5814	2.593(7)	2.6017	2.6179	2.2341
Sb-S1	2.4878	2.4930	2.489(2)	2.4956	2.4970	2.4489
S1-C2	1.7718	1.7733	1.781(9)	1.7735	1.7743	1.7779
S2-C6	1.7744	1.7747	1.751(10)	1.7747	1.7747	1.7719
O-C1	1.3962	1.3940	1.402(9)	1.3931	1.3920	1.4322
O…Sb–Hal	151.33	153.9940	149.89(16)	153.96	154.19	_
S1-Sb-S1'	103.18	102.91	103.35(11)	102.96	102.92	110.13
S1–Sb–Hal	87.86	89.99	88.26(5)	90.37	90.80	_
Sb-S1-C2-C1	19.15	19.58	20.0(7)	19.66	19.90	6.43
O-C1-C6-S2	2.63	2.70	0.0(11)	2.66	2.65	2.45

^{*} Datos obtenidos de la difracción de rayos X. ‡ Calculados con B3PW91/DGDZVP.

3.3.6 Comparación de la estructura experimental y los sistemas optimizados

Con el propósito de analizar las interacciones transanulares O→Sb en los compuestos **18f**–**22'f** se llevó a cabo una serie de cálculos teóricos; la naturaleza de los diferentes enlace fue interpretada en términos de su densidad electrónica para los distintos sistemas que fueron optimizados.

Debido a la versatilidad del ligante **f** para generar compuestos que contengan anillos en conformaciones bote-bote o bote-silla tras la coordinación a elementos de grupo principal (Esquema 3.6), las energías relativas de los posibles confórmeros fueron calculadas para los compuestos **18f–20f**.



Esquema 3.6. Representación de los confórmeros bote–silla y bote–bote del sistema fenoxatiinico.

En este sentido, se determinó que las energías de los confórmeros bote-silla son en promedio mayores que las de los confórmeros bote-bote por 3 kcal/mol. Considerando esto, los cálculos a nivel de DFT se encuentran en concordancia con los datos cristalográficos de **19f** revelando que el isómero más estable es bote-bote.

Una serie de datos geométricos de las estructuras optimizadas se muestran en la Tabla 3.2 junto con los datos cristalográficos de 19f; dichos datos correlacionan con los calculados. La distancia O···Sb calculada para 19f es cercana al valor experimental. Además estas distancias disminuyen a lo largo de la serie conforme la electronegatividad del halógeno se incrementa, lo que es más, la distancia más corta es encontrada en el compuesto catiónico 22'f que carece de dicho halógeno. El acortamiento de esta distancia se interpreta como una mayor interacción entre O y Sb. Este fenómeno es atribuido al incremento en el carácter de ácido de Lewis en el átomo de antimonio. En relación a lo anterior, las cargas de Hirshfeld, vistas como una simple aproximación, apoyan la propuesta; las cargas son 0.6753, 0.5137, 0.4523, 0.4712 y 0.4474 para los compuestos 22'f, 21'f, 18f, 19f y 20f respectivamente.

3.3.7 Análisis de la densidad electrónica. Estudio AIM

Las estibocinas **18f–22'f** fueron estudiadas por análisis tipo Bader^{101,102} los cuales han sido amplia y exitosamente usados para analizar la topología de la densidad electrónica con la finalidad de evaluar la presencia de interacciones transanulares como se ha hecho para moléculas hipervalentes¹⁰³.

Las gráficas moleculares de los sistemas **20f** y **22'f**, los cuales exhiben las distancias O···Sb más larga y corta respectivamente, son ilustrados en la Figura 3.6. Los descriptores de los puntos críticos (3,–1) provenientes de los cálculos con el funcional B3PW91 son colectados en la Tabla 3.3.

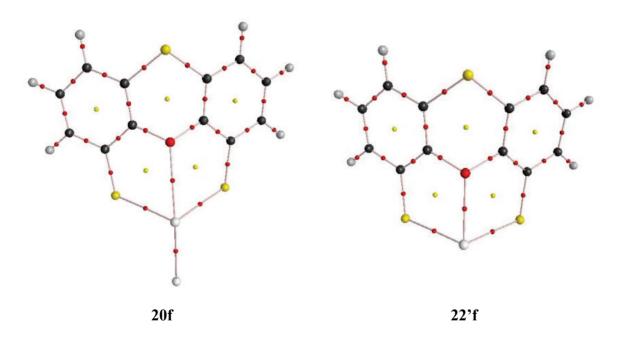


Figura 3.6. Gráficos moleculares de puntos críticos de los compuestos 20f y 22°f.

¹⁰¹ Bader RF. Atoms in Molecules. A Quantum Theory. Oxford University Press: Oxford, 1994.

¹⁰² Bader RFW. Chem. Rev., **1991**, 91, 893

¹⁰³ Korlyukov AA, Lyssenko KA, Antipin MY, Kirin VN, Chernyshev EA, Knyazev SP. *Inorg Chem.*, 2002, 41, 5043

Tabla 3.3. Descriptores topológicos de los puntos críticos más representativos. Valores de $\rho(r)$, L = $-1/4 \nabla^2 \rho(r)$, ϵ y $E_d(r) = G(r) + V(r)$ son dados en unidades atómicas (u.a.).

		Hal	Sb–Hal	O→Sb	Sb-S1	S1–C2	O1–C1
	18f	Cl	0.0743	0.0334	0.0756	0.1887	0.2571
	19f	Br	0.0695	0.0323	0.0752	0.1887	0.2578
ρ <i>(r)</i>	20f	I	0.0606	0.0315	0.0748	0.1884	0.2587
	21'f	F	0.0987	0.0347	0.0763	0.1892	0.2555
	22'f	_	_	0.0646	0.0825	0.1862	0.2290
	18f	Cl	-0.0304	-0.0265	-0.0142	0.0810	0.0625
	19f	Br	-0.0181	-0.0254	-0.0142	0.0810	0.0632
L	20f	I	-0.0073	-0.0245	-0.0144	0.0806	0.0651
	21'f	F	-0.1202	-0.0279	-0.0143	0.0814	0.0616
	22'f	_	_	-0.0519	-0.0138	0.0771	0.0322
	18f	Cl	0.0251	0.1135	0.1641	0.1424	0.0600
	19f	Br	0.0279	0.1103	0.1614	0.1425	0.0598
3	20f	I	0.0306	0.1086	0.1528	0.1423	0.0592
	21'f	F	0.0112	0.1166	0.1841	0.1417	0.0598
	22'f	_	_	0.0979	0.1958	0.1294	0.0714
	18f	Cl	-0.0232	-0.0008743	-0.0253	-0.1391	-0.3332
	19f	Br	-0.0222	-0.0006945	-0.0249	-0.1389	-0.3345
$E_d(r)$	20f	I	-0.0177	-0.0005785	-0.0247	-0.1384	-0.3361
	21'f	F	-0.0226	-0.001210	-0.0257	-0.1400	-0.3301
	22'f		_	-0.01390	-0.0299	-0.1332	-0.2816

En las cinco moléculas modeladas se encontraron puntos críticos (BCP's) en todos los enlaces y en la dirección O→Sb. La presencia de puntos críticos a lo largo de esta dirección es indicativa de la formación de un enlace químico; a su vez, la presencia de puntos críticos (3,+1) indica la formación de anillos de cinco miembros contenidos en el heterociclo de ocho miembros como consecuencia de la interacción transanular O···Sb.

Una distinción clara entre la interacción O···Sb y el resto de los enlaces de la molécula puede hacerse en términos de sus características topológicas. Los valores más pequeños de $\rho(r)$ en las moléculas son los que corresponden a esta interacción y van de 0.0646 (22°f) a 0.0315 (20f). Estos valores decrecen a lo largo de la serie desde el catión 22°f al compuesto yodado 20f, indicando así una menor compartición de densidad electrónica entre O y Sb conforme el carácter de ácido de Lewis en el átomo de antimonio se reduce; dicho de otra manera, hay una interacción más fuerte cuando el sustituyente halógeno es más electronegativo.

Cabe mencionar que además de exhibir valores bajos de $\rho(r)$, los BCP's para la interacción O···Sb tienen valores positivos para el descriptor $\nabla^2 \rho(r)$. Por lo tanto, esta interacción puede ser clasificada como de capa cerrada (closed-shell) o no covalente de acuerdo a lo establecido por la teoría de AIM (Átomos en moléculas)^{101,103}. No obstante, ha sido puntualizado que se requieren valores de energía $E_d(r)$ positivos para enlaces no covalentes 104; esto no es observado para los puntos críticos de esta interacción, donde los valores son negativos pero muy cercanos a cero. Esto puede ser explicado en función de una contribución covalente participando en el enlace. En este sentido, los valores de $E_d(r)$ (O→Sb) son menos negativos conforme la electronegatividad del halógeno disminuye; así, la menor contribución covalente se observaría en el compuesto vodado [E(r) = -0.0005785]u.a.] y la mayor covalencia en el compuesto catiónico [E(r) = -0.01390 u.a.]. Más información relacionada a este hecho puede ser obtenida de la relación -G(r)/V(r), la cual ha sido utilizada como indicador auxiliar de la naturaleza de los enlaces en un punto crítico dado. Así, cuando esta relación es mayor a la unidad, generalmente se indica que es una interacción no covalente y, conforme se vuelve menor a la unidad, su contribución covalente es mayor¹⁰⁵. Además, si esta relación se encuentra por debajo de 0.5 se habla de enlaces covalentes mientras que valores en el intervalo de 0.5 a 1 apuntan hacia enlaces de capa cerrada parcialmente covalentes 105,106; otros autores describen los enlaces en este

¹⁰⁴ Dobado JA, Martínez-García H, Molina J, Sundberg MR. J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, 3156

 $^{^{105}}$ Ziólkowski M, Grabowski SJ, Leszczynsky J., J. Phys. Chem. A., $\boldsymbol{2006},\,110,\,6514$

¹⁰⁶ Parreira RLT, Caramori GF, Galembeck SE, Huguenin F., J. Phys. Chem. A., 2008, 112, 11731

intervalo como parcialmente covalentes parcialmente electrostáticos 107 . En este respecto, los valores para la relación -G(r)/V(r) se aproximan a la unidad a lo largo de la serie $[(22^{\circ}f, -G(r)/V(r) = 0.826), (21^{\circ}f, -G(r)/V(r) = 0.960), (18f, -G(r)/V(r) = 0.969), (19f, -G(r)/V(r) = 0.974), (20f, -G(r)/V(r) = 0.977)]; de esto se puede observar una mayor contribución covalente en la interacción O····Sb cuando el átomo de antimonio está cargado positivamente. En contraste, se puede asumir que el mayor carácter electrostático en el enlace O-Sb se encuentra en el compuesto yodado <math>20f$.

Por otro lado, los enlaces en el fragmento orgánico del ligante se caracterizan por valores altos de $\rho(r)$ y negativos para $\nabla^2 \rho(r)$ y $E_d(r)$ por lo tanto estos enlaces son definidos como covalentes. Los BCP's de los enlaces S–Sb muestran valores positivos de $\nabla^2 \rho(r)$ además de que la elipticidad y la densidad electrónica son similares a los encontrados en dibenzoestibocinas similares⁷⁶. Sin embargo, los valores $E_d(r)$ son negativos lo cual lleva a clasificarlos como de tipo intermedio con una importante contribución covalente. Tal carácter observado para estos enlaces puede ser causado por la alta polaridad del enlace y por un efecto de debilitamiento por la presencia de los pares libres¹⁰⁸.

El análisis de los parámetros topológicos de los enlaces Sb–Hal reveló valores positivos de $\nabla^2 \rho(r)$ y negativos para $E_d(r)$. Así, pueden ser clasificados como de naturaleza intermedia lo cual es consistente con enlaces de naturaleza iónica covalente.

Tomando en consideración las propuestas anteriores para los descriptores de los BCP's se propone que las interacciones O···Sb son del tipo capa cerrada con contribuciones covalentes cuyos grados dependen en gran medida del halógeno enlazado a antimonio, así los heterociclos 18f–22'f pueden ser catalogados como compuestos hipervalentes.

¹⁰⁷ Mohajeri A, Alipour M, Mousaee M., J. Phys. Chem. A., **2011**, 115, 4457

¹⁰⁸ Shaik S, Maitre JP, Sini G, Hiberty PC., J. Am. Chem. Soc., **1992**, 114, 7861

3.4 Conclusiones

Con el fin de diseñar nuevos modelos que faciliten el entendimiento de la naturaleza de las interacciones no covalentes y su relación con el fenómeno de hipervalencia, los compuestos [{S(C₆H₃S)₂O}SbHal] [Hal = Cl (**18f**), Br (**19f**), I (**20f**)] fueron preparados y estudiados mediante espectroscopía y cálculos teóricos. El análisis de difracción de rayos X del compuesto **19f** reveló la existencia de un enlace secundario O···Sb, en donde el átomo de antimonio adopta un geometría de bipirámide trigonal distorsionada como consecuencia de dicho enlace.

Los cálculos a nivel de DFT se llevaron a cabo con la finalidad de confirmar la existencia del enlace secundario O···Sb en los compuestos sintetizados 18f–20f y predecir su presencia en los sistemas heterotetracíclicos 21'f y 22'f. Los parámetros calculados usando el funcional B3PW91 son similares a los obtenidos por difracción de rayos X para el compuesto 19f. El análisis de Bader reveló la presencia de puntos críticos a lo largo de la superficie internuclear en todos los modelos 18f–22f cuyos descriptores indican la naturaleza no covalente donador–aceptor de dichas interacciones. La magnitud de esta interacción claramente depende de la electronegatividad del ligante exocíclico.

3.5 Parte experimental

3.5.1 Materiales y generalidades

Todas las manipulaciones fueron realizadas baja atmósfera de nitrógeno gas usando las técnicas Schlenk estándar. Todos los disolventes fueron secados mediante los métodos estándar y destilados antes de su uso. Los puntos de fusión fueron determinados con un equipo Mel-Temp II y se reportan sin corregir. Los estudios de espectrometría de masas por impacto electrónico (EM-IE) se realizaron en un equipo Hewlett Packard 5989A. Los análisis elementales se obtuvieron usando un analizador elemental Perkin Elmer Series II CHNS/O. Los espectros de infrarrojo se determinaron como pastillas de KBr en el intervalo de 4000-400 cm⁻¹ en un equipo Perkin Elmer System 2000 FT-IR. Las espectros de Raman se obtuvieron como sólidos mediante la dispersión de una haz de láser de argón (1579.8 nm) en el intervalo de 4000–100 cm⁻¹ en un equipo Perkin Elmer Spectrum GX NIR FT-RAMAN con una potencia de láser de 10-280 mW y 4 cm⁻¹ de resolución. Los espectros de RMN de ¹H y ¹³C{¹H} fueron obtenidos a 25°C en un espectrofotómetro Jeol Eclipse 400 operando a 399.78 y 100.53 MHz, respectivamente, con señal residual de disolvente usada como referencia. Los espectros de ¹³C{¹H} fueron referidos usando las señales de los disolventes residuales. El ligante S(C₆H₃SH)₂O (**f**) fue sintetizado de acuerdo al método reportado⁷⁸. SbCl₃ fue purificado antes de su uso mediante sublimación, HBr v KI fueron adquiridos de Aldrich y usados como se recibieron.

3.5.2 Síntesis de los compuestos 18f-20f [{S(C₆H₃S)₂O}SbHal] (Hal = Cl, Br, I)

3.5.2.1 [{ $S(C_6H_3S)_2O$ }SbCl] (18f)

SbCl₃ (1.738 g, 6.575 mmol) fue adicionado a una solución amarilla de ligante **f** (1.511 g, 6.623 mmol) en 25 mL de cloroformo; tras 20 minutos de agitación la solución se tornó anaranjada. Tras 24 h de reflujo la suspensión amarilla fue filtrada y el sólido lavado con 3 porciones de 10 mL de cloroformo para así obtener un sólido blanco. Rendimiento 80%. Espectro de Masas (EM-IE, 70 eV) m/z (rel. int.) = 420 [M] + (pico base), 383 [M-Cl] + (pico base), 3

(46). P.F. por encima de 250°C. Anal. Calc. C 34.35; H 1.44%. Encontrado: C 34.50; H 1.31%. 1 H RMN (C₆D₆): $\delta = 6.38$ (dd, $^{3}J_{H-2, H-3} = 8.06$, $^{3}J_{H-2, H-1} = 7.32$ Hz, 2H, H-2), 6.46 (m, 2H, H-1), 6.83 (dd, $^{3}J_{H-3, H-2} = 8.06$, $^{4}J_{H-3, H-1} = 1.46$ Hz, 2H, H-3) ppm. 13 C{ 1 H} RMN (C₆D₆): $\delta = 150.6$ (C4a), 128.9 (C3), 126.9 (C4), 126.3 (C2), 124.8 (C1), 123.7 (C1a) ppm. IR (KBr) v = 3064, 1584, 1433, 1407, 1195, 760 cm⁻¹. Raman v = 3064, 1585, 1568, 1196, 1059, 784, 373, 354, 297 cm⁻¹.

$3.5.2.2 [{S(C_6H_3S)_2O}SbBr] (19f)$

El compuesto 18f (0.130 g, 0.310 mmol) fue mezclado con 40 mL de HBr (48%) y 50 mL de tolueno; la mezcla se refluye por 24 h. El agua fue atrapada usando una trampa de Dean-Stark con malla molecular. Tras el periodo de reflujo se obtuvo una suspensión amarilla; el precipitado amarillo fue separado por filtración. La solución amarilla restante fue secada sobre Na₂SO₄ anhidro. Por evaporación lenta, cristales verde–amarillento fueron obtenidos junto con un sólido beige. Los cristales se analizaron por difracción de rayos X mientras que este sólido fue separado de las sales de KCl y KBr usando un equipo de extracción Soxhlet y tolueno a reflujo durante 72 h para obtenerse como un sólido amarillo. Tras análisis espectroscópico resultó que este sólido y el sólido obtenido tras el primer periodo de reflujo son el mismo compuesto (19f). Rendimiento: 84%. Espectro de Masas (EM-IE, 70 eV) m/z (rel. int.) = 464 [M] $^{-+}$ (pico base), 383 [M-Br] $^{+}$ (85). P.F. por encima de 250°C. Anal. Calc. C 31.06; H 1.30%. Encontrado: C 30.17; H 1.18%. ¹H RMN (C_6D_6): $\delta = 6.38$ $(dd, {}^{3}J_{H-2, H-3} = {}^{3}J_{H-2, H-1} = 7.69 \text{ Hz}, 2H, H-2), 6.46 (dd, {}^{3}J_{H-1, H-2} = 7.69, {}^{4}J_{H-1, H-3} = 1.46 \text{ Hz},$ 2H, H-1), 6.83 (dd, ${}^{3}J_{H-3}$, H-2 = 7.69, ${}^{4}J_{H-3}$, H-1 = 1.46 Hz, 2H, H-3) ppm. ${}^{13}C\{{}^{1}H\}$ RMN (C_6D_6) : $\delta = 150.7$ (C4a), 128.6 (C3), 126.9 (C4), 126.2 (C2), 124.8 (C1), 123.7 (C1a) ppm. IR (KBr) v = 3064, 1582, 1429, 1401, 1191, 764 cm⁻¹. Raman v = 3058, 1580, 1562, 1191, 1062, 782, 371, 348, 232 cm⁻¹.

$3.5.2.3 [{S(C_6H_3S)_2O}SbI] (20f)$

Tres equivalentes de KI (0.318 g, 1.912 mmol) fueron adicionados a una mezcla de **18f** (0.268 g, 0.638 mmol) y 25 mL tolueno; la mezcla fue refluida por 24 h. Tras este periodo, el sólido resultante fue filtrado y lavado con agua destilada para remover el KI sin reaccionar; al final un sólido amarillo es recuperado. Rendimiento: 84%. Espectro de Masas (EM-IE, 70 eV) m/z (rel. int.) = 510 [M] ⁻⁺ (95), 383 [M-I] ⁺ (pico base). P.F. por encima de 250°C. Anal. Calc. C 35.75; H 1.50%. Encontrado: C 35.85; H 1.42%. ¹H RMN (C_6D_6): δ = 6.83 (dd, $^3J_{H-3, H-2}$ = 8.06, $^4J_{H-3, H-1}$ = 1.46 Hz, 2H, H–3), 6.45 (dd, $^3J_{H-1, H-2}$ = 7.69, $^4J_{H-1, H-3}$ = 1.46 Hz, 2H, H–1), 6.38 (dd, $^3J_{H-2, H-3}$ = 8.06, $^3J_{H-2, H-1}$ = 7.69 Hz, 2H, H–2) ppm. IR (KBr) ν = 3055, 1581, 1428, 1401, 1191, 763 cm⁻¹. Raman ν = 3054, 1578, 1562, 1190, 1069, 781, 370, 345, 190 cm⁻¹.

3.5.3 Difracción de rayos X de 19f

Cristales adecuados de **19f** se obtuvieron tras evaporación lenta de una solución de tolueno. Los datos de intensidades fueron colectados a temperatura ambiente en un difractómetro CCD SMART 6000 usando radiación Mo–K α (λ = 0.71073 Å, monocromador de grafito). Los datos fueron colectados, integrados, escalados y promediados usando el paquete de software SMART. La estructura fue resuelta por métodos directos, usando SHELXTL NT versión 5.10⁴¹ y refinada por mínimos cuadrados contra (F²). Se utilizó una absorción de corrección basada en las múltiples mediciones de las reflexiones equivalentes usando el programa SADABS¹⁰⁹. Los parámetros de desplazamiento de los átomos no hidrogenoides fueron refinados anisotrópicamente. Las posiciones de los hidrógenos fueron mantenidas fijas con un parámetro de desplazamiento común isotrópico. Los datos cristalográficos se han colectado en la Tabla 3.4.

¹⁰⁹ SADABS, Area-Detector Absorption Correction, Siemens Industrial Automation, Inc.: Madison, WI, **1996**.

órmula empírica	$C_{12}H_6BrOS_3Sb$
Fórmula molecular (g mol ⁻¹)	464.01
Descripción del cristal	Prismático, amarillo
Tamaño (mm)	$0.30\times0.10\times0.05$
Temperatura (K)	295(2)
F(000)	880
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pnma
a (Å)	21.410(4)
b (Å)	15.137(3)
c (Å)	4.1973(7)
$V(\mathring{A}^3)$	1360.3(4)
Z	4
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	5.408
Densidad calculada (Mg m ⁻³)	2.266
Intervalo 2θ de datos de colección (°)	1.90-25.08
Completitud a 2θ	99.8
Reflexiones colectadas	7655
Reflexiones únicas	1242
Datos/restricciones/parámetros	1242/0/88
Bondad de ajuste en F ²	1.109
R_{int}	0.0683
R_1 ; $wR_2[I > 2\sigma(I)]$	0.0348, 0.0904
R_1 ; wR_2 (todos los datos)	0.0679, 0.1312

Máximo y mínimo de densidad electrónica 0.648 y -0.720

 $(e \text{ Å}^{-3})$

3.5.4 Detalles computacionales

Todos los cálculos fueron realizados con la ayuda de Gaussian 09¹¹⁰. Los análisis de frecuencia y estructurales fueron basados en los sistemas moleculares optimizados usando el funcional y base B3PW91/DGDZVP para todos los átomos. El análisis de la densidad electrónica a lo largo de los enlaces fue llevado a cabo con la ayuda del programa AIM 2000¹¹¹.

Vale la pena mencionar que antes de tomar una decisión para emplear la combinación B3PW91/DGDZVP para este estudio, se probaron otras combinaciones como B3LYP/DGDZVP y BH&HLYP/6–31G++**. De los tres empleados, B3PW91/DGDZVP mostró la mayor correlación con los datos experimentales de la difracción de rayos X de 19f y con los espectros experimentales de Raman para los compuestos 18f–20f.

Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJ Gaussian 09 (2009), Revision A.I.; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT

¹¹⁰ Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman R, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson, GA, Nakatsuji, H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao YO, Nakai H, Vreve T, Montgomery JA Jr, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas Ö, Foresman JB,

¹¹¹. Bader RFW., AIM2000 Program v 1.0 McMaster University, Hamilton, **2000**.

Arquitectura 3D tipo anfitrión—huésped derivada de un nuevo metalomacrociclo auto—ensamblado de ditiocarbamato de Hg(II).

Combinación de sintones supramoleculares.

4

4.1 Antecedentes

La química supramolecular de mercurio ha sido un aspecto de interés por muchos años. ¹¹² Hoy en día, mucha de esta química ha sido dominada por metalomacrociclos organometálicos ¹¹³ así como por estructuras macrocíclicas que caen en el dominio de la química de coordinación dinámica, donde la predilección para formar ya sea polímeros o especies macrocíclicas discretas depende del carácter lábil de los enlaces N–Hg¹¹⁴.

Además, muchos de los esfuerzos por formar macrociclos de Hg derivados de ligantes ditópicos usando auto—ensamble metal—dirigido (*metal—directed self—assembly*) se han encontrado con dificultad debido a la relativa insolubilidad de los potenciales intermediarios, la alta toxicidad de mercurio 115 junto con su tendencia a formar polímeros de coordinación 116,117 y a las geometrías variables de coordinación que éste adopta 112. Por lo tanto, estos elementos hacen de la captura selectiva y eficiente de mercurio un reto importante para la comunidad química. Así, uno de los objetivos de la química supramolecular es actualmente el diseño de estrategias adecuadas que resulten en la formación de arquitecturas auto—ensambladas.

Por otra parte, la química de los ditiocarbamatos ha fascinado gracias a la excepcional habilidad que poseen para enlazar diversos metales transicionales y de grupo principal, y

¹¹² a) Pitt, M. A.; Johnson, D. W. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1441-1453. b) Carnes, M. E.; Linquist, N. R.; Johnson, D. W. Supramolectuar Main Group Chemistry, Encyclopedia of Supramolecular Chemistry.

a) Mason R. Haneline, Robert E. Taylor and François P. Gabbaï, *Chem. Euro. J.*, **2003**, 5188. b) Ionel Haiduc, Frank T. Edelmann Supramolecular organometallic chemistry, Wiley-VCH, 1999. c) Zhiping Zheng, Carolyn B. Knobler, Mark D. Mortimer, Gapgoung Kong, Frederick Hawthorne, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 1235. d) Timothy J. Wedge, M. Frederick Hawthorne, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *240*, 111.

a) Christopher D. Jones, Jin Chong Tan, Gareth O. Lloyd, *Chem. Comm.*, **2012**, 48, 2110. b) Tara J. Burchell, Dana J. Eisler, Richard J. Puddephatt, *Inorg. Chem.*, 5550, 43, **2004**. c) Cheng-Yong Su, Andrea M. Goforth, Mark D. Smith, Hans-Conrad zur Loye, *Inorg. Chem.*, 5685, 42, **2003**. d) Tara J. Burchell, Richard J. Puddephatt, *Inorg. Chem.*, 3718, 44, **2005**.

¹¹⁵ Rooney, J. P. K. *Toxicology*, **2007**, 234, 145.

¹¹⁶ Ali Morsali, Mohammad Yaser Masoomi, Coord. Chem. Rev., 2009, 253, 1882.

¹¹⁷ Matthew E. Carnes, Nathan R. Lindquist, Lev N. Zakharov, Darren W. Johnson, *Cryst. Growth Des.*, **2012**, 12, 1579.

ensamblarlos en una variedad de especies supramoleculares discretas como macrociclos¹¹⁸, cavitandos¹¹⁹, criptatos¹²⁰, catenanos¹²¹, calixarenos¹²² y resorcarenos¹²³ que ilustran bastante bien esta variedad (Figura 4.1).

De esta manera, los ligantes tipo ditiocarbamatos han probado ser una herramienta efectiva y versátil en la química del auto-ensamblado; lo que es más, estos ligantes ofrecen una opción atractiva como motivo estructural, con la finalidad de llevar al átomo de mercurio a formar parte de arreglos supramoleculares. Más aún, derivado de la tendencia a participar en conexiones no covalentes como $C-H\cdots\pi(quelato)$ tras la coordinación hacia los metales, los ditiocarbamatos reciben un excepcional interés desde la perspectiva del diseño e ingeniería de cristales, ya que la presencia de este emergente sintón supramolecular juega un rol esencial como directriz para estabilizar la red cristalina y conferirle fascinantes patrones al empaquetamiento 124,125 .

a) Ericka Santacruz-Juárez, Jorge Cruz-Huerta, Irán Fernando Hernández-Ahuactzi, Reyna Reyes-Martínez, Hugo Tlahuext, Hugo Morales-Rojas, Herbert Höpfl, *Inorg. Chem.*, Vol. 47, 9804, **2008**. b) Paul D. Beer, Neil Berry, Michael G. B. Drew, O. Danny Fox, Miguel E. Padilla-Tosta, Sarah Patell, *Chem. Commun.*, **2001**, 199. c) Wallace W. H. Wong, David Curiel, Andrew R. Cowley, Paul D. Beer, *Dalton Trans.*, **2005**, 359. d) Lindsay H. Uppadine, Jennifer M. Weeks, Paul D. Beer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2001**, 3367.

¹¹⁹ Reyna Reyes-Martínez, Patricia García y García, Marcela López-Cardoso, Herbert Höpfl, Hugo Tlahuext, *Dalton Trans.*, **2008**, 6624.

¹²⁰ a) Paul D. Beer, Neil G. Berry, Andrew R. Cowley, Elizabeth J. Hayes, Edward C. Oates, Wallace W. H. Wong, *Chem. Comm.*, **2003**, 2408. b) Paul D. Beer, Andrew G. Cheetham, Michael G. B. Drew, O. Danny Fox, Elizabeth J. Hayes, Toby D. Rolls, *Dalton Trans.*, **2003**, 603.

¹²¹ Miguel E. Padilla-Tosta, O. Danny Fox, Michael G. B. Drew, Paul D. Beer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 4235.

¹²² Philip R. A. Webber, Michael G. B. Drew, Richard Hibbert, Paul D. Beer, *Dalton Trans.*, **2004**, 1127.

¹²³ a) O. Danny Fox, Michael G. B. Drew, Paul. D. Beer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 136. b) O. Danny Fox, Michael G. B. Drew, Emma J. S. Wilkinson, Paul D. Beer, *Chem. Commun.*, **2000**, 391.

¹²⁴ Julio Zukerman-Schpector, Edward R. T. Tiekink, chapter 11. The importance of Pi interactions in crystal engineering, Edward R. T. Tiekink, John Wiley&Sons, West Sussex, UK. 2012

¹²⁵ Edward R. T. Tiekink, Julio Zukerman-Schpector, Chem. Commun., 2011, 47, 6623.

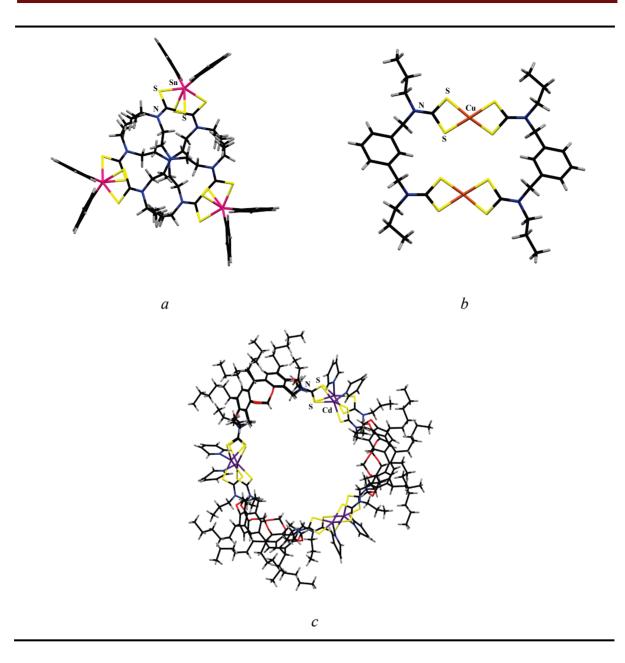


Figura 4.1. Ejemplos de entidades supramoleculares derivadas de autoensamble de ditiocarbamatos.

No obstante, para los ditiocarbamatos la cuestión del auto-ensamble con el fin de generar especies discretas puede requerir ser abordado a través del diseño racional e innovador de ligante. Primero, ya que el arreglo de las entidades supramoleculares está íntimamente relacionado con las características estructurales y donadoras del ditiocarbamato, nuevos progresos y conocimientos en este campo están alcanzando un punto donde estas

propiedades pueden ser modificadas para generar las estructuras planeadas^{7a} y hasta modular su habilidad receptora de otras moléculas; por ejemplo, mediante la variación de la dimensión y forma de los espaciadores en el ligante para funcionalizar las cavidades^{7c}. Por lo tanto, un mayor esfuerzo es dedicado a realizar modificaciones concernientes a los centros metálicos, hacia los grupos coordinantes, hacia el perfil estérico de los sustituyentes orgánicos ^{126,127} y a la incorporación de funcionalidades extra más allá del grupo funcional ditiocarbamato ¹²⁸. Estas consideraciones estratégicas pueden ser cruciales para alcanzar las entidades esperadas así como para incrementar la posibilidad de inducir la adopción de diferentes motivos vía contactos intermoleculares interesantes perseguidos en la ingeniería de cristales ^{124,129}.

Mientras la química supramolecular de los ditiocarbamatos ha sido fructíferamente usada con numerosos metales, la síntesis de especies supramoleculares discretas que resulten del auto-ensamble de Hg(II) pareciera ser difícil de alcanzar.

De este modo, como parte del desarrollo en el diseño de sistemas potencialmente capaces de forzar el auto-ensamble de mercurio, hemos diseñado el ligante bis-ditiocarbamato **g** contenido en la molécula de dibenzotiofeno cuya inherente rigidez es considerada como elemento decisivo en el control dinámico y estérico para preorganizar al ligante en la dirección de construir macrociclos, en lugar de posibles agregados moleculares poliméricos. De esta manera, los resultados del auto ensamble programado condujo a la formación de un metalomacrociclo dinuclear de Hg(II) de 28 miembros (23**g**) (Esquema 4.1). Estos resultados son interesantes por la razón de que, hasta donde es de nuestro conocimiento, esta es la primera estructura reportada de un macrociclo resultado del auto ensamble de Hg(II) y ditiocarbamatos. Aunado a esto, las moléculas de 23**g** se agregan en un motivo atractivo 3D, lo cual ha sido escasamente observado en complejos de

¹²⁶ Edward R. T. Tiekink, *CrystEngComm.*, **2003**, 5, 101.

¹²⁷ Vikram Singh, Abhinav Kumar, Rajendra Prasad, Gunjan Rajput, Michael G. B. Drewd, Nanhai Singh, *CrystEngComm*, **2011**, 13, 6817.

¹²⁸ Ronald E. Benson, Carol A. Ellis, Clairissa E. Lewis, Edward R.T. Tiekink, *CrystEngComm*, **2007**, 9, 930

¹²⁹ Gautam R. Desiraju, Angew. Chem. Int. Ed., **1995**, 34, 2311.

ditiocarbamato mononucleares de Hg(II). Esta fascinante arquitectura supramolecular es el resultado de la combinación de tres sintones supramoleculares de relevancia en la ingeniería de cristales 130 . En así que es posible observar sintones basados en interacciones de apilamiento $\pi^{...}\pi$, de contacto Cl···Cl y C–H··· π (quelato), las cuales son los responsables de la agregación 3D de **23g**. Cabe mencionar que este último tipo de interacción, C–H··· π (quelato), ha sido recientemente definido y mencionado como un emergente sintón supramolecular y raramente encontrado en los compuestos mono nucleares de tipo ditiocarbamato de Hg estudiados hasta ahora 125 .

Finalmente, la característica más sobresaliente de **23g** reside en el hecho de que puede ser considerado como un complejo de inclusión de tipo clatrato (*Host–Guest chemistry*) junto con las moléculas de tetracloroetano (TCE) que son alojadas en las cavidades que se forman en el arreglo 3D.

Esquema 4.1. Metalomacrociclo 23g.

_

¹³⁰ G. Desiraju, Angew. Chem. Int. Ed. 1995, 34, 2311.

4.2 Objetivos

Diseñar y sintetizar ligantes que incorporen grupos ditiocarbamato potencialmente capaz de participar en la formación de entidades supramoleculares resultado del proceso de auto-ensamble de metales de grupo principal.

Llevar a cabo el estudio y análisis estructural de los compuestos obtenidos considerando las posibles arquitecturas supramoleculares formadas.

4.3 Resultados y discusión

Se realizó la síntesis de los ligantes siguientes y sólo del ligante **g** se pudo caracterizar adecuadamente el compuesto de coordinación de mercurio; los resultados de esta reacción son los que a continuación se presentan.

4.3.1 Síntesis del ligante g y el correspondiente macrociclo 23g

La elección de la molécula de dibenzotiofeno como base del ligante obedece a su selectividad química para su litiación directa¹³¹ así como su forma y rigidez, la cual debería asegurar éxito en la reacción de auto ensamble. Así, la reacción del derivado dilitiado es detenida con DMF para generar el correspondiente aldehído **g_CHO** (Esquema 4.2). Su reacción de aminación reductiva con *n*-butilamina en primera instancia y subsecuente reducción deriva en la diamina **g_NH**. Esta diamina reacciona con disulfuro de carbono en medio alcalino para generar el ligante **g** como una sal de potasio. Debido a su baja solubilidad en disolventes orgánicos comunes, un proceso de purificación por precipitación relativamente sencillo fue empleado. En contraste, este ligante es soluble en disolventes polares como agua, metanol y dmso. Finamente la reacción del bis–ditiocarbamato **g** con HgCl₂ se realizó bajo condiciones suaves para producir el metalomacrociclo **23g**. De esta reacción se recuperó un sólido amarillo, del cual sólo tras extracciones sucesivas con diclorometano se obtiene el macrociclo **23g** mientras que al final el restante sólido es insoluble en los disolventes típicos usados.

125

¹³¹ J. Clayden, Organolithiums: Selectivity for synthesis. El Sevier Science, Oxford, UK, 2002.

a) TMEDA, n-BuLi. b) DMF, HCl. c) n-Butilamina. d) Na[BH4]. e) CS2, KOH. f) HgCl2.

Esquema 4.2. Ruta de síntesis del ligante g y del metalomacrociclo 23g.

Vale la pena mencionar que la capacidad coordinante del ligante **g** fue probada, además de con Hg, con otros elementos como Zn^{II}, Cd^{II}, As^{III}, Sb^{III} y Bi^{III}. En todos los casos se obtuvieron sólidos solubles que no pudieron ser cristalizados pero la evidencia obtenida por análisis de RMN es alentadora; en la sección *4.3.2.2* se ilustra un ejemplo de ello. Al no contarse con evidencia cristalográfica su mención es tan sólo con fines de comparación de tamaños de las especies en solución.

4.3.2 Resonancia magnética nuclear

Los espectros del metalomacrociclo **23g** fueron obtenidos en soluciones de tetracloroetano— d₂ (TCE–d₂) y en CDCl₃ a 25°C. La asignación de las señales fue apoyada por experimentos bidimensionales. Un estudio a temperatura variable fue realizado en

soluciones de TCE- d_2 y en CD $_2$ Cl $_2$ en el intervalo de 20 a 80 °C y de -80 a 0 °C respectivamente.

4.3.2.1 Resonancia magnética nuclear de ¹H

Los análisis de RMN del metalomacrociclo **23g** son consistentes con un sistema simétrico en solución. A temperatura ambiente mantiene esta simetría lo cual simplifica su espectro de ¹H. El patrón que se observa concuerda con la presencia de un centro de inversión o de dos planos de simetría que dan lugar a un espectro con tan sólo una serie de señales para ambas mitades del macrociclo; de hecho los fragmentos dibenzotiofeno pueden ser divididos a su vez en dos mitades homotópicas, las cuales exhiben un patrón ABC. A pesar de que el espectro del ligante libre **g** y del complejo **23g** fueron obtenidos en diferentes disolventes, se puede apreciar que todas las señales son desplazadas a campo bajo en el macrociclo **23g** respecto del ditiocarbamato libre lo cual indica reacción química (Figura 4.2). La señal para H2 es la más desplazada de 7.55 a 8.22 ppm.

Uno de los aspectos que llama más la atención en el espectro de **23g** es que ambos grupos – CH₂ adyacentes a los átomos de nitrógeno, H7 y H8, exhiben señales anchas a temperatura ambiente en lugar de los señales esperadas simple y triple respectivamente. Esto puede ser atribuido a la rotación restringida de los enlaces C–N¹²². Los espectros a temperatura variable apoyan esta propuesta mostrando que estas señales se hacen más finas cuando la temperatura se incrementa (Figura 4.3); en contraste, estas señales se desvanecen en la línea base cuando la temperatura disminuye. Este estudio también pone de manifiesto la estabilidad termodinámica de **23g** ya que no se observa disociación cuando la temperatura se incrementa aún a 80°C, y en donde la simetría también se mantiene.

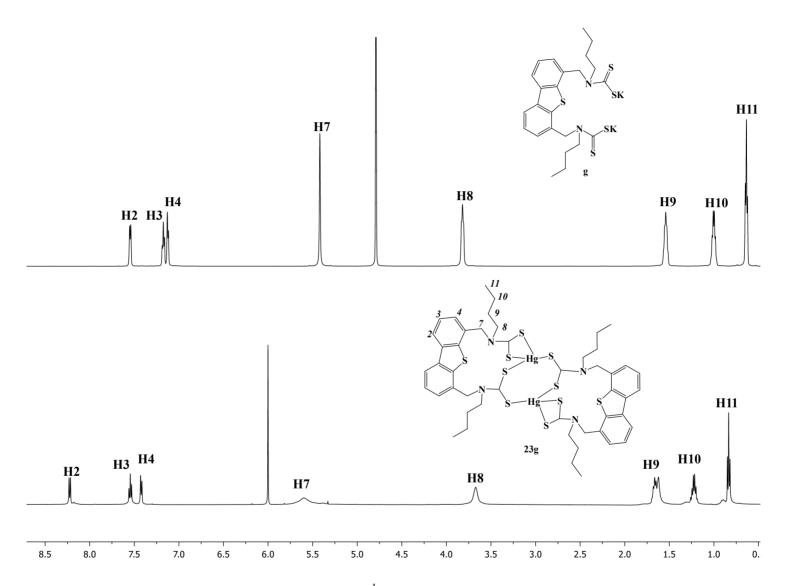


Figura 4.2. Espectros de RMN de ¹H del ligante **g** y metalomacrociclo **23g**.

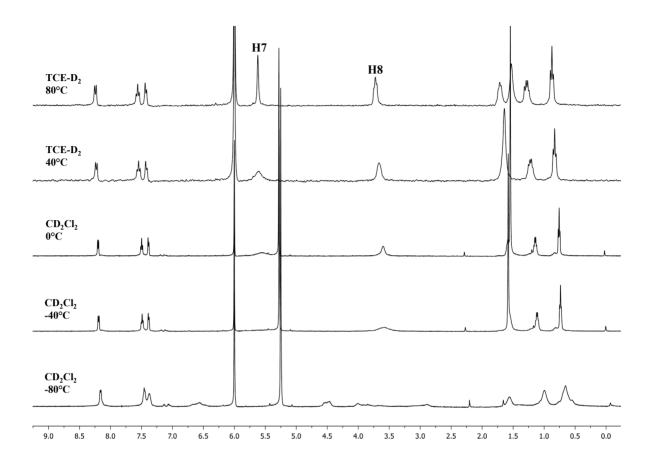


Figura 4.3. Espectros a temperatura variable del macrociclo 23g.

4.3.2.2 Resonancia magnética nuclear de ¹H. Experimentos 2D–DOSY

A pesar de los diferentes disolventes usados para el ligante $\bf g$ y para el compuesto $\bf 23g$, los espectros de 2D–DOSY indican que este macrociclo robusto permanece intacto como entidad supramolecular ensamblada en solución de CD_2Cl_2 lo que es evidente por el radio hidrodinámico calculado mediante la ecuación de Einstein–Stokes¹³² (Figura 4.4). En este respecto, un coeficiente de difusión de $4.22 \times^{-10}$ m² s⁻¹ y un radio hidrodinámico de 4.721

¹³² Delpuech, J.-J., Ed. *Dynamics of Solutions and Fluid Mixtures by NMR*; John Wiley and Sons Ltd.: New York, 1995.

Å en D_2O a 25°C fueron calculados para el ligante libre **g** mientras que para el macrociclo **23g** se calcularon los valores de $5.24 \times^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{ y } 9.989 \text{ Å a } 25^{\circ}\text{C}$ para el coeficiente de difusión y radio hidrodinámico respectivamente. El mayor radio hidrodinámico del macrociclo **23g** aproximadamente es el doble del calculado para el ligante libre **g**.

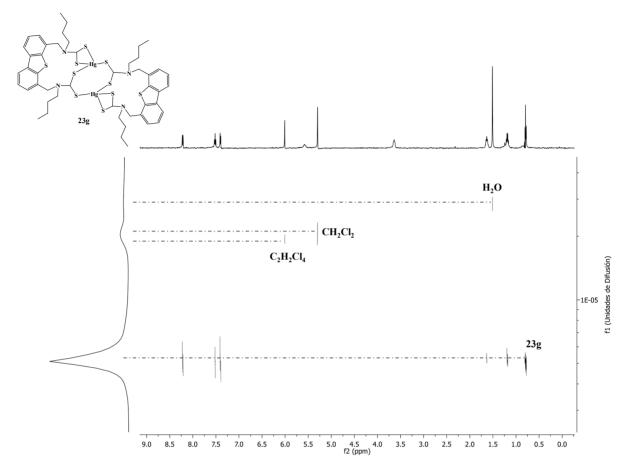


Figura 4.4. Espectro 2D–DOSY del macrociclo 23g.

Con fines meramente de comparación y de apoyo a la información antes discutida, se extiende la comparación de radios hidrodinámicos calculados a otras especies observadas en solución. En este sentido y como ejemplo práctico de lo anterior se calcularon los volúmenes en solución de CDCl₃ de las especies que se propone se obtendrían de las reacciones mostradas en el esquema 4.3.

Esquema 4.3. Posible estructura de las especies macrocíclicas de Bi(III) y tipo criptato de Sb(III) como resultado de la reacción con el ditiocarbamato **g**.

La información obtenida del patrón de señales (Figura 4.5), de las integrales en los espectros y los radios hidrodinámicos calculados, sugiere la formación de las especies propuestas. Dichas especies poseen, como se esperaría, un volumen en solución mayor comparado con el del ligante \mathbf{g} y del macrociclo $\mathbf{23g}$; el macrociclo de Bi(III) g_2 $\{BiPh\}_2$ propuesto, en principio ostentaría un mayor volumen que $\mathbf{23g}$ por contener sustituyentes fenilo en el átomo de bismuto. Finalmente, la posible especie criptato g_3 Sb_2 de Sb(III), que incorporaría tres unidades de ligante \mathbf{g} , tendría el mayor volumen de las especies en comparación. Los datos de los coeficientes de difusión y radios hidrodinámicos de las especies son consistentes con lo propuesto y se han colectado en la Tabla 4.1.

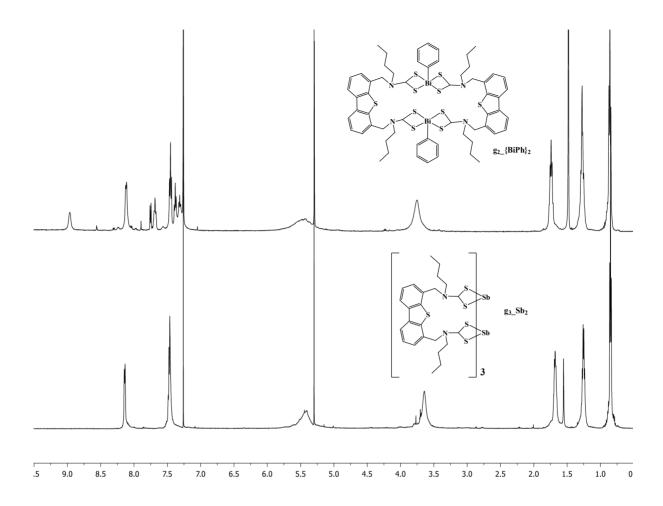


Figura 4.5. Espectros de ¹H en CDCl₃ de las especies resultantes de las reacciones mostradas en el esquema 4.3.

Tabla 4.1. Constantes de difusión y radios hidrodinámicos medidos de las especies relacionadas con **23g**.

	Coeficiente de difusión	D Radio hidrodinámico (Å)
	$(\times^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}, 298 \text{ K})$	
g	4.221 [‡]	4.721
23g	5.241	9.989
$g_2\{BiPh\}_2$	3.350*	12.839
g_3Sb_2	3.369	16.685

[‡] Tomado en D₂O. *Espectro obtenido a 50 °C.

Finalmente, de los espectros 2D–DOSY se puede deducir que el complejo de inclusión no persiste como tal en solución ya que el radio hidrodinámico calculado para el macrociclo **23g** no guarda la proporción esperada para un posible complejo *Host–Guest* con moléculas de TCE cuando se relaciona con el radio medido para el ligante libre y las demás especies; aunado a esto, en la Figura 4.4 no se observa alguna correlación entre las señales de TCE y del macrociclo **23g**, indicando que en solución no forman parte de la misma especie.

4.3.2.3 Resonancia magnética nuclear de ¹³C{¹H}

Las señales para todos los carbonos en los espectros de ¹³C{¹H} del ligante **g** y del compuesto **23g** fueron observadas. En la región de los carbonos cuaternarios para el carbono C12 perteneciente al grupo ditiocarbamato se observa una sola señal en ambos espectros. Aunque los desplazamientos químicos medidos en D₂O y TCE–d₂ no son directamente comparables, es claro el desplazamiento a frecuencias más bajas tras la coordinación de C12 (de 213.3 a 205.1 ppm); esto es indicativo de la formación del complejo, en donde la proximidad del C12 al núcleo de Hg provee un efecto de protección. Las señales restantes no presentan un cambio significativo; en general experimentan un ligero desplazamiento a frecuencias más bajas (Figura 4.6).

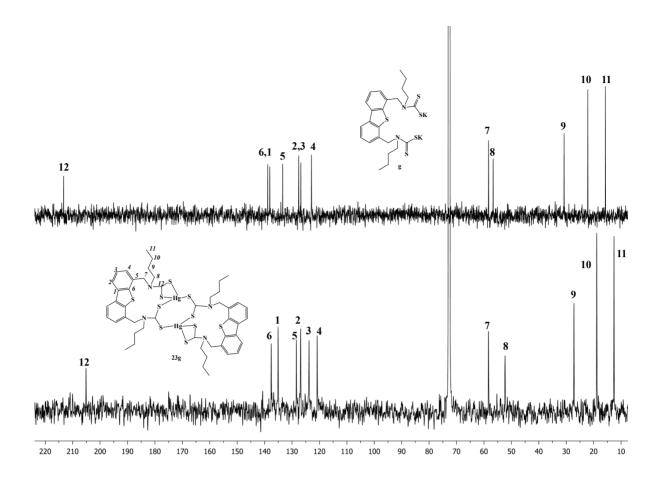


Figura 4.6. Comparación de espectros de ¹³C{¹H} de ligante **g** y del macrociclo **23g**.

4.3.3 Difracción de rayos X

4.3.3.1 Estructura molecular del metalomacrociclo 23g

El compuesto **23g** fue cristalizado mediante evaporación lenta de una mezcla 2:1 tetracloroetano-acetonitrilo después de diez días. El compuesto cristalizó en el sistema triclínico y grupo espacial *P-1*; la unidad asimétrica consta de las mitades de dos moléculas independientes del metalomacrociclo **23g** además de una molécula de tetracloroetano que interactúa con el complejo **23g** vía interacciones no covalentes.

La estructura del complejo **23g** es mostrada en la figura 4.7 mientras que los parámetros estructurales seleccionados se han colectado en la tabla 4.2.

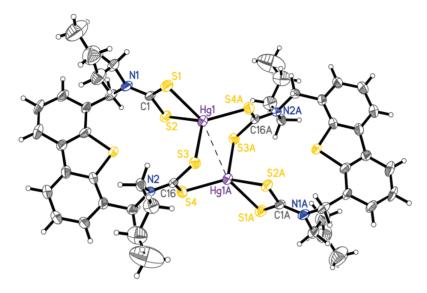


Figura 4.7. Estructura molecular del metalomacrociclo **23g**. (Representación ORTEP al 50% de probabilidad)

Tabla 4.2. Distancias (en Å) y ángulos (en °) de enlace seleccionados para ambas moléculas independientes de metalomacrociclo **23g** presentes en la unidad asimétrica.

Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°)			
Hg(1)···Hg(1A)	3.3554(6)	3.2883(7)	
Hg(1)-S(1)	2.6752(18)	2.6510(18)	
Hg(1)-S(2)	2.5121(18)	2.511(2)	
Hg(1)-S(3)	2.6287(17)	2.5945(17)	
Hg(1)-S(4A)	2.4536(17)	2.4541(17)	
S(1)–Hg(1)–S(3)	99.21(6)	100.90(6)	
S(1)-Hg(1)-S(4A)	119.77(6)	117.63(6)	
S(1)–Hg(1)–S(2)	69.93(6)	69.99(6)	
S(2)–Hg(1)–S(3)	110.28(6)	110.85(6)	
S(2)-Hg(1)-S(4A)	133.78(6)	132.05(6)	

Es de relevancia puntualizar que la reacción del ligante g y HgCl₂ no generó el macrociclo esperado en el que cada átomo de mercurio estaría enlazado por un grupo ditiocarbamato por cada unidad de ligante g, lo que resultaría en átomos de mercurio simétricamente coordinados por cuatro átomos de azufre. Esto no se observó va que el macrociclo de 28 miembros, 23g, contiene, a su vez, tres heterociclos linealmente conectados de 14, 8 y 14 miembros a diferencia de lo considerado como posible estructura en base a lo observado por el análisis de RMN en solución. Esto implica una disminución de la simetría en estado sólido impuesta por la distancia reducida entre los grupos ditiocarbamato y la rigidez del núcleo de dibenzotiofeno. Resultado de esto, los centros de mercurio experimentan una coordinación asimétrica por parte del ligante ditiocarbamato. En este sentido, para una misma unidad de ligante, un grupo ditiocarbamato actúa como quelatante mientras que el otro posee un comportamiento dual actuando como ligante quelatante-puente (dimetálico biconectivo) lo cual conduce a la formación de un heterociclo de ocho miembros dimetálico definido por los átomos Hg1-S3-C16-S4-Hg1A-S3A-C16A-S4A (Figura 4.7); la formación de heterociclos análogos de ocho miembros ha sido observada en un número limitado de complejos de Hg-dtc^{133,134,135}. Este anillo es el componente central del macrociclo principal y adopta una conformación de silla torcida relativa a las conformaciones exhibidas por la molécula de ciclooctano ¹³⁶.

Es notable que el heterociclo interno de ocho miembros presenta contactos intramoleculares transanulares interesantes Hg···Hg en ambas moléculas independientes (Hg1···Hg1A = 3.3554(6) y Hg1'···Hg1B = 3.2883(7) Å, Figura 4.7). La magnitud de dichos contactos Hg···Hg es significantemente más corta que la distancia observada en los heterociclos de ocho miembros de Hg-dtc mencionados con antelación [(3.9297)¹³³, (3.713)¹³⁴, (3.909, 3.982)¹³⁵ Å] y más corta que la observada en estructuras poliméricas de ditiocarbamatos de

¹³³ Damian C. Onwudiwe, Peter A. Ajibade, *Int. J. Mol. Sci.*, **2011**, *12*, 1964.

¹³⁴ C. S. Lai, E. R. T. Tiekink, Z. Kristallogr. NCS, **2002**, 217, 593.

¹³⁵ M. J. Cox, E. R. T. Tiekink, Z. Kristallogr., **1999**, 215, 571.

¹³⁶ a) E. L. Eliel, S. H. Wilen, L. N. Mander, Stereochemistry of organic compounds, John Wiley & Sons, USA, **1994**. b) Patrick W. Pakes, Thomas C. Rounds, Herbert L. Strauss, *J. Phys. Chem.*, **1981**, 85, 2469.

Hg [3.902, 3.872, 3.709 Å]¹³⁷. Aún más, las distancias en **23g** son más cortas que la suma de los radios de van der Waals $(\Sigma r_{vdW}Hg-Hg \approx 3.5 \text{ Å})^{138}$ y cercanas a la distancia observada en el mercurio metálico $(3.00 \text{ Å})^{139}$.

Por otra parte, ya que es posible para el átomo de mercurio (II) el adoptar una geometría cuadrada cuando se enlaza a ligantes ditiocarbamato 140,141 , es relevante subrayar que en este caso, y como resultado de la coordinación asimétrica por cuatro átomos de azufre, los átomos de Hg en el macrociclo **23g** adoptan una geometría tetraédrica distorsionada. Las distancias Hg–S se encuentran en el intervalo de la suma de los radios covalentes [Σr_{cov} (Hg, S = 2.51 Å] y son similares a las encontradas en otros complejos Hg–dtc^{22–24,142}. De estas distancias se puede inferir que la coordinación del grupo ditiocarbamato quelatante posee un carácter de anisobidentado en virtud de que una de sus distancias Hg–S es significativamente más larga que la otra [2.6510(18) y 2.511(2) Å para Hg–S(1) y Hg–S(2) respectivamente]. En relación al grupo ditiocarbamato quelatante—puente, el enlace quelatante es el más corto [Hg–S4A = 2.4541(17) Å] mientras que el enlace tipo puente es apreciablemente más largo [Hg–S3 = 2.5945 (17) Å].

Además de las distancias Hg–S, los ángulos en torno a Hg también ponen en evidencia la distorsión dado que son notablemente diferentes de los valores ideales para un arreglo tetraédrico. El ángulo S1–Hg1–S2 (69.99°) es el más alejado del valor ideal; dicho ángulo resulta de la mordida restringida del ligante que genera un anillo quelato de cuatro miembros en conjunto con el metal y el C1. Asimismo, es posible observar contactos Hg···S transanulares en los heterociclos de ocho miembros de ambas moléculas a través de los átomos de azufre de tipo puente [Hg1–S3A = 3.332 y Hg1A–S3 = 3.228 Å]; sus

¹³⁷ Alan M. Bond, Ray Colton, Anthony F. Hollenkamp, Bernard F. Hoskins, Katherine McGregor, Edward R. T. Tiekink, *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 192.

¹³⁸ A.J. Canty, G.B. Deacon, *Inorganica Chimica Acta*, **1980**, 45, L225.

¹³⁹ J. Donohue, *The Structures of the Elements*, Wiley, New York, **1974**.

¹⁴⁰ M. J. Cox, E. R. T. Tiekink, Z. Krystallogr., **1997**, 212, 542.

¹⁴¹ R. Alan Howie, Edward R. T. Tiekink, James L. Wardell, Solange M. S. V. Wardell, *J Chem Crystallogr*, **2009**, 39,293.

¹⁴² M Ito, H. Iwasaki, Acta Cryst., 1979, B35, 2720.

magnitudes son comparables a las distancias de las interacciones equivalentes observadas en heterociclos reportados similares $[(3.171 \text{ Å})^{133}, (3.1305 \text{ Å})^{134}]$. Tales interacciones podrían también ser responsables de la distorsión prevaleciente en la geometría local de los átomos de mercurio; lo que es más, la presencia de estos contactos ha sido entendida como causa de una pentacoordinación en el centro de Hg^{142} . Visto de esta manera, la esfera de coordinación ya saturada del átomo de mercurio aparentemente impide cualquier posibilidad de participar en interacciones $Hg\cdots S$ intermoleculares a lo largo del empaquetamiento como es, a menudo, observado en los complejos mononucleares $^{126, 127}$. Aunado a esto, el efecto estérico de la molécula de dibenzotiofeno y de los grupos n—butilo circundantes parece ser suficiente en dimensión y responsable de la ausencia de estas interacciones intermoleculares.

4.3.3.2 Asociación 3D vía sintones supramoleculares y química anfitrión-huésped (Host-Guest)

Una serie de interacciones intermoleculares no covalentes diversas opera a lo largo de la estructura cristalina. En términos del presente estudio, se considera que la estructura de **23g** se extiende como una cadena lineal de moléculas apiladas debido a contactos C–H···C_(arom) (2.869 Å) e interacciones π ··· π de apilamiento cara a cara (*face to face stacking*) de 3.598 Å entre los planos de moléculas antiparalelas de dibenzotiofeno (Figura 4.8). Estos contactos π ··· π son más cortos que los observados para moléculas apiladas de dibenzofurano paralelas en metalomacrociclos de Ag^I (3.75 Å) y de Cu^{II} (3.70 y 3.97 Å) ¹⁴³.

Además de exhibir contactos de apilamiento $\pi \cdots \pi$, el empaquetamiento cristalino del metalamacrociclo **23g** se encuentra cohesionado por contactos vía los hidrógenos aromáticos con los anillos quelato de moléculas adyacentes.

¹⁴³ Paula L. Caradoc-Davies, Lyall R. Hanton, *Dalton Trans.*, **2003**, 1754.

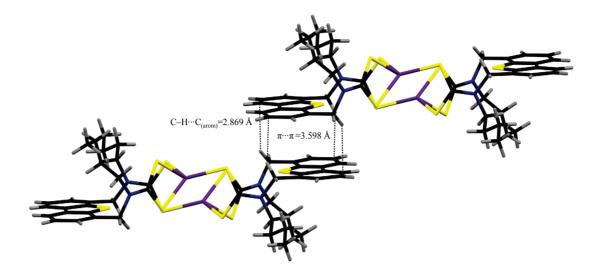
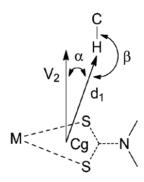


Figura 4.8. Perspectiva lateral del apilamiento $\pi \cdots \pi$ presenta entre moléculas de 23g.

Se han tipificado estos contactos interesantes adaptando el modelo descrito por Tiekink¹²⁴ concerniente a las interacciones C–H··· π (quelato) en complejos cuadrados M–dtc (M = metales de transición y del grupo principal) (Esquema 4.4) ya que en **23g** se considera que los anillos quelato formados son adecuados para presentar una eficiente deslocalización a lo largo del anillo en virtud de la planaridad que presentan y a las distancias aún más equivalentes Hg–S que las de sus contrapartes cuadradas reportadas por Tiekink^{140,141}.



Esquema 4.4. Protocolos geométricos para definir interacciones C–H··· π (quelato) en ditiocarbamatos metálicos: dI es la distancia entre el centroide (Cg) del anillo quelato y el H en cuestión; V_2 es el vector normal al plano MS₂C del anillo quelato; α es el ángulo entre dI y V_2 , y β es el ángulo C–H···Cg

Así, las moléculas de **23g** se asocian mediante interacciones C-H··· π (quelato) donde los indicadores clave de su presencia, es decir, la distancia dI (estipulada en el intervalo de 2.4–3.6 Å) y el ángulo β (intervalo de 110–180°) se satisfacen adecuadamente en las moléculas de **23g** [H4A··· π (quelato) (d_I = 2.967 Å, β = 154°) y H12B··· π (quelato) (d_I = 3.026 Å, β = 162°] (Figura 4.9). De esta manera, cada molécula de **23g** forma dos conectividades C-H··· π de tipo donador y dos como aceptor extendiendo los macrociclos como una cadena lineal.

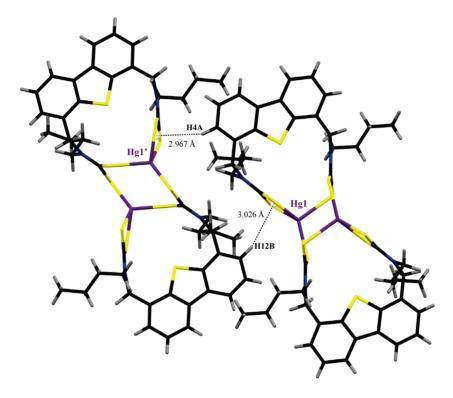


Figura 4.9. Representación de las dos distintas interacciones intermoleculares $C-H\cdots\pi$ (quelato) presentes en el empaquetamiento.

Las expansiones de las interacciones discutidas anteriormente generan motivos 1D que pueden ser visualizados al analizarlos como sistemas aislados. Sin embargo, estos sistemas no son independientes dentro de la estructura cristalina; ambos sistemas unidimensionales mutuamente se arreglan en un patrón distinto que, en promedio, puede ser descrito como una red bi–dimensional resultado de la agregación supramolecular de **23g** (Figura 4.10). La arquitectura 2D llama la atención debido al reducido número de ejemplos de arreglos 2D observados en complejos Hg–dtc hasta ahora¹²⁵.

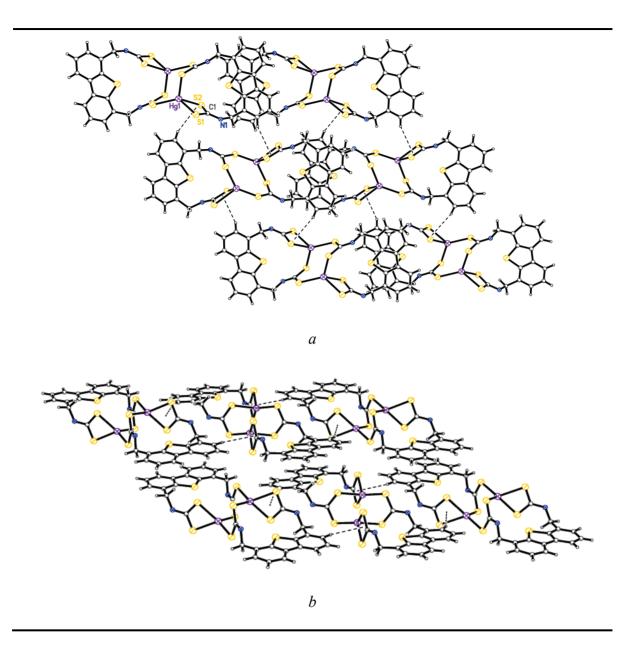


Figura 4.10. Perspectivas desde arriba (*a*) y lateral (*b*) del arreglo 2D de moléculas apiladas de **23g**. Las moléculas de disolvente y los grupos *n*—butilo fueron omitidos por claridad.

Finalmente es importante mencionar que entre las moléculas de **23g** y de TCE se puede hablar de un efecto enlazante que podría ser considerado como la formación de un complejo anfitrión–huésped (*Host–Guest*). Así, las moléculas huésped de TCE se enlazan a **23g** (anfitrión) mediante interacciones no covalentes débiles (Figura 4.11). Se presentan

contactos del tipo donador bifurcado que consisten en dos puentes de hidrógeno débiles [H1···S1 (2.975 Å, 130.81°) y H1···S2 (2.950 Å, 122.24°)] y un contacto no convencional S4···Cl2S (3.530 Å), esto derivado de la conocida tendencia del átomo de azufre por formar este tipo de contactos no convencionales¹²⁹.

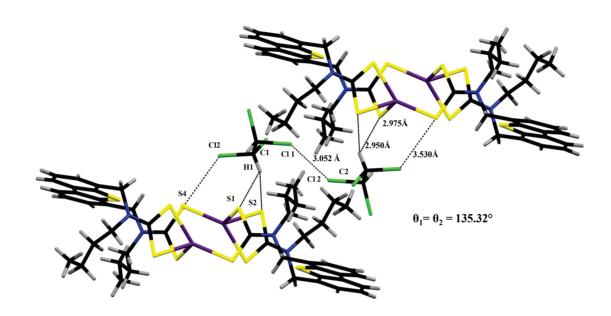


Figura 4.11. Perspectiva de la interacción entre 23g y TCE.

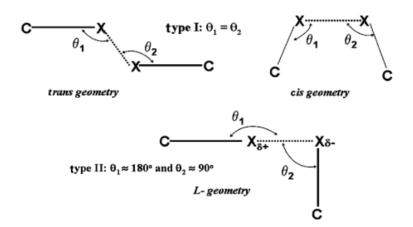
Además del comportamiento anfitrión–huésped, es de suma relevancia la interacción Cl···Cl intermolecular entre dos moléculas de TCE (Figura 4.11) que termina por dar direccionalidad al empaquetamiento cristalino. Previo a profundizar en esta interacción, es conveniente puntualizar que los contactos Hal···Hal (Hal = F, Cl, Br, I) han sido objeto de estudio durante las últimas dos décadas y su naturaleza ha sido tema debatible por años ¹⁴⁴; pero su importancia, dada su recurrente presencia en el empaquetamiento cristalino, se ha puesto de manifiesto incluso al grado de considerársele como un importante sintón molecular en la ingeniería de cristales ¹³⁰. A este respecto, su participación en el empaquetamiento cristalino ha sido primordialmente observada cuando hay hidrocarburos en la red, donde la mayoría o todos los posibles hidrógenos son sustituidos con átomos de cloro ¹⁴⁴. Así mismo, se ha encontrado que estos contactos exhiben una alta preferencia por

142

¹⁴⁴ S.L Price, A. J. Stone, J. Lucas, R. S. Rowland, A. E. Thomleyt, J. Am. Chem. Soc. 1994,116, 4910.

adoptar geometrías específicas lo que promueve una definida direccionalidad haciendo que influyan como directriz en la formación de ciertos arreglos supramoleculares ¹⁴⁵.

La adopción de geometrías específicas permite clasificar estos contactos en dos tipos de acuerdo al Esquema 4.5. Considerando lo anterior, los contactos Cl···Cl presentan un arreglo tipo I con geometría *trans* ya que los ángulos θ_1 (C1–Cl1–Cl2) y θ_2 (Cl1–Cl2–C2) son de la misma magnitud (135.32°) (Figura 4.11).



Esquema 4.5. Representación esquemática de las interacciones Hal···Hal tipo I (geometría cis y trans) y tipo II (Geometría L)

Dicho lo anterior, la distancia Cl···Cl (3.052 Å) observada entre las moléculas de TCE (Figura 4.11) es considerablemente más corta que la suma de radios de van der Waals (3.52 Å) y más corta que la encontrada en otras moléculas orgánicas 146,147.

Teniendo en cuenta lo anterior descrito, es válido considerar que las moléculas de TCE son de suma importancia para la formación del agregado en tres dimensiones al enlazarse al macrociclo **23g** (anfitrión) y al presentar una interacción Cl···Cl importante, definido como sintón supramolecular¹²⁹, y que en este caso provoca que las moléculas de TCE funcionen como aparatos de cohesión entre dos placas bi–dimensionales de moléculas de **23g**. Esto

¹⁴⁶ Venkatesha R. Hathwar and Tayur N. Guru Row, J. Phys. Chem. A 2010, 114, 13434.

¹⁴⁵ Gautam R. Desiraju, R. Parthasarathy, *J. Am . Chem. Soc.* 1989, 111, 8725

¹⁴⁷ Binoy K. Saha, Ashwini Nangia, Jean-Francüois Nicoud, Crystal Growth & Design, 2006, 6, 1278.

resulta en una arquitectura tri–dimensional donde se puede apreciar la formación de cavidades semejantes a canales intermoleculares donde se manifiesta el enlazamiento o captura de moléculas huésped de TCE que se alojan en estas cavidades (Figura 4.12). En este sentido, y considerando que esto no se observa en solución, dicha estructura supramolecular podría ser considerada como un complejo de inclusión de tipo clatrato ¹⁴⁸.

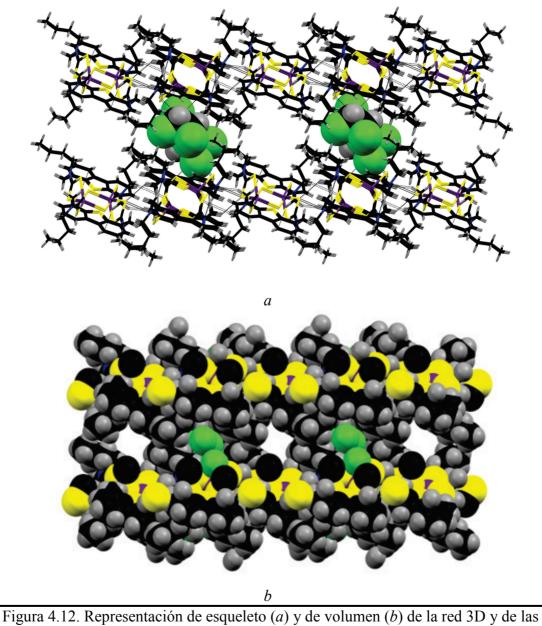


Figura 4.12. Representación de esqueleto (a) y de volumen (b) de la red 3D y de las cavidades donde se alojan las moléculas de TCE.

144

¹⁴⁸ Jonathan W. Steed, Jerry L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*. Wiley&Sons, West Sussex, UK, **2009**.

4.4 Conclusiones

Este capítulo informa el diseño y síntesis de un nuevo ligante bis—ditiocarbamato basado en la molécula de dibenzotiofeno. Este ligante se autoensambla eficientemente con los átomos de mercurio(II) para generar el macrociclo dinuclear **23g**, el cual persiste en solución como especie simétrica conforme a lo revelado por los análisis de RMN.

En estado sólido la estructura del metalomacrociclo **23g** exhibe tres heterociclos conectados de manera lineal como resultado de los diferentes modos de coordinación de los fragmentos ditiocarbamato (quelatante y quelatante—puente). Esta pérdida de simetría condujo a la formación de un heterociclo central de ocho miembros cuya formación induce la presencia de contactos intramoleculares S···Hg y Hg···Hg.

Es de particular interés la interacción anfitrión-huésped de 23g con moléculas de TCE mediante interacciones no covalentes débiles y el empaquetamiento cristalino de 23g. Este es el resultado de la participación de interacciones débiles y de sintones supramoleculares definidos basados en contactos intermoleculares de tipo $\pi^{...}\pi$ de apilamiento, Cl···Cl y C-H··· π (quelato). Estos contactos son los responsables de la agregación supramolecular de los metalomacrociclos 23g en un motivo estructural 3D que exhibe cavidades igualmente consecuencia de la participación de moléculas huésped de TCE que residen en dichas cavidades.

Este estudio resalta la habilidad del ditiocarbamato **g** para ensamblarse asegurando la preferencia direccional de los centros de mercurio(II) para formar macrociclos sobre la formación de cadenas poliméricas. Asimismo, el estudio de las interacciones intermoleculares abre nuevas posibilidades sintéticas que podrían ser de interés desde la perspectiva de la ingeniería de cristales.

4.5 Parte experimental

El trabajo descrito en este capítulo fue desarrollado en *el Department of Chemistry and Materials Science Institute, University of Oregon, Eugene, Oregon 97403–1253, EUA*, bajo la dirección del Prof. Darren W. Johnson.

4.5.1 Materiales y generalidades

Las materias de partida dibenzotiofeno, TMEDA y Na[BH₄] fueron adquiridas de Aldrich. Los reactivos DMF anhidra así como n-BuLi fueron adquiridos de ACROS Organics y la n-butilamina fue adquirida de TCI America. Todos los materiales de partida se usaron grado analítico y sin purificaciones extra. Los disolventes fueron secados por métodos estándar y destilados antes de su uso. La solución de n-BuLi en hexanos fue previamente titulada para determinar su concentración molar 149 .

Los espectros de RMN fueron determinados en espectrómetros Varian INOVA 300, 500 y 600, y referenciados a estándares de TMS ($\delta^1 H = 0$ y $\delta^{13} C = 0$) y reportados en unidades de desplazamiento químico (ppm). Todos los espectros fueron registrados en disolventes deuterados adquiridos de Cambridge Isotopes. Los experimentos de difusión fueron obtenidos en un instrumento Varian Inova 600 MHz. Los espectros de $^1 H$ -DOSY se obtuvieron usando la secuencia "Gradient Stimulated Echo with Spin–Lock and Convection Compensation" (DgsteSL–cc) a 25°C con 200 ms de difusión retardada (*diffusion delay*) y 8 corridas. Las concentraciones de las muestras fueron de 15mM con el fin de reducir los cambios de viscosidad y las interacciones intermoleculares. El cálculo de los radios hidrodinámicos para **23g** y **g** fue hecho en CD₂Cl₂ y D₂O respectivamente, usando los valores de viscosidad de η CD₂Cl₂ = 4.17×10⁻⁴ kg m⁻¹ s⁻¹, 298 K y η D₂O = 8.91×10⁻⁴ kg m⁻¹ s⁻¹, 298°K. *Atención: ¡Los compuestos de mercurio deben ser manejados con extrema precaución debido a su alta toxicidad!*. A esto se deben las cantidades de precursores empleados.

146

¹⁴⁹ Lin H.S, Paquette L.A., Synth. Commun., 1994, 24, 2503.

Las difracciones fueron colectadas a 173(2) K en un difractómetro Bruker Apex CCD usando radiación Mo–K α radiación λ = 0.71073 Å. Se usó una corrección por absorción aplicada por SADABS¹⁵⁰. La estructura fue resuelta por métodos directos y técnicas de Fourier, y refinada contra F² usando mínimos cuadrados. Los átomos no hidrógenoides fueron refinados anisotrópicamente con parámetros térmicos y los átomos de hidrógeno fueron refinados en posiciones calculadas en un modelo rígido. Todos los cálculos se realizaron usando el paquete de software Bruker Shelxtl 6.10¹⁵¹. Los datos cristalográficos del experimento se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Datos de la colección y parámetros de refinamiento para 23g.

Tabla 4.3. Datos de la colección y parametros de refinamiento para 23g.			
	$23g\cdot C_2H_2Cl_4$		
Fórmula empírica	$C_{52}H_{60}Cl_8N_4S_{10}Hg_2$		
M [g/mol]	1746.42		
Temperatura (K)	173(2)		
Sistema cristalino	Triclínico		
Grupo espacial	P–1		
a(A)	13.637(2)		
b(Å)	14.171(2)		
c(Å)	17.781(3)		
α (°)	91.749(3)		
β (°)	93.012(2)		
γ (°)	111.296(2)		
$V(\mathring{A}^3)$	3192.8(8)		
Z	2		
Coeficiente de absorción (mm ⁻¹)	5.504		
F (000)	1712		
Intervalo θ para colección de datos (°)	1.15-27.00		
Reflexiones colectadas	35775		
Reflexiones únicas	13810		
Completitud a 2θ	99.0		
Datos/restricciones/parámetros	13810/8/625		
Bondad de ajuste en F ²	0.993		
Índices finales R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0497$; $wR_2=0.1074$		
Índices R para todos los datos	$R_1=0.0752$; $wR_2=0.1165$		
Máximo y mínimo de densidad elect.(e Å ⁻³)	2.452 y -1.438		

¹⁵⁰ Sheldrick, G. M. Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program; Bruker AXS: Madison, WI, **1998**.

¹⁵¹ SHELXTL-6.10 Program for Structure Solution, Refinement and 391 Presentation; Bruker AXS Inc.: Madison, WI.

4.5.2 Síntesis de los intermediarios para la obtención del ligante g y del macrociclo 23g

$4.5.2.1 [C_{12}H_6S(CHO)_2] (g_CHO)$

Dibenzotiofeno (5.0 g, 27.1 mmol) y TMEDA (11.7 mL, 78.7 mmol) fueron disueltos en hexanos (80 mL) y enfriados a -10 °C por 30 min a lo que después fueron agregados 28.2 mL (70.5 mmol) de n–BuLi gota a gota bajo flujo de nitrógeno. Tras un periodo de agitación de 18 h, la mezcla fue enfriada a -10°C y DMF anhidra (21.0 mL, 271.4 mmol) fue adicionada; la solución fue agitada a temperatura ambiente por 8 h más. Finalmente la reacción fue detenida por la adición de hielo y una solución 2M de ácido clorhídrico hasta pH ácido, esto resultó en una suspensión amarilla. El sólido obtenido se filtró a vacío y se recristalizó de etanol para dar el correspondiente di–aldehído como un sólido ligeramente amarillo. Rendimiento: 78 % (5.1 g). 1 H RMN (600 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 10.34 (s, 2H, H7, CH), 8.49 (d, 2H, H2, 3 J_{H2-H3} = 6.64 Hz, CH), 8.06 (d, 2H, H4, 3 J_{H4-H3} = 5.64 Hz, CH), 7.73 (dd, 2H, H3, 3 J_{H3-H2} = 6.70, 3 J_{H3-H4} = 5.80 Hz, CH). 13 C (1 H} RMN (600 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 191.0 (C5), 140.5 (C4a), 135.4 (C1a), 133.3 (C4), 131.1 (C1), 126.8 (C3), 124.8 (C2).

$4.5.2.2 [C_{12}H_6S\{CH_2(n-BuNH)\}_2] (g_NH)$

El di–aldehído **g_CHO** (1g, 4.16 mmol) y n–butilamina (0.86 mL, 8.74 mmol) se hicieron reaccionar en reflujo de tolueno por 6 h. Tras el periodo de reflujo el disolvente fue evaporado a vacío para dar un aceite amarillo brillante el cual fue lavado con hexanos y tratado con Na[BH₄] (0.94 g, 24.97 mmol) bajo atmósfera de nitrógeno y en mezcla THF:MeOH (50:50). Después de 4h en agitación, la reacción se hidrolizó con agua en un baño de hielo y se extrajo con 4 porciones de 25 mL de CH₂Cl₂, las fases orgánicas combinadas y evaporadas llevaron a la obtención de la diamina **g_NH** como un aceite amarillo pálido. Rendimiento: 89% (1.31 g). 1 H RMN (300 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 8.05 (dd, 2H, H3, CH), 7.44–7.41 (m, 4H, H2, H4, CH), 4.11 (s, 4H, H7, CH₂), 2.70 (t, 4H, H8, 3 J_{H8-H9} = 7.01 Hz, CH₂), 1.55 (q, 4H, H9, 3 J_{H9-H8} = 6.68 Hz, CH₂), 1.39 (sex, 4H, H10, 3 $J_{H10-H9, H11}$ = 7.01 Hz, CH₂), 0.93 (t, 6H, H11, 3 $J_{H11-H10}$ = 6.90 Hz, CH₃). 13 C{ 1 H} RMN

(600 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 138.5 (C6), 136.1 (C1), 134.7 (C5), 125.8 (C2), 124.5 (C4), 120.2 (C3), 53.0 (C7), 49.2 (C8), 32.2 (C9), 20.4 (C10), 14.0 (C11).

$4.5.2.3 \ [C_{12}H_6S\{CH_2(n-BuNCS_2K)\}_2] \ (g)$

Disulfuro de carbono (0.51 mL, 8.46 mmol), hidróxido de potasio (480 mg, 8.46 mmol) y la diamina **g_NH** fueron mezcladas bajo atmósfera de nitrógeno en THF anhidro a 0°C. Se permitió que la solución alcanzara la temperatura ambiente y se agitó por 8 h más. Tras este periodo, la solución se evaporó y el sólido resultante se lavó abundantemente con diclorometano para así obtener el bis–ditiocarbamato **g** como un sólido beige. Rendimiento: 91 % (1.49 g). 1 H RMN (600 MHz, D₂O, 25 °C): δ = 7.55 (d, 2H, H2, 3 J_{H2-H3} = 7.10 Hz, CH), 7.17 (dd, 2H, H3, 3 J_{H3-H2,H4} = 7.01 Hz, CH), 7.12 (d, 2H, H4, 3 J_{H4-H3} = 6.89 Hz, CH), 5.42 (s, 4H, H7, CH₂), 3.82 (t, 4H, H8, CH₂), 1.54 (qu, 4H, H9, CH₂), 1.00 (sex, 4H, H10, CH₂), 0.64 (t, 6H, H11, 3 J_{H11-H10} = 6.82 Hz, CH₃). 13 C{ 1 H} RMN (600 MHz, D₂O, 25 °C): δ = 213.3 (C12), 138.9 (C6), 138.1 (C1), 133.4 (C5), 127.6 (C2), 126.8 (C3), 122.9 (C4), 58.3 (C7), 56.7 (C8), 30.8 (C9), 22.1 (C10), 15.7 (C11).

$4.5.2.4 [Hg(C_{12}H_6S\{CH_2(n-BuNCS_2)\}_2)]_2 (23g)$

A una solución del bis-ditiocarbamato **g** (50 mg, 0.085 mmol) en 10 mL de metanol anhidro se le agregó cloruro de mercurio(II) (21 mg, 0.078 mmol) previamente disuelto en 5 mL de metanol anhidro bajo atmósfera de nitrógeno y vía cánula; el matraz con el ligante **g** se encontraba previamente colocado en un equipo sonicador. Tras la adición del cloruro de mercurio(II), a la mezcla se le aplicó radiación ultrasónica por 15 min y se agitó durante toda la noche a temperatura ambiente. La mezcla se evaporó a vacío y el sólido resultante se extrajo con tres porciones de 10 mL de diclorometano. De la nueva suspensión se separaron los sólidos insolubles (cloruro de potasio y posible material polimérico) y la solución orgánica final se evaporó a vacío para así obtener el compuesto **23g** como un sólido amarillo. Rendimiento: 68% (41 mg). ¹H RMN (500 MHz, TCE–d₂, 25 °C): δ = 8.22 (d, 4H, H2, ${}^{3}J_{H2-H3}$ = 7.9 Hz, CH), 7.54 (dd, 4H, H3, ${}^{3}J_{H3-H2}$ = 7.68, ${}^{3}J_{H3-H4}$ = 7.20 Hz, CH),

7.42 (d, 4H, H4, ${}^{3}J_{\text{H4-H3}}$ = 7.20 Hz, CH), 5.60 (s, 8H, H7, CH₂), 3.67 (s, 8H, H8, CH₂), 1.66 (qu, 8H, H9, CH₂), 1.22 (sex, 8H, H10, ${}^{3}J_{\text{H10-H11}}$ = 7.35 Hz, CH₂), 0.83 (t, 12H, H11, ${}^{3}J_{\text{H11-H10}}$ = 7.32 Hz, CH₃). ${}^{13}\text{C}\{{}^{1}\text{H}\}$ RMN (500 MHz, TCE-d₂, 25 °C): δ = 205.13 (C12), 137.6 (C6), 135.1 (C1), 128.4 (C5), 126.9 (C2), 123.8 (C3), 120.8 (C4), 58.4 (C7), 52.3 (C8), 27.2 (C9), 18.9 (C10), 12.6 (C11).