



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

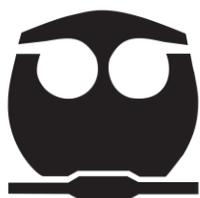
**SÍNTESIS Y ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE COMPUESTOS DE
ESTAÑO (IV) DERIVADOS DE LIGANTES QUE CONTIENEN
PIRIDOXAL**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA**

PRESENTA

SANDRA ESLAVA DE JESÚS



MÉXICO, CIUDAD DE MÉXICO.

2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: PAOLA MALINALLI HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ

VOCAL: Profesor: PAULINO GUILLERMO ZERÓN ESPINOSA

SECRETARIO: Profesor: ELIZABETH GÓMEZ PÉREZ

1er. SUPLENTE: Profesor: ALFONSO RAMÓN GARCÍA MÁRQUEZ

2° SUPLENTE: Profesor: DIEGO SOLIS IBARRA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

EL PRESENTE TRABAJO SE DESARROLLÓ EN EL LABORATORIO 5 DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA DEL INSTITUTO DE QUÍMICA DE LA UNAM CON FINANCIAMIENTO DEL PROYECTO PAPIIT IN204814.

ASESOR DEL TEMA:

DRA. ELIZABETH GÓMEZ PÉREZ

SUPERVISOR TÉCNICO:

DR. JOSÉ MIGUEL GALVÁN HIDALGO

SUSTENTANTE (S):

SANDRA ESLAVA DE JESÚS

Índice de contenido	Pag
Lista de abreviaturas	III
Índice de compuestos	V
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	
2.1. Ligantes biológicamente activos	3
2.2. Ligantes tipo Base de Schiff	4
2.3. Las vitaminas y su importancia en la síntesis de ligantes	5
2.4. Compuestos de organoestaño (IV) derivados de ligantes tipo base de Schiff	6
2.5. Métodos generales de síntesis de complejos de organoestaño (IV) con bases de Schiff	10
3. HIPÓTESIS	12
4. OBJETIVO GENERAL	12
5. OBJETIVOS PARTICULARES	12
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
6.1. Síntesis de las bases de Schiff	13
6.1.1. Caracterización espectroscópica de los compuestos tipo base de Schiff derivadas de piridoxal 1a-c.	
Caracterización por espectroscopia de infrarrojo IR	14
Caracterización por RMN ¹ H	15
Caracterización por RMN ¹³ C	17
Caracterización por espectrometría de masas	19
6.2. Síntesis de los complejos de organoestaño (IV)	21
6.2.1. Caracterización espectroscópica de los compuestos pentacoordinados de organoestaño (IV) 2a-c.	
Caracterización por espectroscopia de infrarrojo IR	23

Caracterización por RMN ^1H	24
Caracterización por RMN ^{13}C	28
Caracterización por RMN ^{119}Sn	33
Caracterización por espectrometría de masas	34
7. CONCLUSIONES	35
8. PARTE EXPERIMENTAL	37
8.1. Materiales y mediciones físicas.	
8.2. Metodología general para la obtención de los ligantes tridentados tipo base de Schiff.	
8.3. Metodología general para la obtención de los complejos de di- <i>n</i> -octilestaño (IV) derivados de piridoxal	40
9. REFERENCIAS	44

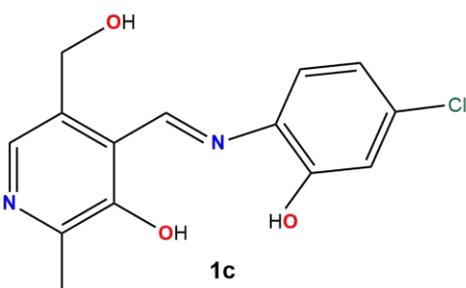
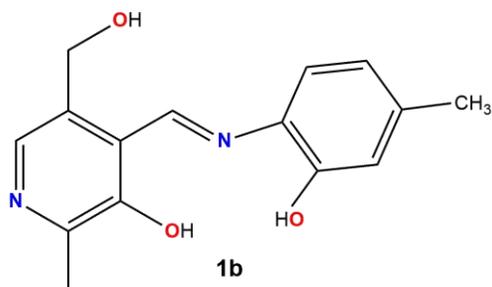
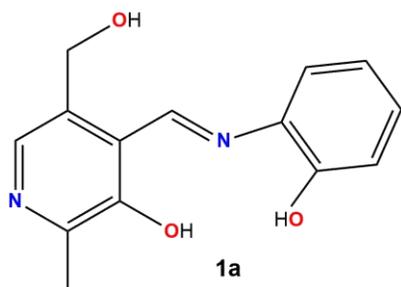
Lista de abreviaturas

Ala	Alanina
^{13}C	Isótopo de carbono con masa atómica 13
CDCl_3	Cloroformo deuterado
cm^{-1}	Número de onda
d	Doblete
dd	Doble de dobles
$\text{DMSO-}d_6$	Dimetilsulfóxido deuterado
EM	Espectrometría de masas
FAB ⁺	Fast Atom Bombardment (Bombardeo de átomos acelerados)
g	Gramo
Gly	Glicina
h	Horas
^1H	Hidrógeno
Hz	Hertz
IR	Espectroscopía Infrarroja
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
KBr	Bromuro de potasio
Leu	Leucina
m	Señal múltiple
<i>m/z</i>	Relación masa/carga
<i>n</i> -oct	<i>n</i> -octilo
<i>n</i> -bu	<i>n</i> -butilo
<i>o</i>	orto
p.f.	Punto de fusión
ppm	Partes por millón
PVC	Cloruro de polivinilo

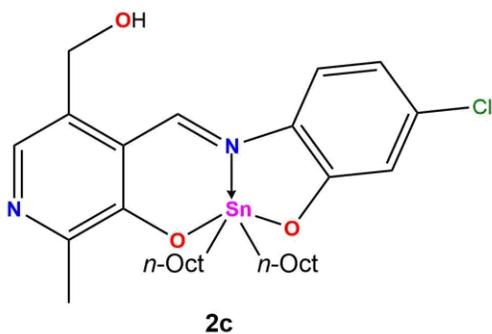
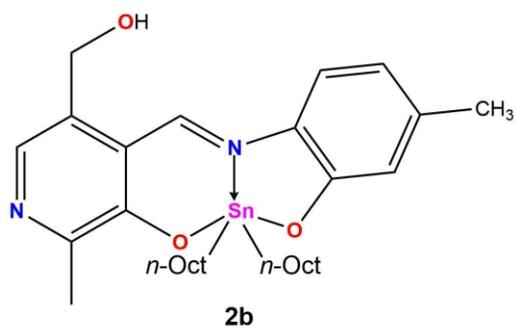
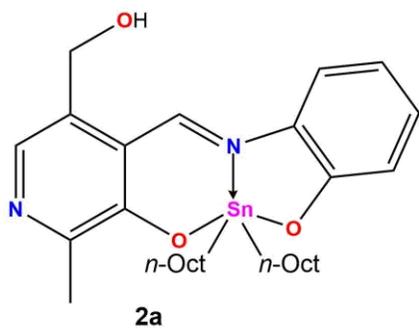
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	Señal simple
Sn	Estaño
^{119}Sn	Isótopo de estaño con masa atómica 119
t	Triplete
Trp	Triptófano
Tyr	Tirosina
TMS	Tetrametilsilano
Val	Valina
δ	Desplazamiento químico
$\bar{\nu}$	Número de onda, modo de vibración en infrarrojo

Índice de compuestos

- Bases de Schiff



- Compuestos de organoestaño (IV)



1. Introducción

El estaño es un elemento metálico maleable y dúctil, que se oxida con facilidad, conociéndose desde la antigüedad al obtenerse en menas de casiterita como SnO_2 . Su nombre proviene del latín *stannum*; pertenece al bloque *p* en la tabla periódica, con número atómico 50 y masa atómica de 118.6 g/mol, dado que su estructura electrónica externa está conformada por dos electrones *s* y dos electrones *p*.¹

El estaño presenta dos alótropos comunes, uno metálico brillante **conocido como estaño β o blanco, con estructura de octaedro** distorsionado estable a temperaturas superiores a 13.2°C, mientras el estaño α o gris, no metálico con estructura de diamante, estable a temperatura menor a 13.2°C.²

La formación de iones es poco frecuente; los compuestos de estaño (IV) son covalentes, encontrándose solo enlaces iónicos en fase sólida. El estaño reacciona a temperaturas altas con el oxígeno formando SnO_2 y con el azufre SnS_2 , mientras que a temperatura ambiente reacciona con los halógenos para formar tetrahalogenuros, con ácido clorhídrico concentrado reacciona formando cloruro de estaño (II) y con ácido nítrico produce el dióxido de estaño hidratado. Así mismo, presenta estados de oxidación 4+ y 2+, es decir, compuestos estánicos (IV) y estanosos (II).

Los compuestos estánicos presentan los números de coordinación 4, 5, 6, y sus geometrías son tetraédrica, bipirámide trigonal y octaédrica, respectivamente. Los números de coordinación 7 y 8 son menos comunes, estando la mayor parte de los enlaces formados por átomos donadores de pares de electrones.^{3,4}

Los complejos de organoestaño tienen aplicación a nivel industrial, como aditivos, catalizadores, estabilizadores, fungicidas, entre otros, siendo

uno de sus principales usos como estabilizadores en la fabricación del PVC; además, se sabe que presentan actividad biológica como antivirales, antibacterianos, anti-inflamatorios y citotóxicos.⁵ La actividad biológica que presentan está relacionada con el tipo de ligante utilizado, los sustituyentes orgánicos unidos al átomo de estaño y la geometría resultante.⁵

En el presente trabajo se describe la síntesis y caracterización de complejos de di-*n*-octilestaño(IV) y derivados de ligantes tridentados tipo base de Schiff que contienen en su estructura piridoxal, ampliamente conocido por su potencial respuesta biológica, y que se ha condensado con tres *o*-aminofenoles sustituidos en la posición cinco cuyos sustituyentes poseen carácter electroattractor o electrodonador. Para la caracterización se utilizaron las técnicas espectroscópicas de infrarrojo, RMN de ¹H, ¹³C y ¹¹⁹Sn, así como por espectrometría de masas.

2. Antecedentes

2.1 Ligantes biológicamente activos

Existe una gran variedad de compuestos de estaño (IV) con diferentes ligantes, ya que se sabe, como en la mayoría de los compuestos de coordinación, que de estos depende la actividad biológica,⁶ geometría, modos de coordinación y estequiometría, además, de ser también factores determinantes en la respuesta biológica.^{5,8}

El estudio de ligantes biológicamente activos en los compuestos de organoestaño (IV) se ha incrementado y una de las razones está asociada a la insolubilidad que presentan algunos derivados;⁸ por lo que se han explorado ligantes que contienen en su estructura oxígeno y nitrógeno como átomos donadores, que por su habilidad para formar puentes de hidrógeno mejoran su solubilidad y por lo tanto su respuesta biológica. Por ello, se han usado ligantes derivados de péptidos, esteroides, vitaminas, aminoácidos, etc. Los complejos de estaño (IV) de la Figura 1 son derivados de óxido de di-*n*-butilestaño (IV) y dipéptidos; dichos dipéptidos son los que forman el ligante tridentado.⁹

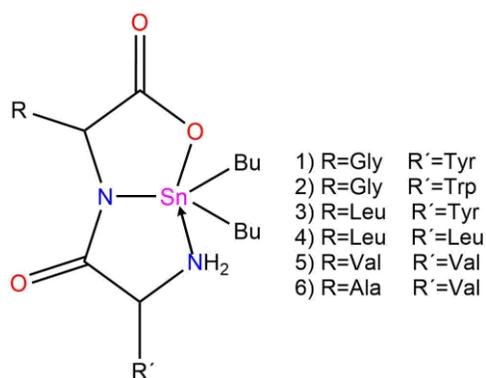


Figura 1. Compuestos de organoestaño (IV) derivados de dipéptidos.

2.2 Ligantes tipo Base de Schiff

Las iminas o bases de Schiff, también conocidas como azometina, son compuestos formados de la condensación de un grupo carbonilo activado y una amina primaria, una reacción reversible y donde se forma el intermediario carbinolamino; y en su estructura el carbonilo ha sido sustituido por la imina o azometina.

El uso de las bases de Schiff es muy importante en la industria va desde pigmentos, catalizadores, intermediarios de síntesis inorgánica, hasta estabilizadores de polímeros además de su conocida actividad biológica.⁷

En cuanto a la química de coordinación, las bases de Schiff han sido utilizadas ampliamente, debido a la estabilidad que aportan a los complejos que forman con distintos centros metálicos, además de su síntesis versátil, la diversidad de ligantes y su alta solubilidad.^{10,11}

En la literatura han descrito distintos complejos de organoestaño (IV) con bases de Schiff derivados de fragmentos tales como: vitaminas, fenoles, anilinas, aminoácidos, dipéptidos, etc., los cuales presentan actividad antimicrobiana, citotóxica y antiinflamatoria.^{6,7}

En la Figura 2, se ilustra un ejemplo de compuestos pentacoordinados de organoestaño (IV) que contiene un ligante tipo base de Schiff derivado de piridoxal y *o*-aminofenoles sustituidos en posición 4, que presentan actividad antifúngica, antimicrobiana y citotóxica, dicha respuesta está asociada al fragmento orgánico unido al centro metálico.^{11, 15}

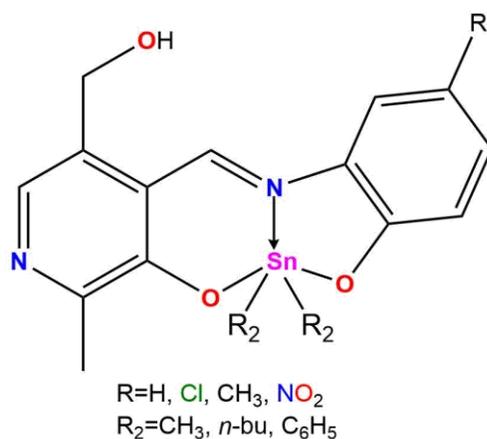


Figura 2. Compuestos de diorganoestaño (IV) que contiene un ligante tipo base de Schiff derivado de piridoxal y *o*-aminofenoles sustituidos.

2.3 Las vitaminas y su importancia en la síntesis de ligantes

El uso de derivados de vitaminas hidrosolubles para la preparación de ligantes es de uno de los campos de mayor interés, entre ellos se encuentran los compuestos pertenecientes al complejo B: tiamina (B₁), riboflavina (B₂), niacina (B₃), ácido pantoténico (B₅), piridoxina (B₆), biotina (B₇ y B₈), ácido fólico (B₉) y cianocobalamina (B₁₂); estas vitaminas regulan funciones biológicas esenciales y su deficiencia desencadena alteraciones metabólicas que dan lugar a graves enfermedades.¹²

La vitamina B₆ se compone a su vez de 3 compuestos: piridoxina, piridoxal y piridoxamina (Figura 3); los cuales se han utilizado en la síntesis de compuestos de organoestaño (IV), siendo estos ampliamente descritos en la literatura.¹³⁻¹⁵

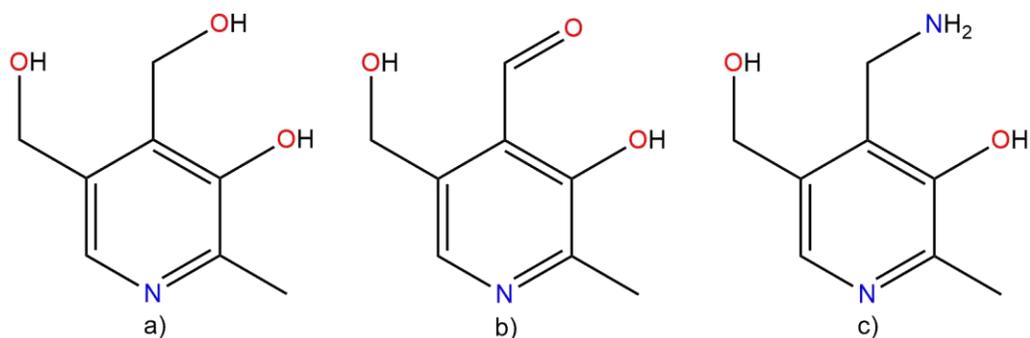


Figura 3. Estructuras de a)piridoxina, b)piridoxal y c)piridoxamina.

2.4. Compuestos de organoestaño con ligantes tipo base de Schiff

Los compuestos de organoestaño desde su descubrimiento, han presentado una amplia gama de aplicaciones entre las que se incluyen: aditivos para pinturas, insecticidas, fungicidas, conservantes de madera, estabilizador de PVC, así como un papel importante en la síntesis orgánica, siendo parte importante de diversas reacciones.¹⁶

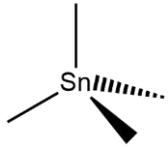
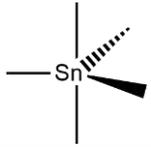
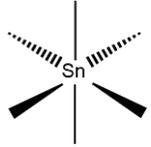
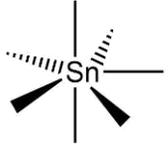
Además de las aplicaciones industriales, los complejos de organoestaño presentan actividad biológica, siendo su actividad antimicrobiana y antifúngica de las más conocidas y estudiadas.⁵ Actualmente las propiedades anti-inflamatoria y citotóxica han tomado mayor importancia para su estudio, debido a que se han buscado alternativas al uso del *cis*-platino y sus compuestos análogos debido a su toxicidad y resistencia en el tratamiento de diferentes tipos de cáncer.^{10,17-19}

Dentro de la química inorgánica, el interés en el estudio de los compuestos de diorganoestaño (IV) radica en la habilidad del estaño para coordinarse a distintos ligantes, a la versatilidad estructural, números de coordinación y geometría que presentan sus complejos.

El estaño (IV) permite cuatro enlaces covalentes, pero cuando se presentan las interacciones con átomos donadores de pares de electrones se expande la capa de valencia del estaño hacia los orbitales *d*, originándose la formación de enlaces covalentes coordinados, que forman especies penta, hexa y heptacoordinadas.^{8,20,21} Los números de coordinación mayores pueden surgir cuando se utiliza un ligante polidentado, así como por la asociación de más ligantes o por la influencia del disolvente.⁷

Por lo tanto, la geometría del compuesto de organoestaño (IV) resultante depende de la flexibilidad y volumen tanto en los ligantes como en los sustituyentes orgánicos unidos al átomo metálico central; las posibles geometrías en los compuestos de organoestaño se ilustran en la Tabla 1.⁴

Tabla 1. Geometrías de los compuestos de organoestaño (IV).

Numero de coordinación	Geometría	
4	Tetraedro	
5	Bipirámide trigonal	
6	Octaedro	
7	Bipirámide pentagonal	

Los ligantes imínicos permiten este aumento en el número de coordinación en los compuestos de organoestaño (IV) con átomos donadores como son el oxígeno y el nitrógeno, tal y como se puede observar en los compuestos de la Figura 4 donde el ligante tipo base de Schiff pentadentado derivado de piridina favorece la formación de un número de coordinación siete,²² con cuatro enlaces covalentes (dos de los cuales corresponden a los sustituyentes orgánicos) y tres enlaces covalentes coordinados. Estos presentan actividad citotóxica *in vitro* frente a líneas celulares humanas de cáncer PC-3 (próstata), MCF-7 (mama), HCT-15 (colon), U-251 (glioblastoma) y K-562 (leucemia mielógena crónica), y su respuesta es significativamente mayor al compararse con *cis*-platino; en cambio, el compuesto de la Figura 5 presenta coordinación seis,²³ resultado de la coordinación de un ligante tridentado, que aporta dos enlaces covalentes coordinados y un enlace covalente, con otros tres enlaces correspondientes a los sustituyentes orgánicos.

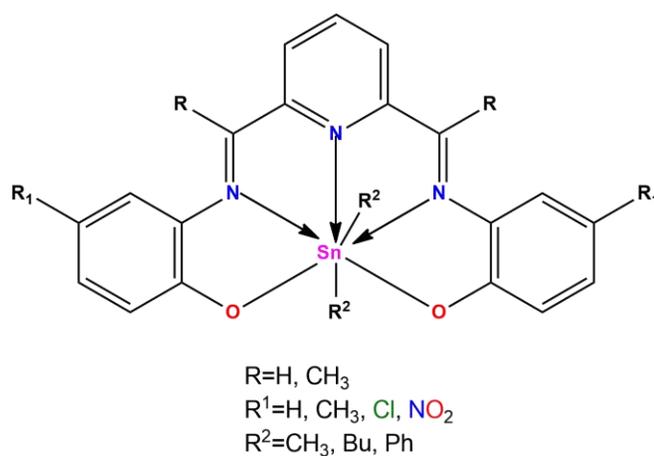


Figura 4. Compuestos heptacoordinados de estaño (IV) que contienen ligante imínico derivados de piridina.

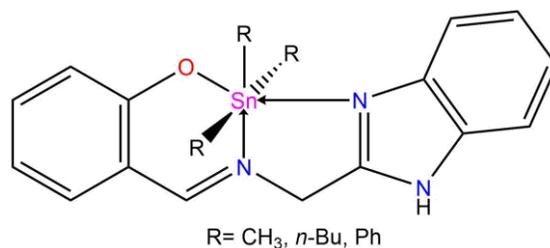


Figura 5. Compuestos hexacoordinados de organoestaño (IV) derivados de bencimidazol y salicilaldehído.

Los compuestos de la Figura 6 son un ejemplo de un complejos de estaño sintetizados a partir de un ligante tipo base de Schiff, derivado de salicilaldehídos sustituidos y piridoxamina¹⁸; que origina la formación de complejos pentacoordinados que adoptan una geometría de bipirámide trigonal distorsionada con los oxígenos en las posiciones axiales, mientras el nitrógeno y los butilos se encuentran en el plano basal. Estos complejos presentan elevada actividad citotóxica hacia las líneas celulares humanas de cáncer U251 (glioblastoma), PC-3 (próstata), K-562 (leucemia mielógena crónica), HCT-15 (colon), MCF-7 (mama dependiente de estrógenos), SKLU-1 (pulmón) y MDA-MB-231 (mama independiente de estrógenos), así como menor toxicidad oral aguda en comparación a otros complejos de diorganoestaño (IV).²⁴

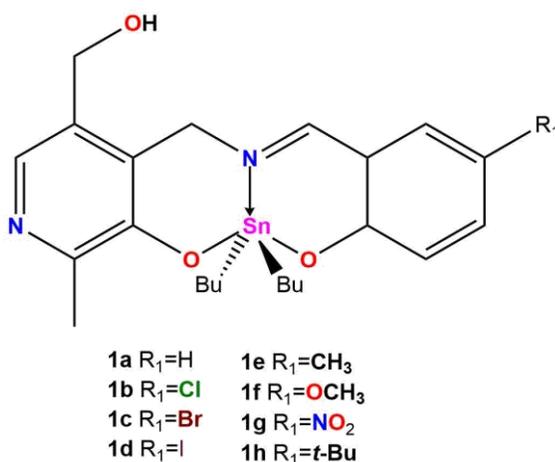


Figura 6. Complejos de dibutilestaño derivados de piridoxamina y salicilaldehídos

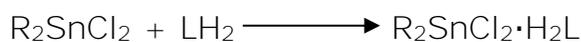
De acuerdo a los estudios de actividad biológica realizados con diferentes compuestos de organoestaño (IV), los factores determinantes en la relación entre la estructura y la actividad que presentan estos compuestos con formula general R_nSnX_{4-n} es la naturaleza del ligante y del grupo orgánico R.

La naturaleza y numero de los grupos orgánicos unidos al átomo de estaño central influyen en la actividad biológica de acuerdo al siguiente orden: $R_3SnX > R_2SnX_2 > RSnX_3 > R_4Sn$. Los diorganoestaño (IV) SnR_2X_2 generalmente exhiben mayor actividad biológica que los mono, tri y tetraorganoestaños (IV).³ Sin embargo se ha documentado que los triorganoestaños son de los derivados más tóxicos, pero también muestran actividad biocida. Específicamente los trimetilestaños tienen una alta toxicidad hacia insectos y mamíferos, mientras que los trietilestaños solo contra mamíferos, los tripropilestaños contra bacterias gram-negativas, mientras los tributil y trifenilestaño son eficaces contra hongos. De acuerdo a esto, se ha informado que el aumento en la longitud de la cadena tiende a disminuir efectivamente la toxicidad.³

2.5. Métodos generales de síntesis de complejos de organoestaño (IV) con bases de Schiff

La síntesis de complejos de organoestaño (IV) puede llevarse a cabo mediante la reacción de sustitución de cloruros y/u óxidos de organoestaño (IV) con bases de Schiff, como se muestra a continuación.^{6,8}

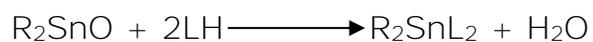
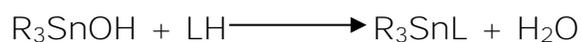
Reacción de un cloruro de organoestaño con una base de Schiff (L) con uno o dos equivalentes.



Esta metodología también puede llevarse a cabo utilizando sales de sodio o potasio de las bases de Schiff, nuevamente empleando los cloruros de organoestaño (IV).



El otro método de síntesis de complejos de organoestaño (IV) mencionado es por medio de los respectivos óxidos de organoestaño y las bases de Schiff, así como con hidróxidos de organoestaño (IV).



3. Hipótesis

De acuerdo con lo descrito en la literatura, los ligantes tridentados tipo base de Schiff forman complejos con estaño pentacoordinados en donde la geometría de bipirámide trigonal se favorece, generalmente el ligante ocupa la posición ecuatorial, mientras los fragmentos orgánicos unidos al centro metálico se localizan en las posiciones axiales. Con base en lo expuesto anteriormente, se esperaría que las bases de Schiff tridentadas derivadas de piridoxal se coordinen al átomo de estaño (IV), y se obtengan complejos pentacoordinados que posiblemente adopten una geometría de bipirámide trigonal. Así mismo, se esperaría observar la influencia electrónica de los sustituyentes en los *o*-aminofenoles en la formación del enlace de coordinación N→Sn.

4. Objetivo General

Evaluar el efecto que pueden tener los sustituyentes unidos al anillo aromático residuo de *o*-aminofenol en función de su carácter electrodonador o electroatractor en la formación de complejos de di-*n*-octilestaño (IV) y su geometría en los complejos.

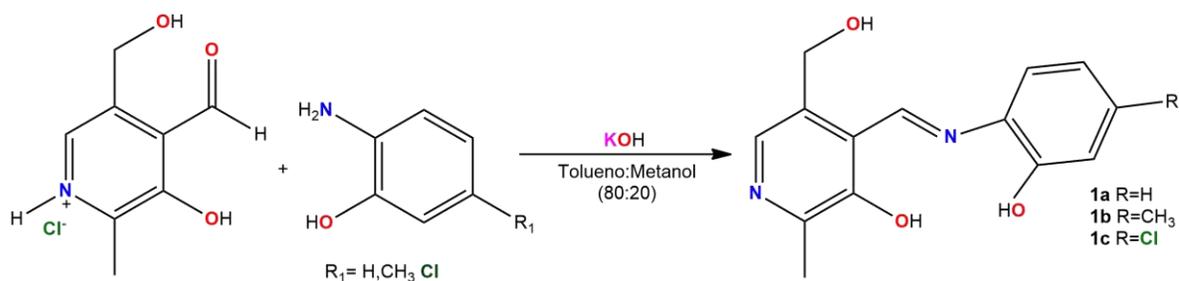
5. Objetivos particulares

- 5.1 Sintetizar tres ligantes tridentados tipo base de Schiff a partir de *o*-aminofenoles en la posición cinco (R= H, CH₃, Cl) y clorhidrato de piridoxal.
- 5.2 Obtener los complejos de di-*n*-octilestaño (IV) correspondientes.
- 5.3 Caracterizar los complejos obtenidos por medio de espectroscopía infrarroja, resonancia magnética nuclear de ¹H, ¹³C y ¹¹⁹Sn, así como por espectrometría de masas.

6. Resultados y Discusión

6.1 Síntesis de las bases de Schiff

Se realizó la síntesis de tres compuestos tipo base de Schiff 1a-c al hacer reaccionar clorhidrato de piridoxal, hidróxido de potasio y *o*-aminofenoles con sustituyentes electroattractores y electrodonadores (H, CH₃, Cl) correspondientes utilizando como disolvente una mezcla tolueno:metanol (80:20) manteniéndose en agitación constante durante 8 h; en el Esquema 1 se ejemplifica el método de síntesis. Los compuestos se obtuvieron con rendimientos entre el 79-91% (Tabla 2), obteniendo con mejor rendimiento el compuesto 1c cuyo sustituyente en posición cinco es cloro; en todos los casos se obtuvieron sólidos no cristalinos de color anaranjado claro.



Esquema 1. Síntesis de los compuestos 1a-c tipo base de Schiff a partir de piridoxal y *o*-aminofenoles

Tabla 2. Rendimientos de los compuestos 1a-c.

Compuesto	Rendimiento
1a	91%
1b	79%
1c	91%

6.1.1 Caracterización espectroscópica de los compuestos tipo base de Schiff 1a-c.

Caracterización por espectroscopia de infrarrojo IR

Los espectros de IR para los compuestos 1a-c se obtuvieron mediante la técnica de pastilla (KBr).

La espectroscopia para todos los compuestos muestra una banda de absorción en el intervalo comprendido entre 3053-3334 cm^{-1} , correspondiente a la vibración armónica $\bar{\nu}(\text{OH})$, atribuido tanto a los grupos (OH) y (CH_2OH) del residuo de piridoxal, como del grupo oxhidrilo (OH) del anillo aromático residuo del *o*-aminofenol. La banda correspondiente a la vibración $\bar{\nu}(\text{C}=\text{N})$ de los compuestos 1a-c se observó en 1591, 1611 y 1619 cm^{-1} , respectivamente, siendo el compuesto 1c con sustituyente electroattractor el que se presenta a mayores números de onda, en comparación al electrodonador.

Los datos espectroscópicos se resumen en la Tabla 3, y en la Figura 7 se muestra como ejemplo el espectro del compuesto 1a.

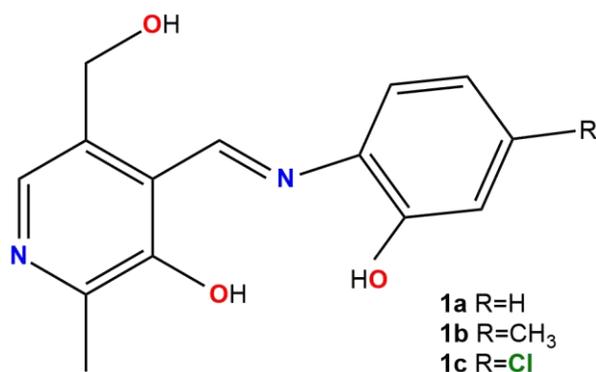


Tabla 3. Absorciones representativas (cm^{-1}) en el espectro de IR de los compuestos 1a-c.

Compuesto	$\bar{\nu}(\text{OH})$	$\bar{\nu}(\text{C}=\text{N})$
1a	3135	1591
1b	3056	1611
1c	3053	1619

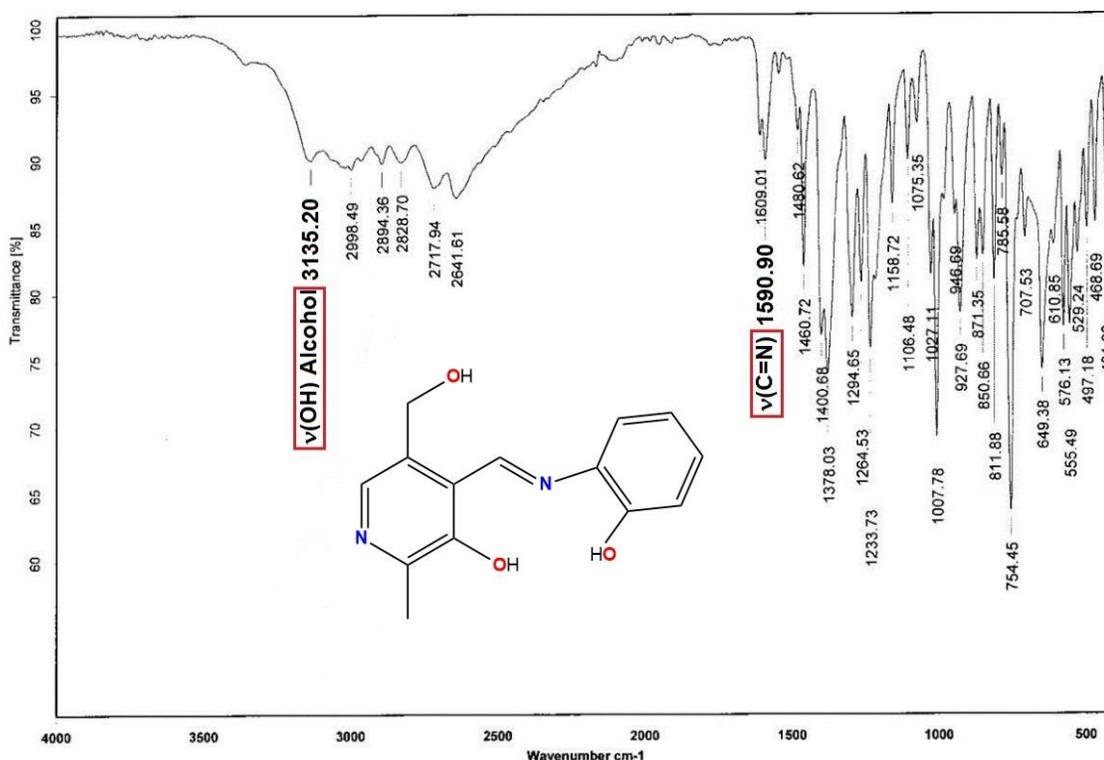


Figura 7. Espectro de IR del compuesto 1a (KBr)

Caracterización por RMN ^1H

Para los compuestos 1a-c se observó en la región alifática una señal simple entre δ : 2.45 y δ : 2.51 que integra para tres protones del metilo H-13 del anillo residuo de piridoxal. Además, se apreció en δ : 4.78-4.80 una señal simple para el metileno H-14.

En la región aromática se observaron dobletes para los protones H-7 y H-6 en los compuestos 1c-b, mientras que en el compuesto 1a el protón H-7 se presenta como un triplete; por último, señales simples para los protones H-9 y H-1 que corresponden a los protones del anillo aromático así como al piridínico.

Finalmente, en δ : 9.25 la señal que integra para un hidrógeno corresponde al protón imínico (H-4), en la Figura 8 se muestra como ejemplo el espectro de RMN ^1H del compuesto 1a.

No se mostraron diferencias significativas del desplazamiento de esta señal en los tres compuestos 1a-c.

Los compuestos 1a-c presentaron señales similares, los datos espectroscópicos de los compuestos 1a-c se muestran en la Tabla 4.

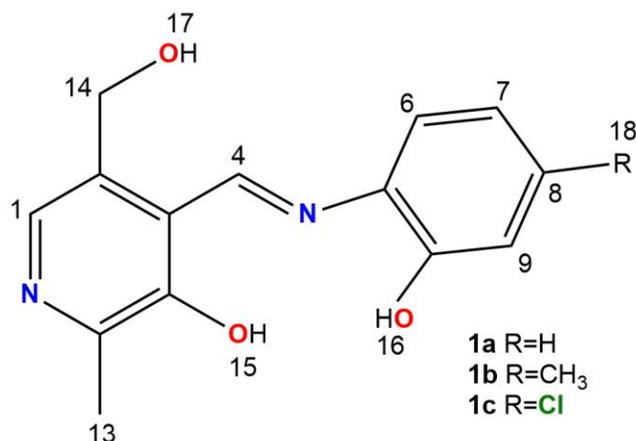


Tabla 4. Desplazamientos químicos (δ) en RMN ¹H para los compuestos 1a-c.

Compuesto	1a	1b	1c
H-1	7.95 (s)	7.93 (s)	7.96 (s)
H-4	9.26 (s)	9.25 (s)	9.25 (s)
H-6	7.53 (d)	7.03 (d)	7.57 (d)
H-7	6.92 (t)	6.96 (d)	6.98 (dd)
H-8	7.21 (t)	-	-
H-9	7.06 (d)	7.40 (s)	7.13 (d)
H-13	2.45 (s)	2.48 (s)	2.51 (s)
H-14	4.78 (s)	4.80 (s)	4.78 (s)
H-15	-	15.38 (Sancho)	14.76 (Sancho)
H-16	-	10.07 (Sancho)	10.80 (Sancho)
H-17	3.74 (Sancho)	5.61 (Sancho)	5.50 (Sancho)
H-18	-	2.27 (s)	-

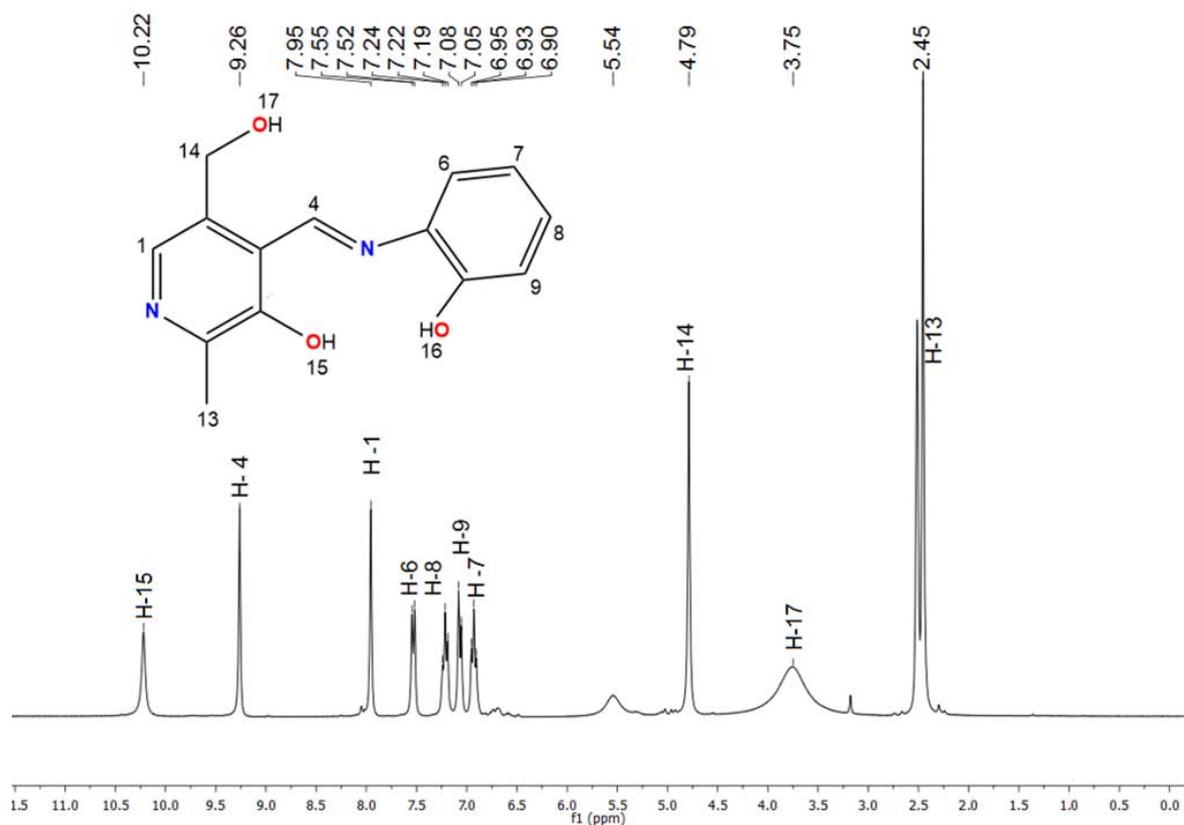


Figura 8. Espectro de RMN de ^1H (300.52 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) del compuesto 1a.

Caracterización por RMN ^{13}C

Los espectros de RMN de ^{13}C se asignaron mediante las técnicas monodimensionales y bidimensionales (DEPT-135, HSQC y HMBC) para los compuestos 1a-c. En el espectro de RMN ^{13}C de estos compuestos la **señal entre δ :18.3 y δ :18.9 corresponde al C-13** enlazado al residuo de piridoxal. Así mismo, el C-14 correspondiente al metileno del hidroximetilo se presentó en aproximadamente δ : 58.7, se muestra como ejemplo el espectro del compuesto 1a en la Figura 9.

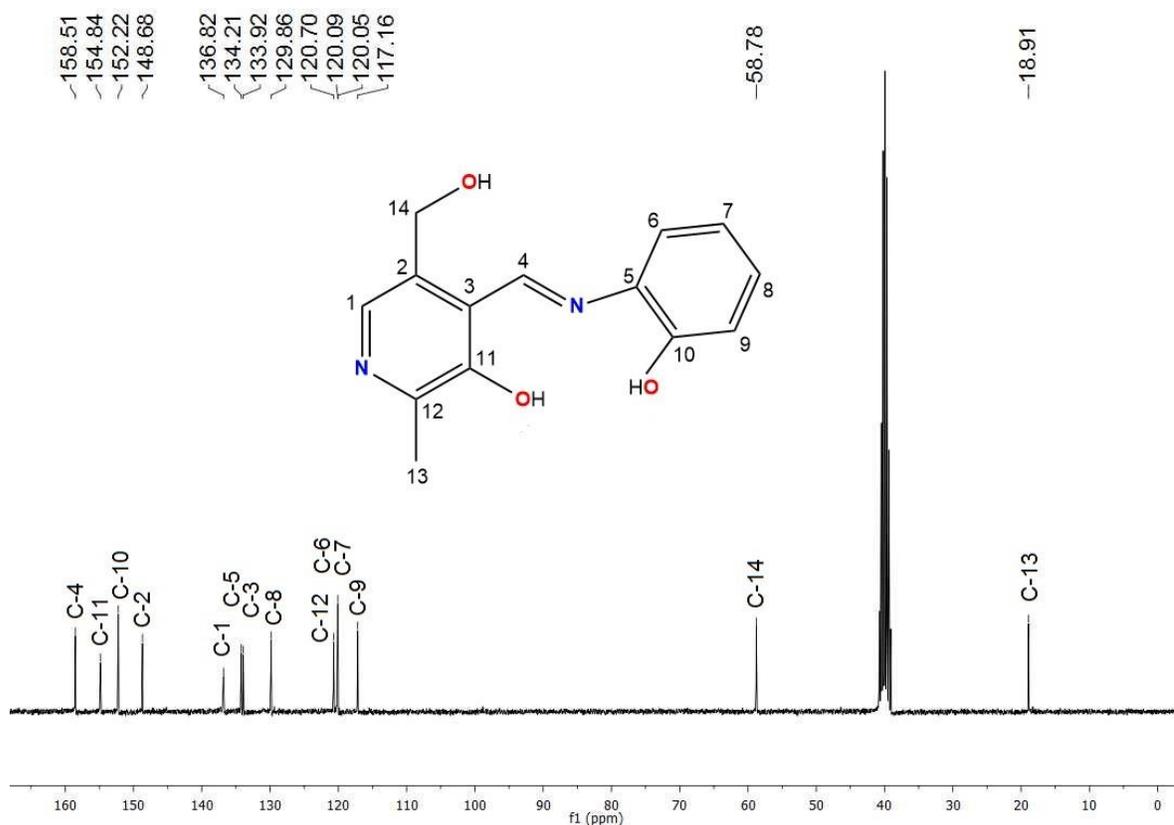


Figura 9. Espectro de RMN de ¹³C (75.57 MHz, DMSO-d₆) del compuesto 1a.

Por otra parte, en la región aromática se observaron las once señales esperadas de los carbonos del anillo bencénico y piridínico en el intervalo comprendido entre δ : 116.8 y δ : 155.9 para los compuestos 1a-c. Sin embargo, la señal que corresponde al carbono imínico apareció entre δ : 157.5 y δ : 159.1, donde se observó la influencia de los sustituyentes, de tal forma que el electrodonador, correspondiente al compuesto 1b, se observa a menores frecuencias que el electroattractor (1c). Los datos espectroscópicos se muestran en la Tabla 5.

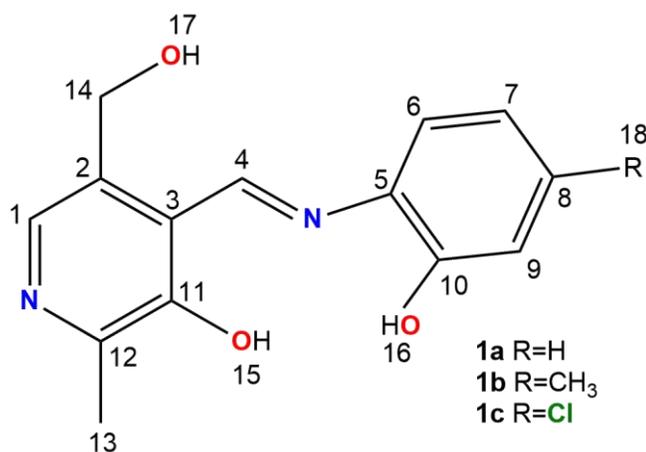


Tabla 5. Desplazamientos químicos (δ) en RMN ¹³C para los compuestos 1a-c.

Compuesto	1a	1b	1c
C-1	136.9	135.1	136.8
C-2	148.7	148.5	148.5
C-3	134.0	132.7	134.5
C-4	158.5	157.5	159.1
C-5	134.2	134.9	133.4
C-6	120.07	130.7	121.5
C-7	120.09	117.0	119.9
C-8	129.9	128.9	132.2
C-9	117.2	120.0	116.8
C-10	152.2	150.1	153.2
C-11	154.8	155.9	154.6
C-12	120.05	121.0	120.8
C-13	18.9	18.3	18.8
C-14	58.8	58.7	58.7
C-18	-	20.6	-

Caracterización por espectrometría de masas

La espectroscopia se realizó mediante la técnica FAB⁺ para el compuesto 1a y DART⁺ para los compuestos 1b-c, en todos los casos se aprecia el ión molecular con abundancia relativa entre el 45-100%.

Como ejemplo, el compuesto 1a se muestra en la Figura 10, en donde el ion molecular se observó en 259; el ion m/z 241 corresponde a la pérdida del fragmento $[M^+ - OH]$, mientras que el ion m/z 165 corresponde a la pérdida del anillo aromático $[M^+ - C_6H_6]$. Adicionalmente se observó el fragmento m/z 154 que corresponde al pico base y al ion $[M^+ - C_6H_6NH]$.

En los compuestos 1b-c únicamente se observaron los iones moleculares.

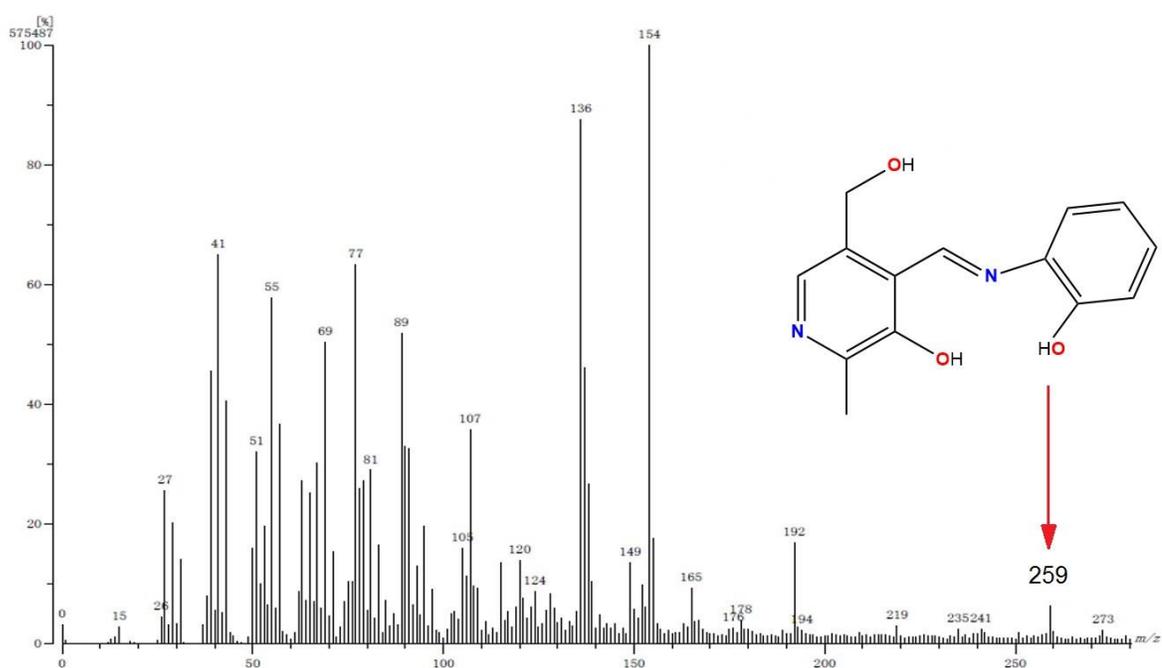


Figura 10. Espectro de masas (FAB⁺) del compuesto 1a.

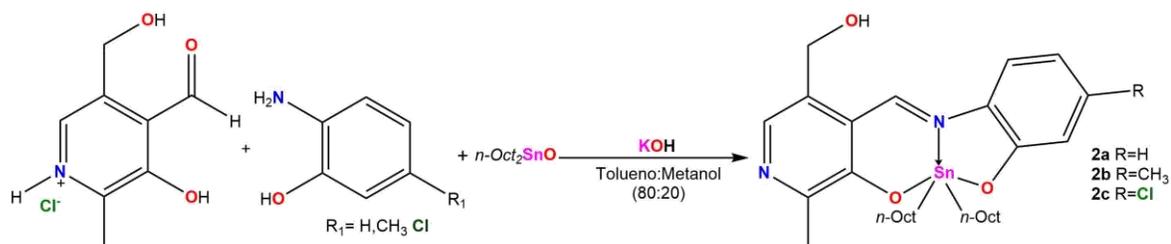
6.2 Síntesis de los complejos de organoestaño (IV)

Se han descrito dos posibles rutas de síntesis para la obtención de complejos de organoestaño (IV) y que han sido utilizadas ampliamente por el grupo de trabajo; la primera es la síntesis en dos pasos que consiste en aislar el ligante para posteriormente hacerlo reaccionar con el óxido de diorganoestaño (IV); la segunda es síntesis multicomponentes donde se hacen reaccionar todos los reactivos, sin aislar previamente el ligante, siendo esta última ruta en donde se han observado mejores rendimientos.

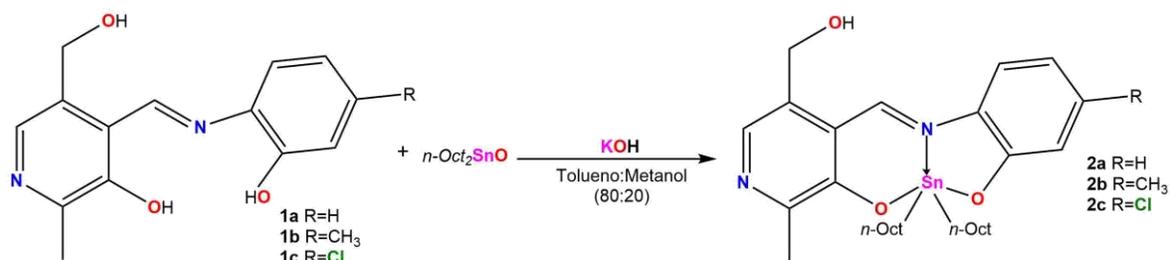
Tomando en consideración lo expuesto anteriormente se decidió realizar la síntesis de los complejos presentados en este trabajo utilizando ambas rutas de síntesis.

Para la síntesis de los tres compuestos pentacoordinados de organoestaño 2a-c se hizo reaccionar el clorhidrato de piridoxal, hidróxido de potasio, el correspondiente *o*-aminofenol sustituido (H, CH₃, Cl) en posición cinco y óxido de di-*n*-octilestaño en relación estequiometría 1:1:1:1 usando como disolvente una mezcla de tolueno:metanol (80:20), calentando a reflujo durante 10 h. En el Esquema 2 se ejemplifica la ruta de síntesis, obteniéndose aceites muy densos, con rendimientos entre 32-93%, siendo el rendimiento más alto el que se obtuvo para el sustituyente electrodonador (CH₃) 2b.

Para la síntesis por medio de la metodología en dos pasos, se llevó a cabo la reacción entre la base de Schiff correspondiente y el óxido de di-*n*-octil-estaño en relación estequiométrica 1:1, con calentamiento a reflujo durante 10 h, obteniendo rendimientos del 69-75%, donde el sustituyente electrodonador 2b presentó mejor rendimiento. La ruta de síntesis se ejemplifica en el Esquema 3.



Esquema 2. Síntesis multicomponentes de los complejos 2a-c de di-*n*-octilestaño(IV).



Esquema 3. Síntesis en dos pasos de los complejos 2a-c de di-*n*-octilestaño (IV)

La comparación de las dos metodologías realizada indica que la metodología multicomponentes conduce a rendimientos más altos para los compuestos 2b-c (CH₃, Cl), mientras que, la reacción en dos pasos conduce a un incremento en el rendimiento en el caso del compuesto 2a (Tabla 6).

Tabla 6. Rendimientos de los compuestos 2a-c.

Compuesto	Síntesis en dos pasos	Síntesis multicomponentes
2a	73%	32%
2b	78%	93%
2c	68%	81%

6.2.1 Caracterización espectroscópica de los compuestos pentacoordinados de organoestaño (IV) 2a-c.

Caracterización por espectroscopia de infrarrojo IR

Los espectros de infrarrojos de los compuestos 2a-c se obtuvieron mediante la técnica de película.

Los espectros mostraron para todos los compuestos 2a-c las bandas de absorción correspondientes al hidroximetilo del anillo piridínico en el intervalo 3052-3140 cm^{-1} , lo cual indica que este grupo funcional no se coordina, además de no presentar diferencias significativas con los ligantes 1a-c. Así mismo se observó la banda correspondiente a la vibración del doble enlace $\bar{\nu}(\text{C}=\text{N})$ en el intervalo 1581-1591 cm^{-1} , un desplazamiento de 19 cm^{-1} a menor frecuencia con respecto a los ligantes, lo que confirma la coordinación del nitrógeno imínico al estaño, observándose a menor frecuencia la banda del compuesto 2c del electroatractor, mostrándose como ejemplo el espectro del compuesto 2a en la Figura 11.

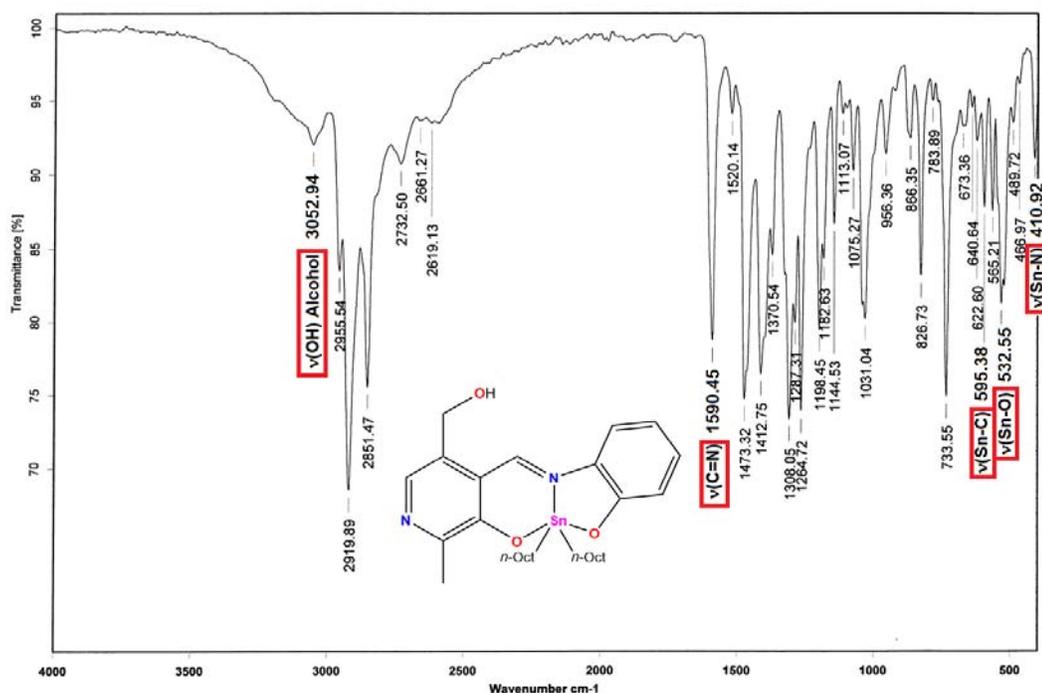


Figura 11. Espectro de IR del compuesto 2a

Se observó la coordinación del estaño por la banda 595 cm^{-1} que corresponde a la vibración armónica (Sn-C), en $532\text{-}547\text{ cm}^{-1}$ la banda de vibración (Sn-O) donde se observó mayor frecuencia en el sustituyente electroattractor, contrario a la banda de enlace (Sn-N) en $411\text{-}408\text{ cm}^{-1}$ donde este sustituyente se observó a menor frecuencia. En la tabla 7 se muestran los datos espectroscópicos.

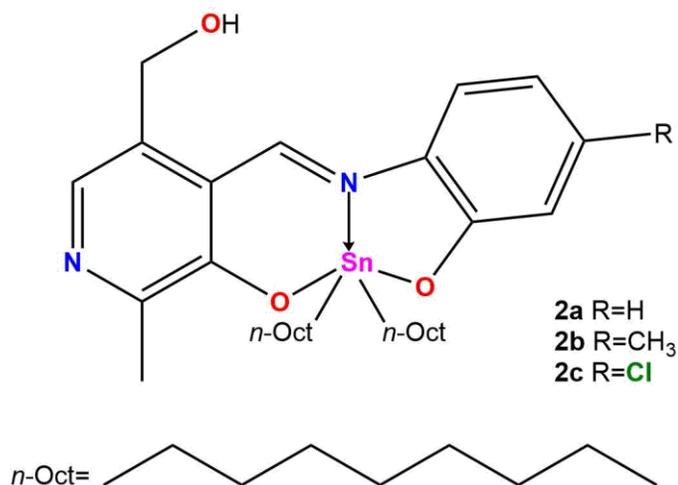


Tabla 7. Absorciones representativas (cm^{-1}) en el espectro de IR de los compuestos 2a-c.

Compuesto	2a	2b	2c
$\bar{\nu}(\text{OH})$	3052	3053	3140
$\bar{\nu}(\text{C}=\text{N})$	1590	1591	1581
$\bar{\nu}(\text{Sn}-\text{C})$	595	596	595
$\bar{\nu}(\text{Sn}-\text{O})$	532	533	547
$\bar{\nu}(\text{Sn}-\text{N})$	411	412	408

Caracterización por RMN ^1H

Para los compuestos 2a-c en el espectro de RMN ^1H se observó en la región alifática un triplete en δ : 0.85 que corresponde al metilo de los grupos octilo unidos al átomo de estaño, indicándose como el protón H- θ ; así mismo los protones H- α,ζ de los metilenos presentaron señales

múltiples en los intervalos δ : 1.25-1.64; esto indica que los dos grupos octilos presentan equivalencia química y magnética, a pesar de que el piridoxal y el *o*-aminofenol son moléculas asimétricas en la estructura.

En cuanto al metilo de la posición H-13 del anillo residuo de piridoxal, presentó una señal simple que integra para tres protones **entre δ :2.38 y δ :2.43**, así como otra señal simple entre δ :4.78-4.80 del hidroximetilo del anillo de piridoxal H-14. Los desplazamientos de los protones H-13 son similares en los compuestos 2a-c, al igual que los desplazamientos de H-14, mientras que los desplazamientos de los compuestos 1a-c de estos dos protones son diferentes.

En la región aromática del espectro se apreciaron dobletes para los protones H-7 y H-6, y triplete para el compuesto 2a en **aproximadamente δ :6.70 y δ :7.30-7.40** para cada uno; y, por último, señales simples para los protones H-1, y dobles para H-9 que corresponden a los protones del anillo aromático y al anillo de residuo **de piridoxal con desplazamientos δ :7.53 y δ : 6.65-6.86**.

Finalmente, en δ :9.25 se apreció una señal que integra para un hidrógeno correspondiente al protón imínico (H-4), mostrándose el ejemplo del espectro del compuesto 2a en la Figura 12, además, se observan las 3J ($^{119/117}\text{Sn}-^1\text{H}$) entre el protón y el núcleo de ^{119}Sn cuyo valor se encuentra en el intervalo de 40 a 43 Hz, lo que confirma de acuerdo a la literatura la existencia del enlace de coordinación Sn-N.²⁵ Dichos valores son idénticos a los descritos para sistemas similares.¹⁸ Esta señal se observó a mayor frecuencia en comparación con sus respectivos ligantes 1a-c. Los datos espectroscópicos se muestran en la Tabla 8.

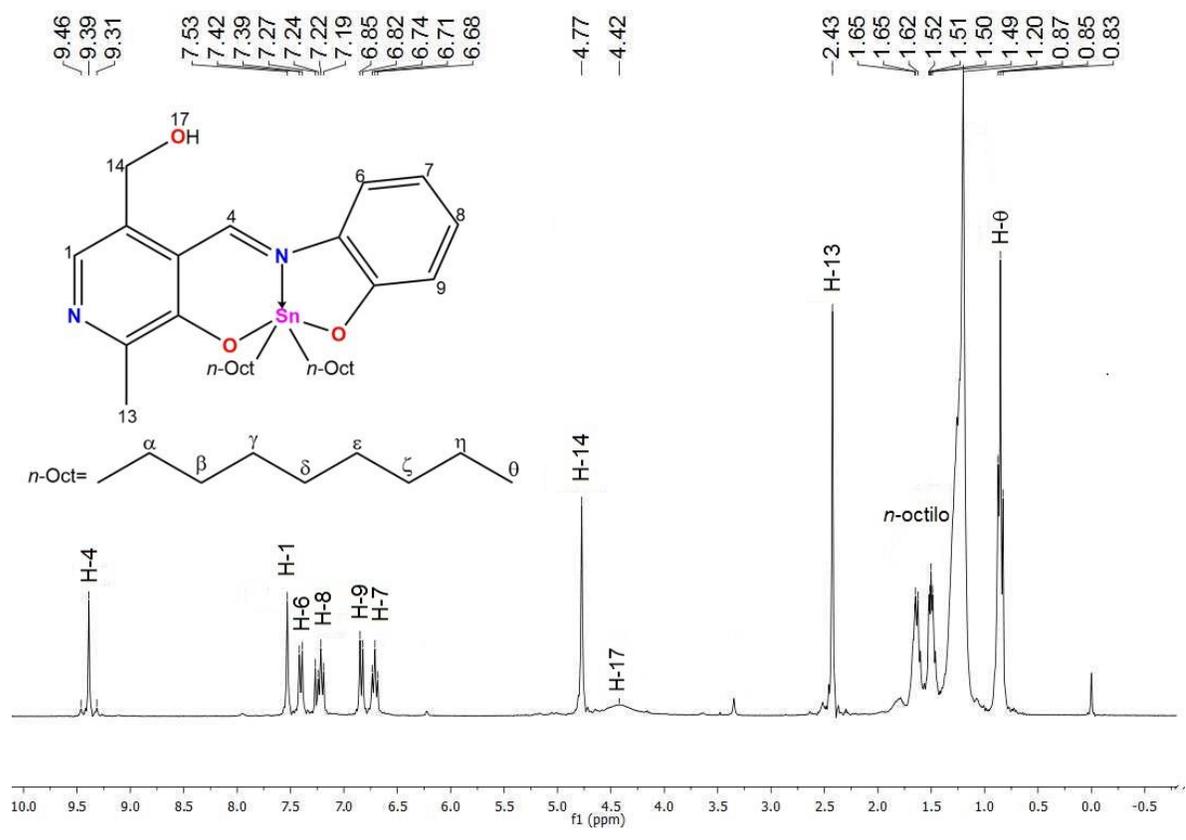


Figura 12. Espectro de RMN de ^1H (300.52 MHz, CDCl_3) del compuesto 2a.

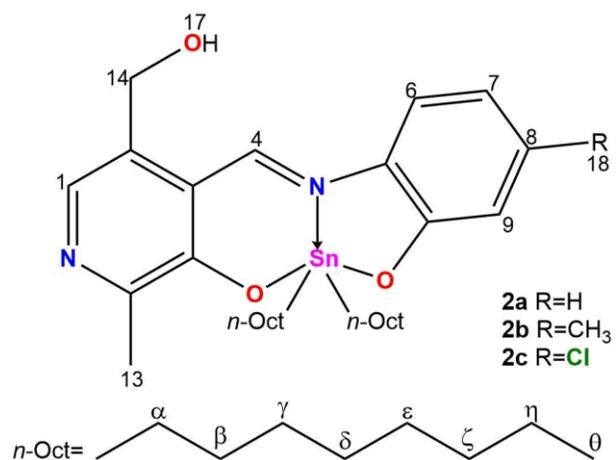


Tabla 8. Desplazamientos químicos (δ) en RMN ¹H para los compuestos 2a-c.

1Compuesto	2a	2b	2c
H- θ	0.85 (t)	0.85 (t)	0.85 (t)
H-1	7.53 (s)	7.44 (s)	7.53 (s)
H-4	9.38 (s)	9.36 (s)	9.34 (s)
H-6	7.40 (d)	7.30 (d)	7.28 (d)
H-7	6.70 (t)	6.51 (d)	6.68 (d)
H-8	7.22 (c)	-	-
H-9	6.86 (d)	6.65 (s)	6.82 (d)
H-13	2.43 (s)	2.38 (s)	2.43 (s)
H-14	4.77 (s)	4.72 (s)	4.77 (s)
H-17	4.45 (Sancho)	-	4.50 (Sancho)
H-18	-	2.27 (s)	-

Caracterización por RMN ¹³C

Los espectros de RMN de ¹³C para los compuestos 2a-c se asignaron mediante las técnicas monodimensionales y bidimensionales (DEPT-135, HSQC y HMBC). En la región alifática se observaron 8 señales correspondientes a los carbonos que conforman a los grupos octilo, los cuales mostraron equivalencia química y magnética. En todos los casos se apreció una señal en δ :18.3-18.9 que corresponde al C-13 unido al anillo de piridina enlazado al residuo de piridoxal. Así mismo, el C-14 correspondiente al metileno del hidroximetilo se presentó en aproximadamente δ : 60.8, como se muestra en la Figura 13.

Por otra parte, en la región aromática se observaron las once señales esperadas que corresponden a los carbonos del anillo bencénico y piridínico en el intervalo comprendido entre δ :116.8 y δ :155.9, en comparación con los correspondientes ligantes en general se observó un desplazamiento a frecuencias mayores (**aproximadamente en $\Delta\delta=10$**). Sin embargo, la señal que corresponde al carbono imínico se observó a frecuencias similares entre las bases y los complejos. Adicionalmente, los carbonos C-10 y C-11 muestran la influencia de los oxígenos coordinados al átomo de estaño, observándose a frecuencias mayores en comparación con los ligantes 1a-c. Los datos espectroscópicos se muestran en la Tabla 10.

En los espectros de RMN de ¹³C de los compuestos 2a-c se pueden observar señales satélites debidas al acoplamiento del ¹¹⁹Sn con el ¹³C, como en el ejemplo de la Figura 14 del compuesto 2b. Son tres señales las que presentan acoplamiento entre estaño y carbono, las que **corresponden a los carbonos α , β y γ de los octilos. La señal en δ :29.2 se asignó al C- α unido al átomo de estaño, el cual presenta acoplamiento $^1J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})= 431, 407$ Hz, mientras que el C- β se**

observó en δ :24.8 con acoplamiento ${}^2J({}^{119}\text{Sn}-{}^{13}\text{C})=31$ Hz. Finalmente, la señal correspondiente a C- γ se asignó a en δ :33.6 con acoplamiento ${}^3J({}^{119}\text{Sn}-{}^{13}\text{C})=79.3$. Los valores encontrados coinciden con lo descrito en la literatura.²⁶

Se ha demostrado que existe una relación entre el ángulo de enlace C-Sn-C de compuestos treta, penta y hexacoordinados con la magnitud de la constante de acoplamiento $J({}^{119}\text{Sn}-{}^{13}\text{C})$ dada por la ecuación:

$$|{}^1J({}^{119}\text{Sn}-{}^{13}\text{C})|=(9.99\pm 0.73)\theta-(746\pm 100)^{27}$$

Donde θ es el ángulo de enlace C-Sn-C. Con esta ecuación y el valor de la constante ${}^1J({}^{119}\text{Sn}-{}^{13}\text{C})$ se calculó el ángulo de enlace C-Sn-C, cuyo valor es 117.8° para el compuesto 2b. Los valores para los compuestos 2a y 2c se muestran en la Tabla 9, y sugieren que en todos los casos la geometría que podrían adoptar los complejos es de una bipirámide trigonal distorsionada, dado que el ángulo calculado se encuentra en el intervalo de 114 a 118 y es cercano a 120° que corresponde al valor teórico esperado para una geometría de bipirámide trigonal.

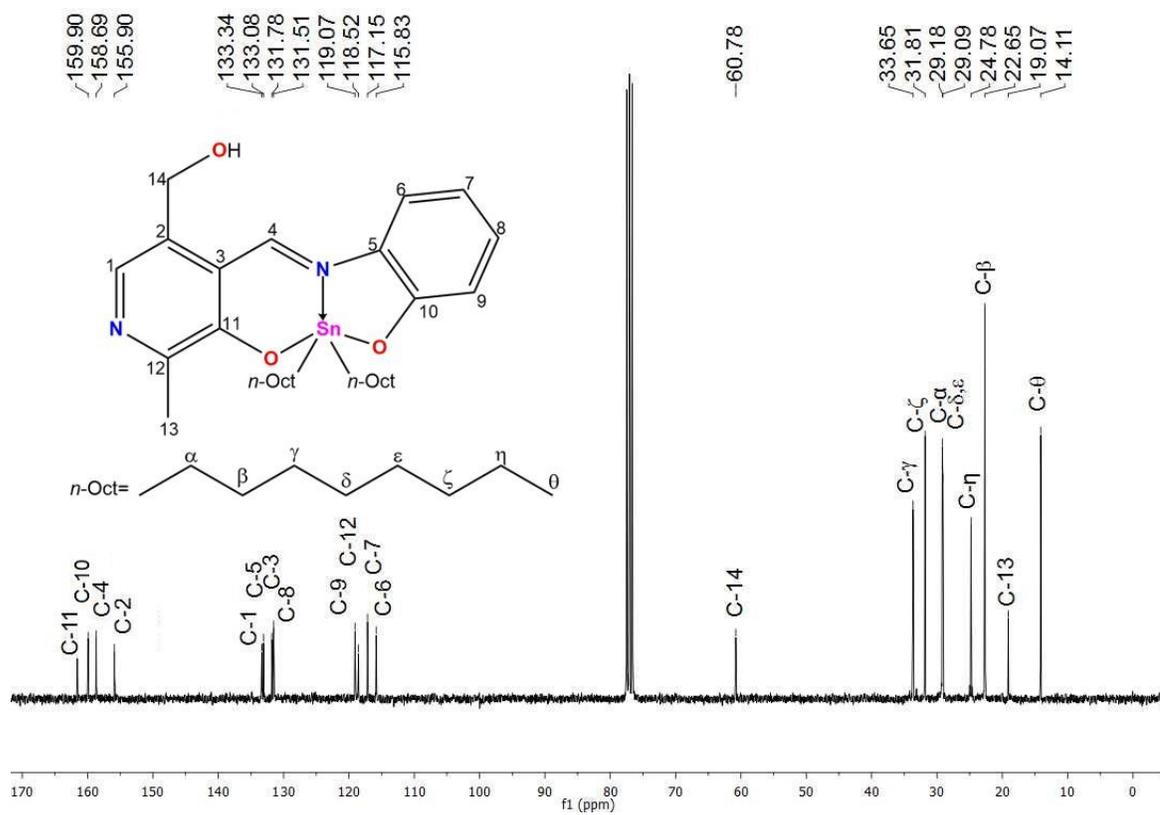


Figura 13. Espectro de RMN de ^{13}C (75.57 MHz, CDCl_3) del compuesto 2a.

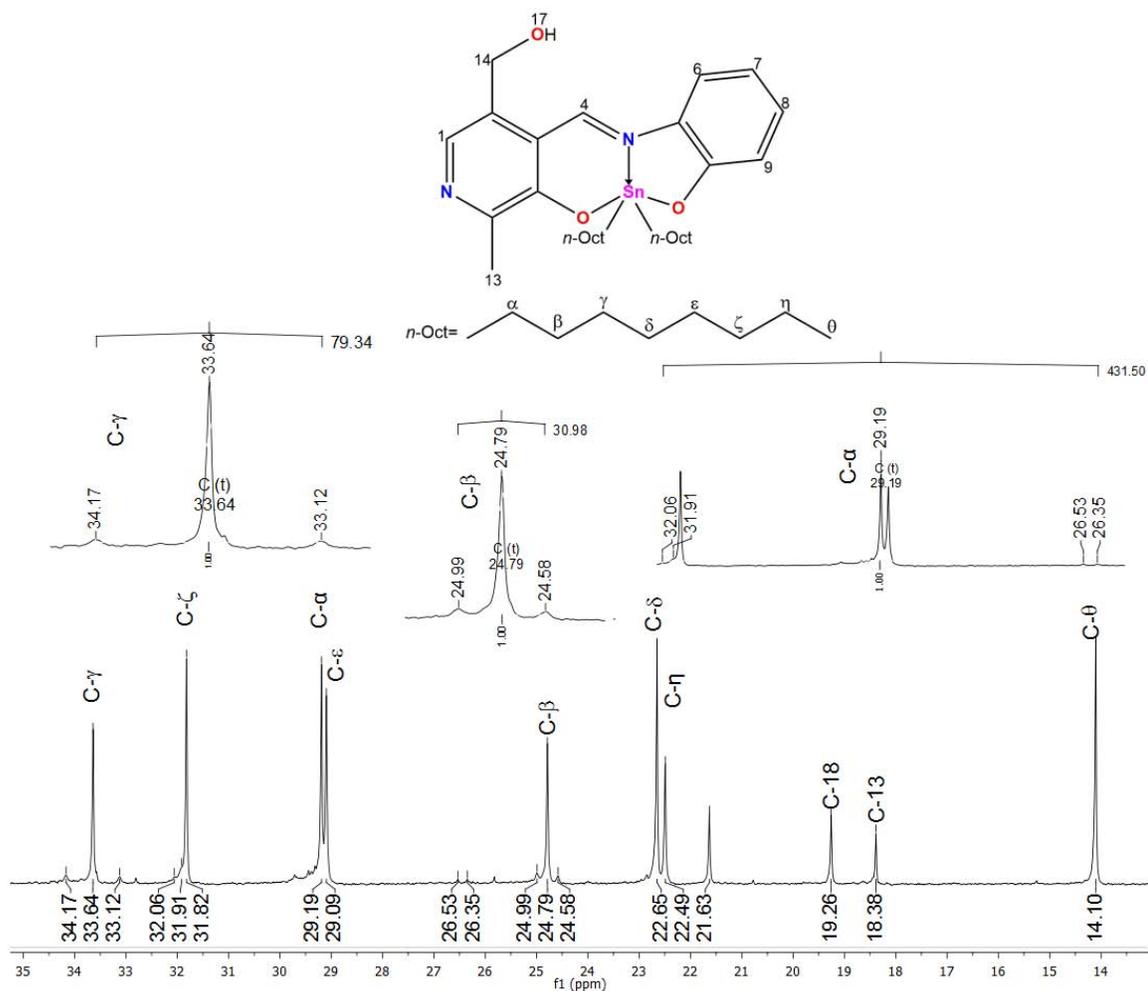


Figura 14. Espectro de RMN de ^{13}C (75.57 MHz, CDCl_3). Región alifática del compuesto 2b.

Tabla 9. Constantes de acoplamiento $J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ a uno, dos y tres enlaces de distancia.

Compuesto	$^1J(^{119/117}\text{Sn}-^{13}\text{C})$	$^2J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$	$^3J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$	θ
2a	422, 414	31	80	116.9
2b	431, 407	31	79	117.8
2c	398, 379	32	78	114.5

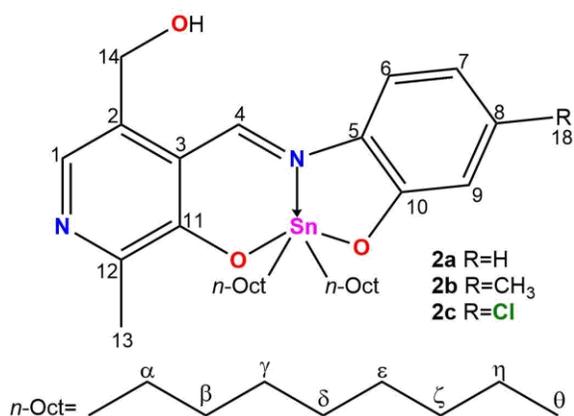


Tabla 10. Desplazamientos químicos (δ) en RMN ¹³C para los compuestos 2a-c.

Compuesto	2a	2b	2c
C- α	29.2	29.2	29.2
C- β	24.8	24.8	24.7
C- γ	33.7	33.6	33.6
C- δ	22.6	22.6	22.8
C- ϵ	29.1	29.1	29.1
C- ζ	31.8	31.8	31.8
C- η	22.6	22.4	22.6
C- θ	14.1	14.1	14.1
C-1	133.5	134.1	133.5
C-2	155.9	155.9	156.1
C-3	131.8	129.5	132.9
C-4	158.7	157.7	158.9
C-5	133.1	132.8	130.7
C-6	115.8	115.4	116.6
C-7	117.2	118.28	117.3
C-8	131.5	142.1	137.1
C-9	119.1	119.2	118.9
C-10	159.9	159.6	160.5
C-11	161.6	161.2	161.6
C-12	118.5	118.3	118.3
C-13	19.1	18.4	19.1
C-14	60.8	60.7	60.8
C-18	-	19.2	-

Caracterización por RMN ^{119}Sn

En los espectros de RMN ^{119}Sn de los complejos 2a-c se observó un desplazamiento en disolventes no coordinantes (Figura 15) entre δ : -184 y δ : -187, mientras que el desplazamiento utilizando disolventes coordinantes fue entre δ : -230 y δ : -244, esta diferencia en el desplazamiento es atribuible a la coordinación del disolvente al centro metálico y de acuerdo a los datos descritos en la literatura estos corresponden a especies pentacoordinadas y hexacoordinadas en solución.²⁶

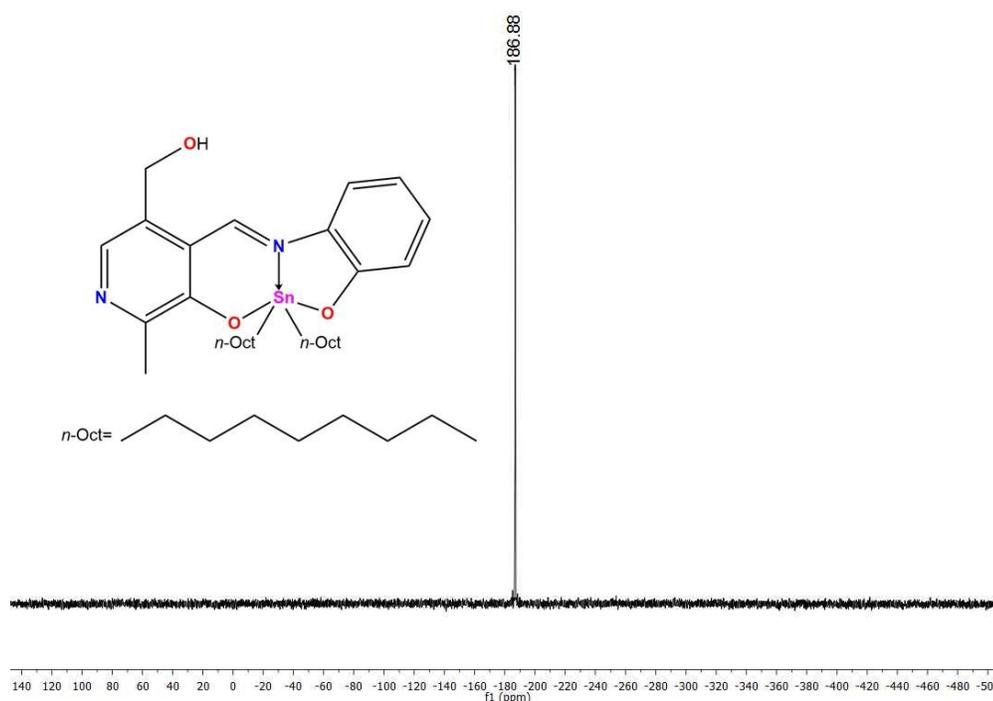


Figura 15. Espectro de RMN de ^{119}Sn (112.07 MHz, CDCl_3) del compuesto 2a.

Tabla 11. Desplazamientos químicos (δ) en RMN ^{119}Sn para los complejos 2a-c en disolvente coordinante y no coordinante.

Compuesto	CDCl_3	$\text{DMSO-}d_6$
2a	-187	-230
2b	-188	-229
2c	-184	-244

Caracterización por espectrometría de masas (FAB⁺)

La espectroscopia se realizó mediante la técnica FAB⁺; en todos los casos los compuestos exhibieron el ion molecular con abundancia relativa entre el 45-100%. Para los compuestos 2a-c se observaron los fragmentos [M⁺-Oct₂] que corresponden a la pérdida de los grupos octilo unidos al átomo de estaño en *m/z* 375, 411 y 390, adicionalmente se observó el ion *m/z* 258 [M⁺-SnO₂Oct₂]. El pico base *m/z* 150 corresponde al fragmento [M⁺-C₆H₆SnO₂Oct₂], mientras que el pico correspondiente al [M⁺-NHC₆H₆SnO₂Oct₂] se observó en 136.

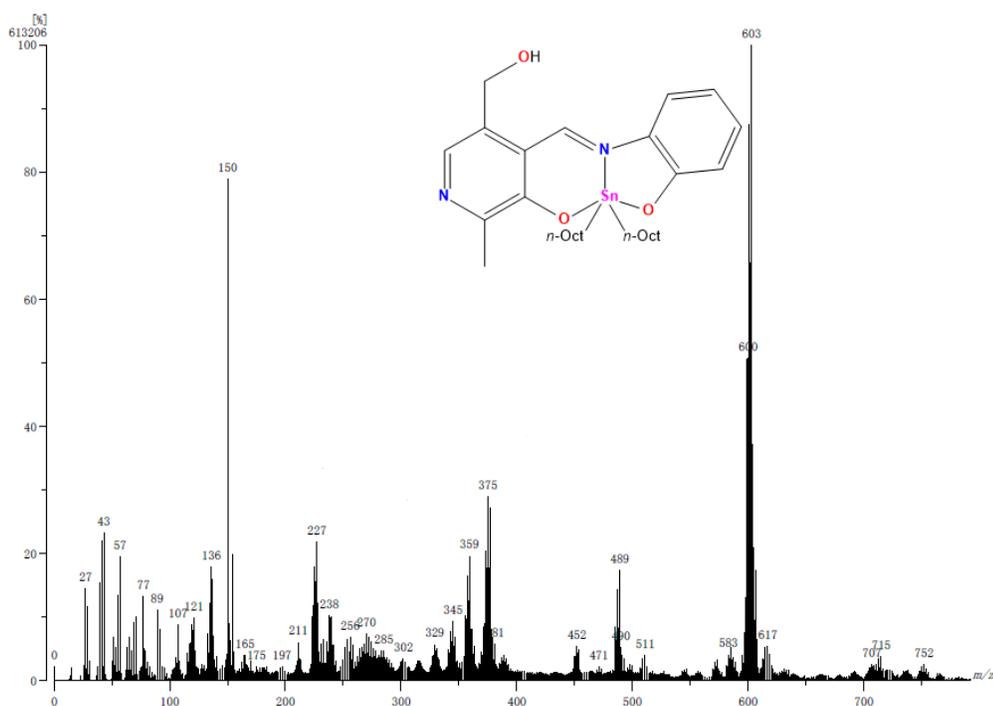


Figura 16. Espectro de Masas (FAB⁺) del compuesto 2a.

7. Conclusiones

- Se sintetizaron tres ligantes tridentados tipo base de Schiff derivados de *o*-aminofenoles con sustituyentes electrodonadores y electroattractores en la posición cinco (R=H, CH₃, Cl) y clorhidrato de piridoxal.
- Se sintetizaron tres nuevos compuestos de coordinación de di-*n*-octilestaño (IV) con un ligante tridentado tipo base de Schiff derivado de su correspondiente *o*-aminofenol y clorhidrato de piridoxal con óxido de di-*n*-octilestaño (IV) mediante una reacción multicomponentes y una reacción en dos pasos, siendo la primera metodología con la que se obtuvieron mejores rendimientos, además de que el mejor se obtuvo cuando se utilizó un sustituyente electrodonador.
- Todos los compuestos se caracterizaron por medio de RMN de ¹H y ¹³C, espectroscopia infrarroja y espectrometría de masas.
- El análisis de RMN de ¹¹⁹Sn indica la presencia de especies pentacoordinadas y hexacoordinadas en solución, lo que se atribuye al efecto del disolvente, con la formación del enlace N→Sn.
- Se determinó la influencia del sustituyente electroattractor y electrodonador en la coordinación del enlace N→Sn; en el análisis de IR se observó un desplazamiento a menores frecuencias de la banda de vibración el doble enlace $\nu(\text{C}=\text{N})$ de los complejos con respecto a los ligantes, lo cual indicó la coordinación del nitrógeno imínico al estaño, siendo mayor la influencia del sustituyente electroattractor; mientras que en la RMN de ¹H y ¹³C nos e observaron diferencias significativas en los desplazamientos químicos con respecto a los ligantes.

- Se observaron las señales satélites debidas al acoplamiento entre el protón y el núcleo de ^{119}Sn ($^3J(^{119/117}\text{Sn}-^1\text{H})$) en los espectros RMN de ^1H , confirmando la formación del enlace $\text{N}\rightarrow\text{Sn}$; mientras que en los espectros de RMN de ^{13}C se observaron señales satélites debidas al acoplamiento $J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ a uno, dos y tres enlaces de distancia entre el núcleo de estaño y los carbonos de las cadenas de octilos. Por medio de la ecuación de Lockhart,²⁷ se calculó el ángulo de enlace C-Sn-C, obteniendo como resultado $\theta=114^\circ-117^\circ$, sugiriendo que los complejos obtenidos adoptan una geometría de bipirámide trigonal distorsionada.

8. Parte Experimental

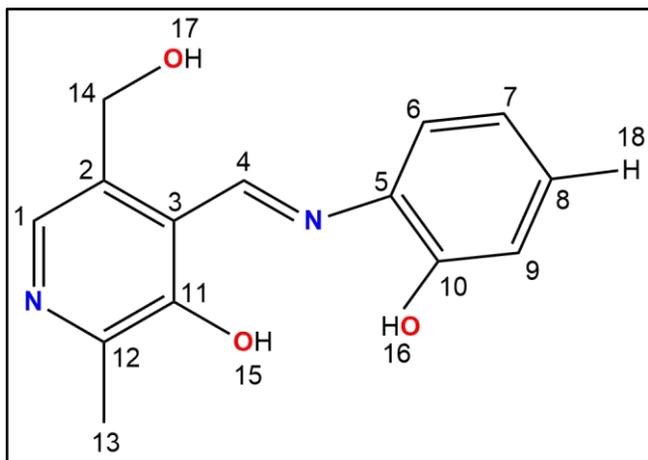
8.1 Materiales y mediciones físicas.

Todos los reactivos utilizados son productos comerciales de Sigma-Aldrich Co. Los puntos de fusión se determinaron en un aparato de Fisher-Johns. Los espectros de IR se determinaron en un aparato Bruker Tensor 27 empleando la técnica de pastilla (KBr) para los compuestos 1a-c y técnica de película para los compuestos 2a-c, y las absorciones están expresadas en cm^{-1} . Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn se obtuvieron de un espectrofotómetro Bruker Avance de 300 MHz utilizando CDCl_3 o $\text{DMSO-}d_6$ como disolventes, empleando como referencia interna el tetrametilsilano (TMS), los desplazamientos químicos (δ) están expresados en ppm y las constantes de acoplamiento (J) en Hertz (Hz). Para los datos de RMN ^1H las señales se indican como singulete (s), doblete (d), triplete (t) y multiplete (m). Los espectros de masas se determinaron en un aparato JEOL JMS-AX505 HA doble sector de geometría inversa usando la técnica de bombardeo de átomos acelerados (FAB^+) utilizando como matriz alcohol *p*-nitrobencílico y los valores entre paréntesis indican la intensidad relativa al 100% del pico base donde los datos están expresados en unidades de masa-carga [m/z]⁺.

8.2 Metodología general para la obtención de los ligantes tridentados tipo base de Schiff.

Se hizo reaccionar clorhidrato de piridoxal, hidróxido de potasio y los *o*-aminofenoles sustituidos correspondientes en relación estequiométrica 1:1:1, en una mezcla de tolueno:metanol (80:20), manteniéndose en agitación constante durante 10 h; a continuación la mezcla de reacción se filtró por gravedad.

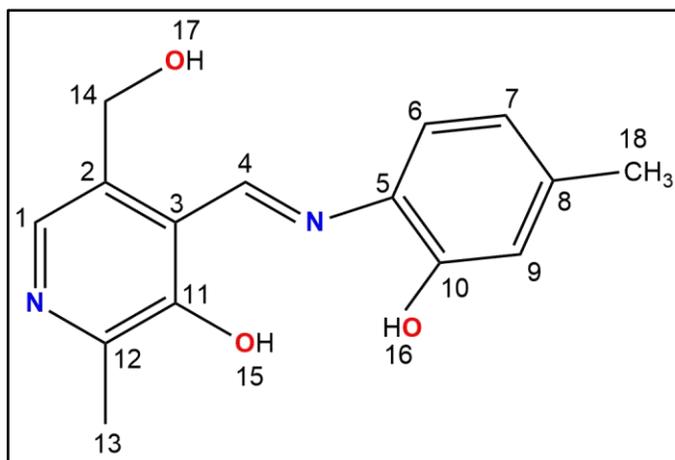
Compuesto 1a



El compuesto 1a se obtuvo a partir de 0.1067 g (1.90 mmol) de hidróxido de potasio, 0.3872 g (1.90 mmol) de clorhidrato de piridoxal y 0.2075 g (1.90 mmol) de 2-aminofenol, obteniéndose 0.4482 g (91.3%) de un sólido

amorfo color naranja claro que funde con descomposición entre 198-200°C; IR (KBr) cm^{-1} : 3135 $\bar{\nu}(\text{OH}_{\text{Alcohol}})$, 1591 $\bar{\nu}(\text{C}=\text{N})$; ^1H RMN (300.52 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 2.45 (3H, s, H-13), 3.74 (1H, *s*_{ancho}, H-17), 4.78 (2H, s, H-14), 6.92 (1H, t, $J=7.21$ Hz, H-7), 7.06 (1H, d, $J=7.81$ Hz, H-9), 7.21 (1H, t, $J=7.21$ Hz, H-8), 7.53 (1H, d, $J=7.81$ Hz, H-6), 7.95 (1H, s, H-1), 9.26 (1H, s, H-4); ^{13}C RMN (75.57 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 18.9 (C-13), 58.8 (C-14), 117.2 (C-9), 120.05 (C-12), 120.07 (C-6), 120.09 (C-7), 129.9 (C-8), 134.0 (C-3), 134.2 (C-5), 136.9 (C-1), 148.7 (C-2), 152.2 (C-10), 154.8 (C-11), 158.5 (C-4); EM: (FAB⁺) [m/z] (%): [M^{++1} , 259], [M^+-OH , 241], [$\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_6$, 165], [$\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2$, 150].

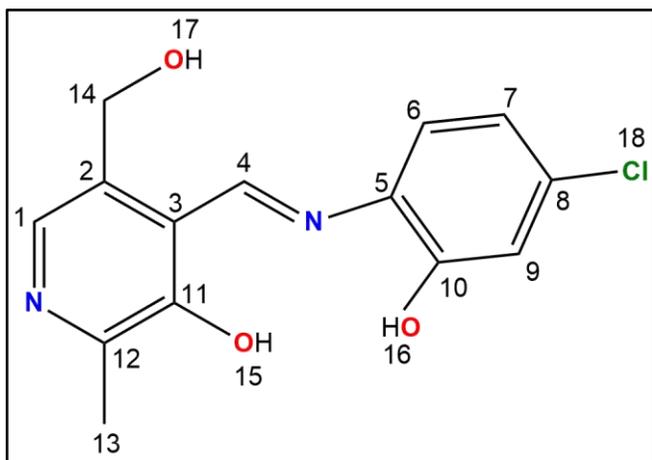
Compuesto 1b



El compuesto 1b se sintetizó a partir de 0.0987 g (1.75 mmol) de hidróxido de potasio, 0.3621 g (1.75 mmol) de clorhidrato de piridoxal y 0.2190 g (1.75 mmol) de 2-amino-5-metilfenol, obteniéndose 0.3821 g (79%) de un sólido

amorfo color naranja claro que funde con descomposición entre 208-210°C; IR (KBr) cm^{-1} : 3334 $\bar{\nu}(\text{OH}_{\text{Alcohol}})$, 1611 $\bar{\nu}(\text{C}=\text{N})$.; ^1H RMN (300.52 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 2.27 (3H, s, H-18), 2.48 (3H, s, H-13), 4.80 (2H, s, H-14), 5.61 (1H, *Sancho*, H-17), 6.96 (1H, d, $J=8.11$ Hz, H-7), 7.03 (1H, d, $J=8.11$ Hz, H-6), 7.40 (1H, s, H-9), 7.93 (1H, s, H-1), 9.25 (1H, s, H-4), 10.07 (1H, *Sancho*, H-16), 15.38 (1H, *Sancho*, H-15); ^{13}C RMN (75.57 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 18.3 (C-13), 20.6 (C-18), 58.7 (C-14), 117.0 (C-7), 120.0 (C-9), 121.0 (C-12), 128.9 (C-8), 130.7 (C-6), 132.7 (C-3), 134.9 (C-5), 135.1 (C-1), 148.5 (C-2), 150.1 (C-10), 155.9 (C-11), 157.5 (C-4); EM: (DART⁺) [m/z] (%): [M^++1 , 273], [$\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2$, 150].

Compuesto 1c



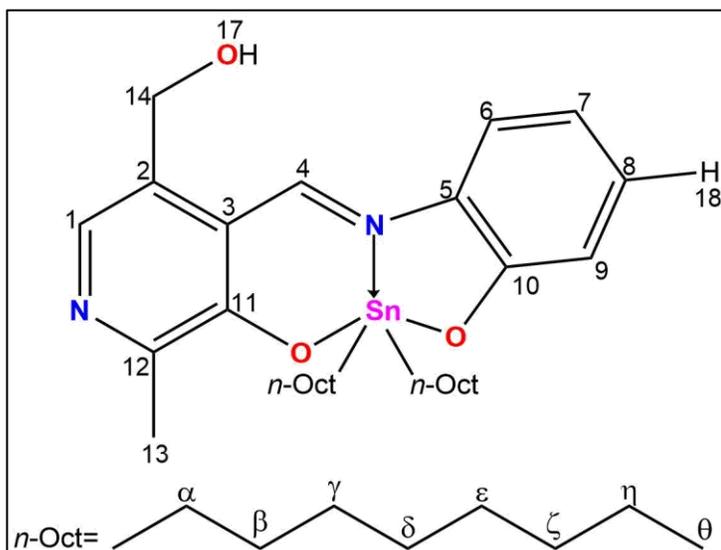
El compuesto 1c fue obtenido a partir de 0.0998 g (1.77 mmol) de hidróxido de potasio, 0.3581 g (1.76 mmol) de clorhidrato de piridoxal y 0.2525 g (1.76 mmol) de 2-amino-5clorofenol, obteniéndose 0.4701 g

(91.4%) de un sólido amorfo color naranja que funde con descomposición entre 220-223°C; IR (KBr) cm^{-1} : 3056 $\bar{\nu}$ (OH_{Alcohol}), 1619 $\bar{\nu}$ (C=N).; ¹H RMN (300.52 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 2.51 (3H, s, H-13), 4.78 (2H, s, H-14), 5.50 (1H, *Sancho*, H-17), 6.98 (1H, dd, *J*=1.8 Hz, *J*=8.61 Hz, H-7), 7.13 (1H, d, *J*=1.80 Hz, H-9), 7.57 (1H, d, *J*=8.71 Hz, H-6), 7.96 (1H, s, H-1), 9.25 (1H, s, H-4), 10.80 (1H, *Sancho*, H-16), 14.76 (1H, *Sancho*, H-15); ¹³C RMN (75.57 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 18.8 (C-13), 58.7 (C-14), 116.8 (C-9), 119.9 (C-7), 120.8 (C-12), 121.5 (C-6), 133.2 (C-8), 133.4 (C-5), 134.5 (C-3), 136.8 (C-1), 148.5 (C-2), 153.2 (C-10), 154.6 (C-11), 159.1 (C-4); EM:(DART⁺) [m/z] (%): [M⁺+1, 293], [M⁺-C₈H₁₁NO₂, 150].

8.3 Metodología general para la obtención de los complejos de di-*n*-octilestaño (IV) derivados de piridoxal

Se hizo reaccionar clorhidrato de piridoxal, hidróxido de potasio, óxido de di-*n*-octilestaño y el *o*-aminofenol sustituido correspondiente en relación estequiométrica 1:1:1, en una mezcla de tolueno:metanol (80:20), calentándose a reflujo y en agitación constante durante 10 h; a continuación se eliminó el disolvente por medio de destilación al vacío.

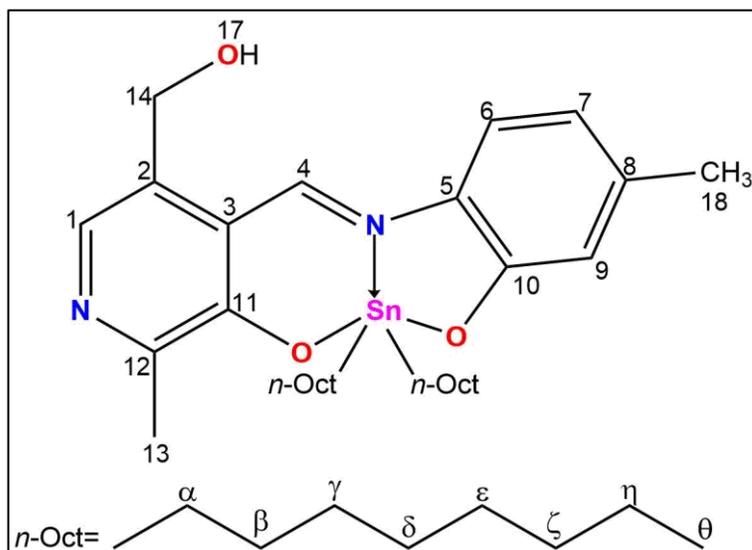
Compuesto 2a



El compuesto 2a se obtuvo a partir de 0.1033 g (1.84 mmol) de hidróxido de potasio, 0.3748 g (1.84 mmol) de clorhidrato de piridoxal, 0.2009 g (1.84 mmol) de 2-aminofenol y 0.6648 g (1.84 mmol) de óxido de di-*n*-octilestaño,

obteniéndose 0.35 g (32 %) de un sólido amorfo color rojo que funde con descomposición entre 67-70°C; IR (película) cm^{-1} : 3052 $\bar{\nu}$ (OH_{Alcohol}), 2851 $\bar{\nu}$ (C-H_{Aromático}), 1590 $\bar{\nu}$ (C=N), 595 $\bar{\nu}$ (Sn-C), 532 $\bar{\nu}$ (Sn-O), 411 $\bar{\nu}$ (Sn-N); ¹H RMN (300.52 MHz, CDCl₃) δ : 0.85 (6H, t, *J*=6.76 Hz, CH₃), 1.20-1.65 (28H, m, CH₂), 2.43 (3H, s, H-13), 4.45 (1H, *s*_{Sancho}, H-17), 4.77 (2H, s, H-14), 6.70 (1H, t, *J*=7.66 Hz, H-7), 6.86 (1H, d, *J*=8.11 Hz, H-9), 7.22 (1H, t, *J*=7.66 Hz, H-8), 7.40 (1H, d, *J*=8.11 Hz, H-6), 7.53 (1H, s, H-1), 9.38 (1H, s, ³*J*(¹H-^{119/117}Sn)= 40 Hz, H-4); ¹³C RMN (75.57 MHz, CDCl₃) δ : 14.1 (C- θ), **19.1 (C-13)**, 22.6 (C- δ), 24.8 (²*J*(¹³C-¹¹⁹Sn) 31 Hz, C- β), 29.1 (C- ϵ), 29.2 (¹*J*(¹³C-^{119/117}Sn) 422, 414 Hz, C-**a**), **31.8 (C- ζ)**, **33.7 (³*J*(¹³C-¹¹⁹Sn) 80 Hz, C- γ)**, **60.8 (C-14)**, 115.8 (C-6), 117.2 (C-7), 118.5 (C-12), 119.1 (C-9), 131.5 (C-8), 131.8 (C-3), 133.1 (C-5), 133.5 (C-1), 155.9 (C-2), 158.7 (C-4), 159.9 (C-10), 161.6 (C-11); ¹¹⁹Sn RMN (112.07 MHz, CDCl₃) δ : -187; ¹¹⁹Sn RMN (112.07 MHz, DMSO-*d*₆) δ : -230; EM: (FAB⁺) [*m/z*] (%): [M⁺⁺¹, 603], [M^{+Oct}₂, 375], [M^{+SnO}₂Oct₂, 227], [M^{+C}₆H₆SnO₂Oct₂, 150].

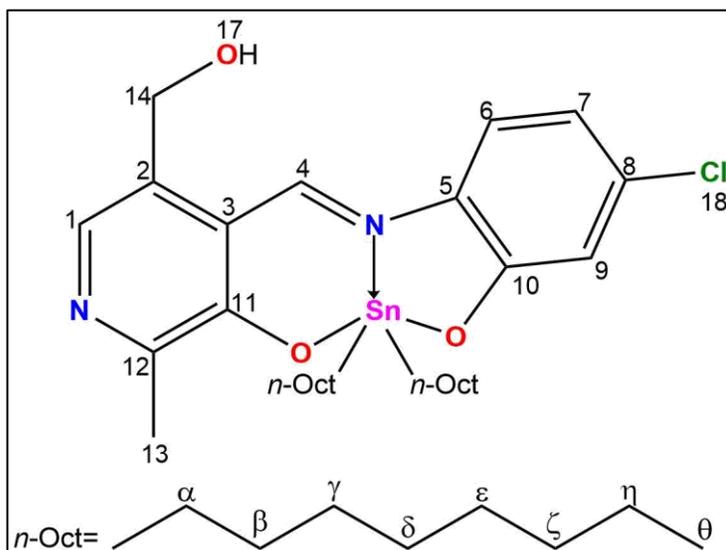
Compuesto 2b



El compuesto 2b se sintetizó a partir de 0.1049 g (1.87 mmol) de hidróxido de potasio, 0.3806 g (1.87 mmol) de clorhidrato de piridoxal, 0.2302 g (1.87 mmol) de 2-amino5-metilfenol, 0.6751 g (1.87 mmol)

de óxido de di-*n*-octilestaño obteniéndose 1.0708 g (93%) de un sólido amorfo color rojo que funde con descomposición entre 58-60°C; IR (película) cm^{-1} : 3053 $\bar{\nu}$ (OH_{Alcohol}), 2852 $\bar{\nu}$ (C-H_{Aromático}), 1591 $\bar{\nu}$ (C=N), 596 $\bar{\nu}$ (Sn-C), 533 $\bar{\nu}$ (Sn-O), 412 $\bar{\nu}$ (Sn-N); ¹H RMN (300.52 MHz, CDCl₃) δ : 0.85 (6H, t, *J*=6.76 Hz, CH₃), 1.19-1.66 (28H, m, CH₂), 2.27 (3H, s, H-18) 2.38 (3H, s, H-13), 4.72 (1H, s, H-14), 6.51 (1H, d, *J*=7.81 Hz, H-7), 6.65 (1H, s, H-9), 7.30 (1H, d, *J*=8.41 Hz, H-6), 7.44 (1H, s, H-1), 9.36 (1H, s, ³*J*(¹H-¹¹⁹Sn)= 46 Hz, H-4); ¹³C RMN (75.57 MHz, CDCl₃) δ : 14.1 (C- θ), **18.4** (C-13), 19.2 (C-18), 22.4 (C- η), **22.6** (C- δ), 24.8 (²*J*(¹³C-¹¹⁹Sn) 31 Hz, C- β), 29.1 (C- ϵ), 29.2 (¹*J*(¹³C-^{119/117}Sn) 431, 407 Hz, C- α), 31.8 (C- ζ), **33.6** (³*J*(¹³C-¹¹⁹Sn) 79 Hz, C- γ), **60.7** (C-14), 115.4 (C-6), 118.28 (C-7), 118.3 (C-12), 119.2 (C-9), 129.5 (C-3), 132.8 (C-5), 134.1 (C-1), 142.1 (C-8), 155.9 (C-2), 157.7 (C-4), 159.6 (C-10), 161.2 (C-11); ¹*J*(¹¹⁹Sn-¹³C)=694 Hz; ¹¹⁹Sn RMN(112.07 MHz, CDCl₃) δ : -188; ¹¹⁹Sn RMN (112.07 MHz, DMSO-*d*₆) δ : -229.; EM: (FAB⁺) [m/z] (%): [M⁺⁺¹, 615], [M⁺-C₆H₆SnO₂Oct₂, 150].

Compuesto 2c



El compuesto 2c fue sintetizado a partir de 0.0986 g (1.75 mmol) de hidróxido de potasio, 0.3578 g (1.75 mmol) de clorhidrato de piridoxal, 0.2522 g (1.75 mmol) de 2-amino-5-clorofenol, 0.6346 g (1.75 mmol) de óxido de di-*n*-octilestaño

obteniéndose 0.90 g (81%) de un sólido amorfo color rojo que funde con descomposición entre 80-81°C; IR (película) cm^{-1} : 3140 $\bar{\nu}(\text{OH}_{\text{Alcohol}})$, 2850 $\bar{\nu}(\text{C-H}_{\text{Aromático}})$, 1581 $\bar{\nu}(\text{C}=\text{N})$, 595 $\bar{\nu}(\text{Sn}-\text{C})$, 547 $\bar{\nu}(\text{Sn}-\text{O})$, 408 $\bar{\nu}(\text{Sn}-\text{N})$; ^1H RMN (300.52 MHz, CDCl_3) δ : 0.85 (6H, t, $J=6.6$ Hz, CH_3), 1.20-1.64 (28H, m, CH_2), 2.43 (3H, s, H-13), 4.50 (1H, s_{Sancho} , H-17), 4.77 (2H, s, H-14), 6.68 (1H, d, $J=8.41$ Hz, H-7), 6.82 (1H, d, $J=1.81$ Hz, H-9), 7.28 (1H, d, $J=8.71$ Hz, H-6), 7.53 (1H, s, H-1), 9.34 (1H, s, $^3J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn})=43$ Hz, H-4); ^{13}C RMN (75.57 MHz, CDCl_3) δ : 14.1 (C- θ), 19.1 (C-13), 22.6 (C- η), 22.8 (C- δ), 24.7 ($^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$ 32 Hz, C- β), 29.1 (C- ϵ), 29.2 ($^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn})$ 398, 379 Hz, C- α), 31.8 (C- ζ), 33.6 ($^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$ 78 Hz, C- γ), 60.8 (C-14), 116.6 (C-6), 117.3 (C-7), 118.3 (C-12), 118.9 (C-9), 130.7 (C-5), 132.9 (C-3), 133.5 (C-1), 137.1 (C-8), 156.1 (C-2), 158.9 (C-4), 160.5 (C-10), 161.6 (C-11); $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})=695$ Hz; ^{119}Sn RMN (112.07 MHz, CDCl_3) δ : -184; ^{119}Sn RMN (112.07 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : -244; EM: (FAB+) [m/z] (%): [M^{++1} , 637], [$\text{M}^+ - \text{Oct}_2$, 411], [$\text{M}^+ - \text{SnO}_2\text{Oct}_2$, 261], [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_6\text{SnO}_2\text{Oct}_2$, 150].

9. Referencias

1. Wells, A. F. *Química Inorgánica Estructural*. Reverté, España, (1980), pp. 976.
2. Rayner-Canham, G., *Química Inorgánica Descriptiva*, 2ª Edición, Pearson Educación, México, (2000), pp. 285-287.
3. Davies, A., Pannell, K., Tiekink, E., Gielen, Marcel. *Tin Chemistry Fundamentals, Frontiers, and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd, (2008), pp. 430, 444-445.
4. Smith, P. J., *Chemistry of Tin*. Second Edition, Springer-Science+Business Media, B.V. (1998) pp. 18-23.
5. Pellerito, L., Nagy, L., Organotin (IV)ⁿ⁺ complexes formed with biologically active ligands: equilibrium and structural studies, and some biological aspects. *Coord. Chem. Rev.* 224, 111-150 (2002).
6. Nath, M., Pokharia, S., Yadav, R. Organotin(IV) complexes of amino acids and peptides. *Coord. Chem. Rev.* 215, 99-149 (2001).
7. Nath, M., Saini, P. K. Chemistry and applications of organotin(IV) complexes of Schiff bases. *Dalton Trans.* 40, 7077–7121 (2011).
8. Gielen, M. Review: Organotin compounds and their therapeutic potential: a report from the Organometallic Chemistry Department of the Free University of Brussels. *Appl. Organomet. Chem.* 16, 481–494 (2002).
9. Nath, M., Pokharia, S., Song, X., Eng, G., Gielen, M., Kemmer, M., Biesemans, M., Willem, R., Vos, D. New organotin(IV) derivatives of dipeptides as models for metal-protein interactions: In vitro anti-tumour activity. *Appl. Organomet. Chem.* 17, 305–314 (2003).
10. Sonika, N., Malhotra, R. Synthesis and Characterization of Diorganotin (IV) Complexes with Tridentate Schiff Base Ligand

- Pyridoxal Aroylhydrazones. *Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem.* 186, 1449–1459 (2011).
11. Batra, N., Malhotra, N., Assija, S. Organotin (IV) complexes with ONS donor **Schiff base ligand : Synthesis**, characterization and antimicrobial evaluation. *J. Chem. Pharm. Res.* 6, 194–200 (2014).
 12. Casas, J. S., Couce, M. D., Sordo, J., Coordination chemistry of vitamin B6 and derivatives: A structural overview. *Coord. Chem. Rev.* 256, 3036–3062 (2012).
 13. Casas, J. S., Castellano, E. E., Condori, F., Couce, M. D., Sánchez, A., Sordo, J., Varela, J. M., Zuckerman-Schpector, J. Synthesis of complexes of dimethyltin(IV) with mono- and di-deprotonated pyridoxine (PN) in media with various anions. Crystal structures of $[\text{SnMe}_2(\text{PN}-\text{H})]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{SnMe}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{PN}-\text{H})]\text{-Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $[\text{SnMe}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{PN}-2\text{H})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 22, 4421–4430 (1997).
 14. Casas, S., Castineiras, A., Condori, F., Couce, M. D., Russo, U., Sánchez, A., Sordo, J., Varela, J. Reaction of the diethyltin (IV) cation with pyridoxine (PN, vitamin B₆) in the presence of various **anionic species: the crystal structure of $[\text{SnEt}_2(\text{PN}-\text{H})]\text{Cl}$** . *Polyhedron* 19, 813–819 (2000).
 15. Asijaa, S., Malhotra, N., Malhotra, R. Bioactive Penta-Coordinated Diorganotin (IV) Complexes of Pyridoxalimine Schiff Bases. *Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem.* 187, 1510–1520 (2012).
 16. Pettinari, C. Special issue: Recent advances in organotin chemistry. *J. Organomet. Chem.* 691, 1435–1436 (2006).
 17. Casas, J. S., Castiñeiras, A., Condori, F., Couce, M. D., Russo, U., Sánchez, A., Sordo, J., Varela, J. M., Vázquez López, E. M. Synthesis, structure and cytotoxicity of diorganotin(IV)

- complexes of 2,6-lutidine- $\alpha^2,3$ -diol (Lu): The crystal structures of Lu and $[\text{SnMe}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{Lu}-2\text{H})]$. *J. Organomet. Chem.* 692, 3547-3554 (2007).
18. Galván-Hidalgo, J. M., Gómez, E., Ramírez-Apan, T., Nieto-Camacho, A., Hernández-Ortega, S. Synthesis and cytotoxic activity of dibutyltin complexes derived from pyridoxamine and salicylaldehydes. *Med. Chem. Res.* 24, 3621–3631 (2015).
 19. Ramírez-Jiménez, A., Luna-García, R., Cortés-Lozada, A., Hernández, S., Ramírez-Apan, T., Nieto-Camacho, A., Gómez, E. Dinuclear heptacoordinate dibutyltin (IV) complexes derived from Schiff bases and dicarboxylates: Synthesis, cytotoxicity, and antioxidant activity. *J. Organomet. Chem.* 738, 10–19 (2013).
 20. Chans, G. M., Nieto-Camacho, A., Ramírez-Apan, T., Hernández-Ortega, S., Álvarez-Toledano, C., Gómez, E. Synthetic, Spectroscopic, Crystallographic, and Biological Studies of Seven-Coordinated Diorganotin(IV) Complexes Derived from Schiff Bases and Pyridinic Carboxylic Acids. *Aust. J. Chem.* 69, 279–290 (2016)
 21. Chans, G. M., Muñoz-Hurtado, J., Hernández-Ortega, S., Ramírez-Apan, T., Nieto-Camacho, A., Gómez, E. Synthesis and biological activity of trinuclear seven-coordinated tin(IV) complexes derived from tridentate ligands and trimesic acid. *J. Coord. Chem.* 68, 3741–3758 (2015).
 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.* 57, 5-15 (2009).

23. Nath, M., Kumar, P., Kumar, A. Synthesis , structural characterization , biological activity and thermal study of tri- and diorganotin (IV) complexes of Schiff base derived from 2-aminomethylbenzimidazole. *Appl. Organometal. Chem.* 23, 434–445 (2009).
24. Barbieri, F., Viale, M., Spatore, F., Schettini, G., Favre, A., Bruzzo, C., Novelli, F., Alama, A. Antitumor activity of a new orally active organotin compound: a preliminary study in murine tumor models. *Anticancer. Drugs* 13, 599–604. (2002).
25. Kawakami, K., Tanaka, T. Remarkable configurational changes of some dimethyltin complexes derived from ONO tridentate schiff bases in strong donor solvents. *J. Organomet. Chem.* 49, 409–415 (1973).
26. **Holeček, J., Nádvořík, M., Handlíř, K., Lyčka, A.** ^{13}C and ^{119}Sn NMR spectra of Di-n-butyltin(IV) compounds. *J. Organomet. Chem.* 315, 299–308 (1986).
27. Lockhart, T. P., Manders, W. F. Structure Determination by NMR Spectroscopy. Correlation of. *Inorg. Chem.* 25, 892–895 (1986).