



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO  
EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**“COMPUESTOS HIPERVALENTES MONO- Y BIMETÁLICOS DE  
Sn(IV) DERIVADOS DE LIGANTES PENTADENTADOS: SÍNTESIS Y  
CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL”**

**TESIS**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA

**M. en C. ARMANDO CORTÉS LOZADA**

TUTOR

**Dra. ELIZABETH GÓMEZ PEREZ  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

COMITÉ TUTORAL

**Dra. TERESA MANCILLA PERCINO  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**Dr. NORBERTO FARFÁN GARCÍA  
FACULTAD DE QUÍMICA**

MÉXICO, D.F., MARZO DE 2015



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.



## **H. JURADO ASIGNADO**

Presidente: Dr. Anatoly Yatsimirsky

Vocal: Dra. Silvia Elena Castillo Blum

Vocal: Dra. Teresa Mancilla Percino

Vocal: Dra. Verónica García Montalvo

Secretario: Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera

---

Dra. Elizabeth Gómez Pérez  
Asesora

---

M. en C. Armando Cortés Lozada  
Sustentante





El presente trabajo se realizó en el laboratorio Química Inorgánica 5 del Departamento de Química Inorgánica del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección de la Dra. Elizabeth Gómez Pérez.

Parte de los resultados obtenidos en éste trabajo de investigación se encuentran en la siguiente publicación:

Cortés-Lozada, A. Gómez, E., Hernandez, S., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **2012**, 42, 1143-1153.  
(DOI: 10.1080/15533174.2012.680170)



# AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Nacional Autónoma de México**, por todo lo que me ha otorgado a lo largo de estos años al permitirme ser parte de su comunidad. Por los conocimientos adquiridos día a día, como estudiante, como docente, como universitario. El conocimiento que hoy poseo es gracias a la formación en ella adquirida y espero algún día poder retribuir todo lo que me ha otorgado.

Al **Instituto de Química** de la U.N.A.M., porque gracias a sus instalaciones, equipos y su biblioteca he podido llegar a desarrollar y culminar este trabajo de investigación.

A mi asesora, la **Dra. Elizabeth Gómez Pérez**. Gracias Doctora por la paciencia que ha tenido conmigo, por aguantar mi inconsistencia para terminar este trabajo, pero sobre todo le agradezco enormemente que me haya permitido investigar, explorar y experimentar a mi gusto; gracias por dejarme disfrutar de mis reacciones, de llevar a cabo muchas de mi ideas y de aprender química de usted y de su laboratorio.

A la **Dra. Teresa Mancilla Percino** y al **Dr. Norberto Farfán García**, miembros de mi comité tutorial. Gracias porque a lo largo de esas evaluaciones semestrales, de esos comentarios tan acertados y de compartir parte de su experiencia conmigo, esta investigación pudo llegar a terminarse.

A la **Facultad de Química** de la U.N.A.M, particularmente a la **Dra. Laura Gásque Silva** y la **M. en C. Marta Eva Rodríguez Pérez** miembros del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear. Gracias por la confianza que depositaron en mí para ser parte del personal académico, gracias a ello tuve los recursos económicos para poder finalizar los estudios doctorales. Siempre estaré en deuda con ustedes y con el departamento.



A los miembros del **H. Jurado Asignado**, ya que sus observaciones mejoraron en mucho el trabajo, pero sobre todo, hicieron que aprendiera todavía más de lo ya aprendido.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** por los 18 meses de beca otorgados para los estudios de doctorado (becario 185536)

A la **D.G.A.P.A.**-U.N.A.M. por el apoyo otorgado mediante el proyecto PAPIIT (proyecto no. IN200911).



# ÍNDICE

<b>Lista de Compuestos</b> .....	<b>VII</b>
<b>Abreviaturas y Símbolos</b> .....	<b>IX</b>
<b>Resumen</b> .....	<b>XI</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>XIII</b>
<b>1. Introducción</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Antecedentes Generales</b> .....	<b>3</b>
2.1. <i>Importancia y aplicaciones de los compuestos de organoestaño(IV)</i> .....	3
2.2. <i>Reactividad de los compuestos de organoestaño(IV)</i> .....	9
2.3. <i>Hipervalencia e Hipercoordinación en complejos de organoestaño(IV)</i> .....	14
2.4. <i>Estananos quirales, fluxionalidad y no-rigidez Estereoquímica en complejos de organoestaño(IV)</i> .....	28
2.5. <i>Complejos heptacoordinados de diorganoestaño(IV)</i> .....	35

<b>3. Objetivos</b> .....	<b>39</b>
3.1. Objetivo General .....	39
3.2. Objetivos Específicos .....	39
<b>4. Reactividad de ligantes pentadentados tipo 5-R-saldienH<sub>2</sub> frente a óxidos de diorganoestaño(IV)</b> .....	<b>41</b>
4.1. Complejos con ligantes tipo saldienH <sub>2</sub> .....	41
4.2. Síntesis y caracterización de ligantes tipo 5-R-saldienH <sub>2</sub> .....	45
4.2.1. Síntesis de ligantes 5-R-saldienH <sub>2</sub> ( <b>1a-c</b> ) ....	45
4.2.2. Espectroscopía en el infrarrojo (IR) .....	46
4.2.3. Espectrometría de masas (EM) .....	47
4.2.4. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de <sup>1</sup> H .....	47
4.2.5. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de <sup>13</sup> C .....	50
4.3. Complejos heptacoordinados de diorganoestaño(IV) derivados de ligantes tipo 5-R-saldienH <sub>2</sub> .....	52
4.3.1. Síntesis y caracterización espectroscópica de los complejos tipo [(R') <sub>2</sub> Sn(5-H-saldien)] ( <b>3a-d</b> ) .....	53

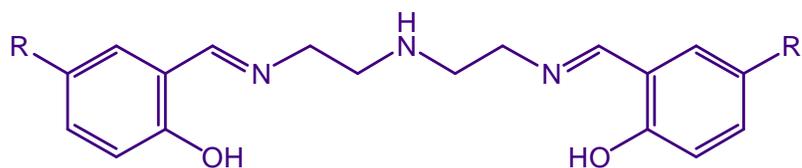
a) Síntesis de complejos [[R'] <sub>2</sub> Sn(5-H-saldien)] ( <b>3a-d</b> ) .....	53
b) Espectroscopía en el infrarrojo (IR) .....	54
c) Espectrometría de masas (EM) .....	56
d) Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de <sup>1</sup> H .....	58
e) Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de <sup>13</sup> C .....	61
f) Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de <sup>119</sup> Sn .....	64
 <i>4.3.2. Síntesis y Caracterización espectroscópica de los complejos tipo [[R']<sub>2</sub>Sn(5-OMe-saldien)] (<b>4a-d</b>) .....</i>	
<i>66</i>	
a) Síntesis de complejos [[R'] <sub>2</sub> Sn(5-OMe-saldien)] ( <b>4a-d</b> ) .....	66
b) Espectroscopía en el infrarrojo (IR) .....	67
c) Espectrometría de masas (EM) .....	68
d) Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de <sup>1</sup> H .....	71
e) Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de <sup>13</sup> C .....	74
f) Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de <sup>119</sup> Sn .....	78

4.3.3. Síntesis y caracterización espectroscópica de los complejos tipo $[(R')_2Sn(5-NO_2-saldien)]$ ( <b>5a-d</b> ) .....	79
a) Síntesis de complejos $[(R')_2Sn(5-OMe-saldien)]$ ( <b>4a-d</b> ) .....	79
b) Espectroscopía de infrarrojo (IR) .....	80
c) Espectrometría de masas (EM) .....	81
d) Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de $^1H$ .....	83
e) Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de $^{13}C$ .....	92
f) Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de $^{119}Sn$ .....	95
4.4. Conclusiones preliminares .....	96
<b>5. Comportamiento dinámico, estudio estructural y análisis térmico de complejos heptacoordinados de Sn(IV) tipo <math>[(R')_2Sn(5-R-saldien)]</math> .....</b>	<b>99</b>
5.1. Estudios de RMN de $^1H$ a temperatura variable de los complejos heptacoordinados tipo $[(R')_2Sn(5-H-saldien)]$ .....	99
5.2. Difracción de rayos X de complejos tipo $[(R')_2Sn(5-R-saldien)]$ .....	113

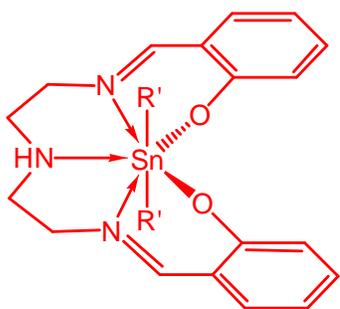
5.3. Estudios de Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) de los complejos heptacoordinados tipo $[(R')_2Sn(5-H-saldien)]$ .....	122
5.4. Conclusiones preliminares .....	132
<b>6. Reactividad de ligantes pentadentados tipo 5-R-saldienH<sub>2</sub> frente a cloruros de triorganoestaño(IV) .....</b>	<b>135</b>
6.1. Complejos de triorganoestaño(IV) derivados de ligantes tipo 5-R-saldienH <sub>2</sub> .....	135
6.1.1. Síntesis y caracterización espectroscópica de los complejos tipo $\{[(R')_3Sn]_2(5-R-saldien)\}$ .....	135
a) Síntesis de complejos $\{[(R')_3Sn]_2(5-R-saldien)\}$ .....	135
b) Espectroscopía en el infrarrojo (IR) .....	136
c) Espectrometría de masas (EM) .....	138
d) Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de <sup>1</sup> H .....	139
e) Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de <sup>13</sup> C .....	142
f) Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de <sup>119</sup> Sn .....	145
6.2. Conclusiones preliminares .....	147

<b>7. Conclusiones</b>	.....	<b>149</b>
<b>8. Parte Experimental</b>	.....	<b>153</b>
8.1. Reactivos y disolventes	.....	153
8.2. Instrumentación	.....	153
8.3. Procedimientos de síntesis de ligantes y complejos		155
8.3.1. Procedimiento general de síntesis y datos espectroscópicos de los ligantes tipo 5-R-saldienH <sub>2</sub>	.....	155
8.3.2. Procedimiento general de síntesis y datos espectroscópicos de los complejos tipo [(5-R-saldien)Sn(R') <sub>2</sub> ]	.....	158
8.3.3. Procedimiento general de síntesis y datos espectroscópicos de los complejos tipo [{"(R') <sub>3</sub> Sn"} <sub>2</sub> (5-R-saldien)]	.....	170
<b>9. Anexo: Publicación</b>	.....	<b>175</b>

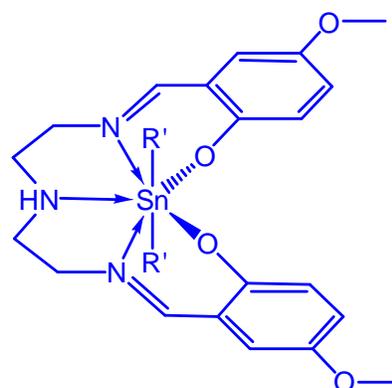
# LISTA DE COMPUESTOS



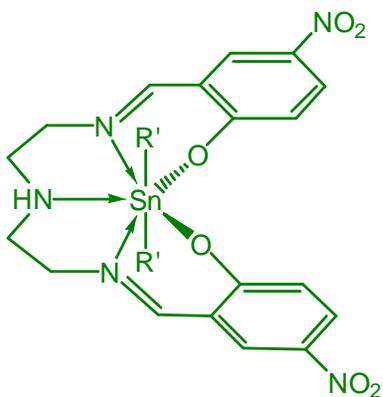
- 1a** R = H, **saldienH<sub>2</sub>**  
**1b** R = OCH<sub>3</sub>, **5-OMe-saldienH<sub>2</sub>**  
**1c** R = NO<sub>2</sub>, **5-NO<sub>2</sub>-saldienH<sub>2</sub>**



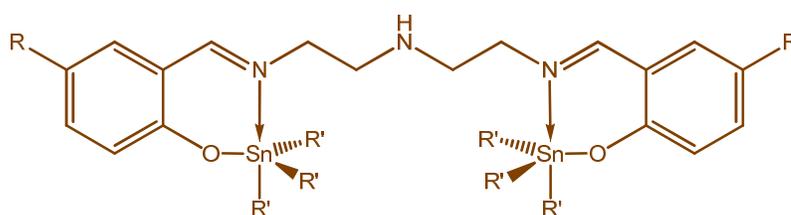
- 3a:** [(Me)<sub>2</sub>Sn(5-H-saldien)]  
**3b:** [(*n*-Bu)<sub>2</sub>Sn(5-H-saldien)]  
**3c:** [(*n*-Oc)<sub>2</sub>Sn(5-H-saldien)]  
**3d:** [(Ph)<sub>2</sub>Sn(5-H-saldien)]



- 4a:** [(Me)<sub>2</sub>Sn(5-OMe-saldien)]  
**4b:** [(*n*-Bu)<sub>2</sub>Sn(5-OMe-saldien)]  
**4c:** [(*n*-Oc)<sub>2</sub>Sn(5-OMe-saldien)]  
**4d:** [(Ph)<sub>2</sub>Sn(5-OMe-saldien)]



- 5a:** [(Me)<sub>2</sub>Sn(5-NO<sub>2</sub>-saldien)]  
**5b:** [(*n*-Bu)<sub>2</sub>Sn(5-NO<sub>2</sub>-saldien)]  
**5c:** [(*n*-Oc)<sub>2</sub>Sn(5-NO<sub>2</sub>-saldien)]  
**5d:** [(Ph)<sub>2</sub>Sn(5-NO<sub>2</sub>-saldien)]



- 7a:** [{(Me)<sub>3</sub>Sn}<sub>2</sub>(5-H-saldien)]  
**7b:** [{(*n*Bu)<sub>3</sub>Sn}<sub>2</sub>(5-H-saldien)]  
**8a:** [{(Me)<sub>3</sub>Sn}<sub>2</sub>(5-OMe-saldien)]  
**8b:** [{(*n*Bu)<sub>3</sub>Sn}<sub>2</sub>(5-OMe-saldien)]



## ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

°	grado
°C	grados celcius
5-H-saldienH <sub>2</sub>	ligante N,N'-bis(saliciliden)dietilentriamina
5-NO <sub>2</sub> -saldienH <sub>2</sub>	ligante N,N'-bis(5-nitrosaliciliden)dietilentriamina
5-OCH <sub>3</sub> -saldienH <sub>2</sub>	ligante N,N'-bis(5-metoxisaliciliden)dietilentriamina
Å	amstrong
AcO	acetato
CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	cloruro de metileno deuterado
CDCl <sub>3</sub>	cloroformo deuterado
cm	centímetros
COSY	correlation spectroscopy
CP-MAS	Cross Polarization Magic Angle Spinning
CVD	Chemical Vapor Deposition
d	doble
dd	doble de dobles
ddd	doble de dobles de dobles
dddd	doble de dobles de dobles de dobles
dec.	descompone
DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	dimetilsulfoxido deuterado
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EM	Espectrometría de masas
Et <sub>2</sub> O	éter dietílico
FAB <sup>+</sup>	Fast Atom Bombardment
H	hora
HETCOR	Heteronuclear correlation
Hz	Hertz
<i>i</i>	ipso
IE <sup>+</sup>	Impacto electrónico
IR	Infrarrojo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
<i>m</i>	múltiple
<i>m</i>	meta
M <sup>+</sup>	Ion molecular
<i>m/z</i>	relación masa/carga
Me	metilo
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -butilo
<i>n</i> -Oc	<i>n</i> -octilo
o	orto

<i>p</i>	para
p.f.	punto de fusión
Ph	fenilo
ppm	partes por millón
PVC	Cloruro de polivinilo
R <sub>2</sub> SnO	óxido de diorganoestaño(IV)
R <sub>2</sub> SnX <sub>2</sub>	compuesto de diorganoestaño(IV)
R <sub>3</sub> SnCl	cloruro de triorganoestaño(IV)
R <sub>3</sub> SnX	compuesto de triorganoestaño(IV)
R <sub>4</sub> Sn	compuesto de tetraorganoestaño(IV)
RMN- <sup>119</sup> Sn	Resonancia Magnética Nuclear de estaño-119
RMN- <sup>13</sup> C	Resonancia Magnética Nuclear de carbono-13
RMN- <sup>1</sup> H	Resonancia Magnética Nuclear de hidrógeno
RSnX <sub>3</sub>	Compuesto de monoorganoestaño(IV)
s	singulete
t	triple
<i>T<sub>c</sub></i>	Temperatura de coalescencia
TGA	Thermogravimetric Analysis
THF	Tetrahidrofurano
δ	desplazamiento químico
ΔG <sup>‡</sup>	Energía libre de Gibbs de activación
Δδ	diferencia de desplazamiento químico
Δν	diferencia de número de onda
ν	número de onda

## RESUMEN

En este trabajo de investigación se presenta la síntesis, caracterización y el estudio de complejos hipercoordinados de diorganoestaño(IV) del tipo  $[(R')_2Sn(5-R-saldien)]$  (**3a-d**, **4a-d** y **5a-d**) y triorganoestaño(IV) del tipo  $\{[(R')_3Sn]_2(5-H-saldien)\}$  (**7a-b** y **8a-b**) derivados de ligantes pentadentados tipo 5-R-saldienH<sub>2</sub>(**1a-c**). Se estudian las propiedades estructurales de los ligantes de partida enfocándose en el carácter electrónico, su flexibilidad y la posibilidad de formar especies hipercoordinadas.

La evidencia espectroscópica del trabajo realizado indica que la flexibilidad de estos ligantes no influye en la hipercoordinación del átomo de Sn y que los compuestos estudiados son heptacoordinados tanto en disolución como en estado sólido. En el estado sólido los complejos adoptan una geometría bipirámide pentagonal distorsionada.

En el caso de los complejos tipo  $[(R')_2Sn(5-R-saldien)]$ , los experimentos de RMN de <sup>1</sup>H a diferentes temperaturas evidenciaron la presencia de un mecanismo fluxional que involucra un proceso de formación-ruptura de los enlaces de coordinación N→Sn y la inversión del átomo de nitrógeno central. Las temperaturas de coalescencia reflejan el efecto electrónico que los sustituyentes R (-H, -OCH<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>) ejercen en la fuerza del enlace de coordinación N→Sn, así como en el costo energético para que este proceso se lleve a cabo; se determinó que el gasto de energía requerida va de 12.3 a 23.4 kcal·mol<sup>-1</sup>.

Para los complejos  $[(R')_2Sn(5-H-saldien)]$  (**3a-d**) se realizaron estudios termogravimétricos y de calorimetría diferencial de barrido. En el caso particular del complejos **3c** se realizó además un seguimiento por infrarrojo del proceso de calcinación de la muestra así como un estudio de difracción de rayos X de polvos del producto de calcinación, encontrándose que el producto obtenido es  $SnO_2$  de alta pureza, lo que hace a estos complejos buenos candidatos para la formación de películas de  $SnO_2$  por medio de la técnica de CVD.

Finalmente, el estudio de la reactividad de los ligantes tipo 5-R  $saldienH_2$  frente a cloruros de triorganoestaño(IV) condujo a la obtención de complejos bimetalicos del tipo  $[(R')_3Sn]_2(5-H-saldien)$  (**7a-b** y **8a-b**). En este estudio se determinó que los complejos en disolución, se encuentran en equilibrio entre la especie tetra- y pentacoordinada, debido a la presencia de un proceso de formación ruptura de los enlaces de coordinación  $N \rightarrow Sn$ .

## ABSTRACT

In this research, the synthesis, characterization and study of diorganotin(IV) hypercoordinated complexes type  $[(R')_2Sn(5-R-saldien)]$  (**3a-d**, **4a-d** y **5a-d**) and triorganotin(IV) hypercoordinated complexes type  $[(R')_3Sn]_2(5-H-saldien)$  (**7a-b** y **8a-b**) derived from pentadentate ligands type 5-R-saldienH<sub>2</sub> (**1a-c**), is presented. The structural properties of the starting ligands focusing on their electronic character and flexibility are studied, with the possibility to synthesize possible hypercoordinated species.

Spectroscopic evidence indicates that ligand flexibility does not affect the hypercoordination in the Sn atom, and it demonstrates that the metal center is heptacoordinated in both solution and solid state experiments. Nevertheless, studies in the solid state demonstrate that the complexes exhibit distorted pentagonal bipyramid geometry.

In the case of the complex type  $[(R')_2Sn(5-R-saldien)]$ , a variable temperature <sup>1</sup>H NMR study gained a mechanism insight, demonstrating a fluxional process involving the bond rupture and formation of N→Sn coordination bonds, and a central inversion of the nitrogen atom is proposed. Besides, the establishment of the coalescence temperatures probed the electronic effect that R substituents (-H, -OCH<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>) have on the coordination bond strength (N→Sn), as well as the determination of the required energy cost which goes from 12.3 to 23.4 kcal.mol<sup>-1</sup>.

Additionally, thermogravimetric and differential scanning calorimetry studies were performed for the  $[(R')_2Sn(5-H-saldien)]$  (**3a-d**) complexes. In the case of **3c** complex, which was monitored by infrared spectroscopy during the calcination process, an X-ray powder diffraction study of the calcination product was also conducted, finding that the product obtained is  $SnO_2$  with high purity. Therefore, it is proposed that these complexes are good substrates to form  $SnO_2$  films using the CVD technique.

Finally, the study of the reactivity of the ligands type 5-R  $saldienH_2$ , with triorganotin(IV) chlorides led to the formation of bimetallic complexes  $[(R')_3Sn]_2(5-H-saldien)$  (**7a-b** y **8a-b**). In solution, it was determined that these complexes exist in equilibrium between tetra- and pentacoordinated species due to the presence of bond breaking and forming ( $N \rightarrow Sn$ ) coordination bonds process.

# 1. INTRODUCCIÓN

En los últimos 50 años, la investigación sobre la química de complejos de organoestaño(IV) ha tenido un desarrollo prolífico en distintas áreas dentro de las ciencias químico-biológicas.

Los compuestos de organoestaño(IV) han resultado de particular interés, ya que se ha descubierto que presentan aplicaciones potenciales en las áreas de biología y medicina. Estos compuestos son también utilizados como catalizadores o sustratos en Química Orgánica y su uso es de importancia en procesos químicos que implican la síntesis y polimerización a nivel industrial. Es importante mencionar además que la obtención de nuevos complejos de organoestaño(IV) es relevante debido a que éstos pueden ser empleados como precursores para la obtención de películas delgadas de  $\text{SnO}_2$ , muy utilizadas en Química de Materiales.

Otra área sumamente importante de la química del estaño es la investigación sobre la síntesis y estudio estructural de especies hipercordinadas o hipervalentes de  $\text{Sn(IV)}$ , ya que presentan propiedades interesantes, como son los modos distintos de coordinación, la estereoquímica y los procesos fluxionales.

Los compuestos hipervalentes de organoestaño(IV) más comunes son los complejos penta- y los hexacoordinados. Existe actualmente en la literatura, un número importante de estudios de complejos de  $\text{Sn(IV)}$  penta- y hexacoordinados, enfocados a diversos tópicos, dentro de los que

se encuentran la síntesis y mecanismos de formación, comportamientos dinámicos presentes, sustitución nucleofílica, estabilidad de intermediarios e isomerización, así como preferencias conformacionales y estudios estructurales.

En comparación con el Sn(IV) penta- o hexacoordinado, el estaño heptacoordinado es menos común. Si bien es cierto que el número de este tipo de complejos va en aumento, existen relativamente pocos informes, tanto de la síntesis como de la estructura de éstos. Dentro de este mismo grupo de complejos, la síntesis de ellos se ha logrado debido a la utilización de ligantes rígidos que ayudan a que el átomo metálico adquiera este número de coordinación.

Considerando la importancia que tienen los compuestos organoestánicos, nuestro interés es el contribuir al conocimiento en la síntesis y el estudio estructural de nuevos complejos hipercoordinados de Sn(IV). El presente trabajo describe la síntesis de complejos mono- y bimetálicos hipercoordinados de diorganoestaño(IV) utilizando ligantes pentadentados flexibles. Los resultados de esta investigación comprenden tres apartados: el primero aborda la síntesis y caracterización de complejos heptacoordinados de diorganoestaño(IV); en el segundo se aborda el comportamiento dinámico, el estudio estructural y un análisis térmico realizados a estos complejos heptacoordinados; por último, el tercero incluye la síntesis y caracterización de complejos bimetálicos pentacoordinados.

## 2. ANTECEDENTES GENERALES

### 2.1. Importancia y aplicaciones de los compuestos de organoestaño(IV).

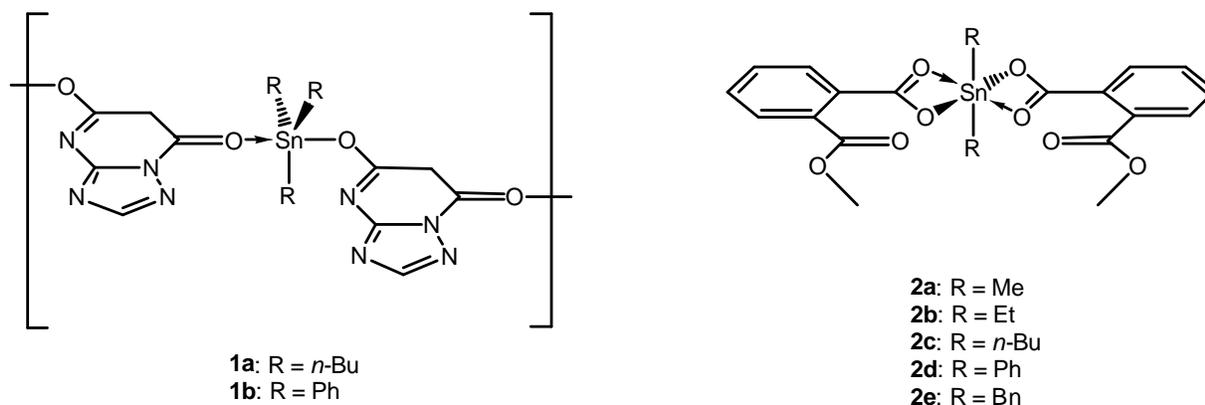
Debido al constante aumento de cepas resistentes a los fármacos de uso común, así como las desventajas que representan los efectos secundarios de éstos, continuamente se buscan nuevos compuestos que sean más activos y menos tóxicos. Actualmente, se ha desarrollado una cantidad importante de complejos organoestánicos que son promisorios para utilizarse como posibles fármacos. Una particularidad que presenta la gran mayoría de estos compuestos es que son hipervalentes, ya sea en estado sólido o en disolución. Ejemplos de complejos con potenciales aplicaciones son los que han sintetizado Girasolo y colaboradores, quienes descubrieron que complejos de tri-*n*-butilestaño(IV) derivados de ligantes triazolopirimidínicos (Figura 2.1) muestran una buena actividad antimicrobiana sobre *S. epidermidis* (**1a**), mientras que el análogo derivado de trifenilestaño(IV) presenta actividad antifúngica frente a *C. albicans* y *C. tropicalis* (**1b**).<sup>1</sup> En ambos casos, los compuestos triorganoestánicos son pentacoordinados con geometría bpirámide trigonal (bpt).

Además, se ha descubierto que los complejos de organoestaño(IV) muestran también actividad antiinflamatoria; tal es el caso de los

---

<sup>1</sup> Girasolo, M.A., Di Salvo, C., Schillaci, D., Barone, G., Silvestri, A., Ruisi, G., *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 4773-4783.

complejos de diorganoestaño(IV) derivados del ligante monometilftalato, utilizando como sustituyentes enlazados al estaño grupos metilo, etilo, *n*-butilo, fenilo y bencilo (Figura 2.1, **2**), en este caso el derivado de difenilestaño(IV) presentó mayor actividad antiinflamatoria.<sup>2</sup>



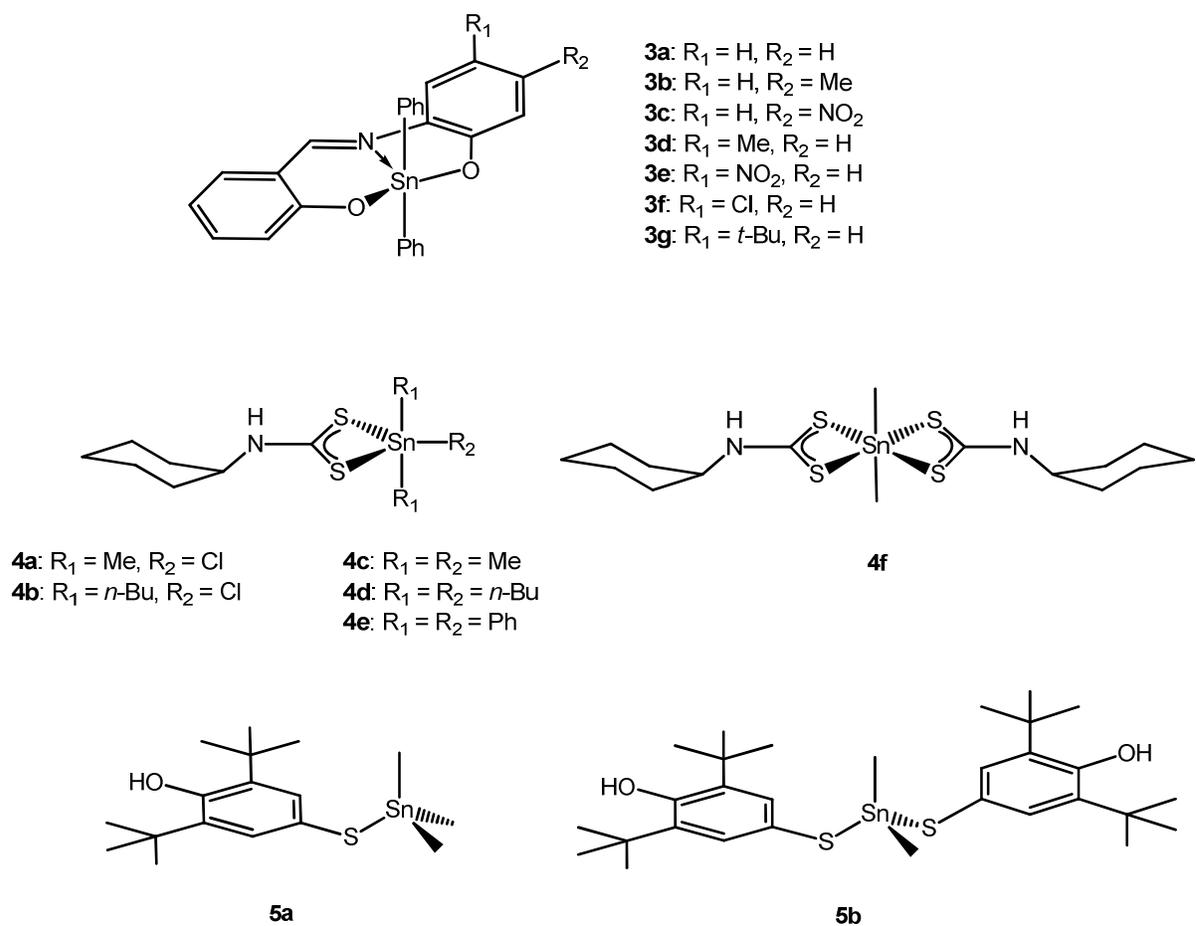
**Figura 2.1.** Complejos tri- y diorganoestánicos que presentan actividad antimicrobiana, antifúngica y antiinflamatoria.

Actualmente, otro de los grandes temas de investigación se centra en la búsqueda de nuevos compuestos antioxidantes. Una de las características importantes de los complejos organoestánicos es que además de presentar actividad citotóxica y antiinflamatoria, han mostrado ser buenos candidatos como agentes antioxidantes. Por ejemplo, los complejos de difenilestaño(IV) derivados de bases de Schiff con salicilaldehído y aminofenoles (Figura 2.2, **3**), presentan actividad antioxidante en el bioensayo de peroxidación de lípidos (especies reactivas frente al ácido tiobarbitúrico, *TBARS*, por sus siglas en inglés), además de que los compuestos evaluados poseen una actividad mayor que la quercetina, la cual se usa como control positivo.<sup>3</sup> Por otro lado, los

<sup>2</sup> Rehman, W., Baloch, M. K., Badshah, M., Ali, S., *Spectrochim. Acta A*, **2006**, 65, 689-694.

<sup>3</sup> Beltran, H.I., Damian-Zea, C., Hernández-Ortega, S., Nieto-Camacho, A., Ramírez-Apan, M.T., *J. Inorg. Biochem.*, **2007**, 101, 1070-1085.

complejos de di- y triorganoestaño(IV) derivados de ciclohexil-ditiocarbamatos (**4**) presentan una actividad antioxidante mucho mayor que el ligante libre y también mayor que el butilhidroxitouleno (BHT), usando el método que involucra al radical libre 2,2-difenilpicrilhidrazilo (DPPH).<sup>4</sup> Se han descrito además, complejos de di- y triorganoestaño(IV) con mercaptofenoles (**5**), los cuales han mostrado una alta actividad antioxidante frente a la peroxidación del ácido oleico.<sup>5</sup>



**Figura 2.2.** Compuestos de organoestaño(IV) que presentan propiedad antioxidante.

<sup>4</sup> Jabbary, S., Shahzadi, I., Rehmany, R., Iqbaly, H., Ainy, Q-U., Jamily, A., Kousary, R., Ali S., Shahzadi, S., Choudhary, M.A., Shahid, M., Khan, Q.M., Sharma, S.K., Qanungo, K., *J. Coord. Chem.*, **2012**, 65, 572-590.

<sup>5</sup> Mukhatova, E.M., Osipova, V.P., Kolyada, M.N., Movchan, N.O., Shpakovsky, D.B., Gracheva, Y.A., Orlova, S.I., Milaeva, E.R., *Doklady Chem.*, **2013**, 451, 177-180.

Ahora bien, vale la pena señalar que mediante los diferentes estudios de las aplicaciones biológicas potenciales que presentan los compuestos de organoestaño(IV), se ha podido establecer que muchos de estos complejos son tóxicos. Por ejemplo, se ha descubierto que, en complejos que contienen sustituyentes orgánicos alquílicos sobre el átomo de estaño, a medida que aumenta la cadena alquílica, éstos se vuelven menos tóxicos.

Por otro lado, con base en los estudios realizados *in vitro* de una muestra significativa de complejos, se ha establecido que su actividad está determinada por el número de sustituyentes orgánicos, siguiendo el siguiente orden:  $R_3SnX > R_2SnX_2 > RSnX_3 > R_4Sn$ . Sin embargo, se ha determinado a su vez que los derivados de triorganoestaño(IV) son más tóxicos que los complejos diorganoestaño(IV) por lo que se prefiere el estudio de estos últimos,<sup>6</sup> aunque no por ello los primeros han sido descartados por completo en las investigaciones.

Una de las razones por las cuales estos compuestos presentan actividad citotóxica es porque se ha demostrado que, si los complejos del tipo  $R_nSnX_{4-n}$  ( $n = 2$  ó  $3$ ) contienen grupos que pueden hidrolizarse fácilmente, éstos son capaces de producir intermediarios activos que luego se unen al ADN, proteínas ó a otras moléculas biológicas.<sup>7</sup> En la actualidad, los estudios sobre complejos de diorganoestaño(IV) en los que se evalúan sus actividades citotóxicas, antitumorales o ambas, han sido explorados muy ampliamente.<sup>8</sup>

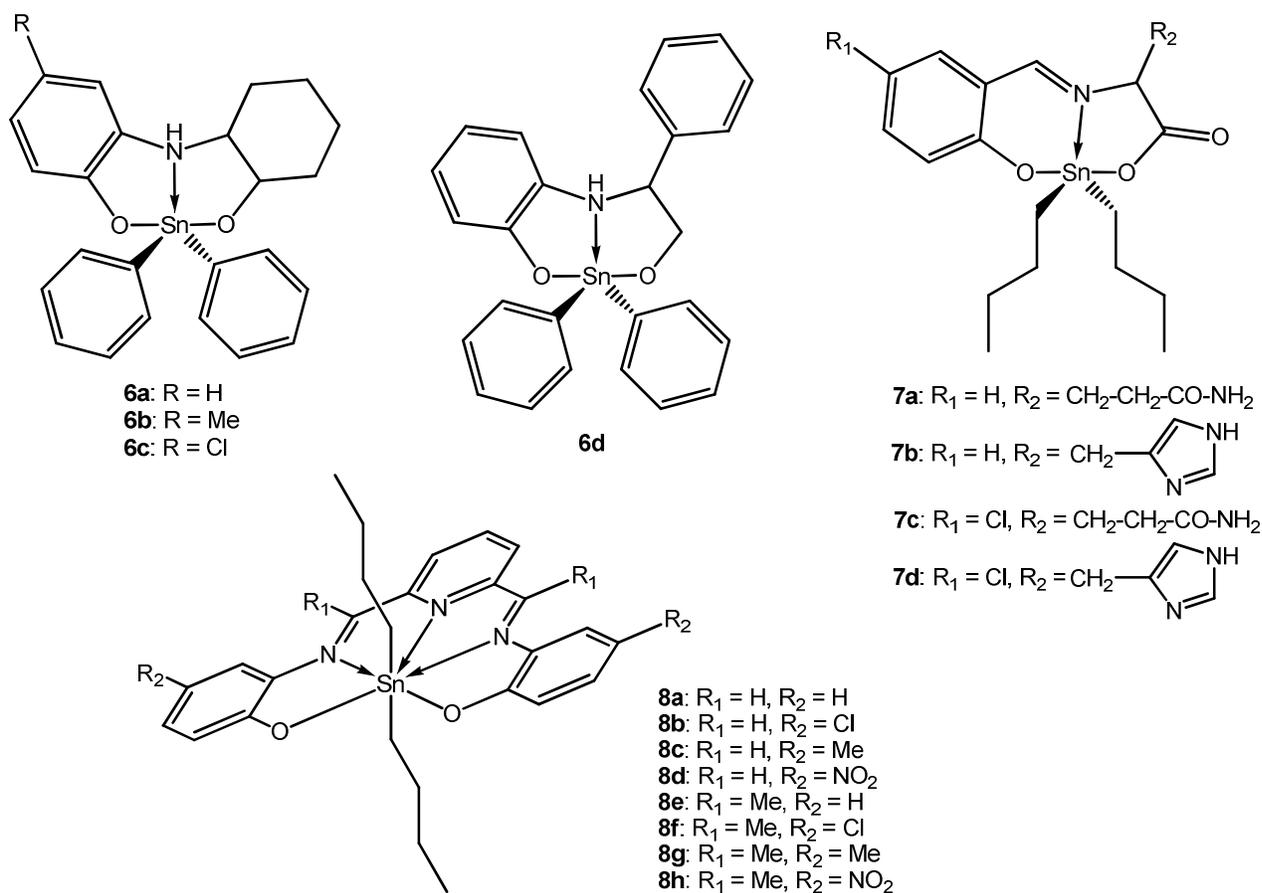
---

<sup>6</sup> Pellerito, L., Nagy, L., *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 224, 111-150.

<sup>7</sup> Nath, M., Pokharia, S., Eng, G., Song, X., Kumar, A., *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 669, 109-123.

<sup>8</sup> Algunas revisiones clásicas en los últimos 25 años son las siguientes: a) Haiduc, C., Silvestri, A. *Organometallics in Cancer Chemoteraphy, Vol. I: Main Group Metal Compounds*, CRC, Press Line, **1989**, pp. 129-176. b) Gielen, M. *Main Group Met. Chem.* **1994**, 17, 1-8. c) Gielen, M. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 151, 41-51. d) Gielen, M., *Appl. Organomet. Chem.*, **2002**, 16, 481-494.

En nuestro grupo de investigación se han sintetizado compuestos hipervalentes de diorganoestaño(IV) (Figura 2.3), utilizando distintos tipos de ligantes tridentados derivados de aminoalcoholes (**6**),<sup>9</sup> aminoácidos (**7**)<sup>10</sup> y ligantes pentadentados del tipo diacetilpiridilaminofenoles (**8**).<sup>11</sup> De acuerdo con los bioensayos de citotoxicidad realizados, se ha encontrado que los compuestos obtenidos presentan una marcada actividad citotóxica con respecto al *cis*-platino en diversas líneas celulares.



**Figura 2.3.** Compuestos de diorganoestaño(IV) con propiedades citotóxicas, desarrollados en el grupo de investigación de la Prof. Dra. Elizabeth Gómez.

<sup>9</sup> Gómez, E., Contreras-Ordoñez, G., Ramírez-Apan, T., *Chem. Pharm. Bull.*, **2006**, *1*, 54-57.

<sup>10</sup> Galván-Hidalgo, J.M., Síntesis, caracterización y estudios de la actividad citotóxica, anti-inflamatoria y anti-oxidante de compuestos pentacoordinados de estaño(IV) derivados de alfa-aminoácidos; *Tesis de Licenciatura*, Fac. Química-UNAM, México, **2008**.

<sup>11</sup> González, A., Gómez, E., Cortés-Lozada, A., Hernández, S., Ramírez-Apan, T., Nieto-Camacho, A., *Chem. Pharm. Bull.*, **2009**, *57*, 5-15.

Otra aplicación importante de los complejos de organoestaño(IV) es en el área de materiales, como precursores para preparar películas de SnO<sub>2</sub>. Las películas de SnO<sub>2</sub> son utilizadas ampliamente como detectores de gases y/o sensores químicos de CO y NH<sub>3</sub>,<sup>12</sup> por otro lado, el dopaje de estas películas con óxidos de metales de transición potencializan sus propiedades. Una forma de preparar este tipo de películas es mediante la técnica de *Depósito Químico en fase Vapor (Chemical Vapor Deposition, CVD* por sus siglas en inglés), utilizando SnCl<sub>4</sub> y SnMe<sub>4</sub>.<sup>13</sup> No obstante, en busca de que la temperatura de deposición sea menor, así como que la deposición se lleve a cabo a presión atmosférica y utilizando sólo corriente de aire, se han buscado nuevos compuestos, siendo los más prometedores los complejos organoestánicos.<sup>14</sup>

---

<sup>12</sup> a) Jim, K., Sang, H. D., Ishwar, S., Doek, L. H., Suk, W. J. *Sens. Actuators B*, **2005**, *107*, 825-830. b) Marikutsa, A.V., Rummyantseva, M.N., Gaskov, A.M., Konstantinova, E.A., Grishina, D.A., Deygen, D.M., *Thin Solid Films*, **2011**, *520*, 904-908.

<sup>13</sup> Ghoshtagore, R.N., *J. Electrochem. Soc.*, **1978**, *125*, 110-117.

<sup>14</sup> a) Chae, Y., Houf, W.G., McDaniel, A.H., Allendorf, M.D., *J. Electrochem. Soc.*, **2006**, *153*, C309-C317. b) Morales, C., Juarez, H., Diaz, T., Matsumoto, Y., Rosendo, E., Garcia, G., Rubin, M., Mora, F., Pacio, M., García, A., *Microelectronics J.*, **2008**, *39*, 586-588.

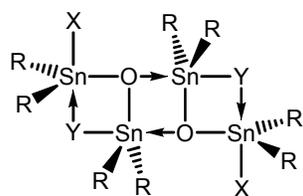
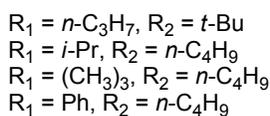
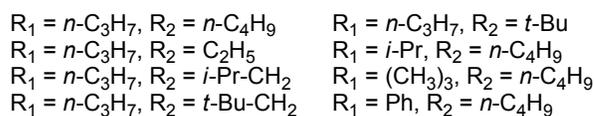
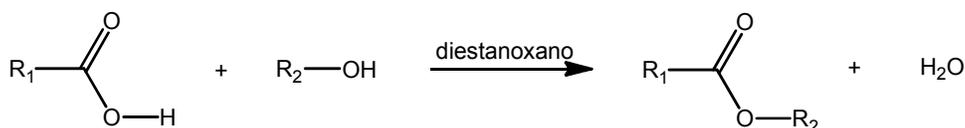
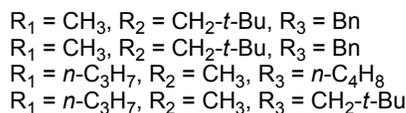
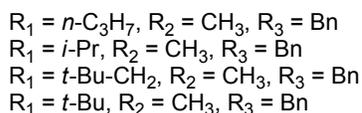
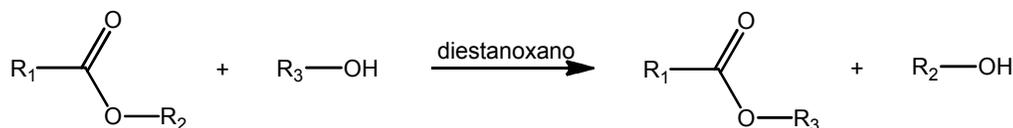
## 2.2. Reactividad de los compuestos de organoestaño(IV).

Los compuestos de organoestaño(IV) son ampliamente utilizados en síntesis orgánica y química de polímeros.<sup>15</sup> Ejemplos de ello son las reacciones de transesterificación y las esterificaciones catalizadas por diorganodiestanoxanos (Esquema 2.1, **9**). Se ha descrito que cuando se utilizan ésteres con sustituyentes no voluminosos enlazados al oxígeno, las transformaciones son selectivas. Por otro lado, la facilidad de que un diestanoxano se pueda transformar en un alcoxidiestanoxano durante el proceso catalítico hace que las reacciones sean selectivas y se lleven a cabo bajo condiciones suaves de reacción.<sup>16a-d</sup> Por último, la esterificación utilizando los diestanoxanos mencionados como catalizadores, conduce a reacciones altamente cuantitativas, irreversibles y prácticamente sin posibilidad de que se lleve a cabo una hidrólisis.<sup>13c</sup>

---

<sup>15</sup> Dos revisiones muy completas sobre el tema: a) Pereyre, M. Quintard, J-P. Rahm, A., *Tin in Organic Synthesis*, Butterwoths, Londres, **1987**; b) Orita, A. Otera, J. "Cap. 12. Tin in Organic Synthesis" en Yamamoto, H. Oshima, K (eds.), *Main Group Metals in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Alemania, **2009**, Vol. 2, 621-720.

<sup>16</sup> a) Otera, J. Yaro, T. Kawata, A. Nozaki, H. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 2383-2386. b) Otera, J. Ioka, S. Nozaki, H. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 4013-4014. c) Otera, J., Dan-oh, N., Nozaki, H. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 5307-5311. d) Otera, J., *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 1449-1470.



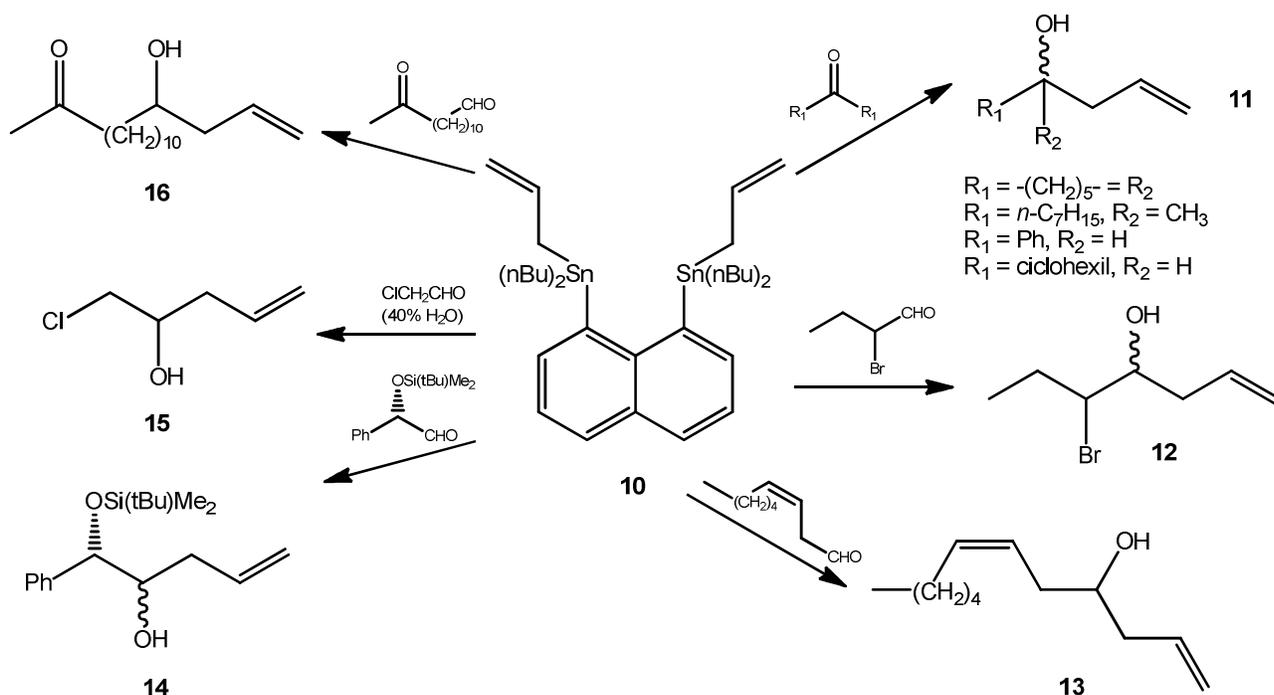
diestanoxano

- 9a:**  $\text{R} = n\text{-Bu}, \text{X} = \text{Y} = \text{-NCS}$   
**9b:**  $\text{R} = n\text{-Bu}, \text{X} = \text{-NCS}, \text{Y} = \text{OH}$   
**9c:**  $\text{R} = n\text{-Bu}, \text{X} = \text{Y} = \text{Cl}$   
**9d:**  $\text{R} = n\text{-Bu}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Y} = \text{OH}$   
**9e:**  $\text{R} = \text{Me}, \text{X} = \text{Y} = \text{-NCS}$

**Esquema 2.1.** Diorganodiestanoxanos en forma de escalera utilizados en esterificaciones y transesterificaciones.

Otras reacciones en donde participan compuestos organoestánicos son las reacciones de alilación. Ejemplos de reacciones de alilación son las descritas por Asao y colaboradores, donde muestran que el 1,8-*bis*(alilestanil)naftaleno (Esquema 2.2, **10**) puede reaccionar con diversos sustratos: con cetonas para producir alcoholes homoalílicos (**11**) con selectividades casi cuantitativas; con  $\alpha$ -bromoaldehídos para obtener la correspondiente bromohidrina (**12**) sin una subsecuente formación del epóxido; con *cis*- $\beta,\gamma$ -aldehídos insaturados para formar el producto *bis*-alílico (**13**) sin la migración de la olefina; la utilización de un

siloxialdehído para obtener un siloxialcohol (**14**) sin racemización; utilización de  $\alpha$ -haloaldehídos en medio acuoso (**15**), o inclusive para la obtención de productos de alilación quimioselectiva (**16**).<sup>17</sup>

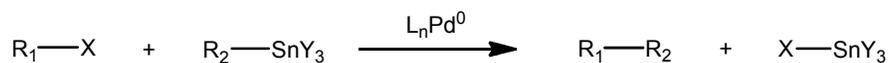


**Esquema 2.2.** Compuesto organoestánico 1,8-*bis*(alildi-*n*-butilestanil)naftaleno usado en reacciones de alilación.

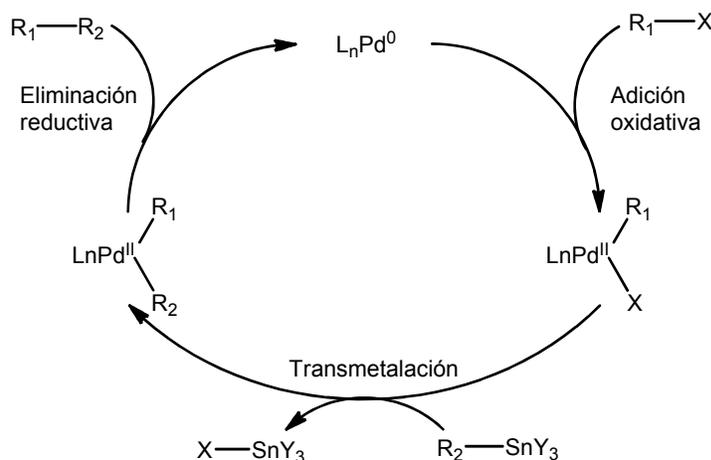
La reacción de acoplamiento de Stille es de suma importancia en química orgánica;<sup>18</sup> ésta es una reacción catalizada por complejos de paladio en donde se observa un acoplamiento C–C (ambos  $sp^2$ ) entre un electrófilo y el organoestano en cuestión (Esquema 2.3).

<sup>17</sup> Asao, N., Liu, P., Maruoka, K., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 2507-2509.

<sup>18</sup> a) Milstein, D., Stille, J.K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 3636-3638. b) Stille, J.K., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1986**, *25*, 508-524. c) Kosugi, M.; Fugami, K. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 50-53. d) Afroglgio, L.A., Gillaizeau, I., Saito, Y., *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 1875-1916.



$R_1$  y  $R_2 = C$  con hibridación  $sp^2$   
 $X = Cl, Br, I, OTf, OSO_2CF_3$   
 $Y = Me$  o  $nBu$

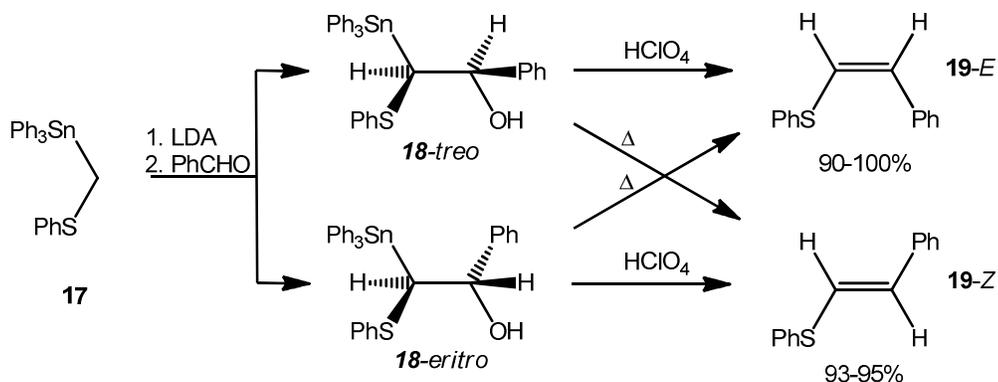


**Esquema 2.3.** Reacción de Stille y su ciclo catalítico.

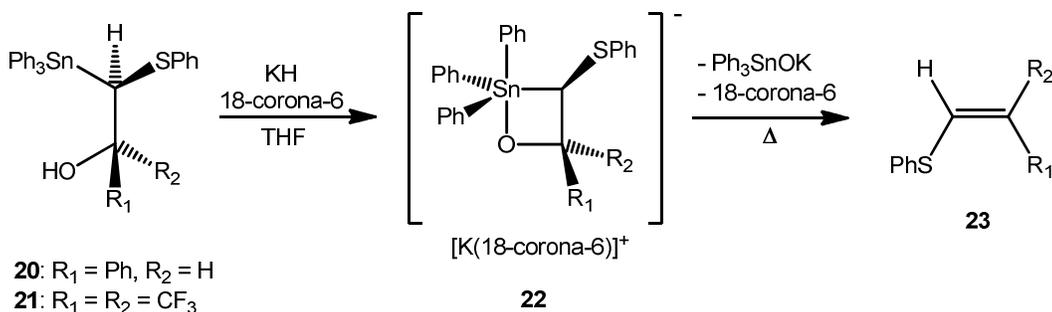
Otro ejemplo que se encuentra en la literatura es la reacción de Peterson para la obtención selectiva de alquenos que involucra el uso de compuestos de organoestaño(IV). Se ha determinado que la reacción de Peterson-estaño puede ser muy selectiva en la obtención de los isómeros *E* ó *Z* (Esquema 2.4).<sup>19a</sup>

Por otro lado, se ha demostrado que la desprotonación de un  $\beta$ -hidroxialquilestanano (Esquema 2.5, **20** o **21**) genera una especie pentacoordinada estable, la cual ha sido aislada (**22**) y que, al ser calentada, produce el correspondiente alqueno (**23**), lo que ha llevado a concluir que esta especie pentacoordinada aniónica es el intermediario de reacción.<sup>17b</sup>

<sup>19</sup> a) Kauffmann, T., Kriegesmann, R., Hamsen, A., *Chem. Ber.*, **1982**, *115*, 1818-1824. b) Kawashima, T. Iwama, N. Okazaki, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2507-2508.



**Esquema 2.4.** Obtención de olefinas a partir de compuestos organoestánicos por medio de la reacción de Peterson.



**Esquema 2.5.** Intermediario pentacoordinado aniónico de Sn(IV) en la reacción de Peterson.

Se han utilizado también compuestos organoestánicos tanto en acoplamiento C–C catalizados por sales de Cu(I),<sup>20</sup> así como en acilestanilaciones de 1,3-dienos catalizadas por Ni(II).<sup>21</sup> Estos complejos han mostrado tener aplicaciones industriales muy importantes, por ejemplo, como estabilizadores en la producción de PVC<sup>22</sup> y en la formación

<sup>20</sup> Falck, J.R., Bhatt, R.K., Ye, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 5973-5982.

<sup>21</sup> Shirakawa, E. Nakao, Y. Yoshida, H. Hiyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9030-9031.

<sup>22</sup> a) Wirth, H.O. Andreas, H. *Pure & Appl. Chem.* **1977**, 49, 627-648. b) Arkis, E.; Balköse, D. *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, 88, 46-51.

de poliuretano,<sup>23</sup> y en muchos otros procesos industriales, por lo que también se ha intensificado el estudio de los efectos que tienen estos compuestos en el ambiente.<sup>24</sup>

### **2.3. Hipervalencia e Hipercoordinación en complejos de organoestaño(IV).**

Cuando Lewis definió el término *valencia* de un átomo como “...el número de pares de electrones que comparte con otros átomos...” estableció que un átomo debía tener un máximo de ocho electrones a su alrededor; a lo que posteriormente Langmuir le llamó regla del octeto. Sin embargo, el conocimiento de la existencia de moléculas de elementos del grupo principal como son el  $\text{PCl}_5$  y el  $\text{SF}_6$  que no se ajustaban a esta regla, condujo a que Musher, en 1969, introdujera el término *hipervalente* para nombrar a moléculas que contienen elementos de los grupos 15-18 como átomo central y que rebasaran el octeto de Lewis.<sup>25</sup> En la actualidad, el término es aplicado a toda entidad molecular de elementos del grupo principal que cumplan con esta condición. En 1980, Marin y Arduengo<sup>26</sup> propusieron el sistema de nomenclatura “*N-X-L*” para describir a las moléculas con estos enlaces (Figura 2.4).<sup>27</sup>

---

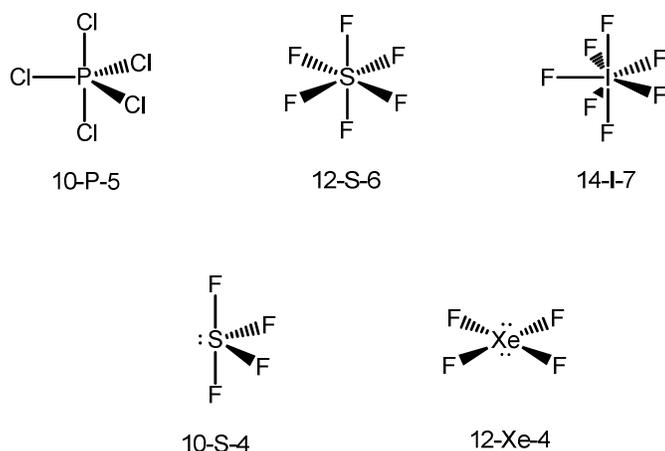
<sup>23</sup> a) Hostettler, F., Cox, E. F., *Ind. Eng. Chem.*, **1960**, 52, 609-610. b) Houghton R. P., Mulvaney, A. W., *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 517, 107-113. c) Renault, B.; Clotet, E.; Cramail, H.; Hannachi, Y.; Tassaing, T. *J. Phys. Chem. A*. **2008**, 112, 8379-8386; d) Nomura, Y.; Sato, S.; Mori, H.; Endo, T. *J. Appl. Polymer Sci.* **2008**, 109, 608-616.

<sup>24</sup> Hoch, M., *Applied Geochem.*, **2001**, 16, 719-743.

<sup>25</sup> Musher, J.I., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1969**, 8, 54.

<sup>26</sup> Perkins, C.W., Martin, J.C., Arduengo, A.J., Lau, W., Alegria, A., Kochi, J.K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 7753-7759.

<sup>27</sup> La Nomenclatura “*N-X-L*” designa los enlaces que se encuentran alrededor de cualquier átomo (X) en función del número de electrones de valencia (*N*) asociados directamente con al átomo en cuestión y el número de ligantes (*L*) enlazados a éste. Si bien esta nomenclatura fue desarrollada para moléculas hipervalentes, también puede ser utilizada para moléculas que cumplen con la regla del octeto o para moléculas hipovalentes.

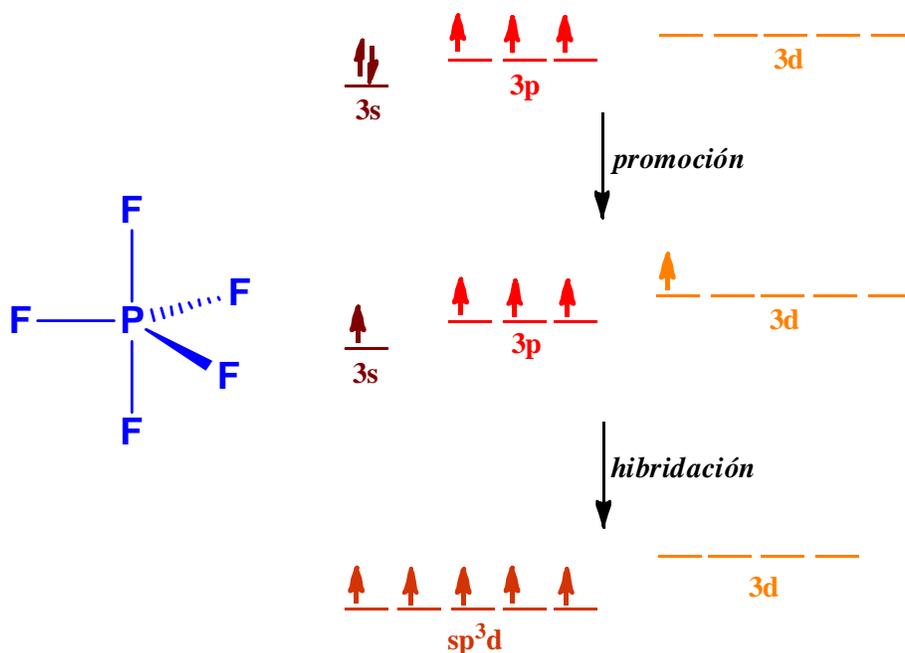


**Figura 2.4.** Moléculas hipervalentes y nomenclatura  $N\text{-X-L}$

Existen varios modelos para explicar la formación de los enlaces en moléculas hipervalentes. Uno de los ellos es el que se basa en la Teoría del Enlace Valencia, y consiste en la utilización de orbitales “ $d$ ” exteriores para la formación de orbitales híbridos adecuados y coincidentes con las geometrías de estas moléculas. En este modelo se emplean orbitales  $ns$ ,  $np$ , y  $nd$  para albergar el número de electrones requeridos debido a la expansión del octeto.<sup>28,29</sup> Por ejemplo, para describir el enlace en la molécula de  $\text{PF}_5$ , el nivel de valencia del átomo central debe ser expandido para acomodar los electrones extra (es decir, los electrones que hacen que se rebase el octeto) mediante la hibridación de orbitales. En este caso, un electrón  $3s$  del átomo de fósforo, P, es promovido hasta un orbital  $3d$ ; posteriormente, estos orbitales se combinan para dar un conjunto de orbitales híbridos  $sp^3d$  dispuestos en un arreglo geométrico tipo bipirámide trigonal, bpt (Figura 2.5).

<sup>28</sup> Craig, D.P., Maccoll, A., Nyholm, R.S., Orgel, L.E., Sutton, L.E., *J. Chem. Soc.*, **1954**, 332-353.

<sup>29</sup> El tratamiento matemático sobre el traslape de orbitales  $ns$ ,  $np$  y  $nd$  se encuentra en: Craig, D.P., Maccoll, A., Nyholm, R.S., Orgel, L.E., Sutton, L.E., *J. Chem. Soc.*, **1954**, 354-357.



**Figura 2.5.** Esquema de hibridación en  $\text{PF}_5$ .

Este modelo de enlace ha sido muy cuestionado debido a que se considera que la diferencia en energía entre los orbitales  $ns$ ,  $np$  y  $nd$ , los hace poco participes de la formación del enlace. Por otro lado, aunque existen pruebas experimentales que sustentan la participación de los orbitales  $d$  en el enlace hipervalente,<sup>30</sup> así como cálculos teóricos que muestran que estos orbitales tienen una participación significativa en el enlace,<sup>31</sup> la utilización de orbitales  $d$  no es el modelo más aceptado actualmente, aunque sigue siendo tema de debate y de nuevos puntos de vista y reinterpretaciones.<sup>32</sup>

<sup>30</sup> a) Mitchell, K.A.R., *Chem. Rev.*, **1969**, 69, 157-168. b) Pettit, L.D., *Quart. Rev.*, **1971**, 25, 1-29. c) Brill, T.B., *J. Chem. Educ.*, **1973**, 50, 392-396.

<sup>31</sup> a) Pietro, W.J., Francl, M.M., Hehre, W.J., DeFrees, d.J., Pople, J.A., Binkley, J.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 5039-5048. b) Reed, A.E., von Rague-Schleyer, P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 1434-1445. c) Magnusson, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 7940-7951.

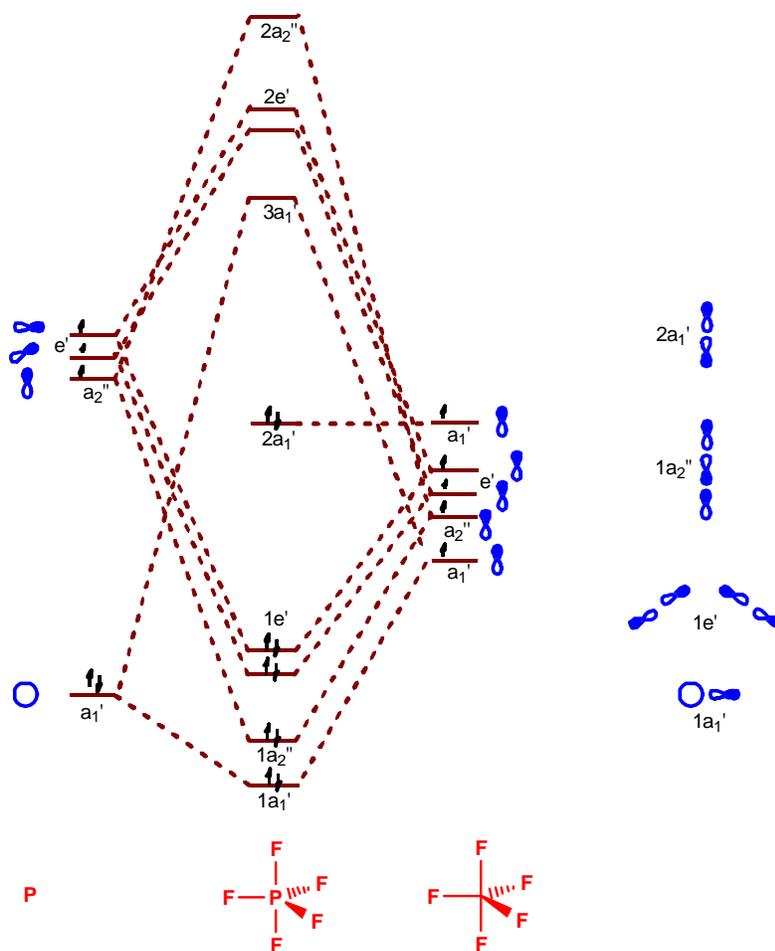
<sup>32</sup> Cundari, T.R., *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 9521-9525.

El otro modelo que explica la formación del enlace hipervalente es el propuesto por Rundle y Pimentel,<sup>33</sup> usando como base la Teoría de Orbitales Moleculares. La característica del modelo es que no hay una participación de orbitales *d*. Tomando nuevamente como ejemplo a la molécula de PF<sub>5</sub>, el enlace hipervalente se describe de la siguiente manera:

1. El átomo central (en este caso, P), sólo utiliza a sus orbitales de valencia, *s* y *p*.
2. El fósforo usa los orbitales 3*s*, 3*p<sub>x</sub>* y 3*p<sub>y</sub>*, para formar tres orbitales híbridos *sp*<sup>2</sup> enlazándose a tres átomos de flúor.
3. El orbital 3*p<sub>z</sub>* del átomo central está involucrado en la formación del enlace con los dos átomos de flúor restantes, los tres orbitales atómicos *p<sub>z</sub>* (el del P y los de los átomos de F) se combinan para dar tres orbitales moleculares (OM's): un OM enlazante, uno antienlazante y uno de no enlace, denominándose a esta interacción *3 centros – 4 electrones* (Figura 2.6); la interacción F<sub>ax</sub>-P-F<sub>ax</sub> es distinta a la clásica interacción *2 centros – 2 electrones* en los enlaces ecuatoriales del P-F<sub>ec</sub>, lo que explica, por ejemplo, la diferencia en las distancia de enlace P-F en PF<sub>5</sub> (Figura 2.6).

---

<sup>33</sup> a) Hach, R.J., Rundle, R.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 4321-4324. b) Pimentel, G.C., *J. Chem. Phys.*, **1951**, 19, 446-448. c) Rundle, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 112-113.



**Figura 2.6.** Esquema de formación del enlace *tres centros-cuatro electrones* en  $\text{PF}_5$ .

Al día de hoy, el modelo de Rundle-Pimentel es el más aceptado para la explicación del enlace hipervalente, estando fundamentado por un gran número de estudios teóricos, así como por nuevas investigaciones en las que se demuestra la poca o nula participación de los orbitales  $d$ .<sup>34,35</sup>

<sup>34</sup> Sobre el modelo de Rundle-Pimentel: a) Albright, T.A., Burdett, J.K., Whangbo, M-H., *Orbital Interactions in Chemistry*, John Wiley and Sons, E.U.A., **1985**, pp. 258-276. b) DeCock, R.L., Bosma, W.B., *J. Chem. Educ.*, **1988**, *65*, 194. c) Curnow, O.J., *J. Chem. Educ.*, **1998**, *75*, 910-915. d) Mingos, D.M.P., *Essential Trend in Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **1998**, pp. 228-247.

<sup>35</sup> Estudios más recientes sobre el enlace hipervalente: a) Cheung, Y-S., Ng, C-Y., Chiu, S-W., Li, W-K., *J. Mol. Struc.*, **2003**, *623*, 1-10. b) Ponec, R., Yuzhakov, G., Cooper, D.L., *Theor. Chem. Acc.*, **2004**, *112*, 419-430. c) Braïda, B., Hiberty, P.C., *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 417-422.

Más recientemente, el enlace hipervalente ha sido abordado en términos de la teoría de *Átomos en Moléculas* (AIM por sus siglas en inglés) en donde en muchos de los casos se comprueba la covalencia del enlace y en algunos otros se ha determinado que éste tiene un alto carácter iónico.<sup>36</sup> Por otro lado, existen algunos autores que consideran que el término hipervalente no es el más adecuado para la explicación de este enlace, ya que, estas moléculas pueden explicarse en términos de la regla del octeto.<sup>37</sup> Por esta razón, hay autores que recomiendan utilizar el término hipercoordinación en lugar del término hipervalente.<sup>38</sup>

En 1963, R. Hulme estableció, por medio de un estudio de difracción de rayos X, la estructura del complejo  $\text{Me}_3\text{SnCl}\cdot\text{Py}$ ,<sup>39</sup> se puede decir que con la elucidación estructural de este complejo se inicia el estudio de la hipercoordinación en la química del estaño. Desde esa fecha, y particularmente a partir de este siglo, se ha incrementado la investigación sobre este tipo de moléculas, viéndose reflejada en el número de artículos anuales, además de los trabajos monográficos y revisiones publicados, en donde las concernientes a los compuestos organoestánicos son de las más importantes.

---

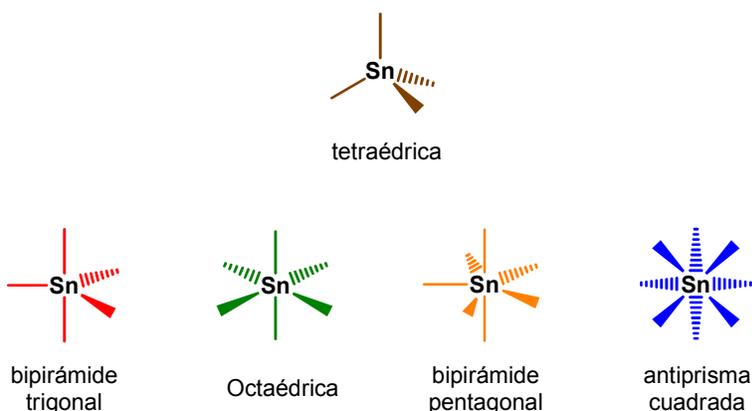
<sup>36</sup> a) Dobado, J.A., Martínez-García, H., Molina-Molina, J., Sundberg, M.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 8461-8471. b) Dobado, J.A., Martínez-García, H., Molina-Molina, J., Sundberg, M.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 3156-3164. c) Iwaoka, M., Komatsu, H., Katsuda, T., Tomoda, S., Dobado, J.A., Martínez-García, H., Molina-Molina, J., Sundberg, M.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 5309-5317.

<sup>37</sup> a) Gillespie, R.J., Robinson, E.A., *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 978-979. b) Gillespie, R.J., Silvi, B., *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, *233-234*, 53-62. c) Noury, S., Silvi, B., Gillespie, R.J., *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 2164-2172. d) Gillespie, R.J., Popelier, P.L.A., *Chemical Bonding and Molecular Geometry. From Lewis to Electron Densities*, Oxford University Press, Oxford, **2001**, pp. 223-258. e) Lammertsma, K.; Olah, G. A.; Barzaghi, M.; Simonetta, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 6851-6852. f) Lammertsma, K.; Barzaghi, M.; Olah, G. A.; Pople, J. A.; Schleyer, P.v-R., Simonetta, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5258-5263.

<sup>38</sup> Un estudio amplio sobre compuestos hipervalentes así como la distinción entre los términos *hipercoordinación* e *hipervalencia* se puede consultar en: Lattman, M., "Hypervalent Compounds", en King, R.B. (ed.) *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, **1994**, Vol. 3, 1496-1511.

<sup>39</sup> Hulme, R., *J. Chem. Soc.* **1963**, 1524-1527.

Los números de coordinación que se han encontrado en compuestos de Sn(IV) van del 4, siendo éste el más común, hasta el número de coordinación 8. Las geometrías comunes para estos números de coordinación se muestran en la figura 2.7.<sup>40,41</sup>



**Figura 2.7.** Geometrías más comunes adoptadas por compuestos hipervalentes de Sn(IV).

Con base en el gran número de compuestos de organoestaño(IV) hipervalentes que se han descrito hasta el día de hoy, se ha podido establecer una correlación entre el número de coordinación, el efecto electrónico de los sustituyentes y el número de grupos orgánicos

<sup>40</sup> Revisiones clásicas sobre el tema son: a) Harrison, P.G. “Cap. 2. Compounds of tin: general trends”, en *Chemistry of Tin*, (Ed. P.G. Harrison), Blackie, Glasgow, **1989**, pp. 9–59. b) Molloy, K.C. “Cap. 6. Organometallic compounds of tetravalent tin”, en *Ibid.*, pp. 187–220. c) Harrison, P.G., “Cap. 26. Silicon, Germanium, Tin and Lead” en *Comprehensive Coordination Chemistry*, (Ed. G. Wilkinson), Vol. 3, Pergamon Press, U.K., **1987**, pp. 183–234. d) Parr, J., “Cap. 3.7. Germanium, Tin and Lead”, en *Comprehensive Coordination Chemistry II*, (Eds. J.A. McCleverty, T.J. Meyer), Vol. 3, Elsevier, U.K., **2004**, pp. 545–608. e) Mackay, K.M., “Cap. 2. Structural aspects of compound containing C-E (E = Ge, Sn, Pb) bonds”, en *The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds I* (Ed. S. Patai), Wiley, Chichester, **1995**, pp. 97–194. f) Baukov, Y.I., Tandura, S.N., “Cap. 16. Hypervalent compounds of organic germanium, tin and lead derivatives”, en *The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds II* (Ed. Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **2002**, pp. 963–1239; y todas las referencias citadas en ellas.

<sup>41</sup> Revisiones más importantes de actualidad sobre hipervalencia en Sn(IV): a) Beckmann, J. *Appl. Organometal. Chem.*, **2005**, *19*, 494–499; b) Cea-Olivares, R., García-Montalvo, V., Moya-Cabrera, M. M., *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 859–872; c) Selina, A.A., Karlov, S.S., Lermontova, E.K., Zaitseva G.S., *Chem. Heterocycl. Compd.*, **2007**, *43*, 813–834.

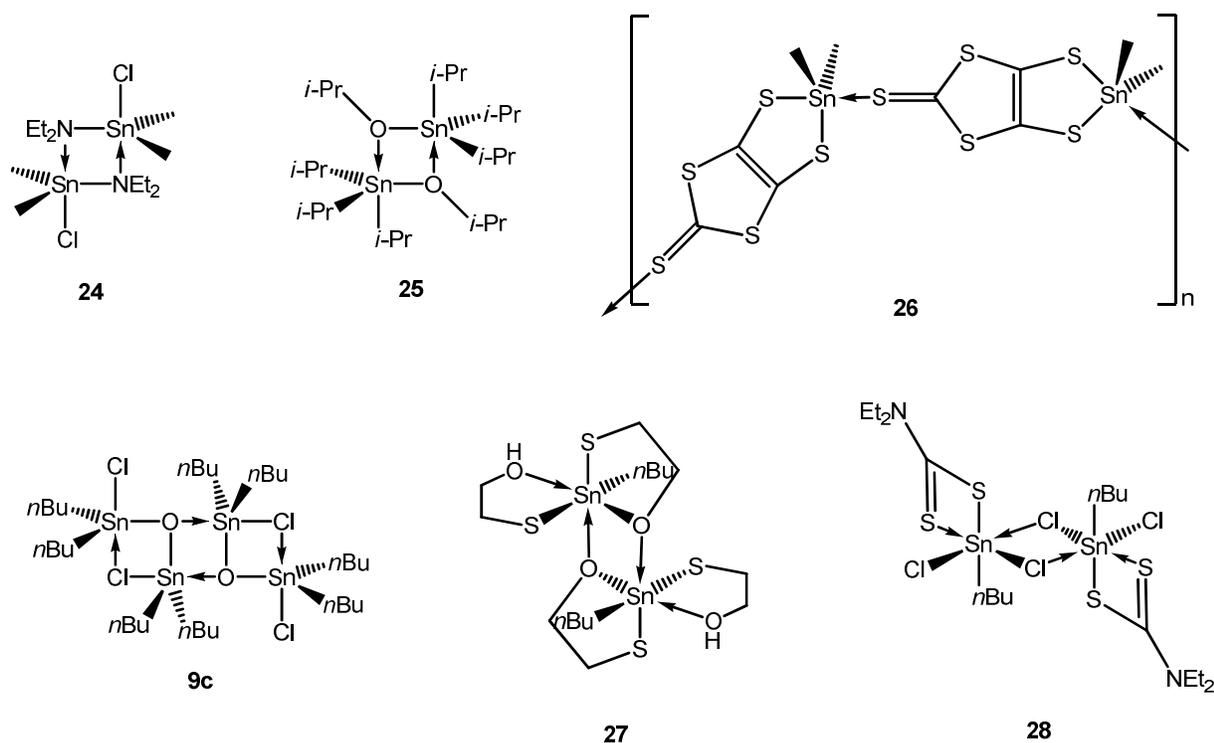
enlazados al átomo de estaño. En primer lugar, se ha determinado que la presencia de grupos electroattractores o muy electronegativos, enlazados al átomo de estaño, provocan un aumento en su acidez, lo que se ve reflejado en el aumento en el número de coordinación. Por otro lado, a medida que aumenta el número de enlaces Sn-C, la aceptación de pares electrónicos disminuye; así, los números de coordinación en el estaño varían como sigue:

<b>Número de enlaces Sn-C</b>	<b>Frecuencia en números de coordinación</b>
<b>4</b>	4 > 5 >> 6
<b>3</b>	5 > 4 > 6
<b>2</b>	6 ≈ 5 > 4 > 7,8
<b>1</b>	6 > 5 > 4 > 7,8

Ahora bien, la formación de especies hipervalentes de Sn(IV) se da, de tres maneras: a) por medio de autoasociaciones o interacciones intermoleculares, b) generando especies catiónicas o aniónicas, y c) mediante la formación de enlaces intramoleculares. Se ha determinado en muchas investigaciones que los compuestos de organoestaño(IV) pueden ser tetraédricos en disolución; sin embargo, en el estado sólido, debido a la formación de enlaces E→Sn (E = N, O, halógenos, S, principalmente) se genera una especie hipervalente. En la mayoría de los casos, la molécula hipervalente permanece tanto en estado sólido como en disolución.

La autoasociación es la unión de dos o más entidades moleculares idénticas o distintas que, mediante un enlace de coordinación E→Sn, provocan el aumento en el número de coordinación del átomo metálico. El número de coordinación dependerá mucho tanto de los efectos electrónicos como de los efectos estéricos que presente la molécula,

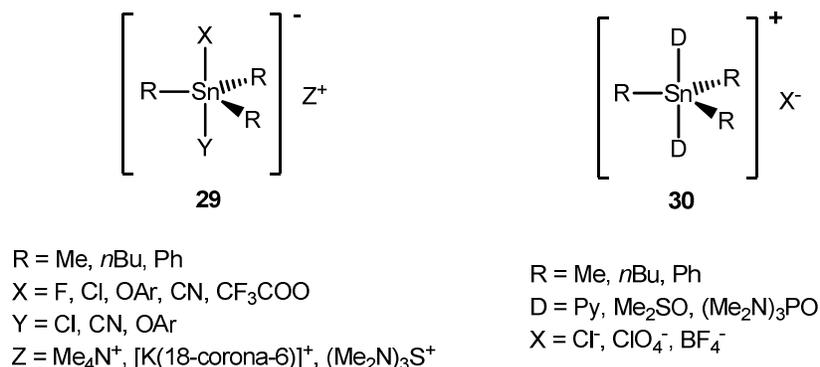
pudiendo generarse especies dinucleares pentacoordinadas (Figura 2.8, **24** y **25**) o bien especies tetranucleares como el diestanoxano utilizado en la reacción de Stille (**9c**), o inclusive estructuras poliméricas (**26**); además el número de coordinación puede verse incrementado por una combinación de autoasociación y formación de enlaces de coordinación intramoleculares (**27** y **28**).



**Figura 2.8.** Compuestos hipervalentes de Sn(IV) formados por autoasociación o interacción intermolecular.

Se ha descubierto además la existencia de especies iónicas de moléculas hipervalentes. Cuando se producen adiciones nucleofílicas, o bien, la unión de ligantes quelatantes dianiónicos al átomo de estaño, se generan las especies hipervalentes aniónicas (Figura 2.9, **29**). Por otro lado, un ligante neutro o un disolvente coordinante puede enlazarse al

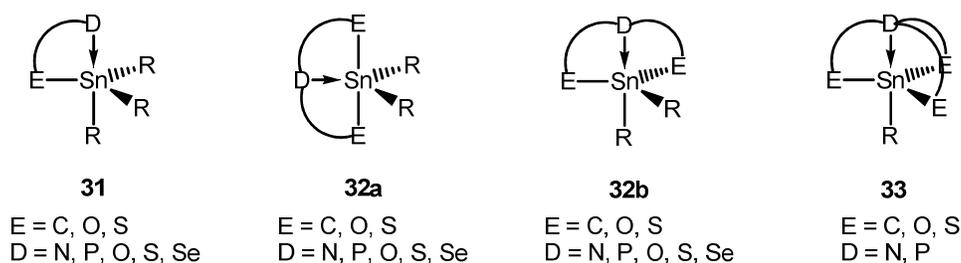
metal, generando la disociación de un sustituyente, provocando así la generación de una especie hipervalente catiónica (**30**). Esto mismo puede suceder para la obtención de especies iónicas hexacoordinadas.



**Figura 2.9.** Especies pentacoordinadas de Sn(IV) catiónicas y aniónicas.<sup>42</sup>

Como ya se mencionó anteriormente, los compuestos hipervalentes de Sn(IV) se pueden obtener mediante la formación de enlaces intramoleculares E→Sn. En el caso de especies pentacoordinadas, se obtienen de especies neutras que dependiendo de las características y el número de átomos donadores contenidos en el ligante, se pueden obtener complejos monocíclicos, bicíclicos o tricíclicos. Si el ligante contiene dos átomos donadores y uno de ellos se enlaza al Sn, el otro átomo donador generará el enlace de coordinación intramolecular E→Sn, obteniéndose así un compuesto monocíclico (Figura 2.10, **31**); si el ligante contiene tres átomos donadores y el estaño se enlaza a dos de ellos, entonces se puede obtener un compuesto bicíclico (**32**); en el caso de que un ligante contenga cuatro átomos donadores, este podrá generar una especie tricíclica (**33**).

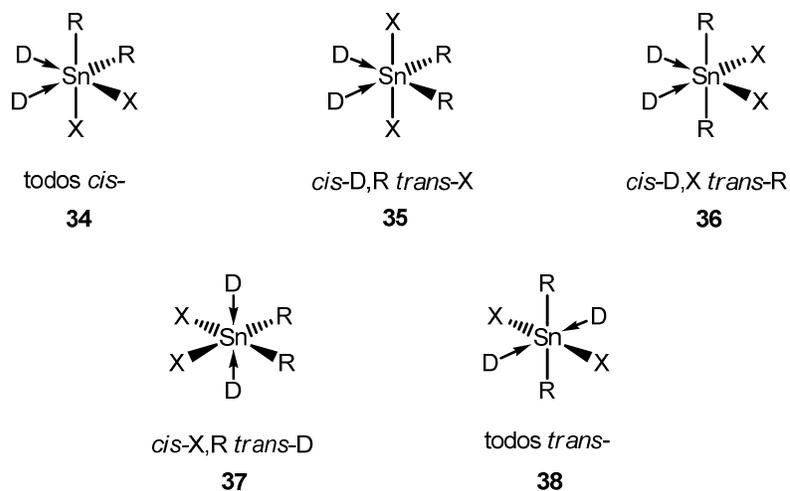
<sup>42</sup> Los complejos aquí descritos son solo algunos ejemplos; para consultar una mayor cantidad, ver ref. 40 y todas las fuentes en ellas citadas.



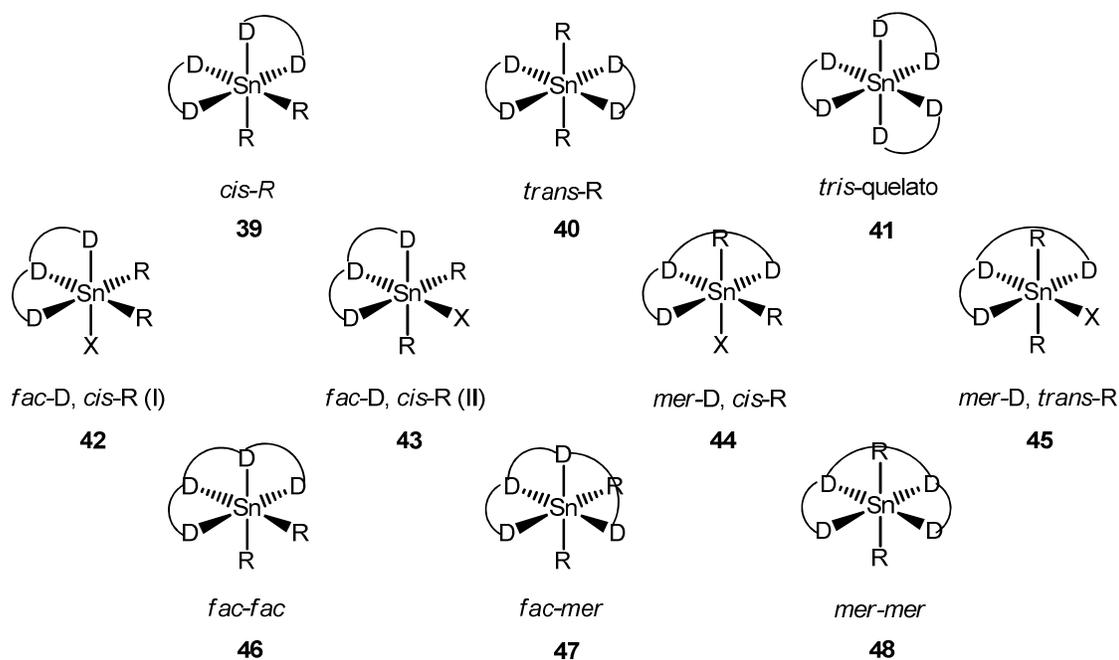
**Figura 2.10.** Isomería en compuestos pentacoordinados neutros de Sn(IV).

En el caso de especies hexacoordinadas de Sn(IV) neutras, los complejos obtenidos son derivados de ligantes monodentados, obteniéndose como aductos. La gran mayoría de estos compuestos son de fórmula  $R_2SnX_2D_2$ , y su importancia radica en que muchos de ellos, dependiendo de las características estructurales del ligante, pueden presentar isomería (Figura 2.11).

Existen a su vez compuestos hexacoordinados neutros de Sn(IV) que utilizan ligantes quelatantes bidentados (ditiocarbamatos, xantatos, oxalatos, carboxilatos, acetilacetonatos,  $\beta$ -dicetiminatos, imidodifosfinatos, entre muchos otros) o ligantes tetradentados (particularmente bases de Schiff y sistemas análogos). En estos casos, la estereoquímica de los complejos también es diversa (Figura 2.12). Resulta apropiado señalar que la versatilidad en los modos de coordinación en especies hexacoordinadas, así como en números de coordinación mayores, depende mucho de las características estructurales del ligante quelatante, particularmente de la flexibilidad que éste pueda presentar.

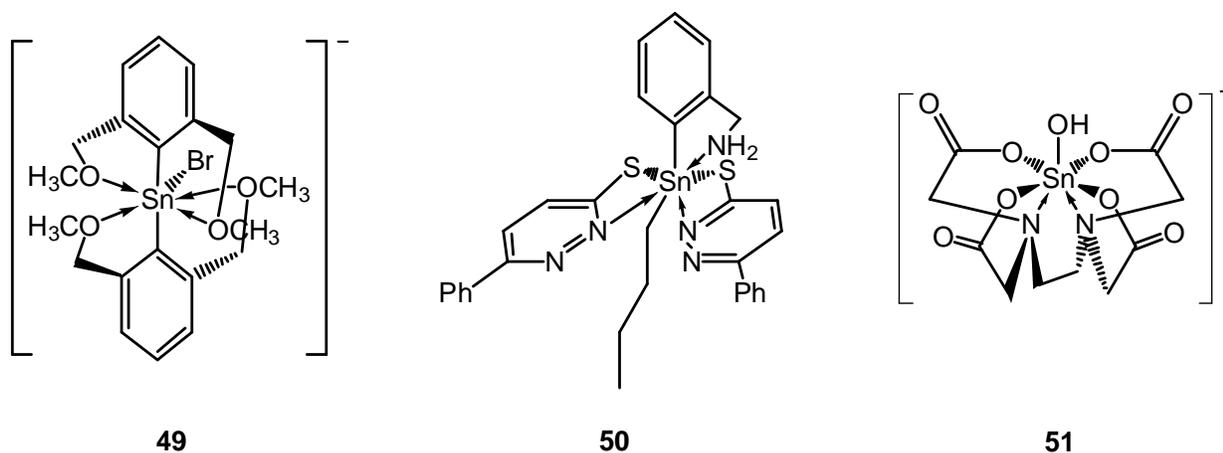


**Figura 2.11.** Isomería en compuestos hexacoordinados neutros de Sn(IV) con fórmula general  $R_2SnX_2D_2$ .



**Figura 2.12.** Isomería en compuestos hexacoordinados neutros de Sn(IV) derivados de ligantes quelatantes.

En comparación con los números de coordinación anteriores, se encuentran una menor cantidad de complejos con números de coordinación mayores. Para el caso de compuestos heptacoordinados, no existen prácticamente informes sobre versatilidad estructural, observándose en todos los casos una geometría de tipo bipirámide pentagonal (Figura 2.13, **49** y **50**, y Figuras 2.14 y 2.15),<sup>43</sup> salvo en el complejo  $\text{Na}[\text{Sn}(\text{OH})(\text{edta})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  en donde el complejo adopta una geometría de octaedro coronado (**51**).<sup>44</sup> Hasta el momento no se han observado complejos heptacoordinados de Sn(IV) con geometría tipo prisma trigonal coronada, que es otra de las posibles disposiciones geométricas que puede adoptar un complejo heptacoordinado.



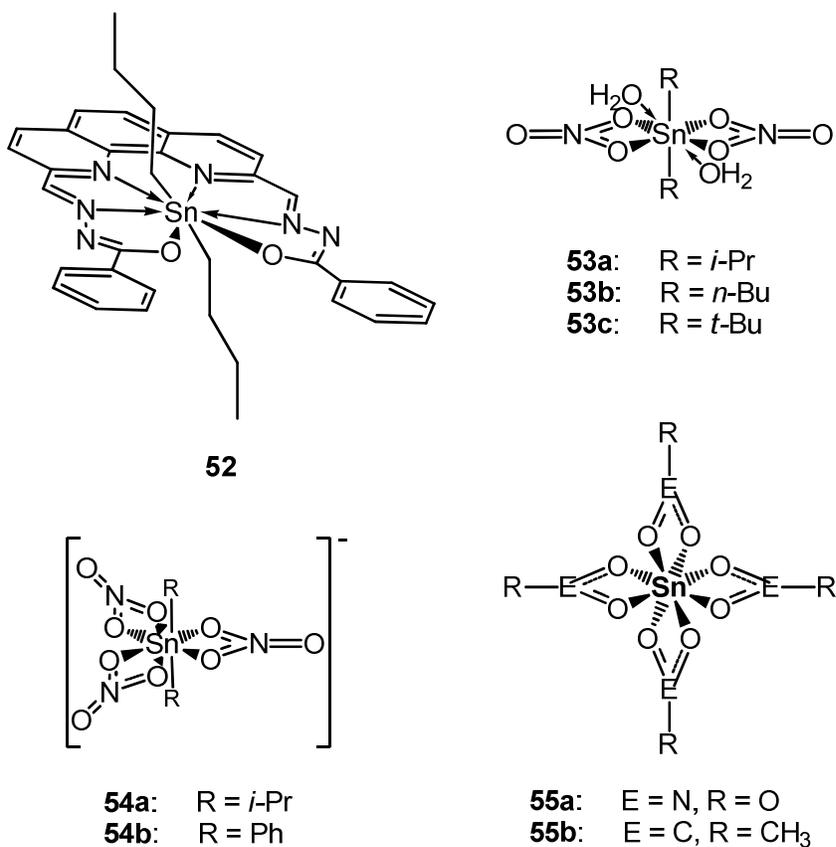
**Figura 2.13.** Compuestos heptacoordinados de Sn(IV) con geometrías bipirámide pentagonal y octaedro coronado.

Con respecto a compuestos octacoordinados de diorganoestaño(IV) se ha observado únicamente la geometría de tipo bipirámide hexagonal

<sup>43</sup> a) Dostál, L., Růžička, A., Holeček, J., Jambor, R; *Inorg. Chem. Commun.*, **2010**, *13*, 1470-1472. b) Ozerianskyi, A., Švec, p., Vaňkátová, H., Vejsová, M., Česlova, L., Padělková, Z., Růžička, A., Holeček, J., *Appl. Organometal. Chem.*, **2011**, *25*, 725-734.

<sup>44</sup> Brouca-Cabarrecq, C., Marrot, B., Mosset, a., *J. Chem. Crystallogr.*, **1996**, *26*, 503-508

(Figura 2.14, **52-54**);<sup>45</sup> la otra geometría observada en compuestos octacoordinados de Sn(IV) es de tipo antiprisma cuadrada, observada únicamente en Sn(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> y Sn(AcO)<sub>4</sub> (**55**).<sup>46</sup>



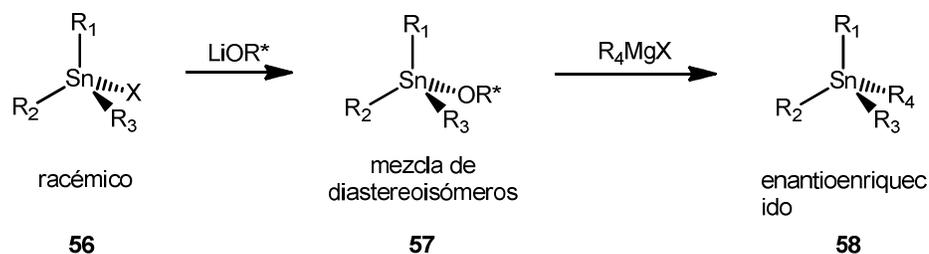
**Figura 2.14.** Geometrías observadas en compuestos octacoordinados de Sn(IV).

<sup>45</sup> a) Carcelli, M., Corazzari, G., Ianelli, S., Pelizzi, G., Solinas, C., *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 353, 310-314. b) Reuter, H., Reichelt, M., *Can. J. Chem.*, **2014**, doi: 10.1139/cjc-2013-0513. c) Reuter, H., Reichelt, M., *Can. J. Chem.*, **2014**, doi: 10.1139/cjc-2013-0514. d) Nardelli, M., Pelizzi, C., Pelizzi, G., Tarasconi, P., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1985**, 321-331.

<sup>46</sup> Darner, C.D., Sutton, D., Wallwork, S.C., *J. Chem. Soc. Part. A*, **1967**, 1949-1954.

## 2.4. Estananos quirales, fluxionalidad y no-rigidez estereoquímica en complejos de organoestaño(IV).

Una de las propiedades interesantes del estaño es que al igual que su congénere de grupo, el carbono, pueden enlazarse a él cuatro sustituyentes diferentes, para que de esta manera el átomo metálico llegue a ser un centro estereogénico.<sup>47</sup> La ruta general para preparar tetraorganoestanos no racémicos (Esquema 2.6), es utilizando un alcohol quiral para preparar un alcoxiestano diastereomérico (**57**) a partir de halogenuros de triorganilestanos (**56**), después por una reacción de desplazamiento con un reactivo de Grignard se obtiene el tetraorganoestano enantioenriquecido (**58**), que finalmente por separación y purificación se obtiene el tetraorganoestano no racémico.



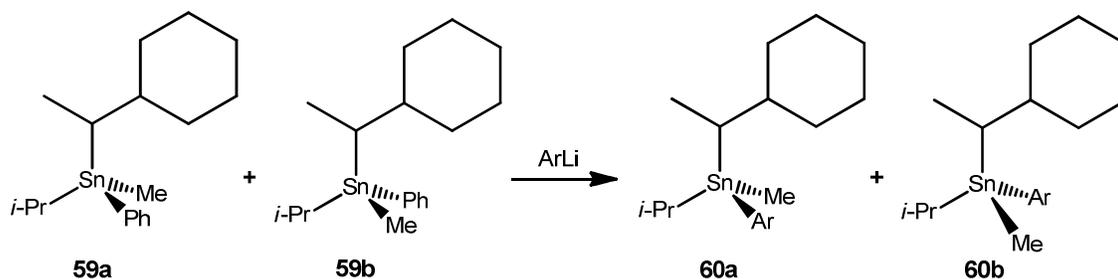
**Esquema 2.6.** Síntesis general para la obtención de organoestanos quirales.

Otra ruta de síntesis para la obtención de compuestos quirales de Sn(IV) es mediante el intercambio de ligantes utilizando compuestos organolitados. (Esquema 2.7).<sup>48</sup> La sustitución nucleofílica que se lleva a

<sup>47</sup> Marshall, J. A., Jablonowski, J., "Cap. 3. Stereochemistry and conformation of organogermanium, organotin and organolead compounds" en *The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds I* (Ed. S. Patai), Wiley, Chichester, **1995**, pp. 195-243.

<sup>48</sup> Reich, H.J., Borst, J.P., Coplien, M.B., Phillips, N.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 6577-6579.

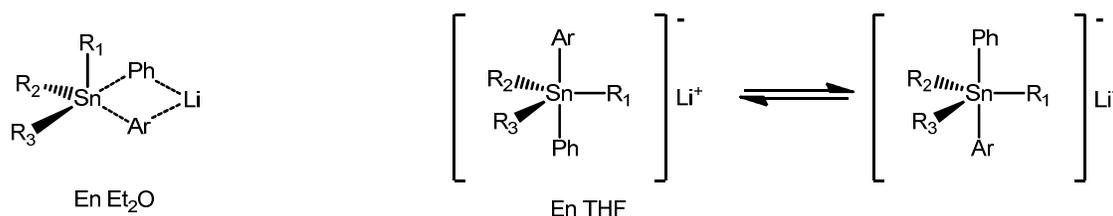
cabo en el átomo de estaño utilizando una mezcla racémica de tetraorganoestananos (**59**), puede llevar a una retención de configuración, o bien, a una racemización (**60**); en estos casos se ha observado que el disolvente es un factor muy importante.



59a:59b		60a:60b	
(R*):(S*)	Disolvente	T(°C)	(R*):(S*)
6:1	Et <sub>2</sub> O	27	6:1
4:1	THF	-75	1.1:1

Ar = *p*-CH<sub>3</sub>Ph

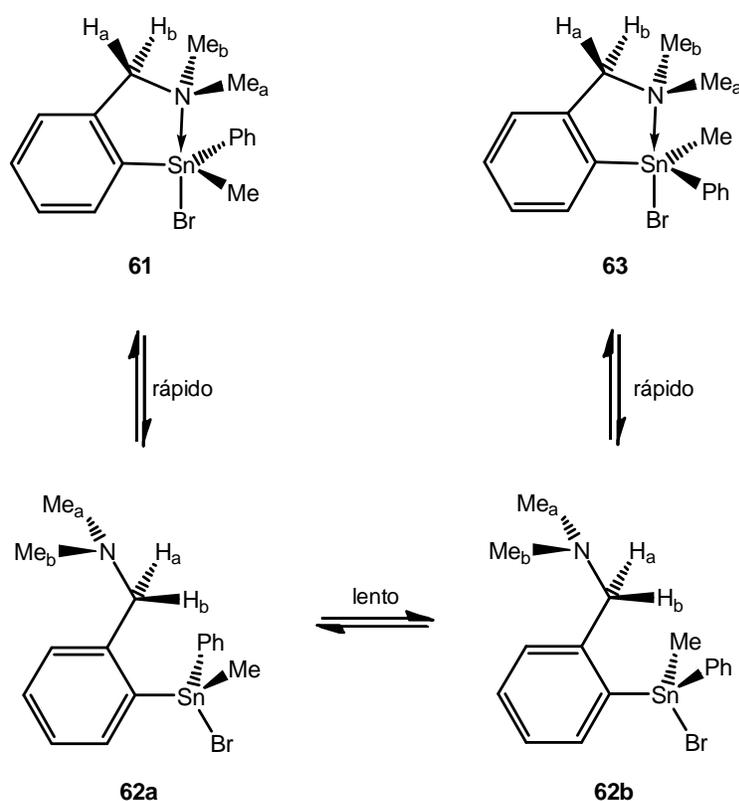
Mecanismos de intercambio:



**Esquema 2.7.** Síntesis de organoestananos quirales mediante el intercambio de ligantes.

Los compuestos organoestánicos quirales pueden sufrir una inversión de configuración; sin embargo, se ha demostrado que halogenuros de triorganoestaño(IV) pueden mejorar su estabilidad configuracional si uno de los ligantes orgánicos enlazados al estaño contiene un grupo amino capaz de coordinarse de forma intramolecular al

átomo metálico (Esquema 2.8);<sup>49</sup> este tipo de isomerización es una propiedad de algunos complejos hipervalentes de Sn(IV), llamado también fluxionalidad o no-rigidez estereoquímica, y que se presenta en compuestos organoestánicos que no necesariamente son quirales.



**Esquema 2.8.** Mecanismo de isomerización de un halogenuro de trialquilestaño(IV) por la ruptura-formación de un enlace intramolecular.

De manera general, se define a una *molécula fluxional* como aquella molécula en la que todas las estructuras en las que se interconvierte son equivalentes; por otro lado, un *compuesto estereoquímicamente no-rígido* es aquel compuesto que experimenta reordenamientos intramoleculares a velocidades que afectan las formas de la línea de un espectro de RMN en

<sup>49</sup> Jastrzebski J. T. B. H., Van Koten, G., *Adv. Organomet. Chem.*, **1993**, 35, 241-294.

general accesibles a ciertos intervalos de temperatura,<sup>50</sup> generando distintos estereoisómeros. En el caso de los compuestos de organoestaño(IV), muchos de los complejos hipervalentes de números de coordinación cinco y seis presentan fenómenos de fluxionalidad y rigidez no-estereoquímica a través de diversos mecanismos.<sup>51</sup>

De manera general, para los compuestos pentacoordinados de Sn(IV), los mecanismos de isomerización son cinco (Esquema 2.9):<sup>52</sup>

- a) Asociativo, en donde se forma un enlace M–Y, generando un intermediario hexacoordinado aniónico (**ruta A**).
- b) Disociativo, mediante el cual se rompe un enlace M–Y, generando una especie intermediaria tetraédrica, pero no se observa la ruptura del enlace intramolecular E→Sn (**ruta B**).
- c) Por medio de un mecanismo de pseudorrotación de Berry (**ruta C**).
- d) Por un proceso de formación-ruptura de un enlace de coordinación intramolecular E→Sn (**ruta D**).
- e) Por la formación de un segundo enlace intramolecular E→Sn, generando un intermediario hexacoordinado neutro (**ruta E**).

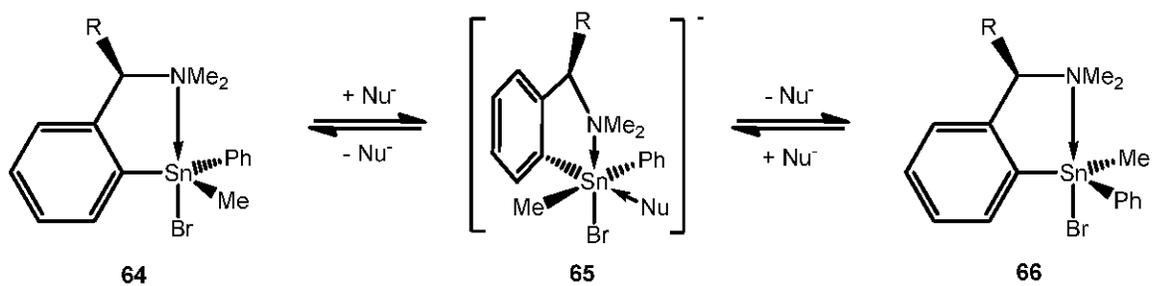
---

<sup>50</sup> Faller, J.W., “Stereochemical Nonrigidity of Organometallic Complexes”, en King, R.B. (Ed.), *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, **1994**, Vol. 7, 3914-3933.

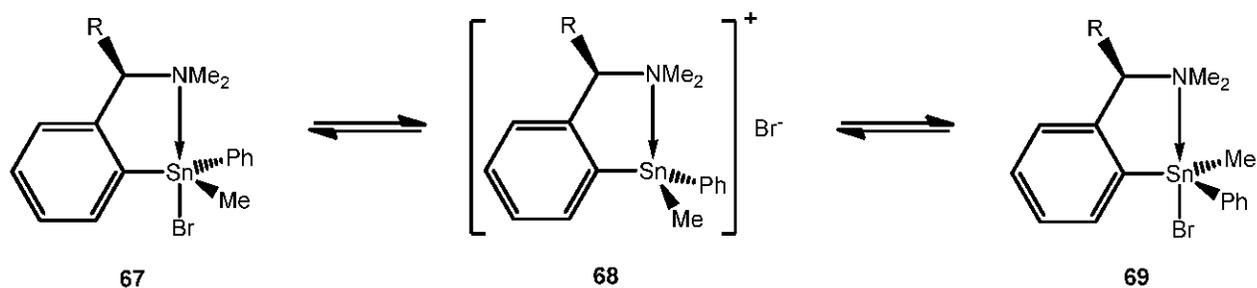
<sup>51</sup> Revisiones sobre fluxionalidad y no-rigidez estereoquímica en compuestos organoestánicos: a) Negrebetsky, V.V., Baukov, Y.I., *Russ. Chem. Bull.*, **1997**, *46*, 1807-1831. b) Gielen, M., Biesemans, M., Willem. R., *Appl. Organometal. Chem.*, **2005**, *19*, 440-450. c) Negrebetsky, V.V., Tandura, S.N., Baukov, Y.I., *Russ. Chem. Rev.*, **2009**, *78*, 21-51; y todas las referencias citadas en ellas.

<sup>52</sup> Estudios relevantes sobre fluxionalidad y no-rigidez estereoquímica en complejos pentacoordinados de Sn(IV): a) Jurkschat, K., Schilling, J., Mügge, C., Tzschach, A., *Organometallics*, **1988**, *7*, 38-46. b) Dakternieks, D., Zhu, H., *Organometallics*, **1992**, *11*, 3820-3825. c) Dakternieks, D., Zhu, H., Masi, D., Mealli, C., *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 3601-3606. d) Růžička, A., Jambor, R., Brus, J., Císařová, I., Holoček, J., *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, *323*, 163-170. e) Pettinari, C., Marchetti, F., Pettinari, R., Martini, D., Drozdov, A., Troyanov, S., **2001**, *325*, 103-114. f) Tierney, D.L., Moehs, P.J., Hasha, D.L., *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *620*, 211-226. g) Jurkschat, K., Pieper, N., Seemeyer, S., Schürmann, M., *Organometallics*, **2001**, *20*, 868-880. h) Al-Juaid, S.S., Avent, A.G., Eaborn, C., Hill, M.S., Hitchcock, P.B., Patel, D.J., Smith, D., *Organometallics*, **2001**, *20*, 1223-1229. i) Růžička, A., Jambor, R., Císařová, I., Holoček, J., *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 2411-2418.

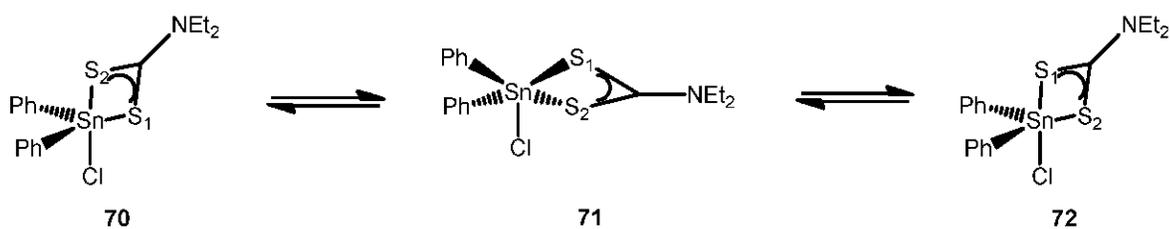
**Ruta A:** Mecanismo asociativo



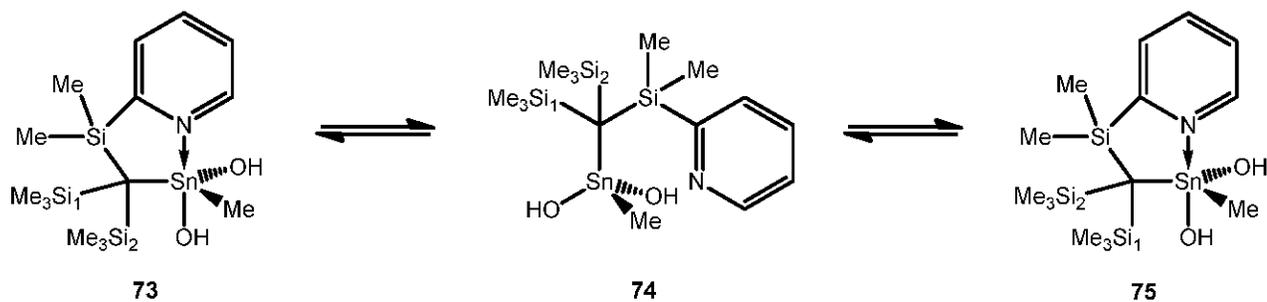
**Ruta B:** Mecanismo disociativo



**Ruta C:** Pseudorrotación de Berry

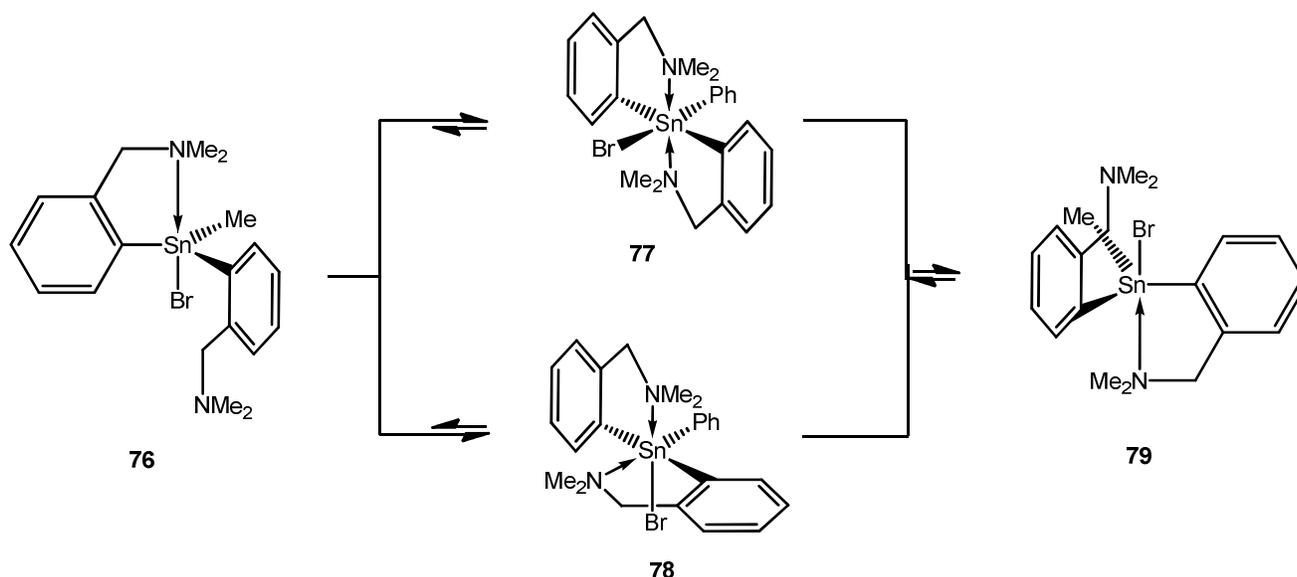


**Ruta D:** Formación-ruptura de enlaces intramoleculares



**Esquema 2.9.** Mecanismos de isomerización en complejos de organoestaño(IV) pentacoordinados.

**Ruta E:** Formación de un segundo enlace intramolecular



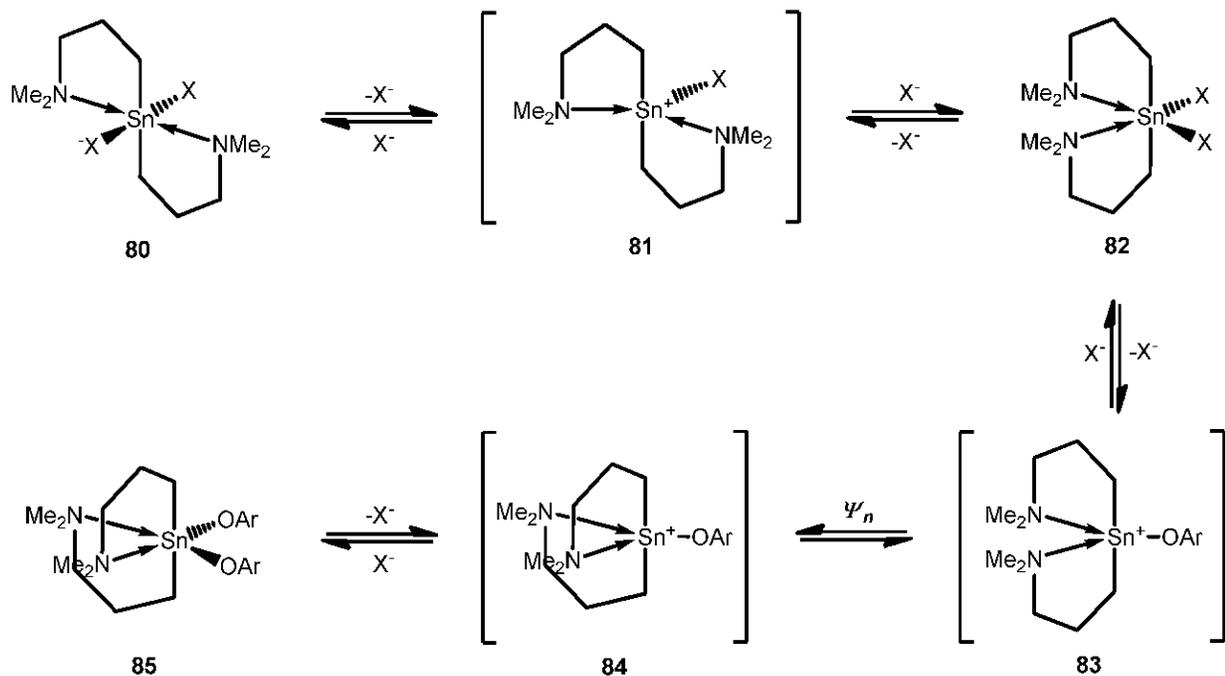
**Esquema 2.9.** Mecanismos de isomerización en complejos de organoestaño(IV) pentacoordinados (continuación).

En el caso de especies hexacoordinadas de Sn(IV), los mecanismos de isomerización son principalmente tres (Esquema 2.10):<sup>53</sup>

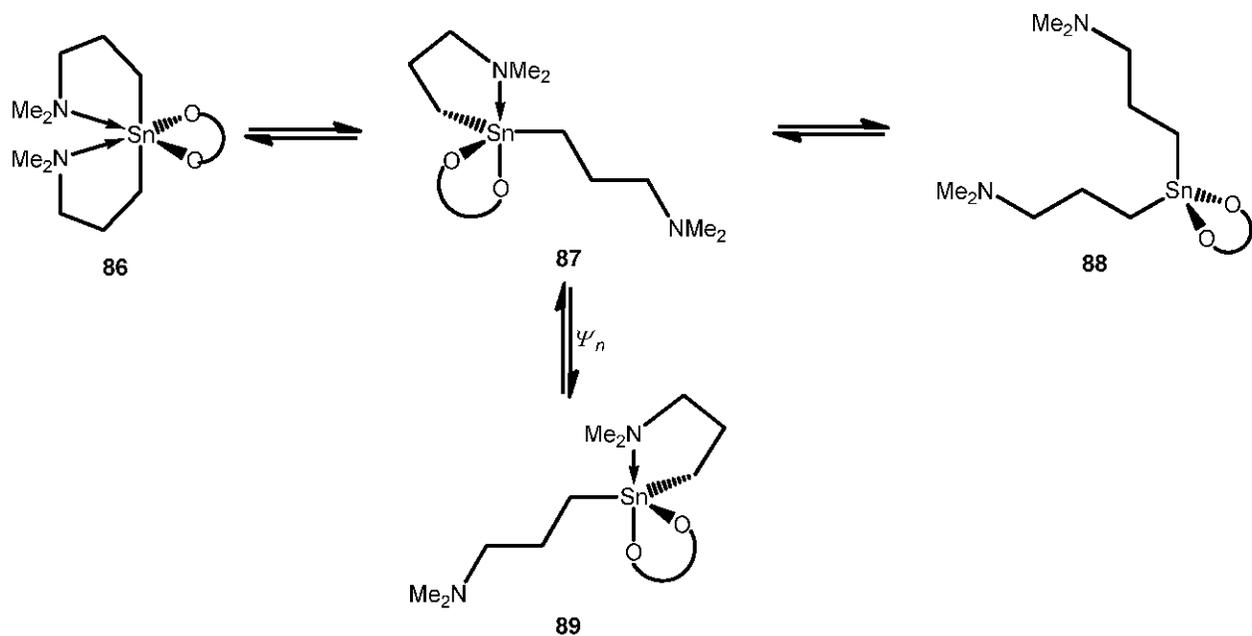
- Disociativo, sin ruptura de los enlaces intramoleculares E→Sn (**ruta A**).
- Por un proceso de formación-ruptura de los enlaces de coordinación intramoleculares E→Sn (**ruta B**).
- Por un mecanismo de entrecruzamiento (**ruta C**).

<sup>53</sup> Estudios relevantes sobre fluxionalidad y no-rigidez estereoquímica en complejos hexacoordinados de Sn(IV): a) Pettinari, C., Marchetti, F., Cingolani, A., Leonesi, D., Mundorff, E., Rossi, M., Caruso, F., *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 557, 187-205. b) Pettinari, C., Marchetti, F., Pettinari, R., Gindulyte, A., Massa, L., Rossi, M., Caruso, F., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 1447-1455. c) Jambor, R., Dostál, R., Růžička, A., Císařová, I., Brus, J., Holčápek, M., Holoček, J., *Organometallics*, **2002**, 21, 3996-4004. d) Annunziata, L., Pappalardo, D., Tedesco, C., Pellecchia, C., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 5752-5759. e) Rotar, A., Varga, R.A., Jurkschat, K., Silvestru, C., *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 1385-1392. f) Tlahuext-Aca, A., Höpfl, H., Medrano-Valenzuela, F., Guerrero-Alvarez, J., Tlahuext, H., Ochoa-Lara, K., Reyes-Márquez, V., Tlahuext, M., *Z. Anorg. All. Chem.*, **2012**, 638, 1731-1738.

**Ruta A:** Mecanismo disociativo

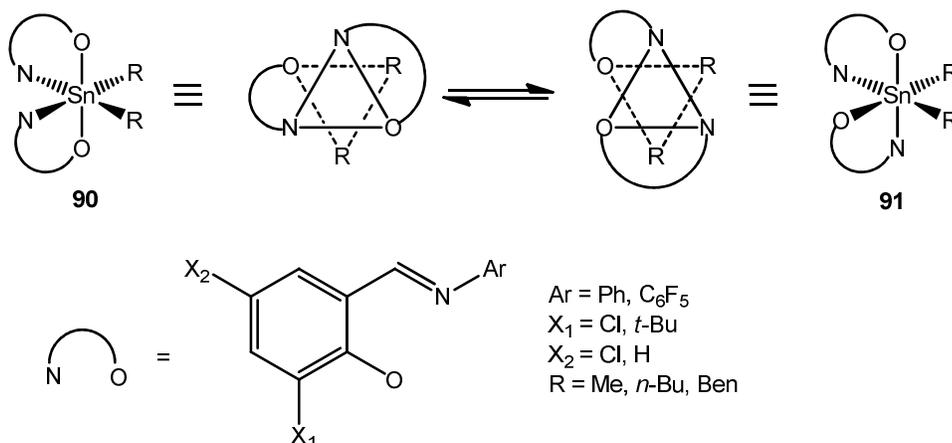


**Ruta B:** Formación-ruptura de enlaces intramoleculares



**Esquema 2.10.** Mecanismos de isomerización en complejos de organoestaño(IV) hexacoordinados.

Ruta C: Entrecruzamiento



**Esquema 2.10.** Mecanismos de isomerización en complejos de organoestaño(IV) hexacoordinados (continuación).

Por otro lado, vale la pena señalar que no existen en la literatura ejemplos de isomerización de compuestos heptacoordinados de Sn(IV).

## 2.5. Complejos heptacoordinados de diorganoestaño(IV).

La obtención de compuestos heptacoordinados de Sn(IV) ha sido posible utilizando ligantes rígidos, que permiten o “forzan” al átomo metálico a adoptar ese número de coordinación, ya sea utilizando ligantes pentadentados<sup>54</sup> o utilizando ligantes mixtos para la formación de aductos o especies neutras.<sup>55</sup>

<sup>54</sup> a) Pelizzi, C., Pelizzi, G., *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **1980**, 1970-1973. b) Carini, C., Pelizzi, G., Tarasconi, P., Pelizzi, C., Molloy, K.C., Waterfield, P.C., *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **1989**, 289-293. c) Careri, M., Mangia, A., Predieri, G., Vignali, C., *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 375, 39-44. d) de Sousa, G.F., Mangas, M.B.P., Francisco, R.H.P., Gambardella, M.T.P., Rodrigues, A.M.G.D., Abras, A., *J. Braz. Chem. Soc.*, **1999**, *10*, 222-230. e) de Sousa, G.F., Valdés-Martínez, J., Pérez, G.E., Toscano, R.A., Abras, A., Filgueiras, C.A.L., *J. Braz. Chem. Soc.*, **2002**, *13*, 559-564. f) Pedrido, R., Romero, M.J., Bermejo, M.R., González-Noya, A.M.,

En el caso de especies heptacoordinadas de Sn(IV) con ligantes pentadentados, se han utilizado ligantes con átomos donadores del tipo  $N_3O_2$ , todos ellos derivados de diacetilpiridina (Figura 2.15) con diferentes compuestos de estaño(IV), obteniéndose en todos los casos especies heptacoordinadas neutras o catiónicas. Una de las principales razones por las cuales el átomo de Sn presenta un número de coordinación 7 al utilizar este tipo de ligantes, es debido a la rigidez que presentan los mismos. Se puede observar en este tipo de sistemas que el átomo de Sn, al enlazarse a los diferentes tipos de ligantes derivados de diacetilpiridina, se encuentra muy próximo a los átomos de nitrógeno del grupo imina, así como al átomo de nitrógeno de la piridina, lo que conlleva a que se formen enlaces de coordinación entre éstos y el Sn, dando como resultado la obtención de las especies hipercoordinadas. De igual manera, se ha observado que en todos estos complejos, los sustituyentes orgánicos o halógenos enlazados al Sn(IV) adoptan las posiciones axiales en una geometría tipo bipirámide pentagonal, mientras que los átomos donadores  $N_3O_2$  del ligante pentadentado se ubican en las posiciones ecuatoriales, como consecuencia de la ya mencionada rigidez de los ligantes que no permiten la movilidad de los átomos donadores.

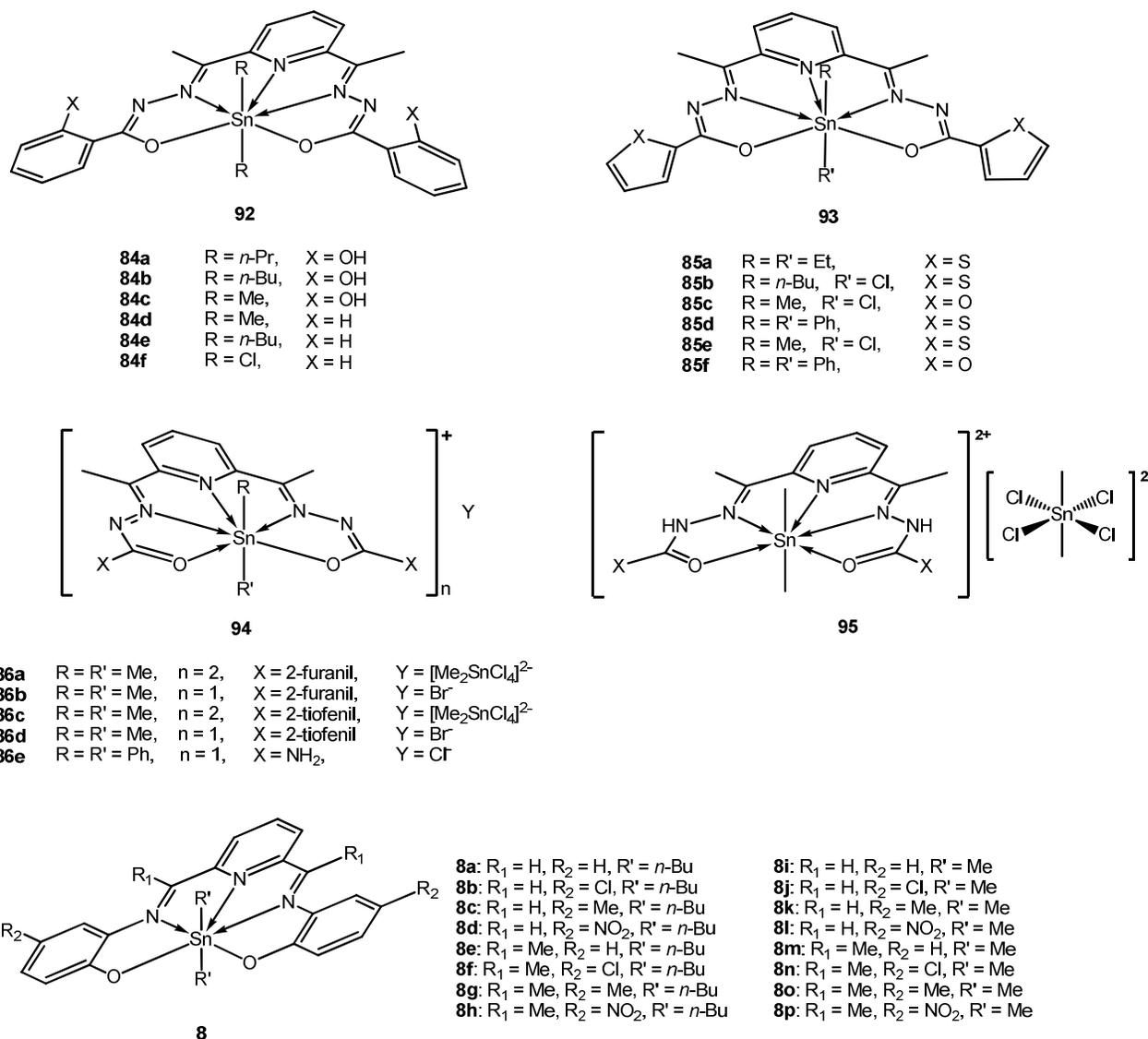
Existen también ejemplos de especies heptacoordinadas de Sn(IV) mono- y bimetalicas con los mismos átomos donadores, pero utilizando ligantes mixtos, como bases de Schiff con 1,10-fenantrolina (**96**), 2,2'-bipiridina (**97**), o 4,4'-bipiridina (**98**), o bien, utilizando carboxilatos (**99**),

---

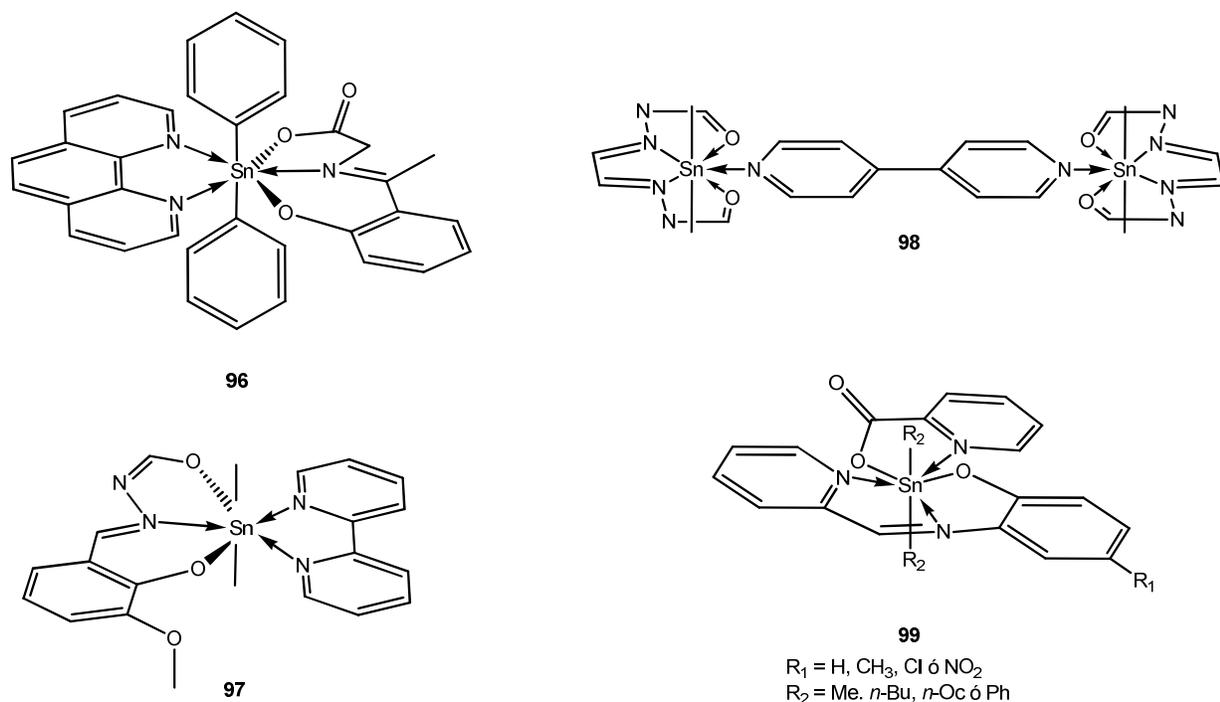
Maneiro, M., Rodriguez, M.J., Zaragoza, G., *Dalton Trans.*, **2006**, 5304-5314. g) de Sousa, G.F., Deflon, V.M., Gambardella, M.T.P., Francisco, R.H.P., Ardisson, J.D., Niquet, E., *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4518-4525; y Ref. 11.

<sup>55</sup> a) Baul, T.S.B., Masharing, C., Willem, R., Biesemans, M., Holčapek, M., Jirásko, R., Linden, A., *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 3080-3094. b) Shuja, S., Ali, S., Tahir, M.N., Khalid, N., Khan, I.U., *Acta Cryst.*, **2008**, *E64*, m531-m532. c) Ramírez-Jiménez, A., Gómez, E., Hernández, S., *J. Organomet. Chem.*, **2009**, *694*, 2965-2975. d) Bustos-Brito, C., Complejos mono y dinucleares de dioctilestaño(IV): Síntesis, caracterización y su actividad anti-inflamatoria y anti-oxidante; *Tesis de Licenciatura*, Fac. Química-UNAM, México, **2009**. e) López Torres, E., Zani, F., Mendiola, M.A., *J. Inorg. Biochem.*, **2011**, *105*, 600-608.

que han conducido a la obtención de aductos o complejos; en todos los casos, los átomos donadores ocupan las posiciones ecuatoriales como en los sistemas anteriores (Figura 2.16).



**Figura 2.15.** Compuestos heptacoordinados de Sn(IV) utilizando ligantes pentadentados rígidos con átomos donadores N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.



**Figura 2.16.** Compuestos heptacoordinados de diorganoestaño(IV) en forma de aductos o con ligantes mixtos.

Hasta el momento, la síntesis de compuestos heptacoordinados de Sn(IV) utilizando ligantes flexibles, o menos rígidos, no se encuentra explorada ampliamente,<sup>56</sup> y por lo tanto, aun no se ha determinado si la flexibilidad o rigidez de los ligantes es realmente un impedimento o una condicionante para la obtención de estos complejos.

<sup>56</sup> Hasta el momento, el único trabajo que describe ligantes pentadentados flexibles es: Luna-García, R., Damián-Murillo, B.M., Barba, V., Höpfl, H., Beltrán, H.I., Zamudio-Rivera, L.S., *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 3965-3972.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Objetivo General.

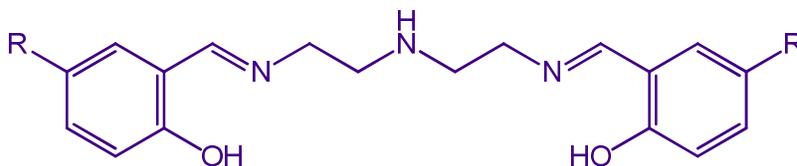
Con base en la importancia que han mostrado los compuestos hipervalentes de organoestaño(IV), el objetivo general de la presente investigación puede resumirse en lo siguiente:

***Estudiar la reactividad de ligantes pentadentados flexibles sustituidos del tipo 5-R-saldienH<sub>2</sub> frente a compuestos di- y triorganoestaño(IV) para la obtención de complejos de organoestaño(IV) hipercoordinados.***

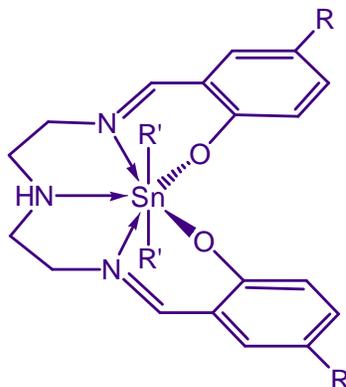
#### 3.2. Objetivos Específicos.

Los objetivos específicos de este proyecto son los siguientes:

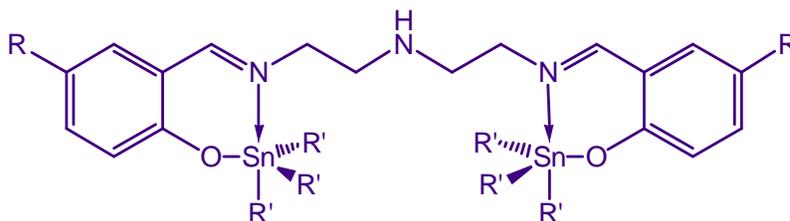
- **Sintetizar ligantes pentadentados del tipo 5-R-saldienH<sub>2</sub> a partir de la reacción entre dietilentriamina y salicilaldehídos-5-sustituidos.**



- Estudiar la reactividad de los ligantes tipo 5-R-saldienH<sub>2</sub> frente a óxidos de diorganoestaño(IV) y determinar la influencia que sobre la hipercoordinación del centro metálico puedan ejercer tanto la flexibilidad de los ligantes, como los efectos electrónicos de los sustituyentes contenidos en éstos.



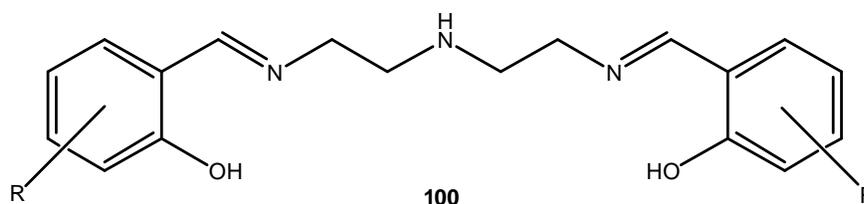
- Realizar análisis térmicos a los complejos obtenidos a partir de los óxidos de diorganoestaño(IV) como una prueba preliminar para determinar si son candidatos como precursores de materiales para usarse en la técnica de *Depósito Químico en Fase Vapor de Compuestos Organometálicos (MO-CVD)*.
- Estudiar la reactividad de los ligantes tipo 5-R-saldienH<sub>2</sub> frente a cloruros de triorganoestaño(IV) para la obtención de especies bimetalicas y determinar si presentan el fenómeno de hipercoordinación.



## 4. REACTIVIDAD DE LIGANTES PENTADENTADOS TIPO 5-*R*-saldienH<sub>2</sub> FRENTE A ÓXIDOS DE DIORGANOESTAÑO(IV)

### 4.1. Complejos con ligantes tipo saldienH<sub>2</sub>.

El estudio de la formación de complejos con ligantes pentadentados tipo base de Schiff con el grupo de átomos donadores N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> derivados de salicilaldehídos sustituidos y dietilentriamina como son el ligante *saldienH<sub>2</sub>* y sus análogos (Figura 4.1), es importante debido a que estos complejos han mostrado propiedades interesantes tanto en su comportamiento rédox,<sup>57</sup> así como en sus propiedades electrónicas<sup>58</sup> y aplicaciones en procesos catalíticos.<sup>59</sup>



**Figura 4.1.** Estructura de los ligantes tipo saldienH<sub>2</sub>.

Los primeros estudios que se realizaron con este ligante para la obtención de complejos metálicos fueron con Mn(II)<sup>60</sup> y el grupo oxo-

<sup>57</sup> Pinho, D., Gomes, P., Freire, C., de Castro, B., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 1483-1493.

<sup>58</sup> Renz, F., Kerep, P., Hill, D., Klein, M., *Hiperfine Interact.*, **2006**, 168, 981-987.

<sup>59</sup> a) Maurya, M.R., Kumar, M., Titinchi, S.J.J., Abbo, H.S., Chand, S., *Catal. Lett.*, **2003**, 86, 97-105. b) Wu, G., Wang, X., Li, J., Zhao, N., Wei, W., Sun, Y., *Catal. Today*, **2008**, 131, 402-407.

<sup>60</sup> Coleman, W.M., Bogges, R.K., Hughes, J.W., Taylor, L.T., *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 700-706.

Re(V)<sup>61</sup>, con el objetivo de estabilizar a estos iones metálicos en el estado sólido. Se ha determinado además que la reacción entre este ligante o sus análogos y diferentes metales de transición producen especies con diferentes números de coordinación y distintas geometrías debido a las distintas formas en que el ligante puede coordinarse. Por ejemplo, se han obtenido especies mononucleares con geometría de pirámide de base cuadrada (PC),<sup>62</sup> así como complejos con ambientes pentacoordinados y hexacoordinados.<sup>63</sup>

Los estudios estructurales en el estado sólido que se han llevado a cabo para determinar las formas de coordinación del ligante *saldienH<sub>2</sub>* o de su forma reducida *saldianH<sub>2</sub>* son muy pocos. Uno de ellos contiene al grupo oxo-Re(V) (Figura 4.2, **101**) arriba mencionado, el cual adopta una geometría octaédrica, encontrándose uno de los oxígenos del ligante *saldienH<sub>2</sub>* en la posición axial, trans al grupo oxo, mientras que el resto de los átomos donadores del ligante se encuentran en el plano ecuatorial.

Por otro lado, se han caracterizado estructuralmente complejos con otros metales del bloque *d*, por ejemplo, compuestos que contienen Cd(II) (Figura 4.2, **102**) y Zn(II) (Figura 4.2, **103**); en estos dos casos se observaron modos de coordinación muy distintos. En el primer caso se observa que la especie formada es trinuclear en donde ambos oxígenos del ligante se coordinan a dos átomos de cadmio, así como los nitrógenos del grupo imina, mientras que el tercer nitrógeno permanece sin enlazarse.<sup>64</sup>

---

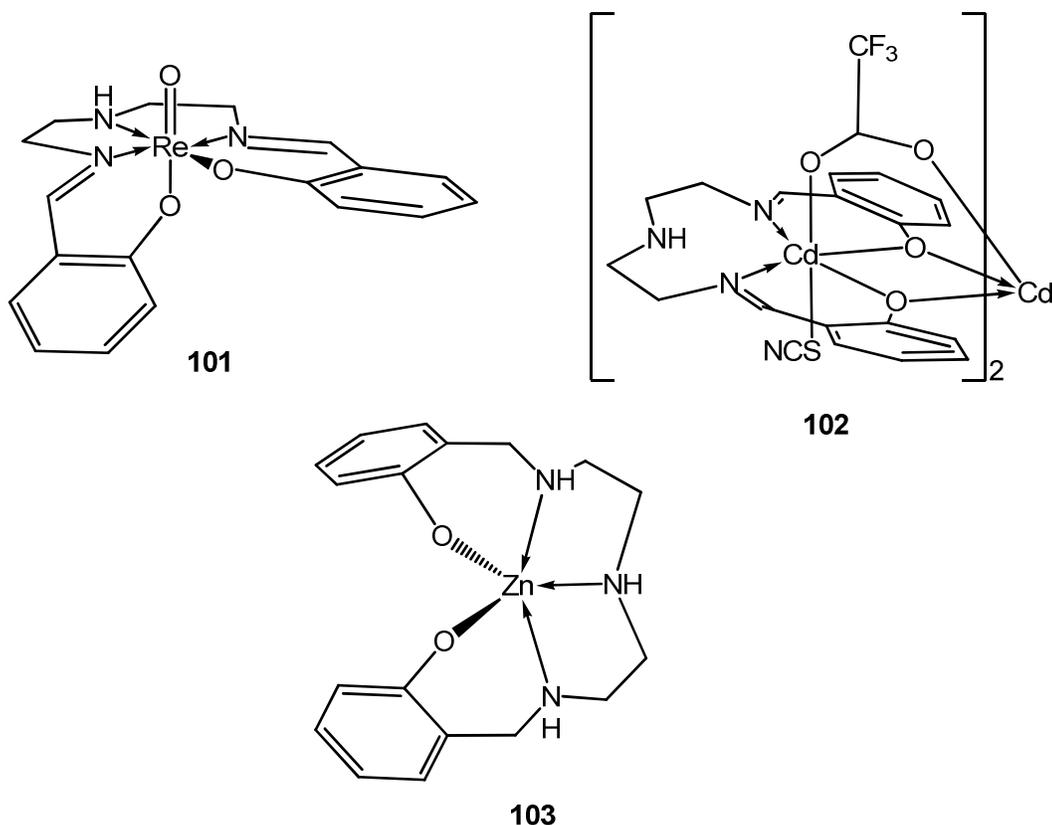
<sup>61</sup> Tisato, F., Refosco, F., Mazzi, U., Bandoli, G., Nicolini, M., *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, *189*, 97-103.

<sup>62</sup> Emara, A.A., Ali, A.M., Ragab, E.M., El-Asmy, A.A., *J. Coord. Chem.*, **2008**, *61*, 2968-2977.

<sup>63</sup> Dey, K., Bhowmick, R., Biswas, S., Koner, D., Sarkar, S., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano.-Met. Chem.*, **2005**, *35*, 285-294.

<sup>64</sup> Chakraborty, J., Thakurta, S., Samanta, B., Ray, A., Pilet, G., Batten, S.R., Jensen, P., Mitra, S. *Polyhedron*, **2007**, *26*, 5139-5149.

En el segundo caso se forma un complejo mononuclear neutro con una geometría tipo bipirámide trigonal distorsionada (BPT).<sup>65</sup>



**Figura 4.2.** El ligante saldienH<sub>2</sub> y algunos de sus compuestos de coordinación.

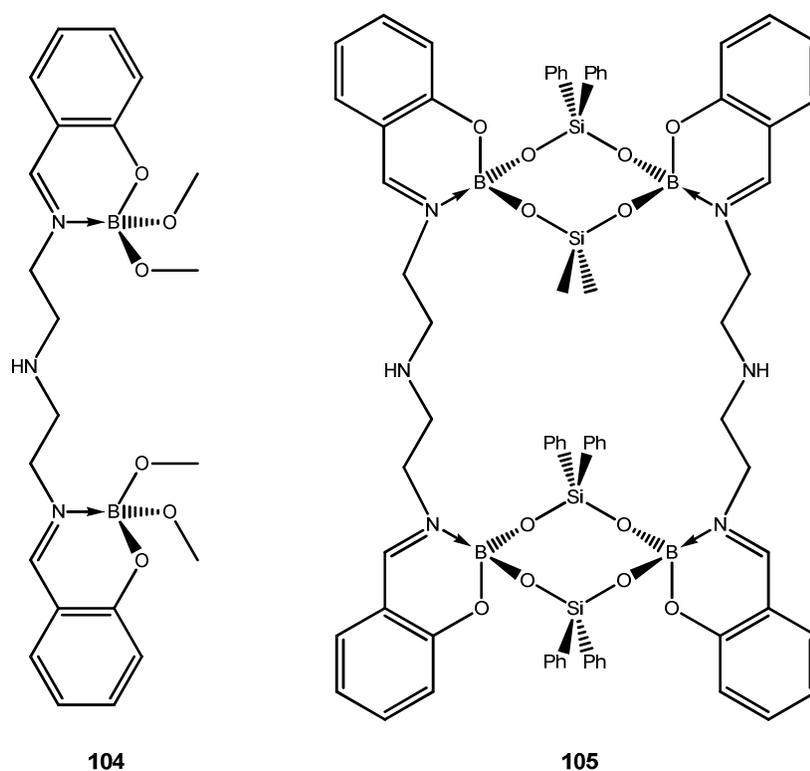
Se han sintetizado además complejos con lantánidos, en los que se ha determinado que los modos de coordinación del ligante pentadentado son distintos, obteniéndose especies decacoordinadas mononucleares;<sup>66</sup> o en otros casos especies homodinucleares con centros metálicos hepta- y octacoordinados,<sup>67</sup> observándose que los tres nitrógenos del ligante no forman enlaces de coordinación.

<sup>65</sup> Xie, Y-S., Xue, Y., Kou, F-P., Lin, R-S., Liu, Q-L., *J. Coord. Chem.*, **2001**, 53, 91-97.

<sup>66</sup> Dou, W., Yao, J-N., Liu, W-S., Wang, Y-W., Zheng, J-R., Wang, D-Q., *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, 10, 105-108.

<sup>67</sup> Chakraborty, J., Ray, A., Pilet, G., Chastanet, G., Luneau, D., Ziessel, R.F., Charbonnière, L.J., Carrella, L., Rentschler, E., El-Fallah, M.S., Mitra, S., *Dalton Trans.*, **2009**, 10263-10272.

En este sentido vale la pena resaltar que la reactividad de ligantes tipo *saldienH<sub>2</sub>* con elementos del grupo principal prácticamente no ha sido explorada y sólo se han descrito complejos con B(III) (Figura 4.3, **104**) y con Si(IV) (**105**),<sup>68</sup> y más recientemente con Sn(IV).<sup>69,56</sup>



**Figura 4.3.** Complejos de B(III) derivados del ligante *saldienH<sub>2</sub>*.

Con la finalidad de buscar la formación de nuevas especies heptacoordinadas de diorganoestaño(IV), se decidió utilizar ligantes pentadentados del tipo 5-R-*saldienH<sub>2</sub>*, que contienen el grupo de átomos donadores N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, siendo éstos estructuralmente mucho más flexibles a los ligantes pentadentados descritos en la literatura,<sup>70</sup> para con ello estudiar

<sup>68</sup> Wei, P., Keizer, T., Atwood, D.A., *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 3914-3918.

<sup>69</sup> Luna-García, R., Damián-Murillo, B.M., Barba, V., Höpfl, H., Beltrán, H.I., Zamudio-Rivera, L.S., *Chem. Commun.*, **2005**, 5527-5529.

<sup>70</sup> Ver Capítulo 2, págs. 34-37.

y determinar si la flexibilidad del ligante es necesariamente una condicionante para la hipercoordinación alrededor del átomo metálico. De igual manera, es de interés evaluar si los sustituyentes en el anillo aromático del ligante pentadentado, así como los sustituyentes enlazados al átomo de estaño, ejercen una influencia importante en la formación de los complejos y de su hipercoordinación.

## **4.2. Síntesis y caracterización de ligantes tipo 5-R-saldienH<sub>2</sub>.**

De los tres ligantes tipo 5-R-saldienH<sub>2</sub> que están involucrados en esta investigación, únicamente la base de Schiff 5-H-saldienH<sub>2</sub> ha sido descrita en la literatura; la metodología utilizada para la obtención de estos ligantes es similar a la ya documentada en la literatura con algunas modificaciones.<sup>71</sup> Además, estos ligantes fueron caracterizados por espectroscopia de infrarrojo (IR), espectrometría de masas (EM) y resonancia magnética nuclear de (RMN) de <sup>1</sup>H, y <sup>13</sup>C.

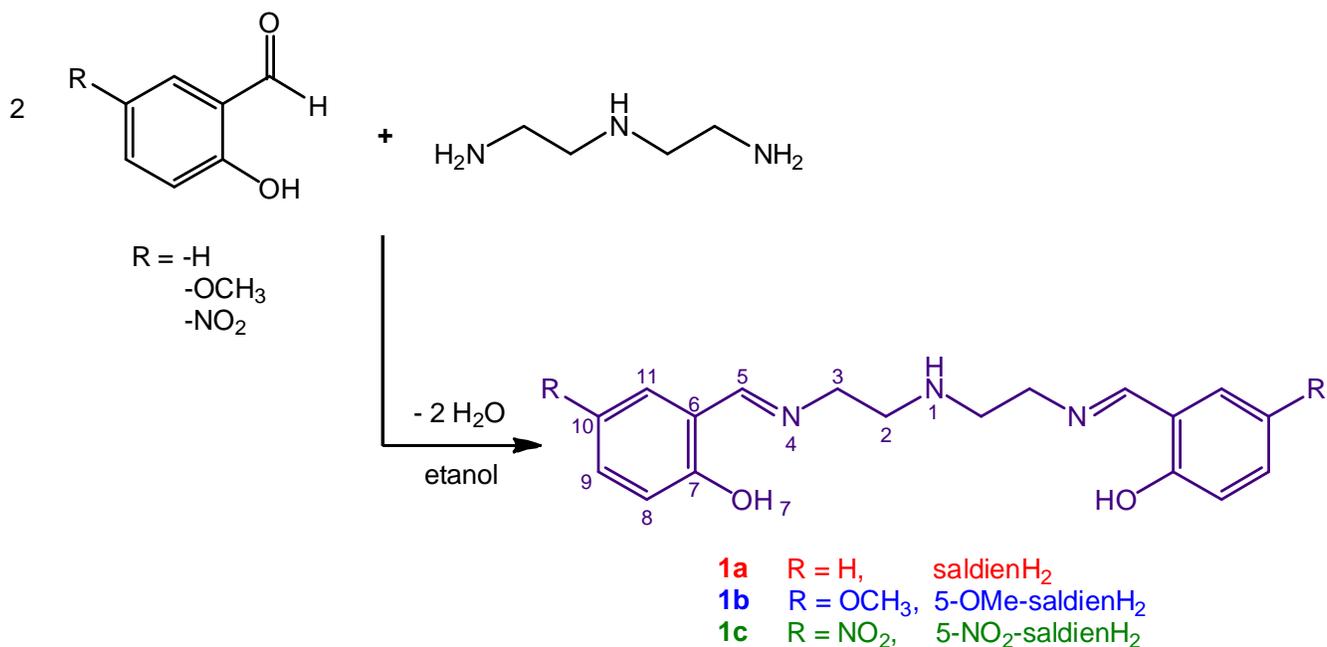
### **4.2.1. Síntesis de ligantes 5-R-saldienH<sub>2</sub> (1a-c).**

Las bases de Schiff saldienH<sub>2</sub> (**1a**), 5-OMe-saldienH<sub>2</sub> (**1b**) y 5-NO<sub>2</sub>-saldienH<sub>2</sub> (**1c**) se prepararon mediante una reacción de condensación del salicialdehído en cuestión y dietilentriamina, en relación molar 2:1 utilizando etanol como disolvente, bajo reflujo por 4 h. La ruta de síntesis se muestra en el Esquema 4.1. El ligante **1a** y **1b** se obtuvieron como

---

<sup>71</sup> Bailey, N.A., Fenton, D.E., Qing-Yu, H., Wolfgang, H., Ruediger, W., *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, 235, 273-279.

aceites altamente viscosos; el ligante **1b** solidifica después de varios días. El ligante **1c** se obtuvo como un sólido de color amarillo. Estos ligantes se obtuvieron con rendimientos superiores al 90%.



**Esquema 4.1.** Ruta de síntesis de los ligantes 5-R-saldienH<sub>2</sub>.

#### 4.2.2. Espectroscopía de infrarrojo (IR).

En los espectros de IR se observa una banda intensa importante que se encuentra en 1632 cm<sup>-1</sup> para los ligantes **1a** y **1b**, mientras que para el ligante **1c** aparece en 1657 cm<sup>-1</sup>, y corresponden a la  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , indicando la formación del grupo imina. Las aminas secundarias presenta una sola banda de vibración débil  $\nu(\text{N}-\text{H})$  que se encuentra en la región de 3000-3500 cm<sup>-1</sup>.<sup>72</sup> Esta banda puede no apreciarse ya sea por la formación de puentes de hidrógeno o por el traslape con la banda debida a la presencia

<sup>72</sup> Socrates, G., *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, John Wiley and sons, New York, **2004**, 4<sup>ta</sup> Ed., 107-114.

de grupos -OH. Sin embargo, en los ligantes **1a-1c**, se logró apreciar una banda muy débil en el intervalo de 3000-3060  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la  $\nu(\text{N-H})$  confirmando la presencia del grupo amina. De igual manera, se observan en los espectros las bandas de estiramiento simétrico y asimétrico correspondientes los puentes etileno ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ) en los intervalos de 2843-2848  $\text{cm}^{-1}$  y 2891-2942  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente.

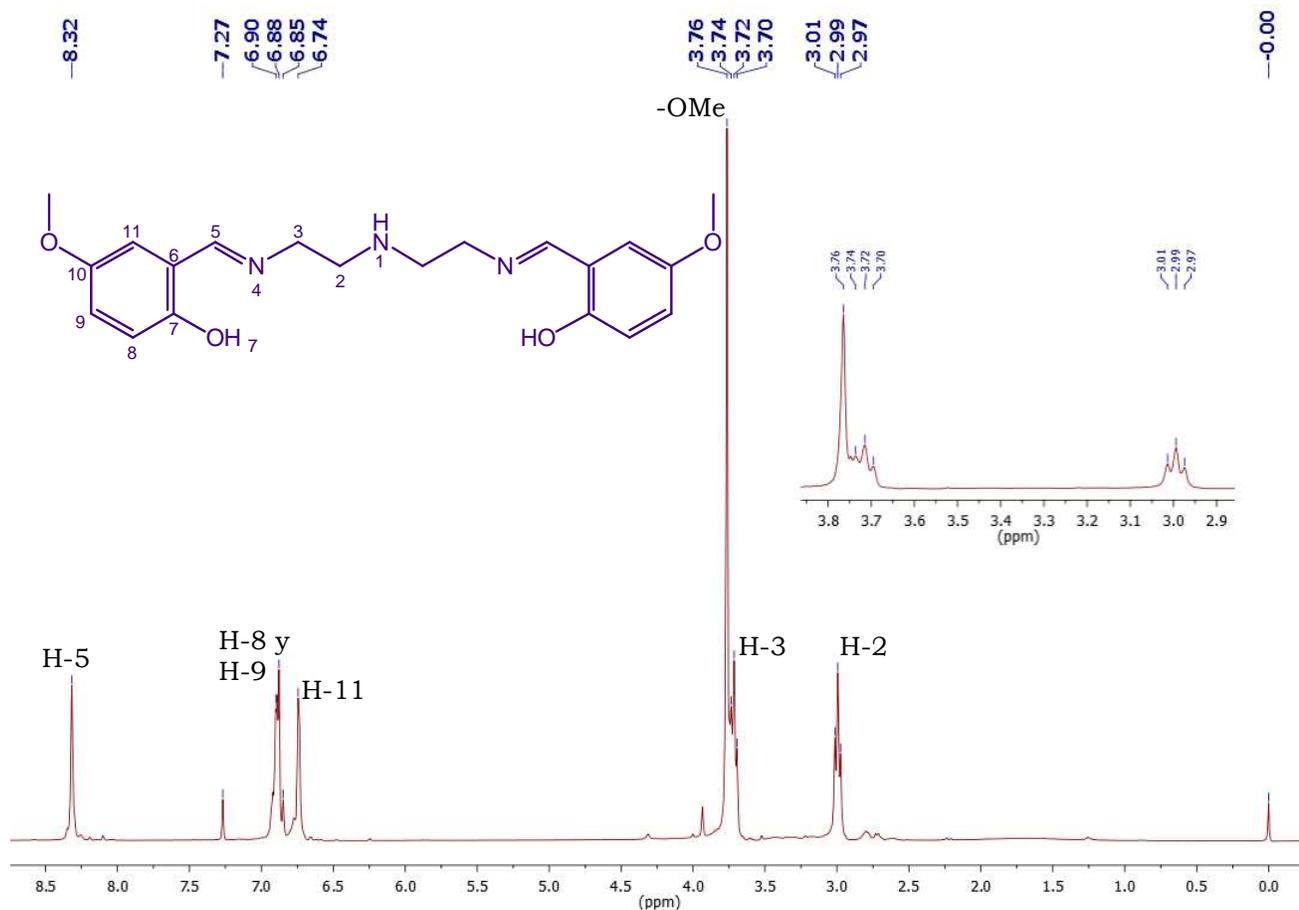
#### **4.2.3. Espectrometría de masas (EM).**

En los espectros de masas de los ligantes se observó, para los tres compuestos al ion molecular  $\text{M}^+$  con relaciones  $m/z$  de 311, 371 y 401 para **1a**, **1b** y **1c**, respectivamente. Además, para los tres compuestos se observa la ruptura de uno de los enlaces  $\text{HN-CH}_2$ , generándose los iones fragmento de relación  $m/z$  163 y 148 para el ligante **1a**; de  $m/z$  193 y 178 para el ligante **1b**; y de  $m/z$  208 y 193 para el ligante **1c**.

#### **4.2.4. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de $^1\text{H}$ .**

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del ligante 5-H-saldienH<sub>2</sub> (**1a**) mostró un par de señales simples anchas para cada uno de los hidrógenos H-2 y H-3, correspondientes a los protones de los puentes etileno en 2.82 ppm y 3.53 ppm respectivamente; para el caso de los ligantes 5-OMe-saldienH<sub>2</sub> (**1b**) y 5-NO<sub>2</sub>-saldienH<sub>2</sub> (**1c**) las señales de estos hidrógenos aparecen como dos señales triples entre 2.90-2.99 ppm y 3.65-3.72 ppm respectivamente, características de un sistema  $\text{A}_2\text{X}_2$ . En los espectros de los ligantes aparecen las señales correspondientes a los hidrógenos del anillo aromático en el intervalo de 6.54-6.88 ppm para el hidrógeno H-8,

7.19-7.97 ppm para el hidrógeno H-9 y para el hidrógeno H-11 en un intervalo 6.65-8.34 ppm. De igual manera, se observa una señal simple en un intervalo de 8.17-8.35 ppm correspondiente al hidrógeno imínico, H-5. En la Figura 4.4 se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del ligante **1b**. En la Tabla 4.1 se resumen los datos de RMN de  $^1\text{H}$  de los ligantes **1a-1c**.



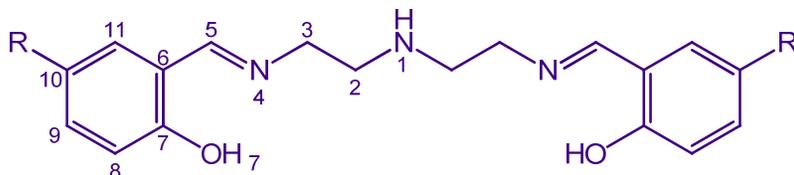
**Figura 4.4.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del ligante 5-OMe-saldienH<sub>2</sub>, **1b** (en  $\text{CDCl}_3$ ).

**Tabla 4.1. Datos de RMN de  $^1\text{H}$  de ligantes tipo 5-R-saldienH<sub>2</sub> ( $\delta$  en ppm,  $J$  en Hz).**

	<b>H-2</b>	<b>H-3</b>	<b>H-5</b>	<b>H-8</b>	<b>H-9</b>	<b>H-11</b>
<b>1a*</b>	2.82 (4H, s)	3.53 (4H, s)	8.17 (2H, s)	6.86 (2H, d, $J = 8.25$ )	7.19 (2H, t, $J = 7.41$ )	7.09 (2H, $J = 7.71$ )
<b>1b*</b>	2.99 (4H, t, $J = 5.91$ )	3.72 (4H, t, $J = 5.60$ )	8.32 (2H, s)	6.85-6.90 (4H, m, H-8 y H-9)		6.74 (2H, d, $J = 2.76$ )
<b>1c**</b>	2.90 (4H, t, $J = 6.00$ )	3.65 (4H, t, $J = 5.70$ )	8.35 (2H, s)	6.54 (2H, d, $J = 9.90$ )	7.97 (2H,dd, $J = 9.75, 3.00$ )	8.34 (2H, s)

**1a:** 6.75 (2H, t,  $J = 7.41$ , H-10)      **1b:** 3.76 (6H, s, -OCH<sub>3</sub>)

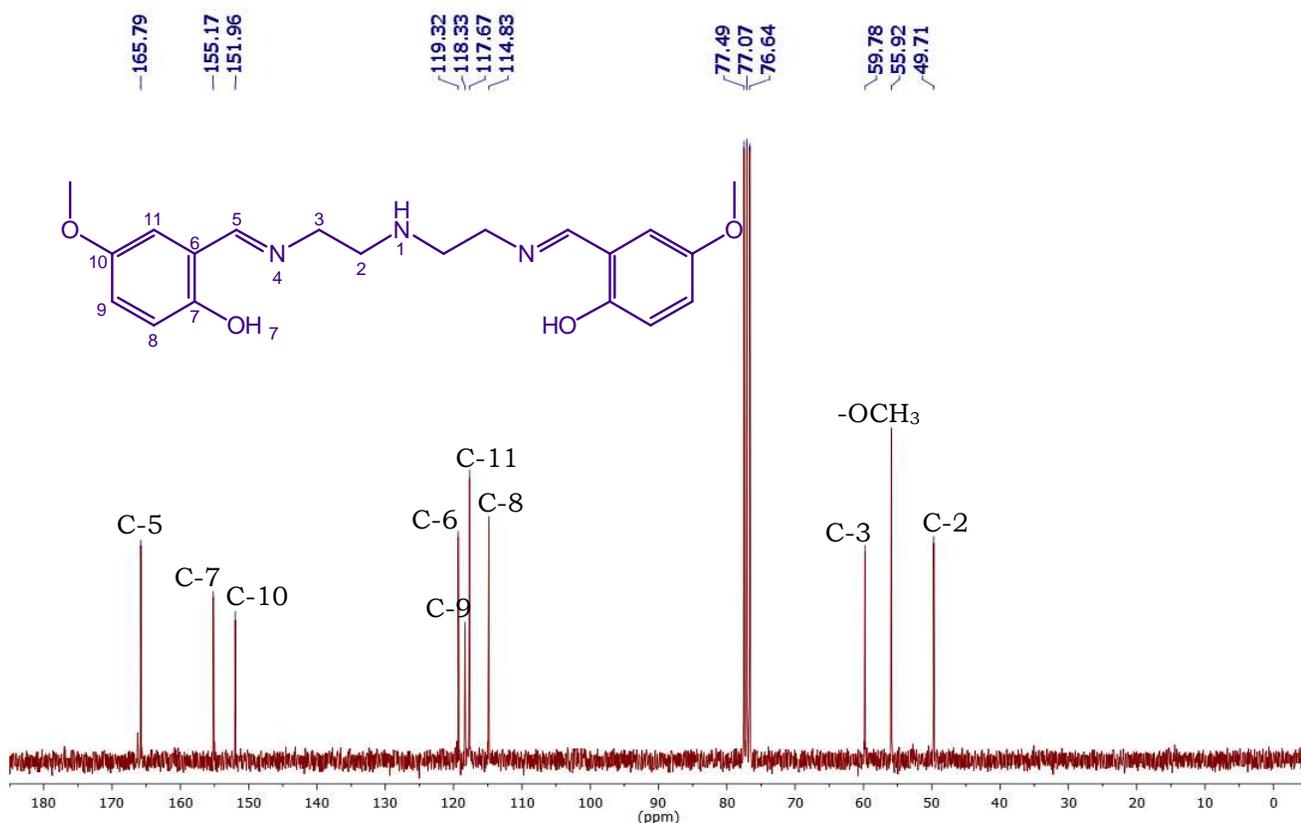
\*En CDCl<sub>3</sub>    \*\*En DMSO-d<sub>6</sub>



**1a** R = H,    **saldienH<sub>2</sub>**  
**1b** R = OCH<sub>3</sub>,    **5-OMe-saldienH<sub>2</sub>**  
**1c** R = NO<sub>2</sub>,    **5-NO<sub>2</sub>-saldienH<sub>2</sub>**

#### 4.2.5. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de $^{13}\text{C}$ .

En los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de los ligantes **1a-c** se observó una señal en el intervalo de 48.1 a 49.7 ppm correspondientes al carbono C-2 y una señal en el intervalo de 50.5 a 59.5 ppm correspondientes al carbono C-3. Aparece también una señal asignada al carbono C-5 en un intervalo de 166.1 a 177.2 ppm correspondiente al carbono del grupo imina. Los desplazamientos para el resto de los carbonos de los ligantes se encuentran listados en la Tabla 4.2. La Figura 4.5 muestra el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del ligante **1b**, el cual contiene como sustituyente al grupo  $-\text{OCH}_3$  en el anillo aromático.



**Figura 4.5.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del ligante 5-OMe-saldienH<sub>2</sub>, **1b** (en  $\text{CDCl}_3$ ).

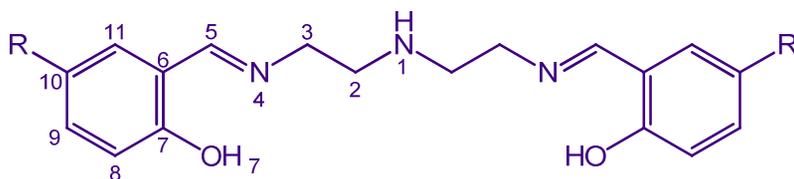
**Tabla 4.2. Datos de RMN de  $^{13}\text{C}$  de ligantes tipo 5-R-saldienH<sub>2</sub> ( $\delta$  en ppm).**

	<b>C-2</b>	<b>C-3</b>	<b>C-5</b>	<b>C-6</b>	<b>C-7</b>	<b>C-8</b>	<b>C-9</b>	<b>C-10</b>	<b>C-11</b>
<b>1a*</b>	49.7	59.5	166.1	118.8	161.5	117.0	132.3	118.6	131.5
<b>1b*</b>	49.7	59.5	166.0	119.4	155.1	114.8	118.3	151.9	117.6
<b>1c**</b>	48.1	50.5	177.2	122.3	***	114.2	128.7	132.1	133.5

**1b:** 55.8 (C-OCH<sub>3</sub>)

\*En CDCl<sub>3</sub>    \*\*En DMSO-d<sub>6</sub>

\*\*\*No fue posible apreciar la señal correspondiente a este carbono



**1a** R = H,    **saldienH<sub>2</sub>**  
**1b** R = OCH<sub>3</sub>,    **5-OMe-saldienH<sub>2</sub>**  
**1c** R = NO<sub>2</sub>,    **5-NO<sub>2</sub>-saldienH<sub>2</sub>**

### **4.3. Complejos heptacoordinados de diorganoestaño(IV) derivados de ligantes tipo 5-R-saldienH<sub>2</sub>.**

En la literatura se han descrito varias y muy diversas rutas de síntesis para la obtención de complejos de diorganoestaño(IV) con bases de Schiff.<sup>73</sup> Una de las principales rutas para la obtención de este tipo de complejos es mediante la formación de la sal de sodio o potasio de la base de Schiff y posteriormente la reacción frente a cloruros de diorganoestaño(IV). Otra metodología importante es la desprotonación del grupo -OH para después llevar a cabo la formación del complejo con el cloruro de diorganoestaño(IV) respectivo, utilizando para ello trietilamina. Una tercera ruta de síntesis importante es llevando a cabo una reacción de condensación entre la base de Schiff y un óxido de diorganoestaño(IV) para obtener al complejo en cuestión. En este trabajo de investigación se ha utilizado la tercera vía de síntesis aquí mencionada.

En esta sección se discuten la síntesis y caracterización de los complejos tipo [(R')<sub>2</sub>Sn(5-R-saldien)]. Cabe señalar que los complejos **3a**, **3b** y **3d**, ya han sido descritos en la literatura, sin embargo, fueron obtenidos mediante una ruta de síntesis distinta a la llevada a cabo en este trabajo, utilizando cloruros de diorganoestaño(IV) y, trietilamina ó hidróxido de potasio como base.<sup>13</sup>

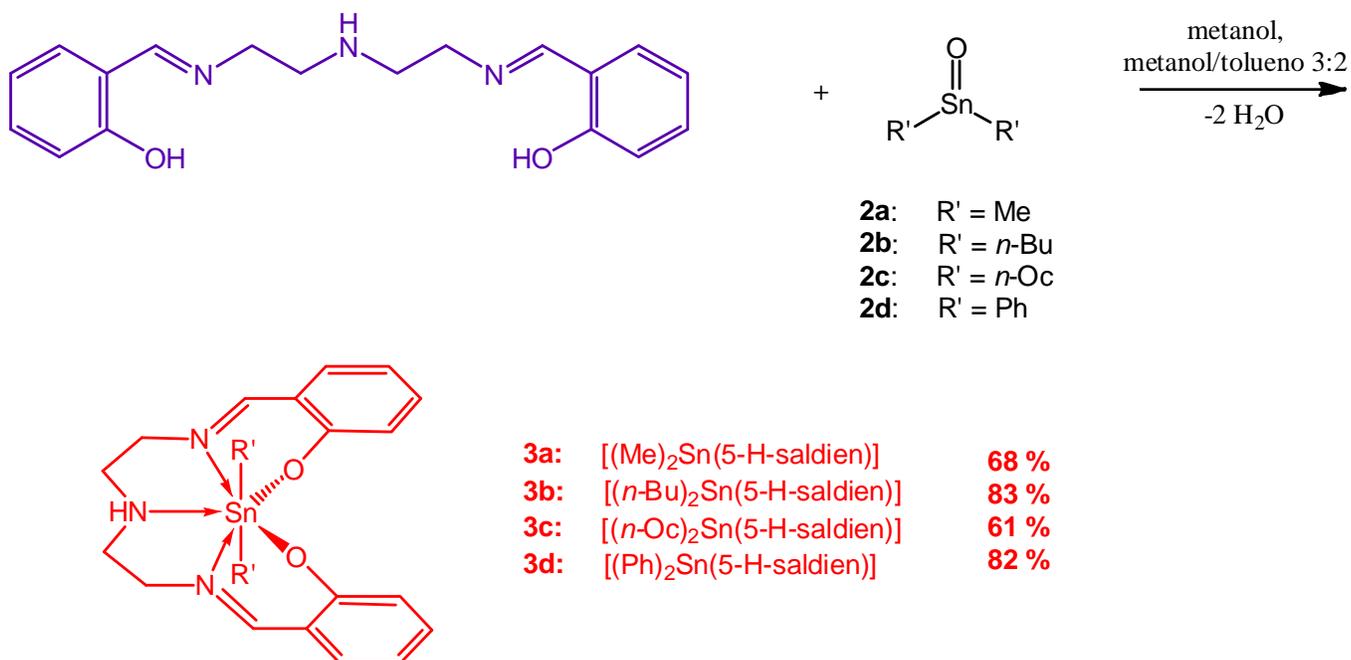
---

<sup>73</sup> Estudios sobre la síntesis de complejos de Sn(IV) con bases de Schiff se encuentran ampliamente descritos en las siguientes revisiones: a) Nath M., Goyal, S., *Main Group Metal Chem.*, **1996**, *19*, 75-102. b) Nath M., Saini, P.K., *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 7077-7121. c) Mehrotra, C., Srivastva, G., Saraswat, B.S., *Rev. Silicon, Germanium, Tin, Lead Compd.*, **1982**, *6*, 171-224. d) Singh A.K., Bhandari, S., *Main Group Metal Chem.*, **2003**, *26*, 155-163.

### 4.3.1. Síntesis y caracterización espectroscópica de los complejos tipo $[(R')_2Sn(5-H-saldien)]$ (**3a-d**).

#### a) Síntesis de complejos $[(R')_2Sn(5-H-saldien)]$ (**3a-d**).

La obtención de los complejos  $[(R')_2Sn(5-H-saldien)]$  (**3a-d**) se llevó a cabo por medio de la reacción entre el ligante pentadentado y el óxido de diorganoestaño(IV) correspondientes en relación molar 1:1, utilizando como medio de reacción metanol o una mezcla tolueno/metanol en proporción 3:2. Los complejos **3a-d** se obtuvieron como sólidos de color amarillo con rendimientos de moderados a buenos. La ruta de síntesis se muestra en el Esquema 4.2.



**Esquema 4.2.** Ruta de síntesis para la obtención de los complejos tipo  $[(R')_2Sn(5-H-saldien)]$ .

*b) Espectroscopía de infrarrojo (IR).*

En los espectros de IR de los complejos tipo  $[(R')_2Sn(5-H-saldien)]$  (**3a-3d**) se observó la  $\nu(C=N)$  en el intervalo de 1629-1639  $cm^{-1}$ . Las bandas de vibración del grupo imínico en los compuestos no mostraron un cambio importante en números de onda con respecto al ligante correspondiente, **1a** (ver Tabla 4.3). Esta pequeña variación en la banda sugiere que el sustituyente -H en el anillo aromático del ligante no tiene un efecto electrónico significativo sobre el anillo y, por consiguiente, no hay un efecto electrónico del anillo hacia el átomo metálico, por lo que podemos deducir que el enlace de coordinación  $N_{imina} \rightarrow Sn$  no es fuerte.

En la literatura se han descrito la síntesis y caracterización por espectroscopía de infrarrojo de diferentes complejos de Ni(II) del tipo  $[Ni(3-R-saldien)]$  y  $[Ni(5-R-saldien)]$  (donde R = -H, -Br, -CH<sub>3</sub>, -iPr). El estudio de los espectros de IR de estos complejos condujo a establecer si el nitrógeno del grupo amino de los ligantes tipo 3- ó 5-R-saldienH<sub>2</sub>, se coordina o no al centro metálico. Si se observa la ausencia de la banda de vibración  $\nu(N-H)$  (de mediana intensidad) en la región de 3300-3500  $cm^{-1}$  correspondiente al grupo amino, indica que éste átomo de nitrógeno no se encuentra coordinado al centro metálico. Por lo contrario, si la banda aparece, entonces si está presente el enlace de coordinación  $N_{amino} \rightarrow M$ .<sup>74</sup> En el caso de los complejos  $[(R')_2Sn(5-H-saldien)]$  (**3a-3d**) se observó una banda de intensidad media en un intervalo de 3245-3262  $cm^{-1}$ , correspondientes a la  $\nu(N-H)$ , siendo más intensa y desplazada a números de onda mayores, lo que indica que este átomo de nitrógeno se encuentra coordinado al átomo de estaño.

---

<sup>74</sup> Coleman, W.M., Taylor, L.T., *Inorg. Chem.*, **1971**, *10*, 2195-2199.

Por otro lado, se han establecido las regiones en las que se encuentran las bandas de vibración asociados a los enlaces Sn-O, Sn-N y Sn-C en complejos organoestánicos; se ha encontrado que la banda de vibración para el enlace Sn-O aparece en el intervalo de 450-650 cm<sup>-1</sup>, la banda correspondiente a los enlaces Sn-N se encuentra en la región por debajo de 500 cm<sup>-1</sup>, mientras que la banda asociada a los enlaces Sn-C aparecen alrededor de 600 cm<sup>-1</sup>.<sup>75,76</sup> Para estos complejos fue posible asignar las bandas vibracionales correspondientes a los enlaces enlace Sn-O, Sn-N y Sn-C, observándose en el intervalo de 569-579 cm<sup>-1</sup> la vibración  $\nu(\text{Sn-O})$ , para los enlaces Sn-N la banda correspondiente se observa de 453 a 458 cm<sup>-1</sup>, mientras que para las bandas Sn-C se observaron alrededor de 637 cm<sup>-1</sup> (Ver Tabla 4.3).

**Tabla 4.3. Datos de espectroscopia de IR para el ligante 1a y los complejos 3a-3d (en cm<sup>-1</sup>, en KBr).**

	$\nu$ N-H	$\nu$ C=N	$\Delta\nu$ C=N	$\nu$ Sn-C	$\nu$ Sn-O	$\nu$ Sn-N
<b>1a</b>	3056	1632	-----	-----	-----	-----
<b>3a</b>	3262	1638	+5	637	579	453
<b>3b</b>	3259	1633	+1	636	569	457
<b>3c</b>	3262	1634	+2	639	561	458
<b>3d</b>	3245	1629	-3	639	*	457

\*Bandas no asignadas

<sup>75</sup> P.G. Harrison, Capítulo 3 "Investigating Tin Compounds Using Spectroscopy" en *Chemistry of Tin*, Ed. Blackie, Londres, **1989**, 60-70.

<sup>76</sup> Para las vibraciones Sn-N y Sn-C también puede consultarse: a) Sandhu, G.K., Boparoy, N.S., *J. Organomet. Chem.*, **1991**, *411*, 89-98; b) Ma, C., Li, J., Zhang, R., Wang, D., *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, *358*, 4575-4580; c) Azadmehar, A., Amini, M.M., Hadipour, N., Reza-Khavasi, H., Fun, H-K., Chen, C-J., *Appl. Organomet. Chem.*, **2008**, *22*, 19-24. d) Nath, M., Pokharia, S., Eng, G., Song, X., Kumar, A., *Spectrochimica Acta Part. A*, **2006**, *63*, 66-75.

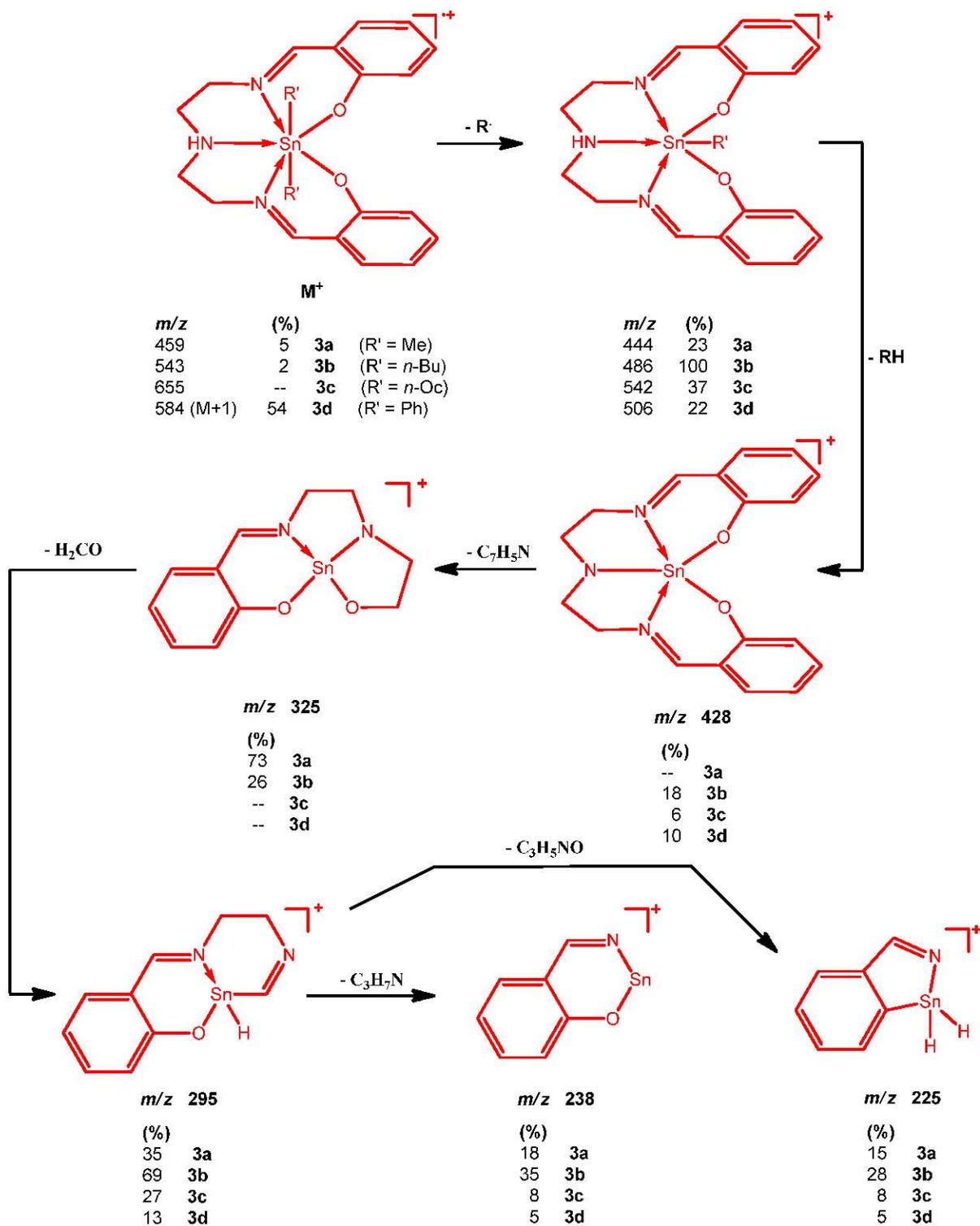
*c) Espectrometría de masas (EM).*

En la caracterización por E.M. de los complejos [(R')<sub>2</sub>Sn(5-H-saldien)] (**3a-d**) se observa la presencia del ion molecular M<sup>+</sup>, excepto para el complejo **3c**. En los espectros de estos cuatro complejos se observa un patrón de fragmentación similar. La ruta de fragmentación consiste en primer lugar, en la pérdida sucesiva de los sustituyentes del átomo de estaño generando el ion [M-R']<sup>+</sup> y posteriormente el ion [M-2R']<sup>+</sup>, este último con una relación de *m/z* 428, para los cuatro complejos (Esquema 2.3).

Posterior a las rupturas anteriores, el patrón de fragmentación es el mismo: se distingue la pérdida de uno de los anillos aromáticos y el grupo imino enlazado a éste (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N, *m/z* 103) originando el ion fragmento de *m/z* 325. En este último catión se observa la pérdida de una molécula de H<sub>2</sub>CO que da origen a la formación del ion fragmento de *m/z* 295.

Finalmente a partir del ion fragmento de *m/z* 295 se observan dos fragmentaciones distintas: la primera de ellas, debido a la pérdida de la especie C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>N (*m/z* 57) se forma el ion fragmento de *m/z* 238; la segunda fragmentación genera a la especie de *m/z* 225 debido a la pérdida de la ion C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NO (*m/z* 70).

En el Esquema 4.3 se muestra el patrón de fragmentación propuesto para estos complejos tipo [(R')<sub>2</sub>Sn(5-H-saldien)] (**3a-d**).



**Esquema 4.3.** Patrón de fragmentación propuesto para los complejos tipo [(R')<sub>2</sub>Sn(5-H-saldien)], **3a-3d**.

*d) Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$ .*

Los complejos tipo  $[(\text{R}')_2\text{Sn}(5\text{-H-saldien})]$  (**3b-d**) también fueron caracterizados mediante RMN de  $^1\text{H}$ . El complejo **3a** no fue posible caracterizarlo debido a su baja solubilidad.

En estos espectros de RMN se logró observar que, para los complejos **3b**, **3c** y **3d**, las señales H-2 y H-3 presentan una ligera desprotección en comparación con la señal del ligante respectivo, teniendo un valor de  $\Delta\delta$  de 0.16 ppm para H-2 mientras que para H-3 el  $\Delta\delta$  es de 0.18 ppm; en este mismo sentido, se observa en los complejos señales triples para estos hidrógenos, mientras que en el ligante se observan señales simples anchas. La desprotección que sufren estos hidrógenos se atribuye a la formación de los enlaces de coordinación  $\text{N}\rightarrow\text{Sn}$ , lo que indica la formación de los complejos en cuestión.

Para el caso del hidrógeno H-5 se observa una ligera protección de la señal con un  $\Delta\delta$  de 0.10 ppm para los complejos **3b** y **3c** con respecto al ligante **1a**, mientras que para el complejo **3d** esta misma señal sufre una desprotección con un  $\Delta\delta$  de 0.28 ppm, debido probablemente a los efectos electrónicos que los sustituyentes fenilo enlazados al estaño estén ejerciendo sobre el sistema. De igual manera, este desplazamiento de la señal, en comparación con el desplazamiento del ligante respectivo (5-H-saldienH<sub>2</sub>, **1a**), corrobora la formación de los enlaces de coordinación  $\text{N}_{\text{imina}}\rightarrow\text{Sn}$ .

Por otro lado, se observa que las señales de los hidrógenos H-8, H-10 y H-11 sufren desplazamientos a frecuencias bajas en los tres complejos (**3b-d**) con un  $\Delta\delta$  de 0.32, 0.47 y 0.24 ppm, respectivamente.

Además, la presencia de señales establecidas para los sustituyentes orgánicos enlazados al estaño, confirma la formación de los complejos. En la Tabla 4.4 se enlistan los datos de estos complejos.

En la Figura 4.6 se muestra como ejemplo de estos complejos, el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **3b**. En este espectro se observan las señales correspondientes a cada uno de los hidrógenos del sistema. Es muy importante resaltar que para este complejo, las señales observadas para los hidrógenos H-2 y H-3 se observan como señales triples anchas; de igual manera, las señales correspondientes a los grupos *n*-Bu enlazados al átomo de estaño, son igualmente anchas y complejas. Este fenómeno de ensanchamiento de las señales puede atribuirse a un posible comportamiento dinámico que pueda estar presente en el complejo; en este sentido, las señales anchas y complejas para los grupos *n*-Bu, por ejemplo, sugieren que pueda haber una señal para cada sustituyente, con ambiente magnético distinto, mientras que el ensanchamiento de las señales triples correspondientes a los hidrógenos H-2 y H-3 confirman la presencia del comportamiento dinámico sugerido.

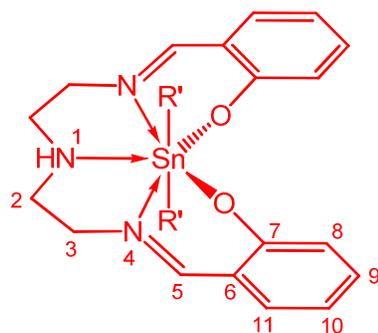
**Tabla 4.4. Datos de RMN de  $^1\text{H}$  de complejos tipo  $[(\text{R}')_2\text{Sn}(5\text{-H-saldien})]$   
( $\delta$  en ppm,  $J$  en Hz, en  $\text{CDCl}_3$ )**

	<b>H-2</b>	<b>H-3</b>	<b>H-5</b>	<b>H-8</b>	<b>H-9</b>	<b>H-10</b>	<b>H-11</b>
<b>3b</b>	2.99 (4H, t, $J = 5.7$ )	3.71 (4H, t, $J = 5.7$ )	8.05 (2H, s)	6.52 (2H, t, $J = 7.2$ )	7.20-7.31 (2H, m)	6.91-7.02 (2H, m)	6.85 (2H, t, $J = 7.5$ )
<b>3c</b>	2.98 (4H, t, $J = 6.0$ )	3.71 (4H, t, $J = 5.7$ )	8.05 (2H, s)	6.52 (2H, t, $J = 7.2$ )	7.20-7.31 (2H, m)	6.91-7.02 (2H, m)	6.85 (2H, t, $J = 7.5$ )
<b>3d</b>	2.99 (4H, t, $J = 5.4$ )	3.71 (4H, t, $J = 5.7$ )	8.35 (2H, s)	6.54 (2H, t, $J = 7.2$ )	7.06-7.39 (8H, m, H-9, H- <i>m</i> y H- <i>p</i> )	6.94 (2H, t, $J = 7.8$ )	6.85 (2H, t, $J = 7.5$ )

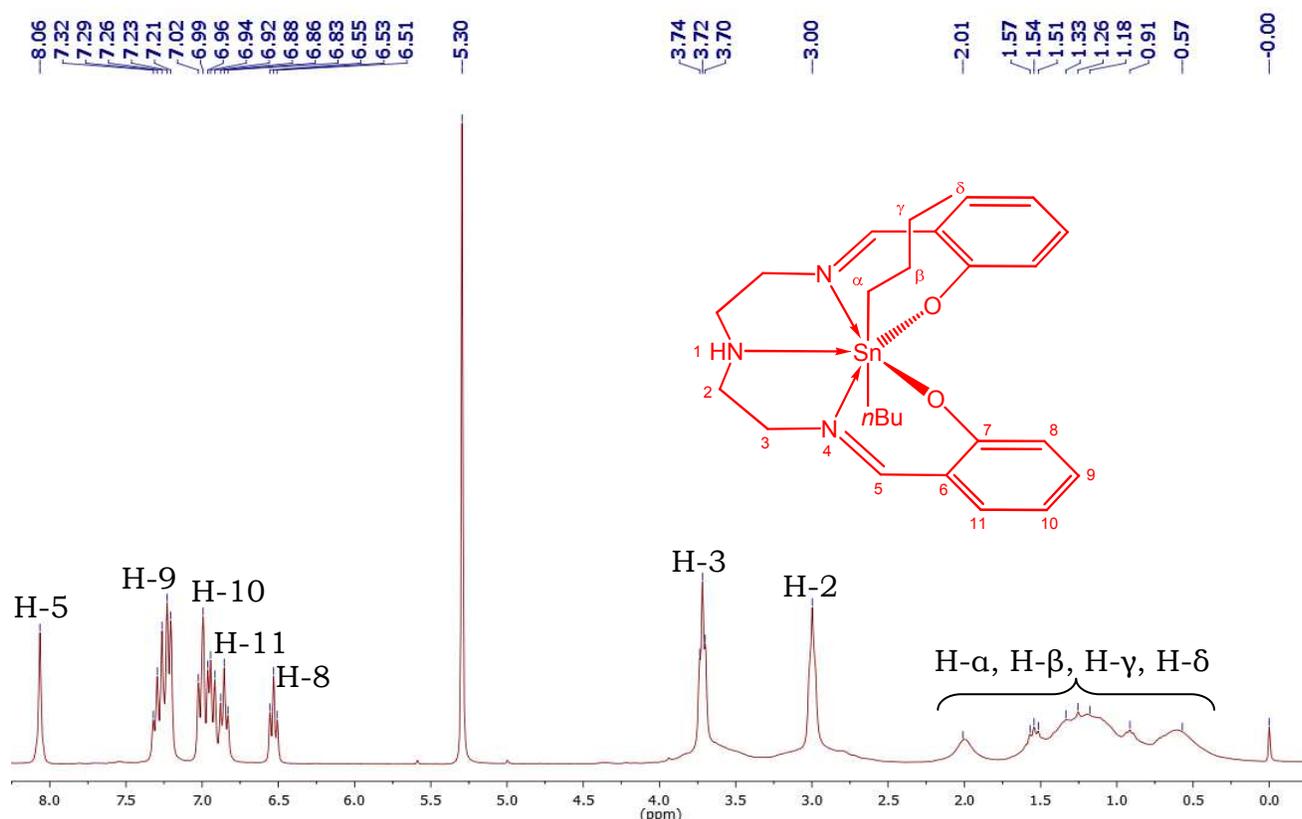
**3b**: 0.60 (6H, s, H- $\delta$ ), 0.89-1.56 (12H, ancha, H- $\alpha$ , H- $\beta$  y H- $\gamma$ )

**3c**: 0.82 (6H, t,  $J = 7.2$ , H- $\theta$ ), 0.90-1.55 (28H, ancha, H- $\alpha$ , H- $\beta$ , H- $\gamma$ , H- $\delta$ , H- $\epsilon$ , H- $\zeta$  y H- $\eta$ )

**3d**: 7.06-7.39 (8H, m, H-9, H-*m* y H-*p*), 7.50-7.66 (4H, m, H-*o*)



- 3a**:  $[(\text{Me})_2\text{Sn}(5\text{-H-saldien})]$   
**3b**:  $[(n\text{-Bu})_2\text{Sn}(5\text{-H-saldien})]$   
**3c**:  $[(n\text{-Oc})_2\text{Sn}(5\text{-H-saldien})]$   
**3d**:  $[(\text{Ph})_2\text{Sn}(5\text{-H-saldien})]$



**Figura 4.6.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del complejo [(n-Bu)<sub>2</sub>Sn(5-H-saldien)], **3b** (en CDCl<sub>3</sub>).

*e) Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de <sup>13</sup>C.*

En los experimentos de RMN de <sup>13</sup>C de los [(R')<sub>2</sub>Sn(5-H-saldien)] (**3b-d**), se observa que hay una variación en los desplazamientos de los carbonos C-5, C-7, C-8 y C-10, con respecto a los desplazamientos de los carbonos del ligante respectivo, **1a**. En el caso del carbono C-5 hay una desprotección de entre 1-5 ppm, lo que confirma la coordinación de los átomos de nitrógeno de los grupos imino hacia el átomo metálico; en el caso de los carbonos C-7 y C-8, el  $\Delta\delta$  se encuentra entre 6-7 ppm; para el caso del C-10 este valor de  $\Delta\delta$  va de 3-7 ppm (Tabla 4.5). Esta desprotección es atribuida a la presencia de los enlaces de coordinación

en la molécula. El resto de los carbonos en los complejos, no presentan variaciones importantes con respecto al ligante 5-H-saldienH<sub>2</sub>.

Con respecto a los desplazamientos de los sustituyentes enlazados al átomo de estaño, se pudo observar que para el caso del complejo [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Sn(5-H-saldien)] (**3a**) la presencia de dos señales, las cuales se encuentran en 5.3 y 16.9 ppm y corresponden a cada uno de los carbonos de los sustituyentes metilo enlazados al Sn, esto indudablemente es como consecuencia de un ambiente magnético distinto para ambos grupos metilo, en el complejo. En este mismo sentido, y a diferencia de lo observado para el complejo **3a**, para el caso del complejo [(*n*-Bu)<sub>2</sub>Sn(5-H-saldien)] (**3b**), se observan señales para cada uno de los carbonos de la parte correspondiente al ligante en el complejo, sin embargo, solo se observa la mitad de las señales correspondientes a los carbonos de los grupos *n*-butilo enlazados al átomo metálico (Figura 4.7); esta observación también sugiere que la molécula presenta una conformación, tal que, los átomos de carbono del ligante 5-H-saldien puedan tener un ambiente magnético distinto. En el caso de los complejos [(*n*-Oc)<sub>2</sub>Sn(5-H-saldien)] (**3c**) y [(Ph)<sub>2</sub>Sn(5-H-saldien)] (**3d**) no se observó que se presentara alguno de los fenómenos mostrados por los complejos **3a** y **3b**.

Este comportamiento en los complejos **3a** y **3b**, además de lo observado en el espectro de RMN de <sup>1</sup>H del complejo **3b**, comentado en el apartado anterior, fortalece la sugerencia de que existe un comportamiento dinámico en la molécula, de tal manera que los complejos posiblemente pueden adoptar alguna conformación que permite diferenciar, ya sea a los sustituyentes enlazados al átomo de estaño, o bien, al ligante 5-H-saldien enlazado al átomo metálico.

**Tabla 4.5. Datos de RMN de  $^{13}\text{C}$  de complejos tipo  $[(\text{R}')_2\text{Sn}(5\text{-H-saldien})]$  ( $\delta$  en ppm).**

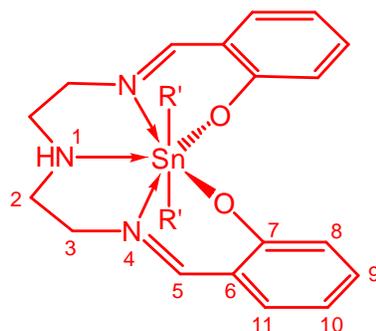
	<b>C-2</b>	<b>C-3</b>	<b>C-5</b>	<b>C-6</b>	<b>C-7</b>	<b>C-8</b>	<b>C-9</b>	<b>C-10</b>	<b>C-11</b>
<b>3a</b>	52.2	58.7	168.7	122.5	167.2	114.7	135.8	124.4	134.1
<b>3b</b>	49.6	59.6	166.1	118.7	161.1	114.0	133.6	118.6	131.3
	(C-2),	(C-3)	(C-5)	(C-6)	(C-9)	(C-8)	(C-7)	(C-10)	(C-11)
	49.7	60.1	167.6	120.2	168.2	116.0	134.2	123.9	132.3
	(C-2'),	(C-3')	(C-5')	(C-6')	(C-9')	(C-8')	(C-7')	(C-10')	(C-11')
<b>3c</b>	49.6	60.2	167.5	120.2	168.3	124.0	134.2	114.0	133.5
<b>3d</b>	41.1	57.6	170.0	120.1	168.8	123.2	134.1	113.7	133.8

**3a:** 5.3 (Sn-CH<sub>3</sub>*a*), 16.9 (Sn-CH<sub>3</sub>*b*)

**3b:** 13.6 (C- $\delta$ ), 26.5 (C- $\gamma$ ), 28.1 (C- $\alpha$  y C- $\beta$ )

**3c:** 14.5 (C- $\theta$ ), 22.6 (C- $\alpha$ , C- $\beta$  y C- $\eta$ ), 26.1 (C- $\delta$ ), 29.2 (C- $\epsilon$ ), 31.8 (C- $\gamma$  y C- $\zeta$ )

**3d:** 127.8 (C-*m*), 128.2 (C-*p*), 135.0 (C-*o*), 135.4 (C-*i*)

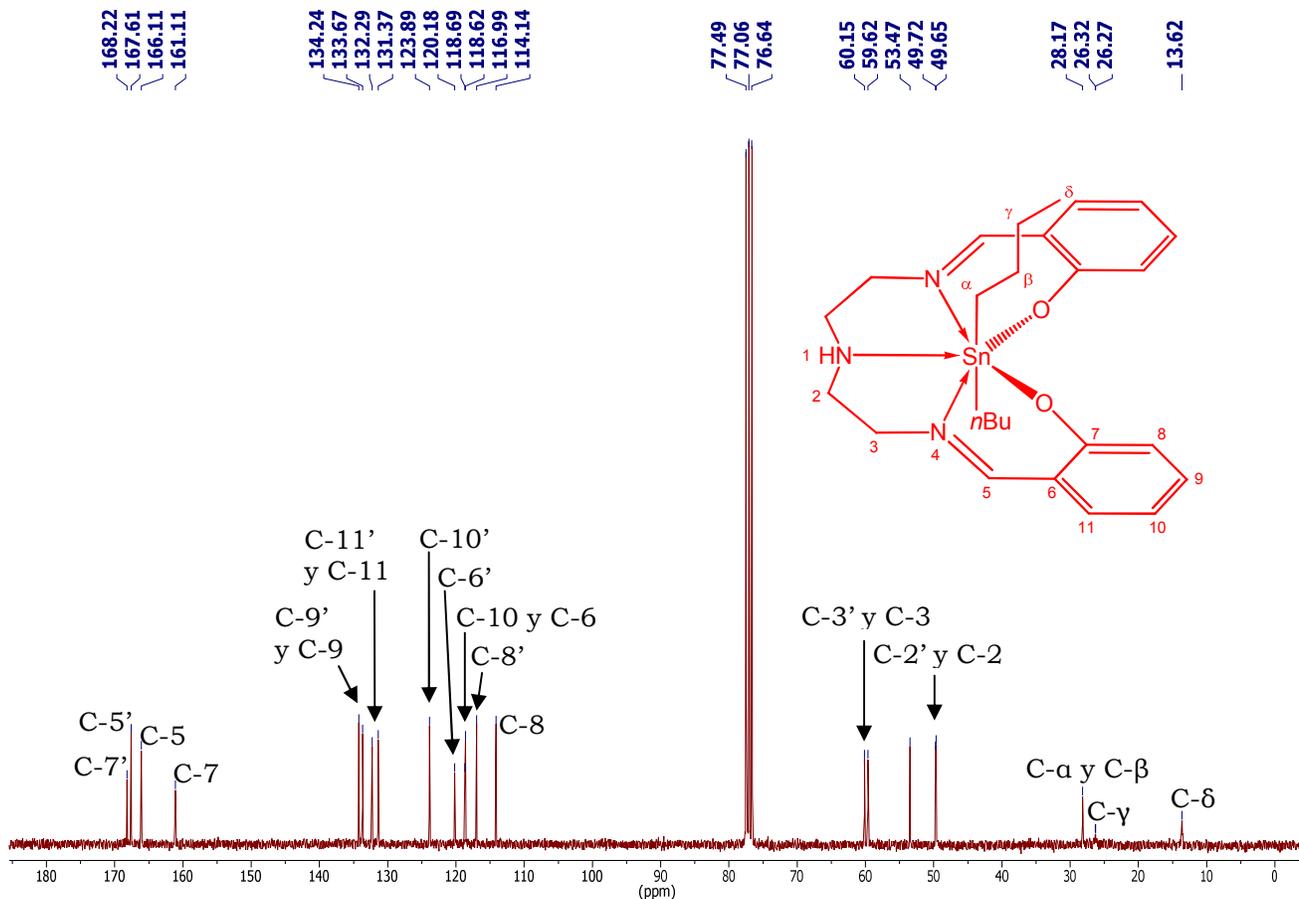


**3a:**  $[(\text{Me})_2\text{Sn}(5\text{-H-saldien})]$

**3b:**  $[(n\text{-Bu})_2\text{Sn}(5\text{-H-saldien})]$

**3c:**  $[(n\text{-Oc})_2\text{Sn}(5\text{-H-saldien})]$

**3d:**  $[(\text{Ph})_2\text{Sn}(5\text{-H-saldien})]$

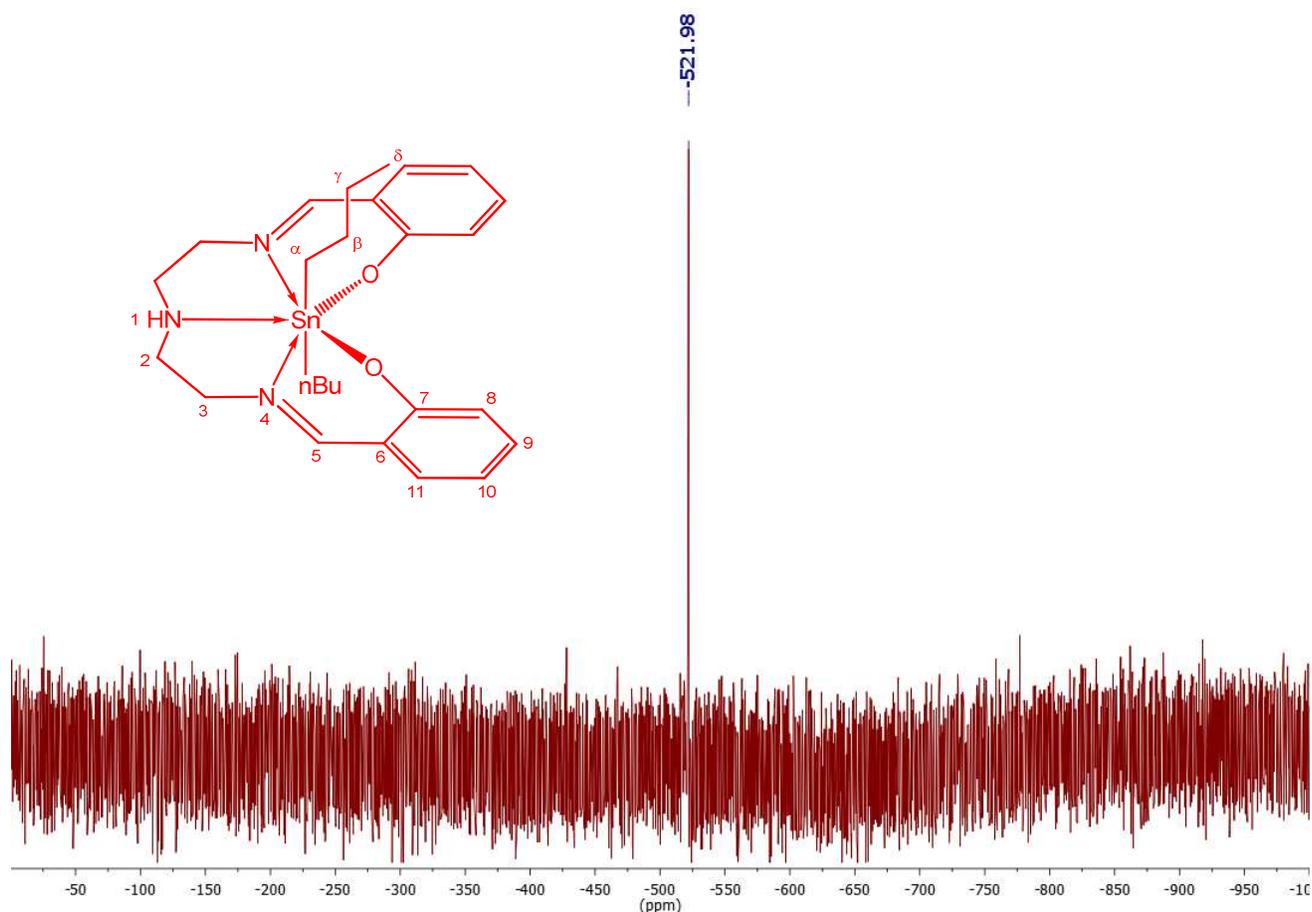


**Figura 4.7.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del complejo  $[(n\text{-Bu})_2\text{Sn}(5\text{-H-saldien})]$ , **3b** (en  $\text{CDCl}_3$ ).

*f) Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de  $^{119}\text{Sn}$ .*

Los complejos tipo  $[(\text{R}')_2\text{Sn}(5\text{-H-saldien})]$  (**3b-d**) fueron caracterizados por experimentos de RMN de  $^{119}\text{Sn}$ , observándose en todos ellos una sola señal: para el complejo **3b** en -522 ppm, para el compuesto **3c** en -504 ppm y para el complejo **3d** en -618 ppm. En la literatura se ha descrito que los complejos de diorganoestaño(IV) con número de coordinación 7, presentan desplazamientos en RMN de  $^{119}\text{Sn}$  por debajo de -450 ppm, lo

que indica que los complejos **3b-d** son heptacoordinados en disolución.<sup>77</sup> Por otro lado, los desplazamientos observados para los complejos  $[(R')_2Sn(5-H-saldien)]$  (**3b-d**) concuerdan con los observados en compuestos heptacoordinados que contienen ligantes con átomos donadores  $N_3O_2$ ,<sup>54,55</sup> lo que nos indica que muy probablemente se encuentren presentes enlaces de coordinación  $N \rightarrow Sn$ . En la Figura 4.8 se muestra el espectro del complejo **3b**.



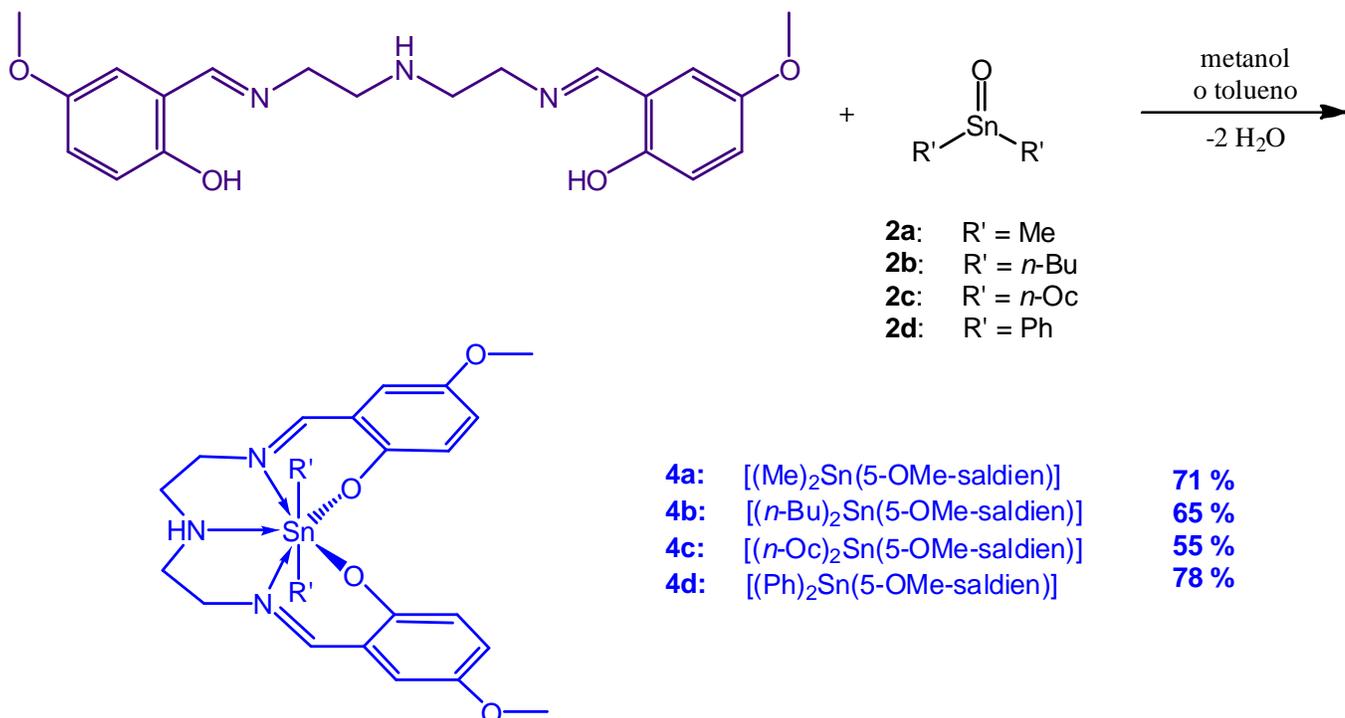
**Figura 4.8.** Espectro de RMN de  $^{119}Sn$  del complejo  $[(n-Bu)_2Sn(5-H-saldien)]$ , **3b** (en  $CDCl_3$ ).

<sup>77</sup> Holeček, J., Nádvořník, M., Handlíř, K., Lyčka, A., *J. Organomet.Chem.*, **1986**, 315, 299-308.

### 4.3.2. Síntesis y Caracterización espectroscópica de los complejos tipo $[(R')_2Sn(5-OMe-saldien)]$ (**4a-d**).

#### a) Síntesis de complejos $[(R')_2Sn(5-OMe-saldien)]$ (**4a-d**).

La obtención de los complejos  $[(R')_2Sn(5-OMe-saldien)]$  (**4a-d**) se llevó a cabo siguiendo la misma ruta de síntesis descrita para los compuestos (**3a-d**) utilizando el ligante 5-OMe-saldienH<sub>2</sub> (**1b**) y el óxido de diorganoestaño(IV) correspondientes, usando como disolvente metanol o tolueno. Estos complejos **4a-d** se obtuvieron como sólidos de color amarillo con rendimientos de moderados a buenos. La ruta de síntesis se muestra en el Esquema 4.4.



**Esquema 4.4.** Ruta de síntesis para la obtención de los complejos tipo  $[(R')_2Sn(5-OMe-saldien)]$ .

*b) Espectroscopía de infrarrojo (IR).*

En la caracterización de espectroscopía de IR de los complejos  $[(R')_2Sn(5-OMe-saldien)]$  (**4a-4d**) fue posible apreciar para los cuatro compuestos la  $\nu(C=N)$  en el intervalo de 1629-1636  $cm^{-1}$ . Al comparar los valores correspondientes para estos complejos **4a-d** con respecto al ligante 5-OMe-saldienH<sub>2</sub> (**1b**), se observa que la banda de vibración del enlace C=N no presenta un desplazamiento significativo (ver Tabla 4.6); por otro lado, los complejos en cuestión presentan prácticamente el mismo comportamiento que los complejos análogos  $[(R')_2Sn(5-H-saldien)]$  (**3a-d**), comprobando con ello que el grupo -OMe que se encuentra en posición *para* al átomo de oxígeno, no ofrece un efecto electrónico importante en el sistema, por lo que el enlace de coordinación  $N_{imina} \rightarrow Sn$ , al igual que en los complejos **3a-d**, no se encuentra muy fortalecido electrónicamente, es decir, no es muy fuerte.

En los espectros de IR de estos complejos **4a-d**, también se observa una banda de intensidad media en la región de 3245-3274  $cm^{-1}$ , asignada como la  $\nu(N-H)$ . Como ya se ha mencionado en la sección anterior, para los complejos **3a-d**, la presencia de esta banda indica que el enlace de coordinación  $N_{amina} \rightarrow Sn$  está presente en los complejos.

De igual manera, se lograron observar las bandas de vibración correspondientes a los enlaces Sn-O, Sn-N y Sn-C. La  $\nu(Sn-O)$  se observa en el intervalo de 552-562  $cm^{-1}$ ; mientras que la  $\nu(Sn-N)$  aparece en el intervalo de 416 a 451  $cm^{-1}$ ; finalmente, la banda  $\nu(Sn-C)$  se observó alrededor de 665  $cm^{-1}$ .

**Tabla 4.6. Datos de espectroscopia de infrarrojo para los ligantes 1a-1b y los complejos 4a-4d (en cm<sup>-1</sup>, en KBr).**

	$\nu$ N-H	$\nu$ C=N	$\Delta\nu$ C=N	$\nu$ Sn-C	$\nu$ Sn-O	$\nu$ Sn-N
<b>1b</b>	3005	1632	-----	-----	-----	-----
<b>4a</b>	3255	1634	+2	*	561	436
<b>4b</b>	3274	1636	+4	667	*	*
<b>4c</b>	3255	1635	+3	665	562	416
<b>4d</b>	3245	1629	-3	*	552	451

\*Bandas no asignadas

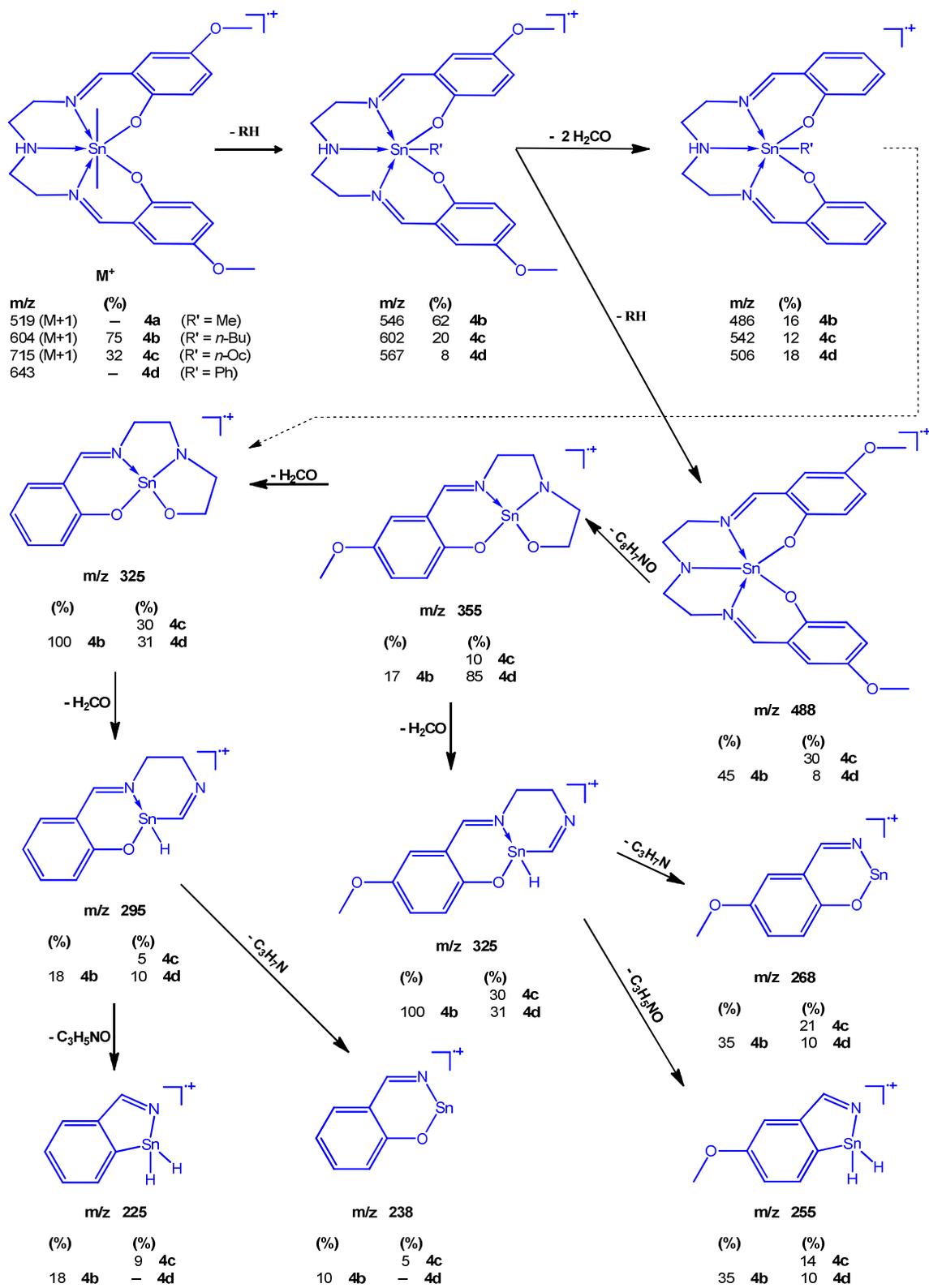
*c) Espectrometría de masas (EM).*

Al llevar a cabo la caracterización por medio de E.M. de los complejos tipo [(R')<sub>2</sub>Sn(5-OMe-saldien)] (**4a-d**) se observó el ion-radical [M+1]<sup>+</sup> para los complejos **4a-c**; sin embargo, para el complejo **4d**, sólo se observa el ion [M-Ph]<sup>+</sup> (*m/z* 567).

En comparación con los complejos análogos **3a-d**, los complejos [(R')<sub>2</sub>Sn(5-OMe-saldien)] (**4b-d**) presentan, prácticamente, el mismo patrón de fragmentación. En los espectros de masas de estos complejos **4b-d** es de notarse la presencia del ion [M-R']<sup>+</sup> debido a la pérdida de un sustituyente R' y posteriormente, por la pérdida del segundo grupo R' se genera el ion [M-2R]<sup>+</sup> con un valor de *m/z* de 488. Posterior a estas rupturas y a partir de este último ion fragmento, estos complejos presentan rupturas idénticas: en primer lugar se observa la formación del ion fragmento con *m/z* 355, debido a la pérdida de la especie neutra C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO correspondiente a uno de los anillos aromáticos incluyendo los grupos metoxi e imino unidos a éste; después, la pérdida de una molécula de H<sub>2</sub>CO conduce a la formación del ion fragmento de *m/z* 325.

Finalmente, este último ion fragmento de  $m/z$  325 presenta dos rupturas distintas: la primera de ellas, por la pérdida de la especie  $C_3H_7N$  se genera el ion fragmento de  $m/z$  268; mientras que la pérdida de la especie  $C_3H_5NO$  conlleva a la formación del ion fragmento de  $m/z$  255 (ver Esquema 4.5).

En los espectros de masas de los complejos **4b-d**, se pudo establecer que existe una segunda ruta de fragmentación; después de la pérdida del primer sustituyente en el estaño para la formación del ion fragmento  $[M-R]^+$ , se aprecia la pérdida de los dos grupos metoxi de los anillos aromáticos, originando los iones fragmento  $m/z$  486, 542 y 506, respectivamente; posterior a ello se observa la pérdida del segundo sustituyente del átomo de estaño y además la pérdida del fragmento  $C_7H_5N$  para generar al ion-fragmento de  $m/z$  325 para los tres complejos; Posteriormente ésta especie presenta la pérdida de una molécula de  $H_2CO$  generando al ion fragmento de  $m/z$  295; este ion a su vez presenta dos fragmentaciones: la primera debida a la pérdida de la especie  $C_3H_7N$  para generar el ion fragmento de  $m/z$  238, y la otra debida a la pérdida de la especie  $C_3H_5NO$ , generando al ion fragmento de  $m/z$  255. Vale la pena resaltar que los cuatro últimos fragmentos del patrón propuesto para los complejos **4b-d** se observan también en el patrón de fragmentación propuesto para los complejos tipo **3a-3d**. Finalmente hay que señalar que para el complejo  $[(Me)_2Sn(5-OMe-saldien)]$  (**4a**) sólo se observa el ion molecular, por lo que la ruta de fragmentación es distinta a sus análogos **4b-d**.



**Esquema 4.5.** Patrón de fragmentación propuesto para los complejos tipo [(R')<sub>2</sub>Sn(5-MeO-saldien)]

*d) Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$ .*

En RMN de  $^1\text{H}$  de los complejos  $[(\text{R}')_2\text{Sn}(5\text{-OMe-saldien})]$  (**4b-d**), se observa que las señales correspondientes a los hidrógenos H-2 y H-3 no presentan un desplazamiento en comparación con las señales del ligante respectivo (**1b**), a diferencia de lo observado en los complejos análogos  $[(\text{R}')_2\text{Sn}(5\text{-H-saldien})]$  (**3b-3d**), encontrándose una señal simple ancha para los hidrógenos H-2 alrededor de 2.99 ppm para los complejos **4b** y **4c**, y como señal triple para el complejo **4d**; para los hidrógenos H-3 la señal observada se encuentra alrededor de 3.73 ppm, apareciendo como una señal triple para el complejo **4b** y como señal simple ancha para los complejos **4c** y **4d**. Debemos señalar que no fue posible caracterizar al complejo **4a** debido a su baja solubilidad.

En el caso de la señal correspondiente al hidrógeno H-5, ésta sufre una ligera protección con respecto al desplazamiento que este hidrógeno presenta en el ligante 5-OMe-saldienH<sub>2</sub> (**1b**), con un  $\Delta\delta$  de 0.20 ppm para los complejos **4b** y **4c**, protección que se atribuye al efecto electrodonador que ejerce el sustituyente -OMe sobre el átomo de estaño a través del anillo aromático. Por otro lado, el hidrógeno H-5 del complejo **4d**, se ve desprotegido con respecto al mismo hidrógeno del ligante **1b** con un  $\Delta\delta$  de 1.0 ppm; el mismo fenómeno se observa en el complejo análogo  $[(\text{Ph})_2\text{Sn}(5\text{-H-saldien})]$  (**3d**) lo que confirma que los sustituyentes fenilo en el átomo de estaño ejercen un efecto electrónico haciendo que se vea afectado el hidrógeno en cuestión y con ello, se puede corroborar la presencia del enlace de coordinación  $\text{N}_{\text{imina}} \rightarrow \text{Sn}$ . El sustituyente en el anillo aromático, -OMe, en los tres casos aparecen alrededor de 3.77 ppm, por lo que tampoco muestran un desplazamiento en comparación con el ligante respectivo.

En lo que respecta a la señal correspondiente al hidrógeno aromático H-8, así como las señales correspondientes para los hidrógenos H-9 y H-11, ninguna de ellas presenta prácticamente cambio alguno con respecto al ligante **1b**. En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del ligante **1b**, la señal para H-8 y H-9 aparece como una señal múltiple que integra para ambos hidrógenos en el intervalo de 6.72-6.88 ppm; en el caso de los complejos **4b-d**, la señal para el hidrógeno H-8 aparece como una señal doble en 6.72 ppm, mientras que para el hidrógeno H-9 la señal aparece como múltiple, entre 6.85-7.19 ppm. En el caso de la señal correspondiente al hidrógeno H-11, se muestra como una señal simple en 6.52-6.55 ppm. Finalmente, en los espectros de los complejos, **4b-4d**, se aprecian las señales correspondientes para los sustituyentes en el átomo de Sn, comprobando así la formación de los complejos. En la Tabla 4.7 se encuentran los datos de RMN de  $^1\text{H}$  estos complejos.

En la Figura 4.9 se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **4b**. Al igual que su análogo, **3b**, en el espectro del complejo se observan señales anchas y complejas para los grupo *n*-Bu; así como para los hidrógenos H-2 y H-3. El comportamiento de las señales en este complejo refuerza la propuesta planteada en la sección anterior, indicando que el ensanchamiento y complejidad de la señal se debe a la presencia de un proceso dinámico en el cual, muy probablemente los sustituyentes enlazados al estaño pueden encontrarse en una conformación en la que sus ambiente magnéticos sean distintos, no obstante, si el proceso dinámico está presente, estamos observando sólo el promedio de estas conformaciones y, por tanto, no se logra distinguir señales para cada uno de estos sustituyentes enlazados al átomo de estaño.

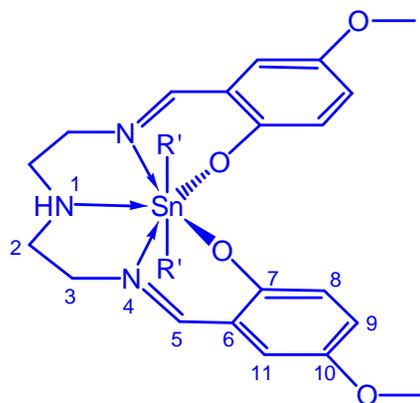
**Tabla 4.7. Datos de RMN de  $^1\text{H}$  de complejos tipo  $[(\text{R}')_2\text{Sn}(5\text{-OMe-saldien})]$   
( $\delta$  en ppm,  $J$  en Hz, en  $\text{CDCl}_3$ )**

	<b>H-2</b>	<b>H-3</b>	<b>H-5</b>	<b>H-8</b>	<b>H-9</b>	<b>H-11</b>
<b>4b</b>	3.00 (4H, s)	3.72 (4H, t, $J = 6.0$ )	8.02 (2H, s)	6.74 (2H, d, $J = 2.4$ )	6.85-6.92 (2H, m)	6.53 (2H, s)
<b>4c</b>	2.99 (4H, s)	3.73 (4H, s)	8.01 (2H, s)	6.72 (2H, d, $J = 2.7$ )	6.85-6.93 (2H, m)	6.52 (2H, t, $J = 2.1$ )
<b>4d</b>	2.98 (4H, t, $J = 5.7$ )	3.76 (4H, s)	8.31 (2H, s)	6.74 (2H, d, $J = 2.4$ )	6.87-7.19 (3H, m, H-9, H- <i>m</i> y H- <i>p</i> )	6.55 (2H, s)

**4b:** 0.61 (6H, s,  $J = 7.14$ , H- $\delta$ ), 0.90-1.66 (12H, m, H- $\alpha$ , H- $\beta$  y H- $\gamma$ ), 3.77 (6H, s, H-OCH<sub>3</sub>)

**4c:** 0.82 (6H, t,  $J = 7.2$ , H- $\theta$ ), 1.07-1.65 (28H, m, H- $\alpha$ , H- $\beta$ , H- $\gamma$ , H- $\delta$ , H- $\epsilon$ , H- $\zeta$  y H- $\eta$ ), 3.77 (6H, s, H-OCH<sub>3</sub>)

**4d:** 3.76 (6H, s, H-OCH<sub>3</sub>), 6.87-7.19 (3H, m, H-9, H-*m* y H-*p*), 7.36-7.67 (2H, m, H-*o*)

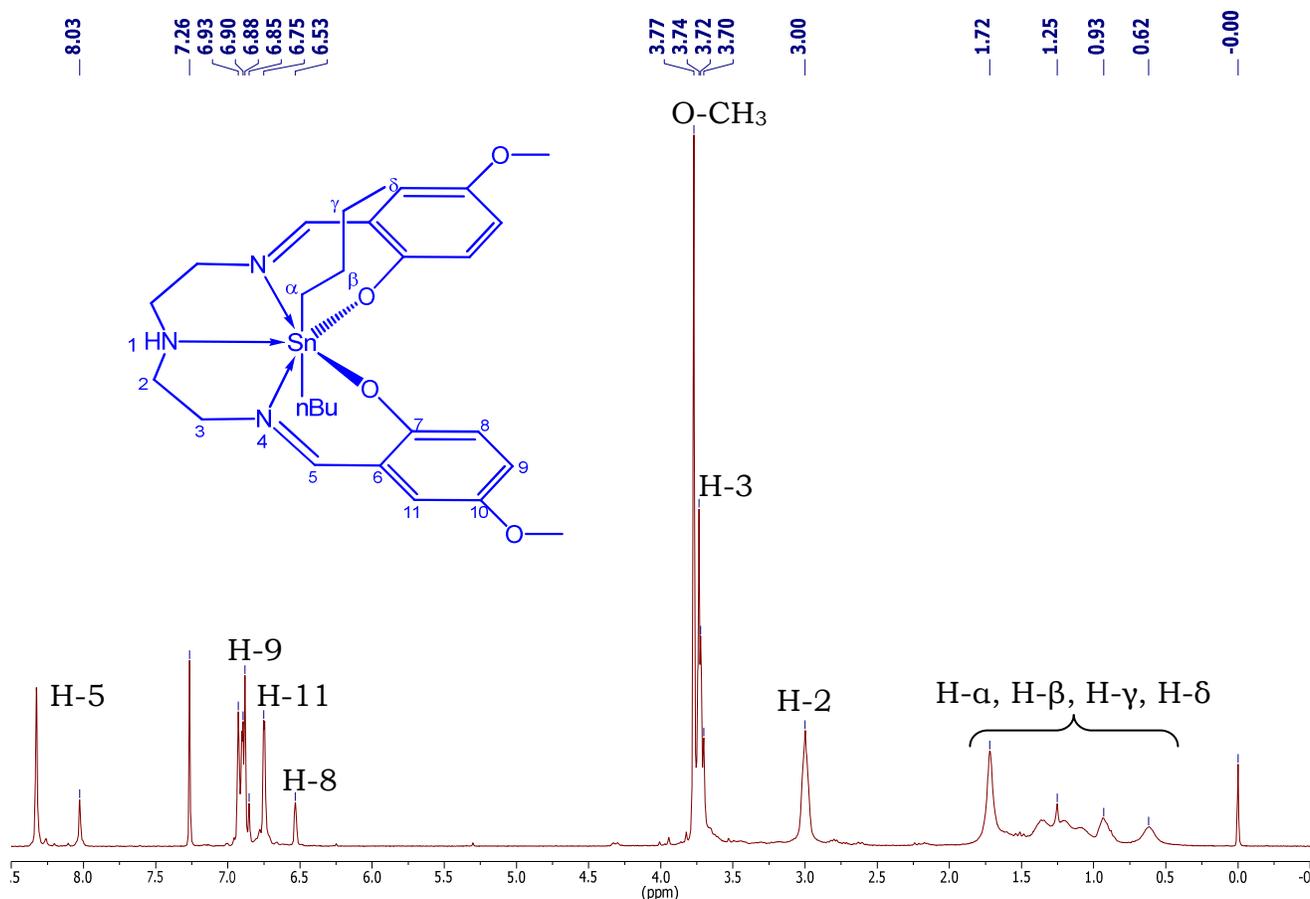


**4a:**  $[(\text{Me})_2\text{Sn}(5\text{-MeO-saldien})]$

**4b:**  $[(n\text{-Bu})_2\text{Sn}(5\text{-MeO-saldien})]$

**4c:**  $[(n\text{-Oc})_2\text{Sn}(5\text{-MeO-saldien})]$

**4d:**  $[(\text{Ph})_2\text{Sn}(5\text{-MeO-saldien})]$



**Figura 4.9.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo  $[(n\text{-Bu})_2\text{Sn}(5\text{-OMe-saldien})]$ , **4b** (en  $\text{CDCl}_3$ ).

*e) Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de  $^{13}\text{C}$ .*

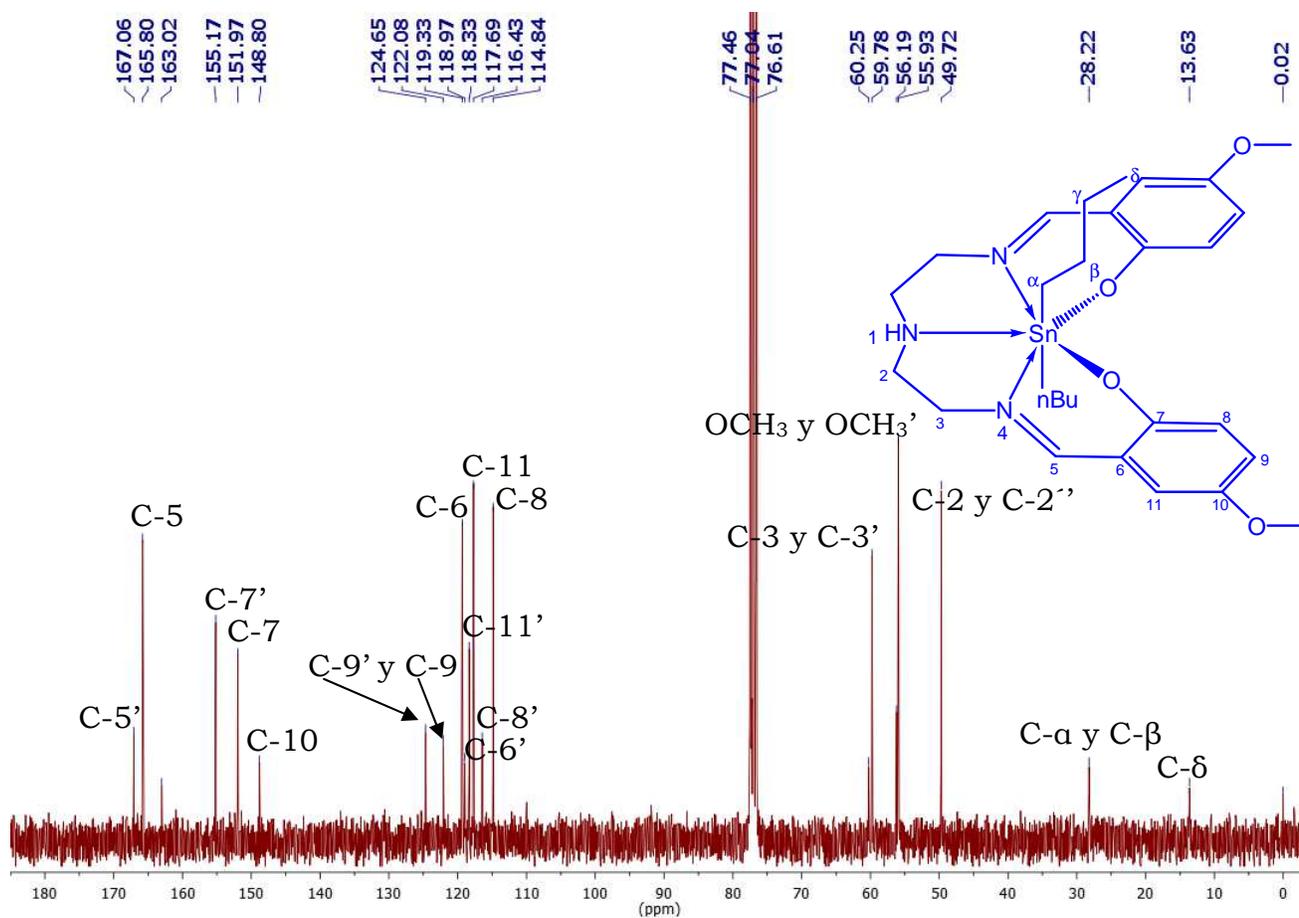
Por medio de los experimentos de RMN de  $^{13}\text{C}$ , se observa que no existen desplazamientos significativos en las señales para los complejos  $[(\text{R}')_2\text{Sn}(5\text{-OMe-saldien})]$  (**4a-d**) con respecto al ligante **1b**. En el caso de la señal para los grupos metileno, el carbono C-2, aparece de 49.7-50.3 ppm, excepto para el complejo **4b** en el cual la señal aparece en 55.9 ppm, presentando un  $\Delta\delta$  de 5.8 ppm; mientras que para el carbono C-3 todas las señales permanecen sin cambio, encontrándose alrededor de 59.8 ppm. Para la señal del carbono C-5, esta aparece en un intervalo de

165.7-169 ppm, observando un pequeño desplazamiento en comparación con el ligante respectivo, con un  $\Delta\delta = 1-3$  ppm. Las otras señales que presentan pequeños desplazamientos son las correspondientes a los carbonos C-8 y C-11, ubicándose en el intervalo de 119.3-124.7 ppm y en 117.6-121.1 ppm, respectivamente; estas pequeñas variaciones tienen un  $\Delta\delta=1-6$  ppm para el carbono C-8, mientras que para el carbono C-9 el  $\Delta\delta=1-4$  ppm. El resto de los carbonos de los complejos **4a-d**, no presentan desplazamientos significativos. Por otro lado, en los espectros de RMN aparecen las señales correspondientes a los carbonos de los sustituyentes enlazados respectivos al átomo de estaño, siendo esto prueba de que los complejos están presentes. En la Tabla 4.8 se encuentran todos los desplazamientos de los complejos tipo  $[(R')_2Sn(5-OMe-saldien)]$ .

En caso del complejo  $[(Me)_2Sn(5-OMe-saldien)]$  (**4a**), se lograron observar señales para cada uno de los carbonos de los sustituyentes metilo enlazados al Sn; este mismo fenómeno fue observado en el complejo análogo  $[(Me)_2Sn(5-H-saldien)]$  (**3a**). La presencia de dos señales para este complejo reafirma la hipótesis planteada en lo referente a que existe un comportamiento dinámico en estos sistemas de tal manera que los ambientes magnéticos en los sustituyentes son distintos.

En ese mismo sentido, para el complejo  $[(n-Bu)_2Sn(5-OMe-saldien)]$  (**4b**), se presentan señales para cada uno de los carbonos de la molécula, a excepción de los carbonos de los grupos *n*-butilo enlazados al átomo metálico, es decir, en el espectro de RMN de  $^{13}C$  hay una señal para cada uno de los carbonos correspondientes al ligante 5-OMe-saldien (ver Figura 4.10), lo que confirma una vez más que la no equivalencia presente en estos sistemas es un indicativo de la presencia de un comportamiento

dinámico; esta afirmación queda respaldada por lo observado en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de este complejo **4b**.



**Figura 4.10.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del complejo  $[(n\text{-Bu})_2\text{Sn}(5\text{-OMe-saldien})]$ , **4b**.

**Tabla 4.8. Datos de RMN de  $^{13}\text{C}$  de complejos tipo  $[(\text{R}')_2\text{Sn}(5\text{-MeO-saldien})]$  ( $\delta$  en ppm)**

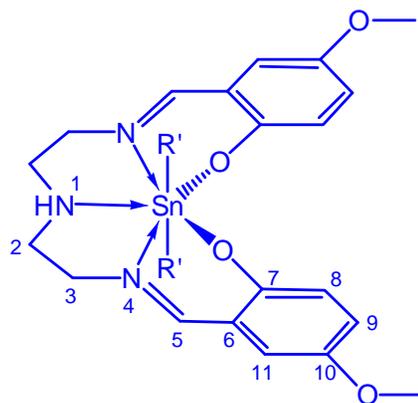
	<b>C-2</b>	<b>C-3</b>	<b>C-5</b>	<b>C-6</b>	<b>C-7</b>	<b>C-8</b>	<b>C-9</b>	<b>C-10</b>	<b>C-11</b>
<b>4a</b>	50.3	59.7	167.8	124.1 (C-6 y C-9)	163.3	113.0	124.1 (C-6 y C-9)	148.4	121.2
<b>4b</b>	55.9 (C-2)	59.8 (C-3)	165.7 (C-5)	118.9 (C-6)	151.9 (C-7)	114.8 (C-8)	122.0 (C-10)	148.7	117.6 (C-11),
	56.1 (C-2')	60.2 (C-3')	167.0 (C-5')	119.3 (C-6')	155.1 (C-7')	116.3 (C-8')	124.7 (C-10')		118.3 (C-11'),
<b>4c</b>	49.7	59.8	165.9	117.6	155.2	114.8	119.3	152.0	118.3
<b>4d</b>	49.7	59.7	169.0	117.7	155.2	114.8	119.3	152.0	118.4

**4a:** 2.4 (Sn-CH<sub>3</sub> *a*), 16.6 (Sn-CH<sub>3</sub> *b*), 54.8 (C-OCH<sub>3</sub>)

**4b:** 13.6 (C- $\delta$ ), 26.3 (C- $\gamma$ ), 28.2 (C- $\alpha$ , C- $\beta$ )

**4c:** 14.1 (C- $\theta$ ), 22.6 (C- $\beta$  y C- $\eta$ ), 26.1 (C- $\delta$ ), 29.2 (C- $\epsilon$ ), 29.3 (C- $\alpha$ ), 31.8 (C- $\gamma$  y C- $\zeta$ ), 55.9 (C-OCH<sub>3</sub>)

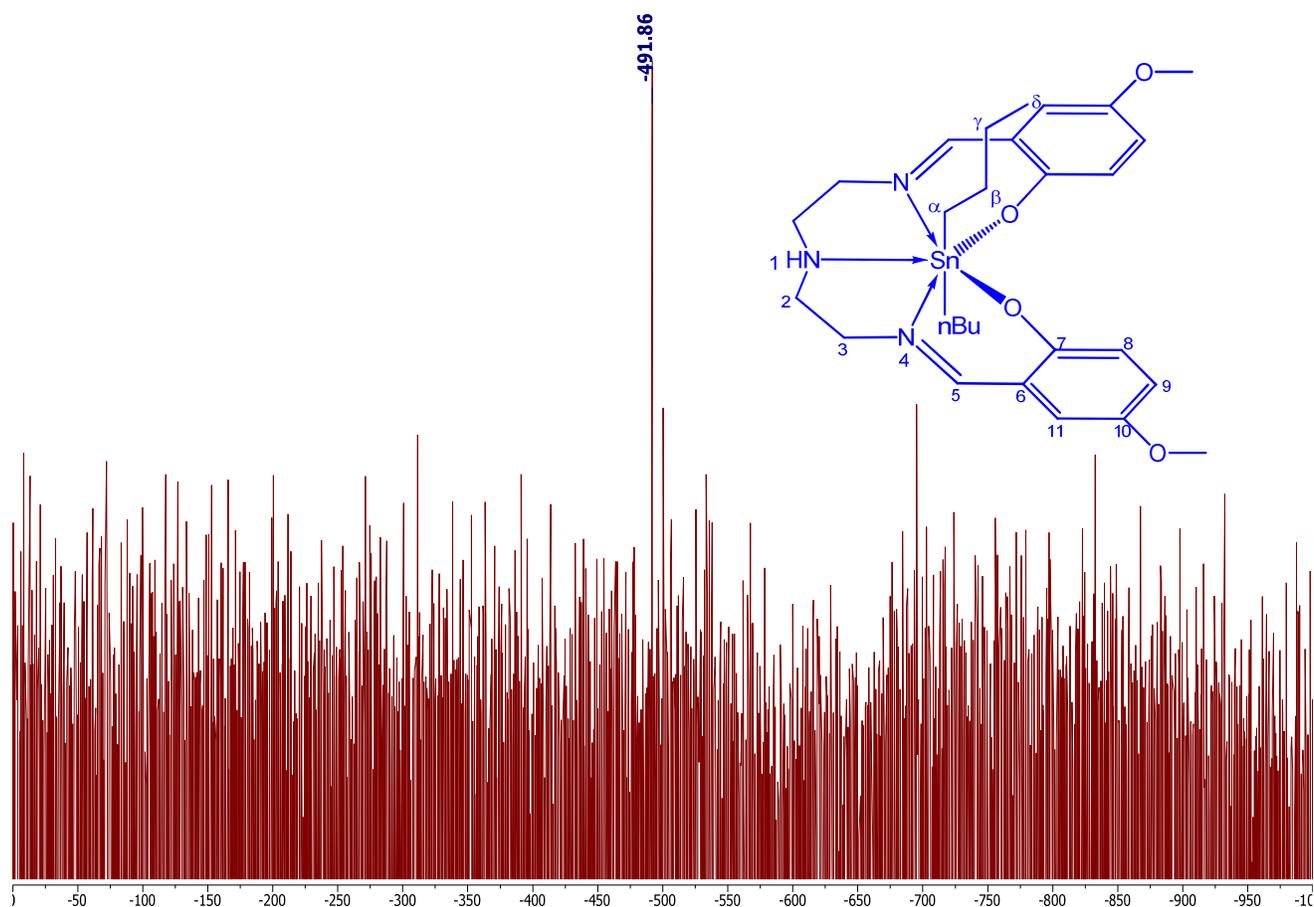
**4d:** 55.94 (C-OCH<sub>3</sub>), 122.7 (C-*m*), 125.2 (C-*p*), 128.3 (C-*o*), 148.8 (C-*i*)



- 4a:**  $[(\text{Me})_2\text{Sn}(5\text{-MeO-saldien})]$   
**4b:**  $[(n\text{-Bu})_2\text{Sn}(5\text{-MeO-saldien})]$   
**4c:**  $[(n\text{-Oc})_2\text{Sn}(5\text{-MeO-saldien})]$   
**4d:**  $[(\text{Ph})_2\text{Sn}(5\text{-MeO-saldien})]$

f) Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de  $^{119}\text{Sn}$ .

Para el caso de los complejos tipo  $[(\text{R}')_2\text{Sn}(5\text{-OMe-saldien})]$  (**4b-4d**), también fueron caracterizados por RMN de  $^{119}\text{Sn}$ . En estos tres complejos se observa una sola señal: para el complejo **4b** aparece en  $-492$  ppm, para el compuesto **4c** en  $-497$  ppm y para el complejo **4d** en  $-504$  ppm. Estos desplazamientos indican la presencia de especies heptacoordinadas en disolución, que muy probablemente sean debidas a la presencia de enlaces de coordinación  $\text{N}\rightarrow\text{Sn}$ . En la Figura 4.11 se muestra el espectro del complejo **4b**.

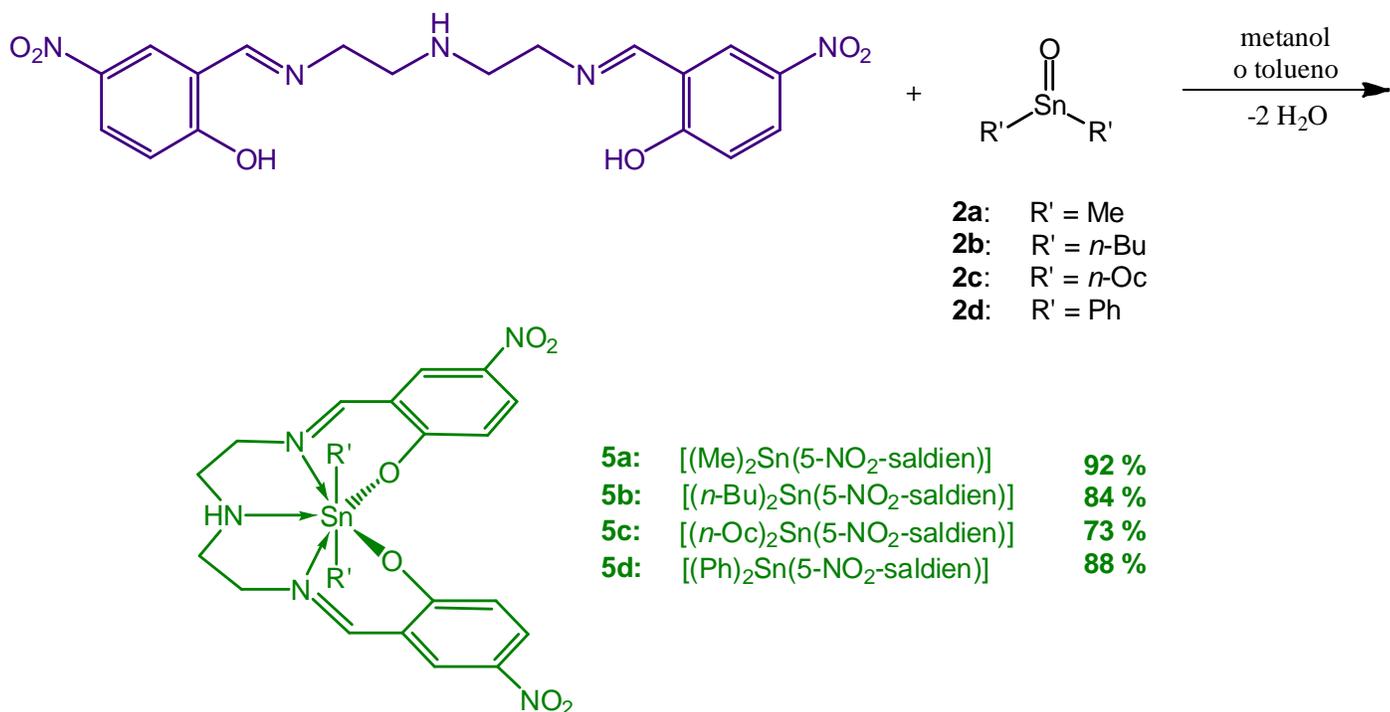


**Figura 4.11.** Espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  del complejo  $[(n\text{-Bu})_2\text{Sn}(5\text{-OMe-saldien)]$ , **4b**.

### 4.3.3. Síntesis y caracterización espectroscópica de los complejos tipo $[(R')_2Sn(5-NO_2\text{-saldien})]$ (**5a-d**).

a) Síntesis de complejos  $[(R')_2Sn(5-NO_2\text{-saldien})]$  (**5a-d**).

Para la obtención de los complejos  $[(R')_2Sn(5-NO_2\text{-saldien})]$  (**5a-d**) se siguió la misma ruta de síntesis empleada para los complejos **3a-d** y **4a-d**, utilizando en este caso el ligante 5-NO<sub>2</sub>-saldienH<sub>2</sub> (**1c**) y el óxido de diorganoestaño(IV) correspondientes, usando como disolvente metanol o tolueno. Los complejos obtenidos se obtuvieron como sólidos amarillos en muy buenos rendimientos. La ruta de síntesis de éstos complejos se muestra en el Esquema 4.6.



**Esquema 4.6.** Ruta de síntesis para la obtención de los complejos tipo  $[(R')_2Sn(5-NO_2\text{-saldien})]$ .

*b) Espectroscopía de infrarrojo (IR).*

En los experimentos de IR de los complejos  $[(R')_2Sn(5-NO_2-saldien)]$  (**5a-d**) se observó que la banda de vibración  $\nu(C=N)$  sufrió un desplazamiento de entre 13 a 28  $cm^{-1}$ , esto con respecto al ligante 5- $NO_2$ -saldienH<sub>2</sub> (**1c**). Este cambio de la  $\nu(C=N)$  es un indicativo de que los enlaces de coordinación  $N_{imina} \rightarrow Sn$  en los complejos **5a-d** son más fuertes que los de sus análogos **3a-d** y **4a-d**, esto como una consecuencia del efecto electrónico que tiene el sustituyente  $-NO_2$  en el sistema, retirando densidad electrónica del átomo de estaño a través del sistema aromático, provocando que la acidez del centro metálico se vea aumentada, y por lo tanto, se fortalezcan los enlaces de coordinación  $N_{imina} \rightarrow Sn$ , es decir, que sean enlaces más fuertes. Cabe señalar que en el complejo **5d**, es donde se observa el mayor cambio, con un  $\Delta\nu=28 cm^{-1}$ , esto debido también al efecto electrónico que ejercen los sustituyentes fenilo sobre el átomo de estaño.

En el caso de la banda de vibración debida al enlace N-H, aparece en estos sistemas, en un intervalo de 3245-3257  $cm^{-1}$ , lo que indica que el enlace de coordinación  $N_{amina} \rightarrow Sn$  también se encuentra presente en estos complejos. Por otro lado, la  $\nu(N-H)$  de estos complejos **5a-d** son las de menor frecuencia en comparación con sus análogos **3a-d** y **4a-d**, por lo que el enlace  $N_{amina} \rightarrow Sn$  también es más fuerte en estos complejos  $[(R')_2Sn(5-NO_2-saldien)]$ .

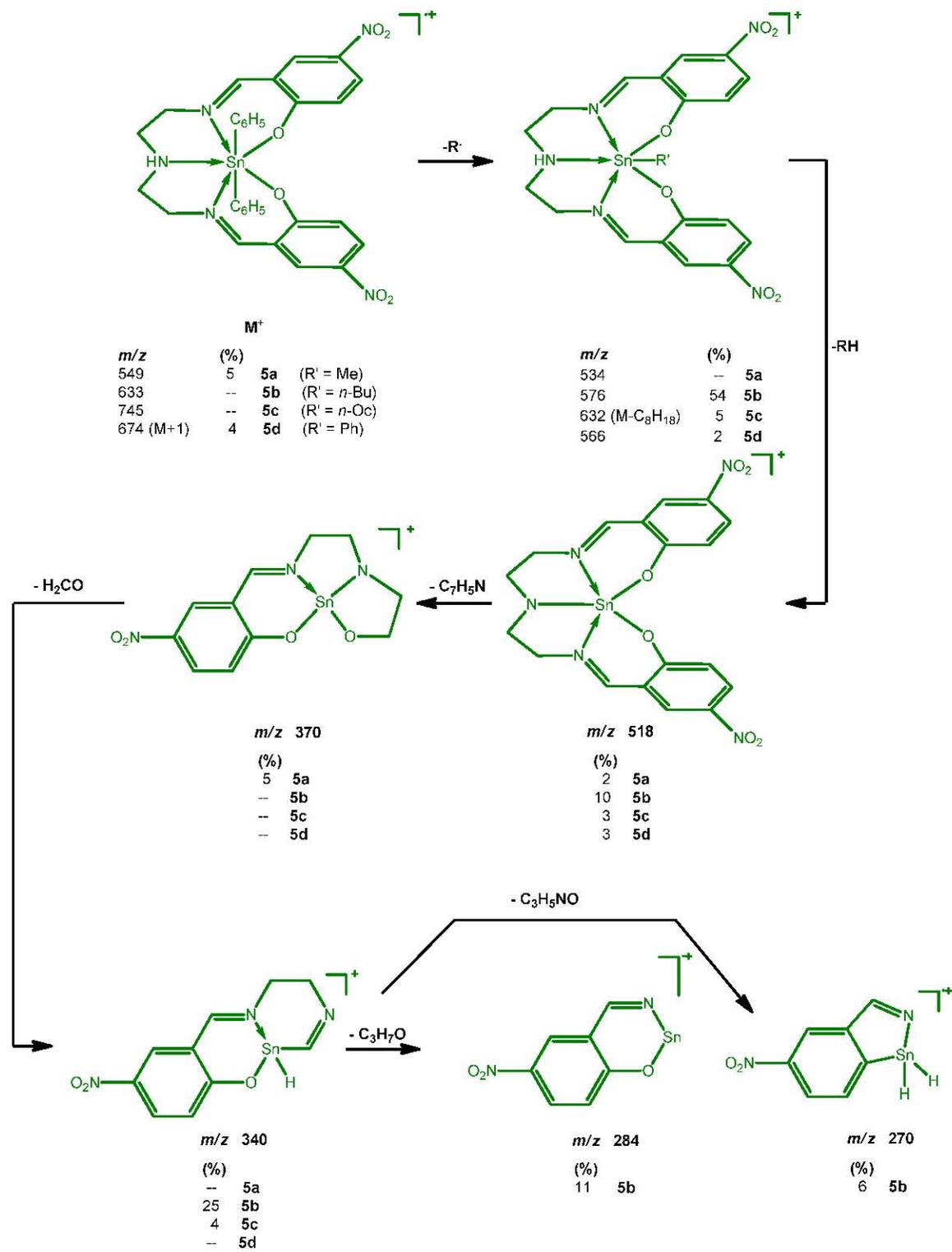
Las banda de vibración correspondientes al enlace Sn-O se encuentra en el intervalo de 565-569  $cm^{-1}$ ; la banda asignada a la vibración de los enlaces Sn-N aparece en el intervalo de 457 a 460  $cm^{-1}$ ; la banda que corresponde a la vibración del enlace Sn-C se observa en el

intervalo de 639-642  $\text{cm}^{-1}$ . En la Tabla 4.9 se encuentran los datos de IR de los complejos **5a-5d**.

<b>Tabla 4.9. Datos de espectroscopia de IR para el ligante 1c y los complejos 5a-5d (en <math>\text{cm}^{-1}</math>, KBr).</b>						
	$\nu$ N-H	$\nu$ C=N	$\Delta\nu$ C=N	$\nu$ Sn-C	$\nu$ Sn-O	$\nu$ Sn-N
<b>1c</b>	3062	1657	-----	-----	-----	-----
<b>5a</b>	3255	1644	-13	640	569	460
<b>5b</b>	3257	1639	-18	642	565	457
<b>5c</b>	3254	1638	-17	641	*	458
<b>5d</b>	3245	1629	-28	639	*	457
*Bandas no asignadas						

*c) Espectrometría de masas (EM).*

En los espectros de masas de los complejos  $[(R')_2\text{Sn}(5\text{-NO}_2\text{-saldien})]$  (**5a-d**), se observa que el patrón de fragmentación que estos complejos presentan es similar al de los complejos **3a-d** y **4a-d**. El patrón de fragmentación observado en estos complejos **5a-d** consiste en primer lugar en la pérdida sucesiva de los sustituyentes del átomo de estaño generando los iones fragmento  $[M-R']^+$  y  $[M-2R']^+$ , siendo este último ion fragmento común para los cuatro complejos, con un valor de  $m/z$  518. Posteriormente, se observa en el espectro la pérdida de uno de los anillos aromáticos con el grupo imino y el grupo nitro enlazados a éste originando el ion fragmento de  $m/z$  370 (ver Esquema 4.7).



**Esquema 4.7.** Patrón de fragmentación propuesto para los complejos tipo [(R')<sub>2</sub>Sn(5-NO<sub>2</sub>-saldien)] (**5a-d**).

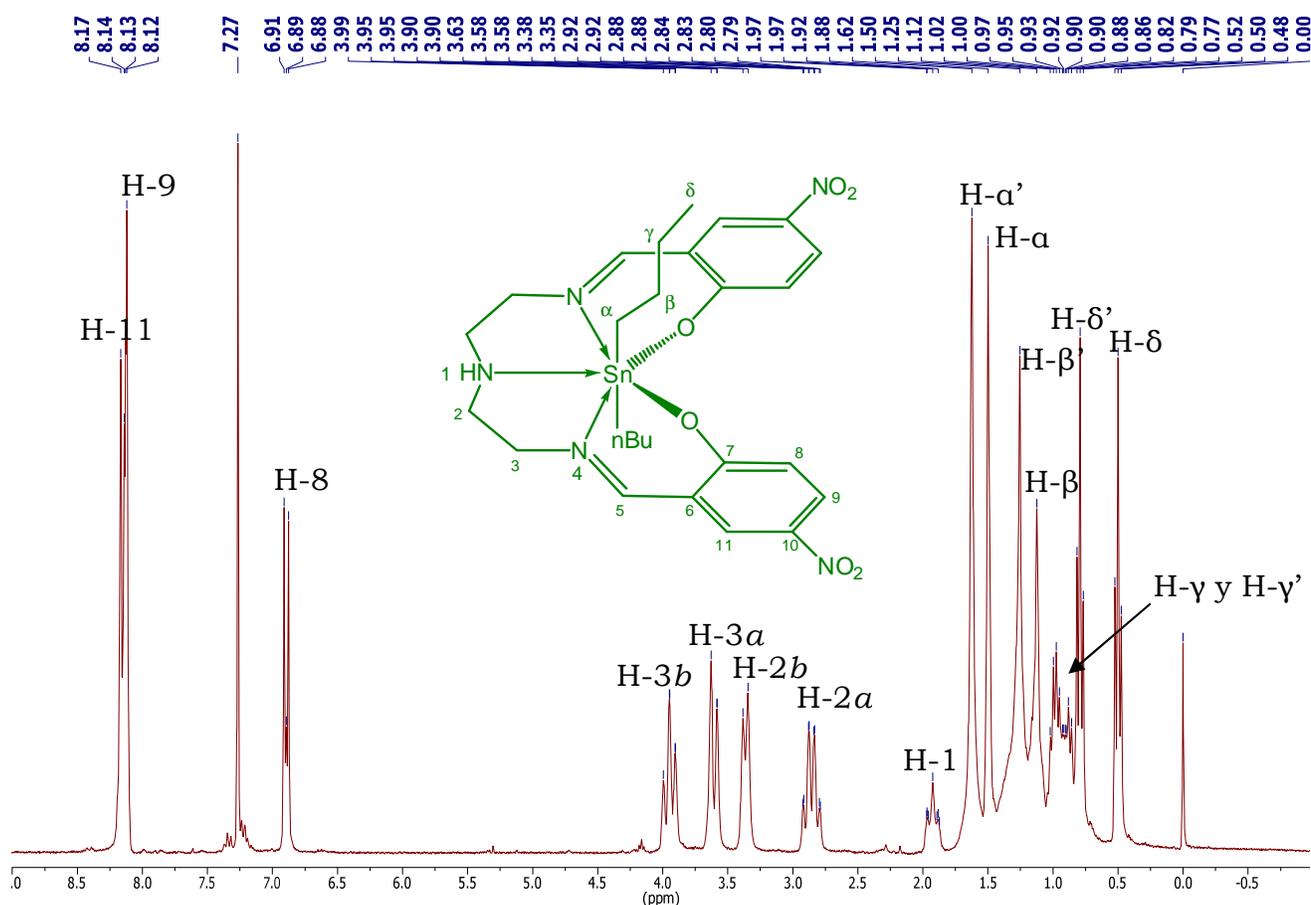
Como puede notarse en el Esquema 2.5, el patrón de fragmentación de los complejos  $[(R')_2Sn(5-NO_2-saldien)]$  (**5a-d**) es idéntico al de sus análogos **3a-d** y **4a-d** (confrontar Esquemas 2.3 y 2.4), por ejemplo, se observa la pérdida de una molécula de  $H_2CO$  a partir del ion fragmento de  $m/z$  370 conduciendo a la formación del ion fragmento de  $m/z$  340. Sólo en el caso del complejo **5b** se observaron las fragmentaciones que llevan a la formación de iones fragmento de  $m/z$  284 y 270 debidas a las pérdidas de las especies  $C_3H_7N$  y  $C_3H_5NO$ , respectivamente, a partir del ion fragmento de  $m/z$  340.

*d) Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de  $^1H$ .*

Los espectros de RMN de  $^1H$  de los complejos  $[(R')_2Sn(5-NO_2-saldien)]$  (**5a-d**) muestran resultados muy interesantes para estos sistemas. En primer lugar, en el caso de las señales correspondientes a los hidrógenos H-2 y H-3; no se observaron las señales triples o simples anchas esperadas, en comparación con el ligante 5- $NO_2$ -saldien $H_2$  (**1c**), sino que las señales que aparecen para estos sistemas son muy complejas. En todos los casos aparece un grupo de cinco señales de multiplicidades distintas, en un intervalo que va de 1.89-4.32 ppm. Por otro lado, si bien las señales fueron asignadas a los hidrógenos H-2 y H-3, a diferencia de los complejos **3b-d** y **4b-d**, en estos espectros fue posible observar una señal que se asignó al hidrógeno H-1 el cual corresponde al protón del grupo amina (ver Figura 4.12).

La señal asignada al hidrógeno H-1 presenta multiplicidad y desplazamiento distintos: para los complejos **5b** ( $R'=nBu$ ) y **5c** ( $R'=nOc$ ), se aprecia una señal triple de triples; para el primer caso la señal aparece en 1.92 ppm, mientras que para el segundo, la señal aparece como una señal

triple ancha en 2.13 ppm; para los complejos **5a** (R'=Me) y **5d** (R'=Ph), la señal correspondiente al hidrógeno H-1 aparece, para ambos casos, como una señal triple ancha en 4.27 ppm. La diferencia en desplazamientos entre los complejos **5a-d** es debida al efecto electrónico que ejercen los sustituyentes en el anillo aromático sobre el átomo de estaño, en el caso de los complejos **5a** y **5d**, los sustituyentes fenilo y metilo retiran densidad electrónica al centro metálico, volviéndolo más ácido y, por lo tanto, fortaleciendo el enlace  $N_{\text{amina}} \rightarrow \text{Sn}$  que se ve reflejado en la desprotección que sufre esta señal correspondiente al hidrógeno H-1.

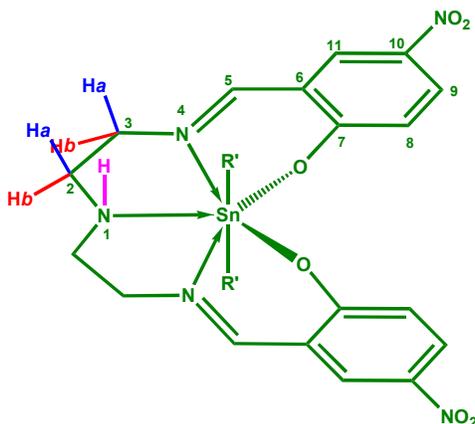


**Figura 4.12.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del complejo [(n-Bu)<sub>2</sub>Sn(5-NO<sub>2</sub>-saldien)], **5b**.

En el caso de los hidrógenos H-2, los espectros muestran dos señales, lo que indica que ambos hidrógenos tienen un ambiente magnético distinto que los hace distinguibles uno del otro (H-2a y H-2b). Para los complejos **5b** y **5c**, la señal para el hidrógeno H-2a aparece alrededor de 2.84 ppm, y se observa como una señal doble de dobles de dobles de dobles (dddd) debido al acoplamiento que existe entre uno de estos hidrógenos H-2 con los hidrógenos vecinos H-3 y el hidrógeno vecino H-1 además del acoplamiento con el hidrógeno H-2b; por otro lado, la segunda señal que corresponde al hidrógeno H-2b aparece como una señal doble ancha y aparece en 3.13 ppm para el complejo **5b** y en 3.37 ppm para el complejo **5c**. Para el caso del complejo **5a**, la señal asignada al hidrógeno H-2a se observa como una señal ancha, de igual manera que para el compuesto **5d**, ambas de acoplamiento de segundo orden, encontrándose estas señales en 2.58 ppm y 2.74 ppm, respectivamente. Para el caso de la señal que corresponde al hidrógeno H-2b, se muestra como una señal doble ancha tanto para el complejo **5a** como para el complejo **5d** y aparecen 3.13 ppm y 2.90 ppm, respectivamente.

Ahora bien, la razón por la cual los hidrógenos H-2 son distinguibles uno del otro y que además presenten un acoplamiento tan complejo se debe a la formación de los enlaces de coordinación  $N \rightarrow Sn$ , y muy particularmente el enlace  $N_{\text{amina}} \rightarrow Sn$ . Como se muestra en la Figura 4.13, al formarse los enlaces de coordinación mencionados, el átomo de nitrógeno central queda anclado al átomo de estaño y esto tiene como consecuencia dos aspectos estructurales importantes en los complejos: en primer lugar el hidrógeno H-1 enlazado al átomo de nitrógeno central queda orientado espacialmente de tal manera que genera un ambiente magnético distinto en el complejo; en segundo lugar, al mantenerse anclado el ligante debido a la formación de los enlaces de coordinación

N→Sn, los puentes metileno se mantienen orientados en el espacio, dando como consecuencia una conformación que permite la no-equivalencia tanto entre los dos hidrógenos H-2, como en ambos hidrógenos H-3.

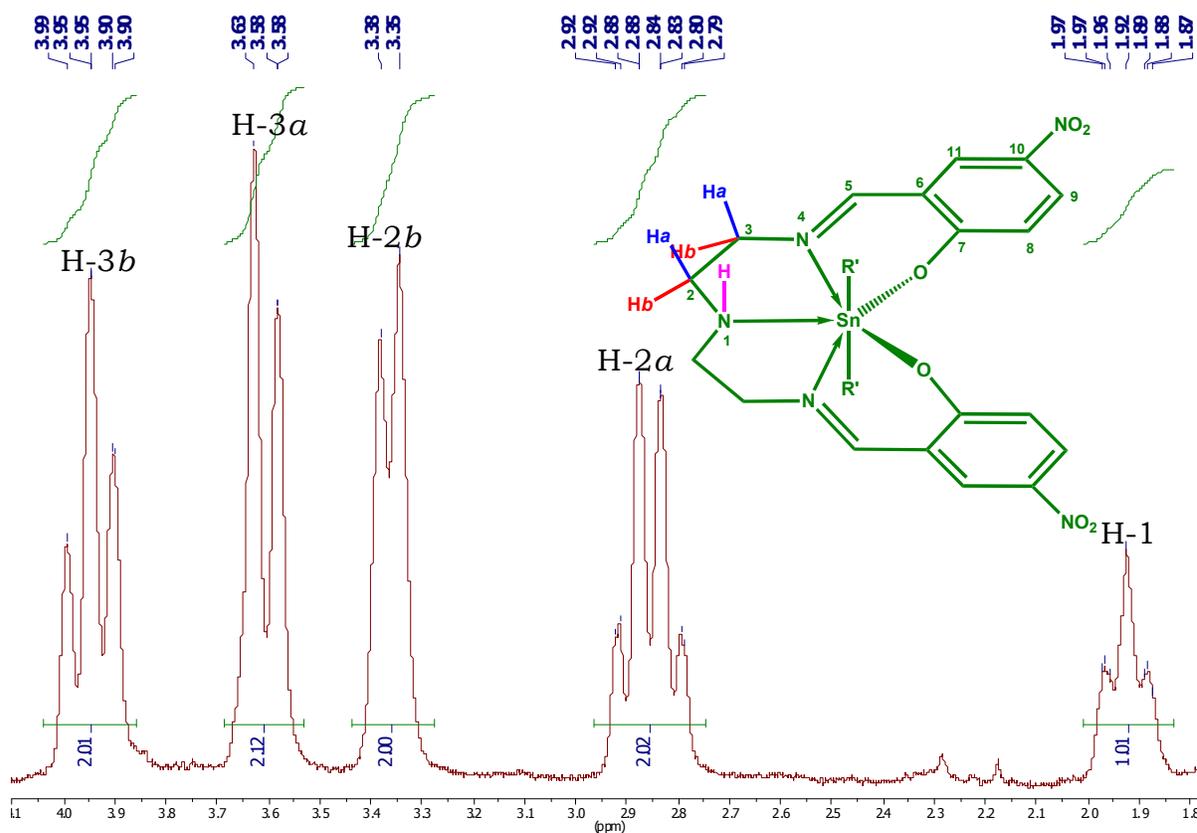


**Figura 4.13.** Conformación estructural propuesta para los complejos tipo  $[(R')_2Sn(5-NO_2\text{-saldien})]$  (**5a-d**).

Como se puede notar en la Figura 4.13, tanto los hidrógenos H-2 como los hidrógenos H-3 son no-equivalentes. En el caso de los hidrógenos H-3, para el hidrógeno H-3a se observa una señal doble de dobles en 3.58 ppm para el complejo **5b**, mientras que para el complejo **5c** la señal aparece en 3.60 ppm y se observa como una señal doble ancha. Para los complejos **5a** y **5d**, esta señal aparece como una señal doble ancha en 3.53 ppm para el complejo **5a** y en 3.71 ppm para el complejo **5d**. Para el hidrógeno H-3b, los complejos **5a**, **5c** y **5d** muestran una señal triple ancha que se encuentra en el intervalo de 3.84-4.15 ppm, mientras que en el complejo **5b**, la señal aparece como un doble de dobles de dobles (ddd) en 3.97 ppm.

En la Figura 4.14 se muestra una ampliación del espectro de RMN de  $^1H$  de la región alifática del complejo **5b**, en dónde se observan las

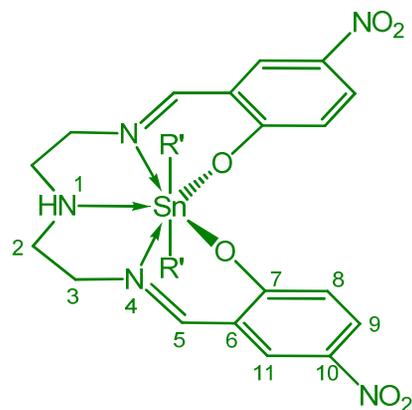
señales y multiplicidades correspondientes a los hidrógenos H-1, H-2 y H-3. Este tipo de acoplamientos son característicos para un sistema ABCD, o bien, de un sistema ABXYZ, en donde la no-equivalencia de los hidrógenos genera la complejidad de las señales. En la Tabla 4.10 se listan los desplazamientos en RMN de  $^1\text{H}$  de los hidrógenos H-1, H-2 y H-3.



**Figura 4.14.** Patrón de acoplamiento de los hidrógenos H-1, H-2 y H-3 en el complejo  $[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(5\text{-NO}_2\text{-saldien})]$  (**5b**).

**Tabla 4.10. Datos de RMN de  $^1\text{H}$  de complejos tipo  $[(\text{R}')_2\text{Sn}(5\text{-NO}_2\text{-saldien})]$  ( $\delta$  en ppm,  $J$  en Hz)**

	<b>H-1</b>	<b>H-2</b>	<b>H-3</b>
<b>5a</b>	4.28 (1H, t, $J = 11.55$ )	2.58 (2H, c, $J = 11.55$ , H-2a) 3.13 (2H, d, $J = 12.09$ , H-2b)	3.53 (2H, d, $J = 12.12$ , H-3a) 3.84 (2H, t, $J = 12.90$ , H-3b),
<b>5b</b>	1.92 (1H, tt, $J = 12.0, 3.0$ )	2.81 (2H, dddd, $J = 3.3, 3.3, 9.0, 21.7$ , H-2a) 3.13 (2H, d, $J = 11.1$ , H-2b)	3.58 (2H, dd, $J = 2.4, 14.4$ , H-3a) 3.89 (2H, t, $J = 13.8$ , H-3b)
<b>5c</b>	2.13 (1H, t, $J = 12.0$ )	2.84 (2H, dddd, $J = 2.1, 2.1, 10.8, 25.6$ , H-2a) 3.37 (2H, d, $J = 11.4$ , H-2b)	3.60 (2H, d, $J = 13.2$ , H-3a) 3.97 (2H, t, $J = 13.2$ , H-3b)
<b>5d</b>	4.27 (1H, t, $J = 11.70$ )	2.74 (2H, t, $J = 2.1$ , H-2a) 2.9 (2H, d, $J = 10.8$ , H-2b)	3.71 (2H, d, $J = 13.5$ , H-3a) 4.15 (2H, t, $J = 6.0$ , H-3b)



- 5a:**  $[(\text{Me})_2\text{Sn}(5\text{-NO}_2\text{-saldien})]$   
**5b:**  $[(n\text{-Bu})_2\text{Sn}(5\text{-NO}_2\text{-saldien})]$   
**5c:**  $[(n\text{-Oc})_2\text{Sn}(5\text{-NO}_2\text{-saldien})]$   
**5d:**  $[(\text{Ph})_2\text{Sn}(5\text{-NO}_2\text{-saldien})]$

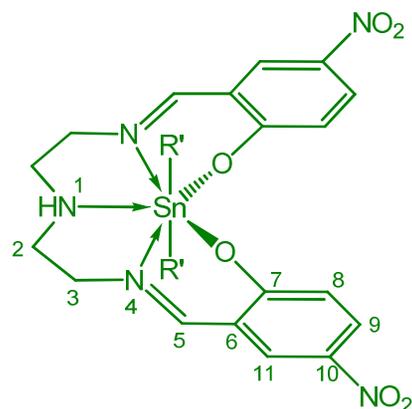
Con respecto a los hidrógenos H-5, en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  aparecen como una señal simple entre 8.16 y 8.79 ppm, siendo el complejo  $[(\text{Ph})_2\text{Sn}(5\text{-NO}_2\text{-saldien})]$  (**5d**) el que presenta la señal a más altas frecuencias, comprobándose el efecto electrónico que ejercen tanto el sustituyente nitro en el anillo aromático como los sustituyentes fenilo enlazados al átomo metálico, presentando así este hidrógeno H-5 un  $\Delta\delta=0.34$  ppm con respecto al ligante **1c**. Por otro lado, los complejos  $[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(5\text{-NO}_2\text{-saldien})]$  (**5b**) y  $[(n\text{Oc})_2\text{Sn}(5\text{-NO}_2\text{-saldien})]$  (**5c**) presentan una ligera protección con respecto al ligante **1c**, apareciendo la señal para el hidrógeno H-5 en 8.16 ppm, con un  $\Delta\delta = 0.19$  ppm, lo que indica que la electroatracción ejercida por el grupo  $-\text{NO}_2$  del anillo aromático se ve compensada por los efectos de donación electrónica propios de los sustituyentes  $-n\text{Bu}$  y  $-n\text{Oc}$  en el átomo de estaño. En el caso del complejo  $[(\text{Me})_2\text{Sn}(5\text{-NO}_2\text{-saldien})]$  (**5a**) la señal permanece sin cambios.

Para el caso de las señales correspondientes a los hidrógenos H-8, H-9 y H-11, éstas aparecen en los espectros como una señal doble (H-8), doble de dobles (H-9) y doble (H-11), siendo éstas las multiplicidades esperadas, sin embargo, sólo para los complejos **5b** y **5c**, se observan desplazamientos significativos con respecto al ligante **1c**, encontrándose para los hidrógenos H-8 un  $\Delta\delta = 0.25\text{-}0.33$  ppm, para los hidrógenos H-9 un  $\Delta\delta = 0.12$  ppm, y para los hidrógenos H-11 un  $\Delta\delta = 0.22\text{-}0.23$  ppm, todos a frecuencias más altas, lo que evidencia una vez más los efectos de electroatracción que ejerce el sustituyente  $-\text{NO}_2$  en el sistema aromático. En la Figura 4.12, que muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **5b**, se pueden apreciar las señales correspondientes a los hidrógenos H-5, H-8, H-9 y H-11. En la Tabla 4.11 se muestran los desplazamientos de estos hidrógenos para los cuatro complejos  $[(\text{R}')_2\text{Sn}(5\text{-NO}_2\text{-saldien})]$  (**5a-d**).

**Tabla 4.11. Datos de RMN de  $^1\text{H}$  de complejos tipo  $[(\text{R}')_2\text{Sn}(5\text{-NO}_2\text{-saldien)]$   
( $\delta$  en ppm,  $J$  en Hz)**

	<b>H-5</b>	<b>H-8</b>	<b>H-9</b>	<b>H-11</b>
<b>5a</b>	8.38 (2H, s)	6.62 (2H, d, $J = 9.3$ )	8.00 (2H, dd, $J = 3.0, 9.3$ )	8.24 (2H, d, $J = 3.0$ )
<b>5b</b>	8.16 (2H, s)	6.79 (2H, d, $J = 9.2$ )	8.08 (2H, dd, $J = 3.0, 9.1$ )	8.11 (2H, d, $J = 2.7$ )
<b>5c</b>	8.16 (2H, s)	6.87 (2H, dd, $J = 2.7, 7.5$ )	8.09 (2H, d, $J = 3.0$ )	8.12 (2H, d, $J = 2.4$ )
<b>5d</b>	8.79 (2H, s)	6.57 (2H, d, $J = 9.3$ )	7.99 (2H, dd, $J = 3.0, 9.3$ )	8.35 (2H, d, $J = 3.0$ )

**5a:** 0.25 (3H, s, Sn-CH<sub>3</sub> *a*), 0.77 (3H, s, Sn-CH<sub>3</sub> *b*)  
**5b:** 0.50 (3H, t,  $J = 7.2$ , H- $\delta$ ), 0.79 (3H, t,  $J = 7.2$ , H- $\delta'$ ) 0.82-1.62 (12H, m, H- $\alpha$ , H- $\beta$  y H- $\gamma$ )  
**5c:** 0.91-1.25 (34H, m, H- $\alpha$ , H- $\beta$ , H- $\gamma$ , H- $\delta$ , H- $\epsilon$ , H- $\zeta$ -H- $\eta$  y H- $\theta$ )  
**5d:** 7.20-7.26 (6H, m, H-*m* y H-*p*), 7.41-7.49 (4H, m, H-*o*)



- 5a:**  $[(\text{Me})_2\text{Sn}(5\text{-NO}_2\text{-saldien)]$   
**5b:**  $[(n\text{-Bu})_2\text{Sn}(5\text{-NO}_2\text{-saldien)]$   
**5c:**  $[(n\text{-Oc})_2\text{Sn}(5\text{-NO}_2\text{-saldien)]$   
**5d:**  $[(\text{Ph})_2\text{Sn}(5\text{-NO}_2\text{-saldien)]$

Finalmente es de suma importancia resaltar que en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo  $[(\text{Me})_2\text{Sn}(5\text{-NO}_2\text{-saldien})]$  (**5a**) se observa dos señales simples en 0.55 ppm y 0.77 ppm, las cuales son asignadas a los sustituyentes  $-\text{CH}_3$  enlazados al átomo de estaño; la presencia de dos señales para cada uno de los grupos  $-\text{CH}_3$  indica que estos grupos no son magnéticamente equivalentes. Por otro lado, para el complejo  $[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(5\text{-NO}_2\text{-saldien})]$  (**5b**) se observaron dos señales triples en 0.50 ppm y 0.79 ppm asignadas a los hidrógenos H- $\delta$  de los grupos  $-n\text{Bu}$ ; además una señal múltiple ancha en 0.82-1.62 que corresponde al resto de los hidrógenos de estos grupo (H- $\alpha$ , H- $\beta$  y H- $\gamma$ ); una vez más, la presencia de dos señales triples y el ancho de la señal múltiple indica la no-equivalencia magnética de estos grupos. Finalmente, para el complejo  $[(n\text{Oc})_2\text{Sn}(5\text{-NO}_2\text{-saldien})]$  (**5c**) se observa una señal múltiple muy ancha y compleja en 0.91-1.25 ppm, al igual que los complejos análogos **3c** y **4c**, lo que confirma una vez más el ambiente magnético distinto de estos grupos. Cabe señalar que, para el complejo  $[(\text{Ph})_2\text{Sn}(5\text{-NO}_2\text{-saldien})]$  **5d**, no se observan dos grupos de señales distintos para los grupo  $-\text{Ph}$  enlazados al átomo de estaño, sino que sólo se observan dos señales múltiples en 7.20-7.26 ppm y 7.41-7.49 ppm, sin embargo, dado que sí se observa el sistema complejo para los hidrógenos H-1, H-2 y H-3, no es posible descartar que estos hidrógenos también sean no-equivalentes.

En la Figura 4.13 arriba mostrada, se propone la posible conformación de estos complejos tipo  $[(R')_2\text{Sn}(5\text{-NO}_2\text{-saldien})]$ , observándose que, la orientación espacial del hidrógeno H-1 provoca la no-equivalencia en los desplazamientos de los sustituyentes enlazados al átomo de estaño ( $R'=\text{Me}$ ,  $n\text{Bu}$ ,  $n\text{Oc}$  y  $\text{Ph}$ ).

*e) Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de  $^{13}\text{C}$ .*

En los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  determinados para los complejos  $[(\text{R}')_2\text{Sn}(5\text{-NO}_2\text{-saldien})]$  (**5a-d**) observamos que también existe un desplazamiento de las señales con respecto al ligante respectivo **1c**. En estos experimentos la variación es muy notable. Todos los complejos presentan el mismo tipo de desplazamiento. En el caso del carbono C-2 se observa un desplazamiento a frecuencias altas con un  $\Delta\delta = 0.4\text{-}1.2$  ppm, mientras que para el carbono C-3, éste presenta un desplazamiento a frecuencias bajas con un  $\Delta\delta = 7.9$  a  $9.0$  ppm; para el carbono C-5 el desplazamiento también se encuentra a frecuencias bajas con un  $\Delta\delta = 3.0\text{-}3.5$  ppm. Estos desplazamientos de las señales con respecto al ligante **1c** son debidas a la proximidad que estos carbonos tienen con los nitrógenos del ligante, por lo que la formación de los enlaces de coordinación  $\text{N}\rightarrow\text{Sn}$  son primeramente responsables de estos desplazamientos.

Por otro lado, los carbonos correspondientes a los anillos aromáticos también sufren desplazamientos con respecto al ligante  $5\text{-NO}_2\text{-saldienH}_2$  (**1c**), a excepción del carbono C-11, los demás carbonos presentan una desprotección a frecuencias altas. Por ejemplo, los carbonos C-6 presentan un  $\Delta\delta=0.9\text{-}1.8$  ppm, los carbono C-8 presenta un  $\Delta\delta=4.0\text{-}5.8$  ppm, mientras que los carbonos C-10 muestran un  $\Delta\delta=2.4\text{-}3.5$  ppm; para el caso de los carbonos C-11, éstos presentan una ligera protección con un  $\Delta\delta=1.0$  ppm. El carbono C-9 para estos complejos  $[(\text{R}')_2\text{Sn}(5\text{-NO}_2\text{-saldien})]$  (**5a-d**) no muestran un desplazamiento significativo. Finalmente, los carbonos C-7 aparecen en el intervalo de  $166.9\text{-}169.6$  ppm. Los desplazamientos para cada uno de los complejos se encuentran en la Tabla 4.12.

**Tabla 4.12. Datos de RMN de  $^{13}\text{C}$  de complejos tipo  $[(\text{R}')_2\text{Sn}(5\text{-NO}_2\text{-saldien})]$  ( $\delta$  en ppm)**

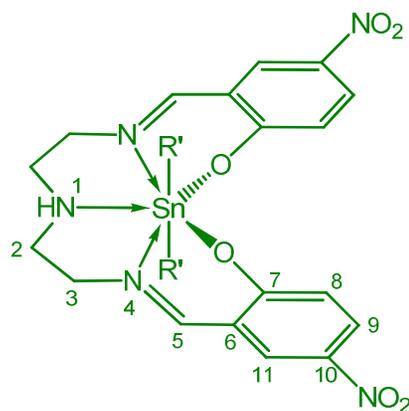
	<b>C-2</b>	<b>C-3</b>	<b>C-5</b>	<b>C-6</b>	<b>C-7</b>	<b>C-8</b>	<b>C-9</b>	<b>C-10</b>	<b>C-11</b>
<b>5a</b>	49.0	58.4	174.2	123.7	167.0	119.5	128.9	134.5	132.7
<b>5b</b>	49.1	59.6	173.9	124.1	167.0	120.0	129.2	135.6	132.4
<b>5c</b>	49.1	59.6	174.0	124.1	166.9	118.4	129.1	135.4	132.4
<b>5d</b>	48.5	58.0	173.7	123.2	169.6	118.2	128.5	134.5	132.6

**5a:** 9.2 (Sn-CH<sub>3</sub>-*a*). 15.2 (Sn-CH<sub>3</sub>-*b*)

**5b:** 13.4 (C- $\delta$ ), 13.8 (C- $\delta'$ ), 25.6 (C- $\gamma$ ), 26.1 (C- $\gamma'$ ), 27.9 (C- $\alpha$ ), 28.2 (C- $\alpha'$ ), 30.6 (C- $\beta$ ), 34.9 (C- $\beta'$ )

**5c:** 14.0 (C- $\theta$ ), 14.1 (C- $\theta'$ ), 22.6 (C- $\zeta$  y C- $\zeta'$ ), 25.7 (C- $\delta$ ), 25.7 (C- $\delta'$ ), 28.9 (C- $\beta$ ), 29.0 (C- $\beta'$ ), 29.3 (C- $\eta$  y C- $\eta'$ ), 31.0 (C- $\gamma$ ), 31.7 (C- $\alpha$ ), 31.8 (C- $\alpha'$ ), 32.7 (C- $\gamma'$ ), 33.5 (C- $\epsilon$ ), 35.1 (C- $\epsilon'$ )

**5d:** 127.8 (C-*m*), 128.2 (C-*p*), 133.1 (C-*o*), 134.1 (C-*i*)



**5a:**  $[(\text{Me})_2\text{Sn}(5\text{-NO}_2\text{-saldien})]$

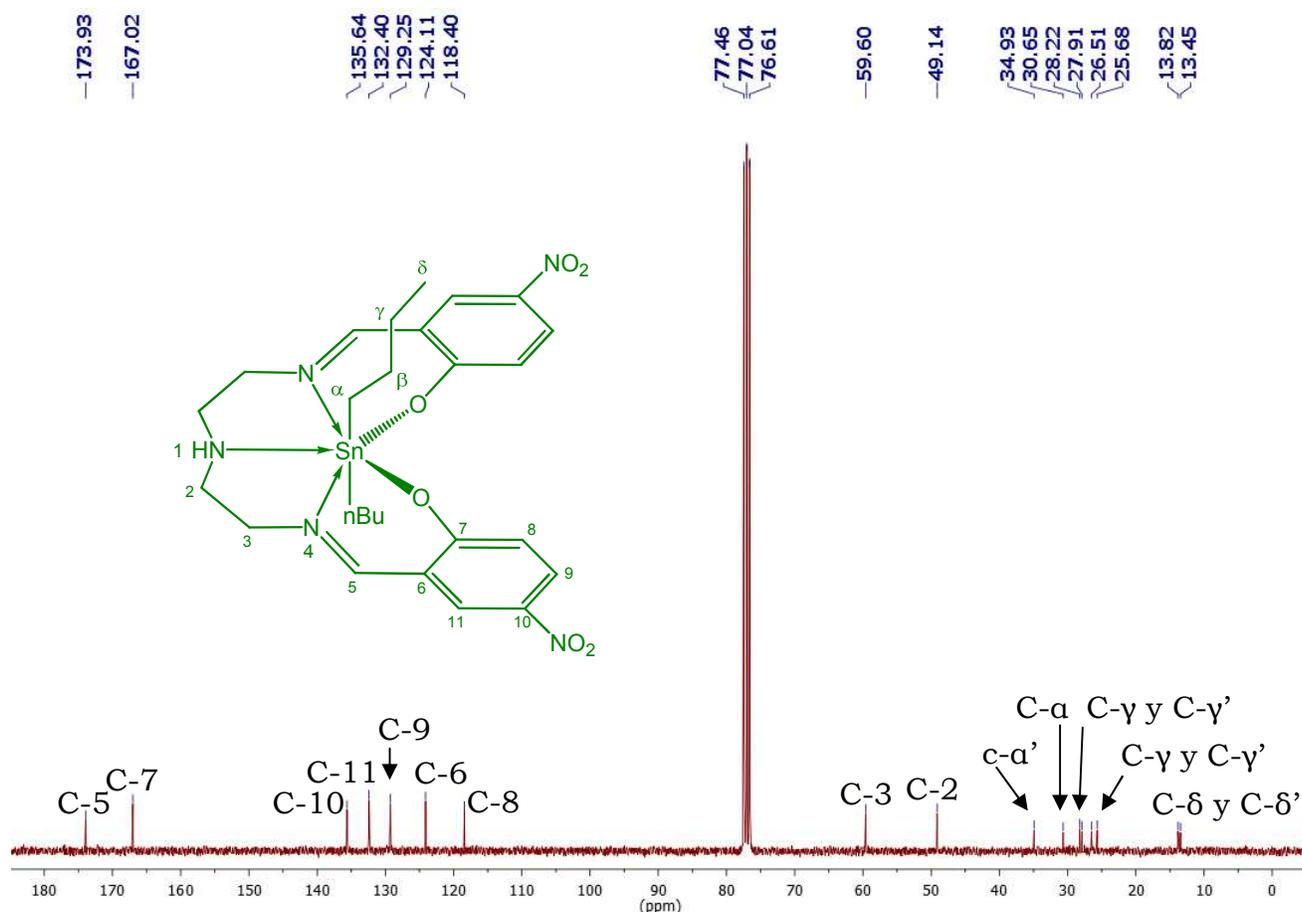
**5b:**  $[(n\text{-Bu})_2\text{Sn}(5\text{-NO}_2\text{-saldien})]$

**5c:**  $[(n\text{-Oc})_2\text{Sn}(5\text{-NO}_2\text{-saldien})]$

**5d:**  $[(\text{Ph})_2\text{Sn}(5\text{-NO}_2\text{-saldien})]$

En los datos de RMN de  $^{13}\text{C}$  se observa que para los complejos  $[(\text{R}')_2\text{Sn}(5\text{-NO}_2\text{-saldien})]$  **5a-d**, aparecen señales para sólo la mitad de los átomos de carbono del ligante, mientras que, para los complejos **5a-c** se observan señales para cada uno de los sustituyentes en el átomo de estaño, lo que confirma una vez más que estos poseen ambientes magnéticos diferentes; como se mencionó anteriormente, esto puede ser debido a que el átomo de hidrógeno del nitrógeno central está orientado en el espacio de tal manera que los sustituyentes son diferentes. En el caso del complejo **5d** no se observan dos grupos de señales para los sustituyentes  $-\text{Ph}$ , pero si se observa en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  el sistema complejo para los hidrógenos H-1, H-2 y H-3, lo que muy probablemente se deba a que la conformación de este complejo sea distinta al de los otros tres compuestos análogos.

En la Tabla 4.12 se encuentran los desplazamientos en RMN de  $^{13}\text{C}$  de los sustituyentes  $\text{R}'$  enlazados al átomo de estaño ( $\text{R}'=\text{Me}$ ,  $n\text{Bu}$ ,  $n\text{Oc}$  y  $\text{Ph}$ ). En la Figura 4.15 se muestra el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del complejo  $[(n\text{-Bu})_2\text{Sn}(5\text{-NO}_2\text{-saldien})]$  (**5b**) donde se aprecian ocho señales entre 10-35 ppm que corresponden, cuatro a los carbonos C- $\alpha$ , C- $\beta$ , C- $\gamma$  y C- $\delta$  de uno de los sustituyentes  $-n\text{Bu}$ , mientras que las cuatro restantes son asignadas al otro grupo  $-n\text{Bu}$  y etiquetadas como C- $\alpha'$ , C- $\beta'$ , C- $\gamma'$  y C- $\delta'$ .

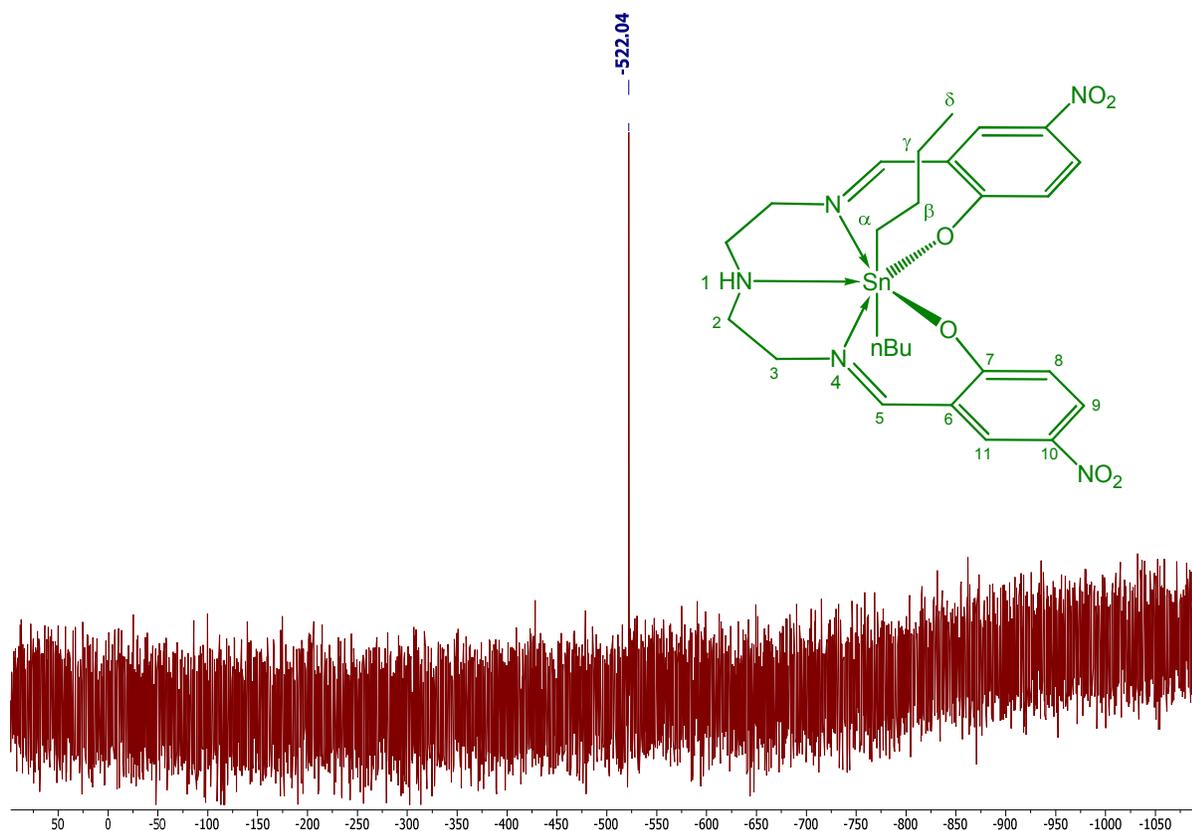


**Figura 4.15.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del complejo  $[(n\text{-Bu})_2\text{Sn}(5\text{-NO}_2\text{-saldien})]$ , **5b**.

*f) Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de  $^{119}\text{Sn}$ .*

La caracterización por experimentos de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  para los complejos tipo  $[(\text{R}')_2\text{Sn}(5\text{-NO}_2\text{-saldien})]$  (**5a-5d**), mostró una sola señal en todos los complejos: para el complejo **5a** en -520 ppm, para el complejo **5b** en -522 ppm, para el compuesto **5c** en -522 ppm y para el complejo **5d** en -504 ppm. Estos desplazamientos indican que las especies en disolución son heptacoordinadas al igual que los complejos análogos **3b-d** y **4b-d**, confirmando nuevamente la posible formación de los enlaces de

coordinación N→Sn. En la Figura 4.16 se muestra el espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  del complejo **5b**.



**Figura 4.16.** Espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  del complejo  $[(n\text{-Bu})_2\text{Sn}(5\text{-NO}_2\text{-saldien})]$ , **5b**.

#### **4.4. Conclusiones preliminares.**

La caracterización de los complejos tipo  $[(\text{R}')_2\text{Sn}(5\text{-R-saldien})]$  ( $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{OMe}$ ,  $\text{NO}_2$  y  $\text{R}' = \text{Me}$ ,  $n\text{Bu}$ ,  $n\text{Oc}$  y  $\text{Ph}$ ) ha permitido determinar que la flexibilidad de los ligantes 5-R-saldienH<sub>2</sub> no es un impedimento para la hipercoordinación del átomo de estaño, ya que se ha determinado que, efectivamente, los enlaces de coordinación N→Sn están presentes en estos

complejos, y por lo tanto, las especies son heptacoordinadas en disolución.

Por otro lado, también hemos podido observar que, tanto los sustituyentes en el anillo aromático de los ligantes 5-R-saldienH<sub>2</sub> así como los sutituyentes R' de los óxidos de diorganoestaño utilizados (R'<sub>2</sub>SnO) tienen un efecto electrónico sumamente importante en los complejos obtenidos.

Además de lo anterior, los comportamientos que han mostrado estos complejos han resultado sumamente interesantes, en primer lugar, debido a que los resultados observados en RMN de <sup>1</sup>H nos han permitido advertir que los complejos **3b-d** y **4b-d** están sujetos a un comportamiento dinámico en disolución. A diferencia de ellos, los complejos **5a-d** mostraron un comportamiento distinto, ya que las señales observadas son más complejas que la esperadas, por lo que se puede determinar que el comportamiento dinámico de todos los complejos está presente.

En segundo lugar, hay que resaltar que los sustituyentes enlazados al átomo de estaño en los complejos **5b-d** presentan una no-equivalencia por la orientación espacial que presentan estos sustituyentes con respecto al H-1, reflejado el fenómeno tanto en RMN de <sup>1</sup>H como en RMN de <sup>13</sup>C. En ese mismo sentido, los resultados se vuelven aun más interesantes ya que no todos los complejos presentan el mismo comportamiento, por ejemplo, los compuestos **3b** y **4b** presentan en RMN de <sup>13</sup>C señales para todos los átomos de carbono del ligante, pero no así sus complejos análogos. Finalmente hay que destacar que el complejo **5d** presenta un comportamiento distinto al de los complejos análogos **5a-5c**, ya que en

éste no se observan señales diferentes para cada uno de los sustituyentes fenilo.

Todos estos resultados nos llevan a concluir que existe la presencia de comportamientos dinámicos en estos complejos que, puedan ser, ya sea un por un proceso fluxional, o bien, un mecanismo de no-rigidez estereoquímica.

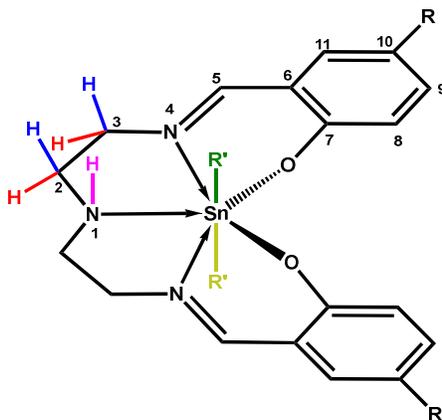
## **5. COMPORTAMIENTO DINÁMICO, ESTUDIO ESTRUCTURAL Y ANÁLISIS TÉRMICO DE COMPLEJOS HEPTACOORDINADOS DE Sn(IV) TIPO $[(R')_2Sn(5-R-saldien)]$ .**

### ***5.1. Estudios de RMN de $^1H$ a temperatura variable de los complejos heptacoordinados tipo $[(R')_2Sn(5-H-saldien)]$ .***

En el capítulo anterior, se ha sugerido que los complejos del tipo  $[(R')_2Sn(5-H-saldien)]$  muy posiblemente presentan un comportamiento dinámico, esto debido al ensanchamiento así como a la complejidad que se observa en RMN de  $^1H$  de las señales correspondientes a los hidrógenos H-2 y H-3. Para poder elucidar la presencia de dicho comportamiento se llevó a cabo un estudio mediante experimentos de RMN de  $^1H$  a temperatura variable de los compuestos **3c**, **4b-d** y **5a-d**.

Como ya se mencionó en los antecedentes, la geometría más común en complejos heptacoordinados de Sn(IV) es la bipirámide pentagonal, por lo que podemos suponer que esta puede ser la geometría adoptada por los complejos  $[(R')_2Sn(5-H-saldien)]$ . Ahora bien, si este es el caso, se puede predecir que los átomos donadores  $N_3O_2$  del ligante se localicen en las posiciones ecuatoriales y los sustituyentes orgánicos ocupen las posiciones axiales de la bipirámide pentagonal. Si la geometría y las posiciones adoptadas por los átomos enlazados al centro metálico son las mencionadas, existen aspectos estructurales importantes que resaltar: el primero de ellos es que debido a la posible formación de los enlaces de

coordinación  $N \rightarrow Sn$ , los puentes etileno quedan anclados de tal manera que pierden movilidad; el segundo es que la preferencia por esta geometría conduce a que el átomo de hidrógeno H-1 quede orientado espacialmente, ya sea por arriba o por debajo del plano ecuatorial (Figura 5.1).



**Figura 5.1.** Geometría adoptada por los complejos tipo  $[(R')_2Sn(5-R-saldien)]$

Por otro lado, estas consideraciones estructurales tienen consecuencias sumamente importantes: en primer lugar, la orientación espacial del hidrógeno H-1 conduciría a que los átomos de hidrógeno H-2 y H-3 muestren una orientación espacial que generaría en ellos un ambiente magnético distinto; por ejemplo, para los hidrógenos H-2, uno de ellos quedaría orientado hacia el mismo lado que el hidrógeno H-1 mientras que el otro hidrógeno quedaría orientado hacia el lado contrario, sucediendo lo mismo para los hidrógenos H-3. En segundo lugar, los sustituyentes orgánicos enlazados al átomo de estaño ( $R'$ ) también son susceptibles a presentar ambientes magnéticos diferentes, esto debido a que, como se observa en la Figura 1, su ubicación en las posiciones axiales de la bipirámide pentagonal hace que uno de ellos esté orientado hacia la misma dirección en donde se encuentra el hidrógeno H-1, mientras que el otro sustituyente no se encuentre espacialmente en la

misma dirección que este hidrógeno, lo que resulta en la no-equivalencia magnética entre ambos grupos orgánicos.

Con base en lo anterior, se realizaron experimento de RMN de  $^1\text{H}$  a baja temperatura para los complejos **3c**, **4b-4d**, debido a que en los espectros de hidrógeno a temperatura ambiente, los hidrógenos H-2 y H-3, se presentan señales anchas.

A medida que se va descendiendo la temperatura (iniciando el barrido a  $20^\circ\text{C}$ ), se observa en los experimentos de RMN de  $^1\text{H}$  la desaparición de señales triples o simples anchas y la aparición de un grupo de señales característico de un sistema ABXYZ, esto debido a la enantiotopicidad de los hidrógenos en cuestión y el acoplamiento que estos muestran con el hidrógeno H-1; encontrándose este cambio en las señales a  $17.5^\circ\text{C}$  para el compuesto **3c**, para el complejo **4b** en  $8.0^\circ\text{C}$ , para el complejo **4c** en  $-5.0^\circ\text{C}$ , y en  $-30^\circ\text{C}$  para el complejo **4d**, definiendo estas temperaturas como la temperatura de coalescencia ( $T_c$ )<sup>78</sup> del sistema.

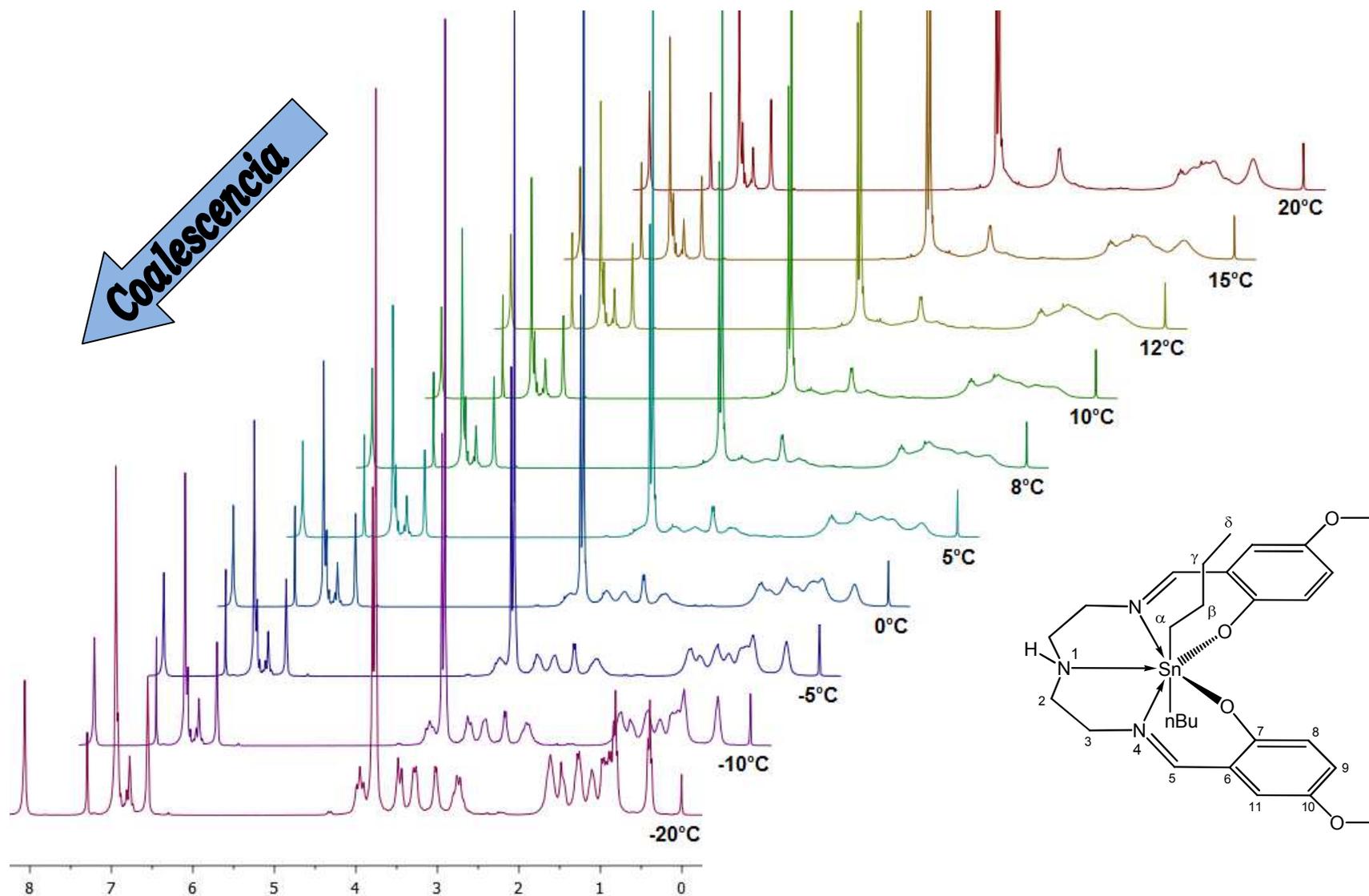
De igual manera, se observa como la señal ancha correspondiente a los grupos *n*-butilo (**4b**), *n*-octilo (**3c** y **4c**) y fenilo (**4d**) empiezan a definirse. En el caso particular de los los grupos *n*-butilo y *n*-octilo, se observan a bajas temperaturas, dos señales triples correspondientes a los hidrógenos H- $\delta$  y H- $\theta$  respectivamente, que comprueban la no-equivalencia magnética de estos dos sustituyentes: para el caso del complejo **4b** estas señales para los grupos *n*-butilo se observan a  $-5^\circ\text{C}$ ; mientras que los dos triples que distinguen a los dos grupos *n*-octilo aparecen en  $0^\circ\text{C}$  y  $-10^\circ\text{C}$  para los complejos **3c** y **4c** respectivamente.

---

<sup>78</sup> Se define como *temperatura de coalescencia* ( $T_c$ ) a la temperatura en la cual la apariencia de un espectro de RMN cambia, observándose por ejemplo que dos picos separados se vuelven un solo pico.

Para el caso de los complejos **3c** y **4b-d**, se determinó que la  $T_c$  del sistema se encuentra por debajo de la temperatura ambiente. Con estos datos y utilizando la ecuación de Eyring, se determinó que la energía libre de activación del sistema,  $\Delta G^\ddagger$ , se encuentra entre 14.0 – 17.2 kcal·mol<sup>-1</sup> para estos complejos, lo que indica que el proceso de formación-ruptura de los enlaces de coordinación, así como la inversión del átomo de nitrógeno, es un proceso que no requiere un gran gasto energético y, además, que el equilibrio entre las dos estructuras fluxionales está presente a temperatura ambiente. (ver Tabla 5.1)

En la Figura 5.2 se muestra un barrido a baja temperatura en RMN de <sup>1</sup>H para el compuesto **3b**, en el se observa claramente como al disminuir la temperatura, las señales para H-2 y H-3 se vuelven más complejas, pasando de ser dos señales simples anchas a un grupo de cinco señales que corresponderían a los hidrógenos H-1, H-2, H-3, H-4 y H-5; de igual manera se observa que la señal ancha correspondiente a los grupos *n*-butilo comienza a definirse más, observándose una señal múltiple entre 1.0 y 2.5 ppm correspondiente a los hidrógenos H- $\alpha$ , H- $\beta$  y H- $\gamma$ , y finalmente, dos señales triples entre 0.5 y 1.0 ppm correspondientes a los hidrógenos H- $\delta$  de los grupos *n*-butilo. De igual manera, se puede apreciar que la  $T_c$  del sistema es de 8°C.



**Figura 5.2.** Experimentos a temperatura variable del complejo [(nBu)<sub>2</sub>Sn(5-MeO-saldien)] (**4b**) en CDCl<sub>3</sub>.

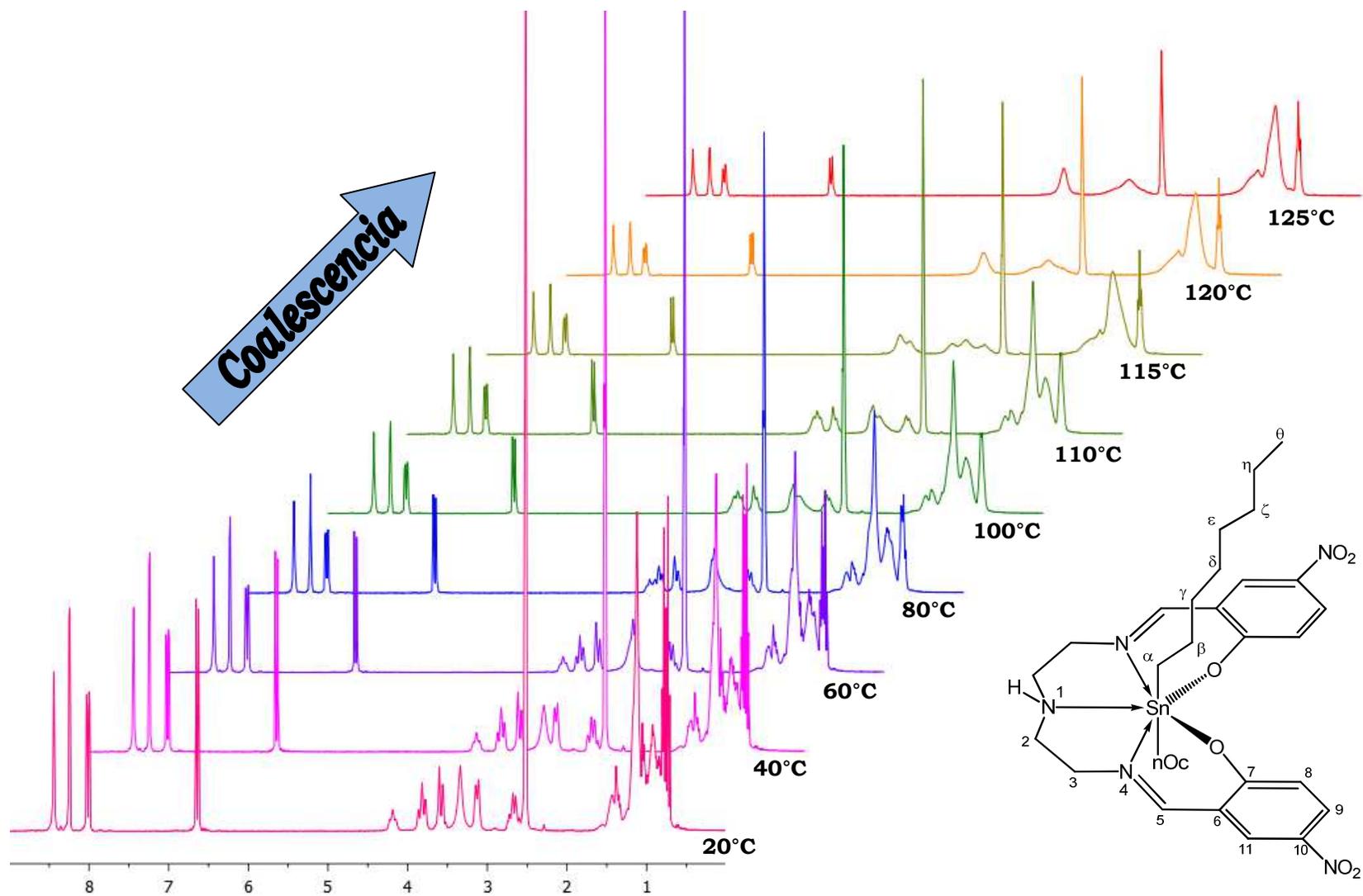
Por otro lado, se realizaron también experimentos de temperatura variable de los complejos  $[(R')_2Sn(5-NO_2-saldien)]$  (**5a-d**). En este caso, los experimentos llevados a cabo fueron a alta temperatura debido a que el sistema de señales complejas para los hidrógenos H-1, H-2 y H-3 se encuentra presente a temperatura ambiente y permanece a temperaturas bajas como  $-90^\circ C$ .

En los experimentos realizados para los complejos **5a-d**, se aprecia que a medida que va en aumento la temperatura, el sistema complejo correspondiente a los hidrógenos H-1, H-2 y H-3 va desapareciendo, observándose que el sistema pasa de ser un grupo de cinco señales a solo dos señales simples muy anchas a altas temperaturas. Por otro lado, las multiplicidades correspondientes a los hidrógenos de los grupos R' van desapareciendo hasta observarse señales anchas al alcanzar la temperatura de coalescencia del sistema. Se observó que para los complejos  $[(nBu)_2Sn(5-NO_2-saldien)]$  (**5b**) y  $[(nOc)_2Sn(5-NO_2-saldien)]$  (**5c**) la  $T_c$  es de  $115^\circ C$  y  $120^\circ C$ , respectivamente. En estos casos se determinó que el  $\Delta G^\ddagger$  para estos complejos es de  $23.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $19.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectivamente, lo que indica que el gasto energético del proceso fluxional es mayor en comparación con los complejos análogos  $[(R')_2Sn(5-H-saldien)]$  (**3b-d**) y  $[(R')_2Sn(5-MeO-saldien)]$  (**4b-d**).

Cabe señalar que para el caso de los complejos  $[(Me)_2Sn(5-NO_2-saldien)]$  (**5a**) y  $[(Ph)_2Sn(5-NO_2-saldien)]$  (**5b**) se alcanzaron temperaturas de hasta  $130^\circ C$  y no se observó que el sistema coalesciera, lo que nos indica que, en estos dos casos en particular, los enlaces de coordinación  $N \rightarrow Sn$  son muy fuertes y por lo tanto el proceso de formación-ruptura no se lleva a cabo a temperatura ambiente, por lo que en disolución este equilibrio no está favorecido.

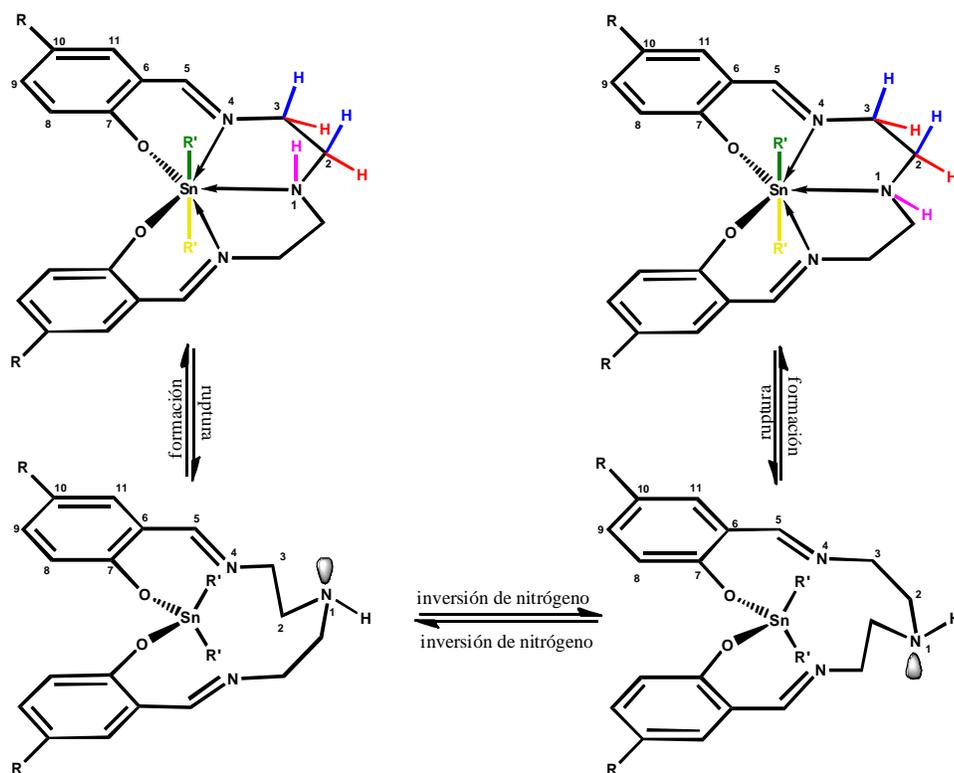
Con estos datos se corrobora lo observado en espectroscopía de infrarrojo: cuando los anillos aromáticos del ligante pentadentado contienen como sustituyente al grupo  $-\text{NO}_2$  en posición *para*, hacen más eficiente la coordinación de los átomos de nitrógeno ya que por su efecto electroattractor, contribuyen a que el átomo de estaño sea más ácido y, por lo tanto, los enlaces de coordinación  $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$  sean más fuertes, provocando que el proceso de formación-ruptura de éstos así como la inversión del átomo del nitrógeno central, sea energéticamente menos favorable.

En la Figura 5.3 se muestra el barrido de temperatura para el complejo  $[(n\text{Oc})_2\text{Sn}(5\text{-NO}_2\text{-saldien})]$  (**5c**) donde se observa que el sistema coalesce hasta los  $125^\circ\text{C}$ . Al aumentar la temperatura, el sistema complejo que se encuentra entre 2.50-4.25 ppm desaparece al ir aumentando la temperatura; por otro lado, las dos señales triples correspondientes a los hidrógenos H- $\theta$  en 0.50-0.75 ppm, así como la señal múltiple que se encuentra entre 0.75-1.25 ppm, desaparecen a la  $T_c$ , la cual es de  $115^\circ\text{C}$ , observándose solo como señales anchas en los tres casos.



**Figura 5.3.** Experimentos a temperatura variable del complejo  $[(n\text{Oc})_2\text{Sn}(5\text{-NO}_2\text{-saldien})]$  en  $\text{DMSO-}d_6$ .

Los experimentos de RMN de  $^1\text{H}$  a temperatura variable indican que, efectivamente se encuentra presente un comportamiento dinámico en los complejos, específicamente, un mecanismo fluxional. Cuando los enlaces de coordinación  $\text{N}\rightarrow\text{Sn}$  se encuentran presentes, se observa la no-equivalencia de las señales de los hidrógenos H-2 y H-3, así como de los sustituyentes  $\text{R}'$  enlazados al átomo de estaño. A medida que hay una variación en la temperatura, se lleva a cabo un proceso de formación-ruptura de los enlaces de coordinación  $\text{N}\rightarrow\text{Sn}$  así como la inversión del átomo de nitrógeno central, dando como resultado el ensanchamiento de las señales y la desaparición del acoplamiento complejo para los hidrógenos H-1, H-2 y H-3; conduciendo finalmente al equilibrio entre las dos estructuras. El mecanismo de fluxionalidad propuesto para los complejos tipo  $[(\text{R}')_2\text{Sn}(5\text{-R-saldien})]$  se muestra en el Esquema 5.1.



**Esquema 5.1.** Equilibrio conformacional dinámico propuesto para los compuestos tipo  $[(\text{R}')_2\text{Sn}(5\text{-R-saldien})]$  en disolución.

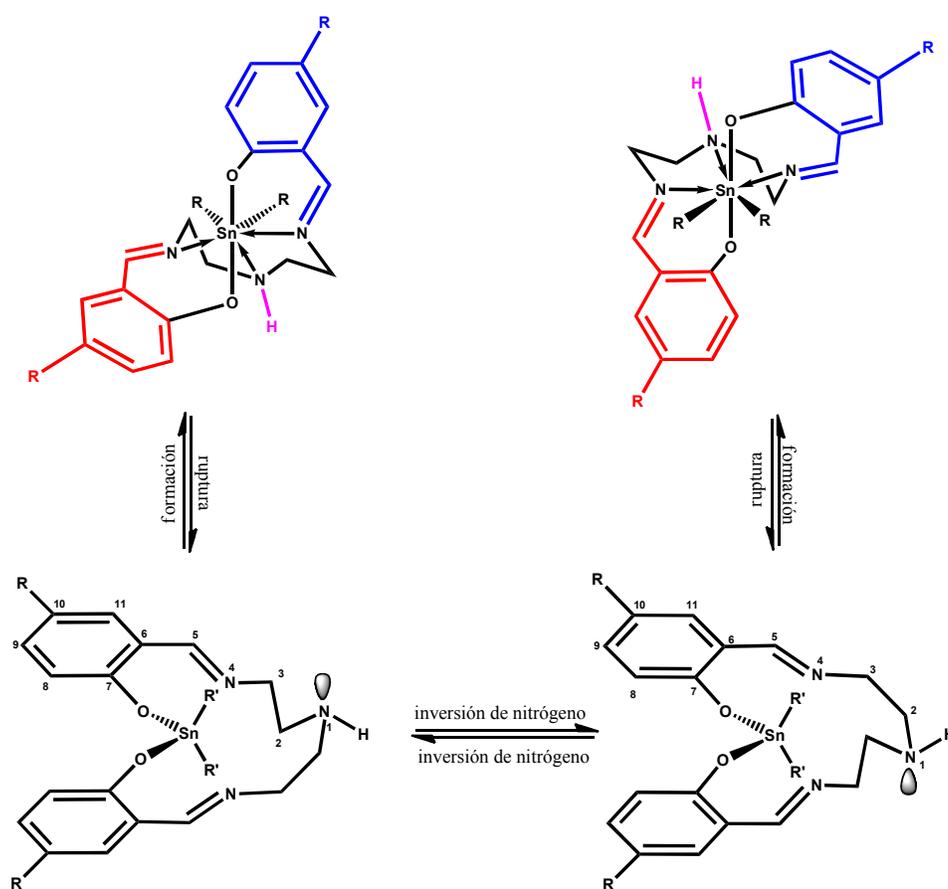


Si bien, el mecanismo propuesto anteriormente explica la complejidad de las señales en RMN de  $^1\text{H}$ , al analizar los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de los complejos  $[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(5\text{-H-saldien})]$  (**3b**) y  $[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(5\text{-OMe-saldien})]$  (**4b**) discutidos en la secciones 4.3.1(e) y 4.3.2(e), respectivamente, se aprecian señales para cada uno de los átomos de carbono presentes en la molécula (excepto para los sustituyentes  $n\text{Bu}$ ), y que no pueden ser explicadas con el mecanismo anteriormente presentado. (ver Tabla 5.2).

<b>Tabla 5.2. Datos de RMN de <math>^{13}\text{C}</math> de complejos tipo <math>[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(5\text{-R-saldien})]</math> (<math>\delta</math> en ppm).</b>									
	<b>C-2</b>	<b>C-3</b>	<b>C-5</b>	<b>C-6</b>	<b>C-7</b>	<b>C-8</b>	<b>C-9</b>	<b>C-10</b>	<b>C-11</b>
<b>3b</b>	49.6	59.6	166.1	118.7	161.1	114.0	133.6	118.6	131.3
	(C-2),	(C-3)	(C-5)	(C-6)	(C-9)	(C-8)	(C-7)	(C-10)	(C-11)
	49.7	60.1	167.6	120.2	168.2	116.0	134.2	123.9	132.3
	(C-2'),	(C-3')	(C-5')	(C-6')	(C-9')	(C-8')	(C-7')	(C-10')	(C-11')
<b>4b</b>	55.9	59.8	165.7	118.9	151.9	114.8	122.0		117.6
	(C-2)	(C-3)	(C-5)	(C-6)	(C-7)	(C-8)	(C-10)	148.7	(C-11)
	56.1	60.2	167.0	119.3	155.1	116.3	124.7		118.3
	(C-2')	(C-3')	(C-5')	(C-6')	(C-7')	(C-8')	(C-10')		(C-11')

Es muy probable que, lo que esté sucediendo en estos dos complejos sea un mecanismo de isomerización. Si bien, la presencia del fenómeno de formación-ruptura de los enlaces de coordinación está presente, la conformación del complejo es distinta. Para que los carbonos C-2 a C-11 presenten desplazamientos distintos es porque presentan también ambientes magnéticos distintos. Para estos dos casos, se propone que la distribución de los átomos donadores  $\text{N}_3\text{O}_2$  alrededor del átomo de estaño no se encuentran en el plano de la bipirámide pentagonal, sino que los átomos de oxígeno se encuentran ocupando las posiciones axiales de esta geometría, mientras que los sustituyentes  $n\text{Bu}$  enlazados al átomo de

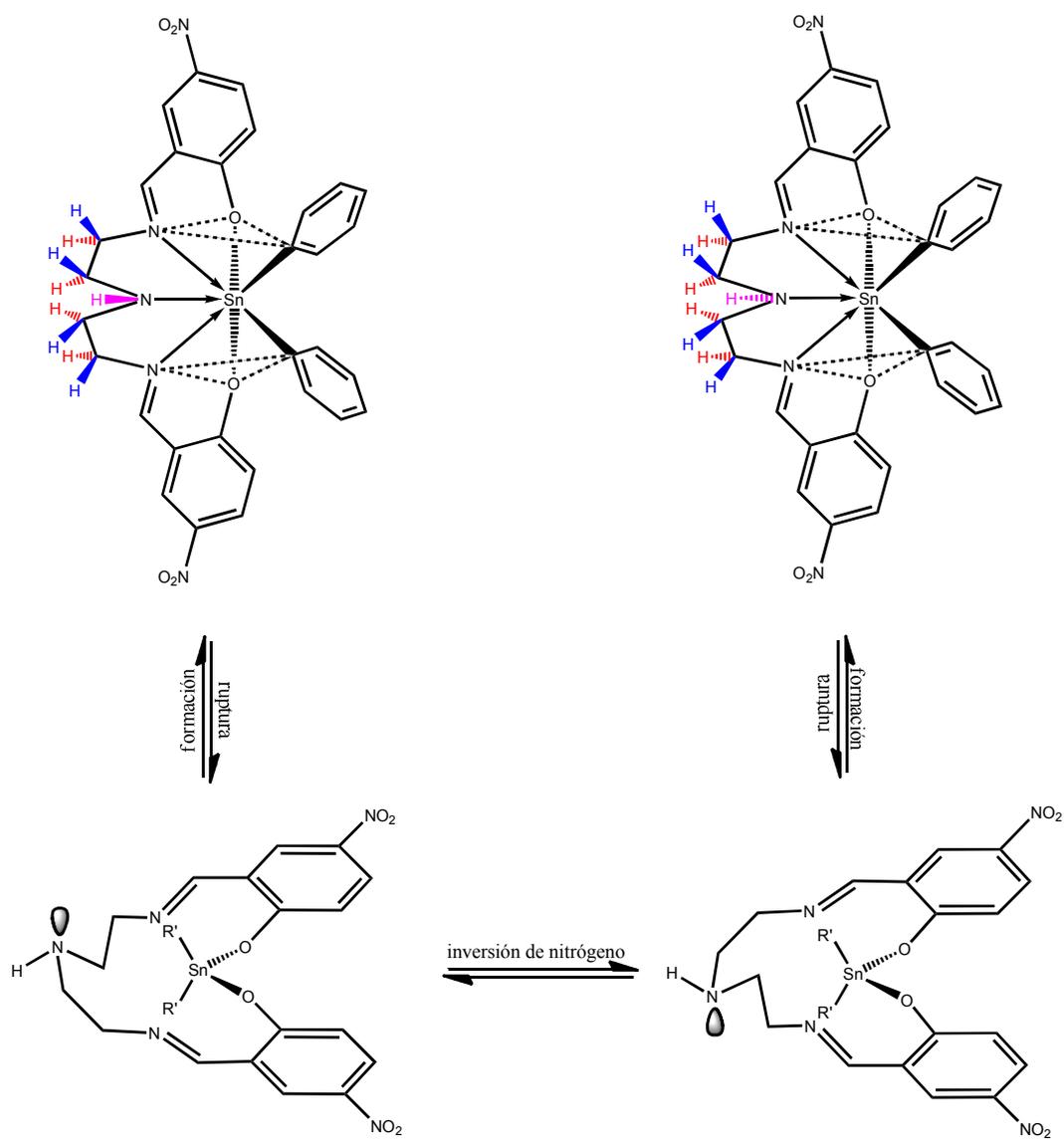
estaño se encuentran en dos de las posiciones ecuatoriales de la bipirámide. Aunque la conformación es distinta, el fenómeno que conlleva al ensanchamiento de las señales de los hidrógenos H-2 y H-3 sigue estando presente, pero a diferencia del mecanismo anterior, en este caso lo que se observa es la formación de dos estructuras totalmente distintas, indicando así la presencia de sistemas de no-rigidez estereoquímica. El mecanismo de isomerización propuesto se muestra en el Esquema 5.2.



**Esquema 5.2.** Equilibrio conformacional dinámico propuesto para los complejos tipo  $[(n\text{Bu})_2\text{Sn}(5\text{-R-saldien})]$  ( $\text{R} = \text{-H}, \text{-OMe}$ ) en disolución.

Finalmente hay que hacer notar que presumiblemente el complejo  $[(\text{Ph})_2\text{Sn}(5\text{-NO}_2\text{-saldien})]$  (**5d**) presente un comportamiento distinto al de los complejos análogos **5a-5c**, esto debido a que, como también fue señalado en la sección 4.3.3(e), no se observan señales diferentes para cada uno de los sustituyentes fenilo. En este caso, la manera en cómo se puede establecer este comportamiento es debido a que existe una disposición geométrica distinta para este complejo **5d** en disolución. Se propone que este complejo adopta una geometría de tipo prisma trigonal coronada.

Como se ha comentado, la diferencia energética entre la geometría bipirámide pentagonal y la geometría de tipo prisma trigonal coronada es baja, por lo que no hay una restricción fuerte para que este complejo adopte la geometría mencionada. El mecanismo de isomerización propuesto para el complejo **5d** se muestra en el esquema 5.3. En este caso, también se lleva a cabo el proceso de formación-ruptura de los enlaces de coordinación  $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$ , así como la inversión del átomo de nitrógeno; en este mecanismo de igual manera se pasa a través de una estructura tetraédrica intermedia.



**Esquema 5.3.** Equilibrio conformacional dinámico propuesto para el complejo tipo  $[(\text{Ph})_2\text{Sn}(5\text{-R-saldien})]$  (**5d**).

## **5.2. Difracción de rayos X de complejos tipo $[(R')_2Sn(5-R-saldien)]$ .**

Las estructuras moleculares de los complejos **3a**, **3d** y **5b** se confirmaron por difracción de rayos-X de monocristal. Los principales datos cristalográficos de las estructuras de estos complejos, se encuentran resumidos en la Tabla 5.3. Las longitudes de enlace, ángulos de enlace y ángulos de torsión de estos complejos se encuentran listados en la Tabla 5.4.

Los estudios de difracción mostraron que los tres complejos presentan una geometría de bipirámide pentagonal distorsionada (BPD) (Figura 5.4). En las estructuras se observa que el plano ecuatorial está formado por los dos oxígenos del grupo fenolato, los dos nitrógenos del grupo imínico y el nitrógeno del grupo amino, mientras que las posiciones apicales se encuentran ocupadas por los grupos orgánicos enlazados al átomo de estaño (Figura 5.5). Los grupos orgánicos en los complejos **3a**, **3d** y **5b** forman ángulos entre ellos de  $171.2(2)^\circ$ ,  $173.2(1)^\circ$  y  $175.3(4)^\circ$  respectivamente, lo que muestra la ligera distorsión en la geometría de tipo bipirámide pentagonal (ver Tabla 5.4).

Esta disposición de los átomos es la que ha mostrado los resultados interesantes en RMN de  $^1H$ , ya que como se ha establecido, las señales de los hidrógenos H-2 y H-3 se vuelven más complejas debido precisamente a la orientación que tiene el hidrógeno del grupo NH y los carbonos de los grupos metileno adyacentes a éste.

**Tabla 5.3. Datos cristalográficos selectos y refinamiento de la estructuras de los complejos 3a, 3d y 5b.**

	<b>3a</b>	<b>3d</b>	<b>5b</b>
<b>Formula Empírica</b>	C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Sn	C <sub>31</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Sn	C <sub>27</sub> H <sub>37</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O <sub>6</sub> Sn
<b>Peso molecular (g mol<sup>-1</sup>)</b>	543.05	701.62	717.21
<b>Tamaño del cristal (mm)</b>	0.42 x 0.15 x 0.10	0.41 x 0.13 x 0.12	0.39 x 0.26 x 0.19
<b>Color</b>	Incoloro	Amarillo	Amarillo
<b>Sistema Cristalino</b>	Ortorrómbico	Monoclínico	Monoclínico
<b>Grupo espacial</b>	Pna2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> /n	Cc
<b>a (Å)</b>	11.3340(11)	12.971(2)	18.7754(17)
<b>b (Å)</b>	16.7424(16)	15.372(2)	11.0172(10)
<b>c (Å)</b>	12.4653(12)	15.490(3)	16.7238(15)
<b>α (°)</b>	90	90	90
<b>β (°)</b>	90	91.002(8)	113.9690(10)
<b>γ (°)</b>	90	90	90
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	2365.4(4)	3079.1(9)	3161.0(5)
<b>Z</b>	4	4	4
<b>ρ (g cm<sup>-3</sup>)</b>	1.525	1.513	1.507
<b>No. de reflexiones colectadas</b>	24937	25040	12756
<b>No. de reflexiones independientes (R<sub>int</sub>)</b>	4316 (0.0606)	5679 (0.0448)	5734 (0.0358)
<b>No. de reflexiones observadas</b>	4316	5679	5734
<b>No. de parámetros</b>	265	392	375
<b>R<sup>a</sup></b>	0.0444	0.0426	0.0456
<b>R<sub>w</sub><sup>b</sup></b>	0.0782	0.0744	0.0704
<b>GOOF en F<sup>2</sup></b>	0.957	1.050	0.906

<sup>a)</sup>  $R = \sum \|F_0 - F_c\| / \sum F_0$ , <sup>b)</sup>  $R_w (F_0)^2 = [\sum_w (F_0^2 - F_c^2)^2 / \sum_w F_0^4]^{1/2}$

En la Figura. 5.4 se puede observar que la disposición de los complejos es distinta ya que, mientras en el complejo **3a** los anillos aromáticos del ligante no están coplanares, en los complejos **3d** y **5b** la desviación con respecto a la coplanaridad es menor. Para el complejo **3a** la desviación de los anillos aromáticos  $\overline{\text{C}(4)\text{-C}(5)\text{-C}(6)\text{-C}(7)\text{-C}(8)\text{-C}(9)}$  y  $\overline{\text{C}(19)\text{-C}(20)\text{-C}(21)\text{-C}(22)\text{-C}(23)\text{-C}(24)}$  con respecto al plano pentagonal (formado por el átomo de estaño y los átomos donadores  $\text{N}_3\text{O}_2$ ) es de  $34.48^\circ$  y  $23.21^\circ$  respectivamente, lo que le confiere una conformación de tipo mariposa. Por otro lado, para el complejo **3d**, la desviación de los anillos aromáticos es de  $3.17^\circ$  y  $37.41^\circ$ , en este caso se aprecia que solo uno de los dos anillos aromáticos es prácticamente coplanar al plano pentagonal mientras que el otro se encuentra desviado de este plano. En el caso del complejo **5d**, la desviación de los anillos aromáticos con respecto al plano pentagonal es de  $18.85^\circ$  y  $-17.41^\circ$ , respectivamente, observándose solo una ligera distorsión.

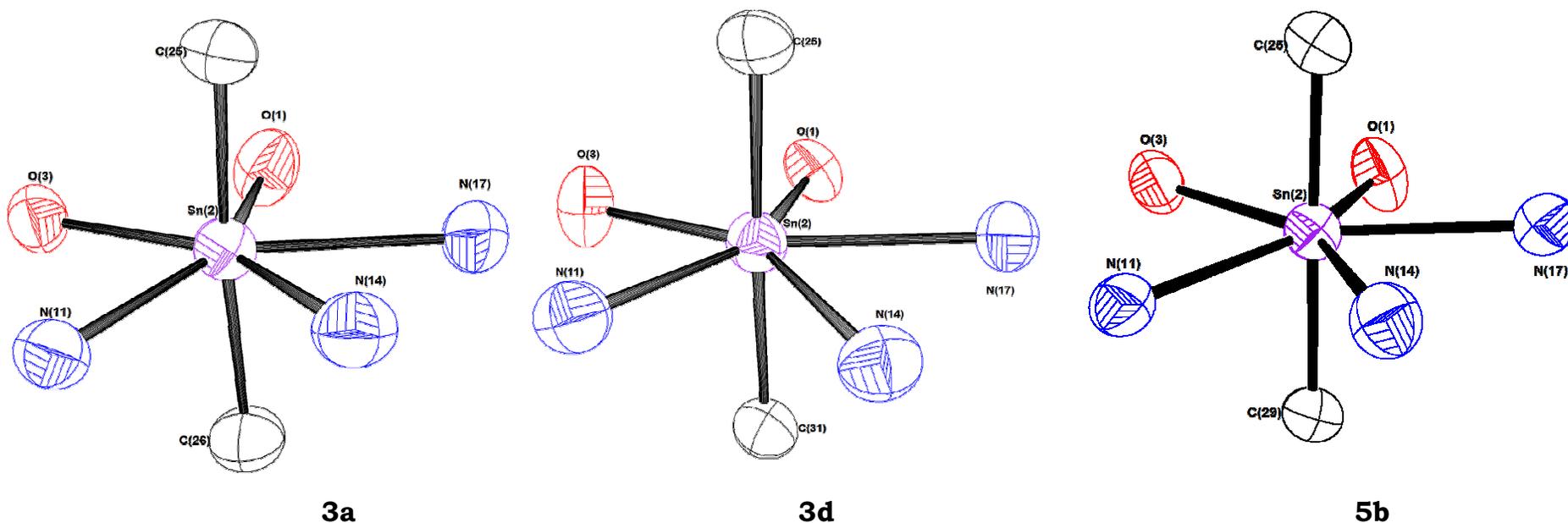
Con lo que respecta a las distancias de enlace, se observa que las distancias  $\text{Sn-N}_{\text{imina}}$  son ligeramente más cortas que la distancia  $\text{Sn-N}_{\text{amina}}$ ; además las distancias  $\text{Sn-N}_{\text{imina}}$  encontradas en los complejos estudiados son significativamente más largas que las descritas para estructuras con ligantes con átomos donadores  $\text{N}_3\text{O}_2$  rígidos.<sup>54,55</sup> Por otro lado, observamos que para el complejo **5b** las distancias  $\text{Sn-O}$  son mayores con respecto a las de los complejos **3a** y **3b**, mientras que las distancias  $\text{Sn-N}$  son más cortas, lo que indica que el sustituyente  $-\text{NO}_2$  tiene una influencia significativa sobre estos enlaces ya que, al retirar densidad electrónica a través del sistema aromático, aumenta la acidez del átomo metálico, fortaleciendo así los enlaces de coordinación  $\text{N}\rightarrow\text{Sn}$  viéndose este fenómeno reflejado en la disminución de estas distancias de enlace (Ver Tabla 5.4).



**Tabla 5.4. Distancias de enlace (Å), ángulos de enlace y de torsión (°) selectos de los complejos 3a, 3d y 5b.**

<i>Distancias de enlace</i>							
	<b>3a</b>	<b>3d</b>	<b>5b</b>		<b>3a</b>	<b>3d</b>	<b>5b</b>
Sn(2)-O(1)	2.156(3)	2.129(2)	2.198(6)	Sn(2)-C(25)	2.111(5)	2.154(3)	2.112(9)
Sn(2)-O(3)	2.145(3)	2.131(2)	2.204(3)	Sn(2)-C(26)	2.119(5)		
Sn(2)-N(11)	2.480(4)	2.422(2)	2.473(4)	Sn(2)-C(31)		2.139(3)	
Sn(2)-N(14)	2.592(4)	2.561(3)	2.506(4)	Sn(2)-C(29)			2.138(9)
Sn(2)-N(17)	2.526(4)	2.512(2)	2.495(4)				
<i>Ángulos de enlace</i>							
	<b>3a</b>	<b>3d</b>	<b>5b</b>		<b>3a</b>	<b>3d</b>	<b>5b</b>
O(1)Sn(2)-O(3)	78.5(1)	76.2(1)	75.05(2)	C(26)-Sn(2)-O(1)	94.6(2)		
O(3)-Sn(2)-N(11)	74.0(1)	77.7(1)	75.11(2)	C(26)-Sn(2)-O(3)	96.6(2)		
N(11)-Sn(2)-N(14)	67.1(2)	68.8(1)	68.11(3)	C(26)-Sn(2)-N(11)	85.4(2)		
N(14)-Sn(2)-N(17)	66.0(2)	64.5(1)	68.25(2)	C(26)-Sn(2)-N(14)	88.4(2)		
N(17)-Sn(2)-O(1)	75.2(2)	73.3(1)	74.69(2)	C(26)-Sn(2)-N(17)	85.9(2)		
C(25)-Sn(2)-O(1)	91.7(2)	95.9(1)	93.4(2)	C(31)-Sn(2)-O(1)		89.9(1)	
C(25)-Sn(2)-O(3)	90.8(2)	94.5(1)	89.9(2)	C(31)-Sn(2)-O(3)		90.93(0)	
C(25)-Sn(2)-N(11)	91.9(2)	85.2(1)	94.65(8)	C(31)-Sn(2)-N(11)		91.7(1)	
C(25)-Sn(2)-N(14)	82.8(2)	88.5(1)	87.4(3)	C(31)-Sn(2)-N(14)		84.8(1)	
C(25)-Sn(2)-N(17)	89.87(8)	88.8(1)	84.53(9)	C(31)-Sn(2)-N(17)		88.2(1)	
C(25)-Sn(2)-C(26)	171.2(2)			C(29)-Sn(2)-O(1)			90.3(2)
C(25)-Sn(2)-C(31)		173.2(1)		C(29)-Sn(2)-O(3)			94.0(2)
C(25)-Sn(2)-C(29)			175.3(4)	C(29)-Sn(2)-N(11)			83.92(7)
				C(29)-Sn(2)-N(14)			87.8(3)
				C(29)-Sn(2)-N(17)			93.74(7)

<b>Ángulos de torsion</b>			
	<b>3a</b>	<b>3d</b>	<b>5b</b>
Sn(2)-O(3)-C(4)-C(5)	-142.98 (0.38)	171.67 (0.23)	-157.44 (0.34)
Sn(2)-O(3)-C(4)-C(9)	39.64 (0.64)	-7.74 (0.51)	24.23 (0.75)
Sn(2)-N(11)-C(10)-C(9)	-19.54 (0.72)	0.68 (0.46)	-10.48 (0.70)
Sn(2)-O(1)-C(24)-C(19)	-31.74 (0.77)	48.30 (0.34)	21.37 (0.81)
Sn(2)-O(1)-C(24)-C(23)	151.39 (0.40)	-134.06 (0.22)	-160.05 (0.36)
Sn(2)-N(17)-C(18)-C(19)	11.89 (0.83)	-12.96 (0.40)	-9.93 (0.65)
N(11)-C(12)-C(13)-N(14)	56.74 (0.62)	60.39 (0.33)	-52.90 (0.59)
N(14)-C(15)-C(16)-N(17)	-58.60 (0.65)	-43.20 (0.36)	54.26 (0.56)



**Figura 5.5.** Geometría de tipo bpirámide pentagonal adoptada por el átomo de estaño en los complejos **3a**, **3d** y **5b**.

Esta fuerza del enlace también puede ser corroborada determinando el orden de enlace de los enlaces de coordinación  $N \rightarrow Sn$ . Utilizando la ecuación de Schomaker-Stevenson<sup>79</sup> y los radios covalentes de los átomos de nitrógeno y estaño,<sup>80</sup> se puede determinar que la distancia del enlace covalente N-Sn es de 2.013 Å. Sin embargo, en la literatura los valores descritos para un enlace covalente N-Sn se encuentran en el intervalo que va de 2.056 a 2.285 Å.<sup>81</sup> Tomando entonces como referencia este último valor, utilizamos la ecuación de Pauling<sup>82</sup> para determinar el orden de enlace en los enlaces de coordinación  $N \rightarrow Sn$  de los complejos **3a**, **3d** y **5b** (Tabla 5.5.).

<b>Tabla 5.5. Orden de enlace <math>N \rightarrow Sn</math> en los complejos heptacoordinados 3a, 3b y 5b</b>			
	<b>Sn(2)-N(11)</b>	<b>Sn(2)-N(14)</b>	<b>Sn(2)-N(17)</b>
<b>3a</b>	0.47	0.31	0.40
<b>3d</b>	0.59	0.35	0.42
<b>5b</b>	0.49	0.43	0.45

Como se observa en los valores de la Tabla 5.5., los enlaces de coordinación  $N \rightarrow Sn$  en el complejo **5b** tienen un orden de enlace mayor que los observados para los complejos **3a** y **3d**, comprobando también de esta manera que la presencia de un grupo electroattractor en el ligante pentadentado aumenta la acidez en el átomo de estaño y, por lo tanto, incrementa la fuerza del enlace de coordinación  $N \rightarrow Sn$ .

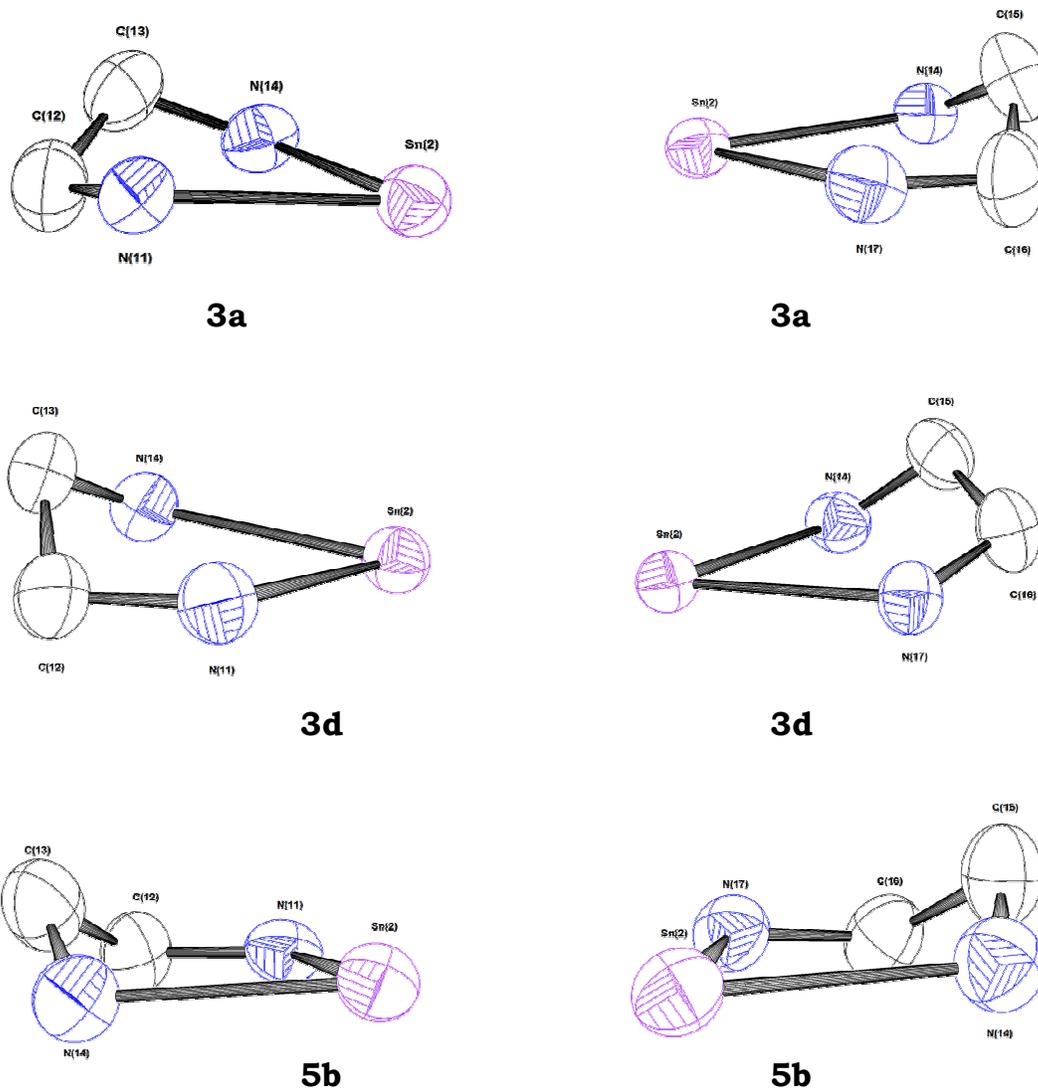
<sup>79</sup> Schomaker, V., Stevenson, D.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, 63, 37-40.

<sup>80</sup> Cordero, B., Gómez, V., Platero-Prats, A.E., Revés, M., Echeverría, J., Cremades, E., Barragán, F., Alvarez, S., *Dalton Trans.*, **2008**, 2832-2838.

<sup>81</sup> Holloway, C.E., Melnik, M., *Main Group Met. Chem.*, **2000**, 23, 1-147.

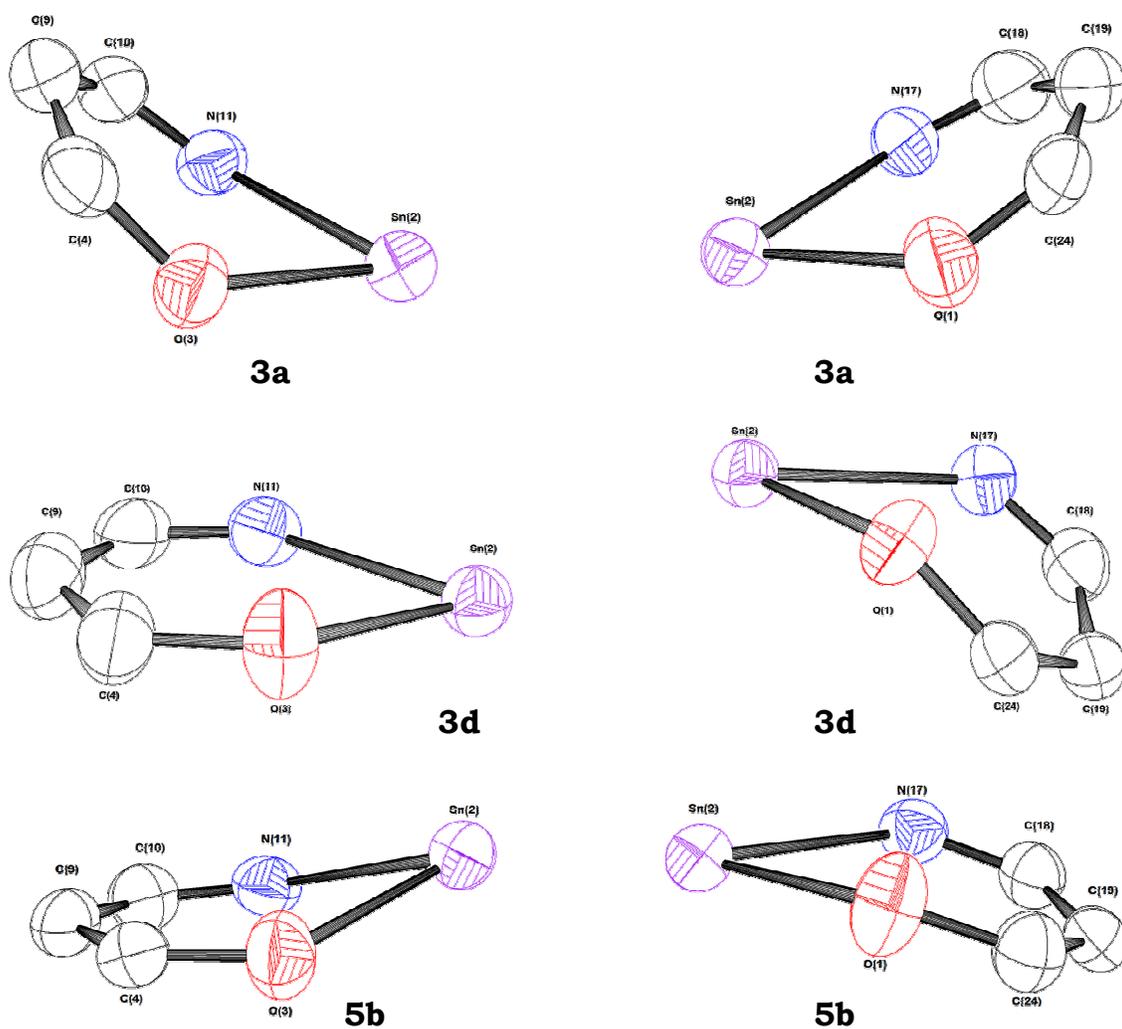
<sup>82</sup> Pauling, L., *The Nature of the Chemical Bond*, 3ra. Ed., Cornell University, New York, **1960**, 255-256.

En el caso de los estanaciclos de cinco miembros formados por los átomos  $\overbrace{\text{Sn}(2)\text{-N}(11)\text{-C}(12)\text{-C}(13)\text{-N}(14)}$  y  $\overbrace{\text{Sn}(2)\text{-N}(14)\text{-C}(15)\text{-C}(16)\text{-N}(17)}$  se pudo determinar analizando los ángulos de torsión  $\text{N}(11)\text{-C}(12)\text{-C}(13)\text{-N}(14)$  y  $\text{N}(14)\text{-C}(15)\text{-C}(16)\text{-N}(17)$ , que estos no son planos, ya que presentan una conformación en forma de *sobre* para todos los casos, siendo los átomos C(13) y C(15) los que no se encuentran coplanares al resto de los átomos que forman el anillo de cinco miembros (Ver Figura 5.6).



**Figura 5.6.** Conformación de los estanaciclos de 5 miembros formados en la estructura de los complejos  $[(R')_2\text{Sn}(5\text{-R-saldien})]$  (**3a**) (**3d**) y (**5b**).

De manera similar, se observa la formación de estanacillos de seis miembros conformados por los átomos  $\overline{\text{Sn}(2)\text{-O}(3)\text{-C}(4)\text{-C}(9)\text{-C}(10)\text{-N}(11)}$  y  $\overline{\text{Sn}(2)\text{-O}(1)\text{-C}(24)\text{-C}(19)\text{-C}(18)\text{-N}(17)}$ . En las estructura cristalinas de los complejos **3d** y **5b**, se observa que prácticamente estos anillos son planos, sin embargo, la conformación de mariposa observada en el complejo **3a** se debe precisamente a la no-planaridad de estos estanacillos. En la Figura 5.7 se muestran las conformaciones de estos anillos.



**Figura 5.7.** Conformación de los estanacillos de 6 miembros formados en la estructura de los complejo  $[(R')_2\text{Sn}(5\text{-R-saldien})]$  (**3a**) (**3d**) y (**5b**).

### **5.3. Estudios de Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) de los complejos heptacoordinados tipo $[(R')_2Sn(5-H-saldien)]$ .**

Como se mencionó en el Capítulo 2 de este trabajo, los complejos de diorganoestaño(IV) pueden ser utilizado en el área de materiales, como precursores para la obtención de películas delgadas de SnO<sub>2</sub> mediante la técnica de Depósito Químico en fase Vapor (CVD). En este sentido, se realizaron diferentes análisis térmicos para determinar si los complejos tipo  $[(R')_2Sn(5-R-saldien)]$  son candidatos para su utilización en la técnica antes mencionada. Para ellos solo se estudiaron a los complejos tipo  $[(R')_2Sn(5-H-saldien)]$  (**3a-d**).

En primer lugar se realizaron análisis termogravimétricos a los complejos **3a-d**, para estudiar el proceso de descomposición y estabilidad térmica de éstos complejos. En la Figura 5.8 se muestran las curvas termogravimétricas (TG) obtenidas para los complejos **3a-d** en un intervalo temperatura de 24-500°C. En las gráficas se observa claramente que para los complejos **3a**, **3b** y **3d** hay una pérdida de masa por debajo de los 150°C (zona I), muy probablemente debida a la evaporación de residuos del disolvente utilizado en la síntesis; en el caso del complejo **3c**, la pérdida de masa no es inmediata, sino que va lentamente a medida que avanza el experimento, observándose que a 150°C solo se ha habido una pérdida de 2%.

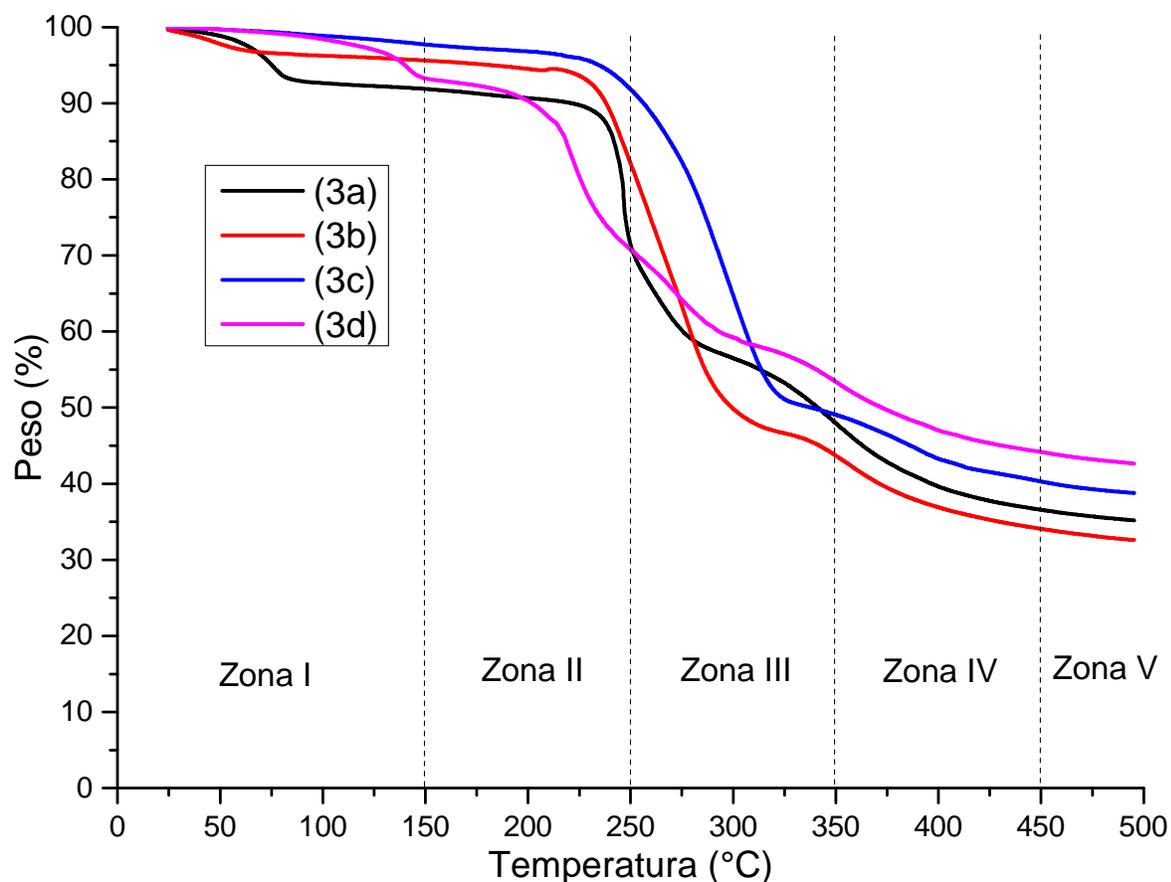
Entre 150-250°C (zona II) observamos que la pérdida de masa de los complejos es más lenta, sin embargo, es en esta zona en donde se empieza a dar el primer gran cambio o la primera pérdida importante de masa; esto puede notarse claramente en el punto de inflexión de cada una

de las curvas, encontrándose estos puntos en 218°C para el complejo **3a**, 212°C para **3b**, 216° para **3c** y para el complejo **3d** en 217°C.

Posteriormente encontramos a la zona III (250-350°C) que podemos considerar una primer zona de transición en donde se da una pérdida de masa, de entre 40-55% en peso. Cabe señalar que para el complejo **3a**, inicia en este mismo intervalo una segunda zona de transición en la que se puede observar una segunda pérdida importante de masa, en este caso la temperatura a la que inicia esta descomposición es de 311°C.

La zona IV en los termogramas muestran que la descomposición de los complejos es constante y prácticamente en las gráficas no se muestra un cambio importante, encontrándose la pérdida de de masa para los complejos entre 34-44%.

Finalmente en la zona V tampoco se observan saltos en los termogramas y la descomposición de los compuestos sigue siendo continua. Los TGA se llevaron a cabo hasta los 490°C, observándose para los complejos que el % en peso a esta temperatura se encuentra en el intervalo de 32-43%. En la Tabla 5.6 se resumen los datos más importantes de los TGA.



**Figura 5.8.** Comparación de los Análisis Termogravimétricos (TGA) de los complejos  $[(R')_2Sn(5-R-saldien)]$  (**3a-3d**).

**Tabla 5.6.** Datos de TGA de complejos tipo  $[(R')_2Sn(5-H-saldien)]$  (**3a-d**)

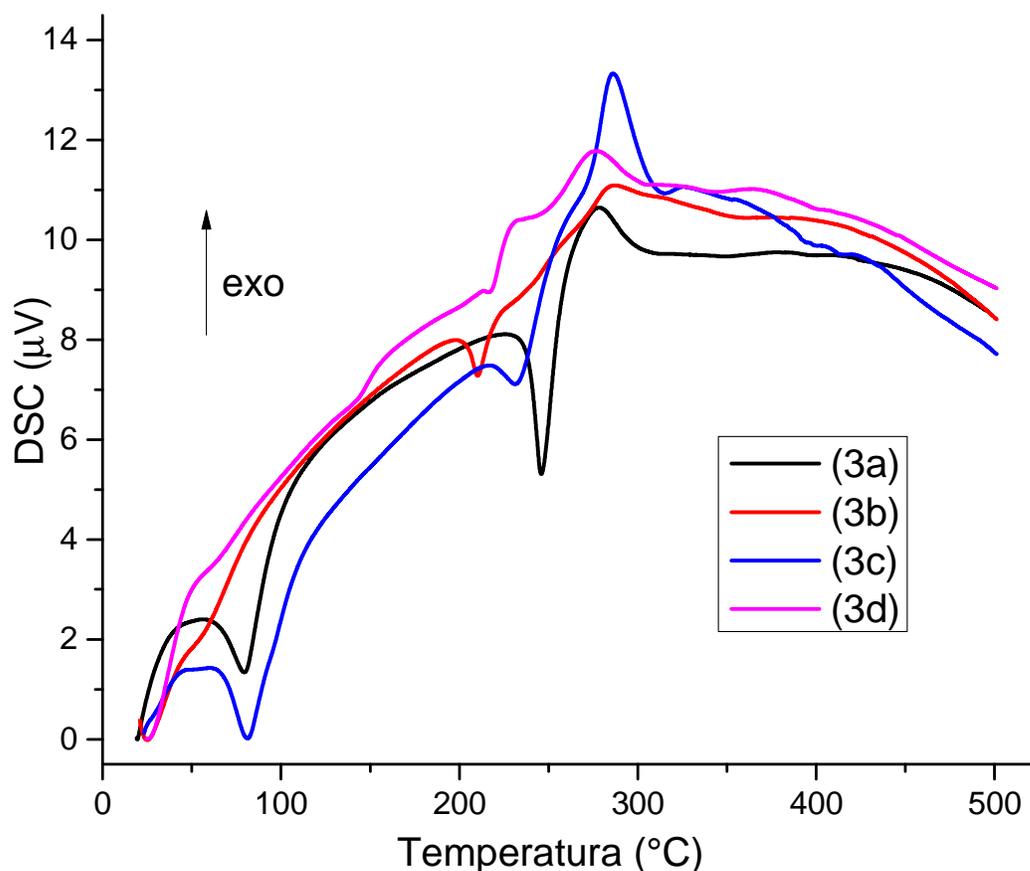
	Zona I		Zona II		Zona III		Zona IV		Zona V	
	$T$ ( $<150^\circ$ )	% pérdida masa	$T$ ( $<250^\circ$ )	% pérdida masa	$T$ ( $350^\circ$ )	% pérdida masa	$T$ ( $450^\circ$ )	% pérdida masa	$T$ ( $500^\circ$ )	% pérdida masa
<b>3a</b>	81	8.2	218	10.9	350	52.5	450	63.4	500	64.7
<b>3b</b>	63	4.1	212	6.2	350	56.2	450	65.9	500	67.4
<b>3c</b>	150	2.7	216	14.5	350	50.8	450	59.6	500	61.4
<b>3d</b>	127	7.1	217	10.0	350	46.3	450	58.7	500	57.3

Se realizaron también experimentos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los complejos **3a-d** (Figura 5.9). En estos experimentos podemos observar al menos tres eventos calorimétricos importantes para los cuatro complejos, los dos primeros son procesos endotérmicos mientras que el tercero es exotérmico, para todos los casos. Por ejemplo, para el complejo **3a** se observa aproximadamente a 79°C un primer evento el cuál es atribuido a la pérdida de moléculas de disolvente, posteriormente se observa un segundo evento a 246°C que representa la primera pérdida importante de masa debido a la descomposición del compuesto; finalmente se observa un tercer evento importante a 277°C que bien puede deberse a una posible transición de fase o a una primera cristalización.

Para el compuesto **3b** observamos al primer evento a 57°C, sin embargo este no es muy pronunciado. El segundo evento calorimétrico es observado a 210°C, atribuido también a la descomposición del compuesto. El tercer evento es observado en 285°C siendo también adjudicado, como en el caso anterior, a una transición de fase.

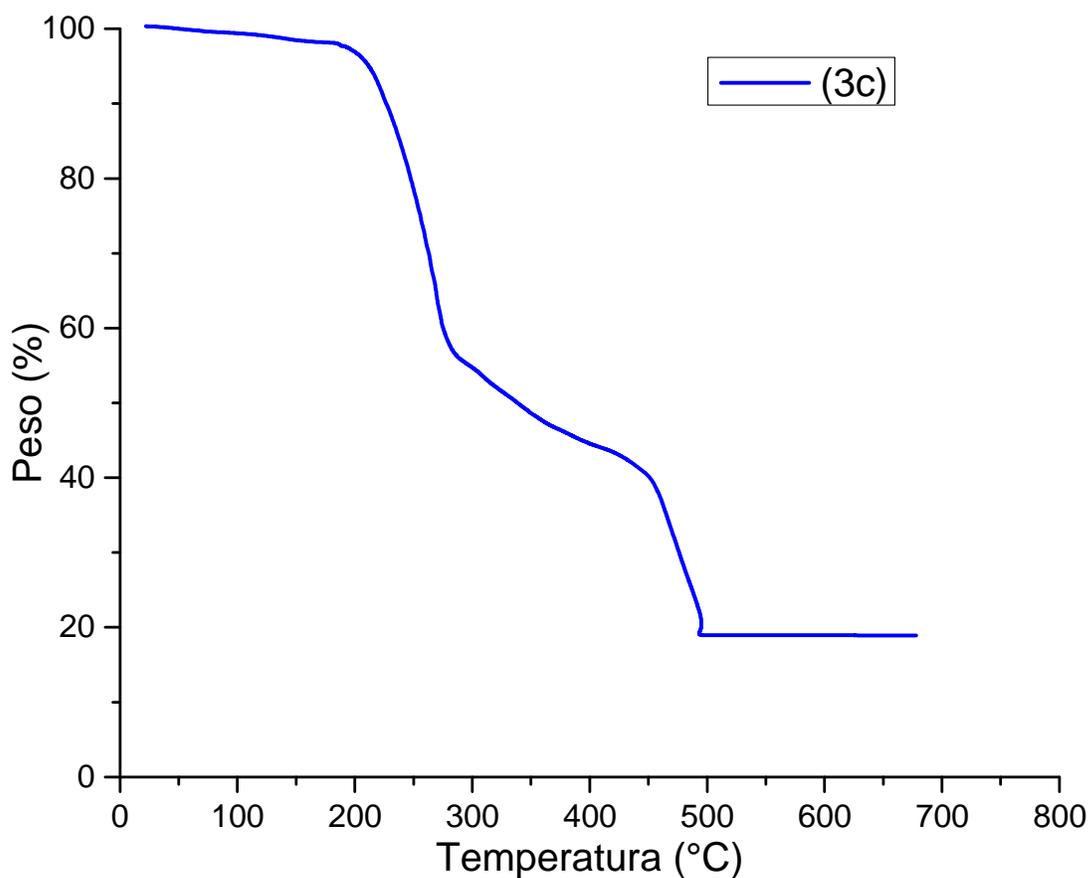
En el caso del compuesto **3c**, los eventos observados se registran en 81°C, 230°C y 286°C, siendo coincidentes tanto con las pérdidas de masas analizadas en los experimentos de TGA, así como en el comportamiento que han mostrado los complejos análogos.

Para el complejo **3d** observamos un primer evento importante hasta los 216°C siendo este un proceso endotérmico, sin embargo, se aprecian dos eventos exotérmicos, el primero de ellos a 230°C y el segundo a 275°C, las cuales pueden ser atribuidas o a una transición de fase, a una cristalización o inclusive a una transición vítrea.



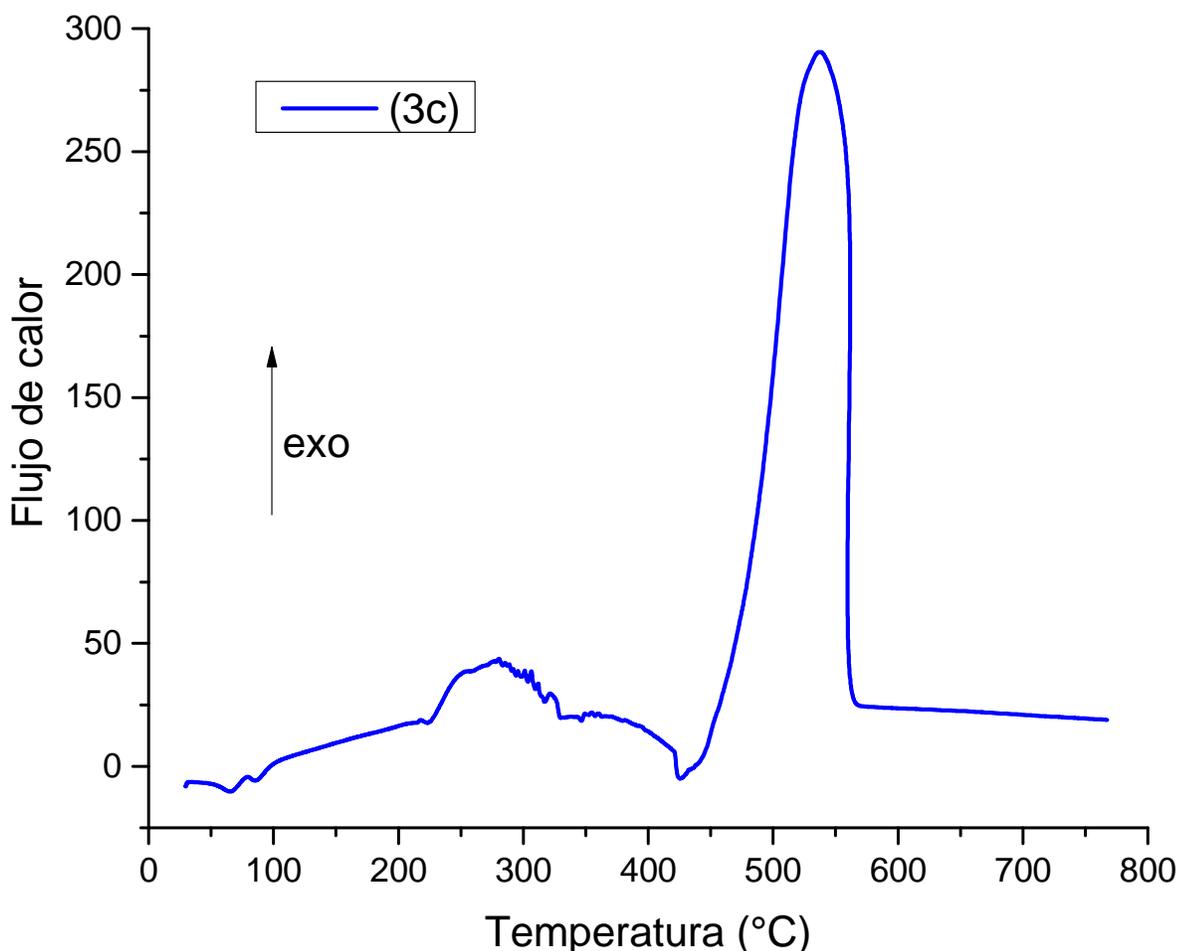
**Figura 5.9.** Comparación de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) de los complejos  $[(R')_2Sn(5-R-saldien)]$  (**3a-3d**).

Se decidió realizar experimentos de TGA y DSC para el complejo **3c** en un intervalo de temperaturas más amplio (25-750°C) y determinar por medio de estos experimentos, el producto final posterior a la calcinación del complejo. En la Figura 5.10 se muestra el TGA del complejo **3c**, en el que se observa claramente la pérdida de una gran cantidad de masa a partir de los 460°C. Se observa además, una línea continua a partir de 498°C con un %peso = 19, lo que concuerda perfectamente con la formación de  $SnO_2$ .



**Figura 5.10.** Análisis Termogravimétrico (TGA) del complejo  $[(nOc)_2Sn(5-H-saldien)]$  (**3c**), a intervalo de temperatura de 25-700°C.

En el nuevo experimento de calorimetría diferencial de barrido (DSC) realizado al complejo **3c** (a un intervalo de temperatura de 25-750°C), se observan los eventos descritos anteriormente por debajo de los 450°C, sin embargo, en este nuevo experimento es bastante notorio un evento altamente exotérmico a 537°C debido a la cristalización del  $SnO_2$ , producto de la descomposición del complejo en cuestión. En la Figura 5.11 se muestra la curva del experimento de DSC.



**Figura 5.11.** Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) del complejo  $[(n\text{Oc})_2\text{Sn}(5\text{-H-saldien})]$  (**3c**), a intervalo de temperatura de 25-750°C

Para corroborar la descomposición del compuesto y la pérdida de masa del mismo, se decidió calcinar la muestra hasta 600°C y hacer un seguimiento por espectroscopía de IR (Figura 5.12).

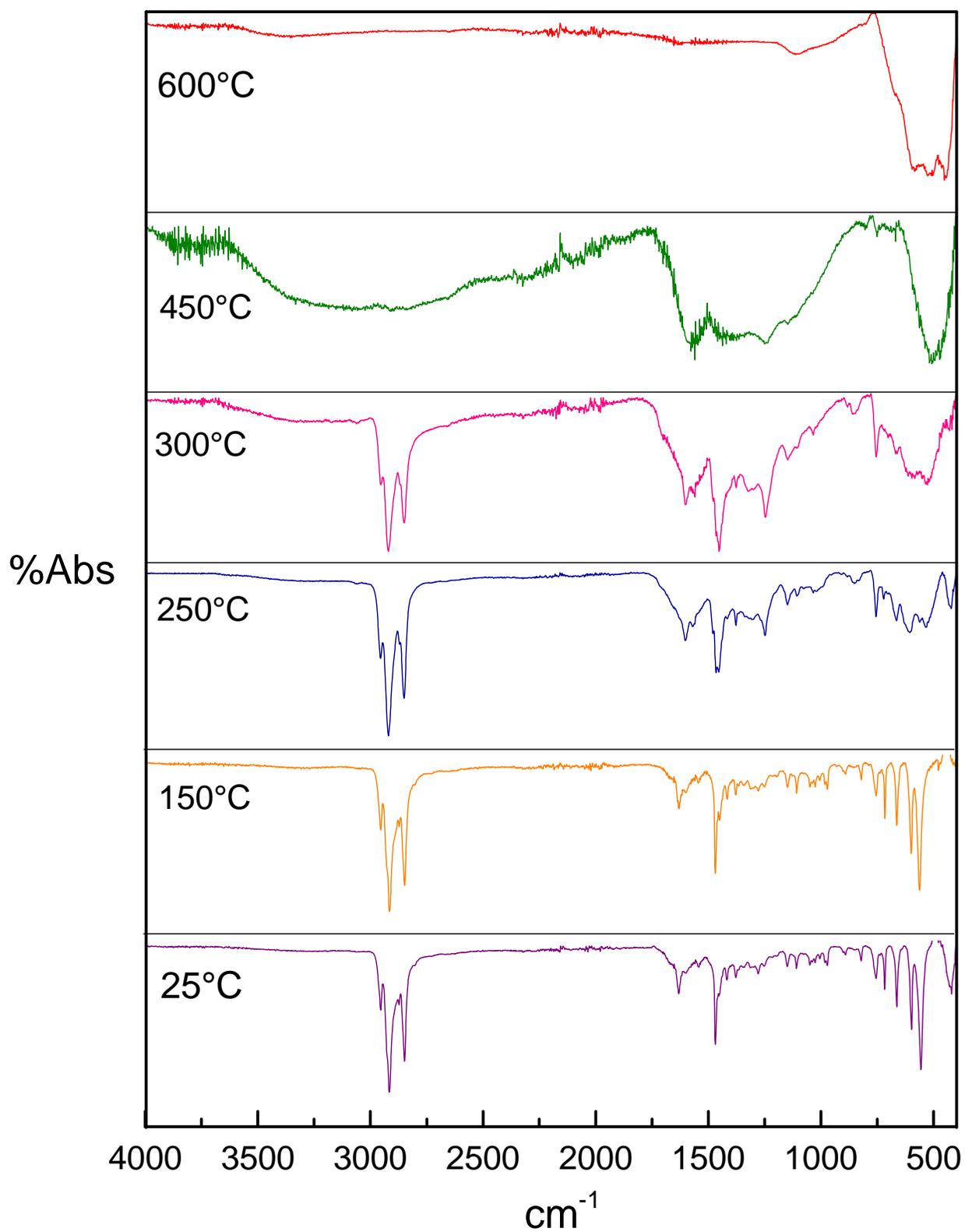
En los espectro de infrarrojo de la Figura 5.11 podemos observar que a medida que va aumentando la temperatura, las bandas correspondientes a las vibraciones  $\nu(\text{C-H})$  y  $\nu(\text{C-C})$  de los grupos aromáticos y que se ubican entre 1200-1600  $\text{cm}^{-1}$ , son las primeras que

van desapareciendo; por lo que la primera gran pérdida de masa en el complejo  $[(n\text{Oc})_2\text{Sn}(5\text{-H-saldien})]$  es el fragmento correspondiente al ligante 5-H-saldien.

Por otro lado, observamos que la banda correspondiente a la  $\nu(\text{C-H})$  en 2850 y 2917  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a los grupos *n*-octilo, permanece hasta los 300°C, por lo que podemos advertir que estos grupos orgánicos enlazados al átomo de estaño bien pudieran ser los últimos que se pierden en el proceso de calcinación del complejo.

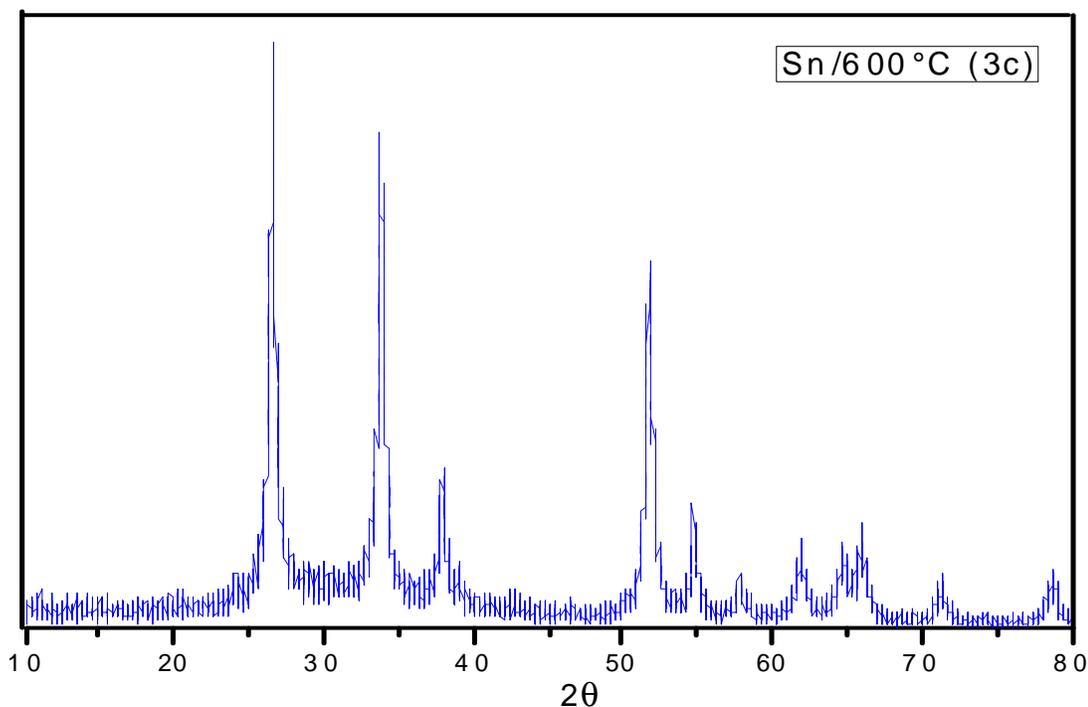
Finalmente, cuando la muestra ha alcanzado una temperatura de 600°C, se observan solo dos bandas presentes en el espectro, la primera de ellas muy ancha entre 439-581  $\text{cm}^{-1}$  debida a la  $\nu(\text{Sn-O})$  de estiramiento, la segunda en 1100  $\text{cm}^{-1}$  y es debida a la  $\nu(\text{O-Sn-O})$  de flexión. Cabe resaltar que a medida que aumenta la temperatura, la banda de vibración  $\nu(\text{Sn-O})$  permanece constante, en 561  $\text{cm}^{-1}$  hasta los 150°C, en 531  $\text{cm}^{-1}$  en 250°C y en 510  $\text{cm}^{-1}$  hasta los 450°C.

Es importante señalar que no existen más bandas de vibración presentes en el espectro de infrarrojo de la muestra calcinada a 600°C, lo que nos indica que no están contenidos en la muestra grupos hidroxilo o moléculas de agua libres o enlazadas, ni algún otro residuo orgánicos, advirtiendo de manera preliminar, que se ha obtenido una muestra de alta pureza.

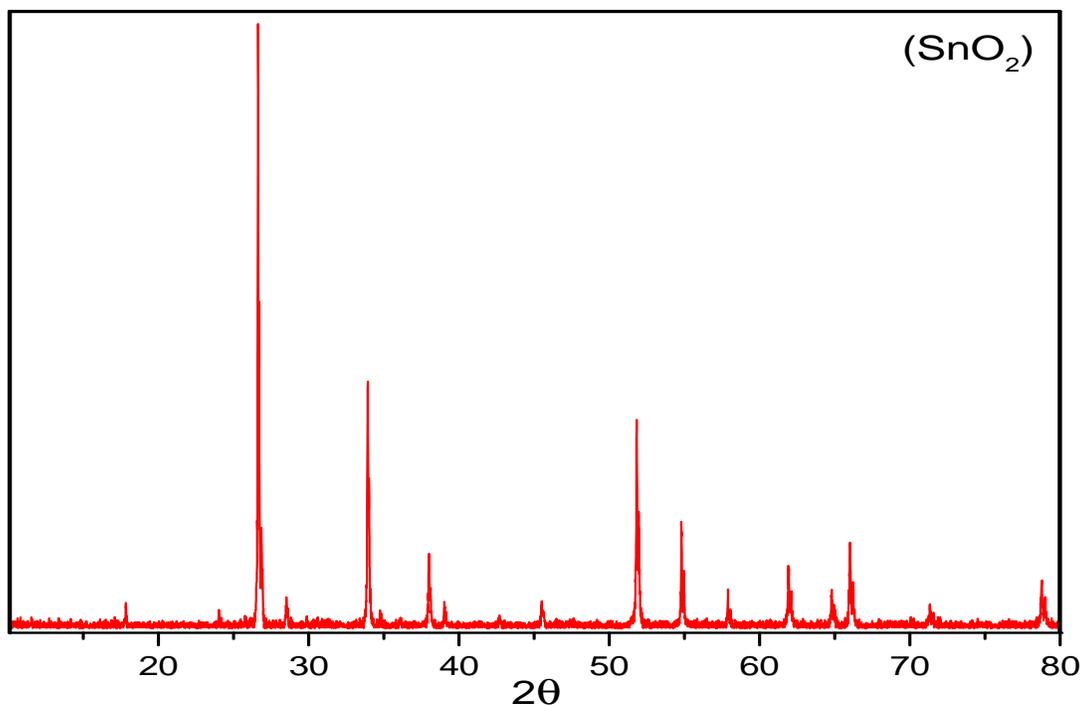


**Figura 5.12.** Seguimiento de IR de la calcinación del complejo  $[(n\text{Oc})_2\text{Sn}(5\text{-H-saldien})]$  (**3c**), a intervalo de temperatura de 25-600°C

Para corroborar la formación de  $\text{SnO}_2$  durante el proceso de calcinación de la muestra, se realizó un experimento de difracción de rayos X de polvos (XRD) (Figura 5.13). Comparando este patrón de difracción con el que se encuentra en la base de datos del *International Centre for Diffraction Data* (JCPDS, No. 72-1147, Figura 5.14) se puede notar que todos los picos de la difracción concuerdan con el patrón de  $\text{SnO}_2$  en fase tetragonal. Por otro lado, no se observa la presencia de otros picos que puedan indicar la presencia de otro óxido que pudiese contener estaño, lo que nuevamente refleja la alta pureza de la muestra. Además de lo anterior, la intensidad como la nitidez de los picos, nos dan un indicio de la buena cristalinidad del producto final obtenido.



**Figura 5.13.** Patrón de difracción de rayos X de polvos (XRD) del producto de calcinación del complejo  $[(n\text{Oc})_2\text{Sn}(5\text{-H-saldien})]$  (**3c**), a  $600^\circ\text{C}$



**Figura 5.14.** Patrón de difracción de rayos X de polvos (XRD), de SnO<sub>2</sub> en fase tetragonal (obtenido de la base de datos del ICDD, JCPDS, No. 72-1147)

#### **5.4. Conclusiones preliminares.**

El estudio de RMN de <sup>1</sup>H a temperatura variable realizado a los complejos tipo [(R')<sub>2</sub>Sn(5-R-saldien)] demostró el comportamiento dinámico que se encuentra presente en este tipo de sistemas. Se pudo establecer que, cuando el sustituyente en el anillo aromático del ligante es -OCH<sub>3</sub> o -H, no existe un efecto electrónico significativo sobre los enlaces de coordinación N→Sn, sin embargo, se determinó que cuando el sustituyente es -NO<sub>2</sub>, el efecto electrónico que ejerce sobre los enlaces de coordinación es mayor. Esto se ve reflejado en las temperaturas de coalescencia de los complejos, encontrándose que para los complejos **3b-d**

y **4b-d** es por debajo de la temperatura ambiente, mientras que para los complejos **5a-d** se encuentra por arriba de los 100°C.

También se determinó que existen tres diferentes procesos dinámicos en estos sistemas, a saber, para los complejos **3c-d**, **4c-d** y **5a-c**, el proceso fluxional involucra la ruptura de los enlaces de coordinación N→Sn, seguido de la inversión del nitrógeno central y posteriormente la formación de los enlaces de coordinación N→Sn; para los complejos **3b** y **4b** el proceso fluxional es el mismo, sin embargo, la conformación del complejo es distinta, encontrándose los sustituyentes *n*-butilo en posiciones axiales; finalmente el tercer proceso fluxional fue observado para el complejo **4d**, pero, debido a lo observado en los experimento de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, se propone que este complejo en disolución no adopta una geometría de tipo bipirámide trigonal sino de tipo prisma trigonal coronada.

Se pudo establecer, por otro lado, que en el estado sólido, la geometría que adoptan los complejos es de tipo bipirámide pentagonal distorsionada, esto mediante los estudios de difracción de rayos-X de monocristal realizados a los complejos **3a**, **3d** y **5b**. En las tres estructuras se pudo notar que las posiciones apicales son ocupadas por los sustituyentes orgánicos enlazados al átomo de estaño, mientras que las posiciones ecuatoriales se encuentran ocupadas por los átomos donadores N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Con estos se demuestra una vez más que la flexibilidad de un ligante pentadentado no es un inconveniente para la hipercoordinación en el átomo de estaño.

Por otro lado, a partir de los análisis térmicos realizados a los complejos **3a-d** se pudo determinar que lo complejos en cuestión no son

candidatos idóneos para ser utilizados como precursores en la formación de depósitos de  $\text{SnO}_2$  mediante la técnica de CVD. Si bien los complejos estudiados, posterior a la calcinación, muestran la formación exclusivamente de óxido de estaño(IV), lo que puede traducirse en la posibilidad de obtener depósitos de  $\text{SnO}_2$  de alta pureza, la temperatura de descomposición final del complejo se encuentra ligeramente por arriba de los  $500^\circ\text{C}$ , haciendo que estos complejos no sean tan viables para su utilización.

## 6. REACTIVIDAD DE LIGANTES PENTADENTADOS TIPO 5-*R-saldien*H<sub>2</sub> FRENTE A CLORUROS DE TRIORGANOESTAÑO(IV)

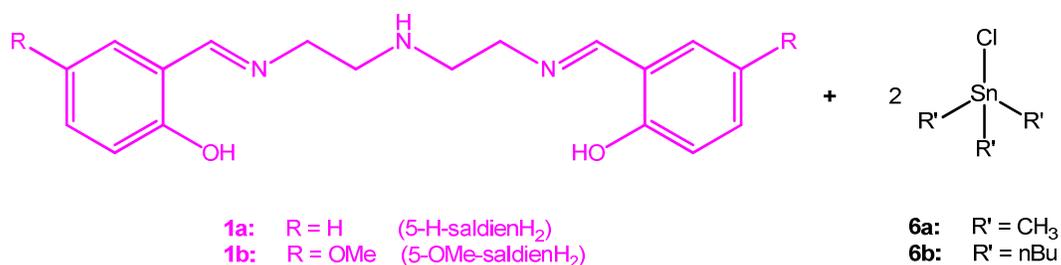
### 6.1. Complejos de triorganoestaño(IV) derivados de ligantes tipo 5-*R-saldien*H<sub>2</sub>.

Dada la versatilidad en los modos de coordinación de los ligantes 5-*R-saldien*H<sub>2</sub> se evaluó la reactividad de éstos frente a cloruro de trimetilestaño(IV) y cloruro de tri-*n*-butilestaño(IV), con el fin de obtener las condiciones adecuadas para la formación de complejos bimetálicos.

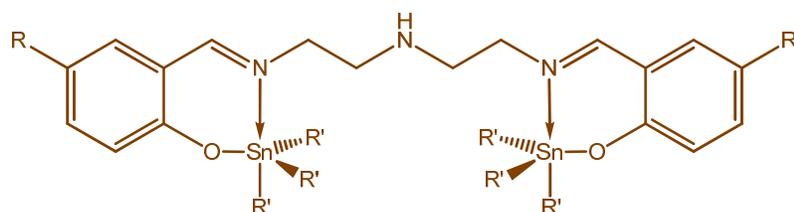
#### 6.1.1. Síntesis y caracterización espectroscópica de los complejos tipo $[(R')_3Sn]_2(5-R-saldien)$ .

##### a) Síntesis de complejos $[(R')_3Sn]_2(5-R-saldien)$ .

La obtención de los complejos  $[(R')_3Sn]_2(5-H-saldien)$  (**7a-b**) y  $[(R')_3Sn]_2(5-OMe-saldien)$  (**8a-b**) y  $[(R')_3Sn]_2(5-NO_2-saldien)$  (**9a-b**) se llevó a cabo por medio de la reacción entre el ligante pentadentado y el cloruro de triorganoestaño(IV) correspondiente en relación molar 1:2. Para esta síntesis se generó *in situ* la sal disódica del ligante correspondiente utilizando Na<sup>o</sup> en metanol anhidro; posteriormente se adicionó el cloruro de triorganoestaño correspondiente en disolución de metanol. La obtención de estos complejos se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno. La ruta de síntesis se muestra en el Esquema 6.1.



i. 2 Na<sup>o</sup> en 10 mL MeOH, N<sub>2</sub>  
 ii. 40 mL Tolueno, N<sub>2</sub>  
 iii. 24 h., agitación, T.A.



- 7a:** [(Me)<sub>3</sub>Sn]<sub>2</sub>(5-H-saldien)  
**7b:** [(nBu)<sub>3</sub>Sn]<sub>2</sub>(5-H-saldien)  
**8a:** [(Me)<sub>3</sub>Sn]<sub>2</sub>(5-OMe-saldien)  
**8b:** [(nBu)<sub>3</sub>Sn]<sub>2</sub>(5-OMe-saldien)  
**9a:** [(Me)<sub>3</sub>Sn]<sub>2</sub>(5-NO<sub>2</sub>-saldien)  
**9b:** [(nBu)<sub>3</sub>Sn]<sub>2</sub>(5-NO<sub>2</sub>-saldien)

**Esquema 6.1.** Ruta de síntesis para la obtención de los complejos tipo [(R')<sub>3</sub>Sn]<sub>2</sub>(5-R-saldien).

b) *Espectroscopía de infrarrojo (IR).*

En la caracterización por espectroscopía de IR de los complejos [(R')<sub>3</sub>Sn]<sub>2</sub>(5-H-saldien) (**7a-b**) y [(R')<sub>3</sub>Sn]<sub>2</sub>(5-OMe-saldien) (**8a-b**) se aprecia para los cuatro complejos la  $\nu(\text{C}=\text{N})$  en el intervalo de 1632-1639 cm<sup>-1</sup>. Al comparar los valores correspondientes para estos complejos con respecto a los ligantes 5-H-saldienH<sub>2</sub> (**1a**) y 5-OMe-saldienH<sub>2</sub> (**1b**), se observa que la banda de vibración del enlace C=N no presenta un desplazamiento

significativo (ver Tabla 6.1); tal como se observó los complejos monometálicos descritos en el Capítulo 4, se observa que los sustituyentes en el anillo aromático no tienen un efecto electrónico significativo sobre el átomo metálico, por lo que podemos deducir que el enlace de coordinación  $N_{\text{imina}} \rightarrow \text{Sn}$  que pudiera estar presente en los complejos no es muy fuerte.

Como se mencionó en el Capítulo 4, la presencia en los espectros de IR de una banda entre 3200-3500  $\text{cm}^{-1}$  indica la existencia de un enlace de coordinación  $N_{\text{amina}} \rightarrow \text{Sn}$ . Para el caso de los complejos **7a-b** y **8a-b**, los espectros de IR no muestran la presencia de esta banda de  $\nu(\text{N-H})$ , por lo que se descarta que el átomo de nitrógeno central del ligante se encuentre coordinado.

Por otro lado, también fue posible observar las bandas de vibración correspondientes a los enlaces Sn-O, Sn-N y Sn-C en estos complejos. La  $\nu(\text{Sn-O})$  se observa en el intervalo de 557-574  $\text{cm}^{-1}$ ; la  $\nu(\text{Sn-N})$  aparece en el intervalo de 439 a 473  $\text{cm}^{-1}$ ; finalmente, la banda  $\nu(\text{Sn-C})$  se observa en un intervalo de de 639-696  $\text{cm}^{-1}$ .

**Tabla 6.1. Datos de espectroscopia de infrarrojo para los ligantes 1a-1b y los complejos 7a-b y 8a-b (en  $\text{cm}^{-1}$ ).**

	$\nu$ N-H	$\nu$ C=N	$\Delta\nu$ C=N	$\nu$ Sn-C	$\nu$ Sn-O	$\nu$ Sn-N
<b>1a</b>	3056	1632	-----	-----	-----	-----
<b>7a</b>	-----	1634	+2	696	*	446
<b>7b</b>	-----	1636	+4	663	566	439
<b>1b</b>	-----	1632	-----	-----	-----	-----
<b>8a</b>	-----	1635	+3	663	557	473
<b>8b</b>	-----	1639	+7	639	574	457

\*Bandas no asignadas

*c) Espectrometría de masas (EM).*

La espectrometría de masas para los complejos tipo  $[(R')_3Sn]_2(5-R-saldien)$  analizados no mostró el ion molecular  $[M^+]$ , sin embargo, para el complejo  $[(Me)_3Sn]_2(5-R-saldien)$  (**7a**), por ejemplo, se observa la pérdida sucesiva de los grupos metilo generándose los iones fragmento  $[M-2CH_3]^+$  de  $m/z$  609 (5%),  $[M-4CH_3]^+$  de  $m/z$  579 (3%) y  $[M-6CH_3]^+$  de  $m/z$  549 (5%). Por otro lado, se observa al ion fragmento de  $m/z$  458 (10%) debido a la pérdida de uno de los grupos  $(Me)_3SnO$ ; de igual manera se observó que, a partir del ion molecular, se da la ruptura de uno de los enlaces N-C del fragmento  $-NH-CH_2-$ , generando como un ion fragmento de  $m/z$  327 (10%).

En el caso del complejo  $[(nBu)_3Sn]_2(5-R-saldien)$  (**7b**) fueron observados los iones fragmento de  $m/z$  551 (20%), 481(5%) y 410(10%) correspondientes, el primero, a la pérdida de los 6 grupos  $nBu$   $[M-6nBu]^+$ , mientras que el segundo y tercer fragmentos son debidos a la ruptura de uno de los enlaces C-N del fragmento  $-CH_2-NC-$  del compuesto.

En el espectro de masas del complejo  $[(Me)_3Sn]_2(5-OMe-saldien)$  (**8a**) se observan los fragmentos de  $m/z$  579 (5%), 551 (10%) y 353 (25%) que corresponde, en el primer caso, a la pérdida de 4 grupos metilo y los dos grupos metoxi a partir del ion molecular; en el segundo caso se observa la pérdida de uno de los átomos de estaño a partir del fragmento anterior; el tercer ion fragmento observado es debido a la ruptura del enlace N-C del fragmento en la molécula  $-NH-CH_2-$ , generándose así un bicyclo que contiene a un átomo de estaño con dos grupos  $nBu$ .

Finalmente para el complejo  $[(nBu)_3Sn]_2(5-OMe-saldien)$  (**8b**) se observaron los iones fragmento de  $m/z$  660 (5%) y 291 (60%), siendo estos

fragmentos  $[M-Sn(nBu)_3]^+$  y  $[Sn(nBu)_3]^+$  generados por la ruptura de uno de los enlaces Sn-O en el ion molecular.

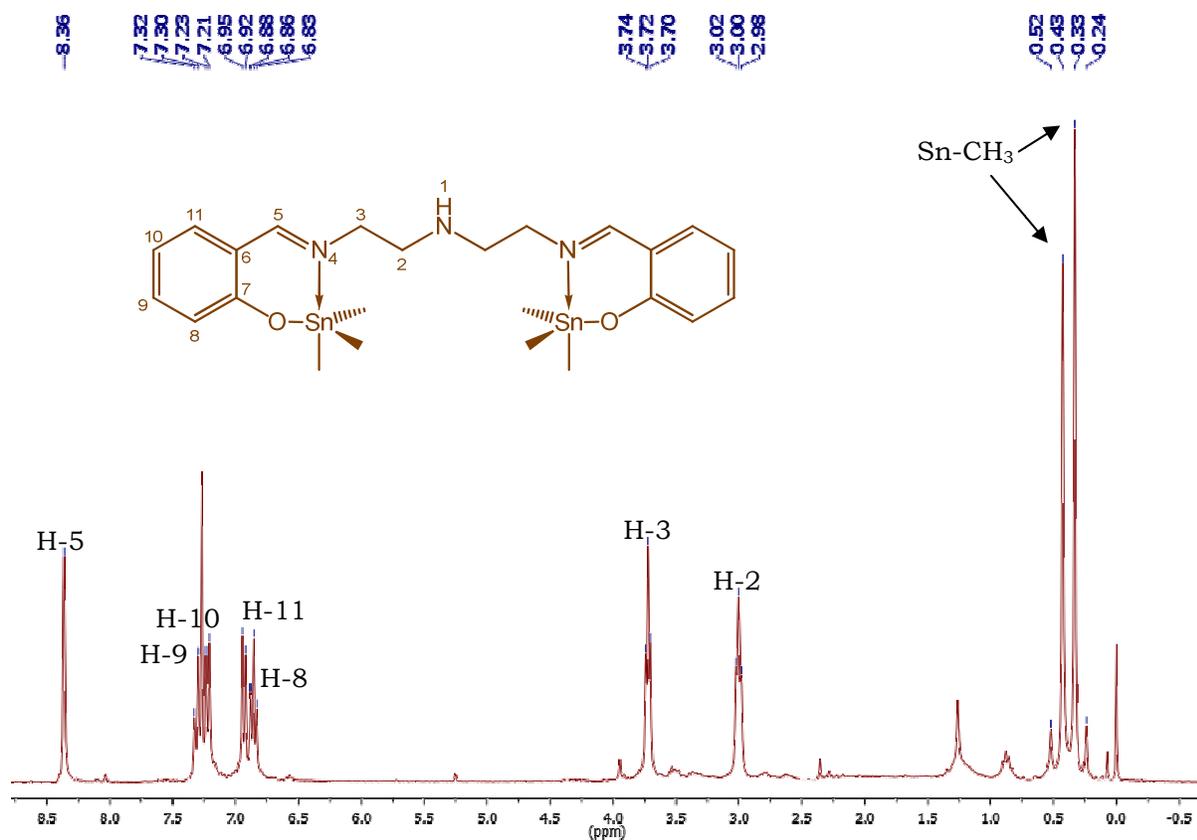
*d) Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de  $^1H$ .*

En la caracterización por medio de RMN de  $^1H$  de los complejos  $[(R^3)_3Sn]_2(5-H-saldien)$  (**7a-b**) se logró observar que las señales correspondientes a los hidrógenos H-2 y H-3 muestran una ligera desprotección con respecto a las señales del ligante respectivo, presentando un  $\Delta\delta$  de 0.12-0.18 ppm para H-2 mientras que para H-3 el  $\Delta\delta$  va de 0.13-0.19 ppm. También se observa una ligera protección de la señal correspondiente a H-5 con un  $\Delta\delta$  que se encuentra de 0.13-0.17 ppm.; el desplazamiento de la señal con respecto a la del ligante 5-H-saldienH<sub>2</sub>, (**1a**) indican la posible presencia de un enlace de coordinación  $N_{imina} \rightarrow Sn$ . En el caso del hidrógeno H-10, éste también presenta un desplazamiento a frecuencias altas en los dos complejos (**7a-b**) con un  $\Delta\delta$  de 0.47 y 0.40 ppm, respectivamente; mientras que para el caso del hidrógeno H-11, se observa un desplazamiento a frecuencias bajas, con un  $\Delta\delta$  de 0.15 y 0.20 ppm, respectivamente. Estos dos desplazamientos en RMN de  $^1H$ , además de los señalados para el hidrógeno H-5 y la presencia de señales asignadas a los sustituyentes orgánicos enlazados al átomo de estaño, corroboran la obtención de los complejos y sugieren la presencia del enlace de coordinación  $N_{imina} \rightarrow Sn$ .

Por otro lado, en el caso de los complejos  $[(R^3)_3Sn]_2(5-OMe-saldien)$  (**8a-b**) se observa que no existe prácticamente un cambio significativo en los desplazamientos de los hidrógenos con respecto al ligante respectivo 5-OMe-saldienH<sub>2</sub> (**1b**); sin embargo, se observan las señales

correspondientes a los sustituyentes orgánicos enlazados al átomo metálico, indicando la obtención de los complejos correspondientes.

En la Tabla 6.2 se resumen los datos de RMN de  $^1\text{H}$  de estos complejos. En los desplazamientos de RMN se aprecia que para los complejos **7b** y **8a**, todas las señales son muy anchas, lo que indica que muy probablemente en este tipo de complejos hay un equilibrio dinámico presente el cual consiste en un proceso de formación-ruptura del enlace de coordinación  $\text{N}_{\text{imina}} \rightarrow \text{Sn}$ . En la Figura 6.1 se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **7a** como ejemplo de la asignación de estos complejos.



**Figura 6.1.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo  $\{[(\text{Me})_3\text{Sn}]_2(5\text{-H-saldien})\}$ , **7a**.

**Tabla 6.2. Datos de RMN de  $^1\text{H}$  de complejos tipo  $[\{(\text{R}')_3\text{Sn}\}_2(5\text{-R-saldien})]$   
( $\delta$  en ppm,  $J$  en Hz)**

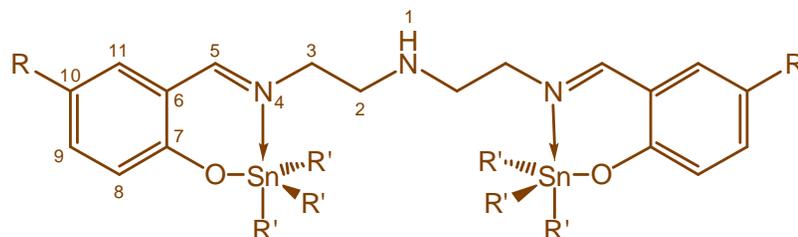
	<b>H-2</b>	<b>H-3</b>	<b>H-5</b>	<b>H-8</b>	<b>H-9</b>	<b>H-10</b>	<b>H-11</b>
<b>7a</b>	3.00 (4H, t, $J =$ )	3.72 (4H, t, $J =$ )	8.36 (2H, s)	6.84 (2H)	7.31 (2H)	7.22 (2H)	6.92 (2H)
<b>7b</b>	2.94 (4H, s)	3.66 (4H, s)	8.30 (2H, s)	6.79 (2H, t, $J = 4.4$ )	7.24 (2H, t, $J = 4.0$ )	7.15 (2H, t, $J = 4.8$ )	6.89 (2H, t, $J = 4.0$ )
<b>8a</b>	2.98 (4H, s)	3.70 (4H, s)	8.29 (2H, s)	6.73 (2H, s)	7.17-7.30 (2H, m)	-----	6.87 (2H, s)
<b>8b</b>	2.96 (4H, t, $J = 3.6$ )	3.69 (4H, t, $J = 4.2$ )	8.29 (2H, s)	6.71 (2H, m)	6.82-6.89 (4H, m, H-11)	-----	6.82-6.89 (4H, m, H-9)

**7a:** 0.33 (9H, s, Sn-Me)

**7b:** 0.86 (9H, t, H- $\delta$   $J = 4.4$ ), 0.95-1.55 (18H, ancha, H- $\alpha$ , H- $\beta$  y H- $\gamma$ )

**8a:** 0.36 (9H, s, Sn-Me), 3.74 (6H, s, OMe)

**8b:** 0.87 (9H, t, H- $\delta$   $J = 3.1$ ), 0.89-1.57 (18H, ancha, H- $\alpha$ , H- $\beta$  y H- $\gamma$ ), 3.73 (6H, s, OMe)



**7a:**  $[\{(\text{Me})_3\text{Sn}\}_2(5\text{-H-saldien})]$

**7b:**  $[\{(n\text{Bu})_3\text{Sn}\}_2(5\text{-H-saldien})]$

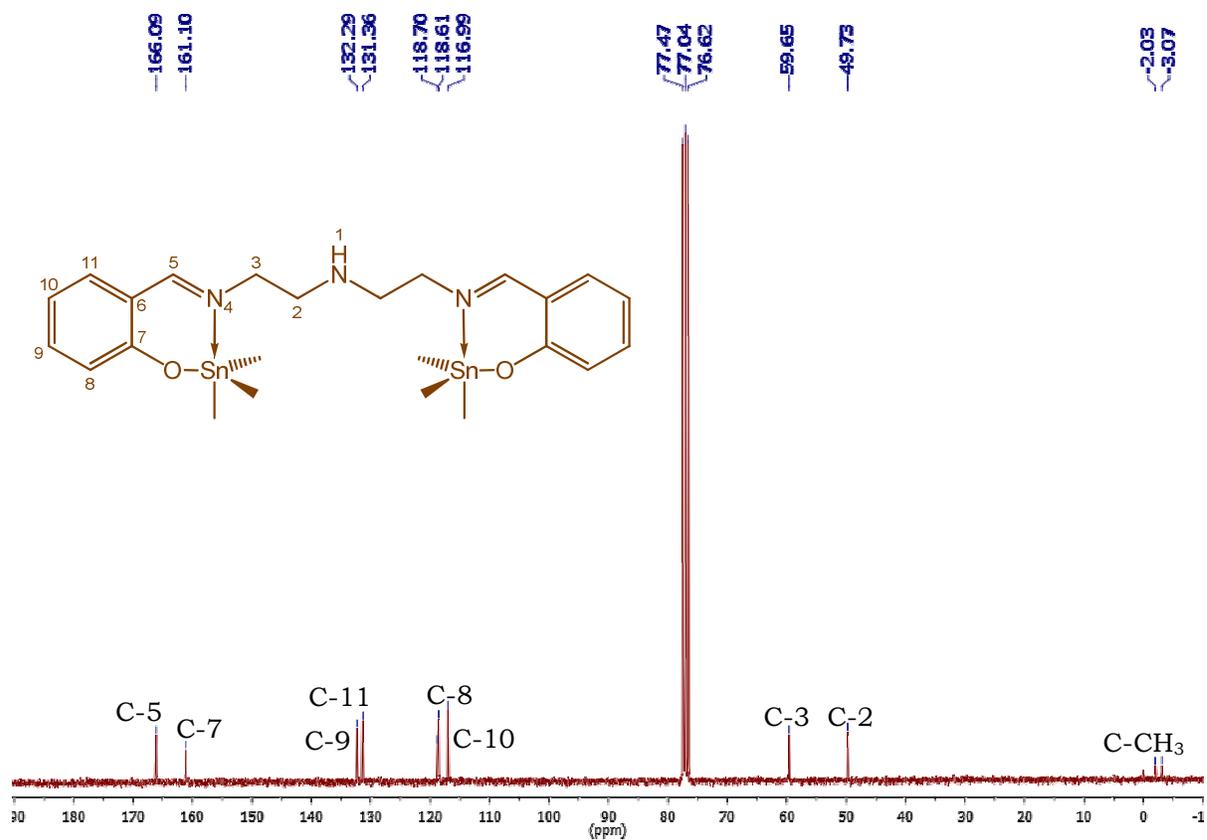
**8a:**  $[\{(\text{Me})_3\text{Sn}\}_2(5\text{-OMesaldien})]$

**8b:**  $[\{(n\text{Bu})_3\text{Sn}\}_2(5\text{-OMesaldien})]$

*e) Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de  $^{13}\text{C}$ .*

En los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de los complejos bimetálicos tipo  $[(\text{R}')_3\text{Sn}]_2(5\text{-R-saldien})$ , no se observaron prácticamente cambios significativos en los desplazamientos químicos, comparados con los ligantes respectivos, salvo para el complejo **8b** donde todos los carbonos se encuentran desplazados a frecuencias altas, con un  $\Delta\delta$  de 2-3 ppm.

Si los complejos obtenidos adquieren una conformación de tipo bipirámide trigonal (BPT) debida a la presencia de un enlace de coordinación  $\text{N}_{\text{imina}} \rightarrow \text{Sn}$ , dos de los grupos metilos ocuparan posiciones ecuatoriales mientras que el tercero ocuparía una posición axial. En este sentido, debemos hacer notar que para los complejos del tipo  $[(\text{Me})_3\text{Sn}]_2(5\text{-R-saldien})$  (**7a** y **8a**) se observa en los espectros, dos señales asignadas a los grupos metilo enlazados a los átomos de estaño: para el primer caso las señales aparecen en -2.0 y -3.0 ppm, mientras que para el segundo caso, las señales se observan en 0.1 y -7.0 ppm; la presencia de dos señales indica, por lo tanto, que en los complejos existe la presencia de dos tipos de sustituyente metilo, es decir, grupos con ambientes magnéticos diferentes, lo que indica la posible formación del enlace de coordinación antes mencionado. Para el caso de los complejos del tipo  $[(n\text{Bu})_3\text{Sn}]_2(5\text{-R-saldien})$  (**7b** y **8b**) se observa solo un grupo de señales correspondientes a los sustituyentes *n*-butilo, y no dos como en los dos casos anteriores, lo que probablemente indica la presencia de especies tetracoordinadas. En la Figura 6.2 se muestra el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del complejo  $[(\text{Me})_3\text{Sn}]_2(5\text{-H-saldien})$  (**7a**). En la Tabla 6.3 se resumen los datos de RMN de  $^{13}\text{C}$  de estos complejos.



**Figura 6.2.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del complejo  $[(\text{Me})_3\text{Sn}]_2(5\text{-H-saldien})$ , **7a**.

**Tabla 6.3. Datos de RMN de  $^{13}\text{C}$  de complejos tipo  $[\{(R')_3\text{Sn}\}_2(5\text{-R-saldien})]$  ( $\delta$  en ppm).**

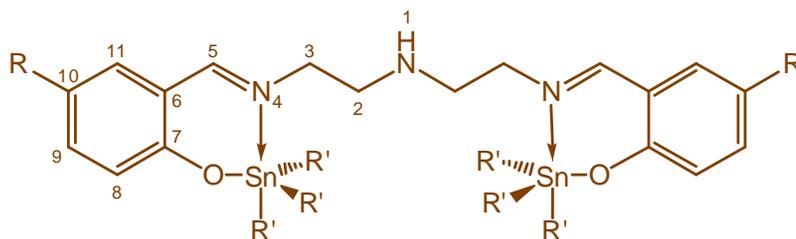
	<b>C-2</b>	<b>C-3</b>	<b>C-5</b>	<b>C-6</b>	<b>C-7</b>	<b>C-8</b>	<b>C-9</b>	<b>C-10</b>	<b>C-11</b>
<b>7a</b>	49.7	59.6	166.0	118.6	161.1	118.7	132.2	117.0	131.3
<b>7b</b>	49.7	59.6	166.1	118.6	161.1	118.7	132.2	117.0	131.3
<b>8a</b>	51.8	61.9	167.9	121.5	157.3	116.9	120.5	154.2	119.8
<b>8b</b>	49.7	59.8	165.8	119.3	155.2	114.9	118.4	152.0	117.7

**7a:** -2.0 (Sn-CH<sub>3</sub>*a*), -3.0 (Sn-CH<sub>3</sub>*b*)

**7b:** 13.7 (C- $\delta$ ), 16.4 (C-  $\alpha$ ), 27.1 (C- $\beta$ ) 27.9 (C- $\gamma$ )

**8a:** 0.1 (Sn-CH<sub>3</sub>*a*), -7.0 (Sn-CH<sub>3</sub> *b*), 58.0 (C-OCH<sub>3</sub>)

**8b:** 13.7 (C- $\delta$ ), 15.6 (C-  $\alpha$ ), 27.1 (C- $\beta$ ) 27.9 (C- $\gamma$ ), 55.9 (C-OCH<sub>3</sub>)



**7a:**  $[\{(\text{Me})_3\text{Sn}\}_2(5\text{-H-saldien})]$

**7b:**  $[\{(\text{nBu})_3\text{Sn}\}_2(5\text{-H-saldien})]$

**8a:**  $[\{(\text{Me})_3\text{Sn}\}_2(5\text{-OMesaldien})]$

**8b:**  $[\{(\text{nBu})_3\text{Sn}\}_2(5\text{-OMesaldien})]$

*f) Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de  $^{119}\text{Sn}$ .*

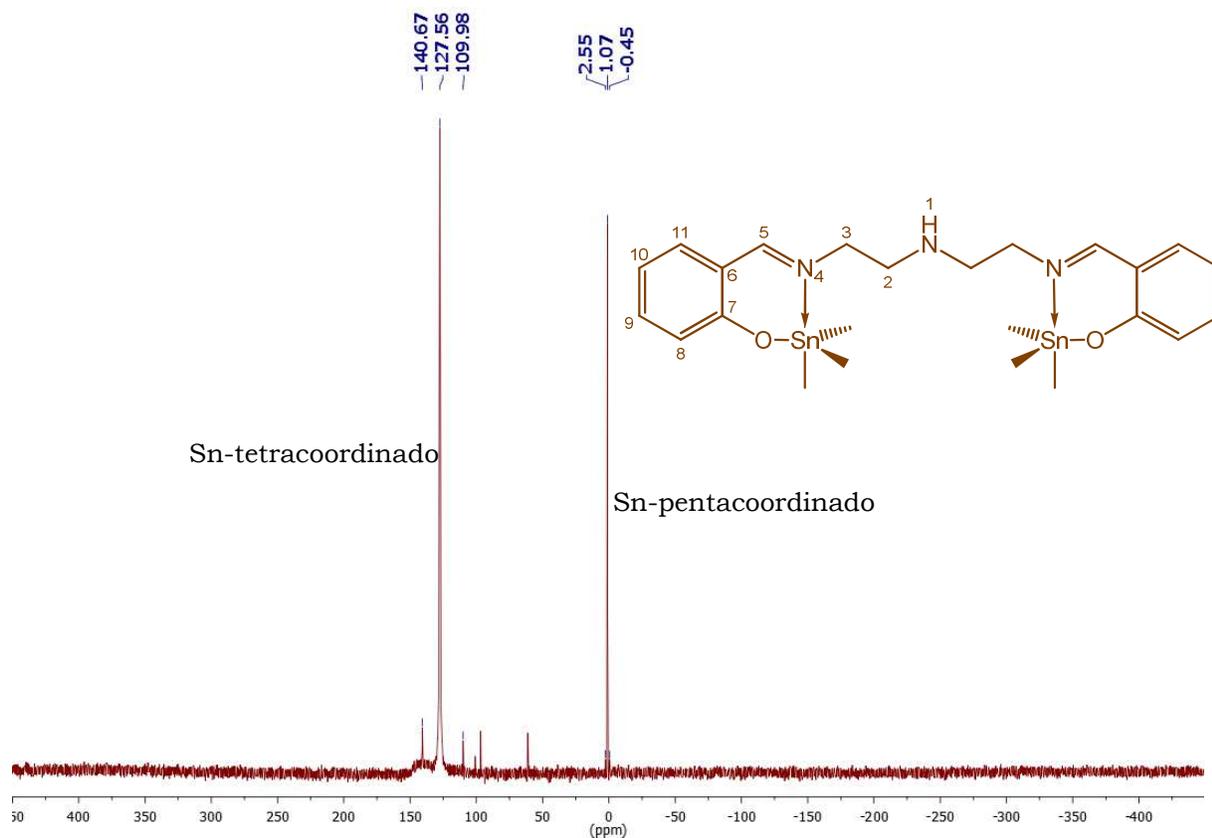
Los complejos del tipo  $[(\text{R}^i)_3\text{Sn}]_2(5\text{-R-saldien})$  también fueron caracterizados por experimentos de RMN de  $^{119}\text{Sn}$ . En los complejos **7a**, **7b** y **8a** se observan dos señales en los espectros correspondientes. Para el caso de los complejos  $[(\text{Me})_3\text{Sn}]_2(5\text{-R-saldien})$  (**7a** y **8a**) la primera señal se observa alrededor de 127-128 ppm, mientras que la segunda señal aparece entre 0-1 ppm, lo que indica la presencia de dos especies: una de ellas tetracoordinada y la segunda pentacoordinada, siendo la señal que se encuentra a frecuencias altas para la especie de número de coordinación cuatro, mientras que la señal que se observa a frecuencias bajas, es atribuida a una especie de número de coordinación 5. Cabe resaltar, que para el complejo **7a**, en el espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  se observa la constante de acoplamiento  $|^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})|$  de la señal que aparece en 1.0 ppm, siendo esta de  $^1J = 165.76 \text{ Hz}$ ; con ello fue posible calcular el ángulo C-Sn-C mediante la ecuación de Lockhart y Manders;<sup>1</sup> determinándose que el ángulo C-Sn-C para esta la señal es de  $91.29^\circ$ , lo que confirma la presencia de una especie pentacoordinada en disolución.

En el caso del complejo  $[(n\text{Bu})_3\text{Sn}]_2(5\text{-H-saldien})$  (**7b**), se observan dos señales en el espectro de RMN, la primera aparece en 94 ppm, y que es asignada a una especie tetracoordinada, mientras que la segunda señal aparece en -11 ppm, indicando la presencia de una especie pentacoordinada. Para el caso del complejo  $[(n\text{Bu})_3\text{Sn}]_2(5\text{-OMe-saldien})$  (**8b**), este sólo presenta una señal en el espectro de RMN que aparece en 95 ppm, lo que indica que no existe la presencia de un compuesto pentacoordinado en disolución.

---

<sup>1</sup> a) Lockhart, T.P., Manders, W.F., *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 892-895. b) Lockhart, T.P., Manders, W.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 7015-7020.

En la Figura 6.3 se muestra el espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  del complejo **7a**.



**Figura 6.3.** Espectro de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  del complejo  $[(\text{Me})_3\text{Sn}]_2(5\text{-H-saldien})$ , **7a**.

Por último, es importante señalar que en el caso de los complejos **9a** y **9b**, se llevaron a cabo distintos intentos para su obtención, variando las distintas condiciones de reacción, sin embargo, los complejos se obtienen como mezclas de compuestos difíciles de purificar. Esto puede asegurarse debido a que existen una gran cantidad de señales en los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , además de que en los espectros de de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  se observa al menos tres señales diferente que no corresponden a un equilibrio como en el caso de los análogos arriba descritos.

## **6.2. Conclusiones preliminares.**

Mediante la caracterización espectroscópica de los complejos tipo  $[\{(R')_3Sn\}_2(5-R-saldien)]$  ( $R= H, OMe$  y  $R'=Me, nBu$ ) se estableció que se obtienen complejos bimetalicos con enlaces de coordinación  $N_{imina} \rightarrow Sn$  presentes en su estructura.

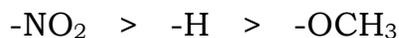
Además, fue posible determinar que estos complejos bimetalicos muestran también presente un comportamiento dinámico en disolución, observándose mediante la RMN de  $^{119}Sn$  la presencia de dos especies, una de ellas tetracoordinada y la otra pentacoordinada; la presencia de estas dos especies en equilibrio es debida a un proceso de formación-ruptura del enlace de coordinación  $N_{imina} \rightarrow Sn$ .



## 7. CONCLUSIONES

Las conclusiones a las que se han llegado en el presente trabajo de investigación son las siguientes.

- El estudio de reactividad de los ligantes pentadentados de tipo *5-R-saldienH<sub>2</sub>* frente a óxidos de diorganoestaño(IV) condujo a la obtención de complejos monometálicos tipo  $[(R')_2Sn(5-R-saldien)]$  (R= H, OMe, NO<sub>2</sub> y R'=Me, *n*Bu, *n*Oc, Ph) los cuales son heptacoordinados en disolución, lo que nos permite argumentar que la flexibilidad del ligante pentadentado no restringe la obtención de especies hipercoordinadas de diorganoestaño(IV).
- Los sustituyentes R en los ligantes pentadentados tienen efectos electrónicos importantes en la estructura de los complejos monometálicos del tipo  $[(R')_2Sn(5-R-saldien)]$ , manifestándose este efecto principalmente en la fuerza de los enlaces de coordinación N→Sn en el siguiente orden:



- Se pudo establecer por medio de estudios de RMN de <sup>1</sup>H a temperatura variable que los complejos monometálicos del tipo

$[(R')_2Sn(5-R-saldien)]$  presentan un comportamiento dinámico en disolución, debido a un proceso de formación-ruptura de los enlaces de coordinación  $N \rightarrow Sn$  y la inversión del nitrógeno central. Se determinó que la energía requerida para que se lleve a cabo este proceso va de 12.3 a 23.4 kcal·mol<sup>-1</sup>.

- Se determinó que las temperaturas de coalescencia de los procesos fluxionales son dependientes del carácter electrónico del sustituyente unido al anillo aromático del ligante.
- Se identificaron tres mecanismos fluxionales en disolución para los complejos  $[(R')_2Sn(5-R-saldien)]$ ; los tres mecanismos consisten en un proceso de formación-ruptura de los enlaces de coordinación  $N \rightarrow Sn$  así como la inversión del átomo de nitrógeno central. El primero de ellos es el más común y se observa para los complejos **3c**, **4c-d** y **5a-c**, en él se observa un complejo de geometría BPP distorsionada con los átomos donadores  $N_3O_2$  en posiciones ecuatoriales y los sustituyentes orgánicos enlazados al estaño en posiciones axiales. El segundo se encuentra presente en los complejos **3b** y **4b**; en este caso, aunque la geometría también es una BPP, por la evidencia experimental se determinó que los tres átomos de nitrógeno así como los sustituyentes orgánicos enlazados al estaño se encuentran en posiciones ecuatoriales, mientras que los átomos de oxígeno se encuentran en las posiciones axiales. Finalmente, se presume un tercer mecanismo de isomerización el cual se da para el complejo **5d**. En este caso,

debido a la evidencia experimental, la geometría adoptada en disolución por este complejo es del tipo prisma trigonal coronada.

- Los estudios de difracción de rayos-X de monocristal realizados a los complejos **3a**, **3d** y **5b** mostraron que los complejos adoptan una geometría tipo bipirámide pentagonal distorsionada en estado sólido, comprobándose una vez más que la flexibilidad de un ligante pentadentado no es un inconveniente para la hipercoordinación en el átomo de estaño.
- Con base en los análisis térmicos llevados a cabo en esta investigación para los complejos **3a-d**, se ha determinado que estos complejos no son los candidatos idóneos para la formación de depósitos de SnO<sub>2</sub> mediante la técnica de CVD. Sin embargo, en particular para el complejo **3b** se observó que al calcinar el compuesto a 600°C, se obtiene exclusivamente óxido de estaño(IV) de muy alta pureza, comprobado esto por difracción de rayos X de polvos.
- La datos espectroscópicos mostraron que la reactividad de los ligantes 5-R-saldienH<sub>2</sub> frente a cloruros de triorganoestaño(IV) conducen a la formación de especies bimetalicas del tipo  $[(R')_3Sn]_2(5-R-saldien)$ . (**6a-b** y **7a-b**). Además se pudo apreciar que existe la formación de enlaces de coordinación  $N_{imina} \rightarrow Sn$ .

- Mediante los experimentos de RMN de  $^1\text{H}$  se pudo establecer que estos complejos también presentan un comportamiento dinámico. Esto fue comprobado mediante la RMN de  $^{119}\text{Sn}$ , ya que se advirtió la presencia de dos especies, una de ellas tetracoordinada y la otra pentacoordinada.

## **8. PARTE EXPERIMENTAL**

### **8.1. Reactivos y disolventes.**

Los reactivos que se utilizaron durante esta investigación fueron dietilentriamina, salicilaldehído, 5-metoxisalicilaldehído, 5-nitrosalicilaldehído, óxido de dimetilestano(IV), óxido de di-*n*-butilestano(IV), óxido de difenilestano(IV), cloruro de trimetilestano(IV) y cloruro de tri-*n*-butilestano(IV); todos ellos son productos comerciales adquiridos en Aldrich Chemical Company®. También se utilizó el óxido de di-*n*-octilestano(IV), producto comercial adquirido en Merck Company®.

Los disolventes utilizados fueron etanol, tolueno, metanol, cloroformo, y dimetilsulfoxido. Todos ellos se usaron sin previa purificación.

### **8.2. Instrumentación.**

Los puntos de fusión fueron medidos en un aparato MEL-TEMP II y los valores no están corregidos.

Los espectros de IR se obtuvieron en un equipo Bruker Tensor 27 empleando la técnica de pastilla (KBr), las absorciones se dan en  $\text{cm}^{-1}$ .

Los espectros de masas por la técnica de impacto electrónico (IE) se obtuvieron con un equipo JEOL AX505HA mass spectrometer; la ionización se llevó a cabo con un haz de electrones a 70 eV con una corriente de ionización de 100  $\mu$ A, siendo la temperatura máxima de 300°C. Los espectros de masas por la técnica de bombardeo rápido de átomos (FAB<sup>+</sup>) se obtuvieron con un equipo JEOL JMS-SX 102-A mass spectrometer utilizando como matriz alcohol 3-nitrobencílico, con una corriente de ionización de 100  $\mu$ A, las muestras fueron bombardeadas con átomos rápidos de Xe. Los datos descritos están expresados en unidades de masa/carga (m/z) y los valores entre paréntesis indican la intensidad relativa al 100%.

Los experimentos de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>119</sup>Sn, COSY y HETCOR obtenidos para los ligantes, así como sus correspondientes complejos se realizaron en un espectrómetro Bruker Advance III a 20°C, a una frecuencia de 300 MHz y para <sup>1</sup>H, 75 MHz para <sup>13</sup>C y 112 MHz para <sup>119</sup>Sn, utilizando CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CDCl<sub>3</sub> y DMSO-d<sub>6</sub> como disolventes. Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) están dados en partes por millón (ppm), relativos a tetrametilsilano para <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C y a tetrametilestaño para <sup>119</sup>Sn. Las constantes de acoplamiento (J) están dadas en Hertz (Hz); la multiplicidad de las señales en RMN de <sup>1</sup>H se muestran como simple (s), doble (d) triple (t), doble de dobles (dd), doble de doble de dobles (ddd), y múltiple (m).

El análisis elemental se llevó a cabo en un equipo Exeter Analytical CE-440 a una temperatura de combustión de 980°C y una temperatura de reducción de 700°C, como calibrador se utilizó sulfanilamida.

Los estudios por difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro Bruker Smart Apex CCD con una longitud de onda  $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$  (monocromador de grafito), a  $T = 293 \text{ K}$ . Todas las estructuras se resolvieron por métodos directos. Todos los átomos a excepción de hidrógeno fueron refinados anisotrópicamente, utilizando la técnica full-matrix, least squares. Los átomos de hidrógeno fueron puestos en posiciones ideales basándose en la hibridación con parámetros térmicos corregidos 1.2 veces (para  $-\text{CH}$ ) y 1.5 veces (para  $-\text{CH}_3$ ) el valor del átomo fijado. Las estructuras y los refinamientos se desarrollaron utilizando el programa computacional SHELXTL v 6.10. Los datos cristalográficos para los análisis estructurales han sido depositadas en The Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC No. 832861 (**3a**), 832862 (**3d**), 832863 (**5b**).

### **8.3. Procedimientos de síntesis de ligantes y complejos.**

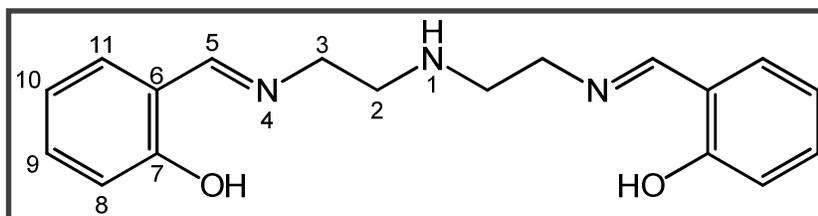
A continuación se presenta los procedimientos de síntesis de los ligantes y complejos descritos en esta tesis, así como sus datos espectroscópicos.

#### **8.3.1. Procedimiento general de síntesis y datos espectroscópicos de los ligantes tipo 5-R-saldienH<sub>2</sub>.**

A una solución del correspondiente salicialdehído en etanol, fue adicionada gota a gota dietilentriamina en relación molar 2:1. La mezcla de reacción se tornó de un color amarillo intenso y se llevó a reflujo por 4

h. Posteriormente, el disolvente fue removido a presión reducida, obteniéndose el ligante correspondiente.

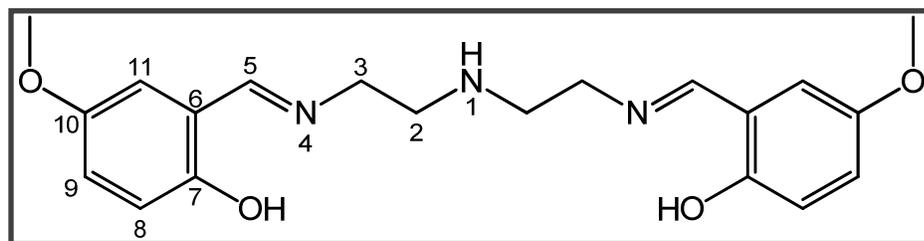
### Ligante **saldienH<sub>2</sub>** (1a).



Salicialdehido (11.66 g, 10 mL 95.47 mmol) y dietilentiamina (4.925 g, 5.16 mL, 47.73 mmol) se

hicieron reaccionar obteniéndose un aceite amarillo el cual se disolvió en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se filtró sobre celita; al evaporar el disolvente se obtuvo un aceite de color rojo (87.5% rendimiento). Análisis elemental calculado para la fórmula C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: %C=69.43, %H=6.80, %N=13.49; análisis elemental encontrado: %C=67.45, %H=6.68, %N=13.20. RMN de <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.82 (4H, s, H-2), 3.53 (4H, s, H-3), 6.75 (2H, t, J = 7.41, H-10), 6.86 (2H, d, J=8.25, H-8), 7.09 (2H, J = 7.71, H-11), 7.19 (2H, t, J = 7.41, H-9), 8.17 (2H, s, H-5); RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 49.71 (C-2), 59.5 (C-3), 117.0 (C-8), 118.6 (C-10), 118.8 (C-6), 131.5 (C-11), 132.3 (C-9), 161.5 (C-7), 166.1 (C-5).

### Ligante **5-OMe-saldienH<sub>2</sub>** (1b).

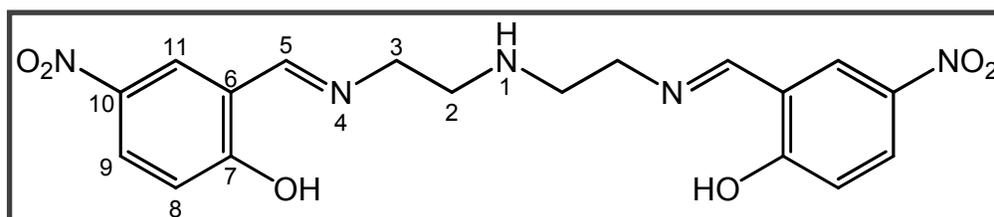


2-hidroxi-5-metoxi-benzaldehido (3.0525 g, 2.5 mL, 20.0 mmol)

y dietilentiamina (1.035 g, 1.0 mL, 10.0 mmol) se hicieron reaccionar

obteniéndose un aceite de color café el cual solidificó después de varios días (80.5% rendimiento). Análisis elemental calculado para la fórmula  $C_{20}H_{25}N_3O_4$ : %C=64.67, %H=6.78, %N=11.31; análisis elemental encontrado: %C=64.97, %H=6.93, %N=11.50. RMN  $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 2.90 (4H, t, J = 5.91, H-2), 3.52 (4H, t, J = 5.64, H-3), 3.58 (6H, s, -OCH<sub>3</sub>), 6.65 (2H, d, J = 2.76, H-11), 6.72-6.88 (4H, m, H-8, H-9), 8.21 (2H, s, H-5); RMN  $^{13}C$  (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ : 49.71 (C-2), 55.8 (-O-CH<sub>3</sub>), 59.5 (C-3), 114.8 (C-8), 117.6 (C-11), 118.3 (C-9), 119.4 (C-6), 151.9 (C-10), 155.1 (C-7), 166.0 (C-5); EM (IE<sup>+</sup>) [*m/z*] (%): [ $M^+$ , 371] (10), [(M-CH<sub>2</sub>-NCH-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 207] (100), [(M-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NCH-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 193] (10).

**Ligante 5-NO<sub>2</sub>-saldienH<sub>2</sub> (1c).**



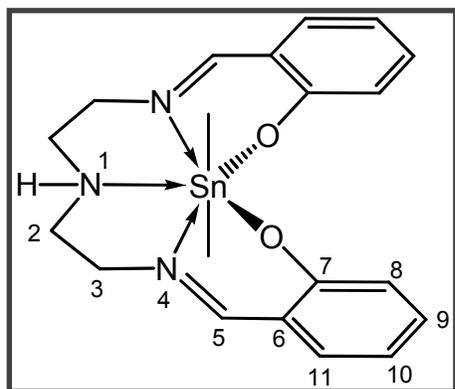
2-hidroxi-  
5-nitro-  
benzaldehi  
do (3.3424  
g 20.0

mmol) y dietilentriamina (1.035 g, 1.0 mL, 10.0 mmol) se hicieron reaccionar obteniéndose un precipitado de color amarillo el cual se filtro y se lavó con etanol frio (90.5% rendimiento). Análisis elemental calculado para la fórmula  $C_{18}H_{19}N_5O_6$ : %C=53.86, %H=4.77, %N=17.45; análisis elemental encontrado: %C=53.62, %H=4.68, %N=17.40. RMN  $^1H$  (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 2.90 (4H, t, J=6.00, H-2), 3.65 (4H, t, J=5.70, H-3), 6.54 (2H, d, J=9.9, H-8), 7.97(2H,dd, J=9.75, 3.00, H-9), 8.34 (2H, s, H-11), 8.35 (2H, s, H-5); RMN  $^{13}C$  (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 48.1 (C-2), 50.5 (C-3), 114.2 (C-8), 122.3 (C-6, C-11), 128.7 (C-9), 132.1 (C-10), 133.5 (C-7), 177.2 (C-5).

### 8.3.2. Procedimiento general de síntesis y datos espectroscópicos de los complejos tipo $[(5-R-saldien)Sn(R')_2]$ .

A una disolución del ligante correspondiente en una mezcla tolueno-metanol (3:2) o metanol o tolueno, se adicionado el óxido de diorganoestaño(IV) correspondiente en relación molar 1:1. La mezcla de reacción se llevó a reflujo por 30 h. Terminado ese tiempo, el disolvente se eliminó a presión reducida, obteniéndose el complejo correspondiente.

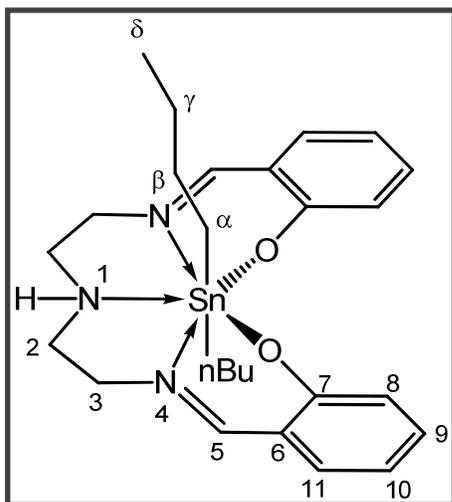
#### Complejo $[(saldien)Sn(Me)_2]$ (**2a**).



0.9449 g (3.03 mmol) del ligante **1a** y 0.5006 g (3.03 mmol) de óxido de dimetilestaño(IV) se hicieron reaccionar en metanol obteniéndose un sólido amarillo (68.79% rendimiento), p.f. 238-243°C. Análisis elemental calculado para la fórmula  $C_{20}H_{25}N_3O_2Sn$ : %C=52.43, %H=5.50, %N=9.17; análisis elemental encontrado:

%C=48.07, %H=5.87, %N=8.18. RMN  $^{13}C$  CP-MAS (75 MHz)  $\delta$ : 5.3 (Sn-CH<sub>3</sub>), 16.9 (Sn-CH<sub>3</sub>), 52.2 (C-2), 58.7 (C-3), 114.7 (C-8), 122.5 (C-6), 124.4 (C-10), 134.1 (C-11), 135.8 (C-9), 167.2 (C-7), 168.7 (C-5); RMN  $^{119}Sn$  (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$ : -504; EM (IE) [ $m/z$ ] (%): [M<sup>+</sup>, 459] (5), [(M-CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 444] (24), [(M-H, -2CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 428] (6), [(M-CH<sub>3</sub>, -C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO)<sup>+</sup>, 325], (73), [(M-OSn(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>(25)]; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3262 (m,  $\nu$ N-H), 1638 (s,  $\nu$ C=N).

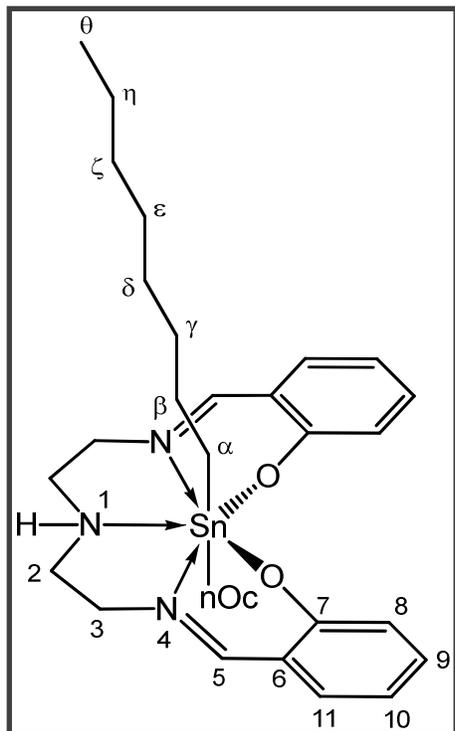
### Complejo [(saldien)Sn(*n*-Bu)<sub>2</sub>] (**2b**).



0.625 g (2.01 mmol) del ligante **1a** y 0.5004 g (2.01 mmol) de óxido de di-*n*-butilestano(IV) se hicieron reaccionar en metanol obteniéndose un sólido amarillo (83.85% rendimiento), p.f. 198-201°C. Análisis elemental calculado para la fórmula C<sub>26</sub>H<sub>37</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Sn: %C=57.58, %H=6.88, %N=7.75; análisis elemental encontrado: %C=56.17, %H=6.95, %N=7.37. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.60 (6H, s, H-δ), 0.89-

1.56 (12H, br, H-α, H-β, H-γ), 2.99 (4H, t, J = 5.7, H-2), 3.71 (4H, t, J = 5.7, H-3), 6.52 (2H, t, J = 7.2, H-8), 6.85 (2H, t, J = 7.5, H-11), 6.91-7.02 (2H, m, H-10), 7.20-7.31 (2H, m, H-9), 8.05 (2H, s, H-5); RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 13.6 (C-δ), 26.5 (C-γ), 28.1 (C-α, C-β), 49.6 (C-2), 49.7 (C-2'), 59.6 (C-3), 60.1 (C-3'), 114 (C-8), 116 (C-8'), 118.6 (C-10), 118.7 (C-6), 120.2 (C-6'), 123.9 (C-10'), 131.3 (C-11), 132.3 (C-11'), 133.6 (C-9), 134.2 (C-9'), 161.1 (C-7), 166.1 (C-5), 167.6 (C-5'), 168.2 (C-7'); RMN <sup>119</sup>Sn (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: -509; EM (IE) [*m/z*] (%): [(M-H)<sup>+</sup>, 542] (3), [(M-*n*Bu)<sup>+</sup>, 486] (100), [(M-H, -2*n*Bu)<sup>+</sup>, 428] (17), [(M-C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>NO)<sup>+</sup>, 409] (47), [(M-*n*Bu, -C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO)<sup>+</sup>, 367] (15), [(M-C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>NO)<sup>+</sup>, 339] (18), [(M-C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 324] (27), [(M-OSn(*n*Bu)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 293] (53), [(M-C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 286] (85), [(M-C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O)<sup>+</sup>, 251] (48). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3259 (m, ν<sub>N-H</sub>), 1633 (s, ν<sub>C=N</sub>).

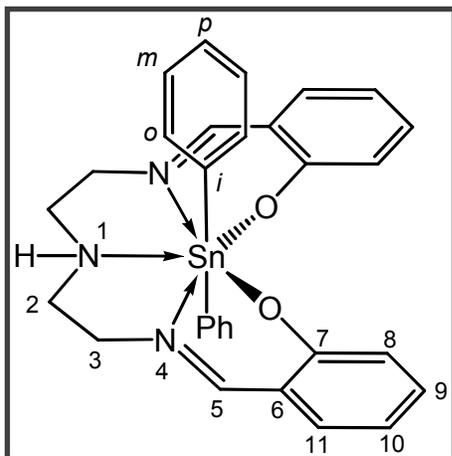
### Complejo [(saldien)Sn(*n*-Oc)<sub>2</sub>] (**2c**).



0.778 g (2.5 mmol) del ligante **1a** y 0.905 g (2.50 mmol) de óxido de di-*n*-octilestaño se hicieron reaccionar en una mezcla metanol/tolueno (2:3), y un sólido amarillo fue obtenido (61.03% rendimiento), p.f. 98-100 °C. Análisis elemental calculado para la fórmula C<sub>34</sub>H<sub>53</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Sn: %C=62.39, %H=8.16, %N=6.42; análisis elemental encontrado: %C=62.97, %H=8.20, %N=6.51. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.82 (6H, t, J = 7.2, H-θ), 0.90-1.55 (28H, br, H-α, H-β, H-γ, H-δ, H-ε, H-ζ, H-η), 2.98 (4H, t, J = 6.0, H-2), 3.71 (4H, t, J = 5.7, H-3), 6.52 (2H, t, J = 7.2, H-8), 6.85 (2H, t, J = 7.5, H-11), 6.91-7.02 (2H,

m, H-10), 7.20-7.31 (2H, m, H-9), 8.05 (2H, s, H-5); RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 14.5 (C-θ), 22.6 (C-α, C-β, C-η), 26.1 (C-δ), 29.2 (C-ε), 31.8 (C-γ, C-ζ), 49.6 (C-2), 60.2 (C-3), 114.0 (C-10), 120.2 (C-6), 124.0 (C-8), 133.5 (C-11), 134.2 (C-9), 167.5 (C-5), 168.3 (C-7); RMN <sup>119</sup>Sn (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: -502. EM (IE) [*m/z*] (%): [(M-nOc)<sup>+</sup>, 542] (38), [(M-H, -2nOc)<sup>+</sup>, 428] (5), [(OSn(nOc)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 362] (8), [(M-OSn(nOc)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 293] (20), [(M-C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>NOSn)<sup>+</sup>, 177] (100); IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3259 (m, νN-H), 1633 (s, νC=N).

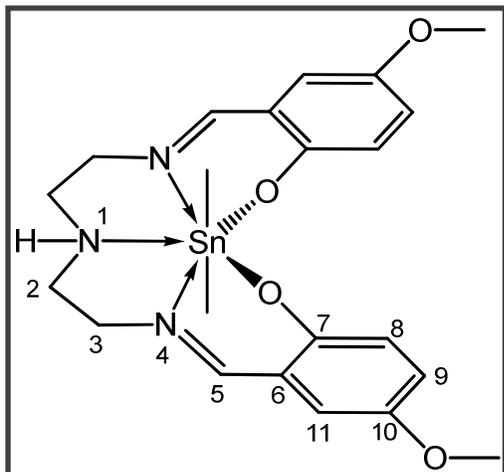
### Complejo [(saldien)Sn(Ph)<sub>2</sub>] (2d).



0.539 g (1.73 mmol) del ligante **1a** y 0.500 g (1.73 mmol) de óxido de difenilestano(IV) se hicieron reaccionar en metanol obteniéndose un sólido amarillo (82.5% rendimiento). p.f. = >300°C. Análisis elemental calculado para la fórmula C<sub>30</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Sn: %C=61.88, %H=5.02, %N=7.22; análisis elemental encontrado: %C=58.13, %H=5.02, %N=6.47. RMN <sup>1</sup>H

(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 2.99 (4H, t, J = 5.4, H-2), 3.71 (4H, t, J = 5.7, H-3), 6.54 (2H, t, J = 7.2, H-8), 6.85 (2H, t, J = 7.5, H-11), 6.94 (2H, t, J = 7.8, H-10), 7.06-7.39 (6H, m, H-9, H-*m*, H-*p*), 7.50-7.66 (4H, m, H-*o*), 8.35 (2H, s, H-5); RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 41.1 (C-2), 57.6 (C-3), 113.7 (C-10), 120.1 (C-6), 123.2 (C-8), 127.8 (C-*m*), 128.2 (C-*p*), 133.8 (C-11), 134.1 (C-9), 135.0 (C-*o*), 135.4 (C-*l*), 168.8 (C-7), 170.0 (C-5); RMN <sup>119</sup>Sn (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: -518; EM (FAB<sup>+</sup>) [*m/z*] (%): [(M+1)<sup>+</sup>, 584] (54), [(M)<sup>+</sup>, 583] (35), [(M-1)<sup>+</sup>, 582] (50), [(M-Ph)<sup>+</sup>, 506] (22), [(M-H, -2Ph)<sup>+</sup>, 428] (10), [(M-Ph, -C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO)<sup>+</sup>, 387] (5), [(M-OSn(Ph)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 293] (9), [(M-C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>Sn)<sup>+</sup>, 175] (17); IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3245 (m, νN-H), 1629 (s, νC=N).

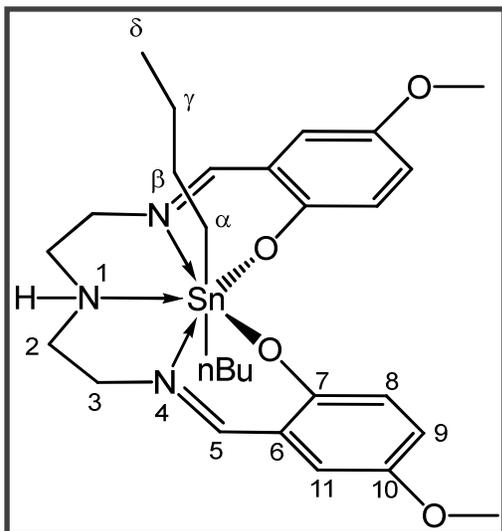
### Complejo [(5-OMe-saldien)Sn(Me)<sub>2</sub>] (3a).



0.6100 g (1.64 mmol) del ligante **1b** y 0.270 g (1.64 mmol) de óxido de dimetilestano(IV) se hicieron reaccionar en metanol, obteniéndose un sólido amarillo (71.67% rendimiento). m.p. 235-238 °C. Análisis elemental calculado para la fórmula C<sub>22</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Sn: %C=50.99, %H=5.64, %N=8.11; análisis elemental encontrado: %C=50.76, %H=5.56, %N=8.10. RMN <sup>13</sup>C CP-MAS

(75 MHz) δ: 2.4 (Sn-CH<sub>3</sub>*a*), 16.6 (Sn-CH<sub>3</sub>*b*), 50.3 (C-2), 54.8 (-OCH<sub>3</sub>), 59.7 (C-3), 113.4 (C-8), 121.2 (C-11), 124.1 (C-6, C-10), 148.4 (C-9), 163.3 (C-7), 167.8 (C-5); RMN <sup>119</sup>Sn (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ:-492; EM (FAB<sup>+</sup>) [*m/z*] (%): [M<sup>+</sup>, 519] (2), [(M-CH<sub>3</sub>, -C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 355] (5); IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3255 (m, νN-H), 1634 (s, νC=N).

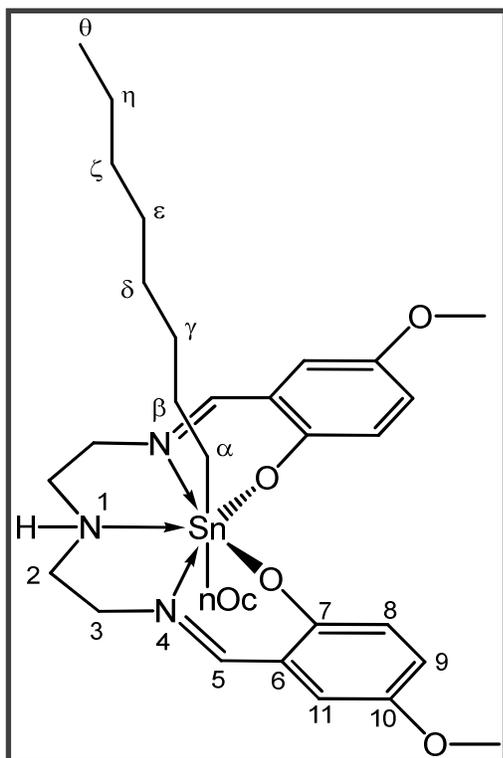
### Complejo [(5-OMe-saldien)Sn(*n*-Bu)<sub>2</sub>] (**3b**).



0.746 g (2.0 mmol) del ligante **1b** y 0.500 g (2.0 mmol) de óxido de di-*n*-butilestano(IV) se hicieron reaccionar en metanol, obteniéndose un sólido amarillo (65.35% rendimiento). p.f. 194-197 °C. Análisis elemental calculado para la fórmula C<sub>28</sub>H<sub>41</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Sn: %C=55.83, %H=6.86, %N=6.98; análisis elemental encontrado: %C=52.04, %H=6.75, %N=5.69. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.61 (6H, s, J=7.14, H-δ), 0.90-1.66

(12H, br, H-α, H-β, H-γ), 2.99 (4H, s, H-2), 3.73 (6H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.77 (4H, s, H-3), 6.53 (2H, s, H-8), 6.74 (2H, d, J=2.4, H-11), 6.85-6.92 (2H, m, H-9), 8.02 (2H, s, H-5); RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 13.6 (C-δ), 26.3 (C-γ), 28.2 (C-α, C-β), 55.9 (C-2), 56.1 (C-2'), 59.8 (C-3), 60.2 (C-3'), 114.8 (C-8), 116.3 (C-8'), 117.6 (C-11), 118.3 (C-11'), 118.9 (C-6), 119.3 (C-6'), 122.0 (C-9), 124.7 (C-9'), 148.7 (C-10), 151.9 (C-7), 155.1 (C-7'); RMN <sup>119</sup>Sn (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ: -509; EM (FAB<sup>+</sup>) [*m/z*] (%): [(M+1)<sup>+</sup>, 604] (77), [(M-1)<sup>+</sup>, 602] (72), [(M-nBu)<sup>+</sup>, 546] (62), [(M-H, -2nBu)<sup>+</sup>, 488] (45), [(M-nBu, -C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 387] (8), [(M-OSn(nBu)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 354] (12), [(M-H, -2nBu, -C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 325] (100), [(M-2nBu, -C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 283] (35); IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3274 (m, νN-H), 1636 (s, νC=N).

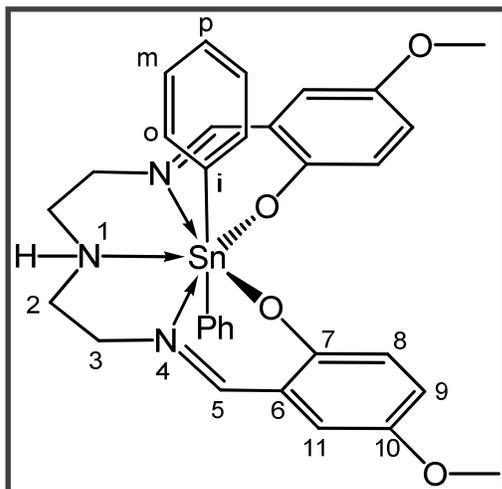
### Complejo [(5-OMe-saldien)Sn(*n*-Oc)<sub>2</sub>] (**3c**).



0.5200 g (1.4 mmol) del ligante **1b** y 0.506 g (1.4 mmol) de óxido de di-*n*-octilestaño(IV) se hicieron reaccionar en tolueno obteniéndose un aceite café que solidificó al pasar algunos días (55.3% rendimiento). p.f. 89-90°C. Análisis elemental calculado para la fórmula C<sub>36</sub>H<sub>57</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Sn: %C=60.51, %H=8.04, %N=5.88; análisis elemental encontrado: %C=52.50, %H=6.75, %N=5.69. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.82 (6H, t, J = 7.2, H-θ), 1.07-1.65 (28H, br, H-α, H-β, H-γ, H-δ, H-ε, H-ζ H-η), 2.17 (4H, s, H-2), 3.72 (6H, s, -OCH<sub>3</sub>), 3.73 (4H, s, H-3), 6.52

(2H, t, J = 2.1, H-8), 6.74 (2H, d, J = 2.7, H-11), 6.85-6.93 (2H, m, H-9), 8.01 (2H, s, H-5). RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 14.1 (C-θ), 22.6 (C-β, C-η), 26.1 (C-δ), 29.2(C-ε), 29.3 (C-α), 31.8 (C-γ, C-ζ), 49.7 (C-2), 55.9 (-OCH<sub>3</sub>), 59.8 (C-3), 114.8 (C-8), 117.6 (C-6), 118.3.0 (C-11), 119.3 (C9), 152.0 (C-10), 155.2 (C-7), 165.9 (C-5); RMN <sup>119</sup>Sn (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ:-490 EM (FAB<sup>+</sup>) [*m/z*] (%):[M<sup>+</sup>, 715] (3), [(M-OSn(*n*Oc)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 354] (5); IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3427 (m, νN-H), 1635 (s, νC=N).

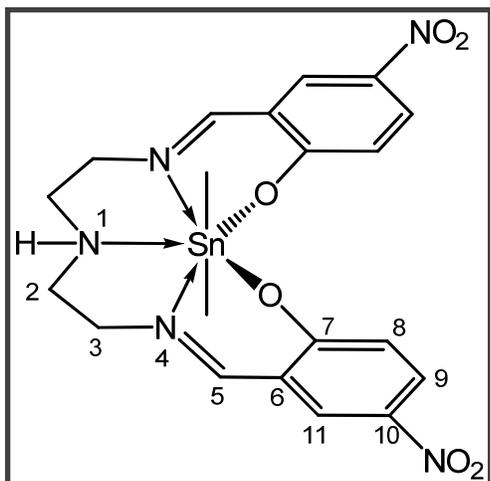
### Complejo [(5-OMe-saldien)Sn(Ph)<sub>2</sub>] (3d).



0.6428 g (1.73 mmol) del ligante **1b** y 0.500 g (1.73 mmol) de óxido de difenilestaño(IV) se hicieron reaccionar en metanol, obteniéndose un sólido amarillo (78.8% rendimiento). p.f. 255-258 °C. Análisis elemental calculado para la fórmula C<sub>32</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Sn: %C=59.84, %H=5.18, %N=6.54; análisis elemental encontrado: %C=59.14, %H=5.06, %N=6.18. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ:

2.98 (4H, t, J = 5.7, H-2), 3.73 (6H, s, H-OCH<sub>3</sub>), 3.76 (4H, s, H-3), 6.55 (2H, s, H-8), 6.74 (2H, d, J = 2.4, H-11), 6.87-7.19 (6H, m, H-9, H-*m*, H-*p*), 7.36-7.67 (4H, m, H-*o*), 8.31 (2H, s, H-5). RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 49.7 (C-2), 55.9 (-OCH<sub>3</sub>), 59.7 (C-3), 119.3 (C-10), 114.8 (C-8), 117.7 (C-6), 118.4 (C-11), 119.3 (C-10), 122.7 (C-*m*), 125.2 (C-*p*), 128.3(C-*o*), 148.8 (C-*i*), 152.0 (C-9), 155.2 (C-7), 169.0 (C-5); RMN <sup>119</sup>Sn(300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -504. EM (FAB<sup>+</sup>) [*m/z*] (%):[(M<sup>+</sup>, 643] (2), [(M-CH<sub>3</sub>, -O-CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 597] (10), [(M-Ph)<sup>+</sup>, 566] (7), [(M-CH<sub>3</sub>, -O-CH<sub>3</sub>, -Ph)<sup>+</sup>, 520] (30), [(M- 2O-CH<sub>3</sub>, -Ph)<sup>+</sup>, 504] (18) [(M-H, -2Ph)<sup>+</sup>, 488] (8), [(M-Ph, -C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 417] (2), [(M-OSn(Ph)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 354] (85), [(M-H, -2Ph, -C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 325] (33); IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3323 (m, νN-H), 1636 (s, νC=N).

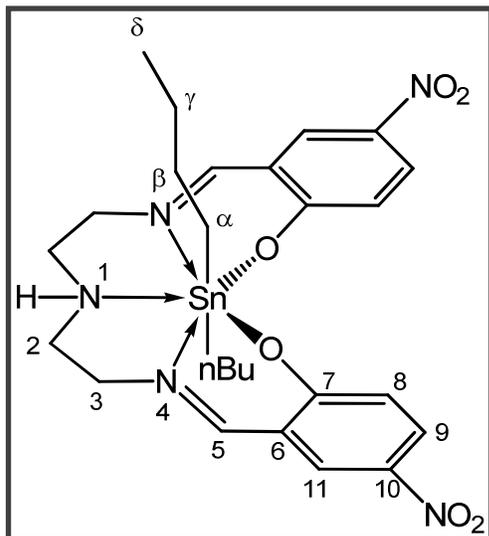
### Complejo [(5-NO<sub>2</sub>-saldien)Sn(Me)<sub>2</sub>] (4a).



1.217 g, (3.03 mmol) del ligante **1c** y 0.500 g, (3.03 mmol) de óxido de dimetilestano(IV) se hicieron reaccionar en metanol, obteniéndose un sólido amarillo (92% rendimiento) p.f. > 300°C. Análisis elemental calculado para la fórmula C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>Sn: %C=43.82, %H=4.23, %N=12.78; análisis elemental encontrado: %C=51.95, %H=4.36, %N=12.09. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 0.25 (3H, s, Sn-CH<sub>3</sub>), 0.77 (3H, s, Sn-CH<sub>3</sub>), 2.63 (2H, J = 11.55, H-2), 3.13 (2H, d, J = 12.09, H-2), 3.53 (2H, d, J = 13.2, H-3), 3.84 (2H, t, J = 12.66, H-3), 6.62 (2H, d, J = 9.33, H-8), 6.01 (2H, dd, J = 3.0, 9.3, H-9), 8.24 (2H, d, J = 3.0, H-11), 8.38 (2H, s, H-5);

RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 9.2 (Sn-CH<sub>3</sub>), 15.2 (Sn-CH<sub>3</sub>), 49.0 (C-2), 58.4 (C-3), 119.5 (C-8), 123.7 (C-6), 128.9 (C-9), 132.7 (C-11), 134.5 (C-10), 167.0 (C-7), 174.2 (C-5); RMN <sup>119</sup>Sn (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: -502; EM (IE<sup>+</sup>) [*m/z*] (%): [M<sup>+</sup>, 550] (5), [(M-CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 534] (2); IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3255 (m, νN-H), 1644 (s, νC=N).

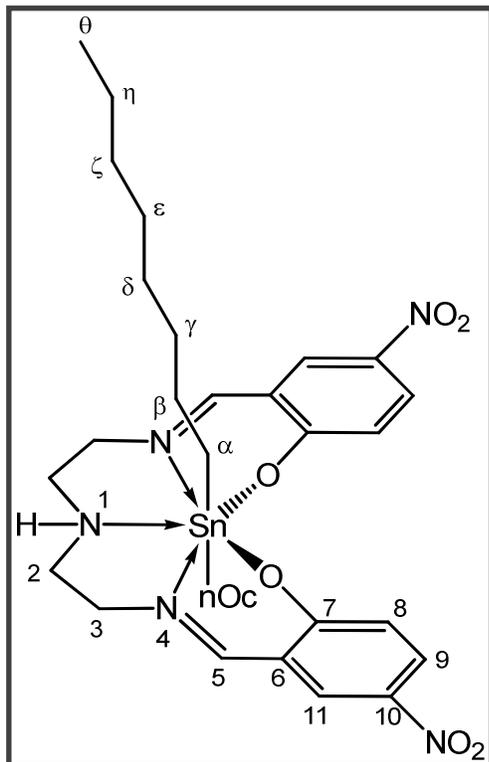
### Complejo [(5-NO<sub>2</sub>-saldien)Sn(*n*-Bu)<sub>2</sub>] (**4b**).



0.806 g (2.0 mmol) del ligante **1c** y 0.5000 g (2.0 mmol) de óxido de di-*n*-butilestano(IV) se hicieron reaccionar en metanol obteniéndose un sólido amarillo (84.3% rendimiento), p.f. 100°C (dec). Análisis elemental calculado para la fórmula C<sub>26</sub>H<sub>35</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>Sn: %C=49.39, %H=5.58, %N=11.08; análisis elemental encontrado: %C=48.25, %H=6.08, %N=8.33. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ:

1.76 (3H, t, J = 7.2, H-δ), 0.81 (3H, t, J = 7.2, H-δ) 0.89-1.61 (12H, m, H-α, H-β, H-γ), 2.81-3.13 (2H, m, H-2), 3.58 (2H, dd, J = 2.4, 14.4, H-3), 3.89 (2H, t, J = 13.8, H-3), 6.79 (2H, d, J = 9.2, H-8), 8.08 (2H, dd, J = 3.0, 9.15, H-9), 8.11 (2H, d, J = 2.7, H-11), 8.17 (2H, s, H-5); RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 13.4 (C-δ), 13.8 (C-δ'), 25.6 (C-γ), 26.1 (C-γ'), 27.9 (C-α), 28.2 (C-α'), 30.6 (C-β), 34.9 (C-β'), 49.3 (C-2), 59.8 (C-3), 120.0 (C-8), 124.0 (C-6), 129.2 (C-9), 129.7 (C-11), 132.3 (C-10), 143.4 (C-7), 166.8 (C-5). RMN <sup>119</sup>Sn (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -523. EM (IE<sup>+</sup>) [*m/z*] (%): [(M-Bu)<sup>+</sup>, 576] (52), [(M-H, -2Bu)<sup>+</sup>, 518] (10), [(M-Bu, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 454] (15), [(M-OSn(nBU)<sub>2</sub>)<sup>+</sup> 384] (11), [(M-Bu, -C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 339] (22); IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3257 (m, ν<sub>N-H</sub>), 1639 (s, ν<sub>C=N</sub>).

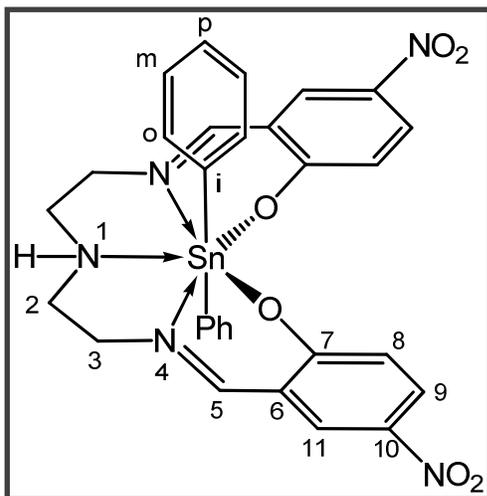
### Complejo [(5-NO<sub>2</sub>-saldien)Sn(*n*-Oc)<sub>2</sub>] (**4c**).



0.555 g (1.38 mmol) del ligante **1c** y 0.506 g (1.38 mmol) de óxido de di-*n*-octilestaño(IV) se hicieron reaccionar en tolueno obteniéndose un sólido amarillo (73.7% rendimiento), p.f. 100-102°C. Análisis elemental calculado para la fórmula C<sub>34</sub>H<sub>51</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>Sn: %C=54.85, %H=6.90, %N=9.41; análisis elemental encontrado: %C=55.01, %H=6.94, %N=9.24. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.91-1.25 (34H, m, H-α, H-β, H-γ, H-δ, H-ε, H-ζ-H-η,H-θ), 2.84-3.37 (2H, m, H-2), 3.6 (2H, d, J = 13.2, H-3), 3.97 (2H, t, J = 13.2, H-3), 6.87 (2H, dd, J = 2.7, 7.5, H-

8), 8.09 (2H, d, J = 3.0, H-9), 8.12 (2H, d, J = 2.4, H-11), 8.16 (2H, s, H-5); RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 14.0 (C-θ), 14.1 (C-θ'), 22.6 (C-ζ, C-ζ'), 25.7 (C-δ), 25.7 (C-δ'), 28.9 (C-β), 29.0 (C-β'), 29.3 (C-η,C-η'), 31.0 (C-γ), 31.7 (C-α), 31.8 (C-α'), 32.7 (C-γ'), 33.5 (C-ε), 35.1 (C-ε'), 49.1 (C-2), 59.6 (C-3), 118.4 (C-8), 124.1 (C-6), 129.1 (C-9), 132.4 (C-11), 135.4 (C-10), 166.9 (C-7), 174.0 (C-5); RMN <sup>119</sup>Sn (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: -522. EM (IE<sup>+</sup>) [*m/z*] (%):[(M-H, -*n*Oc)<sup>+</sup>, 631] (3), [(M-H, -2*n*Oc)<sup>+</sup>, 518] (2), [M-OSn(*n*OC)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 384] (5), [(M-2Oc, -C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 312] (20), [(HSn(OH)*n*Oc), 251] (70); IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3254 (m, νN-H), 1638 (s, νC=N).

### Complejo [(5-NO<sub>2</sub>-saldien)Sn(Ph)<sub>2</sub>] (4d).



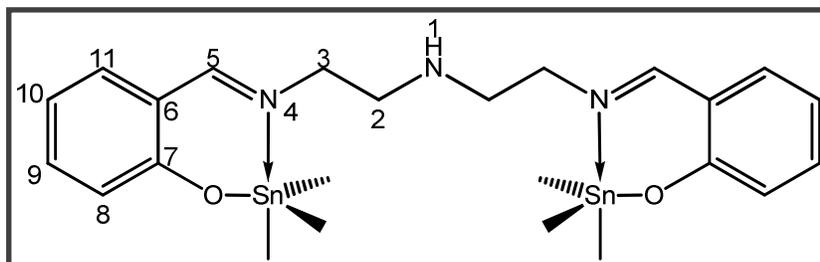
0.6428 g (1.73 mmol) del ligante **1c** y 0.500 g (1.73 mmol) de óxido de difenilestaño(IV) se hicieron reaccionar en metanol obteniéndose un sólido amarillo (88% rendimiento). p.f. > 300°C. Análisis elemental calculado para la fórmula C<sub>30</sub>H<sub>27</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>Sn: %C=53.60, %H=4.05, %N=10.42; análisis elemental encontrado: %C=55.74, %H=4.51, %N=9.36. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 2.74 (2H, t, J =

2.1, H-2), 2.9 (2H, d, J = 10.8, H-2), 3.71 (2H, d, J = 13.5, H-3), 4.15 (2H, t, J = 6.0, H-3), 6.57 (2H, d, J = 9.3, H-8), 7.20-7.26 (6H, m, H-*m*, H-*p*), 7.41-7.49 (4H, m, H-*o*), 7.99 (2H, dd, J = 3.0, 9.3, H-9), 8.35 (2H, d, J = 3.0, H-11), 8.79 (2H, s, H-5). RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 48.5 (C-2), 58.0 (C-3), 118.2 (C-8), 123.2 (C-6), 127.8 (C-*m*), 128.2 (C-*p*), 128.5 (C-9), 132.6 (C-11), 133.1 (C-*o*), 134.1 (C-*i*), 134.5 (C-10) 169.6 (C-7), 173.7 (C-5). RMN <sup>119</sup>Sn (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ:-504. EM (FAB<sup>+</sup>) [*m/z*] (%): [(M)<sup>+</sup>, 673] (2), [(M-Ph)<sup>+</sup>, 596] (2), [(M-Ph, -C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 391] (18), [(M-C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N, -OSn)<sup>+</sup>, 251] (100); IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3252 (m, νN-H), 1636 (s, νC=N).

### 8.3.3. Procedimiento general de síntesis y datos espectroscópicos de los complejos tipo $[(R')_3Sn]_2(5-R-saldien)$ .

La preparación de los complejos tipo  $[(R')_3Sn]_2(5-R-saldien)$  se llevó a cabo utilizando técnicas Schlenk. Al ligante correspondiente disuelto en 5 mL de metanol anhidro, se le adicionaron dos equivalentes de NaOMe preparado previamente agregando 5 mL de metanol anhidro a Na<sup>o</sup>; el sistema se purgó con nitrógeno y se dejó en agitación por 30 min. Posteriormente a esta disolución, por medio de un embudo de adición, se gotearon lentamente 20 mL de una disolución del cloruro de triorganoestaño en tolueno anhidro. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación por 48 h a temperatura ambiente. Transcurrido ese tiempo, la disolución se filtró y el disolvente se eliminó a presión reducida. El producto de reacción se redisolvió en una pequeña cantidad de diclorometano y posteriormente se precipitó con hexano frío. El compuesto se filtró y lavó con hexano frío.

#### Complejo $[(Me)_3Sn]_2(5-H-saldien)$

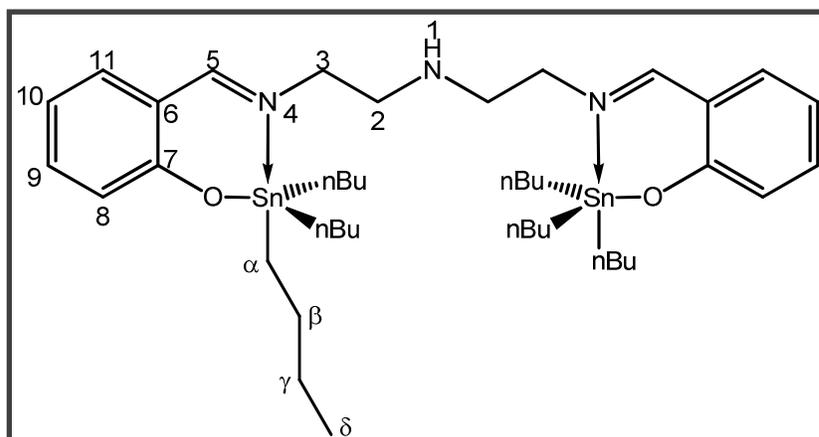


0.3911 g (1.25 mmol)  
del ligante **1a** y  
0.5000 g (2.50 mmol)  
de cloruro de trimetil-  
estaño(IV) se hicieron  
reaccionar

obteniéndose un sólido amarillo (45.52 % rendimiento), p.f. 138-140°C.  
RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.33 (9H, Sn-Me), 3.00 (4H, t, J=, H-2), 3.72 (4H, t, J=, H-3), 8.36 (2H, s, H-5), 6.84 (2H, H-8), 7.31 (2H, H-9), 7.22

(2H, H-10), 6.92 (2H, H-11); RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -3.0 (Sn- $\text{CH}_3^b$ ), 2.0 (Sn- $\text{CH}_3^a$ ), 49.7 (C-2), 59.6 (C-3), 166.0 (C-5), 118.6 (C-6), 161.1 (C-7), 118.7 (C-8), 132.2 (C-9), 117.0 (C-10), 131.3 (C-11); RMN  $^{119}\text{Sn}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 127.0, 1.0; EM (FAB $^+$ ) [ $m/z$ ] (%): 609 (5%), 579 (3%), 549 (5%), 458 (10%), 327 (10%). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3064 (m,  $\nu\text{N-H}$ ), 1634 (s,  $\nu\text{C=N}$ ) 696, 446.

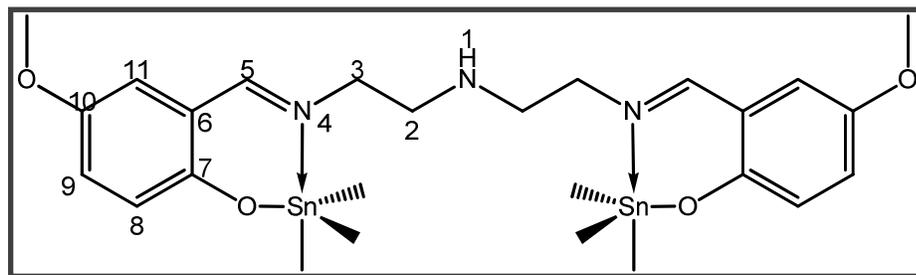
### Complejo $\{[(n\text{-Bu})_3\text{Sn}]_2(\mathbf{5}\text{-H-saldien})\}$



0.2391 g (0.76 mmol) del ligante **1a** y 0.5000 g (1.53 mmol) de cloruro de tri-*n*-butilestano(IV) se hicieron reaccionar obteniéndose un sólido amarillo (63.35 % rendimiento), p.f.

157-159°C. RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.86 (9H, t, H- $\delta$   $J=4.4$ ), 0.95-1.55 (18H, ancha, H- $\alpha$ , H- $\beta$  y H- $\gamma$ ), 2.94 (4H, s), 3.66 (4H, s), 8.30 (2H, s, H-5), 6.79 (2H, t,  $J=4.4$ , H-8), 6.24, (2H, t,  $J=4.0$ , H-9), 7.15 (2H, t,  $J=4.8$ , H-10), 6.89 (2H, t,  $J=4.0$ , H-11); RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 13.7 (C- $\delta$ ), 16.4 (C-  $\alpha$ ), 27.1 (C- $\beta$ ) 27.9 (C- $\gamma$ ), 49.7 (C-2), 59.6 (C-3), 166.1 (C-5), 118.6 (C-6), 161.1 (C-7), 118.7 (C-8), 132.2 (C-9), 117.0 (C-10), 131.3 (C-11); RMN  $^{119}\text{Sn}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 94.0, -11.0; EM (FAB $^+$ ) [ $m/z$ ] (%):551 (20%), 481(5%), 410(10%). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3003 (m,  $\nu\text{N-H}$ ), 1636 (s,  $\nu\text{C=N}$ ) 663, 566, 439.

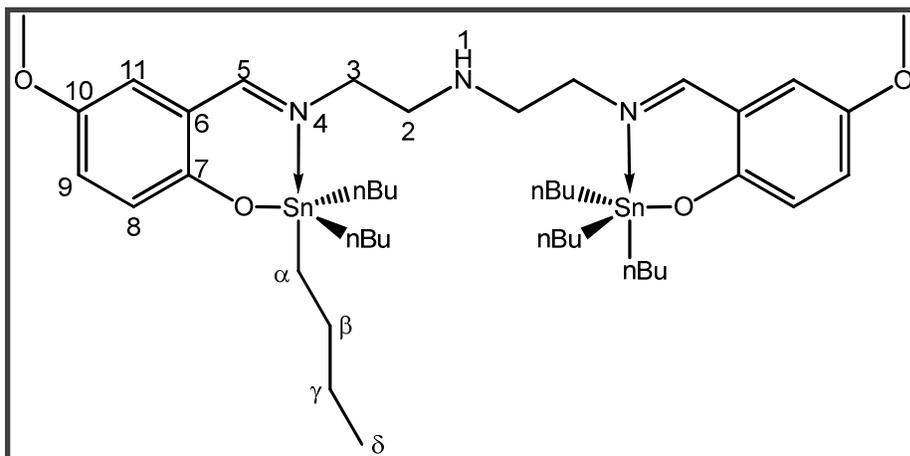
### Complejo $[(\text{Me})_3\text{Sn}]_2(\text{5-MeO-saldien})$



0.4642 g (1.25  
mmol) del  
ligante **1a** y  
0.5000 g (2.50  
mmol) de  
cloruro de

trimetilestaño(IV) se hicieron reaccionar obteniéndose un sólido café (41.00% rendimiento), p.f. 105-108°C. RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.36 (9H, s, Sn-Me), 2.98 (4H, t, J=, H-2), 3.70 (4H, t, J=, H-3), 3.74 (6H, s, OMe), 8.29 (2H, s, H-5), 6.73 (2H, H-8), 7.17-7.30 (2H, m, H-9), 6.87 (2H, s, H-11); RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -7.0 (Sn- $\text{CH}_3$  b), 0.1 (Sn- $\text{CH}_3$  a), 51.8 (C-2), 58.0 (C-O $\text{CH}_3$ ), 61.9 (C-3), 167.9 (C-5), 121.5 (C-6), 157.3 (C-7), 116.9 (C-8), 120.5 (C-9), 154.2 (C-10), 119.8 (C-11); RMN  $^{119}\text{Sn}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 128.0, 0.0; EM (FAB $^+$ ) [ $m/z$ ] (%): 579 (5%), 551 (10%), 353 (25%). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3064 (m,  $\nu\text{N-H}$ ), 1635 (s,  $\nu\text{C=N}$ ) 663, 557, 473.

### Complejo $\{[(n\text{-Bu})_3\text{Sn}]_2(\text{5-MeO-saldien})\}$



0.2391 g (0.76  
mmol) del  
ligante **1b** y  
0.5000 g (1.53  
mmol) de  
cloruro de tri-*n*-  
butilestano(IV)  
se hicieron  
reaccionar

obteniéndose un sólido café (33.5 % rendimiento), p.f. 173-176°C. RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.87 (9H, t, H- $\delta$   $J=3.1$ ), 0.89-1.57 (18H, ancha, H- $\alpha$ , H- $\beta$  y H- $\gamma$ ), 2.96 (4H, t,  $J=3.6$ ), 3.69 (4H, t,  $J=4.2$ ), 3.73 (6H, s, OMe), 8.29 (2H, s, H-5), 6.71 (2H, m, H-8), 6.82-6.89 (4H, m, H-9 y H-11; RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 13.7 (C- $\delta$ ), 15.6 (C-  $\alpha$ ), 27.1 (C- $\beta$ ) 27.9 (C- $\gamma$ ), 49.7 (C-2), 55.9 (C-OCH $_3$ ), 59.8 (C-3), 165.8 (C-5), 119.3 (C-6), 155.2 (C-7), 114.9 (C-8), 118.4 (C-9), 152.0 (C-10), 117.7 (C-11); RMN  $^{119}\text{Sn}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 95.0; EM (FAB $^+$ ) [ $m/z$ ] (%):660 (5%), 291 (60%). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3009 (m,  $\nu\text{N-H}$ ), 1639 (s,  $\nu\text{C=N}$ ) 639, 574, 457.



## **9. ANEXO: PUBLICACIÓN**



# Diorganotin (IV) Heptacoordinated Complexes Containing Pentadentate [N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>] Ligands Derived From 5-Substituted-Salicylaldehydes and Diethylenetriamine: Synthesis, Characterization, and Molecular Structure

Armando Cortés-Lozada, Elizabeth Gómez, and Simon Hernández

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Mexico, D.F., Mexico

A series of heptacoordinated tin(IV) mononuclear complexes [(R')<sub>2</sub>Sn(5-X-saldien)] (X = H, OCH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>) were synthesized by reaction of dimethyl-, di-*n*-butyl-, di-*n*-octyl-, and diphenyltin (IV) oxides with the pentadentate Schiff base ligands saldienH<sub>2</sub>, 5-MeO-saldienH<sub>2</sub>, and 5-NO<sub>2</sub>-saldienH<sub>2</sub>. All of the complexes were characterized by IR, mass spectrometry, and <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, and <sup>119</sup>Sn NMR spectroscopies, and the spectra display chemical shifts corresponding to a seven-coordinated tin environment. The crystal structures of complexes 2a, 2d, and 4b were determined by X-ray diffraction. The complexes are isostructural and the tin atoms exhibit pentagonal-bipyramidal geometries with the methyl, *n*-butyl, and phenyl groups occupying the axial positions and the donor atoms from the ligand occupying the equatorial positions. A fluxional behavior was also observed that involves a dissociation-association mechanism of the N-Sn bonds.

**Keywords** diorganotin(IV), heptacoordination, pentadentate ligands, saldienH<sub>2</sub>, <sup>119</sup>Sn NMR

## INTRODUCTION

The complexes of pentadentate Schiff-base ligands containing nitrogen and oxygen donor atoms derived from salicylaldehydes and diethylenetriamine such as saldienH<sub>2</sub> derivatives have been studied over the last several years due to their structural diversity and also to the ability of such ligands to stabilize a number of interesting metal oxidation states such as Mn(II) and [Re=O]<sup>3+</sup> in the solid state.<sup>[1,2]</sup> These ligands can react with transition metals to form complexes with a great

variety of coordination numbers and geometries. For example, mononuclear species with pentacoordinated and hexacoordinated geometries have been described with these types of ligands.<sup>[3,4]</sup> The transition metal complexes of Schiff base ligands have shown interesting redox properties<sup>[5,6]</sup> and applications in catalytic processes.<sup>[7,8]</sup> It is notable that only a few structural studies have been performed to elucidate the coordination mode of the saldienH<sub>2</sub> ligands. The few studies include structural elucidations of Zn(II) and Cd(II) complexes. The former complex was found to be a neutral mononuclear complex with a trigonal bipyramidal geometry (TBP),<sup>[9]</sup> but the cadmium complex shows a trinuclear structure with the metal centers in a distorted octahedral environment.<sup>[10]</sup> Other examples of complexes ligated by salen-type ligands are the rare-earth complexes that possess luminescent properties, which show mononuclear 10-coordinated structures in which the three nitrogen atoms do not participate in the coordination sphere.<sup>[11]</sup> Additionally, homodinuclear complexes with hepta- and octacoordinated metallic centers are also known.<sup>[12]</sup>

Despite the importance of this type of ligand, few examples that involve main group elements are known, and to our knowledge, only B(III),<sup>[13]</sup> and more recently Sn(IV), have been reported.<sup>[14]</sup> In the synthesis of hypercoordinated tin(IV) species, ligands containing N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> as donor atoms have been used, and among N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> ligands, the diacetylpyridine derivatives gives heptacoordinated complexes in which the organic substituents bonded to the tin atoms occupy the axial positions and the donor atoms from the ligand occupy the equatorial positions in the pentagonal bipyramid. The rigidity of the ligands forces the metal center to adopt that particular geometry (Scheme 1).<sup>[15–22]</sup>

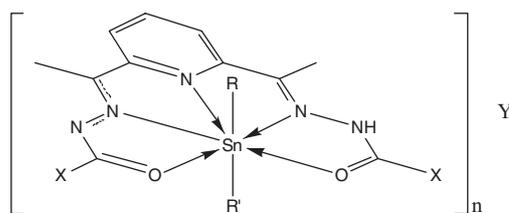
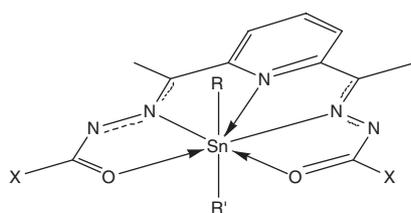
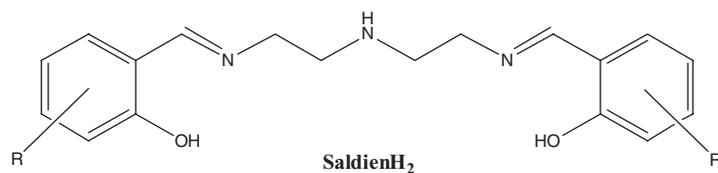
Mixed ligands containing five-donor atoms have also been used to obtain heptacoordinated tin(IV) compounds, where the donor atoms adopt the axial position in the pentagonal bipyramid similar to the previously mentioned systems.<sup>[23–25]</sup>

The aim of this work was to evaluate the effect of the substituents on pentadentate saldienH<sub>2</sub> ligands with N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> as donor atom sets in the formation of hypercoordinated Sn(IV) complexes.

Received 5 January 2012; accepted 24 March 2012.

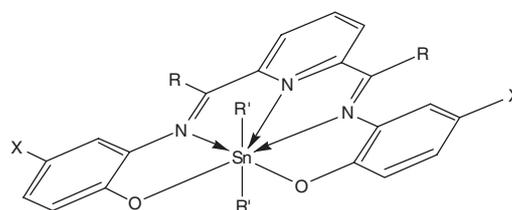
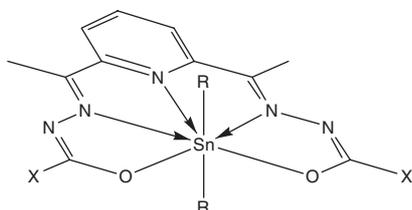
The authors thank DGAPA (IN2009113) for financial support and thank Elizabeth Huerta, Eréndira García, Javier Pérez, and Luis Velasco for technical support with the IR, elemental analysis, and mass spectrometry.

Address correspondence to Elizabeth Gómez, Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México 04510, D.F., México. E-mail: eligom@unam.mx



<b>I</b> <sup>15</sup>	R = R' = n-Pr,	X = <i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -OH
<b>II</b> <sup>16</sup>	R = R' = n-Et,	X = 2-thiophenyl
<b>III</b> <sup>16</sup>	R = n-Bu, R' = Cl,	X = 2-thiophenyl
<b>IV</b> <sup>16</sup>	R = R' = n-Bu,	X = 2-thiophenyl
<b>V</b> <sup>18</sup>	R = Me, R' = Cl,	X = 2-furanyl
<b>VI</b> <sup>18</sup>	R = R' = Ph,	X = 2-furanyl
<b>VII</b> <sup>18</sup>	R = Me, R' = Cl,	X = 2-thiophenyl
<b>VIII</b> <sup>18</sup>	R = R' = Ph,	X = 2-thiophenyl
<b>IX</b> <sup>20</sup>	R = R' = Me,	X = <i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -OH

<b>X</b> <sup>18</sup>	R = R' = Me,	X = 2-furanyl,	Y = [Me <sub>2</sub> SnCl <sub>4</sub> ],	n = 2
<b>XI</b> <sup>18</sup>	R = R' = Me,	X = 2-furanyl,	Y = Br,	n = 1
<b>XII</b> <sup>18</sup>	R = R' = Me,	X = 2-thiophenyl,	Y = [Me <sub>2</sub> SnCl <sub>4</sub> ],	n = 2
<b>XIII</b> <sup>18</sup>	R = R' = Me,	X = 2-thiophenyl,	Y = Br,	n = 1
<b>XIV</b> <sup>19</sup>	R = R' = Me,	X = NH <sub>2</sub> ,	Y = [Me <sub>2</sub> SnCl <sub>4</sub> ],	n = 2
<b>XV</b> <sup>21</sup>	R = R' = Ph,	X = NH <sub>2</sub> ,	Y = Cl,	n = 1



<b>XVI</b>	R = Me,	X = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>XVII</b>	R = n-Bu,	X = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>XVIII</b>	R = Cl,	X = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

<b>XIX</b>	R = H,	X = H,	R' = Me	<b>XXVIII</b>	R = Me,	X = H,	R' = Me
<b>XX</b>	R = H,	X = Me,	R' = Me	<b>XXIX</b>	R = Me,	X = Me,	R' = Me
<b>XXI</b>	R = H,	X = Cl,	R' = Me	<b>XXX</b>	R = Me,	X = Cl,	R' = Me
<b>XXII</b>	R = H,	X = NO <sub>2</sub> ,	R' = Me	<b>XXXI</b>	R = Me,	X = NO <sub>2</sub> ,	R' = Me
<b>XXIII</b>	R = H,	X = H,	R' = n-Bu	<b>XXXII</b>	R = Me,	X = H,	R' = n-Bu
<b>XXIV</b>	R = H,	X = Me,	R' = n-Bu	<b>XXXIII</b>	R = Me,	X = Me,	R' = n-Bu
<b>XXV</b>	R = H,	X = Cl,	R' = n-Bu	<b>XXXIV</b>	R = Me,	X = Cl,	R' = n-Bu
<b>XXVI</b>	R = H,	X = NO <sub>2</sub> ,	R' = n-Bu	<b>XXXV</b>	R = Me,	X = NO <sub>2</sub> ,	R' = n-Bu
<b>XXVII</b>	R = H,	X = H,	R' = Ph				

SCH. 1. Heptacoordinated complex of diorganotin(IV) with pentadentate ligands.

## EXPERIMENTAL

### Materials and Physical Measurements

Diethylenetriamine, salicylaldehyde, 2-hydroxy-5-nitrobenzaldehyde, 2-hydroxy-5-methoxybenzaldehyde, and dimethyl, diphenyl, and dibutyltin oxide were obtained from the

Aldrich Chemical Co. (St. Louis, MO, USA) dioctyl oxide was obtained from the Merck Chemical Co. (Whitehouse Station, NJ, USA). The <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, and <sup>119</sup>Sn NMR spectra were recorded on a JEOL Eclipse +300 NMR spectrometer (Peabody, MA, USA) or a Bruker Advance 300 spectrometer (Madison, WI, USA). Chemical shifts (ppm) are reported relative to (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si,

and coupling constants are reported in Hz. Melting points were measured on a Fisher Johns apparatus (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) and are uncorrected. Mass spectra were obtained with a JEOL JMS-AX505 HA mass spectrometer (Peabody, MA, USA). The elemental analyses were obtained on an Exeter Analytical CE-440 (North Chelmsford, MA, USA). The IR spectra were recorded on a Bruker Tensor 27 (Madison, WI, USA). The X-ray crystallographic studies were performed on a Bruker Smart Apex CCD diffractometer (Madison, WI, USA) with a  $\lambda_{(Mo-K\alpha)} = 0.71073 \text{ \AA}$ , graphite monochromator at  $T = 293 \text{ K}$ . All structures were solved by direct methods; all non-hydrogen atoms were refined anisotropically, using a full-matrix, least-squares technique. All hydrogen atoms were placed in idealized positions based on the hybridization with thermal parameters fixed at 1.2 times (for  $-\text{CH}$ ) and 1.5 times (for  $-\text{CH}_3$ ) the value of the attached atom. Structure solutions and refinements were performed using SHELXTL v 6.10 (Sheldrick, University of Göttingen, Germany).

### Ligand Syntheses

To a solution of the corresponding salicylaldehyde in ethanol, diethylenetriamine was added dropwise. The reaction mixture turned yellow and was refluxed for 4 h. Then, the solvent was removed under reduced pressure, giving the corresponding ligand.

#### *saldienH<sub>2</sub>* (**1a**)

Salicylaldehyde (11.66 g, 10 mL 95.47 mmol) and (diethylenetriamine 4.925 g, 5.16 mL, 47.73 mmol) were allowed to react as described previously, and the yellow oil obtained was dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and filtered through celite. The evaporation of the solvent gives a red oil (87.5% yield).  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.82 (4H, s, H-2), 3.53 (4H, s, H-3), 6.75 (2H, t,  $J = 7.41$ , H-10), 6.86 (2H, d,  $J = 8.25$ , H-8), 7.09 (2H, J = 7.71, H-11), 7.19 (2H, t,  $J = 7.41$ , H-9), 8.17 (2H, s, H-5);  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 49.71 (C-2), 59.5 (C-3), 117.0 (C-8), 118.6 (C-10), 118.8 (C-6), 131.5 (C-11), 132.3 (C-9), 161.5 (C-7), 166.1 (C-5).

#### *5-MeO-saldienH<sub>2</sub>* (**1b**)

2-hydroxy-5-methoxybenzaldehyde (3.0525 g, 2.5 mL, 20.0 mmol) and diethylenetriamine (1.035 g, 1.0 mL, 10.0 mmol) were allowed to react as described previously and a brown oil was obtained, which solidified after several days (80.5% yield).  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.90 (4H, t,  $J = 5.91$ , H-2), 3.52 (4H, t,  $J = 5.64$ , H-3), 3.58 (6H, s,  $-\text{OCH}_3$ ), 6.65 (2H, d,  $J = 2.76$ , H-11), 6.72–6.88 (4H, m, H-8, H-9), 8.21 (2H, s, H-5);  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 49.71 (C-2), 55.8 ( $-\text{OCH}_3$ ), 59.5 (C-3), 114.8 (C-8), 117.6 (C-11), 118.3 (C-9), 119.4 (C-6), 151.9 (C-10), 155.1 (C-7), 166.0 (C-5); MS (EI) [ $m/z$ ] (%): [ $\text{M}^+$ , 371] (10), [ $(\text{M}-\text{CH}_2-\text{NCH}-\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2)^+$ , 207] (100), [ $(\text{M}-\text{CH}_2)_2-\text{NCH}-\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2)^+$ , 193] (10).

#### *5-NO<sub>2</sub>-saldienH<sub>2</sub>* (**1c**)

For 2-hydroxy-5-nitrobenzaldehyde, 3.3424 g (20.0 mmol) and diethylenetriamine 1.032 g, 1.08 mL, (10.0 mmol), a yellow precipitate was obtained, which was filtered and washed with cold ethanol (90.3% yield).  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 2.90 (4H, t,  $J = 6.00$ , H-2), 3.65 (4H, t,  $J = 5.70$ , H-3), 6.54 (2H, d,  $J = 9.9$ , H-8), 7.97 (2H, dd,  $J = 9.75$ , 3.00, H-9), 8.34 (2H, s, H-11), 8.35 (2H, s, H-5);  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 48.1 (C-2), 50.5 (C-3), 114.2 (C-8), 122.3 (C-6, C-11), 128.7 (C-9), 132.1 (C-10), 133.5 (C-7), 177.2 (C-5).

### Synthesis of the Complexes

To a solution of the corresponding ligand in methanol/toluene (2:3), methanol or toluene, the corresponding organotin oxide was added. The reaction mixture was refluxed for 30 h. Then, the solvent was removed under reduced pressure, giving the corresponding complex.

#### $[(\text{Me})_2\text{Sn}(\text{saldien})]$ (**2a**)

0.9449 g (3.03 mmol) of ligand **1a** and 0.5006 g (3.03 mmol) of dimethyltin oxide were allowed to react in methanol, and a yellow solid was obtained (68.79% yield), m.p. 238–243°C.  $^{13}\text{C NMR}$  CP-MAS (75 MHz)  $\delta$ : 5.3 (Sn- $\text{CH}_3$ ), 16.9 (Sn- $\text{CH}_3$ ), 52.2 (C-2), 58.7 (C-3), 114.7 (C-8), 122.5 (C-6), 124.4 (C-10), 134.1 (C-11), 135.8 (C-9), 167.2 (C-7), 168.7 (C-5);  $^{119}\text{Sn NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ :  $-504$ ; MS (EI) [ $m/z$ ] (%): [ $\text{M}^+$ , 459] (5), [ $(\text{M}-\text{CH}_3)^+$ , 444] (24), [ $(\text{M}-\text{H}, -2\text{CH}_3)^+$ , 428] (6), [ $(\text{M}-\text{CH}_3, -\text{C}_7\text{H}_5\text{NO})^+$ , 325], (73), [ $(\text{M}-\text{OSn}(\text{CH}_3)_2)^+$  (25). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3262 (m,  $\nu\text{N-H}$ ), 1638 (s,  $\nu\text{C}=\text{N}$ ).

#### $[(\text{Bu})_2\text{Sn}(\text{saldien})]$ (**2b**)

0.625 g (2.01 mmol) of ligand **1a** and 0.5004 g (2.01 mmol) of dibutyltin oxide were allowed to react in methanol, and a yellow solid was obtained (83.85% yield), m.p. 198–201°C;  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.60 (6H, s, H- $\delta$ ), 0.89–1.56 (12H, br, H- $\alpha$ , H- $\beta$ , H- $\gamma$ ), 2.99 (4H, t,  $J = 5.7$ , H-2), 3.71 (4H, t,  $J = 5.7$ , H-3), 6.52 (2H, t,  $J = 7.2$ , H-8), 6.85 (2H, t,  $J = 7.5$ , H-11), 6.91–7.02 (2H, m, H-10), 7.20–7.31 (2H, m, H-9), 8.05 (2H, s, H-5);  $^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 13.6 (C- $\delta$ ), 26.5 (C- $\gamma$ ), 28.1 (C- $\alpha$ , C- $\beta$ ), 49.6 (C-2), 49.7 (C-2'), 59.6 (C-3), 60.1 (C-3'), 114 (C-8), 116 (C-8'), 118.6 (C-10), 118.7 (C-6), 120.2 (C-6'), 123.9 (C-10'), 131.3 (C-11), 132.3 (C-11'), 133.6 (C-9), 134.2 (C-9'), 161–1 (C-7), 166.1 (C-5), 167.6 (C-5'), 168.2 (C-7');  $^{119}\text{Sn NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ :  $-509$ ; MS (EI) [ $m/z$ ] (%): [ $(\text{M}-\text{H})^+$ , 542] (3), [ $(\text{M}-\text{nBu})^+$ , 486] (100), [ $(\text{M}-\text{H}, -2\text{nBu})^+$ , 428] (17), [ $(\text{M}-\text{C}_8\text{H}_8\text{NO})^+$ , 409] (47), [ $(\text{M}-\text{nBu}, -\text{C}_7\text{H}_5\text{NO})^+$ , 367] (15), [ $(\text{M}-\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NO})^+$ , 339] (18), [ $(\text{M}-\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_2)^+$ , 324] (27), [ $(\text{M}-\text{OSn}(\text{nBu})_2)^+$ , 293] (53), [ $(\text{M}-\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_3)^+$ , 286] (85), [ $(\text{M}-\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O})^+$ , 251] (48). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3259 (m,  $\nu\text{N-H}$ ), 1633 (s,  $\nu\text{C}=\text{N}$ ).

#### $[(\text{Octyl})_2\text{Sn}(\text{saldien})]$ (**2c**)

0.778 g (2.5 mmol) of ligand **1a** and 0.905 g (2.50 mmol) of dioctyltin oxide were allowed to react in methanol/toluene (2:3),

and a white solid was obtained (61.03% yield), m.p. 98–100°C;  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.82 (6H, t,  $J = 7.2$ , H- $\theta$ ), 0.90–1.55 (28H, br, H- $\alpha$ , H- $\beta$ , H- $\gamma$ , H- $\delta$ , H- $\epsilon$ , H- $\zeta$ , H- $\eta$ ), 2.98 (4H, t,  $J = 6.0$ , H-2), 3.71 (4H, t,  $J = 5.7$ , H-3), 6.52 (2H, t,  $J = 7.2$ , H-8), 6.85 (2H, t,  $J = 7.5$ , H-11), 6.91–7.02 (2H, m, H-10), 7.20–7.31 (2H, m, H-9), 8.05 (2H, s, H-5);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 14.5 (C- $\theta$ ), 22.6 (C- $\alpha$ , C- $\beta$ , C- $\eta$ ), 26.1 (C- $\delta$ ), 29.2 (C- $\epsilon$ ), 31.8 (C- $\gamma$ , C- $\zeta$ ), 49.6 (C-2), 60.2 (C-3), 114.0 (C-10), 120.2 (C-6), 124.0 (C-8), 133.5 (C-11), 134.2 (C-9), 167.5 (C-5), 168.3 (C-7);  $^{119}\text{Sn}$  NMR (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : -502. MS (EI) [ $m/z$ ] (%): [(M-nOc) $^+$ , 542] (38), [(M-H, -2nOc) $^+$ , 428] (5), [(OSn(nOc) $_2$ ) $^+$ , 362] (8), [(M-OSn(nOc) $_2$ ) $^+$ , 293] (20), [(M-C $_{24}$ H $_{40}$ NOSn) $^+$ , 177] (100); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3259 (m,  $\nu\text{N-H}$ ), 1633 (s,  $\nu\text{C=N}$ ).

#### [(Ph) $_2$ Sn(saldien)] (2d)

0.539 g (1.73 mmol) of ligand **1a** and 0.500 g (1.73 mmol) of diphenyltin oxide were allowed to react in methanol and a yellow solid was obtained (82.5% yield). m.p.  $\geq 300^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.99 (4H, t,  $J = 5.4$ , H-2), 3.71 (4H, t,  $J = 5.7$ , H-3), 6.54 (2H, t,  $J = 7.2$ , H-8), 6.85 (2H, t,  $J = 7.5$ , H-11), 6.94 (2H, t,  $J = 7.8$ , H-10), 7.06–7.39 (6H, m, H-9, H- $m$ , H- $p$ ), 7.50–7.66 (4H, m, H- $o$ ), 8.35 (2H, s, H-5);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 41.1 (C-2), 57.6 (C-3), 113.7 (C-10), 120.1 (C-6), 123.2 (C-8), 127.8 (C- $m$ ), 128.2 (C- $p$ ), 133.8 (C-11), 134.1 (C-9), 135.0 (C- $o$ ), 135.4 (C- $i$ ), 168.8 (C-7), 170.0 (C-5);  $^{119}\text{Sn}$  NMR (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : -518; MS (FAB) [ $m/z$ ] (%): [(M+1) $^+$ , 584] (54), [(M) $^+$ , 583] (35), [(M-1) $^+$ , 582] (50), [(M-Ph) $^+$ , 506] (22), [(M-H, -2Ph) $^+$ , 428] (10), [(M-Ph, -C $_7$ H $_5$ NO) $^+$ , 387] (5), [(M-OSn(Ph) $_2$ ) $^+$ , 293] (9), [(M-C $_{19}$ H $_{15}$ NO $_2$ Sn) $^+$ , 175] (17); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3245 (m,  $\nu\text{N-H}$ ), 1629 (s,  $\nu\text{C=N}$ ).

#### [(Me) $_2$ Sn(5-MeO-saldien)] (3a)

0.6100 g (1.64 mmol) of ligand **1b** and 0.270 g (1.64 mmol) of dimethyltin oxide were allowed to react in methanol, and a yellow solid was obtained (71.67% yield). m.p. 235–238°C;  $^{13}\text{C}$  NMR CP-MAS (75 MHz)  $\delta$ : 2.4 (Sn-CH $_3$ ), 16.6 (Sn-CH $_3$ ), 50.3 (C-2), 54.8 (-OCH $_3$ ), 59.7 (C-3), 113.4 (C-8), 121.2 (C-11), 124.1 (C-6, C-10), 148.4 (C-9), 163.3 (C-7), 167.8 (C-5); MS (FAB) [ $m/z$ ] (%): [M $^+$ , 519] (2), [(M-CH $_3$ , -C $_8$ H $_7$ NO $_2$ ) $^+$ , 355] (5); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3255 (m,  $\nu\text{N-H}$ ), 1634 (s,  $\nu\text{C=N}$ ).

#### [(Bu) $_2$ Sn(5-MeO-saldien)] (3b)

0.746 g (2.0 mmol) of ligand **2a** and 0.500 g (2.0 mmol) of dibutyltin oxide were allowed to react in methanol, and a yellow solid was obtained (65.35% yield). m.p. 194–197°C;  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.61 (6H, s,  $J = 7.14$ , H- $\delta$ ), 0.90–1.66 (12H, br, H- $\alpha$ , H- $\beta$ , H- $\gamma$ ), 2.99 (4H, s, H-2), 3.73 (6H, s, -OCH $_3$ ), 3.77 (4H, s, H-3), 6.53 (2H, s, H-8), 6.74 (2H, d,  $J = 2.4$ , H-11), 6.85–6.92 (2H, m, H-9), 8.02 (2H, s, H-5);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 13.6 (C- $\delta$ ), 26.3 (C- $\gamma$ ), 28.2 (C- $\alpha$ , C- $\beta$ ), 55.9 (C-2), 56.1 (C-2'), 59.8 (C-3), 60.2 (C-3'), 114.8 (C-8), 116.3 (C-8'), 117.6 (C-11), 118.3 (C-11'), 118.9 (C-6), 119.3 (C-6'), 122.0 (C-

9), 124.7 (C-9'), 148.7 (C-10), 151.9 (C-7), 155.1 (C-7');  $^{119}\text{Sn}$  NMR (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : -509; MS (FAB) [ $m/z$ ] (%): [(M+1) $^+$ , 604] (77), [(M-1) $^+$ , 602] (72), [(M-nBu) $^+$ , 546] (62), [(M-H, -2nBu) $^+$ , 488] (45), [(M-nBu, -C $_8$ H $_7$ NO $_2$ ) $^+$ , 387] (8), [(M-OSn(nBu) $_2$ ) $^+$ , 354] (12), [(M-H, -2nBu, -C $_9$ H $_9$ NO $_2$ ) $^+$ , 325] (100), [(M-2nBu, -C $_{11}$ H $_{15}$ N $_2$ O $_2$ ) $^+$ , 283] (35); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3274 (m,  $\nu\text{N-H}$ ), 1636 (s,  $\nu\text{C=N}$ ).

#### [(Octyl) $_2$ Sn(5-MeO-saldien)] (3e)

0.5200 g (1.4 mmol) of ligand **1b** and 0.506 g (1.4 mmol) of dioctyltin oxide were allowed to react in toluene, and a brown oil was obtained (55.3% yield). m.p. 89–90°C;  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.82 (6H, t,  $J = 7.2$ , H- $\theta$ ), 1.07–1.65 (28H, br, H- $\alpha$ , H- $\beta$ , H- $\gamma$ , H- $\delta$ , H- $\epsilon$ , H- $\zeta$ , H- $\eta$ ), 2.17 (4H, s, H-2), 3.72 (6H, s, -OCH $_3$ ), 3.73 (4H, s, H-3), 6.52 (2H, t,  $J = 2.1$ , H-8), 6.74 (2H, d,  $J = 2.7$ , H-11), 6.85–6.93 (2H, m, H-9), 8.01 (2H, s, H-5).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 14.1 (C- $\theta$ ), 22.6 (C- $\beta$ , C- $\eta$ ), 26.1 (C- $\delta$ ), 29.2 (C- $\epsilon$ ), 29.3 (C- $\alpha$ ), 31.8 (C- $\gamma$ , C- $\zeta$ ), 49.7 (C-2), 55.9 (-OCH $_3$ ), 59.8 (C-3), 114.8 (C-8), 117.6 (C-6), 118.3.0 (C-11), 119.3 (C-9), 152.0 (C-10), 155.2 (C-7), 165.9 (C-5).  $^{119}\text{Sn}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -490. MS (FAB) [ $m/z$ ] (%): [M $^+$ , 715] (3), [(M-OSn(nOc) $_2$ ) $^+$ , 354] (5); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3427 (m,  $\nu\text{N-H}$ ), 1635 (s,  $\nu\text{C=N}$ ).

#### [(Ph) $_2$ Sn(5-MeO-saldien)] (3d)

0.6428 g (1.73 mmol) of ligand **1b** and 0.500 g (1.73 mmol) of diphenyltin oxide were allowed to react in methanol, and a yellow solid was obtained (78.8% yield). m.p. 255–258°C;  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 2.98 (4H, t,  $J = 5.7$ , H-2), 3.73 (6H, s, H-OCH $_3$ ), 3.76 (4H, s, H-3), 6.55 (2H, s, H-8), 6.74 (2H, d,  $J = 2.4$ , H-11), 6.87–7.19 (6H, m, H-9, H- $m$ , H- $p$ ), 7.36–7.67 (4H, m, H- $o$ ), 8.31 (2H, s, H-5).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 49.7 (C-2), 55.9 (-OCH $_3$ ), 59.7 (C-3), 119.3 (C-10), 114.8 (C-8), 117.7 (C-6), 118.4 (C-11), 119.3 (C-10), 122.7 (C- $m$ ), 125.2 (C- $p$ ), 128.3 (C- $o$ ), 148.8 (C- $i$ ), 152.0 (C-9), 155.2 (C-7), 169.0 (C-5);  $^{119}\text{Sn}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -504. MS (FAB) [ $m/z$ ] (%): [M $^+$ , 643] (2), [(M-CH $_3$ , -O-CH $_3$ ) $^+$ , 597] (10), [(M-Ph) $^+$ , 566] (7), [(M-CH $_3$ , -O-CH $_3$ , -Ph) $^+$ , 520] (30), [(M-2O-CH $_3$ , -Ph) $^+$ , 504] (18), [(M-H, -2Ph) $^+$ , 488] (8), [(M-Ph, -C $_8$ H $_7$ NO $_2$ ) $^+$ , 417] (2), [(M-OSn(Ph) $_2$ ) $^+$ , 354] (85), [(M-H, -2Ph, -C $_9$ H $_9$ NO $_2$ ) $^+$ , 325] (33); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3323 (m,  $\nu\text{N-H}$ ), 1636 (s,  $\nu\text{C=N}$ ).

#### [(Me) $_2$ Sn(5-NO $_2$ -saldien)] (4a)

1.217 g (3.03 mmol) of ligand **1c** and 0.500 g (3.03 mmol) of dimethyltin oxide were allowed to react in methanol, and a yellow solid was obtained (92% yield) m.p.  $> 300^\circ\text{C}$ :  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 0.25 (3H, s, Sn-CH $_3$ ), 0.77 (3H, s, Sn-CH $_3$ ), 2.63 (2H,  $J = 11.55$ , H-2), 3.13 (2H, d,  $J = 12.09$ , H-2), 3.53 (2H, d,  $J = 13.2$ , H-3), 3.84 (2H, t,  $J = 12.66$ , H-3), 6.62 (2H, d,  $J = 9.33$ , H-8), 6.01 (2H, dd,  $J = 3.0$ , 9.3, H-9), 8.24 (2H, d,  $J = 3.0$ , H-11), 8.38 (2H, s, H-5);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 9.2 (Sn-CH $_3$ ), 15.2 (Sn-CH $_3$ ), 49.0 (C-2), 58.4 (C-3), 119.5 (C-8), 123.7 (C-6), 128.9 (C-9), 132.7

TABLE 1  
 Infrared data for ligands **1a–1c** and complexes **2a–4d**

Compound	$\nu$ N-H ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ (N-H) ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ C=N ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ (C=N) ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ Sn-C ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ Sn-O ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu$ Sn-N ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>1a</b>	3056	—	1632	—	—	—	—
<b>2a</b>	3198	+142	1638	+5	637	579	453
<b>2b</b>	3259	+203	1633	+1	636	569	457
<b>2c</b>	3262	+206	1634	+2	639	<sup>a</sup>	458
<b>2d</b>	3245	+189	1629	−3	639	<sup>a</sup>	457
<b>1b</b>	3005	—	1632	—	—	—	—
<b>3a</b>	3255	+250	1634	+2	<sup>a</sup>	561	436
<b>3b</b>	3274	+269	1636	+4	667	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>
<b>3c</b>	3255	+250	1635	+3	665	562	416
<b>3d</b>	3245	+240	1629	−3	<sup>a</sup>	552	451
<b>1c</b>	3062	—	1657	—	—	—	—
<b>4a</b>	3255	+193	1644	−13	640	569	460
<b>4b</b>	3257	+195	1639	−18	642	565	457
<b>4c</b>	3254	+192	1638	−17	641	<sup>a</sup>	458
<b>4d</b>	3252	+190	1636	−21	645	<sup>a</sup>	461

<sup>a</sup>Bands not assigned.

(C-11), 134.5 (C-10), 167.0 (C-7), 174.2 (C-5); <sup>119</sup>Sn NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : −502; MS (EI) [*m/z*] (%): [M<sup>+</sup>, 550] (5), [(M-CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 534] (2); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3255 (m,  $\nu$ N-H), 1644 (s,  $\nu$ C=N).

[(*Bu*)<sub>2</sub>Sn(5-*NO*<sub>2</sub>-saldien)] (**4b**)

0.806 g (2.0 mmol) of ligand **1c** and 0.50 g (2.0 mmol) of dibutyltin oxide were allowed to react in methanol, and a yellow solid was obtained (84.3% yield), m.p. 100°C (dec). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$ : 1.76 (3H, t, J = 7.2, H- $\delta$ ), 0.81 (3H, t, J = 7.2, H- $\delta$ ) 0.89–1.61 (12H, m, H- $\alpha$ , H- $\beta$ , H- $\gamma$ ), 2.81–3.13 (2H, m, H-2), 3.58 (2H, dd, J = 2.4, 14.4, H-3), 3.89 (2H, t, J = 13.8, H-3), 6.79 (2H, d, J = 9.2, H-8), 8.08 (2H, dd, J = 3.0, 9.15, H-9), 8.11 (2H, d, J = 2.7, H-11), 8.17 (2H, s, H-5); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 13.4 (C- $\delta$ ), 13.8 (C- $\delta'$ ), 25.6 (C- $\gamma$ ), 26.1 (C- $\gamma'$ ), 27.9 (C- $\alpha$ ), 28.2 (C- $\alpha'$ ), 30.6 (C- $\beta$ ), 34.9 (C- $\beta'$ ), 49.3 (C-2), 59.8 (C-3), 120.0 (C-8), 124.0 (C-6), 129.2 (C-9), 129.7 (C-11), 132.3 (C-10), 143.4 (C-7), 166.8 (C-5). <sup>119</sup>Sn NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : −523. MS (EI) [*m/z*] (%): [(M-Bu)<sup>+</sup>, 576] (52), [(M-H, -2Bu)<sup>+</sup>, 518] (10), [(M-Bu, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 454] (15), [(M-OSn(nBU)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 384] (11), [(M-Bu, -C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 339] (22); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3257 (m,  $\nu$ N-H), 1639 (s,  $\nu$ C=N).

[(*Octyl*)<sub>2</sub>Sn(5-*NO*<sub>2</sub>-saldien)] (**4c**)

0.555 g (1.38 mmol) of ligand **1c** and 0.506 g (1.38 mmol) of dioctyltin oxide were allowed to react in toluene, and a yellow solid was obtained (73.7% yield), m.p. 100–102°C; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 0.91–1.25 (34H, m, H- $\alpha$ , H- $\beta$ , H- $\gamma$ , H- $\delta$ , H- $\epsilon$ , H- $\zeta$ -H- $\eta$ , H- $\theta$ ), 2.84–3.37 (2H, m, H-2), 3.6 (2H, d, J = 13.2, H-3), 3.97 (2H, t, J = 13.2, H-3), 6.87 (2H, dd, J = 2.7,

7.5, H-8), 8.09 (2H, d, J = 3.0, H-9), 8.12 (2H, d, J = 2.4, H-11), 8.16 (2H, s, H-5); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 14.0 (C- $\theta$ ), 14.1 (C- $\theta'$ ), 22.6 (C- $\zeta$ , C- $\zeta'$ ), 25.7 (C- $\delta$ ), 25.7 (C- $\delta'$ ), 28.9 (C- $\beta$ ), 29.0 (C- $\beta'$ ), 29.3 (C- $\eta$ , C- $\eta'$ ), 31.0 (C- $\gamma$ ), 31.7 (C- $\alpha$ ), 31.8 (C- $\alpha'$ ), 32.7 (C- $\gamma'$ ), 33.5 (C- $\epsilon$ ), 35.1 (C- $\epsilon'$ ), 49.1 (C-2), 59.6 (C-3), 118.4 (C-8), 124.1 (C-6), 129.1 (C-9), 132.4 (C-11), 135.4 (C-10), 166.9 (C-7), 174.0 (C-5); <sup>119</sup>Sn NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : −522. MS (EI) [*m/z*] (%): [(M-H, -nOc)<sup>+</sup>, 631] (3), [(M-H, -2nOc)<sup>+</sup>, 518] (2), [(M-OSn(nOC)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 384] (5), [(M-2Oc, -C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 312] (20), [(HSn(OH)nOc), 251] (70); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3254 (m,  $\nu$ N-H), 1638 (s,  $\nu$ C=N).

[(*Ph*)<sub>2</sub>Sn(5-*NO*<sub>2</sub>-saldien)] (**4d**)

0.6428 g (1.73 mmol) of ligand **1c** and 0.500 g (1.73 mmol) of diphenyltin oxide were allowed to react in methanol, and a yellow solid was obtained (88% yield), m.p. >300°C; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$ : 2.74 (2H, t, J = 2.1, H-2), 2.9 (2H, d, J = 10.8, H-2), 3.71 (2H, d, J = 13.5, H-3), 4.15 (2H, t, J = 6.0, H-3), 6.57 (2H, d, J = 9.3, H-8), 7.20–7.26 (6H, m, H-*m*, H-*p*),

 TABLE 2  
 $\Delta G^\ddagger$  and coalescence temperature  $T_c$ 

Complex	$\Delta G^\ddagger$ (kcal·mol <sup>−1</sup> )	$T_c$ (°C)
<b>2c</b>	17.2	17.5
<b>3b</b>	16.6	7.5
<b>3c</b>	16.0	−5.0
<b>3d</b>	14.0	−30.0
<b>4b</b>	19.0	118.0
<b>4c</b>	23.4	115.0

TABLE 3  
Crystallographic data and structure refinement for **2a**, **2d**, and **4b**

	<b>2a</b>	<b>2d</b>	<b>4b</b>
Empirical Formula	C <sub>20</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Sn·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Sn·CHCl <sub>3</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>35</sub> N <sub>5</sub> O <sub>6</sub> Sn·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Formula weight (g mol <sup>-1</sup> )	543.05	701.62	717.21
Crystal size (mm)	0.42 × 0.15 × 0.10	0.41 × 0.13 × 0.12	0.39 × 0.26 × 0.19
Color	Colorless	Yellow	Yellow
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	Pna2 <sub>1</sub>	P 2 <sub>1</sub> /n	Cc
<i>a</i> (Å)	11.3340(11)	12.971(2)	18.7754(17)
<i>b</i> (Å)	16.7424(16)	15.372(2)	11.0172(10)
<i>c</i> (Å)	12.4653(12)	15.490(3)	16.7238(15)
$\alpha$ (°)	90	90	90
$\beta$ (°)	90	91.002(8)	113.9690(10)
$\gamma$ (°)	90	90	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2365.4(4)	3079.1(9)	3161.0(5)
<i>Z</i>	4	4	4
$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.525	1.513	1.507
No. of collected reflections	24937	25040	12756
No. of independent reflections ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	4316 (0.0606)	5679 (0.0448)	5734 (0.0358)
No. of observed reflections	4316	5679	5734
No. of parameters	265	392	375
<i>R</i> <sup>a</sup>			
<i>R</i> <sub>w</sub> <sup>b</sup>			
GOF	0.957	1.050	0.906

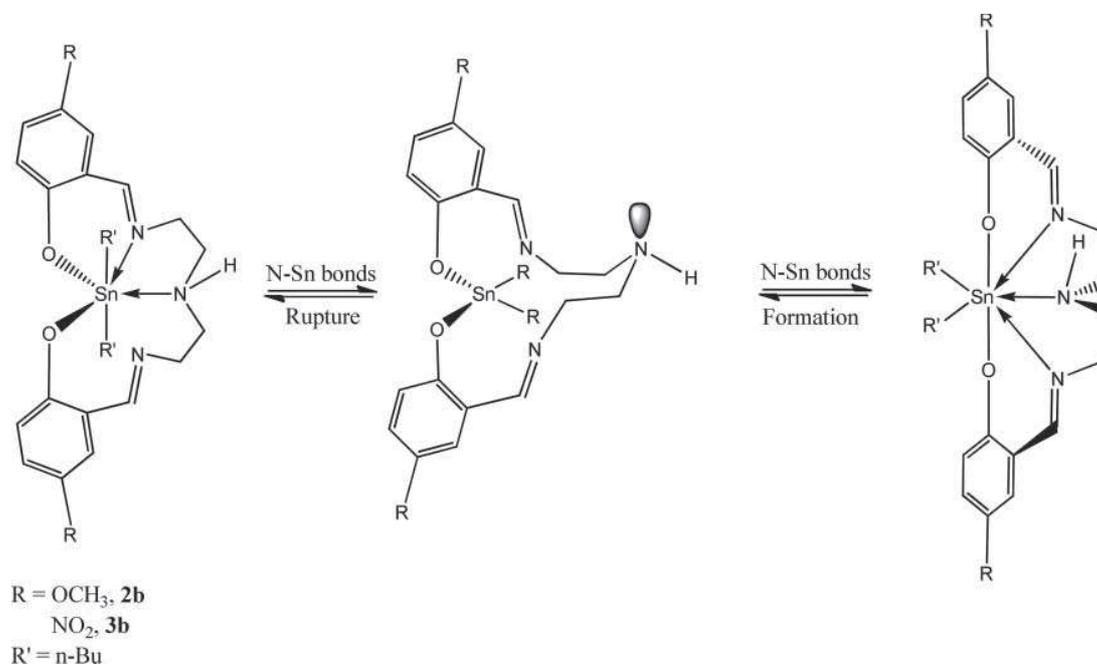


FIG. 1. Conformational equilibrium and dissociation-association processes of complexes [(nBu)<sub>2</sub>Sn(5-R-saldien)].

TABLE 4  
Selected bond lengths (Å), bond angles and torsion angles (°) for complexes **2a**, **2d**, and **4b**

	<b>2a</b>	<b>2d</b>	<b>4b</b>
<b>Bond lengths</b>			
Sn(2)-O(1)	2.156 (3)	2.129 (2)	2.198 (6)
Sn(2)-O(3)	2.145 (3)	2.131 (2)	2.204 (3)
Sn(2)-N(11)	2.480 (4)	2.422 (2)	2.473 (4)
Sn(2)-N(14)	2.592 (4)	2.561 (3)	2.506 (4)
Sn(2)-N(17)	2.526 (4)	2.512 (2)	2.495 (4)
Sn(2)-C(25)	2.111 (5)	2.154 (3)	2.112 (9)
Sn(2)-C(26)	2.119 (5)		
Sn(2)-C(31)		2.139 (3)	
Sn(2)-C(29)			2.138 (9)
<b>Bond angles</b>			
O(1)Sn(2)-O(3)	78.5 (1)	76.2 (1)	75.05 (2)
O(3)-Sn(2)-N(11)	74.0 (1)	77.7 (1)	75.11 (2)
N(11)-Sn(2)-N(14)	67.1 (2)	68.8 (1)	68.11 (3)
N(14)-Sn(2)-N(17)	66.0 (2)	64.5 (1)	68.25 (2)
N(17)-Sn(2)-O(1)	75.2 (2)	73.3 (1)	74.69 (2)
C(25)-Sn(2)-O(1)	91.7 (2)	95.9 (1)	93.4 (2)
C(25)-Sn(2)-O(3)	90.8 (2)	94.5 (1)	89.9 (2)
C(25)-Sn(2)-N(11)	91.9 (2)	85.2 (1)	94.65 (8)
C(25)-Sn(2)-N(14)	82.8 (2)	88.5 (1)	87.4 (3)
C(25)-Sn(2)-N(17)	89.87 (8)	88.8 (1)	84.53 (9)
C(25)-Sn(2)-C(26)	171.2 (2)		
C(25)-Sn(2)-C(31)		173.2 (1)	
C(25)-Sn(2)-C(29)			175.3 (4)
C(26)-Sn(2)-O(1)	94.6 (2)		
C(26)-Sn(2)-O(3)	96.6 (2)		
C(26)-Sn(2)-N(11)	85.4 (2)		
C(26)-Sn(2)-N(14)	88.4 (2)		
C(26)-Sn(2)-N(17)	85.9 (2)		
C(31)-Sn(2)-O(1)		89.9 (1)	
C(31)-Sn(2)-O(3)		90.93 (0)	
C(31)-Sn(2)-N(11)		91.7 (1)	
C(31)-Sn(2)-N(14)		84.8 (1)	
C(31)-Sn(2)-N(17)		88.2 (1)	
C(29)-Sn(2)-O(1)			90.3 (2)
C(29)-Sn(2)-O(3)			94.0 (2)
C(29)-Sn(2)-N(11)			83.92 (7)
C(29)-Sn(2)-N(14)			87.8 (3)
C(29)-Sn(2)-N(17)			93.74 (7)
<b>Torsion angles</b>			
Sn(2)-O(3)-C(4)-C(5)	-142.98 (0.38)	171.67 (0.23)	-157.44 (0.34)
Sn(2)-O(3)-C(4)-C(9)	39.64 (0.64)	-7.74 (0.51)	24.23 (0.75)
Sn(2)-N(11)-C(10)-C(9)	-19.54 (0.72)	0.68 (0.46)	-10.48 (0.70)
Sn(2)-O(1)-C(24)-C(19)	-31.74 (0.77)	48.30 (0.34)	21.37 (0.81)
Sn(2)-O(1)-C(24)-C(23)	151.39 (0.40)	-134.06 (0.22)	-160.05 (0.36)
Sn(2)-N(17)-C(18)-C(19)	11.89 (0.83)	-12.96 (0.40)	-9.93 (0.65)
N(11)-C(12)-C(13)-N(14)	56.74 (0.62)	60.39 (0.33)	-52.90 (0.59)
N(14)-C(15)-C(16)-N(17)	-58.60 (0.65)	-43.20 (0.36)	54.26 (0.56)

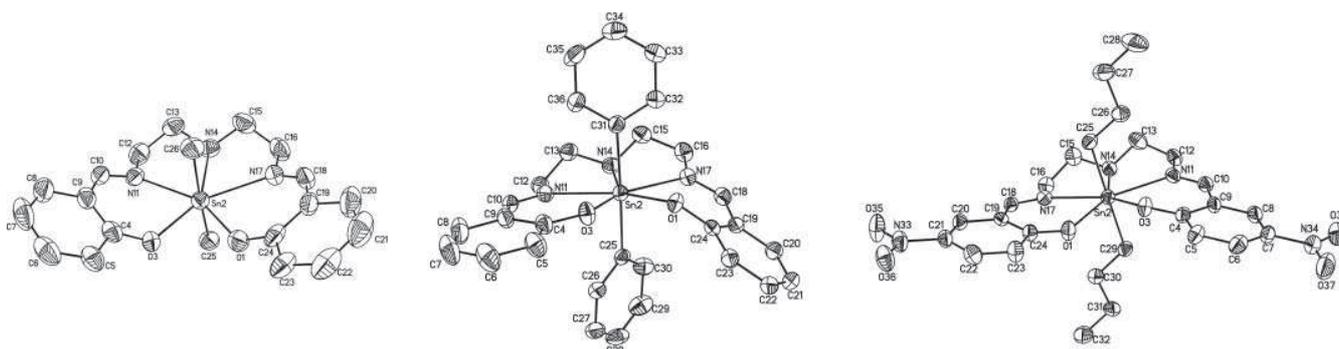


FIG. 2. Perspective views of molecular structures of complexes **2a**, **2d**, and **4b**. ORTEP (Thermal ellipsoids at 30% probability).

7.41–7.49 (4H, m, H-*o*), 7.99 (2H, dd,  $J = 3.0, 9.3$ , H-9), 8.35 (2H, d,  $J = 3.0$ , H-11), 8.79 (2H, s, H-5).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ : 48.5 (C-2), 58.0 (C-3), 118.2 (C-8), 123.2 (C-6), 127.8 (C-*m*), 128.2 (C-*p*), 128.5 (C-9), 132.6 (C-11), 133.1 (C-*o*), 134.1 (C-*i*), 134.5 (C-10) 169.6 (C-7), 173.7 (C-5).  $^{119}\text{Sn}$  NMR (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$ : -504. MS (FAB) [ $m/z$ ] (%): [(M) $^+$ , 673] (2), [(M-Ph) $^+$ , 596] (2), [(M-Ph, -C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) $^+$ , 391] (18), [(M-C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N, -OSn) $^+$ , 251] (100); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3252 (m,  $\nu\text{N-H}$ ), 1636 (s,  $\nu\text{C=N}$ ).

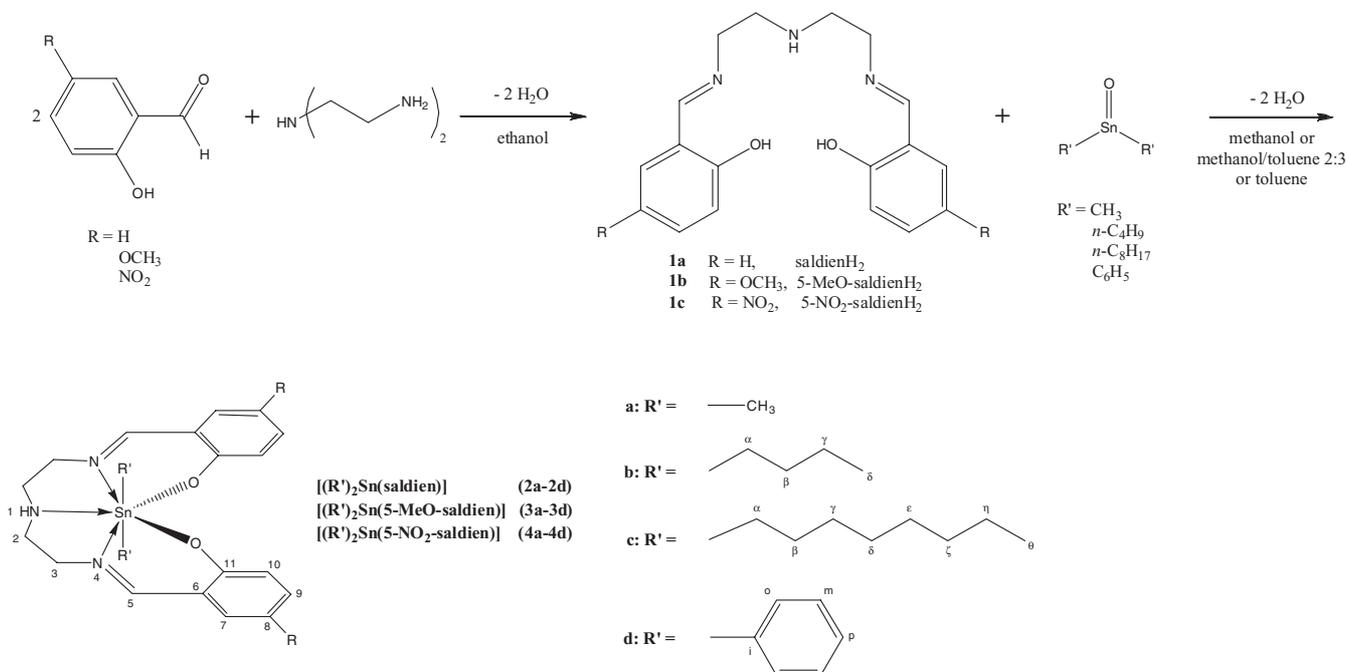
## RESULTS AND DISCUSSION

The Schiff-base ligands *saldien*H<sub>2</sub>, 5-MeO-*saldien*H<sub>2</sub>, and 5-NO<sub>2</sub>-*saldien*H<sub>2</sub> were prepared by reaction of the corresponding salicylaldehyde and diethylenetriamine (in a 2:1 ratio) us-

ing ethanol as solvent. The complexes [(R')<sub>2</sub>Sn(5-X-*saldien*)] **2a–2d**, **3a–3d**, and **4a–4d** were synthesized by reaction of the pentadentate ligand with the corresponding diorganotin(IV) (in a 1:1 ratio), as depicted in Scheme 2.

## FTIR Spectroscopy

The infrared spectra of all of the complexes showed vibrational bands in the range of 1629–1639  $\text{cm}^{-1}$  due to the  $\nu(\text{N=C})$ . These bands do not show a significant shift in wave number with respect to the free Schiff base in the spectra of **2a–2d** and **3a–3d** (Table 1). However, it is evident that in complexes **4a–4d** [(R')<sub>2</sub>Sn(5-NO<sub>2</sub>-*saldien*)] the  $\nu(\text{C=N})$  are shifted 13–21  $\text{cm}^{-1}$  lower with respect to the ligand **1c**. This shift could



SCH. 2. Synthesis of *saldien*H<sub>2</sub> ligands and diorganotin (IV) complexes.

indicate that the Sn-N bonds in **4a–4d** are stronger than those of compounds **2a–2d** and **3a–3d**.

It is reported that vibrational bands associated with Sn-O bonds are in the range of 450–650 cm<sup>-1</sup>,<sup>[26,27]</sup> whereas the bands corresponding to Sn-N bonds are under 500 cm<sup>-1</sup>, and bands related to Sn-C bonds display values above 500 cm<sup>-1</sup>. In our study, we could assign most of the vibrational bands of Sn-O, which are in the range of 561–579 cm<sup>-1</sup>; the vibrational bands of Sn-N appeared from 416 to 461 cm<sup>-1</sup>, whereas the bands of Sn-C are above 600 cm<sup>-1</sup>.

### Mass Spectrometry

The monomeric structures of the complexes were established by mass spectrometry, which showed the molecular ions for most of the complexes and similar fragmentation patterns were observed for all of the complexes. In the first stage, loss of an alkyl or aryl group attached to the tin atom was observed to form an [M<sup>+</sup>-R] atom, which corresponds to the base peak for almost all of the complexes. Fragment ions representing [R-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH=N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O-Sn-O]<sup>+</sup> and [(R-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH=N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)]<sup>+</sup> were also detected.

### NMR Spectroscopy

The evidence for the formation of heptacoordinated tin species was provided by <sup>119</sup>Sn, <sup>1</sup>H, and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. The <sup>119</sup>Sn NMR spectra showed signals in the range of -490 to -618 ppm, which are typical for heptacoordinated tin atoms.<sup>[28]</sup> The coordination of the nitrogen atoms to the metallic center, in connection with the simultaneous formation of Sn-O bonds, accounted for the pentagonal bipyramidal geometry.

The <sup>1</sup>H NMR spectra of all of the complexes showed that the H-2 and H-3 protons are shifted to high frequencies with respect to the free ligands, which could be associated with the coordination of the nitrogen atoms to the metallic center.

The complexes **2a**, **2b**, and **2d** have been described in the literature. However, they were obtained by a different synthetic route using organotin chlorides and triethyl amine or KOH as a base.<sup>[14a,14b]</sup> The <sup>1</sup>H NMR spectra of these complexes show the reported patterns for the NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH moiety. However, the compounds **2c** and **3b–3d** display single broad signals at room temperature in their <sup>1</sup>H NMR spectra, which indicate the presence of a fluxional process that involves the rupture of N-Sn bonds and the inversion of the central nitrogen.<sup>[14]</sup> The complex **3a** is not soluble in common organic solvents therefore the solution NMR spectrum could not be recorded. The compounds **4a–4d** displayed ABCD systems at room temperature in their <sup>1</sup>H NMR spectra. This finding could be due to the electron withdrawing effect of the NO<sub>2</sub> group, resulting in stronger N-Sn bonds, which prevent the fluxional process. This observation is in agreement with the IR spectroscopy results.

Variable temperature <sup>1</sup>H-NMR experiments were performed for complexes **2c** and **3b–3d**. Thus, upon cooling to 0, -5, -20, and -40°C for **2c**, **3b**, **3c**, and **3d**, respectively, the broad

signals for the methylene groups split into an ABCD system for the non-equivalent hydrogen atoms, and eventually the signals coalesced at 17.5, 7.5, -5.0, and -30°C for **2c**, **3b**, **3c**, and **3d**, respectively, as shown in Table 2. The corresponding ΔG<sup>‡</sup> values of the fluxional process of each complex were calculated using the Eyring<sup>[29]</sup> equation and are in the range of 14–24 kcal.

NMR experiments at variable temperature for complexes **4b–4c** showed an ABCD system from -90 to 100°C, which vanished above 100°C, turning into broad signals. This behavior reveals that the energy associated with this process is higher than that observed for the other complexes. In this case, the NO<sub>2</sub> group could be influencing the acid character of the Sn atom, leading to stronger Sn-N bonds. For complexes **4a** and **4d**, the ABCD system remains in the NMR spectra even at 130°C.

The <sup>13</sup>C NMR spectra of **2c**, **3d**, and **4d** showed signals corresponding to two equivalent halves of the molecules. However, the <sup>13</sup>C NMR of complexes **2b** and **3b** displayed signals for all carbons on the ligand, but only four carbons from the butyl substituents attached to the tin atom. This indicates that the butyl groups are magnetically equivalent, which could be a consequence of a different conformation. Apparently, the two organic substituents bonded to metallic center adopt the equatorial positions and the oxygen atoms the axial (Figure 1). The <sup>13</sup>C NMR spectra of complexes **4a–4c** showed signals for eight carbons from the ligand. In this case, the substituents attached to the tin atom exhibited different signals due to their different magnetic environments.

### X-Ray Crystallography

The molecular structures of complexes **2a**, **2d**, and **4b** were established by X-ray crystallography.

Compounds **2a** and **2d** are isomorphous to those described previously, which were crystallized as solvates. Details of the crystal data and a summary of the data collection parameters of the complexes are given in Table 3. Selected bond lengths and bond angles are listed in Table 4. Examination of the molecular structures of the three complexes reveals that they are isostructural with pentagonal-bipyramidal (PBP) geometries (Figure 2). The equatorial plane consists of two oxygen atoms and two nitrogen atoms from the azomethine fragment and the nitrogen atom of the amine group, whereas the axial positions are occupied by the two organic groups, with C-Sn-C angles of 171.2(2)°, 173.2(1)°, and 175.3(4)° for **2a**, **2d**, and **4b**, respectively. This structure leads to a distorted geometry around the tin atom. From the Sn(2)-O(3)-C(4)-C(5) and Sn(2)-O(1)-C(24)-C(23) torsion angles of **2a**, **2d**, and **4b**, it can be deduced that the aromatic rings are not coplanar. The torsion angles in the compound **2a** indicate that both aromatic rings are below the equatorial plane formed by N(11), N(14), N(17), O(1), and O(3).

However, for **2d**, the aromatic ring with carbon atoms C(19) to C(20) is below the mean plane and the other aromatic ring is coplanar to the mean plane formed by the three nitrogens and the oxygen. For **4b**, one aromatic ring is above and the other is below the mean plane formed by N(11), N(14), N(17), O(1), and

O(3) (Table 4). For all complexes, the Sn(2)-N(11) and Sn(2)-N(17) (imine nitrogen) bond lengths are slightly shorter than the Sn(2)-N(14) (amine-nitrogen) bond length. Furthermore, these bond lengths are slightly longer than those found for other complexes that contains N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> as donor atoms.<sup>[15–22]</sup> It can be seen from Table 4 that the Sn(2)-N(14) bond length of **4b** is the shortest in this molecule, and this property could be attributed to the electronic effect of the nitro substituent. A comparison of the Sn(2)-N(14), Sn(2)-N(11) and Sn(2)-N(17) bond lengths of **2a** and **2d** clearly shows that the bond lengths for **2d** are slightly shorter than those of **2a**, which indicates that the phenyl group bonded to the tin atom increases the Lewis acidity of the complex. Additionally, the Sn(2)-O(1) and Sn(2)-O(3) bond lengths in **4b** are slightly longer than the corresponding bonds of **2a** and **2d**. Analysis of the N(11)-C(12)-C(13)-N(14) and N(14)-C(15)-C(16)-N(17) torsion angles of **2a**, **2d**, and **4b** reveals that the five-membered rings formed by the Sn-N-C-C-N atoms adopt a boat conformation.

## CONCLUSIONS

This contribution reveals that the Schiff-base ligands *saldien*H<sub>2</sub>, 5-MeO-*saldien*H<sub>2</sub>, and 5-NO<sub>2</sub>-*saldien*H<sub>2</sub> react with diorganotin oxides to yield heptacoordinated complexes, which exhibit a fluxional process that involves the rupture of N-Sn bonds and the inversion of the central nitrogen. The electronic effects of the substituents attached to the aromatic ring of the Schiff-base ligands account for the  $\Delta G^\ddagger$  values obtained from the variable temperature <sup>1</sup>H NMR, and the fluxional process requires the most energy when the substituent is a nitro group, followed by hydrogen, and then methoxy (NO<sub>2</sub> > H > MeO). X-ray crystallography of the complexes shows a shortening of the Sn-N bond distances when more electronegative substituents are on the ligands.

## SUPPLEMENTARY MATERIALS

Crystallographic data for the structural analysis have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC reference numbers; 832861 **2a**, 832862 **2d**, 832863 **4b**).

## REFERENCES

- Coleman, W.M.; Boggess, R.K.; Hughes, J.W.; Taylor, L.T. Electrochemical studies of manganese(II) complexes containing pentadentate ligands with O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub>SN<sub>2</sub> donor sets. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 700–706.
- Tisato, F.; Refosco, F.; Mazzi, U.; Bandoli, G.; Nicolini, M. Rhenium(V) oxo complexes with Schiff base ligands containing four or five coordination sites. X-ray molecular structure of [N,N'-3-azapentane-1,5-diylbis(salicylideneiminato)(3-)-O,O',N,N'']oxorhenium(V). *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *189*, 97–103.
- Emara, A.A.; Ali, A.M.; Ragab, E.M.; El-Asmy, A.A. Synthesis, characterization and oxygen affinity of Mn(II), Co(II) and Ni(II) complexes of diethylenetriamine Schiff bases. *J. Coord. Chem.* **2008**, *61*, 2968–2977.
- Dey, K.; Bhowmick, R.; Biswas, S.; Koner, D.; Sarkar, S. Synthesis and characterization of some mononuclear complexes of the Schiff base {N,N'-2,2'-Bis(aminoethyl)-methylaminebis-(3-Carboxysalicylaldimine)}. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano.-Met. Chem.* **2005**, 285–294.
- Pinho, D.; Gomes, P.; Freire, C.; de Castro, B. Ground state modulation in nickel(III) chemistry by controlling axial ligation in complexes with N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> pentadentate ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1483–1493.
- Renz, F.; Kerep, P.; Hill, D.; Klein, M. Complexes based on ethylene- and propylene-bridged-pentadentate-Fe(III)-units allow interplay between magnetic centers and multistability investigated by Mössbauer spectroscopy. *Hiperfine Interact.* **2006**, *168*, 981–987.
- Maurya, M.R.; Kumar, M.; Titinchi, S.J.J.; Abbo, H.S.; Chand, S. Oxovanadium(IV) Schiff base complexes encapsulated in zeolite-Y as catalysts for the liquid-phase hydroxylation of phenol. *Catal. Lett.* **2003**, *86*, 97–105.
- Wu, G.; Wang, X.; Li, J.; Zhao, N.; Wei, W.; Sun, Y. A new route to synthesis of sulphonato-salen-chromium(III) hydroxalates: highly selective catalysts for oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde. *Catal. Today* **2008**, *131*, 402–407.
- Xie, Y.-S.; Xue, Y.; Kou, F.-P.; Lin, R.-S.; Liu, Q.-L. Solution study and crystal structure of a pentacoordinate zinc(II) complex with N,N''-bis-(2-hydroxybenzyl)-diethylenetriamine. *J. Coord. Chem.* **2001**, *53*, 91–97.
- Chakraborty, J.; Thakurta, S.; Samanta, B.; Ray, A.; Pilet, G.; Batten, S.R.; Jensen, P.; Mitra, S. Synthesis, characterization and crystal structures of three trinuclear cadmium(II) complexes with multidentate Schiff base ligands. *Polyhedron* **2007**, *26*, 5139–5149.
- Dou, W.; Yao, J.-N.; Liu, W.-S.; Wang, Y.-W.; Zheng, J.-R.; Wang, D.-Q. Crystal structure and luminescent properties of new rare earth complexes with a flexible Salen-type ligand. *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 105–108.
- Chakraborty, J.; Ray, A.; Pilet, G.; Chastanet, G.; Luneau, D.; Ziessel, R.F.; Charbonnière, L.J.; Carrella, L.; Rentschler, E.; El-Fallah, M.S.; Mitra, S. Synthesis, characterization, magnetism and photoluminescence of a homodinuclear Ln(III)-schiff base family. *Dalton Trans.* **2009**, 10263–10272.
- Wei, P.; Keizer, T.; Atwood, D.A. Synthesis and structure of salen-supported borates containing siloxides. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3914–3918.
- (a) Luna-García, R.; Damián-Murillo, B.M.; Barba, V.; Höpfl, H.; Beltrán, H.I.; Zamudio-Rivera, L.S. Structural relationship between a host included chain of spirocyclic water hexamers and bulk water—the role of water clusters in self assembly and crystallization processes. *Chem. Commun.* **2005**, 5527–5529. (b) Luna-García, R.; Damián-Murillo, B.M.; Barba, V.; Höpfl, H.; Beltrán, H.I.; Zamudio-Rivera, L.S.; Structure and conformational motion of seven-coordinate diorganotin(IV) complexes derived from salen and salan type ligands. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3965–3972.
- Pelizzi, C.; Pelizzi, G. Investigation into aroylhydrazones as chelating agents. Synthesis and structural characterization of a Tin(IV) complex with 2,6-diacetyl-pyridine bis(salicyloylhydrazone). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1970–1973.
- Carini, C.; Pelizzi, G.; Tarasconi, P.; Pelizzi, C.; Molloy, K.C.; Waterfield, P.C. Synthesis, infrared, and tin-119 Mössbauer spectroscopic characterization of seven-coordinate diorganotin(IV) adducts with 2,6-diacetylpyridine acylhydrazones, including the x-ray crystal structure of SnEt<sub>2</sub>(dapt)[H<sub>2</sub>dapt = 2,6-diacetylpyridine bis(2-thenoylhydrazone)]. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 289–293.
- Careri, M.; Mangia, A.; Predieri, G.; Vignali, C. The <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>119</sup>Sn NMR spectra of heptacoordinated diorganotin(IV) complexes. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *375*, 39–44.
- de Sousa, G.F.; Mangas, M.B.P.; Francisco, R.H.P.; Gambardella, M.T.P.; Rodrigues, A.M.G.D.; Abras, A. New heptacoordinated organotin(IV) complexes derivatives of 2,6-diacetylpyridinebis(2-furanoylhydrazone), H<sub>2</sub>dapf, and 2,6-diacetylpyridinebis(2-thenoylhydrazone), H<sub>2</sub>dapt. Crystal and molecular structure of [Me<sub>2</sub>Sn(Hdapt)]Br·H<sub>2</sub>O. *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, *10*, 222–230.
- de Sousa, G.F.; Valdés-Martínez, J.; Pérez, G.E.; Toscano, R.A.; Abras, A.; Filgueiras, C.A.L. Heptacoordination in organotin(IV) complexes. Spectroscopic and structural studies of 2,6-diacetylpyridinebis

- (thiosemicarbazone)di-*n*-butyltin(IV) chloride nitromethane solvate,  $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{H}_2\text{daptsc})\text{Cl}_2\cdot\text{MeNO}_2]$  and of 2,6-diacetylpyridinebis(semicarbazone)dimethyltin(IV) *trans*-tetrachlorodimethylstannate(IV),  $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{H}_2\text{dapsc})][\text{Me}_2\text{SnCl}_4]$ . *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, *13*, 559–564.
20. Pedrido, R.; Romero, M.J.; Bermejo, M.R.; González-Noya, A.M.; Maneiro, M.; Rodriguez, M.J.; Zaragoza, G. Influence of the metal size in the structure of the complexes derived from a pentadentate  $[\text{N}_3\text{O}_2]$  hydrazone. *Dalton Trans.* **2006**, 5304–5314.
21. de Sousa, G.F.; Deflon, V.M.; Gambardella, M.T.P.; Francisco, R.H.P.; Ardisson, J.D.; Niquet, E. X-ray crystallographic and Mössbauer spectroscopic applications in dependence of partial quadrupole splitting,  $[\text{R}]$ , on the C-Sn-C angle in seven-coordinated diorganotin(IV) complexes. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4518–4525.
22. González, A.; Gómez, E.; Cortés-Lozada, A.; Hernández, S.; Ramírez-Apan, T.; Nieto-Camacho, A. Heptacoordinate tin(IV) compounds derived from pyridine Schiff bases: synthesis, characterization, *in vitro* cytotoxicity, anti-inflammatory and antioxidant activity. *Chem. Pharm. Bull.* **2009**, *57*, 5–15.
23. Baul, T.S.B.; Masharing, C.; Willem, R.; Biesemans, M.; Holčapek, M.; Jirásko, R.; Linden, A. Self-assembly of diorganotin(IV) 2- $\{[(E)-1-(2\text{-oxyaryl})\text{alkylidene}]\text{amino}\}$ acetates: an investigation of structures by X-ray diffraction, solution and solid-state tin NMR, and electrospray ionization MS. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3080–3094.
24. Shuja, S.; Ali, S.; Tahir, M.N.; Khalid, N.; Khan, I.U. (2,2'-bipyridine- $k^2N,N'$ ){[3-methoxy-2-oxidobenzylidene- $k-O^2$ ]hydrazono]-methanolato- $k^2N^2,O$ }dimethyltin(IV). *Acta Cryst.* **2008**, *E64*, m531–m532.
25. Ramírez-Jiménez, A.; Gómez, E.; Hernández, S. Penta- and heptacoordinated tin(IV) compounds derived from pyridine Schiff bases and 2-pyridine carboxylate: synthesis and structural characterization. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2965–2975.
26. Harrison, P.G. Investigating tin compounds using spectroscopy. In: *Chemistry of Tin*, P. J. Smith (Ed.): London: Blackie, **1989**, Chap. 3, pp. 60–70.
27. Baul, T.S.B.; Dutta, S.; Rivarola, E.; Scopelliti, M.; Choudhuri, S. Synthesis, characterization of diorganotin(IV) complexes of *N*-(2-hydroxyarylidene)amino-acetic acid and antitumor screening *in vivo* in Ehrlich ascites carcinoma cells. *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, *15*, 947–953.
28. Holeček, J.; Nadvorník, M.; Handlř, K.; Lyčka, A.  $^{13}\text{C}$  and  $^{119}\text{Sn}$  NMR spectra of di-*n*-butyl(IV) compounds. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, 299–308.
29. (a) Kessler, H. Detection of hindered rotation and inversion by NMR spectroscopy. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, *9*, 219–235. (b) Oki, M. *Applications of Dynamic NMR Spectroscopy to Organic Chemistry*; New York: Wiley-VCH, **1985**. (c) Yoder, C.H.; Schaefer, C.D. Jr. *Introduction to Multinuclear NMR. Theory and Applications*; Menlo Park, CA: Benjamin/Cummings, **1987**, 221–236.