



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Área Académica de Química

*Síntesis y caracterización estructural de complejos
organometálicos de estaño(IV) conteniendo un
ligante S,N,N donador tipo base de Schiff*

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO

Presenta:

Felipe de Jesús Samperio Gómez

Director de Tesis

Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez

Codirector de Tesis

M. en C. Jesús Alberto Álvarez Hernández



Mineral de la Reforma, Hgo., a 8 de febrero de 2019

Número de control: ICBI-D/102/2019
Asunto: Autorización de impresión.

M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

Por este medio le comunico que el Jurado asignado al Pasante de Licenciatura en Química **Felipe de Jesús Samperio Gómez**, quien presenta el trabajo de titulación **“Síntesis y caracterización estructural de complejos organometálicos de estaño(IV) conteniendo un ligante S,N,N donador tipo base de Schiff”** después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación firman de conformidad los integrantes del Jurado:

- PRESIDENTE: Dr. Carlos Andrés Galán Vidal
- PRIMER VOCAL: Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez
- SEGUNDO VOCAL: Dr. J. Jesús Martín Torres Valencia
- TERCER VOCAL: Dra. Verónica Salazar Pereda
- SECRETARIO: Dra. Noemí Andrade López
- PRIMER SUPLENTE: Dra. Susana Rojas Lima
- SEGUNDO SUPLENTE: Dr. Julián Cruz Borbolla

Sin otro particular, reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

Dr. Óscar Rodolfo Spáñez Castillo
 Director del ICBI

ORSC/SEPC



Dedicatoria.

*A mi madre, porque todo lo bueno que se y
que soy se lo debo a ella.*

*Donde sea que este, se que ella sabe
que este trabajo fue por ella.*

Agradecimientos.

A mi hermano por todo el apoyo y comprensión que me ha dado. Porque sé que pase lo que pase el siempre va a estar ahí. El mejor compañero y maestro, de principio a fin.

A mis amigos, esos que se cuentan con los dedos de las manos. Porque son lo mejor familia que la vida te puede dar para afrontar las adversidades que se presentan en el camino. Gracias por todo su apoyo, risas, consejos y buenos momentos.

A mis dos personas favoritas, la primera, el mejor amigo que la vida me presento, por que sin importar la distancia o el tiempo se que siempre contare con él para solucionar cualquier problema y reírnos de eso. Y la segunda, esa persona que llego en el momento indicado para enseñarme que por mas roto que estemos se puede seguir amando.

A mis profesores, por que todo el conocimiento que me dieron que será la fuente de todo aquello que me hará crecer en la vida.

Al doctor José Guadalupe que siempre confió y me dio el apoyo para que este trabajo se culminara.

A mis compañeros de laboratorio 8: Chuchin, Fernando, Raúl y el colado de Miguel, por todos esos buenos momentos que hicieron grato mi estancia en el laboratorio, pero sobre todo por el todo el conocimiento y apoyo que me dieron para que pudiera hacer este trabajo.

ÍNDICE.

1.0 GENERALIDADES.....	1
1.1 IMINAS.....	1
1.2 COMPLEJOS DE BASES DE SCHIFF.....	2
1.3 BENZOTIAZOLES.....	4
1.4 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ¹¹⁹ Sn.....	6
1.5. TAUTOMERISMO.....	8
1.5.1. TAUTOMERÍA QUE INVOLUCRA A OXÍGENO.....	9
1.5.2. TAUTOMERÍA QUE INVOLUCRA A NITRÓGENO.....	9
1.5.3. TAUTOMERÍA ANULAR.....	10
1.5.4. TAUTOMERÍA CADENA- ANILLO.....	10
2. ANTECEDENTES.....	13
2.1. COMPORTAMIENTO COORDINANTE DE HIDROBENZOTIAZOLINAS.....	13
2.2 COMPLEJOS DE Sn(IV) CON BASES DE SCHIFF.....	16
3. OBJETIVOS.....	18
3.1 OBJETIVO GENERAL.....	18
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
4. METODOLOGÍA.....	19
4.1 MATERIALES Y REACTIVOS.....	19
4.2 OBTENCIÓN DEL COMPUESTO 2-METIL-(2-PIRIDIN-2-IL)HIDROBENZOTIAZOLINA. (1).....	20
4.3 OBTENCIÓN DE LOS COMPUESTOS [Sn(L)RCl ₂], (R = Bu ^t , 2; Ph, 3).....	21
4.3.1 [Sn(L) ⁿ BuCl ₂] (2).....	22
4.3.2. [Sn(L)PhCl ₂] (3).....	22
4.4. SÍNTESIS DEL COMPUESTO [Sn(C ₆ NH ₂ S)(ⁿ Bu)Cl ₂] (4).....	23
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	25
5.1 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE IR DE COMPUESTOS 1-3.....	26
5.2 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	28
5.2.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN.....	28
5.2.2. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CARBONO 13.....	33
5.2.2. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR BIDIMENSIONAL DE COSY Y HSQC.....	35
5.2.3 RESONANCIA MAGNÉTICA DE ¹¹⁹ Sn.....	43
5.3 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE IR DEL COMPUESTO 4.....	44
5.4 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR PARA EL COMPUESTO 4.....	45
5.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE MONOCRISTAL.....	47
6. CONCLUSIONES.....	56

Lista de Símbolos, abreviaturas y acrónimos.

$\sum r_{cov}$	Suma de los radios covalentes
$\sum r_{vw}$	Suma de los radios de van der Waals
Å	Angstrom (1×10^{-10} m)
COSY	Correlation Spectroscopy (por sus siglas en inglés)
δ	Desplazamiento químico (RMN)
d	Señal doble (RMN)
dd	Señal doble de dobles (RMN)
ddd	Señal doble de dobles de dobles (RMN)
GSP	Grupo de simetría puntual
HSQC	Heteronuclear Spectroscopy Quantum Correlation (por sus siglas en inglés)
Hz	Hertz
IR	Infrarrojo
J	Constante de acoplamiento
m	Múltiple
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy (por sus siglas en inglés)
v	Vibración de tensión
ppm	Partes por millón
p.f.	Punto de fusión
ORTEP	Acrónimo de Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RMN de ^1H	Resonancia Magnética Nuclear de protón
RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	Resonancia Magnética Nuclear de carbono trece desacoplado de protón.
s	Señal simple (RMN)
t	Señal triple (RMN)
t.a.	Temperatura ambiente
TMS	Tetrametilsilano.

Resumen.

En este trabajo de tesis se describe la síntesis y caracterización estructural de dos complejos de estaño(IV). Estos compuestos se obtuvieron a partir de la reacción de halogenuros de organilestaño con un compuesto de tipo hidrobenzotiazolina con propiedades tautoméricas, que compuesto experimentó una reacción de apertura *in situ* para generar un ligante tipo base de Schiff. Se describe también un complejo obtenido como subproducto de una de las síntesis de uno de los complejos de interés. Se presenta el análisis estructural basado en diferentes técnicas espectroscópicas como RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ y espectros bidimensionales como COSY, HSQC y NOESY. Se presentan los resultados del análisis de difracción de rayos X de monocristal. Los estudios de estos resultados muestran que el ligante se coordina de forma abierta y de manera tridentada.

1.

GENERALIDADES.

1.0 GENERALIDADES.

1.1 Iminas.

Los compuestos que poseen en su estructura al grupo funcional $>C=N-$ reciben el nombre genérico de “iminas”. Las iminas *N*-sustituidas por un grupo alquilo o arilo son conocidas como bases de Schiff, en honor a Hugo Schiff quien fue el primero en realizar su síntesis.¹

Las iminas pueden ser preparadas por medio de reacciones de condensación entre una amina primaria y una cetona o aldehído, con la formación de una molécula de agua como subproducto (Figura 1.1).² A las primeras se les llama cetiminas mientras que a las segundas se les conoce como aldiminas. Esta reacción es reversible, por lo que en presencia de agua la formación de la imina es desfavorecida. Para favorecer su formación, se utilizan agentes desecantes como sulfato de sodio, malla molecular o la eliminación de agua mediante la formación de un azeótropo.

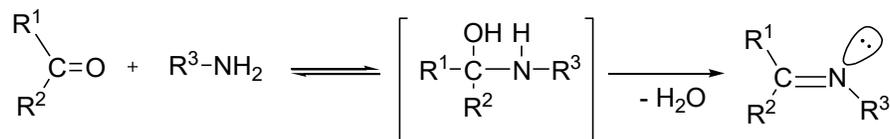


Figura 1.1. Síntesis general de iminas

Una característica de las iminas es que pueden actuar como bases de Lewis, en donde el átomo de nitrógeno tiene la posibilidad de donar su par de electrones con facilidad, formando por ejemplo, enlaces de coordinación hacia centros metálicos. Debido a esto, las iminas han sido utilizadas como ligantes para la formación de complejos de coordinación.³

¹ T. Tidwell, *Angew, Chem. Int. Ed.* (2008), 47, 1016-1020.

² R.W. Layer, *Chem. Rev.* (1963), 63, 489-510.

³ M. Vaqas, S. Chaudhary. M. A. Igbal. M. Harron. *Sci. Int.* (2003), 25, 85-89.

1.2 Complejos de bases de Schiff.

Los ligantes polidentados del tipo base de Schiff desempeñan un papel de gran importancia en la química, 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 la mayoría de los átomos metálicos los hace imprescindibles en la síntesis de compuestos de coordinación.

Existen dos formas para preparar complejos derivados de bases de Schiff:

1. **Vía síntesis y aislamiento de la base de Schiff.** En este método se prepara y purifica la base de Schiff; en seguida se hace reaccionar con un sustrato metálico para llevar a cabo la complejación metálica (Figura 1.2).

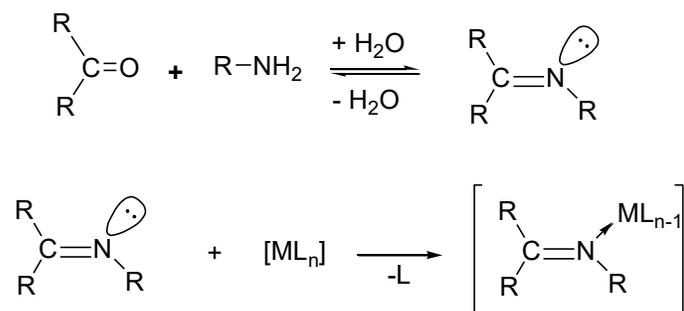
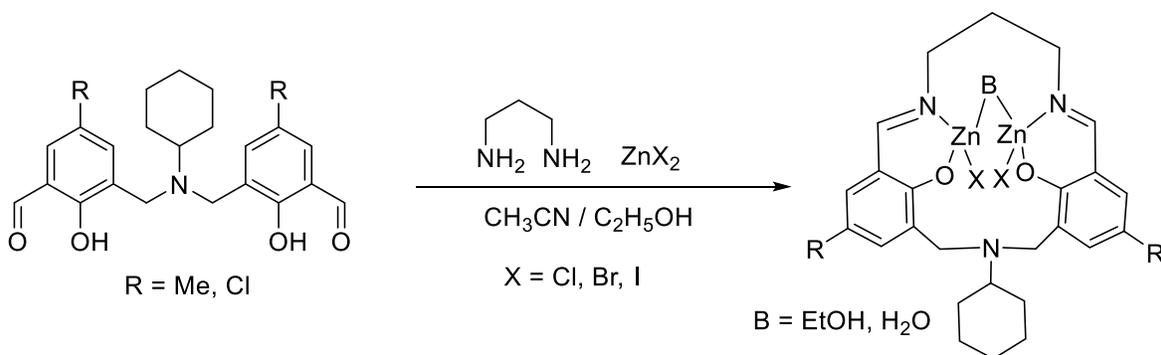


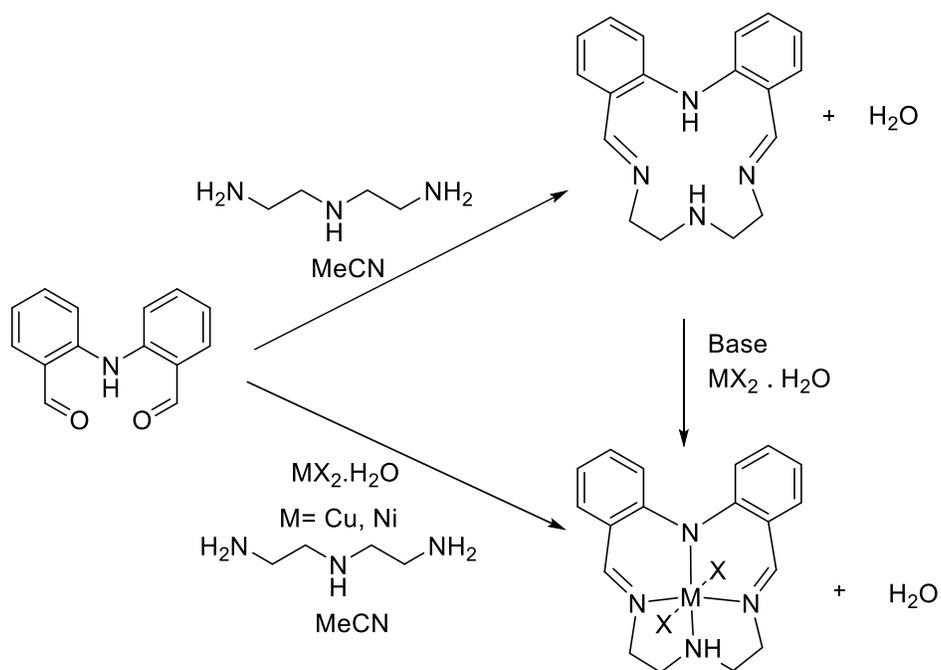
Figura 1.2. Síntesis de iminas directa seguida de complejación metálica

2. **Síntesis in situ.** En este tipo de síntesis, la formación de la base de Schiff se produce en presencia del ion metálico para dar el correspondiente complejo metálico directamente. Este ion metálico actúa como agente auxiliar tipo a horma o agente moldeador. En las figuras de este tipo de reacciones en donde se obtiene una base de Schiff por el efecto de moldeado es el descrito por Chen⁴ esquema 1.1, en el cual se hizo reaccionar un dialdehído con 1,3-diaminopropano en presencia de una sal de zinc. Por otra parte, en el esquema 1.2, podemos observar cómo es posible obtener este tipo de complejos por las dos rutas de síntesis.

⁴ Hui-Qing Chen, K. Zhang, C. Jin, W. Huang. *Dalton Trans.* (2014). 43. 8486-8489.

Esquema 1.1. Síntesis de bases de Schiff *in situ*.

En el siguiente ejemplo se muestran ambos tipos de síntesis⁵:



Esquema 1.2. Síntesis de complejos de Schiff mediante la obtención de ligante seguida de complejación y síntesis *in situ*.

⁵ R. Sanyal, Scott. A. Cameron, S. Broker. *Dalton Trans.* (2011), 40, 12277-12287.

1.3 Benzotiazoles.

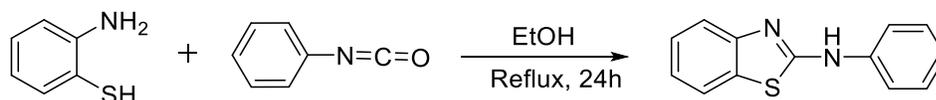
Los benzotiazoles son compuestos bicíclicos que en su estructura contienen dos anillos fusionados: un anillo bencénico y el otro derivado de un tiazol. En estos compuestos existe la posibilidad de realizar sustituciones en el átomo de carbono C2. Así, cuando se adicionan sustituyentes al enlace doble C=N se obtienen a los hidrobenzotiazoles; por otra parte, si se mantiene la insaturación en el C2 se obtienen los benzotiazoles (Figura 1.3).



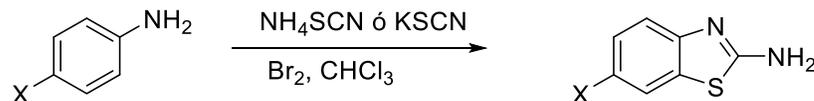
Figura 1.3. Benzotiazoles y derivados.

Existen diversos métodos para sintetizar compuestos del tipo hidrobenzotiazólicos y benzotiazólicos, tales como⁶:

- i. **Método de Hofmann:** Consiste en la reacción del 2-aminotiofenol con el fenilisocianato, usando etanol como disolvente:



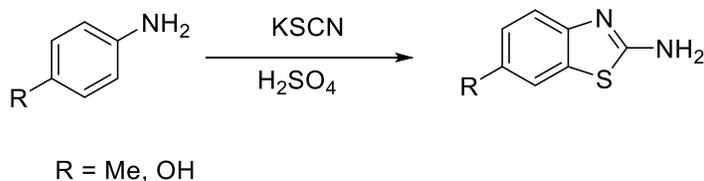
- ii. **Bromación catalizada:** Se hace reaccionar anilina con tiocianato de amonio usando cloroformo como disolvente y bromo molecular, el cual actúa como catalizador.



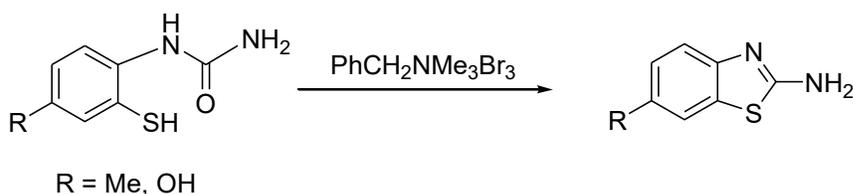
X = F, Cl, Br, Me, OH

⁶ A. Gupta. S. Rawat. *J. Curr. Pharm. Res.* (2010).3, 13-23.

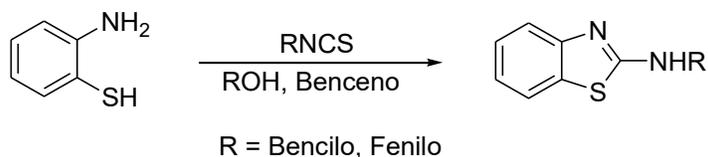
- iii. **Catálisis con ácido sulfúrico.** Los Benzotiazoles 2-amino sustituidas se pueden obtener a partir de la reacción de anilina p-sustituida con tiocianato de potasio en presencia de ácido sulfúrico que actúa como catalizador.⁶



- iv. **Catálisis por tribromuro de benciltrimetilamonio:** El tribromuro de benciltrimetilamonio ($\text{PhCH}_2\text{NMe}_3\text{Br}_3$), es una fuente electrofílica de bromo molecular para la conversión de ariltioureas sustituidas en 2-aminobenzotiazoles, en condiciones suaves utilizando una gran variedad de disolventes, con buenos rendimientos.⁷



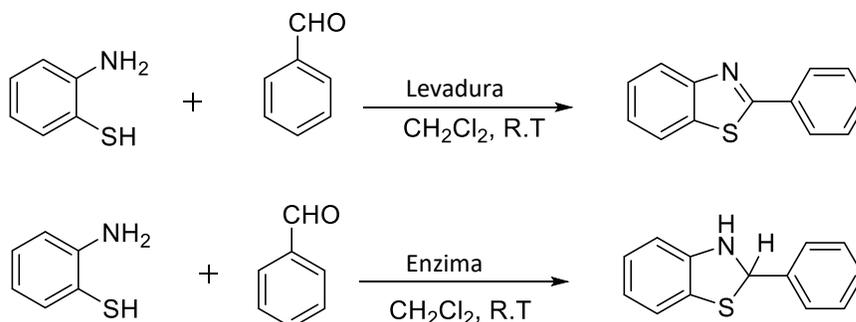
- v. **Catálisis en benceno:** La ciclación del 2-aminotiofenol en presencia de un isotiocianato orgánico permite la formación de 2-aminobenzotiazol como producto principal, usando benceno o etanol como disolvente.⁸



⁷ Alfonso D. Jordan, Chi Luo, A. B. Reitz. *J. Org. Chem.*, 68, (2013), 8693-8696.

⁸ Robert C. Tweit. *Het. Chem.* 7, (1970), 687-688.

- vi. **Catálisis por levadura de pan:** Usando a la levadura de pan es posible obtener una benzotiazolina o un hidrobenzotiazol haciendo reaccionar el 2-aminotiofenol en presencia de benzaldehído a condiciones normales y usando diclorometano como disolvente.⁹



1.4 Resonancia Magnética Nuclear de ¹¹⁹Sn.

El estaño se encuentra entre los elementos que poseen un gran número de isótopos estables en la naturaleza (Figura 1.4). Los isótopos que presenta el átomo de estaño van desde ¹¹²Sn hasta ¹²⁴Sn, siendo el ¹²⁰Sn el más abundante, con un 32.85 %. Entre estos isótopos solo tres poseen un espín igual a ½ y son detectables por RMN (¹¹⁵Sn, ¹¹⁷Sn y ¹¹⁹Sn).¹⁰ El isótopo ¹¹⁹Sn es el más estudiado por RMN al ser más abundante respecto a los demás; el compuesto que se utiliza como referencia para el estudio de otros compuestos de estaño es el tetrametilestaño (SnMe₄).

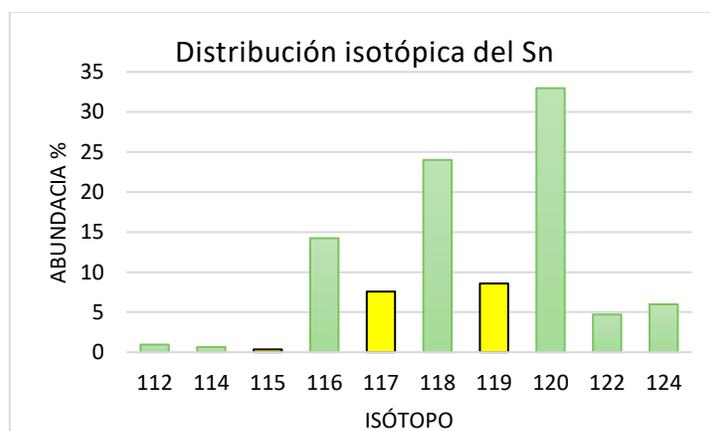


Figura 1.4. Distribución isotópica del estaño y átomos con núcleos con espín ½ (en amarillo).

⁹ Umesh R. Pratap, J. yotirling R. Mali, Dhanaji V. Jawale, Ramrao A. Mane. *Tetrahedron Letters*, 50, (2009), 1352-1354.

¹⁰ B. Wrackmeyer, M. Vosteen, W. Storch. *J. Mol. Struct.*, 602-603, (2002), 177-184.

Este aspecto de la isotopía es de importancia debido a la aparición de señales satélite por el acoplamiento entre los isótopos ^{117}Sn y ^{119}Sn con otros núcleos. Estas señales se presentan debido al acoplamiento del núcleo en estudio en RMN con los núcleos de estaño cercanos a él. La baja intensidad de las señales satelitales en los espectros es debida a la poca abundancia isotópica de los núcleos de estaño.

Como ejemplo de lo anterior se presenta el espectro de ^1H de RMN del tricloro-*n*-butilestano(IV), en donde los hidrógenos del C1 presentan una interacción con el núcleo del átomo de estaño. En este espectro se observa la presencia de señales satélite (Figura 1.5) debido al acoplamiento con el núcleo de ^{119}Sn . El valor de la constante de acoplamiento y la multiplicidad de las señales de ^1H son de gran utilidad para la asignación correcta tanto de los protones más cercanos, así como de los carbonos que están directamente unidos al átomo de estaño.

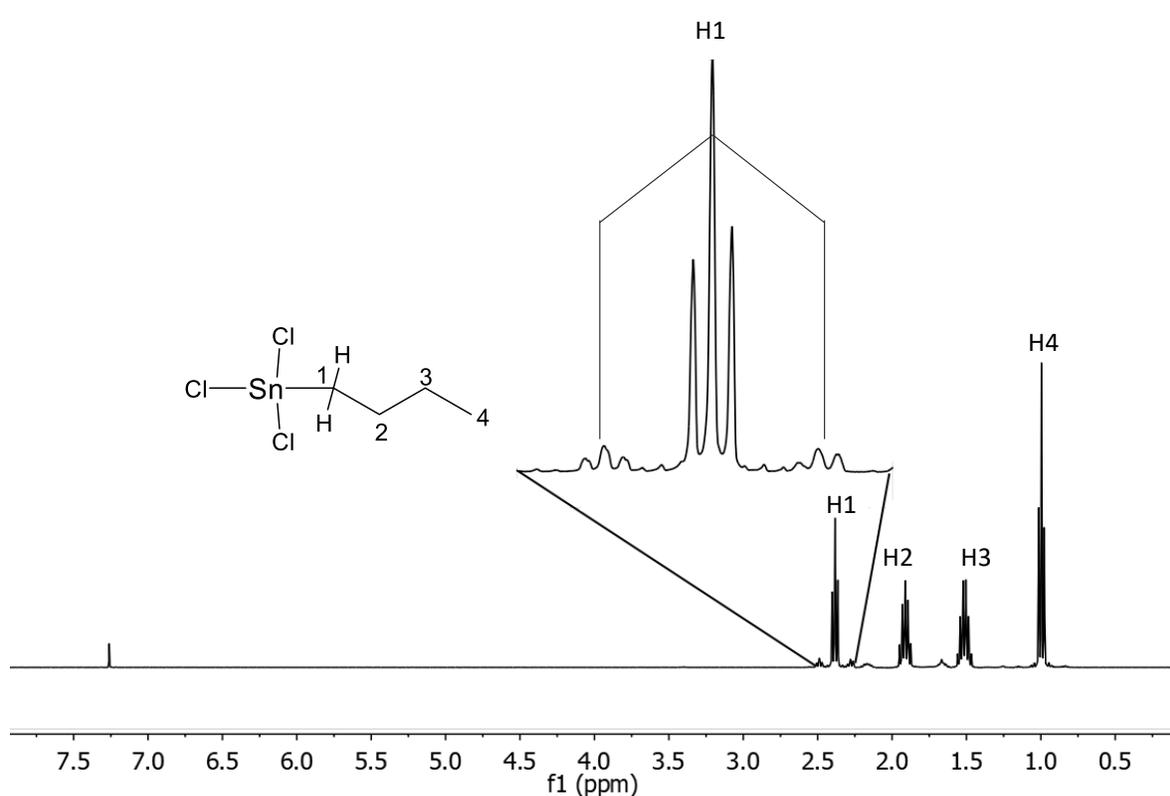


Figura 1.5. Espectro de ^1H de RMN de tricloro-*n*-butilestano(IV)

Otra propiedad importante de la RMN de ^{119}Sn es la dependencia del desplazamiento químico (δ) de ^{119}Sn con el número de coordinación del estaño ^{11, 12}. Así, se ha propuesto que los compuestos de estaño con número de coordinación de cuatro presentan los desplazamientos a frecuencias mayores, que van de 200 ppm a -60 ppm, mientras que los compuestos heptacoordinados tienen desplazamientos a frecuencias menores de -400 ppm. Estos valores proporcionan información sobre el entorno químico y su naturaleza^{13, 14, 15}.

1.5. Tautomerismo.

Los tautómeros son isómeros de compuestos orgánicos que se interconvierten fácilmente por una reacción química llamada tautomerización. Esta reacción consiste en la migración formal de, por ejemplo, un átomo de hidrógeno o protón (tautomerismo prototrópico), acompañada por una modificación de enlaces adyacentes simples y dobles.¹⁶ Esto no aplica solamente para átomos de hidrógeno o protones. Existen diversos tipos de tautomería como son la de enlace valencia, metilotrópicas, metalotrópicas, clorotrópicas, etc.

Para que los isómeros de un compuesto puedan ser considerados tautómeros se deben cumplir dos condiciones en el equilibrio: ¹⁷

- i. La barrera de interconversión energética debe presentar un $\Delta G > 25$ kcal/mol, aunque si presentan un $\Delta G > 40$ kcal/mol no se consideran tautómeros.
- ii. Ambos tautómeros deben coexistir, aunque posean una barrera energética alta.

¹¹ J. Otera. J. Organomet. Chem. 221, (1981), 57-61.

¹² J. Otera. J. Organomet. Chem. 202, (1980), 93-94.

¹³ G. Barbieri, F. Taddei. J. Chem. Society-Phys. Org. 0, (1971), 1903-1906

¹⁴ M. J. Bulman, *Tetrahedron*, 1969, 25, 1433.

¹⁵ A. G. Davies, P. G. Harrison, J. D. Kennedy, T. N. Mitchell, R. J. Puddephat, and W. McFarlane, *J. Chem. Soc. (C)*, 1969-1136.

¹⁶ W. A. Robledo, Tesis Maestría, Fenómenos Tautoméricos en Sistemas Heterocíclicos Aromáticos, Universidad Autónoma de Colombia, Colombia (2015)

¹⁷ J.A. Alvarez-Hernandez, Tesis Lic Química, Estudio del Comportamiento Coordinante de 2-(fenil-2-(piridin-2-il)-3-hidrobentotiazol) hacia Metales del Grupo 10, UAEH, México (2015)

1.5.1. Tautomería que involucra a oxígeno.

Este tipo de tautomerismo es el más común; en él hay intercambio de un protón y un enlace doble. Uno de los ejemplos más conocidos es el equilibrio *ceto-enol* y es conocido como tautomerismo prototrópico.

Los compuestos carbonílicos como las cetonas o aldehídos, al tener hidrógenos *alfa*, se interconvierten con su forma *enol*. Generalmente, este equilibrio se desplaza a la forma *ceto*, aunque puede ser modificado aumentando la acidez del hidrógeno alfa. Los enlaces dobles y los puentes de hidrógeno intramoleculares también favorecen la forma enol.

Figura 1.6.

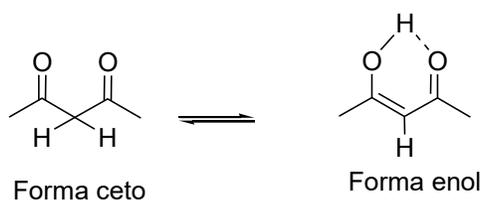


Figura 1.6. Tautomerismo ceto-enol a través de puente de hidrógeno intramolecular.

1.5.2. Tautomería que involucra a nitrógeno.

Esta clase de tautomerismo es similar al prototrópico, solo que se involucran exclusivamente sistemas imina-amina, amida-ácido imínico o lactama-lactima, en los que ocurre un intercambio de protones entre estas especies.¹⁸ Figura 1.7.

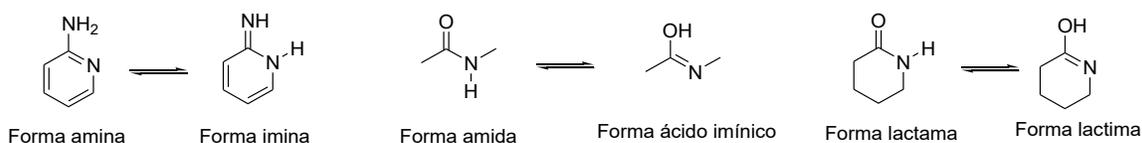


Figura 1.7. Tautomerismo en sistemas imínicos y derivados.¹⁶

¹⁸ O. Martiskainen. Tesis, Tautomerism and fragmentation of biologically active heteroatom (O,N)-containing acyclic and cyclic compounds under electron ionization, University of Turku/Turku, Finland (2005).

1.5.3. Tautomería anular.

Es un tipo de tautomería prototrópica en la que un átomo de hidrógeno cambia de posición dentro de un anillo heterocíclico. Tal es el caso de indazol.¹⁸ Figura 1.8.

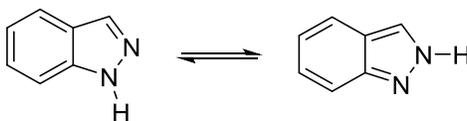


Figura 1.8. Equilibrio tautomérico de indazol.

1.5.4. Tautomería cadena- anillo.

En el tautomerismo de cadena-anillo se produce un cambio estructural entre la forma de cadena abierta y la forma de anillo a través de una transferencia de átomos de hidrógeno. Este tipo de tautomerismo se clasifica en dos tipos:

- i. El primero tipo corresponde a interconversiones en donde un sistema abierto pasa a un sistema de anillo por el reacomodo de electrones, sin la migración de átomos o algún otro grupo.¹⁹ Un ejemplo de esto es la ciclación de la glucosa (Figura 1.9). Como se muestra, la D-glucosa presenta cinco tautómeros, de los cuales cuatro se encuentran en forma de anillo; este tautomerismo fue descubierto por Emil Fischer en 1890.

¹⁹ Raimonds E. Valters. Ring-Chain Tautomerism. Plenum Press, N.Y. (1985), 1-3.

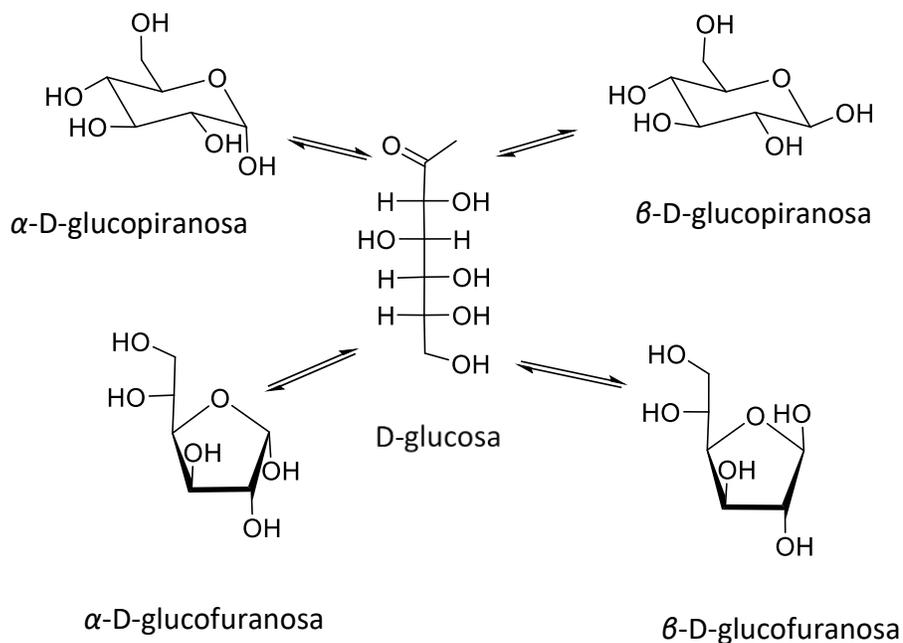


Figura 1.9. Tautomerismo de apertura y cierre de la D-glucosa.

- ii. En el segundo tipo interviene una adición de un grupo funcional a un enlace múltiple polar; en muchas de estas ciclaciones, un enlace de tipo π es transformado a un enlace simple.¹⁹ Un ejemplo de esto es lo que sucede en las hidrobentotiazolinas, tal como lo describe Manhajan²⁰ en la forma de anillo o en su forma abierta (Figura 1.13 arriba). El equilibrio entre la forma abierta o cerrada se da por el ataque nucleofílico del azufre hacia el carbono de la imina, formando la amina correspondiente y el anillo. Diversos análisis por IR y por UV, así como por RMN de ^1H y ^{13}C han demostrado que en solución la forma de anillo de estos compuestos de bentotiazoles es la más estable.²¹ Así mismo, Alvarez²² reporta resultados similares mediante cálculos teóricos de DFT con un funcional de intercambio y de correlación

²⁰ K. Mahajan, M. Swami, R. V. Singh. *J. Coord. Chem.* 35, (2009), 179-185.

²¹ B. Podányi, I. Hermeicz, A. Horváth. *J. Org. Chem.* 51, (1985), 2988-2994.

²² J. Alvarez, N. Andrade, J. G. Alvarado-Rodriguez, J. Vasquez, J. Cruz, V. Jancik. *Polyhedron*, (2017), 135, 169-179.

B3LYP y la base orbital 6-311+G**. En la figura 1.10 se muestra el predominio de la forma de anillo para los hidrobentotiazolinas sustituidos en C2 (Figura 1.10 abajo).

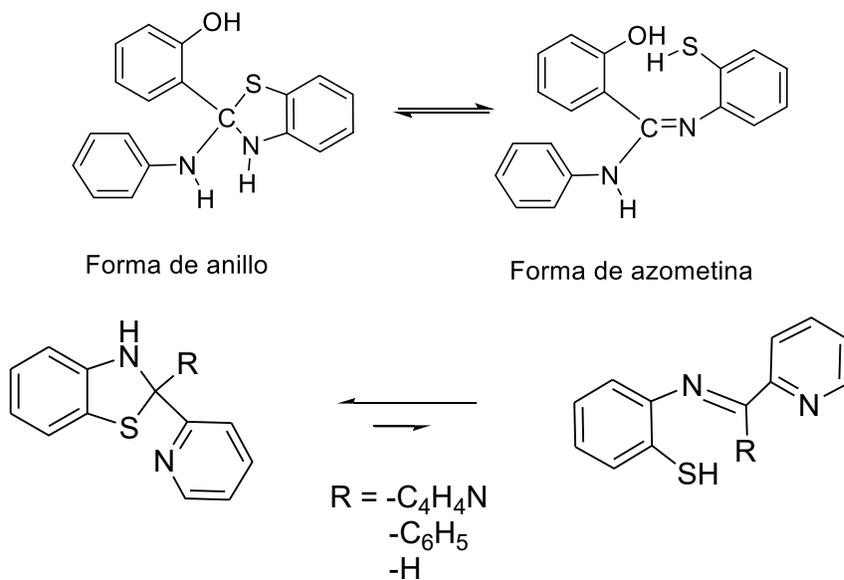


Figura 1.10. Tautomerismo de cadena-anillo en derivados de hidrobentotiazolinas.^{20, 22}

2.

ANTECEDENTES.

2. ANTECEDENTES.

2.1. Comportamiento coordinante de hidrobentotiazolinas

Un gran número de hidrobentotiazolinas se han usado como precursores para la formación de bases de Schiff por la facilidad de la apertura del anillo en presencia de metales. Esto, como ya ha sido descrito, es debido a las propiedades tautoméricas que presentan las hidrobentotiazolinas entre la forma de anillo o cadena (imina). Las hidrobentotiazolinas pueden actuar como agentes de moldeado metálico,²³ favoreciendo la apertura del anillo. Aunque la mayoría de las veces las hidrobentotiazolinas forman los complejos de ahormado favoreciendo la formación de bases de Schiff, esto no siempre ocurre.

Rajendra²⁴ reporta que realizó la síntesis de un complejo de arsénico con una hidrobentotiazolina que permaneció en su forma cerrada. Figura 2.1.

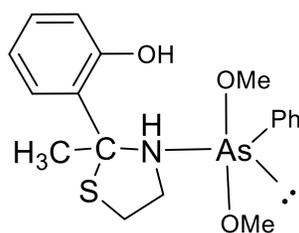


Figura 2.1. Forma cerrada de un complejo de hidrobentotiazólico coordinado hacia As.

De igual forma, Rajendra reportó un análogo del compuesto en donde el hidrobentotiazol actúa como agente de ahormado, formando la base de Schiff.

²³ J. A. Alvarez-Hernandez, Tesis de Maestría, Síntesis y evaluación de la capacidad coordinante de hidrobentotiazoles 2-piridin sustituidos hacia elementos del grupo 10, UAEH, México, 2017.

²⁴ Rajendra K. Sharma, Audhes K. Rai, Y. Singh. Heteroatom Chem. 15, (2004), 92-96.

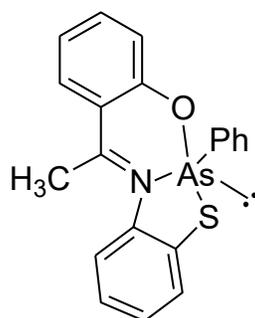


Figura 2.2. Forma en base de Schiff de un complejo de hidrobentotiazolina con As (III).

Otro ejemplo donde se observa este efecto doble de los hidrobentotiazoles es el reportado por Meltz,²⁵ en donde el heterociclo que contiene un metilo en el C2 permaneció cerrado, mientras que el que contiene un hidrógeno se abrió formando la base de Schiff respectiva.

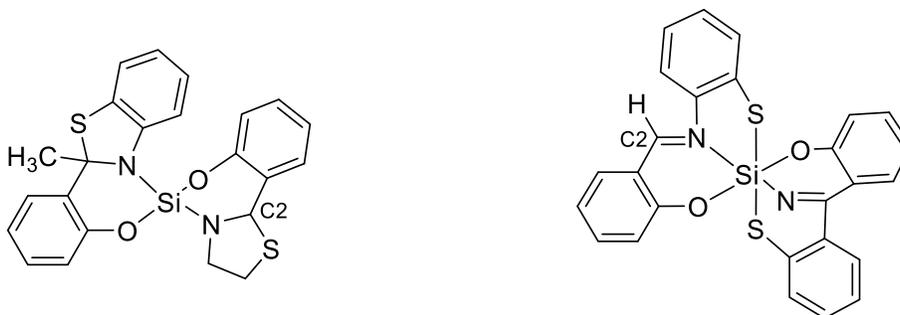


Figura 2.3. Estructuras de complejos de silicio con ligantes hidrobentotiazolicos, mostrando la forma cerrada (izquierda) y abierta (derecha).

En otro caso Mahajan²⁰ reporta la obtención de complejos de Sb(III) y Bi(III) derivados de 2-hidrobentotiazolinas, los cuales permanecieron en su forma cerrada. En ellos solo existe un enlace de coordinación por parte del nitrógeno hacia los metales. Esto se propuso con base en estudios de RMN en donde, después de la complejación, se mantenía la señal correspondiente al enlace N-H; en la espectroscopía vibracional de IR se observó la permanencia de las bandas correspondientes al enlace C-S-C así como la del N-H.

²⁵ S. Meltz, C. Burschka, R. Tecke. Eur. J. Inorg. Chem, 2008, 4433-4439.

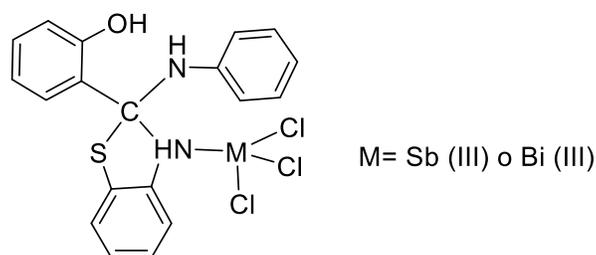
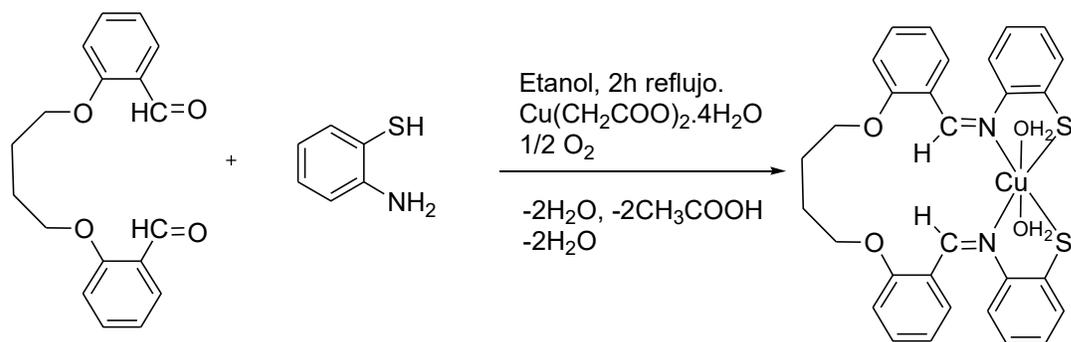


Figura 2.4. Estructura de complejos de Sb y Bi de derivados de hidrobentotiazolinas.

Por otra parte, como se ha mencionado, la obtención de las bases de Schiff correspondientes de las hidrobentotiazolinas se puede hacer mediante reacciones *in situ* utilizando un metal como agente de ahormado. Yilmaz²⁶ y colaboradores reportan la síntesis de un complejo de cobre a partir de la condensación de dos equivalentes de *orto*-aminotiofenol más 1,4-*bis*(2-carboxialdehído-fenoxi)butano y acetato de cobre en una solución de etanol, obteniendo el compuesto mostrado en el esquema 2.1. Como se observa, en el producto formado el grupo amino del *orto*-aminotiofenol reaccionó con el aldehído y, con asistencia del cobre, se genera la imina, mientras el azufre (ahora de tipo tiolato) forma un enlace covalente cobre–azufre.



Esquema 2.1. Síntesis *in situ* de base Schiff por ahormado metálico.

²⁶ I. Yilmaz, H. Temel, H. Alp. Polyhedron. 27. (2008), 152-132.

2.2 Complejos de Sn(IV) con bases de Schiff.

El estaño se ha utilizado ampliamente en combinación con bases de Schiff debido a la fácil coordinación de este átomo con iminas. Un ejemplo de lo anterior son los compuestos reportados por Teo y colaboradores (Figura 2.5), en donde hicieron reaccionar halogenuros de alquilestaño con un ligante derivado de una piridina y 2-aminofenol.²⁷

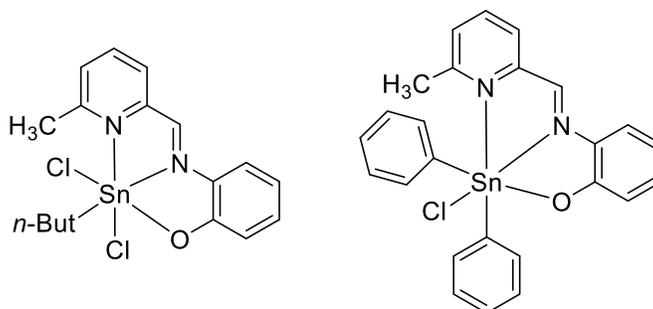
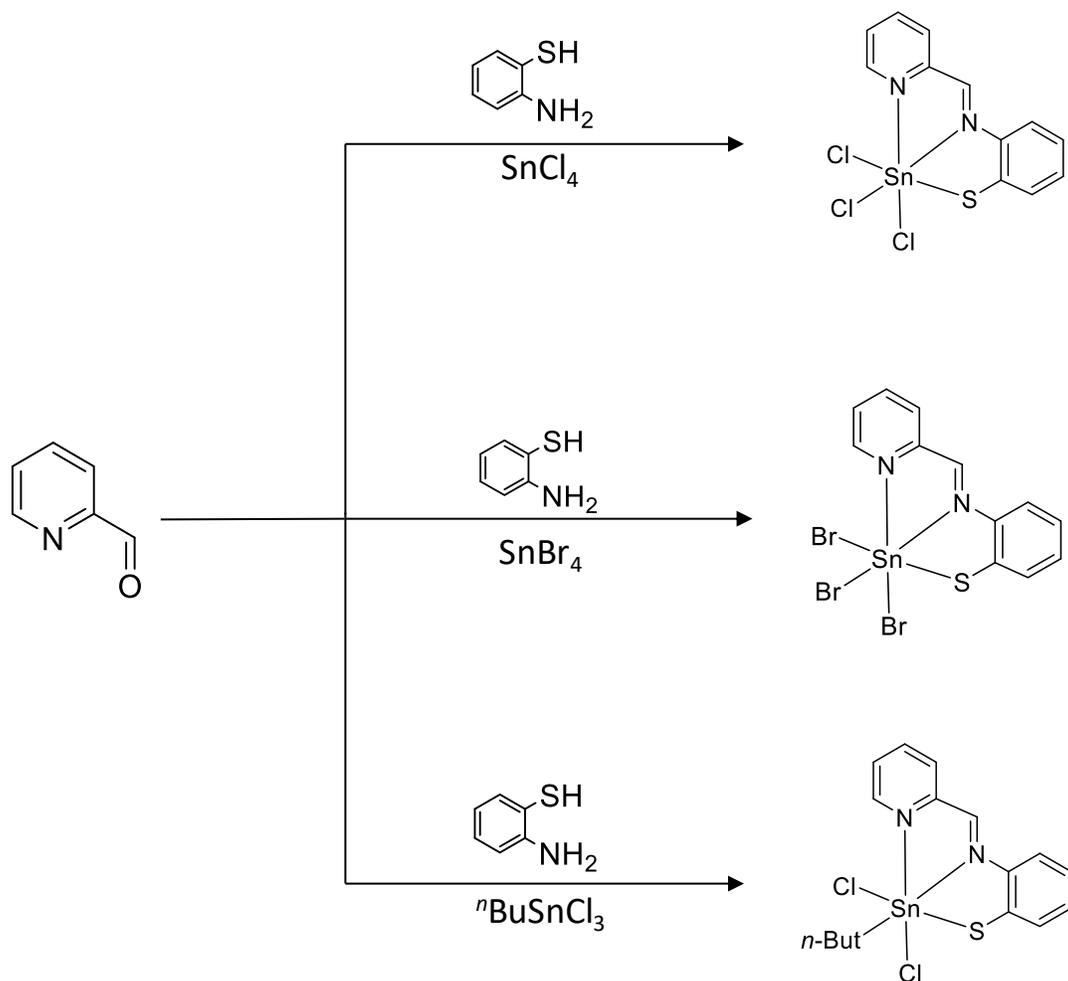


Figura 2.5. Complejos de Sn(IV) con bases de Schiff.

En cuanto a complejos de estaño derivados de hidrobenzotiazolinas, no hay muchos casos reportados; en el caso de Guzmán²⁸ y colaboradores reportan complejos similares a los reportados en este trabajo, en donde ellos no parten de una hidrobenzotiazolina sino de las materias primas para su obtención. Así, mediante una reacción one-pot, en donde se pusieron a reaccionar las materias primas de estaño en combinación con piridincarbaxaldehído más orto-aminotiofenol, se obtuvieron diversos complejos con la estructura de benzotiazolinas en su forma abierta (bases de Schiff). En el esquema 2.2 se muestra la síntesis de estos complejos.

²⁷ Soon-Beng Teo, Hui Seng Teo, Seng-Teong Chang, Liang -Ming Yeow, E.R.T. Tiekink. J. Coord Chem. 2002,49,269.

²⁸ E. Guzmán-Percástegui. Tesis Doctoral. Estudio de la capacidad coordinante de ligantes polidentados nitrogenados y calcógenos hacia Sn(IV), Sb(III) y Hg(II): Un análisis de interacciones intra- e intermoleculares no covalentes. UAEH, México.2012.



Esquema 2.2. Síntesis de complejos de Sn(IV) derivados de bases de Schiff.

3.

OBJETIVOS.

3. OBJETIVOS.

3.1 Objetivo general.

Explorar la reactividad de hidrobenzotiazoles hacia derivados organometálicos de estaño para formar compuestos de coordinación, mediante la reacción entre un ligante con propiedades tautoméricas y compuestos tricloromonoorganilestaño, para analizar los diferentes modos de coordinación.

3.2 Objetivos específicos.

- Sintetizar el compuesto 2-metil-(2-piridin-2-il)hidrobenzotiazolina y caracterizarlo mediante técnicas espectroscópicas como RMN y espectroscopía vibracional.
- Explorar las reacciones entre el compuesto 2-metil-(2-piridin-2-il)hidrobenzotiazolina con derivados de estaño [RSnCl₃].
- Caracterizar los complejos obtenidos mediante técnicas espectroscópicas como RMN, espectroscopía vibracional y difracción de rayos X de monocristal para estudiar los modos de coordinación.

4.

METODOLOGÍA.

4. METODOLOGÍA.

4.1 Materiales y Reactivos.

Todos los reactivos y disolventes utilizados fueron de grado analítico y se usaron sin purificar. Los reactivos *orto*-aminotiofenol, 2-acetilpiridina, [ⁿBuSnCl₃] y [PhSnCl₃] fueron adquiridos en Sigma-Aldrich y usados sin purificación. El compuesto 2-metil-2-(piridin)-hidrobenzotiazol fue sintetizado según la literatura.²³ Los puntos de fusión de los compuestos se determinaron en un equipo Mel-Temp II. Los espectros de IR (4000 – 400 cm⁻¹) fueron obtenidos en un espectrofotómetro Perkin-Elmer System 2000 FT-IR en pastillas de KBr. Los análisis elementales fueron obtenidos en un equipo Perkin-Elmer series II CHNS/O Analyzer 2400. Los análisis de RMN se llevaron en dos equipos distintos; en un equipo Bruker Ascend 400 y en un Varian VNMRS 400 utilizando (CD₃)₂CO-*d*₆. La referencia estándar usada fue TMS. Todos los espectros fueron obtenidos a temperatura ambiente. Las estructuras cristalinas de **1**, **2**, **3**, y **4** fueron determinadas en un difractor CCD Xcalibur modelo Gemini, mientras que los datos fueron procesados, clasificados y promediados con el software CrysAlisPro. La solución inicial fue resuelta con el programa ShelXS²⁹ y refinada en el programa ShelXL³⁰, mientras que el paquete modular usado fue OLEX2³¹

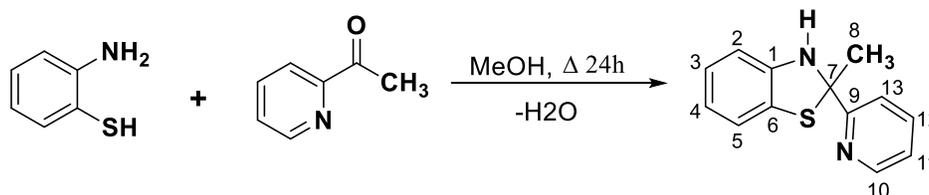
²⁹ SHELXS y G.M. Sheldrick, Acta Cryst. (2008), A64,112.

³⁰ SHELXL y G.M. Sheldrick. Acta Cryst. (2008), A64, 112.

³¹ O.V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K Howard y H. Puschmann, J. Appl. Cryst, (2009). 42, 339.

4.2 Obtención del compuesto 2-metil-(2-piridin-2-il)hidrobenzotiazolina. (1)

El compuesto se sintetizó siguiendo una metodología similar a la reportada en la literatura.²² En este caso, se utilizó 2-aminotiofenol (2.07 g, 16.50 mmol) y 2-acetilpiridina (2.00 g, 16.48 mmol) en una relación 1:1 utilizando metanol (30 mL) como disolvente. Al terminó de la reacción y después de evaporar el disolvente se agregó hexano para hacer un lavado que favorece la solidificación del compuesto. El compuesto se obtuvo en un rendimiento del 93% como un sólido amarillo que se purifica con lavados de etanol frío. Este compuesto es soluble en dimetilsulfóxido, cloroformo, tolueno, acetona, metanol y acetonitrilo.

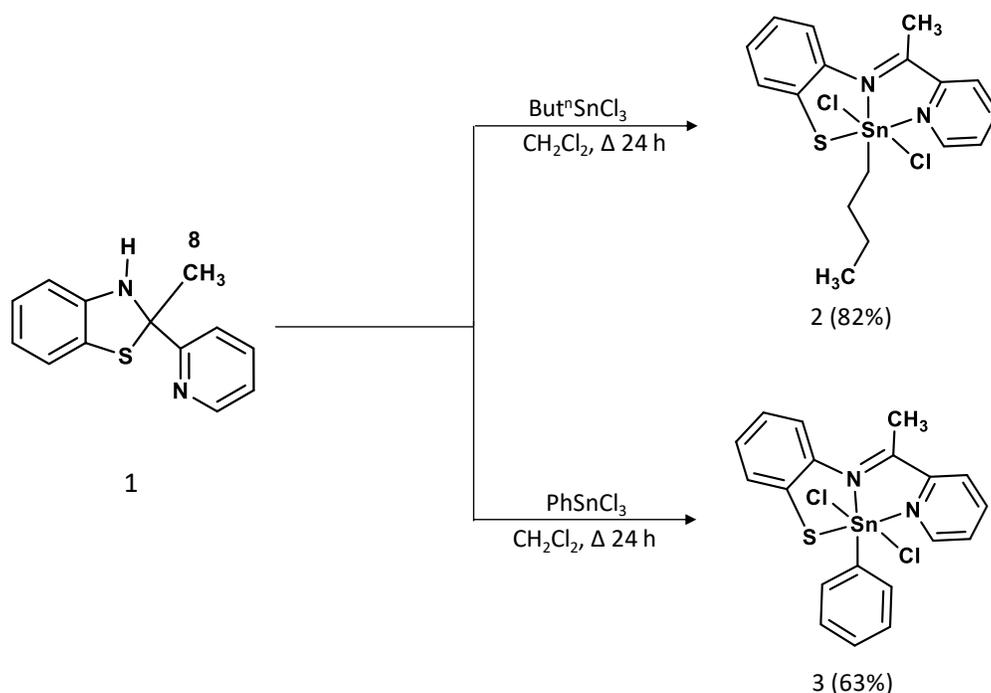


Esquema 4.1 Síntesis de la hidrobenzotiazolina (1).

Análisis elemental calculado para $C_{13}H_{12}N_2S$; C, 68.39; H, 5.3; N, 12.27. Experimental; C, 68.2; H, 5.27; N, 12.1. RMN 1H (400 MHz, $(CD_3)_2CO-d_6$, a t.a; desplazamientos en ppm); δ = 8.51 (ddd, 1H, H10 $^3J_{H10-H11}$ = 4.77, $^4J_{H10-H12}$ = 1.99, $^5J_{H10-H13}$ = 0.92 Hz) δ = 7.79 (dd, 1H, H12 $^3J_{H12-H13}$ = 8.65, $^4J_{H12-H10}$ = 1.99 Hz) δ = 7.77 (dd, 1H, H13 $^3J_{H13-H12}$ = 8.65, $^4J_{H13-H11}$ = 1.70, $^5J_{H13-H10}$ = 0.92 Hz) δ = 7.25 (ddd 1H, H11 $^3J_{H11-12}$ = 8.16, $^3J_{H11-H10}$ = 4.77, $^4J_{H11-H13}$ = 1.70 Hz) δ = 6.96 (d, 1H, H5 $^3J_{H5-H4}$ = 7.54 Hz) δ = 6.90 (ddd, 1H, H4 $^3J_{H4-H3}$ = 7.6, $^3J_{H4-H5}$ = 7.54, $^4J_{H4-H2}$ = 1.05 Hz) δ = 6.76 (dd, 1H, H2 $^3J_{H2-H3}$ = 7.47, $^4J_{H2-H3}$ = 1.05 Hz) δ = 6.66 (ddd 1H, H3 $^3J_{H3-H4}$ = 7.60, $^3J_{H3-H2}$ = 7.47, $^4J_{H3-H5}$ = 1.35 Hz) δ = 6.32 (s, ancha, NH) δ = 2.04 (s, CH₃). RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (100 MHz, $(CD_3)_2CO-d_6$, a t.a); δ = 165.5 (C9), δ = 149.5 (C10), δ = 147.8 (C1), δ = 137.61 (C12), δ = 126.8 (C6), δ = 126.0 (C3), δ = 123.1 (C11), δ = 121.9 (C5), δ = 120.4 (C13) δ = 120.1 (C4), δ = 110.8 (C2), δ = 80.0 (C7), δ = 31.7 (C8). IR (KBr, cm^{-1}): ν = 3000-2980, 3151(N-H), 1586, 1565 (C=N).

4.3 Obtención de los compuestos $[\text{Sn}(\text{L})\text{RCl}_2]$, ($\text{R} = \text{Bu}^t$, **2**; Ph , **3**)

La síntesis general de los compuestos **2** y **3** se realizó de la siguiente manera (Esquema 4.2). En un matraz balón de 100 mL se disolvió el compuesto **1** en 30 mL de CH_2Cl_2 dejándolo en agitación por 5 minutos. Posteriormente, se agregó el tricloruro de organilestaño correspondiente en una relación 1:1 molar respecto a **1**. La reacción se refluxó por 24 horas. Una vez finalizado el reflujo, el disolvente se evaporó a presión reducida, con lo que se obtiene un polvo de color rojo en ambos casos (compuestos **2** y **3**), los cuales fueron lavados con éter etílico y hexano. De los dos compuestos fue posible obtener cristales adecuados para su análisis en difracción de rayos X, mediante la cristalización en un sistema de evaporación lenta de acetona en aproximadamente 48 horas.



Esquema 4.2. Ruta de síntesis para los compuestos **2** y **3**.

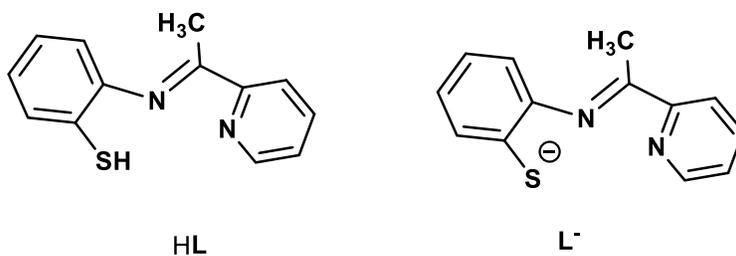


Figura 4.1. Representación del ligante en su forma protonada (HL) y aniónica (L^-).

4.3.1 [Sn(L)ⁿBuCl₂] (2).

Se obtuvo como un polvo rojo. 2-metil(2-piridin-2-il)hidrobenzotiazolina (**1**), 136 mg, 0.60 mmol), [ⁿBuSnCl₃] (10 μL, 0.60 mmol), CH₂Cl₂ (30 mL). Rendimiento 82% (232 mg). P.f. 145 °C. Análisis elemental calculado para C₁₇H₂₀N₂SnCl₂; C, 43.07; H, 4.25; N, 5.91. Experimental: C, 43.31; H, 4.35; N, 5.69. RMN ¹H (400 MHz (CD₃)₂CO-*d*₆, a t.a.; desplazamientos en ppm); δ = 9.05 (ddd, 1H, H10 ³J_{H10-H11} = 5.18, ⁴J_{H10-H12} = 1.44, ⁵J_{H10-H13} = 0.78, ³J_{H10-^{119/117}Sn} = 19.40 Hz) δ = 8.67 (d, 1H, H13 ³J_{H13-H12} = 7.91 Hz) δ = 8.61 (ddd, 1H, H12 ³J_{H12-H13} = 7.91, ³J_{H12-H11} = 7.53, ⁴J_{H12-H10} = 1.44 Hz) δ = 8.15 (ddd, 1H, H11 ³J_{H11-H12} = 7.53, ³J_{H11-H10} = 5.18, ⁴J_{H11-H13} = 1.31 Hz) δ = 7.61 (dd, 1H, H2, ³J_{H2-H3} = 7.17, ⁴J_{H2-H4} = 1.2 Hz) δ = 7.59 (dd, 1H, H5, ³J_{H5-H4} = 7.65, ⁴J_{H5-H3} = 1.41 Hz) δ = 7.30 (ddd, 1H, H4, ³J_{H4-H3} = 8.27, ⁴J_{H4-H5} = 7.65, ⁵J_{H4-H2} = 1.2 Hz) δ = 3.21 (simple CH₃) δ = 2.03 (múltiple 2H, H14) δ = 1.85 (múltiple 2H, H15) δ = 1.51 (séxtuple, 2H, H14, J = 7.36) δ = 0.98 (triple, 3H, H17, J = 7.36). RMN de ¹³C{¹H} (100 MHz, (CD₃)₂CO-*d*₆, a t.a.); δ = 163.3 (C7), δ = 145.4 (C9), δ = 144.4 (C10), δ = 143.1 (C12), δ = 142.3 (C6), δ = 136.9 (C1), δ = 132.5 (C2), δ = 129.8 (C4), δ = 129.1 (C11), δ = 127.3 (C13), δ = 125.0 (C5), δ = 123.3 (C3), δ = 36.1 (C14), δ = 28.7 (C15), δ = 26.4 (C16), δ = 20.1 (C8), δ = 14.1 (C17). RMN de ¹¹⁹Sn{¹H} (149.21 MHz, (CD₃)₂CO-*d*₆, a t.a.): δ = -329.3 ppm IR (KBr, cm⁻¹): ν = 2950, 1588, 1595 (C=N), 1703.

4.3.2. [Sn(L)PhCl₂] (3).

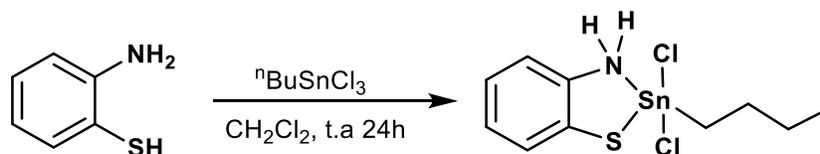
Se obtuvo como un polvo rojo. 2-metil-2-(piridin-2-il)-hidrobenzotiazol (**1**, 227 mg, 0.99 mmol), PhSnCl₃ (16 μL, 0.99 mmol), CH₂Cl₂ (30 ML). Rendimiento 63 % (309 mg). P.f. = 168 °C. Análisis elemental calculado para C₁₉H₁₇N₂SnCl₂; C, 46.19; H, 3.26; N, 5.67. Experimental: C, 45.19, H, 3.23; N, 5.52. RMN ¹H (400 MHz (CD₃)₂CO-*d*₆, a t.a.; desplazamientos en ppm); δ = 8.71 (ddd, 1H, H13 ³J_{H13-H12} = 7.86, ⁴J_{H13-H11} = 1.09, ⁵J_{H13-H10} = 0.78 Hz) δ = 8.60 (ddd, 1H, H12 ³J_{H12-H13} = 7.86, ³J_{H12-H11} = 7.0, ⁴J_{H12-H10} = 1.57 Hz) δ = 8.43 (ddd 1H, H10 ³J_{H10-H11} = 5.20, ⁴J_{H10-H12} = 1.57, ⁵J_{H10-H13} = 0.78 Hz, ³J_{H10-^{119/117}Sn} = 19.19 Hz) δ = 8.33 (múltiple 2H, H15, H19) δ = 8.02 (ddd, 1H, H11 ³J_{H11-H12} = 12, ³J_{H11-H10} = 5.20, ⁴J_{H11-H13} = 0.91 Hz) δ = 7.72 (dd 1H, H2 ³J_{H2-H3} = 8.75, ⁴J_{H2-H4} = 1.30 Hz) δ = 7.59 (dd 1H, H5 ³J_{H5-H4} = 7.24, ⁴J_{H5-H3} = 1.22 Hz) δ = 7.51 (múltiple 3H, H16, H17, H 18) δ = 7.34 (ddd 1H, H4 ³J_{H4-H3} = 8.75, ³J_{H4-H5} = 8.10, ⁴J_{H4-H2} = 1.22 Hz) δ = 7.22 (ddd 1H, H3 ³J_{H3-H4} = 8.75, ³J_{H3-H2} = 7.24, ⁴J_{H3-H5} = 1.30 Hz) δ = 3.28 (s, CH₃). RMN de ¹³C{¹H}

(100 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}-d_6$, a t.a.): $\delta = 162.5$ (C7), $\delta = 162$ (C7), $\delta = 146$ (C14), $\delta = 144.9$ (C9), $\delta = 144.7$ (C10), $\delta = 144.2$ (C12), $\delta = 142.2$ (C6), $\delta = 136.8$ (C16, C17, C18), $\delta = 136.5$ (C1), $\delta = 133.2$ (C5), $\delta = 133.2$ (C15, C19), $\delta = 130.7$ (C4), $\delta = 129.9$ (C11), $\delta = 128.4$ (C13), $\delta = 125.9$ (C2), $\delta = 124.5$ (C3), $\delta = 20.1$ (C8). RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (149.21 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}-d_6$, a t.a.): $\delta = -370.9$ ppm. RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (149.21 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}-d_6$, a t.a.): $\delta = -114.3$ ppm IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3059, 1480, 1590(\text{C}=\text{N})$.

4.4. Síntesis del compuesto $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{NH}_2\text{S})(^n\text{Bu})\text{Cl}_2]$ (**4**).

Este compuesto se obtuvo como un subproducto en uno de los intentos para obtener el compuesto $[\text{Sn}(\text{L})(^n\text{Bu})\text{Cl}_2]$ (**2**), en donde solo se pusieron los reactivos **1** y $[\text{BuSnCl}_3]$ en agitación por 24 horas a temperatura ambiente en diclorometano. El complejo **4** se extrajo en uno de los lavados con éter dietílico cristalizando en el mismo medio. Su síntesis dirigida se realizó de la siguiente manera.

A un matraz balón de 100 mL con 30 mL de CH_2Cl_2 se agregó, en una relación 1:1 molar, 2-aminotiofenol (74.9 mg, 0.60 mol) y $[\text{BuSnCl}_3]$ (10 μL , 0.60 mmol). La reacción se reflujo por 24 horas. Terminado este tiempo, se evaporó el CH_2Cl_2 a presión reducida obteniendo un sólido de color gris con aspecto pastoso, el cual se le lavó con hexano para promover la solidificación como un polvo de color gris. El compuesto se obtuvo con un rendimiento del 72%. Fue posible obtener cristales para su análisis en difracción de rayos X de monocristal.



Esquema 4.3 Síntesis del compuesto (**4**).

Se obtuvo como un polvo de color gris. P.f. =110 °C. Análisis elemental calculado para $C_{10}H_{13}NSCl_2Sn$; C,32.47; H,3.28; N,3.79. Experimental: C,32.64, H,4.14; N, 3.79. RMN 1H (400 MHz ($CDCl_3$, a t.a.); δ = 7.53 (d 1H, H2 J = 7.79), δ = 7.16 (múltiple 3H, H3, H4, H5), δ = 1.93 (simple 2H, H7), δ = 1.73 (triple 2H, H8 J = 6.80), δ = 1.37 (séxtuple 2H, 9H J = 7.26), δ = 0.87 (triple 3H, H10 J = 7.25). RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (100 MHz, ($CDCl_3$, a t.a.); δ = 135.16 (C1), δ = 131.30 (C5, C6), δ = 127.62 (C2), δ = 126.67 (C4), δ = 122.81 (C3).

5.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los resultados de la reacción entre 2-metil-2-(piridin)-hidrobenzotiazolina (**1**) con los derivados monoorganiltricloroestaño(IV) indicaron que no se formaron los compuestos de coordinación en donde se mantuviera intacto el anillo de hidrobenzotiazolina. Esto posiblemente fue debido a las condiciones en que se realizó la reacción (reflujo en diclorometano). Un intento para lograr esa coordinación consideró la reacción a temperatura ambiente entre **1** con *n*-butiltricloroestaño(IV); esta reacción dio lugar a una mezcla de compuestos en donde el principal producto fue el compuesto **4**. Los compuestos obtenidos de las reacciones mostradas en el Esquema 4.2 evidenciaron la apertura del anillo de **1** para dar lugar a un compuesto imínico tipo base de Schiff como el mostrado en el lado izquierdo de la figura 1.13. Esta base de Schiff en su forma protonada es abreviada como HL mientras que su forma aniónica es abreviada como L⁻. Así, se puede considerar al compuesto **1** como un precursor del ligante HL.

En primera instancia, se hace un análisis para los compuestos **1–3** que son de mayor importancia para este trabajo. Se realiza una comparación entre el precursor del ligante HL y los compuestos **2** y **3**. Se detalla la explicación entre la espectroscopía vibracional de IR, así como los espectros de RMN de ¹H, ¹³C y espectros bidimensionales como COSY, HSQC y NOESY. Para el caso de los compuestos **2**, **3** y **4** se hace una comparación de los espectros de RMN de ¹¹⁹Sn donde se ve la diferencia del desplazamiento químico de Sn respecto a su número de coordinación.

En cuanto al compuesto **4** se hace un análisis por separado debido a que fue un subproducto de una reacción probada para obtener al compuesto **2**. Para su preparación dirigida se utilizó 2-aminotiofenol en una relación 1:1 con [ⁿBuSnCl₃]. Para su caracterización se realizaron análisis por espectroscopía vibracional de IR, RMN de ¹H, ¹³C y espectroscopía bidimensional HSQC. De igual manera se logró obtener cristales en dietiléter para su análisis por difracción de rayos X de monocristal.

5.1 Espectroscopía vibracional de IR de compuestos 1-3.

Los compuestos fueron analizados en estado sólido por espectroscopía vibracional de infrarrojo, en pastilla de KBr, para identificar las bandas características de los grupos funcionales de los complejos y compararlas con las del precursor **1**.

Las bandas más importantes en los compuestos se muestran en la tabla 5.1. Se puede observar las frecuencias vibracionales para las bandas de tensión de los grupos funcionales que comparten los compuestos **1–3**. Las bandas C-H para sistemas aromáticos ($3070\text{--}3170\text{ cm}^{-1}$), para alifáticos ($2860\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$), para enlace imínico C=N ($1615\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$) y para enlaces C=C ($1625\text{--}1430\text{ cm}^{-1}$) corresponden con los informados³². Es importante destacar que en los espectros de los complejos no se observa la banda N-H correspondiente al precursor **1**, lo que indicaría la formación de la imina y, con ello, la formación del enlace N-Sn. En cuanto a las banas de para el enlace C=N y C=C en los complejos **2** y **3** aparecen en la misma región por lo que se reportan las mismas frecuencias.

Tabla 5.1 Frecuencias de vibración en cm^{-1} de IR para los compuestos 1–3

compuesto	C-H _{arom}	N-H	C=C	C=N	C-H _{Bu}	CH ₃
1	3000-2980	3151	1595	1586	-	-
2	2950	-	1608	1608	2860	1460
3	3059	-	1590	1590	-	-

³² J. Coates, "Interpretation of Infrared Spectra, a Practical Approach," In: R. A. Meyers, Ed., Encyclopedia of Analytical Chemistry, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000, pp. 10815-10837

En las figuras 5.1, 5.2, 5.3 se muestran los espectros de infrarrojo de los compuestos **1**, **2** y **3**, respectivamente.

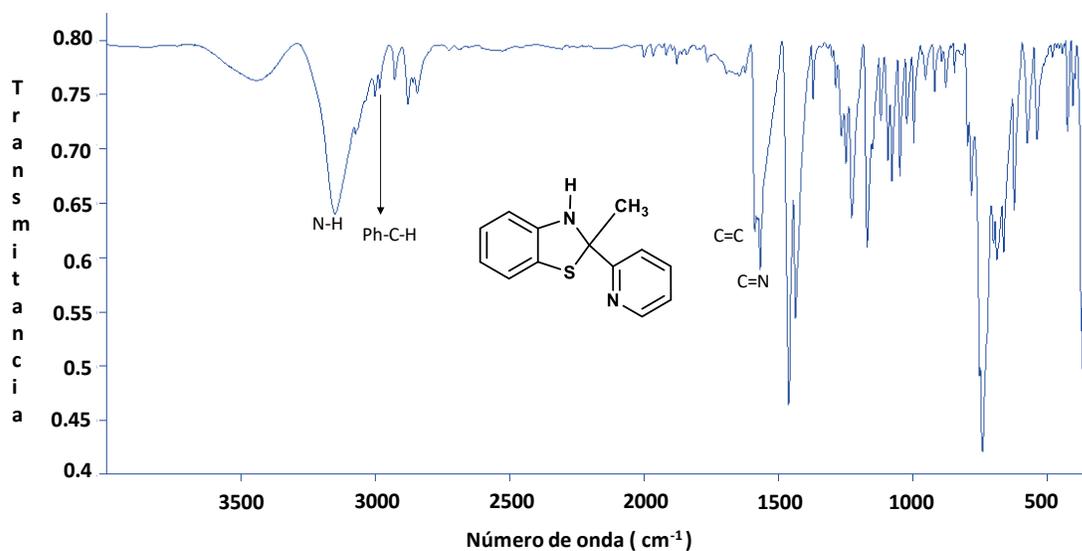


Figura 5.1 Espectro de IR del compuesto **1**.

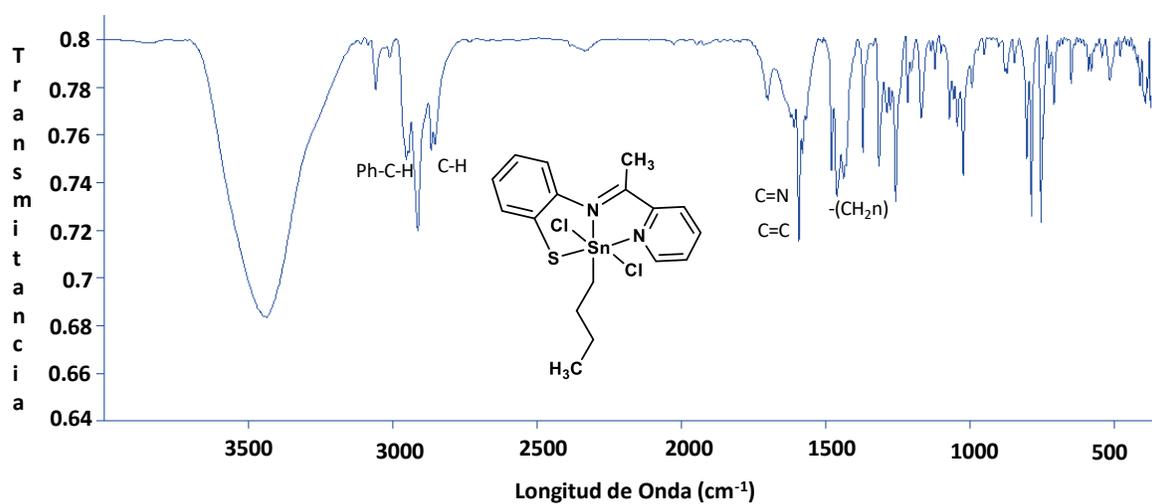


Figura 5.2 Espectro de IR del compuesto **2**.

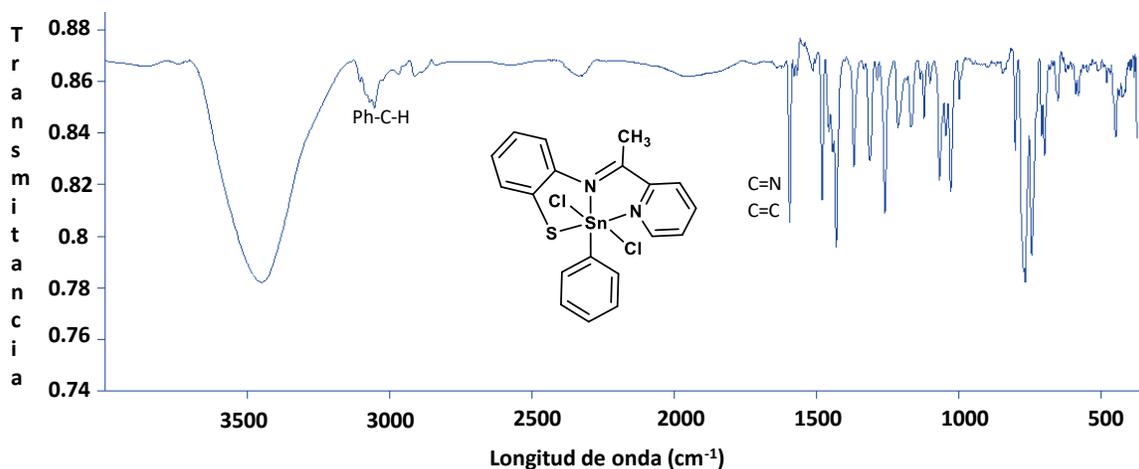


Figura 5.3 Espectro de IR del compuesto **3**.

5.2 Resonancia Magnética Nuclear.

Todos los compuestos se caracterizaron en solución de acetona- d_6 por resonancia magnética de protón, carbono 13 desacoplado de hidrógeno $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y por experimentos bidimensionales de correlación tales como COSY, HSQC y NOESY.

5.2.1 Resonancia magnética nuclear de protón.

En los espectros de ^1H de los compuestos **1**, **2** y **3** se pueden observar ocho señales en la zona de aromáticos asociadas a sistemas tipo ABCD que son pertenecientes a los anillos de la hidrobentotiazolina y piridina, en la tabla 5.2 se muestran los desplazamientos químicos de para estos compuestos. También, se puede observar que las señales de los hidrógenos pertenecientes a la piridina tienen los desplazamientos a frecuencias altas para los tres compuestos. La señal que se toma como referencia para los tres compuestos es la del protón *orto* al nitrógeno de la piridina (H-13), que en los tres compuestos aparece como una señal doble de dobles de dobles (ddd). Cabe mencionar que para los compuestos **1** y **2** dicho protón tiene el desplazamiento a frecuencias mayores con 8.51 y 9.05 ppm, respectivamente.

En el espectro de **1** (figura 5.4) se observa la presencia del protón perteneciente a la amina como una señal ancha en 6.32 ppm la cual sirve como referencia de la conversión de la amina a imina durante la formación de los complejos. En cuanto al protón H-10 se nota que tiene el desplazamiento más alto con 8.51 ppm.

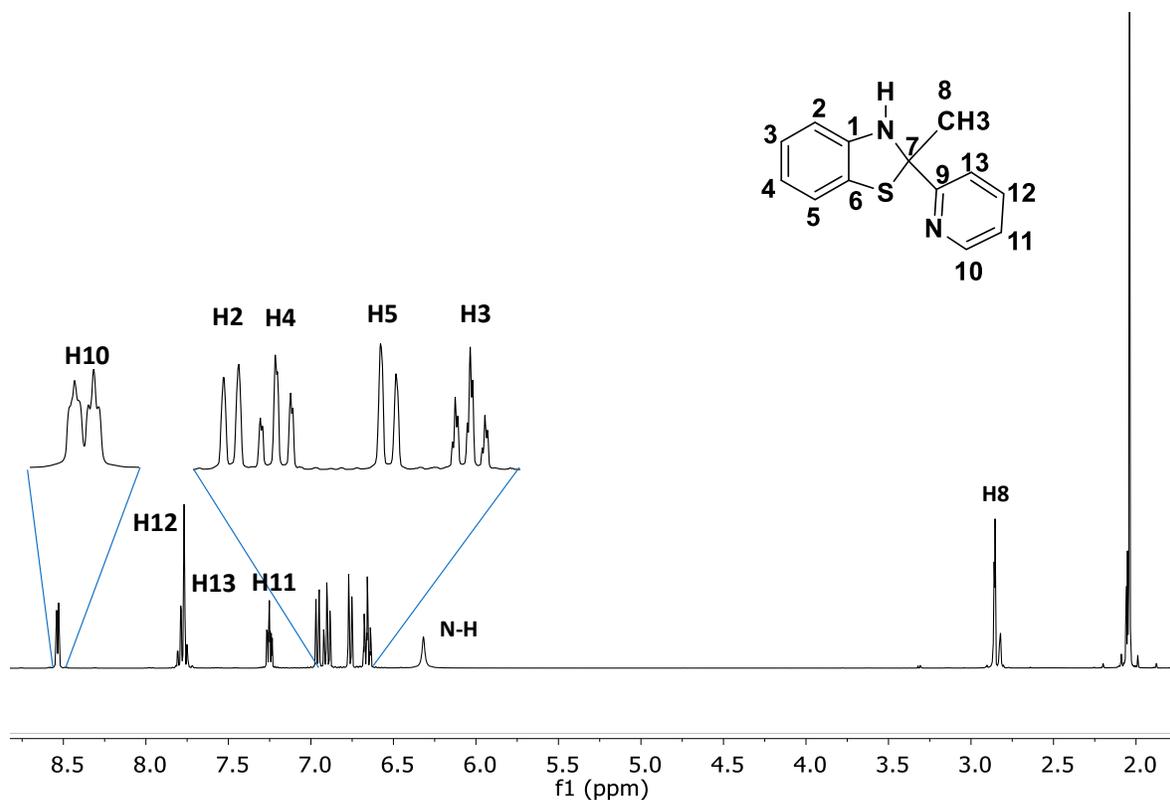


Figura 5.4. Espectro de ^1H (δ en ppm) a 400 MHz del compuesto **1**, en acetona- d_6 a t.a.

El espectro de ^1H de **2** se muestra en la figura 5.5. Al igual que en el compuesto **1**, H-10 se presenta como ddd. En este caso se desplazó a una frecuencia mayor debido a la coordinación con el átomo de estaño, lo que provoca desprotección del anillo; este protón presentó señales satélites debido al acoplamiento con el núcleo de ^{119}Sn con una constante de acoplamiento de 19.4 Hz. De igual forma, se muestran a frecuencias altas las señales de los hidrógenos de los sistemas aromáticos del ligante, conservando las ocho señales de los dos sistemas ABCD. Debido a un traslape con la señal de la acetona deuterada usada como disolvente, las señales satélites de los protones H-14 pertenecientes al grupo butilo no pudieron ser observadas.

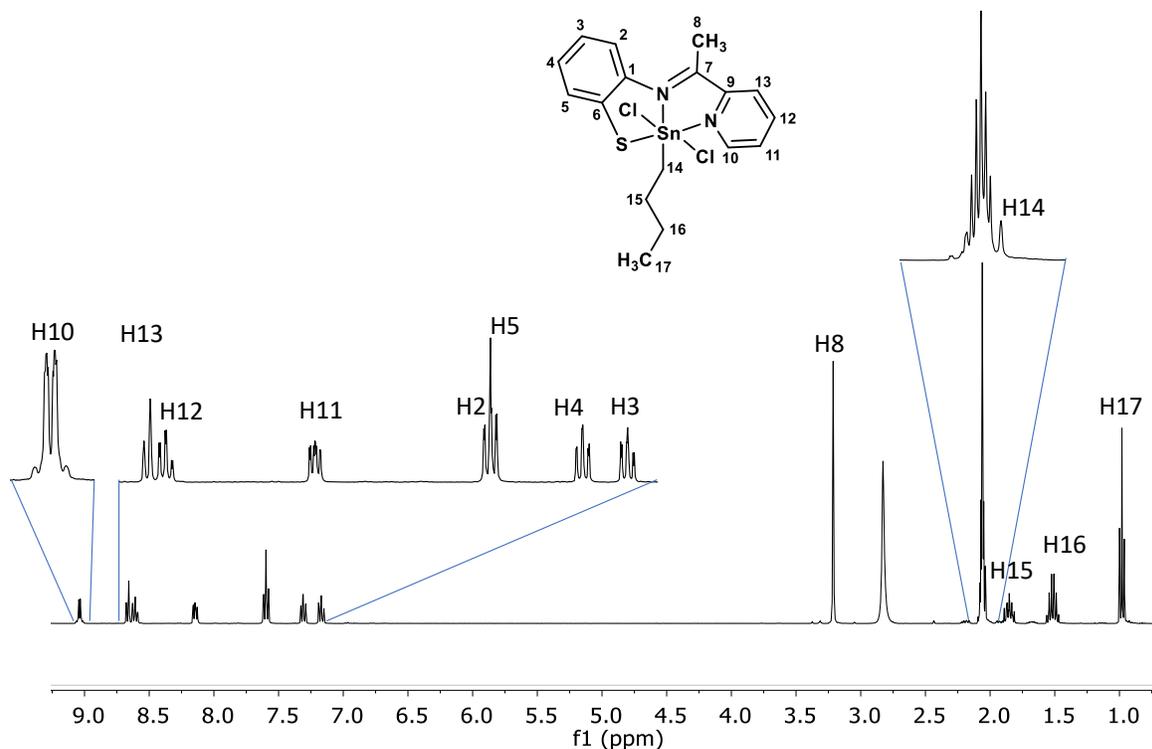


Figura 5.5. Espectro de ^1H (δ en ppm) a 400 MHz del compuesto **2**, en acetona- d_6 a t.a.

El espectro de **3** se muestra en la figura 5.6. En este espectro se observó una gran diferencia en el desplazamiento de la señal del protón H-10 respecto a lo que sucede con el compuesto **2**, ya aparece a una frecuencia de 8.43 ppm, aún menor que en el ligante. Este efecto se atribuye al cono de protección generado por el grupo fenilo unido al estaño que, de acuerdo con la estructura obtenida por difracción de rayos X, el protón H-10 se encuentra posicionado frente al anillo. En cuanto a su multiplicidad, permanece como doble de doble de dobles y también presenta señales satélites por acoplamiento con el núcleo de ^{119}Sn , con una constante de acoplamiento de 19.2 Hz. Para las demás señales se observa que para los sistemas aromáticos provenientes del ligante permanecen las ocho señales de los sistemas ABCD; en cuanto al fenilo unido directamente al estaño solo presenta dos señales múltiples con desplazamientos en 8.33 ppm para los protones H15 y H19 y en 7.51 ppm para los protones H16, H17 y H18.

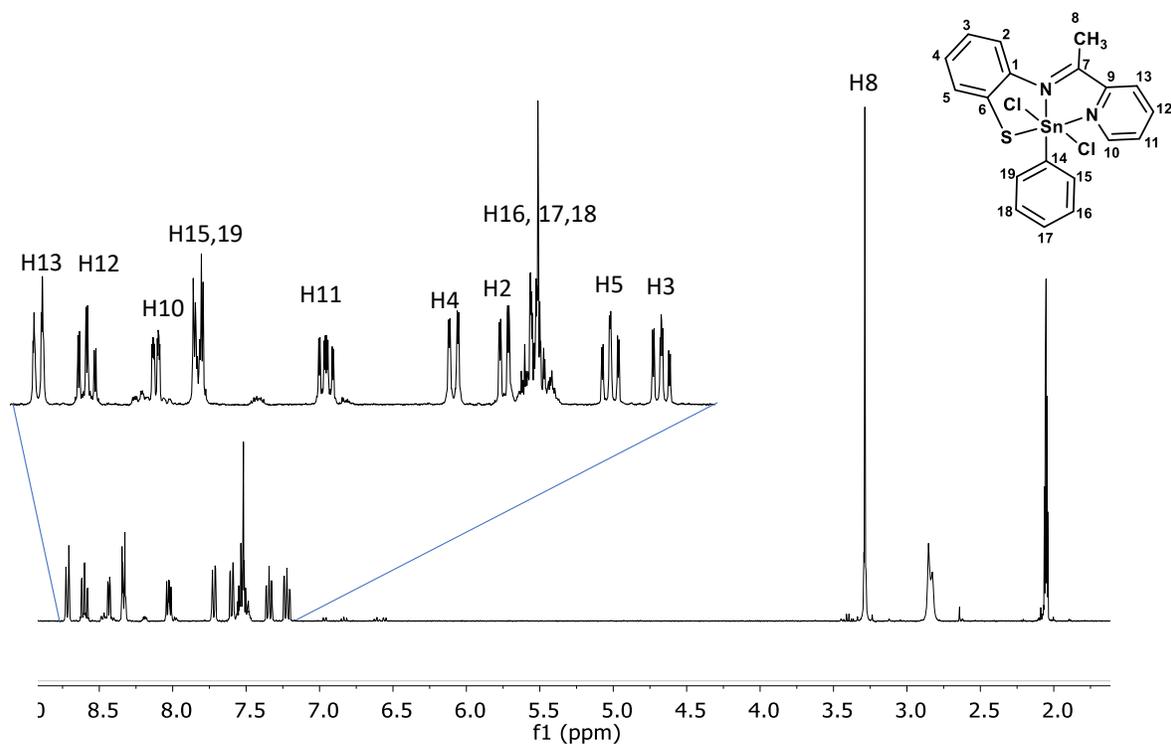


Figura 5.6. Espectro de ^1H (δ en ppm) a 400 MHz del compuesto **3**, en acetona- d_6 a t.a.

Tabla 5.2 Desplazamientos químicos de RMN de ^1H (en ppm) para los compuestos **1-3** en acetona- d_6 .

Protón	Compuesto		
	1	2	3
H2	6.32	7.61	7.72
H3	6.66	7.17	7.22
H4	6.90	7.30	7.34
H5	6.76	7.59	7.59
H8	2.04	3.21	3.28
H10	8.51	9.05	8.43
H11	7.25	8.15	8.02
H12	7.79	8.16	8.60
H13	7.77	8.67	8.71
H14	-	2.05	-
H15	-	1.85	8.33
H16	-	1.51	7.51
H17	-	0.98	7.51
H18	-	-	7.52
H19	-	-	8.33
N-H	6.32	-	-

5.2.2. Resonancia magnética nuclear de carbono 13.

Los compuestos **1**, **2** y **3** se caracterizaron mediante resonancia de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$; las señales asignadas fueron corroboradas con ayuda de experimentos bidimensionales HSQC. Los desplazamientos químicos de este experimento se muestran en la tabla 5.3. Los espectros de los compuestos **1** y **2** muestran doce señales en la región de carbonos aromáticos, mientras que para el compuesto **3** se observan catorce señales en esta zona. Adicionalmente para **2** y **3** se observaron señales en 163.3 y 162.5 ppm, respectivamente, para el carbono C7 del fragmento imínico.

En la figura 5.7 se muestra el espectro de ^{13}C para **1** y se puede observar que C7 presenta un desplazamiento de 80.0 ppm, en la región asociada a carbonos cuaternarios de hibridación sp^3 y enlazados a átomos electronegativos de nitrógeno y azufre, es decir, presenta el efecto de desprotección por la diferencia de electronegatividades de estos dos átomos respecto al átomo de carbono. En cuanto a los carbonos de los anillos del hidrobentotiazol y piridina se encuentran en el intervalo de 110 hasta 150 ppm.

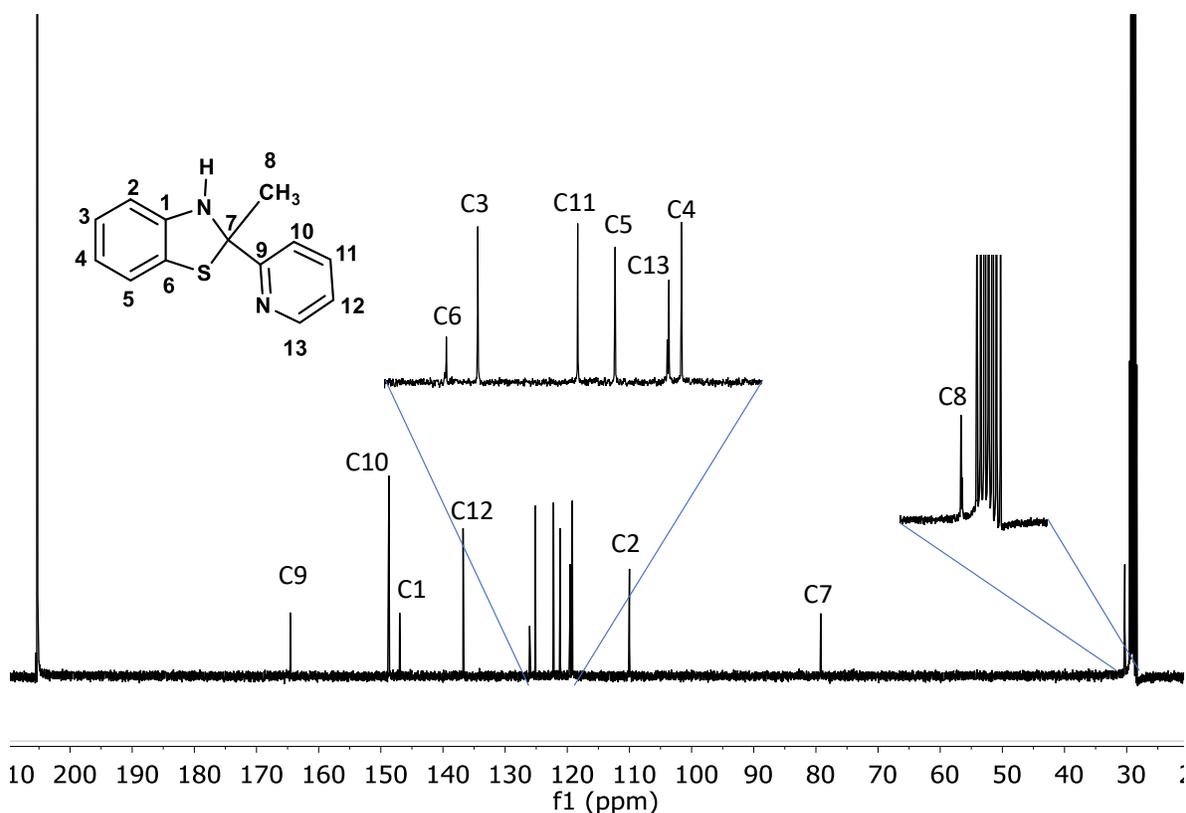


Figura 5.7. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (δ en ppm) a 100 MHz del compuesto **1**, en acetona- d_6 a t.a.

Para los compuestos **2** y **3**, la señal que tiene un desplazamiento químico hacia frecuencias más altas corresponde al carbono imínico C7; este desplazamiento se debe que, al estar en un enlace doble con el nitrógeno, este atrae su densidad dejándolo desprotegido. En cuanto a los demás átomos, en los dos compuestos se observan desplazamientos muy similares. Para los carbonos de posiciones *ipso* unidos a los heteroátomos que interactúan con el átomo de estaño, se presentan los cambios más notorios respecto al ligante libre. Como ejemplo de lo anterior el carbono C6 se ve desplazado a frecuencias altas; esto se debe a que el azufre, una vez unido al estaño, aumenta su densidad electrónica desprotegiendo al carbono. Contrario a eso está el efecto sobre C1, que se desplaza a frecuencias menores una vez que se forma el complejo de estaño. Este efecto se explica al considerar que C1, al estar unido a un átomo donador como el nitrógeno, forma un enlace covalente coordinado con el átomo de estaño. Además de los cambios en el entorno químico de los heteroátomos, es importante considerar también el cambio de un anillo de cinco miembros en **1** a un sistema bis-quelato en **2** y **3**. Esto se muestra en las figuras 5.8 y 5.9 en los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **2** y **3** respectivamente.

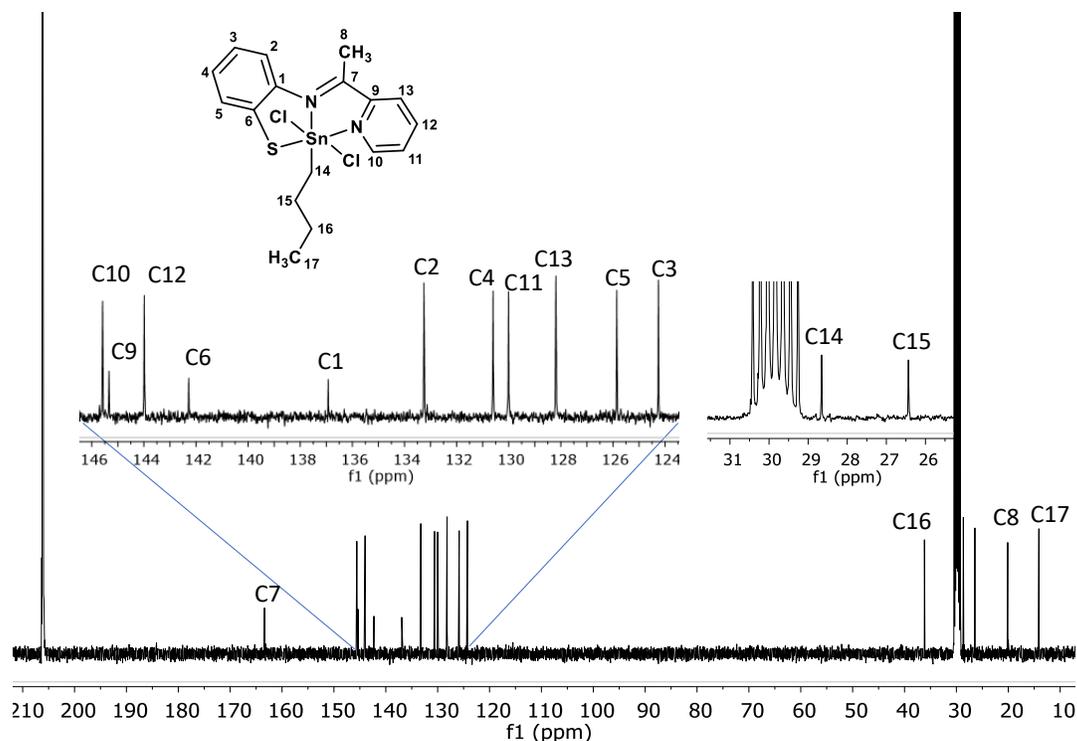


Figura 5.8. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (δ en ppm) a 100 MHz del compuesto **2**, en acetona- d_6 a t.a.

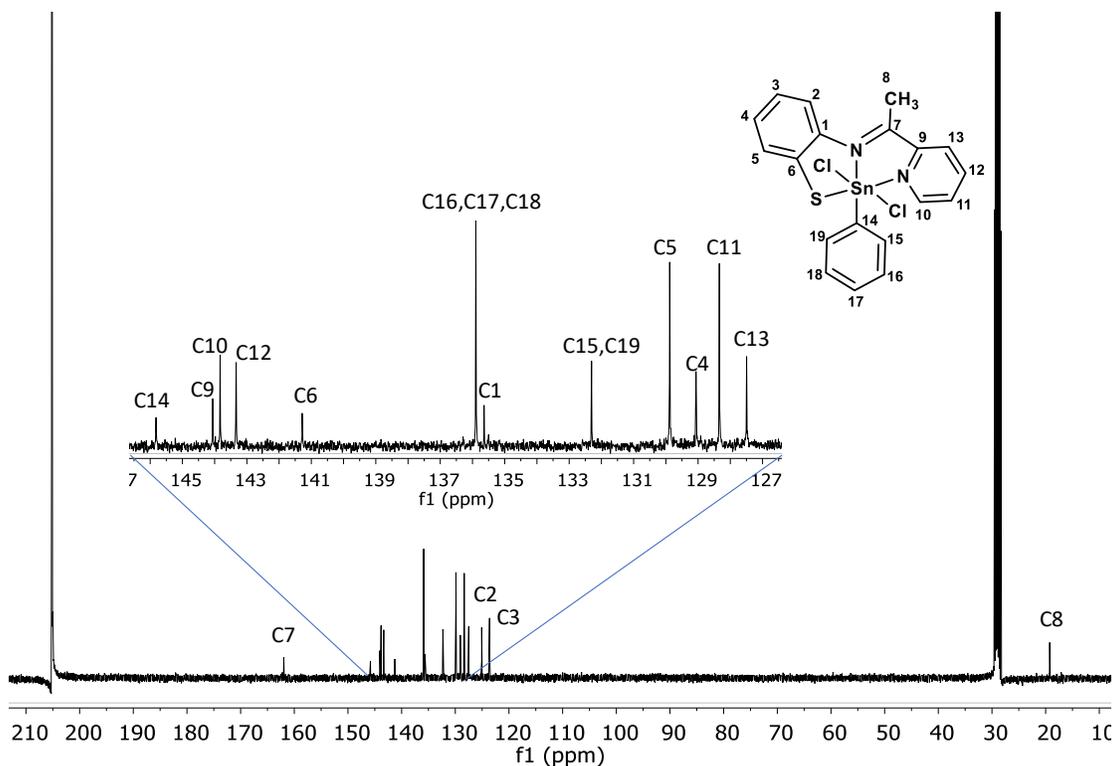


Figura 5.9. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (δ en ppm) a 100 MHz del compuesto **3**, en acetona- d_6 a t.a.

5.2.2. Resonancia magnética nuclear bidimensional de COSY Y HSQC.

Con la finalidad de corroborar una asignación de las señales en los compuestos, se realizaron experimentos bidimensionales COSY, HSQC y NOESY. Para una mejor visualización de los espectros se realizaron ampliaciones de los diferentes fragmentos de los compuestos como son los diferentes sistemas aromáticos pertenecientes al fragmento hidrobentotiazólico, piridínico y, en el caso del compuesto **3**, del grupo fenilo unido al átomo de estaño.

Tabla 5.3 Desplazamientos químicos de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (δ en ppm).

Carbono	Compuesto		
	1	2	3
C1	147.8	136.9	136.5
C2	110.8	132.5	133.2
C3	126.0	123.3	124.5
C4	120.1	129.8	130.7
C5	121.87	125.0	125.9
C6	126.8	142.3	142.2
C7	80.0	163.3	162.5
C8	31.2	20.1	20.1
C9	165.5	145.4	144.9
C10	149.5	144.4	144.7
C11	123.1	129.1	129.9
C12	137.6	143.1	144.2
C13	120.4	127.3	128.4
C14	-	36.1	146.8
C15	-	28.7	133.2
C16	-	26.1	136.8
C17	-	14.1	136.8
C18	-	-	136.8
C19	-	-	133.2

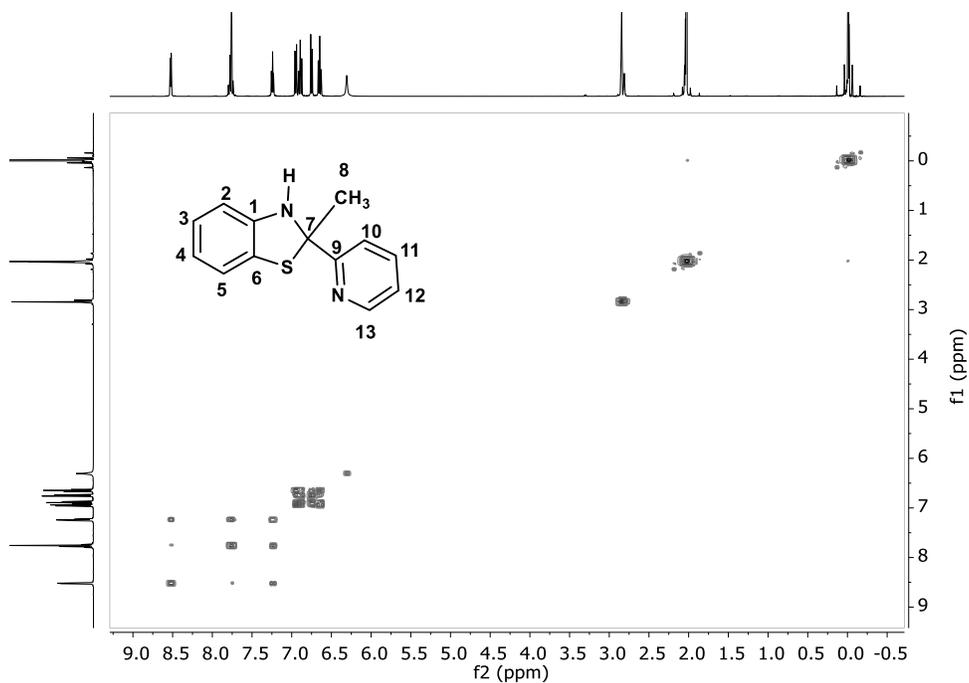


Figura 5.10 a) Espectro COSY (δ en ppm) en acetona- d_6 , para **1** a t.a.

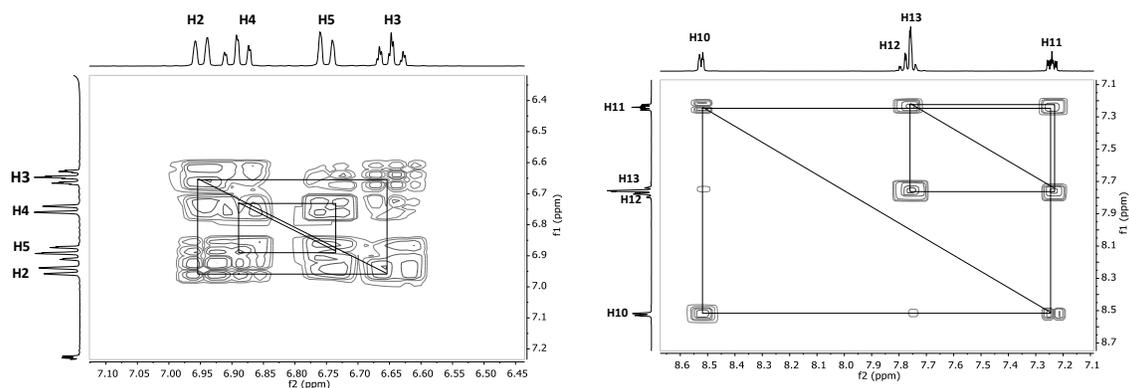


Figura 5.10 b) ampliación de la zona aromática correspondiente del fragmento hidrobenzotiazólico del espectro de ^1H de **1**.

Figura 5.10 c) ampliación de la zona aromática correspondiente del fragmento de la piridina del espectro de ^1H de **1**.

1.

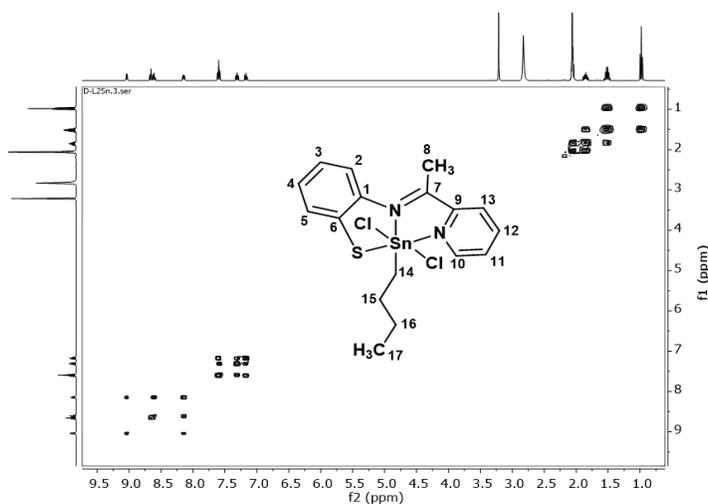


Figura 5.11 a) Espectro COSY (δ en ppm) en acetona- d_6 , para **2** a t.a.

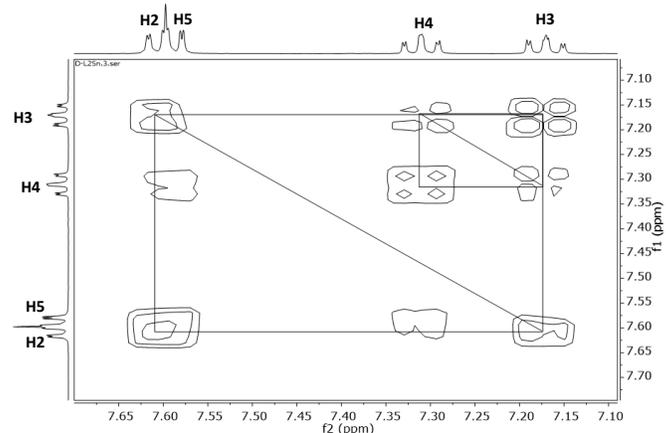


Figura 5.11 b) ampliación del espectro COSY en la zona aromática correspondiente del fragmento hidrobenzotiazólico de **2**.

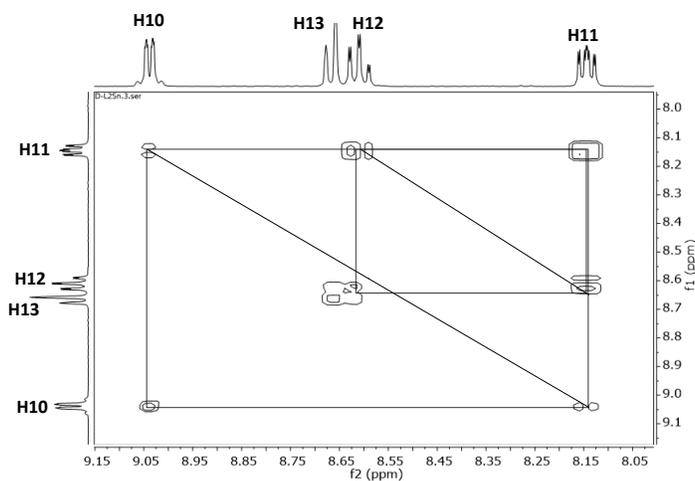


Figura 5.11 c) ampliación del espectro COSY en la zona aromática correspondiente del fragmento de la piridina de **2**.

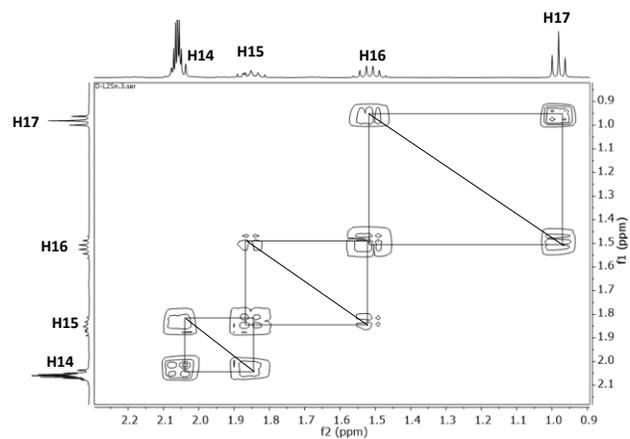


Figura 5.11 d) ampliación del espectro COSY en la zona alifática correspondiente al *n*-butilo de **2**.

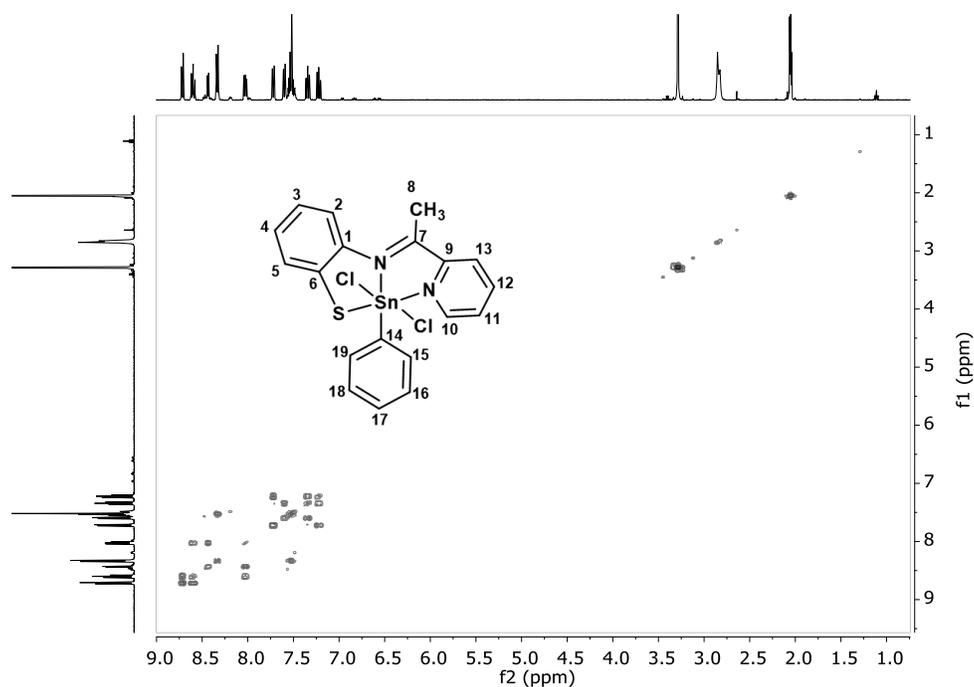


Figura 5.12 a) Espectro COSY (δ en ppm) en acetona-*d*₆, para **3** a t.a.

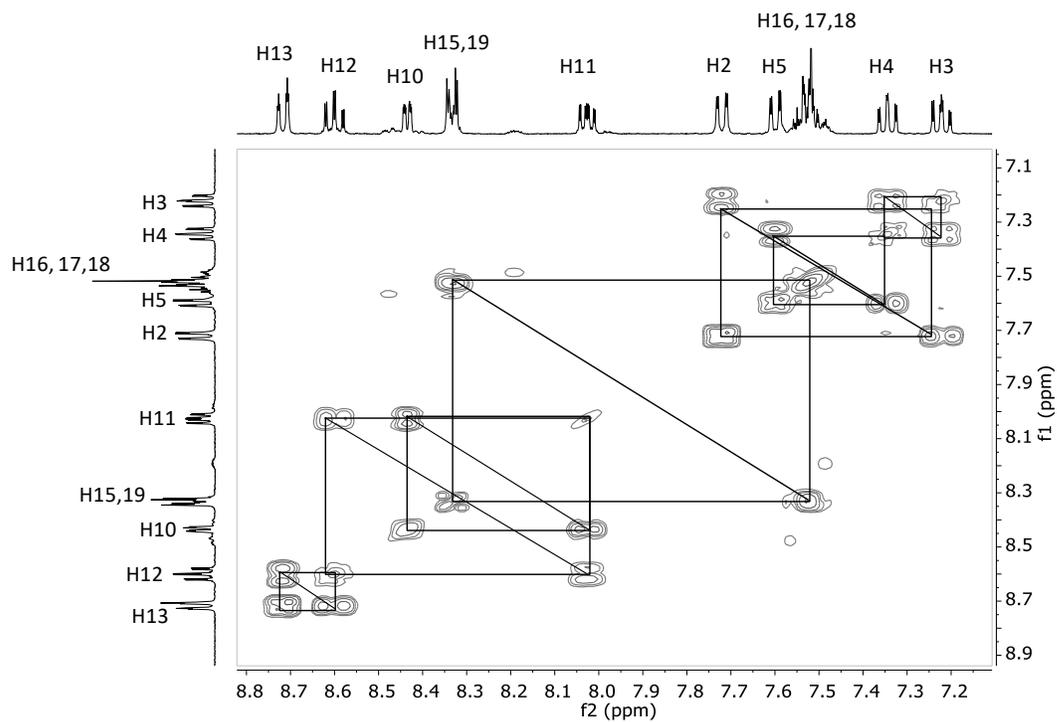


Figura 5.12 b) ampliación del espectro COSY en la zona aromática para **3**.

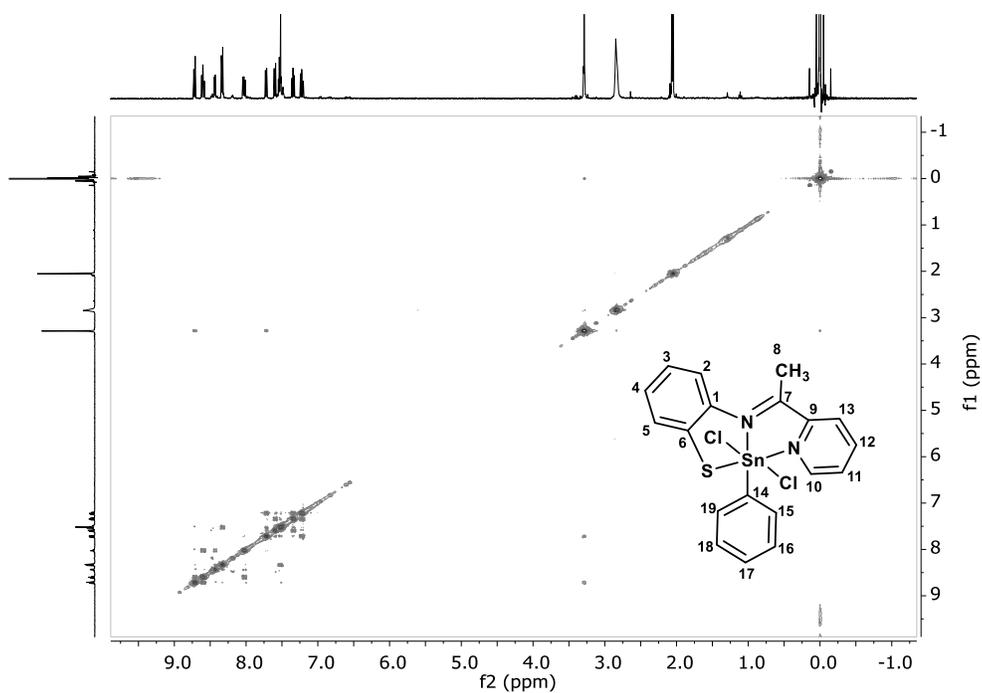


Figura 5.13 a) Espectro NOESY (δ en ppm) en acetona- d_6 , para **3** a t.a.

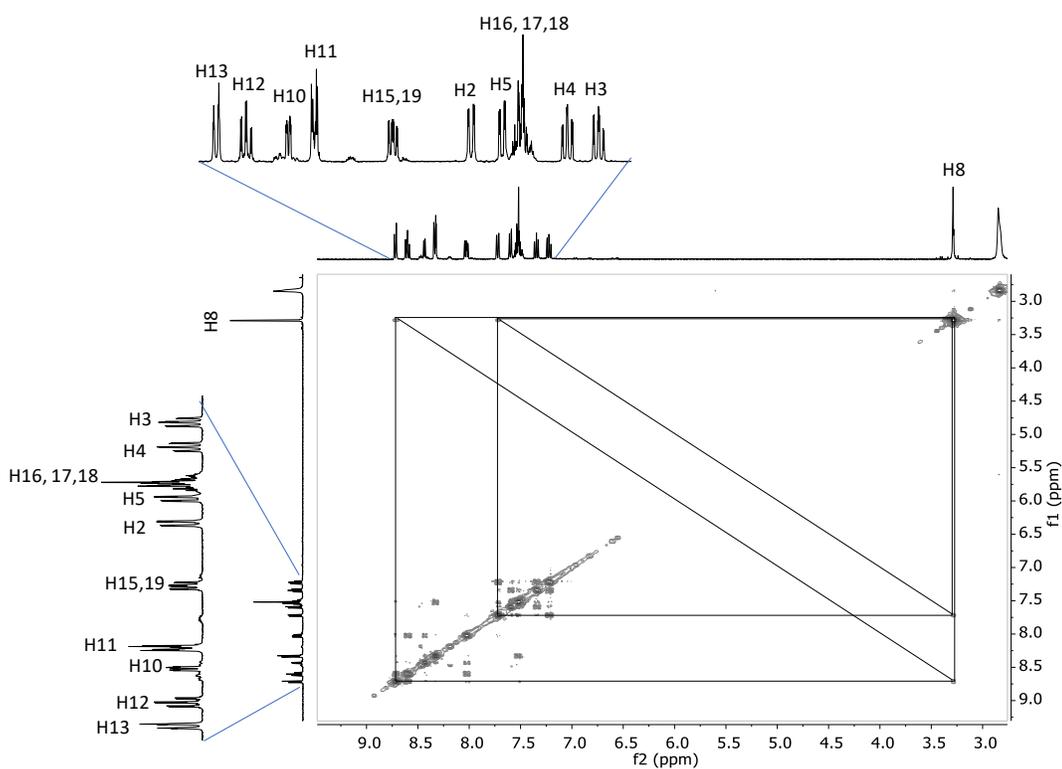


Figura 5.13 b) ampliación de la región aromática del espectro NOESY para identificar la correlación de H8 con H5 y H13 del compuesto **3**.

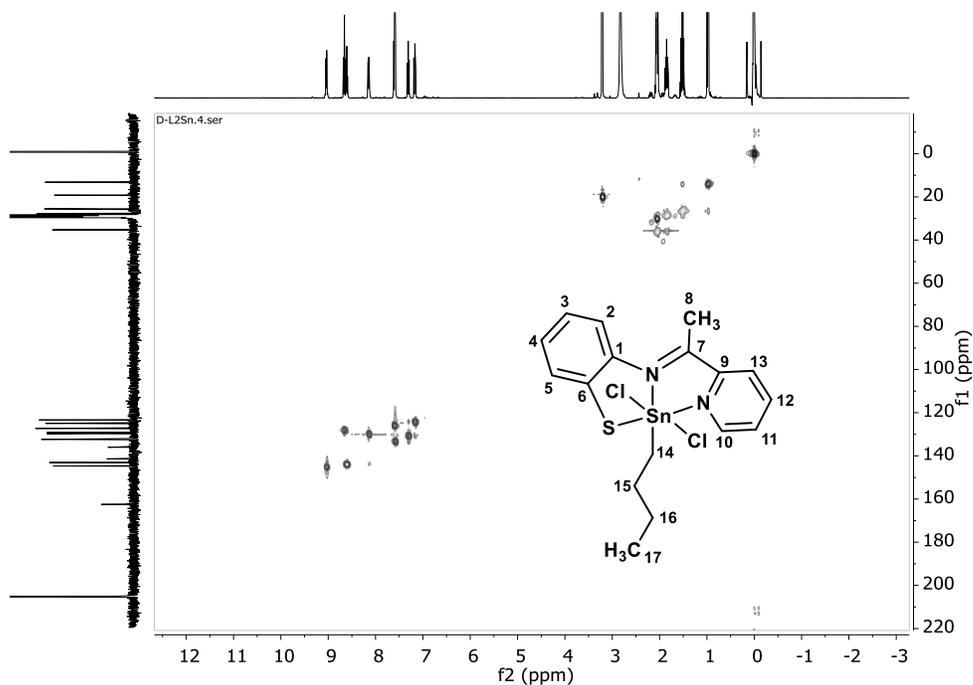


Figura 5.14 a) Espectro HSQC (δ en ppm) en acetona- d_6 , para **2** a t.a.

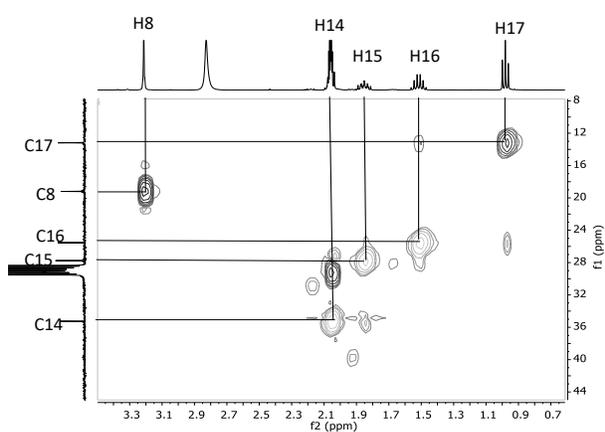


Figura 5.14 b) Ampliación de las correlaciones en la zona correspondiente a la zona alifática de **2**.

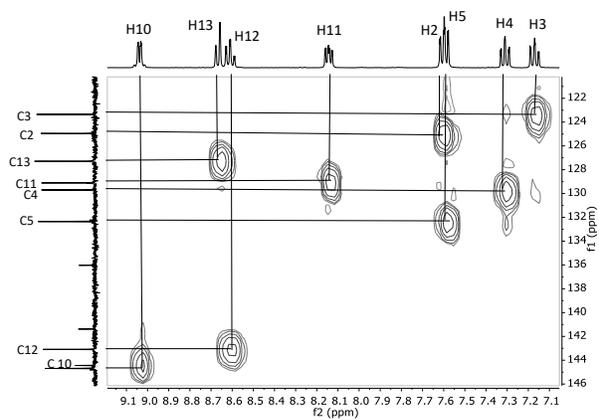


Figura 5.14 c) Ampliación de las correlaciones en la zona correspondiente a la zona aromática de **2**.

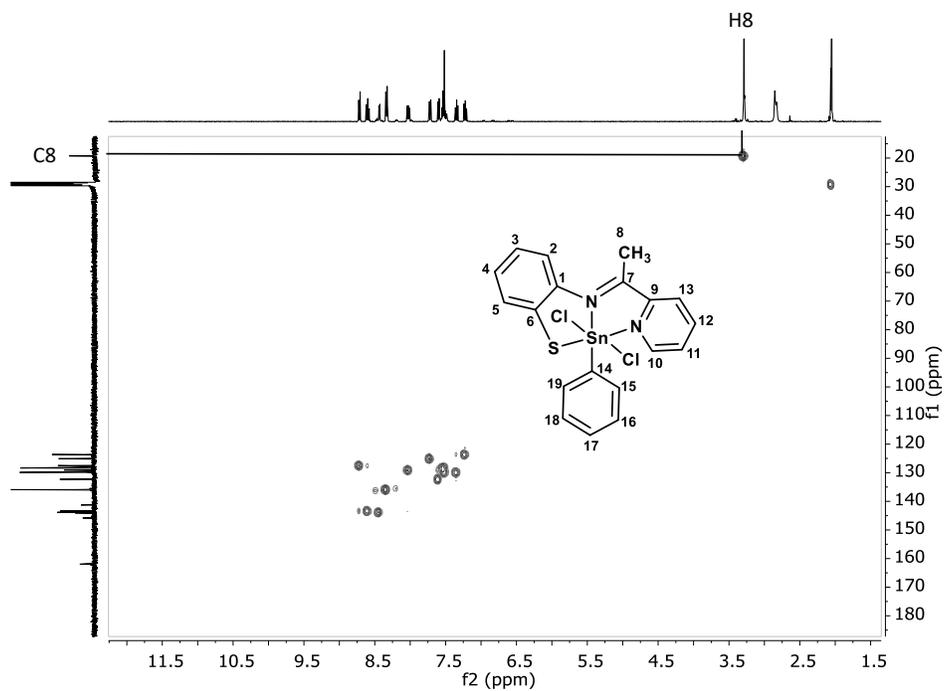


Figura 5.15 a) Espectro HSQC (δ en ppm) en acetona- d_6 , para **3** a t.a.

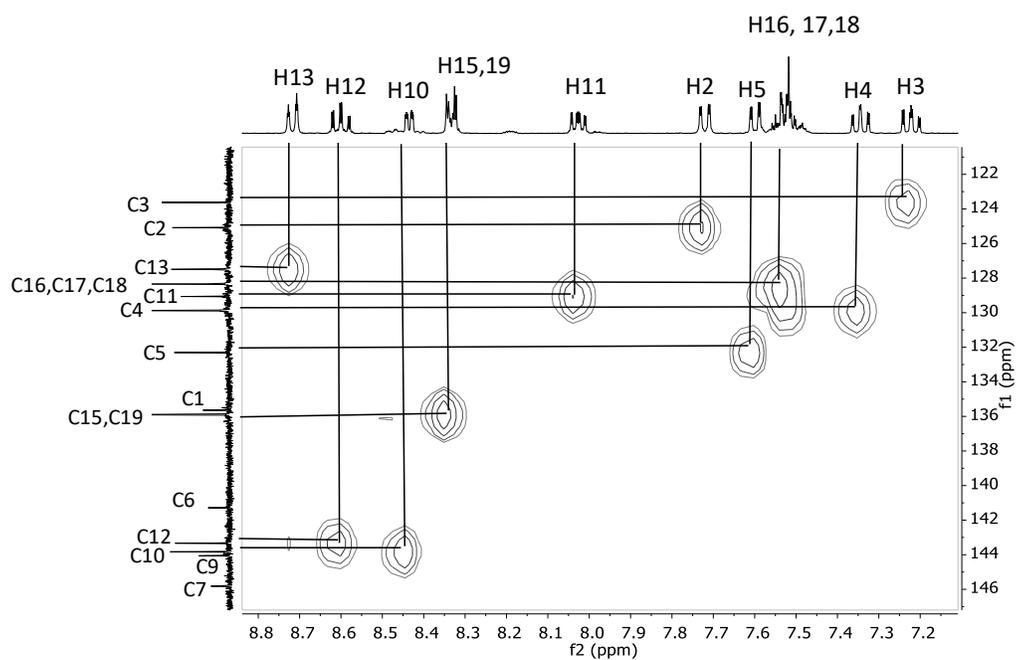


Figura 5.15 b) Ampliación de las correlaciones de en la zona aromática de **3**.

5.2.3 Resonancia Magnética de ^{119}Sn .

Una de las características que posee el núcleo de ^{119}Sn es la dependencia que muestran los desplazamientos químicos respecto a su número de coordinación, además de otros factores como la naturaleza de los ligantes o de la naturaleza coordinante de los disolventes. En general, bajo condiciones similares, el desplazamiento químico se va a frecuencias bajas conforme aumenta el número de coordinación. Así, tal como se muestra en la figura 5.16 se ve la relación del desplazamiento químico del núcleo de ^{119}Sn respecto a su número de coordinación. En el caso de los compuestos sintetizados, se observa que los desplazamientos concuerdan con los reportados^{12,11}. En la figura 5.17 se muestran los espectros de RMN de ^{119}Sn de los compuestos **2** (-329.3 ppm) y **3** (-370.9 ppm); se presenta también el del compuesto **4** (-114.3 ppm).

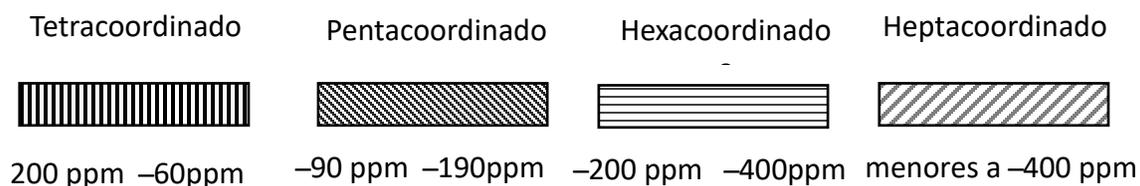


Figura 5.16 Dependencia del desplazamiento químico de ^{119}Sn .

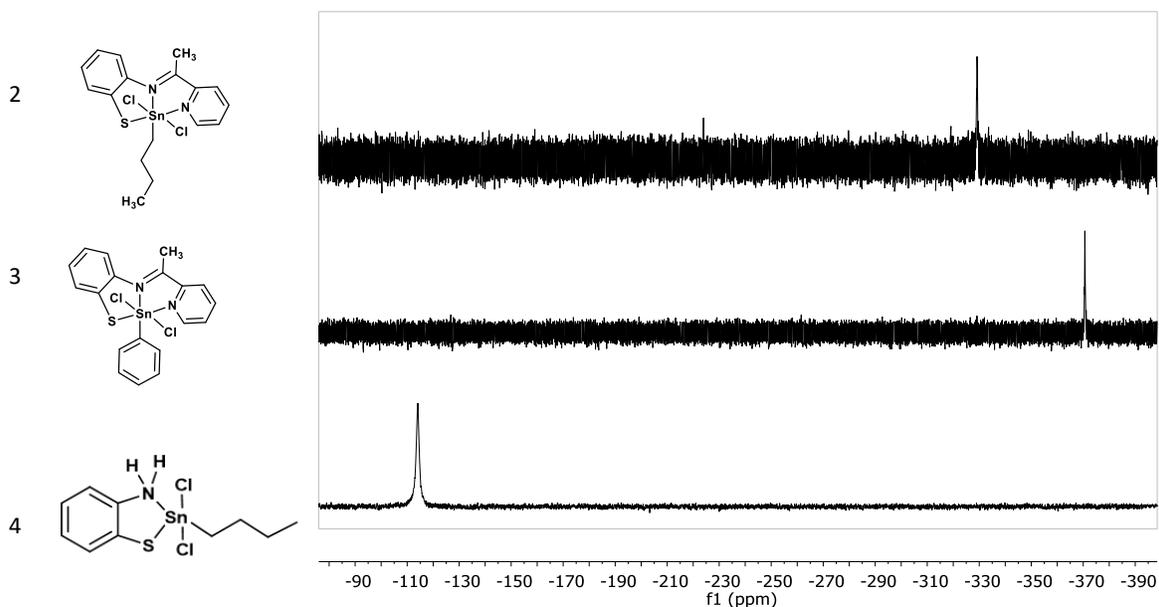


Figura 5.17 Espectro de RMN de ^{119}Sn (149 MHz) de los compuestos **2**, **3** (en acetona- d_6) y **4** (en CDCl_3) a t.a.

El valor de este último demuestra claramente la diferencia en el número de coordinación. La diferencia en desplazamientos químicos entre **2** y **3** (41.6 ppm) es atribuida a la naturaleza diferente del grupo R unido a estaño (ⁿBu vs. Ph), en donde el grupo aromático suele desplazar la señal hacia frecuencias menores³³.

5.3 Espectroscopía vibracional de IR del compuesto 4.

El compuesto **4** fue analizado en estado sólido por espectroscopía vibracional de infrarrojo. Se puede distinguir claramente las bandas pertenecientes al N-H del grupo amina, a una frecuencia de 3223 y 3180 cm^{-1} ; se observan también las bandas simétrica y asimétrica correspondiente al enlace C-H de la parte alifática del complejo y las bandas pertenecientes a los hidrógenos del anillo (2957-2924 cm^{-1}), así como las de las vibraciones C=C en 1477 cm^{-1} .

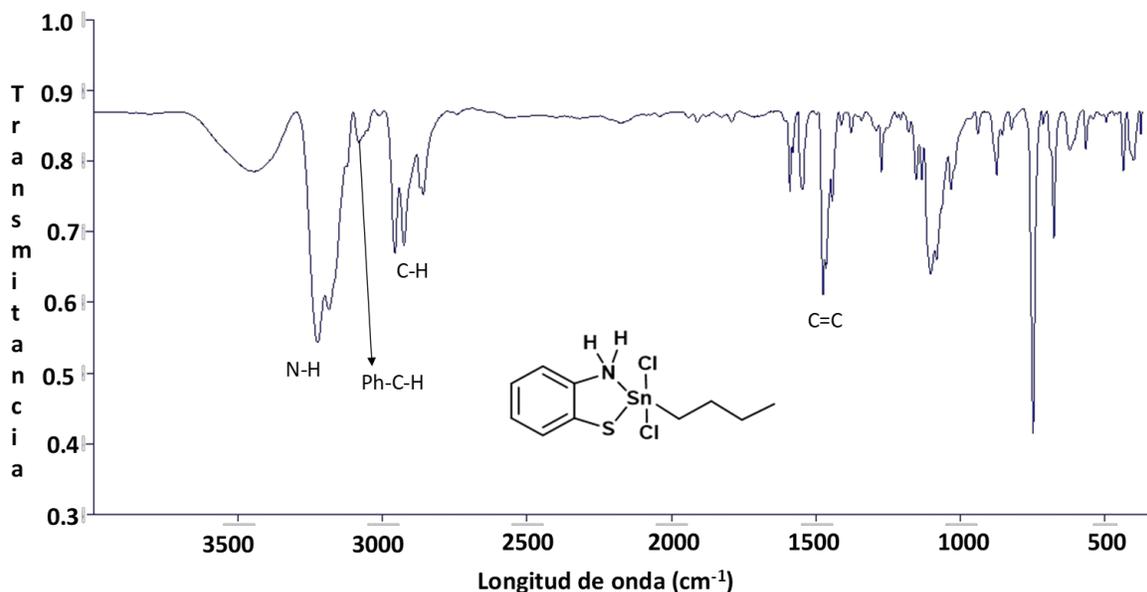


Figura 5.18 Espectro de IR del compuesto 4.

³³ E. Guzmán-Percástegui, et al. Cryst. Growth Des. 14, 2014, 3742–3757.

5.4 Resonancia Magnética Nuclear para el compuesto 4.

Como ya se mencionó, la elucidación del compuesto **4** se realizó de una forma independiente debido a que su obtención fue inesperada, es decir, fue un subproducto de una reacción para obtener al compuesto **2**. En el espectro de ^1H se observa que para la región aromática solo se distinguen dos señales, una que integra para un protón con desplazamiento químico en 7.53 ppm que se asignó para el protón H2, y otra señal múltiple que integra para los tres protones restantes, con un desplazamiento de 7.16 ppm. La señal de H2 se asignó con ayuda de un experimento HSQC.

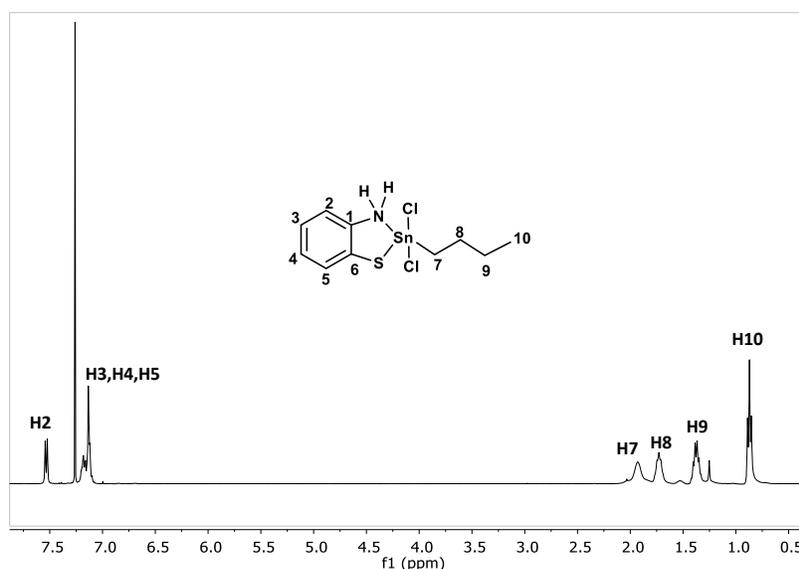


Figura 5.19 Espectro de ^1H (δ en ppm) a 400 MHz del compuesto **4**, en CDCl_3 a t.a

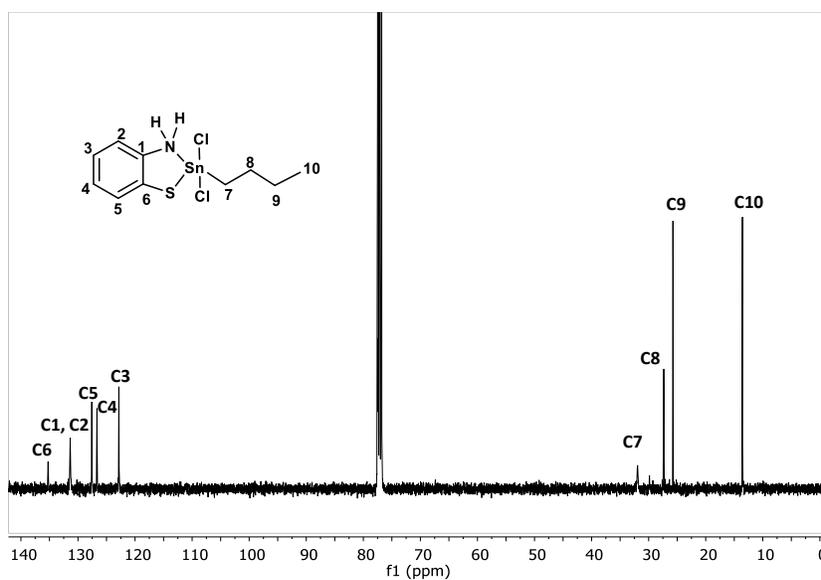


Figura 5.20 Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (δ en ppm) a 100 MHz del compuesto **4**, en CDCl_3 a t.a.

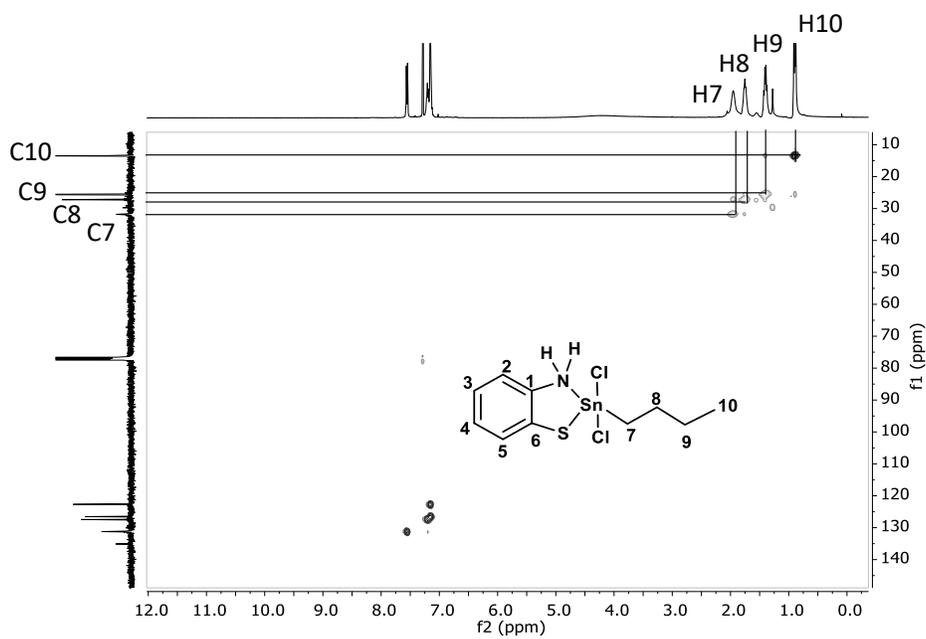


Figura 5.21 a) Espectro HSQC (δ en ppm) en CDCl_3 , para **4** a t.a.

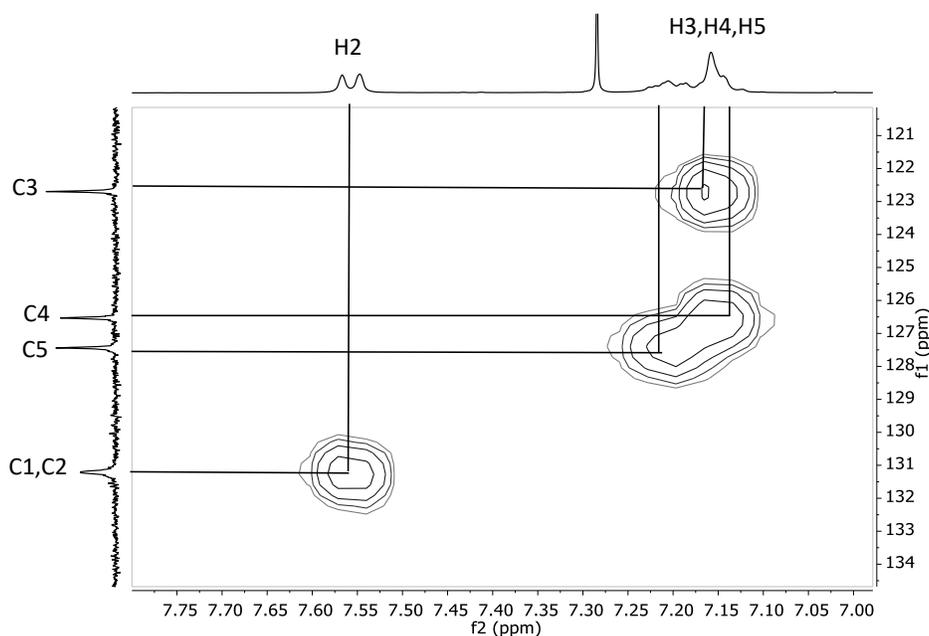


Figura 5.21 b) ampliación de correlaciones en la zona aromática de **4**.

5.5 Difracción de rayos X de monocristal.

El compuesto **1** se obtuvo como cristales de color ligeramente amarillo por medio de un sistema de evaporación lenta, en un medio de tolueno. Los complejos **2** y **3** se cristalizaron en acetona también por evaporación lenta obteniendo cristales de color rojo, mientras que el complejo **4** se cristalizó en un medio de éter, obteniendo cristales de color gris. Las estructuras de los compuestos se muestran en las figuras 5.22 mientras que en las tablas 5.4 y 5.5 se muestran los parámetros más importantes, así como las distancias (Å) y ángulos de enlace (°) del átomo de estaño respecto a los átomos unidos directamente a este.

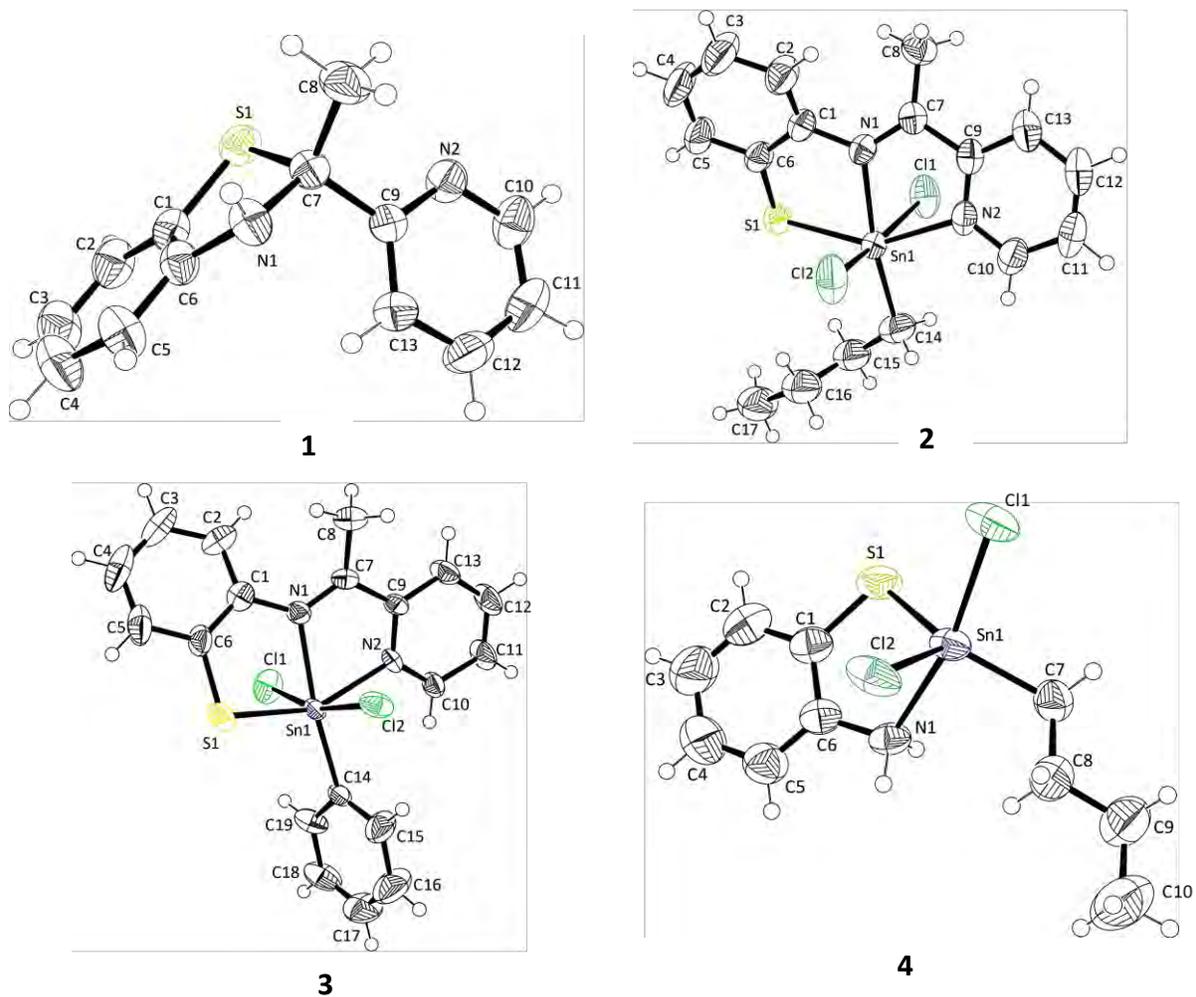


Figura 5.22 Estructuras moleculares de los compuestos 1–4. ORTEP al 50 %. En **2** solo se muestra el componente principal del desorden; en **4** solo se muestra una de las dos moléculas cristalográficamente diferentes.

Tabla 5.4 Datos cristalográficos seleccionados para los compuestos **1**, **2**, **3** y **4**.

Compuesto	1	2	3	4
Fórmula	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ S	C ₁₇ H ₂₀ Cl ₂ N ₂ SSn	C ₁₉ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ SSn	C _{11.5} H ₁₅ NSCl ₂ SnO _{0.5}
Peso molecular	228.31	447.00	439.99	396.89
Temperatura/K	293	293	293	293
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a/ Å	8.7648(2)	8.0083(2)	8.2653(3)	11.3260(3)
b/ Å	10.4987(2)	19.3236(5)	13.1665(5)	23.6119(8)
c/ Å	12.6415(2)	12.7366(3)	9.5435(3)	12.0915(3)
β/°	90	97.847(2)	109.128(4)	90.163
Volumen/ Å ³	1163.26(4)	1952.52(8)	981.24(6)	3233.60(2)
Z	4	4	2	8
ρ _{calc} (g/cm ³)	1.304	1.612	1.672	1.631
μ/mm ⁻¹	2.233	13.918	13.883	16.680
F(000)	400	944	488	1560
Radiación Cu Kα	1.54184	1.54184	1.54184	1.54184
Reflexiones colectadas	15100	24861	7122	14788
Reflexiones independientes	2460 [R _{int} = 0.0311, R _{sigm} = 0.0153]	4123 [R _{int} = 0.0589, R _{sigma} = 0.0293]	3877 [R _{int} = 0.0451, R _{sigma} = 0.0433]	6119 [R _{int} = 0.0483, R _{sigma} = 0.0433]
Bondad de ajuste en F ²	1.089	1.038	1.149	1.019
Índice R finales [I > 2σ (I)]	R ₁ = 0.0320, wR ₂ = 0.0834	R ₁ = 0.0364, wR ₂ = 0.0942	R ₁ = 0.0516, wR ₂ = 0.1197	R ₁ = 0.0434, wR ₂ = 0.1141
Índices R finales [Todos los datos]	R ₁ = 0.0326, wR ₂ = 0.0845	R ₁ = 0.0404, wR ₂ = 0.0983	R ₁ = 0.0520, wR ₂ = 0.1207	R ₁ = 0.0530, wR ₂ = 0.1257
Densidad electrónica (e Å ⁻³)	0.16/-0.25	0.83/-0.51	1.07/-3.25	0.95/-0.59
Parámetro de Flack	-0.017 (5)		0.055	

El compuesto **1** cristalizó en un sistema ortorrómbico, con un grupo de simetría espacial $P2_12_12_1$. La unidad asimétrica corresponde a una molécula y cuatro de ellas en total en la celda unitaria. Como ya se mencionó en apartados anteriores, la molécula puede presentar dos tautómeros a temperatura ambiente, en forma ya sea abierta o cerrada. En el cristal obtenido se observó la forma cerrada.

Las distancias y los ángulos que forman el anillo de cinco miembros de la hidrobenzotiazolina se muestran en la tabla 5.5. La suma de los ángulos internos del anillo tiene un 98% de concordancia para un anillo de cinco miembros que es de 540° ; lo anterior indica que el heterociclo es muy cercano a plano. Dentro del anillo, el ángulo más cerrado corresponde del azufre unido a los carbonos C6 Y C7; esto es debido a que los ángulos de enlace en compuestos del grupo 16 divalentes pasan de ser cercanos al ángulo tetraédrico ideal en los átomos ligeros (oxígeno), mientras que llega a ser próximo a 90° en los más pesados (Te). Lo anterior es una evidencia de que estos átomos pesados son menos propensos a presentar hibridaciones que son típicas para los átomos del segundo periodo con $n = 2$ y configuración electrónica $2s^22p^x$ ($x = 1$ a 5).

Tabla 5.5 Distancias (en Å) y ángulos de enlace (en grados) para el precursor **1**.

	Distancia de enlace		Ángulos
S1-C6	1.761(2)	C1-N1-C7	112.32(15)
S1-C7	1.8814(18)	N1-C1-C6	115.15(16)
N1-C1	1.403(2)	C1-C6-S1	111.43(14)
N1-C7	1.448(2)	C6-S1-C7	89.59(9)
C1-C6	1.402(3)	S1-C7-N1	105.85(12)
<i>Suma de ángulos</i>			534.34°

Dentro de la red cristalina se observan interacciones intermoleculares por puente de hidrógeno del tipo N-H---N, con una distancia de 2.149 Å a lo largo del eje *b*, figura 5.23. Esta interacción se forma con el átomo de nitrógeno de la piridina y con el átomo de hidrógeno del grupo NH del anillo de la hidrobenzotiazolina de una segunda molécula. Esta distancia es menor a la suma de los radios de van der Waals [$\sum_{vdW}(H,N) = 2.16$ Å].

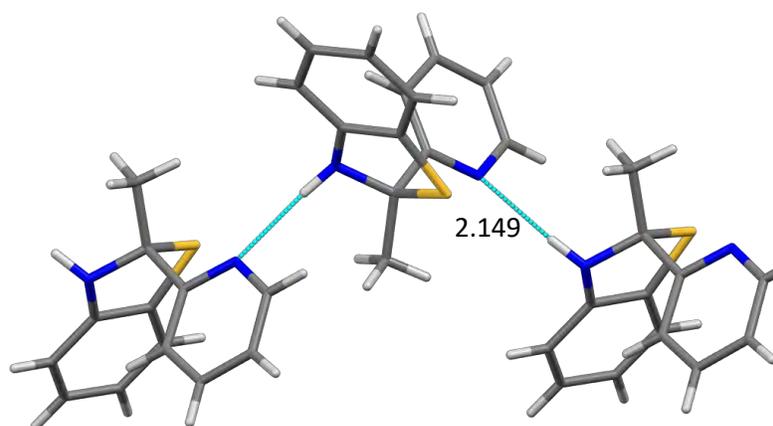


Figura 5.23 Interacciones intermoleculares del compuesto 1.

Tabla 5.6 Distancia de enlace y ángulos seleccionados para los compuestos 2, 3 y 4.

	2	3	4
<i>Sn-N1</i>	2.244(3)	2.256(6)	2.325(4)
<i>Sn-N2</i>	2.282(3)	2.244(6)	-
<i>Sn-Cl1</i>	2.4987(10)	2.5054(17)	2.4876(13)
<i>Sn-Cl2</i>	2.4747(11)	2.469(2)	2.3623(13)
<i>Sn-S1</i>	2.4607(9)	2.455(2)	2.4029(17)
<i>Sn-A</i>	2.189(17)	2.137(7)	2.128(6)
<i>N1-Sn-N2</i>	71.44(11)	72.3(2)	-
<i>N1-Sn-S1</i>	80.42(7)	80.37(16)	78.87(12)
<i>N1-Sn-Cl1</i>	85.76(7)	84.34(17)	167.70(13)
<i>N2-Sn-Cl1</i>	80.71(7)	79.64(15)	-
<i>S1-Sn-Cl1</i>	90.70(3)	89.99(9)	91.88(6)
<i>S1-Sn-Cl2</i>	96.01(3)	95.48(10)	109.85(6)
<i>A-Sn-Cl1</i>	85.7(6)	96.0(2)	99.69(17)
<i>A-Sn-Cl2</i>	104.3(6)	96.4(2)	113.77(17)
<i>Cl1-Sn-Cl2</i>	166.20(5)	164.33(8)	90.82(4)
<i>Suma de ángulos internos</i>	1560.73	1560.87	1064.51
	A = C14	A = C14	A = C7

En los compuestos **2** y **3**, el átomo de estaño se encuentra en un ambiente hexacoordinado. La descripción de la geometría es octaédrica distorsionada. Esto se basa en la suma de los ángulos internos ya que, para una geometría octaédrica ideal, la suma debe tener un valor de 1620° , y los compuestos presentan un valor aproximado de 1560° . Este efecto de distorsión se atribuye a los sustituyentes, así como a la formación del anillo de cinco miembros del complejo que limita su flexibilidad. En cuanto a las distancias de enlace Sn-Cl, se encontró que para los compuestos **2** y **3** son 2.4987(10), 2.4747(11) Å y 2.5054(17) y 2.469(2) Å respectivamente, estos valores son un poco más grandes respecto a la suma de los radios covalentes para estos átomos [$\sum r_{\text{cov}}(\text{Sn,Cl}) = 2.4 \text{ Å}$]. Lo anterior es debido a la influencia que presentan los átomos de cloro al interactuar con átomos de otra molécula. Por otro lado, las distancias Sn-N de estos mismos compuestos son; 2.244(3), 2.282(3) Å y 2.256(6), 2.244(6) Å, estos valores son también más grandes que la suma de radios covalentes [$\sum r_{\text{cov}}(\text{Sn,N}) = 2.16 \text{ Å}$], debido a su naturaleza de enlace covalente coordinado.

En la estructura cristalina del compuesto **2** figura 5.24 se observaron interacciones intermoleculares por puente de hidrógeno no comunes del tipo Cl---H-C y S---H-C a lo largo del eje *c*, con distancias de 2.482, 2.714 y 2.983 Å, respectivamente. Estos valores resultaron ser menores a la suma de los radios van der Waals [$\sum_{\text{vdW}}(\text{Cl,H}) = 2.95 \text{ Å}$ y $\sum_{\text{vdW}}(\text{S,H}) = 3.00 \text{ Å}$]. Así mismo, presenta una interacción intramolecular por puente de hidrógeno del tipo S---H-C con una distancia de 3.101 Å, entre un hidrógeno perteneciente al átomo C16 del grupo butilo con el azufre del anillo hidrobenzotiazólico.

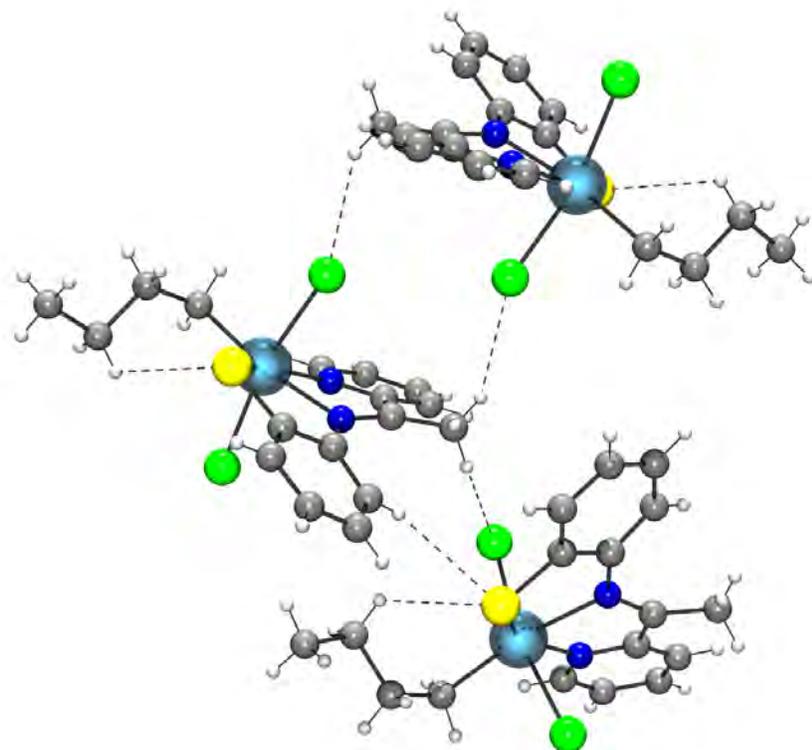


Figura 5.24 Interacciones intermoleculares e intramoleculares en la red del compuesto **2**.

Dentro de la red cristalina del compuesto **3** se pueden observar varias interacciones intra- e intermoleculares, todas del tipo C-H...Cl. En las interacciones intermoleculares, los resultados muestran distancias de 2.830, 2.960, 3.148 y 3.128 Å entre los cloros unidos al átomo de estaño con los hidrógenos de los anillos de otras moléculas. En cuanto a las interacciones intramoleculares, se observa un doble efecto de puente de hidrógeno entre los cloros y los hidrógenos de los átomos C15 y C19, lo que provoca que el fenilo unido al estaño, en estado sólido, permanezca de una manera perpendicular al resto de la molécula. Las distancias de estas interacciones son 2.768 y 2.943 Å; estas distancias resultan ser menores que la suma de los radios de van der Waals [$\sum_{vdw}(Cl,H) = 2.95 \text{ Å}$].

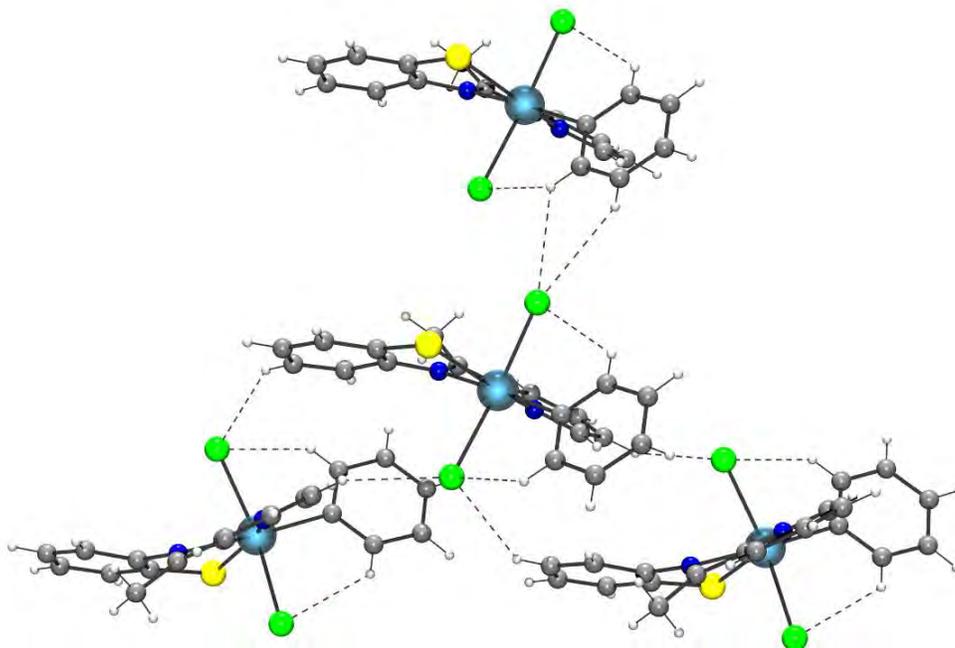


Figura 5.25 Interacciones intermoleculares e intramoleculares en la red del compuesto **3**.

En el compuesto **4**, el átomo central de estaño está en un ambiente pentacoordinado; las geometrías ideales posibles para este número de coordinación son bipiramidal de base triangular (BPT) o piramidal de base cuadrada (PC). Así, para describir la geometría local del átomo de estaño se realizó el cálculo del parámetro estructural tau (τ), esto para estimar la proximidad del entorno geométrico a una de las dos geometrías ideales. Este parámetro está dado por la fórmula $\tau = [(\beta - \alpha)/60]$, donde β y α son los ángulos mostrados en la figura 5.24. Para una geometría ideal del tipo BPT, el valor de τ debe ser igual a 1, mientras que si el valor es 0 implicaría que la geometría es del tipo piramidal de base cuadrada. En el caso del compuesto **4**, los ángulos son $\beta = 167.70(13)^\circ$ [N1Sn1Cl1] y $\alpha = 134.51(17)^\circ$ [C7Sn1S1]; el valor calculado de τ en porcentaje fue de un 55% lo que indica que la molécula tiende a una geometría del tipo PBT distorsionada.

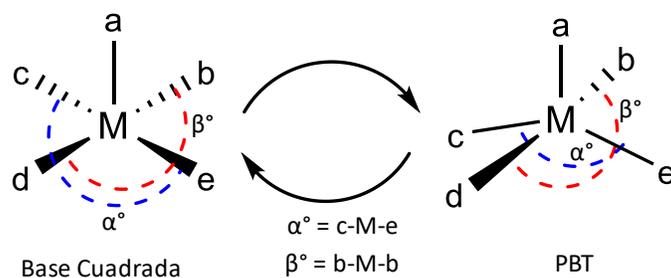


Figura 5.24 Relación entre geometrías por el cambio del ángulo alfa.

En cuanto a las distancias de enlace, las más relevantes son la Sn-Cl1 con 2.4876(13)Å y Sn-N1 de 2.325(4)Å. Estas distancias presentan una elongación respecto a la suma de los radios covalentes [$\sum r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{Cl}) = 2.4 \text{ \AA}$] y [$\sum r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{N}) = 2.16 \text{ \AA}$]. Para el caso de la distancia Sn-Cl, se atribuye esta diferencia debido a la interacción del Cl por puente de hidrógeno que presenta con otra molécula. En cuanto al enlace Sn-N al tratarse de un enlace de coordinación y presentar una interacción más débil que un enlace covalente provoca el alargamiento del enlace.

6.

CONCLUSIONES.

6. Conclusiones.

Los estudios realizados por espectroscopía de IR, en RMN de ^1H y ^{13}C en una y dos dimensiones, así como difracción de rayos X de monocristal, mostraron que el compuesto **1** se encuentra como el tautómero en su forma cerrada.

Se lograron sintetizar dos nuevos compuestos derivados del compuesto HL con las materias primas de tricloro-*n*-butilestano [$^n\text{BuSnCl}_3$] y triclorofenil estaño [PhSnCl_3].

De acuerdo con los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de análisis como; espectroscopía de IR, en RMN de ^1H y ^{13}C en una y dos dimensiones, así como difracción de rayos X de monocristal, se observa que la forma de coordinación del precursor HL hacia las materias de estaño es de la forma abierta (imínica) lo que crea la formación de una base Schiff por parte del nitrógeno del anillo de la hidrobentotiazolina. Esto también se puede atribuir a que en el momento en el que la hidrobentotiazolina se encuentra en su forma de azometina, ocurre la coordinación del átomo de nitrógeno hacia el estaño y una vez que esto ocurre, se crea el enlace covalente entre el azufre y el estaño.

El análisis de los desplazamientos químicos de la resonancia magnética nuclear de ^{119}Sn permitió proponer los números de coordinación en disolución. Los complejos **2** y **3** presentan números de coordinación de seis mientras que en **4** se propone un número de coordinación de cinco.

Con base en el análisis obtenido por difracción de rayos X de monocristal para los compuestos **2** y **3**, se encontró que en ambos casos el átomo de estaño adopta una geometría octaédrica distorsionada. El entorno hexacoordinado es debido a la unión con dos ligantes cloros, con un ligante orgánico R (R = ^nBu , Ph) y a la coordinación del precursor **1** en su forma abierta desprotonada que se comporta de forma tridentada.

En cuanto al complejo **4**, se puede comentar que el átomo de nitrógeno opta por formar enlaces de coordinación y en el caso del átomo de azufre se forma un enlace covalente con el átomo de estaño. Los resultados por difracción de rayos X de monocristal mostraron que el átomo de estaño adoptó una geometría de bipirámide de base cuadrada. Esto fue corroborado mediante el parámetro estructural tau.