



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

FACULTAD DE QUÍMICA

COMPLEJOS HEPTACOORDINADOS DE ESTAÑO (IV) QUE  
CONTIENEN LIGANTES PIRIDÍNICOS: SÍNTESIS Y  
CARACTERIZACIÓN

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**QUÍMICA**

PRESENTA:

NORMA NALLELY MORALES MORALES



MÉXICO, D.F.

2010



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.	Prof. Martha Eva de los Ángeles Rodríguez Pérez.
Vocal.	Prof. Ernestina Cervera Flores.
Secretario.	Prof. Elizabeth Gómez Pérez.
1er. Suplente.	Prof. Georgina Artemisa Duarte Lisci.
2º. Suplente.	Prof. Rosa Isela del Villar Morales.

La presente tesis se desarrolló en el laboratorio 5 del Departamento de Química Inorgánica del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, con el apoyo del proyecto IN 203-908 DGAPA.

---

Dra. Elizabeth Gómez Pérez.  
Asesor.

---

Q I. Rolando Luna García.  
Supervisor técnico.

---

Norma Nallely Morales Morales.  
Sustentante.

## ***Dedicatoria***

*Esta tesis se la dedico con mucho amor y cariño a mis padres: Alfonso y Petra, quienes me apoyaron siempre a pesar de los momentos difíciles que han pasado, ustedes han sido mi motivación y mi fuerza para seguir adelante, para superarme profesionalmente y ser cada vez mejor como persona. Gracias por la confianza que depositaron en mí y por sus consejos. Agradezco a Dios que compartan conmigo esta etapa de mi vida.*

## **Agradecimientos**

*A Dios por darme la vida.*

*A la Dra. Elizabeth Gómez Pérez por darme la oportunidad de ser parte de su grupo de investigación para llevar a cabo este trabajo, por la confianza, por todo el apoyo que me brindo y sobre todo por su amistad y paciencia.*

*A Q.I Rolando Luna García por aceptar ser mi supervisor técnico, gracias por todas las observaciones realizadas para mejorar el trabajo, por tus buenos consejos y por que gracias a ti empecé con la escritura, creo que llegaste en el mejor momento.*

*A todos mis amigos: Adriana, Erick, Daniela, Carlos, Suany, Ana Luisa, Julio, Samuel, Miriam, Margarita, Sandra, Jalil, Lucero, Joel, Laurita, Enrique, Enrique Torres, Karina, Mirza, Jazmín, Claudia, Diana y Arely con quienes compartí momentos agradables durante el transcurso de la carrera. Gracias Hugo Rico por tu gran apoyo en los últimos trámites de la titulación, creo que te di muchas molestias.*

*A Katina, Diana y Eter por su valiosa amistad, por el tiempo que conviví con ustedes durante la etapa final de la carrera. Espero que nunca cambien su forma de ser.*

*A los compañeros de Inorgánica 5 por todo el apoyo que recibí durante mi estancia en el laboratorio.*

*A Arturo González por tu apoyo, consejos y sobretodo por tu gran amistad.*

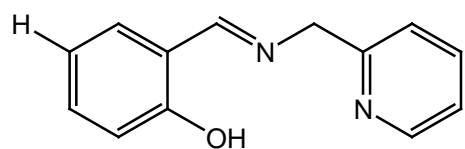
# ÍNDICE

## ÍNDICE DE COMPUESTOS

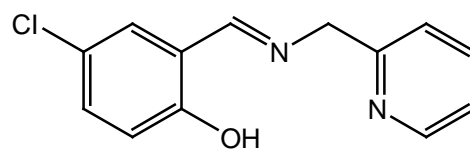
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>2. ANTECEDENTES</b>	<b>3</b>
2.1 Modos de Coordinación de carboxilatos	3
2.2 Ácidos carboxílicos utilizados como ligantes.	5
2.3 Bases de Schiff utilizadas como ligantes.	14
<b>3. OBJETIVOS</b>	<b>19</b>
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>20</b>
4.1 Síntesis de las bases de Schiff	20
4.11 Caracterización espectroscópica de las bases de Schiff.	
4.12 Espectroscopía de IR.	20
4.13 Caracterización por Espectrometría de masas (IE).	22
4.14 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ .	24
4.15 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ .	28
4.2 Síntesis de los complejos heptacoordinados de Sn (IV).	31
4.21 Caracterización espectroscópica de los complejos heptacoordinados de estaño (IV)	
4.22 Espectroscopía de IR	31
4.23 Espectrometría de masas (FAB+).	34
4.24 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ .	37
4.25 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ .	44
4.26 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de $^{119}\text{C}$ .	50

4.3 Caracterización del compuesto 3c	52
4.31 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ .	52
4.32 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ .	54
4.33 Espectrometría de masas (FAB+)	56
4.34 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de $^{119}\text{Sn}$ .	57
4.35 Difracción de rayos X para el compuesto <b>3c</b> .	57
<b>5. CONCLUSIONES</b>	61
<b>6. PARTE EXPERIMENTAL</b>	63
6.1 Procedimiento para la síntesis de las bases de Schiff.	64
6.2 Procedimiento para la síntesis de los complejos heptacoordinados de Sn (IV)	66
<b>7. REFERENCIAS</b>	69

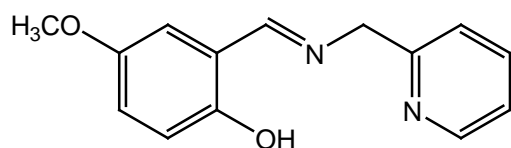
## ÍNDICE DE COMPUESTOS



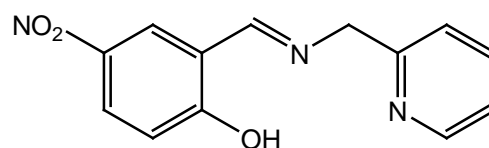
**1a**



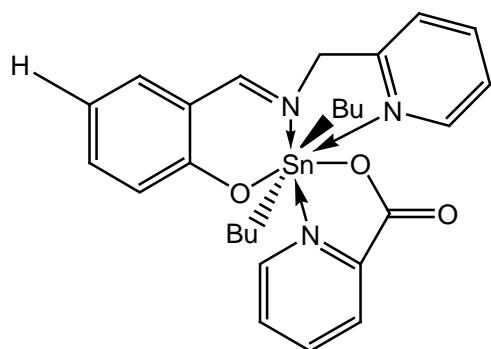
**1b**



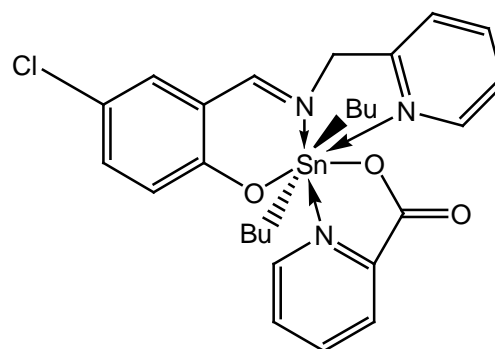
**1c**



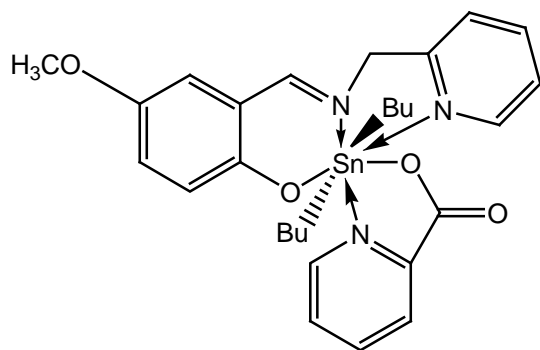
**1d**



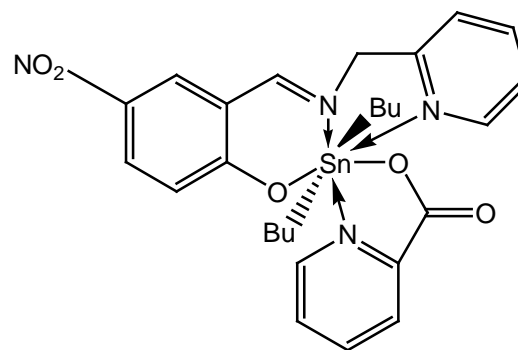
**2a**



**2b**



**2c**



**2d**



---

---

## INTRODUCCIÓN

Los elementos representativos y en particular los del grupo 14 constituyen una de las áreas más interesantes de estudio, debido a su versatilidad en el comportamiento químico observado. La capacidad de estos elementos para formar complejos con diversos números de coordinación, la variación en estabilidad de los estados de oxidación, los tipos de ligantes con los que pueden coordinarse y la diversidad de geometrías que es posible obtener son algunas de las características que les confiere versatilidad. La química del estaño es una de las más ricas y variadas ya que como se mencionó anteriormente es posible obtener complejos con diversos números de coordinación y geometrías. El estaño se encuentra en dos estados de oxidación Sn (II) y Sn (IV), el primero forma especies tetraédricas y presenta características estructurales y estereoquímicas importantes. En el segundo caso, el estaño (IV), igual que el estaño (II) forma especies tetraédricas pero con la posibilidad de expandir su capa de valencia con el uso de sus orbitales *d*. Por lo cual puede formar especies pentacoordinadas y hexacoordinadas, así como especies con números de coordinación más altos, las cuales son menos comunes.<sup>1</sup>

Algunos ejemplos donde los compuestos de diorganoestaño se han aplicado son: estabilizadores de polímeros como el policloruro de vinilo,<sup>2</sup> espumas de poliuretano.<sup>3</sup> Así también se usan en reacciones de transesterificación<sup>4</sup> y en la reacción de vulcanización de siliconas.<sup>5</sup>

Las propiedades químicas del estaño lo hacen uno de los elementos más atractivos en química organometálica razón por la cual se conoce una gran variedad de especies con diversos ligantes, algunos ejemplos son los derivados que contienen átomos de nitrógeno y calcógeno,<sup>6</sup> bases de Schiff,<sup>7,8</sup> piridinas<sup>9,10</sup> y fosfonatos,<sup>11</sup> incrementando el uso de este tipo de compuestos de manera importante.<sup>12</sup>

---

---

En la década de los años 50 los compuestos triorganoestaño fueron utilizados en grandes cantidades en la agricultura como fungicidas, conservadores de madera y como antiensuciantes de pinturas debido a que presentan propiedades biocidas.<sup>13</sup>

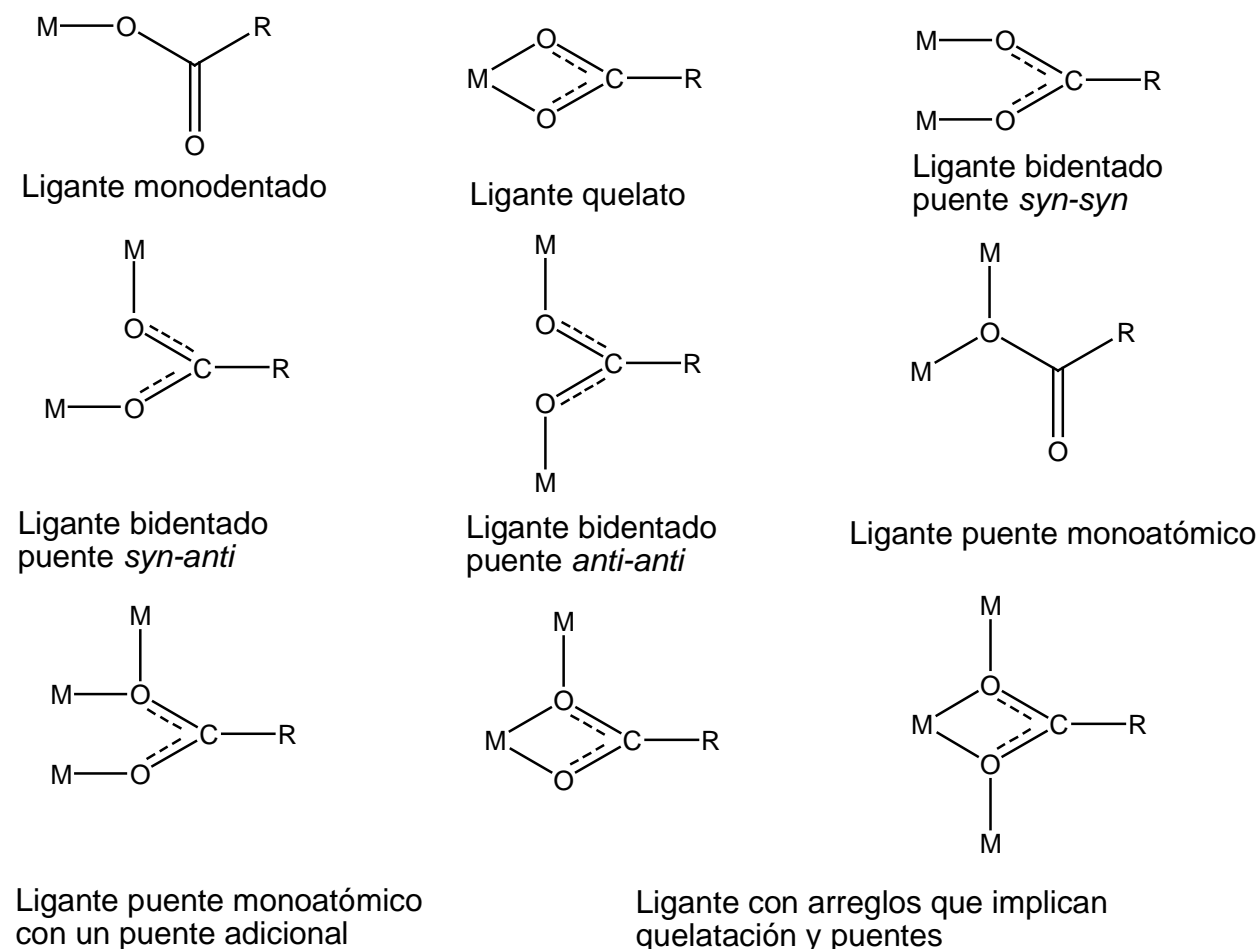
Por otro lado, los complejos metálicos con bases de Schiff continúan siendo de los más importantes modelos estereoquímicos estudiados en la química de coordinación, esto debido a su fácil preparación, a la diversidad estructural que presentan así como las diversas aplicaciones que se les han encontrado. Los complejos organometálicos de estaño derivados de bases de Schiff han sido objeto de diversas investigaciones dentro de las que destacan los aspectos estructurales y reactividad, también se sabe de su potencial como agentes antineoplásicos y de su aplicación en óptica no lineal.<sup>14</sup>

Debido a lo anteriormente expuesto, en el presente trabajo se describe la síntesis y caracterización de nuevos complejos heptacoordinados de diorganoestaño (IV) derivados de bases de Schiff tridentadas y ácido picolínico con el objetivo de contribuir al conocimiento de los aspectos estructurales de este tipo de especies.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1 Modos de Coordinación de carboxilatos.

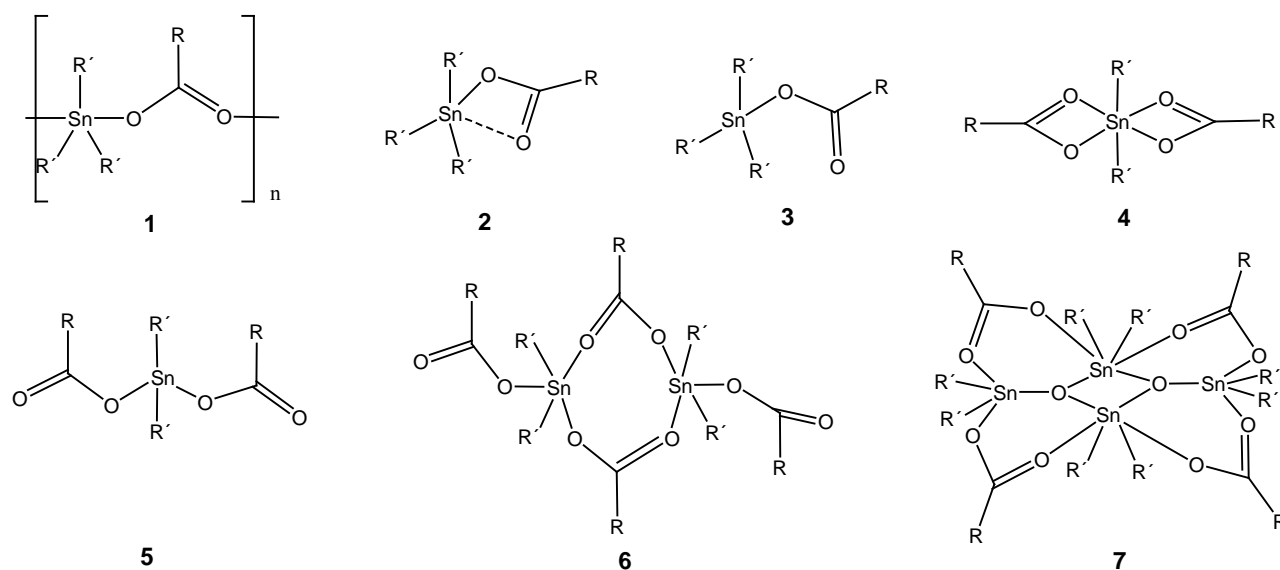
Los carboxilatos de organoestaño comprenden una clase importante de compuestos debido a sus aplicaciones industriales. Por ejemplo, en catálisis homogénea, en la agricultura donde se han utilizado como biocidas y mas recientemente se han investigado en particular por su actividad antitumoral. Este tipo de compuestos resultan de gran interés debido a que forman estructuras diversas, dependiendo del tipo de carboxilato, disolvente y condiciones de reacción. Se pueden formar especies monoméricas, oligoméricas o poliméricas con diferentes geometrías y modos de coordinación hacia el metal.<sup>15</sup> (Esquema 1).



Esquema 1. Modos de coordinación de los carboxilatos.

Los ligantes que forman anillos quelato a su vez se pueden dividir en tres subtipos los cuales se pueden distinguir de acuerdo al grado de simetría, el tipo más asimétrico (anisobidentado) ocurre cuando uno de los enlaces es covalente mientras que el otro es un enlace secundario,<sup>16</sup> estos son usualmente observados en complejos metálicos del grupo principal, el segundo subtipo (monometálico biconectivo) es raro y es el resultado de la formación de un enlace covalente y uno de coordinación, el tercer subtipo es el más simétrico (isobidentado) y se encuentra principalmente en los complejos de metales de transición.<sup>17</sup>

Los carboxilatos de diorganoestaño derivados de ácidos carboxílicos son una de las clases de compuestos más extensamente estudiados debido a su rica química estructural. Los diversos motivos estructurales conocidos en esta familia de compuestos es atribuida al carácter ambidentado de los ligantes del carboxilato. Sin embargo, los sustituyentes orgánicos sobre el estaño y/o carboxilato influyen significativamente sobre la característica estructural en los carboxilatos de estaño. En el esquema 2 se presentan algunas de las estructuras conocidas para complejos di y triorganoestaño.<sup>18</sup>



Esquema 2. Estructuras comunes para complejos triorganoestaño(IV) (1-3) y diorganoestaño(IV) (4-7).

---

---

Como se observó en el esquema anterior de manera general se ha mostrado el tipo de estructuras que pueden formar los carboxilatos de di y triorganoestaño. Sin embargo, la naturaleza de los ligantes ocasiona cambios en la estructura de los complejos.

## 2.2 Ácidos carboxílicos utilizados como ligantes.

Los ácidos piridindicarboxílicos han sido ampliamente utilizados como ligantes para la preparación de complejos de estaño, dando origen a una gran variedad de estructuras con diversas geometrías, un ejemplo de ello es descrito por Gielen y colaboradores<sup>19</sup> quienes analizaron la estructura cristalina de un complejo dimérico donde los átomos de estaño tienen número de coordinación siete con geometría de bipirámide pentagonal distorsionada (figura 1). Las posiciones ecuatoriales que forman el plano 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 formándose una estructura centrosimétrica del tipo  $\text{Sn}_2\text{O}_2$ .

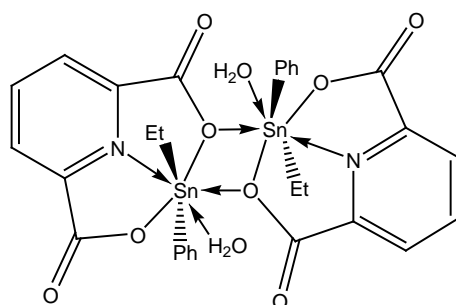


Figura 1. Complejo dimérico obtenido por Gielen.

Otro ejemplo es el descrito por Seik Weng Ng<sup>20</sup> quien sintetizó el complejo monomérico de estaño (figura 2) al hacer reaccionar oxalato de bis(ciclohexilamonio) con bis(2,6-piridincarboxilato) de dibutilestaño monohidratado utilizando metanol como disolvente.

---

---

El producto obtenido es heptacoordinado de acuerdo con el valor de desplazamiento químico observado en RMN de  $^{119}\text{Sn}$  el cual se encuentra en  $-486$  ppm y presenta una geometría de bipirámide pentagonal distorsionada en donde los grupos butilo ocupan las posiciones axiales, los átomos de oxígeno y el átomo de nitrógeno el plano ecuatorial.

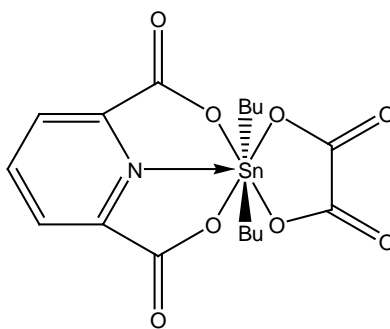


Figura 2. Compuesto sintetizado por Seik Weng Ng.

Como es bien conocido los dicarboxilatos de dialquilestano (IV) caracterizados en estado sólido presentan estructuras monoméricas o poliméricas y en algunos casos se observan estructuras ciclooligoméricas en solución. R. García y colaboradores en el año 2003 sintetizaron complejos de dimetil y dibutilestano con ácido ftálico e isoftálico para realizar un estudio del comportamiento en estado sólido y en solución, con la finalidad de aportar más información.<sup>21</sup>

Para el complejo del derivado del ácido isoftálico con dibutilestano, en estado sólido se obtuvo un macrociclo trinuclear de 24 miembros (figura 3a) con geometría de bipirámide trapezoidal con los butilos ocupando las posiciones casi perpendiculares al plano donde los carboxilatos se unen de manera bidentada. Por otro lado, la espectrometría de masas (FAB+) mostró la formación de especies cíclicas, dinucleares, trinucleares o tetranucleares en solución.

Para los complejos derivados del ácido ftálico con los óxidos de dimetil y dibutilestano de acuerdo con los datos obtenidos por RMN en disolución, se sugirió la formación de estructuras oligoméricas (figura 3b).

La estructura de rayos-X de estos complejos muestra que en ambos se tiene estructuras poliméricas en las cuales el estaño es hexacoordinado con una geometría de bipirámide trapezoidal, el plano lo forman los cuatro oxígenos de los dos carboxilatos de los cuales dos están unidos covalentemente y dos forman enlaces de coordinación.

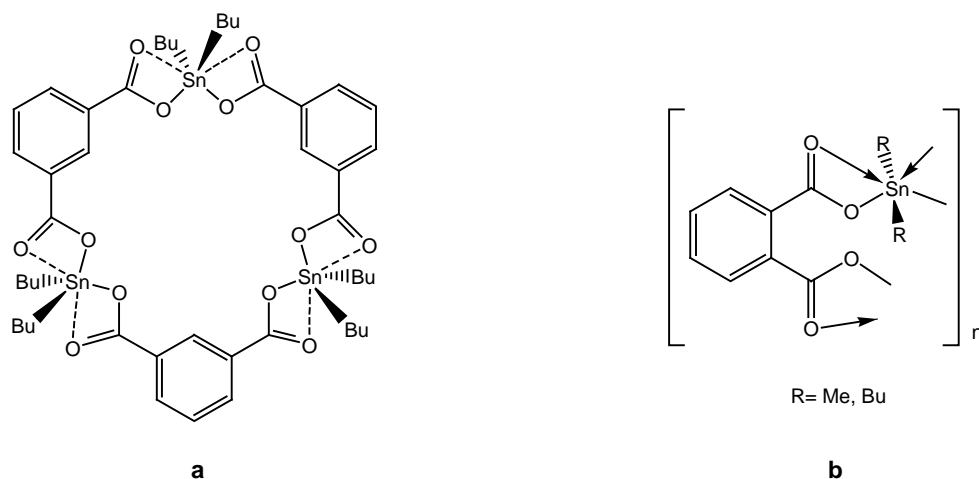


Figura 3. Estructuras de los complejos derivados de los ácidos isoftálico (a) y ftálico (b).

En un trabajo posterior Reyes García y Herbert Höpfl llevaron a cabo reacciones con ácido 2,5-piridindicarboxílico y diferentes óxidos de diorganoestaño dimetil, dibutil y difenil estaño.<sup>22</sup> En el caso del complejo derivado del óxido de dimetil estaño se obtuvieron estructuras poliméricas en forma de zig-zag (figura 4a) y para los complejos derivados de los óxidos de dibutil y difenil se obtuvieron estructuras ciclotriméricas (figura 4b). Tanto para los complejos de las figuras 4a y 4b se observó que en ambos casos el carboxilato de la posición dos se une de manera monodentada formando un anillo quelato de cinco miembros mientras que el carboxilato de la posición cinco se une de forma anisobidentada, en todos los casos el estaño presenta número de coordinación siete con una geometría de bipirámide pentagonal distorsionada en donde los grupos orgánicos se encuentran en posiciones axiales y los átomos del ligante en posiciones ecuatoriales.

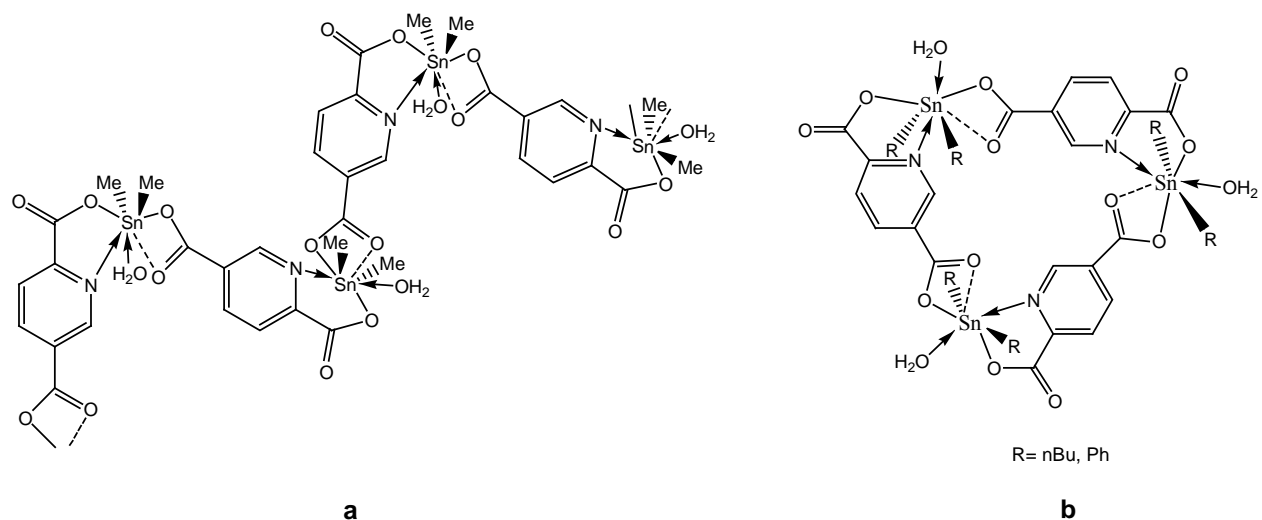
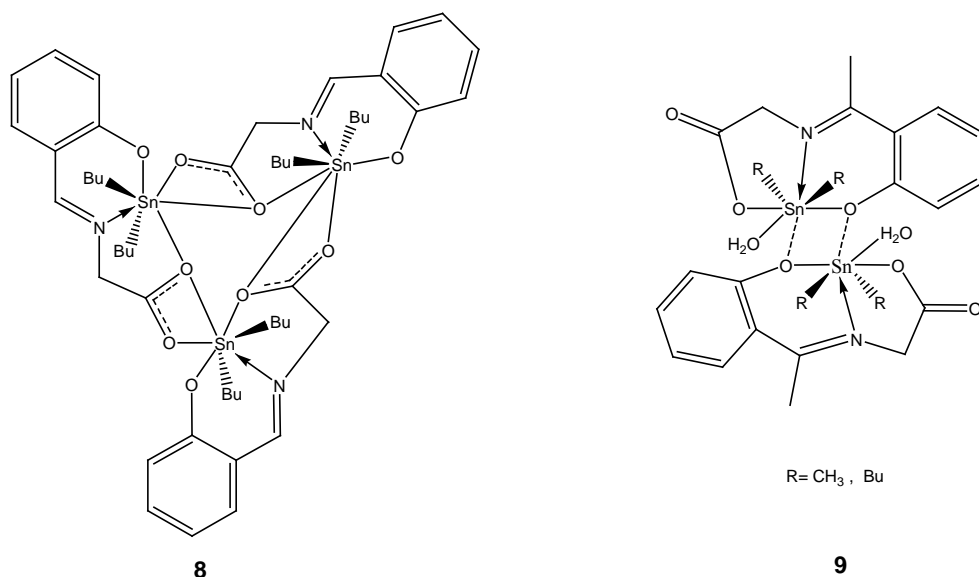


Figura 4. Complejo sintetizado por Reyes García y Herbert Hopfl.

Los complejos del tipo **8** presentan un ciclo trinuclear  $({}^n\text{Bu}_2\text{SnL})_3$ , el cual al coordinarse por un ligante aminoacetato y por ambos oxígenos de un grupo carboxilato en forma bidentada forman el plano ecuatorial. Los complejos del tipo **9** son especies diméricas con centros simétricos en donde los dos átomos de estaño (IV) se autoensamblan por dos puentes asimétricos Sn-O-Sn y además uno de los sitios de coordinación está ocupado por una molécula de disolvente. En ambos complejos la geometría alrededor de los átomos de estaño es una bipirámide pentagonal, donde los grupos R unidos a este se encuentran en posiciones axiales.<sup>23</sup>





---

---

Chunlin Ma y colaboradores obtuvieron un complejo similar al tipo **8** a 150°C por reacción del ácido 2,6-piridindicarboxílico con cloruro de dimetil estaño utilizando metanol como disolvente, la especie consiste en tres fragmentos de Me<sub>2</sub>Sn unidos por los carboxilatos de piridina que sirven como puentes formando un ciclo trinuclear los datos que se obtuvieron por difracción de rayos-X muestran que la molécula es plana con los metilos arriba y abajo de este plano. Sin embargo, a 25°C aislaron un complejo dimérico como el mostrado en la figura 1 donde los átomos de estaño tienen número de coordinación siete observándose que una molécula de agua o disolvente también se coordina, presentando una geometría de bipirámide pentagonal.<sup>24</sup>

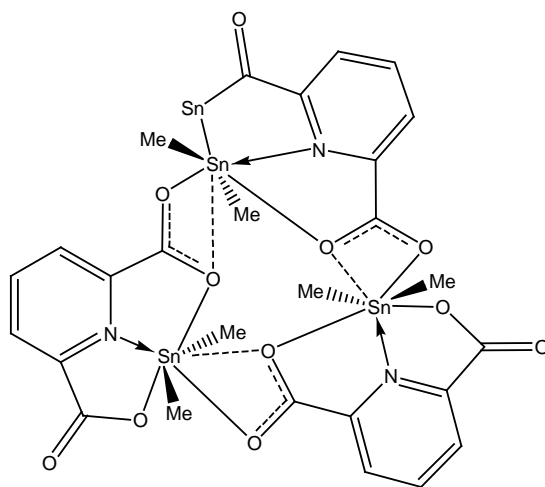


Figura 5. Complejo sintetizado por Chunlin Ma, et. al.

Un año después se describió la síntesis de complejos poliméricos por la reacción de los cloruros de trimetil, trifenil o tribencilestano con 2,6 ; 3,5 ó 2,5 piridindicarboxilato.<sup>25</sup> En el caso del ácido 2,6 piridindicarboxilato con el derivado de trimetilestano se obtuvo una especie con tres centros de triorganoestano (figura 6) en donde los fragmentos se unen a través de los carboxilatos de dos ligantes de manera monodentada, se puede ver que dos moléculas de agua se coordinaron a los fragmentos terminales de trimetil estaño, debido a esto el ambiente de los átomos de estaño terminales son diferentes al átomo de estaño central. Los desplazamientos químicos obtenidos en RMN <sup>119</sup>Sn para los complejos **10**, **11** y **12** son: -112, -122 y -118 ppm respectivamente indicando que cada

centro de estaño es pentacoordinado con una geometría de bipirámide trigonal donde los átomos de oxígeno (del agua y de los ácidos carboxílicos respectivamente) ocupan las posiciones axiales.

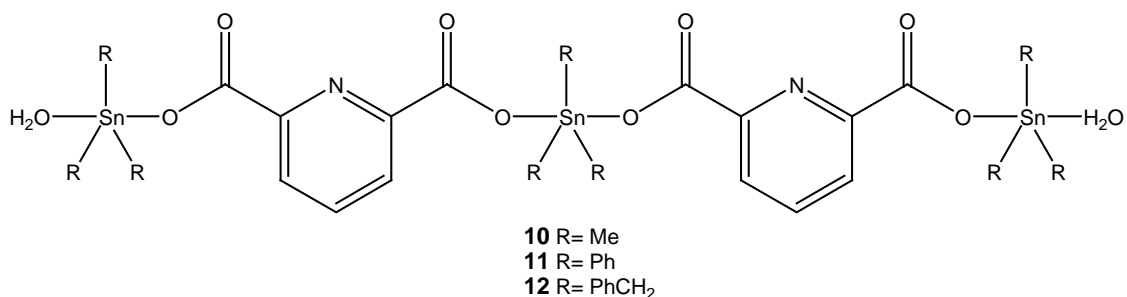


Figura 6. Complejo sintetizado con el ácido 2-6piridindicarboxílico.

Cuando se utilizó 3,5-piridincarboxilato con el derivado de trifenilestaño (IV) también se obtuvo una estructura polimérica (figura 7a) donde cada ligante une tres fragmentos de triorganoestaño y los carboxilatos se unen de modo monodentado, por un lado se forman especies tetracoordinadas en donde tres enlaces provienen de los grupos fenilo y uno del átomo del oxígeno del carboxilato, por el otro especies pentacoordinadas debido a la formación de un enlace de coordinación con el nitrógeno. Los valores de desplazamiento en <sup>119</sup>Sn para los complejos **13**, **14** y **15** son: -85, -87 y -88 ppm respectivamente los cuales están dentro del intervalo característico de complejos tetra y pentacoordinados.

Cuando utilizaron 2,5-piridincarboxilato con el derivado de trimetilestaño, la estructura obtenida por rayos-X mostró que ambos carboxilatos se enlazan de modo bidentado con cuatro fragmentos de triorganoestaño (figura 7b), en el arreglo cristalino se observó la formación de anillos de 24 miembros formados por cuatro unidades de triorganoestaño unidas por cuatro ligantes. Los desplazamientos químicos obtenidos para los complejos **16**, **17** y **18** (-115, -118 y -117 ppm) indican que el átomo de estaño es pentacoordinado con geometría de bipirámide trigonal.

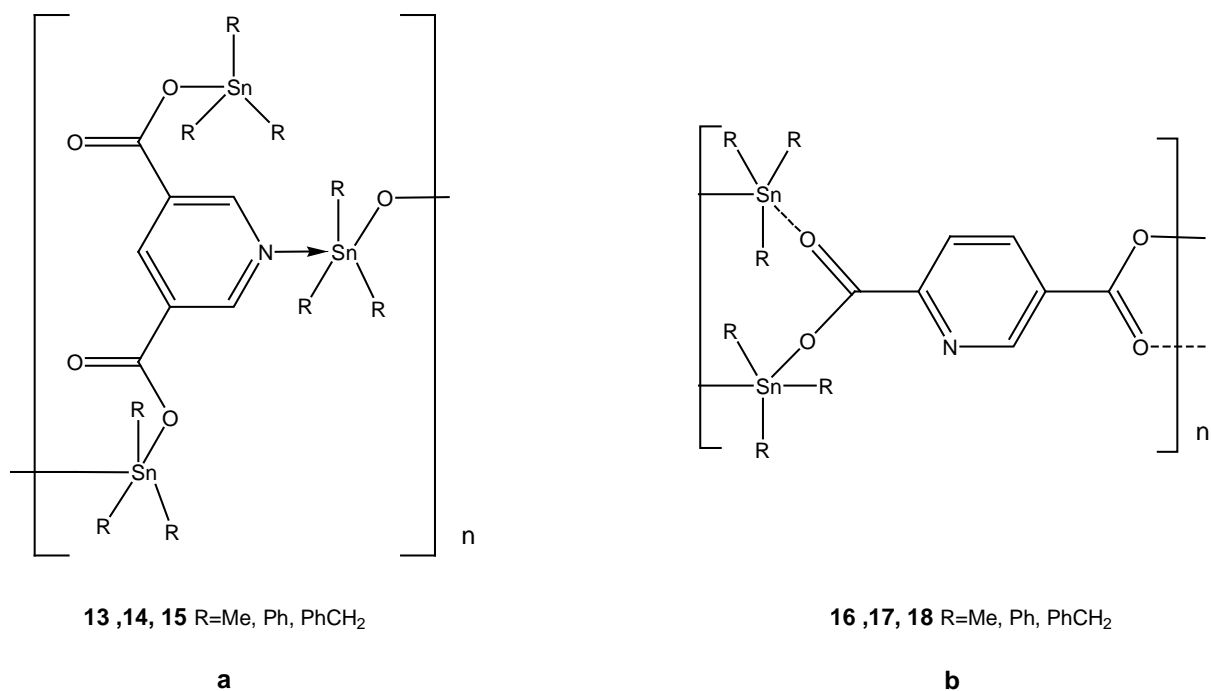


Figura 7. Complejos sintetizados con los ácidos 3-5 (a) y 2-5 (b) piridindicarboxílicos.

Sin embargo, también se han obtenido estructuras tipo escalera que consisten en dímeros centrosimétricos en donde los átomos de oxígeno del diestannoxano están enlazados al átomo de estaño de forma plana formando un anillo de cuatro miembros Sn<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, en donde los carboxilatos se unen de manera bidentada (figura 8a) esta estructura fue descrita por Vaso N. El compuesto se obtuvo al hacer reaccionar el correspondiente ligante (proveniente de la reacción de condensación de 2-metil-3-nitrobencenammina y 2-bromobenzoato de potasio) con óxido de dimetilestaño en benceno con relación estequiométrica 1:1, sin embargo, cuando la reacción se llevó a cabo en relación 1:2 se obtuvo un compuesto hexacoordinado (figura 8b). Ambos compuestos fueron evaluados para catalizar la reacción de 2-feniletanol con etilacetato para dar 2-feniletacetato y etanol. Cuando se utilizó el compuesto **a** la reacción se obtuvo con rendimientos cuantitativos después de 6 horas y cuando la reacción fue catalizada por el compuesto monomérico **b** los rendimientos obtenidos fueron bajos (25%) después del mismo tiempo de reacción, sin embargo después de 22 horas se obtuvieron rendimientos cuantitativos.<sup>26</sup>

Se han observado estructuras similares (figura. 8a) en donde el modo de coordinación de los carboxilatos es monodentada (figura 8c).<sup>27</sup>

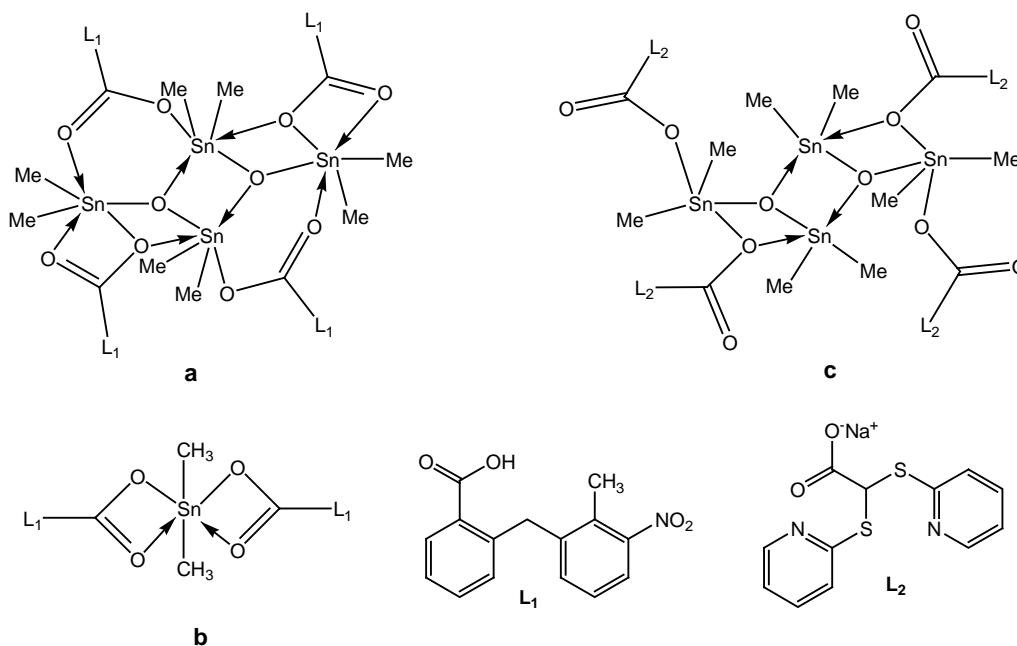
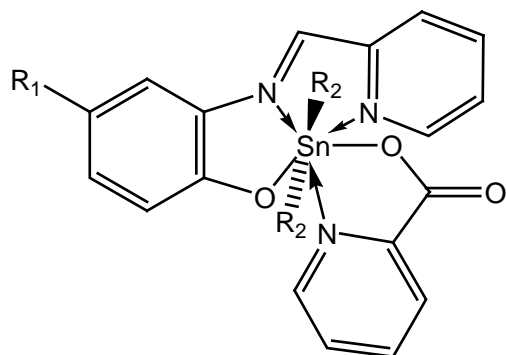


Figura 8. Complejos sintetizados por V. N. Dokorou et. al. (**a** y **b**) y por F. Benetollo (**c**)

Recientemente en nuestro grupo de investigación se sintetizaron complejos heptacoordinados de estaño por reacción en un solo paso de 2-amino-4-R-fenol con 2-piridincarboxaldehído, ácido picolínico y óxido de dimetil, dibutil o difenilestaño, utilizando metanol o benceno como disolvente. En todos los casos se observó la formación de especies monoméricas heptacoordinadas con una geometría de bipirámide pentagonal, los grupos butilo ocupan las posiciones axiales y el plano ecuatorial esta constituido por tres átomos de nitrógeno y dos átomos de oxígeno, en donde el oxígeno del carboxilato se une de manera monodentada.



**19a, 19e, 19i**  $R_1 = H$ ;  $R_2 = CH_3, Bu, Ph$   
**19b, 19f, 19j**  $R_1 = CH_3$ ;  $R_2 = CH_3, Bu, Ph$   
**19c, 19g, 19k**  $R_1 = Cl$ ;  $R_2 = CH_3, Bu, Ph$   
**19d, 19h, 19l**  $R_1 = NO_2$ ;  $R_2 = CH_3, Bu, Ph$

Figura 9. Complejos sintetizados por A. R. Jiménez, et. al.

Cuando la reacción se llevó a cabo en un solo paso y en ausencia del ácido picolínico usando una mezcla de disolventes tolueno/ metanol (4:6) se obtuvieron mezclas de tres complejos **19h**, **20h** y **21h**, en donde la relación estequiométrica fue 1:2:1. La proporción de los productos se determinó por integración en el espectro de RMN de  $^1H$ . Sin embargo, cuando se hizo reaccionar la imina previamente aislada con el óxido de dibutil estaño se obtuvo como único producto el complejo **20h**.

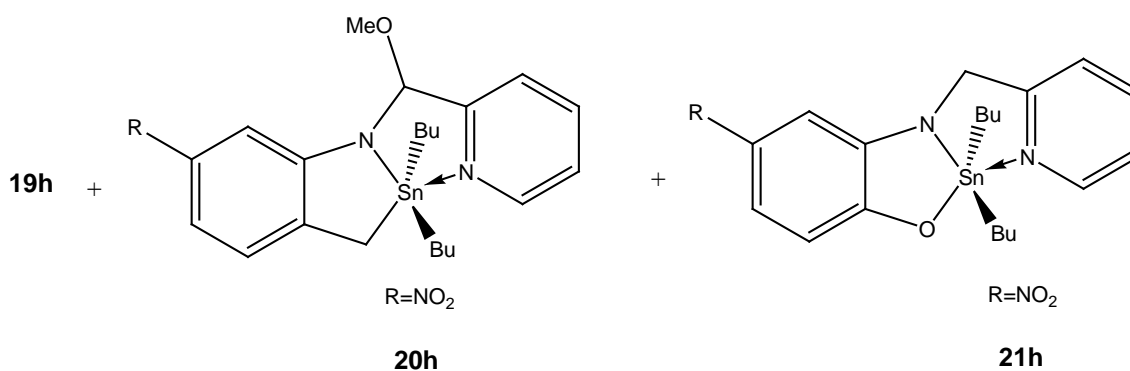


Figura 10. Complejos pentacoordinados obtenidos por A. R. Jiménez, et. al.

Por otro lado, cuando se hizo reaccionar 2-amino-4-nitrofenol con 2-piridincarboxaldehído y óxido de dibutilestano usando benceno como disolvente de reacción se obtuvo la mezcla de tres complejos **10h**, **12h** y **13h** observados por el estudio de RMN.<sup>28</sup>

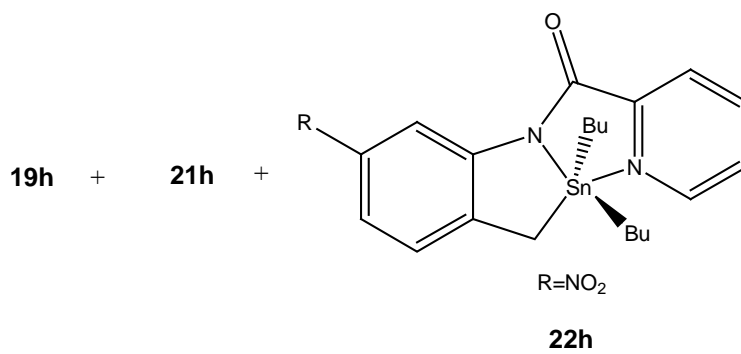
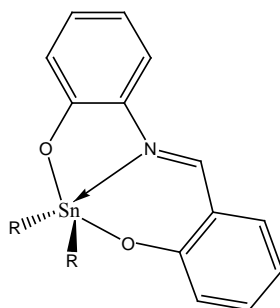


Figura 11. Complejos pentacoordinados obtenidos por A. R. Jiménez, et. al.

### 2.3 Bases de Schiff utilizadas como ligantes.

Después de casi un siglo de su descubrimiento, las bases de Schiff continúan siendo importantes debido a su uso como ligantes en química de coordinación y a las diversas aplicaciones que se les han encontrado, sobre todo por su actividad como biocidas, antitumorales y su potencial aplicación en biotecnología. Además de la variación estructural que se obtienen con este tipo de donadores originando diferentes geometrías.

Los compuestos de estaño (IV) con número de coordinación cinco se han estudiado ampliamente debido a su capacidad para formar especies monoméricas con ligantes tridentados que presentan átomos donadores ONO. El trabajo de C. Pettinari es un ejemplo de bases de Schiff tridentadas (obtenidas por la reacción de salicilaldehído y 2-hidroxianilina en metanol a reflujo) con diferentes cloruros de estaño en relación estequiométrica 1:1, en todos los casos se obtuvieron compuestos monoméricos pentacoordinados, con geometría de bipirámide trigonal distorsionada.<sup>8</sup>



R= Me, Bu<sup>n</sup>, Bu<sup>t</sup>, Vi o Ph

Figura12. Complejo monomérico sintetizado por C.Pettinari.

Así también H. Reyes y colaboradores<sup>14</sup> obtuvieron complejos pentacoordinados similares al complejo anterior haciendo reaccionar metoxisalicilaldehído o 4-dietilamino salicilaldehído con 2-amino-5-nitrofenol y óxido de dibutil o difenil estaño. La estructura molecular para los derivados de difenilestaño en estado sólido muestra una geometría de bipirámide trigonal con los átomos de oxígeno en posición axial, los grupos orgánicos y el nitrógeno imínico ocupan las posiciones ecuatoriales (figura13a).

Para el derivado de dibutilestaño se obtuvo una estructura dimérica por la interacción intermolecular entre el átomo de estaño y el oxígeno mostrando una geometría octaédrica distorsionada (figura 13b).

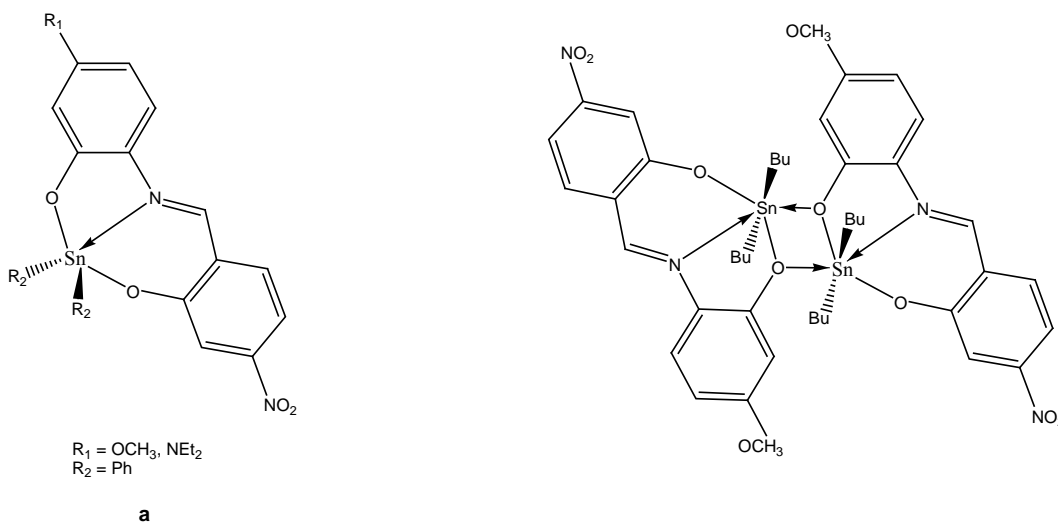


Figura 13. Compuestos sintetizados por H. Reyes, et. al.

---

D.K. Dey y colaboradores, describieron la síntesis y caracterización de complejos de diorganoestaño (IV) utilizando una base de Schiff tetradentada, la cual se preparó por reacción de condensación de 3-metoxisalicilaldehído con *o*-fenilendiamina a reflujo de etanol. Los complejos obtenidos (figura 14) presentan una geometría octaédrica distorsionada. Los valores de desplazamiento químico en RMN  $^{119}\text{Sn}$  corresponden a estructuras hexacoordinadas, por lo cual se concluyó que las geometrías en estado sólido de estos compuestos se mantienen en solución.<sup>7</sup>

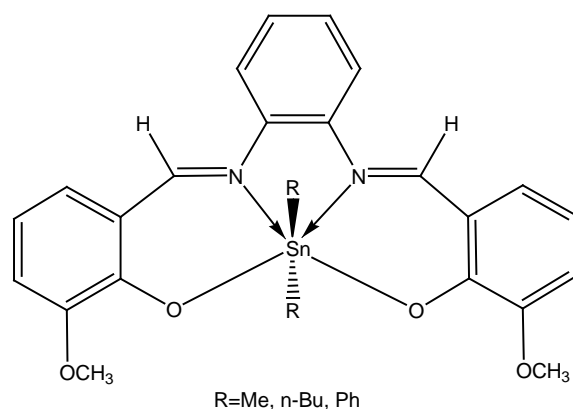


Figura 14. Complejo sintetizado por D. K. Dey, et. al.

Otro trabajo de complejos hexacoordinados de estaño con bases tetradentadas es el reportado por B. Yearwood y colaboradores.<sup>29</sup> Los compuestos se prepararon con la base de Schiff correspondiente con tricloruro de *n*-butilestaño utilizando tolueno como disolvente. Todos los complejos son hexacoordinados (figura 15) de acuerdo con los estudios realizados por difracción de Rayos-X, el arreglo simétrico y la disposición *trans* de los grupos alquilo sobre el estaño sugieren una estructura octaédrica distorsionada alrededor del átomo de estaño, resultando la formación de estructuras monoméricas tanto en estado sólido como en solución.



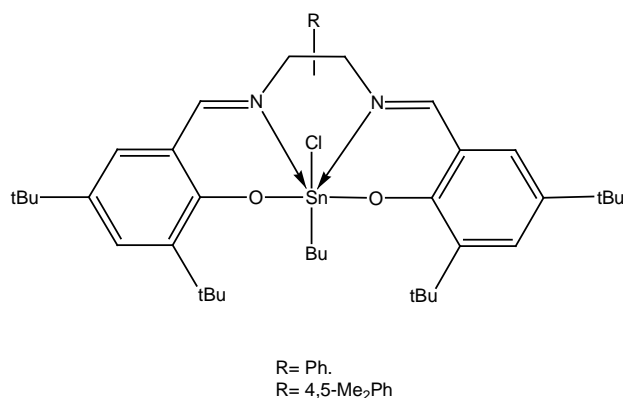
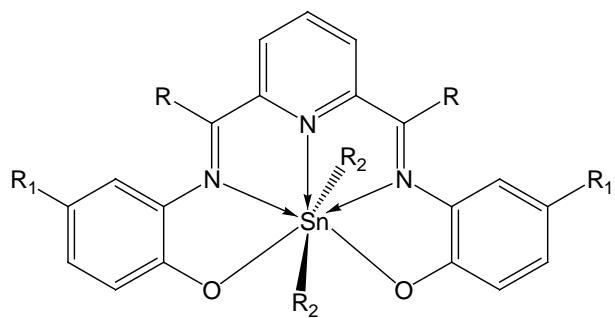


Figura 15. Compuesto sintetizado por B. Yearwood, et. al.

Por otra parte, se han sintetizado complejos heptacoordinados de estaño (IV) derivados de bases de Schiff pentadentadas (a partir de 2,6-piridincarboxialdehído y *o*-aminofenol sustituido 1:2) con óxidos de dimetil, dibutil y difeniestaño a reflujo utilizando una mezcla de disolventes tolueno/metanol 4:1 (figura 16). Los estudios de difracción de rayos-X evidenciaron la formación de especies mononucleares heptacoordinadas con geometrías de coordinación tipo bipirámide pentagonal distorsionada en donde dos átomos de oxígeno y tres de nitrógeno ocupan las posiciones ecuatoriales y los grupos butilo, metilo o fenilo las posiciones axiales. Llevando a cabo la determinación de la actividad citotóxica, anti-inflamatoria y antioxidante.

En cuanto a la actividad citotóxica se evaluó *in vitro* en seis líneas celulares cancerígenas humanas (sistema nervioso central, leucemia, colon, mama, próstata y pulmón) y se observó que todos los compuestos presentan mayor actividad que el *cis*-platino.<sup>30</sup>



**23a, 23e, 23i** R=H; R<sub>1</sub>=H; R<sub>2</sub>=Bu, Me, Ph  
**23b, 23f** R=H; R<sub>1</sub>=Me; R<sub>2</sub>=Bu, Me  
**23c, 23g** R=H; R<sub>1</sub>=Cl; R<sub>2</sub>=Bu, Me  
**23d, 23h** R=H; R<sub>1</sub>=NO<sub>2</sub>; R<sub>2</sub>=Bu, Me  
**23j, 23k, 23l, 23m** R=Me; R<sub>1</sub>=H, Me, Cl, NO<sub>2</sub>; R<sub>2</sub>=Bu  
**23n, 23o, 23p, 23q** R=Me; R<sub>1</sub>=H, Me, Cl, NO<sub>2</sub>; R<sub>2</sub>=Me

Figura 16. Compuestos sintetizados por A. González, E. Gómez, et. al.

---

---

## **OBJETIVO GENERAL**

Sintetizar y caracterizar complejos de diorganoestaño (IV) derivados de ligantes tridentados tipo base de Schiff y ácido picolínico, con la finalidad de evaluar la geometría de los complejos por efecto de la variación de los sustituyentes en el ligante.

## **OBJETIVOS PARTICULARES**

Sintetizar bases de Schiff provenientes de 2-aminometilpiridina y 5-R-salicilaldehído donde R = H, Cl, OCH<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub>.

Caracterizar los ligantes obtenidos mediante las técnicas espectroscópicas de RMN (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C), IR y espectrometría de masas.

Sintetizar complejos heptacoordinados de estaño con las bases de Schiff mencionadas anteriormente, óxido de dibutilestaño y ácido picolínico.

Caracterizar los complejos obtenidos mediante espectroscopía de RMN de (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y <sup>119</sup>Sn) IR y espectrometría de masas.

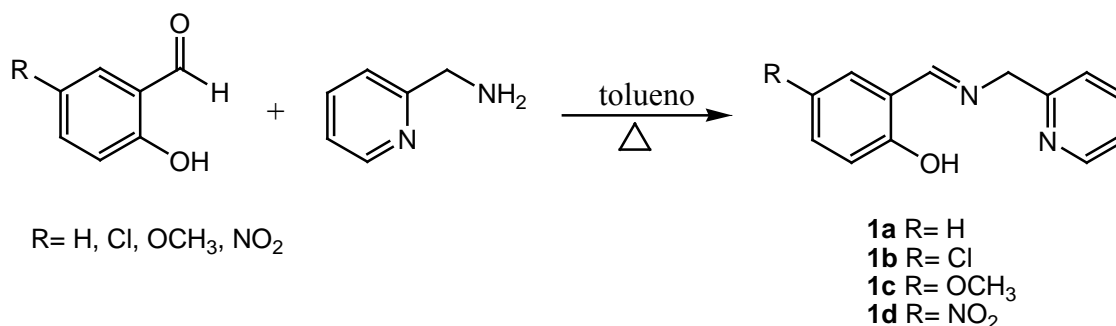
---

---

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Síntesis de las bases de Schiff.

La síntesis de los compuestos **1a** - **1d** se llevó a cabo por reacción de 2-aminometilpiridina y 5-R-salicilaldehído donde R= H, Cl, OCH<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub> en relación estequiometrica 1:1 (esquema 1.1) usando tolueno como disolvente. Las reacciones para la formación de las bases de Schiff se llevaron a cabo a reflujo durante 6 horas bajo agitación, para eliminar el agua que se formó se utilizó una trampa *Dean Stark*. Se eliminó el disolvente con la bomba de vacío y se obtuvieron sólidos de color amarillo, con excepción del compuesto **1a** que se obtuvo un líquido con apariencia aceitosa color amarillo, con rendimientos del 65 al 95%.



Esquema 1.1. Síntesis de las bases de Schiff.

#### 4.11 Caracterización espectroscópica de las bases de Schiff.

#### 4.12 Espectroscopía de IR.

La espectroscopía de infrarrojo se realizó utilizando la técnica de pastilla/ KBr para los compuestos **1b**, **1c** y **1d**. Para el compuesto **1a** el espectro se adquirió utilizando la técnica de película debido a que se obtuvo un líquido con apariencia aceitosa como se mencionó anteriormente. Las bandas observadas para todos los compuestos son muy

similares y se muestran en la tabla 1.1. En todos los casos se observó una absorción fuerte  $\nu$  (C=N) entre 1630-1647  $\text{cm}^{-1}$ , la cual nos permitió confirmar la formación de la imina correspondiente.

Tabla 1.1 Datos de los espectros de IR para las bases **1a** – **1d** en ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Base	$\nu(\text{OH})$	$\nu$ (C=N)
<b>1a</b>	3056	1630
<b>1b</b>	3049	1632
<b>1c</b>	3049	1634
<b>1d</b>	3059	1647

La figura 1.1 muestra un ejemplo de los espectros obtenidos y está ilustrado por el compuesto **1a**.

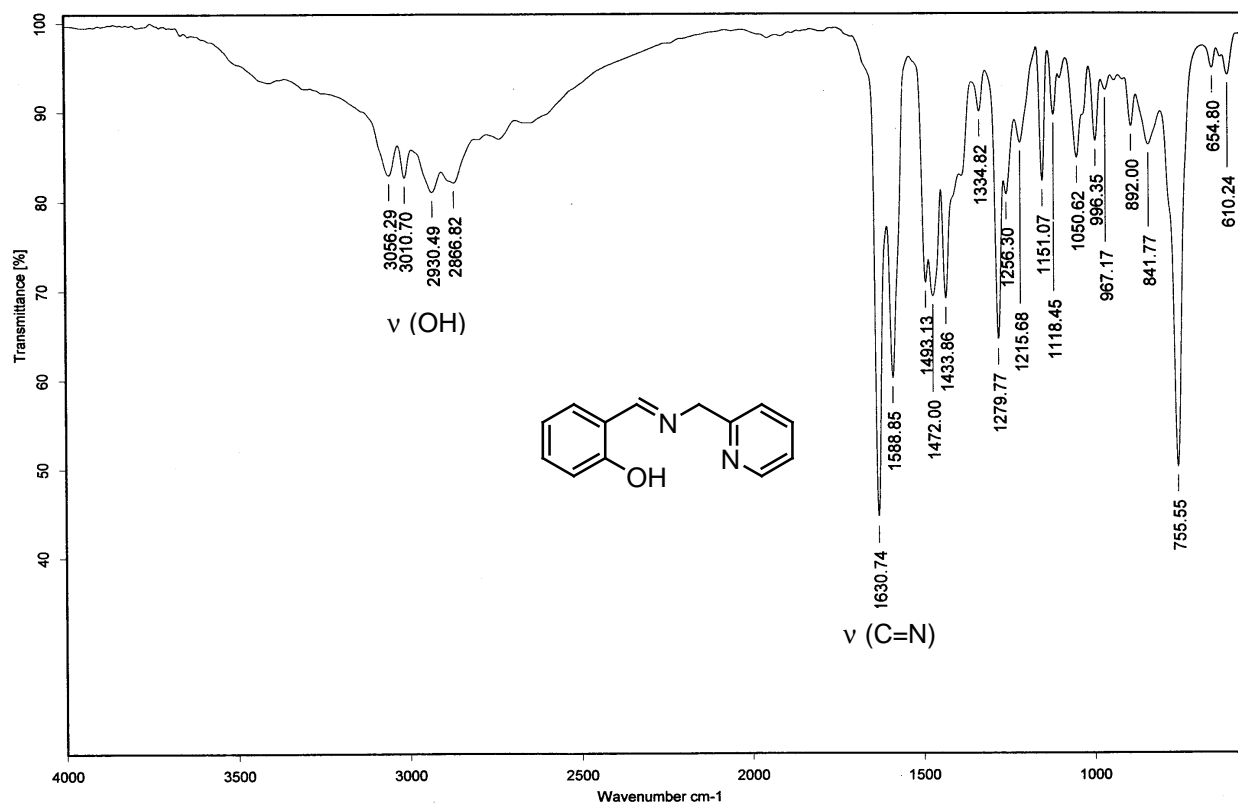


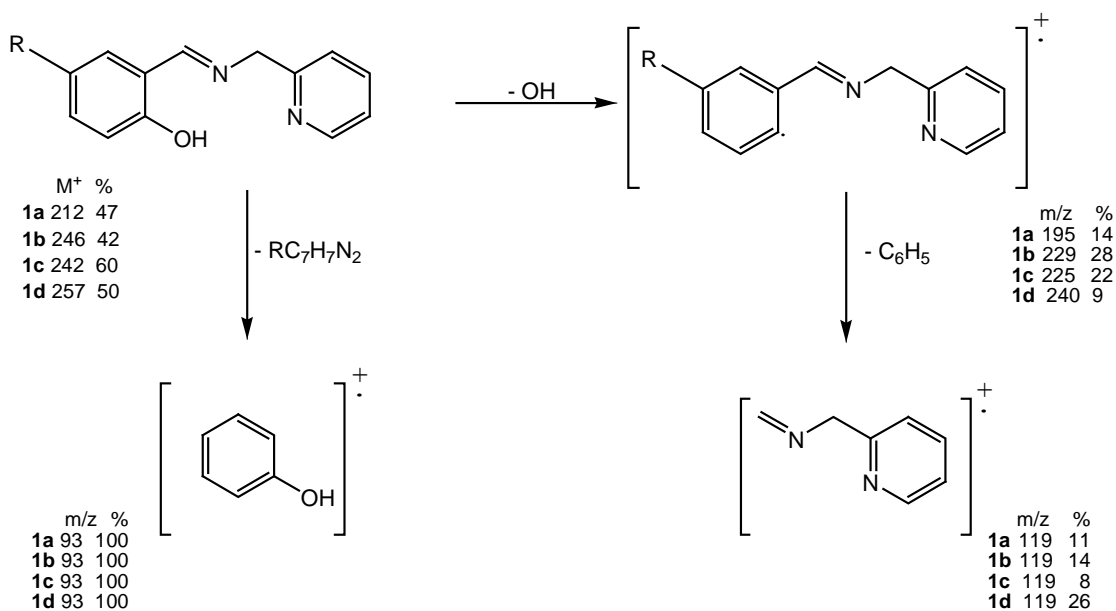
Figura 1.1 Espectro de IR para el compuesto **1a**.

En el espectro se observa la banda en  $3056\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración  $\nu(\text{OH})$  y la banda de vibración  $(\text{C}=\text{N})$  de intensidad fuerte en  $1630\text{ cm}^{-1}$  lo cual evidencia la formación de la base de Schiff.

#### 4.13 Caracterización por Espectrometría de Masas (IE).

La espectrometría de masas se realizó utilizando la técnica de impacto electrónico, en los espectros obtenidos para los compuestos **1a-1d** se observa una fragmentación similar, en todos los casos se aprecia el ión molecular esperado para la imina correspondiente.

La figura 1.2 muestra el espectro de masas del compuesto **1a** en el cual se observa el ión molecular  $m/z=212$  (47%) que corresponde al peso molecular esperado, donde se presenta la pérdida inicial del OH dando como resultado el fragmento  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2$   $m/z=195$  (14%), además se aprecia el fragmento  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2$   $m/z=119$  (11%) como resultado de la pérdida de 93 unidades y corresponde al grupo  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ . Finalmente se observa el pico base el cual es el mismo para todos los compuestos con relación  $m/z=93$  (100%). En el esquema 1.2 se presenta el patrón de fragmentación para los compuestos obtenidos.



Esquema 1.2 Patrón de fragmentación para los compuestos **1a-1d**.

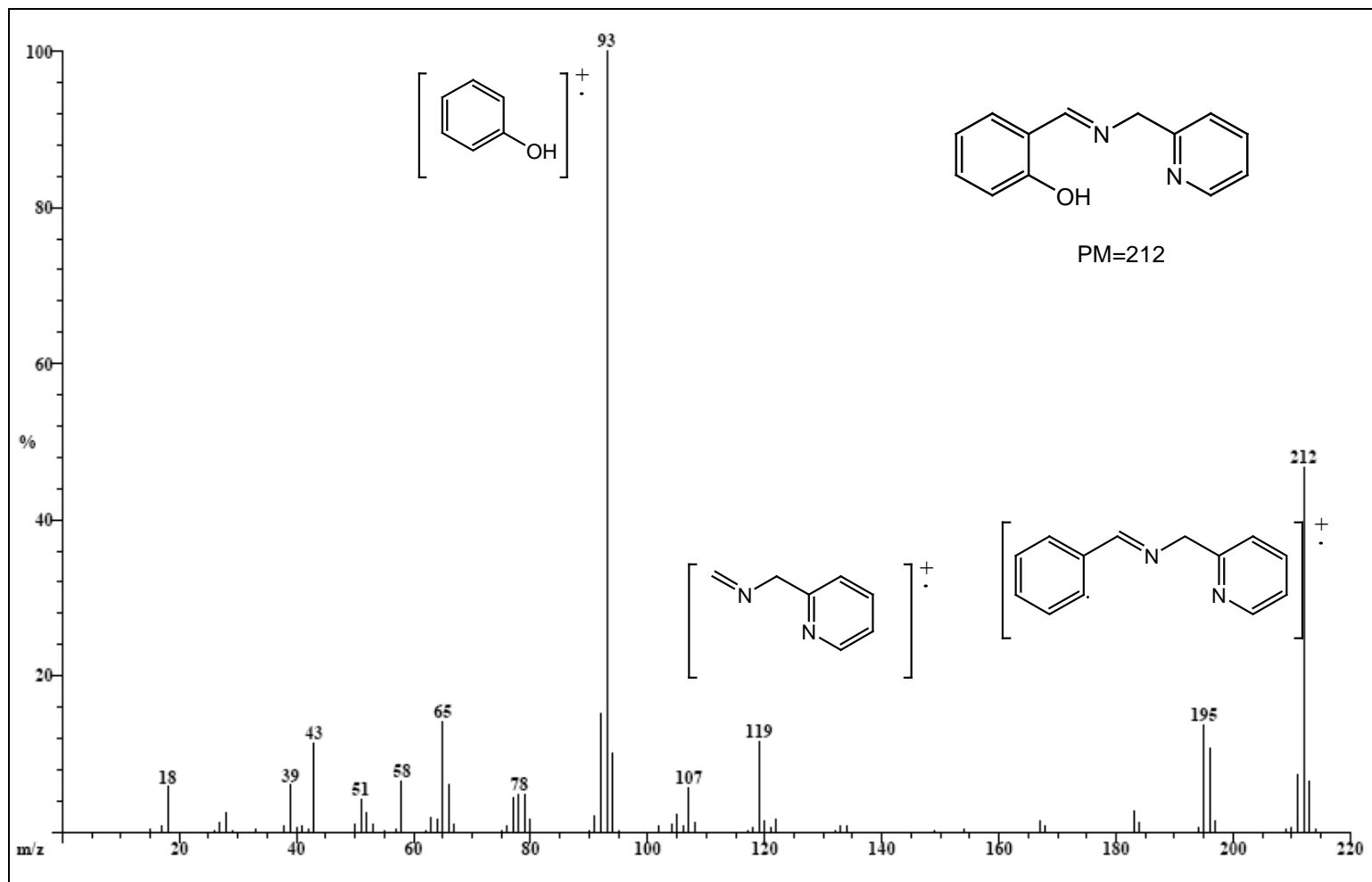


Figura 1.2 Espectro de masas (IE) para la base **1a**.

---

---

#### 4.14 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ .

En los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  para todos los casos se aprecia similitud en los desplazamientos químicos, la presencia de la señal del protón imínico, la desaparición de la señal del aldehído y de la amina da evidencia de la formación de la imina correspondiente, debido a que se llevó a cabo la reacción de condensación de la amina primaria con el grupo carbonilo del aldehído.

Adicionalmente en el espectro aparecen las señales de la piridina monosustituida en la posición dos, las correspondientes al anillo del fenol y la del protón imínico. En la tabla 1.2 se describen los desplazamientos químicos y las multiplicidades observadas para los compuestos **1a** – **1d**.

A continuación se analiza detalladamente el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  tomando como ejemplo el compuesto **1a** (figura 1.3). Se observan las 9 señales esperadas en la región aromática para el compuesto **1a** de las cuales cuatro corresponden al anillo fenólico, cuatro al anillo de la piridina, una al protón imínico y otra al metileno en la región alifática.

En 8.43 ppm se aprecia un singulete correspondiente al protón imínico evidenciando la formación de la base de Schiff, en 8.5 ppm se aprecia una señal doble que corresponde a H-2 que se encuentra *alfa* al nitrógeno de la piridina, con una  $J=5.07$  Hz, esta señal se encuentra a frecuencia más alta con relación a los protones H-3 y H-5 debida a la presencia del átomo de nitrógeno, en 7.57 ppm se aprecia una señal doble de doble de dobles perteneciente al protón H-4 debida al acoplamiento con los protones H-5, H-3 y H-2 con constantes de acoplamiento de  $J= 7.64, 7.62$  y  $1.74$  Hz, respectivamente.

Adicionalmente se observa un multiplete en la región de 7.20-7.28 ppm la cual integra para tres protones correspondientes a los protones H-5, H-13 y H-15, en 7.10 ppm se aprecia una señal doble de doble de dobles que corresponde al protón H-3 del anillo



---

piridínico debido al acoplamiento con los protones H-2, H-4 y H-5 con constantes de acoplamiento de  $J = 7.28, 5.07, 0.57$  Hz, respectivamente.

En 6.90 ppm se observa una señal doble para H-12 el cual esta acoplado con el protón H-13 con una  $J = 8.22$  Hz, un triple de dobles en 6.81 ppm asignado a H-14 y finalmente se aprecia un singulete en 4.86 ppm que pertenece al protón H-7 del metileno.

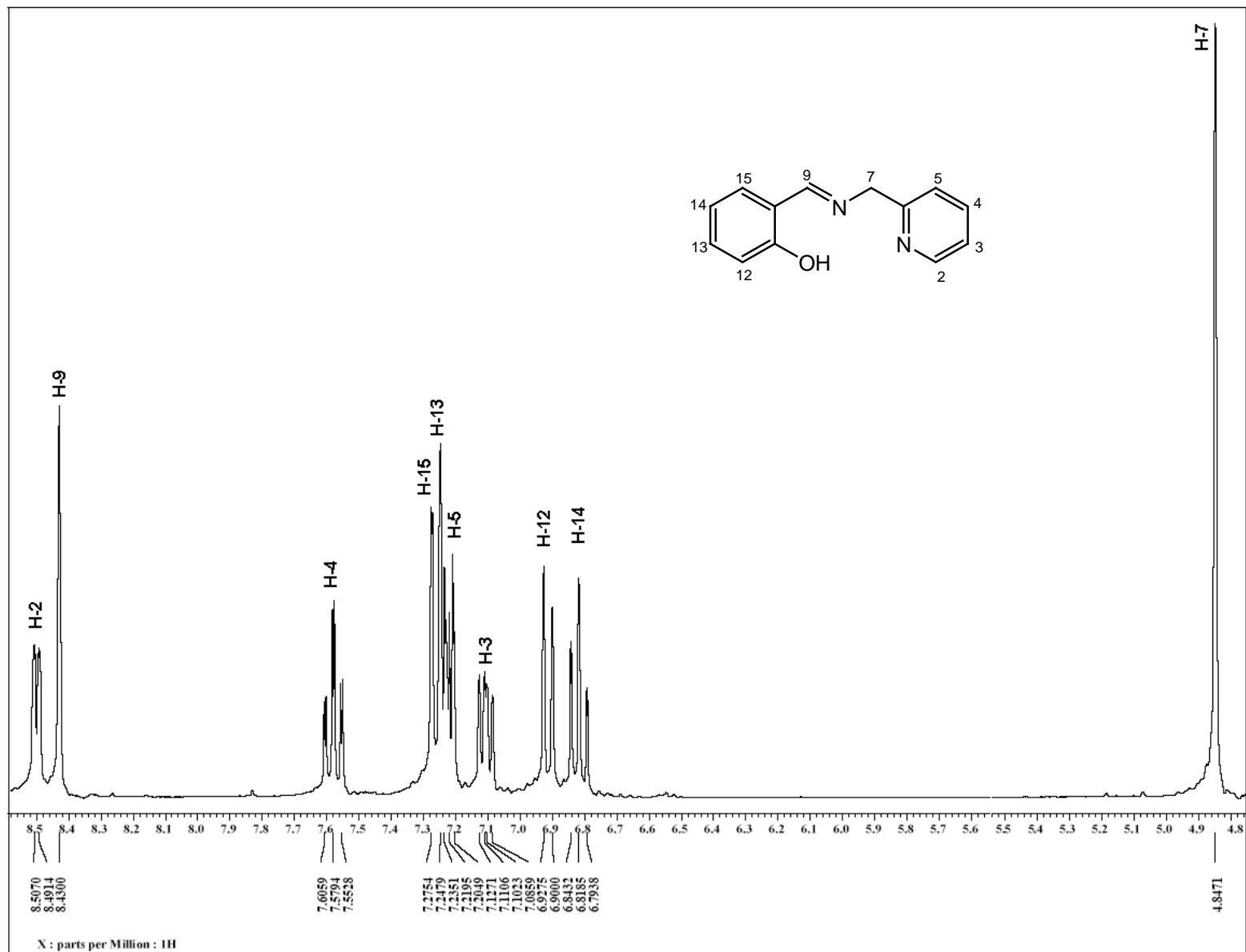
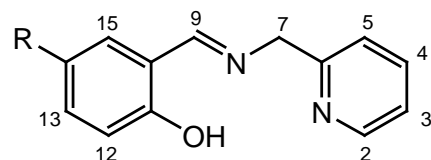


Figura 1.3 Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del compuesto **1a**.



**1a** R=H  
**1b** R=Cl  
**1c** R=OCH<sub>3</sub>  
**1d** R=NO<sub>2</sub>

Tabla 1.2. Datos de RMN de <sup>1</sup>H (75 MHz; CDCl<sub>3</sub>) de los compuestos **1a** - **1d** (δ: ppm y J en Hz).

Base	H-2	H-3	H-4	H-5	H-7	H-9	H-12	H-13	H-14	H-15	Ar-OCH <sub>3</sub>
<b>1a</b>	8.50, d J=5.07	7.10, ddd, J=7.28,5 .0,0.57	7.57, dd, J=7.62, 1.74	7.28- 7.20, m	4.86, s	8.43, s	6.90, d, J=8.22	7.28- 7.20, m	6.81, td, J=7.56,0 .82	7.28- 7.20, m	
<b>1b</b>	8.50, d, J=2.88	7.25- 7.14, m	7.64, td, J=5.52, 2.22	7.30, d, J=7.68	4.90, s	8.41, s	6.87, dd, J=7.89,4 .38	7.25- 7.14, m		7.25- 7.14, m	
<b>1c</b>	8.50, d, J=4.68	7.15, t, J=4.95	7.60, td, J=7.56,1 .92	7.31, d, J=7.68	4.88, s	8.40, s	6.77, dd, J=6.03, 2.47	6.91- 6.87, m		6.91- 6.87, m	3.72, s
<b>1d</b>	8.58, d, J=4.68	7.24, t, J=6.6	7.71, t, J=7.71	7.34, d, J=7.71	4.97, s	8.56, s	6.96, d, J=9.06	8.17, dd, J=9.21, 2.73		8.25, s	

---

---

#### 4.15 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ .

Los resultados de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  para las bases obtenidas **1a** - **1d** se muestran en la tabla 1.3. En todos los casos los compuestos presentan desplazamientos químicos similares. Se tomará como ejemplo el compuesto **1a** para la asignación de las señales.

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (figura 1.4) se observan las 12 señales esperadas para este compuesto en la región aromática, de las cuales seis corresponden al fenol, cinco al anillo de la piridina, una al carbono imínico en 166.9 ppm y finalmente la señal correspondiente al carbono del metileno unido al nitrógeno de la imina en 65.0 ppm en la región alifática. Las tres señales de los carbonos *ipso* del compuesto, C-6 en 158.0 ppm, C-10 (C-CH=N) en 118.87 ppm y C-11 (C-OH) en 161.1 ppm. La asignación de las señales se realizó por comparación con los desplazamientos químicos observados para las materias primas.

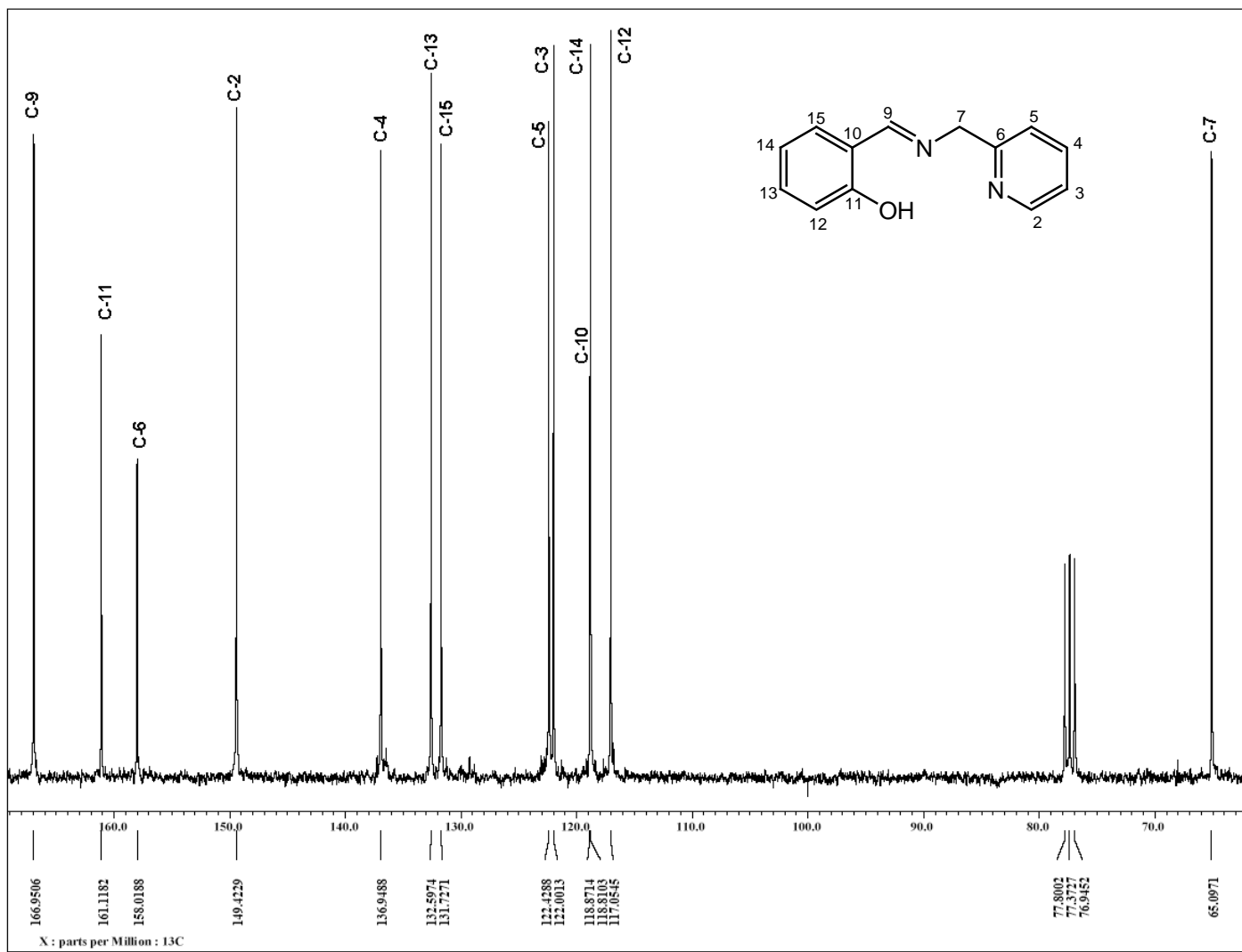
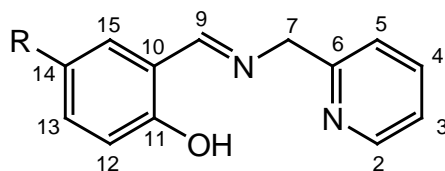


Figura 1.4 Espectro de RMN de <sup>13</sup>C correspondiente al compuesto 1a.



**1a** R=H  
**1b** R=Cl  
**1c** R=OCH<sub>3</sub>  
**1d** R=NO<sub>2</sub>

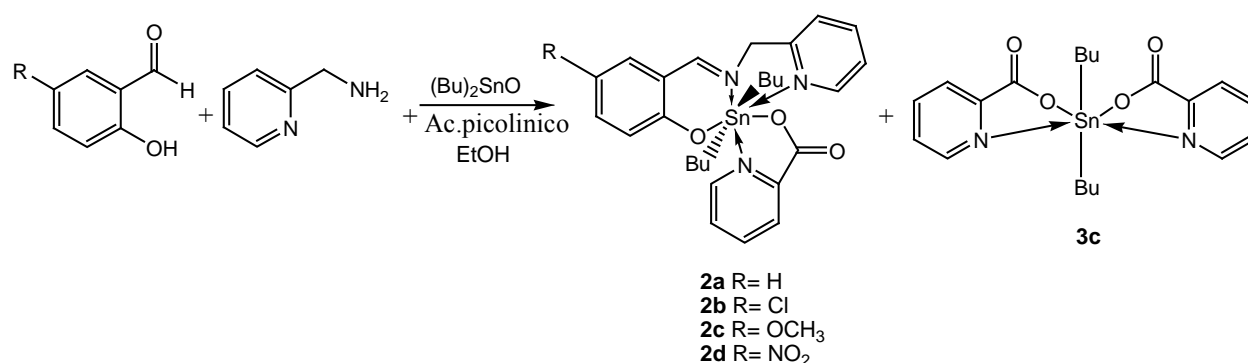
Tabla 1.3 RMN <sup>13</sup>C (75 MHz; CDCl<sub>3</sub>) de los compuestos **1a**, **1b**, **1c** y **1d** (δ: ppm y J en Hz).

Base	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	Ar-OCH <sub>3</sub>
<b>1a</b>	149.4	122.0	136.9	122.4	158.0	65.0	166.9	118.8	161.1	117.0	132.5	118.8	131.7	
<b>1b</b>	149.5	122.1	137.0	122.5	157.5	65.0	165.7	119.6	159.7	118.6	132.4	123.3	130.7	
<b>1c</b>	149.4	122.0	136.9	122.4	158.0	65.2	166.6	118.5	155.2	115.1	119.6	152.1	117.8	55.9
<b>1d</b>	149.8	123.0	137.3	122.4	156.2	63.4	165.7	117.1	168.6	118.9	128.3	139.1	128.4	

## 4.2 Síntesis de los complejos heptacoordinados de Sn (IV)

La síntesis de los complejos heptacoordinados de estaño (IV) se llevó a cabo haciendo reaccionar *in situ* 2-aminometilpiridina, 5-R-salicilaldehído, óxido de dibutil estaño y ácido picolínico en relación estequiométrica 1:1:1:1 (Esquema 2.1), utilizando etanol como disolvente. En todos los casos se obtuvieron sólidos color naranja con rendimientos del 68 al 99%.

Sin embargo, en todos los casos se aisló el subproducto **3c**. Cuando las reacciones se llevaron a cabo con la base de Schiff previamente aislada también se observó la formación del subproducto y los rendimientos en general fueron menores.



Esquema 2.1. Reacción general para la síntesis de los complejos de estaño (IV).

### 4.21 Caracterización espectroscópica de los complejos heptacoordinados de estaño (IV).

### 4.22 Espectroscopía de IR.

La espectroscopía de infrarrojo se realizó utilizando la técnica de pastilla/KBr, las bandas observadas en los espectros son similares en todos los casos y se muestran en la tabla 2.1. Se tomó como ejemplo de asignación el compuesto **2d** (Figura 2.1).

En ninguno de los complejos se observó la banda característica a la vibración (OH) la cual aparece en 3200-3550  $\text{cm}^{-1}$  lo que indica la desprotonación del átomo de oxígeno fenólico del ligante y del ácido picolínico, señalando la coordinación al metal.

Por otro lado, se observan tres bandas de intensidad media debida a las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica C-H correspondientes a los metilos y metilenos de los grupos butilo en el intervalo de 2862-2958  $\text{cm}^{-1}$ .

Para los complejos **2a-2d** se observó una banda de intensidad fuerte correspondiente a la vibración C=N entre 1628-1638  $\text{cm}^{-1}$  la cual se encuentra desplazada a mayor número de onda con respecto a la base libre (1630-1647  $\text{cm}^{-1}$ ) lo que indica la coordinación del nitrógeno al estaño.

Se apreciaron las bandas correspondientes a la vibración asimétrica  $\nu_{\text{asym}}$  (COO) que aparece entre 1591-1599  $\text{cm}^{-1}$  y a la vibración simétrica  $\nu_{\text{sym}}$  (COO) entre 1348-1385  $\text{cm}^{-1}$ . Como se mencionó anteriormente los carboxilatos pueden unirse al centro metálico de diferentes formas. De acuerdo a Deacon<sup>15</sup> la manera de saber como está unido el carboxilato es midiendo la diferencia entre estas dos vibraciones, en los complejos obtenidos esta diferencia es mayor a 200  $\text{cm}^{-1}$  lo que sugiere que el carboxilato está unido al estaño de manera monodentada.

Las bandas correspondientes a los enlaces Sn-N y Sn-C se asignaron por comparación con las bandas descritas para compuestos con estructuras similares.<sup>28</sup>

Tabla 2.1 Datos de los espectros de IR de los complejos **2a-2d** y **3c** en ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Complejo	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$	$\Delta\nu$	$\nu(\text{Sn}-\text{C})$	$\nu(\text{Sn}-\text{N})$
<b>2a</b>	1631	1593	1345	248	632	420
<b>2b</b>	1628	1593	1385	208	632	410
<b>2c</b>	1632	1593	1348	245	630	417
<b>2d</b>	1638	1599	1353	246	638	419
<b>3c</b>	----	1588	1348	240	632	423



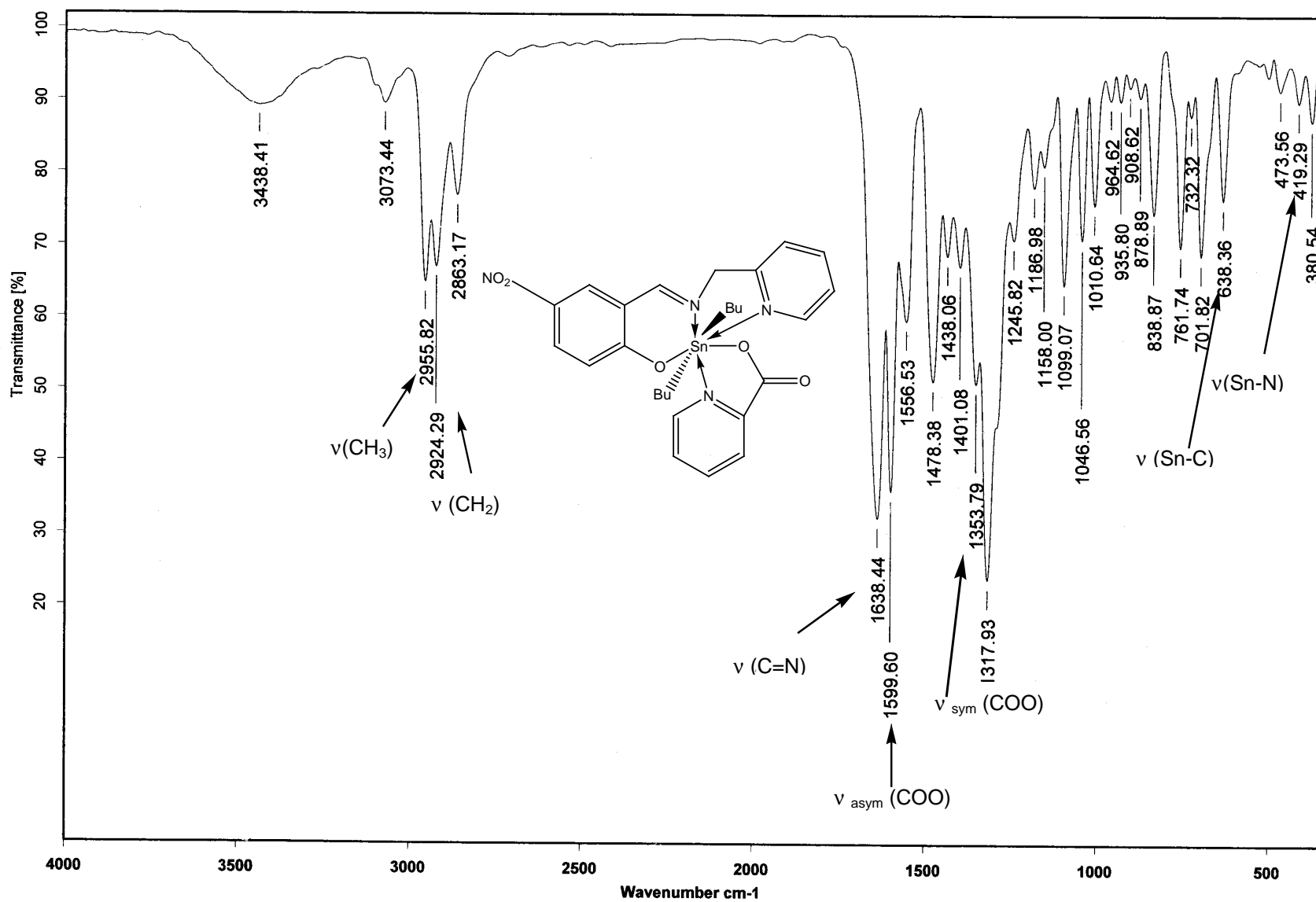


Figura 2.1 Espectro de IR para el complejo 2d.

---

---

#### 4.23 Espectrometría de masas (FAB+)

Se realizó la espectrometría de masas por el método de FAB<sup>+</sup> para los complejos **2a-2d**. En todos los casos se observó un patrón de fragmentación similar. En ninguno de los complejos fue posible apreciar el ion molecular, sin embargo, para los cuatro complejos se aprecia la pérdida inicial del fragmento C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>. En la figura 2.2 se muestra el espectro de masas para el compuesto **2d** en el cual se identifica el fragmento m/z 490 (27%) que corresponde a la pérdida del fragmento C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>N, con la subsecuente pérdida de los dos grupos butilo y el grupo NO<sub>2</sub>, originando la formación de los fragmentos m/z 376 (28%) y 330 (9%), respectivamente. También se aprecia el fragmento m/z 356 (36%) que da como resultado de la pérdida de 256 unidades, correspondiente al fragmento C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> y posteriormente la pérdida de 114 unidades para formar el fragmento m/z 242 (22%). El esquema 2.2 presenta el patrón de fragmentación para los compuestos obtenidos.

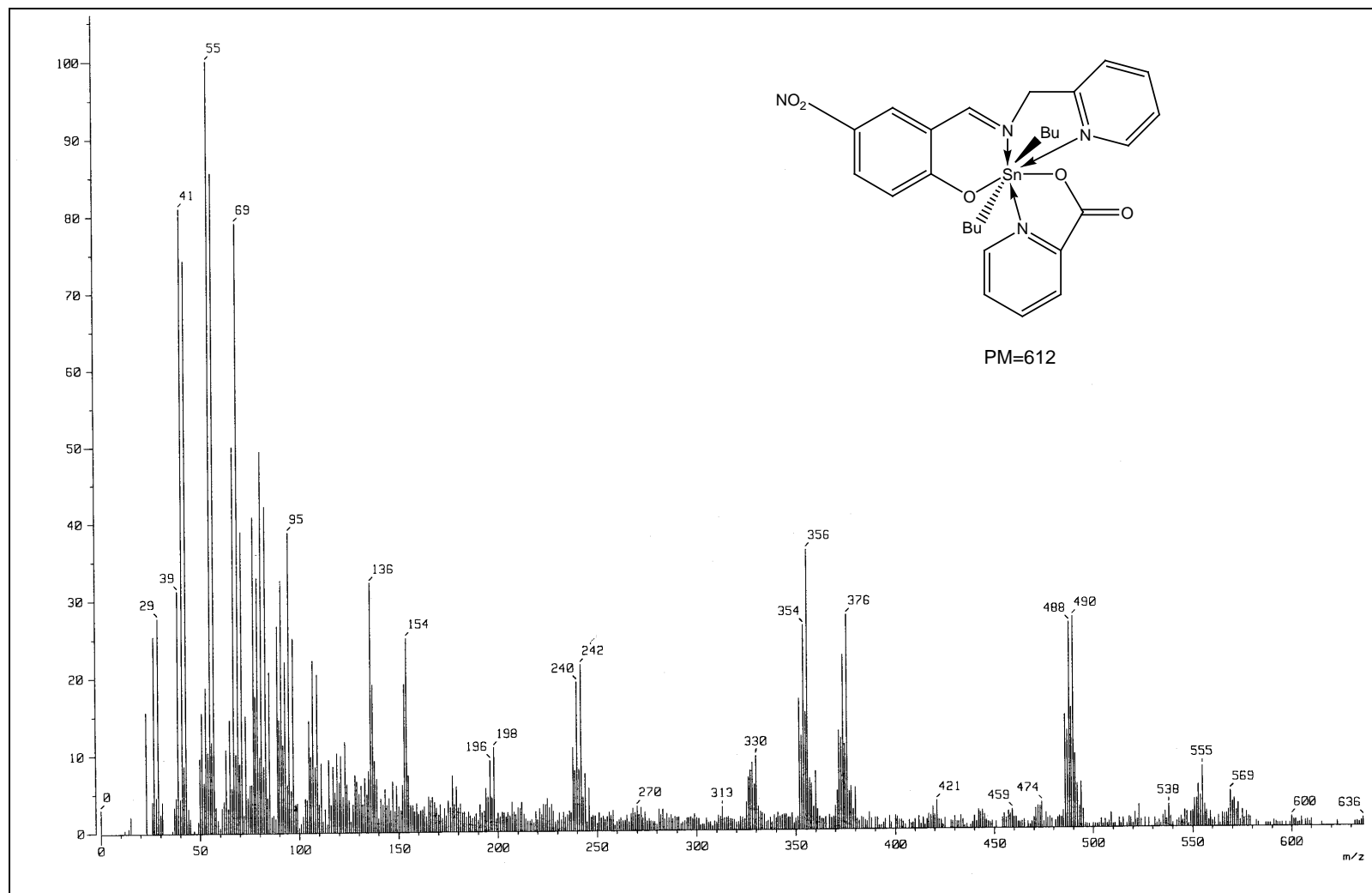
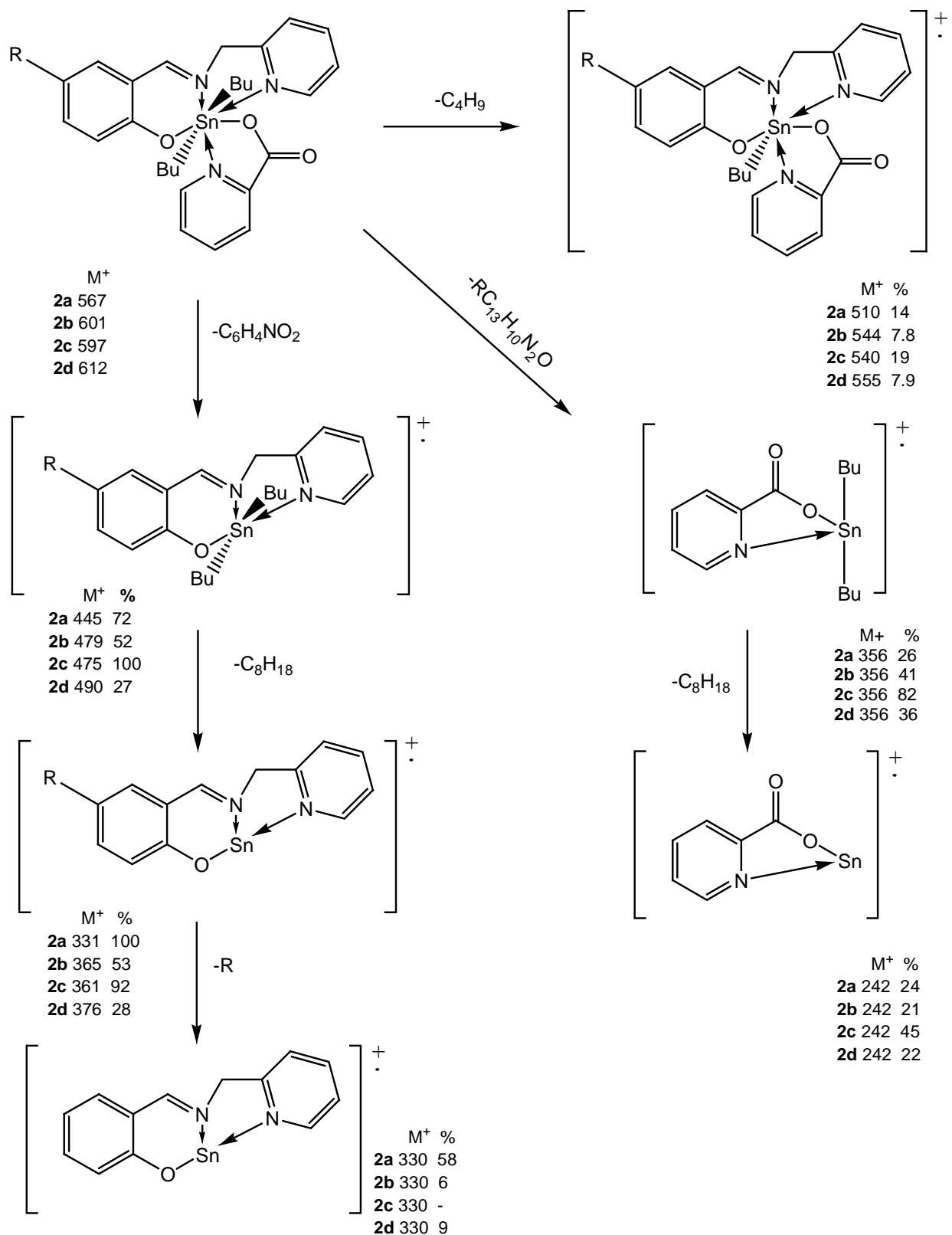


Figura 2.2 Espectro de masas (FAB<sup>+</sup>) para el complejo **2d**.



Esquema 2.2 Patrón de fragmentación para los complejos **2a-2d** ( $M^+$  en  $m/z$ ).

---

---

#### 4.24 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ .

Los datos de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  para los complejos **2a-2d** se muestran en la tabla 2.2 y en todos los casos presentan desplazamientos similares, como ejemplo de la manera de asignación para todos los complejos se ha tomado el complejo **2d**.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  para el complejo **2d** se observa el número de señales esperadas para la estructura propuesta (figura 2.3). Se aprecian 12 señales en la región aromática de las cuales 8 corresponden a los anillos de piridina, 3 al anillo del fenol, una al protón imínico y en la región alifática se detecta una señal correspondiente al metileno unido al nitrógeno de la imina, así como las señales esperadas para los metilos y metilenos de los grupos butilos.

En 9.75 y 9.68 ppm se aprecian dos señales dobles correspondientes a los protones H-2 y H-17 vecinos al nitrógeno piridínico, los cuales están acoplados con los protones H-3 y H-18 con constantes de acoplamiento  $J=4.95$  y  $4.68$  Hz, respectivamente.

Al realizar la comparación en el desplazamiento químico del protón H-2 se observó un cambio significativo en el desplazamiento de la señal con un  $\delta\Delta=1.17$  ppm hacia campo bajo con respecto al ligante libre el cual aparece en 8.58 ppm, esta desprotección se debe a la presencia del átomo electronegativo (nitrógeno) y a la existencia del enlace de coordinación entre el nitrógeno de la piridina con el metal.

Las dos señales observadas como dobles asignadas a los protones H-20 y H-5 en 8.48 y 7.34 ppm presentan constantes de acoplamiento similares con valores de  $J=7.71$ ,  $7.68$  Hz debido al acoplamiento con los protones H-19 y H-4, respectivamente.

---

---

En 8.28 y 8.22 ppm se aprecian dos singuletes correspondientes a los protones H-9 y H-15, con respecto al protón imínico (H-9) éste se encuentra desplazado 0.28 ppm con respecto al ligante libre (8.22 ppm).

En 8.16 ppm se identifica una señal doble de dobles perteneciente al protón H-13. En la región de 8.08 y 7.87 ppm aparecen dos señales doble de doble de dobles las cuales fueron asignadas para los protones H-19 y H-4 con constantes de acoplamiento  $J=7.81, 7.57, 2.01$  y  $8.25, 7.68, 1.93\text{Hz}$  debido al acoplamiento con los protones H-18, H-20, H-17, H-3, H-5, H-2, respectivamente.

La señal doble de doble de dobles en 7.71 ppm corresponde al protón H-18 la cual presenta acoplamiento con los protones H-17, H-19 y H-20 con constantes de acoplamiento  $J=7.27, 5.22, 1.29\text{ Hz}$ . En 7.46 ppm se observa una señal triple la cual fue asignada al protón H-3 con una constante de acoplamiento de 6.46 Hz debido al acoplamiento que presenta con los protones H-2 y H-4.

La señal doble que se observa en 6.91 ppm fue asignada para el protón H-12 con una constante de acoplamiento de  $J=9.3\text{ Hz}$  debida al acoplamiento con el protón H-13. La variación en el desplazamiento de los protones piridínicos indica que se tienen dos sistemas diferentes.

En la región alifática se aprecia una señal simple en 5.06 ppm correspondiente al protón H-7 la cual no se ve afectada significativamente por la coordinación del nitrógeno al estaño con respecto a la base libre (4.97 ppm), adicionalmente se observa una señal múltiple en la región de 0.8-1.4 ppm perteneciente a los protones de los metilenos de los grupos butilo unidos al estaño y finalmente una señal triple en 0.48 ppm la cual corresponde a los protones de los metilos. La aparición de solo un grupo de señales pertenecientes a los sustituyentes orgánicos sobre el estaño indica la equivalencia de estos grupos.

Para corroborar la asignación de cada uno de los protones se realizó un experimento de correlación homonuclear protón-protón, COSY (figura 2.5). En el espectro se observa el acoplamiento entre los protones de los dos anillos piridínicos, por ejemplo se observa la correlación del protón H-2 con los protones H-3 y H-4 así mismo se aprecia la correlación del protón H-17 con los protones H-18 y H-19. También se observa el acoplamiento entre los protones del anillo fenólico el protón H-13 correlaciona con el protón H-12. Para los protones H-7, H-9 y H-15 no se observa correlación como es de esperarse.

En la figura 2.6 se aprecia el acoplamiento para los protones de los grupos butilo unidos al átomo de estaño.

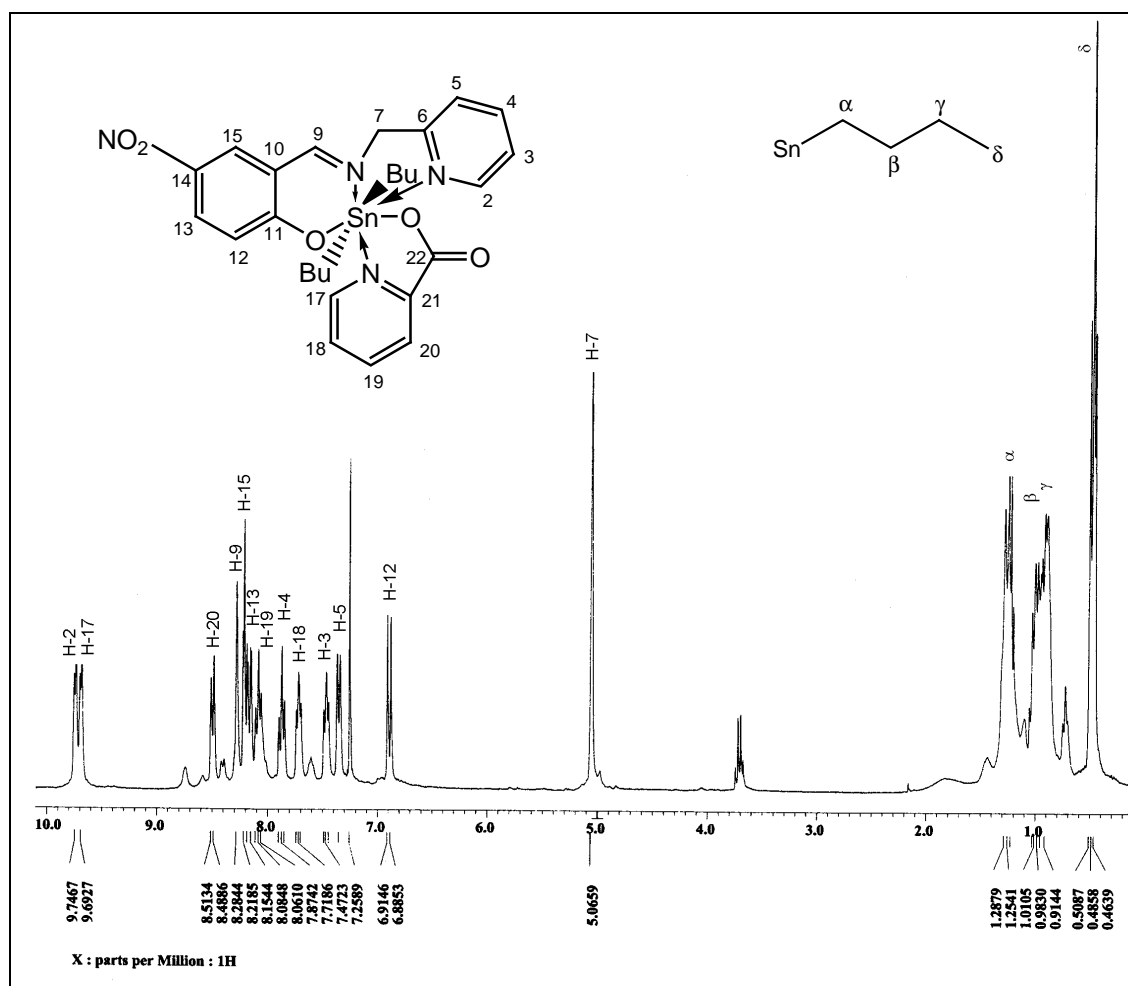


Figura 2.3. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el complejo **2d**.

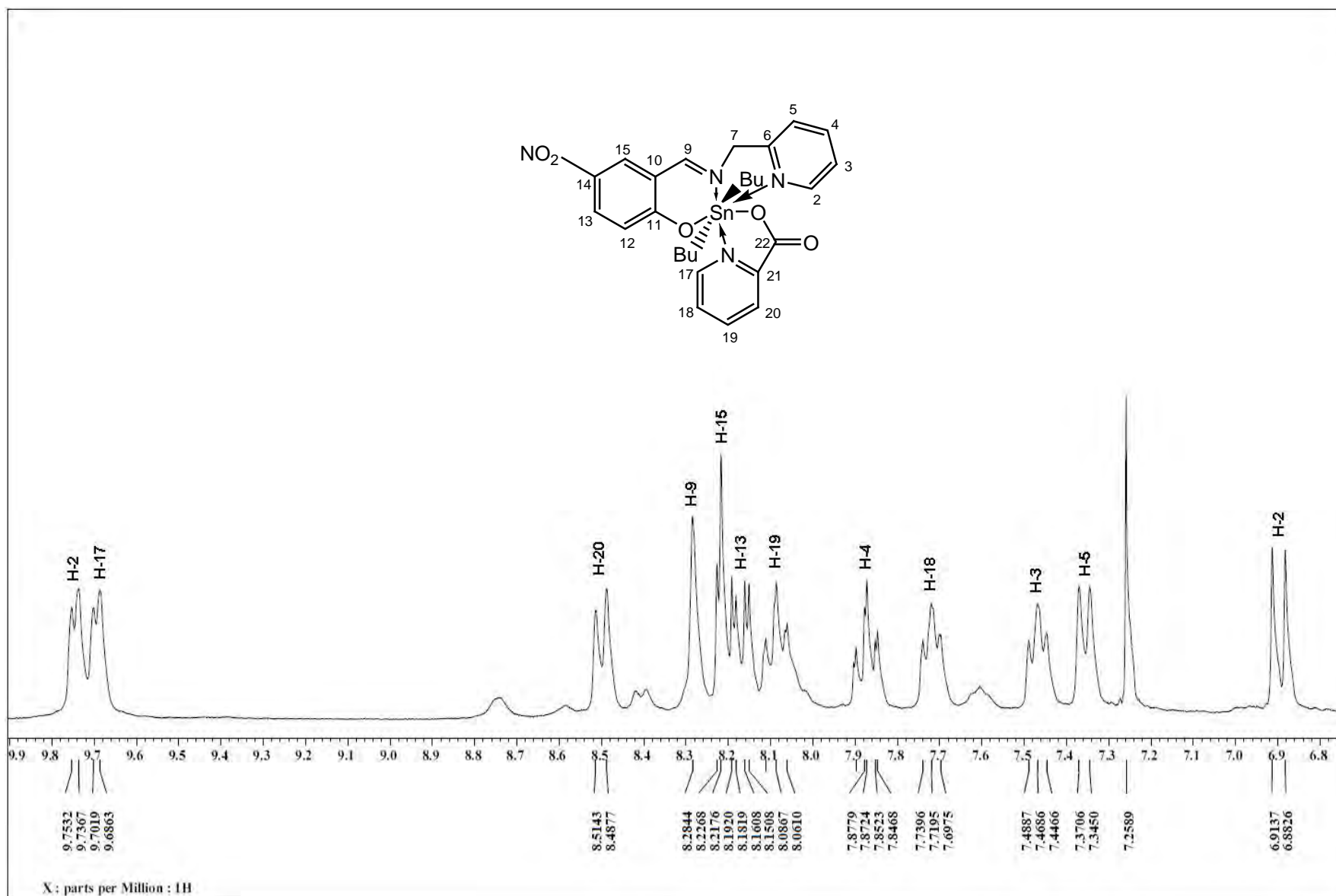


Figura 2.4. Ampliación de la región aromática del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el complejo **2d**.



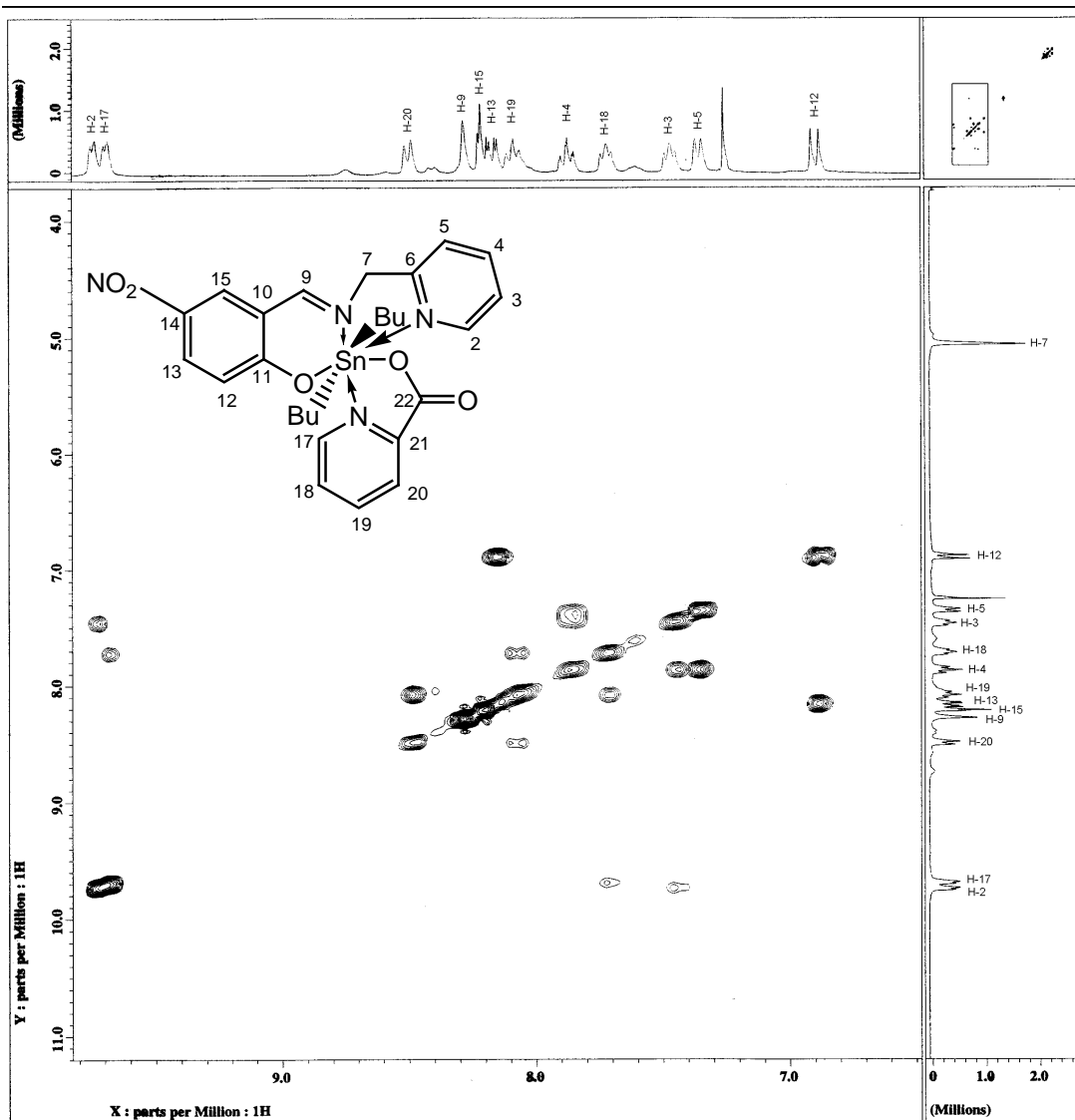


Figura 2.5 Espectro COSY (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del complejo **2d**.

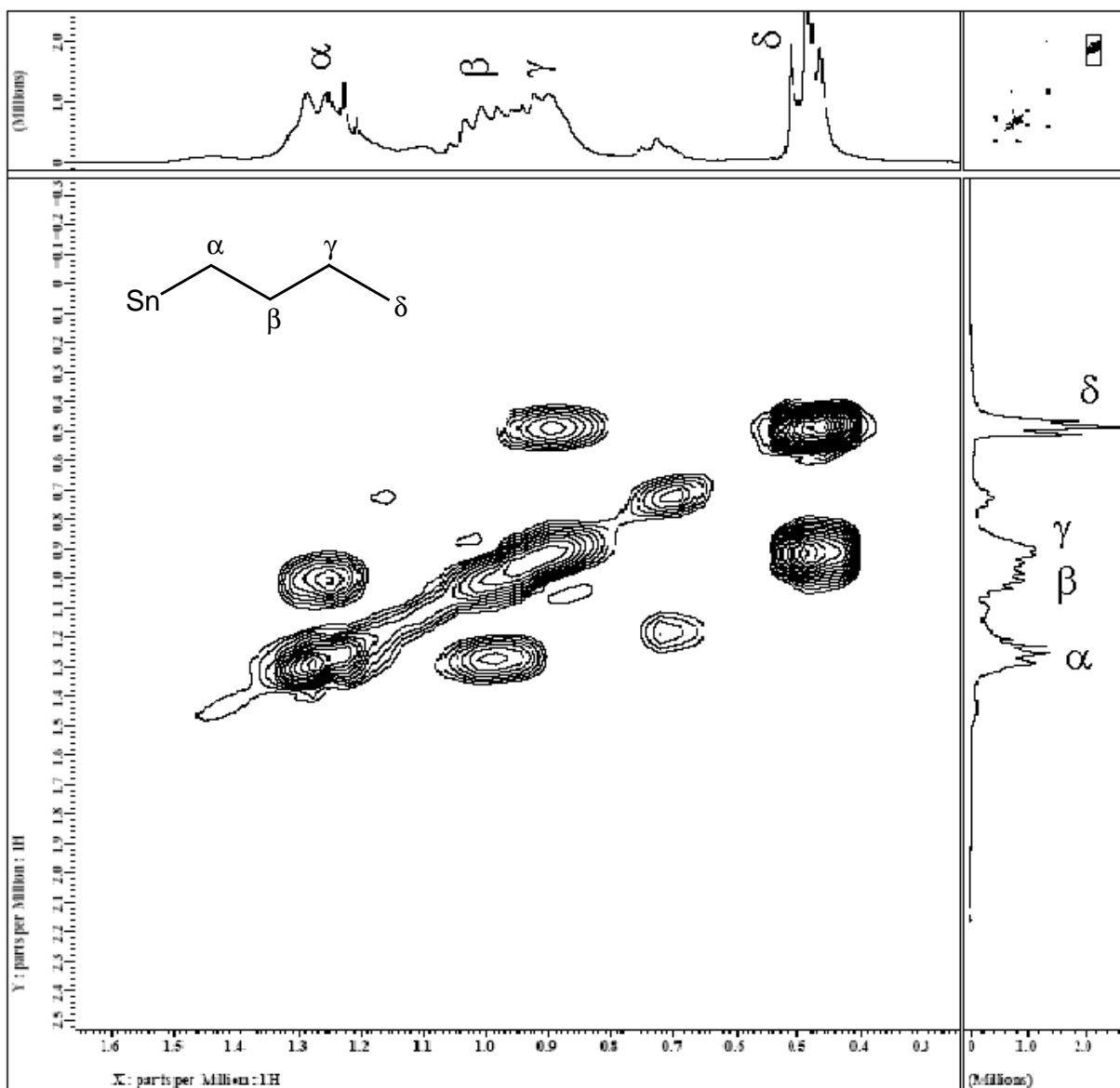
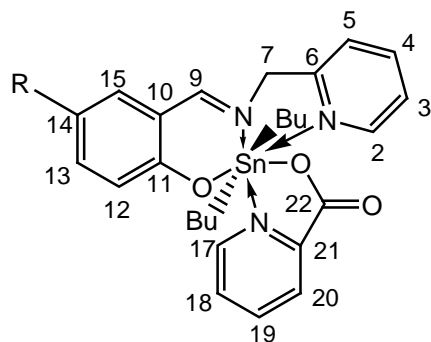


Figura 2.6 Ampliación de la región alifática del espectro COSY (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) del complejo **2d**.



**2a** R= H  
**2b** R= Cl  
**2c** R= OCH<sub>3</sub>  
**2d** R= NO<sub>2</sub>

Tabla 2.2 Datos de RMN de <sup>1</sup>H (75 MHz; CDCl<sub>3</sub>) de los complejos **2a** - **2d** (δ: ppm y J en Hz).

Complejo	H-2	H-3	H-4	H-5	H-7	H-9	H-12	H-13	H-14	H-15	H-17	H-18	H-19	H-20	Ar-OCH <sub>3</sub>	n- Bu CH <sub>2</sub>	n-Bu CH <sub>3</sub>
<b>2a</b>	9.78, d, J=4.1 1	7.35, t, J=6.3 1	7.61, t, J=6.0 4	7.11, d, J=7.6 8	4.96, s	8.18, s	6.94, d, J=7.9 8	7.29-7.24, m	6.57, t, J=7.2 9	7.29-7.24, m	9.70, d, J=4.6 8	7.75, t, J=7.5 6	7.98, t, J=7.5 6	8.40, d, J=7.6 8		0.6-1.3, m	0.4, t, J=7.1 4
<b>2b</b>	9.64, d, J=4.4 1	7.10, dd, J=8.7 9, 2.19	7.57, t, J=5.8 9	7.20, d, J=7.6 8	4.92, s	8.07, s	6.80, d, J=9.0 6	7.30, t, J=6.1 8		7.0, s	9.60, d, J=4.9 5	7.70, t, J=7.5 6	7.93, t, J=7.5 6	8.34, d, J=7.4 1		0.7-1.2, m	0.3, t, J=7.0
<b>2c</b>	9.77, d, J=5.2 2	7.4-7.18, m	7.7-7.5, m	7.4-7.18, m	4.95, s	8.2, s	6.9-6.5, m	6.9-6.5, m		6.9-6.5, m	9.72, d, J=4.3 8	7.7-7.5, m,	8.0, t, J=7.5 4,	8.4, d, J=7.4 4	3.60, s	0.6-1.4, m	0.46, t, J=6.8 7
<b>2d</b>	9.75, d, J=4.9 5	7.46, t, J=6.4 6	7.87, ddd, J=8.2 5, 7.68, 1.93	7.34, d, J=7.6 8	5.06, s	8.28, s	6.91, d, J=9.3 3	8.16, dd, J=5.1 9, 2.88		8.22, s	9.68, d, J=4.6 8	7.71, t, J=6.3 1	8.08, ddd, J=7.8 1, 7.57, 2.01	8.48, d, J=7.7 1		0.8-1.4, m	0.48, t, J=7.0

---

---

#### 4.25 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ .

Los datos de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  para los complejos **2a-2d** se muestran en la tabla 2.3, en todos los casos se presentan desplazamientos químicos similares para los diferentes complejos. Se tomó como ejemplo para describir su comportamiento la asignación del complejo **2d**.

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (Figura 2.7) se observan las 18 señales esperadas para la estructura propuesta de este complejo en la región aromática, de las cuales 10 corresponden a los anillos de la piridina, 6 al anillo fenólico, una al carbono del grupo carbonilo y una al carbono imínico. En la región alifática se aprecian 5 señales de las cuales cuatro corresponden a los carbonos de los metilos y metilenos de los grupos butilo, lo que indica que ambos butilos son química y magnéticamente equivalentes, y la señal restante en 63.5 ppm corresponde al carbono del metileno unido al nitrógeno de la imina la cual no se ve afectada significativamente con respecto a la base (63.4 ppm) debido a la coordinación del átomo de nitrógeno al estaño.

Las señales de los carbonos unidos a los átomos de oxígenos aparecen desplazadas a mayor frecuencia, de esta manera la señal que se observa en 174.0 ppm fue asignada al carbono del grupo carbonilo (C-22) y la que aparece en 167.2 ppm se asignó al carbono *ipso* (C-11) la cual está desplazada 1.4 ppm con respecto a la base (168.6 ppm) hacia campo alto debido a la coordinación con el metal. Por otro lado la señal asignada al carbono imínico se encuentra en 166.5 ppm la cual también está desplazada 0.8 ppm con respecto a la base (165.7 ppm).

Adicionalmente en la región alifática se aprecia la señal correspondiente al carbono alfa de los butilos en 33.0 ppm la cual se encuentra a frecuencias altas con respecto a los carbonos C- $\beta$ , C- $\gamma$  y C- $\delta$  debido a que está unido directamente al átomo de estaño, las señales que se encuentran en 28.1 y 25.8 ppm fueron asignadas a los carbonos C- $\beta$  y C- $\gamma$  respectivamente y finalmente en 13.2 ppm se aprecia la señal perteneciente al carbono del metilo (C- $\delta$ ) a frecuencias bajas.

Para la asignación inequívoca de las señales en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  se realizó un experimento de correlación heteronuclear HETCOR (figura 2.9), en el cual se observan todas las correlaciones esperadas para este complejo, así mismo se nota la ausencia de correlación de los carbonos cuaternarios (C-6, C-10, C-11 y C-21) y del carbonilo que se encuentra en 174.0 ppm. En la región alifática (figura 2.10) se aprecian las cuatro señales pertenecientes a los butilos y la correspondiente al metileno unido al nitrógeno imínico en 63.5 ppm con sus respectivas correlaciones.

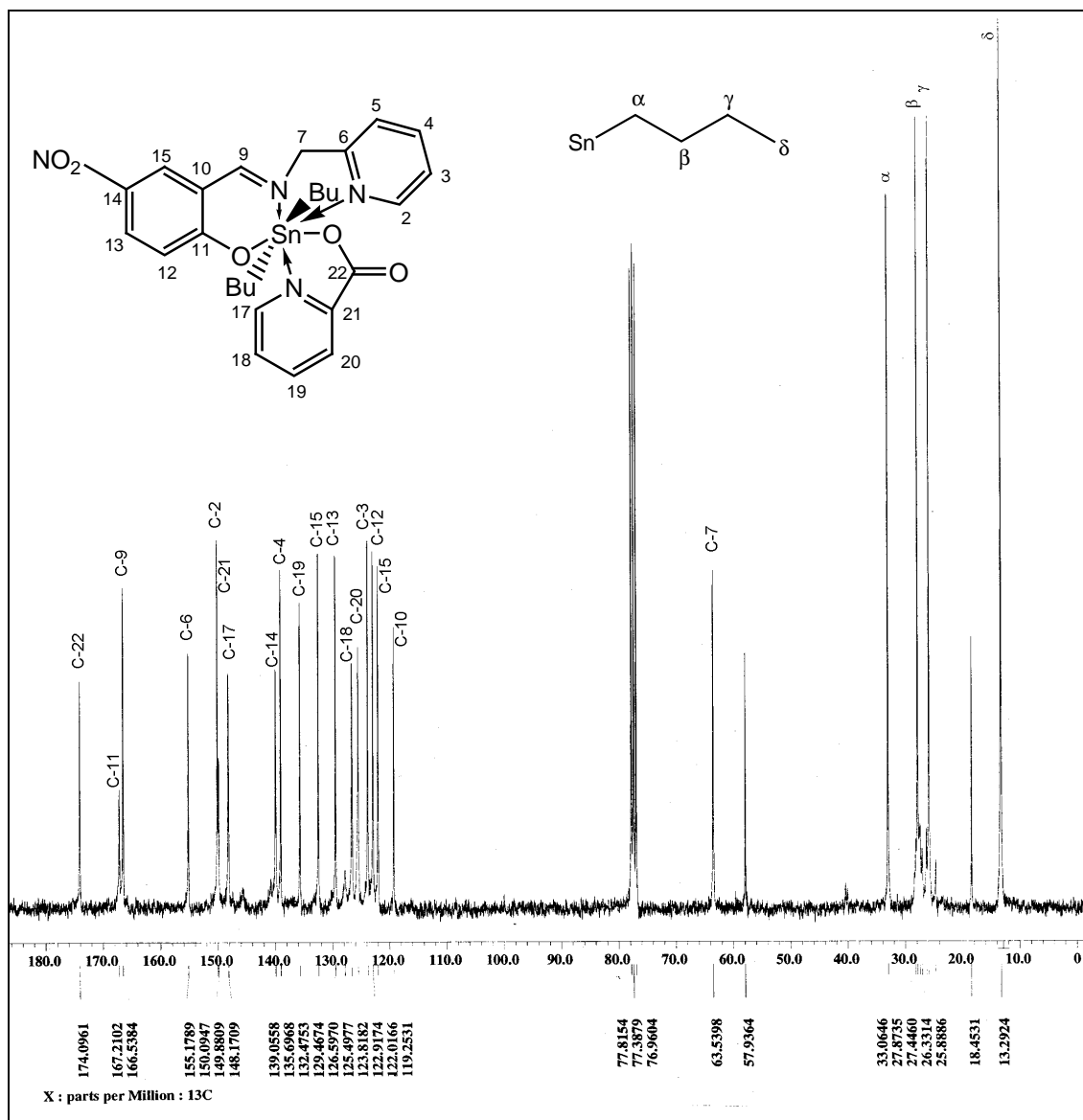


Figura 2.7 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para el complejo **2d**.

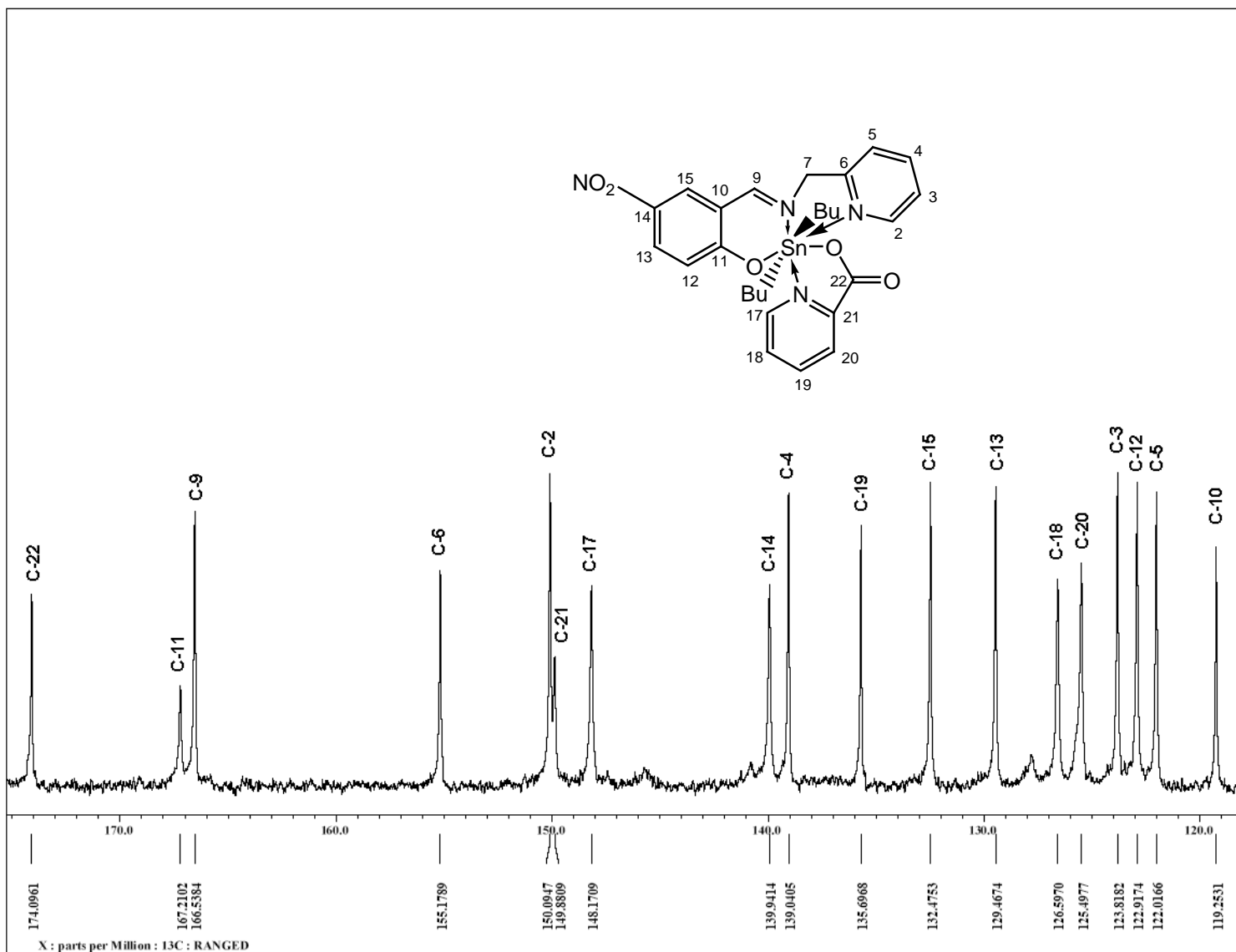


Figura 2.8 Ampliación de la región aromática del espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  para el complejo **2d**.

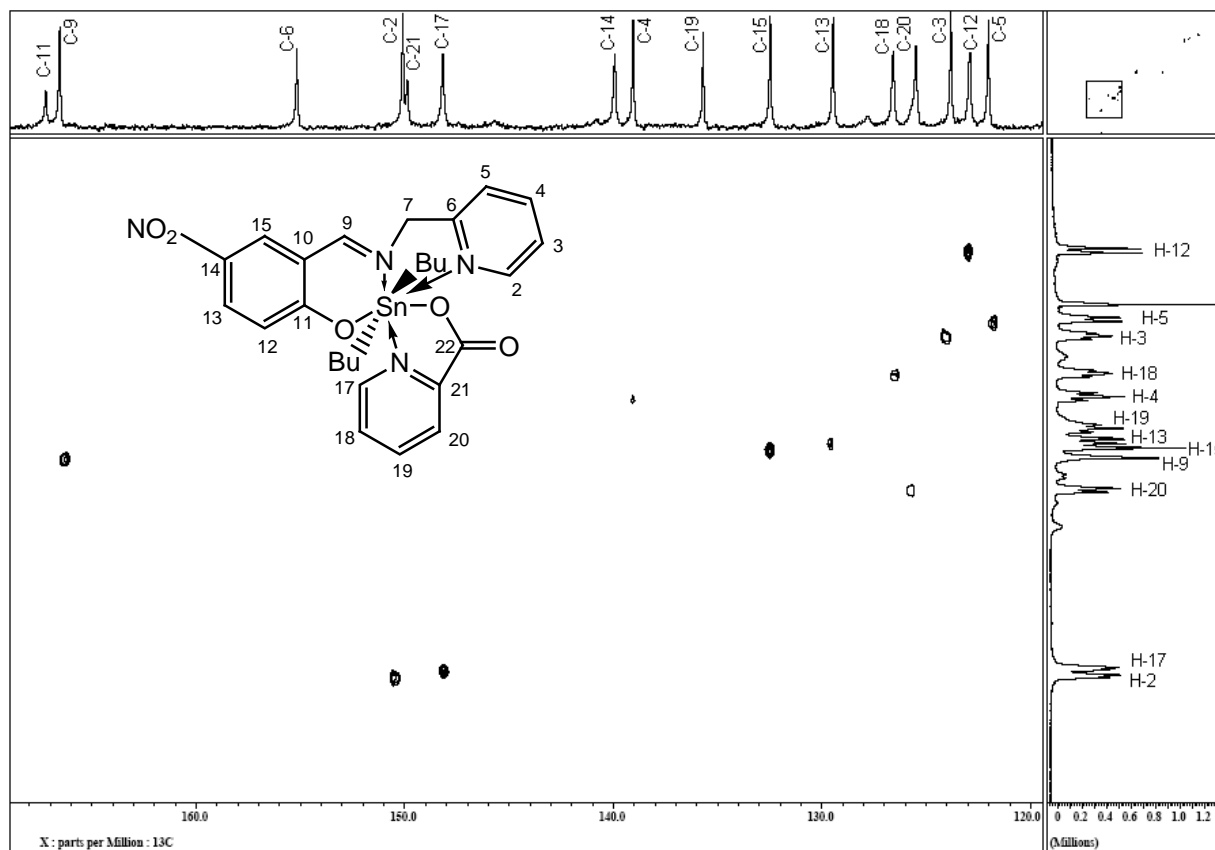


Figura 2.9 Región aromática del espectro HETCOR para el complejo **2d**.

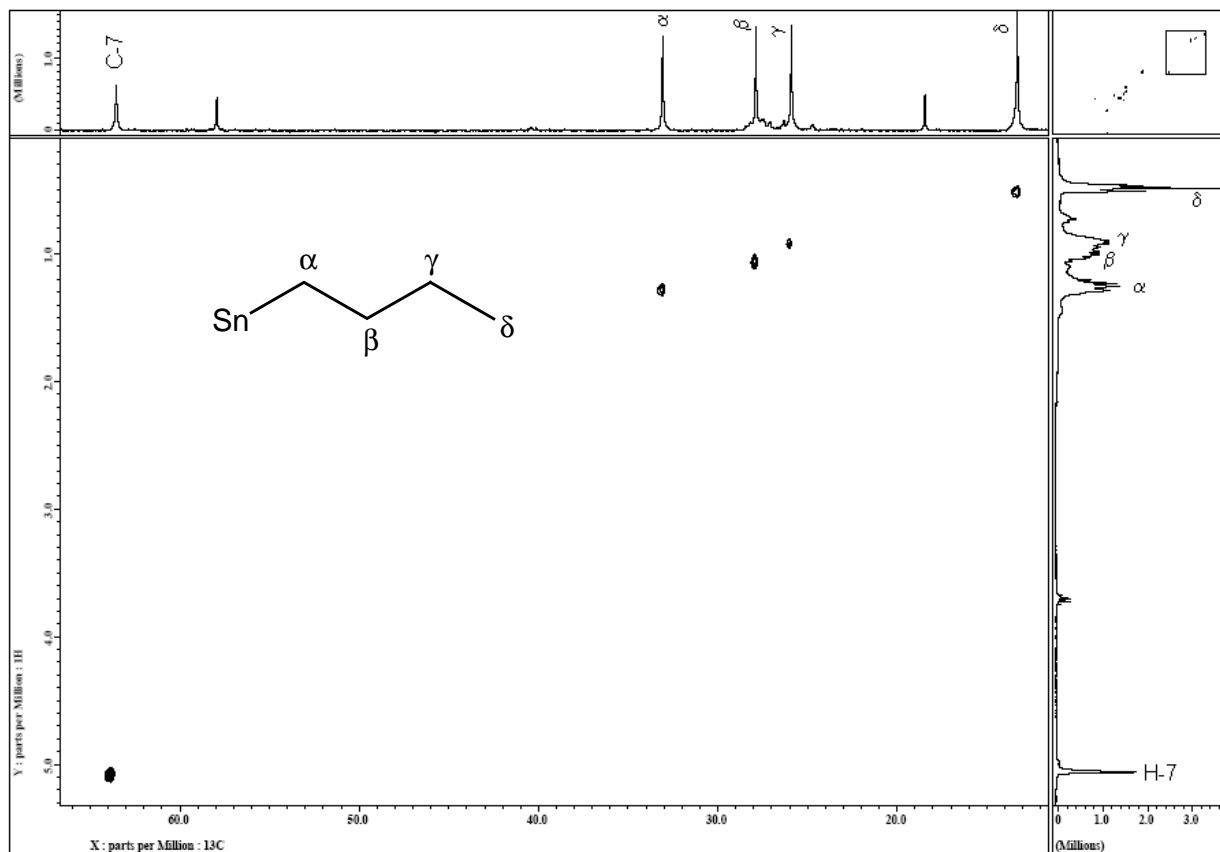
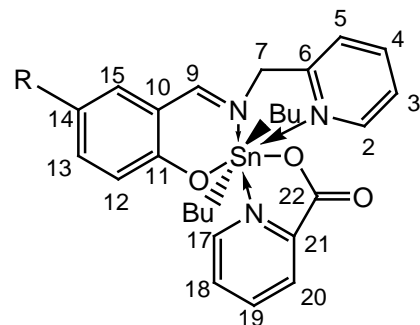


Figura 2.10 Región alifática del espectro HETCOR para el complejo **2d**.

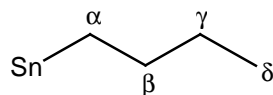




**2a** R= H  
**2b** R= Cl  
**2c** R= OCH<sub>3</sub>  
**2d** R= NO<sub>2</sub>

Tabla 2.3 Desplazamientos de RMN <sup>13</sup>C (75 MHz; CDCl<sub>3</sub>) para los complejos **2a-2d**.

Complejo	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14
<b>2a</b>	150.5	121.2	139.3	123.5	155.5	63.6	167.8	120.6	167.3	115.1	134.6	122.6
<b>2b</b>	150.2	121.5	138.5	123.6	155.3	63.5	166.6	121.1	166.6	118.9	134.4	125.3
<b>2c</b>	150.6	122.0	138.1	122.4	158.0	65.3	166.6	118.4	155.3	115.1	119.6	152.1
<b>2d</b>	150.0	123.8	139.0	122.0	155.1	63.5	166.5	119.2	167.2	122.9	129.4	139.9



Complejo	C-15	C-17	C-18	C-19	C-20	C-21	C-22	Ar-OCH <sub>3</sub>	C-α	C-β	C-γ	C-δ
<b>2a</b>	138.3	148.4	125.8	134.6	125.3	150.4	168.2		32.2	28.0	26.0	13.3
<b>2b</b>	133.0	148.3	126.2	139.6	124.0	150.1	167.4		32.1	27.9	25.9	13.2
<b>2c</b>	117.8	148.6	127.7	137.1	125.8	149.4	167.3	63.8	31.8	28.1	26.4	13.5
<b>2d</b>	132.4	148.1	126.5	135.6	125.4	149.8	174.0		33.0	28.1	25.8	13.2

---

---

#### 4.26 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de $^{119}\text{Sn}$ .

Los desplazamientos químicos obtenidos para los complejos **2a-2d** se muestran en la tabla 2.4 se puede observar que los valores son muy similares, los cuales corresponden a especies heptacoordinadas en disolución de acuerdo con la literatura.<sup>28,30</sup> En la figura 2.11 se muestra el espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  para el complejo **2b**.

Tabla 2.4 Desplazamientos de  $^{119}\text{Sn}$  (112.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) para los complejos **2a- 2d**.

Complejo	$^{119}\text{Sn}$ ( $\delta$ , ppm)
<b>2a</b>	-493
<b>2b</b>	-495
<b>2c</b>	-495
<b>2d</b>	-501

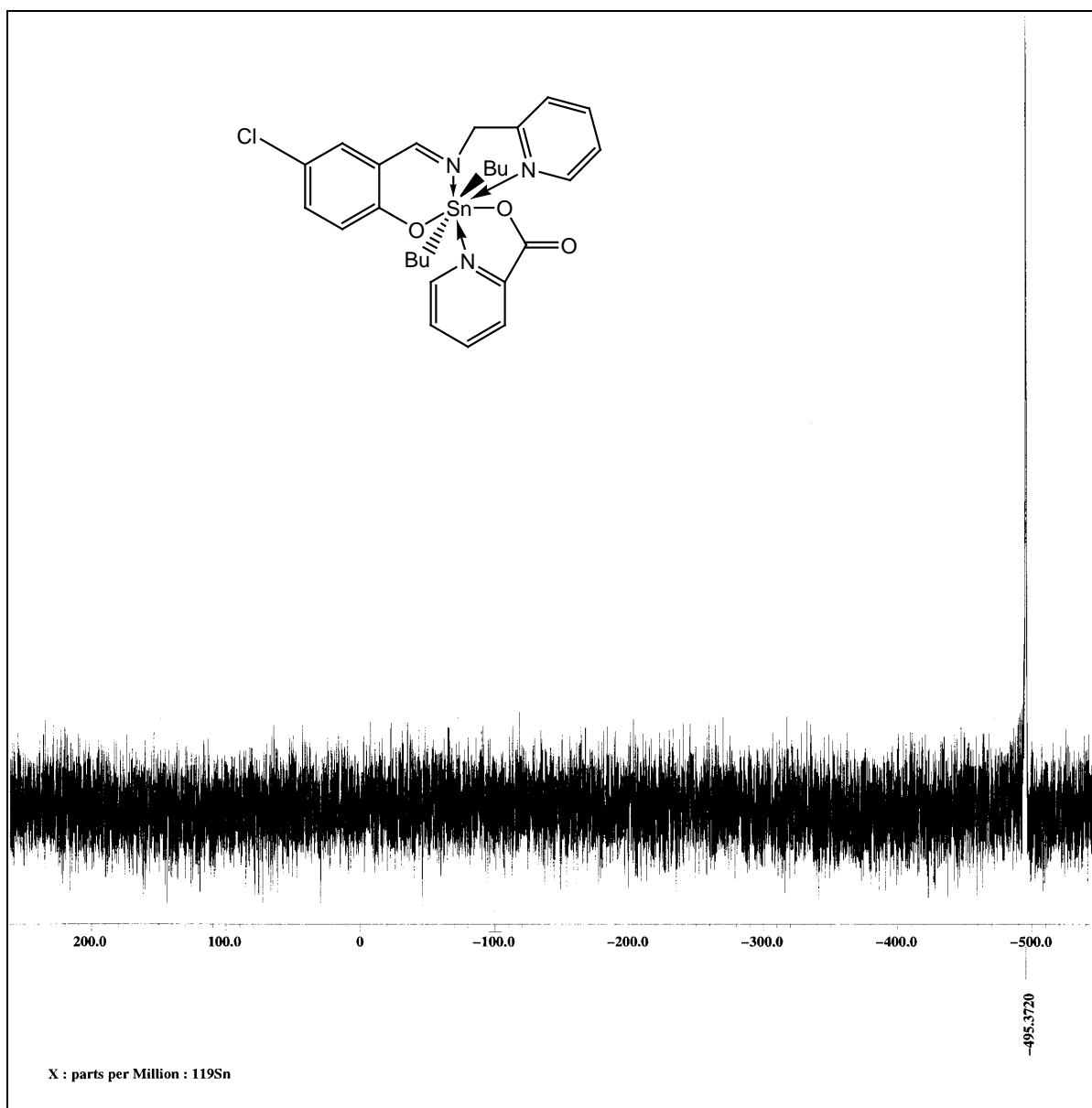


Figura 2.11 Espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  para el complejo **2b**.

---

---

### 4.3 Caracterización del complejo 3c

Como se mencionó anteriormente se obtuvieron los complejos por la reacción con el ligante aislado previamente y la reacción *in situ* de 2-aminometilpiridina, 2-hidroxi-5-R-salicilaldehído, óxido de dibutilestaño y ácido picolínico. Observando en ambos casos la formación del complejo **3c** el cual fue aislado y caracterizado completamente.

#### 4.31 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ .

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  para el complejo **3c** se observa el número de señales esperadas para la estructura propuesta (figura 2.12). Se aprecian 4 señales en la región aromática, así como las señales esperadas para los metilos y metilenos de los grupos butilos en la región alifática.

En 8.76 ppm se aprecia una señal doble con constante de acoplamiento  $J=4.68$  Hz correspondiente al protón H-2 vecino al nitrógeno piridínico, el cual está acoplado con el protón H-3.

Se observa una señal doble en 8.40 ppm la cual corresponde al protón H-5 con una constante de acoplamiento  $J=7.71$  Hz debido al acoplamiento con el protón H-4. En 8.02 ppm aparece una señal doble de doble de dobles que corresponde al protón H-4 el cual está acoplado con los protones H-5, H-3 y H-2 con constantes  $J=7.71$ , 7.68 y 1.38 Hz, respectivamente. Adicionalmente, se observa una señal triple en 7.6 ppm con constante de acoplamiento  $J=6.31$  Hz la cual corresponde al protón H-3.

En la región alifática de 1.28-1.1 ppm se aprecia una señal múltiple correspondiente a los protones de los metilenos de los grupos butilo y finalmente una señal triple en 0.69 ppm con una constante de acoplamiento  $J=7.14$  Hz correspondiente a los grupos metilo.

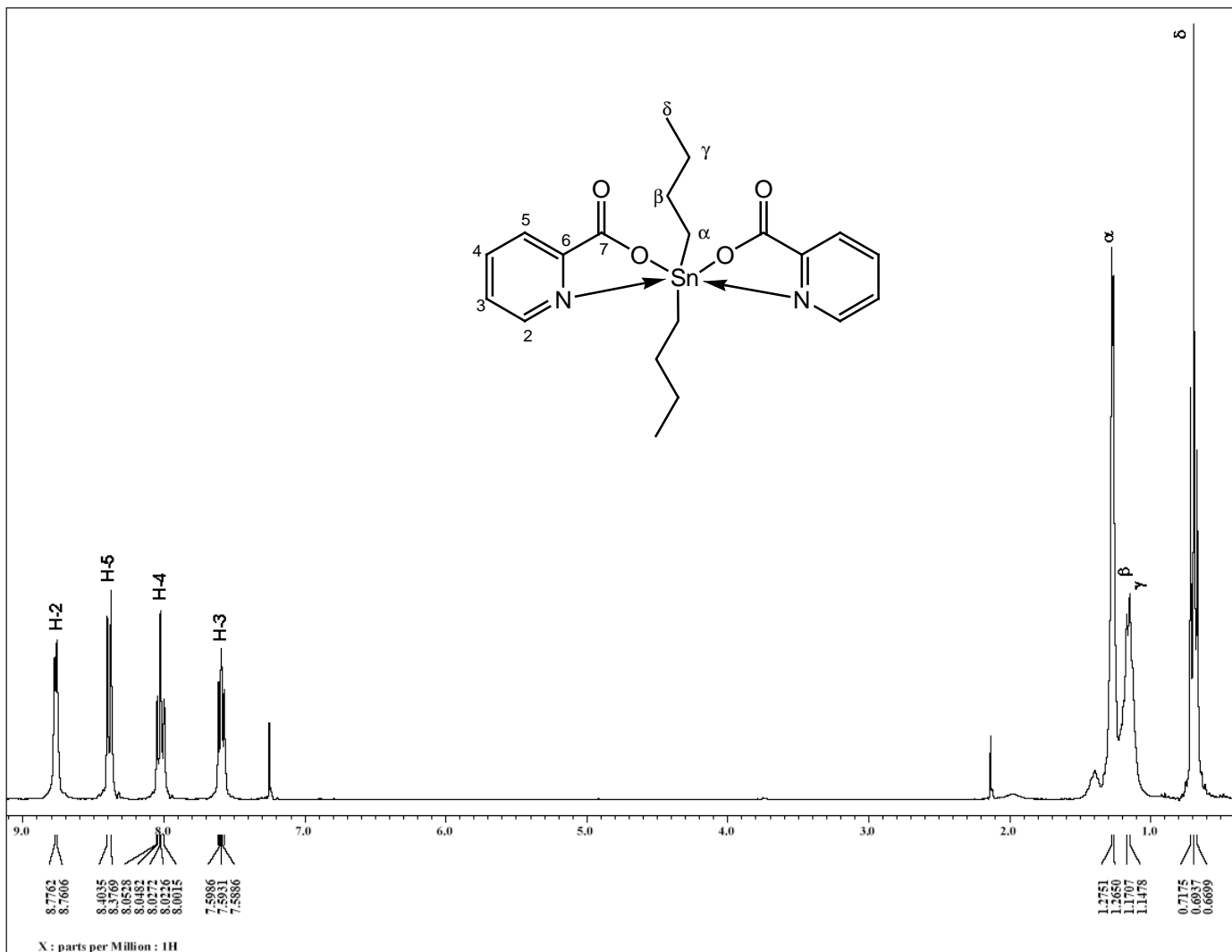


Figura 2.12 Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para el complejo **3c**.

---

---

## Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ .

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (figura 2.13) del complejo **3c** se observan las 6 señales en la región aromática y 4 señales en la región alifática, las cuales son las esperadas para la estructura de este compuesto.

La señal que se observa en 165.6 ppm fue asignada al carbono del grupo carbonilo (C-7) la cual está desplazada a mayor frecuencia mientras que la señal de 147.2 ppm se asignó al carbono C-6. Por otro lado, la señal asignada al carbono C-2 se encuentra en 145.5 ppm y las señales correspondientes a los carbonos C-4, C-3 y C-5 aparecen en 140.7, 127.8 y 125.8 ppm respectivamente.

Adicionalmente, en la región alifática se aprecia la señal correspondiente al carbono *alfa* de los butilos en 28.1 ppm. Las señales que se encuentran en 27.4 y 26.4 ppm fueron asignadas a los carbonos  $\beta$  y  $\gamma$  respectivamente y finalmente en 13.5 ppm se observa la señal perteneciente al carbono del metilo (C- $\delta$ ) a frecuencias bajas.

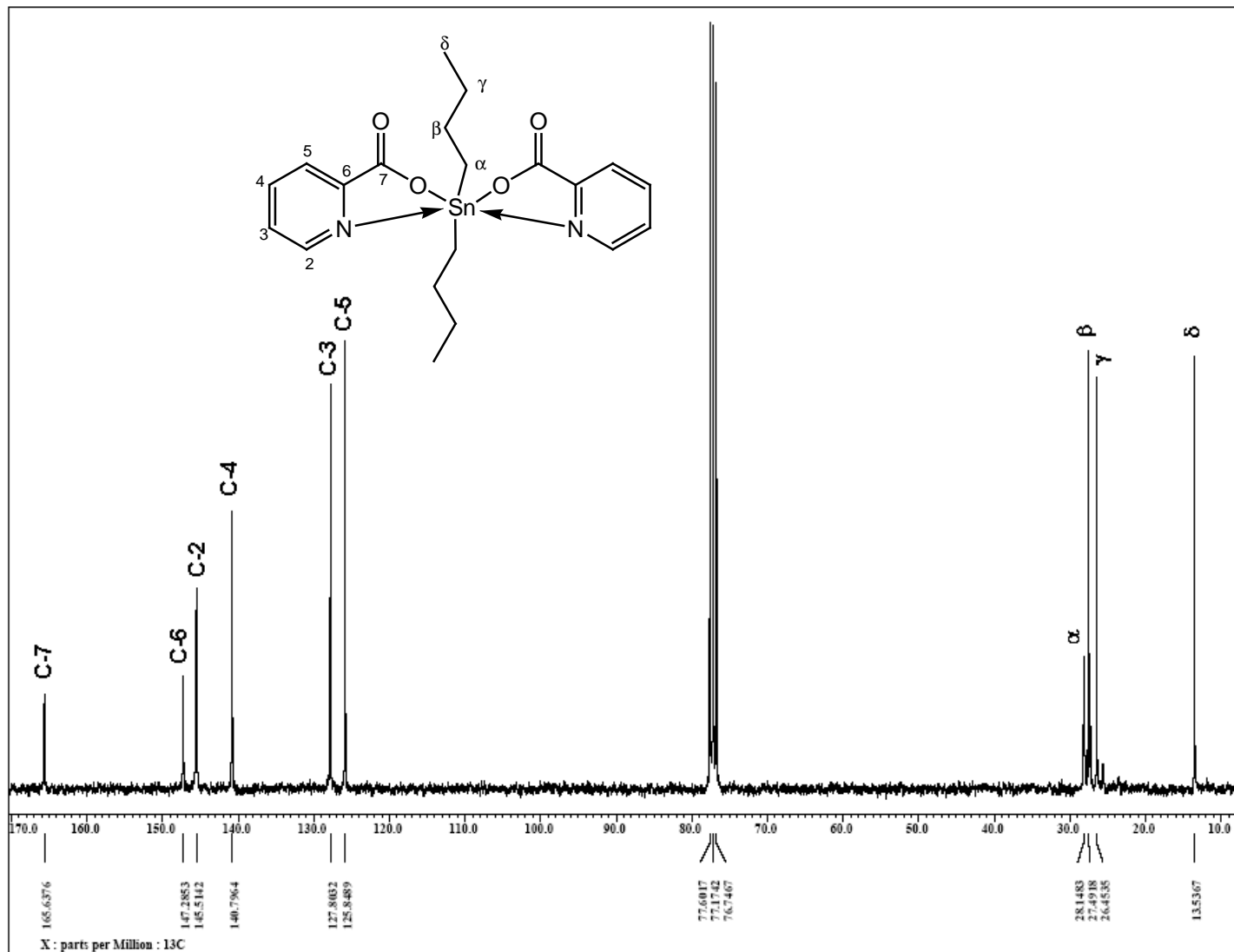


Figura 2.13 Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para el complejo **3c**.

### 4.33 Espectrometría de masas (FAB+)

La figura 2.14 muestra el espectro de masas para el complejo **3c** en el cual se aprecia el ion molecular  $m/z$  478 (2%), seguida por la pérdida de 57 unidades ( $C_4H_9$ ) para dar el fragmento  $C_{16}H_{17}N_2O_4Sn$   $m/z$  421 (36%), también se aprecia el fragmento  $m/z$  356 (67%) debido a la pérdida de  $C_6H_4NO_2$  y finalmente la pérdida de los dos butilos para dar el fragmento  $C_5H_4CO_2Sn$   $m/z$  242 (57%). En el esquema 2.3 se muestra el posible patrón de fragmentación.

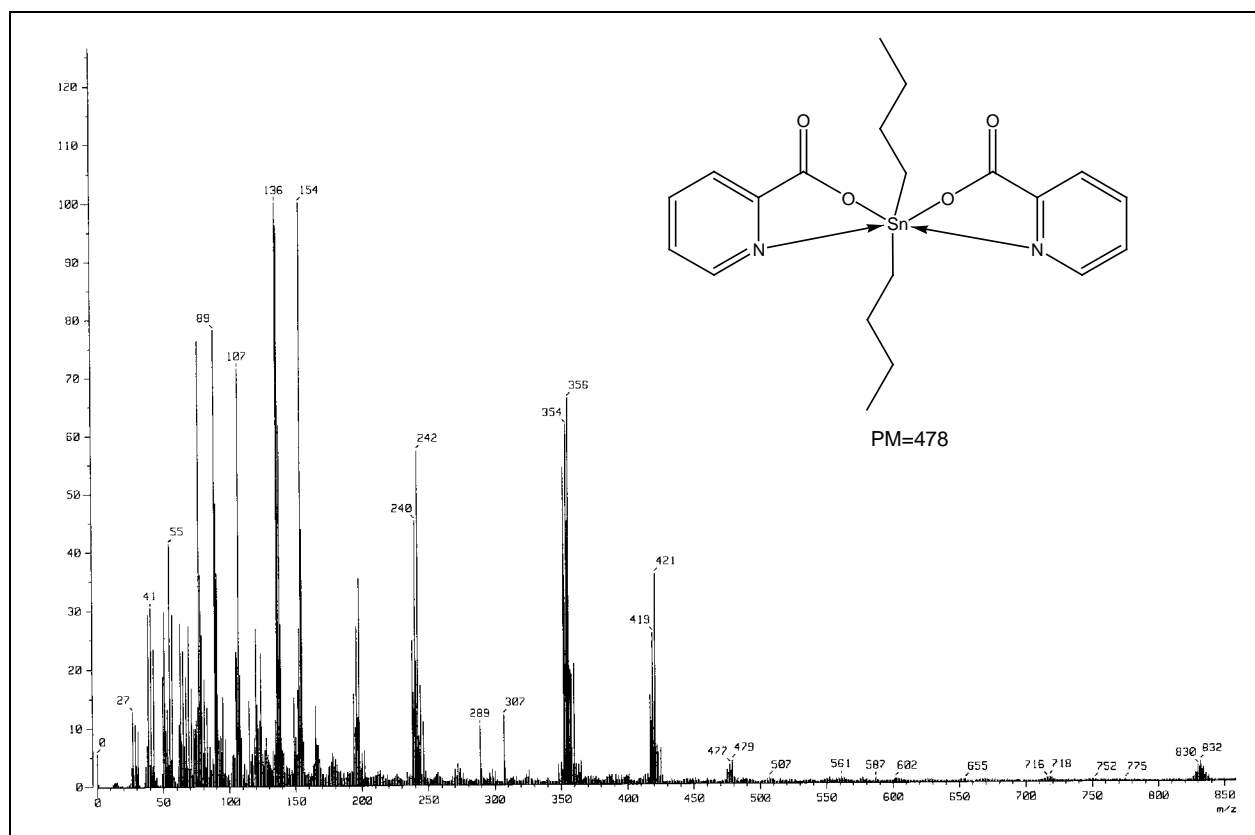
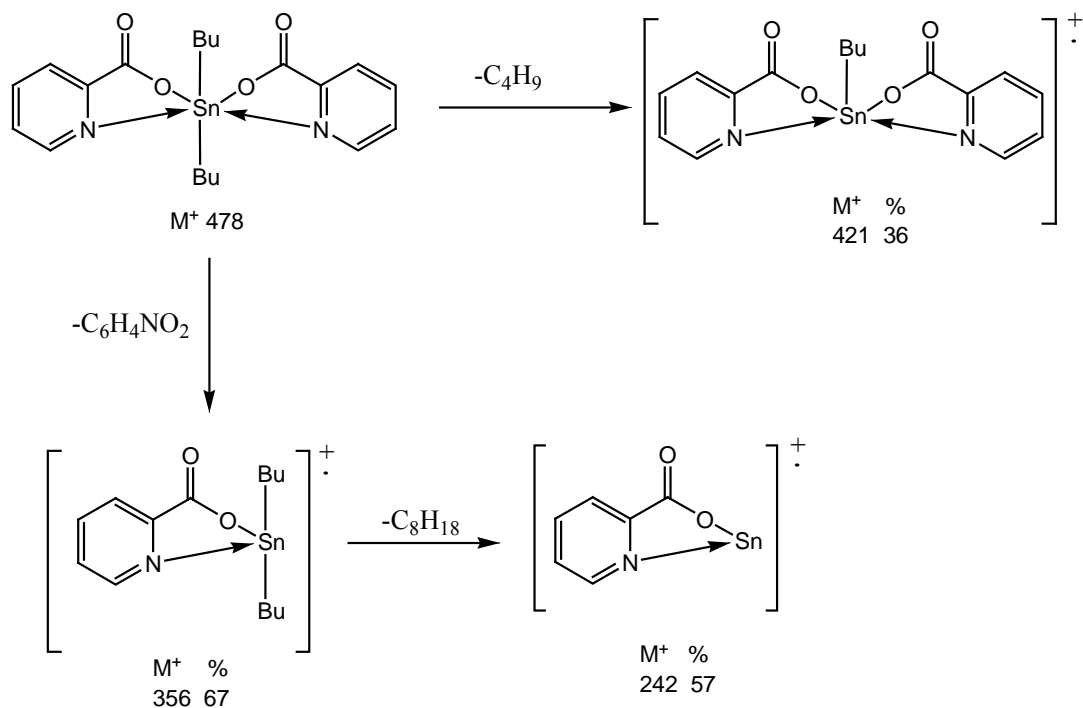


Figura 2.14 Espectro de masas (IE) para el complejo **3c**.





Esquema 2.3 Patrón de fragmentación para el complejo **3c**.

#### 4.34 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de $^{119}\text{Sn}$ .

Para el complejo **3c** el valor de desplazamiento de  $^{119}\text{Sn}$  se encuentra en -302 ppm el cual está en un intervalo de especies penta y hexacoordinadas de acuerdo con la literatura, por lo que no es fácil sugerir el número de coordinación para este compuesto en disolución. Sin embargo, como se observa en el estudio de difracción de rayos-X descrito posteriormente, se observa un número de coordinación de seis.

#### 4.35 Difracción de Rayos-X.

El complejo **3c** se obtuvo por cristalización en acetona, los ángulos y las distancias de enlace seleccionadas se encuentran en la tabla 2.5. Los datos cristalográficos se describen en la tabla 2.6

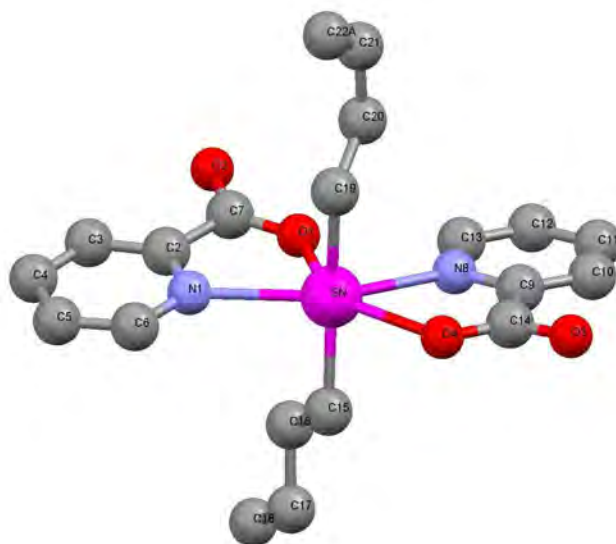
El análisis por difracción de rayos-X (figura 2.15a) muestra que la geometría de coordinación alrededor del átomo de estaño es octaédrica en donde los grupos butilos se encuentran en las posiciones axiales formando un ángulo C-Sn-C de 169.64° el cual se encuentra desviado 10.36° con respecto al ángulo ideal de 180°. El plano está formado por dos átomos de oxígeno y dos de nitrógeno con ángulos O1-Sn-N1 69.0°, O1-Sn-N8 74.5° , O4-Sn-N8 67.0° y O4-Sn-N1 149.6°. Estos valores indican una geometría octaédrica distorsionada. Adicionalmente, las distancias estaño-oxígeno y estaño-nitrógeno son de Sn-O(1) 2.195, Sn-O(4) 2.370, Sn-N(1) 2.472 y Sn-N(8) 2.475, en donde los átomos de oxígeno se unen covalentemente y los átomos de nitrógeno forman enlaces de coordinación con el metal. En el arreglo cristalino (figura 2.15b) se observa la formación de un complejo polimérico en forma de zig-zag por interacción intermolecular del átomo de oxígeno del carboxilato con el centro metálico (Sn-O 2.396).

Tabla 2.5 Distancias y ángulos seleccionados del complejo **3c**. Los valores entre paréntesis indican la desviación estándar.

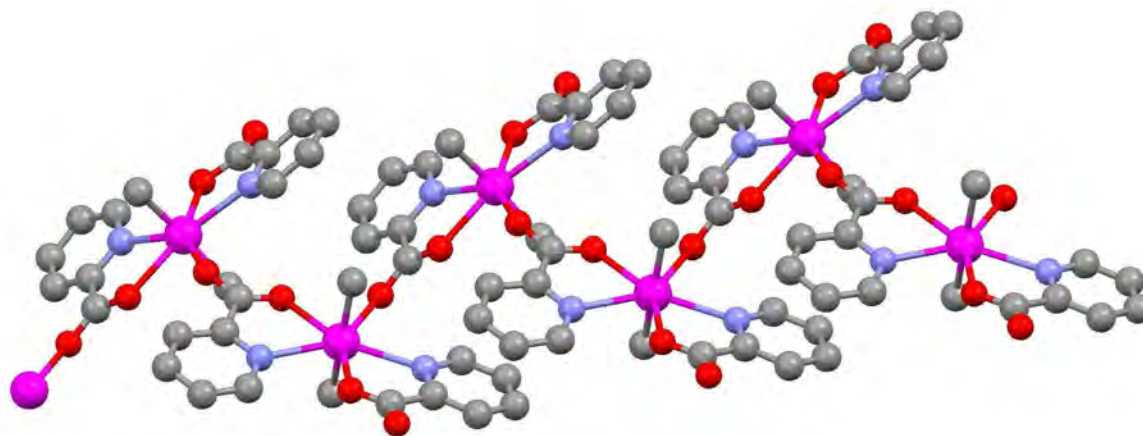
Distancias (Å )		Ángulos (°)	
Sn-C(19)	2.108(4)	C(19)-Sn-C(15)	169.64(14)
Sn-C(15)	2.115(3)	C(19)-Sn-O(1)	91.32(14)
Sn-O(1)	2.195(2)	C(15)-Sn-O(1)	98.69(11)
Sn-O(4)	2.370(2)	C(19)-Sn-O(4)	88.25(14)
Sn-N(1)	2.472(3)	C(15)-Sn-O(4)	85.61(11)
Sn-N(8)	2.475(3)	O(1)-Sn-O(4)	141.40(8)
O(1)-C(7)	1.275(4)	C(19)-Sn-N(1)	93.31(13)
O(2)-C(7)	1.218(4)	C(15)-Sn-N(1)	87.82(11)
O(3)-C(14)	1.254(4)	O(1)-Sn-N(1)	68.96(9)
O(4)-C(14)	1.255(4)	O(4)-Sn-N(1)	149.60(9)
N(1)-C(6)	1.331(4)	C(19)-Sn-N(8)	94.44(12)
N(1)-C(2)	1.340(4)	C(15)-Sn-N(8)	90.84(11)
N(8)-C(13)	1.337(4)	O(1)-Sn-N(8)	74.57(8)
N(8)-C(9)	1.340(4)	O(4)-Sn-N(8)	67.00(8)

Tabla 2.6 Datos cristalográficos del complejo **3c**.

	Compuesto 3c
Fórmula	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Sn
Peso molecular (g mol <sup>-1</sup> )	477.12
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 2 <sub>1</sub> /n
a (Å)	12.5810 (13)
b (Å)	9.0496 (10)
c (Å)	18.1028 (19)
α (°)	90°
β (°)	94.499 (2)°
γ (°)	90°
Volumen ( Å <sup>3</sup> )	2054.7 (4)
Z	4
Densidad (calculada Mg/m <sup>3</sup> )	1.542
Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	1.270
F(000)	968
No. de Reflexiones colectadas	16499
No. de Reflexiones independientes (R <sub>int</sub> )	3755 (0.0585)
Parámetros	273
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.915
R final [I > 2σ(I)]	R1=0.0318, wR2=0.0610
R (todos los datos)	R1=0.0447, wR2=0.0639



a



b

Figura 2.15 Perspectiva molecular del complejo **3c** (a) y arreglo cristalino (b).

---

---

#### 4.36 CONCLUSIONES

- Se llevó a cabo la síntesis de cuatro bases de Schiff provenientes de la reacción entre 5-R-salicilaldehído (R= H, Cl, OCH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>) y 2-aminometilpiridina, en relación estequiométrica 1:1.
- Los compuestos **1a-1d** (bases de Schiff) se caracterizaron mediante las técnicas espectroscópicas de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, IR y espectrometría de masas. En todos los casos se observan las señales esperadas para los compuestos.
- En los espectros de masas obtenidos se aprecian los picos correspondientes a las masas moleculares esperadas para los cuatro ligantes.
- La reacción de las bases de Schiff con óxido de dibutil estaño y ácido picolínico o bien en un solo paso (2-aminometilpiridina, 5-R-salicilaldehído, óxido de dibutilestaño y ácido picolínico *in situ*) originó invariablemente la formación de especies monometálicas heptacoordinadas de estaño que poseen dos enlaces de coordinación N-Sn.
- Se obtuvo el complejo heptacoordinado de estaño esperado y un subproducto de reacción **3c** que de acuerdo con los datos espectroscópicos es hexacoordinado y cuenta con una geometría de coordinación octaédrica, el cual se caracterizó completamente.
- Los complejos **2a-2d** y **3c** se caracterizaron por espectroscopía de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>119</sup>Sn, HETCOR (heteronuclear correlation), COSY (correlated spectroscopy), IR y espectrometría de masas.

- 
- Los valores de desplazamiento químico en RMN de  $^{119}\text{Sn}$ , para los complejos derivados del ácido picolínico sugieren que se tienen especies heptacoordinadas en solución.
  - La espectrometría de masas ( $\text{FAB}^+$ ) para los complejos de estaño comprueba que las especies obtenidas son monoméricas.
  - La espectroscopía de IR muestra que el modo de coordinación del carboxilato en todos los complejos es de manera monodentada.
  - El efecto electrónico de los sustituyentes no influye en la esfera de coordinación del átomo de estaño.

---

---

## 6. PARTE EXPERIMENTAL

Los reactivos 2-aminometilpiridina, salicilaldehído, 5-clorosalicilaldehído, 5-metoxisalicilaldehído, 5-nitrosalicilaldehído, óxido de dibutil estaño (IV) y el ácido picolínico fueron adquiridos de Aldrich Chemical Company.

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{119}\text{Sn}$ , COSY Y HETCOR se realizaron en un espectrómetro JEOL ECLIPSE de 300 MHz utilizando  $\text{CDCl}_3$  como disolvente. Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) están dados en partes por millón (ppm) y son relativos al TMS, las constantes de acoplamiento (J) están dadas en Hertz (Hz), la multiplicidad de las señales en RMN de  $^1\text{H}$  se muestran como singulete (s), doblete (d) triplete (t), doble de dobles (dd), doble de doble de dobles (ddd), triple de dobles (td) y multiplete (m).

Los puntos de fusión fueron medidos en un aparato Fisher Johns y no están corregidos.

Los espectros de masas se obtuvieron con un equipo JEOL JMS-AX505 HA utilizando las técnicas de IE y  $\text{FAB}^+$ . Los valores entre paréntesis indican la intensidad relativa al 100% los datos están expresados en unidades de masa/carga (m/z). Los espectros de IR se obtuvieron en un equipo Bruker Tensor 27 empleando la técnica de pastilla (KBr) y película, las absorciones se dan en  $\text{cm}^{-1}$ . Los estudios de cristalografía de rayos-X se realizaron en un difractor Bruker Smart Apex CCD.

---

---

## 6.1 Procedimiento para la síntesis de las bases de Schiff

### Base 1a.

En un matraz redondo de 100 mL se adicionaron 0.5 mL (4.891 mmol) de 2-aminometilpiridina, 0.51 mL (4.891 mmol) de salicilaldehído con 20 mL de tolueno, la solución se tornó de color amarillo, posteriormente se calentó a reflujo durante 6 horas, el disolvente se eliminó con la bomba de vacío obteniéndose 0.9947 g de un aceite amarillo, 95.8% de rendimiento; IR  $\nu$  (C=N)  $1630\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$ (OH)  $3056\text{ cm}^{-1}$ ; RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.5 (1H, d,  $J=5.07\text{ Hz}$ , H-2), 8.43 (1H, s, H-9), 7.57 (1H, ddd,  $J=7.64, 7.62, 1.74\text{ Hz}$ , H-4), 7.28-7.2 (3H, m, H-15, H-13, H-5), 7.1 (1H, ddd,  $J=7.28, 5.07, 0.57\text{ Hz}$ ), 6.9 (1H, d,  $J=8.22\text{ Hz}$ , H-12), 6.81 (1H, td,  $J=7.56, 0.82\text{ Hz}$ , H-14), 4.86 (1H, s, H-7); RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 149.4 (C-2), 122.0 (C-3), 136.9 (C-4), 122.4 (C-5), 158.0 (C-6), 65.0 (C-7), 166.9 (C-9), 161.1 (C-11), 117.0 (C-12), 132.5 (C-13), 118.8 (C-14), 131.7 (C-15); EM (IE), m/z (%): 195 (14), 119 (11), 93 (100).

### Base 1b.

Se siguió el procedimiento usado para la síntesis del compuesto **1a** utilizando las siguientes cantidades: 0.5 g (3.205 mmol) de 5-clorosalicilaldehído y 0.327 mL (3.205 mmol) de 2-aminometilpiridina en 15 mL de tolueno, la solución se tornó de color amarillo. Se calentó a reflujo durante 6 horas, posteriormente se procedió a eliminar el disolvente con la bomba de vacío obteniéndose 0.5183 g de un sólido amarillo, 65.54% de rendimiento, p.f.  $63\text{-}65\text{ }^\circ\text{C}$ ; IR  $\nu$  (C=N)  $1632\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$ (OH)  $3049\text{ cm}^{-1}$ ; RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.54 (1H, d,  $J=2.88\text{ Hz}$ , H-2), 8.41 (1H, s, H-9), 7.64 (1H, td,  $J=5.52, 2.22\text{ Hz}$ , H-4), 7.30 (1H, d,  $J=7.68\text{ Hz}$ , H-5), 7.25-7.14 (3H, m, H-15, H-13, H-3), 6.87 (1H, dd,  $J=7.89, 4.38\text{ Hz}$ , H-12), 4.90 (1H, s, H-7); RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 149.5 (C-2), 122.1 (C-3), 137.0 (C-4), 122.5 (C-5), 157.5 (C-6), 65.0 (C-7), 165.7 (C-9), 119.6 (C-10), 159.7 (C-11), 118.6 (C-12), 132.4 (C-13), 123.3 (C-14), 130.7 (C-15); EM (IE), m/z (%): 229 (28), 119 (14), 93 (100).



---

---

### Base 1c.

Se mezclaron 0.5 mL (4.891 mmol) de 2-aminometilpiridina y 0.609 mL (4.891 mmol) de 5-metoxisalicilaldehído en 15 mL de tolueno, la mezcla se calentó a reflujo por 6 horas observándose una solución de color amarillo intenso, posteriormente se eliminó el disolvente con la bomba de vacío obteniéndose 0.9705 g de un sólido amarillo, 81.88% de rendimiento, p.f 58-60 °C; IR  $\nu$  (C=N) 1634  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (OH) 3049 $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (CH<sub>3</sub>) 2840 $\text{cm}^{-1}$ ; RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 8.5 (1H, d, J=4.68 Hz, H-2), 8.4 (1H, s, H-9), 7.6 (1H, td, J=7.56, 1.92 Hz, H-4), 7.31 (1H, d, J=7.68 Hz, H-5), 7.15 (1H, t, J=4.95 Hz, H-3), 6.91-6.87 (2H, m, H-15, H-13), 6.77 (1H, dd, J=6.03, 2.47 Hz, H-12), 4.88 (1H, s, H-7), 3.72 (1H, s, CH<sub>3</sub>); RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 149.4 (C-2), 122.0 (C-3), 136.9 (C-4), 122.4 (C-5), 158.0 (C-6), 65.2 (C-7), 166.6 (C-9), 118.5 (C-10), 155.2 (C-11), 115.1 (C-12), 119.6 (C-13), 152.1 (C-14), 117.8 (C-15), 55.9 (OCH<sub>3</sub>); EM (IE), m/z (%): 225 (22), 119 (8), 93 (100).

### Base 1d.

Se mezclaron 0.5 g (2.991 mmol) de 5-nitrosalicilaldehído y 0.305 mL (2.991 mmol) de 2-aminometilpiridina en 20 mL de tolueno, la mezcla se calentó a reflujo durante 6 horas observándose una solución de color amarillo, posteriormente se eliminó el disolvente con la bomba de vacío obteniéndose 0.7098 g de un sólido amarillo, 92.24% de rendimiento, p.f 55-57 °C; IR  $\nu$  (C=N) 1647  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (OH) 3059 $\text{cm}^{-1}$ ; RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 8.58 (1H, d, J=4.68 Hz, H-2), 8.56 (1H, s, H-9), 8.25 (1H, s, H-15), 8.17 (1H, dd, J=9.21, 2.73 Hz, H-13), 7.71 (1H, t, J=7.71 Hz, H-4), 7.34 (1H, d, J=7.71 Hz, H-5), 7.24 (1H, t, J=6.6 Hz, H-3), 6.96 (1H, d, J=9.06 Hz, H-12), 4.97 (1H, s, H-7); RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 149.8 (C-2), 123.0 (C-3), 137.3 (C-4), 122.4 (C-5), 156.2 (C-6), 63.4 (C-7), 165.7 (C-9), 117.1 (C-10), 168.6 (C-11), 118.9 (C-12), 128.3 (C-13), 139.1 (C-14), 128.4 (C-15); EM (IE), m/z (%): 240 (9), 119 (26), 93 (100).

---

---

## 6.2 Procedimiento para la síntesis de los complejos heptacoordinados de Sn (IV)

### Complejo 2a.

Se mezclaron 0.3 mL (2.935mmol) de 2-aminometilpiridina, 0.3 mL (2.935mmol) de salicilaldehído, 0.73 g (2.935mmol) y 0.361 g (2.935mmol) de ácido picolínico en 30 mL de etanol, la mezcla se mantuvo a reflujo durante tres horas, apreciándose una solución rojiza, se eliminó el disolvente con la bomba de vacío obteniéndose un sólido anaranjado, p.f 68-73°C; IR (KBr  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1631,  $\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$  2865, 2956,  $\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$  1345,  $\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$  1593,  $\nu(\text{Sn}-\text{C})$  632,  $\nu(\text{Sn}-\text{N})$  420; RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 9.78 (1H, d,  $J=4.11$  Hz, H-2), 9.70 (1H, d,  $J=4.68$  Hz, H-17), 8.40 (1H, d,  $J=7.68$  Hz, H-20), 8.18 (1H, s, H-9), 7.98 (1H, t,  $J=7.56$  Hz, H-19), 7.75 (1H, t,  $J=7.56$  Hz, H-18), 7.61 (1H, t,  $J=6.04$  Hz, H-4), 7.35 (1H, t,  $J=6.31$  Hz, H-3), 7.29-7.24 (2H, m, H-15, H-13), 7.11 (1H, d,  $J=7.68$  Hz, H-5), 6.94 (1H, d,  $J=7.98$  Hz, H-12), 6.57 (1H, t,  $J=7.29$  Hz, H-14), 4.96 (1H, s, H-7), 0.6-1.3 (12H, m,  $\text{CH}_2$ ), 0.4 (6H, t,  $J=7.14$  Hz,  $\text{CH}_3$ ); RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 150.5 (C-2), 121.2 (C-3), 139.3 (C-4), 123.5 (C-5), 155.5 (C-6), 63.6 (C-7), 167.8 (C-9), 120.6 (C-10), 167.3 (C-11), 115.1 (C-12), 134.6 (C-13), 122.6 (C-14), 138.3 (C-15), 148.4 (C-17), 125.8 (C-18), 134.6 (C-19), 125.3 (C-20), 150.4 (C-21), 168.2 (C-22), 32.2 (C- $\alpha$ ), 28.0 (C- $\beta$ ), 26.0 (C- $\gamma$ ), 13.3 (C- $\delta$ ); RMN  $^{119}\text{Sn}$  (112 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : -493; EM (FAB),  $m/z$  (%): 510 (14), 445 (72), 356 (26), 331 (100), 330 (58), 242 (24).

### Complejo 2b.

Se mezclaron 0.3mL (2.910mmol) de 2-aminometilpiridina, 0.4556g 5-clorosalicilaldehído, 0.7244g (2.910mmol) de óxido de dibutilestaño y 0.3583g (2.910mmol) de ácido picolínico en 20mL de etanol. Esta mezcla se mantuvo a reflujo durante tres horas observándose una solución rojiza, posteriormente se evaporó el disolvente en un rotavapor obteniéndose 1.2061g de un sólido rojo intenso, 68.96% de rendimiento, p.f 60-65°C; IR (KBr  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1628,  $\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$  2862, 2956,  $\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$  1385,  $\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$  1593,  $\nu(\text{Sn}-\text{C})$  632,  $\nu(\text{Sn}-\text{N})$  410; RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),

---

---

$\delta$ : 9.64 (1H, d, J=4.41 Hz, H-2), 9.60 (1H, d, J=4.95 Hz, H-17), 8.34 (1H, d, J=7.41 Hz, H-20), 8.07 (1H, s, H-9), 7.93 (1H, t, J=7.56 Hz, H-19), 7.70 (1H, t, J=7.56 Hz, H-18), 7.57 (1H, t, J=5.89 Hz, H-4), 7.30 (1H, t, J=6.18 Hz, H-13), 7.20 (1H, d, J=7.68 Hz, H-5), 7.10 (1H, dd, J=8.79, 2.19 Hz, H-3), 7.0 (1H, s, H-15), 6.80 (1H, d, J=9.06 Hz, H-12), 4.92 (1H, s, H-7), 0.7-1.2 (12H, m, CH<sub>2</sub>), 0.3 (6H, t, J=7.0 Hz, CH<sub>3</sub>); RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 150.2 (C-2), 121.5 (C-3), 138.5 (C-4), 123.6 (C-5), 155.3 (C-6), 63.5 (C-7), 166.6 (C-9), 121.1 (C-10), 166.7 (C-11), 118.9 (C-12), 134.4 (C-13), 125.3 (C-14), 133.0 (C-15), 148.3 (C-17), 126.2 (C-18), 139.6 (C-19), 124.0 (C-20), 150.1 (C-21), 167.4 (C-22), 32.1 (C- $\alpha$ ), 27.9 (C- $\beta$ ), 25.9 (C- $\gamma$ ), 13.2 (C- $\delta$ ); RMN de <sup>119</sup>Sn (112 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : -495; EM (FAB), m/z (%): 544 (8), 479 (52), 365 (53), 356 (41), 330 (6), 242 (21).

### Complejo **2c**.

Se mezclaron 0.5 mL (4.891mmol) de 2-aminometilpiridina, 0.61 mL (4.891mmol) de 5-metoxisalicilaldehído, 1.217g (4.891mmol) de óxido de dibutilestaño y 0.6022g (4.891mmol) de ácido picolínico en 20 mL de etanol, la mezcla se mantuvo a reflujo durante tres horas, se eliminó el disolvente con la bomba de vacío obteniéndose un sólido rojizo, p.f 82-85°C; IR (KBr cm<sup>-1</sup>),  $\nu$ (C=N) 1632,  $\nu$ (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>) 2861, 2955,  $\nu_{\text{sym}}$  (COO) 1348,  $\nu_{\text{asym}}$  (COO) 1593,  $\nu$ (Sn-C) 630,  $\nu$ (Sn-N) 417; RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 9.77 (1H, d, J=5.22 Hz, H-2), 9.71 (1H, d, J=4.38 Hz, H-17), 8.40 (1H, d, J=7.44 Hz, H-20), 8.20 (1H, s, H-9), 8.0 (1H, t, J=7.54 Hz, H-19), 7.7-7.5 (2H, m, H-4, H-18), 7.40-7.18 (2H, m, H-5, H-3), 6.9-6.5 (3H, m, H-15, H-13, H-12), 4.95 (1H, s, H-7), 3.6 (1H, s, Ar- OCH<sub>3</sub>), 0.6-1.4 (12H, m, CH<sub>2</sub>), 0.46 (6H, t, J=6.87 Hz, CH<sub>3</sub>); RMN de <sup>13</sup>C (75 MHz CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 150.6 (C-2), 122.0 (C-3), 138.1 (C-4), 122.4 (C-5), 158.0 (C-6), 65.3 (C-7), 166.6 (C-9), 118.4 (C-10), 155.3 (C-11), 115.1 (C-12), 119.6 (C-13), 152.1 (C-14), 117.8 (C-15), 148.6 (C-17), 127.7 (C-18), 137.1 (C-19), 125.8 (C-20), 149.4 (C-21), 167.3 (C-22), 31.8 (C- $\alpha$ ), 28.1 (C- $\beta$ ), 26.4 (C- $\gamma$ ), 13.5 (C- $\delta$ ); RMN <sup>119</sup>Sn (112 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : -495; EM (FAB), m/z (%): 540 (19), 475 (100), 361 (92), 356 (82), 242 (45).

---

---

### Complejo **2d**.

En un matraz redondo de 100mL se adicionaron 0.5g (2.991 mmol) de 5-nitrosalicilaldehído en 30 mL de etanol para disolverlo previamente, después de 10 min se agregó 0.305mL (2.991 mmol) de 2-aminometilpiridina (la disolución tomó un tono amarillo), 0.7447g (2.991 mmol) de óxido de dibutilestaño y por último 0.368 g (2.991 mmol) de ácido picolínico, la adición de todos los reactivos se realizó en intervalos de 10min. Esta mezcla se mantuvo a temperatura ambiente y con agitación magnética durante una hora hasta que la disolución se tornó de color amarillo turbio, posteriormente se calentó a reflujo (1h) hasta observar la desaparición del óxido (disolución roja). Se eliminó el disolvente con la bomba de vacío obteniéndose 1.82 g de un sólido naranja, 99.56% de rendimiento, p.f 82-85 °C; IR (KBr  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1638,  $\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$  2863, 2955,  $\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$  1353,  $\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$  1599,  $\nu(\text{Sn}-\text{C})$  638,  $\nu(\text{Sn}-\text{N})$  419; RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 9.75 (1H, d,  $J=4.95$  Hz, H-2), 9.68 (1H, d,  $J=4.68$  Hz, H-17), 8.48 (1H, d,  $J=7.71$  Hz, H-20), 8.28 (1H, s, H-9), 8.22 (1H, s, H-15), 8.16 (1H, dd,  $J=5.19, 2.88$  Hz, H-13), 8.08 (1H, ddd,  $J=7.81, 7.57, 2.01$  Hz, H-19), 7.87 (1H, ddd,  $J=8.25, 7.68, 1.93$  Hz, H-4), 7.71 (1H, ddd,  $J=7.27, 5.22, 1.29$  Hz, H-18), 7.46 (1H, t,  $J=6.46$  Hz, H-3), 7.34 (1H, d,  $J=7.68$  Hz, H-5), 6.91 (1H, d,  $J=9.33$  Hz, H-12), 5.06 (1H, s, H-7) 0.8-1.4 (12H, m,  $\text{CH}_2$ ), 0.48 (6H, t,  $J=7.0$  Hz,  $\text{CH}_3$ ); RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 150.0 (C-2), 123.8 (C-3), 139.0 (C-4), 122.0 (C-5), 155.1 (C-6), 63.5 (C-7), 166.5 (C-9), 119.2 (C-10), 167.2 (C-11), 122.9 (C-12), 129.4 (C-13), 139.9 (C-14), 132.4 (C-15), 148.1 (C-17), 126.5 (C-18), 135.6 (C-19), 125.4 (C-20), 149.8 (C-21), 174.0 (C-22). 33.0 (C- $\alpha$ ), 28.1 (C- $\beta$ ), 25.8 (C- $\gamma$ ), 13.2 (C- $\delta$ ); RMN  $^{119}\text{Sn}$  (112 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : -501; EM (FAB), m/z (%): 555 (8), 490 (27), 376 (28), 356 (36), 330 (9), 242 (22).

---

---

## REFERENCIAS:

1. Cotton, F. A.; Wilkinson, G, Gaus, P. L. *Basic Inorganic Chemistry*. John Wiley and Sons, Inc. **1994**, 383, capitulo 15.
2. C. J. Evans, S. Karpel, *J. Organomet. Chem. Libr.*, **1985**,16, 1.
3. L. Angiolini, D. Caretti, L. Mazzocchetti, E. Salatelli, R. Willem, M.Biesemans, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 1965.
4. C. D. Gross. *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 2355.
5. E. Gómez, Z. Hernández, C. Alvarez, R. Toscano, V. Santes, P. Sharma, *J. Organomet Chem.*, **2002**, 648, 280.
6. R.A. Varga, M. Schuermenn, C. Silvestru, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 623, 40.
7. D.K. Dey, M.K. Das, H. Nöth, *Z. Naturforsch, Teil*, **1999**, 54, 145.
8. C. Pettinari, F. Marchetti, R. Pettinari, D. Martini, A. Drozdov, S. Troyanov, *Inorg. Chim. Acta.*, **2001**, 103, 325.
9. J. S. Casas, E. García-Martínez, A. Sánchez-González, J. Sordo, R. Villar, *Acta Crystallogr. Sect C*, **2000**, 56, 299.
- 10.M. Schürman, F. Huber, R. Barbieri, *Acta Crystallogr. Sect. C*, **2001**, 40, 57.
- 11.E. V. Grigoriev, N. S. Yashina, V. S, Petrosyan, L. Pellerito, A. Gianguzza, A. Pellerito, E. V. Avtomonov, J. Lorberth, A. A. Prischenko, M. V. Livantsov, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 577, 113.
- 12.Chandrasekar, S. Nagendran, V. Baskar, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 235, 1.
- 13.I. Omae, *Appl. Organometal. Chem.*, **2003**, 117, 81.
- 14.H. Reyes, C. García, N. Farfán, R. Santillan, P. G. Lacroix, C. Lepetit, K. Nakatani, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 2303.
- 15.G. B. Deacon, *Coord. Chem. Rev.*, **1980**, 33, 227.

- 
- 
- 16.I. Haiduc, *Coord. Chem. Rev.*, **1997**, 158, 325.
- 17.I. Haiduc, "1,1-Dithiolato ligands and related selenium and tellurium compounds".  
In "Handbook of chalcogen chemistry: new perspectives in sulfur, selenium and tellurium". *The Royal Chemistry Society, England* **2007**. pp. 593.
- 18.S. K. Hadjikakou, N. Hadjiliadis, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 235.
- 19.M. Gielen, M. Acheddad, E. R. T. Tiekink, *Main Group Met. Chem.*, **1993**, 16, 367.
- 20.S. W. Ng, *J. Organometal. Chem.*, **1999**, 585, 12.
- 21.R. G. Zarracino, J. R. Quiñones, H. Hopfl, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 3835.
- 22.R. G. Zarracino, H. Hopfl, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 3120.
- 23.T. S. Basu Baul, C. Masharing, R. Willem, M. Biesemans, M. Holcapek, R. Jurásko, A. Linden, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 3080.
- 24.C. Ma, J. Li, R. Zhang, D. Wang, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 4575.
- 25.C. Ma, J. Li, R. Zhang, D. Wang, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 1713.
- 26.V. N. Dokorou, D. K. Demertzi, M. Louloudi, A. Silvestru, M.A. Demertzis, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 3587.
- 27.F. Benetollo, G. G. Lobbia, M. Mancini, M. Pellei, C. Santini, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 1994.
- 28.A. R. Jiménez, E. Gómez, S. Hernández, *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 2965.
- 29.B. Yearwood, S. Parkin, D. A. Atwood, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, 333, 124.
- 30.A. González, E. Gómez, A. C. Lozada, S. Hernández, T. R. Apan, A. N. Camacho, *Chem. Pharm. Bull.*, **2009**, 57(1), 5.