



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

FACULTAD DE QUÍMICA

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE  
COMPLEJOS DE DIORGANOESTAÑO (IV)  
DERIVADOS DE LIGANTES PIRIDÍNICOS Y  
CARBOXILATOS.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**QUÍMICO**

PRESENTA:

ALEJANDRO RAMÍREZ JIMÉNEZ.



MÉXICO, D. F.

2007



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**Jurado asignado:**

Presidente            Dra. Martha Eva De Los Ángeles Rodríguez Pérez.

Vocal                Dr. Gustavo Alberto García De La Mora.

Secretario           Dra. Elizabeth Gómez Pérez.

1er Suplente        Dr. José Federico Del Río Portilla.

2º Suplente         Dr. Blas Pérez Flores.

El presente trabajo se desarrollo en el laboratorio 5 departamento de química inorgánica del Instituto de Química de la UNAM con una beca otorgada por el proyecto PAPIIT IN217506.

Asesora: Dra. Elizabeth Gómez Pérez. \_\_\_\_\_

Sustentante: Alejandro Ramírez Jiménez \_\_\_\_\_

## Agradecimientos:

A Dios por darme el regalo de la vida.

A la UNAM por permitirme ser parte de esta gran institución.

A la Facultad de Química por todo lo aprendido en sus instalaciones.

A la Dra. Elizabeth Gómez Pérez por todo lo que de ella he aprendido en este tiempo y por ser una gran persona que sin conocerme me dio toda su confianza y apoyo,

Al Dr. Juan Manuel Fernández que siempre estuvo dispuesto a dar un consejo y además por la confianza que me brindo.

A mis compañeros de laboratorio que también están dentro de mis amigos, Cristina, Janeth, Arturo, Armando y José,

Al Instituto de Química donde se me dieron las facilidades para la realización de este trabajo. Al personal que en el labora sobre todo a los técnicos del laboratorio de difracción de rayos X, Simón Hernández y del laboratorio de espectrometría de masas...

A DGAPA por la beca otorgada.

A todos mis amigos y amigas en general, evito dar nombres para que nadie se me escape. Ellos saben quienes son. SAM

A mi familia por sus consejos y apoyo.

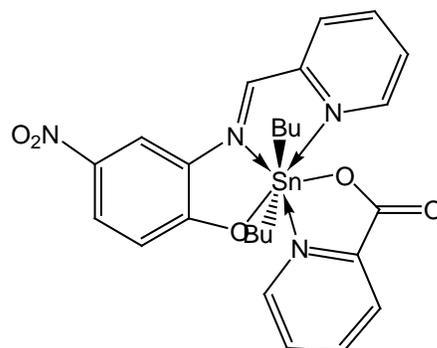
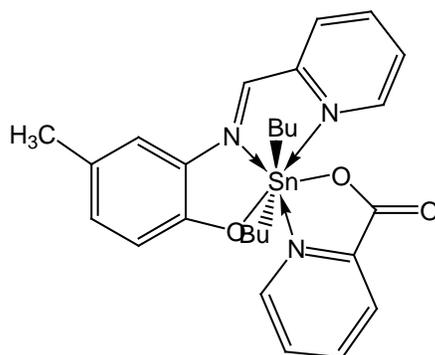
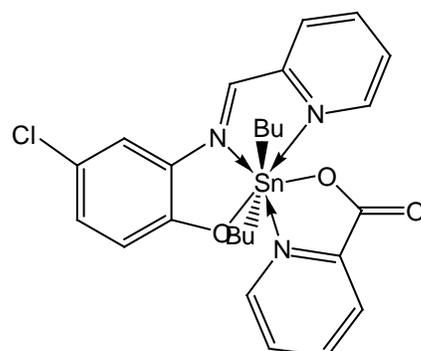
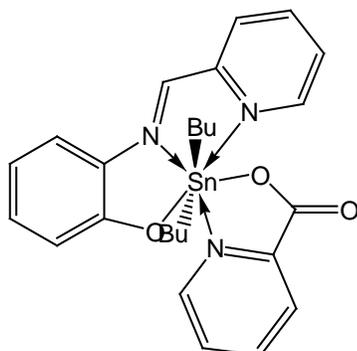
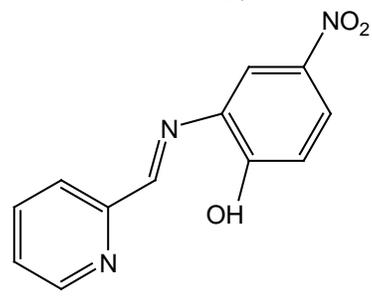
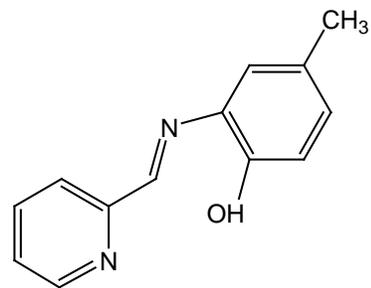
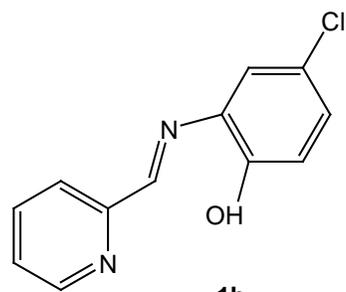
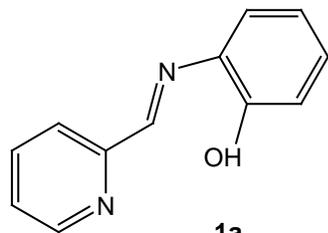
A todos los profesores que de ellos tome cosas buenas y malas.

Pero sobre todo a una mujer que sin su apoyo las cosas serían muy diferentes, una mujer que siempre me ha dado su cariño y comprensión. Mi madre ELVIA JIMÉNEZ HUERTA.

# Índice.

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Antecedentes</b>	
-Bases de Schiff.	<b>3</b>
-Métodos generales de síntesis de complejos metálicos con bases de Schiff	<b>4</b>
-Complejos de estaño con carboxilatos	<b>6</b>
-Complejos de estaño que contienen piridinas y carboxilatos en su estructura	<b>8</b>
<b>3. Objetivos y metas.</b>	<b>18</b>
<b>4. Análisis de resultados y discusión</b>	
-Síntesis y caracterización de las bases de Schiff	<b>20</b>
-Complejos heptacoordinados de estaño (IV)	<b>30</b>
<b>5. Conclusiones</b>	<b>52</b>
<b>6. Parte experimental</b>	<b>54</b>
<b>7. Referencias</b>	<b>62</b>

## Índice de compuestos



## 1. Introducción.

El estaño es un elemento del grupo 14 en la tabla periódica, está presente en la corteza terrestre principalmente en el mineral casiterita ( $\text{SnO}_2$ ) el cual contiene hasta 87% de estaño, como metal es blando, de color blanco plateado, al igual que los metales de transición puede formar compuestos de coordinación coloridos con bases de Lewis. Aproximadamente el 80 por ciento de su producción se utiliza para la fabricación de productos metálicos, aunque en los últimos años los organoestananos han tomado gran importancia en la investigación química. El uso de estos compuestos en la industria se ha incrementado notablemente ya que la producción mundial paso de 5000 toneladas en 1965 a unas 50,000 toneladas por año en la década de los 90s.<sup>1</sup> El estaño es uno de los elementos representativos más estudiados y se les han encontrado diversas aplicaciones a muchos de sus compuestos; entre otros; estabilizadores de polímeros como el poli cloruro de vinilo (PVC);<sup>2</sup> en síntesis orgánica, como catalizadores;<sup>3-4</sup> en reacciones de transesterificación;<sup>5,6</sup> en polimerización y copolimerización de alquenos;<sup>7</sup> en recubrimientos de envases de acero para conservar alimentos; en la conservación de la madera; en pastas dentales; en aleaciones para soldar; en desinfectantes para pisos de hospitales y en la industria de vidrio y cerámica. Desde el punto de vista biológico se conoce su potencial actividad cardiovascular,<sup>8</sup> fungicida,<sup>9</sup> bactericida,<sup>10,11</sup> antiviral, antiinflamatoria,<sup>12</sup> citotóxica y antitumoral.<sup>13,14</sup>

Con respecto a las propiedades antitumorales de los organoestannanos, se sabe que los grupos unidos al metal son los que determinan su citotoxicidad y que los di-n-butilestannanos son los que presentan una mayor potencia,<sup>15</sup> dentro de estos se han sintetizado diferentes complejos derivados de ácidos carboxílicos algunos de los cuales muestran mayor actividad que el cisplatino hacia ciertas líneas celulares.<sup>16</sup>

La presencia de elementos electronegativos sobre el estaño, hacen que este sea susceptible a formar compuestos de coordinación con bases de Lewis, por esta razón el estaño puede formar complejos con diversas geometrías. Una de las formas más comunes es la tetraédrica con hibridación  $sp^3$ , pero con más grupos electronegativos las formas más comúnmente observadas son la bipirámide trigonal con hibridación  $sp^3d$  y la octaédrica con hibridación  $sp^3d^2$ .<sup>17</sup> Los compuestos con número de coordinación siete han sido de los menos estudiados, la geometría que adoptan estos compuestos es de bipirámide pentagonal, con hibridación  $sp^3d^3$ . La presente tesis tiene como objetivo contribuir al conocimiento de los aspectos estructurales de este tipo de especies.

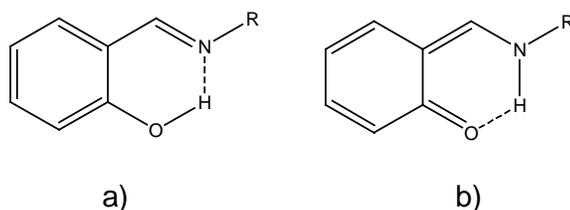
## 2. Antecedentes.

### Bases de Schiff.

Las bases de Schiff contienen un grupo imino ( $R-C=N-$ ), se preparan usualmente por la condensación de una amina primaria con un grupo carbonilo, estas fueron nombradas así en honor a Hugo Schiff, quien describió la síntesis por primera vez en 1864. La reacción para preparar una base de Schiff es reversible, procede a través de un intermediario carbinolamino, y es necesario remover el agua formada, esto se logra por destilación azeotrópica, generalmente se usa benceno. Esta reacción puede llevarse a cabo por catálisis ácida, pero no se requiere cuando la amina es alifática. Schiff también desarrolló una técnica para preparar complejos metal-imina haciendo reaccionar un compuesto metal-salicilaldehído con una amina primaria. Estas técnicas han sido muy utilizadas ya que son rutas de síntesis eficientes para la formación de ligantes macrocíclicos y complejos metálicos.<sup>18</sup>

Se sabe que las bases de Schiff con anillos aromáticos que contienen un grupo hidroxilo en la posición orto presentan una fuerte interacción  $-O-H\cdots N$ , en donde el protón puede ser transferido al nitrógeno de la imina, dando una forma tautomérica. Un ejemplo de esto fue descrito en 2001 por J. M. Fernández y colaboradores quienes describieron la síntesis de varias bases de Schiff resultantes de la condensación de aminas primarias y aldehídos aromáticos con sustituyentes hidroxilo en la posición dos,<sup>19</sup> las reacciones se llevaron a cabo en

etanol a reflujo. En su trabajo *J. M. Fernández* encontró que estos compuestos muestran un tautomerismo ceto enol resultado de fenómenos de termocromismo y fotocromismo en estado sólido los cuales están asociados con la transferencia de un protón,<sup>20</sup> De siete estructuras cristalinas obtenidas, se encontró que cinco de ellos tienen estructuras que corresponden a el tautómero fenol imina, (Fig. 2.1a) esto de acuerdo a las distancias y ángulos de enlace observados para dichas moléculas, en contraste dos compuestos presentan isomería ceto amina, (Fig. 1b). Es importante hacer notar que la forma ceto amina sólo ha sido observada en no más de 6% de las estructuras en estado sólido.<sup>21</sup>

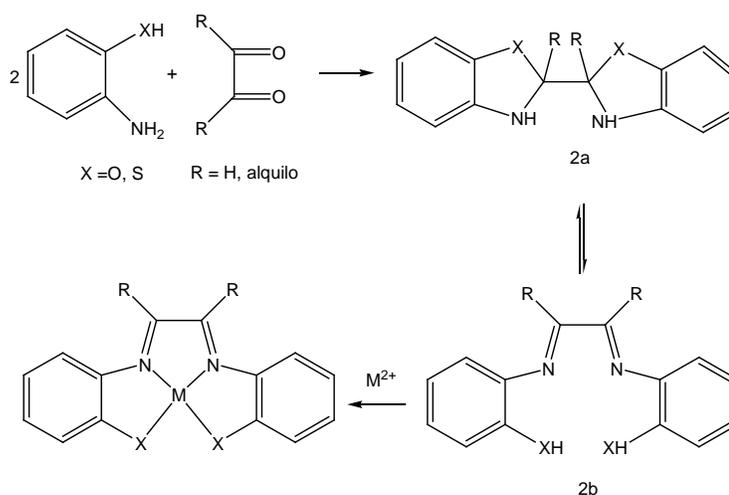


**Figura 2.1.** Tautomerismo en bases de Schiff derivadas de aldehídos aromáticos con hidroxilo en la posición dos.

### Métodos generales de síntesis de complejos metálicos con bases de Schiff.

Los complejos metálicos con bases de Schiff continúan siendo de los más importantes modelos estereoquímicos estudiados en la química de coordinación,<sup>22</sup> esto debido a su fácil preparación, a la diversidad estructural que presentan así como las diversas aplicaciones que se les han encontrado, sobre todo por su actividad como biocidas y antitumorales.<sup>23,24</sup> A continuación se describen algunos de los métodos de síntesis más utilizados.

- 1) El método más usado para la preparación de complejos metálicos consiste en la preparación y aislamiento de la base libre seguida de la complejación con un ión metálico.
- 2) En la síntesis *"in situ"*, la formación de la base ocurre en presencia del ión metálico formando el correspondiente complejo. En este caso el ión metálico induce tanto la formación de la base de Schiff como su complejo metálico, de este modo la base coordinada es resistente a la hidrólisis incluso en disoluciones a pH bajo, además, la estabilidad termodinámica de este tipo de complejos es alta.
- 3) Desplazamiento del equilibrio inducido por el ión metálico: Generalmente cuando se tienen 2-hidroxi o 2-tiolaminas y se hacen reaccionar con aldehídos o cetonas además de la base de Schiff (figura 2.2b) se obtiene un heterociclo (figura 2.2a). en disolución se encuentran en equilibrio. Sin embargo, la adición de un ión metálico a la disolución resulta en el aislamiento con altos rendimientos del complejo metálico colorido de la correspondiente forma aniónica de la base.<sup>25</sup>

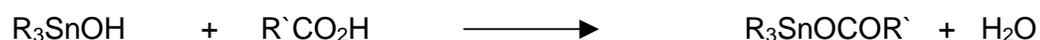


**Figura 2.2.** Equilibrio tautomérico entre un azol (2a) y la base de Schiff (2b) cuando reaccionan 2-hidroxiaminas o 2-tiolaminas con aldehídos o cetonas.

## Complejos de estaño con carboxilatos

La formación de compuestos organoestaño con bases de Schiff, es de gran interés para varios grupos de investigadores que se han dedicado al estudio de sus propiedades estructurales y su actividad biológica. Con el propósito de incrementar dicha actividad se han introducido átomos de azufre, nitrógeno, oxígeno y flúor.<sup>26</sup> Sin embargo, una de las áreas más estudiadas es la de los complejos de estaño que contienen carboxilatos, por lo que en este trabajo se describe de manera general aspectos estructurales y las propiedades físicas de algunos derivados de estaño que contienen carboxilatos en su estructura.

Los dos métodos más comunes para la síntesis de estos carboxilatos utilizan el correspondiente óxido, hidróxido o cloruro de estaño como se muestra a continuación.

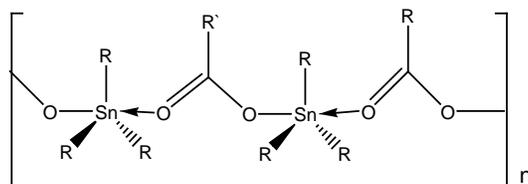


Los cloruros de organoestaño pueden ser convertidos a ésteres por calentamiento con un carboxilato metálico en el disolvente adecuado, normalmente acetona o tetracloruro de carbono. Por ejemplo, el cloruro de trimetilestaño reacciona con ácidos carboxílicos a elevadas temperaturas produciendo el carboxilato de diorganocloroestaño.



*Propiedades físicas y estructura de carboxilatos de estaño.*

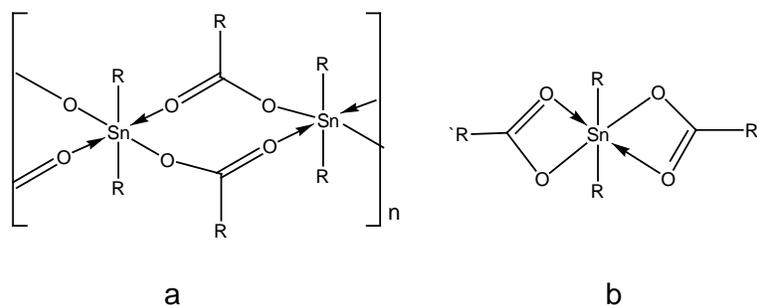
Los ésteres de triorganoestaño generalmente son poco solubles en disolventes orgánicos, esto es debido a que al asociarse forman estructuras poliméricas. Aunque la presencia de grupos voluminosos pueden impedir la asociación dando como resultado especies discretas.



**Figura 2.3.** Estructura polimérica de ésteres de triorganoestaño.

.La dilución en disolventes orgánicos generalmente produce especies oligoméricas y finalmente monoméricas con geometría tetraédrica.

También se cree que algunos dicarboxilatos de dialquilestaño, en estado líquido o sólido pueden adoptar estructuras poliméricas enlazándose intermolecularmente a través del oxígeno del grupo carbonilo resultando una geometría octaédrica alrededor del átomo de estaño (figura 2.4a). Sin embargo, en disolución estos compuestos pueden ser monoméricos y probablemente poseen una geometría octaédrica (figura 2.4b), esto debido a una quelatación intramolecular con el grupo carbonilo. Se creó que carboxilatos de dialquilocloestananos tienen un comportamiento similar.

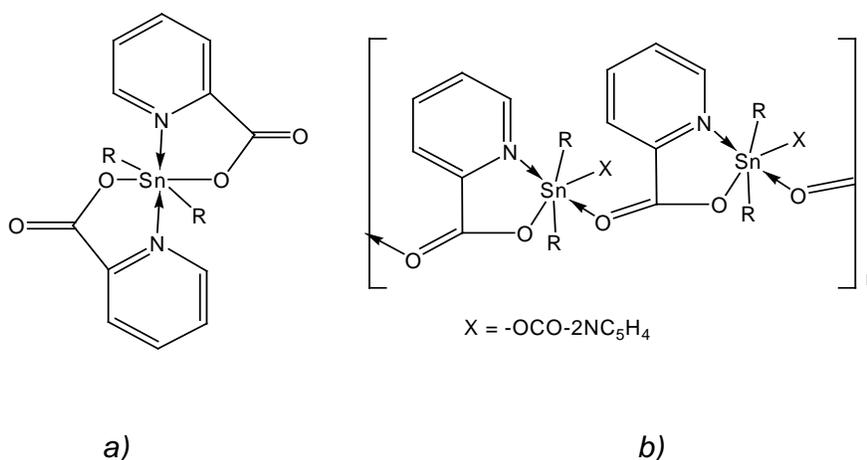


**Figura 2.4.** Estructura poliméricas (a) y monoméricas (b) de carboxilatos de dialquilestaño.

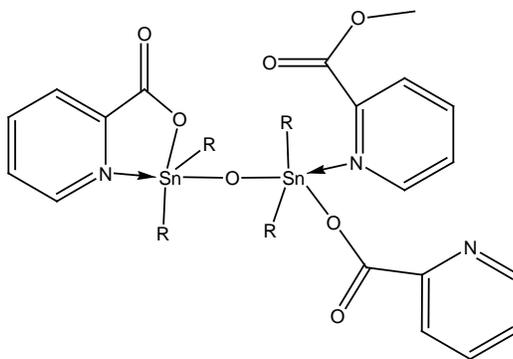
### Complejos de estaño que contienen piridincarboxilatos en su estructura.

Además de las iminas, se han sintetizado y caracterizado una gran cantidad de complejos con ligantes nitrogenados,<sup>27</sup> dentro de estos, los que contienen piridinas, son gran interés debido a que son excelentes agentes acomplexantes. Dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes que se

encuentren sobre la piridina, así como de las relaciones estequiométricas utilizadas pueden obtenerse complejos con diferentes características estructurales. Un ejemplo de esto fue descrito por G. K. Sandhu y N. S. Boparoy en 1991, quienes sintetizaron dos tipos de compuestos de diorganoestaño (IV) derivados del ácido-2-piridincarboxílico.<sup>28</sup> Cuando la relación del ligante metal fue 2:1 obtuvieron complejos del tipo  $R_2Sn(Pic)_2$  con una estructura *trans*-octaédrica (figura 2.5), mientras que si la relación es 1:1 se obtienen complejos del tipo  $[R_2Sn(Pic)]_2O$  que presentan una geometría de *trans*-bipirámide trigonal (figura 2.6). Para la síntesis utilizaron  $R_2SnO$  ( $R = n\text{-Bu}, n\text{-Oc}, \text{Me}, \text{bencilo}$ ) encontrando que cuando los sustituyentes son *n*-butilo y *n*-octilo los complejos que se forman son especies monoméricas, mientras si son metilos o bencilos las especies polimerizan. En todos estos complejos se tiene un carboxilato monodentado aunque puede existir una interacción débil del tipo  $C=O \rightarrow Sn$  que hace que estas especies sean poco solubles. También se observó que el nitrógeno del anillo piridínico forma un enlace de coordinación con el estaño.

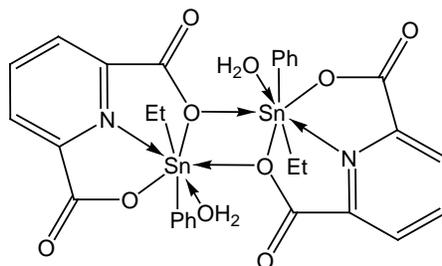


**Figura 2.5.** Estructuras propuestas de los complejos del tipo  $[R_2Sn(Pic)]_2$   
 a) monómero  $R = n\text{-Bu}, n\text{-Oc}$ , b) polímero  $R = \text{Me}, \text{bencilo}$ .



**Figura 2.6.** Estructuras propuestas de los complejos del tipo  $[R_2Sn(Pic)]_2O$ ; monómero  $R = n-Bu, n-Oc$ , polímero  $R = Me, Bz$ .

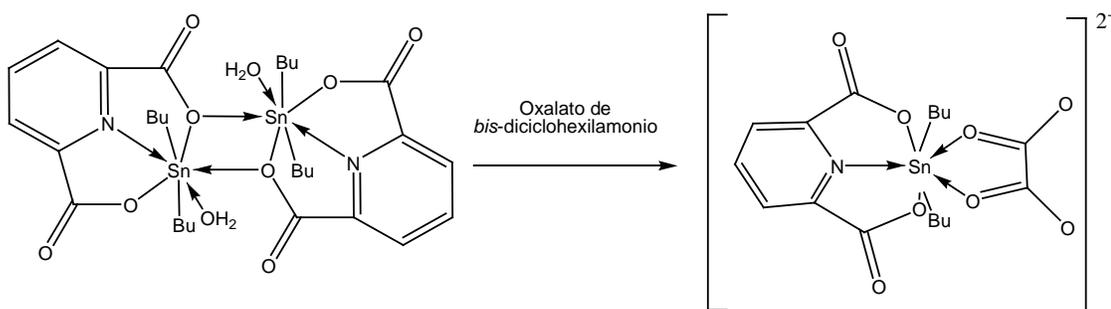
En 1993 M. Gielen y colaboradores analizaron la estructura cristalina del compuesto  $\{EtPhSn[(O_2C)_2C_5H_3N](H_2O)\}_2$ , el cual es un complejo dimérico donde los dos átomos del estaño tienen número de coordinación siete con una geometría de bipirámide pentagonal distorsionada (figura 2.7). Las posiciones ecuatoriales de la bipirámide pentagonal están ocupadas por los átomos de oxígeno del ligante, el nitrógeno de la piridina y por una molécula de agua, mientras que, las posiciones axiales son ocupadas por los grupos etilo y fenilo. La formación de la especie dinuclear se debe a la formación de dos enlaces de coordinación intermoleculares por uno de los oxígenos del carboxilato con el átomo de estaño.<sup>29</sup>



**Figura 2.7.** Estructura molecular del compuesto descrito por M. Gielen en 1993.

Un aspecto importante de resaltar es que en este tipo de compuestos cuando los dos sustituyentes que se encuentran unidos al átomo de estaño son fenilos el compuesto polimeriza, en cambio si los grupos orgánicos unidos al estaño son Me o n-Bu forman dímeros.

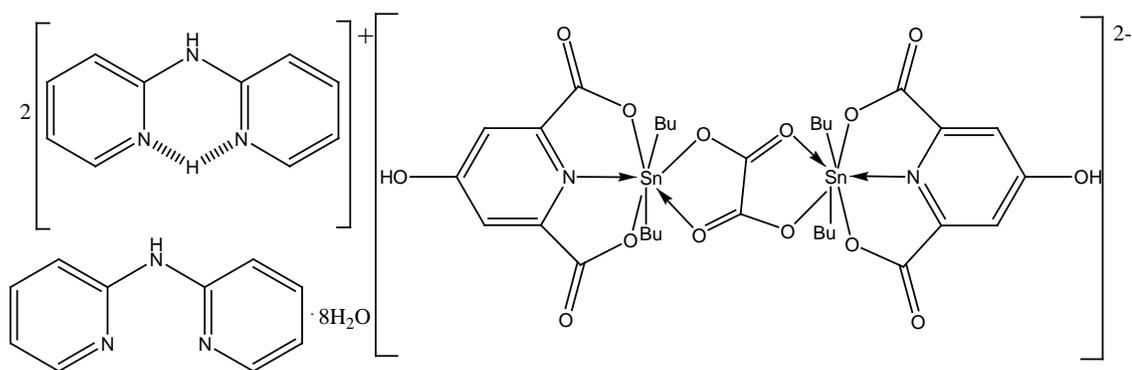
En 1999 Seik Weng Ng sintetizó un complejo iónico de estaño heptacoordinado (figura 2.8),<sup>30</sup> para lo cual hizo reaccionar una mezcla en relación molar 1:1 de ácido 2,6-piridindicarboxílico y óxido de dibutilestaño utilizando etanol como disolvente. El producto que obtuvo fue un complejo dimérico que contenía una molécula de agua coordinada al centro metálico. Para eliminar la molécula de agua coordinada al estaño adicionó una cantidad equimolar de oxalato de bis-diciclohexilamonio, calentando la mezcla hasta que se disolvieron los reactivos.



**Figura 2.8.** Formación del complejo monomérico por eliminación de agua.

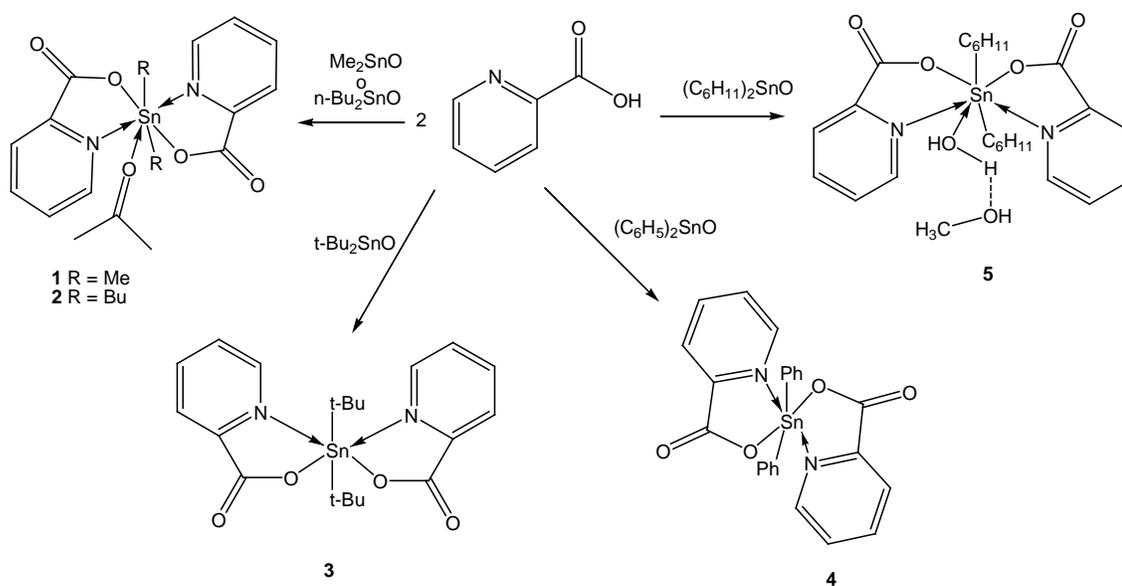
El producto que obtuvo fue un complejo monomérico de estaño que presenta una geometría de *trans*-bipirámide pentagonal distorsionada con los butilos ocupando las posiciones axiales. El desplazamiento químico en RMN de  $^{119}\text{Sn}$  en estado sólido es de  $-486$  ppm, el cual está dentro del intervalo característico de complejos de estaño con número de coordinación siete.

Un año más tarde obtuvieron dos dímeros, al hacer reaccionar 2,6-piridindicarboxilato de 2,2'-dipiridilamonio con óxido de dibutilestaño en etanol se observa la formación de un complejo dimérico similar al de la figura 2.7, sin embargo, al hacer reaccionar *in situ*, 4-hidroxi-2,6-piridindicarboxilato de estaño con oxalato de 2,2'-iminodipiridinio en etanol, se obtuvo un complejo dimérico (figura 2.9) el cual se une a través del oxalato. Al igual que en el compuesto anterior la geometría alrededor del átomo de estaño es una *trans*-bipirámide pentagonal distorsionada con los butilos en las posiciones axiales.<sup>31</sup>



**Figura 2.9.** Complejo obtenido por Seik Weng en 2000.

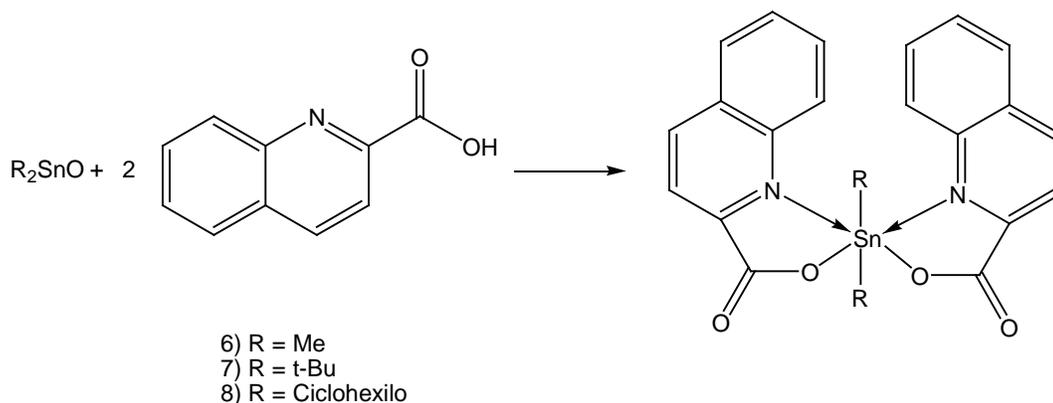
Además de la estequiometría otro factor importante que afecta la estructura de este tipo de complejos, es la naturaleza de los sustituyentes. Por ejemplo en el año de 2003 D. Dakternieks y A. Duthie describieron como el impedimento estérico tanto en el ligante como en los diorganoestanoos afecta la estructura molecular y la asociación supramolecular en carboxilatos de diorganoestaño. Para ello hicieron las reacciones en relaciones estequiométricas 2:1 entre los carboxilatos y los óxidos de diorganoestaño respectivos.<sup>32</sup>



**Figura 2.10.** Esquema de las reacciones efectuadas entre el ácido-2-piridinocarboxílico con  $R_2SnO$  en relación estequiométrica 2:1.

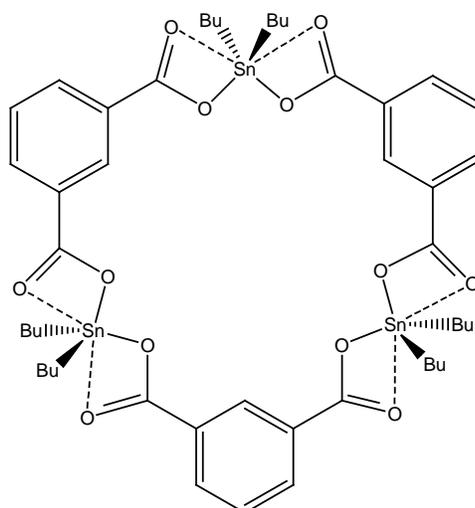
Para el complejo **1** (figura 2.10), se encontró que se forma una estructura supramolecular en donde el átomo de estaño es heptacoordinado con una geometría de bipirámide pentagonal distorsionada, en donde los grupos metilo ocupando las posiciones axiales. El plano pentagonal está formado por dos nitrógenos de los anillos piridínicos, dos oxígenos de los carboxilatos y la otra posición es ocupada por el oxígeno de un grupo carbonilo formando un enlace de coordinación intermolecular. En el complejo **2** se forma una estructura similar, sin embargo, el complejo **3** adopta una estructura muy diferente ya que forma una estructura mononuclear de número de coordinación seis y una geometría de bipirámide trapezoidal. Para el complejo **4** la estructura también es monomérica con una geometría octaédrica distorsionada, en ese caso los oxígenos adoptan la posición *trans*. La estructura molecular del complejo **5** muestra una geometría de bipirámide pentagonal distorsionada con el arreglo de los ligantes similar al complejo **3**, pero con una quinta posición en el plano pentagonal ocupada por una molécula de agua la cual interacciona con una molécula de metanol y éste a su vez con el oxígeno de un grupo carbonilo formándose un anillo de diez miembros uniendo así cada fragmento de organoestaño.

Una geometría de bipirámide trapezoidal también fue encontrada en los complejos **6**, **7** y **8** (figura 2.11).



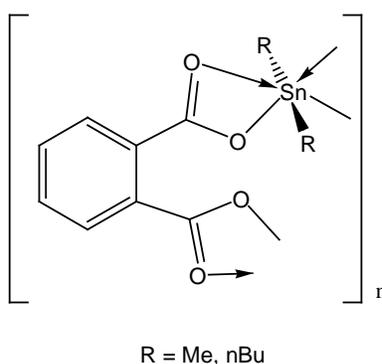
**Figura 2.11.** Estructura de bipirámide trapezoidal encontrada para los complejos **6**, **7** y **8** por D. Dakternieks y A. Duthie

También en el año 2003, R. García y un grupo de colaboradores publicaron un estudio del comportamiento en estado sólido y en disolución de complejos de dibutil y dimetilestano derivados del ácido ftálico e isoftálico.<sup>33</sup> Para el complejo derivado dibutilestano con isoftalato, la espectrometría de masas (FAB+) sugiere la formación de especies cíclicas di, tri y tertanucleares en disolución, sin embargo, en estado sólido sólo se obtuvo un complejo tricíclico el cual forma un macrociclo de 24 miembros que es plano y con los butilos casi perpendiculares (figura. 2.12).



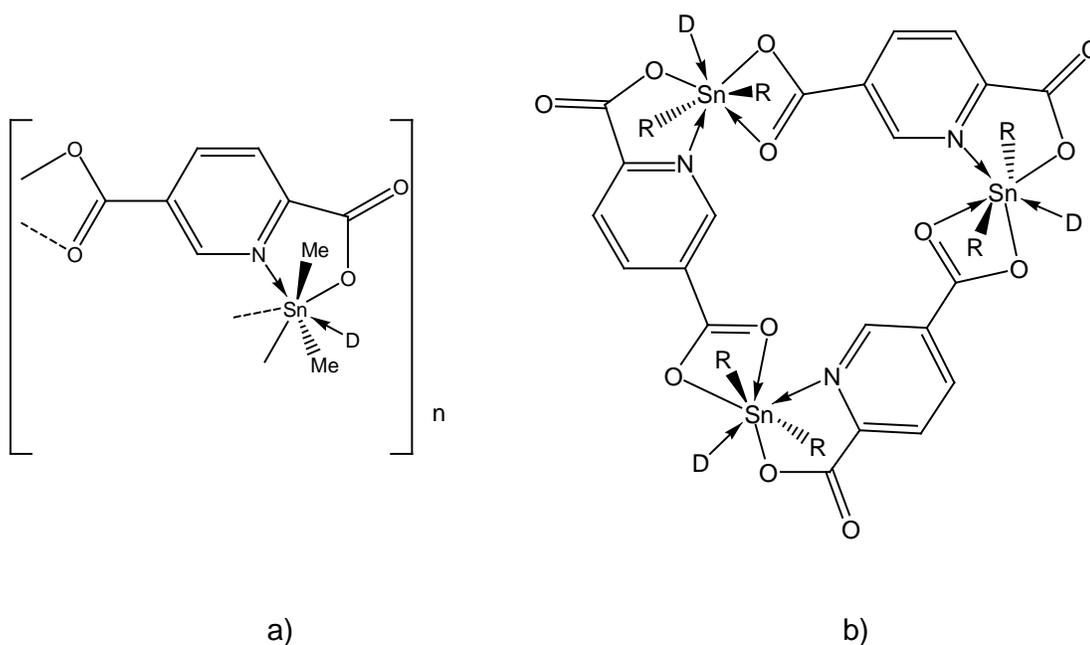
**Figura 2.12.** Estructura molecular del complejo tricíclico de dibutilestaño derivado del ácido isoftálico..

Para los complejos derivados del ácido ftálico de acuerdo con los datos obtenidos por RMN en disolución, se sugirió la formación de estructuras oligoméricas en donde puede existir un equilibrio de intercambio disolvente ligante o incluso cambiar el número de coordinación al bajar la temperatura. La estructura de rayos X de estos complejos muestra que en ambos se tienen estructuras poliméricas en las cuales el estaño es hexacoordinado y tiene una geometría de bipirámide trapezoidal (figura 2.13), el plano lo forman los cuatro oxígenos de los dos carboxilatos de los cuales, dos están unidos covalentemente y dos forman enlaces de coordinación.



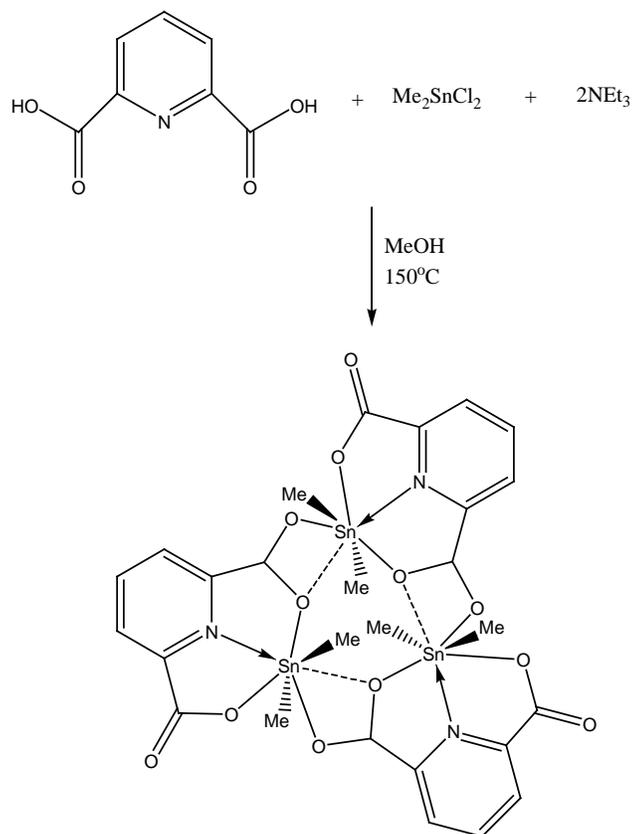
**Figura 2.13.** Estructura de un fragmento de los polímeros formados en estado sólido.

En un trabajo posterior, R. García y H. Hopfl publicaron un estudio de las estructuras de complejos derivados de óxidos de dibutil, dimetil, difenilestaño y del ácido 2,5-piridindicarboxílico.<sup>34</sup> Se encontró que el arreglo supramolecular de estos complejos tiene una dependencia directa con el volumen de los sustituyentes orgánicos así como del disolvente que se coordina al metal. En las seis estructuras cristalinas obtenidas se observó que el estaño es heptacoordinado con geometría de bipirámide pentagonal con los sustituyentes orgánicos ocupando las posiciones axiales, esta geometría se debe a la coordinación de moléculas del disolvente como DMSO, H<sub>2</sub>O o a interacciones intermoleculares C=O→Sn entre moléculas vecinas, sin embargo, cuando los grupos orgánicos son metilos se obtiene una estructura polimérica en forma de zigzag (figura 2.13a), pero con butilos o fenilos obtuvieron complejos ciclooligoméricos (figura 2.13b).



**Figura 2.13.** Estructura molecular de los complejos  $D = \text{disolvente}$ . a) formación de estructuras poliméricas en zigzag. b) estructura ciclooligomérica  $R = n\text{Bu}, \text{Ph}$ .

Otro factor que interviene en las características estructurales de este tipo de compuestos es la temperatura. En el año de 2005 Chunli Ma y colaboradores publicaron la síntesis y la estructura cristalina de derivados de dimetilestano preparados por reacción con ácido-2,6-piridindicarboxílico y utilizando metanol como disolvente,<sup>35</sup> en su trabajo describen la obtención de dos diferentes complejos, los cuales se obtuvieron a diferentes temperaturas, a 25°C se aisló un dímero como el de la figura 2.7. Sin embargo, a 150°C obtuvieron una especie que consiste de tres fragmentos de Me<sub>2</sub>Sn unidos por los carboxilatos de piridina que sirven como puentes formando así un ciclo trinuclear (figura 2.14). La estructura obtenida por difracción de rayos X muestra que la molécula es plana y los metilos se encuentran arriba y abajo de este plano.



**Figura 2.14.** Estructura ciclotrimérica formada cuando la reacción se hizo a  $150^\circ\text{C}$

---

---

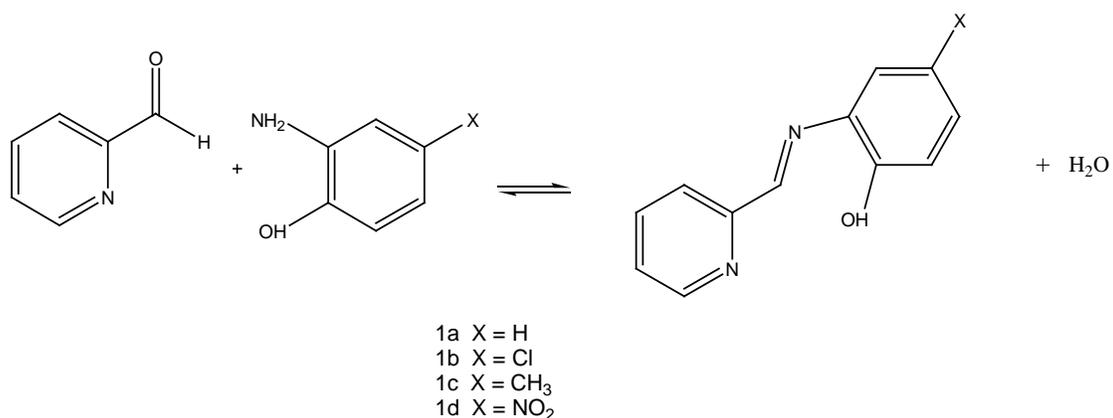
### 3. Objetivos y metas.

1. Sintetizar cuatro bases de Schiff derivadas de piridinas mediante la reacción de 2-amino-4-X-fenol y 2-piridincarboxaldehído donde X = H, Cl, CH<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub>.
2. Caracterizar los compuestos mediante RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y experimentos en 2D, espectrometría de masas y espectrofotometría infraroja.
3. Preparar complejos heptacoordinados de estaño por reacción de las bases de Schiff antes mencionadas y carboxilatos.
4. Caracterizar los complejos por diferentes técnicas espectroscópicas como RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>119</sup>Sn, HETCOR, COSY, DEPT, FLOCK, espectrometría de masas, IR.
5. En caso de obtener cristales para su estudio por difracción de rayos-X se llevará a cabo un análisis comparativo de las especies en estado sólido y en disolución.

## 4. Análisis de resultados y discusión

### Síntesis y caracterización de las bases de Schiff.

La reacción de formación de bases de Schiff ha sido descrita como una reacción reversible entre una amina primaria y un grupo carbonilo,<sup>18</sup> la reacción generalmente se lleva a cabo en benceno o etanol. Para favorecer el equilibrio hacia la formación de la base es necesario eliminar el agua que se forma, esto se logra destilando azeotrópicamente con el disolvente, en nuestro caso se utilizó una trampa de *Dean Stark*. Los compuestos **1a-1d** se obtuvieron por reacción de 2-piridincarboxaldehído y 2-amino-4-X-fenol, X= H, Cl, CH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> en relación estequiométrica 1:1. Cabe mencionar que en la literatura no se han publicado la síntesis y caracterización de estos compuestos por lo que a continuación se describen.



**Figura 4.1.** Reacción para la síntesis de las bases de Schiff.

El compuesto **1a** se preparó en etanol a reflujo durante 4 horas, se eliminó 2/3 de disolvente por destilación y posteriormente se llevo a sequedad en un rotavapor, al enfriar se obtuvo un sólido amarillo.

Para la síntesis del compuesto **1b** se utilizó tolueno como disolvente, la reacción se calentó a reflujo por 20 horas, para obtener el producto se eliminó el disolvente por destilación a presión reducida obteniéndose un sólido café.

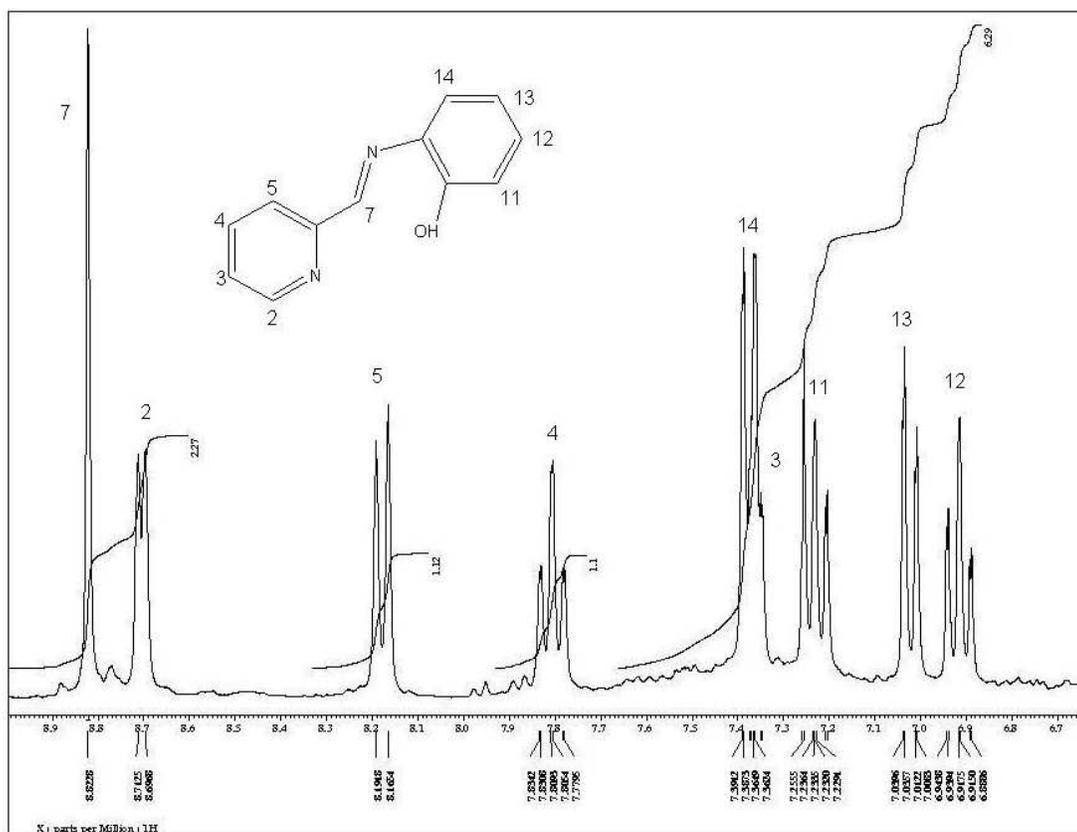
Para la síntesis del compuesto **1c** el procedimiento fue similar al anterior sólo cambio el tiempo del reflujo, en este caso fueron ocho horas y se obtuvo un sólido amarillo.

El compuesto **1d** se preparó en tolueno a reflujo por 4 horas, se obtuvo un precipitado amarillo el cual se separo por filtración al vacío, el polvo obtenido tiene un punto de fusión de 204-207°C. No se realizó su caracterización por RMN debido a su baja solubilidad en los disolventes deuterados más comunes.

A continuación se analizan de forma detallada los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  para el compuesto **1a**, al cual se le asignó la numeración indicada en las figuras para diferenciar los protones y carbonos. En los espectros aparecen las señales características de la piridina monosustituida en la posición dos, las correspondientes al anillo del fenol y la del protón imínico, lo anterior basándose en la multiplicidad y en las constantes de acoplamiento.<sup>36</sup> La presencia de estas nuevas señales, así como la desaparición de la señales del aldehído en 10.1 ppm y de la amina proporcionan una evidencia de la formación de las iminas.

RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **1a**.

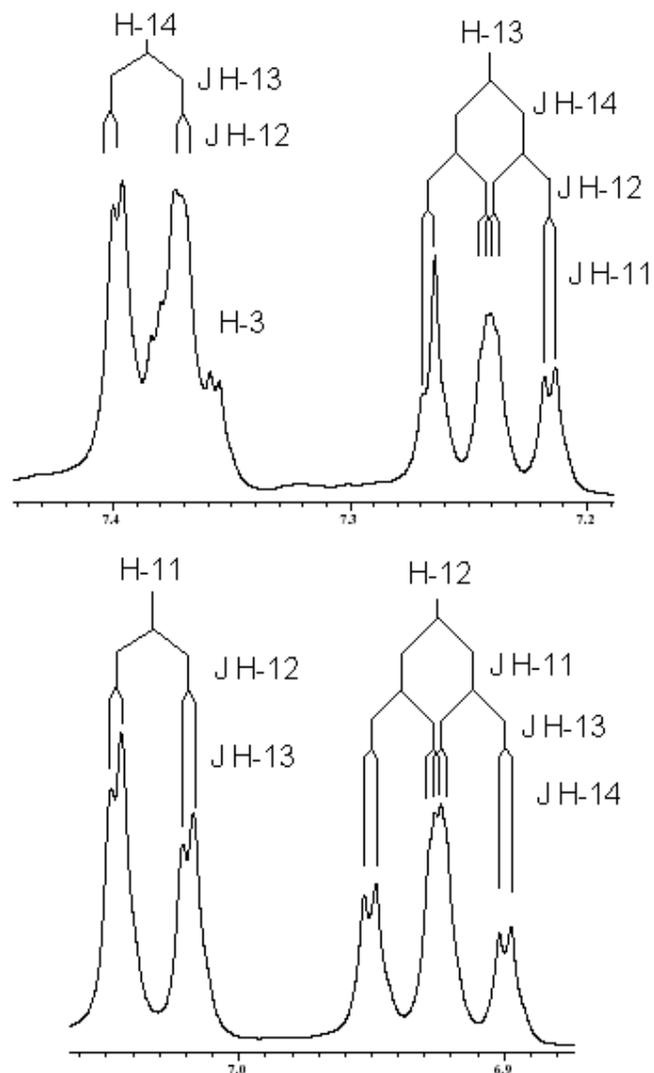
Para el compuesto **1a**, las señales en la región aromática integran para los diez protones del compuesto, cinco pertenecen al anillo fenólico y cuatro al anillo de piridina, el singulete que aparece en 8.79 ppm corresponde a H-7 evidenciando la formación de la imina.



**Figura 4.2.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **1a**.

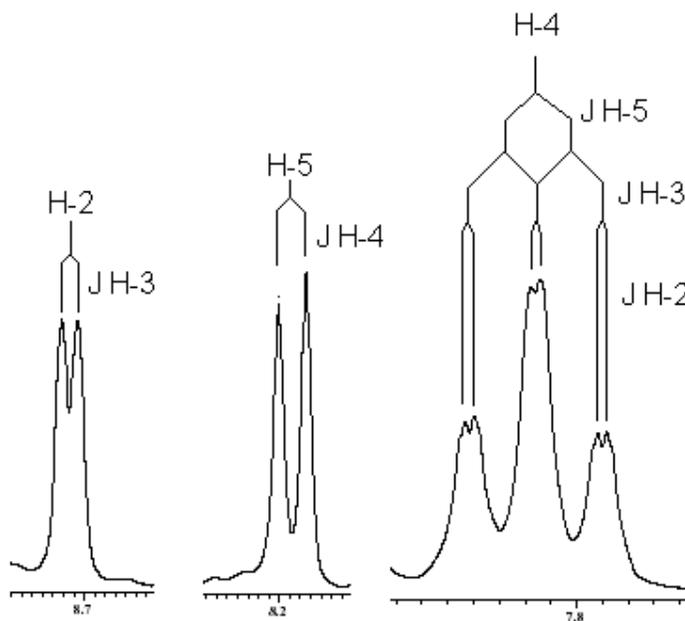
La región correspondiente al anillo de fenol se muestra en la figura 4.3. Los protones H-11 y H-14 aparecen como señales dobles de dobles en 7.02 y 7.38 ppm, esta multiplicidad se debe al acoplamiento con los hidrógenos *orto* ( $J = 8.22$ ,

8.00 Hz) y *meta* ( $J = 1.17$  Hz) mientras que H-12 y H-13 aparecen como dobles de dobles en 7.24 y 6.92 ppm, estos sistemas se deben a los acoplamientos con dos hidrógenos vecinos *orto* no equivalentes ( $J = 8.22, 7.93$  Hz) y uno *meta* ( $J = 1.32$  Hz).



**Figura 4.3.** Multiplicidad de los protones pertenecientes al anillo del fenol.

La multiplicidad de las señales de los hidrógenos del anillo piridínico se muestran en la figura 4.4. A la izquierda se muestra un doblete en 8.71 ppm perteneciente a H-2, esta multiplicidad se debe a los acoplamientos con H-3 ( $J = 4.77$ , Hz), el valor es característico para sistemas aromáticos que contienen heteroátomos, H-5 aparece como un doblete en 8.19 ppm, ( $J = 7.93$  Hz). A la derecha esta representada la multiplicidad de H-4 que aparece en 7.82 ppm como un doble de doble de dobles debido a los acoplamientos con dos hidrógenos *orto* no equivalentes (H-5 y H-3) y uno *meta* (H-2). La señal de H-3 se muestra traslapada con H-14.



**Figura 4.4.** Multiplicidad del anillo piridínico.

RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto **1a**.

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (figura 4.5), aparecen las doce señales esperadas para este compuesto, todas ellas en la región de los carbonos aromáticos, de estas, ocho corresponden a los C-H de los anillos tanto de piridina como del fenol, una al carbono imínico en 157.3 ppm y las tres señales pequeñas correspondientes a los carbonos *ipso* del compuesto, C-6 (**C-CH=N**) en 154.6 ppm, C-9 (**C-N=CH**) en 134.7 ppm y C-10 (**C-OH**) en 152.9 ppm.

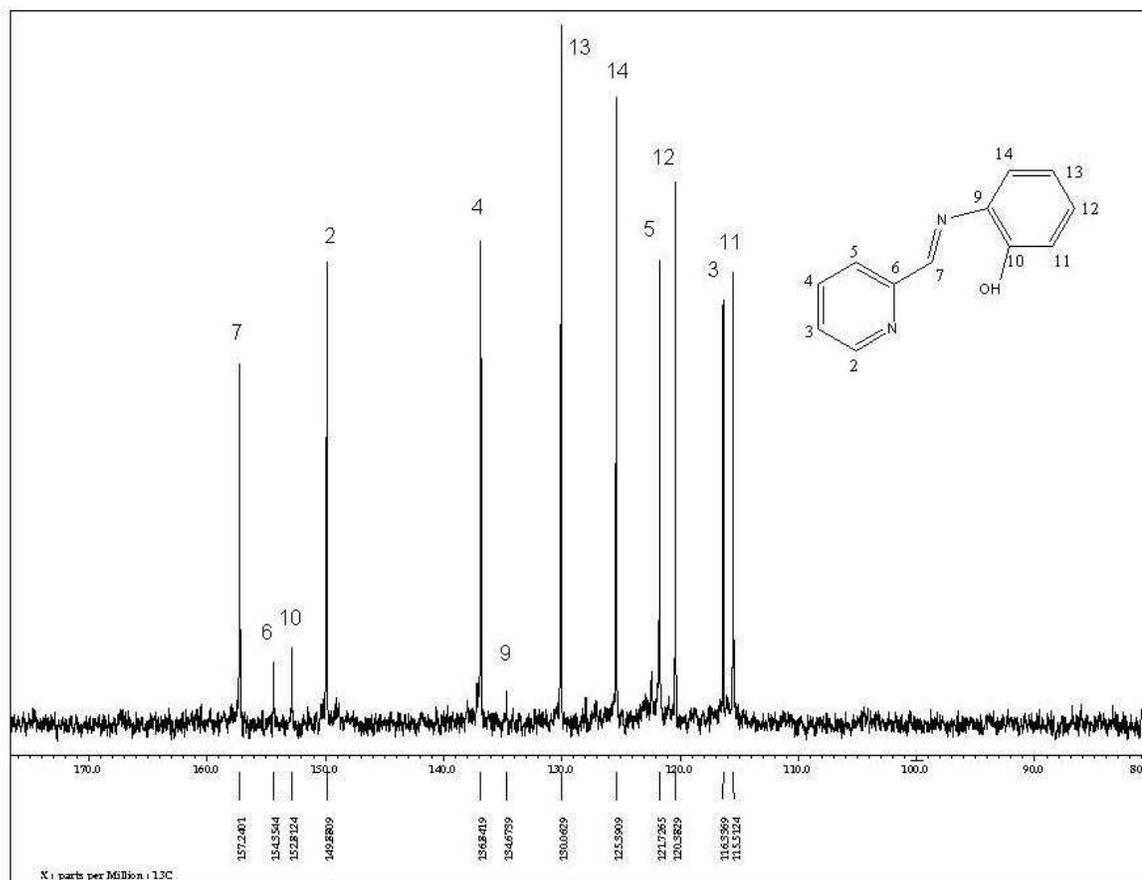
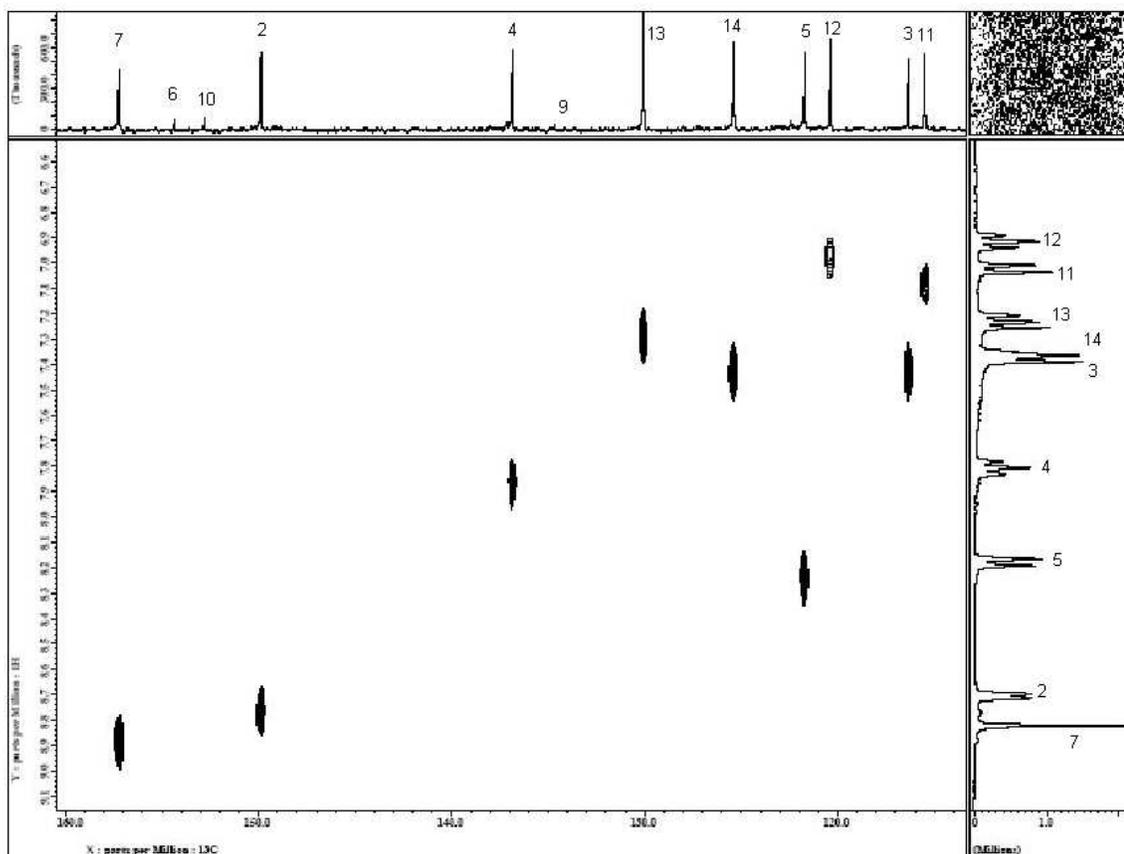


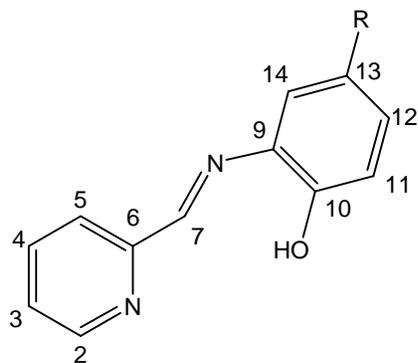
Figura 4.5. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  correspondiente al compuesto **1a**.

Para la asignación inequívoca de las señales del compuesto **1a** se realizó un experimento bidimensional de correlación heteronuclear HETCOR (figura 4.6). La asignación completa de los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de los tres compuestos se muestran en la tabla 1.

En el espectro se observan las ocho correlaciones de los carbonos aromáticos, cuatro de estas corresponden al anillo piridínico y cuatro al sistema del anillo del fenol, además se observa la correlación del hidrógeno imínico ( $\text{H}-\text{C}=\text{N}-$ ) con el carbono más desprotegido en 157.3 ppm



**Figura 4.6.** Espectro HETCOR del compuesto **1a**.

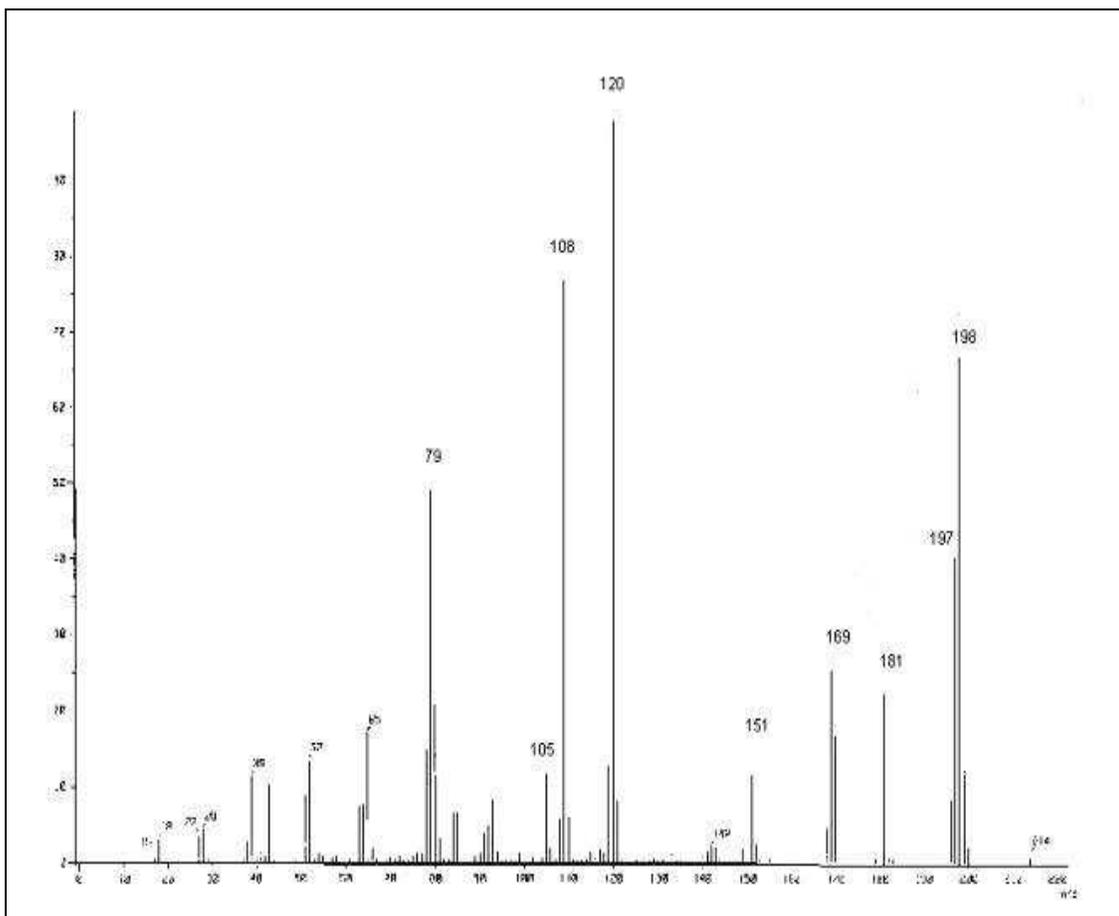


**Tabla 1.** RMN  $^1\text{H}$  (300.53 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), y  $^{13}\text{C}$  (75.57 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de los compuestos 1a, 1b y 1c.

	<b>1a</b>		<b>1b</b>		<b>1c</b>	
	$\delta$ $^1\text{H}$	$\delta$ $^{13}\text{C}$	$\delta$ $^1\text{H}$	$\delta$ $^{13}\text{C}$	$\delta$ $^1\text{H}$	$\delta$ $^{13}\text{C}$
<b>2</b>	8.71 d, J = 4.77	149.9	8.70 d J = 4.13	150.0	8.69 d J = 4.68	149.9
<b>3</b>	7.41-7.34 m	125.4	7.39 dd J = 6.95, 4.95	125.7	7.35 ddd J = 7.41, 4.83, 1.09	125.3
<b>4</b>	7.82 ddd, J = 7.85, 7.56, 1.03	136.8	7.81 dd = 7.29, 7.02	136.9	7.79 ddd J = 7.80, 7.64, 1.25	136.8
<b>5</b>	8.19 d J = 7.93	121.7	8.14 d J = 7.95	122.1	8.15 d J = 7.95	121.6
<b>6</b>		154.4		153.8		154.5
<b>7</b>	8.83 s	157.3	8.73 s	158.4	8.79 s	156.9
<b>9</b>		134.6		135.4		134.3
<b>10</b>		152.8		151.4		150.6
<b>11</b>	7.02 dd J = 8.22, 1.17	115.5	6.95 d J = 8.67	116.6	6.91 d J = 8.26	115.5
<b>12</b>	7.24 ddd J = 8.22, 7.34, 1.32	130.0	7.18 dd J = 8.60, 2.02	129.6	7.09 dd J = 8.26, 1.25	130.7
<b>13</b>	6.92 ddd J = 7.93, 7.34, 1.32	120.4		125.3		129.6
<b>14</b>	7.38 dd J = 7.93, 1.17	116.3	7.34 d J = 2.20	116.7	7.17 s	116.7
<b>Ar-CH<sub>3</sub></b>					2.29s	20.9

Espectrometría de masas de IE (impacto electrónico) del compuesto **1a**

La espectrometría de masas del compuesto **1a** (figura 4.7) muestra entre otros a  $m/z = 198$  con una abundancia relativa de 65%, que corresponde a la masa molecular esperada para este compuesto, el fragmento de  $C_5H_5N^+$ ,  $m/z = 79$ , con 50% de abundancia,  $C_{12}H_9N_2$ ,  $m/z = 181$ , 20%, y el pico base  $C_7H_6NO$ ,  $m/z = 120$ , 100%



**Figura 4.7.** Espectro de masas (IE) correspondiente al compuesto **1a**.

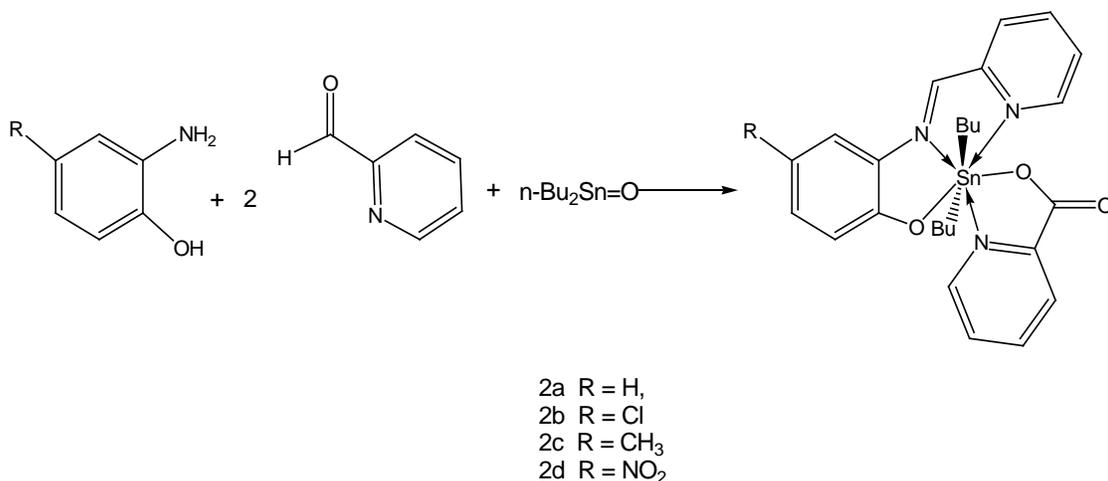
Los compuestos **1b** y **1c** muestran un patrón de fragmentación muy similar al compuesto **1a**, En ambos aparece el ión molecular,  $m/z = 232$  con una abundancia relativa del 60% para **1b** y  $m/z = 212$ , 70% para **1c**

Para el compuesto **1d** se observa el pico perteneciente al ión molecular,  $m/z = 243$ , con una abundancia del 35%, se observan otros iones fragmento  $C_{12}H_8N_3O_2$   $m/z = 226$ , 10%,  $C_{12}H_8N_2O$   $m/z = 196$ , 10%, el pico base corresponde al ión  $C_5H_5N$   $m/z = 79$ , 100%.

### Complejos heptacoordinados de estaño (IV).

#### Síntesis.

Se realizó la síntesis de cuatro complejos de di-n-butil estaño haciendo reaccionar *in situ*, 2-piridincarboxaldehído con 2-amino-4-X-fenol y óxido de di-n-butilestaño en relación estequiométrica 2: 1: 1 (figura 4.8). Las reacciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno utilizando como disolvente una mezcla de tolueno metanol 4:6. La base de Schiff se formó en el seno de la reacción y se coordinó al estaño, al mismo tiempo un equivalente de aldehído se oxidó al ácido carboxílico correspondiente, este se unió covalentemente al centro metálico como carboxilato a través de uno de los átomos de oxígeno y el nitrógeno de la piridina formó un enlace de coordinación con el estaño.



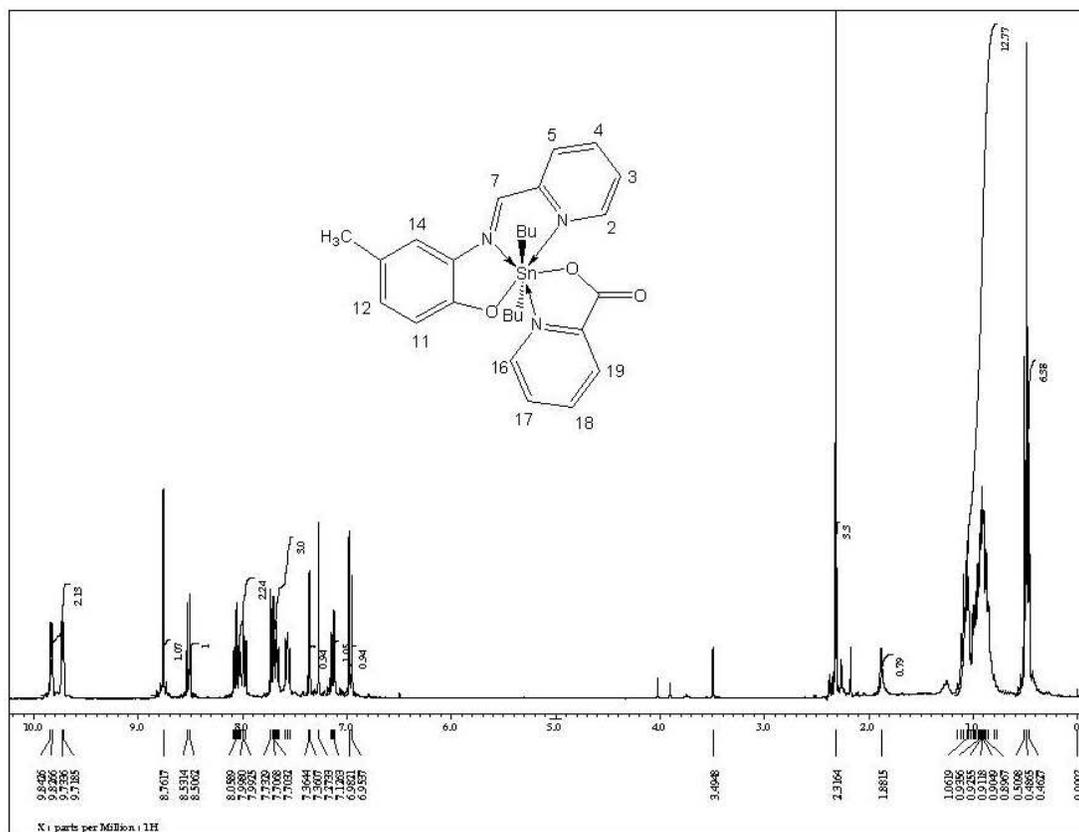
**Figura 4.8.** Reacción general para la formación de los complejos heptacoordinados de estaño (IV).

En la síntesis del complejo **2d**, se aisló un producto minoritario de color rojo el cual no se ha caracterizado completamente, sin embargo, en el espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  aparece una señal en  $-67.9$  ppm, este desplazamiento sugiere la formación de un complejo pentacoordinado, cuyo punto de fusión fue de  $180-182^\circ\text{C}$ .

Las señales en RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{119}\text{Sn}$  son muy similares para los cuatro complejos, estas se muestran en la tabla 2. Para el análisis se tomó como ejemplo el complejo **2c**.

Caracterización por RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **2c**.

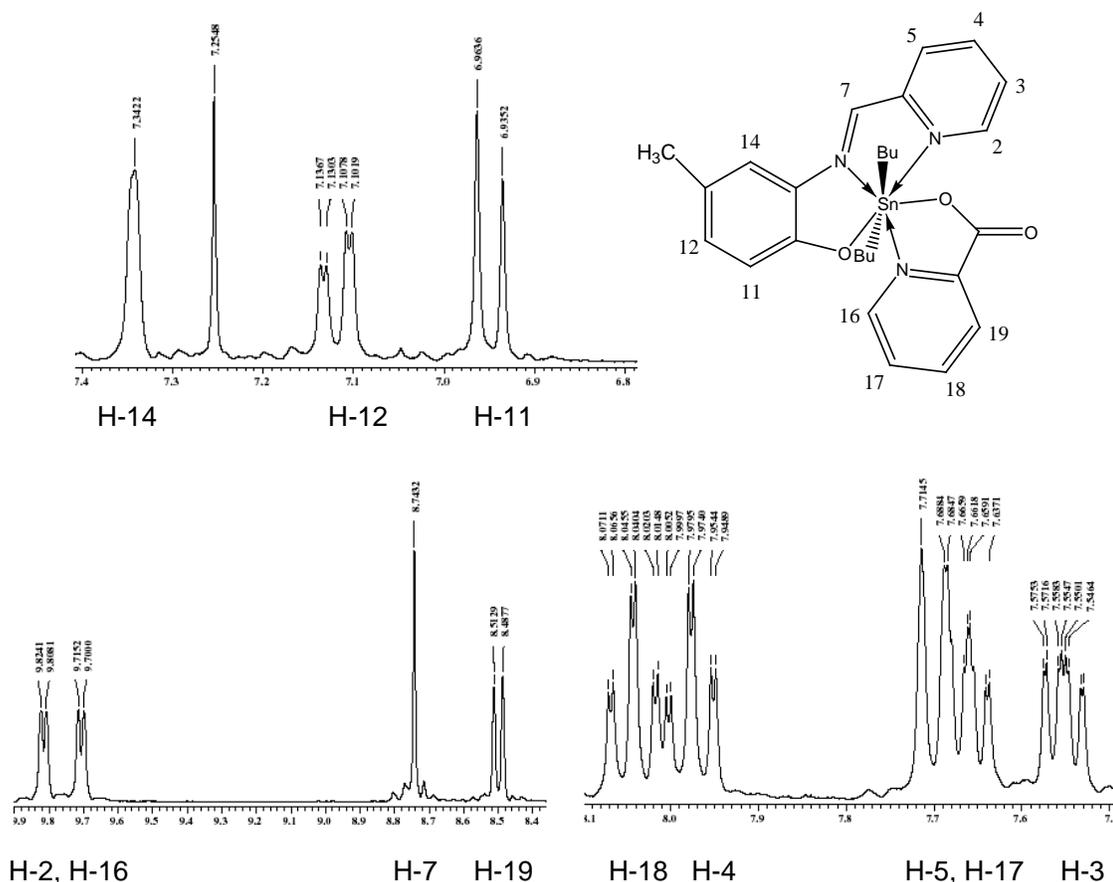
Las señales en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el complejo **2c** (figura 4.9), concuerdan con la estructura propuesta. El singulete que integra para tres hidrógenos en  $\delta$ : 2.30 corresponde al metilo que se encuentra como sustituyente en el anillo del fenol; los metilos de los grupos butilos unidos al metal aparecen como una señal triple  $\delta$ : 0.49 (6H, t,  $J = 7.02$  Hz), mientras que los metilenos presentan una señal múltiple en  $\delta$ : 0.79-1.15 (12H, m), estas señales indican que ambos butilos son química y magnéticamente equivalentes lo cual sugiere que existe simetría en la molécula. Los complejos **2a**, **2b** y **2d**, exhiben un patrón de acoplamiento similar



**Figura 4.9.** Espectro RMN de <sup>1</sup>H del complejo 2c.

Un aspecto importante del espectro es que en la región de los aromáticos se observa un sistema del anillo aromático trisustituido el cual se asignó a los protones del anillo fenólico (figura 4.10). Estas señales presentan un desplazamiento químico a campo bajo con respecto a la base libre ;  $\delta$ : 7.34 (1H, s, H-14),  $\Delta\delta = 0.17$ , 6.97 (1H, d,  $J = 8.52$  Hz, H-11),  $\Delta\delta = 0.06$ , 7.12 (1H, dd,  $J = 8.60$ , 1.92 Hz, H-12),  $\Delta\delta = 0.09$ ; también se observan dos sistemas de anillos piridínicos, las señales para ambos se encuentran muy cerca en desplazamiento químico;  $\delta$ : 9.86 (1H, d,  $J = 4.84$  Hz, H-2), 9.73 (1H, d,  $J = 4.54$  Hz, H-16), 7.69 (1H, ddd,  $J = 6.81$ , 5.37, 1.24 Hz, H-3), 7.57 (1H, ddd,  $J = 7.57$ , 5.23, 0.96 Hz, H-

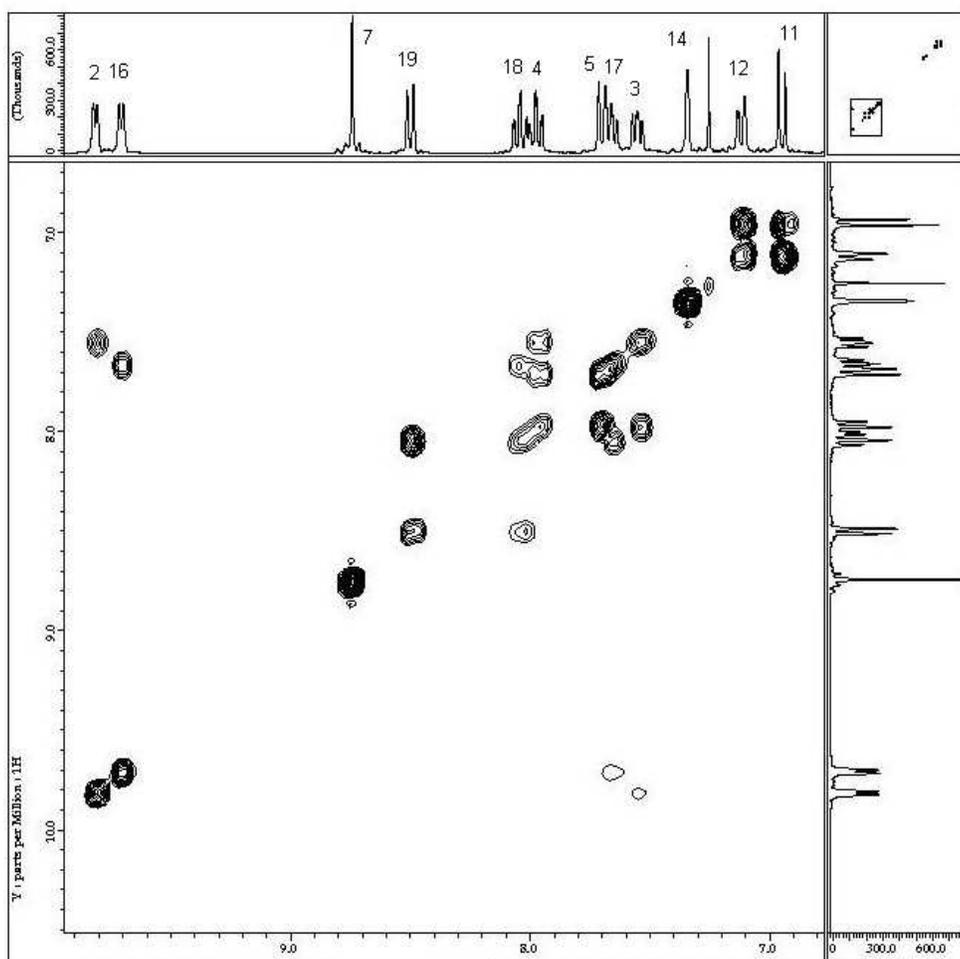
17), 8.00(1H, td,  $J = 7.71, 1.65$  Hz, H-4), 8.06(1H, td,  $J = 7.64, 1.65$  Hz, H-18); sólo los hidrógenos H-5 y H-19 se encuentran con desplazamientos químicos muy diferentes uno del otro, 7.72 (1H, d,  $J = 7.84$  Hz, H-5), 8.52 (1H, d,  $J = 7.57$  Hz, H-19), estas diferencias indican que se tienen dos sistemas piridínicos diferentes, uno de la base de Schiff unida al estaño y otro distinto coordinado al metal. La señal del protón imínico aparece en 8.76 ppm, desplazado con respecto a la base libre tan solo 0.03 ppm hacia campo alto, esta diferencia es poco significativa para asegurar que existe coordinación del nitrógeno de la imina con el estaño. La asignación completa para todos los complejos se muestran en la tabla 2,



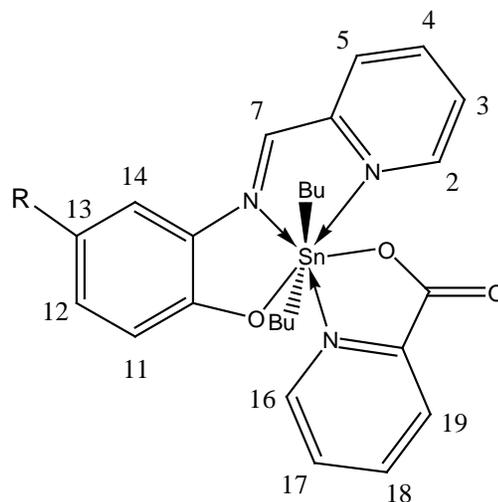
**Figura 4.10.** Ampliación de los sistemas aromáticos para el complejo **2c**. Arriba se muestra el sistema del anillo del fenol y abajo los sistemas de los dos anillos piridínicos. La señal de la imina se observa en 8.74 ppm.

La asignación de cada uno de los protones se hizo con base en las constantes de acoplamiento, para corroborarlas se obtuvo un espectro de correlación homonuclear COSY (figura 4.11).

En el espectro se observan las correlaciones de los protones de los dos anillos piridínicos, estas señales aparecen entre 7.5 y 9.9 ppm, también se observa correlación entre los dos hidrógenos del anillo fenólico. Las señales de los protones H-7 y H-14 en 8.76 y 7.34 ppm respectivamente no muestran correlación.



**Figura 4.11.** Espectro COSY del complejo **2c**.



**Tabla 3.** RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.53 MHz) para los complejos de estaño..

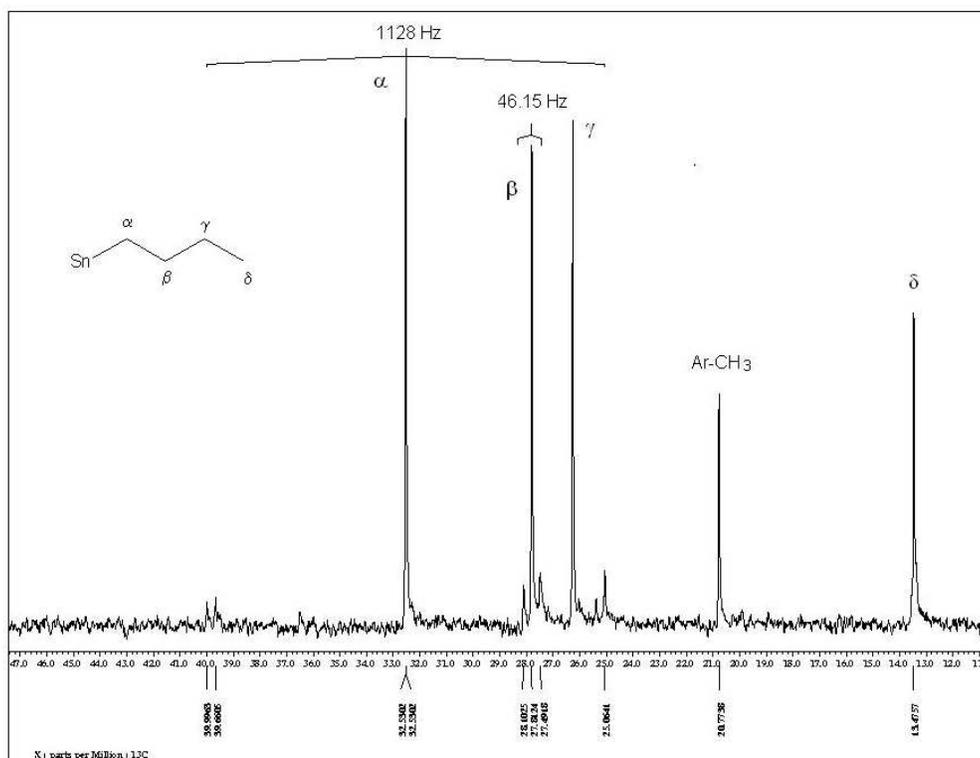
	H-2	H-3	H-4	H-5	H-7	H-11	H-12	H-13	H-14	H-16	H-17	H-18	H-19	n-Bu $\text{CH}_2$	n-Bu $\text{CH}_3$	Ar- $\text{CH}_3$
<b>1a</b>	9.84, d J = 4.82	7.69, t J = 6.60 6.19	8.00, t J = 7.68 7.56	7.75, d J = 7.71	8.80 s	7.05, d J = 8.53	6.63, t J = 7.71 7.43	7.31, t J = 7.84	7.56, d J = 8.53	9.74, d J = 4.68	7.57, t J = 6.26	8.07, t J = 7.68 7.53	8.51, d J = 7.71	0.80-1.16 m	0.47, t J = 6.85	
<b>1b</b>	9.84, d J = 3.85	7.69, ddd J = 7.40 5.43 1.24	8.00, dt J = 7.71 1.65	7.76, d J = 7.71	8.74 s	6.98, d J = 8.94	7.24, dd J = 9.01 2.48		7.53, d J = 2.48	9.68, d J = 4.54	7.62, ddd J = 7.64 5.02, 1.10	8.09, dt J = 7.71 1.65	8.53, d J = 7.57	0.80-1.15 m	0.50, t J = 7.00	
<b>1c</b>	9.86, d J = 4.84	7.68, ddd J = 6.81 5.37 1.24	8.00, dt J = 7.71 1.65	7.72, d J = 7.84	8.76 s	6.97, d J = 8.53	7.12, dd J = 8.60 1.79		7.34, s	9.73, d J = 4.54	7.57, ddd J = 7.57 5.23 0.96	8.06, dt J = 7.64 1.65	8.52, d J = 7.57	0.79-1.15 m	0.49, t J = 7.02	2.30 s
<b>1d</b>	9.87, d J = 4.95	7.75, ddd J = 7.43 5.37 1.24	8.12, dt J = 7.64 1.65	7.91, d J = 7.57	9.00 s	7.00, d J = 9.36	8.23, dd J = 9.36 2.61		8.61, d J = 2.34	9.65, d J = 4.54	7.68, ddd J = 7.56 5.26 1.10	8.14, dt J = 7.57 1.65	8.55, d J = 7.71	0.77-1.17 m	0.50, t J = 7.29	

Caracterización por RMN  $^{13}\text{C}$  del complejo **2c**.

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del complejo **2c** se observan 18 señales en la región aromática, las cuales están de acuerdo con las esperadas para este complejo (figura 4.12). Entre 10 y 40 ppm se aprecian cinco señales, una correspondiente al metilo unido al anillo aromático en  $\delta$ : 20.1 y cuatro de ellas asignadas a los butilos unidos al estaño  $\delta$ : 32.5 ( $^1\text{J} (^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 1128 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_\alpha$ ), 26.3 ( $^2\text{J} (^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 46.15 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_\beta$ ), 27.8 ( $\text{C}_\gamma$ ), 13.5 ( $\text{C}_\delta$ ). Es importante mencionar notar que las señales satélite debidas al acoplamiento spin-spin con  $^{119}\text{Sn}$  proporcionan información acerca del ángulo C-Sn-C formado en disolución, ya que la ecuación de Lockhart relaciona linealmente al ángulo formado con la constante de acoplamiento  $^1\text{J} (^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ .<sup>37</sup>

$$^1\text{J} (^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 11.4\theta - 875$$

Al sustituir en la ecuación el valor de la constante de acoplamiento, el ángulo que se tiene es de  $175.7^\circ$ , esto nos permite suponer que los butilos se encuentran en las posiciones axiales.



**Figura 4.12.** Región alifática del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del complejo **2c**, se muestran los acoplamientos con  $^{119}\text{Sn}$  de los carbonos  $\alpha$  y  $\beta$ .

En el espectro solo aparecen cuatro señales para los butilos lo que confirma que ambos son equivalentes, los desplazamientos para cada uno son muy parecidos a lo descrito para otros complejos de di-n-butilestaño con ligantes que contienen piridinas con carboxilatos.<sup>30, 38</sup>

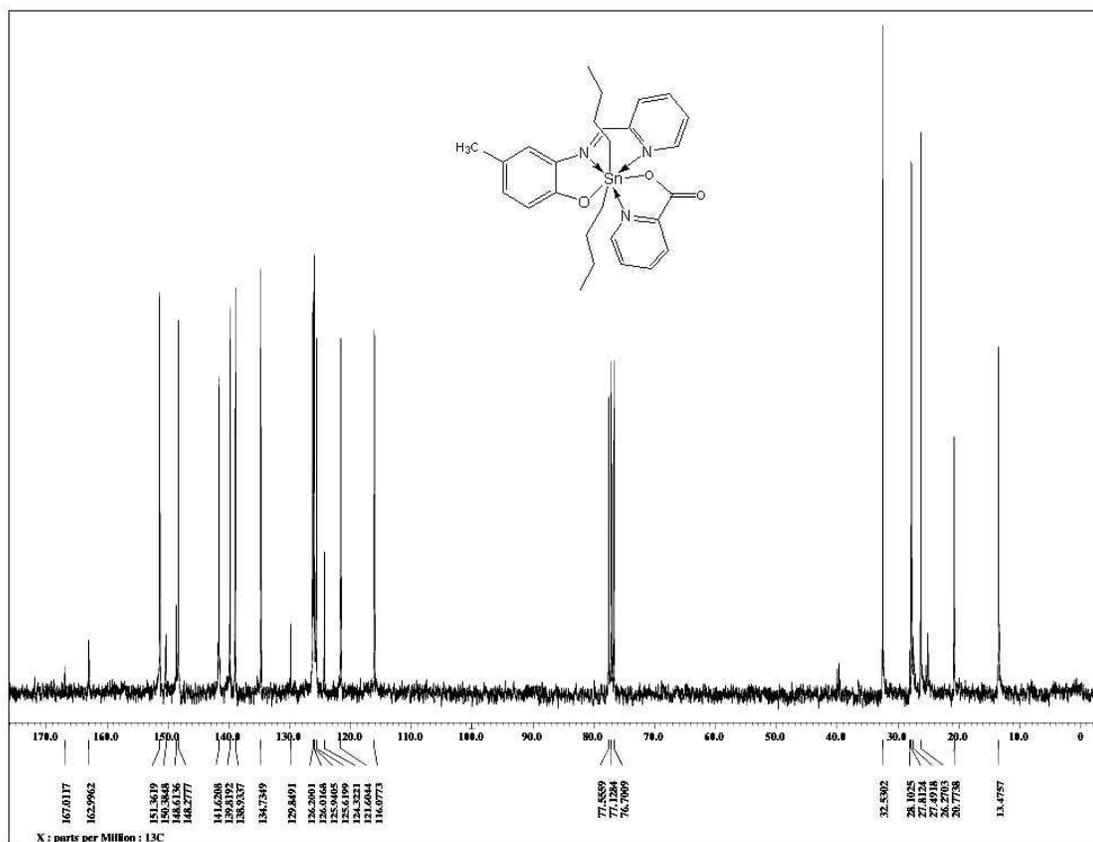
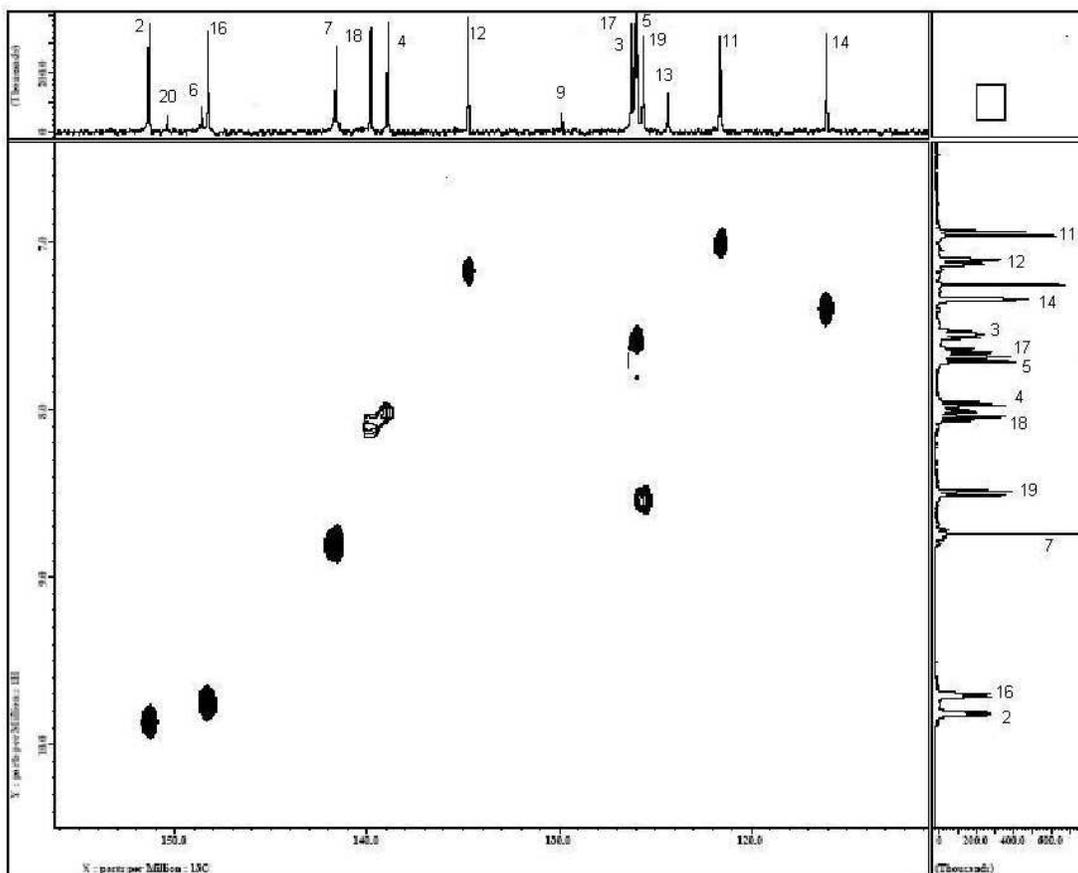


Figura 4.13. Espectro RMN de  $^{13}\text{C}$  del complejo 2c.

La señal de 167.0 ppm fue asignado al carbono del grupo carbonilo (C-21) y la que aparece en 150.4 al carbono *ipso* del anillo de 2-piridincarboxilato (C-20), la señal de C-10 que pertenece al carbono *ipso* unido al oxígeno aparece en 163.0 ppm,  $\Delta\delta = 12.4$  ppm desplazado con respecto a la base libre hacia zona de desprotección, este valor indica la formación del enlace Sn-O y también pudo deberse a la formación del enlace de coordinación del nitrógeno de la imina con el estaño.

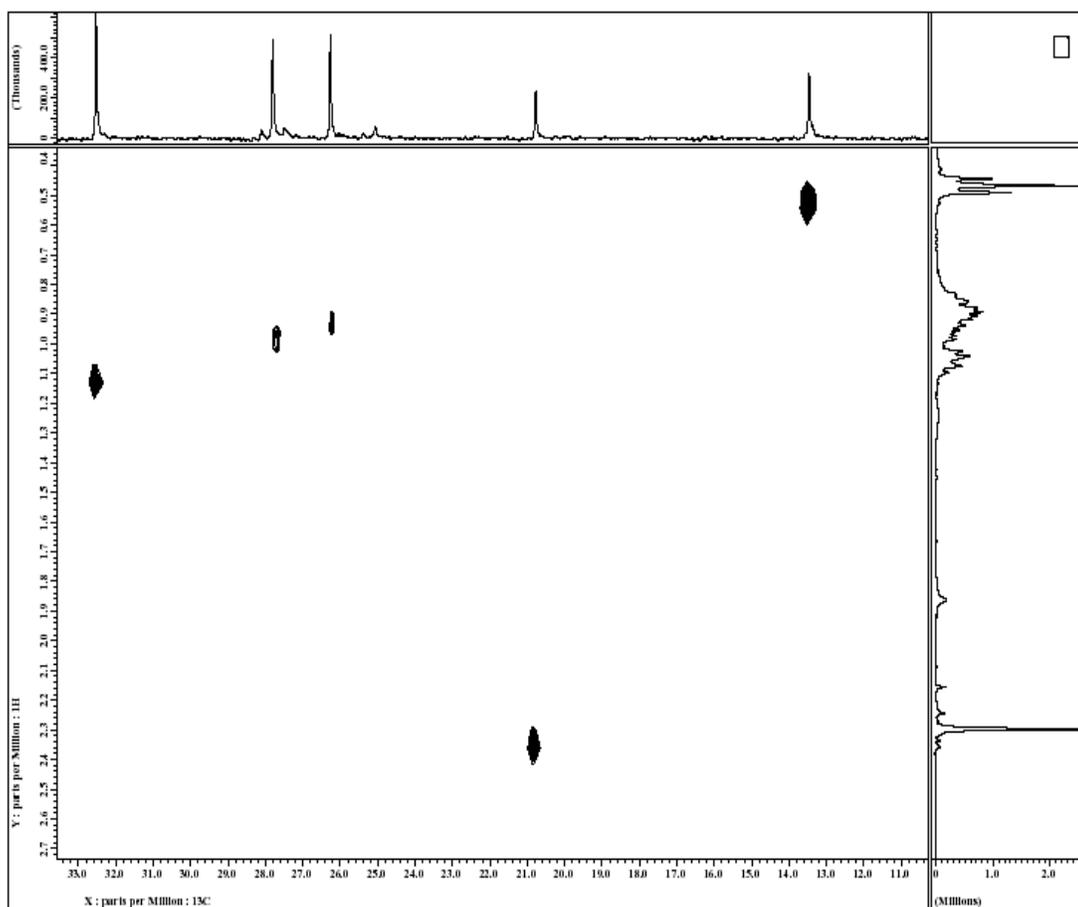
Los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  para los complejos **2a**, **2b** y **2d**, muestran un comportamiento similar, se observan 18 señales en la zona de los aromáticos y las cuatro pertenecientes a los butilos, la asignación completa se resume en la tabla 3.

Para la asignación inequívoca del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , se realizó el espectro de correlación heteronuclear HETCOR (figuras 4.14 y 4.15). En la región de los aromáticos aparecen las doce señales esperadas para los carbonos que tienen correlación con hidrógenos, ocho de estas pertenecen a los dos anillos piridínicos, tres del fenóxido y una más de la imina



**Figura 4.14.** Espectro HETCOR del complejo **2c** (Región aromática).

En la figura 4.15, se observan las cuatro correlaciones esperadas de los butilos unidos al estaño y la correspondiente al metilo que esta unido al anillo aromático.



. **Figura 4.15.** Espectro HETCOR del complejo **2c** (Región alifática).

Con base en las correlaciones se asignaron los carbonos como se muestra en las figuras 4.16.

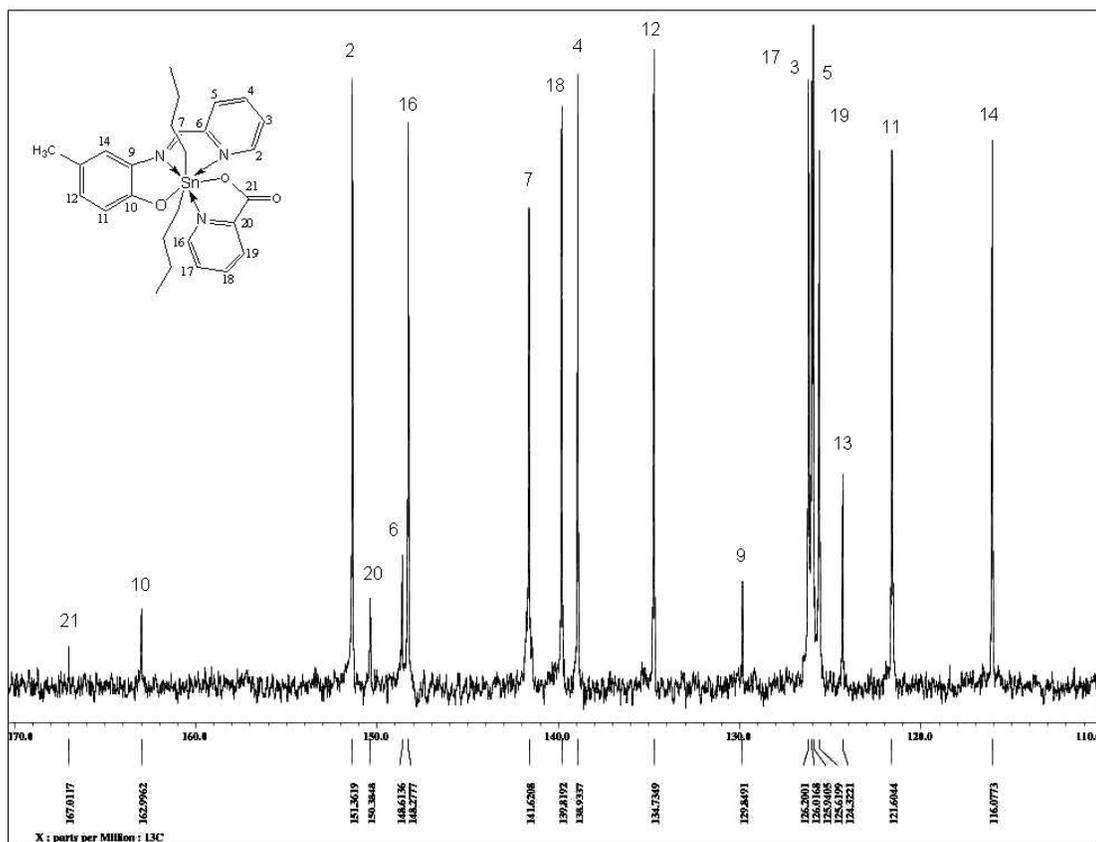
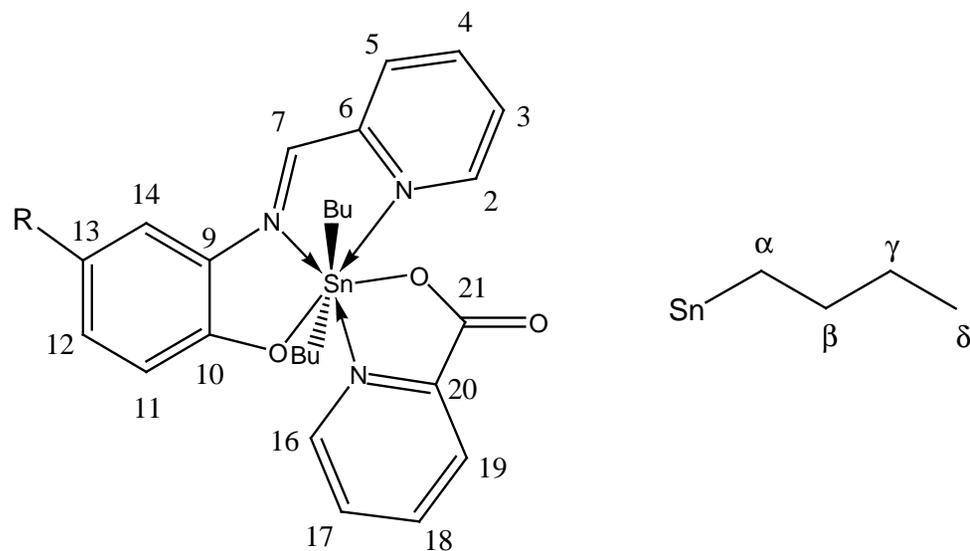


Figura 4.16. Región aromática del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del complejo **2c**.



**Tabla 3.** RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.57 MHz), los desplazamientos químicos están expresados en ppm.

Complejo	2	3	4	5	6	7	9	10	11	12	13	14	16	17	18	19	20	21
<b>2a</b>	151.4	126.2	139.0	126.3	148.5	142.3	130.5	162.9	116.3	133.3	121.9	115.1	148.2	126.1	139.9	125.7	150.4	167.0
<b>2b</b>	151.5	126.5	139.1	126.6	148.3	143.2	130.7	157.2	122.9	133.1	119.7	116.1	148.1	126.4	140.1	125.8	150.2	163.4
<b>2c</b>	151.4	126.0	138.9	125.9	148.6	141.6	129.9	162.3	121.6	134.7	124.3	116.1	148.3	126.2	139.8	125.6	150.4	167.0
<b>2d</b>	151.7	127.3	139.6	126.7	147.7	146.2	129.7	166.7	113.8	121.3	135.8	128.4	147.9	127.5	139.6	126.7	149.9	170.4

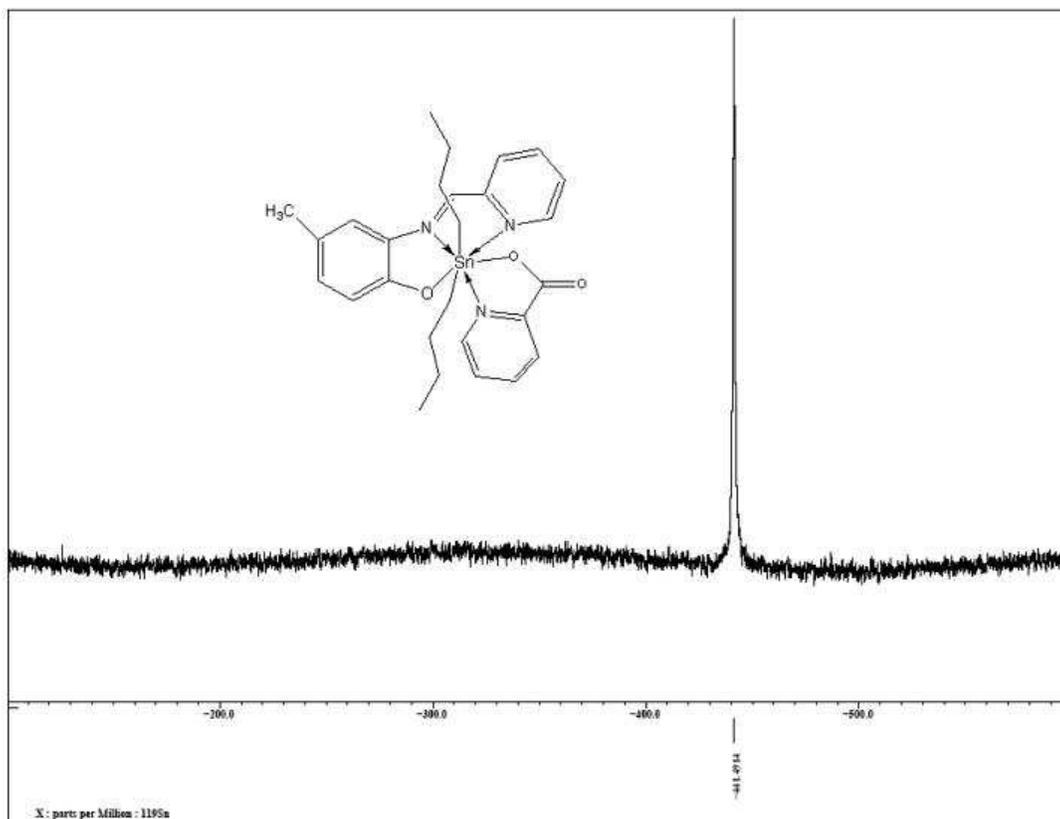
Complejo	$\text{CH}_3$	$\text{C}_\alpha$	$\text{C}_\beta$	$\text{C}_\gamma$	$\text{C}_\delta$
<b>2a</b>		32.6	27.8	26.3	13.5
<b>2b</b>		32.6	27.8	26.2	13.5
<b>2c</b>	20.1	32.5	27.8	26.3	13.5
<b>2d</b>		32.9	27.8	26.2	13.4

Resonancia magnética nuclear de  $^{119}\text{Sn}$  de los complejos **2a-2d**.

Los desplazamientos químicos para los cuatro complejos de estaño son muy similares (tabla 3), esto indica que la geometría en los cuatro casos es la misma, estos valores corresponden a especies heptacoordinadas en disolución,<sup>39</sup> esta y los valores de las constantes de acoplamiento nos permiten sugerir que la geometría alrededor del átomo de estaño es una bipirámide pentagonal.

**Tabla 4.** Desplazamientos químicos RMN  $^{119}\text{Sn}$  (112.07 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) para los complejos.

	Complejo <b>2a</b>	Complejo <b>2b</b>	Complejo <b>2c</b>	Complejo <b>2d</b>
$\delta$ :	-443.6	-441.4	-444.1	-441.1



**Figura 4.17.** Espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  del complejo **2c**.

### Espectrometría de masas (FAB<sup>+</sup>)

En el espectro de masas para el complejo **2c** aparece el ión molecular  $m/z = 552$  [ $M^+ - 1$ ], con una abundancia relativa del 5%. También se observaron los iones fragmento.:  $m/z = 496$  [ $M^+ - 57$ ] con una abundancia relativa del 50%, que corresponde a la pérdida de un grupo butilo; el ión  $m/z = 430$  [ $M^+ - 122$ ], debido a la pérdida del carboxilato y  $m/z = 317$  [ $M^+ - 236$ ], con un 30% de abundancia asignado a la pérdida de los dos butilos y el carboxilato.

Los complejos **2a** y **2b** presentan un patrón de fragmentación similar, estos se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Espectrometría de masas (FAB<sup>+</sup>).

	Complejo <b>2a</b>	Complejo <b>2c</b>	Complejo <b>2d</b>
[ $M^+ - 1$ ]:	552	586	566
[ $M^+ - 57$ ]	496	530	510
[ $M^+ - 122$ ]	430	464	445
[ $M^+ - 236$ ]	317	351	331

En el espectro del complejo **2d** aparece el pico correspondiente al ión molecular  $m/z = 597$   $[M - 1]$ , con una abundancia del 5%, el pico base corresponde a la pérdida del carboxilato,  $m/z = 476$   $[M - 122]$ , otros iones son:  $m/z = 362$   $[M - 168]$ , 10% de abundancia y se debe a la pérdida del carboxilato y el grupo nitro,  $m/z = 362$   $[M - 236]$ , 35% de abundancia.

Para los cuatro complejos el ión molecular corresponde a especies monoméricas por lo que se puede decir que estos complejos no forman asociaciones intramoleculares en disolución.

### **Difracción de rayos X.**

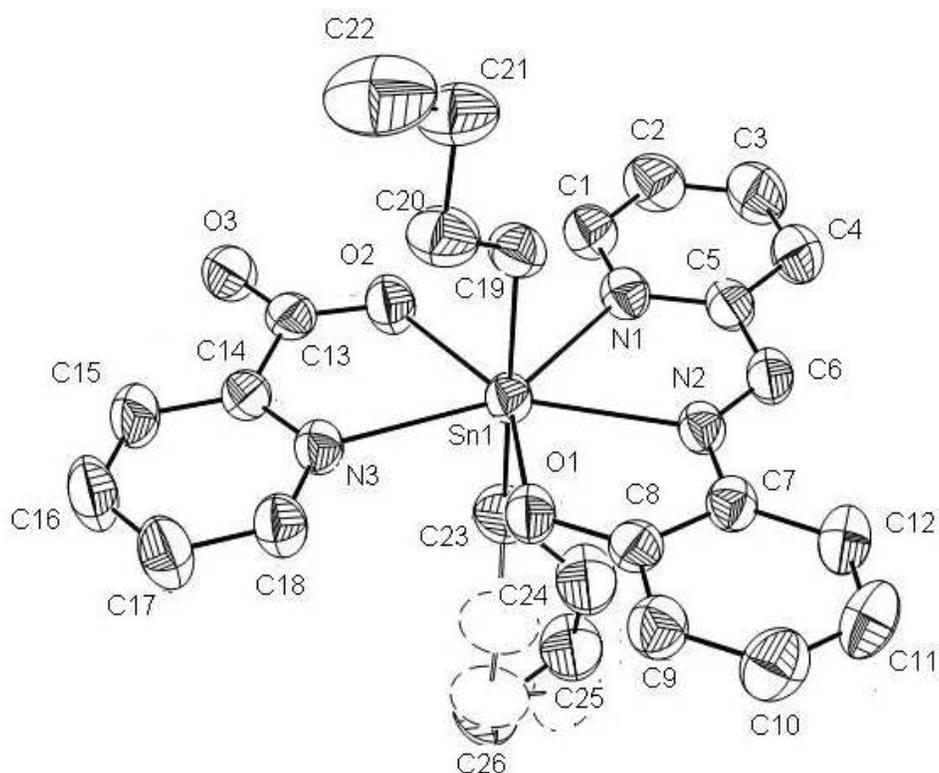
Se lograron obtener cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X para los complejos **2a**, **2c** y **2d**, las muestras se obtuvieron de disoluciones saturadas en diclorometano por evaporación lenta del disolvente. Los datos cristalográficos se muestran en la tabla 6.

**Tabla 6.** Datos cristalográficos de los complejos **2a**, **2c** y **2d**.

	Complejo <b>2a</b>	Complejo <b>2c</b>	Complejo <b>2d</b>
Formula	C <sub>53</sub> H <sub>63</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Sn <sub>2</sub>	C <sub>27</sub> H <sub>32</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Sn	C <sub>27</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> Sn
Peso molecular (g mol <sup>-1</sup> )	1223.82	565.25	682.16
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c	P 21/c	P 2 <sub>1</sub> /c
a (Å)	26.7773(16)	24.955(3)	14.5166(16)
b (Å)	12.9371(8)	13.1486(15)	9.8376(11)
c (Å)	16.4255(10)	17.711(2)	20.984(2)
α (°)	90°.	90°.	90°.
β (°)	102.2020(10)	110.761(2)	91.807(2)
γ (°)	90°.	90°.	90°.
Volumen (Å <sup>3</sup> )	5561.6(6)	5433.8(11)	2995.1(6)
Z	4	8	4
Densidad (calculada Mg/m <sup>3</sup> )	1.462	1.382	1.513
Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	1.094	0.971	1.073
F(000)	2488	2312	1384
Dimensiones del cristas / forma / color	0.40 x 0.20 x 0.08mm / Prisma/ rojo	0.30 x 0.11 x 0.04 mm / Prisma/naranja	0.42 x 0.26 x 0.16 mm / Prisma/rojo-vino
No. Reflex. Colect.	22352	42623	23732
No. Reflex. Ind.	4901 [R(int) = 0.0498]	9576 [R(int) = 0.1086]	5256 [R(int) = 0.0439]
Parámetros	399	607	358
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.850	0.821	0.968
R final [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0311, wR2 = 0.0546	R1 = 0.0538, wR2 = 0.0885	R1 = 0.0407, wRá = 0.1063
R (todos los datos)	R1 = 0.0461, wR2 = 0.0573	R1 = 0.1547, wR2 = 0.1029	R1 = 0.0496, wR2 = 0.1104

**Complejo 2a.**

La figura 4.18 muestra que en estado sólido la geometría alrededor del átomo de estaño es una bipirámide pentagonal distorsionada en donde los butilos ocupan las posiciones axiales formando un ángulo C-Sn-C de  $169.24^\circ$ , el cual se encuentra desviado  $10.76^\circ$  del ángulo ideal que es de  $180^\circ$ . Esto puede deberse a la tensión que ejercen los tres anillos de cinco miembros que se forman. El plano pentagonal está formado por dos de los oxígenos y tres nitrógenos. Los oxígenos del fenóxido y del carboxilato se unen covalentemente al estaño, las distancias de enlace son respectivamente Sn(1)-O(1) 2.177 y Sn(1)-O(2) 2.304 Å. Los nitrógenos de la imina y de los dos anillos piridínicos forman enlaces de coordinación con el metal, las distancias medidas son menores que la suma de los radios de Van der Waals pero mayor que la de los radios covalentes, estas son Sn(1)- N(2) 2.383 Å, Sn(1)- N(1) 2.538 Å y Sn(1)- N(3) 2.423 Å. La interacción más fuerte con el metal se da con el nitrógeno de la imina, mientras que la más débil es con N(3), esta distancia es mayor a la descrita en otros trabajos donde se tienen complejos de estaño con ligantes provenientes de ácidos piridincarboxílicos.<sup>30,38</sup> Algunos datos selectos de longitudes y ángulos de enlace se encuentran resumidos en las tablas 7 y 8.



**Figura 4.18.** Perspectiva molecular del complejo **2a**. los átomos de hidrógeno fueron omitidos para una mejor apreciación de la estructura..

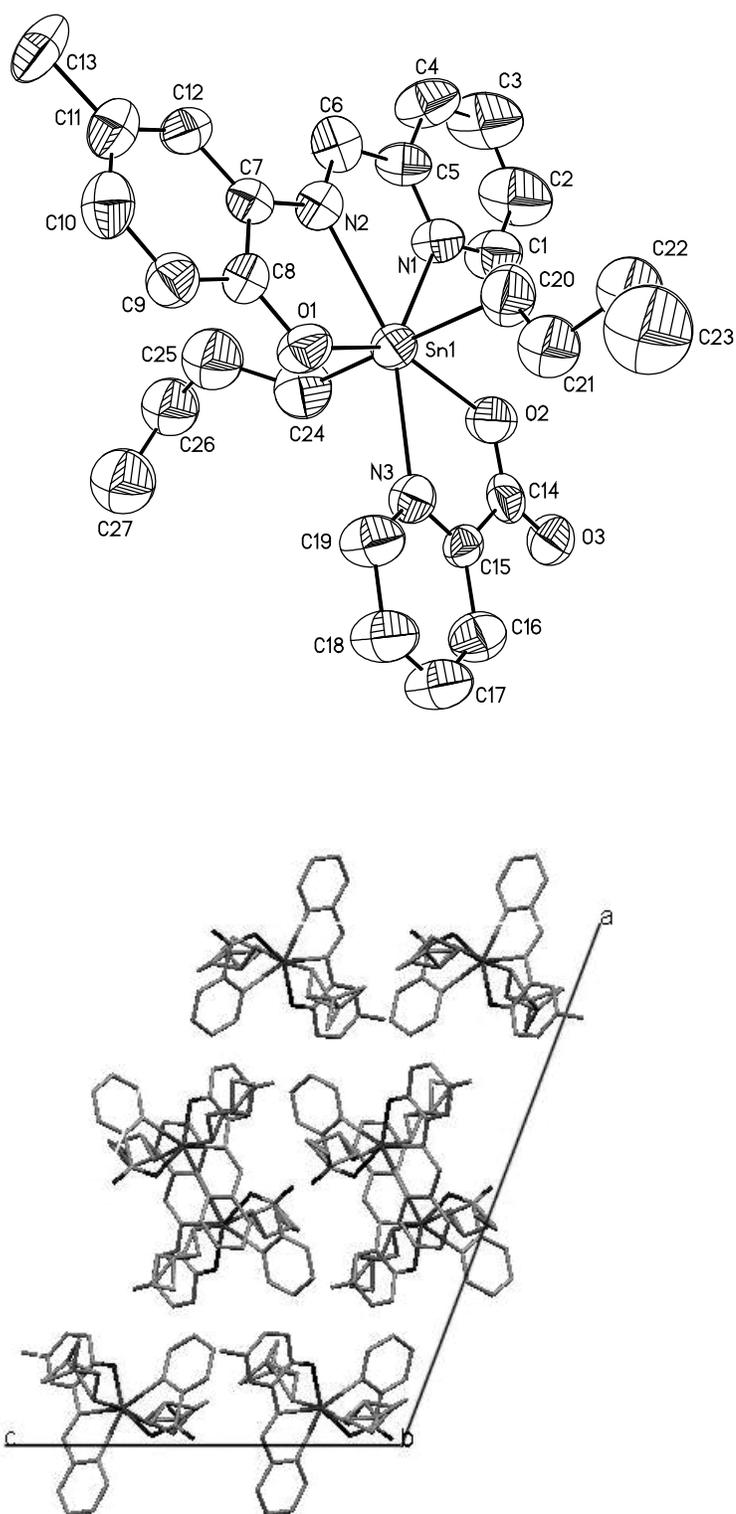
**Tabla 7.** Distancias seleccionadas. Los valores están dados en Å, la cifra entre paréntesis indica la desviación estándar.

Complejo <b>2a</b>		Complejo <b>2c</b>		Complejo <b>2d</b>	
Sn(1)- O(1)	2.177(19)	Sn(1)- O(1)	2.169(5)	Sn(1)- O(1)	2.243(3)
Sn(1)- N(2)	2.383(2)	Sn(1)- N(2)	2.416(6)	Sn(1)- N(2)	2.436(3)
Sn(1)- N(1)	2.538(2)	Sn(1)- N(1)	2.540(6)	Sn(1)- N(1)	2.538(3)
Sn(1)- O(2)	2.304(2)	Sn(1)- O(2)	2.305(5)	Sn(1)- O(2)	2.242(3)
Sn(1)- N(3)	2.423(2)	Sn(1)- N(3)	2.412(6)	Sn(1)- N(3)	2.382(3)
Sn(1)- C(19)	2.119(3)	Sn(1)- C(20)	2.106(7)	Sn(1)- C(20)	2.128(4)
Sn(1)- C(23)	2.115(3)	Sn(1)- C(24)	2.086(7)	Sn(1)- C(24)	2.137(4)
N(2)- C(7)	1.398(3)	N(2)- C(7)	1.410(8)	N(2)- C(8)	1.402(4)
N(2)- C(6)	1.275(3)	N(2)- C(6)	1.280(8)	N(2)- C(7)	1.274(4)
N(1)- C(5)	1.341(4)	N(1)- C(5)	1.337(8)	N(1)- C(2)	1.349(5)
N(1)- C(1)	1.328(3)	N(1)- C(1)	1.325(9)	N(1)- C(6)	1.320(5)
N(3)- C(14)	1.337(3)	N(3)- C(15)	1.319(8)	N(3)- C(14)	1.359(5)
N(3)- C(18)	1.332(3)	N(3)- C(19)	1.346(8)	N(3)- C(18)	1.332(5)

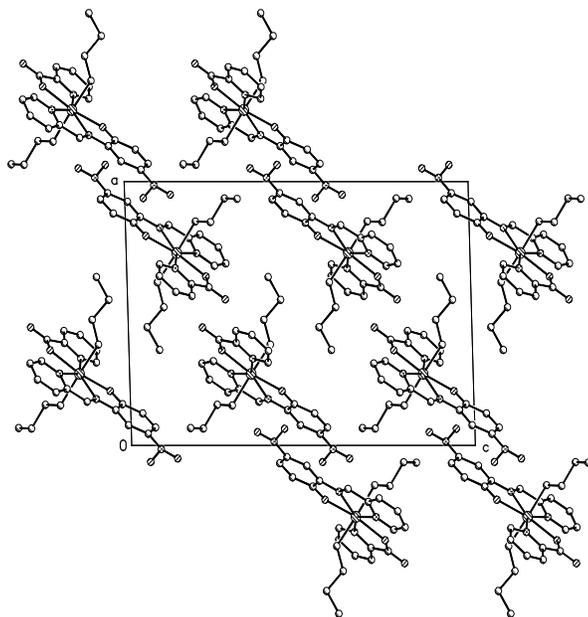
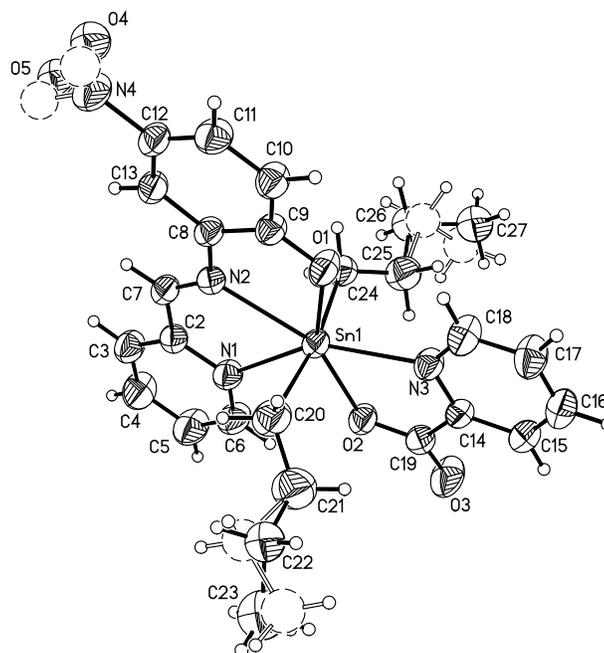
**Tabla 8.** Algunos ángulos seleccionados ( $^{\circ}$ ). La cifra entre paréntesis indica la desviación estándar.

Complejo <b>2a</b>		Complejo <b>2c</b>		Complejo <b>2d</b>	
O(1)-Sn(1)-N(2)	71.7(1)	O(1)-Sn(1)-N(2)	71.6(2)	O(1)-Sn(1)-N(2)	69.8(1)
N(2)-Sn(1)-N(1)	65.9(1)	N(2)-Sn(1)-N(1)	65.6(2)	N(2)-Sn(1)-N(1)	65.5(1)
O(2)-Sn(1)-N(1)	76.5(1)	O(2)-Sn(1)-N(1)	76.2(2)	O(2)-Sn(1)-N(1)	76.2(1)
O(2)-Sn(1)-N(3)	68.9(1)	O(2)-Sn(1)-N(3)	69.1(2)	O(2)-Sn(1)-N(3)	70.6(1)
O(1)-Sn(1)-N(3)	77.4(1)	O(1)-Sn(1)-N(3)	77.7(2)	O(1)-Sn(1)-N(3)	78.1(1)
C(19)-Sn(1)-C(23)	169.2(1)	C(20)-Sn(1)-C(24)	168.6(3)	C(20)-Sn(1)-C(24)	170.8(1)
C(19)-Sn(1)-O(1)	93.4(1)	C(20)-Sn(1)-O(1)	94.8(3)	C(20)-Sn(1)-O(1)	89.1(2)
C(19)-Sn(1)-N(2)	90.0(1)	C(20)-Sn(1)-N(2)	91.6(3)	C(20)-Sn(1)-N(2)	86.8(1)
C(19)-Sn(1)-N(1)	84.0(1)	C(20)-Sn(1)-N(1)	83.3(3)	C(20)-Sn(1)-N(1)	86.7(2)
C(19)-Sn(1)-O(2)	85.8(1)	C(20)-Sn(1)-O(2)	85.5(3)	C(20)-Sn(1)-O(2)	93.6(2)
C(19)-Sn(1)-N(3)	96.5(1)	C(20)-Sn(1)-N(3)	94.6(2)	C(20)-Sn(1)-N(3)	93.1(2)
C(23)-Sn(1)-O(1)	97.2(1)	C(24)-Sn(1)-O(1)	96.4(3)	C(24)-Sn(1)-O(1)	92.1(2)
C(23)-Sn(1)-N(2)	91.2(1)	C(24)-Sn(1)-N(2)	89.9(3)	C(24)-Sn(1)-N(2)	85.1(1)
C(23)-Sn(1)-N(1)	86.7(1)	C(24)-Sn(1)-N(1)	87.1(3)	C(24)-Sn(1)-N(1)	86.0(2)
C(23)-Sn(1)-O(2)	86.7(1)	C(24)-Sn(1)-O(2)	86.3(2)	C(24)-Sn(1)-O(2)	90.1(1)
C(23)-Sn(1)-N(3)	87.94(11)	C(24)-Sn(1)-N(3)	89.9(3)	C(24)-Sn(1)-N(3)	96.13(15)

Los complejos **2c** y **2d** también muestran geometría de bipirámide pentagonal distorsionada alrededor del átomo de estaño (figuras 4.18 y 4.19). En el caso del complejo **2d**, el ángulo C(20)-Sn(1)-C(24) es de 170.79, mientras que para **2c** es de 168.6°, apenas 7.1° de diferencia con el calculado en disolución que fue de 175.7°, esto indica que la geometría para este tipo de complejos se conserva. La distancia de enlace Sn(1)-O(1) para el complejo **2d** es 2.243 Å, esta es mayor que para los otros complejos 2.177 y 2.169 Å **2a** y **2c** respectivamente, esto puede deberse al efecto electroattractor de grupo nitro, el cual retira densidad electrónica del oxígeno del fenóxido impidiendo con esto un mejor traslape de orbitales, lo anterior provoca que exista una interacción más fuerte con los otros átomos donadores, en especial del carboxilato, las distancias entre Sn(1)-O(2) y Sn(1)-N(3) son más cortas que para sus análogos de los complejos **2a** y **2c**.



**Figura 4.18.** Perspectiva molecular y empaquetamiento del complejo **2c**, los átomos de hidrógeno fueron omitidos.



**Figura 4.19.** *Perspectiva molecular y empaquetamiento del complejo 2d.*

## 5. Conclusiones:

1. Se obtuvieron cuatro bases de Schiff provenientes de la reacción entre 2-piridincarboxaldehído y 2-amino-4-X-fenol, X = H, Cl, CH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> en relación estequiométrica 1:1. Los cuatro compuestos son sólidos a temperatura ambiente. de color amarillo a excepción del **1b** que es café.
2. Los compuestos **1a**, **1b** y **1c** se caracterizaron por RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, HETOR. En todos los casos aparecen las señales esperadas para los productos.
3. El compuesto **1d** no se pudo caracterizar por RMN en solución por su baja solubilidad en CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, etanol, metanol. En DMSO y acetona descompone.
4. En los espectros de masas aparecen los picos correspondientes a las masas moleculares esperadas para los cuatro ligantes.
5. Se sintetizaron cuatro complejos de estaño al hacer reaccionar *in situ* 2-piridincarboxaldehído, 2-amino-4-X-fenol y óxido de di-n-butilestaño en relación estequiométrica 2:1:1.

6. Los cuatro complejos se lograron caracterizar por RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ , HETCOR, DEPT, COSY, FLOCK, espectrometría de masas e IR.
7. Los datos obtenidos en RMN de  $^{119}\text{Sn}$  son similares para los cuatro complejos, los desplazamientos químicos sugieren que se tienen especies heptacoordinadas en disolución.
8. La espectrometría de masas ( $\text{FAB}^+$ ), muestra que las especies obtenidas son monoméricas en disolución.
9. Se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de los complejos **2a**, **2c** y **2d**. El estudio muestra especies de estaño con número de coordinación siete con una geometría de bipirámide pentagonal distorsionada en donde los butilos ocupan las posiciones axiales y el plano pentagonal lo forman los oxígenos del carboxilato, del fenóxido y los nitrógenos de los dos anillos piridínicos y el de la imina.
10. Los datos obtenidos por las diferentes técnicas muestran que la geometría que adoptan este tipo de compuestos en estado sólido se conserva en disolución.

## 6. Parte experimental.

Los reactivos utilizados a excepción del 2-amino-4-metilfenol (MerK), son productos de Aldrich Chemical Co. Los disolventes empleados fueron previamente destilados. Los puntos de fusión fueron medidos en un aparato de Fisher-John MEL-TEMP II y no están corregidos. Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ , HETCOR, COSY, se obtuvieron en un equipo JEOL ECLIPSE+300 de 300 MHz utilizando  $\text{CDCl}_3$  como disolvente, los desplazamientos químicos están expresados en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (J) en Hertz (Hz). Para los datos de RMN de  $^1\text{H}$ , las señales se indican como singulete (s), doblete (d), triplete (t), doble de dobles (dd), triple de dobles (td), doble de doble de doble (ddd) y multiplete (m). Los espectros de IR se hicieron en un equipo Nicolet FT-1 Magna 750 utilizando la técnica de polvos (KBr), las absorciones se dan en  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros de masas se determinaron en un aparato JEOL JMS-X103 doble sector de geometría inversa utilizando la técnica de bombardeo de átomos acelerados ( $\text{FAB}^+$ ), y en un espectrómetro JEOL JMS-AX505HA utilizando las técnicas de  $\text{FAB}^+$  e impacto electrónico (IE), los valores indican la intensidad relativa al 100% que corresponde al pico base y las unidades están expresadas en unidades de masa/carga ( $m/z$ ), los valores entre paréntesis corresponden al porcentaje de abundancia. Los estudios de cristalografía de rayos-X se realizaron en un difractómetro Bruker Smart Apex CCD.

**Compuesto 1a.** (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH)-2-(N=CH-2-Py)

Se mezclaron 0.4868g (4.186 mmol) de 2-aminofenol y 0.4 mL (4.186 mmol) de 2-piridincarboxilaldehído en 30 mL de etanol, la mezcla se calentó a reflujo por 4 horas con agitación constante. El disolvente se destiló obteniéndose un líquido café viscoso, al enfriar se obtuvieron 0.5527 g (2.79 mmol) de un sólido amarillo pálido; 67% de rendimiento, p. f.: 102-106°C, IR,  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1629  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{OH})$  3000  $\text{cm}^{-1}$ ; RMN <sup>1</sup>H (300.53 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 8.71 (1H, d, J = 4.77 Hz, H-2), 7.34-7.41 (2H, m, H-3). 7.82 (1H, td, J = 7.85, 7.56, 1.03 Hz, H-4), 8.19 (1H, d, J = 7.93 Hz, H-5), 8.83 (1H, s, H-7), 7.02 (1H, dd, J = 8.22, 1.22 Hz, H-11), 7.24 (1H, td, J = 8.22, 1.32 Hz, H-12), 6.92 (1H, td, J = 7.93, 1.32 Hz, H-13), 7.38 (1H, dd, J = 8.00, 1.17 Hz, H-14); RMN <sup>13</sup>C (75.57 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 149.9 (C-2), 125.4 (C-3), 136.8 (C-4), 121.7 (C-5), 154.4 (C-6), 157.3(C-7), 134.6 (C-9), 152.8 (C-10), 115.5 (C-11), 130.0 (C-12), 120.4 (C-13), 116.3 (C-14); EM (IE) [m/z] (%): [M<sup>+</sup>, 198] (65); [M<sup>+</sup>-OH, 181] (20), [M<sup>+</sup>-Py, 120] (100), [Py<sup>+</sup>, 79] (50).

**Compuesto 1b.** (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OH-4-Cl)-2-(N=CH-2-Py)

Se mezclaron 0.3005 g (2.095 mmol) de 2-amino-4-clorofenol y 0.2 mL (2.095 mmol) de 2-piridincarboxilaldehído en 30mL de tolueno, la mezcla se calentó a reflujo por 20 horas. El disolvente se destiló a presión reducida, se obtuvieron 0.4516 g (1.947 mmol) de un sólido café; rendimiento 92.3%; p. f.: 133-135°C; IR  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1629 $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{OH})$  3057 $\text{cm}^{-1}$ . RMN <sup>1</sup>H, (300.53 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ :

8.70 (1H, d, J = 4.68 Hz, H-2), 7.39 (1H, dd, J = 6.95, 4.95 Hz, H-3), 7.79 (1H, td, J = 7.80, 7.64, 1.25 Hz, H-4), 8.14 (1H, d, J = 7.95 Hz, H-5), 8.73 (1H, s, H-7), 6.91 (1H, d, J = 8.26 Hz, H-11), 7.18 (1H, dd, J = 8.60, 2.02 Hz, H-12), 7.34 (1H, d, J = 2.20 Hz, H-14). RMN  $^{13}\text{C}$ , (75.57 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 150.8 (C-2), 125.7 (C-3), 136.9 (C-4), 122.1 (C-5), 153.8 (C-6), 158.4 (C-7), 135.4 (C-9), 151.4 (C-10), 116.6 (C-11), 129.6 (C-12), 125.3 (C-13), 116.7 (C-14); EM (IE) [m/z] (%): [ $\text{M}^+$ , 232] (60), [ $\text{M}^+$ -OH, 215] (30), [ $\text{M}^+$ -Py, 154] (57), [ $\text{Py}^+$ , 79] (100)..

#### Compuesto **1c** ( $\text{C}_6\text{H}_3\text{OH-4-CH}_3$ )-2-(N=CH-2-Py)

Se mezclaron 0.3862 g (3.14 mmol) de 2-amino-4-metilfenol y 0.3 mL (3.14 mmol) de 2-piridincarboxilaldehído en 30 mL de tolueno, la mezcla se calentó a reflujo por 8 horas. El disolvente se destiló a presión reducida, se obtuvieron 0.4458 g (2.10 mmol) de un sólido amarillo; rendimiento 66.9 %; p. f. = 103-104°C; IR  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1627  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{OH})$  3240  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{CH}_3)$  2956, 2927  $\text{cm}^{-1}$ . RMN  $^1\text{H}$  (300.53 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.69 (1H, d, J = 4.68 Hz, H-2), 7.35 (1H, ddd, J = 7.41, 4.83, 1.09 Hz, H-3), 7.79 (1H, td, J = 7.80, 7.64, 1.25 Hz, H-4), 8.15 (1H, d, J = 7.95 Hz, H-5), 8.79 (1H, s, H-7), 6.91 (1H, d, J = 8.26 Hz, H-11), 7.09 (1H, dd, J = 8.26, 1.25 Hz, H-12), 7.17 (1H, s, H-14), 2.29 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ); RMN  $^{13}\text{C}$ , (75.57 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 149.9 (C-2), 125.3 (C-3), 136.8 (C-4), 121.6 (C-5), 154.5 (C-6), 156.9 (C-7), 134.3 (C-9), 150.6 (C-10), 115.5 (C-11), 130.7 (C-12), 129.6 (C-13), 116.7 (C-14), 20.88 ( $\text{CH}_3$ ); EM (IE) [m/z] (%): [ $\text{M}^+$ , 212] (67); [ $\text{M}^+$ -OH, 195] (35), [ $\text{M}^+$ -OH- $\text{CH}_3$ , 180] (20), [ $\text{M}^+$ -Py, 134] (100), [ $\text{Py}^+$ , 79] (25).

**Compuesto 1d** (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OH-4-NO<sub>2</sub>)-2-(N=CH-2-Py)

Se mezclaron 0.6458 g (4.19 mmol) de 2-amino-4-nitrofenol y 0.4 mL (4.19 mmol) de 2-piridincarboxilaldehído en 30 mL de tolueno, la mezcla se calentó a reflujo por 6 horas. El precipitado formado se separó por filtración al vacío, se lavó con tolueno frío obteniéndose 0.9358 g (3.85 mmol) de un sólido de color amarillo pálido; rendimiento 91.9%; p. f.: 205-207°C; IR  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1624cm<sup>-1</sup>; EM (IE) [m/z] (%): [M<sup>+</sup>, 243] (35); [M<sup>+</sup>-OH, 226] (7), [M<sup>+</sup>-NO<sub>2</sub>, 196] (5), [Py<sup>+</sup>, 79] (100).

**Complejo 2a.** n-Bu<sub>2</sub>Sn[LL'], L = [(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O)-2-(N=CH-2-Py)]', L' = Py-2-COO<sup>-</sup>.

Se mezclaron 0.2290 g (2.101 mmol) de 2-aminofenol, 0.4 mL (4.19 mmol) de 2-piridincarboxilaldehído y 0.5219 g (2.096 mmol) de óxido de dibutilestaño (IV) en 30 mL de una mezcla tolueno:metanol 40:60. La mezcla se calentó a reflujo por 16 horas bajo atmósfera de nitrógeno. Se destilaron 20 mL de disolvente a presión reducida, la mezcla se dejó reposar por un día formándose un precipitado el cual se separó por filtración al vacío; se obtuvieron 0.1965g (0.626 mmol) de un sólido color naranja, 17.0 % de rendimiento p. f. = 218-223°C; IR  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1642cm<sup>-1</sup>; RMN <sup>119</sup>Sn (112.07 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : -443.6; RMN <sup>1</sup>H (300.53 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 9.84 (1H, d, J = 4.82 Hz, H-2), 7.69 (1H, t, J = 6.60, 6.19 Hz, H-3), 8.00 (1H, t, J = 7.68, 7.56 Hz, H-4), 7.75 (1H, d, J = 7.71 Hz, H-5), 8.80 (1H, s, H-7), 7.05 (1H, d, J = 8.53 Hz, H-11), 6.63 (1H, t, J = 7.71, 7.43 Hz, H-12), 7.31 (1H, t, J = 7.84 Hz, H-

13), 7.56 (1H, d, J = 8.53 Hz, H-14), 9.74 (1H, d, J = 4.64 Hz, H-16), 7.57 (1H, t, J = 6.26 Hz, H-17), 8.07 (1H, t, J = 7.68, 7.53 Hz, H-18), 8.51 (1H, d, J = 7.71 Hz, H-19), 0.47 (6H, t, J = 6.85 Hz, CH<sub>3</sub>), 0.80-1.16 (12H, m, CH<sub>2</sub>); RMN <sup>13</sup>C, (75.58 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 151.4 (C-2), 126.2 (C-3), 139.0 (C-4), 126.3 (C-5), 148.5 (C-6), 142.3 (C-7), 130.5 (C-9), 162.9 (C-10), 116.3 (C-11), 133.3 (C-12), 121.9 (C-13), 115.1 (C-14); 148.2 (C-16), 126.1 (C-17), 139.9 (C-18), 125.7 (C-19), 150.4 (C-20), 167.0 (C-21), 32.6 (C<sub>α</sub>), 27.8 (C<sub>β</sub>), 26.3 (C<sub>γ</sub>), 13.5 (C<sub>δ</sub>) EM alta resolución C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Sn, m/z calculada 496.0683, m/z observada 496.0694; EM (FAB<sup>+</sup>) [m/z] (%): [M<sup>+</sup>-1, 552] (2); [M<sup>+</sup>-Bu, 496] (53), [M<sup>+</sup>-PyCOO, 430] (100), [M<sup>+</sup>-PyCOO-2Bu, 317] (55).

Complejo **2b**. n-Bu<sub>2</sub>Sn[LL'], L = [(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O-4-Cl)-2-(N=CH-2-Py)], L' = Py-2-COO<sup>-</sup>.

Se mezclaron 0.3009 g (2.098 mmol) de 2-amino-4-clorofenol, 0.4 mL (4.190 mmol) de 2-piridincarboxilaldehído y 0.5221 g (2.098 mmol) de óxido de dibutilestano (IV), se siguió el mismo procedimiento que para la reacción anterior, se calentó a reflujo por 19 horas bajo atmósfera de nitrógeno, se obtuvieron 0.3548 g (0.605 mmol) de un sólido color naranja, 28.9 % de rendimiento p. f. = 222-225°C; IR ν(C=O) 1641 cm<sup>-1</sup>. RMN <sup>119</sup>Sn (112.07 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -441.4, RMN <sup>1</sup>H (300.53 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 9.84 (1H, d, J = 3.85 Hz, H-2), 7.69 (1H, ddd, J = 7.40, 5.43, 1.24 Hz, H-3), 8.00 (1H, td, J = 7.71, 1.65 Hz, H-4), 7.76 (1H, d, J = 7.71 Hz, H-5), 8.74 (1H, s, H-7), 6.98 (1H, d, J = 8.94 Hz, H-11), 7.24 (1H, dd, J = 9.01, 2.48 Hz, H-12), 7.53 (1H, d, J = 2.48 Hz, H-14), 9.68 (1H, d, J = 4.54 Hz, H-16), 7.62 (1H, ddd, J = 7.64, 5.02, 1.10 Hz, H-17), 8.09 (1H, td, J = 7.71, 1.65 Hz, H-

18), 8.53 (1H, d, J = 7.57 Hz, H-19), 0.50 (6H, t, J = 7.00 Hz, CH<sub>3</sub>), 0.80-1.15 (12H, m, CH<sub>2</sub>); RMN <sup>13</sup>C, (75.57 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 151.5 (C-2), 126.5 (C-3), 139.1 (C-4), 126.6 (C-5), 148.3 (C-6), 143.2 (C-7), 130.7 (C-9), 157.2 (C-10), 122.9 (C-11), 133.1 (C-12), 119.7 (C-13), 116.1(C-14), 148.1 (C-16), 126.4 (C-17), 140.1 (C-4), 125.8 (C-19), 150.2 (C-20), 163.4 (C-21), 32.6 (C<sub>α</sub>), 27.8 (C<sub>β</sub>), 26.2 (C<sub>γ</sub>), 13.5 (C<sub>δ</sub>); EM alta resolución C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>ClSn, m/z calculada 530.0293, m/z observada 530.0298; EM (FAB<sup>+</sup>) [m/z] (%):[M<sup>+</sup>-1, 586] (2); [M<sup>+</sup>-Bu, 530] (50), [M<sup>+</sup>-PyCOO, 465] (100), [M<sup>+</sup>-PyCOO-2Bu, 351] (55).

Complejo **2c**. n-Bu<sub>2</sub>Sn[LL<sup>-</sup>], L = [(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O-4-CH<sub>3</sub>)-2-(N=CH-2-Py)]<sup>-</sup>, L<sup>-</sup> = Py-2-COO<sup>-</sup>.

Se mezclaron 0.2583 g (2.10 mmol) de 2-amino-4-metilfenol, 0.4 mL (4.190 mmol) de 2-piridincarboxilaldehído y 0.5214g (2.094 mmol) de óxido de dibutilestano (IV), se siguió el mismo procedimiento que para la reacción del complejo **1a**, se calentó a reflujo por 9 horas bajo atmósfera de nitrógeno, se obtuvieron 0.8349 g (1.48 mmol) de un sólido color rojo vino, 70.6 % de rendimiento p. f. = 224-226°C; IR ν(C=O) 1641cm<sup>-1</sup>; RMN <sup>119</sup>Sn (112.07 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ:-441.3; RMN <sup>1</sup>H (300.53 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 9.86 (1H, d, J = 4.84 Hz, H-2), 7.68 (1H, ddd, J = 6.81, 5.37, 1.24Hz, H-3), 8.00 (1H, td, J = 7.71, 1.65 Hz, H-4), 7.72 (1H, d, J = 7.84 Hz, H-5), 8.76 (1H, s, H-7), 6.97 (1H, d, J = 8.53 Hz, H-11), 7.12 (1H, dd, J = 8.60, 1.79 Hz, H-12), 7.34 (1H, s, H-14), 9.73 (1H, d, J = 4.54 Hz, H-16), 7.57 (1H, ddd, J = 7.57, 5.23, 0.96Hz, H-17), 8.06 (1H, td, J = 7.64, 1.65Hz, H-18), 8.52 (1H, d, J = 7.57 Hz, H-19) 0.49 (6H, t, J = 7.02 Hz, CH<sub>3</sub>), 0.79-1.15 (12H, m, CH<sub>2</sub>), 2.30 (3H, s, Ar-CH<sub>3</sub>); RMN <sup>13</sup>C, (75.57 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 151.4 (C-2), 126.0 (C-3), 138.9 (C-4),

125.9 (C-5), 148.6 (C-6), 141.6 (C-7), 129.9 (C-9), 162.3 (C-10), 121.6 (C-11), 134.7 (C-12), 124.3 (C-13), 116.1 (C-14), 148.3 (C-16), 126.2 (C-17), 138.9 (C-18), 125.6 (C-19), 150.4 (C-20), 167.0 (C-21), 32.5 ( $^1J^{119\text{Sn}} = 1128 \text{ Hz}$ ,  $C_\alpha$ ), 27.8 ( $C_\beta$ ), 26.3 ( $C_\gamma$ ) 13.5 ( $C_\delta$ ), 20.8 ( $\text{CH}_3$ ); EM alta resolución  $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_3\text{Sn}$ , m/z calculada 510.0840, m/z observada 510.0851; EM (FAB<sup>+</sup>) [m/z] (%):[M<sup>+</sup>-1, 566] (3); [M<sup>+</sup>-Bu, 510] (75), [M<sup>+</sup>-PyCOO, 445] (100), [M<sup>+</sup>-PyCOO-2Bu, 331] (95).

Complejo **2d**.  $n\text{-Bu}_2\text{Sn}[\text{LL}']$ ,  $L = [(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}-4\text{-NO}_2)\text{-2-(N=CH-2-Py)}]$ ,  $L' = \text{Py-2-COO}^-$ .

Se mezclaron 0.3243 g (2.106 mmol) de 2-amino-4-nitrofenol, 0.4 mL (4.190 mmol) de 2-piridincarboxilaldehído y 0.5227 g (2.099 mmol) de óxido de dibutilestaño (IV) en 30mL de una mezcla tolueno:metanol 60:40. La mezcla se agitó a temperatura ambiente por 20 horas, posteriormente se destilaron 20 mL de disolvente, se dejó reposar. Después de seis días se observó un sólido el cual se separó por filtración al vacío obteniéndose 0.268 g de un polvo rojo, p. f. 180-182°C, RMN  $^{119}\text{Sn}$  (112.07MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :-67.9. En las aguas madres precipitó un sólido naranja el cual se filtró nuevamente obteniendo 0.6447g de un sólido naranja, 53% de rendimiento, p. f. 123-125°C; IR  $\nu(\text{C=O})$  1642 $\text{cm}^{-1}$ ; RMN  $^{119}\text{Sn}$  (112.07MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :-441.1; RMN  $^1\text{H}$  (300.53 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 9.87 (1H, d, J = 4.95Hz, H-2), 7.75 (1H, ddd, J = 7.43, 5.37, 1.24 Hz, H-3), 8.12 (1H, td, J = 7.64, 1.65 Hz, H-4), 7.91 (1H, d, J = 7.57 Hz, H-5), 9.00 (1H, s, H-7), 7.00 (1H, d, J = 9.36 Hz, H-11), 8.23 (1H, dd, J = 9.36, 2.61 Hz, H-12), 8.61 (1H, d, J = 2.34 Hz, H-14), 9.65 (1H, d, J = 4.54 Hz, H-16), 7.68 (1H, ddd, J = 7.56, 5.26, 1.10 Hz, H-17), 8.14 (1H, td, J = 7.57, 1.65Hz, H-18), 8.55 (1H, d, J = 7.71 Hz, H-19), 0.50 (6H, t,

J = 7.29 Hz, CH<sub>3</sub>), 0.77-1.17 (12H, m, CH<sub>2</sub>); RMN <sup>13</sup>C, (75.57 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 151.7 (C-2), 127.3 (C-3), 139.6 (C-4), 126.7 (C-5), 147.7 (C-6), 146.2 (C-7), 129.7 (C-9), 166.7 (C-10), 113.8 (C-11), 121.3 (C-12), 135.8 (C-13), 128.4 (C-14), 147.9 (C-16), 127.5 (C-17), 139.6 (C-18), 126.7 (C-19), 149.9 (C-20), 170.4 (C-21), 32.9 (C<sub>α</sub>), 27.8 (C<sub>β</sub>), 26.2 (C<sub>γ</sub>) 13.4 (C<sub>δ</sub>); EM alta resolución C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Sn, m/z calculada 476.0996, m/z observada 476.0996; EM (FAB<sup>+</sup>) [m/z] (%):[M<sup>+</sup>-1, 552] (2); [M<sup>+</sup>-PyCOO, 476] (100), [M<sup>+</sup>-PyCOO-2Bu, 362] (35), [M<sup>+</sup>-PyCOO-NO<sub>2</sub>, 430] (10).

---

## 7. Referencias.

1. Dubey, S. K.; Roy, U. *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, 17, 3..
2. Arkis, E.; Balköse, D. *Polymer Degradation and Stability* **2005**, 88, 46.
3. W. P. Gallagther, W. P.; Maleczka, R. E. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 841.
4. Chrétien, J. M.; Zamattio, F.; Grogneq, E. L. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 2070.
5. Orita, A.; Mitsutome, A.; Otera, J. J. *Org. Chem.* **1998**, 63, 24207.
6. Jiang, P.; Zhang, D.; Li, Q.; Lu, Y. *Cataysys Letters*, **2006**, 110, 101.
7. Azab, M. M. *Polym. Int.* **2005**, 54, 161.
8. Nath, M.; Pokharia, S.; Eng, G.; Song, X.; Kumar, A.; *J. Organomet. Chem.* **2003**, 689, 109.
9. Gielen, M. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 41, 151.
10. Girasolo, M. A.; Di Salvo, C.; Schillaci, D.; Barone, G.; Silvestri, A.; Ruisi, G. *J. Organometal. Chem.* **2005**, 690, 4773.
11. Tian, L.; Sun, Y.; Qian, B.; Yang, G.; Yu, Y.; Shang, Z.; Zheng, X. *App. Organometal. Chem.* **2005**, 19, 1127.
12. Rehman. W.; Baloch, M. K.; Badshah, M.; Ali, S. *Spectrochimica Acta part A*, **2005**, 65, 689.
13. Haiduc, C. Silvestru, *Organometallics in Cancer Chemotherapy*, Vol. 1, CRC Press Line **1989** 129
14. Gielen, M. *Main Group Met. Chem.* **1994**, 17 (1-4), 1-7.

- 
15. Gielen, M.; Tiekink, E. R. T. 50Sn tin compounds and the therapeutic potential, en: *Metallotherapeutic drugs and metal-based diagnostic agents, The use of metals in medicine*, Wiley, Chichester. **2005**, (Chapter 22).
  16. Gielen, M. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 151, 41.
  17. Davis, A. G. Tin, en: *Comprehensive Organometallic Chemistry, A review of the literature 1982-1994*, Edward W. **1995**, Vol. II, (Chapter 6).
  18. Collison, S. R.; Fenton, D. E. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 148, 19.
  19. Fernández, J. M.; Del Río-Portilla, F.; Quíroz-García, B.; Toscano, R. A.; Salcedo, R. *J. of Molecular Structure*, **2001**, 561, 197.
  20. Hadjoudis, E.; Vattorakis, M.; Moustakali-Mavridis, I. *Tetrahedron*, **1987**, 43-7, 1345.
  21. Ozeryanskii, V. A.; Pozharskii, A. F.; Schilf, W. *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 782.
  22. Garnovskii, A. D.; Nivorozhkin, A. L.; Minkin, V. I. *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 126, 1.
  23. Basu Baul, T. S.; Dutta, S.; Riverola, E.; Scopelliti, M.; Choudhuri, S. *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, 15, 947.
  24. Tian, L.; Sun, Y.; Quian, B.; Yang, G.; Yu, Y. *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, 19, 1127.
  25. Lindoy, L. F. *Quarterly Reviews*, **1971**, 25, 379.
  26. Nath, M.; Goyal, S. *Main Group Met. Chem.* **1996**, 19-2, 75.
  27. Singh, A. K.; Bhandari, S. *Main Group Met. Chem.* **2003**, 26-3, 155.
  28. Sandhu, G. K.; Boparoy, N. S. *J. Organometal. Chem.* **1991**, 411, 89.

- 
29. Gielen, M.; Acheddad, M.; Tiekink, E. R. T. *Main Group Met. Chem.* **1993**, 16-6 367.
  30. Ng, S. W. *J. Organometal. Chem.* **1999**, 585, 12.
  31. Ng, S. W.; Sundara Raj, S. S.; Razak, I. A.; Fun, H. *Main Group Met. Chem.* **2000**, 23-3, 193-201.
  32. Dakternieks, D.; Duthie, A. *Organometallics*, **2002**, 22, 4599.
  33. García, R.; Ramos, J.; Höpfi, H. *Inor. Chem.* **2003**, 42, 3835.
  34. García, R.; Hopfl, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3120.
  35. Ma, C.; Li, J.; Zhang, R.; Wang, D. *Inorganica Chimica Acta*, **2005**, 358, 4575.
  36. Pretch, E.; Bulmann, P. Structure determination of organic compounds. **2002**.
  37. Lockhart, T. P.; Manders, W. F. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 892.
  38. Szorcsik, A.; Nagy, L.; Sletten, J.; Szalontal, G.; Kamu, E.; Fiore, T.; Pellerito, L.; Kálmán, E. *J. Organometal. Chem.* **2004**, 689, 1145.
  39. Holecek, J.; Nadvornik, M.; Handlir, K.; Lycka, A. *J. Organometal. Chem.* **1986**, 315, 299.