



---

---

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**COMPLEJOS DE ESTAÑO (IV) DERIVADOS DE 2-  
HIDROXINAFTALDEHÍDO Y 2-AMINO-3-HIDROXIPIRIDINA:  
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUIMICO**

**PRESENTA**

**Samuel Cuenca Pérez**



**MÉXICO, CIUDAD DE MÉXICO**

**AÑO 2019**



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: PAULINO GUILLERMO ZERON ESPINOSA

**VOCAL:** Profesor: LUIS ALEJANDRO DIAZ FLORES

**SECRETARIO:** Profesor: ELIZABETH GOMEZ PEREZ

**1er. SUPLENTE:** Profesor: TANIA ARIADNA GARCIA MEJIA

**2° SUPLENTE:** Profesor: SERGIO SANTIAGO ROZENEL DOMENELLA

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

EL PRESENTE TRABAJO FUE DESARROLLADO EN EL LABORATORIO 5 DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA DEL INSTITUTO DE QUÍMICA DE LA UNAM CON FINANCIAMIENTO DEL PROYECTO PAPIIT IN204417. EL SUSTENTANTE AGRADECE AL PAPIIT POR LA BECA OTORGADA PARA LA REALIZACIÓN DE LA TESIS, Y EL APOYO PARA LA DETERMINACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE RMN, IR, EM Y DIFRACCIÓN DE RAYOS-X, A ROCÍO PATIÑO, BEATRIZ QUIROZ, MA DEL CARMEN GARCÍA, Y SIMÓN HERNÁNDEZ

**ASESOR DEL TEMA:**

\_\_\_\_\_  
DRA. ELIZABETH GOMEZ PEREZ

**SUPERVISOR TÉCNICO:**

\_\_\_\_\_  
DR. JOSE MIGUEL GALVAN HIDALGO

**SUSTENTANTE (S):**

\_\_\_\_\_  
SAMUEL CUENCA PEREZ

## Índice de contenido

<b>Abreviaturas.....</b>	<b>1</b>
<b>Índice de compuestos .....</b>	<b>3</b>
<b>1. Introducción .....</b>	<b>4</b>
<b>2. Antecedentes .....</b>	<b>5</b>
2.1. <i>Organoestaño.....</i>	<i>5</i>
2.1.1. Historia .....	5
2.1.2. Síntesis .....	5
2.1.3. Estructura.....	6
2.1.4. Resonancia Magnética Nuclear de <sup>119</sup> Sn .....	7
2.1.5. Aplicaciones y ejemplos .....	9
2.2. <i>Bases de Schiff.....</i>	<i>12</i>
2.2.1. Historia .....	12
2.2.2. Síntesis de bases de Schiff .....	12
2.2.3. Aplicaciones .....	13
2.2.3.1. Derivados de naftaldehído.....	15
2.4. <i>Síntesis de complejos de organoestaño (IV) derivados de bases de Schiff</i>	<i>21</i>
2.4.1. Síntesis directa.....	21
2.4.2. Síntesis en dos pasos .....	21
<b>3. Justificación.....</b>	<b>23</b>
<b>4. Objetivo general.....</b>	<b>24</b>
<b>5. Objetivos particulares .....</b>	<b>24</b>
<b>6. Parte experimental.....</b>	<b>25</b>
6.1. <i>Procedimiento general para la obtención del ligante tipo base de Schiff derivado de 2-hidroxi-1-naftaldehído y 2-amino-3-hidroxipiridina.....</i>	<i>26</i>
6.2 <i>Procedimiento general para la obtención de los complejos de diorganoestaño (IV) derivados de 2-hidroxi-1-naftaldehído y 2-amino-3-hidroxipiridina. ....</i>	<i>26</i>
<b>7. Resultados y discusión.....</b>	<b>33</b>
7.1. <i>Síntesis de óxidos de diorganoestaño estéricamente impedidos .....</i>	<i>33</i>
7.1.1. Síntesis de los óxidos de dicitclohexil- y bis[(trimetilsilil)metil]estaño.....	33

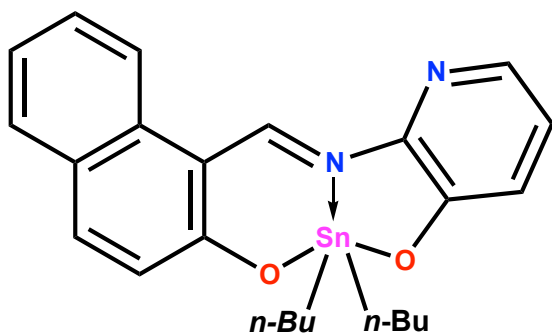
7.2. Síntesis del ligante tipo base de Schiff derivado de 2-hidroxi-1-naftaldehído y 2-amino-3-hidroxipiridina .....	34
7.2.1. Síntesis .....	34
7.2.2 Caracterización por espectroscopía UV-Visible del ligante .....	35
7.2.3. Caracterización por espectroscopía infrarroja del ligante.....	37
7.2.4. Caracterización por resonancia magnética nuclear del ligante .....	39
7.2.5. Espectrometría de masas (DART) .....	43
7.3. Síntesis de los complejos de diorganoestaño (IV) derivados de 2-hidroxi-1-naftaldehído y 2-amino-3-hidroxipiridina.....	45
7.3.1. Síntesis de los complejos.....	45
7.3.1 Determinación de la conductividad molar de los complejos <b>1a-e</b> .....	46
7.3.2. Caracterización por espectroscopía UV-Visible de los complejos <b>1a-e</b> .....	47
7.3.3. Caracterización por espectroscopía infrarroja de los complejos <b>1a-e</b> ...	49
7.3.4. Caracterización por resonancia magnética nuclear de los complejos <b>1a-e</b> .....	51
7.3.5. Espectrometría de masas (DART) de los complejos <b>1a-e</b> .....	63
7.3.6. Difracción de rayos-X de monocristal.....	65
<b>8. Conclusiones .....</b>	<b>70</b>
8.1. Conclusiones generales .....	70
8.2. Conclusiones particulares .....	70
<b>9. Referencias .....</b>	<b>72</b>

## Abreviaturas

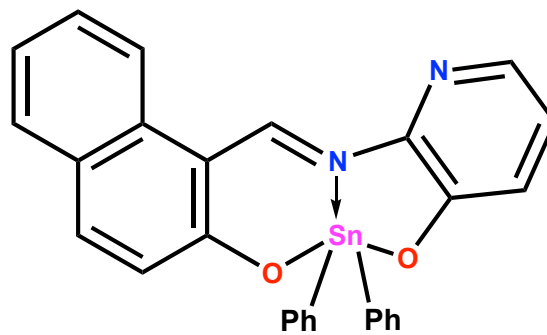
$\delta$	Desplazamiento químico
$\tau$	Parámetro de distorsión de la geometría molecular
$\theta$	Ángulo
$\varepsilon$	Coefficiente de extinción molar
$\Lambda_M$	Conductividad molar
$\lambda_{\mu(\xi)}$	Lamba máxima de absorción
$\mu\Sigma$	Micro Siemens
[M <sup>+1</sup> ]	Ión molecular más uno
<sup>119</sup> Sn	Estaño-119
<sup>13</sup> C	Carbono-13
<sup>1</sup> H	Protón
a.C.	antes de Cristo
ADN	Ácido desoxirribunocleico
asim	Asimétrico
ATR	Attenuated total reflectance (Reflexión total atenuada)
CDCl <sub>3</sub>	Cloroformo deuterado
cm	centímetro
DART	Direct analysis in real time (Análisis directo en tiempo real)
DEPT-135	Distortionless enhancement by polarization transfer
DMSO	Sulfóxido de dimetilo
DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	Sulfóxido de dimetilo deuterado
EM	Espectrometría de masas
EM-AR	Espectrometría de masas de alta resolución
g	gramos
HMBC	Heteronuclear multiple bond correlation

HSQC	Heteronuclear single quantum coherence
Hz	Hertz
IR	Infrarrojo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
M	Concentración molar
m/z	Relación masa-carga
MHz	mega Hertz
mL	mililitro
mmol	milimol
nm	nanómetro
°C	grado centígrado
p.f	punto de fusión
ppm	partes por millón
RMN	Resonancia magnética nuclear
sim	simétrico
TMS	Tetrametilsilano
UV-Vis	Ultravioleta-visible

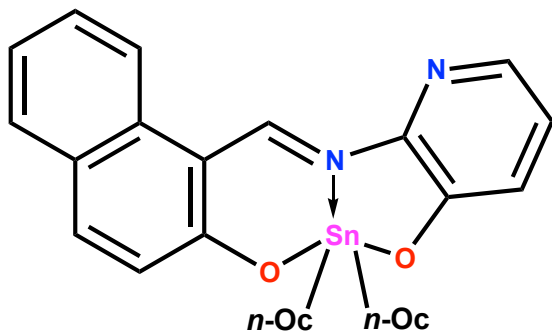
## Índice de compuestos



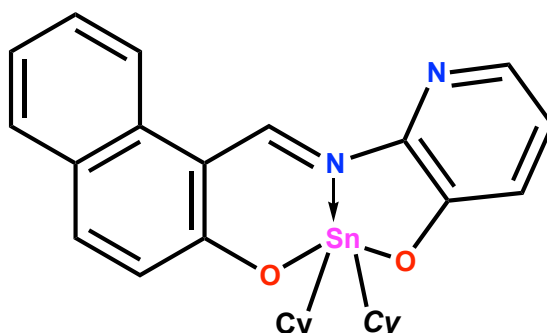
1a



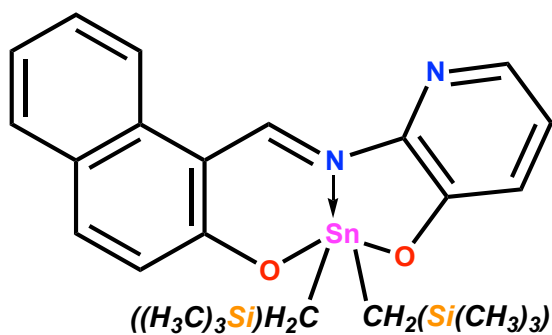
1b



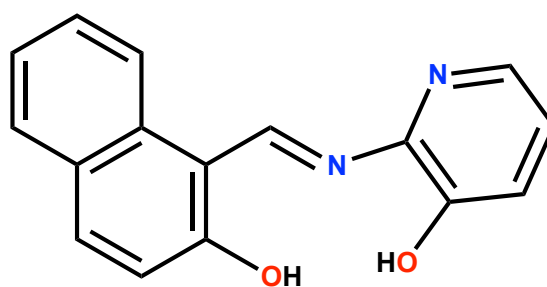
1c



1d



1e



1



## 1. Introducción

El descubrimiento del estaño alrededor del año 3500 a.C. marcó el inicio de la edad de bronce que duró hasta el año 1200 a.C. El estaño suele encontrarse en el mineral conocido como casiterita en forma de  $\text{SnO}_2$ . La mayor parte de su producción se realiza en países del sureste de Asia.<sup>[1]</sup>

El estaño posee el número atómico 50 en la tabla periódica, tiene una masa atómica de 118.71 y una configuración  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2$ . Su principal estado de oxidación es el 4+ y aunque también existen compuestos con estado de oxidación 2+, en el presente trabajo se hablará de compuestos relacionados con el primero ( $\text{Sn}^{4+}$ ).<sup>[1]</sup>

Existen dos formas alotrópicas de estaño:  $\beta$ - o blanco, que es estable a temperaturas mayores a 13 °C y  $\alpha$ - o gris, que existe a temperaturas menores a la mencionada anteriormente. Estos alótropos presentan características de metal y no metal, respectivamente, y se puede decir que se trata de un metal blando.<sup>[2]</sup>

El estaño (IV) tiene orbitales  $5d$  libres, esto permite hibridaciones con el orbital  $5p$  y favorece que una o más especies químicas puedan unirse a él a través de enlaces covalentes y de coordinación, gracias a que actúa como ácido de Lewis por lo que tiende a unirse a átomos ricos en densidad electrónica como lo pueden ser el nitrógeno, el oxígeno y el azufre. Las diferentes hibridaciones que pueda presentar el estaño al formar compuestos se traducen en diferentes geometrías, donde existencia de una u otra depende completamente de la naturaleza de los ligantes unidos al mismo.<sup>[1]</sup>

En años recientes, ha tenido cierta relevancia en diversos ámbitos a pesar de la toxicidad que algunos de sus compuestos presentan. Estas investigaciones han llevado a afirmar que la naturaleza del compuesto es la que determina su toxicidad en diversos casos, así como, su actividad biológica que es el interés principal del grupo de investigación.<sup>[3]</sup>

En el presente trabajo se describe la síntesis y caracterización de 5 complejos de diorganoestaño (IV) derivados del 2-hidroxi-1-naftaldehído y 2-amino-3-hidroxipiridina. Para la caracterización de dichos complejos se utilizaron técnicas

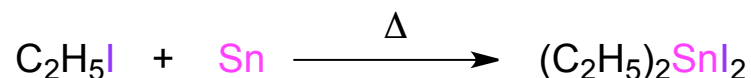
espectroscópicas como IR, UV- Visible, RMN-  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{119}\text{Sn}$ , así como, espectrometría de masas, conductividad y difracción de rayos-X de monocristal.

## 2. Antecedentes

### 2.1. Organoestaño

#### 2.1.1. Historia

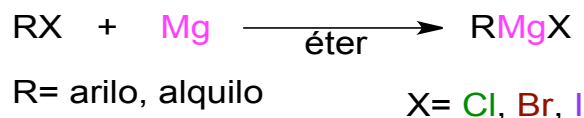
A casi 100 años del descubrimiento de la química organometálica <sup>[4]</sup>, un joven Edward Frankland en 1849 se dedicaba a encontrar una manera de preparar radicales etilo a través de la reacción entre yoduro de etilo y diversos metales entre los que se encontraban el zinc y el estaño. <sup>[4], [5]</sup> Al efectuar la reacción entre yoduro de etilo y estaño metálico a una temperatura entre 150 °C y 200 °C obtuvo un fluido amarillento de aspecto aceitoso que solidificaba en una masa cristalina al ser enfriado. Un par de años más tarde, en otro trabajo publicado por él mismo, demostró que los cristales obtenidos previamente pertenecían al diyoduro de dietilestaño (Esquema 1); el cual se consideró como el primer compuesto de organoestaño de la historia. <sup>[6]</sup>



Esquema 1. Ruta sintética seguida por Frankland en su experimento con estaño.

#### 2.1.2. Síntesis

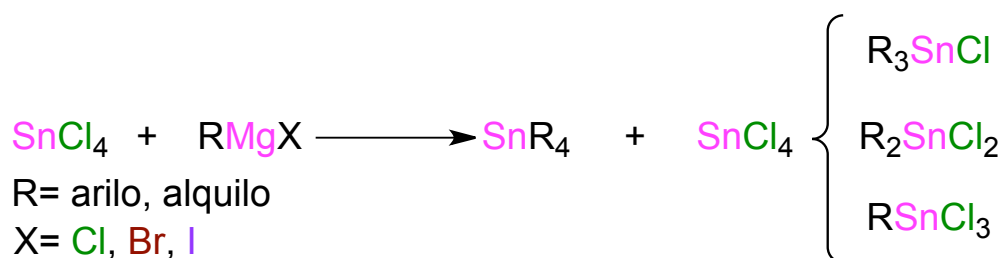
En años posteriores al descubrimiento de Frankland, diversos grupos de investigación se dedicaron a desarrollar rutas de síntesis directas o indirectas para la obtención de compuestos de organoestaño. <sup>[7], [8]</sup> No fue hasta 1900, cuando Victor Grignard descubrió el reactivo que lleva su nombre mediante la reacción entre un halogenuro orgánico y magnesio metálico en éter (Esquema 2); hecho que le hizo obtener el premio Nobel en 1912. <sup>[9]</sup>



Esquema 2. Ruta sintética para obtener reactivo de Grignard

El descubrimiento de dicho reactivo resultó ser de gran importancia para la síntesis de diversos compuestos organometálicos, entre los que se encuentran los de organoestaño, demostrando ser una forma fácil y eficiente para el aislamiento de este tipo de compuestos.

El método consiste en hacer reaccionar cloruro de estaño (IV) con el reactivo de Grignard para lograr la formación de enlaces Sn-C obteniendo compuestos de la forma SnR<sub>4</sub>, donde la R corresponde a un fragmento orgánico arilo o alquilo. De igual manera, se observó que al hacer reaccionar el compuesto de organoestaño obtenido con otro equivalente de cloruro de estaño (IV) se pueden obtener compuestos con la fórmula: RSnCl<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>SnCl (Esquema 3), los cuales pueden ser empleados para para preparación de otros compuestos de organoestaño de mayor complejidad. [1]



Esquema 3. Ruta sintética para la obtención de compuestos de organoestaño empleando el reactivo de Grignard

### 2.1.3. Estructura

A pesar de que el estaño en su estado de oxidación 2+ presenta compuestos estables, en el presente trabajo se describirán compuestos de estaño 4+.

Por si mismo, el Sn (IV) puede formar cuatro enlaces, lo que favorece la síntesis de compuestos conocidos como estananos u organoestananos cuando alguno o todos

los fragmentos que están unidos al estaño son orgánicos. [1] Dicho tipo de compuestos forman una estructura tetraédrica. El estaño al tener orbitales  $5d$  disponibles, puede extender su capa de valencia hacia esos orbitales permitiéndole formar enlaces de coordinación. [1] Gracias a lo mencionado previamente, se han podido obtener complejos de organoestaño (IV) con números de coordinación 5, 6 y hasta 7, los cuales presentan estructuras de bipirámide trigonal, octaédrica y bipirámide pentagonal, respectivamente (Figura 1) [10], [11], [12], [13].

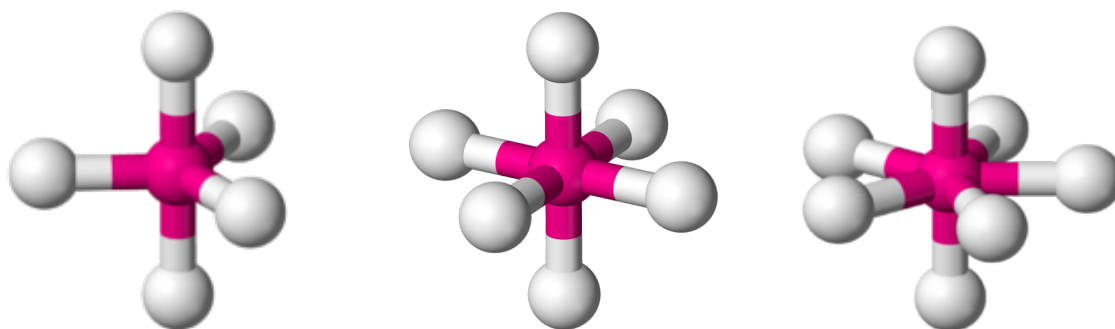


Figura 1. Geometrías comunes en diversos compuestos de estaño (IV)

#### 2.1.4. Resonancia Magnética Nuclear de $^{119}\text{Sn}$

El estaño posee un amplio número de isótopos, pero sólo tres de ellos son magnéticamente activos y tienen abundancias relativas que permiten su uso en RMN (Tabla 1). [1]

Tabla 1. Porcentaje de abundancia de algunos isótopos de estaño

Isótopo	Abundancia (%)	Espín
$^{115}\text{Sn}$	0.35	$\frac{1}{2}$
$^{117}\text{Sn}$	7.61	$\frac{1}{2}$
$^{119}\text{Sn}$	8.58	$\frac{1}{2}$

De los tres, el isótopo más utilizado de RMN es el  $^{119}\text{Sn}$ . Dicha técnica ha demostrado ser una herramienta de gran utilidad para la caracterización de organoestannanos. Ya que, el desplazamiento químico que el compuesto muestre, puede indicar el número de coordinación del centro metálico.<sup>[14]</sup> Además, diversos grupos de investigación, han determinado que el número de coordinación está directamente relacionado a la naturaleza del sustituyente unido al estaño y con el valor del desplazamiento químico. En la siguiente Tabla se presentan los intervalos de desplazamientos químicos de los diorganoestannanos con grupos butilo unidos al centro metálico.<sup>[14], [15], [16]</sup>

Tabla 2. Intervalos de desplazamiento químico según el número de coordinación observados en RMN-  $^{119}\text{Sn}$ .

Número de coordinación del átomo de estaño	5	6	7
Desplazamiento químico (ppm)	-90 a -190	-210 a -400	Alrededor de -400

En general, los organoestannanos cuyo centro metálico posee alguno de los números de coordinación mencionados presenta un desplazamiento químico dentro del intervalo descrito, pero en otras ocasiones no ocurre de esta manera. Los motivos pueden ser diversos: electronegatividad de los ligantes, temperatura o la concentración que se empleó para llevar a cabo los experimentos de resonancia magnética nuclear.<sup>[17]</sup> Dichas variables deben estudiarse al diseñar compuestos de este tipo para poder asignar de manera correcta un número de coordinación.

Esta técnica no sólo es de gran ayuda para determinar el número de coordinación del centro metálico de organoestannanos, también sirve para indicar si ha ocurrido o no la reacción para la obtención de un compuesto de organoestaño.

### 2.1.5. Aplicaciones y ejemplos

Desde que se preparó el primer organoestano, se ha reportado una amplia gama de compuestos con diversas formas de coordinación, geometrías y aplicaciones ; las cuales incluyen antibacterianos y antimicrobianos,<sup>[18]</sup> antifúngicos,<sup>[19]</sup> antioxidantes y antiinflamatorios,<sup>[20]</sup> antitumorales,<sup>[21]</sup> antivirales,<sup>[22]</sup> estabilizadores de PVC,<sup>[23]</sup> y como precursores en reacciones de acoplamiento cruzado para la formación de enlaces C-C.<sup>[24]</sup> A continuación se describirán algunos ejemplos representativos.

En 2007, Xiao-Yan y colaboradores desarrollaron una serie de compuestos derivados de ácido 2-(2-piridinmetiltio) benzoico y ácido 2-(4-piridinmetiltio) benzoico con dibutil-, dietil- y difenilestano (IV). Los organoestanos con sustituyentes alifáticos presentaron estructuras diméricas en solución como ejemplo en la Figura 2 se muestra uno de ellos. Por otro lado, en estado sólido, los arreglos estructurales son poliméricos en los que se observan hasta cuatro átomos de estaño. Los compuestos en disolución parecen ser pentacoordinados o débilmente hexacoordinados, mientras que en estado sólido presentan una geometría de bipirámide trigonal distorsionada. Además, se caracterizan por su excelente actividad fungicida ante *Pshylospora piricola* en bajas concentraciones. <sup>[12]</sup>

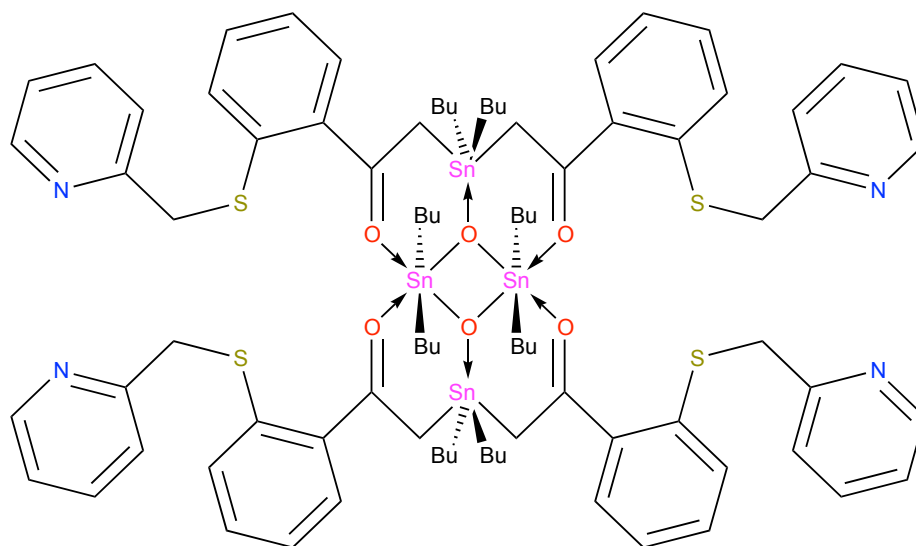


Figura 2. Compuesto de dibutilestano (IV) derivado de ácido 2-(2-piridinmetiltio) benzoico donde el fragmento -Bu corresponde al grupo butilo.

Por otro lado, en 1999 Gielen y colaboradores desarrollaron una serie de compuestos de di- y triorganoestaño (IV) derivados de 3*S*-4*S*-[(*R*)-1-*tert*-butil-dimetilsililoxi]etil]-4-[(*R*)-1-carboxietil]-2-azetidionona, en la Figura 3 se muestran dos de ejemplos de dichos compuestos. Esta serie de complejos mostró una respuesta antitumoral importante frente a diversas líneas celulares de cáncer humano, de ahí otros grupos han desarrollado diferentes tipos de organoestanoos. [25], [26]

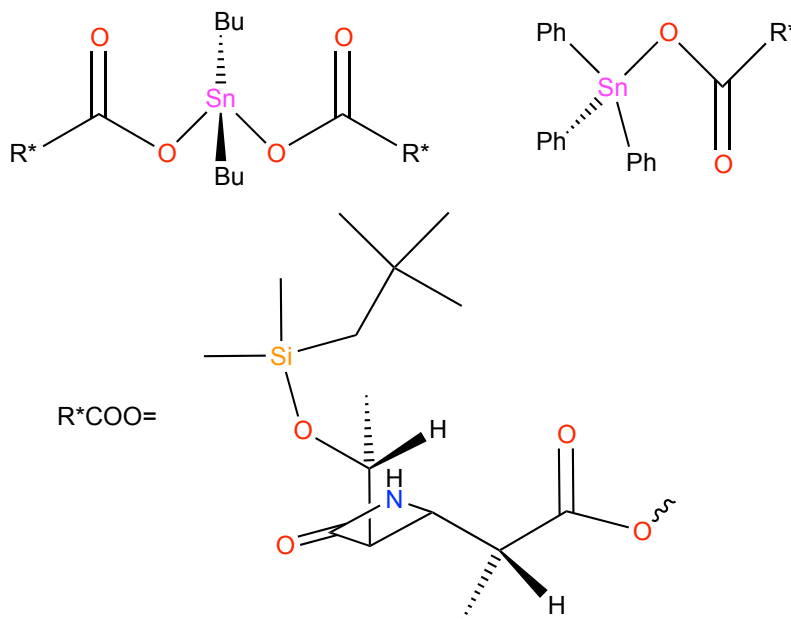


Figura 3. Dos de los cuatro compuestos desarrollados por Gielen y colaboradores, los fragmentos butilo y fenilo se representan con Bu- y Ph-, respectivamente.

En 2003 Öztas y colaboradores desarrollaron una serie de compuestos en los que se destacan dos complejos de dimetilestaño (IV) con bases de Schiff. Entre ellos, la diferencia es la sustitución en la posición *para* con respecto al oxígeno bencénico (Figura 4).

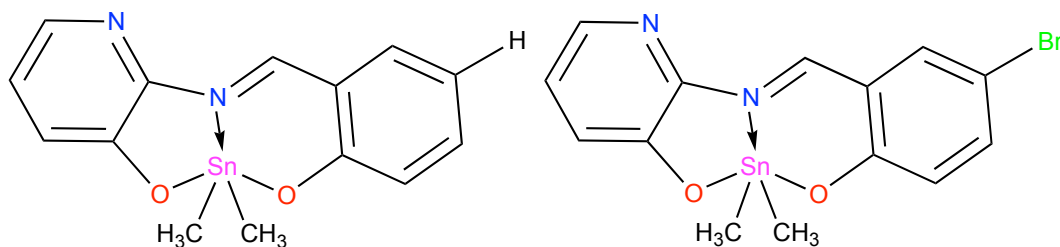


Figura 4. Dos de los cuatro complejos obtenidos por Öztas y colaboradores.

En ambos complejos, el centro metálico presentó una geometría de bipirámide trigonal distorsionada, donde los dos metilos y el nitrógeno imínico ocupan la posición ecuatorial, mientras que los oxígenos se encuentran en las posiciones axiales.

La presencia de un átomo de bromo en esa posición ocasiona que la distancia entre el oxígeno unido al anillo aromático y el centro metálico aumente, gracias a su efecto electroattractor. Se inferió que este hecho ocasiona que el anillo de seis miembros formado por el ligante y el dimetilestano (IV) sea casi plano en comparación al complejo que no tiene bromo en su estructura donde la mayoría de los átomos del anillo de seis miembros están fuera del plano.<sup>[27]</sup>

Nursen Öztas y colaboradores en 2009 desarrollaron un complejo similar al anterior cambiando 5-bromosalicilaldehído por 3,5-diclorosalicilaldehído (Figura 5).

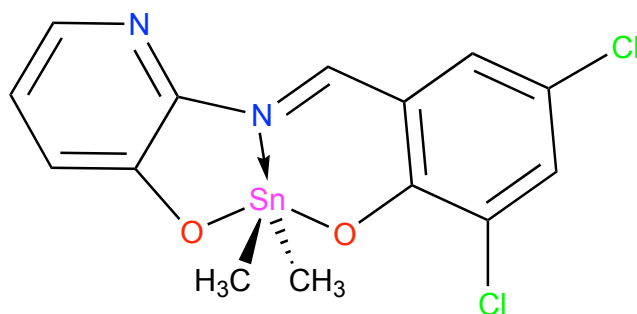


Figura 5. Complejo obtenido por Nursen Öztas y colaboradores

El complejo obtenido presentó una geometría de pirámide con base cuadrada distorsionada en el centro metálico, donde los oxígenos y los grupos metilo forman la base cuadrada y el nitrógeno de la imina ocupa la posición apical. Se observó que las distancias del enlace entre el estaño y el oxígeno unido al anillo aromático son mayores en comparación a las del complejo mencionado anteriormente, por lo que la presencia de grupos electroattractores como los halógenos incrementan la distancia y que dicho efecto es mayor al aumentar el número de sustituyentes con dichas propiedades. Los anillos quelato debidos a la coordinación del ligante con el dimetilestano (IV) son rígidos y eso ocasiona una distorsión de la geometría. En



estos anillos el estaño se encuentra fuera del plano a diferencia de los demás átomos que los conforman cuyos ángulos de torsión son cercanos a lo plano.

El complejo forma dímeros debido a la apertura del ángulo C-Sn-C, lo que le permite al centro metálico interactuar con el oxígeno de otra molécula de complejo. [28]

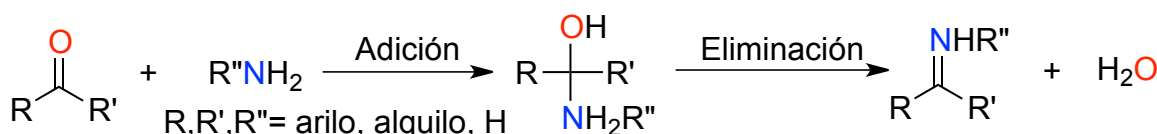
## 2.2. Bases de Schiff

### 2.2.1. Historia

En el año de 1864, un estudiante de Wöhler llamado Hugo Schiff. [21] Al trabajar con aldehídos y aminas descubrió algo, que en un artículo publicado por él mismo denominó como 'bases'. [22] Hoy en día esos compuestos los conocemos como bases de Schiff y a pesar de no ser usadas propiamente como bases, el término se ha seguido utilizando con el paso del tiempo.

### 2.2.2. Síntesis de bases de Schiff

Las bases de Schiff contienen en su estructura el grupo imino o azometino y pueden representarse por la fórmula  $R_2C=NR$  donde la R son fragmentos orgánicos que pueden ser iguales o diferentes [21]. La formación de estos compuestos ocurre a mediante una reacción de condensación entre una amina primaria y un compuesto carbonílico. En un primer paso, ocurre adición nucleofílica de la amina primaria al grupo carbonilo y esto da como resultado un intermediario conocido como carbinolamina. En el segundo, ocurre una eliminación dando como resultado la imina correspondiente y agua como subproducto (Esquema 4).



Esquema 4. Reacción propuesta para la obtención de iminas

Las bases de Schiff provenientes de aldehídos aromáticos tienen mayor estabilidad que aquellas provienen de aldehídos alifáticos, debido a que existe una mayor conjugación en el sistema. [23] Es una reacción reversible, motivo por el cual en el laboratorio se prefiere eliminar el agua para desplazar el equilibrio hacia los

productos y evitar la posible hidrólisis del producto; lo anterior se logra empleando agentes desecantes, mallas moleculares o trampas de Dean-Stark.

### 2.2.3. Aplicaciones

Las bases de Schiff son compuestos importantes debido a la versatilidad en su síntesis, se excelente solubilidad en disolventes comunes, por su estabilidad térmica y porque poseen actividad biológica de gran relevancia. Entre sus principales actividades biológicas se encuentra: antifúngica,<sup>[31]</sup> antimicrobiana de amplio espectro,<sup>[32]</sup> antitumoral,<sup>[33]</sup> antibacteriana,<sup>[34]</sup>. Otras aplicaciones que se han observado son en el área de catálisis,<sup>[35]</sup> potencial aplicación en sensores,<sup>[36]</sup> como intermediarios reactivos,<sup>[37]</sup> síntesis asimétrica para la preparación de compuestos quirales y en la química de coordinación existe una amplia variedad de ligantes que contienen bases de Schiff en su estructura que son de gran utilidad para estabilizar metales en ciertos números de oxidación <sup>[10], [38]</sup>.

En la actualidad, diversos grupos de investigación han observado que las propiedades biológicas de las bases de Schiff mejoran al ser coordinadas con otros metales <sup>[39], [40], [41]</sup>. En años recientes, una de las propiedades más buscadas de estos complejos es la actividad antitumoral y diversos grupos han encontrado buenos resultados con diversos metales. A continuación, se presentan algunos ejemplos.

En 1993, Grivert y colaboradores encontraron en el complejo  $[\text{SalenMn(III)}]^+$  (Figura 6), que comúnmente se utiliza como catalizador en la epoxidación de olefinas y activación oxidativa de enlaces C-H, en combinación de un oxidante terminal permite una escisión del ADN en regiones donde se encuentran los pares de bases nitrogenadas Adenina y Timina. <sup>[42]</sup> Por otro lado, en 1995, Routier y colaboradores desarrollaron un complejo funcionalizado  $[\text{SalenCu(II)}]$  (Figura 7); se observó que este complejo tiene la capacidad de inducir rupturas monocatenarias en el ADN mediante la interacción con los surcos de la doble hélice. <sup>[43]</sup>

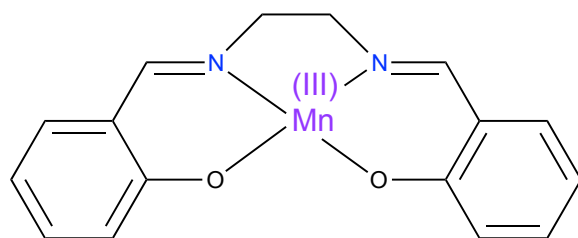


Figura 6. Complejo [SalenMn(III)]<sup>+</sup> de Grievert y colaboradores

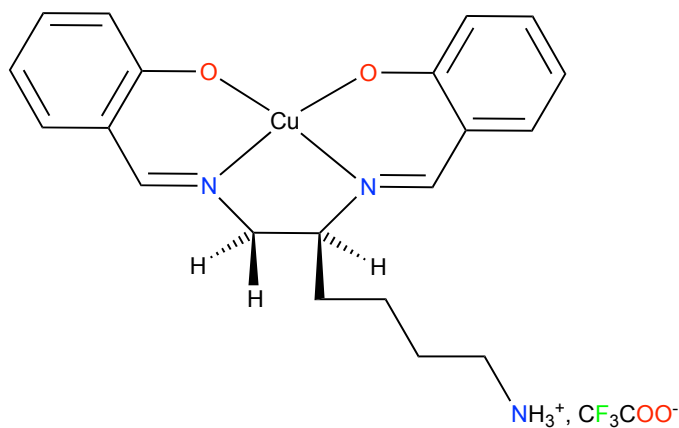


Figura 7. Complejo funcionalizado [SalenCu(II)] de Routier y colaboradores

En 2018, el grupo de investigación desarrolló una serie de complejos de dibutilestaño (IV) derivados de L-DOPA con especies monosustituidas de salicilaldehído (Figura 8).

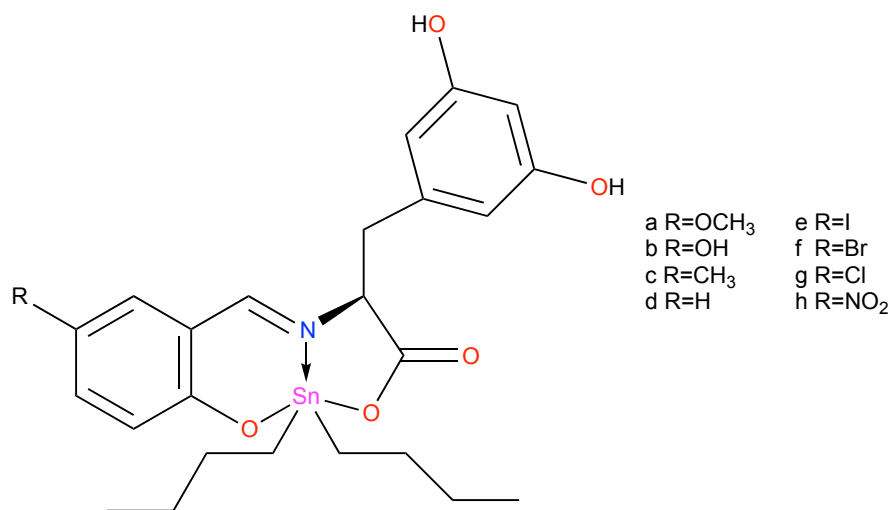


Figura 8. Complejos de dibutilestaño (IV) derivados de L-DOPA

En esta serie de complejos se observó que es viable preparar complejos de diorganoestaño en un solo paso. Así mismo, se observó que la toxicidad, citotoxicidad y la actividad fungicida de los complejos es diferente dependiendo del sustituyente del salicilaldehído. <sup>[44]</sup>

#### *2.2.3.1. Derivados de naftaldehido*

En algunos trabajos se han determinado diferentes formas de naftaleno en algunos productos naturales, muchos de ellos han sido empleados para tratar diversos malestares o para fines estéticos. Al aislar algunos de los componentes de los productos naturales, se encontró que aquellos con naftaleno en su estructura demostraron tener una respuesta notable frente a diversas pruebas biológicas. <sup>[45],[46],[47]</sup>

También se ha demostrado que los complejos metálicos con bases de Schiff derivadas de 2-hidroxi-1-naftaldehído y diferentes aminas primarias tienen diversas aplicaciones, <sup>[48],[49],[50]</sup> a continuación se mencionan algunos ejemplos representativos.

En 2017, Rahimova y colaboradores sintetizaron un complejo de cobre (II) unido a dos ligantes tipo base de Schiff derivados de 2-hidroxi-1-naftaldehído y 3-aminopropanol (Figura 9). En dicho complejo se observó una geometría cuadrada plana. El ligante y el complejo mostraron una buena actividad antimicrobiana, dicha propiedad mejoró cuando el ligante se une con algún metal, en este caso, el cobre. <sup>[51]</sup>

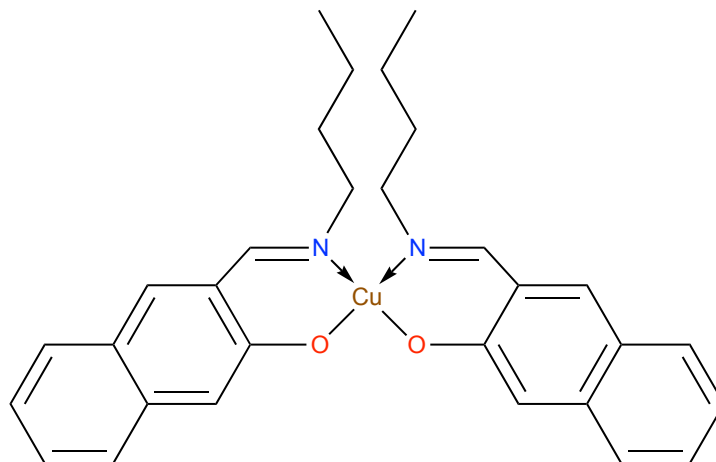


Figura 9. Complejo obtenido por Rahimova y colaboradores

De igual forma, en 1997, Nath y colaboradores, prepararon una serie de complejos de dibutilestaño (IV) con bases de Schiff derivadas de 2-hidroxi-1-naftaldehído y siete diferentes aminoácidos (glicina, L- $\beta$ -alanina, DL-valina, ácido DL-4-aminobutirico, L-metionina, L-leucina y fenilglicina) (Figura 10). En este caso, los oxígenos del ligante formaron un enlace covalente con el centro metálico mientras que el nitrógeno se coordinó con el metal formando una geometría de bipirámide trigonal distorsionada. Dichos complejos fueron evaluados con diferentes cepas de bacterias y hongos, mostrando una actividad moderada. También, algunos mostraron actividad citotóxica en siete líneas celulares de cáncer humano, con una respuesta más eficiente en comparación al *cis*-platino y carboplatino. [52]

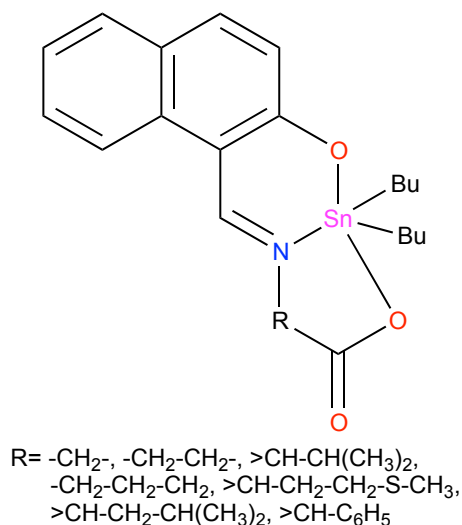


Figura 10. Complejos obtenidos por Nath y colaboradores

Hong y colaboradores en 2013, querían desarrollar una serie de compuestos con fragmentos hidrofílicos y a su vez grupos alquilo de diferente naturaleza. Con ello se pretendía establecer si existía una correlación entre los núcleos empleados, los fragmentos orgánicos unidos al átomo de estaño y el tipo de coordinación, con la actividad antitumoral. Lo que obtuvieron fueron cuatro complejos de diorganoestaño con bases de Schiff derivadas de 2-hidroxi-1-naftaldehído y 5-cloro-2-hidroxibenzoilhidrazina (Figura 11). Todos ellos con centro metálico pentacoordinado y con geometría de bipirámide trigonal distorsionada.

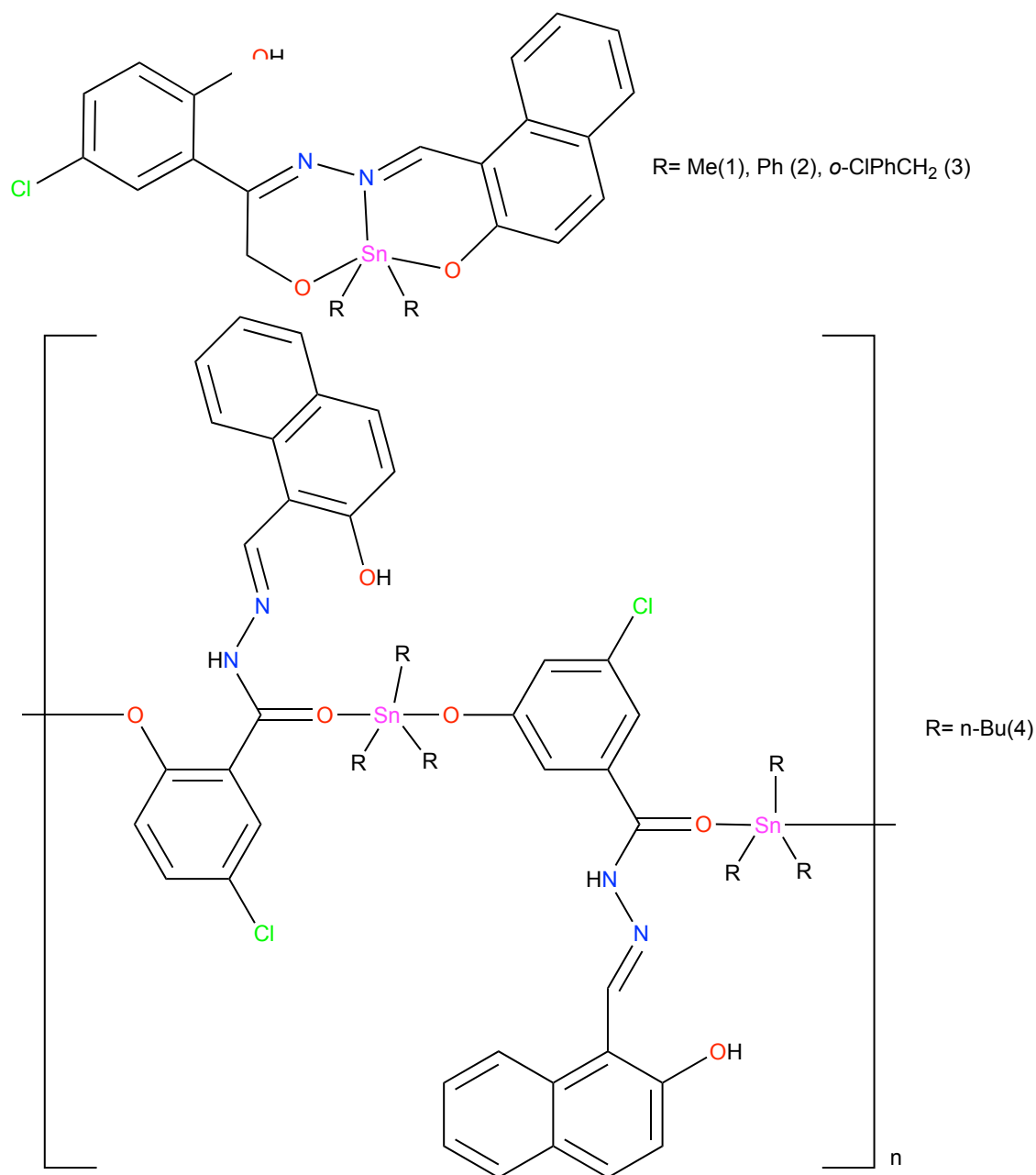


Figura 11. Complejos obtenidos por Hong y colaboradores.

Los resultados demostraron que la coordinación con el centro metálico del cuarto complejo es distinta. Mientras que en los complejos 1, 2 y 3 el ligante conserva su forma enólica generando especies monómericas; en el complejo 4, el ligante, se une al centro metálico en su forma cetónica y genera una especie polimérica.

Al evaluarse frente a diversas líneas celulares de cáncer, se observó que el complejo 4 tenía una mayor respuesta en comparación a sus congéneres. Con ello, se comprobó la relación estructura-actividad antitumoral propuesta en su investigación.<sup>[53]</sup>

En el año 2010, Zugazagoitia y colaboradores desarrollaron una serie de 14 complejos monoméricos de difenilestano (IV) con bases de Schiff. Entre ellos se encontraban algunos derivados de 2-hidroxi-1-naftaldehído con *orto*aminofenoles mono y disustituídos (figura 12) .

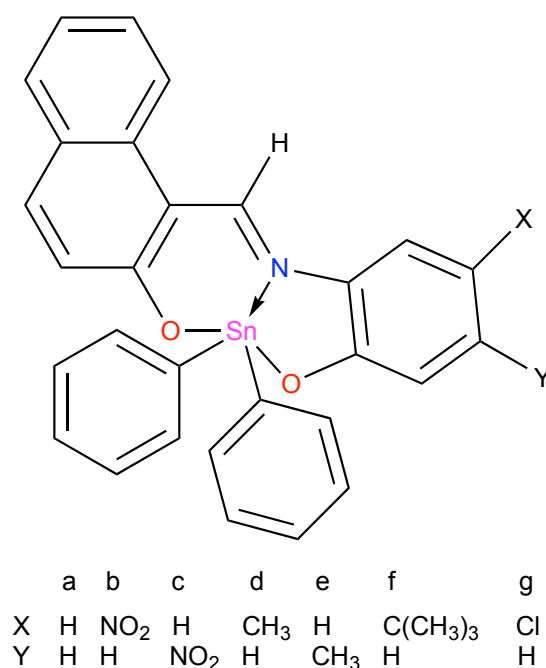


Figura 12. Complejos obtenidos por Zugazagoitia y colaboradores

Se observó que estos complejos obtuvieron un mejor comportamiento óptico que su respectivo ligante, lo cual se asocio con la naturaleza monomérica del complejo. Los resultados evidenciaron su potencial aplicación en óptica no lineal y en la construcción de dispositivos de emisión de luz.<sup>[54]</sup>

Otro ejemplo es el de Lee y colaboradores, quienes describieron una serie de compuestos de diorganoestaño (IV) con bases de Schiff derivadas de hidrazida 3-hidroxi-2-naftolica y 2-hidroxiacetofenonas sustituidas. Los análisis



espectroscópicos mostraron que los oxígenos formaron enlaces covalentes con el estaño, mientras que el nitrógeno formó un enlace de coordinación con el centro metálico (Figura 13) la cual estabiliza la estructura pentacoordinada del complejo. El estudio de difracción de rayos-X indicó que el compuesto tiene una geometría intermedia entre bipirámide trigonal y pirámide de base cuadrada.

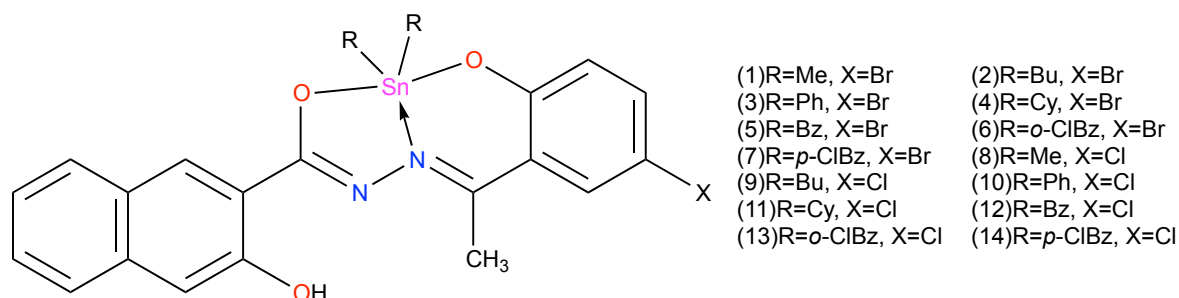


Figura 13. Complejos obtenidos por Lee y colaboradores

También se calcularon los ángulos C-Sn-C sustituyendo la constante de acoplamiento  $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn})$  con la ecuación de Lockhart y se compararon con los obtenidos mediante difracción de rayos-X de monocristal. De esta comparación, se observó que los ángulos calculados fueron ligeramente menores a los obtenidos por dicha técnica y se propuso que puede ser debido a interacciones débiles con las moléculas de disolvente. Además, tuvieron una geometría de bipirámide trigonal distorsionada.

La resonancia magnética nuclear de  $^{119}\text{Sn}$  de estos complejos demostró lo mencionado en secciones anteriores, que el desplazamiento químico en compuestos de organoestaño depende no sólo de la coordinación del átomo de estaño si no, también, de los fragmentos orgánicos unidos.

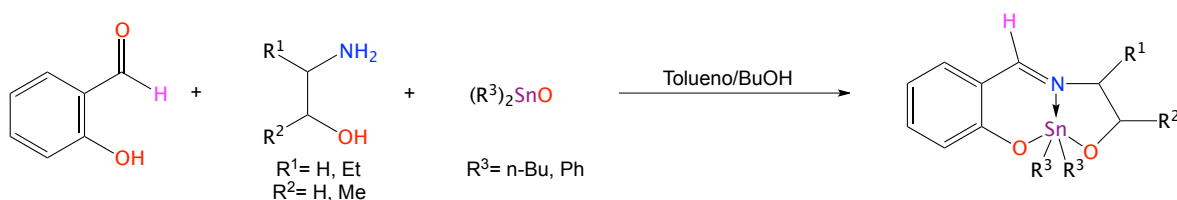
Los complejos formados presentaron actividad citotóxica selectiva a ciertas líneas celulares de cáncer según el fragmento orgánico unido al centro metálico y se propuso llevar a cabo pruebas *in vitro* o *in vivo* como siguiente paso a seguir en la investigación.<sup>[55]</sup>

## 2.4. Síntesis de complejos de organoestaño (IV) derivados de bases de Schiff

Existen diversas maneras de preparar complejos de esta naturaleza, de todas ellas los métodos de síntesis de mayor interés para el grupo son: síntesis directa y la síntesis en dos pasos <sup>[10]</sup>.

### 2.4.1. Síntesis directa

La síntesis directa, también denominada “*one pot*”, consiste en hacer reaccionar los elementos que forman la base Schiff con el organoestaño correspondiente (en nuestro caso son óxidos de organoestaño (IV)). En el esquema 5 se presenta un ejemplo de dicha reacción. <sup>[56]</sup>

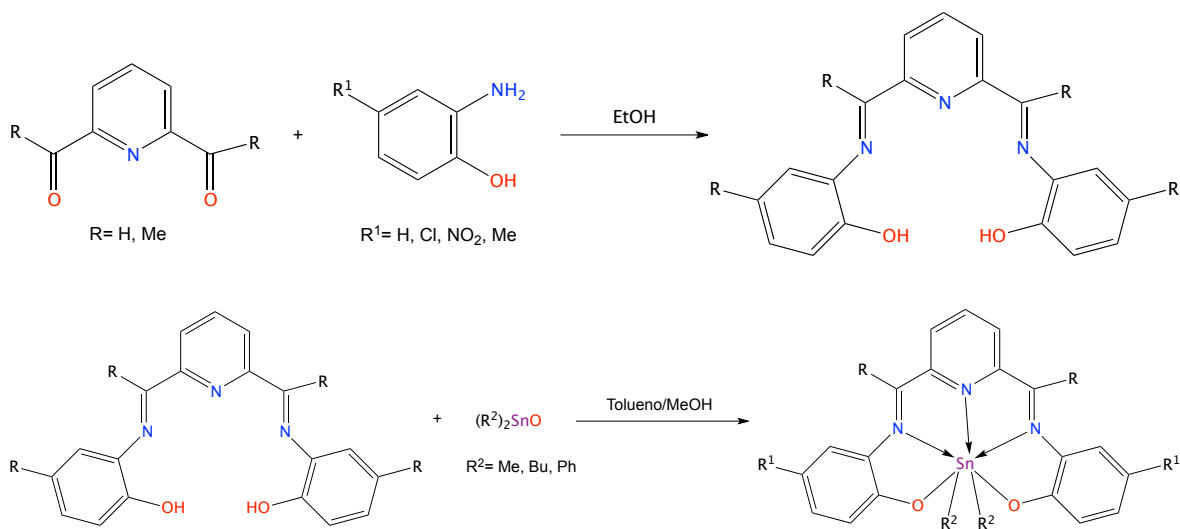


Esquema 5. Síntesis directa de un complejo de organoestaño (IV) derivado de una base de Schiff

Este tipo de síntesis, normalmente se tienen mejores rendimientos y productos mas puros en comparación con la síntesis en dos pasos y es la que más suele emplearse en el laboratorio.

### 2.4.2. Síntesis en dos pasos

El otro método de uso común es la síntesis en dos pasos. Este método consiste en preparar y aislar la base de Schiff que se desea utilizar, para luego hacerla reaccionar con el organoestaño correspondiente, y así obtener el complejo deseado. En el esquema 6 <sup>[11]</sup> se presenta un ejemplo.



Esquema 6. Síntesis en dos pasos de un complejo de organoestaño (IV) derivado de una base de Schiff

### **3. Justificación**

A lo largo de los años, diversos trabajos han descrito que los complejos de diorganoestaño que contienen átomos electrodonadores como el nitrógeno y el oxígeno presentan actividad biológica importante.

En este tipo de complejos, los ligantes son importantes para la formación del complejo y dicha actividad biológica. Ligantes como: los tipo base de Schiff que contienen naftoles han demostrado ser de gran utilidad, debido a la variedad de estructuras que puede tener, así como su sencilla preparación y el potencial que ha demostrado tener en el ámbito biológico.

#### **4. Objetivo general**

El presente trabajo comprende la síntesis de complejos de diorganoestaño (IV) derivados de 2-hidroxi-1-naftaldehído y 2-amino-3-hidroxipiridina con diferentes óxidos de diorganoestaño(IV)

#### **5. Objetivos particulares**

5.1. Sintetizar el ligante tipo base de Schiff derivado de 2-hidroxi-1-naftaldehído y 2-amino-3-hidroxipiridina.

5.2. Llevar a cabo la síntesis de los óxidos de dicitclohexil- y Bis[(trimetilsilil)metil]estaño (IV), impedidos estéricamente.

5.3. Formar los complejos, utilizando los óxido de dibutil-, difenil-, dioctil-, dicitclohexil- y bis[(trimetilsilil)metil]estaño(IV).

5.4. Evaluar el efecto de los sustituyentes unidos al centro metálico

5.5. Evaluar la reacción de formación de los complejos en un sistema de reacción multicomponente.

5.6. Llevar a cabo la caracterización de los compuestos obtenidos a través de conductividad, espectroscopía UV-Vis, infrarroja, resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{119}\text{Sn}$ , espectrometría de masas y en caso de tener cristales adecuados efectuar el correspondiente estudio de difracción de rayos-X de monocristal.

## 6. Parte experimental

Todos los reactivos utilizados se adquirieron en Aldrich Chemical Company ®. Los puntos de fusión de los compuestos obtenidos se determinaron en un aparato de Fischer-Johns MEL-TEMP II y no fueron corregidos.

La conductividad molar se determinó con un conductímetro Hannah Instruments H19033 utilizando metanol anhidro como disolvente. Los espectros de absorción UV-Vis se obtuvieron en un espectrofotómetro Cary 50 Varian, en una concentración comprendida en un intervalo que va de  $2.0452 \times 10^{-5}$  M a  $6.1359 \times 10^{-6}$  M, empleando metanol anhidro como disolvente.

Los espectros de IR se obtuvieron en un instrumento FT-IR BRUKER TENSOR 27 por ATR y las absorciones se expresaron en  $\text{cm}^{-1}$ .

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{119}\text{Sn}$ , se obtuvieron en un espectrómetro BRUKER ADVANCE III de 300 MHz, un BRUKER ADVANCE III de 400 MHz y un BRUKER ADVANCE III HD de 500 MHz, utilizando  $\text{CDCl}_3$  o  $\text{DMSO-d}_6$  como disolventes y empleando como referencia interna tetrametilsilano (TMS), los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) fueron expresados en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento ( $J$ ) en Hertz (Hz). Para los datos de RMN- $^1\text{H}$  las señales se indicaron como simple (s), séxtuple (sext), doble (d), triple (t), doble de dobles (dd), doble de doble de dobles (ddd) y múltiple (m).

Los espectros de masas se obtuvieron en un instrumento JEOL-JMS-T100LC usando la técnica de ionización por análisis directo en tiempo real (DART+) la matriz para la el análisis fue polietilenglicol y los valores entre paréntesis indican la intensidad relativa al pico base, los datos están expresados en unidades de masa-carga [ $m/z$ ].

Los estudios de difracción de rayos-X de monocristal fueron realizados en un instrumento BRUKER Smart Apex equipado con radiación de Mo ( $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ ), las distancias interatómicas se reportan en Angstroms ( $\text{Å}$ ) y los ángulos en grados ( $^\circ$ ).

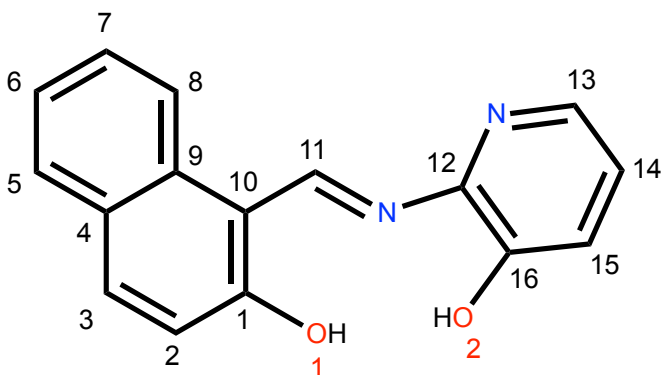
**6.1. Procedimiento general para la obtención del ligante tipo base de Schiff derivado de 2-hidroxi-1-naftaldehído y 2-amino-3-hidroxipiridina.**

A 30 mL de metanol anhidro se adicionaron 2-hidroxi-1-naftaldehído y 2-amino-3-hidroxipiridina en estequiometría (1:1). La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 12 horas con agitación constante, posteriormente se enfrió a temperatura ambiente y se filtró en vacío para eliminar el disolvente. Se obtuvo el ligante tipo base de Schiff que es soluble en sulfóxido de dimetilo (DMSO).

**6.2 Procedimiento general para la obtención de los complejos de diorganoestaño (IV) derivados de 2-hidroxi-1-naftaldehído y 2-amino-3-hidroxipiridina.**

A 30 mL de una mezcla de tolueno:metanol (80:20) se agregó 2-hidroxi-1-naftaldehído, 2-amino-3-hidroxipiridina y el óxido de diorganoestaño (butil-, fenil-, octil-, ciclohexil- y bis[(trimetilsilil)metil]-) correspondiente, en relación estequiométrica (1:1:1). La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 30 (para los complejos **1a, 1c y 1e**) o 48 (para los complejos **1b y 1d**) horas con agitación constante. Posteriormente, se filtró la mezcla de reacción por gravedad para eliminar impurezas o trazas de materia prima y destiló el disolvente a presión reducida para obtener los complejos, en todos los casos se obtuvieron sólidos coloridos que fueron solubles en disolventes orgánicos comunes.

## Ligante 1

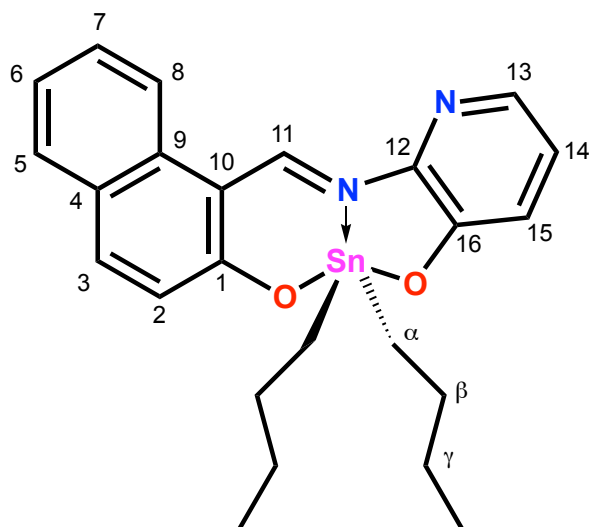


El ligante **1** se obtuvo haciendo reaccionar 0.6532 g (3.7937 mmol) de 2-hidroxi-1-naftaldehído y 0.4176 g (3.7964 mmol). La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 12 horas, obteniéndose 0.9260 g (92 %) de un sólido amarillo oscuro; **pf.** 241

°C (punto de descomposición); **Conductividad molar**,  $\Lambda_M$  ( $1 \times 10^{-3}$  M, metanol): 15.7  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ; **UV-Vis** [metanol,  $\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ): 230 (156473), 287 (22002)  $\pi \rightarrow \pi^*$  (C=O), 259 (65613)  $\pi \rightarrow \pi^*$  (Aromático), 328 (65613), 352 (31323)  $\pi \rightarrow \pi^*$  (C=N), 448 (94640), 474 (103521)  $n \rightarrow \pi^*$  (C=N); **IR** (ATR)  $\text{cm}^{-1}$ : 1612  $\nu(\text{C=O})$ , 1571  $\nu(\text{C=N})$ , 1539  $\nu(\text{C=N}_{\text{piridina}})$ , 1172  $\nu(\text{C=O}_{\text{aromático}})$ ; **RMN-<sup>1</sup>H** (300.18 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 6.73 (1H, d,  $J=9.5$  Hz, H-2), 7.16 (1H, dd,  $J=4.5, 8.0$  Hz, H-14), 7.30 (1H, ddd,  $J=1.0, 7.0$  Hz, H-6), 7.36 (1H, dd,  $J=1.5, 8.0$  Hz, H-15), 7.51 (1H, ddd,  $J=1.0, 7.0$  Hz, H-7), 7.68 (1H, dd,  $J=1.0, 7.5$  Hz, H-5), 7.83 (1H, d,  $J=9.5$  Hz, H-3), 7.99 (1H, dd,  $J=1.5, 5.0$  Hz, H-13), 8.10 (1H, d,  $J=10.0$  Hz, H-8), 9.72 (1H, d,  $J=10.0$  Hz, H-11), 15.15 (1H, d,  $J=10.0$ , H-O1); **RMN-<sup>13</sup>C** (125.78 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 181.6 (C-1), 145.8 (C-11), 144.0 (C-16), 140.9 (C-12), 140.2 (C-3), 139.0 (C-13), 134.4 (C-9), 129.8 (C-5), 129.3 (C-7), 126.5 (C-4), 126.3 (C-2), 124.2 (C-6), 123.6 (C-15), 122.4 (C-14), 119.5 (C-8), 108.3 (C-10); **EM**: (DART<sup>+</sup>) [ $m/z$ ] (%): [( $M^+ + 1$ ), 265] (36). **EM-AR** (DART<sup>+</sup>)  $m/z$ : 265.09770 (Calculada para  $^{12}\text{C}_{16}^{1}\text{H}_{13}^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}_2$ ), observada: 265.09850.



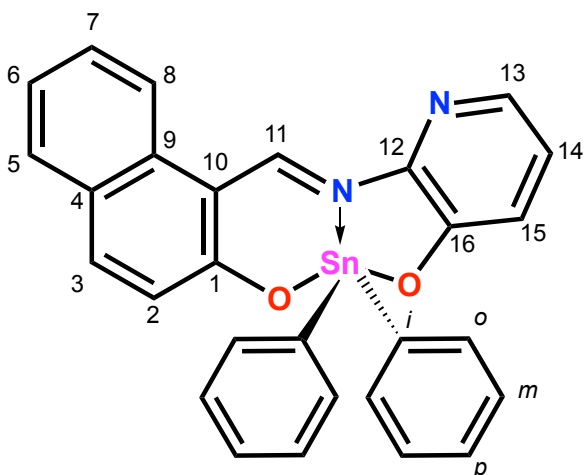
## Complejo 1a



El complejo **1a** se obtuvo haciendo reaccionar 0.1569 g (0.9072 mmol) de 2-hidroxi-1-naftaldehído, 0.1011 g (0.9191 mmol) y 0.2264 g (0.9095 mmol) de óxido de dibutilestaño (IV). La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 30 horas, obteniéndose 0.3760 g (84 %) de un sólido café rojizo; **pf.** 87-89 °C; **Conductividad molar**,  $\Lambda_M$  ( $1 \times 10^{-3}$  M, metanol): 8.7  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ; **UV-Vis**

[metanol,  $\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ): 219 (30832), 253 (17567)  $\pi \rightarrow \pi^*$  (Aromático), 363 (4034)  $\pi \rightarrow \pi^*$  (C=N), 483 (13274)  $n \rightarrow \pi^*$  (C=N); **IR** (ATR)  $\text{cm}^{-1}$ : 3043  $\nu(\text{C-H})$ , 2948  $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ , 2920  $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ , 2865  $\nu_{\text{sim}}(\text{C-H})$ , 2846  $\nu_{\text{sim}}(\text{C-H})$ , 1601  $\nu(\text{C=O})$ , 606  $\nu(\text{Sn-C})$ , 548  $\nu(\text{Sn-O})$ , 483  $\nu(\text{Sn-N})$ ; **RMN-<sup>1</sup>H** (300.18 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.85 (6H, t,  $J=7.51$  Hz, H- $\delta$ ), 1.34 (4H, Sext,  $J=7.51$ , H- $\gamma$ ), 1.50-1.55 (4H, m, H- $\alpha$ ), 1.61-1.72 (4H, m, H- $\beta$ ), 6.89 (1H, d,  $J=9.32$  Hz, H-2), 7.07-7.08 (2H, H-14, H-15), 7.33 (1H, ddd,  $J=0.90$ , 7.21, 7.21 Hz, H-6), 7.56 (1H, ddd,  $J=1.50$ , 7.21, 7.21 Hz, H-7), 7.67 (1H, dd,  $J=0.90$ , 7.81 Hz, H-5), 7.78 (1H, dd,  $J=2.40$ , 3.91 Hz, H-13), 7.81 (1H, d,  $J=9.32$  Hz, H-3), 8.26 (1H, d,  $J=8.41$  Hz, H-8), 10.48 (1H, s,  $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn})=52$  Hz, H-11); **RMN-<sup>13</sup>C** (100.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 174.2 (C-1), 157.7 (C-11), 153.8 (C-16), 145.2 (C-12), 139.7 (C-3), 135.2 (C-13), 134.9 (C-9), 129.4 (C-5), 128.7 (C-7), 127.1 (C-4), 124.8 (C-2), 124.5 (C-14), 124.3 (C-15), 123.6 (C-6), 119.5 (C-8), 108.8 (C-10), 26.9 ( $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn})=40$  Hz, C- $\beta$ ), 26.6 (C- $\gamma$ ), 22.4 (C- $\alpha$ ), 13.6 (C- $\delta$ ); **RMN-<sup>119</sup>Sn** (112.04 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -191; **EM**: (DART<sup>+</sup>) [ $m/z$ ] (%): [( $M^++1$ ), 497] (33). **EM-AR** (DART<sup>+</sup>)  $m/z$ : 497.12151 (Calculada para  $^{12}\text{C}_{24}^{1}\text{H}_{29}^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}_2^{120}\text{Sn}$ ), observada: 497.12384

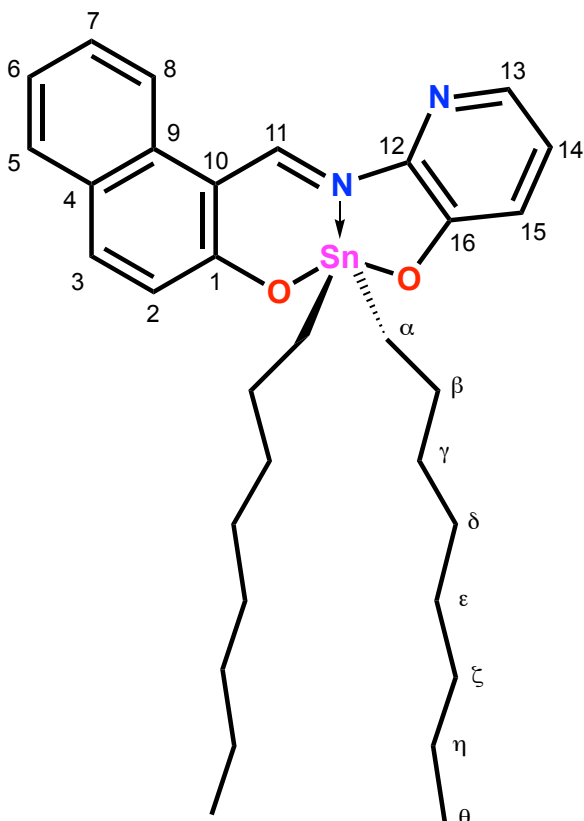
## Complejo 1b



El complejo **1b** se obtuvo haciendo reaccionar 0.1571 g (0.9124 mmol) de 2-hidroxi-1-naftaldehído, 0.1010 g (0.9182 mmol) y 0.2631 g (0.9107 mmol) de óxido de difenilestaño (IV). La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 48 horas, obteniéndose 0.2750 g (57 %) de un sólido naranja; **pf.** 148-150 °C; **Conductividad molar**,  $\Lambda_M$

( $1 \times 10^{-3}$  M, metanol):  $10.6 \mu\text{S cm}^{-1}$ ; **UV-Vis** [metanol,  $\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ): 220 (77225), 255 (31242)  $\pi \rightarrow \pi^*$  (Aromático), 371 (7529)  $\pi \rightarrow \pi^*$  (C=N), 481 (21488)  $n \rightarrow \pi^*$  (C=N); **IR** (ATR)  $\text{cm}^{-1}$ : 3044  $\nu(\text{C-H})$ , 2948  $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ , 2921  $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ , 2866  $\nu_{\text{sim}}(\text{C-H})$ , 2847  $\nu_{\text{sim}}(\text{C-H})$ , 1601  $\nu(\text{C=O})$ , 607  $\nu(\text{Sn-C})$ , 550  $\nu(\text{Sn-O})$ , 485  $\nu(\text{Sn-N})$ ; **RMN-<sup>1</sup>H** (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.11 (1H, dd,  $J=4.40, 8.00$  Hz, H-14) 7.19 (1H, d,  $J=9.20$  Hz, H-2), 7.28 (1H, dd,  $J=0.40, 6.80$  Hz, H-6), 7.32 (1H, d,  $J=1.29, 8.00$  Hz, H-15), 7.37-7.42 (6H, m, H-*m*, H-*p*), 7.50 (1H, ddd,  $J=1.20, 7.20, 7.20$  Hz, H-7), 7.64 (1H, dd,  $J=1.20, 8.00$  Hz, H-5), 7.80 (1H, dd,  $J=1.20, 4.40$  Hz, H-13), 7.87 (1H, d,  $J=9.20$  Hz, H-3), 7.90-7.96 (4H, m, H-*o*), 8.20 (1H, d,  $J=8.40$  Hz, H-8), 10.46 (1H, s,  $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn})=65$  Hz, H-11); **RMN-<sup>13</sup>C** (100.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 174.1 (C-1), 157.8 (C-11), 153.3 (C-16), 144.7 (C-12), 140.2 (C-3), 139.6 ( $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})=1062$  Hz, C-*i*), 136.4 ( $^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn})=60.4$ , C-*o*), 135.6 (C-13), 134.7 (C-9), 130.5 (C-*m*), 129.5 (C-5), 128.9 ( $^4J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn})=90.5$ , C-*p*, C-7), 127.4 (C-4), 125.1 (C-15), 124.8 (C-2), 124.5 (C-14), 124.0 (C-6), 119.6 (C-8), 109.2 (C-10); **RMN-<sup>119</sup>Sn** (112.04 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -332; **EM**: (DART<sup>+</sup>) [ $m/z$ ] (%): [( $\text{M}^+$ +1), 537] (85). **EM-AR** (DART<sup>+</sup>)  $m/z$ : 537.06250 (Calculada para  $^{12}\text{C}_{28}^{1}\text{H}_{21}^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}_2^{120}\text{Sn}$ ), observada: 537.05877

## Complejo 1c

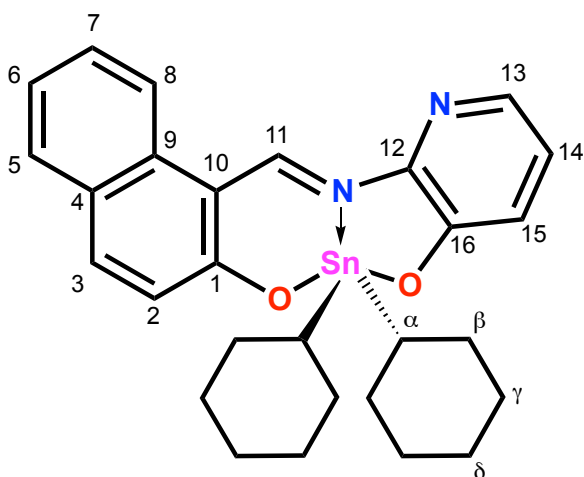


El complejo **1c** se obtuvo haciendo reaccionar 0.2351 g (1.3654 mmol) de 2-hidroxi-1-naftaldehído, 0.1501 g (1.3645 mmol) y 0.4930 g (1.3651 mmol) de óxido de dioctilestaño (IV). La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 30 horas, obteniéndose 0.8019 g (97 %) de un aceite rojizo; **Conductividad molar**,  $\Lambda_M$  ( $1 \times 10^{-3}$  M, metanol): 35.2  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ; **UV-Vis** [metanol,  $\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/M^{-1} \text{cm}^{-1}$ )]: 219 (807216), 237 (602014), 254 (449518)  $\pi \rightarrow \pi^*$  (Aromático), 345 (120862)  $\pi \rightarrow \pi^*$  (C=N), 485 (325429)  $n \rightarrow \pi^*$  (C=N); **IR** (ATR)  $\text{cm}^{-1}$ : 3048  $\nu(\text{C-H})$ , 2920  $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ , 2851  $\nu_{\text{sim}}(\text{C-H})$ , 1600  $\nu(\text{C=O})$ , 603

$\nu(\text{Sn-C})$ , 550  $\nu(\text{Sn-O})$ , 489  $\nu(\text{Sn-N})$ ; **RMN-<sup>1</sup>H** (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.82 (6H, t,  $J=6.80$  Hz, H- $\theta$ ), 1.14-1.27 (20H, m, H- $\beta$ , H- $\gamma$ , H- $\delta$ , H- $\epsilon$ , H- $\xi$ ), 1.50-1.55 (4H, m, H- $\eta$ ), 1.65-1.72 (4H, m, H- $\alpha$ ), 6.89 (1H, d,  $J=9.20$  Hz, H-2), 7.07-7.08 (2H, m, H-14, H-15), 7.32 (1H, t,  $J=7.40$  Hz, H-6), 7.55 (1H, ddd,  $J=1.20, 6.80, 6.80$  Hz, H-7), 7.66 (1H, dd,  $J=0.80, 7.60$  Hz, H-5), 7.77 (1H, dd,  $J=2.40, 4.00$  Hz, H-13), 7.80 (1H, d,  $J=9.20$  Hz, H-3), 8.25 (1H, d,  $J=8.40$  Hz, H-8), 10.47 (1H, s,  $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn})=53$  Hz, H-11); **RMN-<sup>13</sup>C** (125.78 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 174.1 (C-1), 157.7 (C-11), 153.8 (C-16), 145.2 (C-12), 139.7 (C-3), 135.2 (C-13), 134.9 (C-9), 129.3 (C-5), 128.7 (C-7), 127.1 (C-4), 124.8 (C-2), 124.5 (C-14), 124.3 (C-15), 123.6 (C-6), 119.5 (C-8), 108.8 (C-10), 33.5 ( $^3J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})=80.5$  Hz, C- $\gamma$ ), 31.8 ( $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})=419.6$  Hz C- $\beta$ ), 29.2 (C- $\epsilon$ ), 29.1 (C- $\xi$ ), 24.7 ( $^4J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})=419.6$  Hz, C- $\delta$ ), 22.8 ( $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn})=614.8, 587.6$  Hz, C- $\alpha$ ), 22.6 (C- $\eta$ ), 14.1 (C- $\theta$ ); **RMN-<sup>119</sup>Sn** (149.21 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -191; **EM**:

(DART<sup>+</sup>) [*m/z*] (%): [(M<sup>+</sup>+1), 609] (100). **EM-AR** (DART<sup>+</sup>) *m/z*: 609.25030 (Calculada para <sup>12</sup>C<sub>32</sub><sup>1</sup>H<sub>45</sub><sup>14</sup>N<sub>2</sub><sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>120</sup>Sn), observada: 609.25030

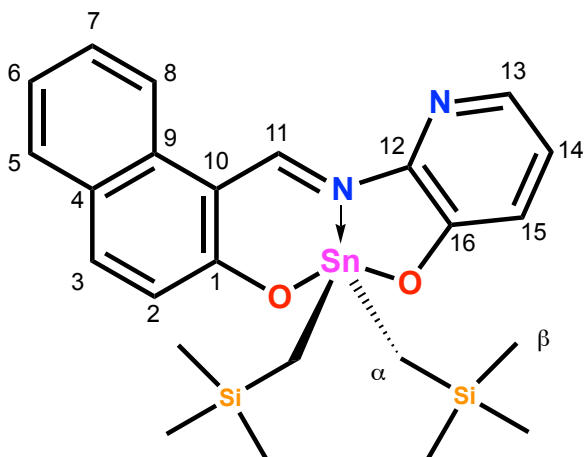
### Complejo 1d



El complejo **1d** se obtuvo haciendo reaccionar 0.2358 g (1.3695 mmol) de 2-hidroxi-1-naftaldehído, 0.1513 g (1.3754 mmol) y 0.4101 g (1.3638 mmol) de óxido de dicitclohexilestaño (IV). La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 48 horas, obteniéndose 0.4092 g (55 %) de un sólido café rojizo; **pf.** 69-71 °C

**Conductividad molar**,  $\Lambda_M$  ( $1 \times 10^{-3}$  M, metanol): 7.9  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ; UV-Vis [metanol,  $\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ): 214 (104238), 256 (40336)  $\pi \rightarrow \pi^*$  (Aromático), 347 (7285)  $\pi \rightarrow \pi^*$  (C=N), 485 (20730)  $n \rightarrow \pi^*$  (C=N); **IR** (ATR)  $\text{cm}^{-1}$ : 2916  $\nu_{\text{as}}$  (C-H), 2845  $\nu_{\text{sim}}$  (C-H), 1599  $\nu$ (C=O), 601  $\nu$ (Sn-C), 548  $\nu$ (Sn-O), 488  $\nu$ (Sn-N); **RMN-<sup>1</sup>H** (500.17 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 1.50-2.17 (22H, m, H- $\alpha$ , H- $\beta$ , H- $\gamma$ , H- $\delta$ ), 6.93 (1H, d,  $J=9.20$  Hz, H-2), 7.06 (1H, dd,  $J=4.50, 8.00$  Hz, H-15), 7.11 (1H, dd,  $J=1.50, 8.00$  Hz, H-14), 7.32 (1H, ddd,  $J=0.50, 7.00$  Hz, H-6), 7.55 (1H, ddd,  $J=1.00, 7.00$  Hz, H-7), 7.67 (1H, dd,  $J=1.00, 8.00$  Hz, H-5), 7.76 (1H, dd,  $J=1.50, 4.00$  Hz, H-13), 7.81 (1H, d,  $J=7.95$  Hz, H-3), 8.27 (1H, d,  $J=8.50$  Hz, H-8), 10.56 (1H, s,  $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn})=49$  Hz, H-11); **RMN-<sup>13</sup>C** (100.62 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 174.7 (C-1), 157.6 (C-11), 154.4 (C-16), 145.5 (C-12), 139.6 (C-3), 135.0 (C-9), 134.9 (C-13), 129.3 (C-5), 128.6 (C-7), 127.1 (C-4), 125.0 (C-2), 124.4 (C-14), 124.2 (C-15), 123.5 (C-6), 119.5 (C-8), 108.8 (C-10), 40.2 ( $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn})=600, 574$  Hz, C- $\alpha$ ), 30.9 ( $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})=25$  Hz, C- $\beta$ ), 28.6, 28.5 ( $^3J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn})=94, 81$  Hz C- $\gamma$ ), 26.6 (C- $\delta$ ); **RMN-<sup>119</sup>Sn** (149.18 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : -258; **EM**: (DART<sup>+</sup>) [*m/z*] (%): [(M<sup>+</sup>+1), 549] (17). **EM-AR** (DART<sup>+</sup>) *m/z*: 549.15640 (Calculada para <sup>12</sup>C<sub>28</sub><sup>1</sup>H<sub>33</sub><sup>14</sup>N<sub>2</sub><sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>120</sup>Sn), observada: 549.15405

## Complejo 1e



El complejo **1e** se obtuvo haciendo reaccionar 0.2348 g (1.3637 mmol) de 2-hidroxi-1-naftaldehído, 0.1503 g (1.3664 mmol) y 0.4210 g (1.3637 mmol) de óxido de bis[[trimetilsilil]metil]estaño (IV). La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 30 horas, obteniéndose 0.7156 g (95 %) de un sólido rojo oscuro/café;

**pf.** 88-90 °C; **Conductividad molar**,  $\Lambda_M$  ( $1 \times 10^{-3}$  M, metanol): 23.6  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ; **UV-Vis** [metanol,  $\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ): 219 (131423), 256 (75897)  $\pi \rightarrow \pi^*$  (Aromático), 348 (20665)  $\pi \rightarrow \pi^*$  (C=N), 488 (52559)  $n \rightarrow \pi^*$  (C=N); **IR** (ATR)  $\text{cm}^{-1}$ : 3046  $\nu(\text{C-H})$ , 2948  $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ , 2890  $\nu_{\text{sim}}(\text{C-H})$ , 1602  $\nu(\text{C=O})$ , 603  $\nu(\text{Sn-C})$ , 549  $\nu(\text{Sn-O})$ , 488  $\nu(\text{Sn-N})$ ; **RMN-<sup>1</sup>H** (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.00 (18H,  $s_{\text{ancho}}$ , H- $\beta$ ) 0.48 (4H, d,  $J=4.00$ , H- $\alpha$ ), 6.85 (1H, d,  $J=9.20$  Hz, H-2), 7.05-7.08 (2H, m, H-14, H-15), 7.34 (1H, ddd,  $J=0.80$ , 7.60, 7.60 Hz, H-6), 7.57 (1H, ddd,  $J=1.20$ , 7.20, 7.20 Hz, H-7), 7.68 (1H, dd,  $J=1.20$ , 8.00 Hz, H-5), 7.78 (1H, dd,  $J=2.20$ , 3.80 Hz, H-13), 7.82 (1H, d,  $J=9.20$  Hz, H-3), 8.28 (1H, d,  $J=8.40$  Hz, H-8), 10.51 (1H, s,  $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn})=56$  Hz, H-11); **RMN-<sup>13</sup>C** (125.78 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 172.4 (C-1), 156.5 (C-11), 151.9 (C-16), 143.7 (C-12), 138.8 (C-3), 134.2 (C-13), 133.7 (C-9), 128.3 (C-5), 127.6 (C-7), 126.0 (C-4), 123.8 (C-2), 123.5 (C-14), 123.2 (C-15), 122.6 (C-6), 118.4 (C-8), 107.6 (C-10), 7.1 ( $^1J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn})=519$ , C- $\alpha$ ), 0.0 (C- $\beta$ ); **RMN-<sup>119</sup>Sn** (149.18 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -154; **EM**: (DART<sup>+</sup>) [ $m/z$ ] (%): [( $M^++1$ ), 557] (16). **EM-AR** (DART<sup>+</sup>)  $m/z$ : 557.11025 (Calculada para  $^{12}\text{C}_{24}^{14}\text{H}_{33}^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}_2^{120}\text{Sn}$ ), observada: 557.10326

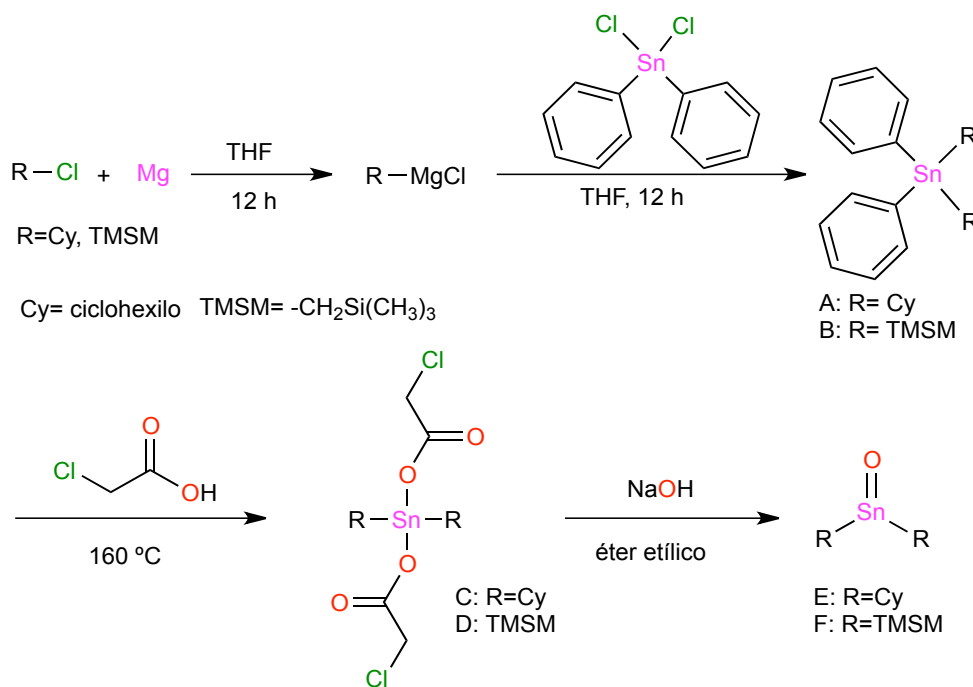
## 7. Resultados y discusión

### 7.1. Síntesis de óxidos de diorganoestaño estéricamente impedidos

Entre los complejos que se propusieron para este trabajo existen dos que requieren óxidos de diorganoestaño estéricamente impedidos, los cuales no se encuentran disponibles de manera comercial y, por lo tanto, fueron preparados en el laboratorio siguiendo la metodología propuesta por Kong y colaboradores. [57]

#### 7.1.1. Síntesis de los óxidos de dicitclohexil- y bis[(trimetilsilil)metil]estaño

En una primera etapa se obtuvo el reactivo de Grignard tanto del 1-clorociclohexano como del 1-clorometiltrimetilsilano, cada uno se hizo reaccionar con cloruro de difenilestaño, obteniendo el dicitclohexildifenilestaño y bis[(trimetilsilil)metil]difenilestaño, respectivamente. Posteriormente, se agregó ácido cloroacético y se calentó la mezcla (según sea el caso) a 160 °C para obtener el acetato de dicitclohexil- y bis[(trimetilsilil)metil]estaño(IV), los cuales fueron hidrolizados para obtener los óxidos deseados para la preparación de los complejos (Esquema 7). La identidad de ambos compuestos correspondió a lo reportado por los autores.

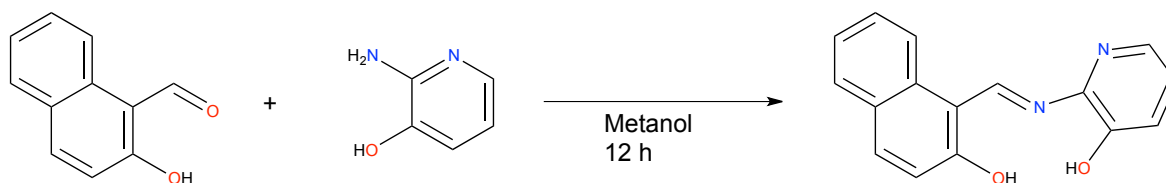


Esquema 7. Ruta sintética para la obtención de los óxidos de dicitclohexil- y bis[(trimetilsilil)metil] estaño (IV).

## 7.2. Síntesis del ligante tipo base de Schiff derivado de 2-hidroxi-1-naftaldehído y 2-amino-3-hidroxipiridina.

### 7.2.1. Síntesis

Se llevó a cabo la síntesis de un ligante tipo base de Schiff derivado de 2-hidroxi-1-naftaldehído y de 2-amino-3-hidroxipiridina en relación estequiométrica (1:1) utilizando metanol como disolvente y la mezcla de reacción se mantuvo a reflujo por 12 horas con agitación constante (Esquema 8).



Esquema 8. Ruta de síntesis para el ligante **1** tipo base de Schiff derivado de 2-hidroxi-1-naftaldehído y 2-amino-3-hidroxipiridina

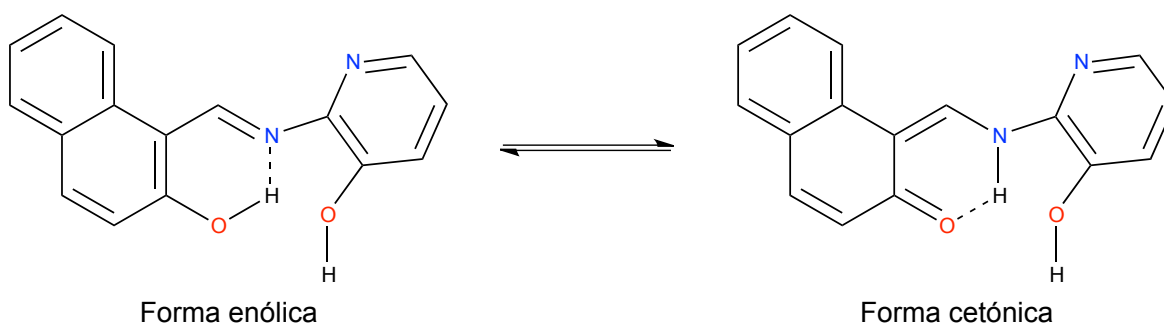
Se obtuvo un sólido amorfo de color amarillo, luego de eliminar el disolvente, con un rendimiento de 92 % y siendo soluble en DMSO y ligeramente soluble en metanol y etanol. El ligante se descompuso en 241-243 °C y presenta una conductividad de 15.7  $\mu\text{S cm}^{-1}$  lo que, de acuerdo con la literatura, implica que no es un electrolito.<sup>[58]</sup>

### 7.2.2 Caracterización por espectroscopía UV-Visible del ligante

El espectro UV-Visible se obtuvo utilizando metanol anhidro grado HPLC. Para este ligante se observaron dos bandas de absorción correspondientes a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  (C=O) en 230 (156473) nm y en 287 (22002) nm, una banda de absorción correspondiente a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  (aromático) en 259 (65613) nm, mientras que, para la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  (C=N) se observaron dos señales en 328 (38413) nm y 352 (31323) nm. Finalmente, para la transición  $n \rightarrow \pi^*$  (C=N) se observaron dos señales en 448 (94640) nm y 474 (103521) nm. (figura 14).

Con base en la literatura, se corroboró que este ligante ya fue sintetizado y las bandas observadas correspondieron con lo descrito por, Issa y colaboradores.<sup>[59]</sup>

Las dos bandas de las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  (C=N) y  $n \rightarrow \pi^*$  (C=N) se deben a las dos formas tautoméricas del ligante (Esquema 9), en donde las bandas a menor longitud de onda corresponden a la absorción de la forma enólica y las otras bandas a la absorción de la forma cetónica. La presencia de la forma cetónica se confirma con las bandas  $\pi \rightarrow \pi^*$  (C=O)



Esquema 9. Tautomería ceto-enol del ligante tipo base de Schiff.



Ligante 1

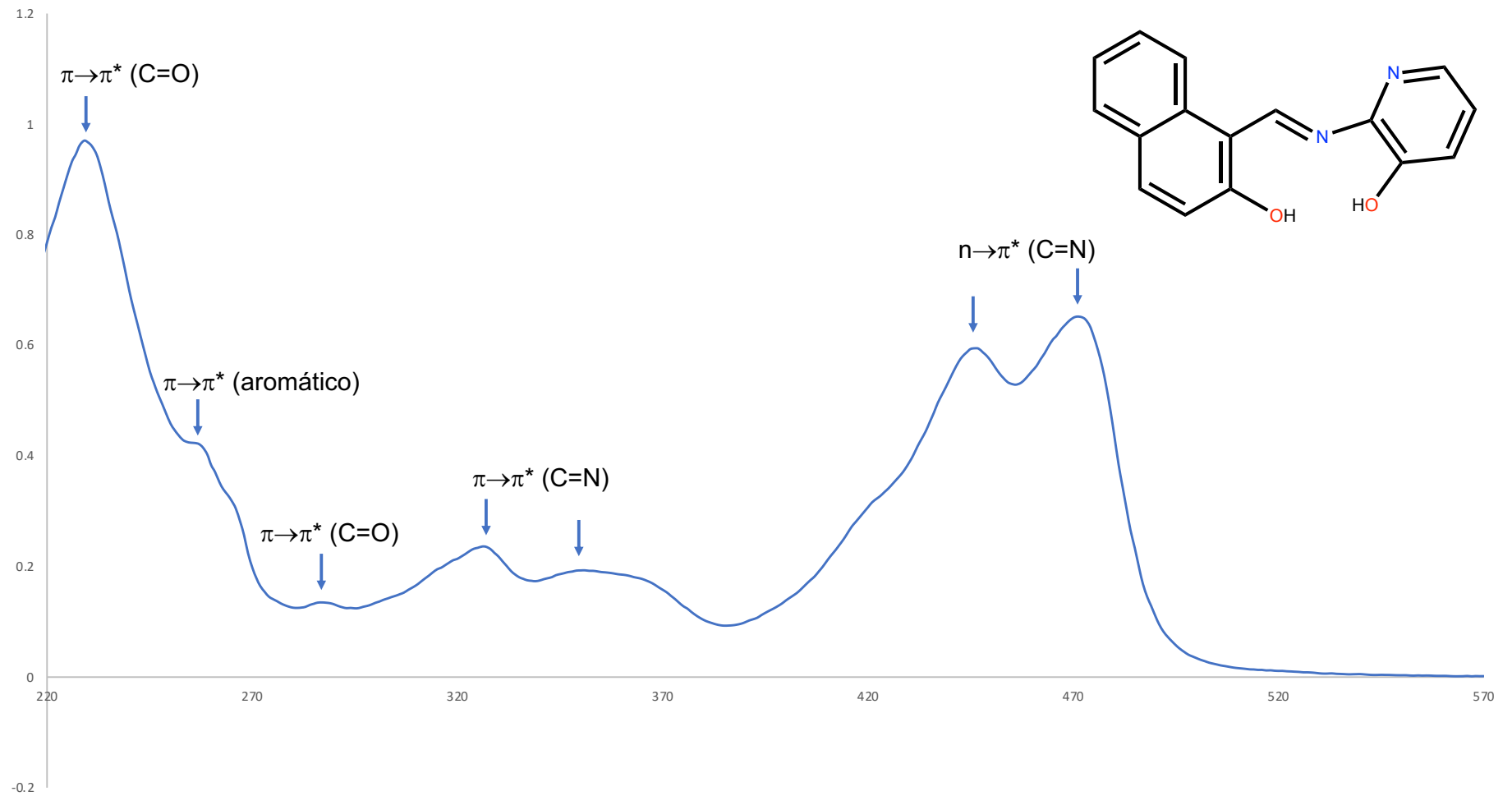


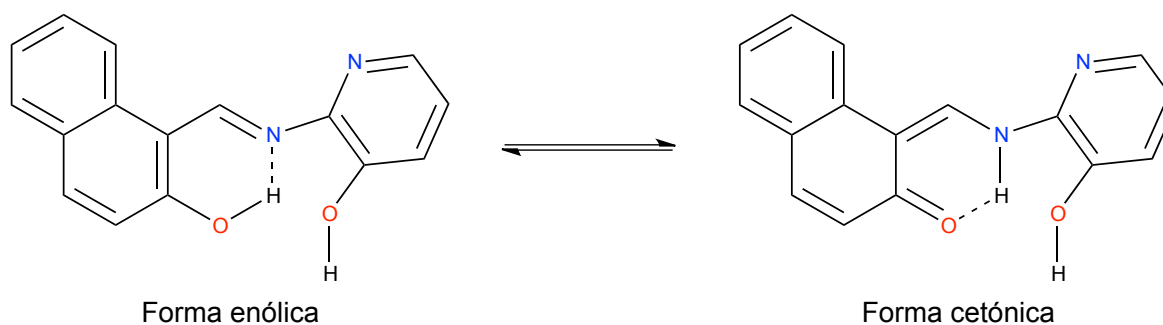
Figura 14. Espectro UV-Visible del ligante 1.

### 7.2.3. Caracterización por espectroscopía infrarroja del ligante

El espectro IR se obtuvo mediante la técnica ATR.

En el espectro no se observó la banda correspondiente a la vibración  $\nu$  (O-H) y se observaron señales alrededor de  $3000\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones  $\nu$  (C-H) y  $\nu$  (N=C-H). Se corroboró que la forma cetónica del ligante predominó y se confirmó con la banda de absorción en  $1612\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración  $\nu$  (C=O). Por otro lado, también se observó la banda de absorción de la vibración  $\nu$  (C=N) de la imina con menor intensidad con respecto a la de  $\nu$  (C=O) (Esquema 10).

Finalmente, se observaron las bandas de absorción correspondientes a la vibración  $\nu$  (C=N) del anillo piridínico en  $1539\text{ cm}^{-1}$  y a la vibración  $\nu$  (C-O) del -OH unido a la piridina en  $1172\text{ cm}^{-1}$ . En la Figura 15 se presenta el espectro IR del ligante 1.



Esquema 10. Tautomería ceto-enol del ligante tipo base de Schiff.

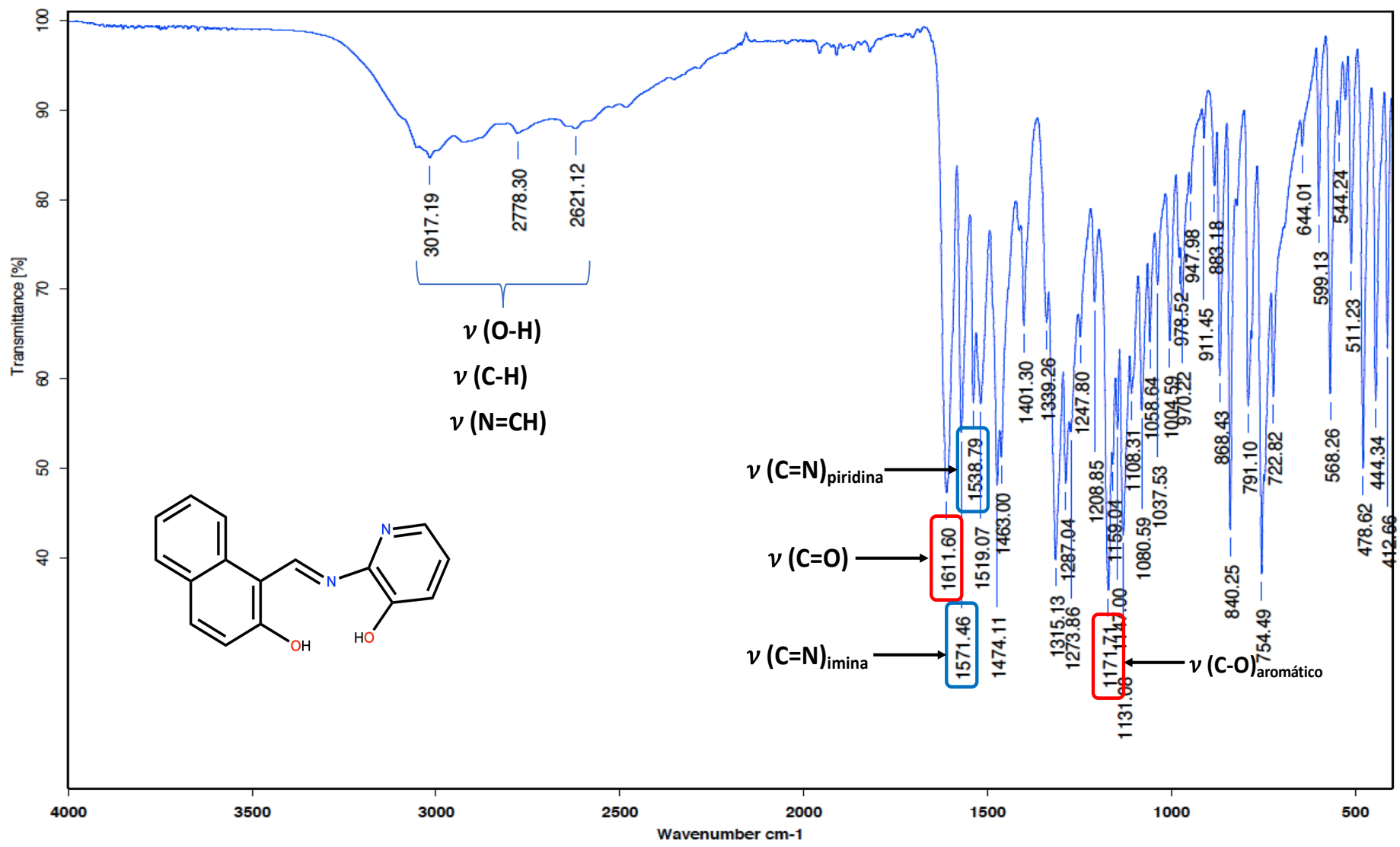


Figura 15. Espectro IR (ATR) del ligante 1.

#### 7.2.4. Caracterización por resonancia magnética nuclear del ligante

##### 7.2.4.1. Caracterización por RMN-<sup>1</sup>H del ligante tipo base de Schiff derivado de 2-hidroxi-1-naftaldehído y 2-amino-3-hidroxipiridina

Para el ligante **1** en la RMN de <sup>1</sup>H, se observaron dos señales dobles (d) una en  $\delta$  15.15 la cual corresponde al OH del fragmento naftólico y otra en 9.72 ppm correspondiente al protón de la imina. Esta multiplicidad confirmó que el proton del OH está unido al nitrógeno imínico y a su vez acoplado al hidrógeno de este grupo funcional. Lo anterior indicó que, la forma cetónica del ligante es la que existe al estar en este disolvente (DMSO). La señal del -OH unido al anillo piridínico se espera en 10 ppm aproximadamente de acuerdo a lo reportado por Venkatachalam y colaboradores, <sup>[60]</sup> pero, en esta región no se observó la señal esperada .

Por otro lado, para el fragmento naftólico se observaron tres señales dobles (d) para H-2, H-3 y H-8 en  $\delta$  6.73,  $\delta$  7.83 y  $\delta$  8.10 respectivamente. También, se observó una señal doble de dobles (dd) para H-5 en  $\delta$  7.68 y por último, dos señales doble de doble de dobles (ddd) para H-6 y H-7 en  $\delta$  7.30 y  $\delta$  7.51 respectivamente.

Finalmente, para el anillo piridínico se observaron tres señales doble de dobles (dd) correspondientes a los hidrógenos H-13 a H-15 en  $\delta$  7.99,  $\delta$  7.16 y  $\delta$  7.36 respectivamente. En la Figura 16 se muestra el espectro del ligante.

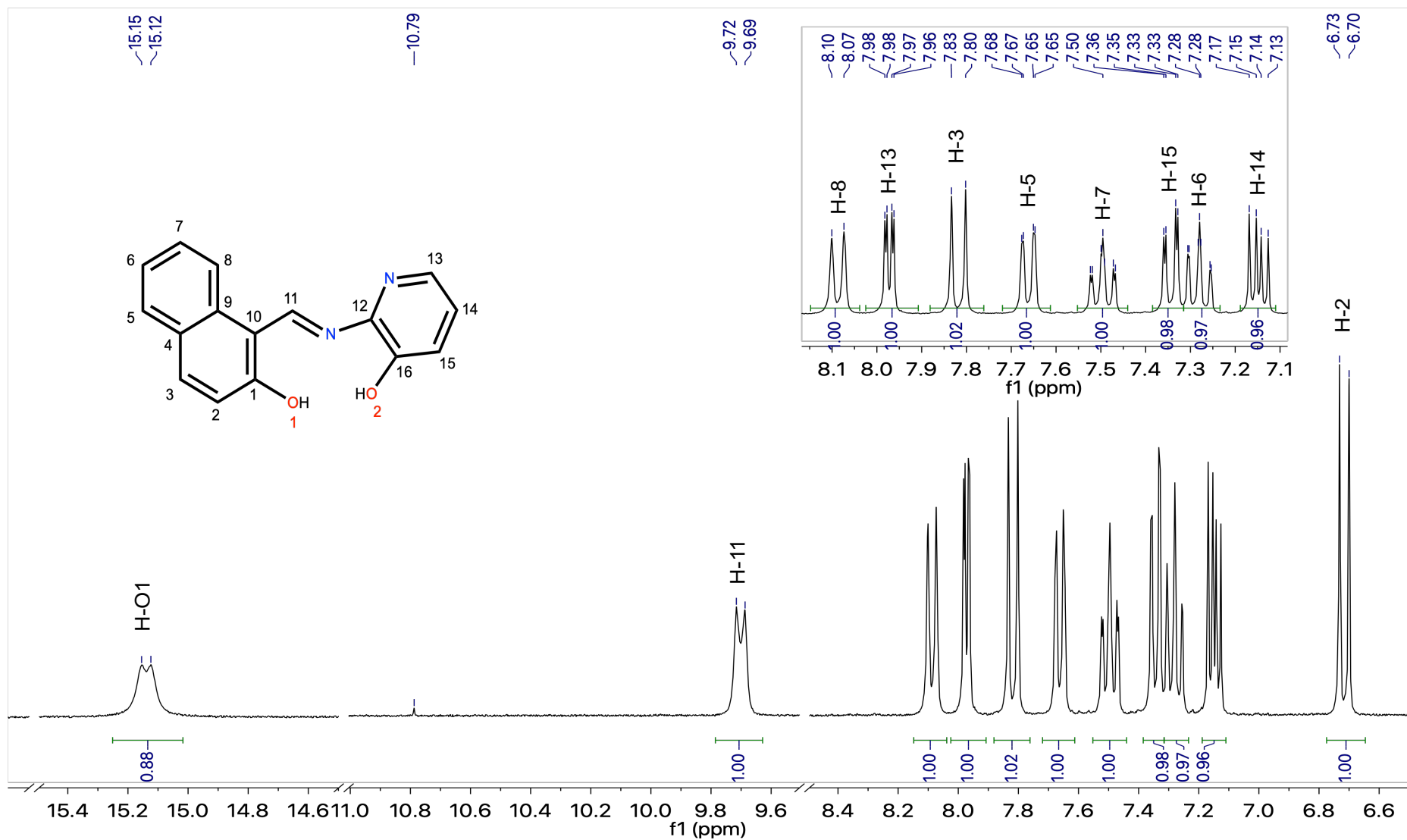


Figura 16. Espectro RMN- $^1\text{H}$  del ligante 1 [300.18,  $\text{DMSO-d}_6$ ] (ppm).

#### *7.2.4.1. Caracterización por RMN-<sup>13</sup>C del ligante tipo base de Schiff derivado de 2-hidroxi-1-naftaldehído y 2-amino-3-hidroxipiridina*

La caracterización del ligante **1** se realizó por técnicas de RMN mono y bidimensionales (DEPT-135, HMBC y HSQC).

En este caso, el carbono imínico (C-11) tuvo un desplazamiento químico de  $\delta$  145.8. Para el fragmento naftólico se observaron diez señales correspondientes a los carbonos C-1 a C-10 en  $\delta$  181.6,  $\delta$  126.3,  $\delta$  140.2,  $\delta$  126.5,  $\delta$  129.8,  $\delta$  124.2,  $\delta$  129.3,  $\delta$  119.5,  $\delta$  134.4 y  $\delta$  108.3 respectivamente. Mientras que, para el anillo piridínico, se observaron cinco señales correspondientes a los carbonos C-12 a C-16 en  $\delta$  140.9,  $\delta$  139.0,  $\delta$  122.4,  $\delta$  123.6 y  $\delta$  144.0 respectivamente. En la figura 17 se muestra el espectro RMN-<sup>13</sup>C del ligante **1**.

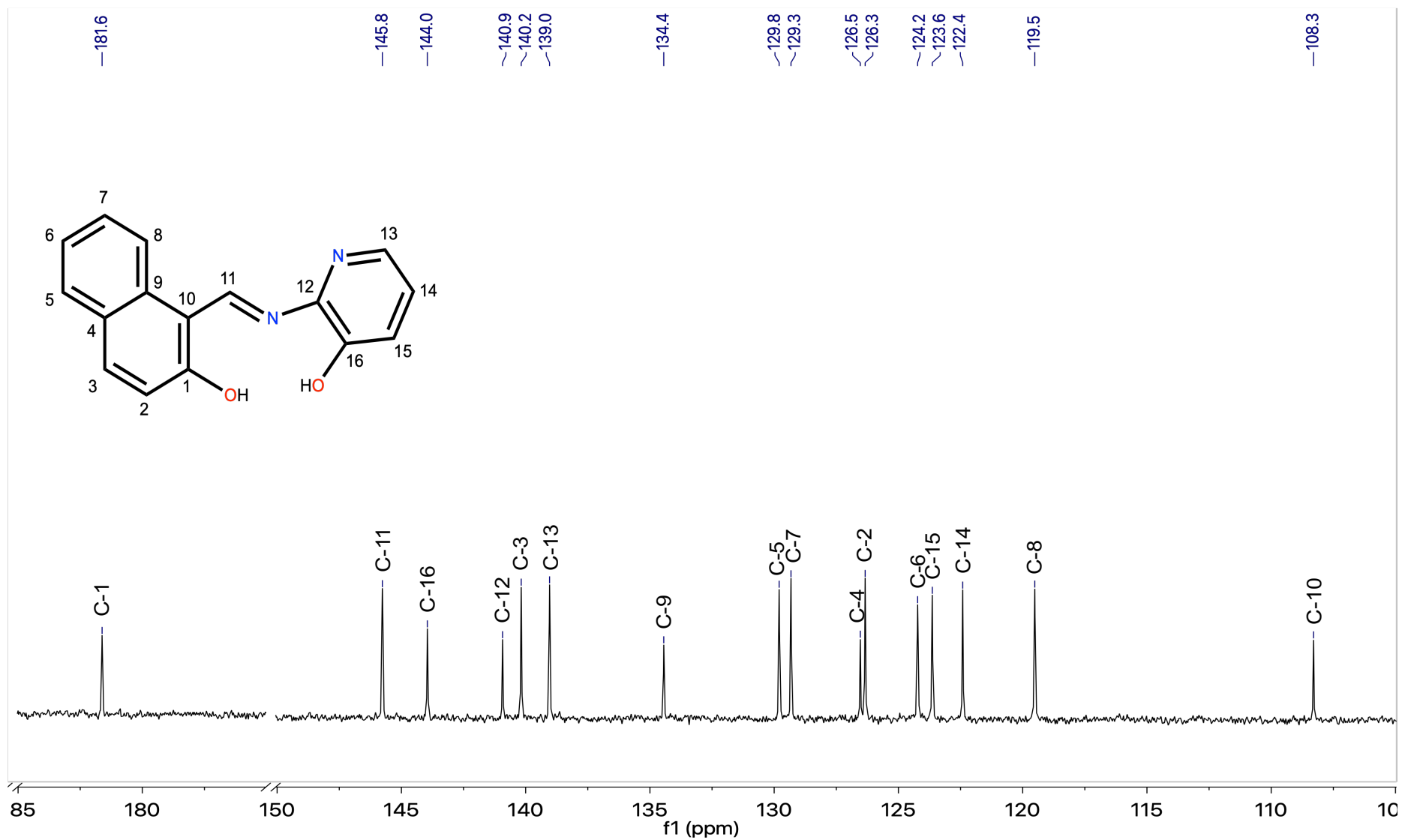


Figura 17. Espectro RMN-<sup>13</sup>C del ligante 1 [125.78, DMSO-d<sub>6</sub>] (ppm).

#### 7.2.5. Espectrometría de masas (DART)

La espectrometría de masas se efectuó por la mediante la técnica DART (Análisis Directo en Tiempo Real, por sus siglas en inglés). El ligante presentó al ion molecular  $[M^{+}+1]$  con abundancia relativa de 36 %. En la figura 18 se presenta el espectro de masas del ligante 1.



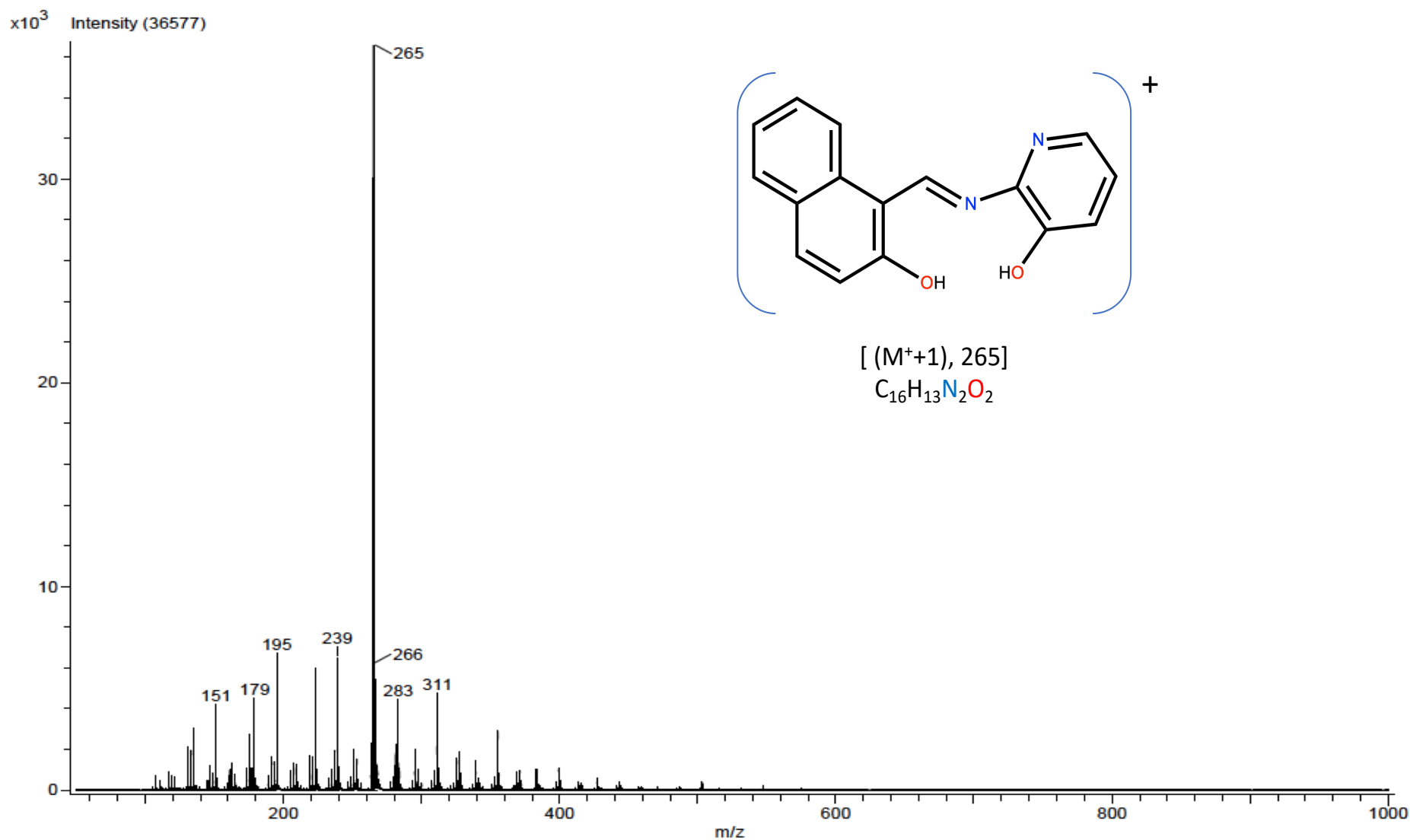


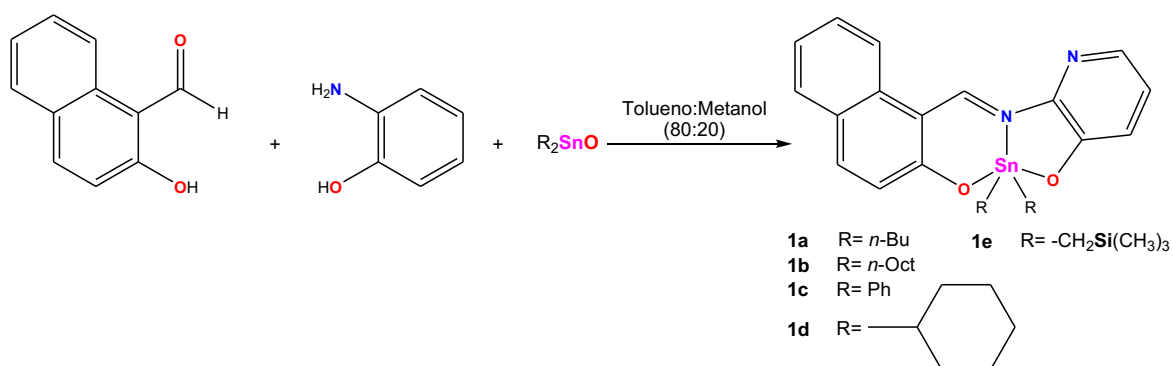
Figura 18. Espectro de masas (DART) del ligante 1.

### 7.3. Síntesis de los complejos de diorganoestaño (IV) derivados de 2-hidroxi-1-naftaldehído y 2-amino-3-hidroxipiridina.

Inicialmente, se había considerado realizar la síntesis de la serie de complejos mediante las dos estrategias: en dos pasos y en un paso, sin embargo, la caracterización por resonancia magnética nuclear del ligante en sulfóxido de dimetilo (DMSO) evidenció que el mismo presentaba residuos de materia prima. Luego de la purificación (disolviendo el ligante en DMSO y filtrándolo en vacío) y posterior reacción con el correspondiente óxido de diorganoestaño(IV), para la obtención de los complejos, se observó que el rendimiento disminuía significativamente. Lo anterior llevó a descartar el método de síntesis en dos pasos y se continuó con la síntesis en un paso o “one pot”.

#### 7.3.1. Síntesis de los complejos

El 2-hidroxi-1-naftaldehído, la 2-amino-3-hidroxipiridina y el correspondiente óxido de diorganoestaño (IV) en relación estequiométrica 1:1:1 utilizando como disolvente una mezcla tolueno-metanol (80:20). Dicha reacción se efectuó para la síntesis de 5 complejos de diorganoestaño(IV) (Esquema 11).



Esquema 11. Estrategia de síntesis de los compuestos de diorganoestaño (IV) **1a-e**.

El complejo **1c** se obtuvo como un aceite de color rojo, los complejos **1a, b, d, e** se obtuvieron como sólidos amorfos con colores entre rojo y café luego de eliminar el disolvente, con rendimientos entre 57-97 % (Tabla 3). Dichos compuestos fueron solubles en disolventes orgánicos comunes.

Tabla 3. Resumen de propiedades físicas de los compuestos de diorganoestaño (IV) **1a-e**.

<b>Complejo</b>	<b>Rendimiento(%)</b>	<b>Color</b>	<b>Punto de fusión(°C)</b>
<b>1a</b>	84	Café rojizo	87-89
<b>1b</b>	57	Naranja	148-150
<b>1c</b>	97	Aceite rojizo	-
<b>1d</b>	55	Café oscuro	69-71
<b>1e</b>	95	Rojo oscuro/ café	88-90

### 7.3.1 Determinación de la conductividad molar de los complejos **1a-e**

Se llevó a cabo la determinación de la conductividad molar a los complejos **1 a-e** empleando metanol anhidro grado HPLC como disolvente, encontrándose valores en un intervalo comprendido entre 7.5-35.2  $\mu\text{S cm}^{-1}$ . Según Geary y colaboradores, <sup>[58]</sup> los valores obtenidos nos indican que los complejos preparados no presentan características de electrolitos. En la tabla 4 se observan las conductividades obtenidas.

Tabla 4. Conductividades de los complejos **1a-e**.

Complejo	Conductividad ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )
<b>1a</b>	8.7
<b>1b</b>	10.6
<b>1c</b>	35.2
<b>1d</b>	7.9
<b>1e</b>	23.6

### 7.3.2. Caracterización por espectroscopía UV-Visible de los complejos **1a-e**

Los espectros de UV-Vis de los complejos **1a-e** se obtuvieron con una disolución del analito en metanol anhidro grado HPLC. Para todos los analitos, se observaron dos bandas de absorción correspondientes a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  (aromático) entre 214-220 (30832- 131423) nm y 237-256 (17567-602014) nm, mientras que las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  (C=N) se observaron en un intervalo entre 345-371 (4034-120862) nm. Finalmente, las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  (C=N) de los electrones del nitrógeno imínico mostraron un máximo de absorción entre. 481-488 (13274-325429). En la Figura 19 se pudo observar que todos los complejos se presentaron un comportamiento espectroscópico similar. En los complejos **1b** y **1e** se observó un desplazamiento al rojo en comparación al ligante para la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  (C=N), lo que nos indica que la coordinación con los organoestannanos con sustituyentes difenil- y bis(trimetilsilil)metil- influye en las propiedades ópticas del mismo, mientras que en los otros casos no se observó dicho fenómeno. También se observó que la coordinación del ligante con el centro metálico ocurre en su forma enólica ya que no se encontraron señales de transiciones del enlace C=O en ninguno de los casos.

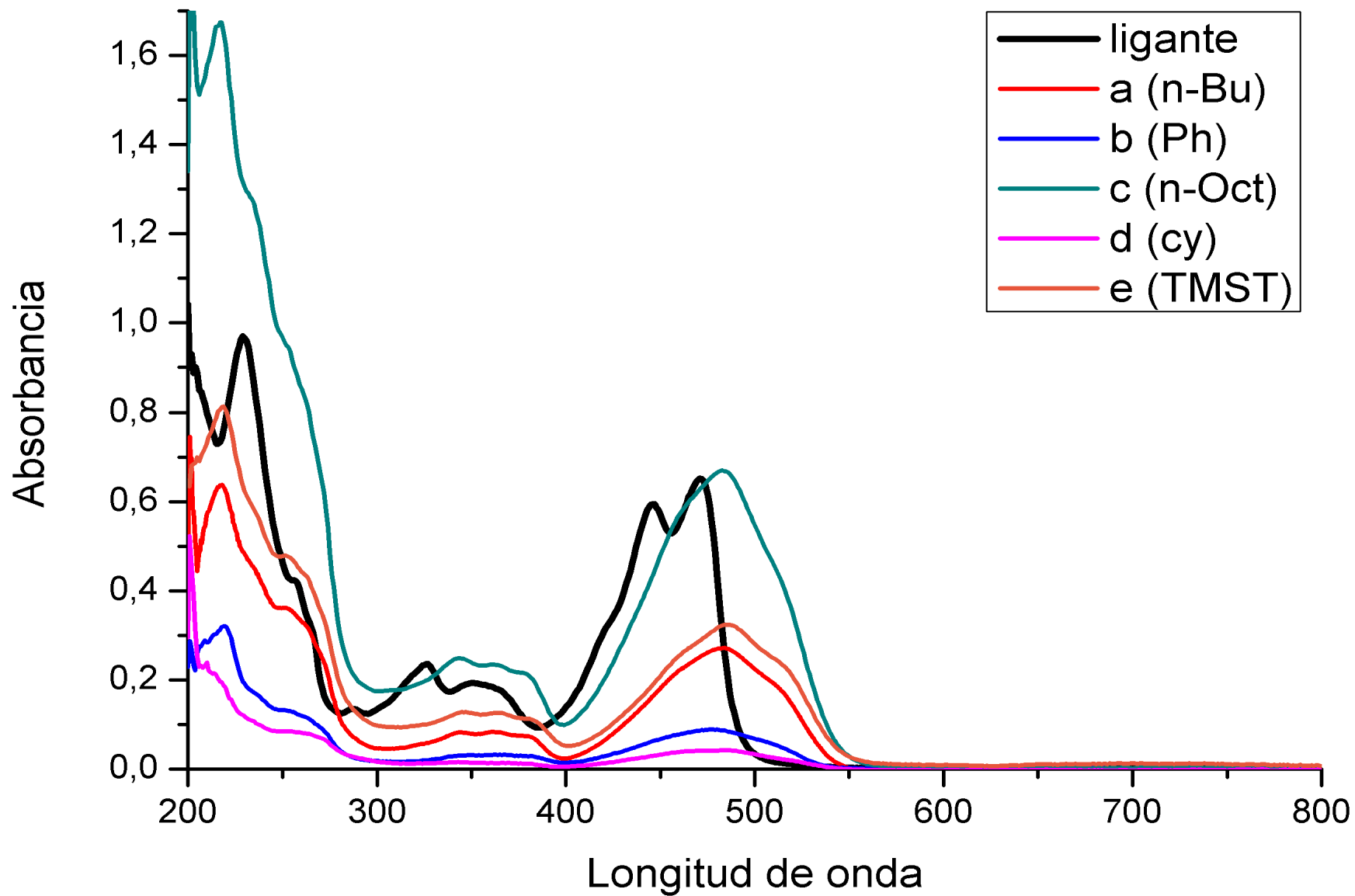


Figura 19. Espectros UV-Vis de los complejos 1a-e y el ligante 1 obtenidos en metanol.

### 7.3.3. Caracterización por espectroscopía infrarroja de los complejos **1a-e**

Los espectros de IR se obtuvieron por ATR.

Para los complejos obtenidos se observó una banda de absorción que corresponde a la vibración  $\nu(\text{C}=\text{N})$  en el intervalo comprendido entre 1599-1602  $\text{cm}^{-1}$ . Al comparar esos valores con aquellos obtenidos para el ligante se aprecia un  $\Delta\nu$  de 50  $\text{cm}^{-1}$  debido a la coordinación del nitrógeno imínico con el metal. Asimismo, se observó la banda de vibración  $\nu(\text{Sn}-\text{N})$ , 483-489  $\text{cm}^{-1}$  que indica la coordinación del nitrógeno imínico con el átomo de estaño, así como, la vibración  $\nu(\text{Sn}-\text{C})$  en el intervalo 601-607  $\text{cm}^{-1}$  y la vibración  $\nu(\text{Sn}-\text{O})$  en el intervalo 548-550  $\text{cm}^{-1}$ .

Comparando los espectros IR de los complejos con el del ligante **1**, la presencia de las bandas mencionadas anteriormente y la ausencia de bandas debidas a los fenoles del fragmento naftólico y piridínico del ligante se confirmó la formación de los complejos esperados.

Para el complejo **1e** se observó la banda de vibración  $\nu(\text{Si}-\text{CH}_3)$  en 827  $\text{cm}^{-1}$ . Finalmente, se observaron las bandas correspondientes al estiramiento de los enlaces C-H de la parte aromática en un intervalo comprendido entre 3043-3048  $\text{cm}^{-1}$ . En la Figura 20 se resume lo anterior para el complejo **1b**. En la Tabla 5 se muestra un resumen de la información obtenida de estos experimentos.

Tabla 5. Absorciones representativas ( $\text{cm}^{-1}$ ) en el espectro IR para los complejos **1a-e**.

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{Sn}-\text{C})$	$\nu(\text{Sn}-\text{O})$	$\nu(\text{Sn}-\text{N})$
<b>1a</b>	1601	606	548	483
<b>1b</b>	1601	607	550	485
<b>1c</b>	1600	603	550	489
<b>1d</b>	1599	601	548	488
<b>1e</b>	1602	603	549	488

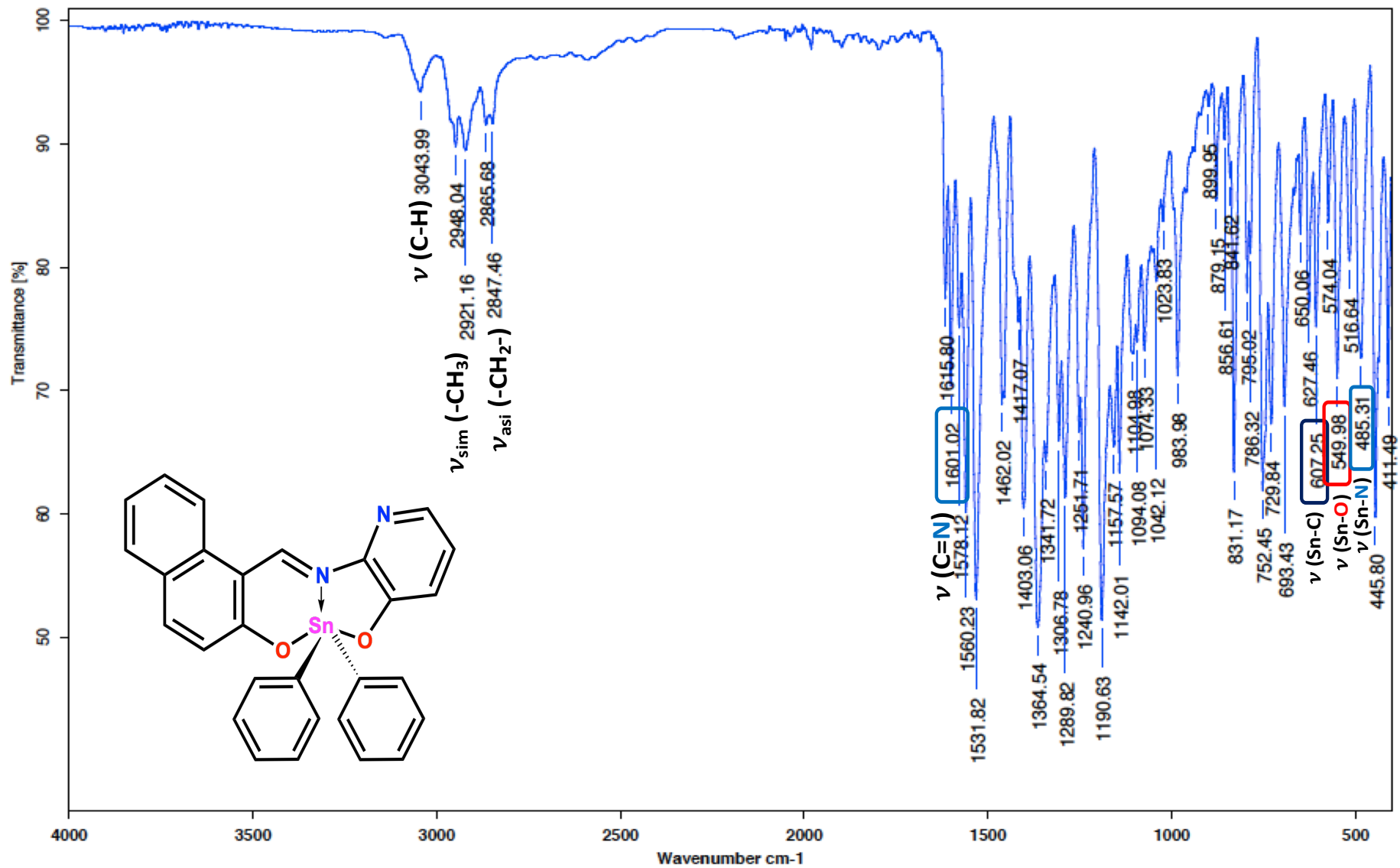


Figura 20. Espectro de IR (ATR) del complejo 1a.

#### 7.3.4. Caracterización por resonancia magnética nuclear de los complejos **1a-e**

##### 7.3.4.1. Caracterización por RMN-<sup>1</sup>H de los complejos de diorganoestaño (IV) derivados de 2-hidroxi-1-naftaldehído y 2-amino-3-hidroxipiridina

Para todos los complejos la RMN de <sup>1</sup>H mostró una señal simple que correspondió al protón imínico (H-11) cuyo intervalo fue  $\delta$ : 10.46-10.56 y se observaron señales satélite correspondientes al acoplamiento  $^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn})$  entre el protón de la imina y el átomo de estaño a tres enlaces de distancia, determinándose una constante de acoplamiento entre 49 y 65 Hz. La presencia de estas señales confirmó que el nitrógeno de la imina se coordinó con el estaño.

En la región aromática, se observaron las señales esperadas para los hidrógenos H-2 a H-8 del fragmento naftólico y para los hidrógenos H-13 a H-15 del anillo piridínico. Los valores y multiplicidades se encuentran resumidas en la Tabla 6.

Todos los complejos mostraron las señales esperadas para los fragmentos orgánicos unidos al centro metálico, dichas señales se presentan en la Tabla 7.

En la Figura 21 se muestra el espectro del complejo **1b**, para el fragmento naftólico, se observaron señales dobles (d) para los H-2, H-3 y H-8 en  $\delta$  7.12,  $\delta$  7.87 y  $\delta$  8.20 respectivamente. También se observaron dos señales doble de dobles (dd) para H-5 y H-6 en  $\delta$  7.64 y  $\delta$  7.28. Finalmente, una señal doble de doble de dobles (ddd) para H7 en  $\delta$  7.50. Para el anillo piridínico se observaron tres señales doble de dobles (dd) para H-13 a H-15 en  $\delta$  7.80,  $\delta$  7.11 y  $\delta$  7.32 respectivamente. La asignación completa del espectro se realizó con el espectro bidimensional COSY.



Tabla 6. Desplazamientos químicos ( $\delta$ ) en RMN- $^1\text{H}$  para el ligante tipo base de Schiff de los complejos **1a-e**

Complejo	1a	1b	1c	1d	1e
H2	6.89 (d)	7.19 (d)	6.89 (d)	6.93 (d)	6.85 (d)
H3	7.81 (d)	7.87 (d)	7.80 (d)	7.81 (d)	7.82 (d)
H5	7.67 (dd)	7.64 (dd)	7.66 (dd)	7.67 (dd)	7.68 (d)
H6	7.33 (ddd)	7.28 (dd)	7.32 (ddd)	7.32 (ddd)	7.34 (t)
H7	7.56 (ddd)	7.50 (ddd)	7.55 (ddd)	7.55 (ddd)	7.57 (ddd)
H8	8.26 (d)	8.20 (d)	8.25 (d)	8.27 (d)	8.28 (d)
H11	10.48 (s)	10.46 (s)	10.47 (s)	10.50 (s)	10.51 (s)
H13	7.78 (dd)	7.80 (dd)	7.77 (dd)	7.76 (dd)	7.78 (dd)
H14	7.07-7.08 (m)	7.11 (dd)	7.07-7.08 (m)	7.11 (dd)	7.05-7.08 (m)
H15		7.32 (dd)		7.06 (dd)	
$^3J(^1\text{H}-^{117/119}\text{Sn})$	51	65	53	49	56

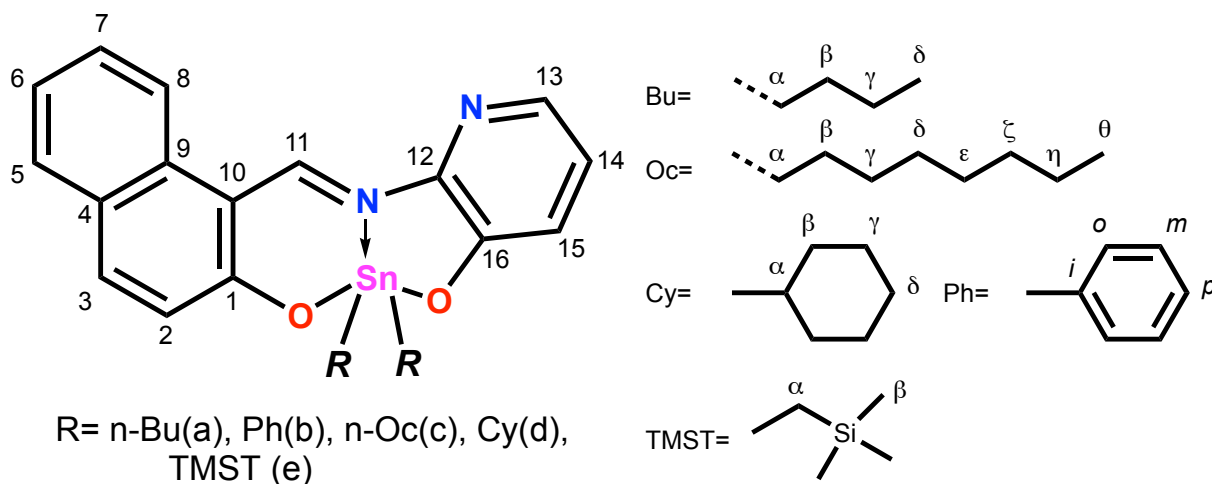


Tabla 7. Desplazamientos químicos ( $\delta$ ) en RMN- $^1\text{H}$  para fragmentos orgánicos unidos al estaño (IV) de los complejos **1a-e**.

Complejo	1a	1b	1c	1d	1e
H- $\alpha$	1.50-1.55 (m)	-	1.65-1.72 (m)	1.50-2.17 (m)	0.48 (d)
H- $\beta$	1.61-1.72 (m)	-	1.14-1.33 (m)		0.00 (Sancho)
H- $\gamma$	1.34 (Sext)	-			-
H- $\delta$	-	-			-
H- $\epsilon$	-	-	-		-
H- $\zeta$	-	-	-	-	-
H- $\eta$	-	-	1.50-1.55 (m)	-	-
H- $\theta$	-	-	0.82 (t)	-	-
H-o	-	7.90-7.96 (m)	-	-	-
H-m	-	7.37-7.42 (m)	-	-	-
H-p	-		-	-	-

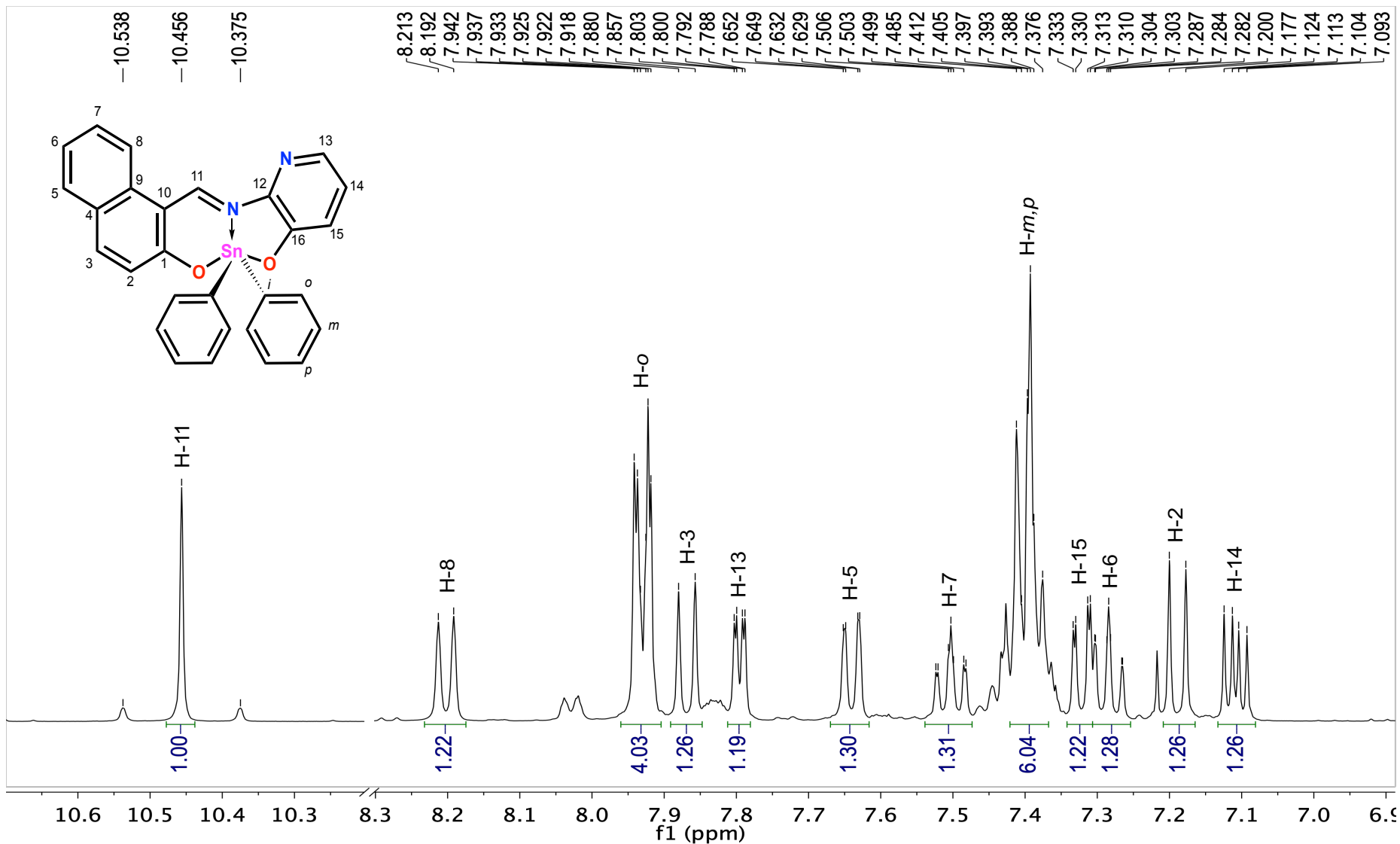


Figura 21. Espectro RMN de <sup>1</sup>H del complejo **1e** [400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>] (ppm).

#### 7.3.4.2. Caracterización por RMN-<sup>13</sup>C de los complejos de diorganoestaño (IV) derivados de 2-hidroxi-1-naftaldehído y 2-amino-3-hidroxipiridina

Para los complejos **1a-e** los espectros de RMN-<sup>13</sup>C fueron asignados con ayuda de técnicas monodimensionales y bidimensionales (DEPT-135, HMBC y HSQC).

Para dichos complejos, el carbono imínico (C-11) se observó en un intervalo  $\delta$ : 156.5- 157.8 ppm. En la región aromática se observaron quince señales, las cuales corresponden a los fragmentos tanto del sistema naftólico como del anillo piridínico del ligante. En la Tabla 8 se presentan los desplazamientos químicos observados para esta zona.

En todos los espectros, se observaron las señales esperadas para los fragmentos orgánicos unidos al centro metálico, dichas señales se presentan en la Tabla 9.

En la Figura 22 se muestra el espectro del complejo **2b**. Para el fragmento naftólico, los carbonos cuaternarios (C-1, C-4, C-9 y C-10) tuvieron un desplazamiento químico en  $\delta$  174.1,  $\delta$  127.4,  $\delta$  134.7 y  $\delta$  109.2 respectivamente. Mientras que los carbonos C-2, C-3, C-5, C-6 y C-8 tuvieron desplazamientos químicos en  $\delta$  124.8,  $\delta$  140.2,  $\delta$  129.4,  $\delta$  124.0,  $\delta$  119.6 respectivamente. Para el anillo piridínico, los carbonos cuaternarios (C-12 y C-16) se observaron en  $\delta$  144.7 y  $\delta$  153.3 respectivamente. Así mismo, se observaron las señales de los carbonos C-13  $\delta$  135.6, C-14  $\delta$  124.5 y C-15  $\delta$  125.1.

Por otra parte, se observaron señales en  $\delta$  139.6 para el carbono C-*i*, en  $\delta$  136.4 para el carbono C-*o*, en  $\delta$  130.5 para el carbono C-*p* y se traslapa con la señal de C-7, y finalmente en  $\delta$  128.9 para el carbono C-*m*.

La asignación inequívoca se corroboró por técnicas bidimensionales. La Figura 23 muestra el espectro del complejo **1b**.

En el caso del complejo **1d** se observó que el carbono C- $\gamma$  presentó dos señales distintas. Cuando la molécula de ciclohexilo adquiere la forma de silla, los

hidrógenos  $\gamma$  interaccionan con los oxígenos del ligante, los cuales, al estar en diferente ambiente químico ocasiona que la señal de C- $\gamma$  se desdoble en dos muy similares.

Adicionalmente, se encontraron señales satélites en algunos de los fragmentos orgánicos correspondientes al acoplamiento  $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$  y  $^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$ .

Se ha visto que existe una relación entre el ángulo de enlace C-Sn-C en compuestos tetra, penta y hexacoordinados y la magnitud de la constante de acoplamiento  $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$  puede calcularse con la ecuación:

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

Donde  $\theta$  es el ángulo de enlace C-Sn-C.<sup>[61]</sup> Con ayuda de este modelo matemático y el valor de la constante  $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$  fue posible calcular  $\theta$ . En el caso del complejo **1d** se obtuvo un valor de  $128^\circ$ . Los valores de  $\theta$  para los complejos donde se encontraron acoplamientos  $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$  se muestran en la Tabla 9.

Dicho comportamiento ocurre en complejos donde el sustituyente orgánico del centro metálico es alifático, esto cambia cuando el sustituyente es aromático a lo siguiente:<sup>[15]</sup>

$$^1J(^{13}\text{C} - ^{119}\text{Sn}) = 15.56\theta - 1160$$

Para el complejo **1b** se obtuvo un ángulo de  $143^\circ$ . Aunque se podría proponer una geometría, la información es insuficiente para afirmar un tipo de geometría específica.

Tabla 8. Desplazamientos químicos ( $\delta$ ) en RMN- $^{13}\text{C}$  para el ligante tipo base de Schiff de los complejos **1a-e**.

Complejo	1a	1b	1c	1d	1e
C-1	174.2	174.1	174.1	174.7	174.4
C-2	124.8	124.8	124.8	125	123.8
C-3	139.7	140.2	139.7	139.6	138.8
C-4	127.1	127.4	127.1	127.1	126
C-5	129.4	129.5	129.3	129.3	128.3
C-6	123.6	124	123.6	123.5	122.6
C-7	128.7	130.5	128.7	128.6	127.6
C-8	119.5	119.6	119.5	119.5	118.4
C-9	134.9	134.7	134.9	135	133.7
C-10	108.8	109.2	108.8	108.8	107.6
C-11	157.7	157.8	157.7	157.6	156.5
C-12	145.2	144.7	145.2	145.5	143.7
C-13	135.2	135.6	135.2	134.9	134.2
C-14	124.5	124.5	124.5	124.4	123.5
C-15	124.3	125.1	124.3	124.2	123.2
C-16	153.8	153.3	153.8	154.4	151.9

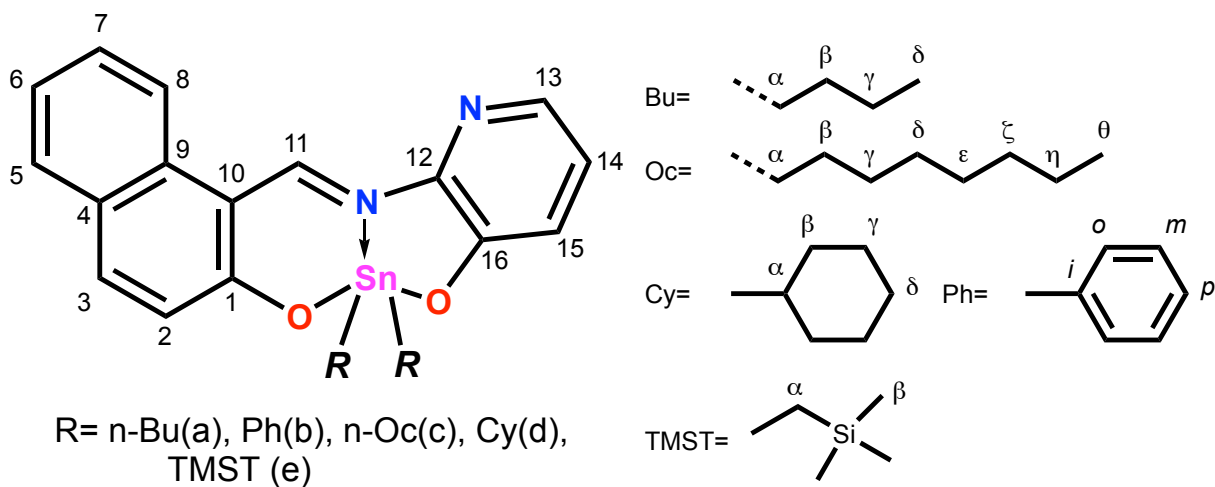


Tabla 9. Desplazamientos químicos ( $\delta$ ) en RMN- $^{13}\text{C}$  para fragmentos orgánicos unidos al estaño (IV) de los complejos **1a-e**.

Complejo	1a	1b	1c	1d	1e
C- $\alpha$	22.4	-	22.8	40.2	7.1
C- $\beta$	26.9	-	31.8	30.9	0
C- $\gamma$	26.6	-	33.5	28.6,28.5	-
C- $\delta$	13.6	-	24.7	26.6	-
C- $\varepsilon$	-	-	29.2	-	-
C- $\zeta$	-	-	29.1	-	-
C- $\eta$	-	-	22.6	-	-
C- $\theta$	-	-	14.1	-	-
C- <i>i</i>	-	139.6	-	-	-
C- <i>o</i>	-	136.4	-	-	-
C- <i>m</i>	-	128.9	-	-	-
C- <i>p</i>	-	130.5	-	-	-
$^1J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn})$	-	1062	615,588	600,574	519
$^2J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn})$	40	60	420	25	-
$^3J(^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn})$	-	-	80	94,81	-
$\theta$	-	143°	131°	129°	120

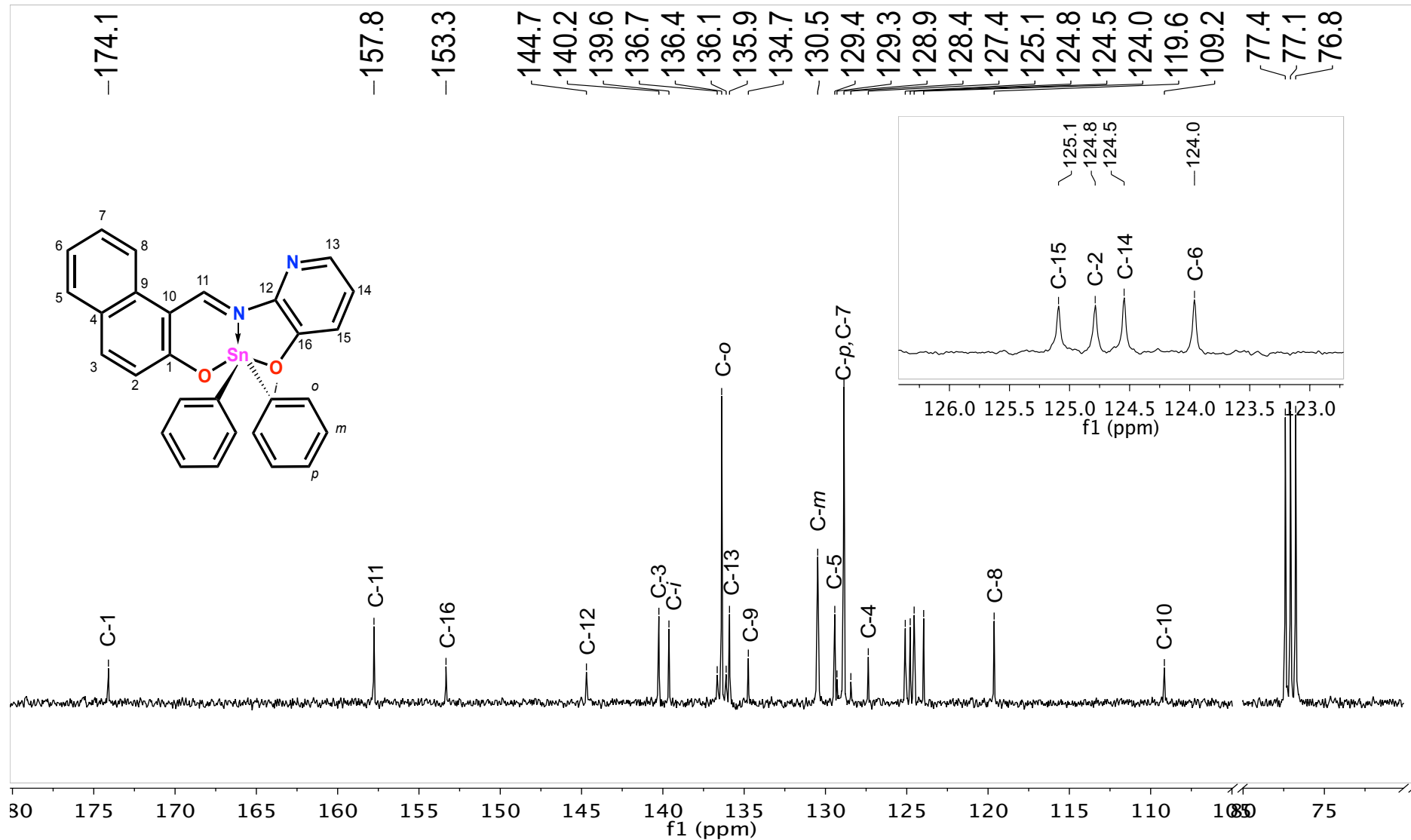


Figura 22. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  del complejo **1b** [100.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] (ppm)



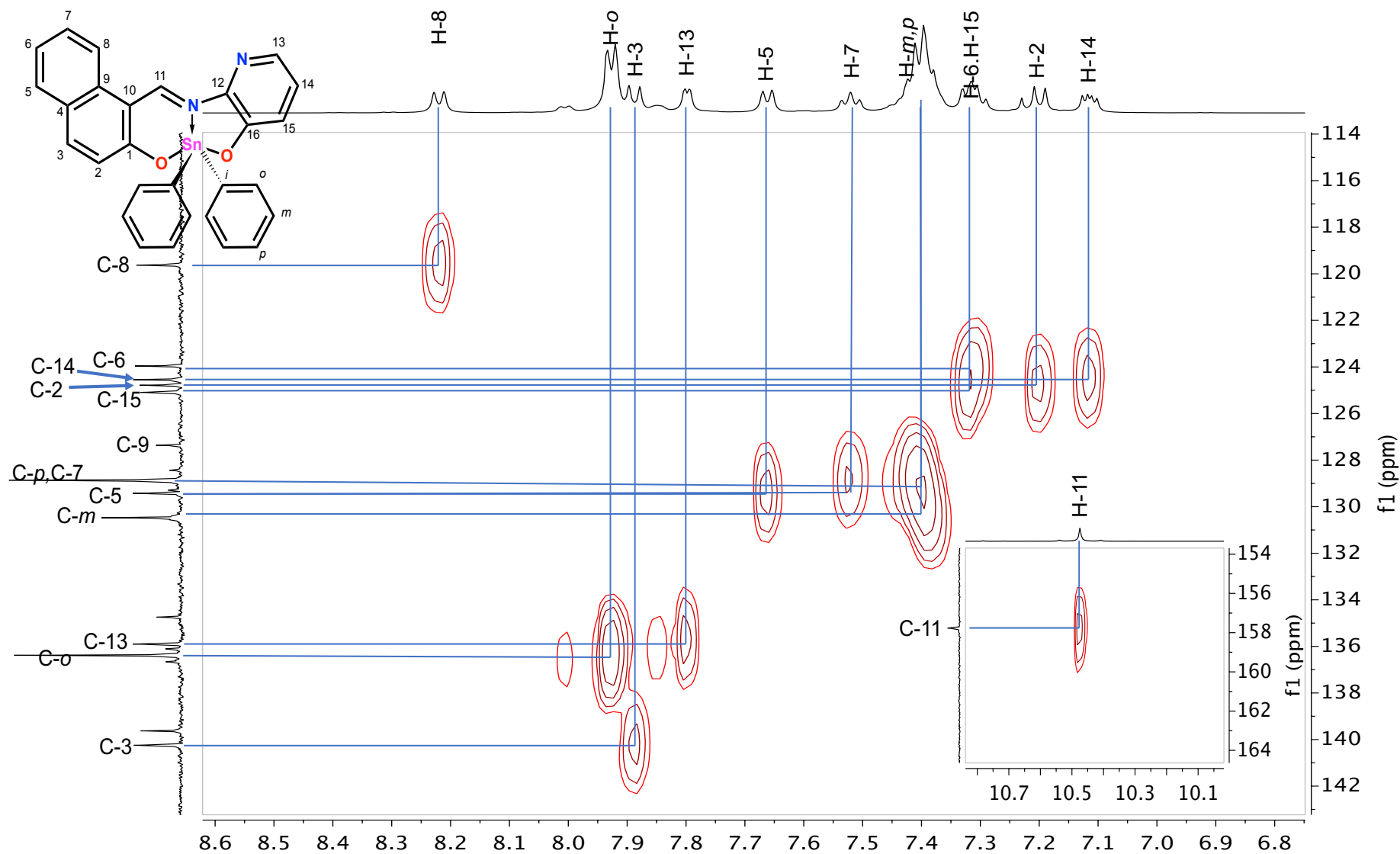


Figura 21. Espectro HSQC de complejo **1b**.

*7.3.4.3. Caracterización por RMN-<sup>119</sup>Sn de los complejos de diorganoestaño (IV) derivados de 2-hidroxi-1-naftaldehído y 2-amino-3-hidroxipiridina*

Como se mencionó anteriormente, la resonancia magnética de <sup>119</sup>Sn es una herramienta útil para conocer el número de coordinación de una especie química en solución. Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) dependerán del fragmento orgánico que esté unido al estaño.

La RMN de <sup>119</sup>Sn para los complejos obtenidos mostró desplazamientos químicos en un intervalo entre  $\delta$ : -332 a -154 en un disolvente no coordinante (CDCl<sub>3</sub>), los cuales corresponden a compuestos pentacoordinados. En la Tabla 10 se presenta un resumen de los desplazamientos químicos observados y en la Figura 24 se presenta el espectro del complejo **1b**.

Tabla 10. Desplazamientos químicos ( $\delta$ ) en RMN-<sup>119</sup>Sn de los complejos **1a-e**.

Complejo	$\delta$ (ppm)
<b>1a</b>	-191
<b>1b</b>	-332
<b>1c</b>	-191
<b>1d</b>	-258
<b>1e</b>	-154

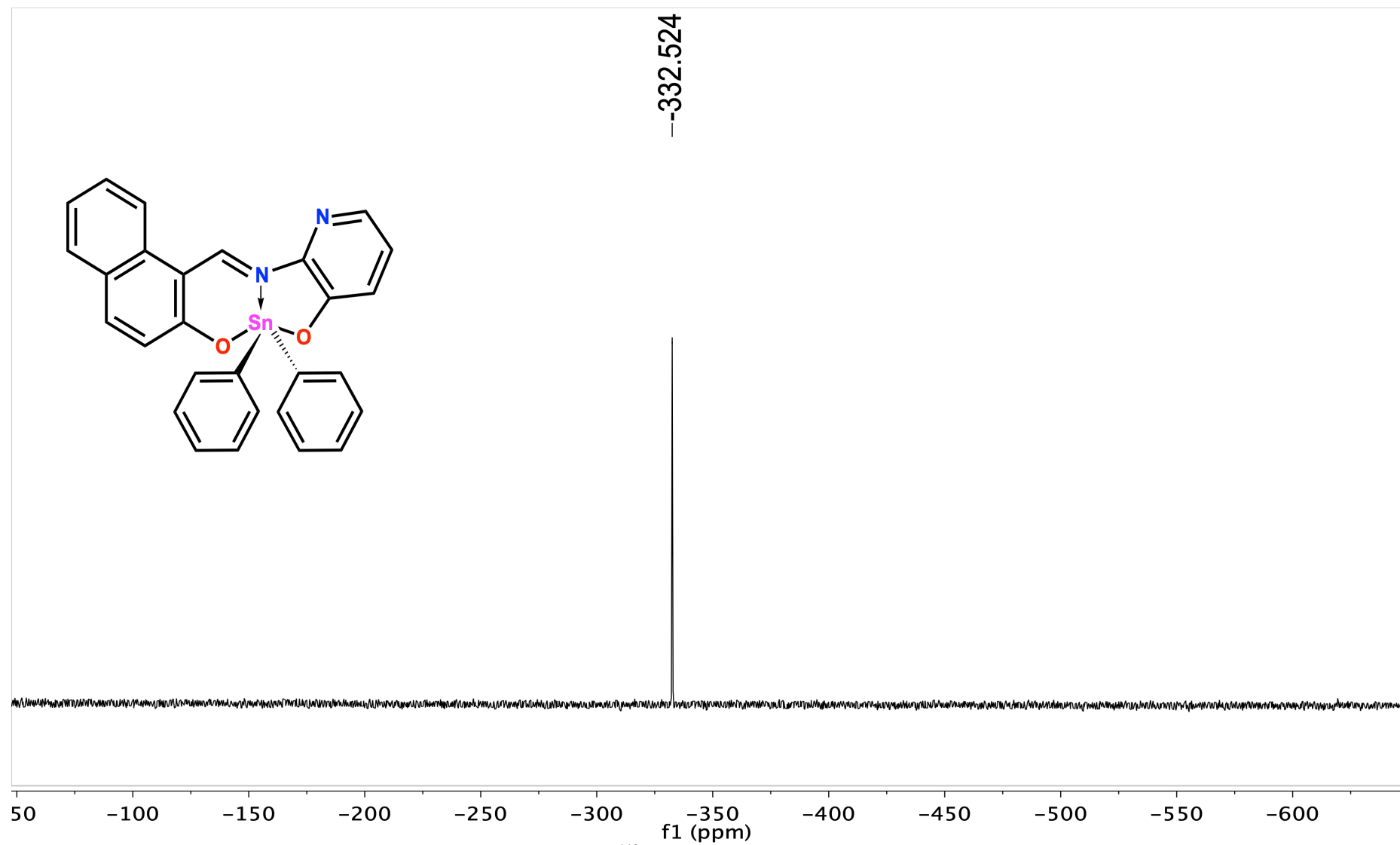


Figura 24. Espectro de RMN- $^{119}\text{Sn}$  del complejo **1b** [112.04 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ] (ppm)

### 7.3.5. Espectrometría de masas (DART) de los complejos **1a-e**

La espectrometría de masas se efectuó mediante la técnica DART (Análisis Directo en Tiempo Real por sus siglas en inglés). Los complejos **1a-e** exhibieron al ion molecular  $[M^{+1}]$  con abundancias relativas entre 16 y 100 %.

Finalmente, se observó que los complejos obtenidos fueron monoméricos y que los picos correspondientes tienen la distribución isotópica esperada. En la Tabla 11 se presenta un resumen de las abundancias de los iones moleculares de los complejos y en la figura 25 se presenta como ejemplo el espectro **1e**.

Tabla 11. Ion molecular y abundancia relativa de los complejos **1a-e**.

Complejo	$[M^{+1}]$	Abundancia (%)
<b>1a</b>	497	33
<b>1b</b>	537	85
<b>1c</b>	609	100
<b>1d</b>	549	17
<b>1e</b>	557	16

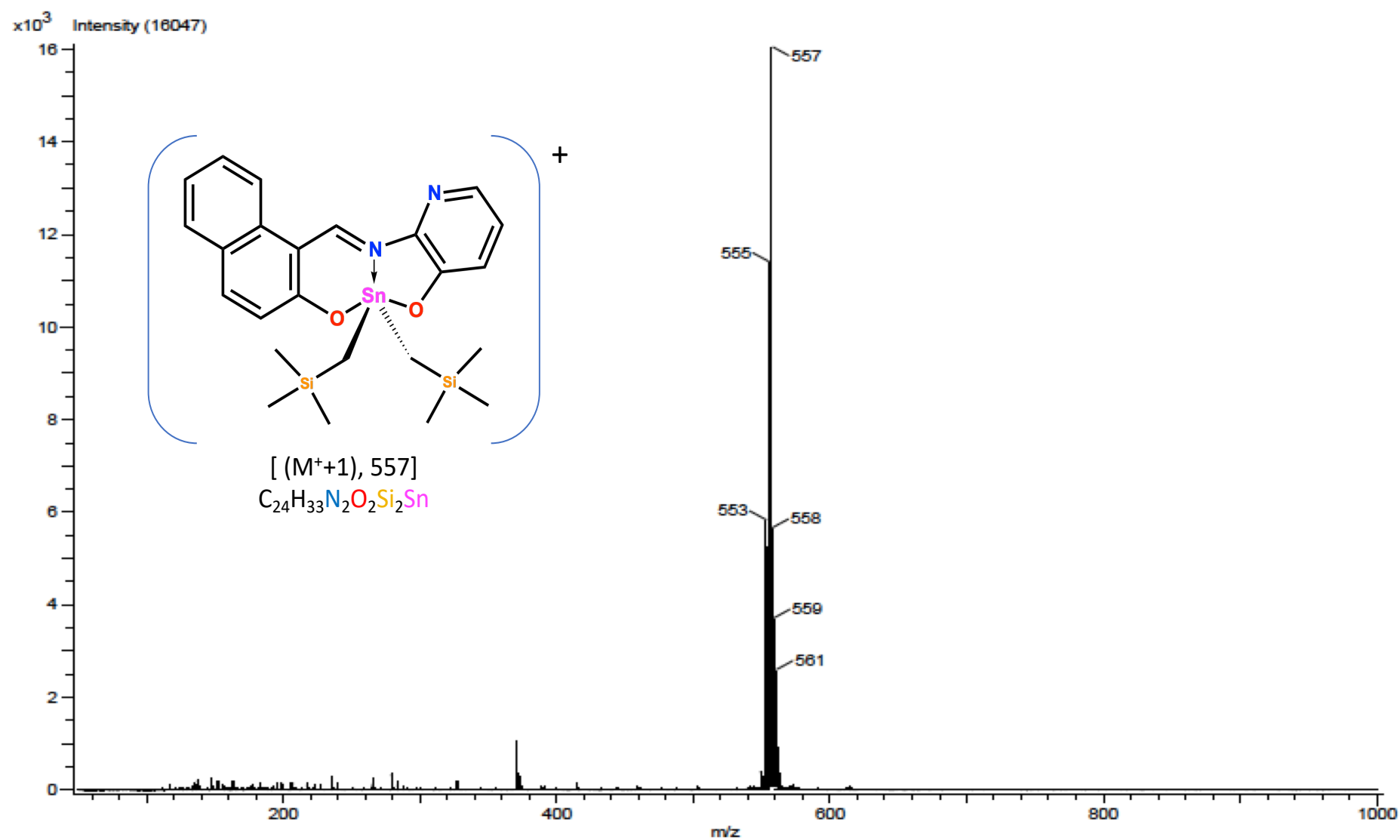


Figura 25. Espectro de masas (DART) del complejo **1e**.

### 7.3.6. Difracción de rayos-X de monocristal

Para el complejo **1b**, se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos-X de monocristal, los cuales se lograron cristalizar en diclorometano. Los cristales formados pertenecieron al grupo espacial  $I4_{1/a}$  dentro del sistema cristalino tetragonal.

Para la estructura molecular **1b**, se observó una geometría de bipirámide trigonal distorsionada, donde los grupos fenilo y el átomo de nitrógeno del ligante en posiciones ecuatoriales mientras que los dos oxígenos se encuentran en las posiciones axiales. Los datos cristalográficos y de refinamiento se muestran en la Tabla 12 y en la Tabla 13 se presentan distancias y ángulos representativos.

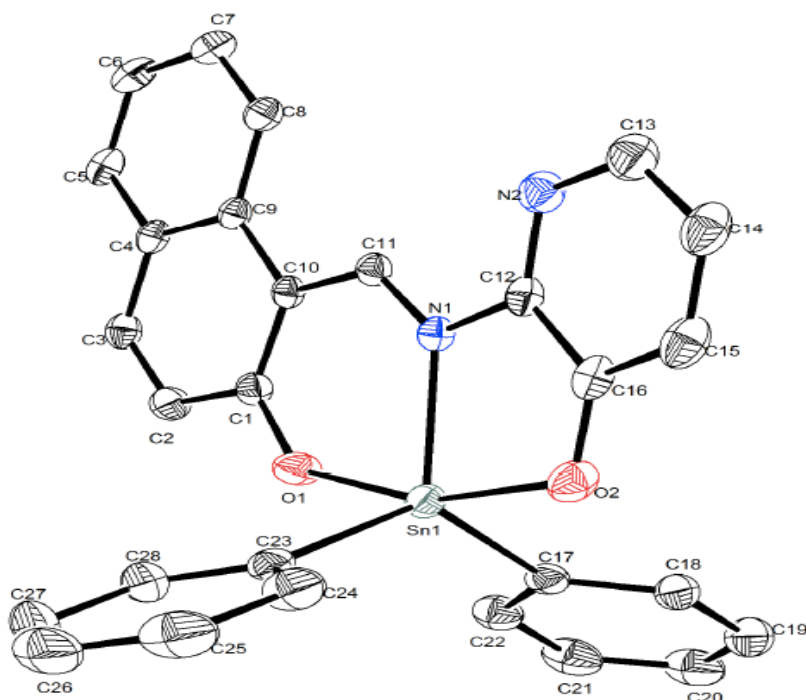


Figura 26. Perspectiva molecular del complejo **1b** en el que las elipsoides muestran el 40 % de probabilidad de la ubicación de las posiciones atómicas.

Tabla 12. Datos cristalográficos para el complejo **1b**.

<b>Parámetro</b>	<b>1b</b>
<b>Fórmula</b>	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Sn
<b>P.M. (g/mol)</b>	535.15
<b>Temperatura (K)</b>	298 (2)
<b>Tamaño del cristal (mm<sup>3</sup>)</b>	0.379x 0.378x 0.234
<b>Sistema Cristalino</b>	Tetragonal
<b>Grupo espacial</b>	I4 <sub>1</sub> /a
<b>a (Å)</b>	17.2213 (5)
<b>b (Å)</b>	17.2213 (5)
<b>c (Å)</b>	31.2313 (9)
<b>α (°)</b>	90
<b>β (°)</b>	90
<b>γ (°)</b>	90
<b>Volumen (Å<sup>3</sup>)</b>	9262.4 (6)
<b>No. Reflex. Colectadas</b>	38660
<b>No. Reflex. Independientes (R<sub>int</sub>)</b>	4254 (0.0719)
<b>Datos/ Restricciones/ Parámetros</b>	4254/ 0/ 298
<b>GOOF</b>	1.124
<b>Índices finales R[&gt;2σ(I)] (R<sub>1</sub>/wR<sub>2</sub>)</b>	0.0318/ 0.0672
<b>Índices finales (todos los datos) (R<sub>1</sub>/wR<sub>2</sub>)</b>	0.0405/ 0.0729

Tabla 13. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el complejo **1b**.

<b>Complejo 1b</b>			
<b>Distancia de enlace (Å)</b>		<b>Ángulo de enlace (°)</b>	
<b>Sn(1)-N(1)</b>	2.152 (2)	<b>C(17)-Sn(1)-C(23)</b>	128.5 (11)
<b>Sn(1)-C(17)</b>	2.118 (3)	<b>O(1)-Sn(1)-O(2)</b>	161.1 (9)
<b>Sn(1)-C(23)</b>	2.119 (3)	<b>O(1)-Sn-C(17)</b>	92.1 (11)
<b>Sn(1)-O(1)</b>	2.087 (2)	<b>O(1)-Sn(1)-C(23)</b>	93.3 (13)
<b>Sn(1)-O(2)</b>	2.089 (2)	<b>O(1)-Sn(1)-N(1)</b>	82.7 (8)
<b>O(1)-C(1)</b>	1.299 (3)	<b>O(2)-Sn(1)-C(17)</b>	95.8 (11)
<b>O(2)-C(16)</b>	1.324 (4)	<b>O(2)-Sn(1)-C(23)</b>	95.1 (13)
<b>N(1)-C(11)</b>	1.308 (3)	<b>O(2)-Sn(1)-N(1)</b>	78.5 (9)
<b>N(1)-C(12)</b>	1.420 (4)	<b>O(2)-C(16)-C(12)</b>	120.2 (3)
<b>C(1)-C(10)</b>	1.411 (4)	<b>C(17)-Sn(1)-N(1)</b>	120.2 (9)
<b>C(10)-C(11)</b>	1.417 (4)	<b>C(23)-Sn(1)-N(1)</b>	111.3 (10)
-	-	<b>C(11)-N(1)-C(12)</b>	120.6 (2)

Para el complejo **1b**, se observó que el ligante tridentado tipo base de Schiff actuó como agente quelante mediante los oxígenos del fragmento naftólico y del anillo piridínico y el nitrógeno imínico formando un enlace de coordinación transanular con el átomo de estaño, originando dos heterocícllos: uno de seis y otro de cinco miembros

La distancia de enlace Sn(1)-N(1) 2.152 (2) Å, fue mayor a la suma de radios covalentes de estaño y nitrógeno (2.10 Å) y menor a la suma de radios de van del Waals (3.75 Å), confirmando la existencia del enlace de coordinación Sn-N.

Esta distancia fue ligeramente mayor a la descrita para el análogo de difenilestaño (IV) derivado de 2-hidroxi-1-naftaldehído y glicina, reportado por Smith y colaboradores en 1996 la cual fue 2.142 (5) Å<sup>[62]</sup>. A su vez, menor a la descrita para su análogo de dibutilestaño (IV) reportado por Sedaghat y colaboradores en 2012 (2.187(2) Å<sup>[63]</sup>) y a la descrita para el complejo de difenilestaño (IV) derivado de 2-hidroxi-1-naftaldehído y ácido 4-amino-3-hidroxibenzoico, reportado por Cantón-Díaz y colaboradores en 2018 (2.167 (17) Å<sup>[64]</sup>) También fue menor a la encontrada



para los complejos análogos de la serie bencénica derivados de hidroxipiridinas y salicilaldehídos sustituidos, cuyo valor fue 2.189 (9) Å<sup>[65]</sup>; esta diferencia se puede atribuir a que los grupos fenilo unidos al estaño aumentan la acidez del complejo, lo cual ocasiona que la distancia Sn-N sea menor.

Adicionalmente, se observó que la distancia de los enlaces Sn(1)-O(1) y Sn(1)-O(2) es 2.087 (2) Å y 2.089 (2) Å respectivamente. Las cuales son menores a la suma de radios covalentes de estaño y oxígeno (2.10 Å)<sup>[66]</sup>, lo cual indica la presencia de enlaces covalentes. Dichas distancias son similares a las reportadas por Kumar y colaboradores en 2018<sup>[66]</sup>. Por otro lado, las distancias son menores en comparación con los análogos de la serie bencénica derivados de hidroxipiridina y salicilaldehídos sustituidos<sup>[27],[28]</sup>; en ellos se observó que la distancia entre el estaño y el oxígeno bencénico incrementó conforme al número de halógenos unidos al anillo aromático ya que el efecto electroatractor de dichos sustituyentes provoca que el oxígeno disminuya su interacción con el centro metálico, introduciendo más densidad electrónica al sistema aromático para compensar el efecto de los halógenos, incrementando la distancia entre Sn-O<sub>bencénico</sub>.

Los ángulos de enlace O(1)-Sn(1)-O(2) y C(17)-Sn(1)-C(23) fueron 161.1 (9)° y 128.5 (11)° respectivamente. Mientras que, los ángulos C(17)-Sn(1)-N(1) y C(23)-Sn(1)-N(1) fueron 120.2 (9)° y 111.3 (19)°. Finalmente, los ángulos O(1)-Sn(1)-N(1) y O(2)-Sn(1)-N(1) fueron 82.7 (8)° y 78.5 (9)° respectivamente. En este sentido, el complejo **1b** presentó ángulos de enlace O-Sn-O, C-Sn-N y C-Sn-C similares al complejo de difenilestaño (IV) derivado de 2-hidroxi-1-naftaldehído y glicina<sup>[62]</sup>.

El ángulo C-Sn-C fue menor al calculado mediante la constante acoplamiento  $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$  con la ecuación descrita en secciones anteriores que fue de 143°. Esto dice que el comportamiento en solución y en estado sólido del complejo **1b** es prácticamente el mismo.

Con base en lo anterior, se determinó que el complejo **1b** tuvo una geometría pentacoordinada intermedia entre bipirámide trigonal y pirámide de base cuadrada, por lo tanto, se decidió cuantificar el grado de distorsión de dicha estructura con el

parámetro  $\tau$ . Dicho parámetro tiene un valor de 1 para una estructura de bipirámide trigonal (BPT) ideal, y para una pirámide de base cuadrada (PC) tiene un valor de 0 [66].

El complejo **1b** presentó un valor de  $\tau = 0.54$ , lo que indica que el complejo tiene una geometría molecular intermedia entre bipirámide trigonal distorsionada y pirámide de base cuadrada. Dicha estructura fue igual a la reportada para los análogos reportados por los grupos de Öztas y colaboradores, donde se observó que cuando la estructura tiene un mayor número de átomos electroattractores en el sistema bencénico el centro metálico tenderá a adoptar una geometría de pirámide de base cuadrada [27],[28].

## 8. Conclusiones

### 8.1. Conclusiones generales

a) Se sintetizaron y caracterizaron complejos de diorganoestaño derivados de un ligante tipo base de Schiff que contiene en su estructura 2-hidroxi-1-naftaldehído y 2-amino-3-hidroxipiridina con buenos rendimientos empleando la síntesis de un solo paso.

### 8.2. Conclusiones particulares

a) Se sintetizó y caracterizó el ligante tipo base de Schiff derivado de 2-hidroxi-1-naftaldehído, pero las síntesis en dos pasos de complejos presentaron rendimientos más bajos en comparación a la síntesis en un paso

b) En solución el ligante presentó equilibrio ceto-enol en el cual la forma cetónica es la que predominó y se comprobó con los análisis espectroscópicos.

c) La espectroscopía UV-Vis e IR del complejo muestra que el ligante se coordina al centro metálico en su forma enólica al no encontrarse señales del enlace C=O en ninguna de las dos técnicas.

d) Para los complejos obtenidos, el ligante tridentado se coordinó al metal mediante los dos oxígenos y el nitrógeno imínico para formar especies pentacoordinadas en solución de acuerdo con los desplazamientos de RMN de  $^{119}\text{Sn}$ .

e) La espectrometría de masas mostro los iones moleculares correspondientes a la formación de productos monoméricos.

f) La difracción de rayos-X de monocristal mostró que el complejo **1b** tuvo una estructura molecular monomérica donde el átomo de estaño presenta una geometría de bipirámide trigonal distorsionada.

g) El ángulo C-Sn-C obtenido en solución y estado sólido indicó que el comportamiento del complejo **1b** es prácticamente el mismo.

h) Los sustituyentes orgánicos unidos al estaño no tuvieron un efecto relevante en la síntesis de los complejos ni en los análisis espectroscópicos y espectrométricos llevados a cabo.

## 9. Referencias

- [1] Davies, A. G., Gielen, M., Pannell, K. H. and Tiekink E. R. T. (2008). *Tin Chemistry. Fundamentals, frontiers and applications*. Ed. Willey. pp: 1-6, 10-11.
- [2] Rayner-Canham, G. and Overton, T. (2002). *Descriptive Inorganic Chemistry*. W. H. Freeman Company, 3rd ed. pp 317.
- [3] Pellerito, L. and Nagy, L. (2002). Organotin(IV)<sup>n+</sup> complexes formed with biologically active ligands: equilibrium and structural studies, and some biological aspects. *Coord. Chem. Rev.* **224**, 111-150.
- [4] Elschenbroich, C. and Salzer, A. (1992). *Organometallics: a concise introduction*. Ed. Weinheim, 2nd ed. pp: 1-2.
- [5] Davies, A. G. (2004). *Organotin chemistry*. Ed. Willey, 2nd ed. pp 1-2.
- [6] Frankland, E. (1854). On a new series of Organic Bodies containing Metals. *J. Chem. Soc.* **6**, 57-95.
- [7] Buckton, G., B. (1859). On the Isolation of the Organo-Metals, Mercuric, Stannic and Plumbic Ethyls; and Observations on some of their Derivatives. *Phil. Trans.* **149**, 417-435.
- [8] Letts, E., A. and Collie, J., N. (1886). On a new Method for the Preparation of Tin Tetrethyl. *Phil. Mag.* **22**, 41-46.
- [9] Seyferth, D. (2009). The Grignard Reagents. *Organometallics.* **28**, 1598-1605.
- [10] Nath, M. and Saini, P. K. (2011). Chemistry and applications of organotin (IV) complexes of Schiff bases. *Dalton Trans.*, **40**, 7077-7121.
- [11] González, A., Gómez, E., Cortés-Lozada, A., Hernández, S., Ramírez-Apan, T. and Nieto-Camacho, A. (2009). Heptacoordinate Tin (IV) Compounds Derives from Pyridine Schiff Bases: Synthesis, Characterization, *in vitro* Cytotoxicity, Anti.inflammatory and Antioxidant Activity. *Chem. Pharm. Bull.*, **57**(1), 5-15.

- [12] Xiao-Yan, Z., Hai-Bin, S., Qing-Shan, L., Xiu-Feng, L. and Liang-Fu, T. (2007). Synthesis, structure and biological activity of organotin derivatives with pyridylmethylthiobenzoic acid. *Polyhedron*, **26**, 3743-3749.
- [13] Rablee, N., Safarkhanl, M. and Amini, M., M. (2018) Investigating the structural chemistry of organotin(IV) compounds: recent advances. *Rev. Inorg. Chem.* **39**(1), 1-33.
- [14] Otera, J. (1981).  $^{119}\text{Sn}$  Chemical shifts in five- and six-coordinate organotin chelates. *J. Organomet. Chem.* **221**, 57-61.
- [15] Holecek, J., Lycka, A., Handlir, K. and Nádvořník, M. (1990)  $^{13}\text{C}$  and  $^{119}\text{Sn}$  NMR spectra of diphenyl- and dibenzyltin(IV) compounds and their complexes. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **55**, 1193-1207.
- [16] Holecek, J. Nadvornik, M., Handlir, K. (1986)  $^{13}\text{C}$  and  $^{119}\text{Sn}$  NMR spectra of Di-n-Butyltin (IV) compounds. *J Organomet. Chem.*, **315**, 299-308.
- [17] Sirajuddin, M., Ali, S. and Tahir, M., N. (2016). Pharmacological investigation of mono-, di- and tri-organotin(IV) derivatives of carbodithioates: Design, spectroscopic characterization, interaction with SS-DNA and POM analyses. *Inorg. Chim. Acta.* **439**, 145-158.
- [18] Adeyemi, J., O., Onwudiwe, D., C., Ekennia, A., C., Okafor, S., N. and Hosten, E., C. (2019). Organotin(IV) *N*-butyl-*N*-phenyldithiocarbamate complexes: Synthesis, characterization, biological evaluation and molecular docking studies. *J. Mol. Struct.*, **1192**, 15-26.
- [19] Butt, A., F., Ahmed, M., N., Bhatti, M., H., Choudhary, M., A., Ayub, K. and Tahir, M., N. (2019). Synthesis, structural properties, DFT studies, antimicrobial activities and DNA binding interactions of two newly synthesized organotin(IV) carboxylates. *J. Mol. Struct.*, **1191**, 291-300.
- [20] Devi, J., Yadav, J. and Singh, N. (2019). Synthesis, characterization, in vitro antimicrobial, antioxidant and anti-inflammatory activities of diorganotin(IV)

complexes derived from salicylaldehyde Schiff bases. *Research on Chemical Intermediates*, **45**, 3943-3968.

[21] Slawek, P., Carraher Jr., C., E., Roner, M., R., Mosca, F., Moric-Johnson, A., Miller, L. and Haky, J., E. (2019). Amino Acid Organotin Polymers from Diglycine-Synthesis, Structural Characterization and Initial Anticancer Activity. *J. Inorg. Organomet. P.*, 1-14.

[22] Roner, M., R., Carraher Jr., C., Miller, L. Mosca, F., Slawek, P., Haky, J., E. and Frank, J. (2019). Organotin Polymers as Antiviral Agents Including Inhibition of Zika and Vaccina Viruses. *J. Inorg. Organomet. P.*, 1-11.

[23] Chen, C., Chen, L., Yao, Y., Artigas, F., Huang, Q. and Zhang, W. (2019). Organotin Release from Polyvinyl Chloride Microplastics and Concurrent Photodegradation in water: Impacts from Salinity, Dissolved Organic Matter, and Light Exposure. *Environ. Sci. Technol.*, **53**(18), 10741-10752.

[24] Holz, J., Pfeffer, C., Zuo, H., Beierlein, D., Richter, G., Klemm, E. and Peters, R. (2019). In Situ Generated Gold Nanoparticles on Active Carbon as Reusable Highly Efficient Catalysts for a  $C_{sp^3}$ - $C_{sp^3}$  Stille Coupling. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 10330-10334.

[25] Gielen, M., Dalil, H., Biesemans, M. Manico, B., de Vos, D. and Willem, R. (1999). Di- and Tri-Organotin Derivatives of 3S, 4S-3-[ (R)-1-(tert-butyl-dimethylsilyloxy)ethyl]-4-[ (R)-1-carboxyethyl]-2-azetidinone: Synthesis, Characterization and *in vivo* Antitumour Activity. *Appl. Organometal. Chem.*, **13**, 515-520.

[26] Alama, A., Tasso, B., Novelli, F. and Sparatore, F. (2009). Organometallic compounds in oncology: implications of novel organotins as antitumor agents. *Drug Discovery Today*, **14** (9,10), 500-508.

[27] Öztaş, S., G., Şahinn, E., Ancin, N., Ide, S. and Tüzün, M. (2003). Structural and spectral studies of N- (3-hydroxypyridine-2-yl)-5-bromosalicylideneimine and their dimethyltin(IV) complexes. *Z. Kristallogr.*, **218**, 492.496.

- [28] Öztaş, N. A., Yenişehirli, G., Ancin, N., Öztaş, S. G., Özcan, Y. and Ide, S. (2009). Synthesis, characterization, biological activities of dimethyltin (IV) complexes of Schiff bases with ONO-type donors. *Spectrochim Acta Part A*, **72**, 929-935.
- [29] Qin, W., Long, S., Panunzio, M. and Biondi, S. (2013). Schiff Bases: A Short Survey on an Evergreen Chemistry Tool. *Molecules*, **18**, 12264-12289.
- [30] Schiff, H. (1866). Sopra un nuova serie di basi organiche. *Giorn. Di Scienze Nat. ed Econom.* **2**, 201-258.
- [31] El-Karim, I., A., G., Negm., N., A., Shafek, S., H. and El-aal, K., A., M. A. (2019). Synthesis, characterization, surface and antimicrobial activity of some nonionic di-Schiff base surface-active agents. *J. Bas. Environ. Sci.*, **6**, 131-138.
- [32] Sharma, D., Revanasiddappa, H., D. and Jayalakshmi, B. (2019). DNA/BSA interaction and in vitro antimicrobial studies of Mn(III) complexes bearing bidentate N, O donor Schiff bases. *J. Iran Chem. Soc.*
- [33] Selim, M., R., Zahram, M., A., Belal, A., Abusaif, M., S., Shedid, S., A., Mehany, A., B., M., Elhagali, G., A., M. and Ammar, Y., A. (2019). Hybridized Quinoline Derivatives as Anticancer Agents: Design, Synthesis, Biological Evaluation and Molecular Docking. *Anti-Cancer Agents in Med. Chem.*, **19**(4), 439-452.
- [34] Ishak, N., N., M., Jamsari, J., Ismail, A., Z., Tahir, M., I., M., Tiekink, E., R., T., Veerakumarasivam, A. and Ravoof, T., B., S., A. (2019). Synthesis, characterization and biological studies of mixed-ligand nickel (II) complexes containing imidazole derivatives and thiosemicarbazide Schiff bases. *J. Mol. Struct.*, **1198**, 1-10.
- [35] Islam, N., Rahman, H. and R., L. (2018). Kinetics and mechanism of hydrolysis of urea and N,N'-diacetyl urea in presence of cobalt(II), copper(II), zinc(II)-Schiff base complexes. *Int. J. Adv. Res.*, **6**(1), 521-529.
- [36] Yang, Z., Xue, P., Zhang, L. and Chen, P. (2019). Effect of a bridge unit on the mechanochromism of phenothiazine-bases Schiff bases. *New J. Chem.*, **43**, 14603-14608.



- [37] Divar, M., Khabnadideh, S., Sabet., R., Zomorodian, K., Ershadi, N. and Hassanpour, F. (2019). An Efficient Method for Synthesis of Some Novel Spiro[indoline-thiazolidine]dione Derivatives. *Chemical Methodologies*, **3**(2), 237-250.
- [38] Surve, N., N., Shankar, R., Saud, K., Gupta, R., Pandey, S., Chavhan, S., T. and Chavan, R., P. (2016) Synthesis, Characterization of some Schiff's bases derived from phenylhydrazine. *Intl. J. Chem. Studies*. **4**(1), 109-111.
- [39] Ahmadzadeh, R., Azarkish, M. and Sedaghat, T. (2014). Synthesis, Spectroscopic Characterization, Thermal Analysis and Antibacterial Activity of Ni(II), Cu(II) and Zn(II) Complexes with Schiff bases Derived from  $\beta$ -Diketones. *J. Mex. Chem. Soc.* **58**(2), 173-179.
- [40] Collinson, S., R. and Fenton, D., E. (1996). Metal complexes of bibracchial Schiff base macrocycles. *Coord. Chem. Rev.* **148**, 19-40.
- [41] Osowole, A., A., Kolawole, G., A. and Fagade, O. E. (2008). Synthesis, characterization and biological studies on unsymmetrical Schiff-base complexes of nickel(II), copper(II) and zinc(II) and adducts with 2,2'-dipyridine and 1,10-phenanthroline. *J. Coord. Chem.* **61**(7), 1046-1055.
- [42] Grivert, D., J. and Griffin, J., H. (1993). Specific DNA Cleavage Mediated by [SalenMn(III)]<sup>+</sup>. *J. Org. Chem.* **58**, 820-822.
- [43] Routler, S., Bernier, J., L., Waring, M., J., Colson, P., Houssier, C. and Bailly, C. (1996). Synthesis of a functionalized Salen-Copper Complex and Its Interaction with DNA. *J. Org. Chem.* **61**, 2326-2331.
- [44] Rocha-Del Castillo, E., Gómez-García, O., Andrade-Pavón, D., Vila-Tanaca, L., Ramírez-Apan, T., Nieto-Camacho, A. and Gómez, E. (2018). Dibutyltin(IV) Complexes Derived from L-DOPA: Synthesis, Molecular Docking, Cytotoxic and Antifungal Activity. *Chem. Pharm. Bull.* **66**, 1104-1113.

- [45] Liou, J. R., El-Shazly, M., Du, Y., C., Tseng, C., N., Hwang, T., L., Chuang, Y., L., Hsu, Y., M., Hsieh, P., W., Wu, C., C., Chen., S., L., Hou, M., F., Chang, F., R. and Wu, Y., C. (2013) 1,5-Diphenylpent-3-en-1-yne and methyl naphthalene carboxylates from *Lawsonia inermis* and their anti-inflammatory activity. *Phytochemistry*, **88**, 67-73.
- [46] Wongsa, N., Kanokmedhakul, S., Kanokmedhakul, K., Kongsaree, P., Prabpai, S. and Pyne, S., G. (2013). Parviflorals A-F, trinorcadalenes and bis-trinorcadalenes from the roots of *Decaschistia parviflora*. *Phytochemistry*, **95**, 368-374.
- [47] Liu, F., Li, F., S., Yang, Y., N., Jiang, J., S., Li, L. and Zhang, P., C. (2015). Neuroprotective naphthalene and flavan derivatives from *Polygonum cuspidatum*. *Phytochemistry*, **110**, 150-159.
- [48] Xing, C., Hao, L., Zang, L., Tang, X., Zhao, Y. and Lu, J. (2020). A highly selective fluorescent probe for Al<sup>3+</sup> based on bis(2-hydroxy-1-naphthaldehyde) oxaloyldihydrazone with aggregation-induced emission enhancement and gel properties. *Spectrochim. Acta A*, **224**, 1-8.
- [49] Qiao, Z., Wu, Y., Tang, B., Perestrelo, R. and Bhalla, R. (2019) An AIE and ESIPT active Schiff base as colorimetric probe of Fe<sup>3+</sup> and turn-on fluorescent probe of Al<sup>3+</sup>: Experimental and theoretical studies. *Tetrahedron Lett.*, **60**, 150918-150925.
- [50] Uddin, M., N., Siddique, Z., A., Mase, N., Uzzaman, M. and Shumi, W. (2019). Oxotitanium(IV) complexes of some bis-unsymmetric Schiff bases: Synthesis, structural elucidation and biomedical applications. *Appl Organometal. Chem.*, **33**(6), 1-15.
- [51] Rahimova, A., R., Ismayilov, Z., L., and Ilyasly, T., M. (2017). Antimicrobial activity of N-3-hydroxypropyl-(2-hydroxynaphthalimine) and its metal complexes. *Azerbaijan Chem. J.* **3**, 48-50.
- [52] Nath, M., Yadav, R., Gielen, M., Dalil, H., de Vos, D. and Eng, G. (1997). Synthesis, Characteristic Spectral Studies and *in vitro* Antimicrobial and Antitumour

Activities of Organotin (IV) Complexes of Schiff Bases Derived from Amino-acids. *Appl. Organometal. Chem.* **11**, 727-736.

[53] Hong, M., Yin, H., Zhang, X., Li, C., Yue, C. and Cheng, S. (2013). Di- and triorganotin(IV) complexes with 2-hydroxy-1-naphthaldehyde 5-chloro-2-hydroxylhydrazone: Synthesis, characterization and in vitro antitumor activities. *J. Organomet. Chem.* **724**, 23-31.

[54] Zugazagoitia, J., S., Maya, M., Damián-Zea, C., Navarro, P., Beltrán, H., I. and Peón, J. (2010). Excited-State Dynamics and Two-Photon Absorption Cross Sections of Fluorescent Diphenyl-Tin<sup>IV</sup> Derivatives with Schiff Bases: A Comparative Study of the Effect of Chelation from the Ultrafast to the Steady-State Time Scale. *J. Phys. Chem.* **114**, 704-714.

[55] Lee, M., S., Mohd, H., Sim, K., S., Malek, S., N., A. and Lo, K., M. (2013). Synthesis, characterization and biological activity of diorganotin complexes with ONO terdentate Schiff base. *Spectrochim. Acta. A*, **406**, 272-278.

[56] Zamudio-Rivera, L.S., George-Tellez, R., López-Mendoza, G., Morales-Pacheco, A., Flores, E., Höpfl, H., Barba, V., Fernández, F. J., Cabirol, N. and Beltrán, H. I. (2005). Synthesis, Characterization, Biocide and Toxicological Activities of Di-*n*-butyl- and Diphenyl-tin IV-Salicyliden- $\beta$ -Amino Alcohol Derivatives. *Inorg. Chem.*, **44**, 5370.

[57] Kong, X., Grindley, T., B., Bakshi, P., K. and Cameron T., S. (1993). Convenient Preparation of Hyndered Dialkyltin(IV) Derivatives. *Organometalicsl.* **12**, 4881-4886.

[58] Geary, W., J. (1970). The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds. *Coord. Chem. Rev.* **7**, 81-122.

[59] Issa, R., M., Khedr, A., M. and Rizk, H. (2008). <sup>1</sup>H NMR, IR and UV/VIS Spectroscopic Studies of Some Schiff Bases Derived From 2-Aminobenzothiazole and 2-Amino-3-hydroxypyridine. *J. Chin. Chem. Soc.* **55** (4), 875-884.

- [60] Venkatachalam, T., K., Pierens, G., K., Campitelli, M., R. and Reutens, D., C. (2010). Structural investigation on phenyl- and pyridine-2-ylamino(methylene)naphthalen-2(3*H*)-one. Substituent effects on the NMR chemical shifts. *Magn. Reson. Chem.* **48**, 585-592.
- [61] Lockhart, T., P. and Manders, W., F. (1986). Structure Determination by NMR Spectroscopy. Correlation of  $|^2J(^{119}\text{Sn},^1\text{H})|$  and the Me-Sn-Me Angle in Methyltin(IV) Compounds. *Inorg. Chem.* **25** (7), 892-895.
- [62] Smith, F., E., Khoo, L., E., Goh, N., K., Hynes, R., C. and Eng, G. (1996). The synthesis, and molecular and crystal structure of diphenyl(2-oxidonaphthylmethyliminoacetato)tin(IV). *Can. J. Chem.* **74**, 2041-2047.
- [63] Sedaghat, T., Habibi, R., Motamedi, H. and Khavasi, H., R. (2012). Synthesis, structural characterization and antibacterial activity of diorganotin(IV) complexes with ONO tridentate Schiff bases containing pyridine ring. *Chinese. Chem. Lett.* **23**, 1355-1358.
- [64] Cantón-Díaz, A., M., Muñoz-Flores, B., M., Moggio, I., Arias, E., De León, A., García-López, M., C., Santillán, R., Ochoa, M., E. and Jiménez-Pérez, V., M. (2018). One-pot microwave-assisted synthesis of organotin Schiff bases: an optical and electrochemical study towards their effects in organic solar cells. *New J. Chem.* **42**, 14586-14596.
- [65] Ancin, N., Öztas, S., G. and Íde, S. (2007). Synthesis and characterization of diorganotin(IV) complexes of tridentate Schiff bases: crystal structure of [*N*-(3-hydroxypyridine-2-yl)-5-chlorosalicylideneiminato]dimethyltin(IV). *Struct. Chem.* **18**, 667-675.
- [66] Kumar, S. and Nath, M. (2018). New diorganotin(IV) complexes of salicylaldehyde based hydrazones bearing furan heterocycle moiety: X-ray structural investigation of dimethyltin(IV) and diphenyltin(IV) complexes. *J. Organomet. Chem.* **856**, 87-99.