



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Área Académica de Química

Síntesis y caracterización estructural de complejos de estaño(IV)
 $[Sn(PyNR)Hal_4]$ ($PyNR = N$ -alquil-(piridin-2-il)aldimina;
 $Hal = Cl, Br$).
Un estudio estructural.

TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO DE QUÍMICO

Presenta:

Carlos Abraham Reyes Mata

Director de Tesis:

Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez

Co-director de Tesis:

Dr. Edmundo Guzmán Percástegui



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

Licenciatura en Química

M. en A. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO,
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DE LA U.A.E.H.,
Presente:

Por este medio le comunico que el Jurado asignado a el pasante de Licenciatura en Química **Carlos Abraham Reyes Mata**, quien presenta el trabajo de titulación “Síntesis y caracterización estructural de complejos de estaño(IV) $[Sn(PyNR)Hal_4]$ ($PyNR = N$ -alquil-(piridin-2-il)aldimina; $Hal = Cl, Br$). Un estudio estructural.” después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación firman de conformidad los integrantes del Jurado:

PRESIDENTE: **Dr. Carlos Andrés Galán Vidal**

PRIMER VOCAL: **Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez**

SEGUNDO VOCAL: **Dra. Susana Rojas Lima**

TERCER VOCAL: **Dr. Juan Coreño Alonso**

SECRETARIO: **Dra. Noemí Andrade López**

PRIMER SUPLENTE: **Dr. Heraclio López Ruiz**

SEGUNDO SUPLENTE: **Dr. Francisco Javier Zuno Cruz**

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

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE HIDALGO

ATENTAMENTE

“Amor, Orden y Progreso”

Mineral de la Reforma, Hidalgo a 18 de Abril de 2013.

M. en C. Araceli Sierra Zenteno.



Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería.
Carretera Pachuca - Tulancingo Km. 4.5, Ciudad del Conocimiento.
Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184
Tel. +52 771 7172000 ext. 2218
asierra@uach.edu.mx



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

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

Parte de este trabajo ha sido presentado en:

Cátedra Nacional de Química CUMex Dr. Mario Molina 2012 en la modalidad de cartel con el trabajo titulado “Síntesis y caracterización de compuestos de estaño $[Sn^{IV}(L)Hal_4]$ L = N-alquil-(piridin-2-il)aldimina; Hal = Cl, Br, I. Un estudio estructural. Mineral de la Reforma Hgo. México, Mayo 2012.

Este trabajo ha sido publicado en:

“*Synthesis and characterization of tin complexes $[Sn(L)Hal_4]$ (L= N-alkyl-(pyridin-2-yl)aldimine; Hal = Cl, Br). A structural study*”. Edmundo Guzmán-Percástegui, Carlos A. Reyes-Mata, Diego Martínez-Otero, Noemí Andrade-López, José G. Alvarado-Rodríguez. *Polyhedron*, 50 (2013) 418-424.

Dedicatorias

Dedico este trabajo a mis padres Israel y Ofelia, y a mis hermanos Belida, Alcides y Criseida, porque me han apoyado en todo momento.

Agradecimientos

A mis padres y hermanos por todo el apoyo que me han dado. Gracias a ellos he podido salir adelante en la vida.

Al Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez por permitirme formar parte de su grupo de investigación, por la dirección de esta tesis, por todos los consejos, enseñanzas y el apoyo que me brindó.

Al Dr. Edmundo Guzmán Percástegui por todo el apoyo y los conocimientos que me compartió en el laboratorio.

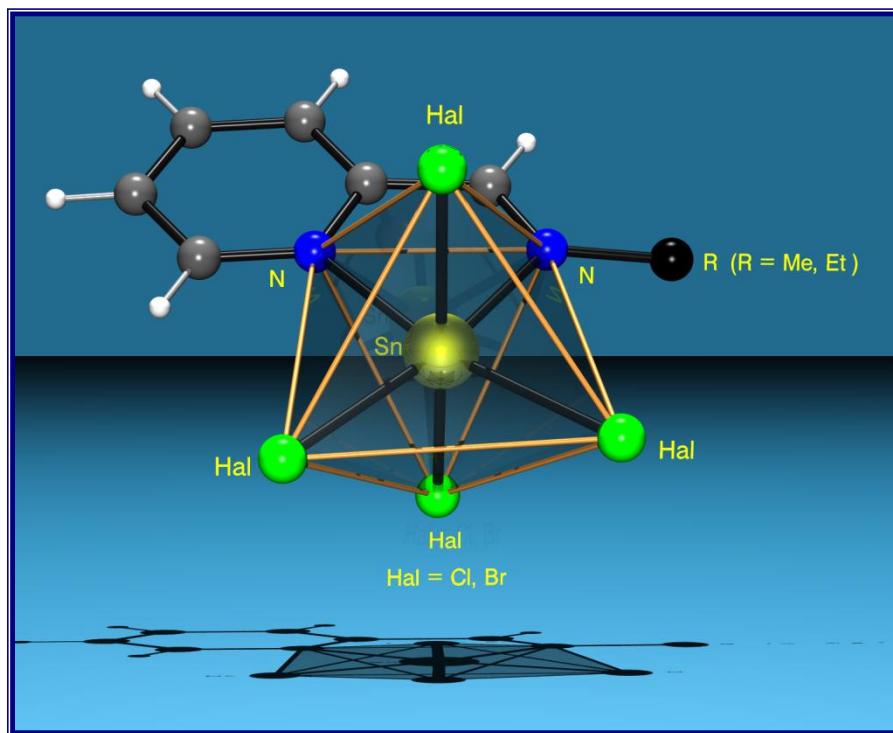
Al comité tutorial: Dr. Carlos Andrés Galán Vidal, Dra. Susana Rojas Lima, Dr. Juan Coreño Alonso, Dra. Noemí Andrade López, Dr. Heraclio López Ruíz y Dr. Francisco Javier Zuno Cruz por los consejos y observaciones.

A los profesores de la licenciatura por todos los conocimientos que compartieron.

A mis amigos de la licenciatura y a los que conocí en el laboratorio: Yoarhy, Calero, Geovani, Rigo, Chino, Nacho, Viridiana, Sony, Fer y Ángel por esos días de reta, pizzas, cine; pero también por los días que nos tocó estudiar juntos, hacer reportes de práctica, exposiciones, proyectos, en fin, por todo el tiempo que compartimos. Gracias.

RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la síntesis de cuatro complejos de Sn(IV), que se realizó a partir de la reacción de ligantes de tipo *N*-alquil-(piridin-2-il)aldimina con halogenuros de estaño(IV). Así mismo se presentan y discuten los resultados del estudio de estos compuestos por RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ y ^{119}Sn , así como por análisis de difracción de rayos X de monocrystal. La estructura de los compuestos 1–4 reveló que el ligante se comporta de manera bidentada, coordinándose por medio de los átomos de nitrógeno hacia el átomo de estaño. Todos los compuestos presentan una geometría octaédrica distorsionada alrededor del átomo de estaño y distancias de enlace entre 2.220-2.244 Å de Sn-N_{imínico} y entre 2.236-2.274 Å de Sn-N_{piridínico}, siendo los compuestos 1 y 3 los que presentan las distancias de enlace menores sugiriendo que la coordinación es más fuerte cuando el átomo de halógeno unido al estaño es cloro. Todos los compuestos presentaron interacciones no-covalentes del tipo Hal---H dando lugar a una gran diversidad de arreglos en el espacio.



Lista de abreviaturas

Å	Angstrom (10^{-10} m)
BPT	Bipirámide de base triangular
°C	Grados Celsius
d	Señal doble
dd	Señal doble de dobles
ddd	Señal doble de doble de dobles
Hal	Átomo de halógeno
Hz	Hertz
IR	Espectroscopía de infrarrojo
m	Señal múltiple
MHz	Megahertz
ⁿ Bu	Grupo butilo lineal
Oh	Geometría octaédrica
ppm	Partes por millón
qd	Señal cuádruple de dobles
PyNR	Ligante <i>N</i> -alquil-(piridin-2-il)aldimina
R	Grupo alquilo
RMN de ¹³ C{ ¹ H}	Resonancia magnética nuclear de carbono desacoplado de protón
RMN de ¹ H	Resonancia magnética nuclear de protón
RMN de ¹¹⁹ Sn{ ¹ H}	Resonancia magnética nuclear de estaño 119 desacoplado de protón
t	Señal triple
td	Señal triple de dobles
δ	Desplazamiento químico

ÍNDICE

1. Generalidades y Antecedentes.....	1
1.1 Iminas.....	2
1.2 Estaño.....	3
1.3 Hipervalencia.....	5
1.4 Antecedentes	6
2. Objetivos.....	11
2.1 Objetivo General	12
2.2 Objetivos Específicos	12
3. Parte Experimental.....	13
3.1 Materiales y Reactivos.....	14
3.2 Obtención de los compuestos [Sn(PyNR)Hal ₄].....	15
3.2.1 [Sn(PyNMe)Cl ₄] (1).....	15
3.2.2 [Sn(PyNMe)Br ₄] (2)	16
3.2.3 [Sn(PyNEt)Cl ₄] (3)	16
3.2.4 [Sn(PyNEt)Br ₄] (4)	17
4. Resultados y Discusión.....	18
4.1 Caracterización de los compuestos mediante espectroscopía de IR	19
4.2 Caracterización de los compuestos mediante resonancia magnética nuclear	20
4.2.1 Resonancia magnética nuclear de ¹ H	20
4.2.2 Resonancia magnética nuclear de ¹³ C{ ¹ H}	24
4.2.3 Resonancia magnética nuclear de ¹¹⁹ Sn	27
4.3 Difracción de rayos X de monocrystal.....	30
4.3.1 Estructura molecular de los compuestos 1-4	31
4.3.2 Estructura cristalina de los compuestos 1-4	35
5. Conclusiones	38
6. Artículo Publicado	41

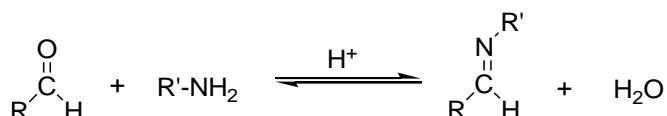
1. GENERALIDADES Y ANTECEDENTES

1. GENERALIDADES Y ANTECEDENTES.

1.1 Iminas.

Se le denomina “iminas” a los compuestos que presentan la estructura general $\text{RR}'\text{C}=\text{NR}''$; son sintetizadas a partir de una reacción de condensación entre aminas primarias con cetonas y aldehídos, esquema 1.1. Es importante señalar que aunque el equilibrio no está favorecido hacia la formación de las iminas, se puede favorecer removiendo el agua producida en la reacción.¹ Esta reacción es reversible por lo que, si se agrega agua y ácido, se pueden obtener los productos de partida.

Cuando se sintetizan a partir de aldehídos se denominan aldrimonas y cuando se sintetizan a partir de cetonas reciben el nombre de cetiminas.²



Esquema 1.1 Síntesis de iminas.

A las iminas *N*-sustituidas por un grupo alquilo o arilo se les denomina también bases de Schiff,³ llamadas así en honor a Hugo Schiff quien fue el primero en describir su síntesis. Las iminas son estabilizadas por la presencia de un grupo alquilo o arilo en el átomo de nitrógeno; las que no presentan estos sustituyentes son inestables.⁴

Las bases de Schiff representan un grupo muy interesante de agentes quelantes por lo que han sido objeto de estudio cuando se encuentran coordinadas a una gran variedad de metales, en particular a estaño, debido a las aplicaciones que

¹ M. A. Fox, K. J. Whitesell, (2004), Organic Chemistry, EUA, Jones and Barlett Publishers Inc.

² T. A. Geissman, (1974), Principios de Química Orgánica, España, Editorial Reverté S.A.

³ A. F. González, (1991), Nomenclatura de Química Orgánica, España, Universidad de Murcia.

⁴ S. D. Kemp, F. Vellacio, (1985), Química Orgánica, España, Omega.

estos complejos han presentado, las cuales van desde pesticidas hasta agentes antitumorales.^{5,6,7}

1.2 Estaño.

El estaño, símbolo Sn, número atómico 50, es un elemento metálico del grupo 14. Es un metal plateado que presenta una gran maleabilidad, resistencia a la corrosión y que no se oxida fácilmente con el aire. Se obtiene principalmente del mineral casiterita donde se encuentra como óxido (SnO_2).

Este metal se conoce desde la antigüedad y ha sido usado desde hace aproximadamente 5000 años. Se ha usado principalmente en aleaciones como el bronce (Sn y Cu) para fabricar herramientas, utensilios y armas; se ha usado también como soldadura junto con el plomo para soldar conductores electrónicos debido a su bajo punto de fusión. Así mismo, se usa para fabricar peltre, el cual se utiliza para los utensilios de cocina. Actualmente es muy importante para la vida diaria ya que se encuentra en varios artículos tales como celulares, computadoras, utensilios de cocina, entre otros, además para recubrir a otros metales y protegerlos de la corrosión.^{8,9}

El estaño presenta dos formas alotrópicas. Por debajo de 13 °C existe el estaño gris o forma α , el cual tiene una estructura similar a la del diamante, donde cada átomo de estaño se encuentra rodeado de cuatro átomos vecinos, adoptando una geometría tetraédrica. Por encima de los 13 °C ocurre una transformación; este elemento aumenta su número de coordinación de 4 a 6 formando un octaedro distorsionado alrededor del átomo de estaño y las distancias Sn-Sn aumentan; a

⁵W. Rehman, A. Badshah, S. Khan, L. T. Anh Tuyet, *Eur. J. Med. Chem.*, (2009), 44, 3981.

⁶S. G. Teoh, S. B. Teo, L. K. Lee, Y. L. Chong, E. R. T. Tiekkink, *Polyhedron*, (1995), 14, 2275.

⁷E. L. Torres, F. Zani, M. A. Mendiola, *J. Inorg. Biochem.*, (2011), 105, 600.

⁸J. Levy, Tin, (2009), EUA, The Rosen Publishing Group Inc.

⁹A. I.Sierra, Z.S. Morante, Q. D. Pérez, Experimentación en Química Analítica, (2007), España, DYKINSON.

este se le conoce como el estaño blanco o forma β ; esta es la forma estable que se encuentra a temperatura ambiente.^{10,11,12}

El estaño presenta dos números de oxidación, 4+ y 2+, siendo el primero ligeramente más estable. Estos números pueden explicarse por el llamado “efecto del par inerte”.

El efecto del par inerte se define como “La tendencia a formar iones con dos unidades de carga menos que la esperada de acuerdo con el número de grupo”; este efecto es más pronunciado en los elementos más pesados del bloque **p**. Lo anterior se debe a que en los elementos pesados los electrones **s** exteriores se encuentran más atraídos hacia el núcleo y los electrones **d** tienen poca capacidad de apantallamiento, por lo que no pueden participar en la formación de enlaces.

Así, los elementos ligeros del grupo 14 C, Si y Ge pueden disponer de los cuatro electrones pertenecientes a su capa de valencia, por lo que el número de oxidación 4+ es el más estable. En el estaño, como ya se mencionó, su número de oxidación 4+ es ligeramente más estable mientras que el plomo tiene como número de oxidación más estable al 2+. ^{13,14}

¹⁰ E. Libby, Periodicidad y la química de los elementos representativos, (2004), Costa Rica, Editorial de la Universidad de Costa Rica.

¹¹ A.G. Sharpe, Química Inorgánica, (1993), España, Editorial REVERTÉ.

¹² N.N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, (1997), Gran Bretaña, Reed Educational and Professional Publishing Ltd.

¹³ P. W. Atkins, L. L. Jones, Principios de Química, (1999), España, Editorial Médica Panamericana.

¹⁴ H. Odetti, E. Bottani, Introducción a la Química Inorgánica, (2006), Argentina, Ediciones UNL.

1.3 Hipervalencia.

El término “hipervalencia” fue introducido por Musher en 1969 para describir moléculas o iones que contienen elementos de los grupos 15-18 que tengan más de ocho electrones en su capa de valencia.¹⁵

Otra definición para los compuestos hipervalentes es que son aquellos que contienen elementos del grupo principal con un número N de electrones mayor de ocho en su capa de valencia directamente asociados a un átomo central X que, a su vez se encuentra enlazado a un número L de ligantes.

Se proponen dos explicaciones para el hecho de que haya más de ocho electrones en la capa de valencia:

- ❖ Por la formación de orbitales híbridos sp^3d , en el caso de la geometría bipirámide trigonal, y sp^3d^2 para una geometría octaédrica, usando en ambos casos orbitales **d** (Figura 1.1).

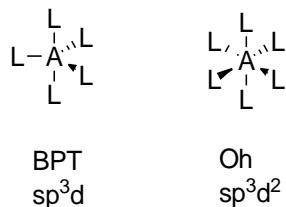


Figura 1.1 Geometrías de compuestos hipervalentes.

- ❖ Por la formación de orbitales con alto carácter iónico en donde se ha propuesto la idea del enlace de tres centros – cuatro electrones (3c-4e). En este modelo los electrones enlazantes se encuentran deslocalizados entre cada uno de los ligantes y el átomo central. Para la formación de este enlace en moléculas pentacoordinadas y hexacoordinadas se ha propuesto que dos pares de electrones no enlazantes se coordinen a un orbital **p**

¹⁵ J. I. Musher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (1969), 8, 54.

vacío, Figura 1.2.¹⁶ Estos enlaces 3c-4e suelen ser más largos que los correspondientes covalentes.

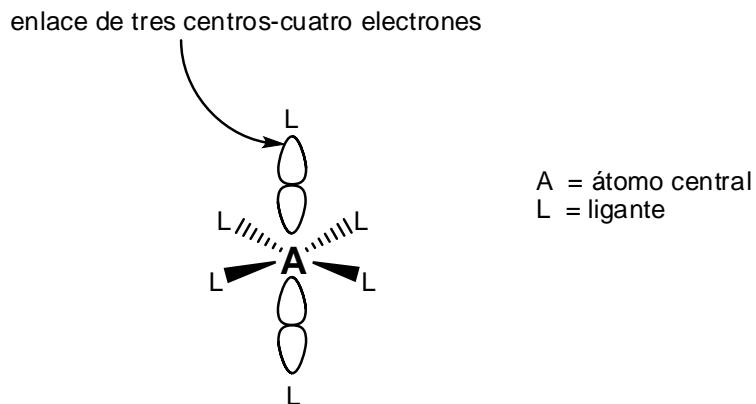


Figura 1.2 Modelo de enlace de tres centros-cuatro electrones.

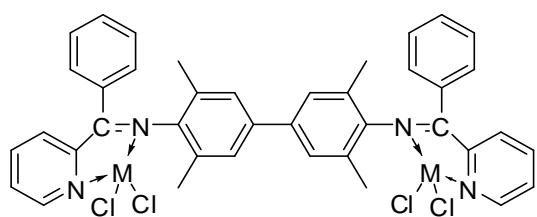
1.4. Antecedentes.

Los complejos metálicos con bases de Schiff han sido ampliamente estudiados debido a las diversas aplicaciones que estos presentan tales como catalizadores en procesos tanto químicos como bioquímicos. En la literatura se encuentran descritos varios trabajos acerca del comportamiento catalítico que presentan complejos que tienen como centro metálico átomos de Ni, Co, Pd, entre otros.

Como ejemplo de lo anterior Cui y colaboradores informaron la síntesis de complejos metálicos homodinucleares de Ni(II) y Co(II) conteniendo bases de Schiff como ligantes y su actividad catalítica en la polimerización de etileno utilizando metilaluminoxano como co-catalizador, figura 1.3. ¹⁷ Estos estudios evidenciaron que la naturaleza del centro metálico mostró tener gran influencia en la actividad catalítica del complejo, siendo el complejo de níquel el que mostró actividad catalítica, mientras que el complejo de cobalto no presentó actividad alguna; los autores explicaron esta ausencia de actividad a un ambiente electrónico deficiente.

¹⁶ K. Y. Akiba, Chemistry of Hypervalent Compounds, Cap. 1, (1999), EUA, Wiley-VCH.

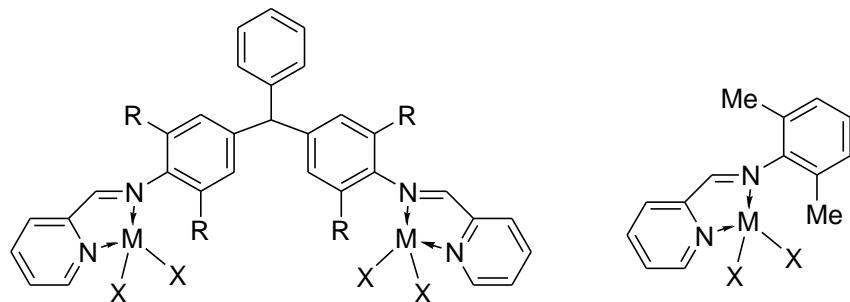
¹⁷ Y. Cui, S. Zhang, W. Sun, *Chinese J. Polym. Sci.*, (2008), 26, 539.



M = Ni, Co

Figura 1.3 Complejos dinucleares de Ni y Co.

Bahuleyan y colaboradores llevaron a cabo un estudio acerca de la actividad catalítica de complejos mono- y dinucleares de Ni(II) y Pd(II) en la polimerización de metilmetacrilato; la estructura de estos complejos se muestra en la figura 1.4.¹⁸ Los complejos de paladio, tanto bimetálicos como monometálicos, presentaron mayor actividad catalítica que los de níquel; en general los monometálicos presentaron menor actividad que los bimetálicos. La mayor actividad de los complejos de Pd se asoció a su baja afinidad por el oxígeno y a su mayor tamaño.



$\text{MX}_2 = \text{PdCl}_2, \text{NiBr}_2$; R = Me, iPr

Figura 1.4 Complejos mono- y bimetálicos de Ni y Pd.

También se ha informado del estudio de la coordinación de ligantes del tipo N-alquil-(piridin-2-il)aldimina hacia metales como Cu¹⁹ y Pd²⁰ que han presentado

¹⁸ B. K. Bahuleyan, J. H. Kim, H. S. Seo, J. M. Oh, I. Y. Ahn, C. S. Ha, D.W. Park, I. Kim, *Catal Lett*, (2008), 126, 371.

¹⁹ G. A. Ardizzoia, S. Brenna, F. Castelli, S. Galli, *Inorg. Chim. Acta*, (2009), 362, 3507.

²⁰ R. Chen, J. Bacsa, S. F. Mapolie, *Inorg. Chem. Commun.*, (2002), 5, 724.

buenas actividades catalíticas en los procesos de ciclopropanación de olefinas y polimerización de etileno, respectivamente, figura 1.5

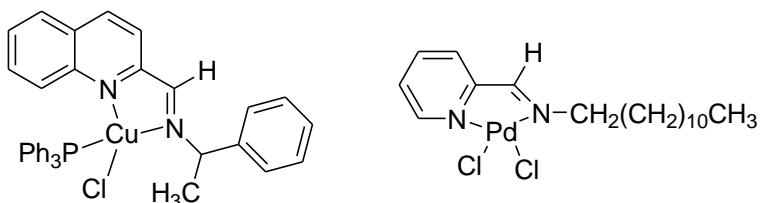


Figura 1.5 Complejos de Cu y Pd con actividad catalítica.

Con respecto a los procesos bioquímicos, Qiao y colaboradores informaron la síntesis de un complejo de Cu(II), donde el ligante se obtuvo a partir de piridin-2-carbaldehído y 2-amino-4-clorofenol²¹, figura 1.6, y su interacción con un plásmido de ADN (pBR322) y evaluaron su actividad sobre células cancerígenas. Al parecer, este complejo induce el rompimiento del ADN a través de la formación de especies radicales de oxígeno (hidroxilo y peróxidos).

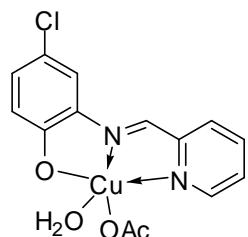


Figura 1.6 Complejo de Cu derivado de piridin-2-carbaldehído.

Por otra parte, los compuestos orgánicos de estaño también han sido ampliamente estudiados, ya que pueden presentar actividad biológica cuando se encuentran coordinados a bases de Schiff, por lo que sus aplicaciones van desde agentes antitumorales hasta agentes biocidas.^{22,23}

²¹ X. Qiao, Z. Y. Ma, C. Z. Xie, F. Xue, Y. W. Zhang, J. Y. Xu, Z. Y. Qiang, J. S. Lou, G. J. Chen, S. P. Yan, *J. Inorg. Biochem.*, (2011), 105, 728.

²² T. S. Basu Baul, S. Basu, D. de Vos, A. Linden, *Invest. New Drugs*, (2009), 27, 419.

²³ T. Sedaghat, M. Naseh, H. R. Khavasi, H. Motamed, *Polyhedron*, (2012), 33, 435.

Como ejemplo de lo anterior, Rehman y colaboradores sintetizaron complejos de estaño, los cuales presentaron actividad antiinflamatoria, figura 1.7.²⁴ Según sus estudios, la actividad que presentan los compuestos de organoestaño se ha relacionado a la cantidad y naturaleza de los grupos R que se encuentran unidos al átomo de estaño, siendo los compuestos derivados del fragmento Ph_3Sn los que presentan mayor actividad.

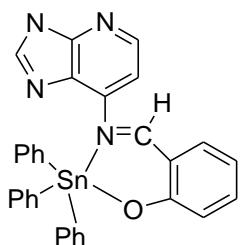


Figura 1.7 Complejo de Sn con actividad antiinflamatoria.

Con respecto a la química estructural, se han hecho estudios acerca de complejos de estaño con ligantes del tipo *N*-alquil-(piridin-2-il)aldimina, donde el ligante es bidentado y se coordina al átomo de estaño a través de los átomos de nitrógeno imínico y piridínico. En estos compuestos se observa que el átomo de estaño presenta una geometría octaédrica distorsionada. En estos, se observa la formación de un anillo quelato de cinco miembros, constituido por el átomo de estaño, los átomos de nitrógeno y carbono de la piridina y el carbono y nitrógeno imínicos, como se muestra en la figura 1.8. Así mismo, en los espectros de RMN de ^1H se observa la presencia de señales satélite debido al acoplamiento de algunos protones del ligante con el átomo de estaño.^{25, 26}

²⁴ W. Rehman, M. K. Baloch, A. Badshah, *Eur. J. Med. Chem.*, (2008), 43, 2380.

²⁵ S. G. Teoh, S. B. Teo, L. K. Lee, Y. L. Chong, *Polyhedron*, (1995), 14, 2275.

²⁶ G. Matsubayashi, T. Tanaka, S. Nishigaki, K. Nakatsu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979), 501.

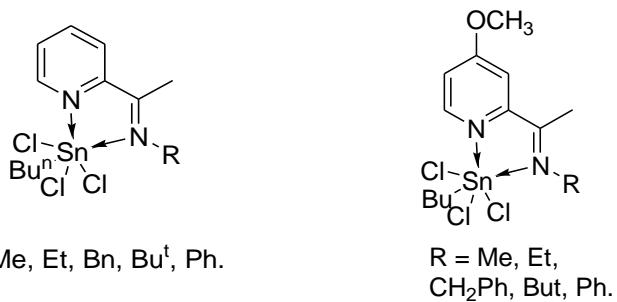


Figura 1.8 Complejos de estaño(IV) derivados de piridin-2-carbaldehído.

Así, considerando los antecedentes mencionados, la actividad catalítica y biológica de los compuestos metal-imina y específicamente estaño-imina está presumiblemente relacionada con la geometría del átomo central y la influencia electrónica de los ligantes, por lo que es importante extender los estudios estructurales en compuestos imínicos de estaño en ambientes tetrahalogenados. Es importante resaltar que los estudios reportados en la literatura acerca de complejos con ligantes de tipo N–alquil–(piridin-2-il)aldimina han considerado el empleo de trihalogenuros de estaño, por lo que en este trabajo se buscó trabajar con tetrahalogenuros de estaño. Así mismo, es importante realizar este estudio para observar y comprender la influencia que ejercen los cuatro átomos de halógeno sobre la coordinación y la estructura de la molécula, así como los grupos alquilo que se encuentran unidos al átomo de nitrógeno.

2. OBJETIVOS

2. OBJETIVOS.

2.1 Objetivo General.

Llevar a cabo un estudio estructural de complejos de estaño(IV) conteniendo ligantes del tipo *N*-alquil-(piridin-2-il)aldimina mediante reacciones de coordinación para analizar el efecto de los sustituyentes en el comportamiento de coordinación hacia el átomo de estaño y el efecto en la modificación de las propiedades estructurales de los complejos.

2.2 Objetivos Específicos.

- Llevar a cabo reacciones entre ligantes *N*-alquil-(piridin-2-il)aldimina (alquil = Me, Et) con halogenuros de estaño SnHal_4 (Hal = Cl, Br).
- Analizar el efecto del grupo alquilo en las propiedades estructurales de los complejos de estaño.
- Analizar el efecto del halógeno unido al estaño en las propiedades estructurales de los complejos de estaño.

3. PARTE EXPERIMENTAL

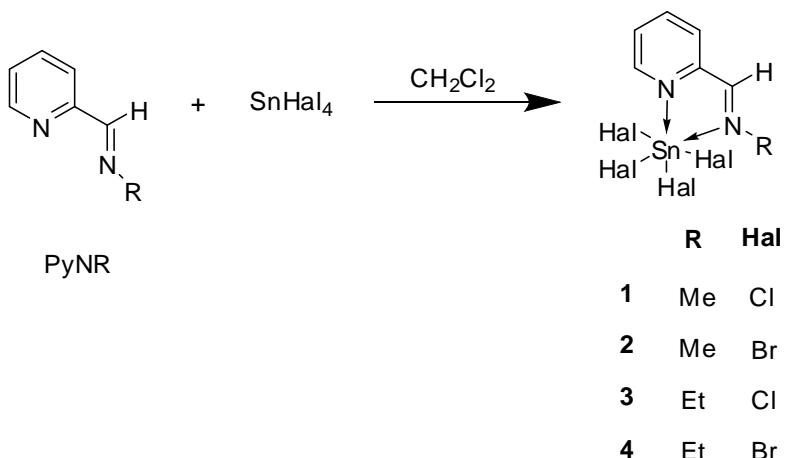
3. PARTE EXPERIMENTAL.

3.1 Materiales y Reactivos.

Todos los reactivos fueron de grado analítico y se usaron sin purificar. Los disolventes fueron secados y destilados por métodos estándar. Los reactivos 2-piridincarboxaldehído, metilamina, etilamina, SnCl_4 al 99 % y SnBr_4 al 99 % fueron comprados a Aldrich y usados sin purificación posterior. Los ligantes *N*-metil-(piridin-2-il)aldimina y *N*-etil-(piridin-2-il)aldimina fueron sintetizados según se reporta en la literatura.²⁷ Los puntos de fusión de los compuestos fueron determinados en un instrumento Mel-Temp II y son reportados sin corrección. Los análisis elementales fueron obtenidos en un equipo Perkin Elmer Series II CHNS/O Analyzer 2400. Los espectros IR (4000-400 cm^{-1}) fueron obtenidos en un espectrofotómetro Perkin-Elmer System 2000 FT-IR en pastillas de KBr o sobre ventanas de CsI. Los espectros Raman en estado sólido (4000–100 cm^{-1}) fueron obtenidos en un espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum GX NIR FT-Raman con un poder de láser de 10–280 mW y resolución de 4 cm^{-1} . Los estudios de RMN fueron llevados a cabo con el equipo Varian VNMRS 400. Las referencias estándar usadas fueron TMS y SnMe_4 . Todos los espectros fueron obtenidos a temperatura ambiente.

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

3.2 Obtención de los compuestos $[Sn(PyNR)Hal_4]$.



Esquema 3.1 Síntesis de los complejos $[Sn(PyNR)Hal_4]$.

El procedimiento general para la síntesis de los compuestos (**1-4**) se describe a continuación.

Se preparó una solución de *N*-alquil-(piridin-2-il)aldimina en CH_2Cl_2 anhídrico en un matraz balón de 100 mL, la cual se agitó alrededor de 5 minutos; posteriormente se purgó el sistema con N_2 y se adicionó el halogenuro de estaño correspondiente (mediante una jeringa de 1 mL en el caso del $SnCl_4$; pesado previo en el caso del $SnBr_4$). La reacción se agitó por 24 horas manteniendo tapado el matraz tapado con un tapón bajo atmósfera de N_2 . El precipitado resultante fue filtrado a gravedad, y recuperado en un frasco previamente pesado para registrar la cantidad de producto obtenido. Fue posible obtener cristales adecuados para los experimentos de difracción de rayos X de monocristal de los compuestos **1-4** mediante sistemas de cristalización de difusión lenta de disolventes en aproximadamente cuatro días.

3.2.1 $[Sn(PyNMe)Cl_4]$ (**1**).

Fue obtenido como un sólido amarillo. *N*-metil-(piridin-2-il)aldimina (100 mg, 0.83 mmol), CH_2Cl_2 (30 mL), $SnCl_4$ (97 μ L, 0.83 mmol). Rendimiento 77% (243 mg). P.f. 196 °C (desc.). Anal. Calc. para $C_7H_8Cl_4N_2Sn$: C, 22.09; H, 2.12. Encontrado: C,

23.25; H, 2.28. RMN de ^1H (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 20 °C); δ = 9.48(ddd, 1H, H5, $^3J_{\text{H}5-\text{H}4}$ = 5.4, $^4J_{\text{H}5-\text{H}3}$ = 1.5, $^5J_{\text{H}5-\text{H}2}$ = 0.8, $^3J_{\text{H}5-\text{H}119/\text{H}117\text{Sn}}$ = 27.6 Hz), 9.35(m, 1H, H6, $^4J_{\text{H}6-\text{H}7}$ = 1.7, $^4J_{\text{H}6-\text{H}2}$ = 0.8, $^3J_{\text{H}6-\text{H}119/\text{H}117\text{Sn}}$ = 108 Hz), 8.73(td, 1H, H3, $^3J_{\text{H}3-\text{H}4, \text{H}2}$ = 7.7, $^4J_{\text{H}3-\text{H}5}$ = 1.5, $^5J_{\text{H}3-\text{H}119/\text{H}117\text{Sn}}$ = 7.6 Hz), 8.58(ddd, 1H, H2, $^3J_{\text{H}2-\text{H}3}$ = 7.6, $^4J_{\text{H}2-\text{H}4}$ = 1.5, $^4J_{\text{H}2-\text{H}6}$ = 0.8, $^5J_{\text{H}2-\text{H}119/\text{H}117\text{Sn}}$ = 7.8 Hz.), 8.37(ddd, 1H, H4, $^3J_{\text{H}4-\text{H}3}$ = 7.8, $^3J_{\text{H}4-\text{H}5}$ = 5.3, $^4J_{\text{H}4-\text{H}2}$ = 1.3, $^4J_{\text{H}4-\text{H}119/\text{H}117\text{Sn}}$ = 7.8 Hz), 3.96(d, 3H, H7, $^4J_{\text{H}7-\text{H}6}$ = 1.7, $^3J_{\text{H}7-\text{H}119/\text{H}117\text{Sn}}$ = 31.6 Hz). RMN de ^{13}C { ^1H } (100 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 20 °C); δ = 159.4(C6, $^2J_{\text{C}6-\text{H}119/\text{H}117\text{Sn}}$ = 23.8 Hz), 146.4(C5, $^2J_{\text{C}5-\text{H}119/\text{H}117\text{Sn}}$ = 20.3 Hz), 145.3(C3, $^4J_{\text{C}3-\text{H}119/\text{H}117\text{Sn}}$ = 5.4 Hz), 140.1(C1), 132.4(C2, $^3J_{\text{C}2-\text{H}119/\text{H}117\text{Sn}}$ = 14.1 Hz), 131.7(C4, $^3J_{\text{C}4-\text{H}119/\text{H}117\text{Sn}}$ = 12.2 Hz), 43.3(C7, $^2J_{\text{C}7-\text{H}119/\text{H}117\text{Sn}}$ = 19.0 Hz). $^{119/\text{H}117\text{Sn}}$ { ^1H } (149 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 20 °C); δ = -555.9. IR (KBr, cm^{-1}): ν = 3070, 2920, 1602(C=N), 1467, 1446, 1231, 1025, 773.

3.2.2 [Sn(PyNMe)Br4] (2).

Se obtuvo como un sólido amarillo. N-metil-(piridin-2-il)aldimina (100 mg, 0.83 mmol), CH_2Cl_2 (30 mL), SnBr_4 (366 mg, 0.83mmol). Rendimiento 58.7% (273 mg). P.f. 198 °C (desc.). Anal. Calc. para $\text{C}_7\text{H}_8\text{Br}_4\text{N}_2\text{Sn}$: C, 15.05; H, 1.44. Encontrado: C, 17.01; H, 1.71. RMN de ^1H (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 20 °C); δ = 9.61(ddd, 1H, H5, $^3J_{\text{H}5-\text{H}4}$ = 5.4, $^4J_{\text{H}5-\text{H}3}$ = 1.5, $^5J_{\text{H}5-\text{H}2}$ = 0.8, $^3J_{\text{H}5-\text{H}119/\text{H}117\text{Sn}}$ = 29.1 Hz), 9.25(m, 1H, H6, $^4J_{\text{H}6-\text{H}7}$ = 1.7, $^4J_{\text{H}6-\text{H}2}$ = 0.8, $^3J_{\text{H}6-\text{H}119/\text{H}117\text{Sn}}$ = 92.0 Hz), 8.73(td, 1H, H3, $^3J_{\text{H}3-\text{H}4, \text{H}2}$ = 7.7, $^4J_{\text{H}3-\text{H}5}$ = 1.5, $^5J_{\text{H}3-\text{H}119/\text{H}117\text{Sn}}$ = 7.7 Hz), 8.57(ddd, 1H, H2, $^3J_{\text{H}2-\text{H}3}$ = 7.5, $^4J_{\text{H}2-\text{H}4}$ = 1.3, $^4J_{\text{H}2-\text{H}6}$ = 0.8 Hz), 8.40(ddd, 1H, H4, $^3J_{\text{H}4-\text{H}3}$ = 7.7, $^3J_{\text{H}4-\text{H}5}$ = 5.4, $^4J_{\text{H}4-\text{H}2}$ = 1.4 Hz), 3.96(d, 3H, H7, $^4J_{\text{H}7-\text{H}6}$ = 1.7, $^3J_{\text{H}7-\text{H}119/\text{H}117\text{Sn}}$ = 32.5 Hz). RMN de ^{13}C { ^1H } (100 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 20 °C); δ = 158.1(C6), 145.4(C5), 145.3(C3), 139.0(C1), 132.1(C2, $^3J_{\text{C}2-\text{H}119/\text{H}117\text{Sn}}$ = 12.1 Hz), 131.9(C4, $^3J_{\text{C}4-\text{H}119/\text{H}117\text{Sn}}$ = 7.8 Hz), 42.6(C7, $^2J_{\text{C}7-\text{H}119/\text{H}117\text{Sn}}$ = 21.3 Hz). $^{119/\text{H}117\text{Sn}}$ { ^1H } (149 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 20 °C); δ = -1206.1. IR (KBr, cm^{-1}): ν = 3098, 3070, 2919, 1600(C=N), 1478, 1443, 1231, 1025, 773.

3.2.3 [Sn(PyNEt)Cl4] (3).

Fue obtenido como un sólido amarillo. N-etil-(piridin-2-il)aldimina (100 mg, 0.74 mmol), CH_2Cl_2 (30 mL), SnCl_4 (87 μL , 0.74 mmol). Rendimiento 74.9% (218 mg).

P.f. 170 °C(desc.). *Anal.* Calc. para C₈H₁₀Cl₄N₂Sn: C, 24.34; H, 2.55. Encontrado: C, 24.28; H, 2.38. RMN de ¹H (400 MHz, (CD₃)₂CO, 20 °C); δ = 9.49(ddd, 1H, H₅, ³J_{H5-H4} = 5.4, ⁴J_{H5-H3} = 1.8, ⁵J_{H5-H2} = 0.8, ³J_{H5-}^{119/117}Sn = 26 Hz), 9.37(m, 1H, H₆, ⁴J_{H6-H7} = 1.4, ⁴J_{H6-H2} = 0.8, ³J_{H6-}^{119/117}Sn = 111.6 Hz), 8.73(td, 1H, H₃, ³J_{H3-H4}, H₂ = 7.7, ⁴J_{H3-H5} = 1.5, ⁵J_{H3-}^{119/117}Sn = 7.7 Hz), 8.56(ddd, 1H, H₂, ³J_{H2-H3} = 7.7, ⁴J_{H2-H4} = 1.3, ⁴J_{H2-H6} = 0.8 Hz), 8.37(ddd, 1H, H₄, ³J_{H4-H3} = 7.7, ³J_{H4-H5} = 5.4, ⁴J_{H4-H2} = 1.3, ⁴J_{H4-}^{119/117}Sn = 6.7 Hz), 4.34(qd, 2H, H₇, ³J_{H7-H8} = 7.2, ⁴J_{H7-H6} = 1.5 Hz), 1.63(t, 3H, H₈, ³J_{H8-H7} = 7.2 Hz). RMN de ¹³C {¹H} (100 MHz, (CD₃)₂CO, 20 °C); δ = 158.2(C6), 146.1(C5), 145.2(C3), 140.0(C1), 132.2(C2), 131.7(C4), 51.1(C7), 15.3(C8). ^{119/117}Sn {¹H} (149 MHz, (CD₃)₂CO, 20 °C); δ = -558.9. IR (KBr, cm⁻¹): ν = 3098, 3070, 2919, 1600(C=N), 1466, 1448, 1239, 1054, 1027, 777, 755.

3.2.4 [Sn(PyNEt)Br₄] (4).

Se obtuvo como un sólido amarillo. N-etil-(piridin-2-il)aldimina (300 mg, 2.23mmol), CH₂Cl₂ (30 mL), SnBr₄ (977 mg, 2.23 mmol). Rendimiento 78.7% (1.004 g). P.f. 172 °C (desc.). *Anal.* Calc. para C₈H₁₀Br₄N₂Sn: C, 16.78; H, 1.76. Encontrado: C, 16.95; H, 1.64. RMN de ¹H (400 MHz, (CD₃)₂CO, 20 °C); δ = 9.62(ddd, 1H, H₅, ³J_{H5-H4} = 5.4, ⁴J_{H5-H3} = 1.5, ⁵J_{H5-H2} = 0.8, ³J_{H5-}^{119/117}Sn = 29.1 Hz), 9.29(m, 1H, H₆, ⁴J_{H6-H7} = 1.4, ⁴J_{H6-H2} = 0.9, ³J_{H6-}^{119/117}Sn = 96.1 Hz), 8.73(td, 1H, H₃, ³J_{H3-H4}, H₂ = 7.7, ⁴J_{H3-H5} = 1.5, ⁵J_{H3-}^{119/117}Sn = 7.7 Hz), 8.57(ddd, 1H, H₂, ³J_{H2-H3} = 7.6, ⁴J_{H2-H4} = 1.3, ⁵J_{H2-H6} = 0.7 Hz), 8.39(ddd, 1H, H₄, ³J_{H4-H3} = 7.7, ³J_{H4-H5} = 5.4, ⁴J_{H4-H2} = 1.4, ⁴J_{H4-}^{119/117}Sn = 6.7 Hz), 4.39(qd, 2H, H₇, ³J_{H7-H8} = 7.2, ⁴J_{H7-H6} = 1.5 Hz), 1.70(t, 3H, H₈, ³J_{H8-H7} = 7.2 Hz). RMN de ¹³C {¹H} (100 MHz, (CD₃)₂CO, 20 °C); δ= 157.1(C6, ²J_{C6-}^{119/117}Sn = 16.8 Hz), 145.4(C3, ⁴J_{C3-}^{119/117}Sn = 4.6 Hz), 145.3(C5, ²J_{C5-}^{119/117}Sn = 7.7 Hz), 139.1(C1, ²J_{C1-}^{119/117}Sn = 5.3 Hz), 132.2(C2), 132.1(C4), 50.4(C7, ²J_{C7-}^{119/117}Sn = 18.0 Hz), 15.7(C8, ³J_{C8-}^{119/117}Sn = 14.3 Hz). ^{119/117}Sn {¹H} (149 MHz, (CD₃)₂CO, 20 °C); δ = -1209.7. IR (KBr, cm⁻¹): ν = 3069, 2922, 1597(C=N), 1468, 1447, 1337, 1229, 1159, 780, 753.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los ligantes *N*-alquil-(piridin-2-il)aldimina fueron sintetizados mediante reacciones de condensación entre 2-piridincarboxaldehído y metil- o etilamina de acuerdo a lo informado en la literatura²⁷. Los compuestos **1-4** fueron obtenidos a partir de la reacción de los ligantes *N*-metil-(piridin-2-il)aldimina y *N*-etil-(piridin-2-il)aldimina con SnCl₄ y SnBr₄ utilizando diclorometano como disolvente y dejando en agitación durante 24 horas. Se obtuvieron cristales a partir de sistemas acetona-hexano en un lapso de un día. Cabe la pena mencionar que estos son los primeros ejemplos de compuestos tetrahalogenados de estaño con ligantes imínicos de este tipo. Es conveniente comentar también que se intentó sintetizar los compuestos tetrayodados a partir de los tetraclorados **1** y **3** mediante reacciones de intercambio de halógenos con yoduro de potasio; estos intentos fueron infructuosos pues siempre su obtuvo al ligante libre como producto.

Todos los compuestos fueron caracterizados por RMN y espectroscopía de infrarrojo (IR). Los cristales que se obtuvieron permitieron estudiar los compuestos por difracción de rayos X de monocristal. Los estudios de RMN de todos los compuestos se obtuvieron en (CD₃)₂CO a 20 °C.

4.1 Caracterización de los compuestos mediante espectroscopía de IR.

Los espectros de IR para los compuestos **1-4** son semejantes entre sí. A continuación se enlistan las bandas de vibración más importantes observadas en los espectros. Aproximadamente en 3070 cm⁻¹ aparece una banda de vibración que se asigna a la banda de tensión del enlace C-H del anillo aromático; entre 2922-2919 cm⁻¹ se encuentra la banda de tensión del enlace C-H alifático; en valores alrededor de 1600 cm⁻¹ se observa la señal correspondiente al grupo C=N; entre 1448-1443 cm⁻¹ se observa la banda correspondiente al enlace C=C aromático; entre 780-772 cm⁻¹ se observa la banda de flexión fuera del plano del enlace C-H aromático. Así mismo se observan las bandas de sobretono correspondientes al anillo aromático, entre 2011-1978 cm⁻¹.

En la figura 4.1 se muestra el espectro de IR correspondiente al compuesto 4.

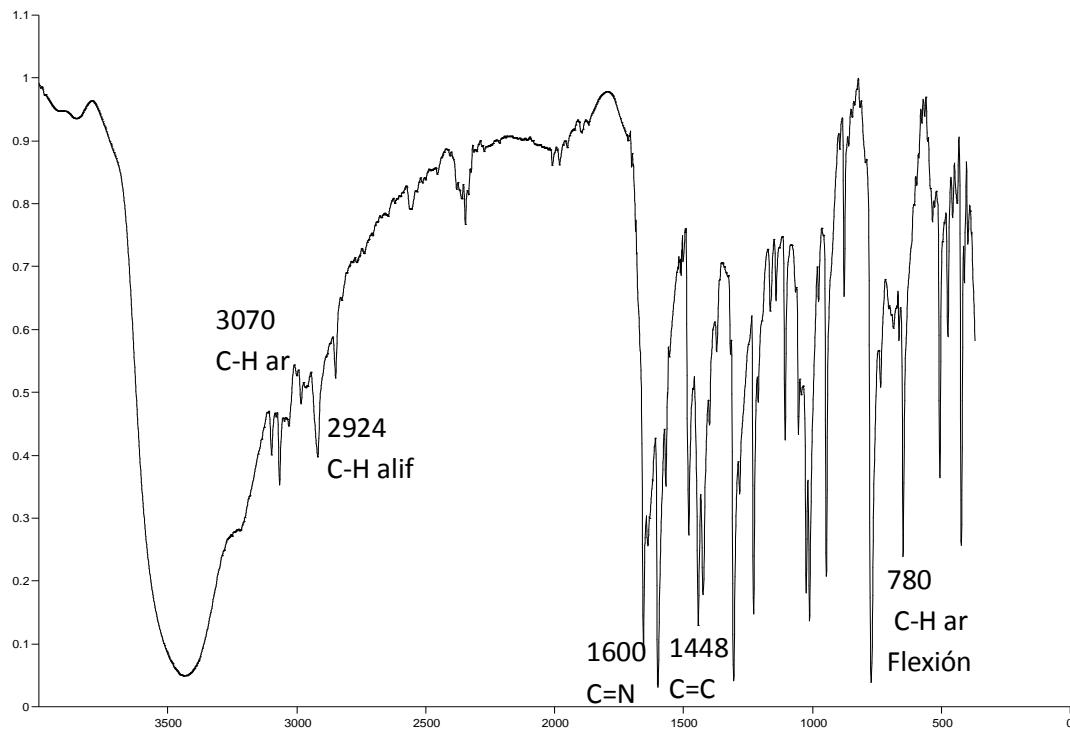


Figura 4.1 Espectro de IR de compuesto 4.

4.2 Caracterización de los compuestos mediante resonancia magnética nuclear.

4.2.1 Resonancia magnética nuclear de ^1H .

Los espectros de RMN de ^1H para los compuestos y el esquema de numeración se muestran en la figura 4.2. Los datos de desplazamientos químicos de RMN de ^1H se muestran en la tabla 4.1.

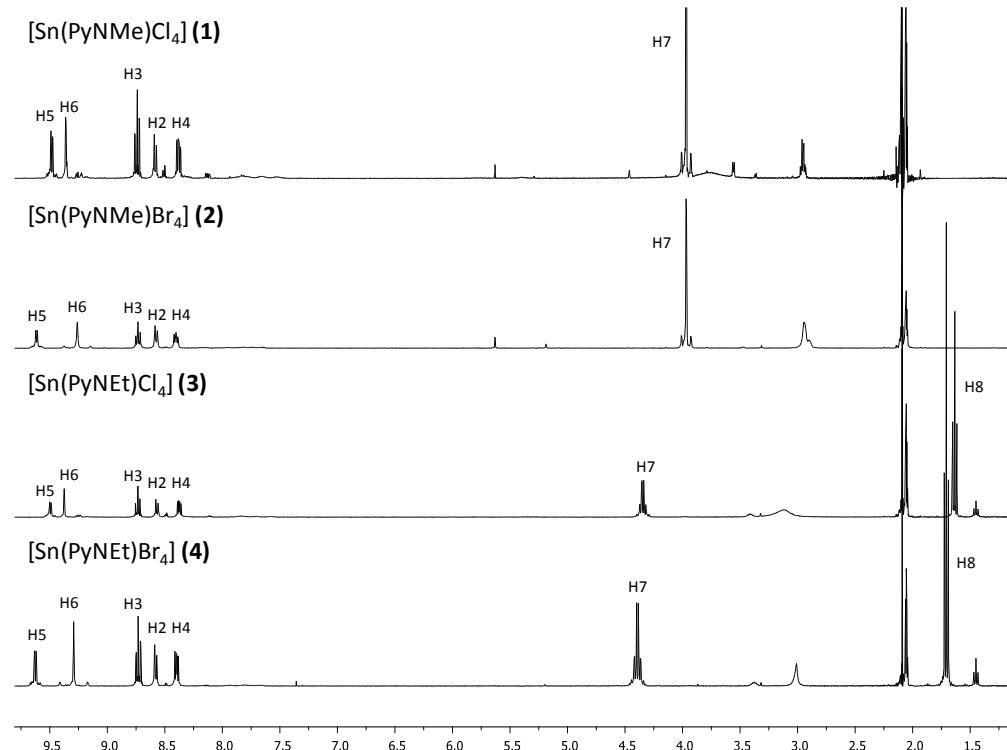
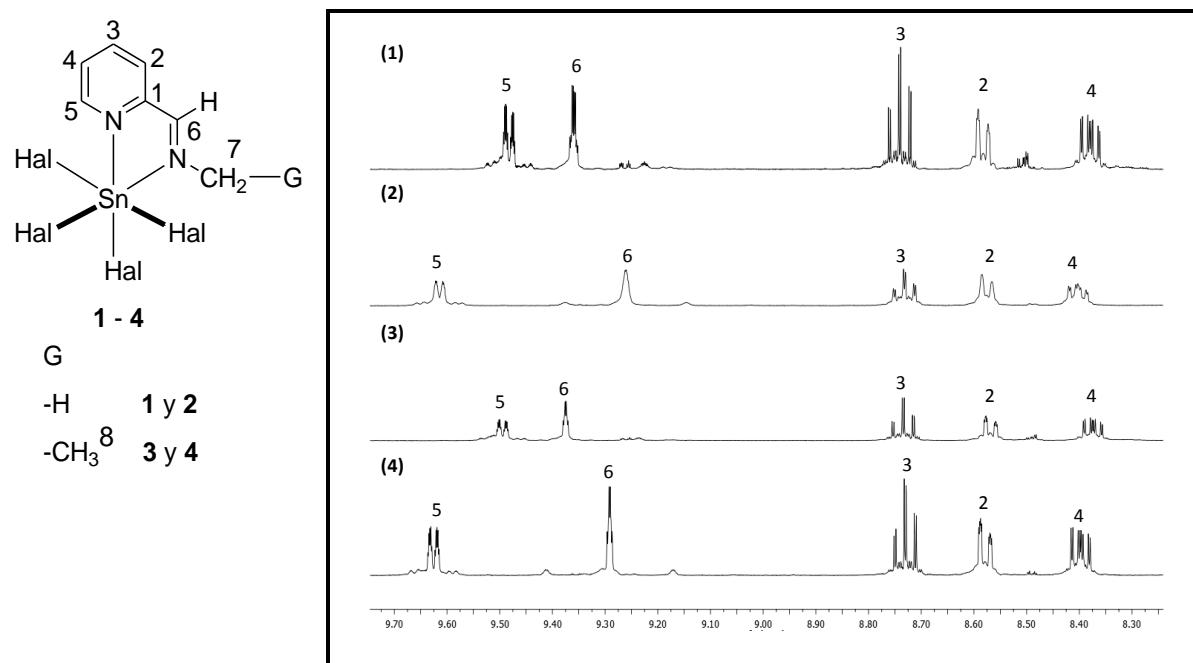


Figura 4.2 Espectros de RMN de ^1H de los compuestos 1-4, ampliación (arriba) y esquema de numeración.

Tabla 4.1 Desplazamientos químicos de RMN de 1H (en ppm).

Compuesto	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8
1	8.58	8.73	8.37	9.48	9.35	3.96	-
2	8.57	8.73	8.40	9.61	9.25	3.96	-
3	8.56	8.73	8.37	9.49	9.37	4.34	1.63
4	8.57	8.73	8.39	9.62	9.29	4.34	1.70

El estudio por RMN de 1H a temperatura ambiente muestra para cada uno de los compuestos una señal a frecuencias más altas que se asigna a H5 y que se observa como una señal ddd, como se puede observar en la tabla, los compuestos bromados presentan los valores de desplazamiento químico mayores para este protón. La señal correspondiente al hidrógeno imínico (H6) se observa como una señal múltiple y aparece a frecuencias más bajas con respecto a H5, ya que se encuentra más protegido. Los protones H3, H2, H4 aparecen muy cercanos entre sí; H3 se observa como una señal triple de dobles ya que se acopla con H2 y H4 al igual que con H5. Las señales correspondientes a H4 y H2 se observan como señales ddd debido a su acoplamiento con H3, H5, H2 y con H3, H4, H5 respectivamente.

En el caso de los compuestos metilados **1** y **2**, la señal correspondiente a los hidrógenos H7 del grupo metilo aparecen en 3.97 ppm y se observan como una señal doble. Para los compuestos **3** y **4**, las señales correspondientes a los hidrógenos del grupo etilo aparecen a frecuencias más bajas; en 4.39 y 4.33 ppm aparecen las señales para H7 para **3** y **4**, respectivamente. Para el compuesto **3**, la señal de H8 aparece en 1.64; para el compuesto **4** esta señal aparece en 1.71, en ambos casos se observa como una señal triple.

Los valores típicos de desplazamiento para los protones de grupo alquilo se encuentran entre 0.9 a 1.2 ppm, sin embargo en los compuestos que aquí se reportan los desplazamientos de los protones de los grupos metilo y etilo no corresponden con los valores típicos debido a que se encuentran unidos al átomo de nitrógeno, el cual es más electronegativo y además se encuentra coordinado al átomo de estaño.

En todos los compuestos, los átomos H6 y H5 presentan señales satélites debido al acoplamiento con el centro metálico, lo que indica que se obtuvo el complejo.

La figura 4.2 muestra los espectros de los compuestos donde se pueden apreciar que la separación entre la señal de H5 y H6 es menor en los compuestos clorados **1** y **3** en comparación con los compuestos bromados **2** y **4**, donde H5 se desplaza a frecuencias más altas mientras que H6 se desplaza ligeramente a frecuencias más bajas. Este desplazamiento del hidrógeno imínico a frecuencias más bajas cuando se cambia de cloro a bromo, sugiere que en el caso de los compuestos clorados, se encuentra más desprotegido debido a que el átomo de cloro es más electronegativo, por lo que aumenta el carácter de ácido de Lewis del átomo de estaño favoreciendo la coordinación y desprotegiendo más al protón imínico.

En la figura 4.3 se muestra la zona de aromáticos del compuesto **4** en un espectro de dos dimensiones COSY, el cual sirvió de apoyo para la asignación de las señales.

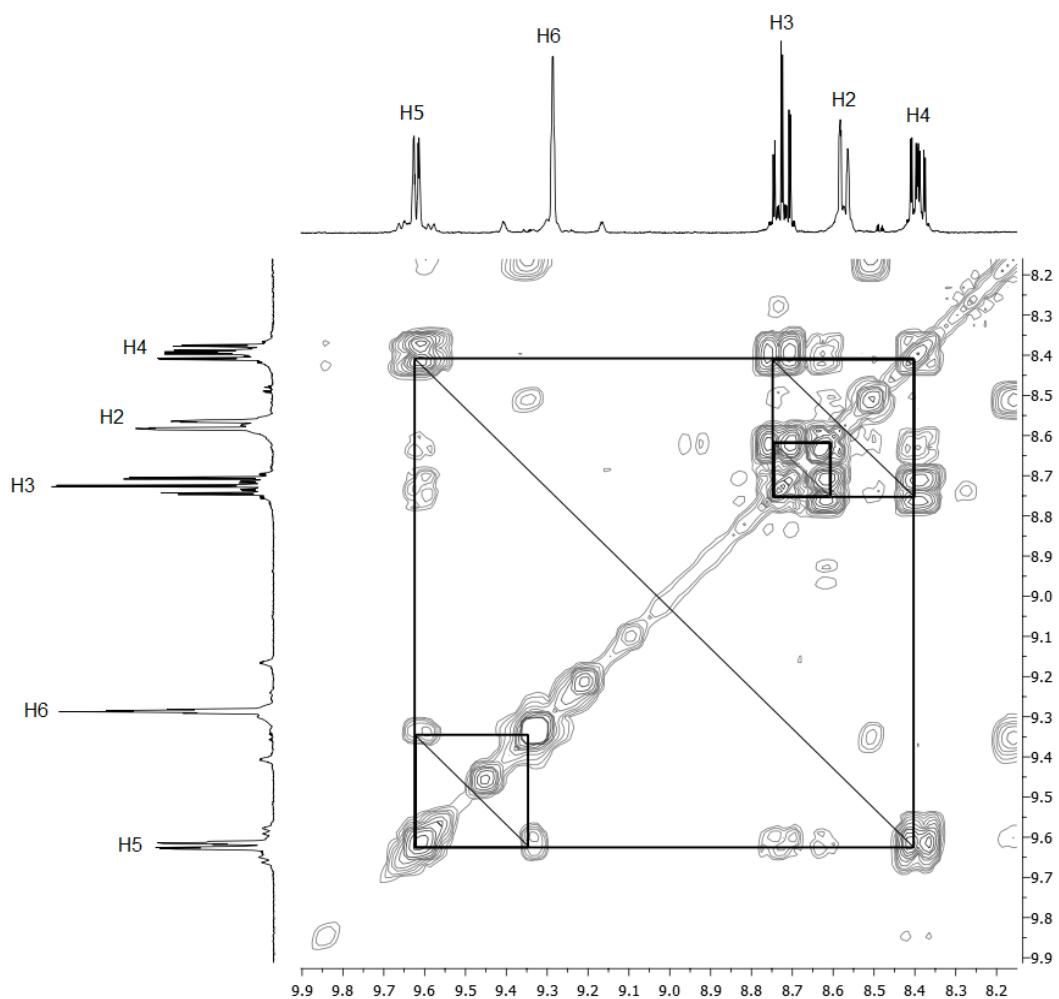


Figura 4.3 Espectro de dos dimensiones COSY para el compuesto 4.

4.2.2 Resonancia magnética nuclear de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$.

Los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ de los compuestos 1-4 se muestran en la figura 4.4. Los datos de desplazamientos químicos de los compuestos en RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ se muestran en la tabla 4.2.

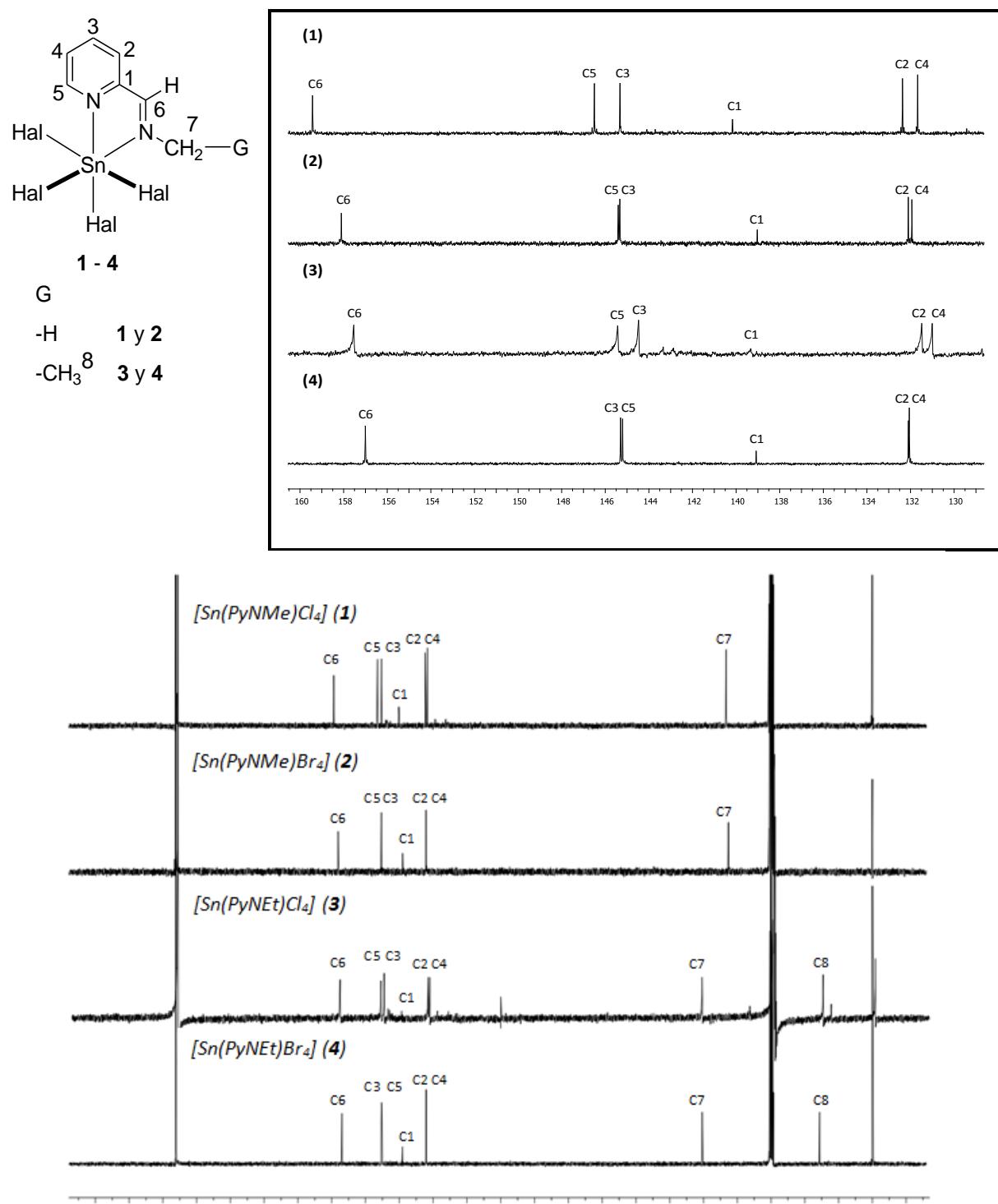


Figura 4.4 Espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos 1-4, ampliación (arriba) y esquema de numeración.

Tabla 4.2 Datos de RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ (valores en ppm).

Compuesto	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
1	140.1	132.4	145.3	131.7	146.4	159.4	43.3	-
2	139.0	132.1	145.3	131.9	145.4	158.1	42.6	-
3	140.0	132.2	145.2	131.7	146.1	158.2	51.7	15.3
4	139.1	132.1	145.3	132.0	145.4	157.1	50.4	15.7

Se observa que la señal para el carbono imínico (C6) es la que se encuentra más desplazado hacia frecuencias altas, ya que se encuentra más desprotegido que los demás carbonos debido a que se encuentra unido directamente al átomo de nitrógeno imínico que se coordina hacia el centro metálico. Se observan 5 señales más en la zona de aromáticos que corresponden a los carbonos de la piridina. C5 sufre una desprotección menor, es por ello que aparece a campos más altos respecto de C6. La señal que corresponde a C3 aparece cercana a la señal de C5, mientras que los carbonos en posición meta respecto al nitrógeno de la piridina, C2 y C4, se encuentran más protegidos por lo que aparecen frecuencias más bajas, al igual que la señal de C1 que aparece entre 140-139 ppm. Las señales correspondientes a los carbonos de los grupos alquilo unidos al átomo de nitrógeno aparecen a frecuencias bajas, alrededor de 43 ppm en el caso de los compuestos metilados y en 50 y 15 ppm para el caso de los compuestos etilados.

En todos los compuestos, C1, aunque está unido al nitrógeno piridínico y forma parte del anillo quelato, se encuentra a frecuencias más bajas con respecto al carbono imínico (C6) que también se encuentra en el anillo quelato, lo que indica que se encuentra más protegido. Esto se puede atribuir a que los carbonos C2, C3 y C4 aportan densidad electrónica a C1 y C5, que está unido al nitrógeno piridínico, para compensar la desprotección que sufren debido a la coordinación de los átomos de nitrógeno.

En los espectros correspondientes a los compuestos **2** y **4**, C5 y C3 se encuentran muy cercanas entre sí a diferencia de los compuestos **1** y **3**, ya que el carácter de ácido de Lewis del estaño es menor por lo que la desprotección que sufre C5 debido a la coordinación es menor que cuando se tiene cloro.

Los carbonos C5 y C3 se encuentran cercanos en su desplazamiento químico, lo que indica que se encuentran desprotegidos en un grado similar. Lo mismo ocurre con C4 y C2, los cuales aparecen muy cercanos en su desplazamiento químico, pero a frecuencias más bajas, por lo que se encuentran protegidos en el mismo grado. Lo anterior corresponde con lo esperado según el efecto de resonancia para el anillo piridínico, donde los carbonos orto y para con respecto al átomo de nitrógeno se encuentran con menor densidad electrónica a diferencia de los carbonos meta (C4 y C2).

4.2.3 Resonancia magnética nuclear de ^{119}Sn .

El estudio por RMN de ^{119}Sn muestra una sola señal lo que indica la formación de un solo compuesto. En el caso de los desplazamientos químicos, estos son considerablemente diferentes cuando se cambia el átomo de halógeno. Los compuestos clorados se encuentran en el intervalo de desplazamientos químicos consistentes con un átomo de estaño hexacoordinado, mientras que los compuestos bromados presentan desplazamientos químicos a frecuencias mucho más bajas, en valores no esperados para compuestos hexacoordinados.

En el esquema 4.1 se muestra una comparación entre los desplazamientos químicos de los complejos con los desplazamientos de los halogenuros de estaño(IV) libres así como los intervalos informados de desplazamientos químicos para el átomo de estaño tetra-, penta- y hexacoordinado.²⁸ Se observa que la señal de estaño en los complejos aparece desplazada a frecuencias menores respecto a la señal del halogenuro de estaño correspondiente. Es importante mencionar que existe un desplazamiento mayor de los compuestos bromados

²⁸ M. G. Begley, C. Gaffney, P. G. Harrison, A. Steel, *J. Organomet. Chem.*, (1985), 289, 28.

respecto a SnBr_4 que el que presentan los compuestos clorados con respecto a SnCl_4 . Por último, para los compuestos clorados y bromados, no existe una diferencia significativa entre los desplazamientos químicos de los compuestos metilados y etilados entre sí.

La tabla 4.3 muestra los diferentes desplazamientos químicos de ^{119}Sn de los compuestos **1–4**, así como el número de coordinación, el cual es el mismo para todos los compuestos.

Tabla 4.3 Desplazamientos químicos de ^{119}Sn .

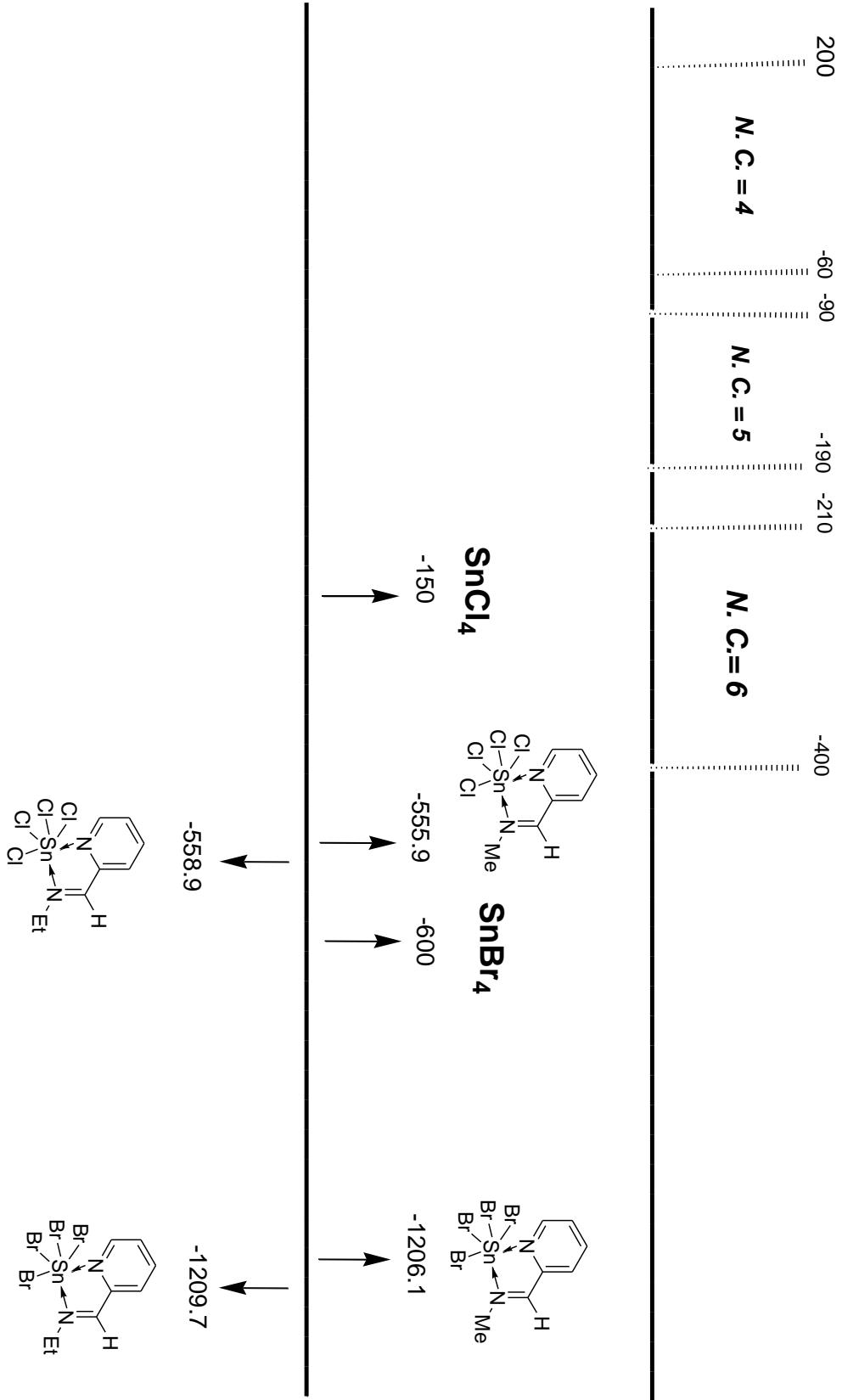
Compuesto	Desplazamiento químico de ^{119}Sn (ppm)	No. de coordinación
1	-555.9	Seis
2	-1206.1	Seis
3	-558.9	Seis
4	-1209.7	Seis

Las diferencias en los desplazamientos químicos que presentan los compuestos se pueden atribuir al efecto del átomo pesado. Se conoce que los núcleos de bromo y de yodo presentan este efecto, el cual se puede explicar en términos de que las nubes electrónicas de los átomos pesados son más voluminosas, por lo que protegen del campo magnético al átomo de estaño.^{29,30,31}

²⁹ J. B. Lamber, The Multinuclear Approach to NMR Spectroscopy, (1982), Escocia, Kluwer Academic Publishers.

³⁰ G. A. Webb, Nuclear Magnetic Resonance, (1999), Reino Unido, The Royal Society of Chemistry.

³¹ J. Mason, Multinuclear NMR, (1987), EUA, Plenum.



Esquema 4.1. Desplazamientos químicos de ^{119}Sn de los complejos 1 - 4 y de los halogenuros libres.

4.3 Difracción de rayos X de monocrystal.

Las estructuras de los compuestos (**1–4**) fueron confirmadas por difracción de rayos X. Los cristales fueron obtenidos mediante evaporación lenta de un sistema de acetona-hexano. La tabla 4.4 recolecta los datos cristalográficos de los compuestos. A continuación se analizan y discuten las estructuras moleculares y cristalinas de los compuestos sintetizados.

*Tabla 4.4 Datos cristalográficos y de refinamiento de los compuestos **1–4**.*

	1	2	3	4
Fórmula	C ₇ H ₈ SnN ₂ Cl ₄	C ₇ H ₈ SnN ₂ Br ₄	C ₈ H ₁₀ SnN ₂ Cl ₄	C ₈ H ₁₀ SnN ₂ Br ₄
M (g/mol)	380.65	558.48	394.67	572.51
Tamaño del cristal (mm)	0.55 x 0.35 x 0.25	0.50 x 0.10 x 0.10	0.30 x 0.20 x 0.10	0.50 x 0.20 x 0.10
Temperatura/K	293	295	295	295
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Ortorrómbico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	Pna ₂ ₁	Pna ₂ ₁	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
a (Å)	14.390(3)	14.758	8.665 (3)	8.820 (2)
b (Å)	9.176(18)	9.369	15.921 (5)	16.453 (3)
c (Å)	9.348(18)	9.787	9.719 (3)	10.040 (2)
β (grados)	90	90	90.33	90.70
Volumen (Å³)	1234.3(4)	1353.35(10)	1340.91(8)	1457.00(5)
Z	4	4	4	4
ρ_{calc} (g m⁻³)	2.048	2.741	1.955	2.610
μ (mm⁻¹)	2.899	13.665	2.673	12.697
F (000)	728	1016	760	1048
Reflexiones colectadas	16350	10755	21285	20968
Reflexiones únicas (R_{int})	2570 (0.0209)	2764 (0.0268)	2645 (0.0290)	2871 (0.0380)
Índice final de R	0.0184	0.0289	0.0192	0.0244
[I>2σ(I)]	0.0457	0.0621	0.0395	0.0505
Índice R (todos los datos)	0.0194	0.0365	0.0257	0.0337

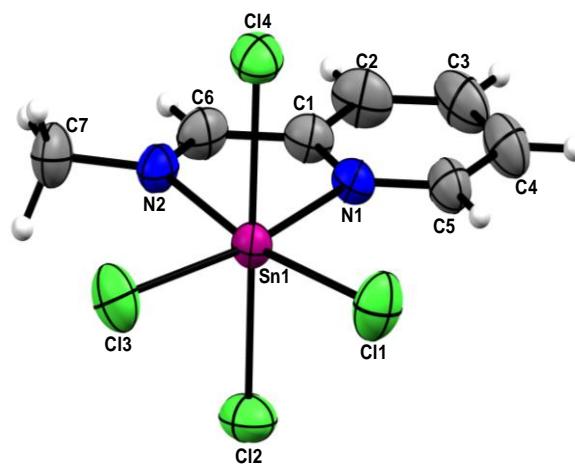
4.3.1 Estructura molecular de los compuestos 1–4.

De acuerdo a las estructuras obtenidas mediante este estudio (figura 4.5), se observa que todos los compuestos son isoestructurales; el átomo de estaño se encuentra hexacoordinado en un núcleo $[SnN_2Hal_4]$, ya que está unido a cuatro átomos de halógeno, al nitrógeno piridínico y al átomo de nitrógeno imínico presentando una geometría local octaédrica distorsionada.

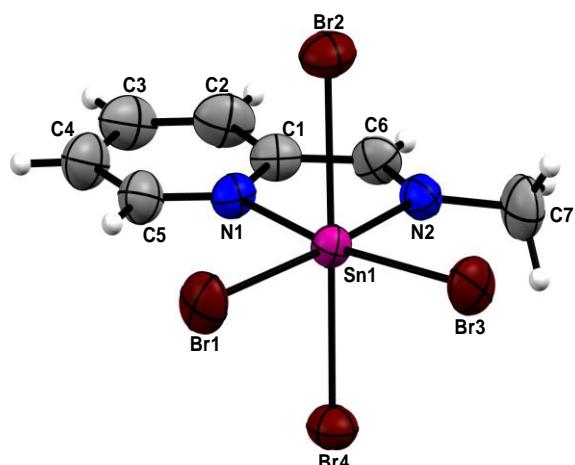
Las distancias $Sn-N_{imínico}$ de los cuatro compuestos se encuentran en un intervalo de 2.220 a 2.244 Å mientras que las distancias de enlace $Sn-N_{piridínico}$ se encuentran en un intervalo de 2.236 a 2.274 Å. La distancia más corta de enlace $Sn-N_{imínico}$ la presenta el compuesto **3**, mientras que la distancia de enlace $Sn-N_{piridínico}$ más corta la presenta el compuesto **1**.

Los compuestos clorados son los que presentan las distancias de enlace más cortas, lo que indica que la coordinación es más fuerte en estos compuestos, debido a que el átomo de estaño se encuentra unido a átomos más electronegativos por lo que el carácter como ácido de Lewis aumenta favoreciendo la coordinación hacia los átomos de nitrógeno de naturaleza dura.

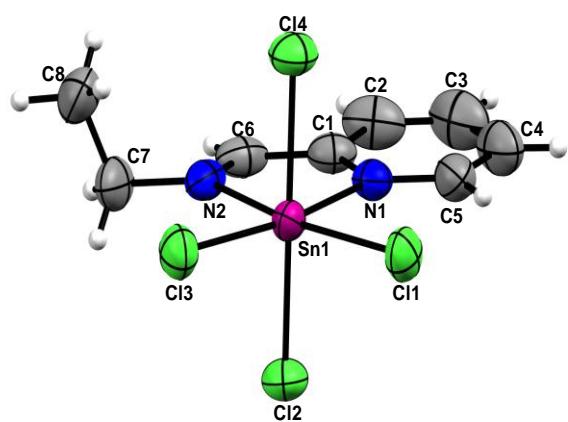
Los datos de las longitudes y ángulos de enlace se muestran en la tabla 4.5.



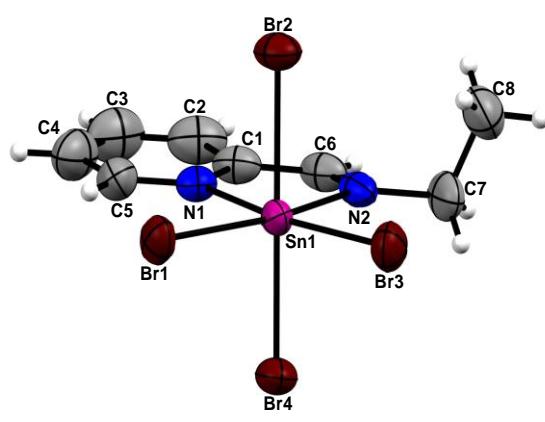
1



2



3



4

Figura 4.5 Estructura de rayos X de los compuestos 1-4.

Tabla 4.5 Datos estructurales relevantes de los compuestos.

	1	2	3	4
Sn-N(1)	2.236(2)	2.253(5)	2.255(19)	2.275(3)
Sn-N(2)	2.230(2)	2.244(5)	2.220(2)	2.241(3)
Sn-Hal(1)	2.367(9)	2.528(8)	2.377(6)	2.538(4)
Sn-Hal(2)	2.395(7)	2.557(6)	2.390(6)	2.578(5)
Sn-Hal(3)	2.363(7)	2.515(7)	2.369(6)	2.525(5)
Sn-Hal(4)	2.412(7)	2.568(7)	2.417(6)	2.549(5)
N(2)-C(6)	1.265(4)	1.264(8)	1.276(3)	1.264(5)
N(1)-Sn-N(2)	73.91(10)	73.0(2)	74.05(8)	73.49(13)
Hal(1)-Sn-Hal(2)	94.14(4)	94.57(3)	93.03(2)	91.227(15)
Hal(1)-Sn-Hal(4)	91.04(3)	91.10(3)	90.90(2)	91.22(15)
Hal(3)-Sn-Hal(1)	99.00(3)	98.87(3)	99.74(2)	93.58(16)
Hal(3)-Sn-Hal(2)	92.55(3)	92.66(3)	92.33(2)	92.55(17)
Hal(2)-Sn-Hal(4)	171.88(3)	170.89(3)	173.47(2)	172.50(17)
Hal(3)-Sn-Hal(4)	92.82(3)	93.49(3)	92.14(2)	92.33(17)

Las distancias de enlace entre los átomos de nitrógeno y carbono imínicos son similares entre los compuestos a pesar de que presentan distintos átomos de halógeno unidos al átomo de estaño; dichas distancias se encuentran cercanas al valor de 1.264 Å. El compuesto tetraclorado **3** presenta una distancia de enlace C_{imínico}-N_{imínico} de 1.275 Å la cual es significativamente mayor a la que presenta el tetrabromado **4** correspondiente; esto puede ser explicado si se considera que el átomo de estaño es más ácido en **3** lo que sugiere que el aumento en esta distancia de enlace es debido a una coordinación más fuerte por parte del átomo de nitrógeno hacia el átomo de estaño. Lo anterior es confirmado por las distancias de enlace Sn-N_{imínico} en los compuestos 3 y 4 (tabla 4.5).

Los valores de las distancias de enlace C_{imínico}-N_{imínico} son similares a las reportadas en la literatura, mientras que las distancias de enlace Sn-N_{imínico} y Sn-N_{piridínico} son menores, ya que en la literatura se reportan distancias de 2.32 y 2.28 Å respectivamente;^{32,33} mientras que en los compuestos **1-4** estas distancias están entre 2.220-2.244 Å y 2.236-2.275 Å respectivamente.

Con respecto a los ángulos de enlace, se sabe que los ángulos característicos que deben de existir para un átomo central hexacoordinado inmerso en un poliedro con una geometría octaédrica ideal son de 90° y 180°. Del análisis de los datos de la tabla 4.4 para los compuestos **1-4** se observa que la geometría octaédrica alrededor del átomo de estaño se encuentra distorsionada, ya que algunos ángulos de enlace son diferentes a los ideales. Por ejemplo, el ángulo de enlace N(1)-Sn-N(2) en los compuestos se encuentra muy alejado del valor de 90°, ya que presenta valores en un intervalo de 73.0 a 74.05°. Los demás valores de ángulos de enlace entre los átomos de halógeno que se encuentran en el plano del anillo quelato y el átomo de estaño se encuentran muy cercanos al valor ideal.

Los átomos de halógeno que se encuentran en posición perpendicular al plano del anillo quelato forman ángulos de enlace con el átomo de estaño en un intervalo de 171.88 a 173.47°, los cuales son relativamente cercanos al valor ideal de 180°.

Para estimar el grado de distorsión que el átomo de estaño presenta en los compuestos **1-4** con respecto a un entorno hexacoordinado octaédrico ideal, se puede hacer uso de la suma de los ángulos internos calculada para una geometría octaédrica ideal, que es de 1620°.³⁴ Al hacer esta comparación se observa que los compuestos presentan valores diferentes al valor ideal de dicha geometría, tal como se muestra en la tabla 4.6.

³² G. Matsubayashi, T. Tanaka, S. Nishigaki, K. Nakatsu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979), 501.

³³ S. G. Teoh, S. B. Teo, L. K. Lee, Y. L. Chong, *Polyhedron*, (1995), 14, 2275.

³⁴ D. G. Vargas-Pineda, T. Guardado, F. Cervantes-Lee, A. J. Metta-Magana, K. H. Pannell, *Inorg.Chem.*, (2010), 49, 960.

Tabla 4.6 Suma de ángulos internos de los compuestos.

COMPUESTO	SUMA DE ÁNGULOS	% DE GEOMETRÍA
	INTERNAOS	OCTAÉDRICA
1	1584.01°	97.8
2	1581.88°	97.7
3	1585.68°	97.9
4	1584.12°	97.8

Se puede observar que los compuestos presentan una suma de ángulos internos alrededor del átomo de estaño entre 1581.88–1585.68° y todos se encuentran en un valor de porcentaje de geometría octaédrica cercana a 97.8%. De estos datos, se infiere que no hay una influencia marcada por parte de los grupos alquilo o por parte de los grupos halogenuros en la distorsión de la geometría de coordinación del átomo de estaño, no obstante las diferencias en tamaño y electronegatividad.

4.3.2 Estructura cristalina de los compuestos 1–4.

Los derivados metilados **1** y **2** cristalizaron en el sistema ortorrómbico y en el mismo grupo espacial *Pna*2₁; por su parte, los derivados etilados **3** y **4** cristalizaron en el sistema monoclinico y en el mismo grupo espacial *P2*₁/n. En estos dos pares de compuestos se observó que el incremento en los valores de los parámetros de celda y, por tanto, en el volumen, de los compuestos bromados **2** y **4** respecto a los clorados **1** y **3** (tabla 4.3) es debido al mayor tamaño de los ligantes bromo en comparación con los cloros presentes en los compuestos.

En los cuatro casos estudiados, el átomo de estaño inmerso en el núcleo [SnN₂Hal₄] está imposibilitado para formar interacciones intermoleculares, a pesar

de su gran tamaño. No obstante, en las estructuras cristalinas de todos los compuestos se observaron interacciones no-covalentes del tipo Hal---H dando lugar a una gran diversidad de arreglos en el espacio.

Los compuestos metilados **1** y **2** presentan interacciones entre el átomo Hal(4) y el protón imínico y un protón aromático. En el caso del compuesto **1**, las distancias son 2.797 y 2.803 Å respectivamente; para el compuesto **2** estas distancias son más grandes, 2.908 y 2.917 Å, respectivamente, debido a la diferente naturaleza del átomo de bromo. También se pueden observar interacciones entre Hal(3) y un protón del grupo metilo con una distancia de 2.910 Å cuando el halógeno es cloro y 2.999 Å cuando el átomo de halógeno es bromo.

La figura 4.6 muestra algunas de las interacciones intermoleculares del tipo Hal---H que se presentan en los compuestos metilados.

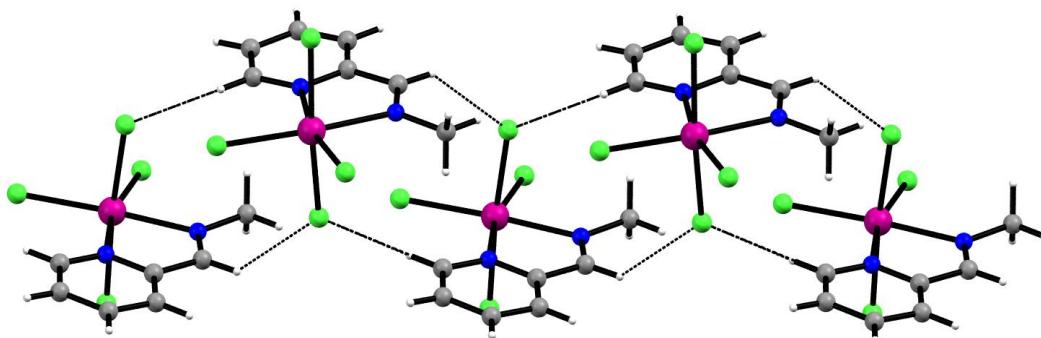


Figura 4.6 Interacciones intermoleculares del tipo Hal---H en compuestos metilados.

Por otro lado, las estructuras cristalinas de los compuestos etilados **3** y **4** son diferentes a las de los metilados **1** y **2**; lo anterior es debido a que el fragmento -CH₃ del etilo ocupa una posición alejada del plano del anillo quelato, situación que no ocurre en los compuestos metilados. Los compuestos **3** y **4** también muestran interacciones del tipo Hal---H, aunque son diferentes a las de **1** y **2**. Estas interacciones se llevan a cabo entre Hal(3)-H2 y Hal(3)-H7 con distancias de 2.910

y 2.781 Å respectivamente en el caso del compuesto **3**, donde también se observa una interacción entre Hal(1) y H8 de 2.913 Å (Figura 4.7). Para el compuesto **4** las distancias de las interacciones Hal(3)-H2 y Hal(3)-H7 son mayores, 3.045 y 2.939 Å respectivamente.

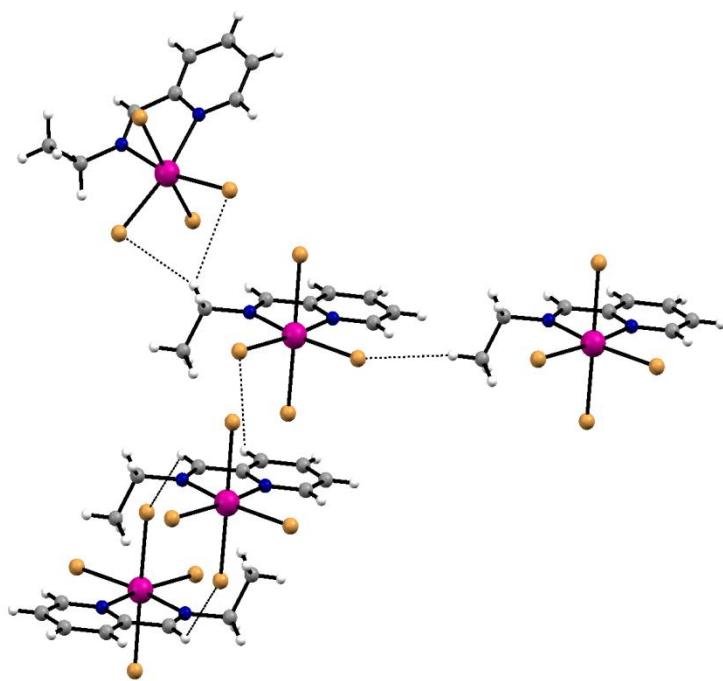


Figura 4.7 Interacciones intermoleculares del tipo Hal---H de los compuestos etilados.

5. CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

Se lograron sintetizar cuatro nuevos compuestos de estaño(IV) mediante la reacción entre SnCl_4 o SnBr_4 con los ligantes *N*-metil-(piridin-2-il)aldimina y *N*-etil-(piridin-2-il)aldimina.

Los desplazamientos químicos de ^{119}Sn significaron un hallazgo importante debido a que se esperaba que la señal de cada uno de los cuatro compuestos apareciera en la zona típica de estaño hexacoordinado (alrededor de -400 ppm); sin embargo, los únicos que sí se observaron cercano a los valores informados de desplazamientos químicos fueron los compuestos clorados, mientras que los compuestos bromados se observaron a frecuencias muchos más bajas (alrededor de -1,200 ppm). Estos valores desplazados a frecuencias bajas son explicados por el efecto del átomo pesado.

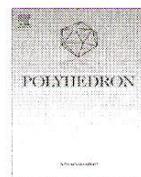
Con el análisis de los estudios de difracción de rayos X de monocrystal se encontró que el átomo de estaño está en una geometría octaédrica distorsionada ya que se encuentra unido a cuatro átomos de halógeno y al ligante, el cual se comporta de manera bidentada.

Así mismo, se observó que los átomos de halógeno unidos al átomo de estaño tienen un efecto sobre la coordinación del ligante hacia el centro metálico, ya que las distancias estaño-nitrógeno son más cortas en los compuestos clorados. Lo anterior es debido a que el átomo de cloro es altamente electronegativo, lo que hace que el átomo de estaño se comporte como un mejor ácido de Lewis y que la coordinación del ligante sea más fuerte.

El efecto que tienen los sustituyentes alquilo se observa en el sistema cristalino de los compuestos, ya que, a pesar de que tienen diferentes átomos de halógeno, cristalizaron en el mismo grupo cristalino. Los compuestos metilados **1** y **2** cristalizaron en el sistema ortorrómbico, mientras que los compuestos etilados **3** y

4 cristalizaron en el sistema monoclínico, lo que indica la influencia que tiene un átomo de carbono más en estos compuestos. La presencia de átomos electronegativos tales como cloro y bromo promovieron la formación de interacciones no-covalentes Hal---H que forman distintas arreglos intermoleculares.

6. ARTÍCULO PUBLICADO



Synthesis and characterization of tin complexes $[Sn(L)Hal_4]$ ($L = N$ -alkyl-(pyridin-2-yl)aldimine; $Hal = Cl, Br$): A structural study

Edmundo Guzmán-Percástegui, Carlos A. Reyes-Mata, Diego Martínez-Otero, Noemí Andrade-López, José G. Alvarado-Rodríguez *

Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, km. 4.5 Carretera Pachuca-Tulancingo, Col. Carboneras, C.P. 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 August 2012

Accepted 19 November 2012

Available online 29 November 2012

Keywords:

Tin compounds

X-ray crystal structures

Schiff base

Intermolecular interactions

ABSTRACT

The reactions of the ligands *N*-methyl-(pyridin-2-yl)aldimine (a), *N*-ethyl-(pyridin-2-yl)aldimine (b), and *N*-benzyl-(pyridin-2-yl)aldimine (c) with $SnCl_4$ and $SnBr_4$ led to the formation of compounds $[Sn((C_5H_4N)HC=NMe)Cl_4]$ (1), $[Sn((C_5H_4N)HC=NMe)Br_4]$ (2), $[Sn((C_5H_4N)HC=NET)Cl_4]$ (3), $[Sn((C_5H_4N)HC=NET)Br_4]$ (4), $[Sn((C_5H_4N)HC=NBn)Cl_4]$ (5), and $[Sn((C_5H_4N)HC=NBn)Br_4]$ (6) in good yields. All the compounds were characterized by 1H , ^{13}C { 1H }, and ^{119}Sn { 1H } NMR, vibrational IR-Raman spectroscopy, elemental analyses, and X-ray diffraction analysis. The structural studies confirmed the formation of the respective six-coordinate tin complexes as a result of the chelation of the iminic and pyridinic nitrogen atoms of the ligands towards the tin atom; the Sn-N distances were shortened as the Lewis acid character at the tin atom was increased. In all the molecular structures the tin atom displayed a distorted octahedral local geometry.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Polydentate Schiff ligands play an important role in coordination chemistry owing to their ease of synthesis by means of condensation reactions under mild conditions and their outstanding ability to bind a vast variety of metallic atoms [1]. Within the wide diversity of organic compounds which can be prepared by this route, the coordination of *N*-substituted-aldimine-based ligands via the pyridinic and the iminic nitrogen atoms provides a valuable and versatile tool in organometallic [2] and supramolecular synthesis [3]. As a result, this has led to the formation of several metal complexes displaying remarkable applications; for example, some complexes containing transition metals such as Ni [4,5], Pd [6,7], Mo [8], and Cu [9] exhibit interesting catalytic activity in diverse polymerization reactions. In this sense, in the last decades new developments in the chemistry of these ligands have been extended to main group elements; what is more, an increasing attention has been devoted to the synthesis of organotin halide octahedral complexes derived from the coordination of polydentate *N*-donor Schiff bases and organotin(IV) moieties in view of their antibacterial [10,11], antifungal [12], and in vitro antitumor activity [13,14].

As the activity of many of these compounds has been associated to their structural features [15], attempts to correlate structural

data and antitumor activity have been carried out; consequently, it has been concluded that biologically active complexes have Sn-N bond lengths near 2.4 Å [16]. This fact suggests that dissociation of ligands is an important step in their mechanism of action. In this regard, it has been usually assumed that the organic fragment would facilitate the transport of the complex across cell membranes, while the antitumor activity would be accomplished via a dissociation mechanism of the organotin(IV) moieties [17]. These achievements have encouraged new research work in the design, synthesis and structural study of novel octahedral organotin and tin halide complexes systematically substituted. Since the biochemical activity of organotin(IV) Schiff-base complexes seems to be greatly influenced by structural features and because the mechanism of the activity requires gaining a greater insight in the understanding of structure, herein we describe the synthesis, characterization, structural study and coordination behavior of six tin(IV) halide complexes of Schiff bases derived from *N*-substituted-(pyridin-2-yl)aldimine ligands with $SnCl_4$ and $SnBr_4$.

2. Experimental

2.1. Materials and physical methods

All the starting reagents were of analytical grade and used without further purification. Solvents were dried by standard methods and distilled prior to use. 2-Pyridinecarboxaldehyde, methylamine, ethylamine, benzylamine, $SnCl_4$ and $SnBr_4$ were purchased from

* Corresponding author.

E-mail address: jgar@uaeh.edu.mx (J.G. Alvarado-Rodríguez).