



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE HIDALGO**

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Área Académica de Química

**Estudio Estructural de Compuestos de Estaño(IV)
Conteniendo al Ligante de Tipo Pinza 2,6-bis-
(mercaptometil)piridina**

T E S I S

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
MAESTRO EN QUÍMICA**

Presenta:

Q. Fernando Jonathan Mejia Rivera

Director de tesis:

Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
DIRECCIÓN

M. en C. Julio César Leines Medécigo
Director de Administración Escolar
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
PRESENTE

Por este conducto le comunico que el jurado asignado al Candidato a Maestro en Química, **Q. Fernando Jonathan Mejia Rivera**, quien presenta el trabajo “**Estudio Estructural de Compuestos de Estaño(IV) Conteniendo al Ligante de Tipo Pinza 2,6-bis-(mercaptometil)piridina**”, después de revisar el trabajo en reunión de sinodales, han decidido **autorizar la impresión** del mismo, una vez realizadas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del jurado:

PRESIDENTE: Dra. Noemí Andrade López (AAQ)

SECRETARIO: Dr. Francisco Javier Zuno Cruz (AAQ)

VOCAL: Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez (AAQ)

SUPLENTE: Dr. Simplicio González Montiel (AAQ)

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

ATENTAMENTE

“Amor, Orden y Progreso”

Mineral de la Reforma, Hgo. a 12 de junio de 2014

Dr. Orlando Ávila Pozos
Director del ICBI



Ciudad del Conocimiento Carretera Pachuca-Tulancingo
Km. 4.5. s/n Col. Carboneras C.P. 42184
Mineral de la Reforma, Hidalgo. México.
Tel: (771)7172000 ext. 2230 , 2231



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

Esta tesis se realizó con el financiamiento de la beca de estudios de maestría y de la beca mixta de movilidad nacional, ambas otorgadas por el CONACyT.

Agradecimientos

Al Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez por toda la confianza, el apoyo y dedicación de tiempo que me ha brindado.

A mi familia, mi padre el señor Fernando Mejía Cruz, mi madre la señora Lourdes Rivera García y mi hermano Erick Nahum Mejía Rivera, por ser parte importante en mi vida.

A Sandy, Fany, Yare y Eli por todo el cariño y la amistad que me han brindado.

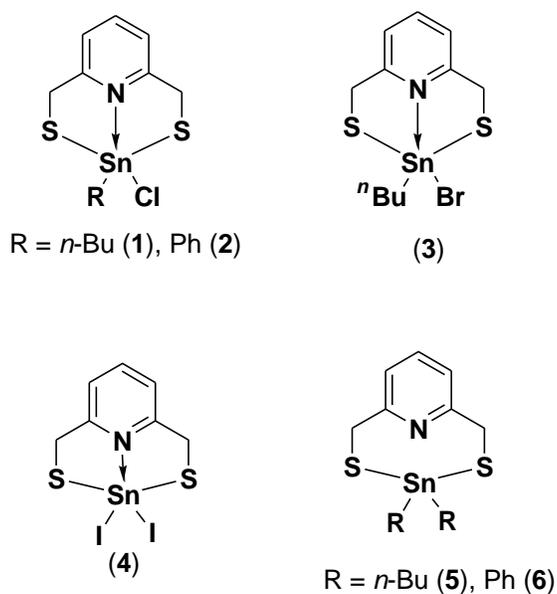
A mis mejores amigos Tony y Luis por su amistad y todos los buenos momentos que hemos compartido.

A todas las amigas y amigos que he hecho en la universidad, Acela, Brianda, Mariani, Nelly, Sara, Sony, Viri, Ángel, Galero, Chino, German, Humberto, Jovani, Mata, Nacho, Rigo, Yohari (Yordi), etc. por todas las experiencias y risas que hemos compartimos.

A mi comité tutorial, la Dra. Noemí Andrade López, el Dr. Francisco Javier Luno Cruz y el Dr. Simplicio González Montiel por todos sus consejos.

Resumen

En el presente trabajo de tesis se describe la síntesis, caracterización y estudio teórico de los compuestos **1–6**, en donde el ligante piridínico tipo pinza de fórmula $\{C_5H_3N(CH_2SH)_2\}$ se ha coordinado hacia fragmentos organometálicos de estaño(IV).



Compuestos 1–6

El ligante en su forma dianiónica $\{C_5H_3N(CH_2S)_2\}^{2-}$ presentó dos modos de coordinación: de tipo S,S-bidentado, formando a las especies de estaño tetracoordinado **5** y **6**, y de tipo S,N,S-tridentado, dando lugar a especies de estaño pentacoordinado **1–4**, a través de una interacción no-covalente de tipo donador→ aceptor entre el átomo de N y el átomo de Sn(IV).

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

A	Átomo aceptor
Å	Angstrom (10^{-10} m)
BCPs	Siglas en inglés, Bond Critical Points
BPT	Geometría bipiramidal de base triangular
<i>n</i> -Bu o ^{<i>n</i>} Bu	Grupo butilo lineal
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
D	Átomo donador
d	Señal doble (RMN)
DFT	Siglas en inglés, Density Functional Theory
DMSO- _d 6	Dimetilsulfóxido hexadeuterado
DABCO	1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano
E _b	Siglas en inglés, Bonding Energy
ELF(r)	Siglas en inglés, Electron Localization Function
Hz	Hertz
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
m	Señal múltiple (RMN)
ORTEP	Siglas en inglés, Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
ppm	Partes por millón
s	Señal simple (RMN)
RMN ¹³ C{ ¹ H}	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13 desacoplado a ¹ H
RMN ¹¹⁹ Sn{ ¹ H}	Resonancia Magnética Nuclear de Estaño 119 desacoplado a ¹ H
RMN ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
t	Señal triple (RMN)
t-Bu	Grupo terc-butilo
T _d	Geometría tetraédrica
V	Volumen
Z	Número de unidades asimétricas en la celda unitaria
ρ(r)	Densidad electrónica
ρ _{cal}	Densidad calculada
δ	Desplazamiento químico
1/4∇ ² ρ	Laplaciana
Σr _{cov}	Suma de radios covalentes
Σr _{vdW}	Suma de radios de van der Waals

Índice

1. Generalidades	1
1.1 Hipervalencia.....	2
1.2 Distorsión de geometrías ideales	5
1.3 Método de correlación lineal	6
1.4 Teoría de los funcionales de la densidad	7
2. Antecedentes	9
2.1 Ligantes Pinza	10
2.2 Compuestos con ligantes tipo pinza	10
3. Objetivos	16
3.1 General	17
3.2 Específicos	17
4. Metodología	18
4.1 Materiales y Generalidades	19
4.2 Síntesis del ligante $C_5H_3N(CH_2SH)_2$ (L2)	19
4.2.1 Síntesis de 2,6-bis-(clorometil)piridina $C_5H_3N(CH_2Cl)_2$ (L1)	19
4.2.2 Síntesis de 2,6-bis-(mercaptometil)piridina $C_5H_3N(CH_2SH)_2$ (L2).....	20
4.3 Síntesis de complejos de estaño con ligantes piridínicos	21
4.3.1 Síntesis de $[{C_5H_3N(CH_2S)_2}Sn(^nBu)Cl]$ (1)	21
4.3.2 Síntesis de $[{C_5H_3N(CH_2S)_2}Sn(Ph)Cl] \cdot 0.5CHCl_3$ ($2 \cdot 0.5CHCl_3$).....	22
4.3.3 Síntesis de $[{C_5H_3N(CH_2S)_2}Sn(^nBu)Br]$ (3).....	23
4.3.4 Síntesis de $[{C_5H_3N(CH_2S)_2}SnI_2]$ (4)	24
4.3.5 Síntesis de $[{C_5H_3N(CH_2S)_2}Sn(^nBu)_2]$ (5)	24
4.3.6 Síntesis de $[{C_5H_3N(CH_2S)_2}SnPh_2]$ (6).....	25
4.4 Estudios de difracción de rayos X de monocristal.....	26
4.5 Estudios teóricos	28
5. Resultados y Discusión	29
5.1 Síntesis de los compuestos $[{C_5H_3N(CH_2S)_2}SnR^1R^2]$	30
5.2 Resonancia Magnética Nuclear de 1H	31
5.2.1 RMN de 1H de L1 y L2	31

5.2.2 RMN de ^1H de los complejos 1–6	32
5.3 Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	41
5.4 Resonancia Magnética Nuclear de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$	45
5.5 Estudios de difracción de rayos X de monocristal de 1–4	48
5.5.1 Estructura molecular de $[\{\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{S})_2\}\text{Sn}(\text{}^n\text{Bu})\text{Cl}]$ (1)	48
5.5.2 Estructura molecular de $[\{\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{S})_2\}\text{Sn}(\text{Ph})\text{Cl}]$ (2)	50
5.5.3 Estructura molecular de $[\{\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{S})_2\}\text{Sn}(\text{Ph})\text{Cl}] \cdot 0.5\text{CHCl}_3$ ($2 \cdot 0.5\text{CHCl}_3$)	52
5.5.4 Estructura molecular de $[\{\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{S})_2\}\text{Sn}(\text{}^n\text{Bu})\text{Br}]$ (3)	54
5.5.5 Estructura molecular de $[\{\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{S})_2\}\text{SnI}_2]$ (4)	56
5.6 Estudios de química computacional de 1–4	58
5.6.1 Estudio conformacional	58
5.6.2 Comparación datos estructurales y teóricos	59
5.6.3 Estudio de la naturaleza del enlace	63
6. Conclusiones	68

1. Generalidades

1.1 Hipervalencia

El concepto de moléculas hipervalentes fue propuesto en 1969 por Musher¹ para moléculas que contienen elementos de los grupos 15 – 18 que exceden los ocho electrones en su capa de valencia. Posteriormente, Akiba² propuso que los compuestos hipervalentes son aquellos que contienen elementos **A** del bloque principal (elementos de los grupos 1, 2, 13-18) que contienen un número **N** de electrones mayor a ocho, asignados formalmente en su capa de valencia y directamente asociados con **A**, el cual está directamente enlazado con un número **L** de ligantes. Para describir a estos compuestos hipervalentes, Akiba² empleó la designación **N-A-L**; un ejemplo de ella es su empleo para describir a los arreglos de bipirámide de base triangular (BPT) o pirámide de base cuadrada (PC), así como uno octaédrico (O_h) en torno a un centro aceptor **A** (Figura 1.1).

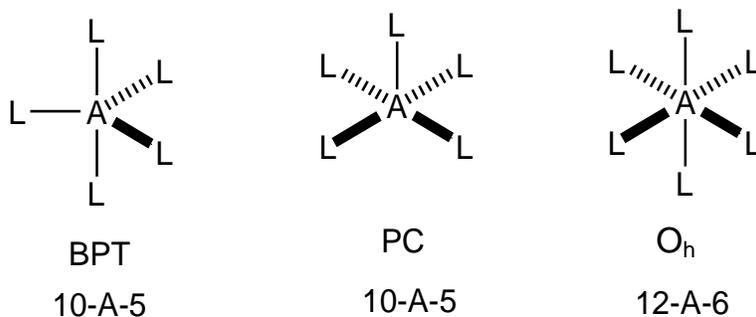


Figura 1.1. Arreglos geométricos que puede presentar un átomo aceptor.

Las principales formas a través de las cuales se puede explicar que existe un número de electrones mayor a ocho dentro de la capa de valencia de un elemento del bloque principal en un compuesto hipervalente son:

- Mediante la construcción de orbitales híbridos adecuados. Como ejemplo para una geometría BPT, se puede proponer que el enlace es descrito por

¹ J. I. Musher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (1969), 8, 54.

² K. Y. Akiba, *Chemistry of Hypervalent Compounds*, Cap. 1, (Ed. K. Y. Akiba), Wiley-VCH, Weinheim, (1999).

orbitales híbridos sp^3d ; para lo cual se emplean orbitales atómicos ns , np y $(n+1)d$.³

b) Mediante la construcción de orbitales con alto carácter iónico. Para este caso se ha propuesto el modelo de enlace multicéntrico de tres centros – cuatro electrones ($3c-4e$) para elementos deficientes en orbitales. En este enlace multicéntrico, los electrones están distribuidos en los ligantes **L** más que en el átomo central **A** y el número total de electrones en la capa de valencia del átomo central **A** es menor a ocho, es decir, no se excede el llamado octeto de Lewis.

Por otra parte, para poder explicar la hipervalencia de los elementos del bloque **p** sin considerar a los orbitales atómicos **d** en la formación del enlace multicéntrico, se ha empleado la teoría de orbitales moleculares. En el caso de moléculas neutras que contienen como átomos centrales a elementos del grupo 14 o del grupo 15, el enlace tricéntrico suele ser explicado por la coordinación de un par de electrones libre de un átomo donador **D** (intra- o intermolecular) hacia un orbital sigma de antienlace (σ^*) de un enlace **A-L**, formándose así un sistema tricéntrico **D**→**A-L** (Figura 1.2).

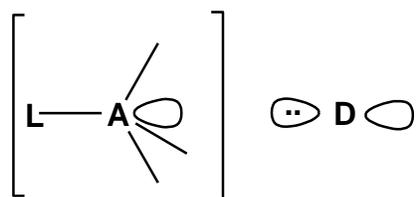


Figura 1.2. Sistema tricéntrico **D**→**A-L**.

Para que pueda existir la formación de un enlace hipervalente han sido sugeridas las siguientes condiciones:

³ S. Patai, The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds, (2002), Volumen 2 (Ed. Zvi Rappaport), John Wiley & Sons, Ltd.

- 1.- Este tipo de enlace puede ser formado cuando los ligantes donadores son más electronegativos que el átomo aceptor **A**.
- 2.- Los sustituyentes más electronegativos que participan en un enlace hipervalente tienden a ocupar posiciones diametralmente opuestas.
- 3.- Las longitudes de los enlaces **A-L** en compuestos pentacoordinados suelen ser más largas que las que se presentan en moléculas tetraédricas similares.

Bajo el cumplimiento de la condición 3 es prudente preguntarse ¿Qué tan largas pueden ser las distancias axiales en el sistema tricéntrico **D→A-L**?

Para contestar a esta pregunta es conveniente revisar el concepto de enlace secundario, un tipo de enlace real que acompaña a los enlaces ideales. En compuestos en el estado sólido que presentan moléculas cercanas entre sí, Alcock⁴ ha descrito a las interacciones intermoleculares del tipo **D→A-L** como enlaces secundarios. Estos enlaces secundarios presentan como característica principal que la distancia de enlace **D→A** es mayor a la suma de los radios covalentes pero menor a la suma de los radios de van der Waals de los átomos **A** y **D** involucrados, con un ángulo formado por la unión de los tres átomos cercano a 180°. Así, en interacciones intramoleculares, las distancias axiales en el sistema tricéntrico **D→A-L** suelen ser de tipo secundario.

Este tipo de interacciones ha demostrado tener una amplia variedad de aplicaciones; por citar un ejemplo, se ha sido sugerido que el enlace secundario tanto intra- como intermolecular es importante en la actividad biológica de compuestos de estaño, por ejemplo, se ha estudiado la actividad antibacteriana de

⁴ N.W. Alcock *Bonding and Structure*, Ellis Horwood, 1990, Inglaterra, 25-27

compuestos de estaño aminados contra *Bacillus subtilis* y *Bacillus cereus* encontrando valores promisorios de IC₅₀ contra esas líneas celulares⁵.

1.2 Distorsión de geometrías ideales

La energía, la reactividad química o la actividad biológica de los compuestos químicos están siendo cada vez más y más correlacionadas con su estructura molecular⁶.

Desde el punto de vista estructural, en los compuestos con elementos tetravalentes en estado de oxidación (IV) del grupo 14, cuando se observa un aumento en el número de coordinación de cuatro a cinco por una interacción con un átomo donador **D**, el átomo central experimenta una distorsión en su geometría alcanzando un arreglo geométrico que puede ser considerado intermedio dentro de una trayectoria de desplazamiento entre una geometría tetraédrica (T_d) y una bipiramidal de base triangular (BPT).

Por ello es conveniente utilizar algún método para determinar el grado de desplazamiento entre dos geometrías ideales en aquellos compuestos donde uno de los átomos presenta alguna distorsión, para poder designar una referencia que sea cuantitativa y no solamente cualitativa.

Existen numerosos métodos para poder estimar el grado de distorsión en geometrías ideales, por ejemplo, el método de desplazamiento de geometría tetraédrica a bipirámide trigonal mediante el uso de seis ángulos, método de correlación de estructura, método de correlación lineal, etc.; entre los cuales el método de correlación lineal ha sido ampliamente utilizado.

⁵ D.G. V. Pineda; T. Guardado. F. C. Lee; A. J. Magaña y K. H. Pannell *Inorg. Chem.*, (2010), 49, 960 y referencias ahí citadas.

⁶ H. B. Bürgi, *Angew. Chem. Int.*, (1975), 9, 460.

1.3 Método de correlación lineal

Este método fue propuesto por Holmes *et al.*^{7, 8, 9, 10} para determinar el grado de desplazamiento de una geometría local ideal. En este método se considera la distancia de la interacción intramolecular $\mathbf{D} \rightarrow \mathbf{A}$ para poder determinar el grado de desplazamiento de una geometría local tetraédrica a BPT y de piramidal a una bipiramidal de base triangular con una posición ecuatorial vacante (ψ -BPT) para compuestos donde el átomo aceptor es un elemento del grupo 14 o 15, respectivamente. El grado de desplazamiento de la geometría tetraédrica a BPT y de piramidal a ψ -BPT se cuantifica por interpolación lineal entre la suma de los radios de van der Waals y la correspondiente a los radios covalentes de los átomos donador y aceptor (Figura 1.3).

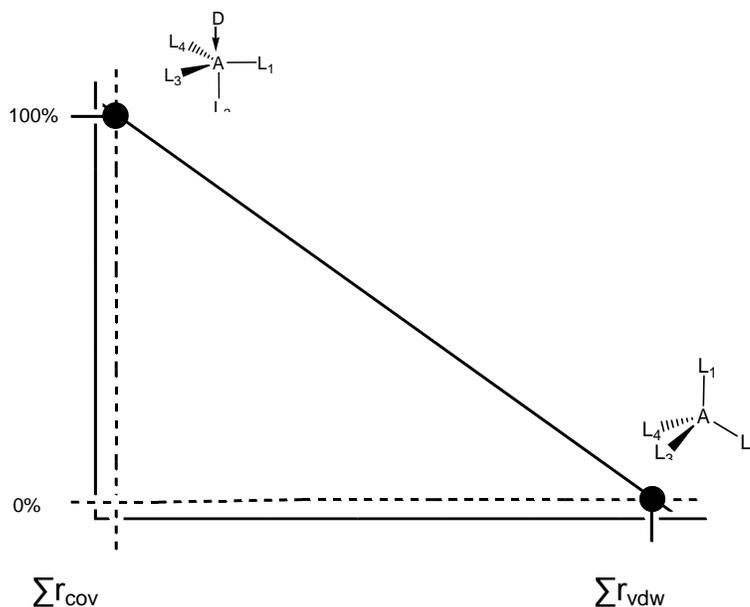


Figura 1.3. Gráfico de desplazamiento de geometría tetraédrica a BPT

Del análisis de la gráfica se deduce lo siguiente:

⁷ D. J. Sherlock, A. Chandrasekaran, R. O. Day y R. R. Holmes, *Inorg. Chem.*, (1997), 36, 5082

⁸ N. V. Timosheva, A. Chandrasekaran, R. O. Day y R. R. Holmes, *Inorg. Chem.*, (1998), 37, 3862

⁹ A. Chandrasekaran, P. Sood, R. O. Day y R. R. Holmes, *Inorg. Chem.*, (1999), 38, 3369

¹⁰ A. Chandrasekaran, R. O. Day y R. R. Holmes, *Organometallics*, (1996), 15, 3189

- a) Si la distancia $\mathbf{D} \rightarrow \mathbf{A}$ se acerca más a la suma de los radios covalentes de los átomos involucrados, el número de coordinación aumenta de cuatro a cinco llevando a un porcentaje de carácter de distorsión cercano a una geometría BPT, o de tres a cuatro aproximándose a una geometría Ψ -BPT (es decir, el porcentaje de carácter tetraédrico o piramidal disminuye, respectivamente).

- b) Si la distancia $\mathbf{D} \rightarrow \mathbf{A}$ se acerca más a la suma de los radios de van der Waals, la geometría local tetracoordinada (tetraédrica) o la geometría tricoordinada (piramidal) no experimenta distorsión alguna (cero por ciento de BPT o Ψ -BPT).

1.4 Teoría de los funcionales de la densidad

Un modelo teórico para cualquier proceso complejo es un procedimiento matemático de simulación aproximado pero bien definido. Cuando se aplica a la química, la tarea consiste en utilizar la información de entrada sobre el número y el carácter de partículas componentes (núcleos y electrones) para obtener información y comprensión del comportamiento molecular¹¹.

La teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) es un modelo teórico con enfoque alternativo para la teoría de la estructura electrónica, en la que la distribución de la densidad electrónica es considerada en lugar de la función de onda de muchos electrones, desempeñando un papel central¹². Debido a que la densidad electrónica se puede detectar experimentalmente y, a partir de ella obtener información estructural del sistema, tiene la ventaja de que depende únicamente de tres coordenadas del espacio, mientras que la función de onda

¹¹ J. A. Pople, *Rev. Mod. Phys.*, (1999), 71, 1267.

¹² W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.*, (1999), 71, 1253.

depende de las coordenadas de cada una de las N partículas que componen el sistema.

La teoría de funcionales de la densidad ha influido mucho en la evolución de la química cuántica en los últimos 15 años debido, en gran parte, a que proporciona una base sólida para el desarrollo de estrategias de cálculo para la obtención de información acerca de la energía, la estructura y propiedades de átomos y moléculas, tanto en fase condensada (disolvente o estado sólido) como en fase gas, a costos computacionales mucho más bajos que las técnicas tradicionales de la función de onda *ab initio*. Por otra parte, DFT cuenta con una amplia diversidad de herramientas con las que pueden ser estudiados diferentes tipos de espectroscopía, para su uso en áreas diversas como la química orgánica, química inorgánica, química de materiales y bioquímica. En este sentido, DFT ha jugado un papel decisivo en la evolución de la química cuántica desde un dominio altamente especializado, el cual estaba concentrado en sistemas pequeños, hasta llegar sistemas poliatómicos que son de interés a una comunidad científica más amplia¹³.

¹³ P. Geerlings, F. De Proft y W. Langenaeker, *Chem. Rev.*, (2003), 103, 1793.

2. Antecedentes

2.1 Ligantes Pinza

En 1976 Moulton y Shaw¹⁴ sintetizaron el primer ligante tipo pinza; estos compuestos son, de forma general, ligantes que potencialmente pueden unirse a átomos centrales mediante un patrón tridentado (Figura 2.1). En ese tiempo, el ligante sintetizado y sus respectivos complejos representaron solamente un conjunto de compuestos novedosos. Fue hasta la década de los años ochenta, cuando una revisión cuidadosa de las propiedades de dichos compuestos, reveló que estas especies presentaban propiedades singulares, una de ellas es que tienen puntos de fusión relativamente altos lo que les permite sublimar sin descomponerse, además presentan una alta estabilidad térmica, propiedad que podría ser utilizada en favor de la catálisis homogénea. Además, estos compuestos han presentado aplicaciones en campos tan recientes como la nanociencia o en catálisis para el desarrollo de sensores e iniciadores químicos¹⁵.

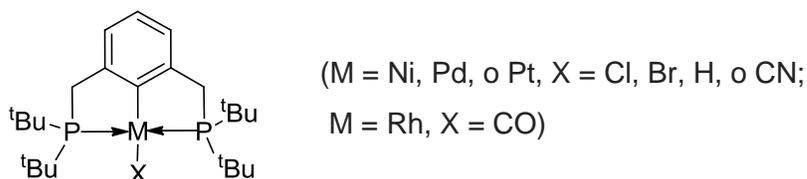


Figura 2.1 Complejos con el primer ligante tipo pinza.

2.2 Compuestos con ligantes tipo pinza

En los últimos años, el desarrollo de la química de compuestos que contienen ligantes tipo pinza ha tenido un gran avance, pasando de ser especies sintetizadas y caracterizadas estructuralmente a ser uno de los sistemas químicos más utilizados para el desarrollo de nuevos compuestos con diversas aplicaciones en una gran variedad de campos de la ciencia, que van desde su uso como precursores de catalizador, moléculas de interés en procesos de autoensamblado,

¹⁴ C. J. Moulton y B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1976), 11, 1020.

¹⁵ G. van Koten y Albrecht, *M. Angew. Chem. Int. Ed.* (2001), 40, 3750.

como componentes fundamentales en la síntesis de materiales dendriméricos, por su utilidad como sintones empleados en química medicinal¹⁶ y por su uso como agentes de contraste debido a su capacidad para reducir el tiempo de relajación longitudinal (T1) y transversal (T2) de los protones del agua en el cuerpo, que conduce al incremento del contraste de imágenes bajo un escáner de imágenes de resonancia magnética (MRI), el cual es uno de los más poderosos métodos de diagnóstico en medicina^{17, 18}.

Desde un punto de vista de diversidad estructural, en la literatura se encuentran reportada una gran gama de compuestos tipo pinza, por ejemplo, las moléculas que están constituidas por un centro metálico y por un ligante con átomos donadores, que pueden coordinarse de forma tridentada, adquiriendo de esta manera el arreglo característico de los ligantes tipo pinza (Figura 2.2).

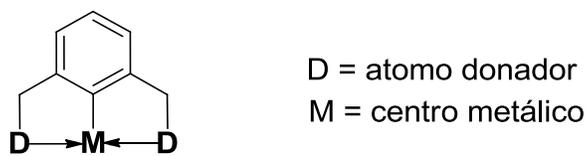


Figura 2.2. Complejos tipo pinza (D = O, S, N, P)

Existe un gran número de estudios de complejos metálicos con ligantes quelantes derivados de piridina tipo pinza que contienen en su estructura elementos como nitrógeno, oxígeno y azufre.^{19, 20} La relevancia de estos compuestos se ha incrementado debido a sus características físicas y químicas y a la potencial actividad que tales compuestos pueden presentar en sistemas biológicos²¹.

Por ejemplo, diversos complejos de coordinación elaborados a partir de ligantes tipo pinza se han convertido en una clase importante de compuestos que a

¹⁶ D. Morales, *Rev. Soc. Quím. Méx.*, (2004), 48, 338.

¹⁷ B. Drahoš, J. Kotek, P. Hermann, I. Lukeš y É. Tóth, *Inorg. Chem.*, (2010), 49, 3224.

¹⁸ H. Su, C. Wu, J. Zhu, T. Miao, D. Wang, C. Xia, X. Zhao, Q. Gong, B. Song y H. Ai, *Dalton Trans.*, (2012), 41, 14480.

¹⁹ A. Conde, R. Fandos, A. Otero y A. Rodriguez, *Organometallics*, (2007), 26, 1568.

²⁰ R. Fandos, I. Lopez-Solera, A. Otero, A. Rodriguez, M. J. Ruiz y P. Terreros, *Organometallics*, (2004), 23, 5030.

²¹ S. R. Banerjee, K. P. Maresca, K. A. Stephenson, J. F. Valliant, J. W. Babich, W. A. Graham, M. Barzana, Q. Dong, A. J. Fischman y J. Zubieta, *Bioconjugate Chem.*, (2005), 16, 885.

menudo forman armazones porosos organometálicos, los cuales han atraído la atención en vista de su potencial para el diseño de materiales multifuncionales. Los materiales de este tipo a base de oxígeno son bien conocidos y, aunque sus análogos a base de azufre son escasos en la literatura, han demostrado tener una capacidad versátil como ligantes hacia diversos iones metálicos como Fe, Co, Ni y Pd; incluso se ha propuesto que complejos de Sn(IV) de este tipo (Figura 2.3) podrían ser materiales prometedores con propiedades electrónicas y/u ópticas²².

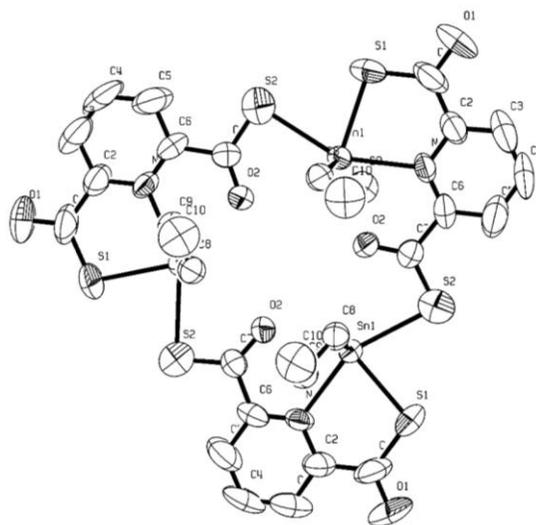


Figura 2.3. Complejo de Sn derivado de un ligante tipo pinza

Como parte del desarrollo continuo de la química de coordinación de ligantes derivados de piridina azufrados tipo pinza, se han sintetizado algunos complejos de tecnecio y renio útiles para el diseño de nuevas metodologías para el radiomarcado de péptidos quimiotácticos²³. Así, en trabajos de los últimos 20 años en medicina nuclear, el interés se ha centrado en sistemas mixtos de ligantes que contienen principalmente átomos de azufre donadores, como el ligante tridentado tipo pinza 2,6-bis-(mercapto)piridina (Figura 2.4), para la síntesis de compuestos de oxorenio y oxotecnecio con aplicación en la obtención de imágenes de perfusión cerebral. Como un ejemplo de lo anterior, se encuentran los quelatos

²² S. Singh y S. Bhattacharya, *Inorg. Chem. Commun.*, (2012), 24, 144.

²³ X. Chen, Frank J. Femia, J. W. Babich y J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta*, (2000), 307, 88.

metálicos neutros y lipofílicos que adoptan geometrías de tipo bipiramidal de base triangular distorsionada o piramidal de base cuadrada. A pesar de que varios ejemplos de quelatos metálicos con ligantes mixtos acoplados a grupos farmacóforos como tropano, ketanserina y *o*-metoxifenilpiperazina han sido propuestos para su empleo en el mapeo *in vivo* de receptores cerebrales, a causa de complicaciones relacionadas con su inestabilidad bajo las condiciones en las que se lleva a cabo el transporte de sangre al cerebro, no ha sido posible su aplicación efectiva para tales fines. Por otra parte se ha propuesto el uso de complejos con ligantes mixtos en el que el coligante ha sido reemplazado por un ligante bidentado para así obtener compuestos en un ambiente hexacoordinado, los cuales se estima tendrían una mayor estabilidad que los pentacoordinados²⁴.

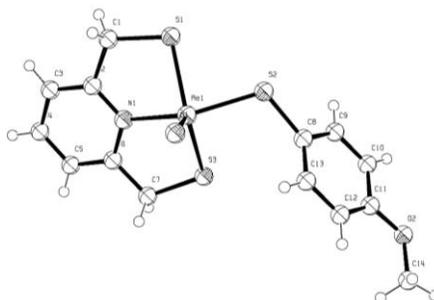


Figura 2.4 Complejo de Tc derivado de un ligante que contiene átomos de azufre

Por otra parte, complejos de ligantes azufrados derivados de piridina coordinados a cobre (Figura 2.5) han tomado gran importancia en las últimas décadas a causa de su conexión con proteínas ricas en cisteína, proteínas reguladoras de cobre y con fitoquelatinas²⁵, sin mencionar que, desde hace mucho tiempo, existe un gran interés por aquellos ligantes que tienen incorporados en su estructura tanto sitios donadores duros (nitrógeno) como sitios donadores suaves (azufre), interés que

²⁴ B. Nock, H. J. Pietzsch, F. Tisato, T. Maina, P. Leibnitz, H. Spies y E. Chiotellis, *Inorganica Chimica Acta*, (2000), 304, 26.

²⁵ Y. H. Chen, T. T. Y. Lin, H. Y. Chen, C. L. Kao, H. Y. Chen, S. C. N. Hsu, J. R. Carey y M. Y. Chiang, *J. Inorg. Biochem.*, (2013), 120, 24.

ha llevado a desarrollar una amplia gama de este tipo de compuestos en sistemas como ligantes oligoaromáticos, de cadena abierta y macrociclos²⁶.

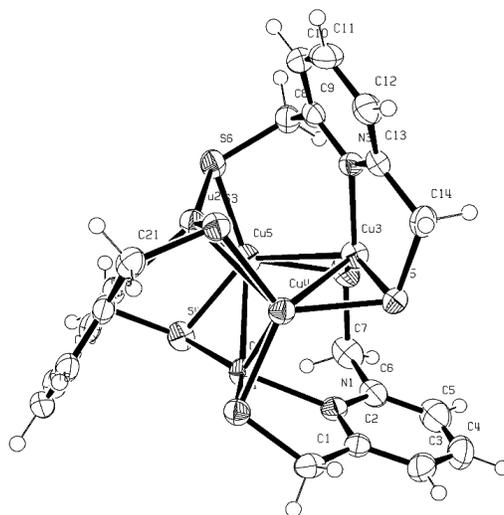


Figura 2.5 Complejo de Cu(I) con tioligantes derivados de piridina.

Desde el punto de vista estructural, los ligantes tipo piza han demostrado tener una gran capacidad para coordinarse de diferentes maneras hacia diversos iones metálicos. Una característica de los complejos de metales de transición con ligantes tiolados es la tendencia a oligomerizar por la formación de puentes M-(μ^2 -S)-M; este comportamiento es especialmente pronunciado en tiolatos de metales tales como Ni(II), cuyos oligómeros son con frecuencia utilizados como precursores para obtener complejos de menor nuclearidad por reacciones de escisión de puente²⁷. En el caso de complejos de Ni en un entorno de coordinación que contiene en gran parte o exclusivamente ligantes derivados de piridina tiolados se han llevado a cabo estudios para evaluar los factores que estabilizan o desestabilizan la especie de Ni(III)²⁸. Sin embargo la mayoría de los trabajos que se han reportado hasta el momento de complejos con ligantes derivados de piridina tipo pinza son complejos con metales de transición. Los

²⁶ E. C. Constable, A. C. King y P. R. Raithby, *Polyhedron*, (1998), 6, 24, 4275.

²⁷ D. Huang, L. Deng, J. Sun y R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, (2009), 48, 6159.

²⁸ H. J. Krüger y R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, (1989), 28, 1148.

complejos de elementos del bloque *p* como el estaño han sido poco estudiados²⁹. Por ello en los últimos años, los compuestos de estaño(IV) han recibido mucha atención tanto en la investigación básica como en la aplicada, debido a la capacidad del estaño para poder formar enlaces estables con carbono³⁰, así como con átomos de N, O, S, entre otros.

Varios complejos de estaño con ligantes azufrados derivados de piridina han sido preparados por el interés de evaluar la capacidad coordinante de ligantes que pueden estabilizar estados de oxidación inusuales, así como el análisis estructural de compuestos no convencionales⁹. El interés en compuestos de estaño con ligantes tipo pinza se ha incrementado en gran parte debido a sus propiedades estructurales y electrónicas, y a su potencial aplicación, por mencionar algunos ejemplos, compuestos de este tipo han demostrado tener aplicaciones en la síntesis de compuestos orgánicos, catálisis, medicina y en biotecnología³¹.

²⁹ M. A. Ali, A. H. Mirza, M. H. S. A. Hamid y P. V. Bernhardt, *Polyhedron*, (2005), 24, 383.

³⁰ G.F. de Sousa, L.S. Lang, L.C.C. Manso, V.M. Deflon, C.A.L. Filgueiras y E. Niquet, *J. Mol. Struct.*, (2005), 22, 753.

³¹ E. Gómez, R. Flores, G. Huerta, C. Á. Toledano, R. A. Toscano, V. Santes, N. Nava y P. Sharma, *J. Organomet. Chem.*, (2003), 672, 115.

3. Objetivos

3.1 General

- Sintetizar compuestos de estaño(IV) que contengan al ligante tipo pinza potencialmente tridentado derivado de la piridina $C_5H_3N(CH_2SH)_2$ para estudiar sus aspectos estructurales mediante técnicas analíticas en fase condensada así como por métodos computacionales.

3.2 Específicos

- Sintetizar el ligante piridínico diazufrado tipo pinza de fórmula $C_5H_3N(CH_2SH)_2$.
- Evaluar la capacidad coordinante del ligante $C_5H_3N(CH_2SH)_2$ hacia derivados halogenados de estaño(IV) de fórmula general R_nSnCl_{4-n} (R= grupos alquilo y arilo).
- Analizar la estructura molecular de los compuestos de Sn(IV) obtenidos por técnicas analíticas en fase condensada y por métodos computacionales de la química teórica.
- Analizar la naturaleza de los enlaces en los compuestos obtenidos mediante el uso de la Química Computacional.

4. Metodología

4.1 Materiales y Generalidades

Los reactivos usados como el 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), NaBr, KI, etc. se obtuvieron grado analítico y fueron utilizados sin purificación adicional. Los disolventes fueron secados y destilados por métodos convencionales antes de su uso. El compuesto 2,6-bis-(hidroximetil)piridina $\{C_5H_3N(CH_2OH)_2\}$ que fue utilizado como precursor para la síntesis de los compuestos 2,6-bis-(clorometil)piridina y 2,6-bis-(mercaptometil)piridina así como los derivados de estaño n -BuSnCl₃, PhSnCl₃, Ph₂SnCl₂ y n -Bu₂SnCl₂ 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. Los espectros de RMN de ¹H, ¹³C{¹H} y ¹¹⁹Sn{¹H} se obtuvieron en un instrumento Varian VNMRS 400 a temperatura ambiente; los desplazamientos químicos (δ) se reportan en ppm utilizando como referencias estándar TMS ($\delta^1H = 0$) y SnMe₄ ($\delta^{119}Sn = 0$).

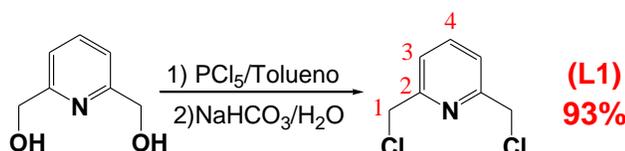
4.2 Síntesis del ligante $C_5H_3N(CH_2SH)_2$ (L2)

La síntesis del compuesto $\{C_5H_3N(CH_2SH)_2\}$ ya ha sido informada²³; un inconveniente en el método es la síntesis y uso del compuesto dibromado $\{C_5H_3N(CH_2Br)_2\}$ que es altamente lacrimógeno. Por la razón anterior, se buscó una alternativa más segura. La alternativa consistió en preparar el compuesto diclorado **L1** como a continuación se detalla.

4.2.1 Síntesis de 2,6-bis-(clorometil)piridina $C_5H_3N(CH_2Cl)_2$ (L1)

Se pesaron 5.00 g (35.9 mmol) del compuesto 2,6-bis-(hidroximetil)piridina y se colocaron en un matraz balón de 250 mL acondicionado para mantener el sistema bajo atmósfera de nitrógeno; se adicionaron 50 mL de tolueno y la solución se mantuvo en agitación y fue enfriada a 0 °C. Posteriormente, se adicionaron 2.5 equivalentes de PCl₅ divididos en 4 fracciones; la mezcla fue calentada lentamente

y se mantuvo a reflujo por 48 horas. El disolvente fue removido bajo presión reducida; el compuesto resultante fue colocado en un vaso de precipitados de 250 mL al cual se adicionaron 50 mL de agua. La mezcla fue tratada con una solución 1.5 M de NaHCO₃ hasta pH = 7 y finalmente se filtró (Esquema 4.1). Se obtuvo el compuesto 2,6-bis-(clorometil)piridina como un sólido blanco de apariencia cristalina. Rendimiento 93% (5.90 g). RMN ¹H (CDCl₃, ppm): δ 7.77 (t, 1H, H4), δ 7.43 (d, 2H, H3), δ 4.67 (s, 4H, H1). Los resultados obtenidos son similares a los reportados en la literatura.³²



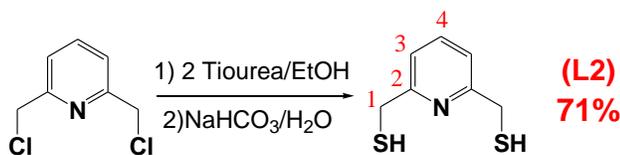
Esquema 4.1. Síntesis del compuesto {C₅H₃N(CH₂Cl)₂}.

4.2.2 Síntesis de 2,6-bis-(mercaptometil)piridina C₅H₃N(CH₂SH)₂ (L2)

Se pesaron 2 g (11.4 mmol) de 2,6-bis-(clorometil)piridina y se colocaron en un matraz balón de 250 mL; se adicionaron 30 mL de etanol y la mezcla se mantuvo en agitación hasta que la solución fue homogénea. Posteriormente se agregaron cuatro equivalentes de tiourea (3.46 g); la mezcla fue calentada y se mantuvo a reflujo por 30 horas; transcurrido el tiempo de reacción se obtuvo un sólido blanco que fue separado por filtración. El compuesto obtenido fue tratado con una solución de diez equivalentes de KOH (6.37 g) en 30 mL de agua; la mezcla fue calentada lentamente y se mantuvo a reflujo por 24 horas, transcurrido el tiempo de reacción la solución fue enfriada a 0 °C y acidificada con HCl diluido hasta pH= 5. El compuesto 2,6-bis-(mercaptometil)piridina fue extraído con CHCl₃ (4 × 10 mL) (Esquema 4.2). Rendimiento del compuesto líquido: 71% (1.38 g).

³² V. S. I. Sprakel, J. A. A. W. Elemans, M. C. Feiters, B. Lucchese, K. D. Karlin, y R. J. M. Nolte, *Eur. J. Org. Chem.*, (2006), 10, 2281.

RMN ^1H (CDCl_3 , ppm): δ 7.62 (t, 1H, H4), δ 7.22 (d, 2H, H3), δ 3.83 (d, a, 4H, H1), δ 2.07 (t, a, 2H, -SH). Los resultados obtenidos son similares a los reportados en la literatura.²³



Esquema 4.2. Síntesis del compuesto $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{SH})_2$.

4.3 Síntesis de complejos de estaño con ligandos piridínicos

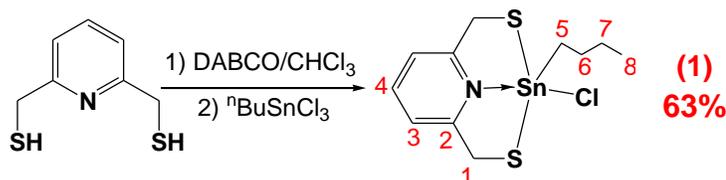
Los compuestos organometálicos de estaño fueron adquiridos de Aldrich y utilizados sin ninguna purificación o tratamiento *a priori*. Los disolventes empleados fueron secados y destilados antes de su uso por métodos convencionales.

4.3.1 Síntesis de $[\{\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{S})_2\}\text{Sn}^n\text{Bu}]\text{Cl}$ (1)

Se pesaron 100 mg (0.58 mmol) del ligante 2,6-bis-(mercaptometil)piridina (**L2**) y se colocaron en un matraz balón de 100 mL; se adicionaron 20 mL de CHCl_3 . Posteriormente se agregaron 0.065 g (0.58 mmol) de DABCO y 0.1 mL (0.58 mmol) de *n*-butiltricloroestaño. La mezcla se mantuvo en agitación por 12 horas. Transcurrido el tiempo de reacción el crudo se filtró para retirar el clorhidrato de la base y mantener así el compuesto en solución (Esquema 4.3). Posteriormente la solución es filtrada con celita y sulfato de sodio. Se dejó evaporar lentamente el disolvente, obteniéndose así cristales incoloros. Rendimiento de 63% (0.14 g).

Punto de fusión 140 °C. Análisis elemental calculado para $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NS}_2\text{ClSn}$; C = 34.72 %, H = 4.24 %, N = 3.68 %; experimental C = 34.72 %, H = 4.41 %, N = 3.08 %. RMN ^1H (CDCl_3 , ppm): δ 7.81 (t, 1H, H4), δ 7.30 (d, 2H, H3), δ 4.26 (d, 2H,

H1_A), δ 4.10 (d, 2H, H1_B), δ 1.69 (s, 2H, H5), δ 1.42 (m, 2H, H6), δ 1.32 (m, 2H, H7), δ 0.89 (t, 3H, H8). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , ppm): δ 154.4 (C2), δ 140.0 (C4), δ 122.4 (C3), δ 33.3 (C1), δ 27.9 (C5), δ 26.2 (C6), δ 25.2 (C7), δ 13.7 (C8). RMN $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , ppm): δ -80.7.

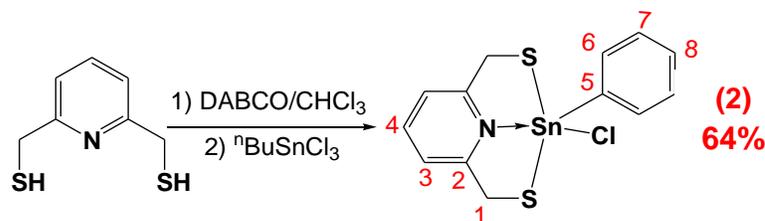


Esquema 4.3. Síntesis del compuesto $[\{\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{S})_2\}\text{Sn}(\text{nBu})\text{Cl}]$.

4.3.2 Síntesis de $[\{\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{S})_2\}\text{Sn}(\text{Ph})\text{Cl}] \cdot 0.5\text{CHCl}_3 (2 \cdot 0.5\text{CHCl}_3)$

Se pesaron 100 mg (0.58 mmol) del ligante **L2** y se colocaron en un matraz balón de 100 mL; se adicionaron 20 mL de CHCl_3 . Posteriormente se agregaron 0.065 g (0.58 mmol) de DABCO y se adicionaron 0.1 mL (0.58 mmol) de feniltricloroestaño. La mezcla se mantuvo en agitación por 12 horas. Trascurrido el tiempo de reacción el crudo se filtró para retirar el clorhidrato de la base y mantener así el compuesto en solución (Esquema 4.4). Posteriormente la solución se filtró con celita y sulfato de sodio. Se dejó evaporar lentamente el disolvente, obteniéndose así cristales incoloros del compuesto solvatado $[\{\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{S})_2\}\text{Sn}(\text{Ph})\text{Cl}] \cdot 0.5\text{CHCl}_3$. Rendimiento de 64% (0.19 g)

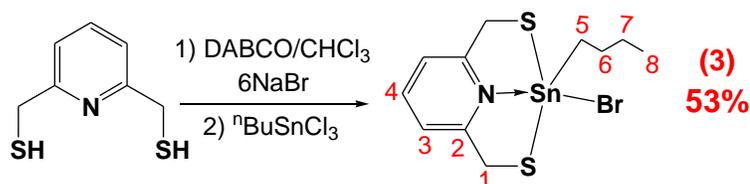
Punto de fusión 152 °C. Análisis elemental calculado para $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{S}_4\text{Cl}_5\text{Sn}_2$; C = 35.30 %, H = 2.84 %, N = 2.44 %; experimental C = 35.23 %, H = 2.74 %, N = 3.04 % RMN ^1H (CDCl_3 , ppm): δ 7.82 (t, 1H, H4), δ 7.63 (m, 2H, H6), δ 7.40 (m, 3H, H7 y H8), δ 7.31 (d, 2H, H3), δ 4.26 (d, 2H, H1_A), δ 4.11 (d, 2H, H1_B). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , ppm): δ 153.9 (C2), δ 140.2 (C4), δ 134.1 (C6), δ 130.07 (C8), δ 129.4 (C7), δ 122.8 (C3), δ 33.5 (C1). RMN $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , ppm): δ -172.6.

Esquema 4.4. Síntesis del compuesto $[\{C_5H_3N(CH_2S)_2\}Sn(Ph)Cl]$.

4.3.3 Síntesis de $[\{C_5H_3N(CH_2S)_2\}Sn(^nBu)Br]$ (3)

Se pesaron 100 mg (0.58 mmol) del ligante **L2** y se colocaron en un matraz balón de 100 mL; se adicionaron 20 mL de $CHCl_3$. Posteriormente se agregaron 0.065 g (0.58 mmol) de DABCO, 0.1 mL (0.58 mmol) de *n*-butiltricloroestaño y 6 equivalentes de NaBr. Esta mezcla se mantuvo en agitación por 12 horas. Trascurrido el tiempo de reacción el crudo se filtró para retirar el exceso de NaBr, el clorhidrato de la base y mantener así, el compuesto en solución (Esquema 4.4). Posteriormente la solución se filtró con celita y sulfato de sodio. Se dejó evaporar lentamente el disolvente, obteniendo así cristales incoloros. Rendimiento de 53% (0.13 g).

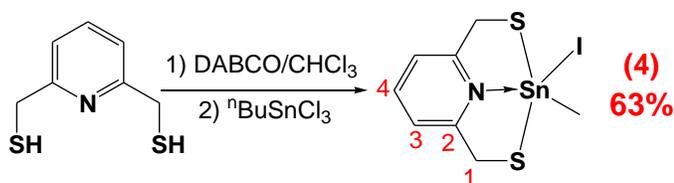
Punto de fusión 135 °C. Análisis elemental calculado para $C_{11}H_{16}NS_2BrSn$; C = 31.09 %, H = 3.79 %, N = 3.30 %; experimental C = 32.05 %, H = 4.27 %, N = 3.15 %. RMN 1H ($CDCl_3$, ppm): δ 7.81 (t, 1H, H₄), δ 7.29 (d, 2H, H₃), δ 4.27 (d, 2H, H_{1A}), δ 4.07 (d, 2H, H_{1B}), δ 1.69 (s, 2H, H₅), δ 1.42 (q, 2H, H₆), δ 1.31 (m, 2H, H₇), δ 0.90 (t, 3H, H₈). RMN $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, ppm): δ 154.3 (C₂), δ 140.0 (C₄), δ 122.5 (C₃), δ 33.5 (C₁), δ 28.2 (C₅), δ 26.0 (C₆), δ 25.6 (C₇), δ 13.8 (C₈). RMN $^{119}Sn\{^1H\}$ ($CDCl_3$, ppm): δ -120.1.

Esquema 4.4. Síntesis del compuesto $[\{C_5H_3N(CH_2S)_2\}Sn(^nBu)Br]$.

4.3.4 Síntesis de $[\{C_5H_3N(CH_2S)_2\}SnI_2]$ (4)

Se pesaron 100 mg (0.58 mmol) del ligante **L2** y se colocaron en un matraz balón de 100 mL; se adicionaron 20 mL de $CHCl_3$. Posteriormente se agregaron 0.065 g (0.58 mmol) de DABCO, 0.1 mL (0.58 mmol) de *n*-butiltricloroestaño y seis equivalentes de KI (0.582 g), la mezcla se mantuvo en agitación por 12 horas. Trascurrido el tiempo de reacción, el crudo se filtró para retirar el exceso de KI, el clorhidrato de la base y mantener así el compuesto en solución (Esquema 4.5). Posteriormente la solución se filtró con celita y sulfato de sodio. Se dejó evaporar lentamente el disolvente obteniéndose así cristales incoloros. Rendimiento de 68% (0.216 g)

Punto de fusión 216 °C. Análisis elemental calculado para $C_7H_7N_2S_2I_2Sn$, C = 15.52 %, H = 1.30%, N = 2.59 %; experimental C = 19.74 %, H = 2.32 %, N = 1.54 %. RMN 1H (DMSO, ppm): δ 8.24 (t, 1H, H4), δ 7.45 (d, 2H, H3), δ 4.54 (d, 4H, H1). RMN $^{13}C\{^1H\}$ (DMSO, ppm): δ 150.79 (C2), δ 141.3 (C4), δ 124.3 (C3), δ 31.9 (C1). RMN $^{119}Sn\{^1H\}$ ($CDCl_3$, ppm): δ -209.0.



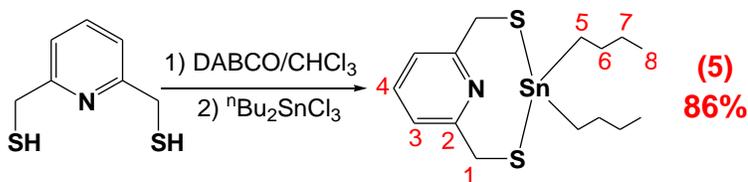
Esquema 4.5. Síntesis del compuesto $[\{C_5H_3N(CH_2S)_2\}SnI_2]$.

4.3.5 Síntesis de $[\{C_5H_3N(CH_2S)_2\}Sn(nBu)_2]$ (5)

Se pesaron 100 mg (0.58 mmol) del ligante **L2** y se colocaron en un matraz balón de 100 mL; se adicionaron 20 mL de $CHCl_3$. Posteriormente se agregaron 0.065 g (0.58 mmol) de DABCO y 0.177 g (0.58 mmol) de di-(*n*-butil)dicloroestaño; la

mezcla se mantuvo en agitación por 12 horas. Transcurrido el tiempo de reacción el crudo se filtró para retirar el clorhidrato de la base y mantener así el compuesto en solución (Esquema 4.6). Posteriormente la solución se filtró con celita y sulfato de sodio. Se obtuvo un aceite de color oscuro. Rendimiento de 86% (0.203 g)

Análisis elemental calculado para $C_{15}H_{25}NS_2Sn$, C = 44.79 %, H = 6.27 %, N = 3.48 %; experimental C = 39.69 %, H = 5.92 %, N = 0.84 %. RMN 1H ($CDCl_3$, ppm): δ 7.66 (t, 1H, H4), δ 7.15 (d, 2H, H3), δ 4.04 (s, 4H, H1), δ 1.56 (s, 4H, H5), δ 1.35 (q, 4H, H6), δ 1.23 (m, 4H, H7), δ 0.86 (t, 6H, H8). RMN $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, ppm): δ 154.35 (C2), δ 138.4 (C4), δ 121.8 (C3), δ 30.4 (C1), δ 28.9 (C5), δ 26.9 (C6), δ 23.0 (C7), δ 13.9 (C8). RMN $^{119}Sn\{^1H\}$ ($CDCl_3$, ppm): δ 5.7.

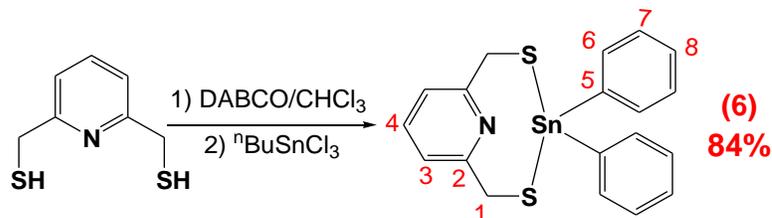


Esquema 4.6. Síntesis del compuesto $[(C_5H_3N(CH_2S)_2)Sn(nBu)_2]$.

4.3.6 Síntesis de $[(C_5H_3N(CH_2S)_2)SnPh_2]$ (6)

Se pesaron 100 mg (0.58 mmol) del ligante **L2** y se colocaron en un matraz balón de 100 mL y se adicionaron 20 mL de $CHCl_3$. Posteriormente se agregaron 0.065 g (0.58 mmol) de DABCO y 0.208 g (0.58 mmol) de difenildicloroestaño; la mezcla se mantuvo en agitación por 12 horas. Transcurrido el tiempo de reacción el crudo se filtró para retirar el clorhidrato de la base y mantener el compuesto en solución (Esquema 4.7). La solución se filtró con celita y sulfato de sodio. Se obtuvo un aceite de color oscuro. Rendimiento de 84% (0.217 g)

Análisis elemental calculado para $C_{19}H_{17}NS_2Sn$, C = 51.61 %, H = 3.88 %, N = 3.17 %; experimental C = 49.01 %, H = 4.41 %, N = 2.48%. RMN 1H ($CDCl_3$, ppm): δ 7.70 (t, 1H, H4), δ 7.65 (m, 4H, H6), δ 7.32 (m, 6H, H7 y H8), δ 7.21 (d, 2H, H3), δ 4.14 (s, 4H, H1). RMN $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, ppm): δ 153.9 (C2), δ 140.2 (C4), δ 134.1 (C6), δ 129.02 (C7), δ 128.7 (C8), δ 122.3 (C3), δ 30.61 (C1). RMN $^{119}Sn\{^1H\}$ ($CDCl_3$, ppm): δ - 89.2.



Esquema 4.7. Síntesis del compuesto $[(C_5H_3N(CH_2S)_2)SnPh_2]$.

4.4 Estudios de difracción de rayos X de monocristal

Los estudios de difracción de los compuestos **1—4** fueron realizados en un difractómetro de rayos X de monocristal Gemini Oxford CCD con doble fuente de irradiación (Cu y Mo). Las reflexiones fueron colectadas a 141 (**1**) K y a 293 K (**2**, **2**•0.5 $CHCl_3$, **3** y **4**) usando una radiación de Mo- $K\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å, monocromador de grafito). Los datos fueron integrados, escalados y promediados mediante el programa CrysAlis. La solución inicial fue resuelta con el programa ShelXS³³ y refinada con el programa ShelXL³⁴ usando una minimización de mínimos cuadrados en F^2 , programas que fueron usados a través del paquete modular OLEX2³⁵. Los parámetros de desplazamiento anisotrópico para los átomos no hidrogenoides fueron refinados. Las posiciones de los átomos de hidrógeno fueron fijadas con un parámetro isotrópico común. En la Tabla 4.1 se resumen los datos cristalográficos más importantes de los compuestos.

³³ SHELXS y G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.* (2008), A64, 112.

³⁴ SHELXL y G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.* (2008), A64, 112.

³⁵ O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard y H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.*, (2009). 42, 339.

Tabla 4.1. Datos cristalográficos correspondientes a la estructura de los compuestos 1–4.

	1	2	3	4
Fórmula	C ₁₁ H ₁₆ CIN ₂ Sn	C ₁₃ H ₁₂ CIN ₂ Sn	C ₂₇ H ₂₅ Cl ₆ N ₂ S ₄ Sn ₂	C ₇ H _{7/2} NS ₂ Sn
Peso [g/mol]	380.51	400.50	900.36	541.79
Sistema cristallino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	P-1
a [Å]	8.57148(19)	8.7956 (2)	15.3589 (5)	8.0824(6)
b [Å]	12.7937(3)	13.5573 (3)	8.6912(2)	9.2094(5)
c [Å]	13.0564(3)	12.8860 (3)	25.4722 (8)	9.5506(5)
α [°]	90	90	90	70.453(5)
β [°]	98.910(2)	96.590 (2)	91.314 (3)	75.108(5)
γ [°]	90	90	90	79.794(5)
Volumen [Å³]	1414.50(5)	1526.42 (6)	3399.32(18)	644.16(7)
Z	4	4	4	2
δ_{calculada} [mg/m³]	1.787	1.743	1.798	2.433
Coefficiente de absorción [mm⁻¹]	2.265	2.104	2.130	4.676
F(000)	752	784	2156	448
Dimensiones colectadas [mm]	0.53 x 0.40 x 0.07	0.27 x 0.20 x 0.10	0.37 x 0.19 x 0.07	0.18 x 0.1 x 0.04
Reflexiones colectadas	10006	43129	68884	34713
Reflexiones únicas	2787	3117	6933	3447
Método de solución	Directo	Patterson	Directo	Patterson
R_{int}	0.0315	0.0383	0.0735	0.0513
Bondad de ajuste	1.006	1.010	0.999	2.533
R1; wR2 [<i>I</i>>2σ(<i>I</i>)]	0.0192; 0.0438	0.0265; 0.0641	0.0402; 0.0857	0.0842; 0.3309
R1; wR2 [Todos los datos]	0.0259; 0.0454	0.0352; 0.0704	0.0680; 0.0993	0.1010; 0.3381

4.5 Estudios teóricos

Los cálculos de la teoría de funcionales de la densidad (DFT) para analizar los parámetros estructurales y electrónicos de los complejos $[\{C_5H_3N(CH_2S)_2\}SnR^1R^2]$ [$R^1 = nBu$, $R^2 = Cl$ (**1**); $R^1 = Ph$, $R^2 = Cl$ (**2**); $R^1 = nBu$, $R^2 = Br$ (**3**); $R^1 = R^2 = I$ (**4**)] se realizaron por medio del programa Gaussian-09³⁶; las estructuras fueron completamente optimizadas mediante el uso del funcional híbrido de Truhlar y Zhao (M06)³⁷ con la base orbital DGZVP³⁸, con una relajación total todos los átomos. Para la optimización total utilizando cloroformo como disolvente, se empleó el método continuo (IEFPCM). Para todos los sistemas se calcularon las frecuencias de los modos de vibración para corroborar que las geometrías correspondieran a un mínimo de la superficie de energía total.

Se llevó a cabo también el cálculo de los puntos críticos de enlace (BCPs, por sus siglas en inglés) para determinar la naturaleza del enlace químico en términos de la topología de la densidad electrónica $[\rho(r)]$, su laplaciana ($L = \nabla^2\rho$) y la función de localización electrónica [ELF(r)], usando el software AIM2000^{39, 40, 41} y el software Multiwfn^{42, 43} respectivamente, haciendo uso de la función de onda generada en el mismo nivel de la teoría.

³⁶ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski y D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

³⁷ Y. Zhao y D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.*, (2008), 120, 215

³⁸ C. Sosa, J. Andzelm, B. C. Elkin, E. Wimmer, K. D. Dobbs, y D. A. Dixon, *J. Phys. Chem.*, (1992), 96, 6630.

³⁹ R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Clarendon Press, Oxford, 1990.

⁴⁰ F. B. König, J. Schönbohm y D. Bayles, *J. Comp. Chem.*, (2001), 22, 545.

⁴¹ F. B. König, T. T. N. Dang, Y. Tal y R.F.W. Bader, *J. Phys. B* (1981), 14, 2739.

⁴² T. Lu y F. Chen, *J. Comp. Chem.*, (2012), 33, 580

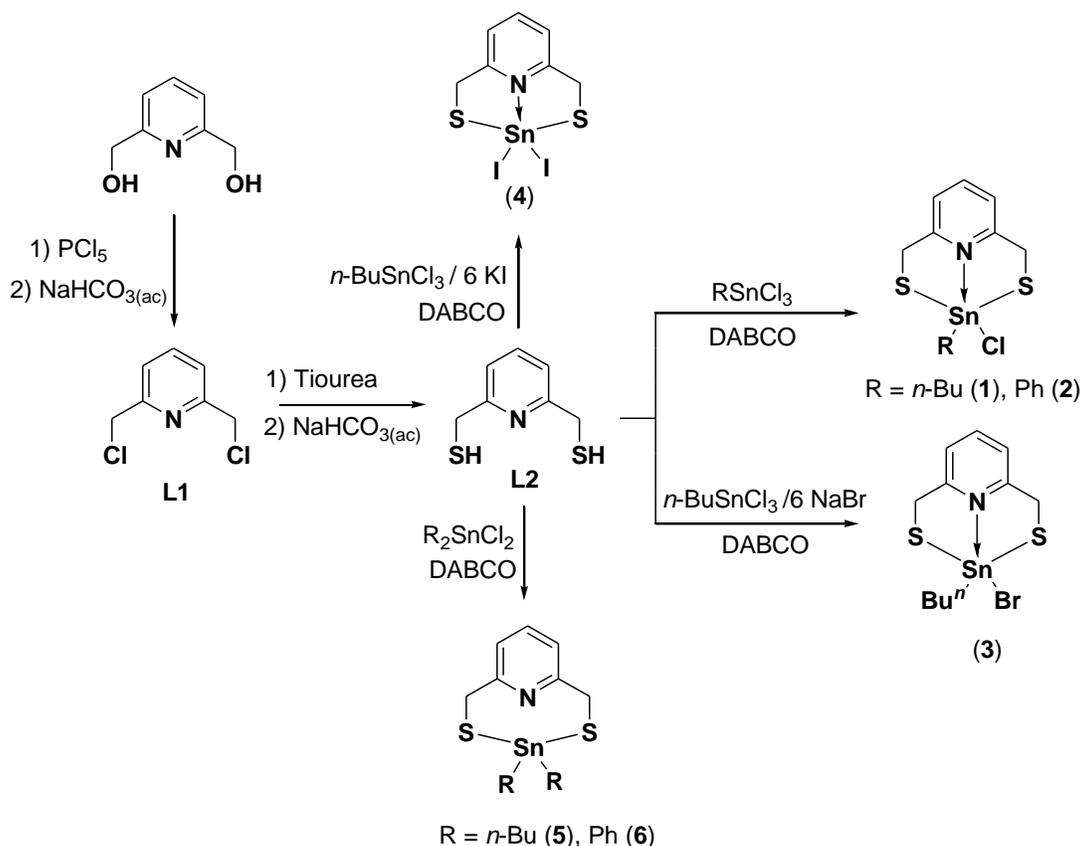
⁴³ T. Lu y F. Chen, *J. Mol. Graph. Model.*, (2012), 38, 314-323

5. Resultados y Discusión

En esta sección se describe la síntesis de los compuestos tipo pinza de estaño **1–6**, su caracterización estructural así como los resultados de los estudios de densidad electrónica; para fines del presente trabajo se consideró adecuado presentar también la caracterización espectroscópica de los compuestos **L1** y **L2** que sirvieron como materia prima.

5.1 Síntesis de los compuestos $[\{C_5H_3N(CH_2S)_2\}SnR^1R^2]$

El ligante **L2** fue preparado a partir de 2,6-bis-(hidroximetil)piridina mediante reacciones sucesivas de cloración y de intercambio de cloro por el grupo mercapto (Esquema 5.1). **L2** se hizo reaccionar con derivados organoclorados de estaño(IV) en presencia de DABCO como base, con la finalidad de extraer los hidrógenos del grupo $-SH$, para sintetizar a los complejos **1–6**; estos compuestos son parcialmente solubles en $CHCl_3$ y fueron caracterizados por RMN de 1H , $^{13}C\{^1H\}$ y $^{119}Sn\{^1H\}$.



Esquema 5.1. Síntesis de los compuestos **1–6**.

5.2 Resonancia Magnética Nuclear de ^1H

5.2.1 RMN de ^1H de **L1** y **L2**

Los espectros de RMN de ^1H de los compuestos 2,6-bis-(clorometil)piridina (**L1**) y 2,6-bis-(mercaptometil)piridina (**L2**) se obtuvieron en CDCl_3 a temperatura ambiente; los desplazamientos químicos son relativos al TMS. El esquema de numeración asignado a los diferentes átomos se muestra en las figuras correspondientes.

Los espectros de RMN de ^1H de los ligantes **L1** y **L2** muestran tres y cuatro grupos de señales con intensidades relativas 1:2:4 y 1:2:4:2, respectivamente, donde las señales correspondientes a los protones del anillo piridínico presentan un patrón AX_2 , dando origen a dos señales observadas como una señal triple para H4 en 7.77 ppm (**L1**) y 7.62 ppm (**L2**) y una doble para H3 en 7.43 ppm (**L1**) y 7.22 ppm (**L2**), con una constante de acoplamiento ($J_{\text{H3-H4}}$) de 7.60 Hz. En este sistema, tanto el desplazamiento químico como la constante de acoplamiento se miden directamente en el espectro dado que es de primer orden. Los protones de los metilenos (H1) se observan como una señal simple y una señal ancha doble en los compuestos **L1** y **L2** situadas en 4.67 y 3.83 ppm, respectivamente, los protones unidos a los átomos de azufre en el ligante **L2** se observan como una señal triple ancha en 2.07 ppm.

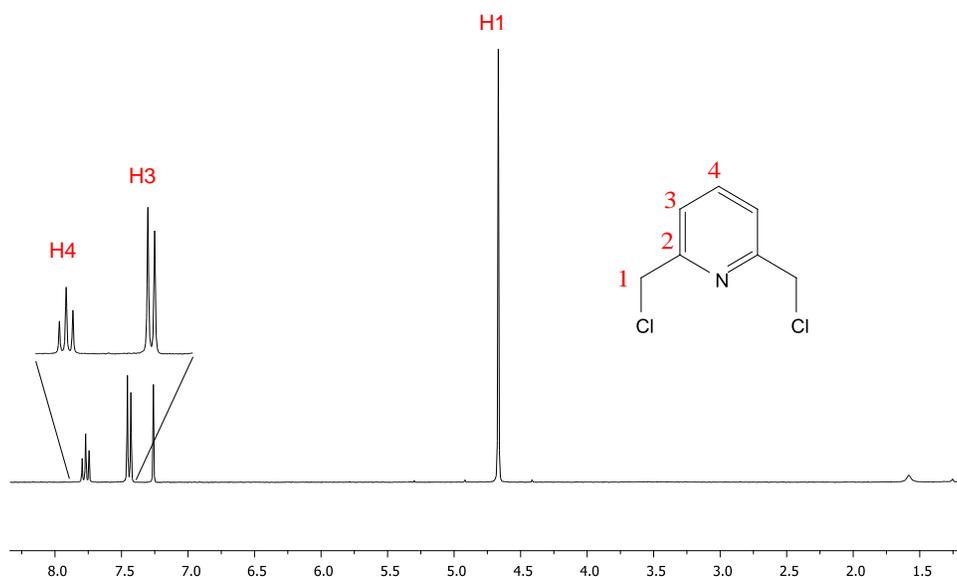


Figura 5.1. Espectro de ^1H para el compuesto **L1** (400 MHz, 20 °C en CDCl_3)

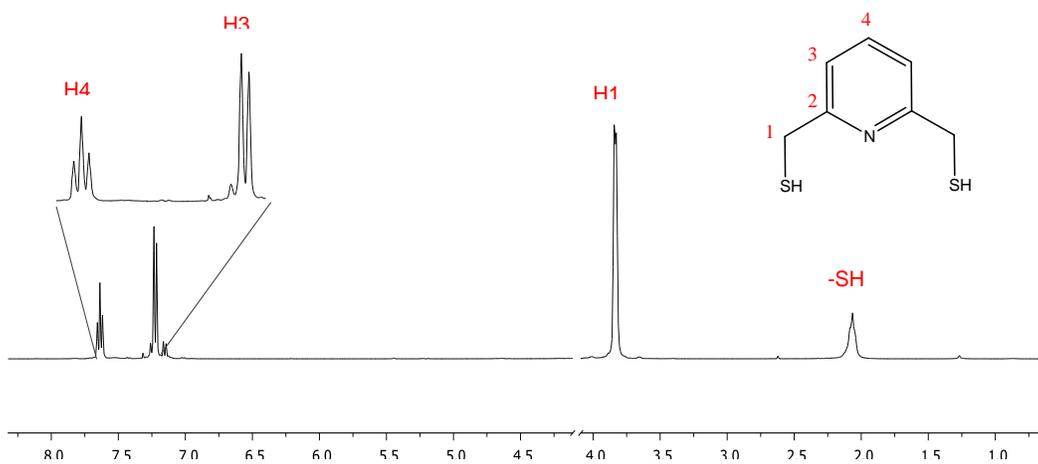


Figura 5.2. Espectro de ^1H para el compuesto **L2** (400 MHz, 20 °C y CDCl_3)

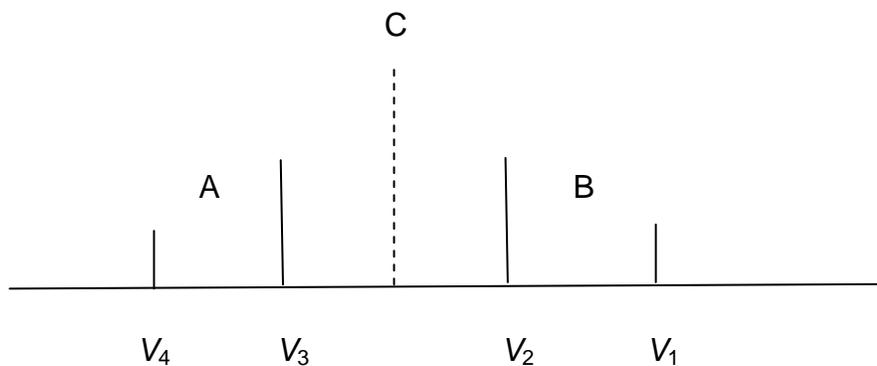
5.2.2 RMN de ^1H de los complejos 1–6

Los espectros de RMN de ^1H de los complejos **1–3**, **5** y **6** se obtuvieron a temperatura ambiente en solución de CDCl_3 mientras que el espectro del compuesto **4** se obtuvo en $\text{DMSO}-d_6$; los desplazamientos químicos son relativos al TMS (Figuras 5.3 – 5.8).

Los espectros de RMN de ^1H de los complejos **1–6** no presentaron la señal del protón del grupo $-\text{SH}$, por lo que se propone que la unión del ligante **L2** hacia el átomo de Sn(IV) ha ocurrido a través de la desprotonación de dicho ligante. Los espectros presentan desde tres hasta ocho grupos de señales, donde las correspondientes a los protones del anillo piridínico en todos los complejos presentan el mismo patrón **AX₂** observado en el ligante **L2**, dando origen a una señal triple para H4 (7.62 a 8.24 ppm) y doble para H3 (7.21 a 7.45 ppm), con una constante de acoplamiento $^3J_{\text{H3-H4}}$ de aprox. 7.60 Hz.

Los desplazamientos y forma de las señales asignadas a los protones de los metilenos (H1) en los compuestos **1–6** requieren de un análisis minucioso, debido a la presencia de dos tipos de patrones de acoplamiento. Las señales asignadas al protón H1 de los compuestos **4–6** presentan un patrón **A₂** por lo que se observan como señales simples en un intervalo que va de 4.04 a 4.54 ppm; en estos sistemas se identificó también la presencia de señales satélites debidas al acoplamiento con el núcleo de estaño, lo que es una prueba contundente de la unión del ligante **L2** con estaño. Los valores de las constantes de acoplamiento protón-estaño $^3J_{\text{H-}^{119}\text{Sn}}$ son 78 Hz para el compuesto **4**, 32 Hz para el compuesto **5** y 22 Hz para el compuesto **6**. Por otra parte, los complejos **1–3** presentaron un patrón **AB** el cual es consistente con dos señales dobles, observadas en un intervalo entre 4.24 - 4.27 ppm para H1_A y 4.07 - 4.11 ppm para H1_B. El valor calculado de la constante de acoplamiento geminal para los protones H1_A y H1_B ($^2J_{\text{HA-HB}}$) es de 16.1 Hz en todos los sistemas; debido a que la diferencia entre los desplazamientos químicos es pequeña en relación a la constante de acoplamiento, las señales centrales han incrementado su intensidad relativa, a expensas de las exteriores, por lo que para obtener el desplazamiento real de las señales es práctica común recurrir al cálculo mostrado en la figura 5.9.⁴⁴ En la tabla 5.1 se resume información relevante con respecto a los protones metilénicos (H1) proveniente del análisis de los espectros de RMN ^1H obtenidos en CDCl_3 o en $\text{DMSO-}d_6$.

⁴⁴ J. Nathan y E. D. Torres, Introducción a la Resonancia Magnética Nuclear, (1970), Cap. 2, LIMUSA-Wiley



Donde V_4 , V_3 , V_2 y V_1 son las señales observadas en el espectro y

$$C = \frac{\left(\frac{V_4 + V_1}{2}\right) + \left(\frac{V_3 + V_2}{2}\right)}{2} \quad C \text{ es el centro del sistema A B}$$

$$\Delta V_A - \Delta V_B = \sqrt{((V_4 - V_1) * (V_3 - V_2))} \quad Q = \frac{\Delta V_A - \Delta V_B}{2}$$

$$\delta A = (\Delta V_A)_{\text{real}} = C + Q \quad \delta A \text{ es el desplazamiento químico real de A}$$

$$\delta B = (\Delta V_B)_{\text{real}} = C - Q \quad \delta B \text{ es el desplazamiento químico real de B}$$

Figura 5.9. Cálculo del desplazamiento químico de las señales del sistema AB

Tabla 5.1. Propiedades de los protones metilénicos de los compuestos **1–6** obtenidas de RMN ^1H .

	Compuesto ^a					
	1	2	3	4	5	6
Sistema $\underline{\text{CH}_2\text{S-Sn}}$	AB	AB	AB	A₂	A₂	A₂
$\delta \text{H1} / \text{ppm}$	4.27 _A , 4.10 _B	4.26 _A , 4.11 _B	4.27 _A , 4.07 _B	4.54	4.04	4.14
$^2J_{\text{HA-HB}} / \text{Hz}$	16.1	16.1	16.1	-	-	-
$^3J_{\text{H1-}^{119}\text{Sn}} / \text{Hz}$	-	-	-	78	32	22

a) Espectros de **1–3**, **5** y **6**, en CDCl_3 ; para **4** en $\text{DMSO-}d_6$.

A partir de esta información surge la interrogante de por qué los hidrógenos metilénicos (H1) exhiben diferentes patrones de espines (**AB** o **A₂**). Así, es evidente que para los compuestos **1–3** en disolución, los dos hidrógenos metilénicos muestran diferentes ambientes magnéticos. Una posibilidad es que los protones del grupo $-\text{CH}_2-$ estén “anclados” en la conformación que adoptó el anillo de ocho miembros, el cual contiene dos anillos de 5 miembros, de tipo quelato $[\text{Sn}(\text{SC}-\text{C})_2\text{N}]$. La determinación estructural de los compuestos **1–6** (*vide infra*) aportó información importante para buscar una respuesta aceptable. La figura 5.10 muestra un arreglo estructural el cual es soportado por la estructura molecular observada en estado sólido; en ella se puede ver que, si la estructura se mantuviese en solución con una interacción $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$, los hidrógenos metilénicos (H1) tendrían ambientes químicos diferentes.

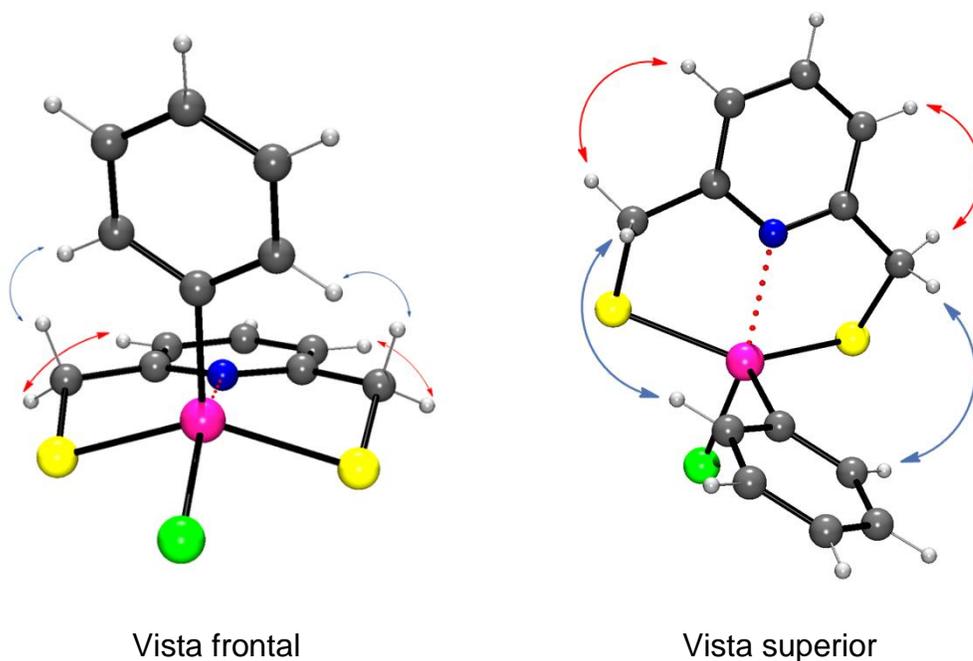


Figura 5.10. Estructura probable en disolución del compuesto **2**

De la estructura se observa que habría hidrógenos metilénicos cercanos a los hidrógenos *orto* del anillo fenilo y otros en posición cercana a los hidrógenos *meta* del anillo piridínico; esto daría lugar al sistema **AB** observado en el compuesto **2**,

lo mismo podría ser aplicado a los compuestos **1** y **3** que tienen como grupo R un *n*-butilo. Con la finalidad de asignar las señales observadas en el sistema **AB**, se realizó un espectro NOESY en CDCl₃ a temperatura ambiente para el compuesto **2**, que es el compuesto con el que se contaba en mayor cantidad y pureza. El espectro se muestra en la figura 5.11.

A partir de la información del espectro NOESY, es muy difícil llegar a una conclusión contundente para asignar los protones del sistema **AB**, ya que la intensidad de la señal que podría asignarse como una correlación aparente mostrada en la ampliación entre las señales de H₃ (7.31 ppm) y H_{1B} (4.11 ppm) es muy pequeña, además de no observarse ni la correlación esperada en el vértice diametralmente opuesto en el cuadrado auxiliar, ni la correlación de la señal complementaria del sistema **AB** (4.26_A ppm) con la señal observada en 7.63 ppm, que es la asignada al protón H₅ (hidrógeno orto) del grupo fenilo.

Por otra parte, el sistema **A₂** observado en los compuestos **4–6** implica la equivalencia magnética de los protones metilénicos H₁; esto podría ser debido a que existe un cambio conformacional rápido, dentro de los tiempos de la RMN, del grupo –CH₂–. Esto estaría relacionado con la ausencia de rigidez en el anillo [Sn(SC–C)₂N], en donde la interacción N→Sn sería más débil que la observada en los compuestos con un ligante exocíclico electronegativo (Cl en **1** y **2**; Br en **3**). La propuesta de una interacción débil N→Sn es debida a que usualmente los grupos alquilo y arilo, presentes en **5** y **6**, no favorecen el aumento del número de coordinación del átomo de estaño, como sí lo suelen hacer los ligantes electronegativos que confieren una mayor acidez al Sn(IV).⁴⁵ Con respecto al compuesto **5** que tiene dos ligantes yodo, su espectro de ¹H tuvo que ser obtenido en DMSO-*d*₆; esto probablemente afectó a la estructura ya que el DMSO es un ligante altamente coordinante y pudo haber competido con el nitrógeno por el átomo de Sn(IV) central.

⁴⁵ D. M. Otero, B. F. Chávez, J. G. A. Rodríguez, N. A. López, J. C. Borbolla, T. Pandiyan, V. Jancik, E. G. Jiménez, y C. Jardinez, *Polyhedron*, (2012) 40, 1.

Para el resto de las señales en cada uno de los sistemas, no se requirió de ningún cálculo adicional ya que en el caso de los compuestos **1**, **3** y **5** los protones de cada uno de los cuatro grupos presentes en la cadena de *n*-butilo son homotópicos, por lo que los desplazamientos se obtuvieron directamente de los espectros mientras que los protones aromáticos de los grupos fenilos en los compuestos **2** y **6** presentan dos señales múltiples que integran para dos y tres protones en el complejo **2** y dos señales múltiples que integran para cuatro y seis protones en el complejo **6**. El agrupamiento de los protones en dos señales es debido a la presencia del estaño, ya que el gran volumen del este átomo provoca el desplazamiento de los protones *orto* hacia frecuencias altas, debido a que, los hidrógenos que hay en las posiciones *orto* quedan cercanos a los electrones no compartidos del átomo de estaño causan una desprotección sobre estos protones.

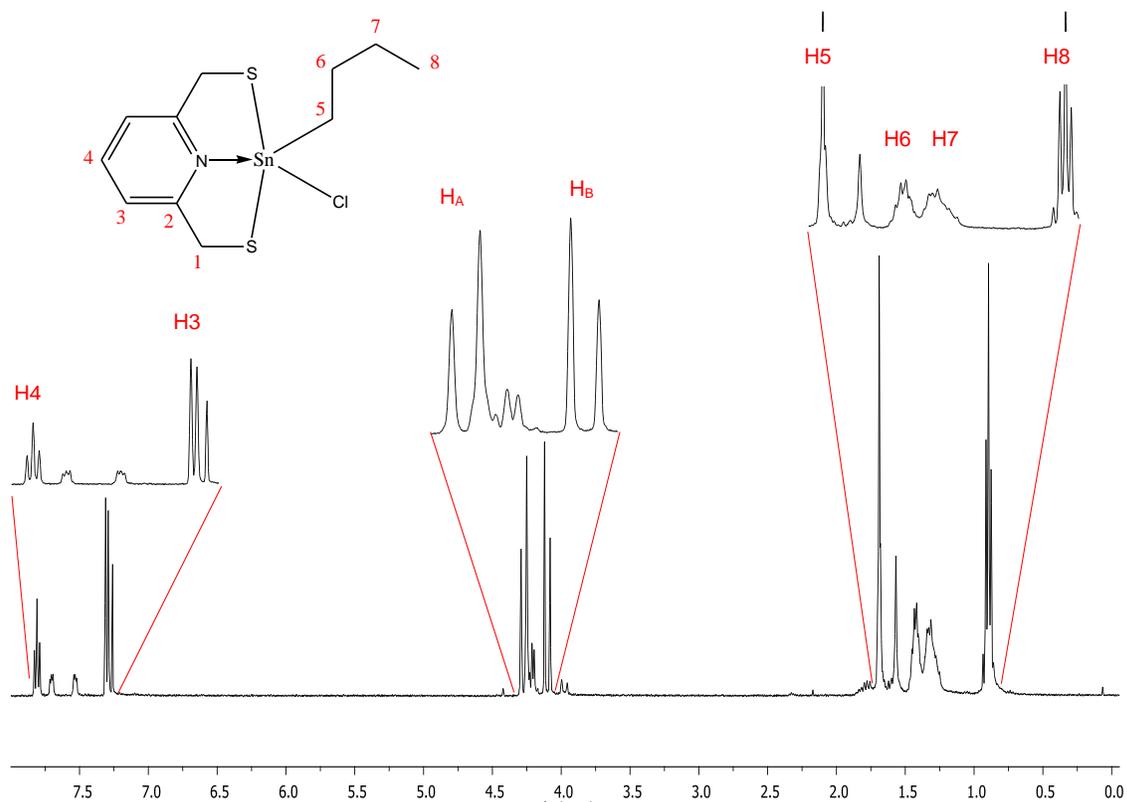
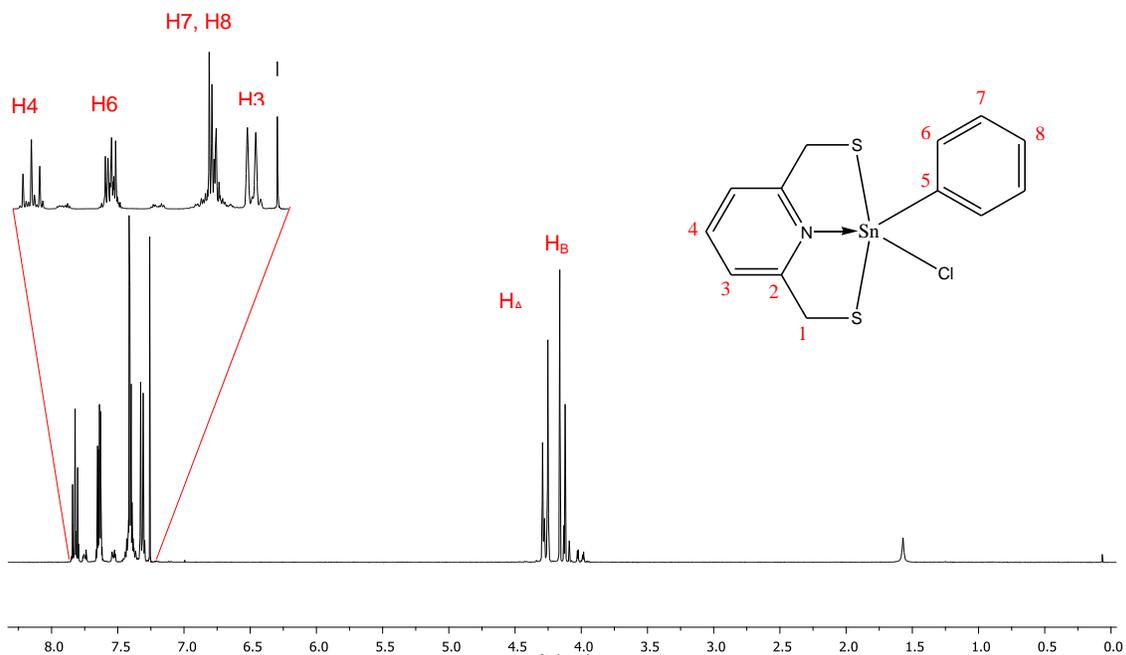
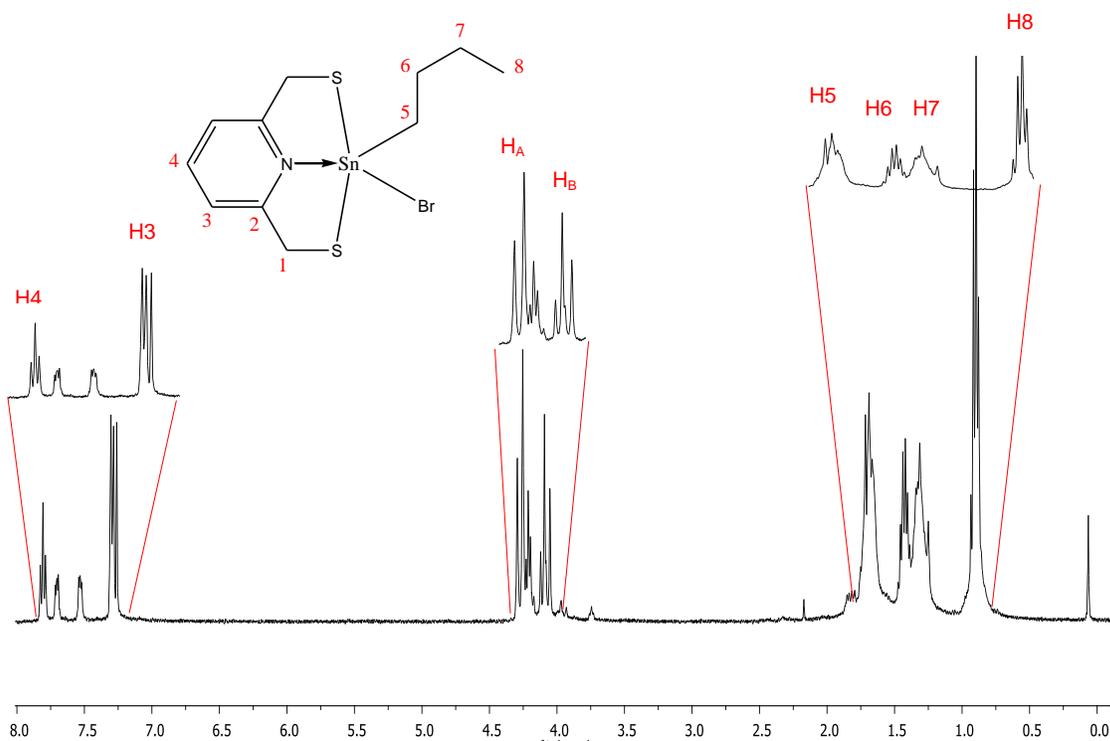


Figura 5.3. Espectro de ^1H para el compuesto **1** (400 MHz, 20 °C y CDCl_3)

Figura 5.4. Espectro de ^1H para el compuesto 2 (400 MHz, 20 °C y CDCl_3)Figura 5.5. Espectro de ^1H para el compuesto 3 (400 MHz, 20 °C y CDCl_3)

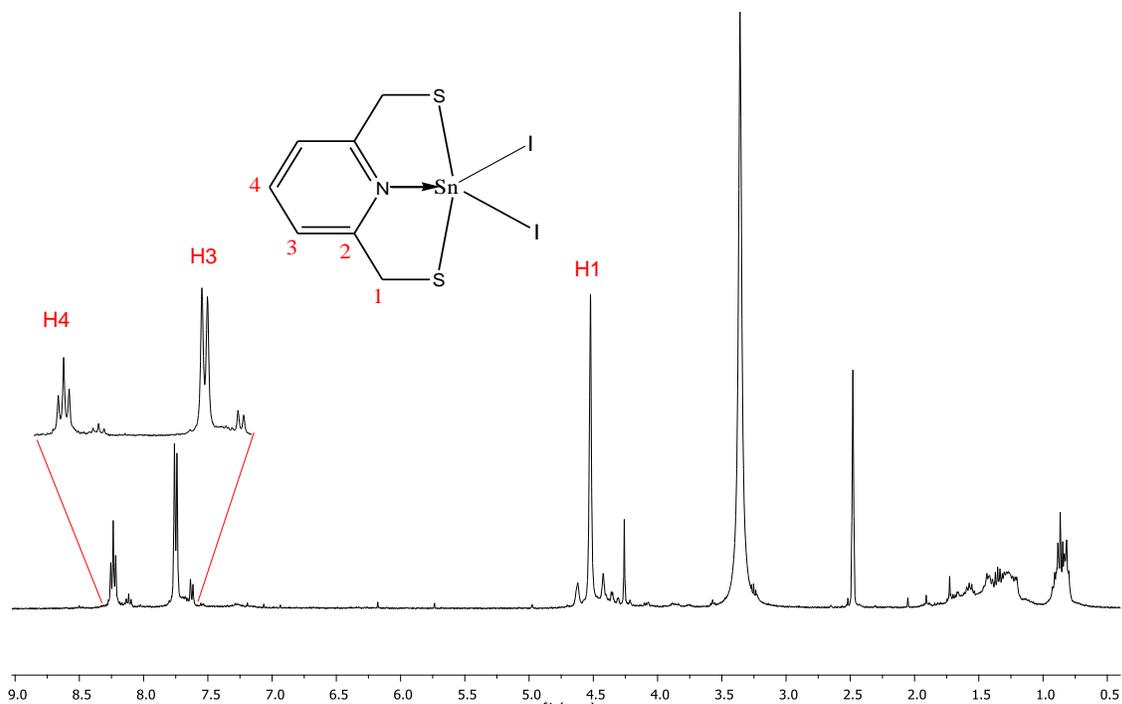


Figura 5.6. Espectro de ^1H para el compuesto **4** (400 MHz, 20 °C y DMSO-d_6)

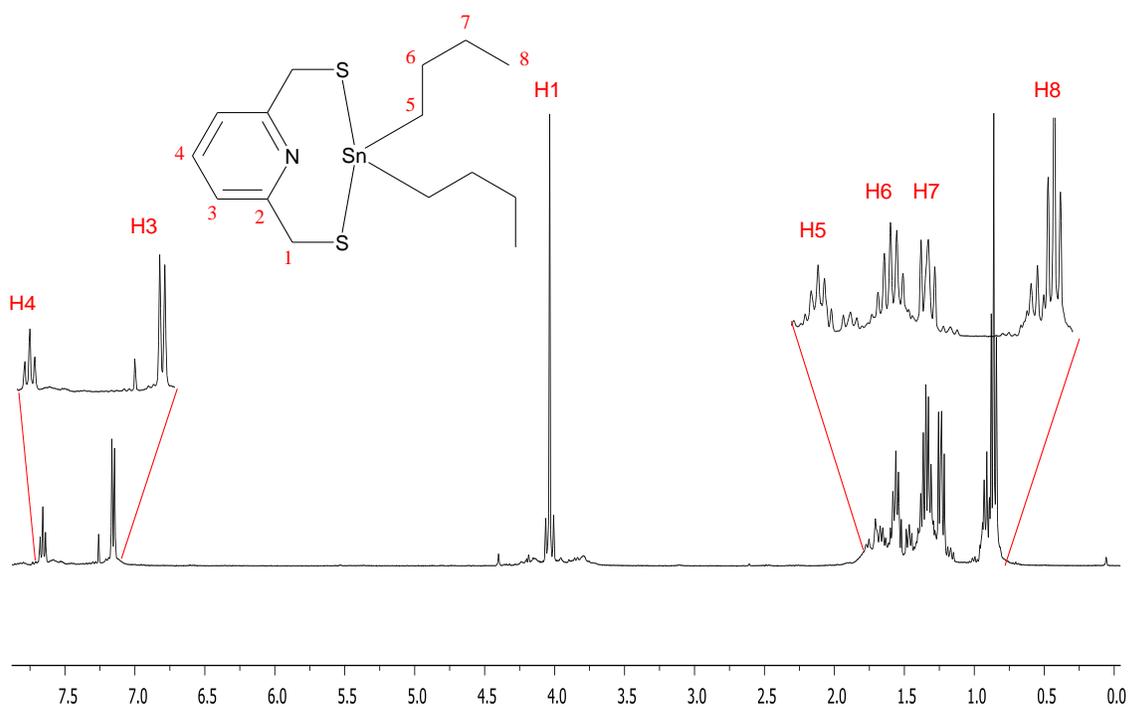


Figura 5.7. Espectro de ^1H para el compuesto **5** (400 MHz, 20 °C y CDCl_3)

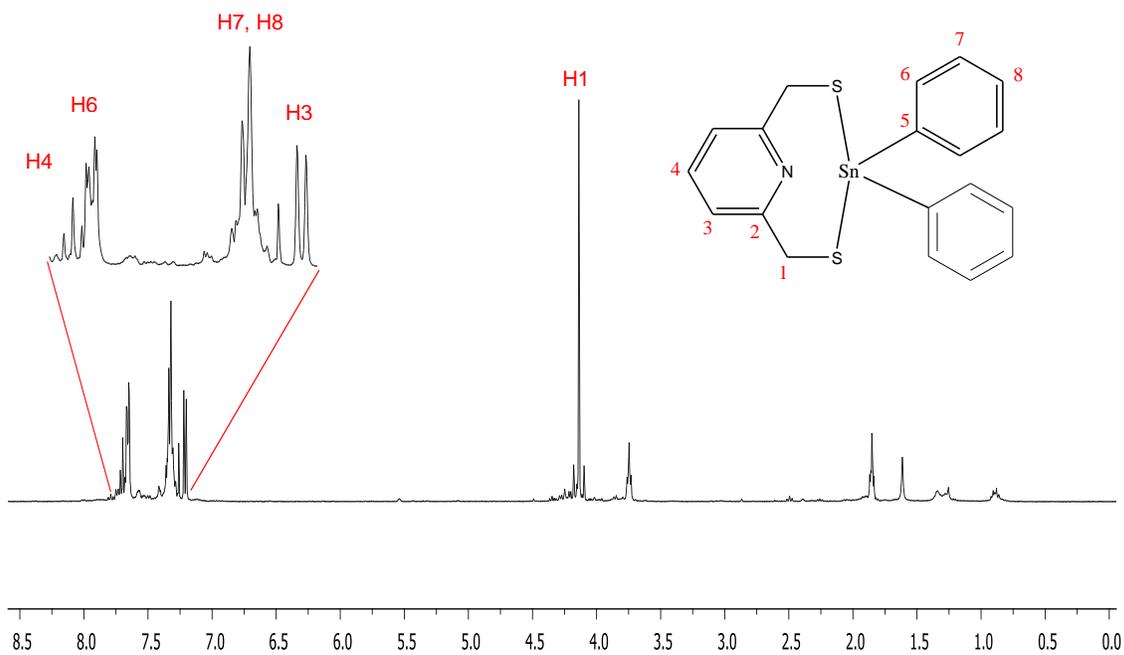


Figura 5.8. Espectro de ^1H para el compuesto **6** (400 MHz, 20 °C y CDCl_3)

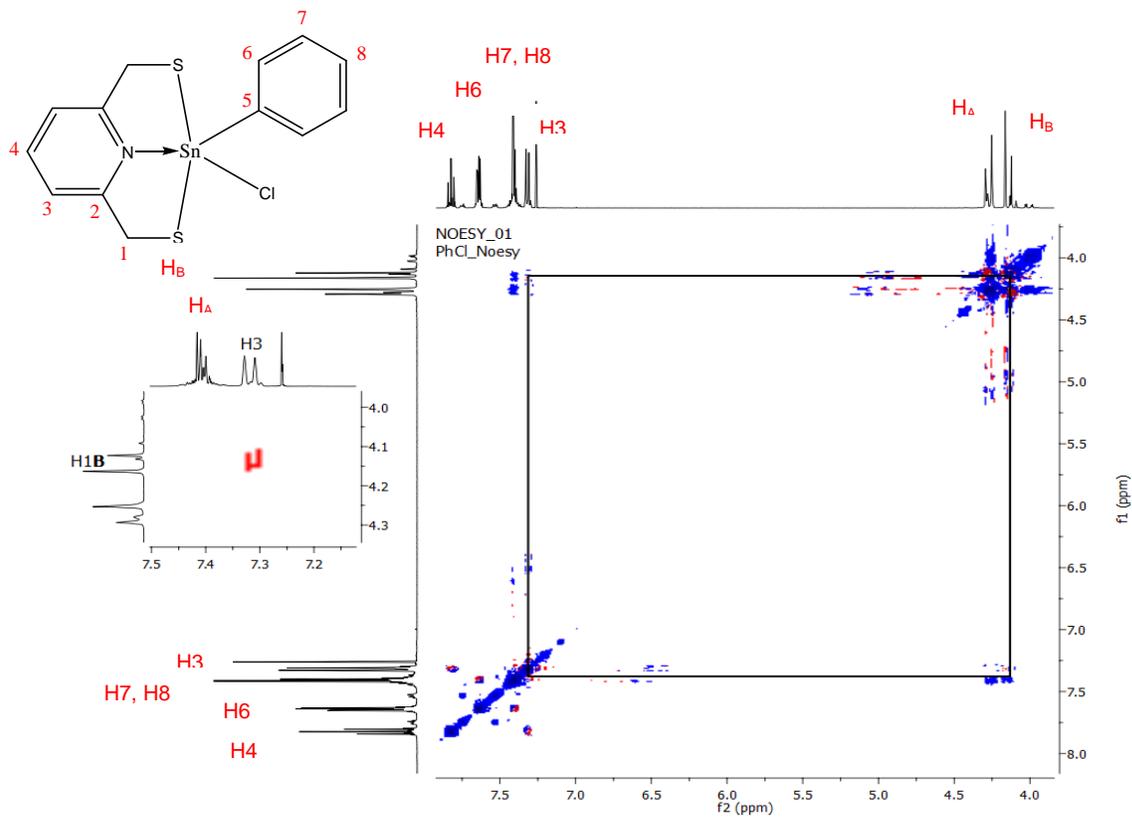


Figura 5.11. Espectro NOESY del compuesto **2** (400 MHz, 20 °C y CDCl_3)

5.3 Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

Los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **1–3**, **5** y **6** se obtuvieron en CDCl_3 , el del compuesto **4** se obtuvo en DMSO. Todos los espectros fueron obtenidos a temperatura ambiente; los desplazamientos químicos son relativos al TMS (Figuras 5.12–5.17). La solubilidad limitada de la mayoría de los compuestos no permitió observar las señales satélite debidas a la presencia de estaño. Los compuestos **5** y **6** fueron obtenidos como aceites y no fue posible retirar todas las impurezas.

En los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los complejos **1**, **3** y **5** se asignaron ocho señales, tres señales a frecuencia alta que corresponden a los carbonos del anillo piridínico, a causa de la presencia de un plano de simetría en el anillo existe equivalencia química entre carbonos. Las restantes cinco señales aparecen a frecuencias bajas, donde una señal se asignó al carbono del grupo metileno (C1) y las otras cuatro señales corresponden a los carbonos de los grupos *n*-butilo.

El espectro del compuesto **4** muestra cuatro señales, tres señales a frecuencias altas correspondientes a los carbonos del anillo piridínico y una a frecuencias bajas asignada al carbono del grupo metileno (C1).

Para el caso de los compuestos **2** y **6** se observan siete señales, una en la región de alifáticos para los carbonos del grupo metileno (C1) y seis en la región de aromáticos donde tres corresponden a los carbonos del anillo de piridínico y tres a los carbonos del anillo bencénico.

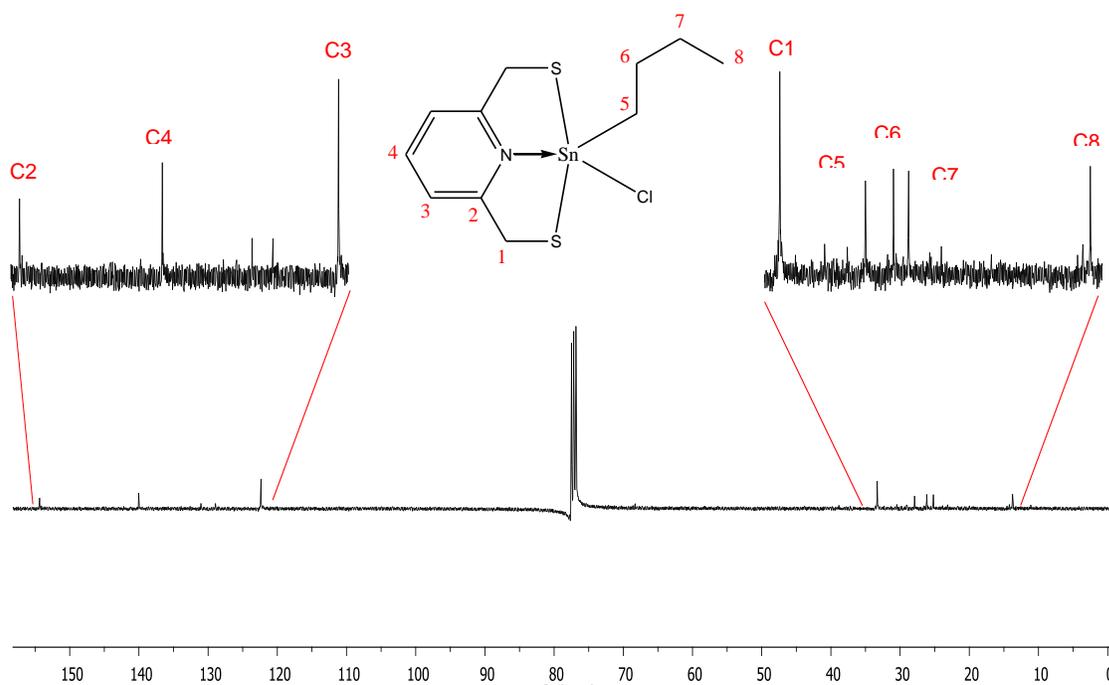


Figura 5.12. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto 1 (400 MHz, 20 °C y CHCl_3)

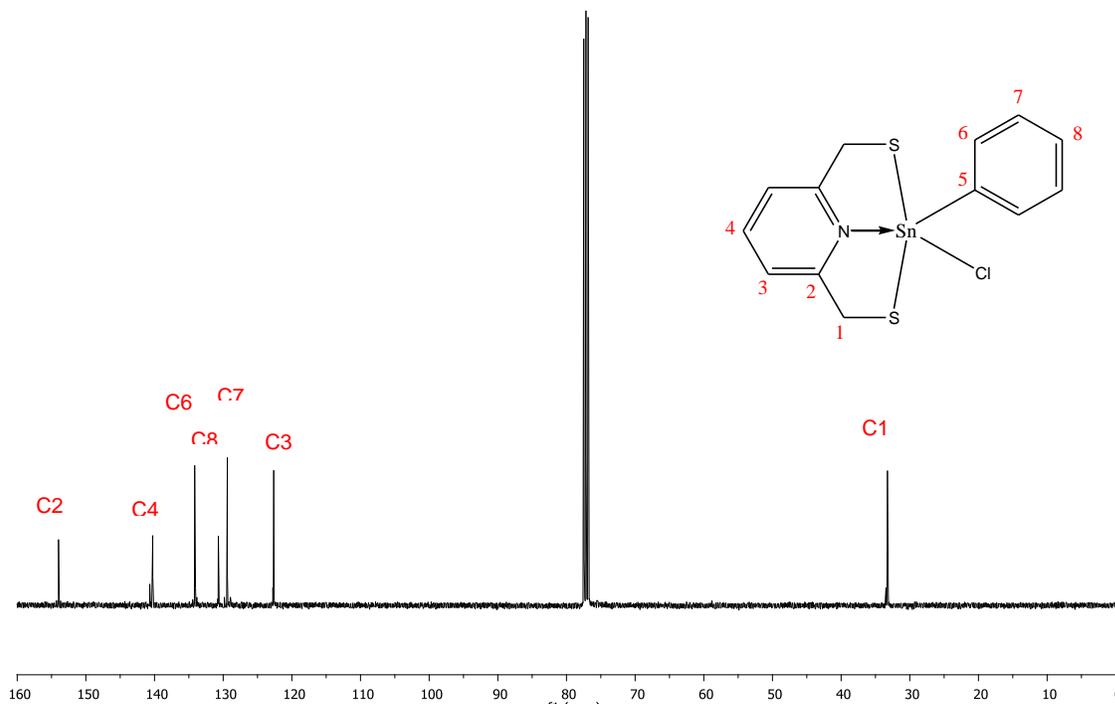


Figura 5.13. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto 2 (400 MHz, 20 °C y CHCl_3)

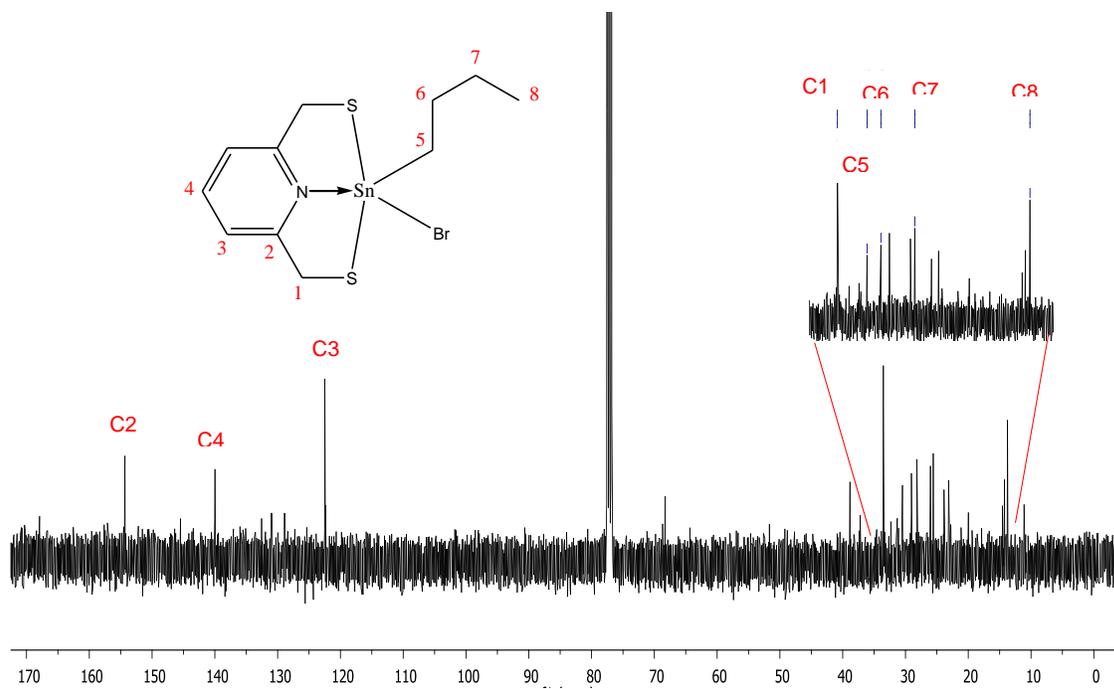


Figura 5.14. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto 3 (400 MHz, 20 °C y CHCl_3)

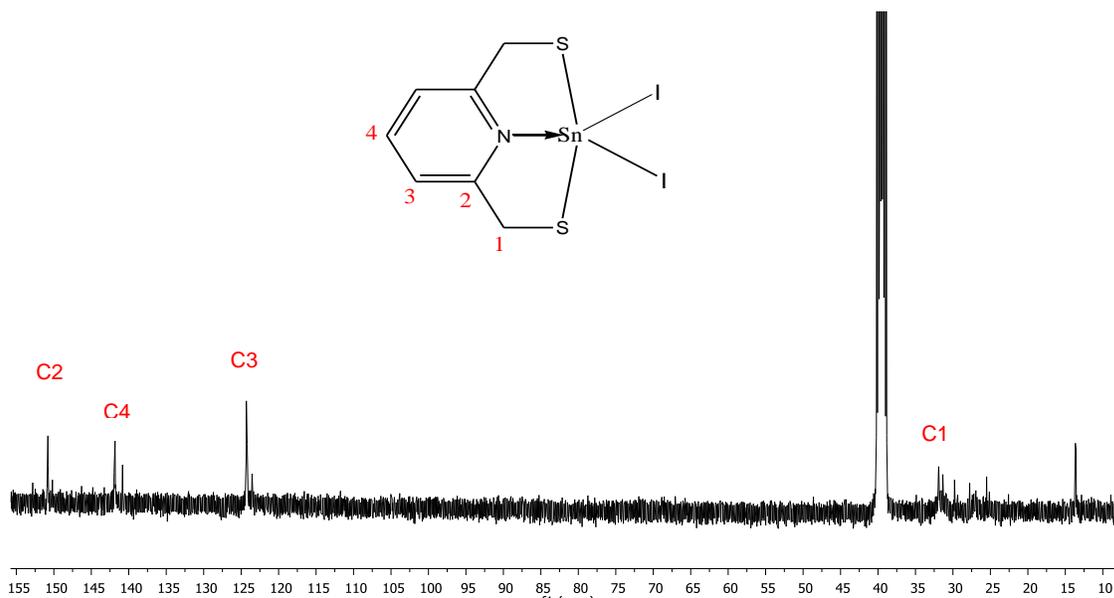


Figura 5.15. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto 4 (400 MHz, 20 °C y DMSO)

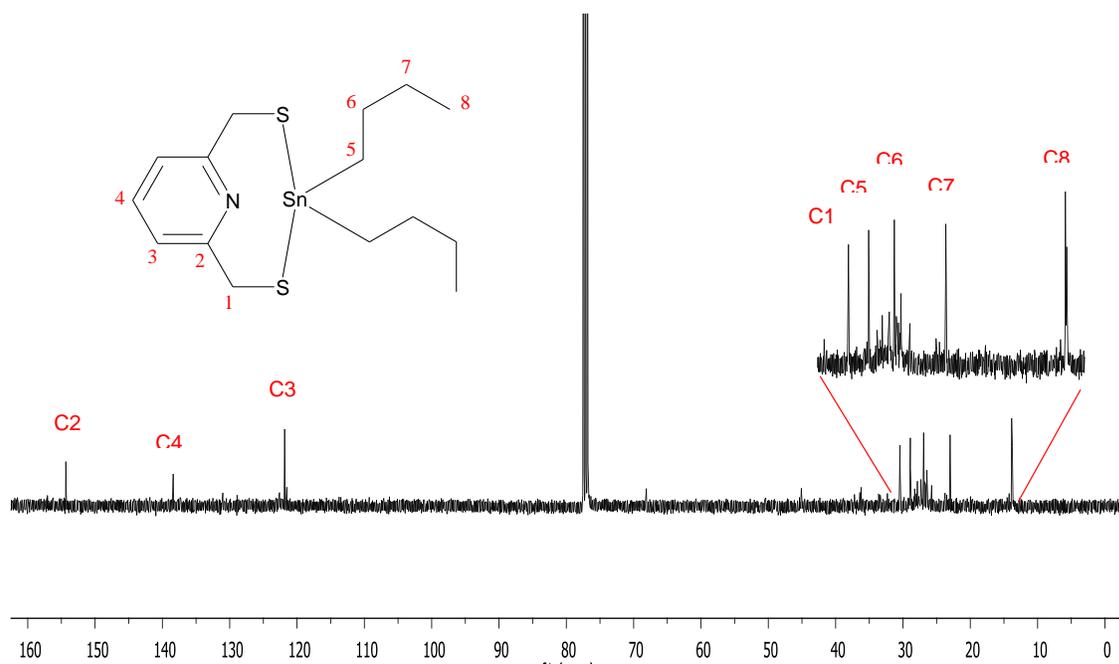


Figura 5.16. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto 5 (400 MHz, 20 °C y CHCl_3)

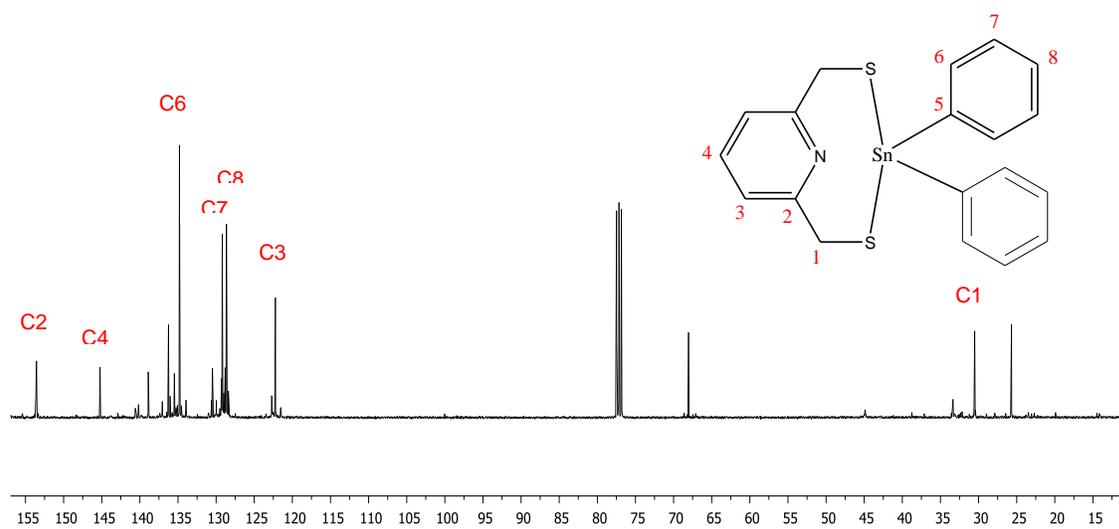


Figura 5.17. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto 6 (400 MHz, 20 °C y CHCl_3)

5.4 Resonancia Magnética Nuclear de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$

Los espectros de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **1–6** se obtuvieron en solución de CDCl_3 a temperatura ambiente (Figuras 5.18–5.23).

Los desplazamientos químicos de los compuestos sintetizados se encuentran en el intervalo de 5 a -209 ppm. En la literatura⁴⁶ se ha descrito que los desplazamientos químicos de ^{119}Sn tetracoordinado se encuentran en el intervalo de 200 a -60 ppm, mientras que para compuestos de estaño pentacoordinado se encuentran en el intervalo de -90 a -190 ppm y para compuestos de estaño en un ambiente hexacoordinado el intervalo se encuentra entre -210 y -400 ppm. Si se consideran estos intervalos como referencia se puede señalar que el número de coordinación (NC) del átomo de Sn en el compuesto **5** sería cuatro y en los compuestos **1–4** y **6** el átomo de Sn presentaría un número de coordinación (NC) de cinco. No obstante lo anterior, es conveniente resaltar que el desplazamiento químico de ^{119}Sn depende de varios factores que deben ser considerados al momento de usarlo para asignar un NC. En nuestro grupo de investigación se ha observado que en compuestos análogos cuya única diferencia es la presencia de un grupo *n*-butilo o de un fenilo, como es el caso de $[\{\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{S})_2\}\text{SnRCl}]$ [R = *n*-Bu (**1**); Ph (**2**)] o de $[\{\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{S})_2\}\text{SnR}_2]$ [R = *n*-Bu (**5**); Ph (**6**)], el desplazamiento químico de ^{119}Sn está a frecuencias más bajas cuando R es fenilo, ya que este grupo aromático ejerce un efecto protector. Esto permitiría asumir que en el compuesto difenilado **6** el átomo de estaño presenta un NC = 4, con un desplazamiento hacia frecuencias bajas debido a la presencia de los dos grupos Ph. Así mismo, se ha observado también un efecto similar cuando se cambia el ligante de tipo halogenuro; en compuestos análogos, se ha observado en general un desplazamiento de la señal de ^{119}Sn de frecuencias altas a bajas conforme disminuye la electronegatividad del halógeno, de cloro a bromo y de

⁴⁶ D. M. Otero, Diseño, síntesis y evaluación de la capacidad coordinante de ligantes calcogenados promotores de interacciones intramoleculares donado-aceptor en dibenzometalocinas y debenzometalecinas, Tesis de doctorado y referencias ahí citadas, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Mineral de la Reforma, Hgo., (2012)

bromo a yodo, en donde los compuestos poliyodados son los que presentan el mayor desplazamiento hacia frecuencias bajas. Lo anterior fue observado en los compuestos $[(C_5H_3N(CH_2S)_2)Sn(^nBu)Hal]$ [Hal = Cl (**1**); Br (**3**)], donde al cambiar el halógeno Cl por Br, el desplazamiento químico del átomo de estaño cambio de -80.8 a -120.1 ppm. Además en el caso del compuesto (**4**), que tiene dos átomos de yodo unidos al átomo de estaño, es el complejo que presenta el desplazamiento hacia frecuencias más bajas (-209.0 ppm).

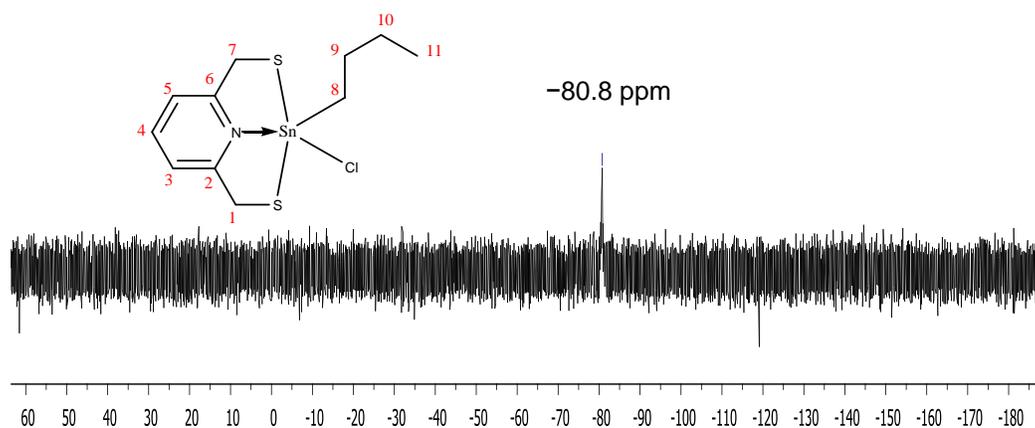


Figura 5.18. Espectro de $^{119}Sn\{^1H\}$ para el compuesto **1** (400 MHz, 20 °C y $CDCl_3$)

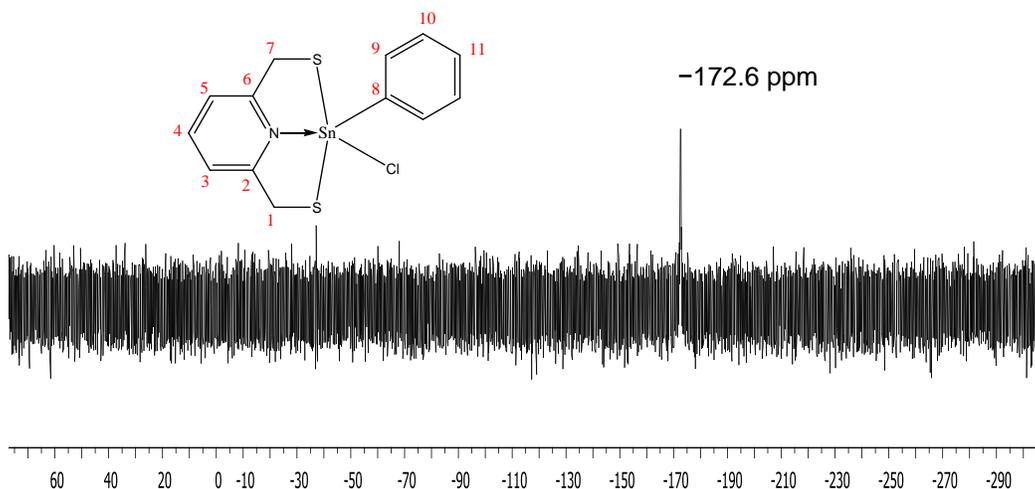


Figura 5.19. Espectro de $^{119}Sn\{^1H\}$ para el compuesto **2** (400 MHz, 20 °C y $CDCl_3$)

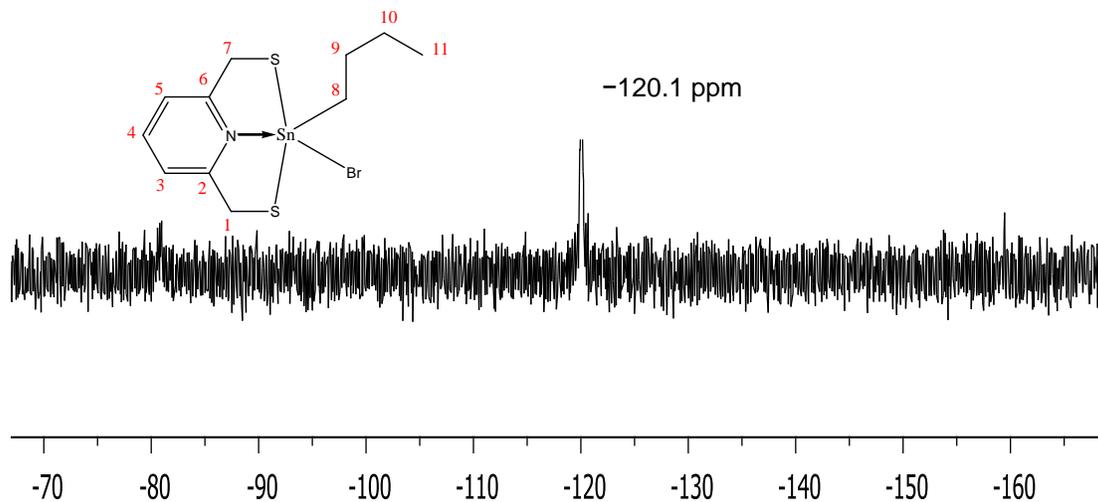


Figura 5.20. Espectro de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **3** (400 MHz, 20 °C y CDCl_3)

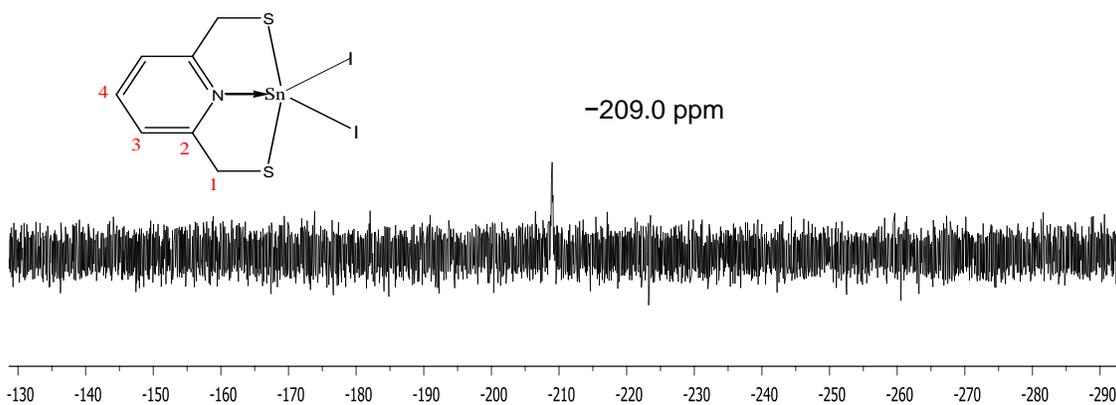


Figura 5.21. Espectro de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **4** (400 MHz, 20 °C y CDCl_3)

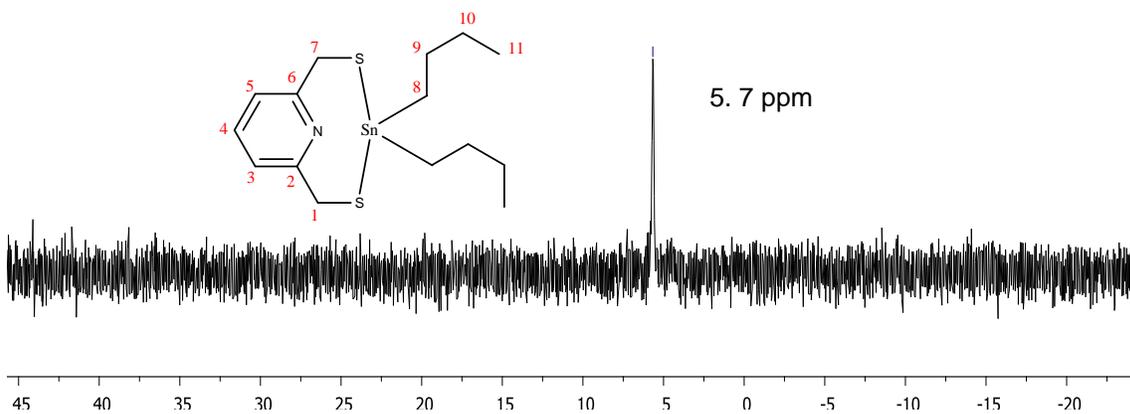


Figura 5.22. Espectro de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **5** (400 MHz, 20 °C y CDCl_3)

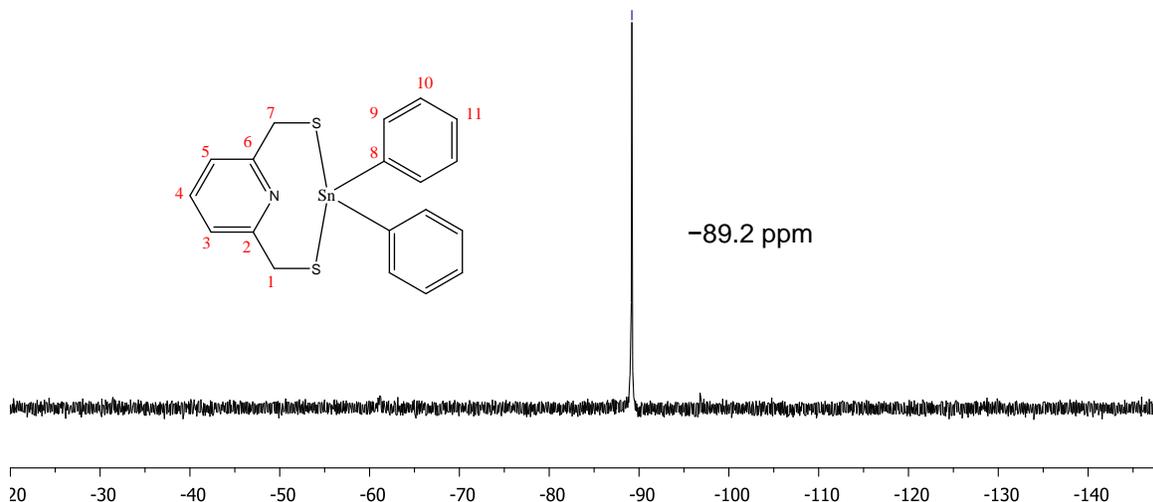


Figura 5.23. Espectro de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **6** (400 MHz, 20 °C y CDCl_3)

5.5 Estudios de difracción de rayos X de monocristal de **1–4**

Se obtuvieron cristales de los compuestos **1-4** adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. En particular, el compuesto $[\{\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{S})_2\}\text{Sn}(\text{Ph})\text{Cl}]$ (**2**) pudo ser cristalizado sin disolvente de cristalización a temperatura cercana a 25 °C y con media molécula de cloroformo de cristalización por evaporación lenta a temperaturas cercanas a 0 °C.

5.5.1 Estructura molecular de $[\{\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{S})_2\}\text{Sn}(\text{Bu})\text{Cl}]$ (**1**)

El compuesto **1** cristalizó en el sistema cristalino monoclinico en el grupo espacial $P2_1/n$; en la figura 5.24 se muestra la estructura molecular y en la Tabla 5.2 se presentan valores selectos de las distancias de enlace (en Å) y ángulos de enlace (en °) para Sn con los átomos que se encuentran adyacentes a él.

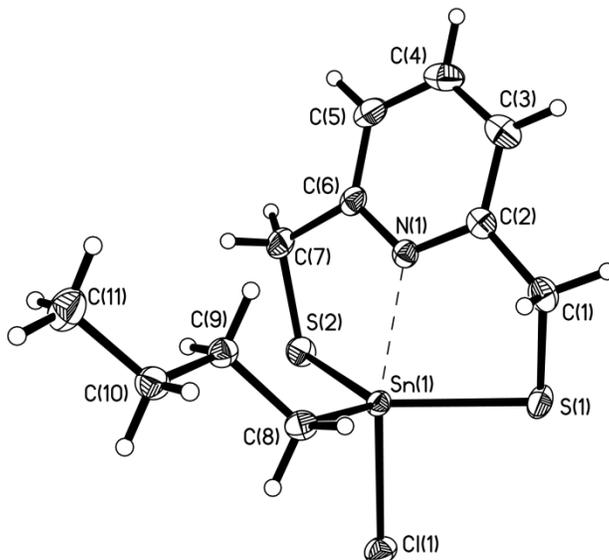


Figura 5.24. Estructura molecular de **1** (ORTEP al 50 %).

En la figura 5.24 se puede observar que en el compuesto **1** el átomo de estaño tiene un ambiente pentacoordinado, resultado de la unión con dos átomos de azufre, uno de cloro, uno de carbono del grupo *n*-butilo y con el átomo de nitrógeno del anillo piridínico.

Las distancias Sn-S, Sn-Cl, Sn-C son similares a las sumas de los radios covalentes [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{S}) = 2.43 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{Cl}) = 2.40 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{C}) = 2.18 \text{ \AA}$]. La distancia de enlace Sn-N observada en **1** es ligeramente mayor a la suma de los radios covalentes [$2.2827(18) \text{ \AA}$ respecto a $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{N}) = 2.16 \text{ \AA}$]. Los diez ángulos de enlace en torno a estaño pueden agruparse en tres conjuntos: el primer conjunto comprende al ángulo N1-Sn-Cl1 con un valor de $157.74(4)^\circ$; el segundo conjunto comprende a los tres ángulos S1-Sn-S2, S1-Sn-C8 y C8-Sn-S2 que van de $112.46(6)$ a $128.29(2)^\circ$ y el tercero comprende a los ángulos restantes que van de $78.23(5)$ a $101.36(6)^\circ$. Estos ángulos son cercanos a los esperados en una bipirámide de base triangular, en donde los ángulos ideales para los tres conjuntos correspondientes son 180 , 120 y 90° .

Tabla 5.2. Valores de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para **1**

	Distancia (Å)		Ángulo (°)
Sn (1) – C (8)	2.135(2)	N (1) – Sn (1) – S (1)	78.23(5)
Sn (1) – N (1)	2.2827(18)	N (1) – Sn (1) – S (2)	78.85(5)
Sn (1) – S (2)	2.4197(6)	N (1) – Sn (1) – C (8)	100.89(7)
Sn (1) – S (1)	2.4209(6)	N (1) – Sn (1) – Cl (1)	157.74(4)
Sn (1) – Cl (1)	2.4507(6)	S (1) – Sn (1) – S (2)	128.29(2)
		S (1) – Sn (1) – C (8)	117.06(6)
		S (1) – Sn (1) – Cl (1)	91.16(2)
		S (2) – Sn (1) – C (8)	112.46(6)
		S (2) – Sn (1) – Cl (1)	93.10(2)
		Cl (1) – Sn (1) – C (8)	101.36(6)

Con base en los resultados obtenidos se observa que los ángulos alrededor del átomo de estaño describen mejor una geometría local pentacoordinada de tipo BPT que una tetracoordinada T_d ; esta aseveración se basó en el cálculo del grado de distorsión que presenta la molécula, haciendo uso del método de correlación lineal. El cálculo indica que la molécula tiene una geometría del 92% de BPT.

5.5.2 Estructura molecular de $[C_5H_3N(CH_2S)_2]Sn(Ph)Cl$ (**2**)

El compuesto **2** cristalizó en el sistema cristalino monoclinico en el grupo espacial $P2_1/n$; en la figura 5.25 se muestra la estructura molecular y en la Tabla 5.3 se presentan valores selectos de las distancias de enlace (en Å) y ángulos de enlace (en °) para Sn con los átomos que le rodean.

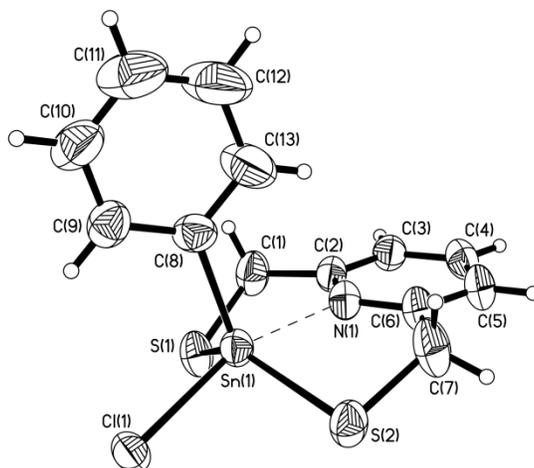


Figura 5.25. Estructura del compuesto **2** (ORTEP al 40 %).

En la Figura 5.24 se puede observar que en el compuesto **2** el átomo de estaño tiene un ambiente pentacoordinado, descrito a través de la unión con dos átomos de azufre, uno de cloro, uno de carbono del grupo fenilo y al átomo de nitrógeno del anillo piridínico.

Tabla 5.3. Valores de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para **2**

Distancia (Å)		Ángulo (°)	
Sn (1) – C (8)	2.127(4)	N (1) – Sn (1) – S (1)	78.87(9)
Sn (1) – N (1)	2.269(3)	N (1) – Sn (1) – S (2)	79.41(8)
Sn (1) – S (2)	2.4122(10)	N (1) – Sn (1) – C (8)	98.51(14)
Sn (1) – S (1)	2.4177(11)	N (1) – Sn (1) – Cl (1)	158.34(8)
Sn (1) – Cl (1)	2.4471(9)	S (1) – Sn (1) – S (2)	131.11(4)
		S (1) – Sn (1) – C (8)	110.36(12)
		S (1) – Sn (1) – Cl (1)	93.61(4)
		S (2) – Sn (1) – C (8)	115.84(12)
		S (2) – Sn (1) – Cl (1)	90.89(3)
		Cl (1) – Sn (1) – C (8)	103.15(11)

Las distancias Sn-S, Sn-Cl, Sn-C son similares a las sumas de los radios covalentes [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{S}) = 2.43 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{Cl}) = 2.40 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{C}) = 2.18 \text{ \AA}$]. La distancia de enlace Sn-N observada en **2** [2.269(3) Å] es ligeramente mayor a la

suma de los radios covalentes [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{N}) = 2.16 \text{ \AA}$]. Los diez ángulos de enlace en torno a estaño pueden agruparse en tres conjuntos: el primer conjunto comprende al ángulo N1-Sn-Cl1 con un valor de $158.34(8)^\circ$; el segundo conjunto comprende a los tres ángulos S1-Sn-S2, S1-Sn-C8 y C8-Sn-S2 que van de $110.36(12)$ a $131.11(4)^\circ$ y el tercero comprende a los ángulos restantes que van de $78.87(9)$ a $103.15(11)^\circ$. Estos ángulos son cercanos a la descripción de una bipirámide de base triangular. Con base en los resultados, se observa que los ángulos alrededor del átomo de estaño describen mejor mediante el uso del grado de distorsión, con lo que la geometría en torno al átomo de estaño es del 93% de BPT. En este compuesto, se puede calcular el ángulo que hace el plano del grupo fenilo con un plano definido por el conjunto de los átomos {Cl1, Sn1, N1, C4, C8}; el ángulo entre los dos planos es de 18.9° lo que indica una situación coplanar (paralela) más que una perpendicular.

5.5.3 Estructura molecular de $[\{\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{S})_2\}\text{Sn}(\text{Ph})\text{Cl}]\cdot 0.5\text{CHCl}_3$ ($2\cdot 0.5\text{CHCl}_3$)

El compuesto $2\cdot 0.5\text{CHCl}_3$ cristalizó en el sistema cristalino monoclinico en el grupo espacial $P2_1/n$, con dos moléculas cristalográficamente independientes de **2** y una molécula de cloroformo por unidad asimétrica (figura 5.26). La diferencia principal entre estas dos moléculas radica en la disposición del grupo fenilo con respecto al plano formado en cada una de las dos moléculas por el conjunto de los átomos {Cl1, Sn1, N1, C4, C8} o {Cl2, Sn2, N2, C14, C21}, conjuntos estructuralmente análogos. La primera de ellas muestra un ángulo entre los planos de 22.3° mientras que la segunda presenta un ángulo de 76.9° . En la primera molécula, el grupo fenilo está en una posición más cercana a la coplanaridad con el plano {Cl1, Sn1, N1, C4, C8} y es etiquetada como **2**^{||}; en la molécula restante el grupo fenilo está prácticamente perpendicular al conjunto análogo {Cl2, Sn2, N2, C14, C21} y es etiquetada como **2**[⊥]. En la Tablas 5.4 y Tabla 5.5 se presentan valores selectos de las distancias de enlace (en Å) y ángulos de enlace (en °) para Sn con los átomos que se encuentran adyacentes a él en las moléculas **2**^{||} y **2**[⊥].

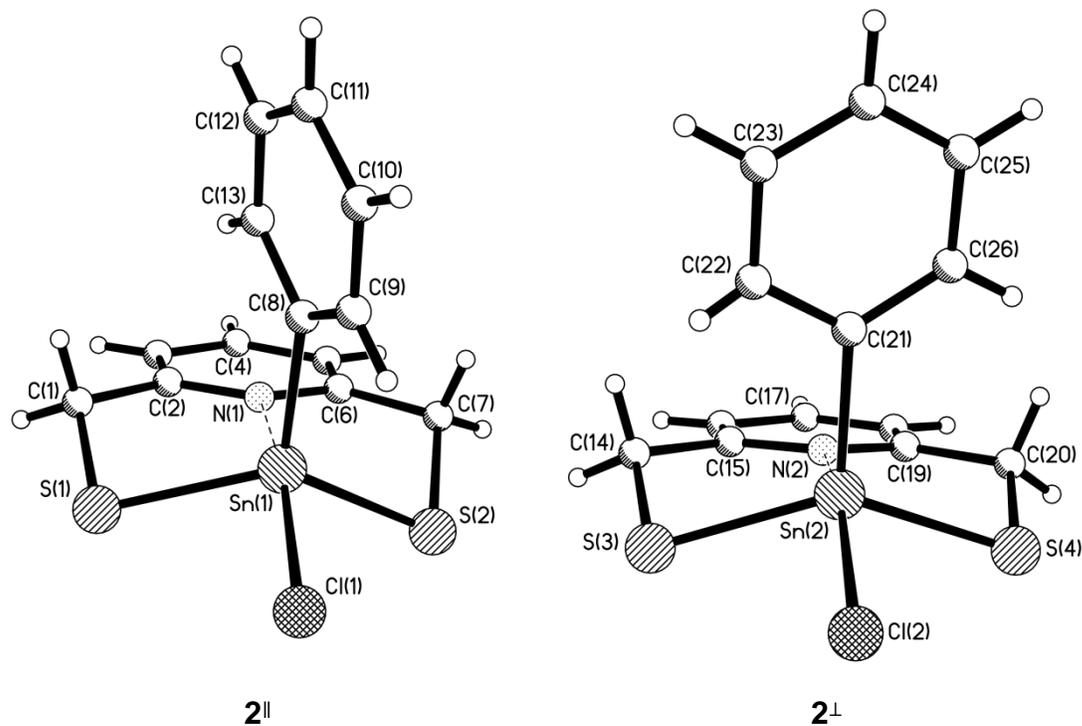


Figura 5.26. Estructuras de las moléculas cristalográficamente independientes del compuesto $2 \cdot 0.5\text{CHCl}_3$ (La molécula de cloroformo ha sido omitida).

En la Figura 5.26 se puede observar que en ambas moléculas el átomo de estaño tiene un ambiente pentacoordinado mediante la unión con dos átomos de azufre, uno de cloro, uno de carbono del grupo fenilo y al átomo de nitrógeno del anillo piridínico.

Tabla 5.4 Valores de distancias (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) para 2^{II}

	Distancia (Å)		Ángulo ($^\circ$)
Sn (1) – C (8)	2.136(6)	N (1) – Sn (1) – S (1)	78.57(12)
Sn (1) – N (1)	2.311(4)	N (1) – Sn (1) – S (2)	77.55(12)
Sn (1) – S (1)	2.4100(17)	N (1) – Sn (1) – C (8)	97.92(19)
Sn (1) – S (2)	2.4180(15)	N (1) – Sn (1) – Cl (1)	161.95(12)
Sn (1) – Cl (1)	2.4335(15)	S (1) – Sn (1) – S (2)	127.36(6)
		S (1) – Sn (1) – C (8)	112.25(17)
		S (1) – Sn (1) – Cl (1)	93.81(6)
		S (2) – Sn (1) – C (8)	117.03(16)
		S (2) – Sn (1) – Cl (1)	94.81(6)
		Cl (1) – Sn (1) – C (8)	100.12(16)

Tabla 5.5. Valores de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para **2[⊥]**

	Distancia (Å)		Ángulo (°)
Sn (1) – C (8)	2.131(6)	N (1) – Sn (1) – S (1)	79.26(13)
Sn (1) – N (1)	2.277(4)	N (1) – Sn (1) – S (2)	79.72(13)
Sn (1) – S (1)	2.4063(16)	N (1) – Sn (1) – C (8)	102.49(19)
Sn (1) – S (2)	2.4070(16)	N (1) – Sn (1) – Cl (1)	156.33(13)
Sn (1) – Cl (1)	2.4495(15)	S (1) – Sn (1) – S (2)	135.41(6)
		S (1) – Sn (1) – C (8)	111.46(17)
		S (1) – Sn (1) – Cl (1)	92.04(6)
		S (2) – Sn (1) – C (8)	111.26(16)
		S (2) – Sn (1) – Cl (1)	91.80(6)
		Cl (1) – Sn (1) – C (8)	101.18(15)

Los valores de distancias y ángulos de enlace son muy similares a los encontrados para el compuesto libre de disolvente **2**. Los ángulos alrededor del átomo de estaño describen mejor una geometría local pentacoordinada (BPT) que una tetracoordinada (T_d) para ambas moléculas, con valores de distorsión de 90% de BPT para **2^{||}** y 93% de BPT para **2[⊥]**. Por último, vale la pena destacar que al encontrar dos moléculas con diferente posición del grupo fenilo unido al átomo de estaño, queda claro que este grupo puede girar libremente a temperatura ambiente en torno al enlace Sn-C_{ipso}, lo que podría ser considerado como una explicación al hecho de que en el experimento NOESY no se observara una correlación entre los hidrógenos *orto* de este grupo fenilo y los hidrógenos metilénicos dirigidos hacia este anillo (figuras 5.10 y 5.11).

5.5.4 Estructura molecular de $\{[C_5H_3N(CH_2S)_2]Sn(^nBu)Br\}$ (**3**)

El compuesto **3** cristalizó en el sistema cristalino monoclinico en el grupo espacial $P2_1/n$; en la figura 5.27 se muestra la estructura molecular y en la Tabla 5.6 se presentan valores selectos de las distancias de enlace (en Å) y ángulos de enlace (en °) para Sn con los átomos que se encuentran adyacentes a él.

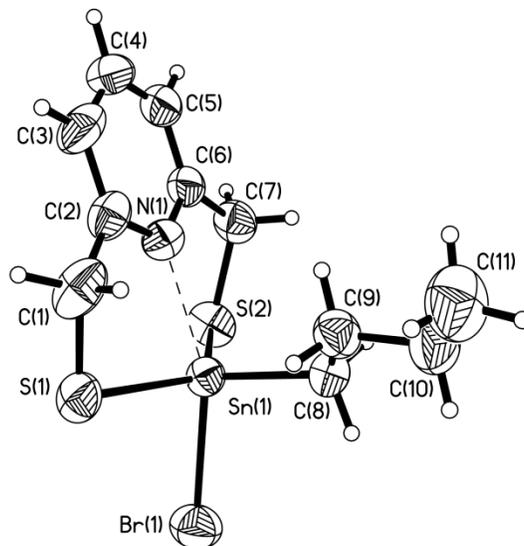


Figura 5.27 Estructura del compuesto **3** (ORTEP al 50 %).

En la Figura 5.27 se puede observar que en el compuesto **3** el átomo de estaño tiene un ambiente pentacoordinado mediante la unión con dos átomos de azufre, uno de bromo, uno de carbono del grupo *n*-butilo y al átomo de nitrógeno del anillo piridínico.

Tabla 5.6 Valores de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para **3**

Distancia (Å)		Ángulo (°)	
Sn (1) – C (8)	2.138(7)	N (1) – Sn (1) – S (1)	78.48(14)
Sn (1) – N (1)	2.283(5)	N (1) – Sn (1) – S (2)	78.66(14)
Sn (1) – S (1)	2.4120(18)	N (1) – Sn (1) – C (8)	100.3(2)
Sn (1) – S (2)	2.4123(19)	N (1) – Sn (1) – Br (1)	157.09(13)
Sn (1) – Br (1)	2.5730(9)	S (1) – Sn (1) – S (2)	129.17(8)
		S (1) – Sn (1) – C (8)	116.6(2)
		S (1) – Sn (1) – Br (1)	91.30(6)
		S (2) – Sn (1) – C (8)	111.8(2)
		S (2) – Sn (1) – Br (1)	92.64(5)
		Br (1) – Sn (1) – C (8)	102.6(2)

Las distancias Sn-Br, Sn-S, Sn-C son similares a las sumas de los radios covalentes [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{Br}) = 2.55 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{S}) = 2.43 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{C}) = 2.18 \text{ \AA}$]. La distancia de enlace Sn-N observada en **3** [2.283(5) \AA] es ligeramente mayor a la suma de los radios covalentes [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{N}) = 2.16 \text{ \AA}$]. Los diez ángulos de enlace en torno a estaño pueden agruparse en tres conjuntos: el primer conjunto comprende al ángulo N1-Sn-Br1 con un valor de 157.09(13) $^\circ$; el segundo conjunto comprende a los tres ángulos S1-Sn-S2, S1-Sn-C8 y C8-Sn-S2 que van de 111.8(2) a 129.17(8) $^\circ$ y el tercero comprende a los ángulos restantes que van de 78.48(14) a 102.6(2) $^\circ$. Estos ángulos son cercanos a la descripción de una bipirámide de base triangular, en donde los ángulos para los tres conjuntos correspondientes son 180, 120 y 90 $^\circ$.

De acuerdo a los resultados obtenidos se observa que los ángulos alrededor del átomo de estaño describen mejor una geometría local pentacoordinada BPT que una tetracoordinada T_d ; esto se propone debido a que se calculó el grado de distorsión que presenta la molécula haciendo uso del método de correlación lineal con lo que se obtuvo que la molécula tiene una geometría 92 % de BPT.

5.5.5 Estructura molecular de $[\{\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{S})_2\}\text{SnI}_2]$ (4**)**

El compuesto **4** cristalizó en el sistema cristalino triclinico en el grupo espacial $P-1$; en la Figura 5.28 se muestra la estructura molecular y en la Tabla 5.6 se presentan valores selectos de las distancias de enlace (en \AA) y ángulos de enlace (en $^\circ$) para Sn con los átomos que se encuentran adyacentes a él en la molécula.

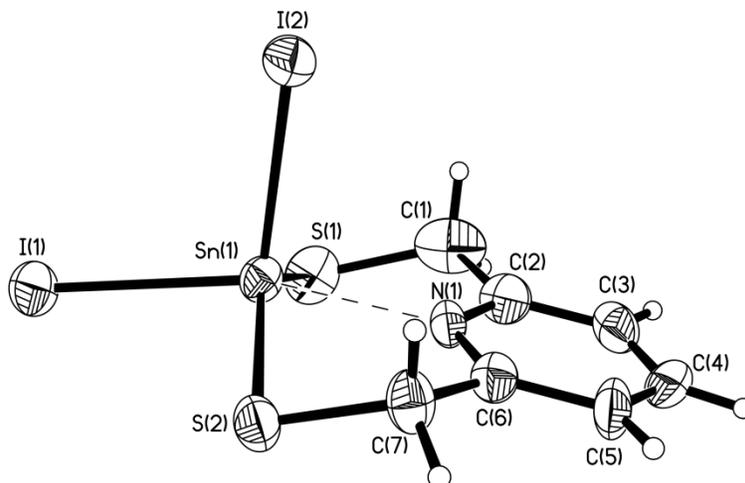


Figura 5.28. Estructura del compuesto **4** (ORTEP al 40 %).

En la Figura 5.30 se puede observar que en el compuesto **4** el átomo de estaño tiene un ambiente pentacoordinado mediante la unión con dos átomos de azufre, dos de yodo y al átomo de nitrógeno del anillo piridínico.

Tabla 5.6 Valores de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para **4**

Distancia (Å)		Ángulo (°)	
Sn (1) – N (1)	2.287(11)	N (1) – Sn (1) – S (1)	78.5(3)
Sn (1) – S (2)	2.391(4)	N (1) – Sn (1) – S (2)	79.4(3)
Sn (1) – S (1)	2.404(4)	N (1) – Sn (1) – I (2)	94.3(3)
Sn (1) – I (2)	2.7046(14)	N (1) – Sn (1) – I (1)	163.3(3)
Sn (1) – I (1)	2.7760(14)	S (1) – Sn (1) – S (2)	137.65(17)
		S (1) – Sn (1) – I (2)	107.62(13)
		S (1) – Sn (1) – I (1)	96.59(13)
		S (2) – Sn (1) – I (2)	109.72(12)
		S (2) – Sn (1) – I (1)	94.32(10)
		I (1) – Sn (1) – I (2)	102.38(5)

Las distancias Sn-I y Sn-S son similares a las sumas de los radios covalentes [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{I}) = 2.74 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{S}) = 2.43 \text{ \AA}$]. La distancia de enlace Sn-N observada en **4** [2.391(4) Å] es ligeramente mayor a la suma de los radios

covalentes [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{N}) = 2.16 \text{ \AA}$]. Los diez ángulos de enlace en torno a estaño pueden agruparse en tres conjuntos: el primer conjunto comprende al ángulo N1-Sn-I1 con un valor de $163.3(3)^\circ$; el segundo conjunto comprende a los tres ángulos S1-Sn-S2, S1-Sn-I2 y S2-Sn-I2 que van de $107.62(13)$ a $137.65(17)^\circ$ y el tercero comprende a los ángulos restantes que van de $78.5(3)$ a $102.38(5)^\circ$. Estos ángulos son cercanos a la descripción de una bipirámide de base triangular, en donde los ángulos para los tres conjuntos correspondientes son 180 , 120 y 90° .

Con los resultados obtenidos se observa que los ángulos alrededor del átomo de estaño describen mejor una geometría local pentacoordinada BPT que una tetracoordinada T_d ; esto es avalado por el cálculo del grado de distorsión que presenta la molécula haciendo uso del método de correlación lineal que dio un valor de 92% de una geometría de BPT.

En este compuesto diyodado es importante resaltar que las dos distancias Sn-I son significativamente diferentes, la mayor es la que se encuentra en posición direccionalmente opuesta al átomo de nitrógeno, en donde el ligante I(1) está en una de las posiciones apicales en la bipirámide de base triangular.

5.6 Estudios de química computacional de **1–4**

5.6.1 Estudio conformacional

Para los sistemas bajo estudio se investigó la existencia de compuestos en donde los grupos R^1 y R^2 intercambiaran lugares, es decir, estuvieran en posiciones axial-basal y basal-axial, encontrando principalmente dos posibles conformeros para cada uno de los complejos $[\{\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{S})_2\}\text{Sn}(\text{Bu})\text{Cl}]$ (**1a** y **1b**) y $[\{\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{S})_2\}\text{Sn}(\text{Bu})\text{Br}]$ (**3a** y **3b**), tres para el complejo $[\{\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{S})_2\}\text{Sn}(\text{Ph})\text{Cl}]$ (**2a**, **2b** y **2c**) y sólo uno para $[\{\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{S})_2\}\text{SnI}_2]$ (**4a**).

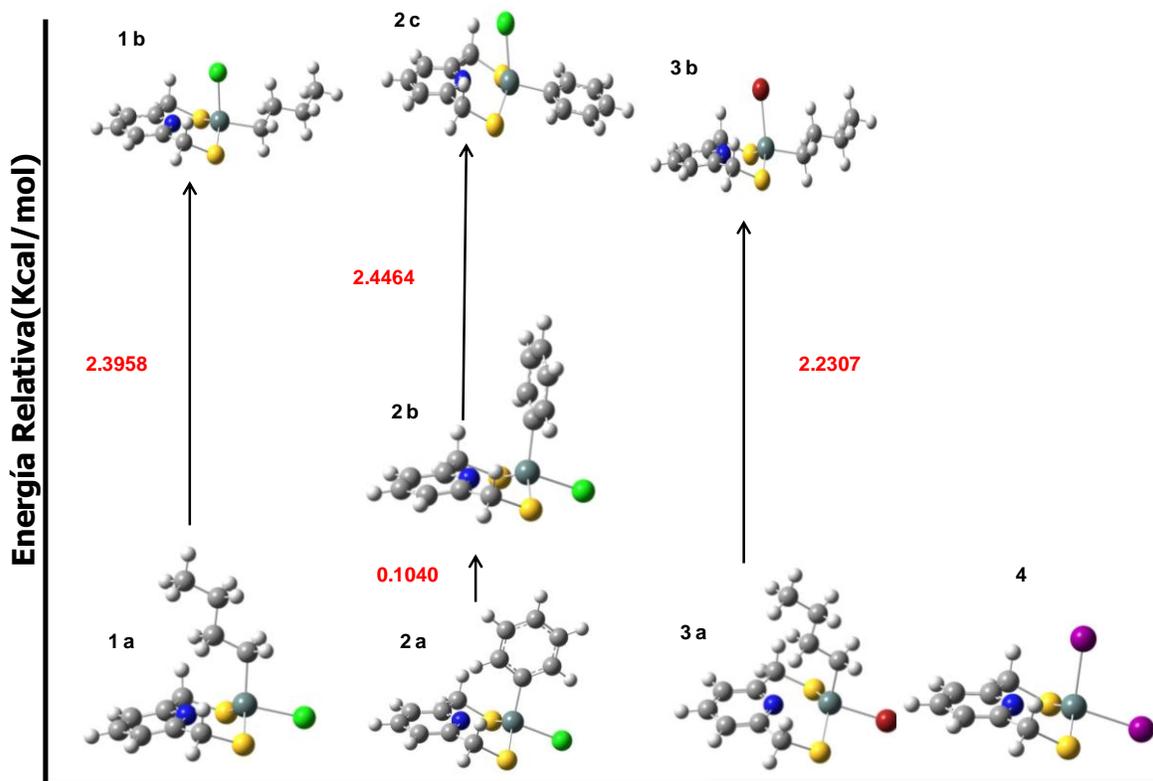


Figura 5.29. Energía relativa de los isómeros de $[\{C_5H_3N(CH_2S)_2\}SnR^1R^2]$

Con base en las energías de los complejos obtenidas del cálculo de optimización y frecuencia se determinó que, de los posibles conformeros, los más estables son **1a**, **2a**, **2b** y **3a**. Para los primeros tres se observa que los isómeros más estables son aquellos en donde los grupos halógeno están en la posición axial (Figura 5.29). Es de resaltar también que el compuesto **2** mostró dos isómeros conformacionales con el grupo fenilo girado, tal y como fue observado por los estudios de difracción de rayos X de monocristal (Sección 5.5.3), con una diferencia energética muy pequeña.

5.6.2 Comparación datos estructurales y teóricos

Del análisis de los parámetros geométricos de los sistemas **1a**, **2a**, **2b**, **3a** y **4a** se determinó que la geometría en torno al átomo de estaño es más próxima a una bipirámide de base triangular (BPT) que a una geometría tetraédrica (Td), debido a

la presencia de una interacción de entre el átomo de nitrógeno del anillo piridínico y el átomo de estaño. Además se observó que en todos los casos el átomo más electronegativo ocupa una posición diametralmente opuesta a la interacción N→Sn, lo cual es consistente con los resultados experimentales obtenidos.

Para cada uno de los sistemas se llevó a cabo un análisis comparativo de las distancias y ángulos de enlace teórico y experimental, **1a** (Tabla 5.7 y 5.8), **2b** (Tabla 5.9 y 5.10), **2a** (Tabla 5.11 y 5.12), **3a** (Tabla 5.13 y 5.14) y **4a** (Tabla 5.15 y 5.16), encontrando muy buena correlación entre los valores numéricos en cada caso.

Tabla 5.7. Distancias de enlace del compuesto **1**

	Distancia (Å) <i>Experimental</i>	Distancia (Å) <i>Teórica (1a)</i>
Sn (1) – C (8)	2.135(2)	2.164
Sn (1) – N (1)	2.2827(18)	2.356
Sn (1) – S (2)	2.4197(6)	2.464
Sn (1) – S (1)	2.4209(6)	2.464
Sn (1) – Cl (1)	2.4507(6)	2.459

Tabla 5.8. Ángulos de enlace del compuesto **1**

	Ángulos de enlace (°) <i>Experimental</i>	Ángulos de enlace (°) <i>Teórico (1a)</i>
N (1) – Sn (1) – S (1)	78.23(5)	77.457
N (1) – Sn (1) – S (2)	78.85(5)	77.457
N (1) – Sn (1) – C (8)	100.89(7)	98.2990
N (1) – Sn (1) – Cl (1)	157.74(4)	158.536
S (1) – Sn (1) – S (2)	128.29(2)	129.256
S (1) – Sn (1) – C (8)	117.06(6)	113.383
S (1) – Sn (1) – Cl (1)	91.16(2)	93.838
S (2) – Sn (1) – C (8)	112.46(6)	113.381
S (2) – Sn (1) – Cl (1)	93.10(2)	93.838
Cl (1) – Sn (1) – C (8)	101.36(6)	103.165

Tabla 5.11. Distancias de enlace del compuesto **2^{II}**

	Distancia (Å) <i>Experimental</i>	Distancia (Å) <i>Teórica (2a)</i>
Sn (1) – C (8)	2.127(4)	2.153
Sn (1) – N (1)	2.269(3)	2.347
Sn (1) – S (2)	2.4122(10)	2.462
Sn (1) – S (1)	2.4177(11)	2.462
Sn (1) – Cl (1)	2.4471(9)	2.450

Tabla 5.12. Ángulos de enlace del compuesto **2^{II}**

	Ángulos de enlace (°) <i>Experimental</i>	Ángulos de enlace (°) <i>Teórico (2a)</i>
N (1) – Sn (1) – S (1)	78.87(9)	77.751
N (1) – Sn (1) – S (2)	79.41(8)	77.757
N (1) – Sn (1) – C (8)	98.51(14)	95.292
N (1) – Sn (1) – Cl (1)	158.34(8)	161.023
S (1) – Sn (1) – S (2)	131.11(4)	129.000
S (1) – Sn (1) – C (8)	110.36(12)	112.586
S (1) – Sn (1) – Cl (1)	93.61(4)	94.558
S (2) – Sn (1) – C (8)	115.84(12)	113.647
S (2) – Sn (1) – Cl (1)	90.89(3)	94.475
Cl (1) – Sn (1) – C (8)	103.15(11)	103.684

Tabla 5.9. Distancias de enlace del compuesto **2^I**

	Distancia (Å) <i>Experimental</i>	Distancia (Å) <i>Teórica (2b)</i>
Sn (1) – C (8)	2.131(6)	2.146
Sn (1) – N (1)	2.277(4)	2.356
Sn (1) – S (1)	2.4063(16)	2.457
Sn (1) – S (2)	2.4070(16)	2.457
Sn (1) – Cl (1)	2.4495(15)	2.454

Tabla 5.10. Ángulos de enlace del compuesto **2^a**

	Ángulos de enlace (°) <i>Experimental</i>	Ángulos de enlace (°) <i>Teórico (2b)</i>
N (1) – Sn (1) – S (1)	79.26(13)	77.751
N (1) – Sn (1) – S (2)	79.72(13)	77.757
N (1) – Sn (1) – C (8)	102.49(19)	95.292
N (1) – Sn (1) – Cl (1)	156.33(13)	161.023
S (1) – Sn (1) – S (2)	135.41(6)	129.000
S (1) – Sn (1) – C (8)	111.46(17)	112.586
S (1) – Sn (1) – Cl (1)	92.04(6)	94.558
S (2) – Sn (1) – C (8)	111.26(16)	113.647
S (2) – Sn (1) – Cl (1)	91.80(6)	94.475
Cl (1) – Sn (1) – C (8)	101.18(15)	103.684

Tabla 5.13. Distancias de enlace del compuesto **3**

	Distancia (Å) <i>Experimental</i>	Distancia (Å) <i>Teórica (3a)</i>
Sn (1) – C (8)	2.138(7)	2.167
Sn (1) – N (1)	2.283(5)	2.366
Sn (1) – S (1)	2.4120(18)	2.467
Sn (1) – S (2)	2.4123(19)	2.467
Sn (1) – Br (1)	2.5730(9)	2.600

Tabla 5.14. Ángulos de enlace del compuesto **3**

	Ángulos de enlace (°) <i>Experimental</i>	Ángulos de enlace (°) <i>Teórico (3a)</i>
N (1) – Sn (1) – S (1)	78.48(14)	77.161
N (1) – Sn (1) – S (2)	78.66(14)	77.161
N (1) – Sn (1) – C (8)	100.3(2)	97.866
N (1) – Sn (1) – Br (1)	157.09(13)	158.437
S (1) – Sn (1) – S (2)	129.17(8)	129.348
S (1) – Sn (1) – C (8)	116.6(2)	113.110
S (1) – Sn (1) – Br (1)	91.30(6)	94.147
S (2) – Sn (1) – C (8)	111.8(2)	113.109
S (2) – Sn (1) – Br (1)	92.64(5)	94.148
Br (1) – Sn (1) – C (8)	102.6(2)	103.697

Tabla 5.15. Distancias de enlace del compuesto **4a**

	Distancia (Å) <i>Experimental</i>	Distancia (Å) <i>Teórica (4a)</i>
Sn (1) – N (1)	2.287(11)	2.312
Sn (1) – S (2)	2.391(4)	2.406
Sn (1) – S (1)	2.404(4)	2.406
Sn (1) – I (2)	2.7046(14)	2.709
Sn (1) – I (1)	2.7760(14)	2.747

Tabla 5.16. Ángulos de enlace del compuesto **4a**

	Ángulos de enlace (°) <i>Experimental</i>	Ángulos de enlace (°) <i>Teórico (4a)</i>
N (1) – Sn (1) – S (1)	78.5(3)	78.457
N (1) – Sn (1) – S (2)	79.4(3)	78.457
N (1) – Sn (1) – I (2)	94.3(3)	92.034
N (1) – Sn (1) – I (1)	163.3(3)	163.423
S (1) – Sn (1) – S (2)	137.65(17)	135.676
S (1) – Sn (1) – I (2)	107.62(13)	109.067
S (1) – Sn (1) – I (1)	96.59(13)	95.771
S (2) – Sn (1) – I (2)	109.72(12)	109.067
S (2) – Sn (1) – I (1)	94.32(10)	95.770
I (1) – Sn (1) – I (2)	102.38(5)	104.542

5.6.3 Estudio de la naturaleza del enlace

Para comprender un poco más acerca de la naturaleza del enlace en los compuestos de estaño, se usó la teoría de átomos en moléculas (AIM, por sus siglas en inglés). Así, del análisis de los puntos críticos se obtuvo el gráfico de las moléculas **1a** (Figura 5.30), **2a** (Figura 5.31), **2b** (Figura 5.32), **3a** (Figura 5.33) y **4a** (Figura 5.34), donde las esferas rojas son los puntos críticos de enlace y las amarillas son los puntos críticos de anillo. En las tablas 5.17–5.21 se presentan los datos correspondientes al análisis topológico de la densidad electrónica en función de los parámetros de la densidad de energía $[E(\rho)]$ y su laplaciana ($L = \nabla^2\rho$) así como la energía de enlace en el punto crítico (E_b) calculada en kcal/mol obtenida a partir de la densidad de energía potencial $[V(r)]$.

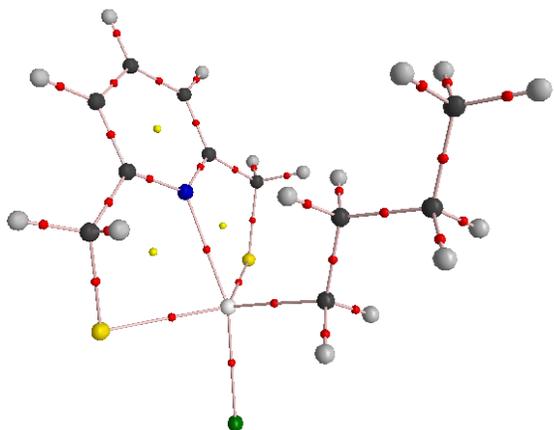


Figura 5.30. Gráfico molecular de **1a**

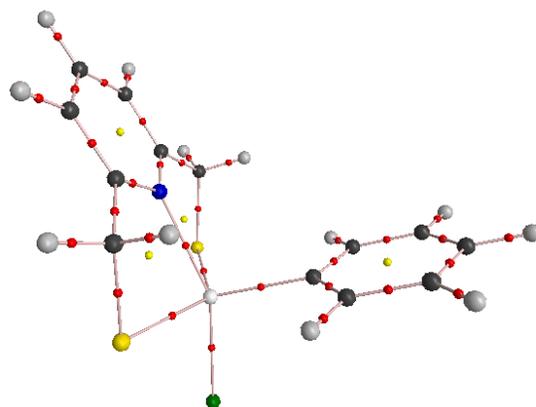


Figura 5.31. Gráfico molecular de **2a**

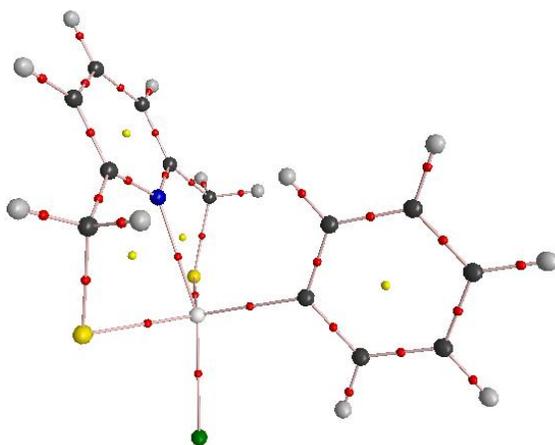


Figura 5.32. Gráfico molecular de **2b**

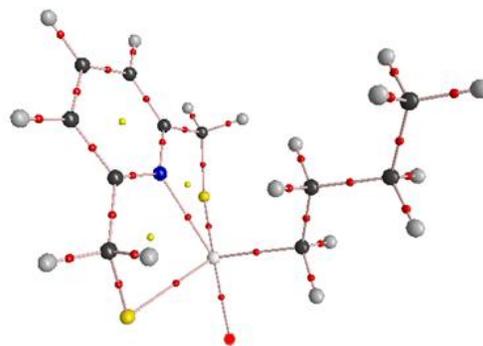


Figura 5.33. Gráfico molecular de **3a**

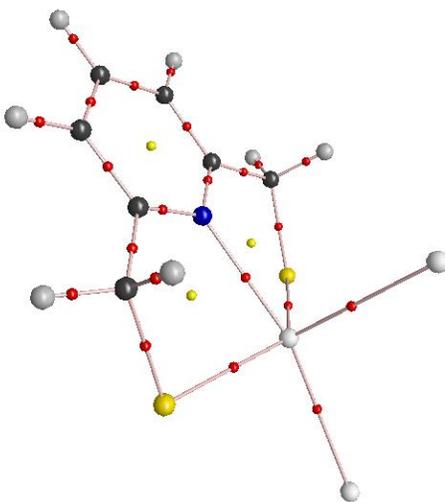


Figura 5.34. Gráfico molecular de **4a**

Tabla 5.17. Análisis topológico de la densidad electrónica de **1a**

Enlace	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho$	E_b
N → Sn	0.0569	0.1541	-20,29
Sn – Cl	0.0634	0.1417	-21,63
Sn – S	0.0736	0.0889	-22,26
Sn – C	0.0990	0.1052	-33,53
C – S	0.1632	-0.1984	-45,64
C = C	0.3073	-0.9322	-135,70

Tabla 5.18. Análisis topológico de la densidad electrónica de **2a**

Enlace	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho$	E_b
N → Sn	0.0581	0.1564	-20,84
Sn – Cl	0.0649	0.1441	-22,30
Sn – S	0.0740	0.0871	-22,31
Sn – C	0.1001	0.1309	-35,28
C – S	0.1629	-0.1964	-45,45
C = C	0.3071	-0.9311	-135,45

Tabla 5.19. Análisis topológico de la densidad electrónica de **2b**

Enlace	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho$	E_b
N → Sn	0.0568	0.1531	-20,17
Sn – Cl	0.0642	0.1420	-21,89
Sn – S	0.0747	0.0895	-22,72
Sn – C	0.1015	0.1361	-36,20
C – S	0.1638	-0.2006	-45,89
C = C	0.3074	-0.9328	-135,75

Tabla 5.20. Análisis topológico de la densidad electrónica de **3a**

Enlace	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho$	E_b
N → Sn	0.0558	0.1503	-19,69
Sn – Br	0.0602	0.0920	-18,03
Sn – S	0.0731	0.0887	-22,07
Sn – C	0.0986	0.1043	-33,29
C – S	0.1636	-0.1997	-45,83
C = C	0.3074	-0.9326	-135,77

Tabla 5.21. Análisis topológico de la densidad electrónica de **4a**

Enlace	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho$	E_b
N → Sn	0.0589	0.1575	-22.37
Sn – I(1)	0.0563	0.0430	-24.00
Sn – S	0.0752	0.0876	-25.79
Sn – I(2)	0.0589	0.0388	-37.62
C – S	0.1653	-0.2065	-51.27
C = C	0.3075	-0.9333	-126.13

El planteamiento de la teoría de átomos en moléculas de Bader^{39, 40, 41} es un modelo químico cuántico que caracteriza al enlace químico de un sistema, basándose en la topología de la densidad de carga, y propone que valores numéricos bajos de $\rho(r)$ indican que hay poca densidad electrónica compartida entre dos átomos, mientras que valores numéricos de $\nabla^2\rho$ mayores a cero y positivos indican que la densidad electrónica de un enlace está más localizada en uno de los átomos contribuyentes. Así, de los datos mostrados en las tablas 5.17 a 5.21, se concluye que la densidad electrónica en la interacción N→Sn para todos los casos está poco compartida, es decir, está localizada principalmente sobre uno de ellos, lo cual es consistente con una interacción no covalente del tipo **D→A**. Además, al aplicar el análisis anterior de puntos críticos a los átomos vecinos enlazados a Sn se determinó que presentan una importante contribución iónica.

En todos los compuestos de estaño, existe un átomo de nitrógeno en el anillo piridínico con un par libre electrónico que podría estar dirigido hacia el Sn(IV) y que está donando densidad electrónica. Para conocer la distribución de este par libre, se realizó un cálculo de la función de localización electrónica (ELF, por sus siglas en inglés).

El análisis de ELF para las moléculas **1a** (Figura 5.35), **2a** (Figura 5.36), **2b** (Figura 5.37), **3a** (Figura 5.38)) y **4a** (Figura 5.39) mostró que el par de electrones involucrado en la formación del enlace N→Sn se encuentra dirigido hacia el átomo de Sn en todos los complejos.

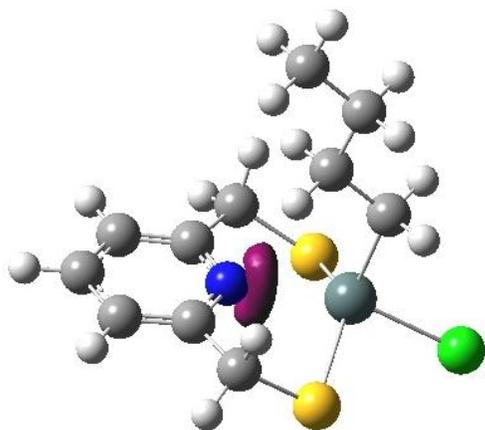


Figura 5.35. Isosuperficie para **1a**
[ELF(r) = 0.85]

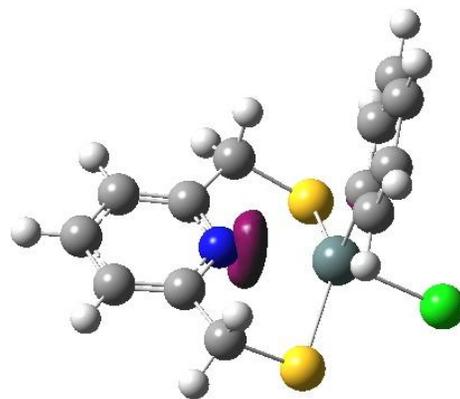


Figura 5.36. Isosuperficie para **2a**
[ELF(r) = 0.85]

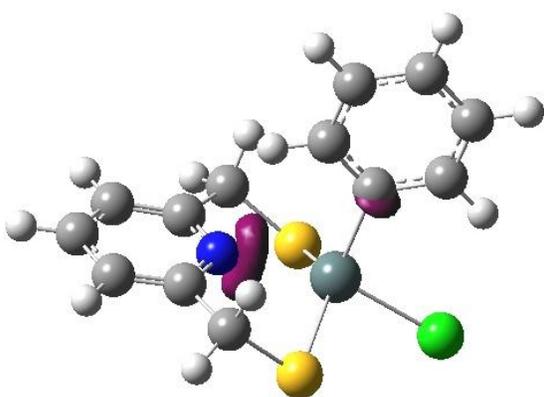


Figura 5.37. Isosuperficie para **2b**
[ELF(r) = 0.85]

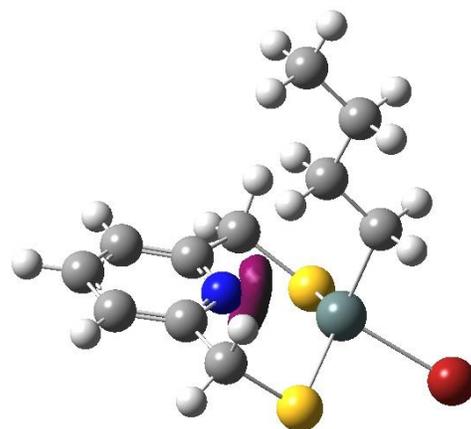


Figura 5.38. Isosuperficie para **3a**
[ELF(r) = 0.85]

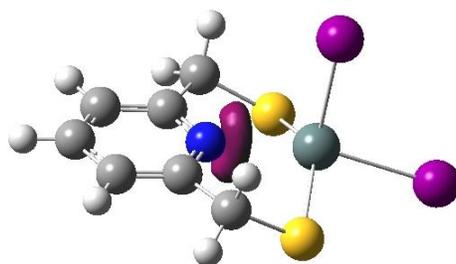


Figura 5.39. Isosuperficie para **4a** [ELF(r) = 0.85]

6. Conclusiones

Las conclusiones alcanzadas con la realización del presente trabajo son:

- En general, el compuesto $\{C_5H_3N(CH_2SH)_2\}$ se une en su forma dianiónica hacia el fragmento $\{Sn(R^1)R^2\}$, formando enlaces covalentes Sn–S.
- Con base en los resultados de los estudios de RMN de ^{119}Sn y de difracción de rayos X de monocristal, se encontró que los compuestos $[\{C_5H_3N(CH_2S)_2\}Sn(R)Hal]$ [$R = ^nBu$, Hal = Cl (**1**); $R = Ph$, Hal = Cl (**2**), $R = ^nBu$, Hal = Br (**3**); $R = Hal = I$ (**4**)] presentaron un patrón de coordinación del ligante $\{C_5H_3N(CH_2SH)_2\}^{2-}$ de tipo SNS tridentado, dando lugar a especies de estaño con un ambiente pentacoordinado, tanto en solución como en estado sólido.
- La geometría en torno al átomo de estaño es mejor descrita por una bipirámide de base triangular (BPT), con un grado de distorsión estimado hacia BPT de 90 % para **2^{II}**, 92 % para **4**, 92 % para **3**, 92 % para **1**, 93 % para **2^I** y 93 % para **2**.
- Los estudios de RMN de ^{119}Sn para los compuestos $[\{C_5H_3N(CH_2S)_2\}SnR_2]$ ($R = ^nBu$ (**5**); $R = Ph$ (**6**)) no proporcionan evidencia concluyente acerca del número de coordinación presentado por el átomo de Sn(IV) en solución, aunque los valores de desplazamiento indican que es probable un ambiente tetraordinado, debido principalmente a los efectos de los grupos orgánicos empleados como sustituyentes.
- Los cálculos realizados a los compuestos $[\{C_5H_3N(CH_2S)_2\}Sn(R)Hal]$ [$R = ^nBu$, Hal = Cl (**1**); $R = Ph$, Hal = Cl (**2**), $R = ^nBu$, Hal = Br (**3**); $R = Hal = I$ (**4**)] con el funcional M06 y la base orbital DGZVP del programa Gaussian-09 reproducen adecuadamente las distancias y los ángulos de enlace

experimentales obtenidos por los estudios de difracción de rayos X de monocristal.

- De la interpretación de los resultados del análisis topológico de la densidad electrónica, de la densidad de energía $[E(\rho)]$ y de su laplaciana ($L=\nabla^2\rho$), se determinó que la interacción entre el átomo de nitrógeno del anillo piridínico y el átomo de estaño es no-covalente de tipo **D→A**.
- El análisis de la función de localización electrónica (ELF) mostró que el par de electrones involucrado en la formación del enlace N→Sn se encuentra localizado en el átomo de nitrógeno del anillo piridínico y dirigido hacia el átomo de Sn en todos los complejos estudiados.