

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE HIDALGO**

**Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Área Académica de Química**

**Estudio de la capacidad coordinante de ligantes piridínicos
tridentados $C_5H_3N(CH_2EH)_2$ (E = O, S) hacia Sn(IV).**

Un estudio estructural.

T E S I S

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
QUÍMICO**

Presenta:

Fernando Jonathan Mejia Rivera

Director de tesis:

Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez

Co-director de tesis:

M. en Q. Diego Martínez Otero



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Área Académica de Química

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

Por este conducto le comunico que el Jurado asignado al pasante de Licenciatura en Química **Fernando Jonathan Mejía Rivera**, quien presenta el trabajo de titulación "Estudio de la capacidad coordinante de ligantes piridinicos tridentados $C_5H_3N(CH_2EH)_2$ (E = O, S) hacia Sn(IV). 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. Verónica Salazar Pereda
TERCER VOCAL:	Dra. Susana Rojas Lima
SECRETARIO:	Dra. Noemí Andrade López
PRIMER SUPLENTE:	Dr. Julián Cruz Borbolla
SEGUNDO SUPLENTE:	Dr. Simplicio González Montiel

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 15 de diciembre de 2011.



Dra. Claudia Coronel Olivares.
Coordinadora Adjunta de la Lic. en Química

**CENTRO DE INVESTIGACIONES
QUÍMICAS**

Ciudad Universitaria Carretera Pachuca – Tulancingo
Km. 4.5. s/n Col. Carboneras C.P. 42184
Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.
Tel: (771)7172000 ext. 2218 Fax: 6502
E mail: ccoronel@uaeh.edu.mx



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

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

Agradecimientos

Al Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez y al M. en Q. Diego Martínez Otero por todo el apoyo incondicional que me brindaron durante el desarrollo de este proyecto.

A mi padre el señor Fernando Mejia Cruz porque siempre me ha apoyado en todas las decisiones que he tomado a lo largo de mi vida.

A mis compañeros y amigos del laboratorio Diego, Edmundo, Simplicio, Ubaldo, Roberto, etc. Porque aunque con algunos he convivido menos de todos aprendí algo.

A Fany porque siempre recordare todas las maravillosas experiencias que vivimos juntos a lo largo de la carrera.

A mis amigos de la licenciatura Angel, German y Rigo, por todas las experiencias que compartimos y las cosas que aprendimos a lo largo de la carrera, todas aquellas horas de estudio y de risas ilimitadas.

A mis amigos de toda la vida Tony y Luis porque siempre han estado conmigo.

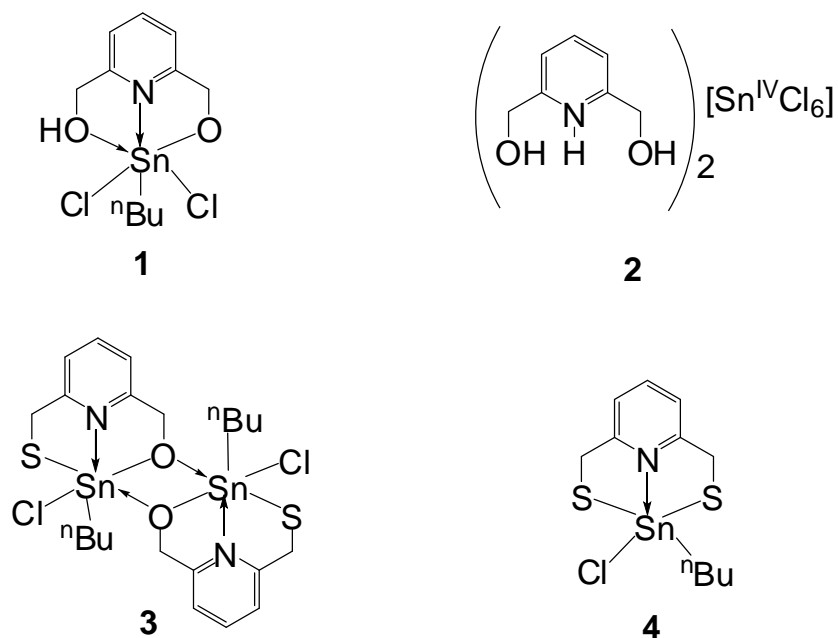
A Sandra, a Eli, a Nelly, a Brianda, a Humberto y en general a todos aquellas personas que siempre me han brindado su cariño y amistad.

A mi tutora la Dra. Noemí Andrade López por su atención para conmigo durante toda la carrera.

A CONACYT por la beca (Ref: CB-2007/83157) otorgada para la realización de esta tesis.

RESUMEN

En el presente trabajo de tesis se describe la síntesis y caracterización por difracción de rayos X de monocristal de los compuestos **1-4**, en donde el átomo de estaño (IV) aumentó su número de coordinación debido a la existencia de enlaces secundarios.



Compuestos **1-4**

Se observó que los ligantes $C_5H_3N(CH_2EH)_2$ ($E = O, S$) presentan reactividades diferentes hacia los compuestos de estaño nBuSnCl_3 y $SnCl_4$, dando lugar a la formación de compuestos en donde el ligante:

- no se coordina a estaño (compuesto **2**), o
- el ligante se coordina de forma tridentada, formando especies de estaño pentacoordinados (compuesto **4**) o hexacoordinados (compuestos **1** y **3**).

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

A	Átomo aceptor
Å	Angstrom (10^{-10} m)
BPT	Geometría bipiramidal de base triangular
<i>n</i> -Bu o <i>t</i> -Bu	Grupo butilo lineal
D	Átomo donador
Đ	Distancia del átomo aceptor A hacia el plano ecuatorial formado por tres ligantes L ₁ -L ₃ en una geometría bipiramidal de base triangular
oe	Orden de enlace
ORTEP	Siglas en inglés, Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
V	Volumen
Z	Número de unidades asimétricas en la celda unitaria
ρ_{cal}	Densidad calculada
Σ_{rcov}	Suma de radios covalentes
Σ_{rvdW}	Suma de radios de van der Waals

ÍNDICE

Generalidades	1
1 Generalidades	2
1.1 Hipervalencia	2
1.2 Distorsión de geometrías ideales	5
1.2.1 Métodos para determinar el grado de desplazamiento entre dos geometrías ideales.....	6
1.2.1.1 Método de desplazamiento de geometría tetraédrica a bipirámide trigonal mediante el uso de seis ángulos	7
1.2.1.2 Método de correlación de estructura.....	8
1.2.1.3 Método de transición de geometría piramidal a Ψ -bipirámide trigonal mediante el uso de ángulos.....	10
1.2.1.4 Correlación lineal	11
1.3 Piridina	13
1.4 Referencias	14
Antecedentes	15
2 Antecedentes.....	16
2.1 Compuestos derivados de piridina	16
2.2 Referencias	21
Objetivos	22
3 Objetivos.....	23
3.1 Objetivo General	23
3.2 Objetivos Específicos	23

Parte Experimental.....	24
4 Parte experimental.....	25
4.1 Síntesis del compuesto $[\{C_5H_3N(CH_2O)_2\}Sn^nBuCl]$ (1).....	25
4.2 Síntesis del compuesto $\{C_5H_3NH(CH_2O)_2\}_2[SnCl_6]$ (2).....	26
4.3 Síntesis del compuesto $[\{C_5H_3N(CH_2O)(CH_2S)\}Sn^nBuCl]$ (3).....	26
4.4 Síntesis del compuesto $[\{C_5H_3N(CH_2S)_2\}Sn^nBuCl]$ (4).....	28
4.5 Estudios de difracción de rayos X de monocristal.....	29
Resultados y discusión.....	31
5 Resultados y discusión.....	32
5.1 Síntesis de los compuestos 1–4	32
5.2 Estructura molecular y cristalina de 1	35
5.3 Estructura molecular y cristalina de 2	39
5.4 Estructura molecular y cristalina de 3	41
5.5 Estructura molecular y cristalina de 4	45
5.6 Referencias.....	47
Conclusiones.....	48
6 Conclusiones	49

Generalidades

1 Generalidades

1.1 Hipervalencia

La valencia asociada comúnmente a los elementos del bloque principal del grupo 14 es de cuatro, mientras que la valencia de los elementos del grupo 15 es de tres, con lo cual los elementos de estos grupos alcanzan un total de ocho electrones en la capa de valencia. Cuando se excede de manera formal este conteo de electrones se obtienen compuestos denominados hipervalentes.

El concepto de compuestos hipervalentes fue propuesto en 1969 por Musher¹ para compuestos que contienen elementos de los grupos 15 – 18 que sobrepasan los ocho electrones en su capa de valencia. Posteriormente, Akiba² propuso que los compuestos hipervalentes son aquellos con elementos 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 un átomo central A que está directamente enlazado con un número L de ligantes. Para describir a estos compuestos hipervalentes, Akiba² ha empleado la designación N-A-L; un ejemplo de ella es su empleo para describir a los arreglos de bipirámide trigonal (BPT) o pirámide de base cuadrada (PC), así como uno octaédrico (O_h) en torno a un centro aceptor A (Figura 1.1.1).

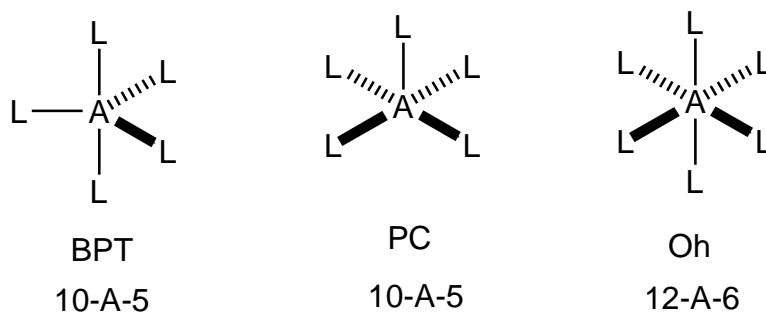


Figura 1.1.1. Arreglos geométricos que puede presentar un átomo aceptor de los tipos (10-A-5) y (12-A-6).

Hay principalmente dos 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:

a) Mediante la construcción de orbitales híbridos adecuados, por ejemplo para una geometría de bipirámide de base triangular (BPT) el enlace es descrito por orbitales híbridos sp^3d y para una octaédrica (O_h) por orbitales sp^3d^2 ; en ambas se emplean orbitales atómicos ns , np y $(n+1)d$.

b) Mediante la construcción de orbitales con alto carácter iónico.

En lo que respecta al punto a), la gran diferencia energética entre los orbitales $n(sp)$ y los $(n+1)d$ de los elementos del bloque p es la responsable de la poca participación de los orbitales d difusos en el enlace, haciendo que haya un número insuficiente de orbitales para albergar a más de ocho electrones^{2, 3}.

Por otra parte, para el caso b) 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.

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 basa en la teoría de orbitales moleculares para elementos con más de ocho electrones en su capa de valencia; este tipo de enlace ha sido llamado enlace hipervalente.

En el caso de moléculas neutras del grupo 14 o del grupo 15, el enlace tricéntrico suele ser explicado por la coordinación de un par de electrones libres 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 1.1.2)^{2, 3}.

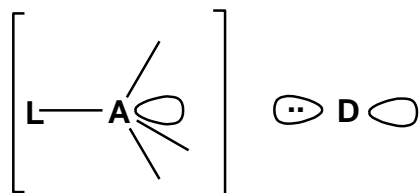


Figura 1.1.2. Sistema tricéntrico D→A-L.

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

- 1.- Este tipo de enlace puede ser formado cuando los ligantes donadores son más electronegativos que el átomo aceptador A.
- 2.- Los sustituyentes más electronegativos que participan en un enlace hipervalente tienden a ocupar las posiciones axiales en una bipirámide trigonal, es decir, ocupan 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 interacciones intermoleculares del tipo $D \rightarrow A-L$ como enlaces secundarios. Estos enlaces secundarios presentan como característica principal que la distancia de enlace $D \rightarrow A$ 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. Así, las distancias axiales en el sistema tricéntrico $D \rightarrow A-L$ suelen ser del tipo secundario.

1.2 Distorsión de geometrías ideales

Existen muchos compuestos hipervalentes que contienen en su estructura a elementos del grupo 14; 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 antibacterial de compuestos de estaño aminados contra *Bacillus subtilis* y *Bacillus cereus* encontrando valores promisorios de IC_{50} contra esas líneas celulares ⁵.

Con respecto a la química estructural, y para determinar si existe distorsión en la geometría de dichos compuestos, es necesario conocer la orientación espacial de cada uno de los átomos de una molécula. Así, por ejemplo, la conectividad entre átomos puede ser determinada por métodos espectroscópicos como el infrarrojo (IR) y la resonancia magnética nuclear (RMN). El estudio de difracción de rayos de X en monocristales permite establecer las distancias interatómicas, es decir, conocer las coordenadas x, y, z para cada átomo de una molécula.

Una vez que se tiene la estructura molecular, se puede proceder a estimar el grado de distorsión estructural que puede haber entre dos geometrías ideales; a continuación se presentan algunos métodos que permite cuantificar la distorsión.

1.2.1 Métodos para determinar el grado de desplazamiento entre dos geometrías ideales

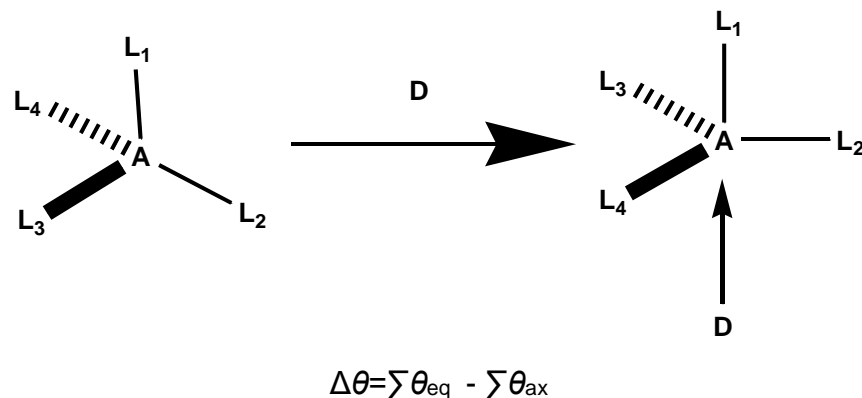
La energía, la reactividad química o la actividad biológica de los compuestos químicos están siendo más y más relacionadas con su estructura molecular en tercera dimensión. Por lo que la estructura en tercera dimensión de las moléculas se ha vuelto de gran interés⁶.

Por ello resulta necesario utilizar algún método para determinar el grado de desplazamiento entre dos geometrías ideales, para poder designar una referencia que sea cuantitativa y no cualitativa, en aquellos compuestos en los que se presenta alguna distorsión, lo que genera que estos compuestos adopten geometrías que podrían considerarse intermedias entre dos geometrías ideales.

En los compuestos con elementos tetravalentes en estado de oxidación (IV) del grupo 14, cuando aumenta el número de coordinación de cuatro a cinco por una interacción con un átomo donador (D), experimentan una distorsión en su geometría obteniendo un arreglo geométrico que puede ser considerado intermedio dentro de una trayectoria de desplazamiento entre una geometría tetraédrica (T_d) y una bipirámide trigonal (BPT). Para los compuestos con elementos trivalentes en estado de oxidación (III) del grupo 15 aumenta su número de coordinación de tres a cuatro, con un desplazamiento en su geometría piramidal (P) a una geometría de bipirámide trigonal con una posición ecuatorial vacante (ψ -BPT)⁷.

1.2.1.1 Método de desplazamiento de geometría tetraédrica a bipirámide trigonal mediante el uso de seis ángulos

Un método desarrollado por Draeger *et al.*⁹ para determinar el grado de desplazamiento de una geometría ideal tetraédrica (T_d) a bipirámide trigonal (BPT), se basa en el uso de los seis ángulos de un tetraedro (Figura 1.2.1.1). Este método considera que la suma de los tres ángulos L_2AL_3 , L_3AL_4 y L_4AL_2 cuyo valor en la geometría tetraédrica es igual a 328.5° y aumentará su valor a 360° al pasar a una geometría de bipirámide triangular debido a que los ángulos ahora forman parte de un plano y son del tipo ecuatorial, y cuya suma es representada por $\sum\theta_{eq}$. Por otra parte, la suma de los tres ángulos L_1AL_2 , L_1AL_3 y L_1AL_4 en la geometría tetraédrica es igual a 328.5° y disminuirá su valor a 270° al pasar a una geometría de bipirámide trigonal pues los ángulos son rectos y su suma se representa por $\sum\theta_{ax}$. Por lo tanto, el valor de la diferencia entre $\sum\theta_{eq}$ y $\sum\theta_{ax}$ es igual a 0° para un tetraedro y es igual a 90° para una bipirámide triangular. Así, se propone que cuando la diferencia entre $\sum\theta_{eq}$ y $\sum\theta_{ax}$ es igual o cercana a 0° la geometría predominante es tetraédrica mientras que cuando la diferencia $\Delta\theta$ entre $\sum\theta_{eq}$ y $\sum\theta_{ax}$ es cercana o igual a 90° la geometría predominante es de bipirámide triangular. Mediante una correlación lineal se puede estimar el grado de distorsión.



Si $\Delta\theta=0^\circ$ la geometría es T_d ;

Si $\Delta\theta=90^\circ$ la geometría es BPT

Figura 1.2.1.1 Desplazamiento de la geometría de tetraedro a la geometría de BPT

1.2.1.2 Método de correlación de estructura

Draeger *et al*¹⁰ modificaron el método de correlación estructural propuesto por Bürgi¹¹ y Dunitz¹² que se basa en determinar el grado de desplazamiento de una geometría tetraédrica (T_d) a una geometría de bipirámide trigonal (BPT) donde existe una interacción $D \rightarrow A$, a través de la medida de la distancia \mathfrak{D} del átomo central A con respecto al plano formado por las tres posiciones ecuatoriales L_2 , L_3 y L_4 (Figura 1.2.1.2). Con base en las siguientes consideraciones se establece que para un tetraedro la distancia encontrada entre el átomo aceptor A y el plano formado por los ligantes ecuatoriales es de 0.71 Å (valor calculado para SnPh_4) mientras que para una BPT es de 0.00 Å ya que el átomo aceptor estaría en el plano ecuatorial.

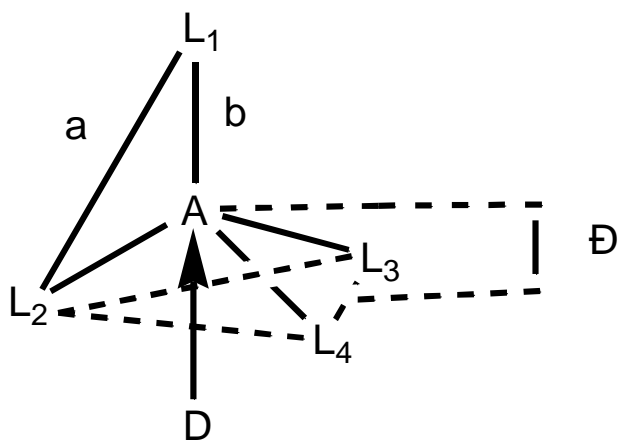
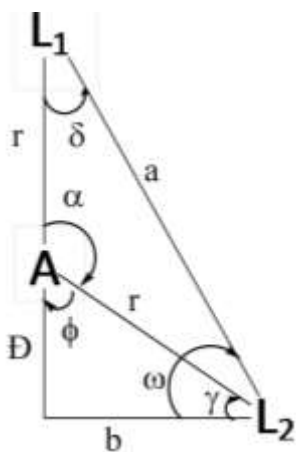
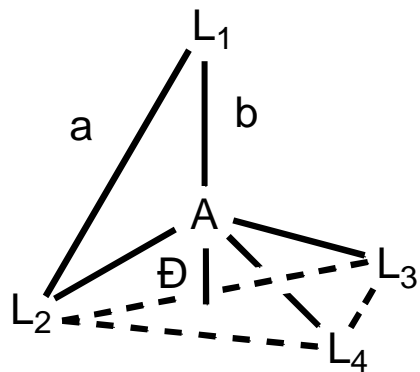


Figura 1.2.1.2. Definición de la distancia \mathfrak{D} entre el plano formado por las posiciones ecuatoriales L_2 - L_4 y el átomo aceptor A.

La estimación del valor \mathfrak{D} en un tetraedro ideal, puede ser calculada de acuerdo a la siguiente deducción, con los valores de los ángulos siguientes:



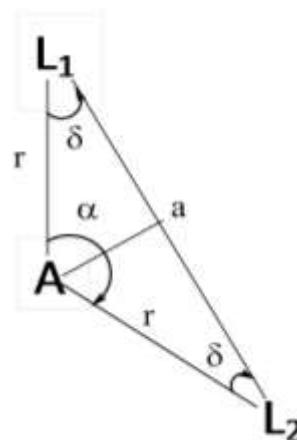
$$\alpha = 109.5^\circ$$

$$\phi = 70.5^\circ$$

$$\delta = 35.25^\circ$$

$$\gamma = 19.5^\circ$$

$$\omega = \gamma + \delta$$



Donde:

a es la distancia entre dos ligantes.

b es la distancia entre el centro del triángulo y un ligante.

r es la distancia entre un ligante L_i y A.

D es la distancia entre el plano formado por tres ligantes ecuatoriales y A.

Así, considerando lo anterior se deduce lo siguiente:

$$\text{sen } \omega = (r+D) / a \dots \text{ecuación 1}$$

$\cos \delta = a/2r$ y despejando $a = 2(r\cos\delta)$... ecuación 2

Sustituyendo la ecuación 2 en la ecuación 1

$$\sin \omega = (r+\text{D}) / 2(r\cos\delta)$$

$$r+\text{D} = 2(r\cos\delta \sin \omega)$$

$$\text{D} = 2(r\cos\delta \sin \omega) - r$$

Reacomodando se tiene $\text{D} = r (2\cos\delta \sin \omega - 1)$

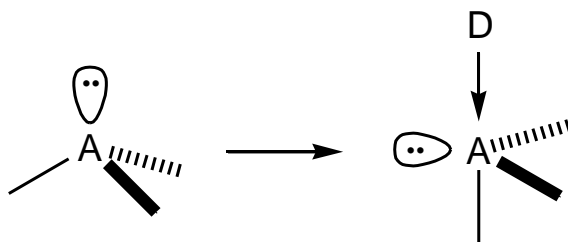
Al sustituir los valores de los ángulos δ y ω se tiene finalmente:

$$\text{D} = 1/3 r$$

Con esta última expresión se puede calcular el valor de D en un complejo homoléptico tetraédrico y depende directamente del valor de la distancia comprendida entre A y un ligante L_i ; el valor de 0.71 Å es el que se obtiene para el compuesto SnPh_4 .

1.2.1.3 Método de transición de geometría piramidal a Ψ -bipirámide trigonal mediante el uso de ángulos.

El método desarrollado por Draeger *et al*¹⁰ para determinar el grado de desplazamiento de una geometría piramidal (P) a una geometría de bipirámide trigonal con una posición ecuatorial vacante (Ψ -BPT) se basa en el cambio del ángulo ($\Delta\theta$) estimado por la diferencia del ángulo en la posición ecuatorial (θ_{eq}) de la Ψ -BPT (menor a 120°) menos la semisuma de los dos ángulos en posición axial $[(\sum\theta_{ax})/2]$ (igual a 90°). De lo anterior se deduce que si el $\Delta\theta = 0^\circ$, la geometría adoptada por el átomo aceptor es piramidal mientras que si $\Delta\theta = 30^\circ$ la geometría adoptada es de una Ψ -BPT (Figura 1.2.1.3):



$$\Delta\theta = \theta_{\text{eq}} - [(\sum\theta_{\text{ax}})/2]; \text{ si } \Delta\theta = 0^\circ \text{ la geometría es piramidal y}$$

$$\text{si } \Delta\theta = 30^\circ \text{ la geometría es } \psi\text{-BPT}$$

Figura 1.2.1.3.Desplazamiento de geometría piramidal a ψ -BPT

1.2.1.4 Correlación lineal

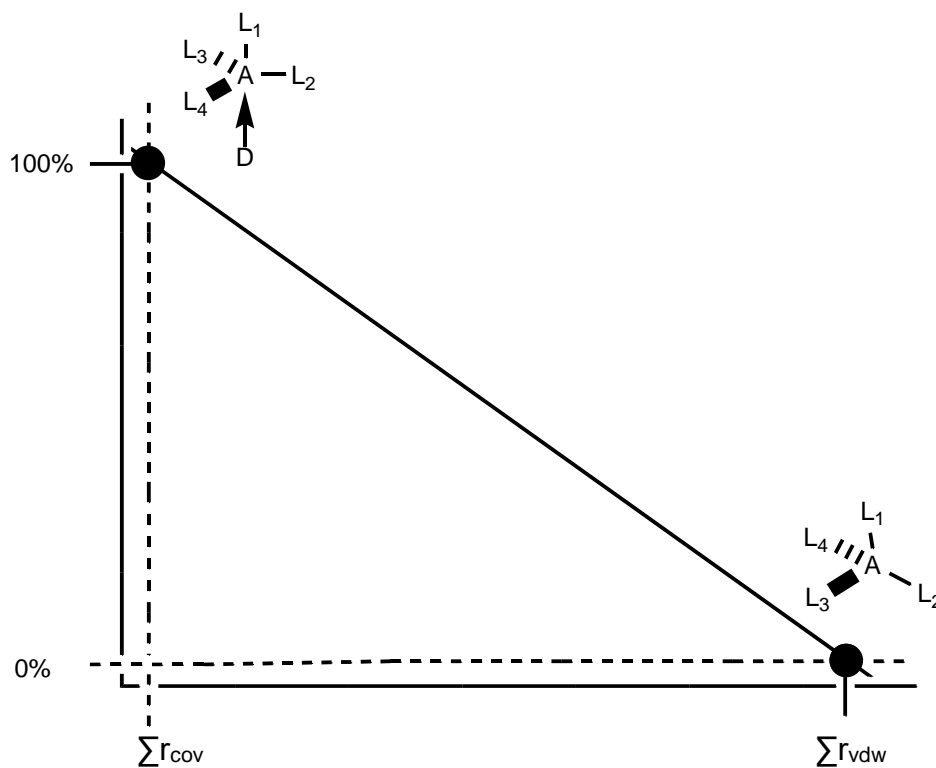
Este método fue propuesto por Holmes *et al*¹³⁻¹⁶, para determinar el grado de desplazamiento de una geometría local ideal. En este método se considera la distancia de la interacción intramolecular D→A para poder determinar el grado de desplazamiento de una geometría local tetraédrica a BPT y de piramidal a ψ -BPT para compuestos donde el átomo aceptor es un elemento del grupo 14 ó 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. Lo anterior se ilustra en el gráfico de la Figura 1.2.1.4.

De la gráfica se deduce lo siguiente:

- a) Si la distancia D→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 $D \rightarrow A$ 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).



$\sum r_{cov}$ Figura 1.2.1.4. Gráfico de desplazamiento de geometría tetraédrica a BPT (o piramidal a ψ -BPT).

1.3 Piridina

Se ha observado que el nitrógeno de la piridina, por su par de electrones, es un átomo donador (D) que puede promover coordinaciones hacia átomos pesados del Grupo 14 en estado de oxidación (IV). Esto es importante ya que puede incluso dar lugar a la preparación de ligantes tipo pinza (llamados "pincer" en inglés) y generar enlaces de tipo secundario y distorsionar geometrías ideales.

Desde un punto de vista general, se conoce que la piridina C_5H_5N tiene una masa molecular de 79.1 g/mol; es un líquido incoloro con olor desagradable. Se puede obtener a partir del alquitrán de carbón o a partir de otros productos químicos. La piridina se usa para disolver otras sustancias. También se usa en la producción de una variedad de productos tales como medicamentos, vitaminas, aditivos para alimentos, pinturas, productos de caucho, adhesivos, herbicidas e insecticidas.¹⁷

La piridina es una sustancia con carácter básica. Esto indica que el par de electrones del átomo de nitrógeno de la piridina no está implicado en la aromaticidad del anillo como se observa en la Figura 1.3. Los electrones p por sí solos cumplen la regla de Hückel de los $4n+2$ ($n=1$) electrones¹⁸.

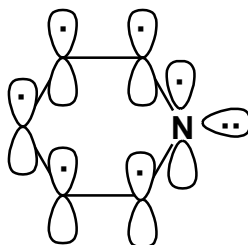


Figura 1.3 Estructura electrónica pi de la piridina

La rigidez del anillo aromático y las posibilidades diferentes de formación de compuestos al cambiar uno o varios átomos de hidrógeno para sintetizar excelentes ligantes se revisa a continuación en los antecedentes.

1.4 Referencias

- 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).
- ³ S. Patai, *The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds*, (2002), Volumen 2 (Ed. Zvi Rappaport), John Wiley & Sons, Ltd.
- ⁴ N.W. Alcock Bonding and Structure, ELLIS HORWOOD, 1990, England, 25-27
- ⁵ D.G. Vargas-Pineda; T. Guardado. F. Cervantes-Lee; A. J. Magaña, K. H. Pannell *Inorg. Chem.* (2010), 49, 960 y referencias ahí citadas.
- ⁶ H. B. Bürgi, *Angew. Chem. Int.* (1975), 9,460.
- ⁷ S. G. Montiel, Tesis doctoral 2007, Estudio Estructural de Dibenzometalocinas Conteniendo Elementos de los Grupos 14 y 15: Efectos Estructurales Ocasionados por una Interacción Intramolecular Transanular Donador—Aceptor
- ⁸ U. Kolb, M. Draeger, B. Jousseume, *Organometallics*, (1991), 10, 2727.
- ⁹ U. Kolb, M. Beuter, M. Gerner, M. Draeger, *Organometallics*, (1994), 13, 4413.
- ¹⁰ U. Kolb, M. Beuter, M. Draeger, *Inorg. Chem.*, (1994), 13, 4522.
- ¹¹ H. B. Bürgi, *Inorg. Chem.*, (1973), Vol. 12, No. 10, 2321
- ¹² D. Britton, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* (1981), 103, 2971
- ¹³ D. J. Sherlock, A. Chandrasekaran, R. O. Day, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* (1997), 36, 5082
- ¹⁴ N. V. Timosheva, A. Chandrasekaran, R. O. Day, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* (1998), 37, 3862
- ¹⁵ A. Chandrasekaran, P. Sood, R. O. Day, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* (1999), 38, 3369
- ¹⁶ A. Chandrasekaran, Roberta O. Day, Robert R. Holmes, *Organometallics*, (1996), 15, 3189
- ¹⁷ www.estrucplan.com.ar/producciones/entrega.asp?identrega=1277, Acceso 16/12/2011
- ¹⁸ www.uam.es/departamentos/ciencias/qorg/docencia_red/qo/l13/hetero.html, Accesos 16/12/2011.

Antecedentes

2 Antecedentes

2.1 Compuestos derivados de piridina

Existe un gran número de estudios sobre complejos metálicos con ligantes quelantes derivados de piridina que contienen en su estructura elementos como nitrógeno, oxígeno y azufre. El interés en estos compuestos se ha incrementado debido a sus características físicas y químicas interesantes y a la potencial actividad que tales complejos pueden presentar en sistemas biológicos ¹⁻⁵.

La química de coordinación y los efectos biológicos de compuestos derivados de piridina como las 2-piridiltiosemicarbazonas y de sus complejos con metales de transición han sido ampliamente estudiados. Por ejemplo, la relación estructural y la actividad biológica de compuestos derivados del ligante 2-piridiltiocarbonohidrazona (figura 2.1.1) y sus complejos metálicos ha sido estudiada ^{4,5}.

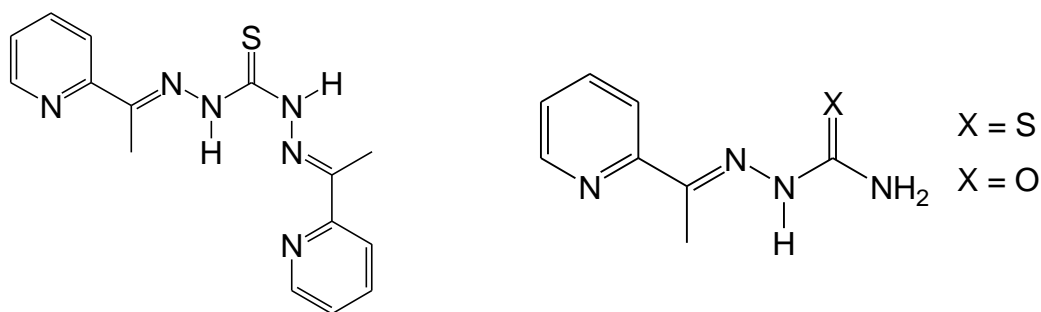
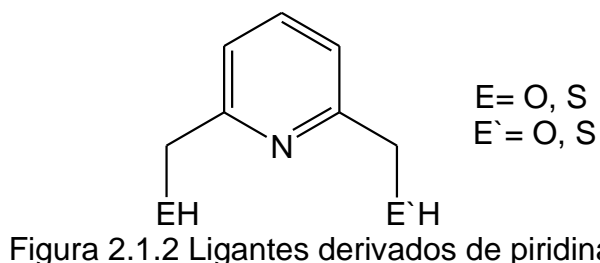


Figura 2.1.1. Estructura de compuestos derivados de la 2-acetilpiridina (hidrazonas)

La mayoría de los trabajos que se han reportado hasta el momento con ligantes derivados de piridina son complejos con metales de transición. Complejos de elementos del bloque *p* como el estaño han sido menos estudiados.⁶ Un ejemplo de ello son los complejos metálicos sintetizados con ligantes derivados de piridina del tipo I (Figura 2.1.2)



Con respecto a la química de coordinación de metales de transición, varios compuestos de ligantes derivados de piridina del tipo I simétricos y asimétricos con metales tales como Ta, Re, Tc, Zn, Cu, entre otros ^{7, 8} se han sintetizado con el fin de realizar estudios estructurales. Estos complejos tienen ligantes con las combinaciones E=O y E`=O (Figura 2.1.3), E=O y E`=S (Figura 2.1.4) y E=S y E`=S (Figura 2.1.5)

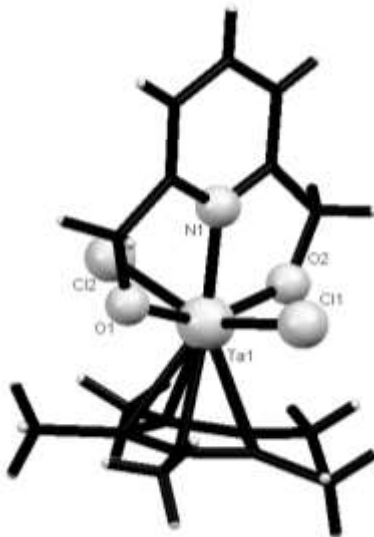


Figura 2.1.3 Complejo metálico de Ta con ligante del tipo I donde E = E' = O

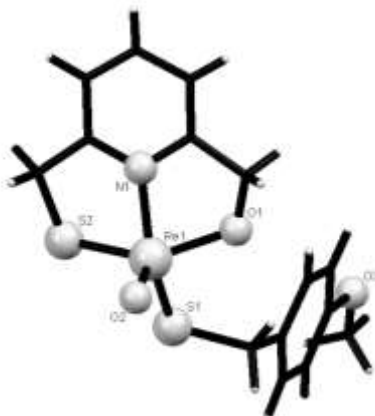


Figura 2.1.4 Complejo metálico de Re con ligante del tipo I donde $E=O$ y $E'=S$

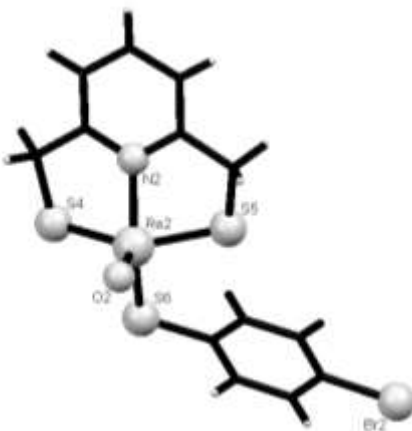


Figura 2.1.5 Complejo metálico Re con ligante del tipo I donde $E=S$ y $E'=S$

Por sus características estructurales, los ligantes del tipo I se comportan como ligantes tridentados y usualmente poseen modos de coordinación meridional, es decir, los grupos E y E' se encuentran a 180° .

Algunos complejos metálicos con ligantes del tipo I, como son los de Ta, presentan propiedades y cualidades que son útiles debido a su potencial actividad biológica, de los cuales se han desarrollado estudios de su reactividad en la sangre y en tejidos como los músculos y el corazón⁷.

Los ligantes del tipo I pueden también pueden actuar como un puente a través de sus átomos E y E` (donde E, E` = O, S) por lo que con este tipo de ligantes se han sintetizado complejos polinucleares de metales, los cuales sirven como modelos de centros activos de muchas metaloenzimas y como bloques de construcción en estructuras supramoleculares para la síntesis de materiales con propiedades magnéticas⁸.

Por otra parte, en los últimos años, los compuestos de estaño (IV) han recibido mucha atención tanto en la investigación básica así como en la aplicada, debido a la capacidad del estaño para poder formar enlaces estables con carbono, así como con otros átomos. El interés principal en estos compuestos de estaño se ha incrementado en gran parte debido a sus propiedades físicas y químicas y a su potencial actividad biológica, sin mencionar que algunos de estos compuestos tienen aplicaciones potenciales en la síntesis de compuestos orgánicos, catálisis, medicina y en biotecnología⁹.

Existen algunos compuestos de estaño con ligantes orgánicos derivados de la piridina que contienen en su estructura átomos de oxígeno y azufre.¹⁰⁻¹⁵ Un ejemplo de ello son los compuestos de estaño con ligantes derivados de la piridina del tipo I.

Una particularidad de los compuestos que se han reportado con derivados de piridina y que contienen elementos del grupo 14 como el estaño es que son compuestos hipervalentes en los que se presentan interacciones de tipo secundario entre el nitrógeno del anillo piridínico y el Sn modificando la geometría local del compuesto⁹⁻¹² como se observa en la Figura 2.1.6

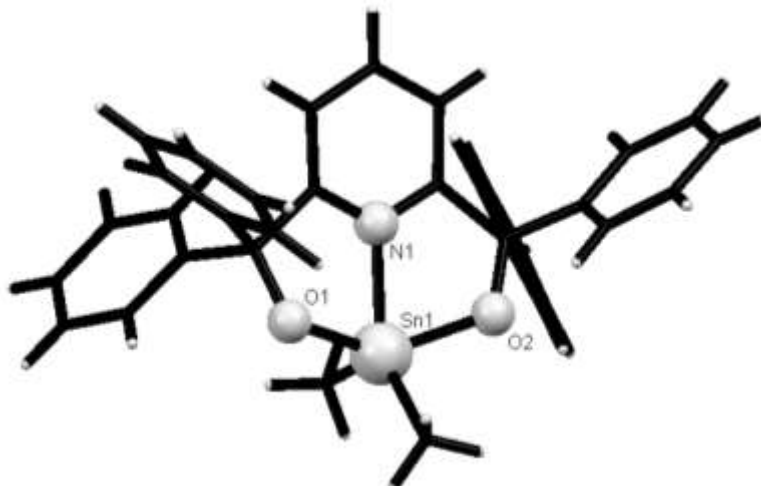


Figura 2.1.6 Compuesto de Sn con ligantes derivados de piridina

Existe pocos reportes de compuestos orgánicos de Sn con ligantes derivados de piridina del tipo I, por lo cual el objetivo experimental de este trabajo está enfocado en la síntesis de compuestos de Sn con ligantes derivados de piridina del tipo I que puedan presentar interacciones de tipo secundario, de los cuales se pretenden desarrollar un estudio estructural mediante el uso de la difracción de rayos X en monocristal.

2.2 Referencias

- ¹ X. Chen, F. J. Femia, J. W. Babich, *Inorg. Chim. Acta*, (2000), 307, 88
- ² A. Conde, R. Fandos, A. Otero, A. Rodríguez, *Organometallics*, (2007), 26, 1568
- ³ R. Fandos, I. Lopez-Solera, A. Otero, A. Rodríguez, M. J. Ruiz, P. Terreros, *Organometallics*, (2004), 23, 5030
- ⁴ M. Carcelli, A. Fochi, P. Pelagatti, G. Pelizzi, U. Russo, *J. Organomet. Chem.* (2001), 626, 161
- ⁵ M. Carcelli, C. Pelizzi, G. Pelizzi, P. Mazza, F. Zani, *J. Organomet. Chem.* (1995), 488, 55
- ⁶ M. A. Ali, A. H. Mirza, M. H. S. A. Hamid, P. V. Bernhardt, *Polyhedron*, (2005), 24, 383
- ⁷ S. R. Banerjee, K. P. Maresca, K. A. Stephenson, J. F. Valliant, J. W. Babich, W. A. Graham, M. Barzana, Qing Dong, A. J. Fischman, J. Zubieta, *Bioconjugate Chem.* (2005), 16, 885
- ⁸ A. K. Gupta, J. Kim, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun*, (2003) 59, m262
- ⁹ E. Gómez, R. Flores, G. Huerta, C. Álvarez-Toledano, R. A. Toscano, V. Santes, N. Nava, P. Sharma, *J. Organomet. Chem.* (2003), 672, 115
- ¹⁰ A. Azadmeher, M. M. Amini, N. Hadipour, H. R. Khavasi, Hoong-Kun Fun, Chun-Jung Chen, *Appl. Organomet. Chem.* (2008), 22, 19
- ¹¹ H. D. Yin, F. H. Li, C. H. Wang, *Inorg.Chim.Acta*, (2007), **360**, 2797
- ¹² I. C. Mendes, J. P. Moreira, J. D. Ardisson, R. G. dos Santos, P. R. O. da Silva, I. Garcia, A. Castineiras, H. Beraldo, *Eur. J. Med. Chem.* (2008), 43, 1454
- ¹³ G. F. de Sousa, L. S. Lang, L. C. C. Manso, V. M. Deflon, C. A. L. Filguerias, E. Niquet, *J. Mol. Struct.* (2005), 753, 22
- ¹⁴ M. A. Affan, M. A. Salam, Y. Farina, S. W. Ng, *Acta Crystallogr. Sect. E. Struct. Rep. Online*, (2010), 66, m571
- ¹⁵ R. H. P. Francisco, M. T. P. Gamburdella, G. F. de Sousa, *J. Chem. Cryst.* (2004), 34, 39

Objetivos

3 Objetivos

3.1 Objetivo General

- Llevar a cabo un estudio estructural en compuestos de estaño que contienen ligantes potencialmente tridentados derivados de la piridina del tipo I que pueden aumentar la valencia del átomo central.

3.2 Objetivos Específicos

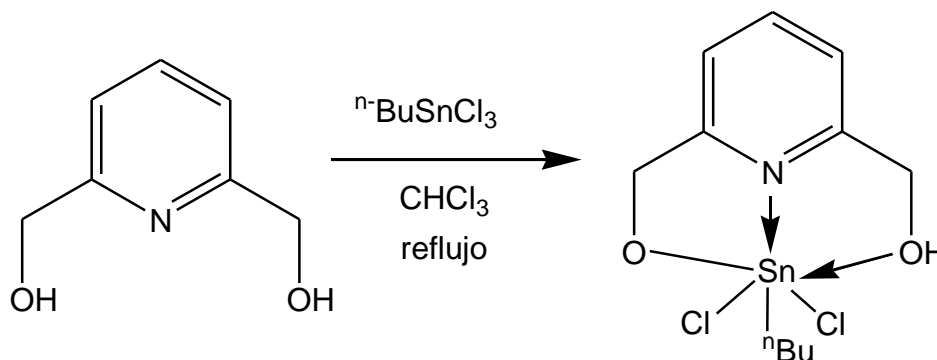
- Llevar a cabo reacciones de ligantes piridínicos del tipo I con fórmula general $C_5H_3N(CH_2EH)_2$ (E= O, S) con derivados halogenados de estaño R_nSnCl_{4-n} .
- Realizar un estudio estructural para analizar el efecto de la naturaleza del átomo E (E = O, S) en el fenómeno de hipervalencia de los compuestos de Sn sintetizados.
- Estimar el grado de distorsión entre dos geometrías ideales en los compuestos obtenidos.

Parte Experimental

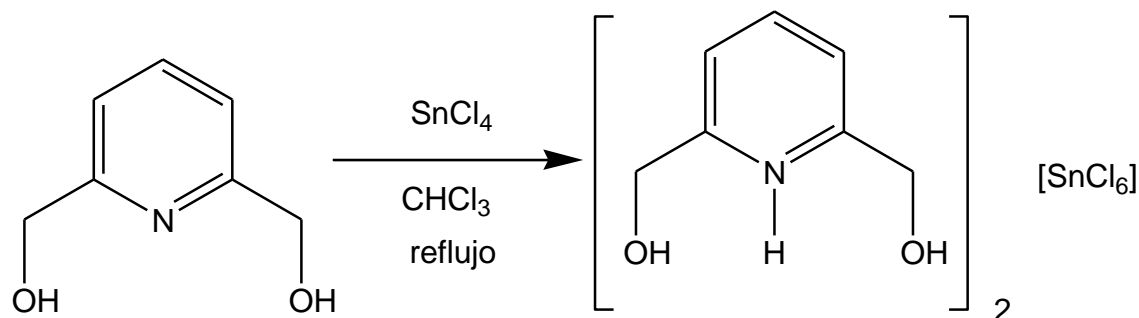
4 Parte experimental

Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo condiciones estándar. Los disolventes fueron secados y destilados antes de su uso por métodos convencionales. El compuesto 2,6-bis-(hidroximetil)piridina $C_5H_3N(CH_2OH)_2$ y los compuestos organometálicos de estaño fueron adquiridos de Aldrich y utilizados sin ninguna purificación o tratamiento *a priori*. Los ligantes $C_5H_3N(CH_2OH)(CH_2SH)$ y $C_5H_3N(CH_2SH)_2$ fueron preparados a partir del diol $C_5H_3N(CH_2OH)_2$ mediante reacciones consecutivas; una explicación detallada de la obtención de los compuestos de estaño **1-4** se da en la sección 5.1.

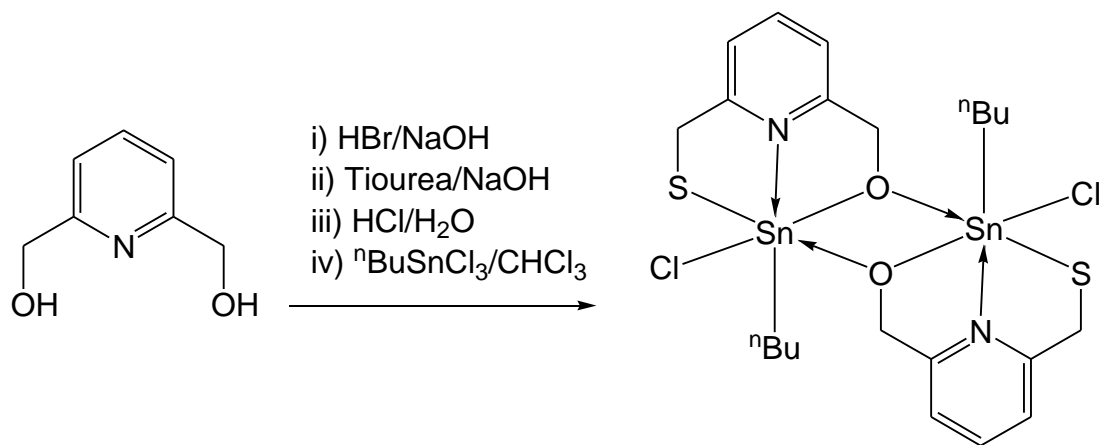
4.1 Síntesis del compuesto $[C_5H_3N(CH_2O)_2]Sn^nBuCl$ (1)



Se pesaron 100 mg (0.719 mmol) del ligante 2,6-bis-(hidroximetil)piridina y se colocaron en un matraz balón de 50 mL, posteriormente se agregaron 30 mL de cloroformo y la mezcla se agitó durante 15 minutos; por último se adicionaron al matraz 0.12 mL (0.719 mmol) de tricloruro de *n*-butilestaño y se mantuvo la mezcla a reflujo durante 24 horas. Transcurrido el tiempo de reacción se obtuvo un sólido blanco el cual se filtró y se disolvió en metanol, posteriormente se evaporó lentamente el disolvente de la solución, con lo que se obtuvo cristales incoloros. Rendimiento: 97 %. Punto de fusión: 222°C.

4.2 Síntesis del compuesto $\{C_5H_3NH(CH_2O)_2\}_2[SnCl_6]$ (2)

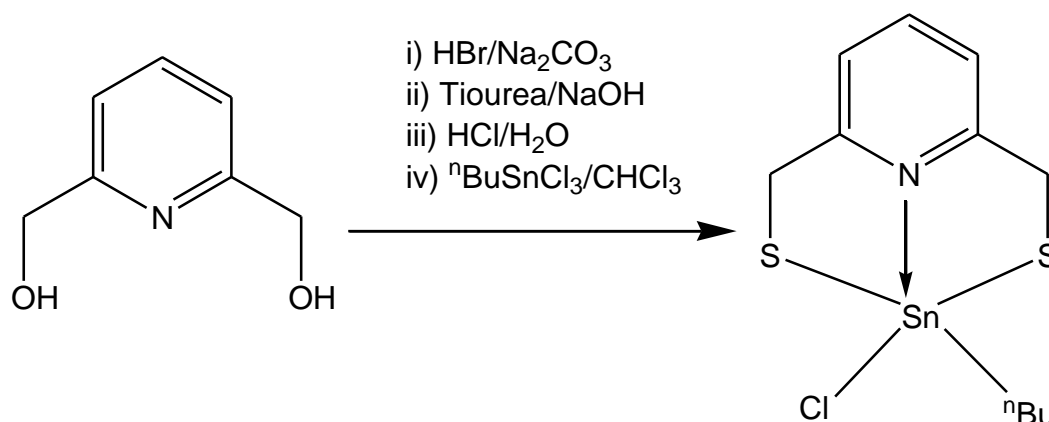
Se pesaron 100 mg (0.719 mmol) del ligante 2,6-bis-(hidroximetil)piridina y se colocaron en un matraz balón de 50 mL, posteriormente se agregaron 30 mL de cloroformo y la mezcla se agitó durante 15 minutos, por último se adicionaron al matraz 0.08 mL (0.719 mmol) de tetracloruro de estaño y se mantuvo la mezcla a reflujo durante 24 horas. Transcurrido el tiempo de reacción se obtuvo un sólido blanco el cual se filtró y se disolvió en metanol, posteriormente se evaporó lentamente el disolvente de la solución, con lo que se obtuvo cristales incoloros. Rendimiento: 82 %. Punto de fusión: 170°C.

4.3 Síntesis del compuesto $\{[C_5H_3N(CH_2O)(CH_2S)]Sn^nBuCl\}$ (3)

Para la síntesis del compuesto **3** se requirió sintetizar el ligante 2-hidroximetil-6-mercaptometilpiridina, el cual se preparó mediante reacciones consecutivas a partir del ligante $C_5H_3N(CH_2OH)_2$, y posteriormente se llevó a cabo la reacción de coordinación con nBuSnCl_3 mediante la siguiente metodología.

Se pesaron 100 mg (0.719 mmol) del ligante 2,6-bis-(hidroximetil)piridina y se colocaron en un matraz balón de 50 mL; posteriormente se adicionaron diez equivalentes de ácido bromhídrico y la mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 24 horas. Transcurrido el tiempo de reacción se neutralizó la mezcla con una solución 1M de NaOH; posteriormente se adicionaron 2.2 equivalentes de tiourea por cada mol de 2,6-bis-(hidroximetil)piridina. La mezcla se mantuvo a reflujo por 24 horas; transcurrido el tiempo de reacción la solución se deja enfriar y se adicionaron 10 equivalentes de KOH y se mantuvo a reflujo por 5 horas más. Una vez que han pasado las 5 horas se adicionó HCl hasta pH ácido (menor a 2), posteriormente se llevaron a cabo extracciones con $CHCl_3$, la fase orgánica se separó para su uso en la reacción de coordinación hacia Sn(IV) como se describe a continuación.

Al matraz que contiene la solución del ligante tiolado en cloroformo se adicionó un equivalente de nBuSnCl_3 ; la mezcla se mantuvo a reflujo durante 24 horas. Transcurrido el tiempo de la reacción se evaporó lentamente el disolvente de la solución, obteniéndose cristales con un color ámbar muy tenue. Rendimiento: 45 %. Punto de fusión: 143°C.

4.4 Síntesis del compuesto $[\{C_5H_3N(CH_2S)_2\}Sn^nBuCl]$ (4)

Para la síntesis del compuesto **4** se requirió sintetizar el ligante 2,6-bis(mercaptometil)piridina, el cual se preparó a partir del ligante 2,6-bis(hidroximetil)piridina, y, posteriormente, se llevó a cabo la reacción de coordinación con ⁿBuSnCl₃ mediante la siguiente metodología.

Se pesaron 100 mg (0.719 mmol) del ligante 2,6-bis-(hidroximetil)piridina y se colocaron en un matraz balón de 50 mL; posteriormente se adicionaron diez equivalentes de ácido bromhídrico y la mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 24 horas. Transcurrido el tiempo de reacción se neutralizó la mezcla con una solución 1M de Na₂CO₃; posteriormente se adicionaron 2.2 equivalentes de tiourea por cada mol de 2,6-bis-(hidroximetil)piridina. La mezcla se mantuvo a reflujo por 24 horas; transcurrido el tiempo de reacción se dejó enfriar la solución y se adicionaron diez equivalentes de KOH y se mantuvo a reflujo por 5 horas más. Una vez que pasaron las 5 horas se adicionó HCl hasta pH ácido (menor a 2); posteriormente se llevaron a cabo extracciones con CHCl₃, la fase orgánica se separó y colocó en otro matraz para la reacción de coordinación con Sn(IV).

Al matraz que contenía la solución de cloroformo se adicionó un equivalente de ${}^n\text{BuSnCl}_3$; la mezcla se mantuvo a reflujo durante 24 horas. Transcurrido el tiempo de la reacción se evaporó lentamente el disolvente de la solución, obteniéndose cristales de color ámbar muy tenue. Rendimiento: 42 %. Punto de fusión: 230°C.

4.5 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 295 K (**1** y **2**) y a 141 K (**3** y **4**) usando una radiación de Mo- $K\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, monocromador de grafito).

Los datos fueron integrados, ordenados y promediados mediante el programa CrysAlis. Los datos obtenidos fueron tratados utilizando el paquete de software SHELXTL NT versión 6.14 utilizando refinamiento de mínimos cuadrados F. Los parámetros de desplazamiento de átomos no hidrogenoides fueron refinados anisotrópicamente. 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.

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

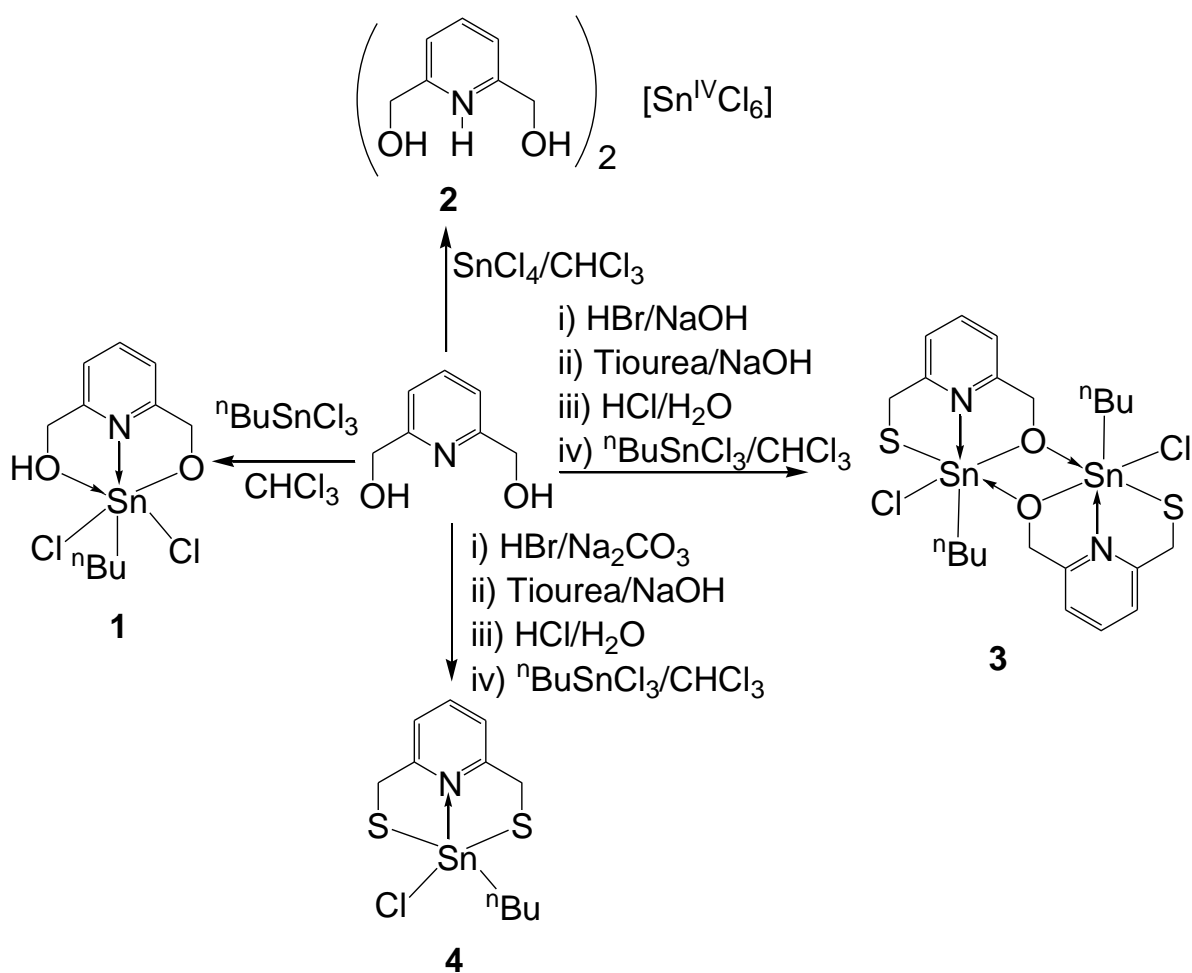
	1	2	3	4
Formula	C11H17Cl2NO2Sn	C14H20Cl6N2O4Sn	C24H32Cl3.5NO2S2Sn2	C11H16ClNS2Sn
Peso [g/mol]	384.85	305.86	419.05	380.51
Sistema cristalino	Hexagonal	Triclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P6(1)22	P-1	P-1	P2(1)/n
a [Å]	9.1135(2)	8.3416(5)	8.7189(5)	8.57148(19)
b [Å]	9.1135(2)	10.0471(6)	12.5643(5)	12.7937(3)
c [Å]	31.0179(6)	13.6177(8)	14.2913(8)	13.0564(3)
α [°]	90.00	84.431(5)	99.826(4)	90
β [°]	90.00	72.881(5)	98.839(5)	98.910(2)
γ [°]	120.00	83.333(5)	94.311(4)	90
Z	8	4	2	4
$\delta_{calculada}$ [mg/m ³]	2.291	1.879	1.836	1.787
Coefficiente de absorción [mm ⁻¹]	2.757	1.947	2.251	2.265
F(000)	1520	604	837	752
Dimensiones [mm]	0.2 x 0.05 x 0.05	0.5 x 0.4 x 0.4	0.34 x 0.26 x 0.19	0.53 x 0.40 x 0.07
Reflexiones colectadas	21680	19996	10474	10006
Reflexiones únicas	1529	3781	5986	2787
Método de solución	Directo	Directo	Directo	Directo
R_{int}	0.0317	0.0578	0.0701	0.0315
R1; wR2 [I>2sigma(I)]	0.0352, 0.0915	0.0626, 0.1653	0.0852, 0.2402	0.0192, 0.0438
R1; wR2	0.0392, 0.0951	0.0711, 0.1690	0.0991, 0.2559	0.0259, 0.0454
[Todos los datos]				

Resultados y discusión

5 Resultados y discusión

5.1 Síntesis de los compuestos 1–4

En el Esquema 5.1 se resumen las reacciones realizadas para preparar a los compuestos 1–4.



Esquema 5.1 Síntesis de los compuestos 1–4

No obstante estos resultados, es importante mencionar que inicialmente se pretendía obtener los compuestos pentacoordinados mostrados en la Figura 5.1.1, para estudiar el efecto de la naturaleza del átomo E y de los ligantes exocíclicos cloro y alquilo en el aumento de la valencia del átomo de estaño central.

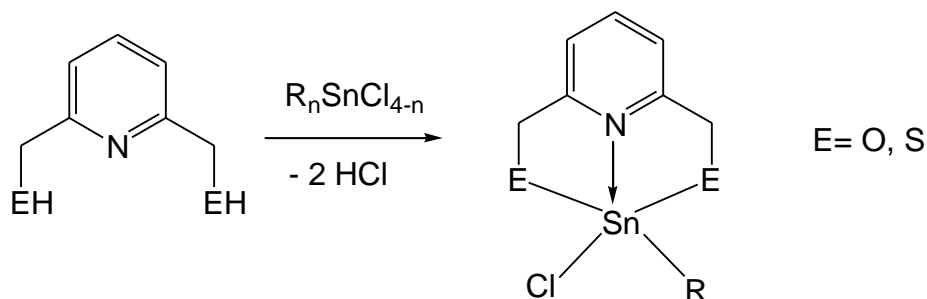


Figura 5.1.1. Compuestos que se pretendían preparar para estudiar la hipervalencia en el átomo central de estaño.

Sólo el compuesto pentacoordinado **4** pudo ser obtenido; a continuación se explica la obtención de todos los compuestos.

El compuesto **1** fue obtenido de la reacción del ligante $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ con ${}^n\text{BuSnCl}_3$ en cloroformo, en donde el ligante diol experimentó una desprotonación parcial en lugar de la formación esperada de dos moles de cloruro de hidrógeno y la formación del compuesto pentacoordinado. La baja capacidad del diol para experimentar una desprotonación completa fue ratificada con la obtención del compuesto **2**, en donde se empleó SnCl_4 , un reactivo de estaño en donde los átomos de cloro hacen al Sn un ácido más duro. Con esta dureza aumentada en el átomo de estaño central, se esperaba que se uniera con mayor facilidad a los átomos duros de oxígeno. Sin embargo, no ocurrió así y las condiciones ácidas en conjunto con la formación en el medio de reacción de HCl en reacciones laterales aún no identificadas (el SnCl_4 se descompone en presencia de humedad) permitieron la protonación del anillo piridínico del diol y de la cloración del SnCl_4 .

La obtención de los compuestos **3** y **4** se llevo a cabo mediante reacciones consecutivas en donde no se aislaron los productos de reacción intermediarios bromados ni tiolados. Las reacciones consecutivas consistieron en las transformaciones mostradas en la Figura 5.1.2.

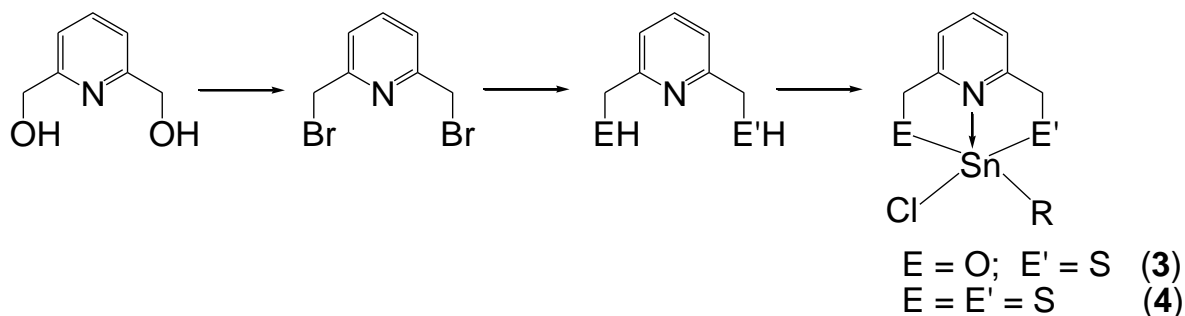


Figura 5.1.2. Preparación de los compuestos **3** y **4** mediante reacciones consecutivas (sólo se muestra la mitad del compuesto **3**)

La diferencia fundamental entre las metodologías para preparar a **3** y **4** fue el empleo de la base en la etapa i (Esquema 5.1), para desprotonar al bromuro de piridinio formado *in situ*, por la adición del ácido bromhídrico para su fácil separación por precipitación; para **3** fue NaOH mientras que para **4** fue Na₂CO₃. Para la formación de **3**, el anión hidróxido desplazó a un grupo bromuro del compuesto dibromado, dejando un bromuro que sí pudo experimentar la siguiente reacción de formación de tioles mediante el uso de tiourea; esta reacción es ampliamente usada en el grupo de trabajo¹⁻⁴. En el caso del compuesto **4**, el Na₂CO₃ no desplaza a ningún grupo bromuro y se puede continuar con la formación del compuesto ditiolado sin mayores dificultades.

De todos los compuestos se obtuvieron cristales de buena calidad para ser estudiados por experimentos de difracción de rayos X de monocristal, siendo este el único método espectroscópico que se empleó para la caracterización estructural.

5.2 Estructura molecular y cristalina de 1

El compuesto **1** cristalizó en el grupo espacial hexagonal $P6_122$; la unidad asimétrica consiste en sólo la mitad de la molécula ya que los átomos de C4, N1, Sn1 y C5 yacen sobre el eje de orden 2 perpendicular al eje de tornillo. La estructura mostró además al grupo *n*-butilo desordenado sobre tres posiciones. En la Figura 5.2.1 se muestra al modelo de la estructura molecular obtenida mediante la difracción de rayos X de monocristal con uno sólo de los grupos desordenados; no se muestran los átomos de hidrógeno sobre los carbonos del grupo *n*-butilo desordenado. En la Tablas 5.2.1 se presentan valores selectos de las distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) para Sn con los átomos que se encuentran adyacentes a él en la molécula.

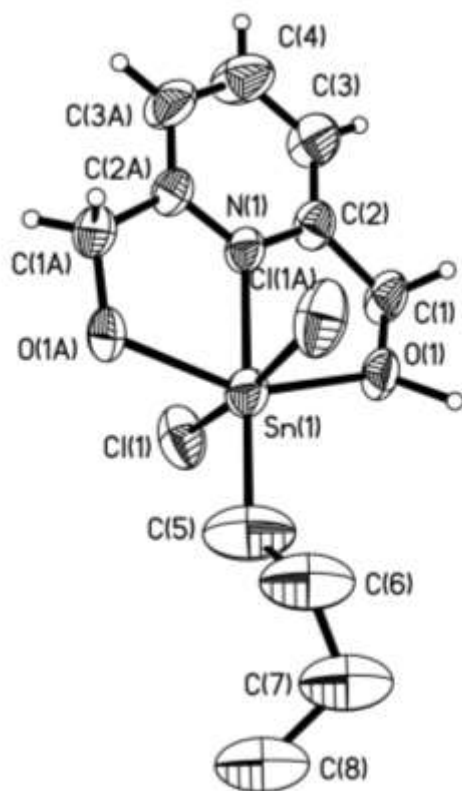


Figura 5.2.1 Modelo de la estructura del compuesto **1** obtenida de la difracción de rayos X.

Tabla 5.2.1 Valores de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para **1**

	Distancia (Å)		Ángulos de enlace (°)
Sn (1) - C (5)	1.93(4)	C (5) - Sn (1) - O (1)	105.14(10)
Sn (1) - O (1)	2.140(3)	C (5) - Sn (1) - O (2)	105.14(10)
Sn (1) - O (2)	2.140(3)	O (1) - Sn (1) - O (2)	149.7(2)
Sn (1) - N (1)	2.149(6)	C (5) - Sn (1) - N (1)	179.987(1)
Sn (1) - Cl (1)	2.4696(18)	O (1) - Sn (1) - N (1)	74.86(10)
Sn (1) - Cl (2)	2.4696(18)	O (2) - Sn (1) - N (1)	74.86(10)
		C (5) - Sn (1) - Cl (1)	93.82(6)
		O (1) - Sn (1) - Cl (1)	89.49(12)
		O (1) - Sn (1) - Cl (2)	88.52(12)
		N(1) - Sn (1) - Cl (1)	86.19(6)
		C(5) - Sn (1) - Cl (2)	93.80(6)
		O (2) - Sn (1) - Cl (1)	88.52(12)
		O (2) - Sn (1) - Cl (2)	89.49(12)
		N (1) - Sn (1) - Cl (2)	86.19(6)
		Cl (1) - Sn (1) - Cl (2)	172.38(12)

En la estructura molecular del compuesto **1** se observa que el átomo de estaño presenta una hexacoordinación ya que está unido a dos átomos de oxígeno, dos de cloro, a uno de nitrógeno y al sustituyente ⁿBu. Los enlaces Sn-O así como los Sn-Cl están relacionados por un eje de orden 2 y su distancia es cercana a la suma de los radios covalentes [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{O}) = 2.14 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{Cl}) = 2.40 \text{ \AA}$] mientras que el grupo *n*-butilo está en posición *trans* al nitrógeno piridínico, en donde las distancias Sn-N y Sn-C son similares también a las sumas de radios covalentes [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{C}) = 2.18 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{N}) = 2.16 \text{ \AA}$]. Dado que el estaño tiene un ambiente hexacoordinado, se esperaría que los ángulos en torno a él fueran cercanos a los observados para una geometría octaédrica (90 y 180°); el ángulo O-Sn-O es de 149.7(2)°, un valor muy alejado de 180° mientras que los demás ángulos sí son cercanos a los esperados.

Un primer análisis del ambiente químico que rodea al Sn lleva a pensar que el estaño tiene un estado de oxidación (V), algo que es poco probable para estaño bajo las condiciones usadas. Este primer análisis se basa en las cargas

electrónicas con las que normalmente actúan los grupos que rodean al estaño en el compuesto **1** (dos grupos cloro, un grupo *n*-butilo y dos grupos alcóxido). La respuesta a esta aparente complicación de un estado de oxidación poco usual para estaño puede ser encontrada cuando se analiza el arreglo cristalino.

El compuesto **1** presenta distancias intermoleculares O---O cuyo valor es de 2.431 Å; esta distancia está muy por debajo de la suma de los radios de van der Waals [$\Sigma r_{vdW}(O, O) = 3.04 \text{ Å}$] para dos átomos altamente electronegativos, lo cual hace pensar que existe un puente de hidrógeno entre ellos. En la Figura 5.2.2 se muestra el arreglo intermolecular en donde las moléculas de **1** están relacionadas por un eje de tornillo 6_1 paralelo al eje *z*.

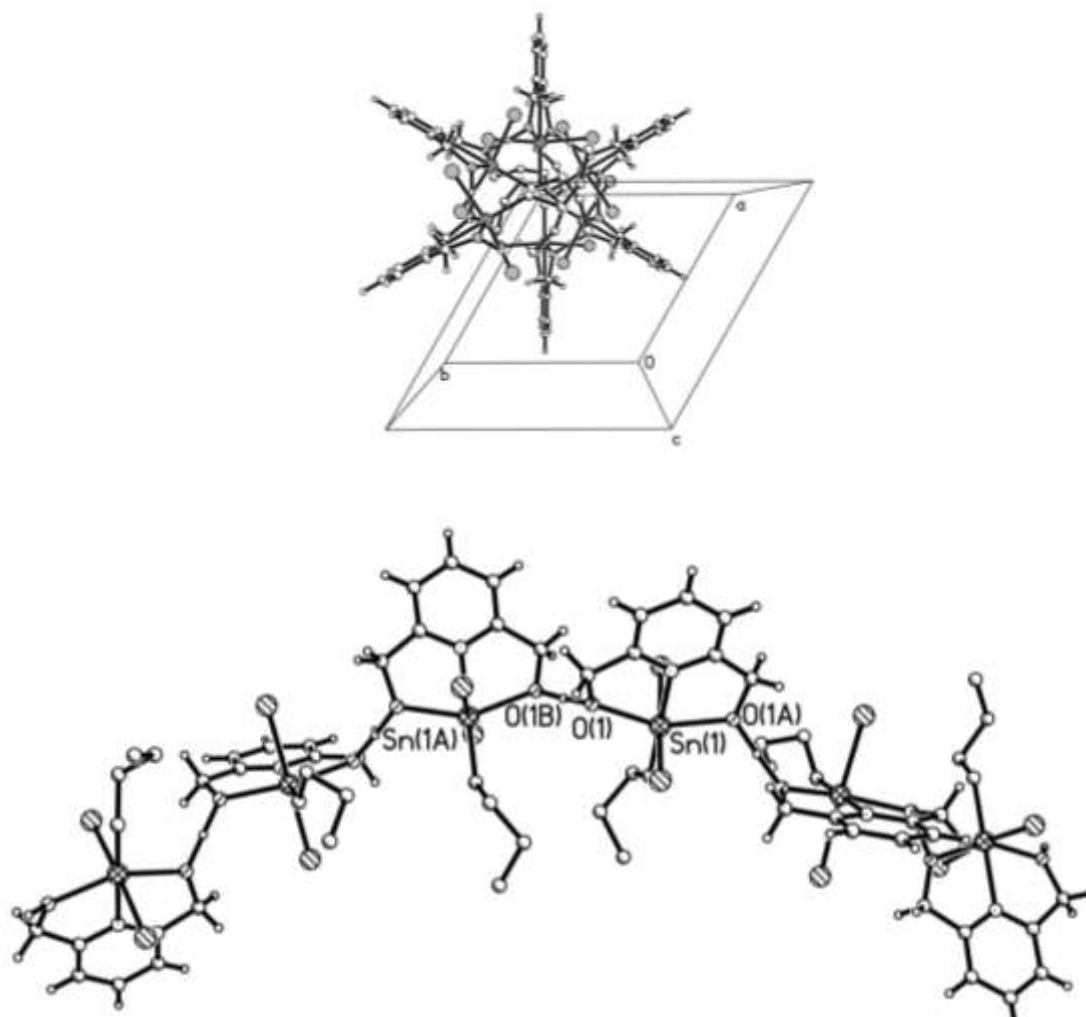


Figura 5.2.2. Interacciones por puente de hidrógeno observadas en **1**.

El puente de hidrógeno es simétrico y está ubicado en un eje de orden 2. Con esta información, es razonable proponer que en el estado sólido se tienen arreglos moleculares que pueden ser explicados por la estructura mostrada en la Figura 5.2.3a en donde el átomo de estaño posee cuatro enlaces covalentes y dos de coordinación. La equivalencia en las distancias de enlace Sn-O y Sn-OH permite pensar también en un ambiente aniónico como el que se muestra en la Figura 5.2.3b, en donde el protón estaría neutralizando la carga electrostática global del anión y está cercano al ambiente más negativo.

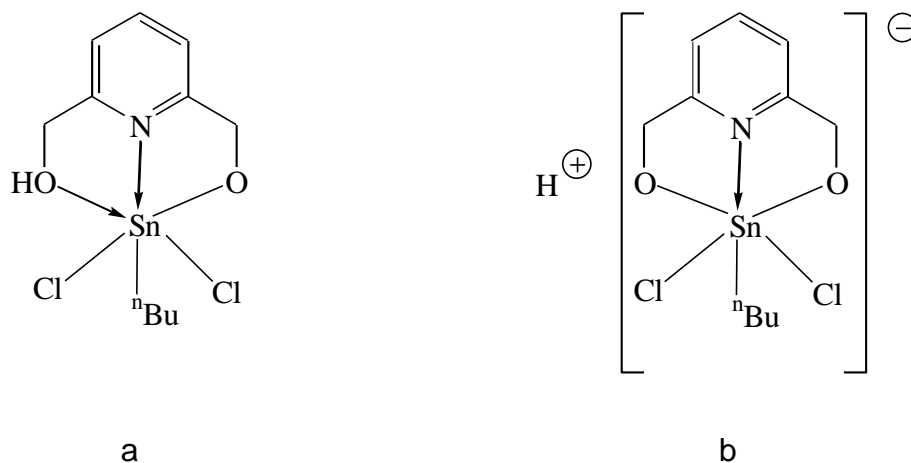


Figura 5.2.3. Estructuras probables del compuesto **1** en el estado sólido.

5.3 Estructura molecular y cristalina de 2

El compuesto **2** cristalizó en el grupo espacial triclinico P-1; el compuesto es de tipo iónico con fórmula $\{C_5H_3NH(CH_2OH)_2\}_2[Sn^{IV}Cl_6]$; el átomo de estaño presente en el anión hexacloroestano(2-) está en un centro de inversión, lo que hace al anión tener una geometría octaédrica. En la Tabla 5.3.1 se presentan valores selectos de las distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$); la estructura cristalina de **2** se muestra en la Figura 5.3.1

Tabla 5.3.1 Valores de distancias (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) para **2**

	Distancia (Å)		Ángulos de enlace ($^\circ$)
Cl (1) – Sn (1)	2.433(3)	Cl (ax) – Sn (1) – Cl (ax) prom.	105.14(10)
Cl (2) – Sn (1)	2.447(3)	Cl (ax) – Sn (1) – Cl (eq) prom.	105.14(10)
Cl (3) – Sn (1)	2.408(3)	Cl (eq) – Sn (1) – Cl (eq) prom.	149.7(2)
Cl (4) – Sn (2)	2.424(3)	Cl (ax) – Sn (2) – Cl (ax) prom.	179.987(1)
Cl (5) – Sn (2)	2.431(3)	Cl (ax) – Sn (2) – Cl (eq) prom.	74.86(10)
Cl (6) – Sn (2)	2.429(3)	Cl (eq) – Sn (2) – Cl (eq) prom.	74.86(10)

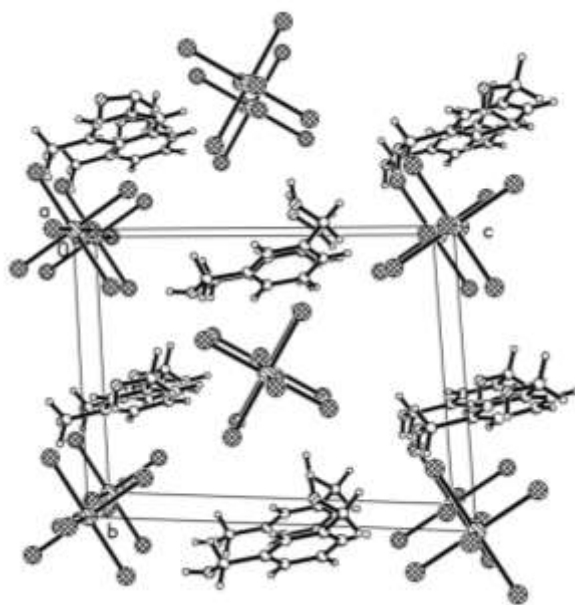


Figura 5.3.1 Celda unitaria del compuesto **2**

De la figura se observa que dos cationes $\{C_5H_3NH(CH_2OH)_2\}^+$ están relacionados por un arreglo centrosimétrico, en donde los átomos de N(1) y O(2A) están relativamente cerca, con una distancia que los separa de 2.27 Å la cual es mayor a la suma de los radios covalentes [$\Sigma r_{cov}(N, O) = 1.48 \text{ \AA}$] pero significativamente menor a la suma de los radios de van der Waals [$\Sigma r_{vdW}(N, O) = 3.07 \text{ \AA}$]; esto sugiere que existe alguna interacción entre ellos y se atribuye a la presencia de un puente de hidrógeno, Figura 5.3.2.

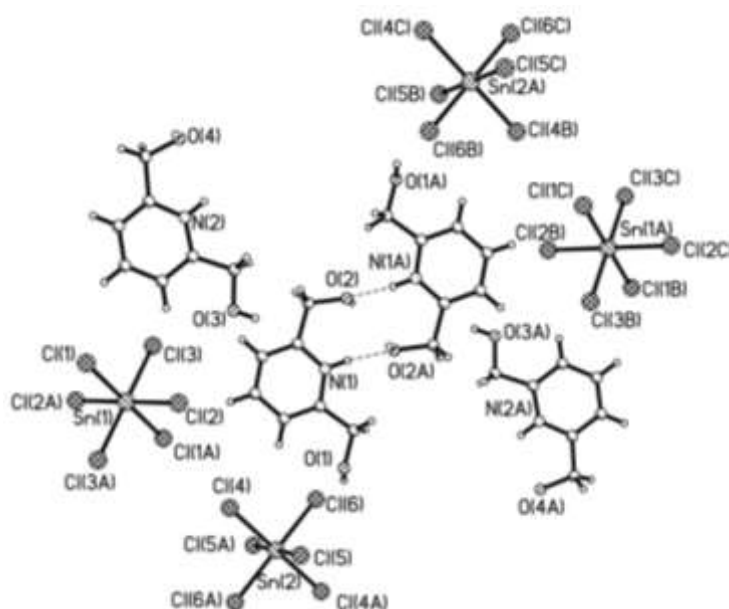


Figura 5.3.2 Puentes de hidrógeno entre O y N en **2**

El empaquetamiento cristalino está estabilizado también por interacciones de puentes de hidrógeno con los átomos de cloro del anión $[Sn^{IV}Cl_6]^{2-}$.

5.4 Estructura molecular y cristalina de 3

El compuesto **3** cristalizó en el grupo espacial triclinico P-1 con una molécula de cloroformo; en las Figuras 5.4.1 y 5.4.2 se muestran su estructura molecular y celda cristalina.

En la Tablas 5.4.1 se presentan los valores seleccionados de las distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) para Sn con los átomos que se encuentran adyacentes a él en la molécula.

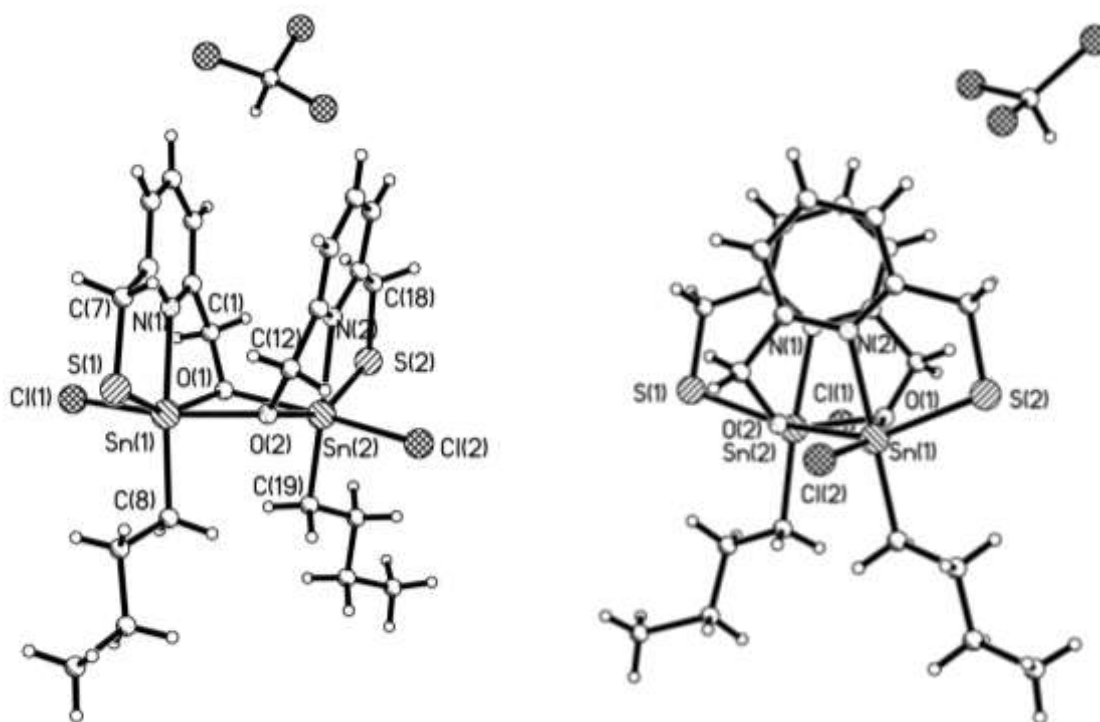


Figura 5.4.1 Estructura molecular del compuesto **3**·CHCl₃ en vistas lateral y frontal

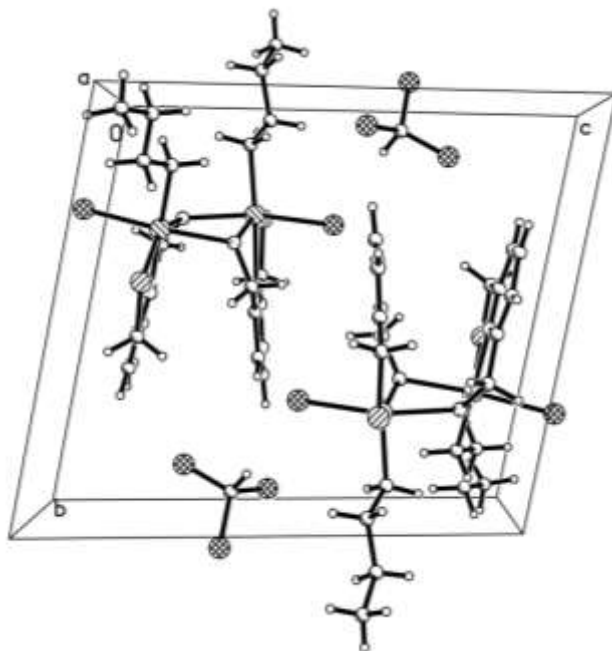


Figura 5.4.2 Celda unitaria del compuesto 3

Tabla 5.4.1 Valores de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para 3

	Distancia (Å)		Ángulos de enlace (°)
Sn (1) – O (1)	2.148(5)	O (1) – Sn (1) – C (15)	100.8(3)
Sn (1) – C (15)	2.151(9)	O (1) – Sn (1) – O (2)	72.59(19)
Sn (1) – O (2)	2.216(5)	C (15) – Sn (1) – O (2)	89.5(3)
Sn (1) – N (1)	2.235(6)	O (1) – Sn (1) – N (1)	73.6(2)
Sn (1) – S (5)	2.4540(19)	C (15) – Sn (1) – N (1)	174.4(3)
Sn (1) – Cl (1)	2.491(2)	O (2) – Sn (1) – N (1)	88.0(2)
Sn (2) – O (2)	2.143(5)	O (1) – Sn (1) – S (5)	151.41(15)
Sn (2) – C (19)	2.145(7)	C (15) – Sn (1) – S (5)	104.8(3)
Sn (2) – O (1)	2.220(5)	O (2) – Sn (1) – S (5)	94.99(13)
Sn (2) – N (2)	2.241(6)	N (1) – Sn (1) – S (5)	80.42(16)
Sn (2) – S (6)	2.464(2)	O (1) – Sn (1) – Cl (1)	88.94(15)
Sn (2) – Cl (2)	2.4705(19)	C (15) – Sn (1) – Cl (1)	97.1(3)
		O (2) – Sn (1) – Cl (1)	161.28(14)
		N (1) – Sn (1) – Cl (1)	83.79(16)
		S (5) – Sn (1) – Cl (1)	100.16(7)

En el estado sólido, la estructura de **3** contiene dos unidades $[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{O})(\text{CH}_2\text{S})\text{Sn}^n\text{BuCl}]$ como se muestra en la Figura 5.4.3.

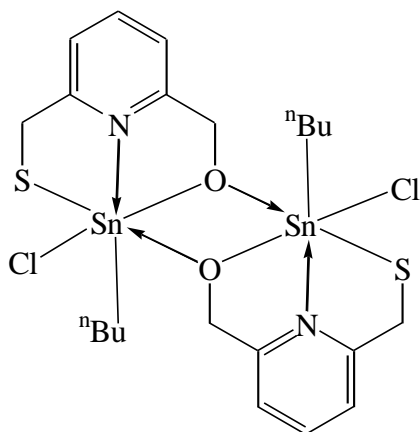


Figura 5.4.3. Arreglo dimérico de **3**.

En este arreglo, se observa que cada átomo de estaño presenta una gran diversidad de enlaces ya que está rodeado de un átomo de azufre, uno de cloro, uno de carbono, uno de nitrógeno y dos de oxígeno, en donde uno de éstos últimos pertenece a la otra unidad $[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{O})(\text{CH}_2\text{S})\text{Sn}^n\text{BuCl}]$.

Las distancias de enlace Sn-Cl, Sn-C, Sn-S y Sn-O en cada unidad son similares a las sumas de los radios covalentes $[\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{O}) = 2.14 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{Cl}) = 2.40 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{C}) = 2.18 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{S}) = 2.43 \text{ \AA}$]. Los ángulos en torno a los átomos de estaño son cercanos a 90° ; las mayores discrepancias a este valor lo presentan los ángulos S-Sn-O dentro de cada unidad (aprox. 150°) y el ángulo O-Sn-O (aprox. 72°). Este ángulo forma parte de un anillo inorgánico alternado de cuatro miembros $(\text{SnO})_2$.

La distancia Sn-N en ambas unidades es ligeramente mayor a la suma de los radios covalentes [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{N}) = 2.16 \text{ \AA}$] y, comparada con la observada en el compuesto **1** que tiene un gran carácter aniónico, también resultó mayor, no obstante que ambos compuestos muestran a los átomos de estaño hexacoordinados.

La carga del estaño está satisfecha dentro de cada unidad por enlaces covalentes Sn-Cl, Sn-S, Sn-O, Sn-C y por enlaces de coordinación Sn-N y Sn-O (con flechas se representan los enlaces de coordinación, Figura 5.4.3). Los enlaces covalentes Sn-O son ligeramente menores a los de coordinación y que dan lugar al arreglo dimérico.

Vale la pena mencionar que en el compuesto **3** que contiene diversos tipos de enlace en torno al estaño, la asociación dimérica de las unidades es por el átomo de oxígeno y no por el más blando (azufre). Esto puede ser debido a que el átomo de cloro aumenta la acidez del Sn y esto motiva a que se asocie con el oxígeno.

Con respecto al acomodo de las dos unidades, en la Figura 5.4.1 se observa que los anillos piridínicos se encuentran paralelos, con una distancia entre centroides de 3.665 \AA la cual es similar a lo observado en interacciones pi entre anillos aromáticos⁵. Esta interacción hace que el arreglo entre las dos unidades sea por un pseudo eje de rotación de orden dos, en lugar de un arreglo centrosimétrico en donde los grupos podría estar más alejados entre sí.

Con base a los resultados obtenidos se observa que los ángulos alrededor del átomo de estaño describen mejor una geometría hexacoordinada, que a una geometría tetracoordinada (T_d) o que a una geometría pentacoordinada (BPT).

5.5 Estructura molecular y cristalina de 4

El compuesto **4** cristalizó en el grupo espacial monoclinico $P2_1/n$; en la Figura 5.5.1 se muestra la estructura molecular y en la Tabla 5.5.1 se presentan valores selectos de las distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) para Sn con los átomos que se encuentran adyacentes a él en la molécula.

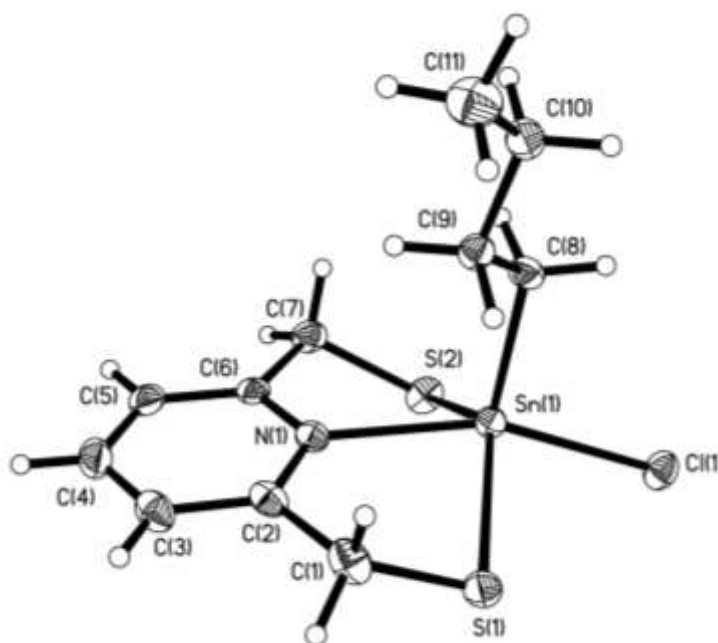


Figura 5.5.1 Estructura del compuesto **4**.

En la celda unitaria de **4** no se encontraron distancias entre el estaño y otros átomos no-hidrogenoides menores a las sumas de los radios de van der Waals, por lo que el compuesto es esencialmente monomérico. En la Figura 5.5.1 se puede observar que en el compuesto **4** el átomo de estaño tiene un ambiente pentacoordinado mediante la unión con dos átomos de azufre, uno de cloro, uno de carbono del grupo *n*-butilo y al átomo de nitrógeno del anillo piridínico.

Tabla 5.5.1 Valores de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para **4**

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

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 **4** [2.2827(18) 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 157.74(4)° ; el segundo conjunto comprende a los tres ángulos S1-Sn-S2, S1-Sn-C8 y C8-Sn-S2 que van de 128.29(2) a 112.46(6) ° y el tercero comprende a los ángulos restantes que van de 78.23(5) a 101.36(6)°. 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 °.

En base 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), esta aseveración se hizo 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 tenía una geometría 92 % BPT. En la Figura 5.5.2 se muestra al poliedro de coordinación en torno al estaño.

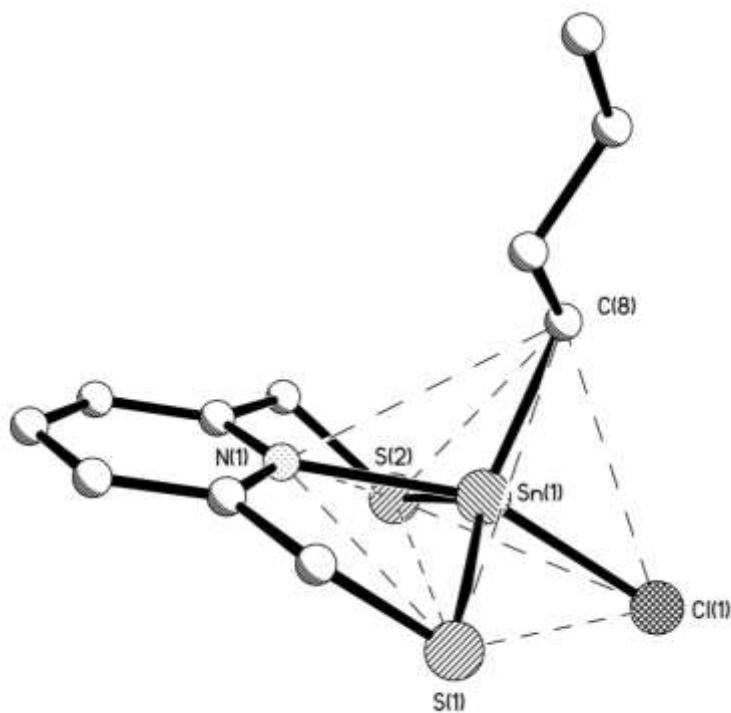


Figura 5.5.2. Poliedro de coordinación en torno al Sn en el compuesto 4.

5.6 Referencias

- ¹ A. J. Speziale, *Org. Syn.*, (1950), 30, 35
- ² A. J. Speziale, *Org. Syn.*, (1963), 4, 401
- ³ G. G. Urquhart, J.W. Gates, R. Connor, *Org. Syn.*, (1941), 21, 36
- ⁴ G. G. Urquhart, J.W. Gates, R. Connor, *Org. Syn.*, (1955), 3, 363
- ⁵ W. Brian Jennings, B. M. Farrell, J. F. Malone, *Acc. Chem. Res.*, (2001), 34, 885.

Conclusiones

6 Conclusiones

Una conclusión general es que los ligantes $C_5H_3N(CH_2EH)_2$ (E= O, S) se comportan de manera diferente con respecto a su reactividad hacia nBuSnCl_3 y $SnCl_4$, bajo las condiciones utilizadas, dando lugar a compuestos en donde el ligante:

- a) no se coordina a estaño (compuesto **2**) o
- b) sí se coordina, de forma tridentada, dando lugar a especies de estaño pentacoordinadas (compuesto **4**) o hexacoordinadas (compuestos **1** y **3**).

Algunos hallazgos relevantes se describen a continuación:

- El ligante $C_5H_3N(CH_2OH)_2$ mostró comportamientos coordinantes diferentes; en el compuesto **1** se comportó como ligante monoaniónico parcialmente desprotonado mientras que en el compuesto **2** no mostró coordinación alguna hacia estaño.
- En los compuestos **1** y **3** el átomo de estaño mostró ambientes hexacoordinados que pueden ser descritos por un poliedro de coordinación octaédrico, con enlaces de coordinación Sn-N y Sn-O.
- El ligante $C_5H_3N(CH_2SH)_2$ favoreció un ambiente pentacoordinado del estaño, con una distorsión estimada del 92 % hacia una geometría de bipirámide de base triangular (BPT).
- Los compuestos **1- 3** mostraron interacciones intra- e intermoleculares muy interesantes en el arreglo cristalino; a continuación se describen algunas de ellas:

- a) En **1** existen cadenas helicoidales de unidades $\text{H}[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{Sn}^n\text{BuCl}_2]$ en donde los átomos de oxígeno están unidos por puentes de hidrógeno.
- b) En el compuesto **2** existen interacciones intermoleculares por puente de hidrógeno entre los cationes $\{\text{C}_5\text{H}_3\text{NH}(\text{CH}_2\text{OH})_2\}^+$ que forman arreglos diméricos centrosimétricos.
- c) En el compuesto **3** se observó un arreglo dimérico de dos unidades $[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{O})(\text{CH}_2\text{S})]$ relacionadas por un pseudo eje de orden 2 perpendicular a un anillo inorgánico alternado de cuatro miembros Sn_2O_2 y que pasa por su centro, en donde los anillos piridínicos mostraron interacciones de tipo pi.