



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

**SÍNTESIS DE COMPLEJOS PENTA Y HEPTACOORDINADOS MONO Y DINUCLEARES
CON LIGANTES TIPO BASES DE SCHIFF Y CARBOXILATOS QUE CONTIENEN
DIBUTIL, DIFENIL Y DIMETILESTAÑO(IV)**

T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. ALEJANDRO RAMÍREZ JIMÉNEZ



TUTOR: DRA. ELIZABETH GÓMEZ PÉREZ

AÑO: 2009

El presente trabajo de investigación se realizó en el Laboratorio de Química Inorgánica 5, Departamento de Química Inorgánica del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección de la Dra. Elizabeth Gómez Pérez con los apoyos de la beca 211350 y el proyecto APOY-COMPL 90573 otorgados por el CONACyT y el proyecto IN203908 concedido por la DGAPA.

Parte de este trabajo se publicó en la revista:

Journal Organometallic Chemistry, **2009**, 694, 2965-2975.

JURADO ASIGNADO

Presidente: Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens Facultad de Química, UNAM

Vocal: Dr. Rafael Moreno Esparza Facultad de Química, UNAM

Vocal: Dra. Verónica García Montalvo Instituto de Química, UNAM

Vocal: Dr. Herbert Höpfl Bachner UAEMorelos

Secretario: Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera Instituto de Química, UNAM

Tutor: Dra. Elizabeth Gómez Pérez

Sustentante: Q. Alejandro Ramírez Jiménez

Agradecimientos

A la UNAM por todo lo que esta gran institución significa y por el orgullo que es para mi ser parte de ella.

Al CONACyT por la beca 211350 y el el financiamiento otorgado para la realización de este proyecto APOY-COMPL 90573.

A la DGAPA por el financiamiento del proyecto IN203908.

A Mi tutora, la Dra. Elizabeth Gómez Pérez por todo el apoyo y por lo que me permitió aprender durante todo el tiempo que trabaje a su lado.

Al H. Jurado asignado por el Comité Académico por la revisión y las observaciones hechas para la culminación de este trabajo.

Al Instituto de Química de la UNAM y a todo su personal, muy especialmente a los técnicos, Rubén A. Toscano y Simón Hernández (rayos-X), Rocío Patiño (IR), Javier Pérez y Luis Velasco (Masas), Erendira García (AE, MS-ESI), Nieves Zavala (RMN) y Antonio Nieto (pruebas biológicas).

A quién toda mi vida a estado a mi lado apoyándome en todo momento, Mi madre: Elvia Jiménez Huerta.

ÍNDICE

ABREVIATURAS	1
ÍNDICE DE COMPUESTOS	2
1 INTRODUCCIÓN	4
2 ANTECEDENTES	
Importancia de los complejos de organoestaño	6
2.1 Aplicaciones industriales	6
Estabilización del policloruro de vinilo (PVC)	7
Organoestananos en síntesis orgánica	8
Catálisis homogénea	9
Reacción de Still	9
Transesterificación	9
2.2 Modos de coordinación de los carboxilatos metálicos	11
2.3 Carboxilatos de organoestaño	12
2.3.1 Métodos de síntesis	12
2.3.2 Carboxilatos de triorganoestaño	13
2.3.3 Carboxilatos de diorganoestaño	15
2.3.4 Complejos de organoestaño(IV) derivados de piridincarboxilatos	18
2.3.5 Complejos de organoestaño(IV) derivados de piridindicarboxilatos	20
2.3.6 Complejos de diorganoestaño con ácidos dicarboxílicos tipo bencílicos	25
2.4 Complejos de organoestaño con bases de Schiff	26
2.4.1 Métodos de preparación generales de complejos de organoestaño(IV) con bases de Schiff	28
2.4.2 Ejemplos de complejos penta- hexa y heptacoordinados de organoestaño(IV)	29
3 JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	33

4 COMPLEJOS MONONUCLEARES HEPTACOORDINADOS DE DIORGANOESTAÑO(IV) **34**

- 4.1 Síntesis **34**
- 4.2 Caracterización por espectrofotometría infrarroja (IR) **35**
- 4.3 Caracterización por espectrometría de masas (FAB⁺) **37**
- 4.4 Caracterización con RMN **40**
 - RMN de ¹H **40**
 - RMN de ¹³C **46**
 - RMN de ¹¹⁹Sn **52**
- 4.5 Caracterización con difracción de rayos X de monocristal **52**

5 COMPLEJOS PENTACOORDINADOS DE DIBUTILESTAÑO (IV) **58**

- 5.1 Síntesis del complejo 2h **58**
- 5.2 Caracterización del complejo 2h con RMN **59**
- 5.3 Síntesis de los complejos 3h y 4h **64**
- 5.4 Caracterización de los complejos 3h y 4h con RMN **65**
 - 5.4.1 Caracterización de los complejos 3h y 4h con RMN de ¹³C **69**
- 5.5 Caracterización de los complejos 2h, 3h y 4h con RMN de ¹¹⁹Sn **71**
- 5.6 Caracterización con espectrometría de masas **71**
- 5.7 Caracterización con difracción de rayos-X de monocristal **72**
- 5.8 Mecanismos de reacción propuestos **78**
 - 5.8.1 Mecanismo de reacción propuesto para la formación del complejo 2h **78**
 - 5.8.2 Mecanismo de reacción propuesto para la formación de los complejos 3h y 4h **79**

6 COMPLEJOS DINUCLEARES HEPTACOORDINADOS DE DIBUTILESTAÑO(IV) **83**

- 6.1 Síntesis **83**
- 6.2 Caracterización con IR **85**
- 6.3 Caracterización con espectrometría de masas (FAB⁺) **87**
- 6.4 Caracterización con resonancia magnética nuclear (RMN) **90**
 - 6.4.1 Caracterización con RMN de ¹¹⁹Sn **103**
- 6.5 Caracterización con difracción de rayos-X de monocristal **104**

7 CONCLUSIONES **111**

8 PARTE EXPERIMENTAL **113**

9 REFERENCIAS **138**

10 ANEXO **143**

Estudio de la actividad antioxidante y antiinflamatoria **143**

Actividad antioxidante por el método del DPPH (2,2-difenil picrilhidracilo) **143**

Estudio de la actividad antiinflamatoria por el método de edema inducido por 13-acetato-12-O-tetradecanoilforbol (TPA) **146**

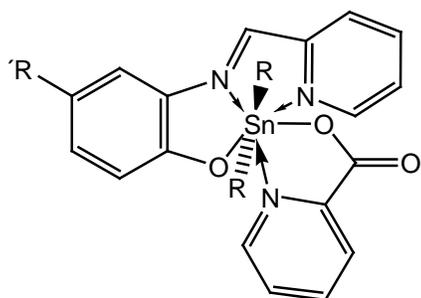
Procedimiento para el ensayo de la actividad antioxidante por reducción del radical libre 2,2-difenil-1-picrilhidracilo (DPPH) **148**

Procedimiento para el ensayo de la actividad antiinflamatoria mediante el modelo de edema inducido por TPA **148**

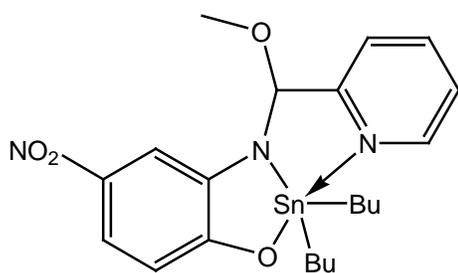
Abreviaturas

AE	Análisis elemental
Ar	Arilo
BPP	Bipirámide pentagonal
BPT	Bipirámide trigonal
¹³ C	Isótopo de carbono con masa atómica 13
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
CD ₂ Cl ₂	Diclorometano deuterado
cm ⁻¹	Número de onda
d	Doblete
DBE	Dibutilestaño
dd	Doble de dobles
ddd	Doble de doble de dobles
DMSO	Dimetilsulfóxido
EM	Espectrometría de masas
EM-AR	Espectrometría de masas de alta resolución
ESI	Ionización por electroespray
FAB	Fast atom bombardement
g	Gramo
h	Hora
¹ H	Hidrógeno
Hz	Hertz
IE	Impacto electrónico
IR	Infrarrojo
J	Constante de acoplamiento
Me	Metilo
MHz	Megahertz
n-Bu	Butilo
n-Bu ₂ Sn	Dibutilestaño
mL	Mililitro
m/z	Relación masa/carga
Oh	Octaédrica
p. f.	Punto de fusión
Ph	Fenilo
pp	Precipitado
ppm	Partes por millón
PVC	Policloruro de vinilo
RMN	Resonancia magnética nuclear
Sn	Estaño
¹¹⁹ Sn	Isótopo de estaño con masa atómica 119
TBE	Tributilestaño
TMS	Tetrametilsilano
Å	Amstrong
δ	Desplazamiento químico en resonancia magnética nuclear
ν	Modo de vibración en infrarrojo
θ	Ángulo

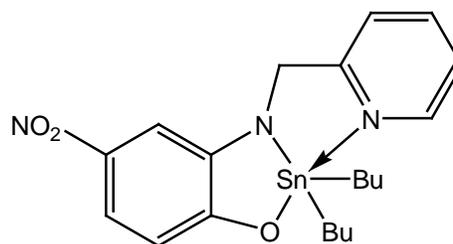
ÍNDICE DE COMPUESTOS



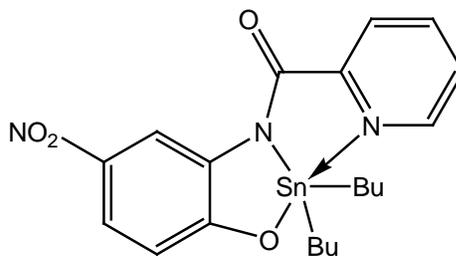
- | | |
|---|---|
| 1a) R = Me, R' = H | 1g) R = n-Bu, R' = H |
| 1b) R = Me, R' = Me | 1h) R = n-Bu, R' = Me |
| 1c) R = Me, R' = Cl | 1i) R = Ph, R' = Cl |
| 1d) R = Me, R' = NO ₂ | 1j) R = Ph, R' = NO ₂ |
| 1e) R = n-Bu, R' = H | 1k) R = Ph, R' = H |
| 1f) R = n-Bu, R' = Me | 1l) R = Ph, R' = Me |



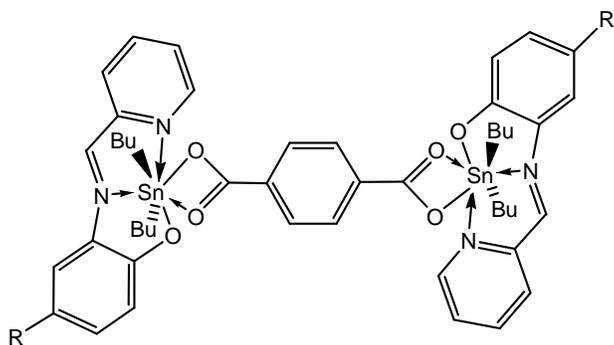
2h



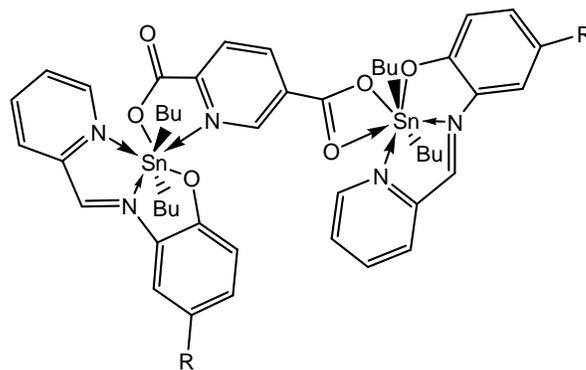
3h



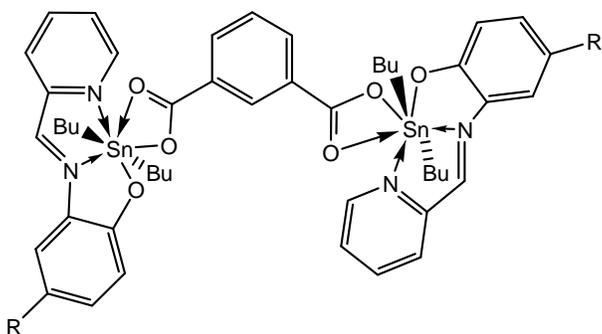
4h



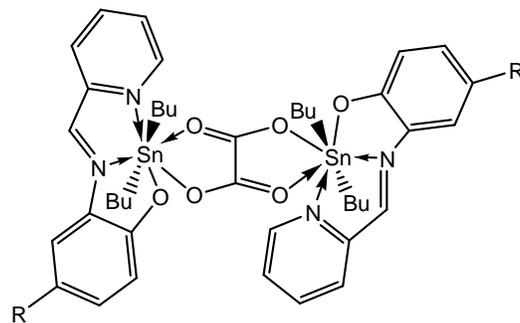
- 2a)** R = H
2b) R = CH₃
2c) R = Cl
2d) R = NO₂



- 4a)** R = H
4b) R = CH₃
4c) R = Cl
4d) R = NO₂



- 3a)** R = H
3b) R = CH₃
3c) R = Cl
3d) R = NO₂



- 5a)** R = H
5b) R = CH₃
5c) R = Cl
5d) R = NO₂

1 INTRODUCCIÓN

El estaño es un elemento del grupo 14 en la tabla periódica, está presente en la corteza terrestre principalmente en el mineral casiterita como óxido de estaño(IV) (SnO_2) el cual contiene hasta 87% de estaño, tiene dos formas alotrópicas, estaño α de color blanco plateado y estaño β de color gris el cual se forma por debajo de los 13°C y tiene la característica de ser quebradizo.¹ Los estados de oxidación que presenta el Sn en sus compuestos son II y IV de los cuales el más estable es el estaño(IV),^{2, 13} estos compuestos presentan una gran variedad de estructuras y geometrías, la más común es la tetraédrica con hibridación sp^3 . Sin embargo, la presencia de elementos muy electronegativos unidos al estaño provoca que este sea susceptible a formar complejos hipervalentes con números de coordinación cinco con geometría de bipirámide trigonal con hibridación sp^3d , seis con geometría octaédrica e hibridación sp^3d^2 , o siete que adoptan geometría de bipirámide pentagonal con hibridación sp^3d^3 .³

Aproximadamente el 80% de la producción mundial de estaño se destina a la fabricación de productos metálicos, sin embargo, la producción de compuestos de organoestaño los cuales presentan por lo menos un enlace C-Sn, se ha elevado debido su amplia gama de aplicaciones. Compuestos de triorganoestaño se utilizaron como aditivos en pinturas para prevenir el crecimiento de organismos en los cascos de los barcos, plataformas marinas y redes de pesca.⁴ Desafortunadamente muchos de estos compuestos tienen una elevada toxicidad⁸ por lo que su uso ha sido restringido en varios países⁹ y se ha hecho necesaria su cuantificación incluso a muy bajas concentraciones.¹⁰ Otros compuestos han sido utilizados como insecticidas, fungicidas,⁵ bactericidas,⁶ antiviral,⁷ como preservadores de madera, textiles, papel y cuero.¹

Dentro de los compuestos de organoestaño, los carboxilatos resultan de gran interés por las propiedades mencionadas anteriormente y porque este tipo de compuestos pueden formar estructuras muy diversas, dependiendo de la naturaleza de los carboxilatos, el organoestaño, el disolvente, y las condiciones de reacción. Pudiéndose formar especies monoméricas, oligoméricas o poliméricas con diferentes geometrías y modos de coordinación de los carboxilatos hacia el metal.²⁰

Varios complejos de diorganoestaño(IV) con ligantes que contienen nitrógeno y oxígeno como átomos donadores han presentado una importante actividad citotóxica. Se han realizado ensayos *in vitro* con un gran número de complejos que contienen carboxilatos, algunos de estos han resultado más activos que el *cis*-platino contra diferentes líneas celulares encontrando que los compuestos más activos resultaron ser los derivados de butilo.¹¹ Se sabe que la toxicidad así como la actividad biológica esta relacionada con el tipo y el número de grupos orgánicos unidos al estaño, de este modo los derivados de triorganoestaño son más tóxicos que los de diorganoestaño, estos a su vez que los de monoorganoestaño, en tanto los de tetraorganoestaño no presentan actividad biológica.^{4, 12}

Los carboxilatos de diorganoestaño han sido utilizados como estabilizadores de polímeros como el policloruro de vinilo, como catalizadores en reacciones de transesterificación, polimerización de espumas de poliuretano y en el curado de silicones.

En este trabajo se describe la síntesis, caracterización de nuevos complejos de diorganoestaño(IV) derivados del ligante (*E*)-2-((piridin-2-il)metilidenamino-4-R-fenol (R = H, CH₃, Cl, NO₂) y carboxilatos. Además se evaluó la actividad antioxidante y antiinflamatoria de algunos compuestos derivados de dibutilestaño con resultados satisfactorios.

2 IMPORTANCIA DE LOS COMPLEJOS DE ORGANOESTAÑO

2.1 APLICACIONES INDUSTRIALES

La producción mundial de compuestos de organoestaño ha aumentado considerablemente desde hace algunas décadas, ha pasado de unas 5,000 toneladas en 1965 a más de 50,000 en los últimos años,¹² lo anterior debido a las diversas aplicaciones que estos compuestos han tenido. Por la toxicidad de algunos compuestos, en años recientes se ha incrementado el uso de compuestos que resulten menos dañinos al ser humano del tipo R_2SnX_2 y R_3SnX , los cuales ocupan aproximadamente dos tercios del total, sin embargo, se continúan utilizando compuestos del tipo R_3SnX como biocidas o pesticidas,¹³ cabe mencionar que los compuestos de tipo R_4Sn no presentan actividad biológica y no han tenido un uso comercial, sin embargo, son intermediarios muy importantes en la síntesis de otros derivados. Los derivados de trimetil- y trietilestaño(IV) son altamente tóxicos contra mamíferos por lo cual se ha evitado su uso,¹⁴ en cambio, cierta clase de dioctilestananos no son tóxicos y han sido apropiados para su uso en empaques de alimentos.¹⁵

La actividad biológica de los compuestos de organoestaño contra hongos bacterias y algas fue observada por primera vez en el Instituto para la Química Orgánica en Holanda por Van de Kerk y Luijten a finales de la década de los 40.³

Algunos de los triorganoestannanos más comúnmente usados como biocidas se muestran a continuación.

$\text{Ph}_3\text{SnOCOMe}$	funguicida (agroquímico)
Ph_3SnOH	funguicida (agroquímico)
1- $\text{Cy}_3\text{Sn}(1,2,4\text{-tiazol})$	acaricida (agroquímico)
$\{(\text{PhMe}_2\text{CCH}_2)_3\text{Sn}\}\text{O}$	acaricida (agroquímico)
$\text{Bu}_3\text{SnOCOPh}$	desinfectante
$(\text{Bu}_3\text{Sn})_3\text{PO}$	funguicida (conservación de madera)
$(\text{Bu}_3\text{Sn})_3\text{O}$	funguicida(conservación de madera, biocida en pinturas)
Bu_3SnF	biocida en pinturas de uso marítimo
$\text{Bu}_3\text{SnOCOMe}$	biocida en pinturas de uso marítimo
$\text{Bu}_3\text{SnOCO}(\text{CH}_2)_4\text{-}$	biocida en pinturas de uso marítimo
CO_2SnBu_3	
Ph_3SnX (X= Cl, F, OH o OCOMe)	biocida en pinturas de uso marítimo

Estabilización de policloruro de vinilo (PVC)

Actualmente una de las principales aplicaciones de los compuestos de di- y monoalquilestano(IV) es su utilización como estabilizadores del PVC. La adición de 1-1.5% de estos compuestos al PVC previene la pérdida de ácido clorhídrico por calentamiento durante el procesamiento y subsecuentemente por acción de la luz solar, los estabilizadores térmicos más eficientes son aquellos que contienen enlaces Sn-S, mientras que cuando se requiere buena estabilidad contra la luz se utilizan bis(carboxilatos) de dialquilestano(IV) siendo el maleato de diorganoestano uno de los mejores. Algunos de los compuestos más comunes se muestran a continuación.

$R_2Sn(SCH_2CO_2Oct)_2$	R = Me, Bu, Oct, BuOCOCH ₂ CH ₂
$R_2Sn(SCH_2CO_2Oct)_3$	R = Me, Bu, Oct, BuOCOCH ₂ CH ₂
$R_2Sn(SC_{11}H_{23})_2$	R = Me, Bu
$(RSnS_{1.5})_4$	R = Bu
$R_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$	R = Bu
$\{R_2Sn(OCOCH=CHCO_2)\}_n$	R = Me, Bu, Oct
$R_2Sn(OCOCH=CHCO_2R')$	R = Bu, R' = Me, Bu, Oct

$R_2Sn(SCH_2CO_2Oct)_2$ tiene una toxicidad muy baja por lo que se usa como aditivo en empaques de alimentos, botellas para bebidas, tuberías y recipientes para agua potable.¹⁵

Organoestanoes en síntesis orgánica

Muchos de los compuestos de organoestaño son estables al aire, a la humedad y pueden ser almacenados por largos periodos de tiempo, toleran procesos como destilaciones ordinarias, separación por cromatografía o recristalización, son solubles en muchos de los disolventes orgánicos comunes, pero, insolubles en agua y pueden ser tratados con las técnicas usadas en síntesis orgánica. Cuando el problema implica la separación de productos no deseados de estaño, este se puede resolver por la simple agitación de la mezcla de reacción con una disolución acuosa de fluoruro de potasio y separar después por filtración de los productos insolubles de fluoruro de estaño formados. Debido a estas características se han utilizado en síntesis orgánicas y presentan reactividad tanto en reacciones homolíticas como heterolíticas, los reactivos típicamente usados en reacciones homolíticas son hidruros de trialkylestaño(IV) los cuales se utilizan como iniciadores de radicales libres, agentes reductores y menos usados como reactivos intermediarios en síntesis orgánica. Los reactivos para reacciones heterolíticas involucran especies catiónicas o aniónicas; como especies aniónicas se utilizan compuestos con litio, pero también con sodio, potasio y magnesio, incluso complejos con cobre (II). Los agentes catiónicos más comunes son los

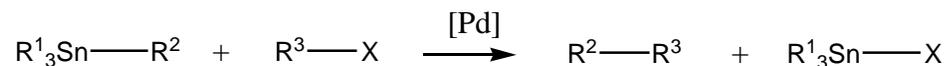
halogenuros, alcóxidos y triflatos los cuales son usados como ácidos de Lewis o para formar enolatos.

Catálisis homogénea

Compuestos de organoestaño, más específicamente ésteres de diorganoestaño(IV), por ejemplo, dilaureato de dibutilestaño(IV), diacetato de dibutilestaño(IV) y bis(2-etilhexanoato) de dibutilestaño(IV), presentan alta actividad catalítica y son usados en la manufactura de poliuretanos y para el acoplamiento cruzado en el proceso de curado de silicones.¹⁶

Reacción de Stille

La primera reacción de compuestos de organoestaño catalizada por paladio fue publicada en 1976 por el grupo de trabajo de Eaborn.¹⁷ La reacción catalizada por metales de transición de electrófilos orgánicos con organoestanoes es una de las reacciones más usadas y eficientes en la formación de enlaces carbono-carbono la cual ahora es nombrada reacción de Stille.¹⁸



Transesterificación

La transesterificación es una de las reacciones más importantes en la química orgánica sintética, desafortunadamente los rendimientos obtenidos no son los deseados debido a la reversibilidad de la reacción. Pereyre^{19a} descubrió que alcóxidos de tributilestaño son capaces de catalizar reacciones de transesterificación con rendimientos moderados (30-70%), cuando una mezcla de éster, alcohol y Bu₃SnOR' es calentada a 120° de 40-100 h.

En estudios posteriores hechos por Poller^{19b} se encontraron resultados similares, después Pilati^{19c} comparó estos compuestos con compuestos de titanio,

concluyendo que el compuesto $\text{Ti}(\text{OBU}_4)$ es más eficiente que los organoestanoanos probados. Debido a esos resultados se estimó que los compuestos de organoestaño no eran los más adecuados para estas reacciones, sin embargo, la opinión cambió cuando se utilizaron tetraorganodiorganoxanos como catalizadores, estos son cristalinos, estables al aire, tienen punto de fusión alto, son relativamente no tóxicos y han tenido una efectividad alta en reacciones de transesterificación. Otera diseñó un método para la transesterificación con condiciones suaves en donde se estudió el efecto de los sustituyentes en la reacción entre el metilbutirato y alcohol bencílico. Todos los diorganoxanos mostraron una gran actividad catalítica con una muy baja concentración de catalizador, una de las ventajas es que como la reacción se lleva a cabo en condiciones cercanas a la neutralidad varios grupos funcionales son tolerados.

El mecanismo probable se ilustra en la siguiente figura 2.1, el primer paso supone la formación de un alcoxiorganoxano seguido de la coordinación del éster. Subsecuentemente la alcoholólisis libera el producto de transesterificación y regenera el alcoxiorganoxano.^{19d}

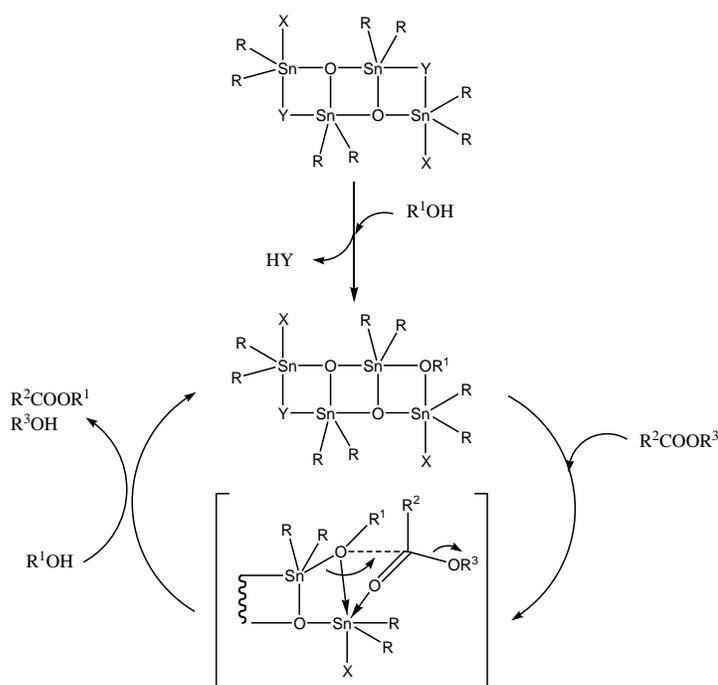
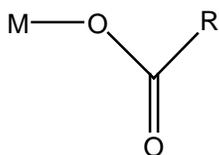


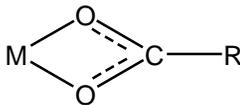
Figura 2.1 Mecanismo propuesto para la transesterificación catalizada por estaño

2.2 MODOS DE COORDINACIÓN DE LOS CARBOXILATOS METÁLICOS

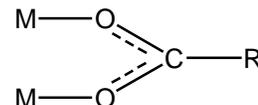
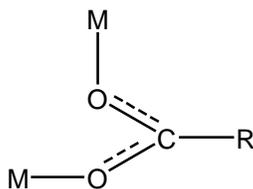
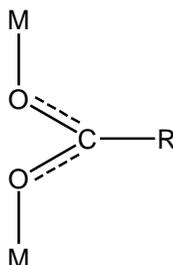
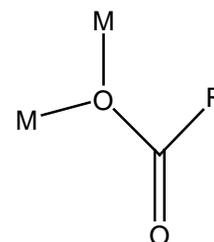
Un carboxilato se puede enlazar a centros metálicos en diversas formas como se muestran a continuación:



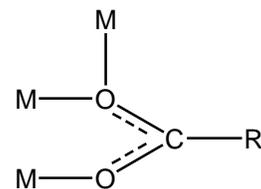
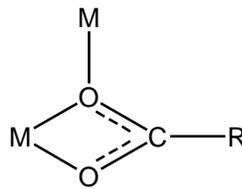
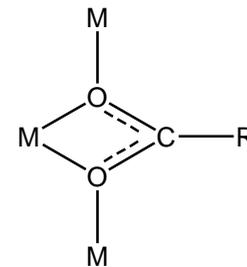
Ligante monodentado



Ligante quelato

Ligante bidentado
puente syn-synLigante bidentado
puente syn-antiLigante bidentado
puente anti-anti

Ligante puente monoatómico

Ligante puente monoatómico
con un puente adicionalLigante con arreglos que implican
quelatación y puentes

Los ligantes que forman anillos quelato a su vez se pueden dividir en tres subtipos los cuales se pueden distinguir de acuerdo al grado de simetría, el tipo más asimétrico (anisobidentado) ocurre cuando uno de los enlaces es covalente mientras que el otro es un enlace secundario,⁶⁶ estos son más usualmente observados en complejos metálicos del grupo principal, el segundo subtipo (monometálico biconectivo) es raro y es el resultado de la formación de un enlace

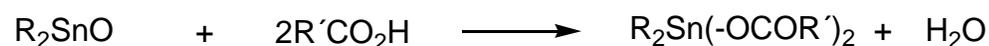
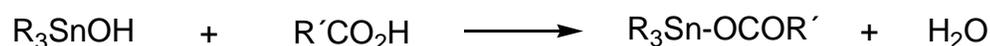
covalente y uno de coordinación, el tercer subtipo es el más simétrico (isobidentado) y se encuentra principalmente en los complejos de metales de transición.⁶⁷

2.3 CARBOXILATOS DE ORGANOESTAÑO

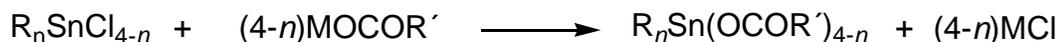
Existe en la literatura un gran número de compuestos con enlaces Sn-O, para su síntesis se han utilizado diferentes métodos como son: la hidrólisis de halogenuros de organoestaño, la reacción de óxidos o halogenuros de estaño con diferentes ligantes como ácidos carboxílicos, sulfónicos, fosfóricos, fenoles entre otros. Debido a la gran cantidad de publicaciones que hay acerca de este tipo de compuestos, en este trabajo solo se mostrarán algunos ejemplos de métodos de síntesis, así como de las estructuras generales de los carboxilatos de organoestaño. También se presentan ejemplos particulares de complejos que contienen piridincarboxilatos, piridindicarboxilatos, tereftalatos, isoftalatos y oxalatos.

2.3.1 Métodos de síntesis

Los métodos para la síntesis de carboxilatos de organoestaño se basan en la utilización de los correspondientes óxidos o cloruros como materias primas. La esterificación de ácidos carboxílicos con óxidos o hidróxidos de estaño se lleva a cabo en poco tiempo en un disolvente como tolueno a reflujo utilizando generalmente una trampa de Dean-Stark como se muestra a continuación.



Además existen otros métodos los cuales usan cloruros de organoestaño utilizando las sales de los correspondientes ácidos carboxílicos, por ejemplo:



También pueden sintetizarse por rompimiento de uno o más grupos orgánicos por la reacción de tetraorganoestanos con ácidos carboxílicos o carboxilatos de mercurio, en este tipo de reacciones se libera el correspondiente hidrocarburo como se muestra en la siguiente ecuación, los grupos fenilo se rompen más fácilmente que los vinilo y estos a su vez más fácilmente que los alquilo.



Otro método de síntesis consiste en el empleo de hidruros de organoestaño y los correspondientes ácidos carboxílicos, en la reacción se libera hidrógeno como subproducto.



Desde luego los métodos mostrados anteriormente son muy generales por lo tanto se debe tomar en cuenta que pueden formarse una gran diversidad de compuestos dependiendo de la naturaleza de los carboxilatos y de los grupos orgánicos unidos al estaño.

2.3.2 Carboxilatos de triorganoestaño

Muchos carboxilatos de triorganoestaño tienden a ser poco solubles en disolventes orgánicos porque pueden formar asociaciones poliméricas en donde los grupos carbonilo actúan como puentes coordinándose intermolecularmente al

estaño formando así especies pentacoordinadas con geometría de bipirámide trigonal (BPT) con los grupos orgánicos ocupando las posiciones ecuatoriales (figura 2.2), sin embargo, se ha observado que grupos voluminosos no permiten que se den este tipo de asociaciones por lo cual solo se forman moléculas discretas. La dilución en disolventes orgánicos de los complejos poliméricos puede dar origen a la formación de oligómeros y finalmente monómeros que contienen átomos de estaño tetracoordinados, dependiendo de la concentración y el disolvente utilizado.

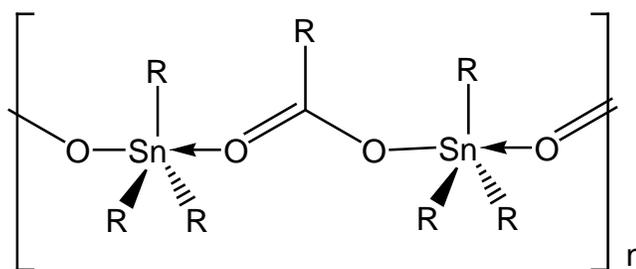


Figura 2.2. Polímeros de carboxilatos de triorganoestaño en donde los carboxilatos actúan como grupos puente, Los grupos orgánicos más utilizados son R = Me, Bu, Vin, Oct o Ph.

Estudios realizados con difracción de rayos-X han revelado que existen estructuras poliméricas o discretas en estado sólido. Dentro de las especies discretas se pueden mencionar principalmente especies tetracoordinadas, pentacoordinadas o cíclicas (figura 2.3). Las estructuras en donde el átomo de estaño es tetracoordinado (figura 2.3a), se dan principalmente cuando R y R' son grupos voluminosos como por ejemplo R = *tert*-butilo o fenilo, de lo contrario moléculas de disolvente pueden coordinarse al estaño para dar lugar a la formación de complejos con número de coordinación cinco alrededor del átomo de estaño las cuales presentan geometría de BPT, en estas las posiciones ecuatoriales las ocupan los sustituyentes orgánicos (figura 2.3c).

Estructuras discretas en cadena se dan cuando una molécula de disolvente se une al metal bloqueando una posición de coordinación impidiendo así la propagación polimérica (figura 2.3d), también se han encontrado estructuras cíclicas de 3, 4 ó 6

miembros (figura 2.3e) en donde las asociaciones se dan como en el caso de los compuestos poliméricos.

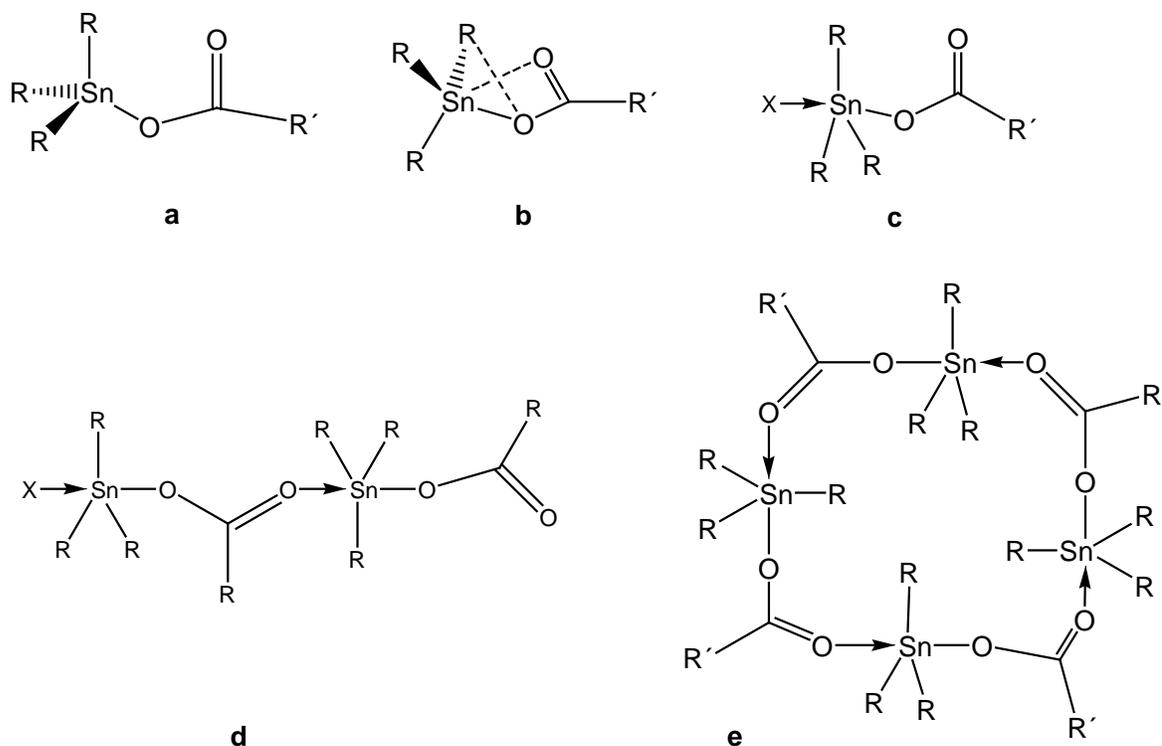


Figura 2.3. Principales estructuras discretas formadas por carboxilatos de triorganoestaño(IV). X = disolvente coordinante como metanol, DMSO o agua liberada de la reacción.

2.3.3 Carboxilatos de diorganoestaño

La reacción entre los óxidos de diorganoestaño y ácidos carboxílicos ha sido ampliamente estudiada, los productos que se obtienen son de naturaleza muy variada dependiendo del tipo de los grupos orgánicos unidos al estaño, de la naturaleza del ácido y de la estequiometría de la reacción. La formación de especies poliméricas se debe a formación de enlaces de coordinación intermoleculares entre los grupos carbonilo y átomos de estaño de moléculas vecinas, lo anterior da origen a estructuras octaédricas con los grupos orgánicos ocupando las posiciones apicales (figura 2.4a). En disolución se pueden tener

especies monoméricas en donde los carboxilatos tienen enlaces de coordinación intramoleculares (figura 2.4b).

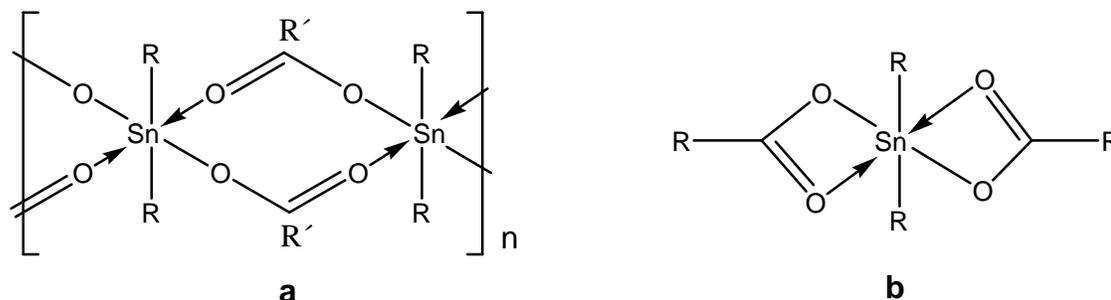
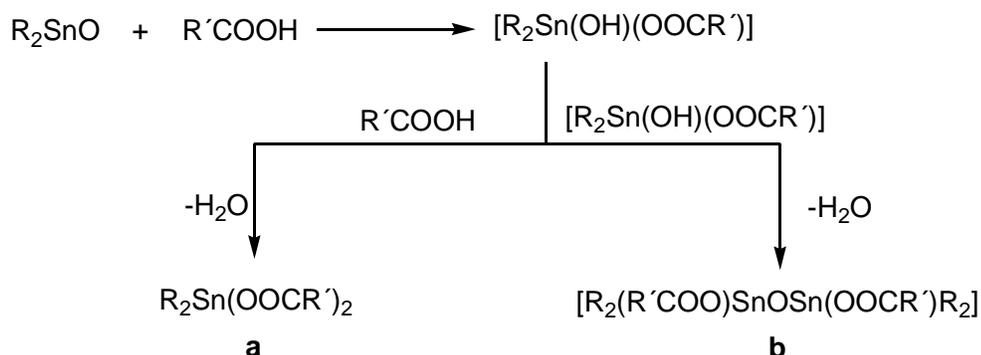


Figura 2.4. a) Especies poliméricas de carboxilatos de diorganoestaño(IV). b) Especies monoméricas. En ambos casos el átomo de estaño es hexacoordinado.

La reacción entre óxidos de diorganoestaño(IV) y ácidos carboxílicos, en un primer paso se genera una especie del tipo $[R_2Sn(OH)(OOCR')]$ (esquema 2.1) la cual posteriormente puede autocondensarse por pérdida de agua para generar compuestos dinucleares unidos a través de un átomo de oxígeno (esquema 2.1b) o, si existe un exceso de ácido reacciona con otra molécula de este para formar los correspondientes dicarboxilatos (esquema 2.1a).



Esquema 2.1. Principales productos de la reacción entre óxidos de diorganoestaño con ácidos carboxílicos. a) relación estequiométrica 1:2, b) relación estequiométrica 1:1, autocondensación.

En el caso de los dicarboxilatos de diorganoestaño como los mostrados en el esquema 2.1a se ha observado un comportamiento parecido al de los triorganoestanoanos. Las especies como las mostradas en el esquema 2.1b generalmente tienden a formar dimeros de tetraorganodiostanoxano (figura 2.5). E. Tiekink clasificó este tipo de compuestos de acuerdo a la forma en que los carboxilatos se unen al estaño, estos complejos tienen en común la formación de un anillo Sn_2O_2 , cabe resaltar que los diostanoxanos tipo III son aquellos en los cuales algún carboxilato se une de manera diferente a los otros.²⁰

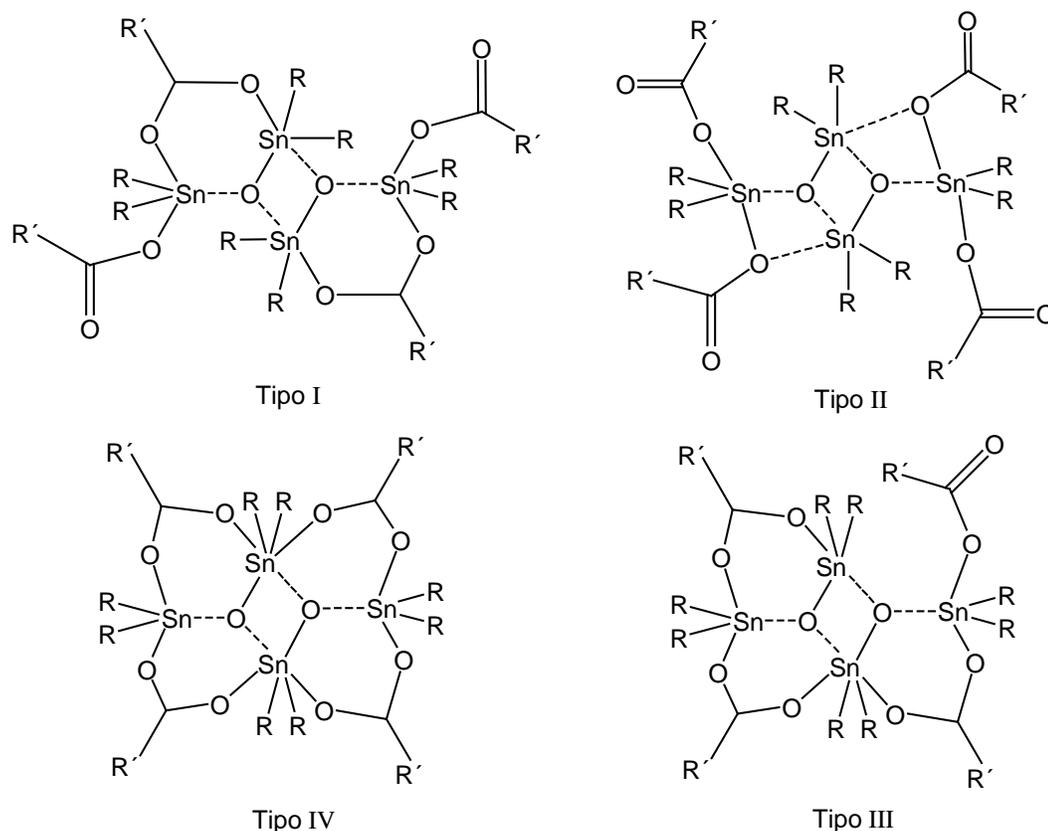


Figura 2.5. Clasificación hecha por E. Tiekink de los diorganoostanoxanos derivados de carboxilatos.

2.3.4 Complejos de organoestaño(IV) derivados de piridincarboxilatos

Ya hemos visto de manera general el tipo de estructuras que pueden formar los carboxilatos de di- y triorganoestaño, desde luego la naturaleza de los ligantes cambia la química de los complejos, en nuestro caso particular se mostraran a continuación ejemplos en los cuales se han utilizado ácidos piridincarboxílicos como ligantes.

Complejos diméricos o monoméricos similares a los mostrados en el esquema 2.1 se han obtenido al hacer reaccionar diorganoestano con ácido picolínico, sin embargo, el carboxilato no se une al metal de modo anisobidentado (figura 2.4b), sino a través de un solo átomo de oxígeno (figura 2.6a) y la otra posición es ocupada por el nitrógeno de la piridina, de este modo se forman estructuras con geometría octaédrica (figura 2.6b)²¹ o bipirámide trapezoidal (figura 2.6c),²² sin embargo, ya sea moléculas del disolvente, agua liberada como subproducto de la reacción u otros átomos donadores pueden coordinarse al estaño dando lugar a especies monoméricas o poliméricas heptacoordinadas con geometría de bipirámide pentagonal en donde los grupos orgánicos ocupan las posiciones axiales (figura 2.6d).²³

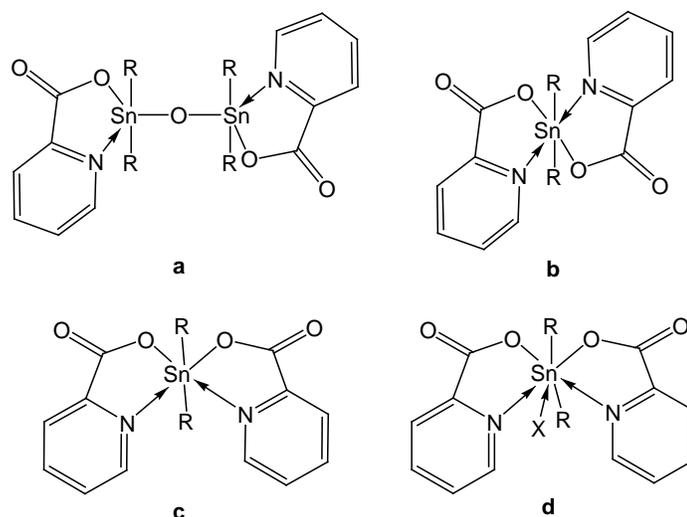


Figura 2.6. Principales complejos obtenidos de diorganoestaño con ácido picolínico. a) reacción en relación 1:1, b) geometría *trans*-octaédrica, c) geometría bipirámide trapezoidal, d) geometría bipirámide pentagonal formada por coordinación del disolvente u otra molécula (X).

Al existir más átomos donadores en el ligante estos pueden o no enlazarse al centro metálico dependiendo de la disposición que tengan en la molécula o si hay otros átomos que sean mejores donadores, lo anterior origina la formación de diferentes estructuras, por ejemplo las reacciones entre cloruros de diorganoestaño(IV) y 3-hidroxi-2-piridincarboxilato en relación estequiométrica 1:1 da como productos compuestos poliméricos en donde el carboxilato actúa como grupo puente, cada monómero es una especie dinuclear con cada uno de los átomos de estaño heptacoordinados unidos a través de un átomo de oxígeno. La reacción con dos equivalentes del ligante con excepción del derivado de dimetilestaño(IV) (polímero) forma complejos como el mostrado en la figura 2.6b, en ninguno de los casos se observaron interacción de los grupos hidroxilo con el estaño,²⁴ sin embargo, otra estructura polimérica en donde el grupo hidroxilo sí está unido al estaño se obtuvo cuando la reacción se llevó a cabo con la sal del ligante.²⁵

En general el modo de coordinación y la conectividad varía de acuerdo con la geometría del ligante, por ejemplo, en la reacción con cloruros de di-*t*-butilestaño con 3-piridincarboxilato en relación estequiométrica 1:2, el producto obtenido es un polímero como el de la figura 2.4a, pero con 4-piridincarboxilato el polímero formado se une a través de los carboxilatos de forma monodentada y por enlaces de coordinación intermoleculares con los nitrógenos de las piridinas.²⁶ De igual manera la introducción de otros grupos funcionales da origen a la formación de productos muy variados. La reacción de dietil- o dibutilestaño con el ácido 2-tiometil-3-piridincarboxílico formó un complejo con la misma geometría mostrada en la figura 2.4b, pero cuando la reacción se llevó a cabo con solo un equivalente de ácido, el compuesto formado fue un tetraorganodiestanoxano del tipo I (figura 2.5).²⁷

2.3.5 Complejos de organoestaño(IV) derivados de piridindicarboxilatos

Existen en la literatura pocos ejemplos de complejos de organoestaño(IV) que contienen piridindicarboxilatos los cuales se describen a continuación.

Se han obtenido productos poliméricos de la reacción de un equivalente de piridindicarboxilato de sodio con cloruro de di-*t*-butilestaño (figura 2.7), como se mencionó en el caso de los piridincarboxilatos, la disposición de los grupos afecta la manera en que el ligante se une al metal, de tal modo que pueden unirse a través de enlaces de coordinación con el nitrógeno de la piridina, formar enlaces de coordinación y/o covalentes con los carboxilatos o una mezcla de ambos formando anillos quelato.²⁶

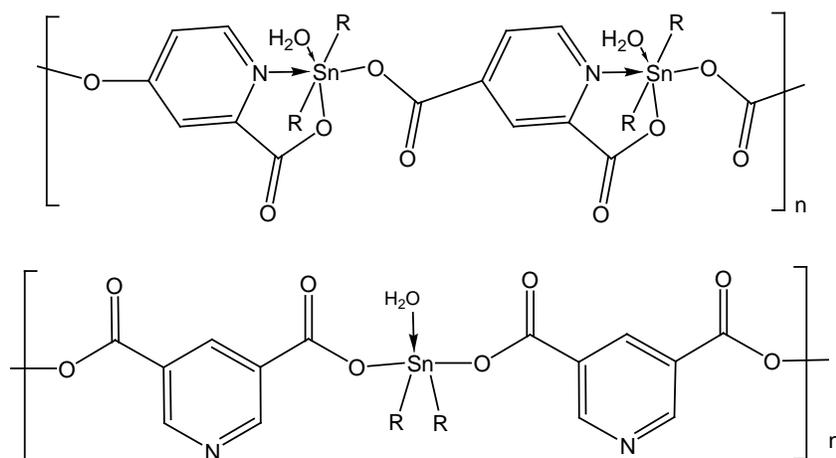


Figura 2.7. Estructuras poliméricas de algunos piridindicarboxilatos de diorganoestaño(IV), se puede observar que el ligante se une a través del nitrógeno y los carboxilatos (arriba) o formar puentes con los carboxilatos en donde estos se unen al estaño de modo monodentado (abajo)

Sin embargo, se obtuvo una estructura polimérica en zigzag cuando se hizo reaccionar en cantidad equimolar óxido de dimetilestaño(IV) con ácido 2,5-piridindicarboxílico, las asociaciones se dan del modo mostrado en la figura 2.7 (arriba). Interesantemente la reacción con los óxidos de dibutil o difenilestaño(IV)

dió origen a compuestos tricíclicos, en ambos casos se obtuvieron especies heptacoordinadas al incorporarse moléculas de disolvente o debido a las interacciones con los grupos carbonilo de moléculas vecinas.²⁸

Mientras tanto se han obtenido complejos poliméricos en dos dimensiones en la reacción de los cloruros de tributil, trifenil o trimetilestaño con 2,5-piridindicarboxilato, la estructura de rayos-X del derivado de metilo mostró que ambos carboxilatos se enlazan de modo bidentado con cuatro fragmentos de triorganoestaño (figura 2.8a), en la red se observó la formación de anillos de 24 miembros formados por cuatro unidades de triorganoestaño unidas por cuatro ligantes.

Cuando se utilizó 3,5-piridindicarboxilato también se obtuvo una estructura polimérica. Para el derivado de trifenilestaño(IV), cada ligante une tres fragmentos de triorganoestaño (figura 2.8b), por un lado los carboxilatos se unen de modo monodentado formando especies tetracoordinadas y por el otro, se forma un enlace de coordinación con el nitrógeno conteniendo también fragmentos pentacoordinados.

En el caso del 2,6-piridindicarboxilato el producto cristalizó como una especie de triorganoestaño trinuclear en donde los fragmentos se unen a través de los carboxilatos de dos ligantes de manera monodentada. En la estructura cristalina del derivado de metilo se puede ver que dos moléculas de agua se coordinaron a los fragmentos terminales de trimetilestaño evitando así la propagación de la cadena (ver figura 2.3d).²⁹

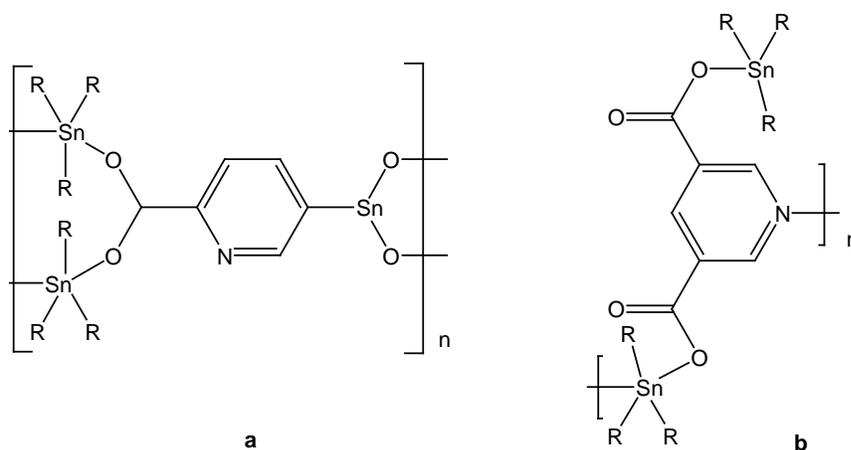


Figura 2.8. Unidades moleculares de los polímeros formados por la reacción de piridindicarboxilatos con óxidos de triorganoestaño(IV)

Otros complejos derivados del 2,6-piridindicarboxilato pero derivados de diorganoestaño resultan interesantes debido que pueden formar diferentes estructuras tales como monómeros, dímeros centrosimétricos, complejos cíclicos o sales dependiendo de las condiciones de reacción.

Un complejo dimérico heptacoordinado de diorganoestaño(IV) obtenido a 25°C se muestra en la figura 2.9, en la estructura se observa que el ligante se une covalentemente a través de dos átomos de oxígeno de los carboxilatos y mediante un enlace de coordinación del nitrógeno al metal, en la estructura de rayos-X se apreció que una molécula de agua o disolvente también se coordina a cada átomo de estaño. El modo en que se da la formación del dímero es a través de dos enlaces de coordinación con los oxígenos de los carboxilatos formándose un anillo de cuatro miembros Sn_2O_2 .³⁰

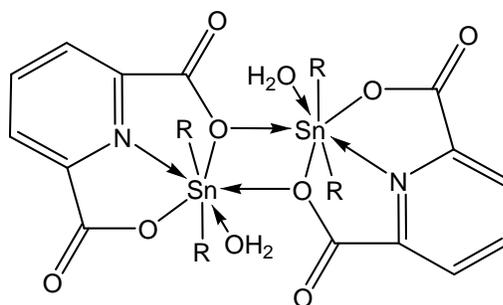


Figura 2.9. Estructura molecular de un dímero centrosimétrico de diorganoestaño(IV) derivado de 2,6-piridindicarboxilato.

Sin embargo, cuando la reacción entre el cloruro de dimetilestaño(IV) con 2,6-piridindicarboxilato se llevó a 150°C en metanol di o lugar a la formación de un complejo cíclico trinuclear (figura 2.10) en el cual existe una cavidad casi planar formada de 12 miembros.³¹

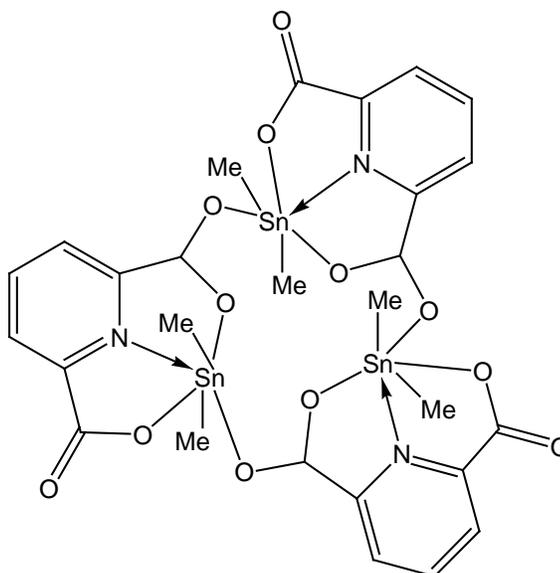


Figura 2.10. Complejo cíclico trinuclear de dimetilestaño(IV) derivado de 2,6-piridindicarboxilato. obtenido en metanol a 150°C

Las reacciones de halogenuros de triorganostaño con isopropóxido o metóxido de sodio, da cloruro de sodio como subproducto, al eliminar este por filtración y hacer reaccionar el filtrado con ácido 2,6-piridindicarboxílico se obtienen los productos en los cuales se rompe un enlace Sn-Ph como se describe a continuación. En la reacción con cloruro de trifenilestaño(IV) con metóxido de sodio en metanol forma

un complejo heterobimetálico en el cual se tienen dos fragmentos de 2,6-piridindicarboxilato de difenilestaño(IV) coordinados a una molécula de 2,6-piridincarboxilato de sodio. Dos moléculas de metanol actúan como puentes coordinándose a los dos átomos de sodio uniendo así cada fragmento (figura 2.11).

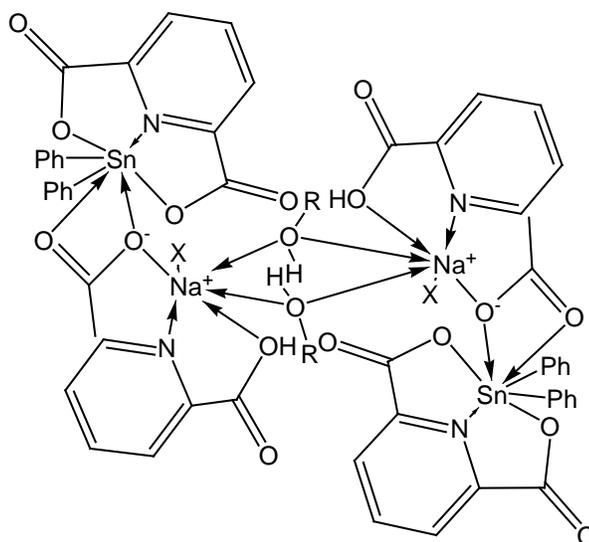


Figura 2.11. Complejo dimérico heterobimetálico

Por otro lado, la reacción con yoduro de difenilmetilestaño con isopropóxido de sodio forma un complejo de dimetilestaño(IV) hexacoordinado en el cual el dicarboxilato se une del mismo modo que en el caso anterior y una molécula de agua ocupa la sexta posición en la esfera de coordinación.³²

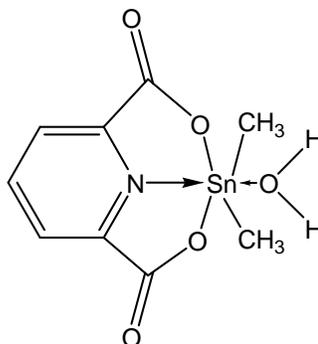


Figura 2.12. Complejo hexacoordinado

El ligante 2,6-piridincarboxilato también se ha utilizado para preparación del complejo de organoestaño con quelatos mixtos, en la literatura existen solo pocos ejemplos de este tipo de compuestos,³³ y de estos, solo una estructura cristalina ha sido descrita. El producto se obtuvo como una sal al hacer reaccionar bis(2,6-piridincarboxilato de dibutilestaño monohidratado) (figura 2.9) con oxalato de bis(diciclohexilamonio) en cantidad equimolar, la estructura cristalina mostró que el anión está formado de un fragmento de dibutilestaño(IV) heptacoordinado con geometría de bipirámide pentagonal distorsionada en donde el plano pentagonal está conformado por un oxalato y un ligante 2,6-piridincarboxilato como se muestra en la figura 2.13.³⁴

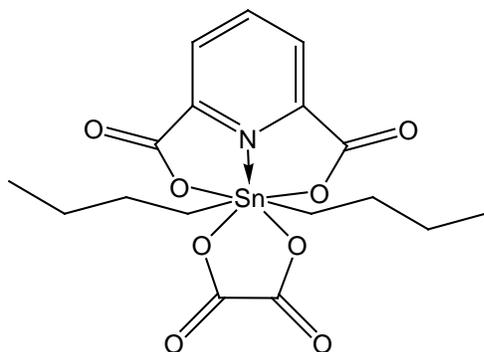


Figura 2.13. Fragmento dianiónico de di-*n*-butilestaño(IV) heptacoordinado formado por ligantes mixtos.

2.3.6 Complejos de diorganoestaño con ácidos dicarboxílicos tipo bencílicos

Existen en la literatura algunos ejemplos de complejos de organoestaño con ácidos bencílicos, como se verá a continuación la disposición de los grupos, el tipo de organoestaño y las condiciones de reacción rigen la geometría estructural que se obtiene.

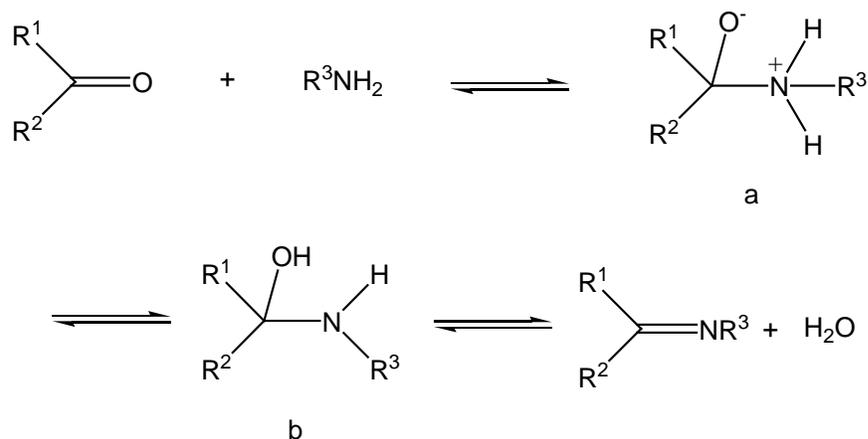
Se han obtenido compuestos poliméricos en estado sólido en la reacción de óxido de dimetil o dibutilestaño con ácido ftálico en relación 1:1, sin embargo, cuando la

reacción se llevó a cabo con ácido isoftálico con el derivado de butilo se obtiene un compuesto trinucleares cíclico, en las estructuras se observa que los fragmentos se unen a través de los carboxilatos de modo anisobidentado en todos los casos el estaño tiene número de coordinación seis con geometría de bipirámide trapezoidal distorsionada (ver figura 2.6c). Como se ha mencionado la estructura en disolución puede variar ya sea por asociaciones intermoleculares, adición o equilibrios intercambio del disolvente.³⁵

Una cadena polimérica en estado sólido formada de unidades diméricas de tetraorganodiestanoxanos tipo I (ver figura 2.5) se obtiene en la reacción de cloruro de trimetilestaño(IV) con ácido nitrotereftálico en condiciones hidrotérmicas (140°C), donde se liberó metano como subproducto, el polímero se forma debido a que el ácido actúa como puente uniendo cada fragmento de dos modos como se menciona a continuación, el carboxilato *orto* al grupo nitro se une a una unidad de dimetilestaño exocíclica, mientras que el otro carboxilato se enlaza de manera bidentada a un átomo de estaño endocíclico y otro exocíclico. Cuando se utiliza el ácido difenílico, se obtiene un polímero bidimensional construido de unidades de tetraorganodiestanoxanos del tipo III (ver figura 2.5).³⁶

2.4 COMPLEJOS DE ESTAÑO CON BASES DE SCHIFF

Las bases de Schiff son compuestos que contienen un grupo imina o azometino (R-C=N-), se forman usualmente por la condensación de una amina primaria con un grupo carbonilo activado. La reacción para su preparación es reversible y probablemente procede a través de la formación de un intermediario carbinolamino (esquema 2.2), para favorecer la formación se requiere eliminar el agua formada, esto se logra por destilación azeotrópica.



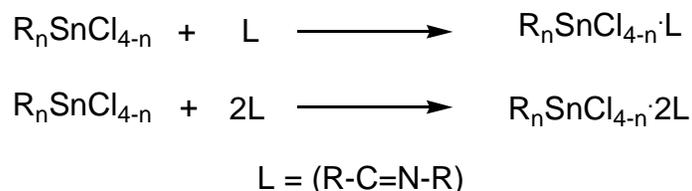
Esquema 2.2. Mecanismo de formación de una base de Schiff.

Por su capacidad de formar complejos estables con diversos metales, las bases de Schiff han sido utilizadas ampliamente en diferentes áreas de la química, por ejemplo, en la bioinorgánica se han buscado modelos sintéticos de sitios que contienen metales en metaloproteínas y metaloenzimas, por lo que diferentes macrociclos de bases de Schiff han sido sintetizados.³⁸

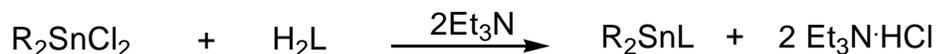
Existe en la literatura un gran número de ejemplos de complejos de organoestaño con bases de Schiff, de estos los derivados de aminoácidos y péptidos ocupan un lugar importante³⁹ sobre todo por su actividad antimicrobiana⁴⁰ y citotóxica, sin embargo, en este trabajo solo mostraremos a manera de ejemplos algunos complejos de organoestaño(IV) con bases de Schiff derivadas de anilinas o fenoles con el objetivo de ilustrar sus características estructurales, métodos de preparación así como algunas propiedades de este tipo de compuestos.

2.4.1 Métodos de preparación generales de complejos de organoestaño(IV) con bases de Schiff

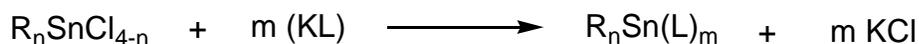
Dentro de los métodos de preparación mas usados podemos mencionar la reacción a partir de los cloruros de organoestaño la cual se lleva bajo condiciones anhidras en disolventes orgánicos.⁴¹



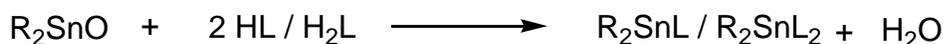
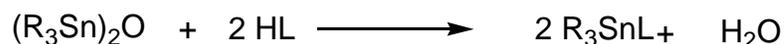
Otras reacciones se pueden llevar a cabo cuando el ligante tiene hidrógenos ácidos en presencia de trietilamina.



También se puede llevar a cabo formando la sal de sodio, potasio o talio.



La utilización de óxidos e hidróxidos de organoestaño(IV) también es uno de los métodos de síntesis más comunes.



Otros métodos utilizan como sustratos aminas o alcóxidos de organoestaño(IV) obteniéndose como productos los complejos de organoestaño con las base de Schiff, en estas reacciones se forman como subproductos las aminas o alcoholes correspondientes.

2.4.2 Ejemplos de complejos penta-, hexa- y heptacoordinados de organoestaño(IV)

A continuación se muestran algunos ejemplos particulares de complejos de organoestaño(IV) con bases de Schiff como ligantes.

La reacción de un ligante tridentado (L) en presencia de una base como KOH, NaOMe, o NEt_3 y los correspondientes dicloruros de diorganoestaño (R_2SnCl_2 , R = Me, Ph, Vin, t-Bu, n-Bu) en metanol o etanol forma los complejos pentacoordinados del tipo R_2SnL (figura 2.14a). La estructura de rayos-X del derivado de vinilo mostró la existencia de interacciones débiles entre el átomo de estaño con un oxígeno de otra molécula formándose un anillo centrosimétrico del tipo Sn_2O_2 , la distancia $\text{Sn}\cdots\text{O}$ fue de 2.748(2) Å (figura 2.15), estructuras similares se han descrito para los derivados de metilo y fenilo. En contraste, cuando se utilizaron los tricloruros de organoestaño (RSnCl_3 , R = Me, Ph, n-Bu) bajo las mismas condiciones, aislaron los complejos hexacoordinados del tipo RCISnL(S) , (S = H_2O o MeOH) (figura 2.14b), la adición del disolvente se debe a la presencia de un átomo más electronegativo unido al estaño haciendo más ácido el centro metálico. Con los derivados de R_3SnCl , (R = Me, Bu) la reacción forma compuestos del tipo R_3SnLH en donde el ligante se une de modo bidentado, sin embargo, en ausencia de una base con R_2SnCl_2 (R = Me, Bu) en éter etílico, se obtienen los aductos de tipo $\text{R}_2\text{SnCl}_2(\text{LH}_2)$, los cuales se descomponen en disolución para formar complejos del tipo R_2SnL mencionadas anteriormente.⁴²

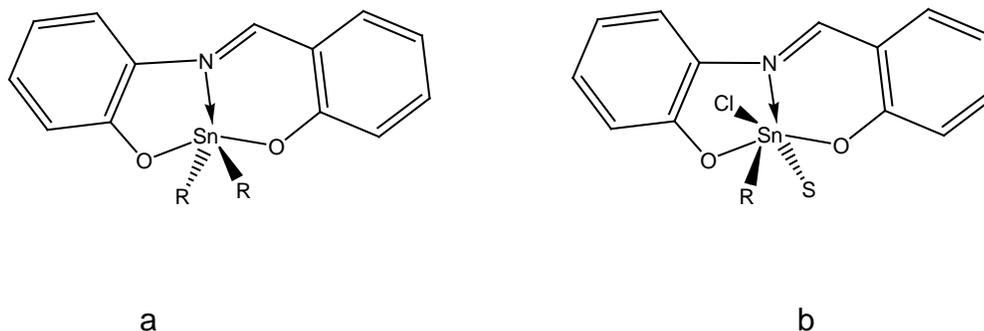


Figura 2.14. a) Complejos pentacoordinados de diorganoestaño(IV), b) Complejos hexacoordinados de monoorganoestaño(IV), (S = H₂O, MeOH).

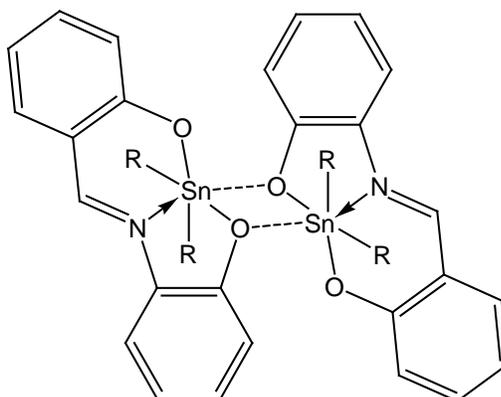


Figura 2.15. Estructura en estado sólido de los derivados de R₂SnL (R = Me, Vin, Ph)

Complejos similares han sido sintetizados por reacción en un solo paso de 2-amino-5-nitrofenol, 4-R'-salicilaldehído (R = O-CH₃ o NEt₂) y óxido de diorganoestaño (R₂SnO, R = *n*-Bu o Ph) en acetonitrilo a reflujo. En esta reacción la formación de la base de Schiff se da *in situ* y reacciona con el estaño para formar el complejo correspondiente.

En estado sólido los derivados de butilo presentan estructuras como la mostrada en la figura 2.15 en donde el estaño tiene un número de coordinación seis con geometría O_h distorsionada, las distancias Sn-O que pertenecen a el anillo Sn_2O_2 son de 3.3033(4) Å, aunque para los derivados de fenilo se obtuvieron especies monoméricas como en la figura 2.14a con el estaño pentacoordinado y una geometría de BPT distorsionada.⁴³

Compuestos hexacoordinados de *n*-butilestaño se han obtenido al llevar a cabo la reacción en presencia de trietilamina, entre un ligante simétrico tetradentado (L) el cual contiene dos oxígenos y dos nitrógenos como átomos donadores y tricloruro de *n*-butilestaño utilizando tolueno como disolvente, los productos obtenidos fueron complejos del tipo *n*-BuLSnCl (figura 2.16) y complejo inorgánicos de estaño del tipo $LSnCl_2$. Las estructuras propuestas en disolución, se basan en la equivalencia de los sustituyentes sobre los ligantes, lo cual fue observado en RMN de 1H .⁴⁴

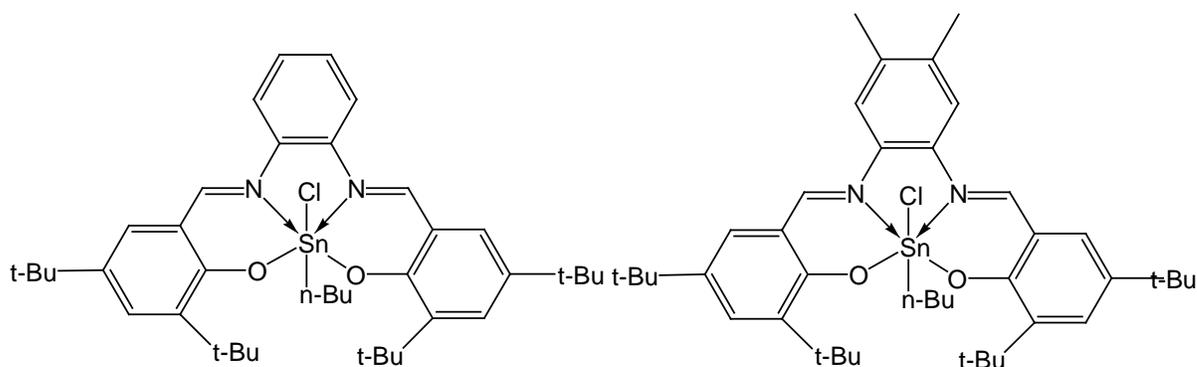


Figura 2.16. Estructuras propuestas de los complejos hexacoordinados de monoorganoestaño (IV) derivados de bases de Schiff tetradentadas.

Un complejo iónico heptacoordinado de organoestaño(IV) se obtuvo por la reacción de un equivalente de la sal del ligante pentadentado con un equivalente de tricloruro de metilestaño(IV) en metanol seco. El estudio por difracción de rayos-X de monocristal mostró que el átomo de estaño presenta una geometría de

BPP distorsionada, formándose en el plano pentagonal cuatro heterociclos de cinco miembros cada uno (figura 2.17), los valores de los ángulos entre átomos donadores contiguos y el metal van de $68.6(2)$ a $80.2(2)^\circ$, mientras que el ángulo C-Sn-Cl es de $177.9(3)^\circ$ el cual está muy cercano al valor ideal de 180° .⁴⁵

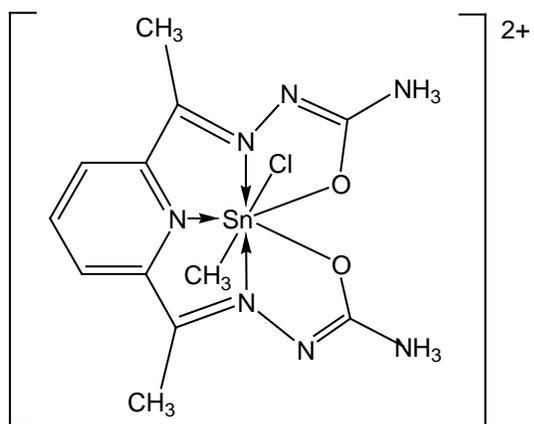


Figura 2.17. Estructura del complejo iónico heptacoordinado de monometilestaño(IV).

3 JUSTIFICACIÓN

Los complejos de organoestaño con ligantes tipo bases de Schiff y carboxilatos han sido estudiados ampliamente, sin embargo, en la literatura no existen ejemplos de complejos de diorganoestaño(IV) en los que se utilicen bases de Schiff derivadas de piridinas y piridincarboxilatos o ácidos dicarboxílicos como quelatos mixtos. Por lo que en este trabajo se realizó la síntesis de este tipo de complejos con el propósito de conocer las geometrías y números de coordinación que adoptan.

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar complejos hipervalentes mono y dinucleares de diorganoestaño(IV) utilizando ligantes tridentado (L') tipo base de Schiff (*E*)-2-((piridin-2-il)metilidenamino)-4-R-fenol ($R = H, CH_3, Cl, NO_2$) y carboxilatos.

OBJETIVOS PARTICULARES

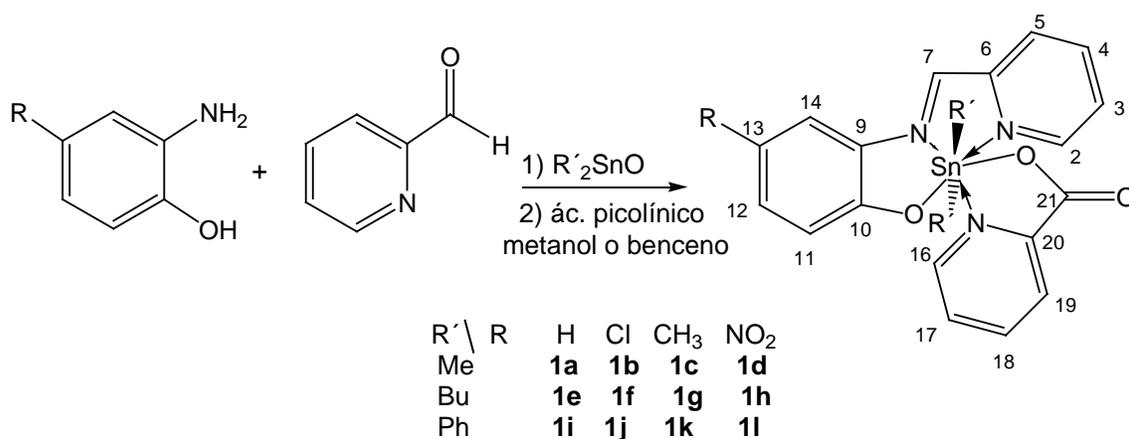
1. Sintetizar y caracterizar complejos de diorganoestaño(IV) heptacoordinados (R_2SnLL' , $R = CH_3, Bu, Ph$) derivados de ligantes tridentados tipo base de Schiff (L') y ácido picolínico (L)
2. Estudiar la reactividad del óxido de dibutilestaño frente al ligante (*E*)-2-((piridin-2-il)metilidenamino)- R' -fenol. ($R' = NO_2, Cl, CH_3$) en ausencia de algún ácido carboxílico.
3. Sintetizar y caracterizar complejos dinucleares de dibutilestaño ($Bu_2L'Sn-L-SnL'Bu_2$) utilizando los ácidos tereftálico, isoftálico, oxálico y 2,5-piridindicarboxílico como grupos puente (L)
4. Realizar el estudio del efecto que tiene cada ácido carboxílico utilizado en la conformación estructural de los complejos sintetizados.

4 Complejos mononucleares heptacoordinados de diorganoestaño(IV)

Existe un gran número de publicaciones en donde bases de Schiff se han utilizado como ligantes para la formación de complejos metálicos, dentro de los diferentes métodos que existen para su síntesis,³⁷ hemos elegido aquel en donde la formación de la base ocurre *in situ*. Lo anterior se explica porque al unirse la base al metal favorece el desplazamiento del equilibrio hacia la formación de la imina, el centro metálico también funciona como hormador en la formación del ligante porque en todos los casos se obtiene el producto en donde se tiene el isómero *E* de la imina.

4.1 Síntesis

Para la síntesis de los complejos heptacoordinados de diorganoestaño(IV) se hizo reaccionar 2-amino-4-R-fenol (R = H, CH₃, Cl o NO₂) con 2-piridincarboxilaldehído en relación estequiométrica 1:1, se agregó un equivalente del correspondiente óxido de diorganoestaño(IV) y por último un equivalente de ácido picolínico utilizando metanol o benceno como disolventes, (esquema 4.1), la mezcla se agitó hasta observar la desaparición del óxido de diorganoestaño(IV). Se obtuvieron sólidos coloridos con rendimientos del 51 al 99 % (tabla 4.1)



Esquema 4.1. Reacción general para la obtención de los complejos **1a-1l**.

Es posible que la adición del ácido carboxílico, catalice la formación de la imina ya que es conocido que estas se favorecen bajo condiciones ligeramente ácidas, por esta razón es importante adicionarlo al final ya que de lo contrario se podía formar la sal de amonio y con eso hacer que la formación de la imina fuese muy lenta o incluso no hubiera reacción, por otro lado al unirse la imina al centro metálico se favorece la formación de un complejo heptacoordinado formando anillos quelato de cinco miembros. Para la síntesis no fue necesario calentar ni utilizar trampas de humedad como se ha descrito en otros trabajos,³⁸ los rendimientos que se obtuvieron fueron desde moderados (**1c**, 50.8%) hasta muy buenos (**1i**, 99.5%). (tabla 4.1)

Los productos se caracterizaron por RMN de ^1H , ^{13}C , ^{119}Sn , espectrometría de masas, espectrofotometría infrarroja, y análisis elemental.

Tabla 4.1 rendimiento y p. f. de los complejos

	Rendimiento	Color	P. F. (°C)
1a	92	Rojo oscuro	234-237
1b	97	Rojo oscuro	236-239
1c	51	Rojo oscuro	246-250
1d	69	Naranja	267-270
1e	79	Rojo	218-221
1f	79	Rojo oscuro	224-227
1g	70	Rojo oscuro	217-220
1h	84	Café-naranja	211-216
1i	99	Rojo oscuro	295
1j	95	Rojo oscuro	250*
1k	83	Rojo	280-285
1l	91	Naranja	290*

* descompone.

4.2 Caracterización con espectrofotometría infrarroja (IR)

Los espectros de IR se obtuvieron en pastilla de KBr. Para los complejos **1a-1d**, se observaron tres bandas de intensidad media a fuerte debidas a las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica $\nu(\text{C-H})$ de los metilos y metilenos de los grupos butilo entre $2850\text{-}2955\text{ cm}^{-1}$, en el caso de los complejos **1e-1h** aparecen bandas de intensidad débil entre $2914\text{-}3027\text{ cm}^{-1}$, estas confirmaron que los compuestos

obtenidos contienen los fragmentos organometálicos. Como se esperaba para los complejos **1i-1l** no se observan estas absorciones con excepción del complejo **1j** (X = Me), en el espectro se aprecian bandas de intensidad débil en 2859, 2915 y 2990 cm^{-1} $\nu(\text{C-H})$ del grupo metilo unido al anillo de fenol (tabla 4.2), en todos los espectros se pueden identificar las bandas de estiramiento $\nu(\text{C-H})$ de los anillos aromáticos entre 3051-3076 cm^{-1} , Otra banda de interés es la que corresponde a la imina, en todos los casos se observó una absorción intensa $\nu(\text{C=N})$ entre 1592 y 1598 cm^{-1} , esta nos permitió confirmar la formación del enlace doble C=N. Estas bandas aparecen a menor frecuencia en comparación con los ligantes libres en donde se observaron entre 1624 y 1629 cm^{-1} .⁵⁷ De este modo se evidenció la participación del par electrónico libre del nitrógeno de la imina desplazando densidad electrónica hacia el átomo de estaño por lo que existe un debilitamiento del enlace C=N,⁴⁶ estos resultados permitieron sugerir la presencia de un enlace de coordinación N→Sn en estado sólido (tabla 4.2); bandas en la misma región se han encontrado en otros complejos metálicos en donde se han utilizado este tipo de ligantes.⁴⁷

En el análisis de los espectros de todos los complejos, la absorción característica $\nu(\text{O-H})$ no se observó. En los ligantes aparece centrada alrededor de 3200 cm^{-1} . Lo anterior indica la desprotonación del fenol y el ácido picolínico. La posible formación del enlace Sn-O, se ha descrito en la literatura que se puede observar con el corrimiento hacia mayor número de onda de la banda de absorción $\nu(\text{C-O})$ debida al enlace C-O del fenol en la región de 1200-1280 cm^{-1} ,^{42, 48} en nuestro caso no se pudo determinar inequívocamente debido a que en esta región se observan varias bandas. El mismo comportamiento sucedió con la asignación de la banda debida al enlace Sn-O la cual se encuentra entre 400-500 cm^{-1} .⁴⁹

Como se menciona en el capítulo 2 es sabido que los carboxilatos pueden unirse de diferentes maneras en los complejos de estaño. Una manera de conocer la naturaleza del enlace es midiendo en IR la diferencia entre la vibración simétrica y asimétrica del carboxilato ($\Delta\nu$),⁵⁰ en el caso de los complejos obtenidos, la

diferencia fue mayor de 200 cm^{-1} (tabla 4.2) con lo cual podemos afirmar que la manera en que el carboxilato se une al estaño es monodentada.

Las absorciones correspondientes a los enlaces Sn-N, y Sn-C, se asignaron por medio de la comparación con compuestos similares previamente publicados.^{21,31,32}

Tabla 4.2. Absorciones características en los espectros de IR de los complejos monoméricos heptacoordinados derivados del ácido picolínico.

Complejo	$\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{Sn-OOC})$	$\nu(\text{Sn-C})$	$\nu(\text{Sn-N})$
1a	1645	1364	1593	579 d	635 699	421
1b	1659	1356	1596	571	636 698	447 419
1c	1651	1359	1594	573	645 697	418
1d	1649	1351	1592	574	639 699	419
1e	1642	1360	1594	588	635 681	455 418
1f	1644	1358	1597	574	636 698	455 418
1g	1641	1359	1594	570	636 682	447 417
1h	1648	1359	1593	579	646 667	445 416
1i	1657	1343	1594	586	638 698	459 421
1j	1657	1345	1598	573	638 697	457 420
1k	1654	1359	1594	570	635 696	456 419
1l	1648	1362	1592	556	642 698	458 420

4.3 Caracterización con espectrometría de masas (FAB⁺)

La espectrometría de masas se hizo con la técnica de bombardeo de átomos rápidos (FAB)⁵¹ por sus siglas en inglés, en una matriz alcohol-3-nitrobencílico los espectros se obtuvieron en el modo positivo (FAB⁺), en todos los casos se observó el ión molecular. Al analizar los espectros es difícil asignar un pico a un ión debido

principalmente a que existen en la naturaleza diez isótopos del estaño por lo que los iones M^+ , $[M+nH]^+$ se traslapan,⁵² por ejemplo M^+ que contenga ^{119}Sn tiene la misma relación masa/carga que $[M+H]^+$ que contenga ^{118}Sn . Para confirmar que los picos corresponden a la fórmula propuesta, se compararon los iones con el patrón isotópico teórico. En la figura 4.1 se puede observar que la distribución isotópica observada en el espectro del complejo **1e** para el ión $[M-57]^+$ corresponde con el patrón isotópico teórico.

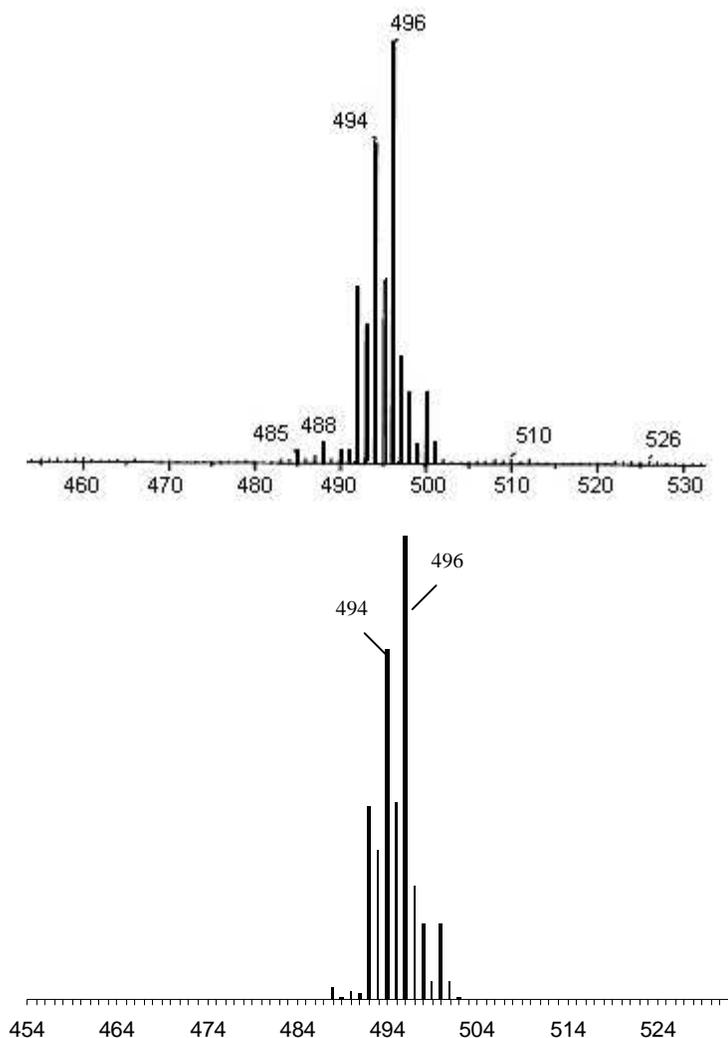
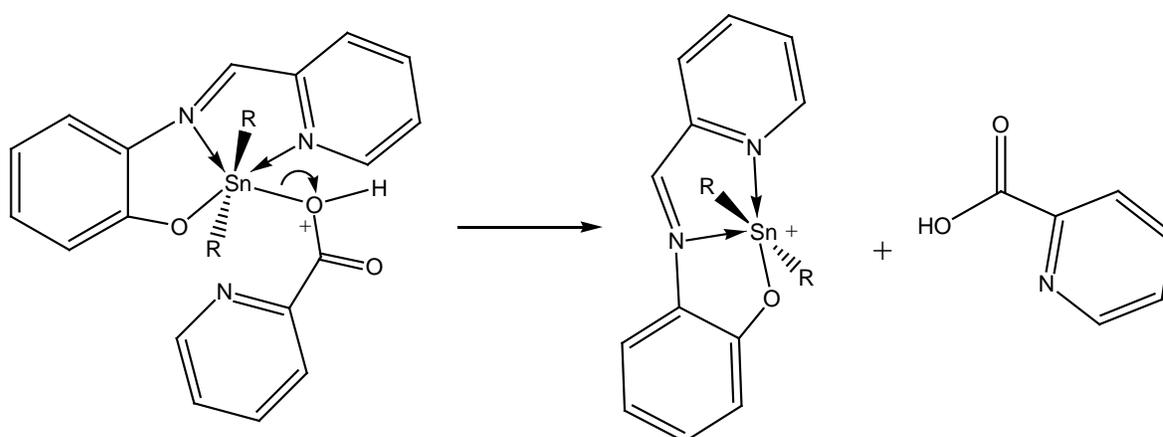


Figura 4.1. Patrón isotópico para el ión $[M-57]^+$ del complejo **1e** (arriba) y distribución isotópica teórica abajo ($\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_3\text{Sn}$)

En todos los espectros el ión molecular se observó con una intensidad menor al 5%, en tanto la pérdida de un grupo orgánico unido al metal se presenta con una intensidad alta, esto debido a la baja energía de enlace Sn-C, en todos los casos el pico base es el correspondiente a la pérdida del fragmento piridincarboxilato $[M-122]^+$, a pesar de que este fragmento está unido a través del oxígeno como carboxilato y del nitrógeno formando un enlace de coordinación, este es débil y puede romperse fácilmente, la ruptura del carboxilato puede presentarse como se muestra en el esquema 4.2, la formación de $[M+H]^+$ puede facilitarse por transferencia de protón en la fase condensada.⁵²



Esquema 4.2 mecanismo propuesto para la formación del ión fragmento $[M-122]^+$ que corresponde al pico base de los complejos **1a-1h**

4.4 Caracterización con RMN

RMN de ^1H

Se aprecia en todos los casos similitud en los espectros de RMN de ^1H , en los ligantes libres ($\text{R}' = \text{H}, \text{Me}$ y Cl) se observó un singulete en 8.82, 8.78 y 8.73 ppm respectivamente correspondiente al protón del azometino lo que indica la condensación de la amina con el aldehído (tablas 4.3-4.5). Para los complejos **1a**, **1e** y **1i** ($\text{R}' = \text{H}$) esta señal se observó en 8.75, 8.80 y 8.49 ppm respectivamente, la señal se desplaza ligeramente hacia campo alto debido a la coordinación del nitrógeno de la imina con el estaño, en el caso del complejo **1i** este desplazamiento se hace más notable porque el núcleo de estaño incrementa densidad electrónica debido a la polarizabilidad de los grupos fenilo unidos al metal, este efecto se aprecia más claramente en RMN de ^{119}Sn , en donde la señal se presenta en -583.8 ppm, aproximadamente 150 ppm hacia campo alto en comparación con **1a** y **1e** cuyas señales se observaron en -428.1 y -443.6 ppm respectivamente.⁴²

Al comparar el desplazamiento químico del protón H-2 del anillo de piridínico de la imina se pudo observar un cambio muy significativo en desplazamiento químico hacia campo bajo, en el ligante libre este aparece como un doblete en 8.70 ppm mientras que en los complejos, aparecen en 9.88, 9.84 y 10.31 ppm con la misma multiplicidad y constantes de acoplamiento similares para **1a**, **1e** y **1i** respectivamente, esta desprotección se puede deber a que existe un enlace de coordinación entre el nitrógeno de la piridina con el estaño, sin embargo, en la literatura se ha observado que estos protones varían una fracción de ppm cuando un ligante similar está coordinado a metales como Zn, Cu o Pd,⁵³ la variación observada en nuestro caso puede deberse además al efecto electroatractor del oxígeno del carboxilato unido al metal el cual se encuentra a solo tres enlaces de distancia con este hidrógeno.

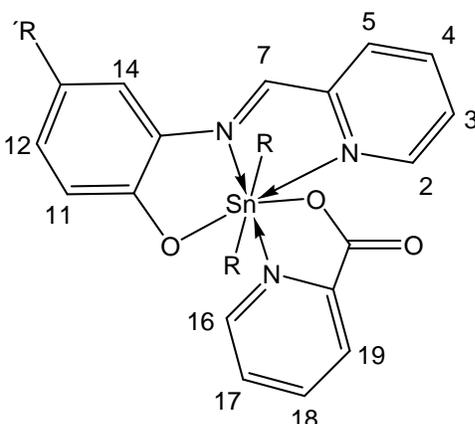
En los doce complejos (**1a-1l**) se observaron las señales de los anillos de fenol y dos conjuntos de señales correspondientes a los anillos piridínicos, estos datos permitieron confirmar la formación de las especies propuestas (tabla 4.3). Para **1a** los metilos unidos al estaño aparecen como un singulete en 0.50 ppm, con constantes de acoplamiento $|^2J(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn})| = 115.7, 110.7$ Hz. Con el valor de $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn})$ se pudo calcular el ángulo C-Sn-C en disolución el cual fue de 196° .⁵⁴ Para **1e** aparece un triplete en 0.47 ppm y un multiplete de 0.80-1.16 ppm pertenecientes a los metilos y metilenos de los grupos butilos. En el complejo **1i** las señales de los fenilos se observaron como multipletes en 6.97-7.02 ppm para los hidrógenos de las posiciones *meta*, *para* y en 7.60-7.63 ppm para los hidrógenos en posición *orto*. La aparición de un solo grupo de señales pertenecientes a los sustituyentes orgánicos sobre el estaño en los tres complejos revela la equivalencia de estos grupos, el ángulo calculado para **1a** significa que los metilos se encuentran en las posiciones axiales.

A manera de ejemplo en las figuras 4.2, 4.3 y 4.4 se muestran los espectros de los complejos **1b**, **1f** y **1j** respectivamente.

Tabla 4.3 Desplazamientos químicos (ppm) en RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) de los complejos con $\text{R}' = \text{H}$

	2	3	4	5	7	11	12	13	14	16	17	18	19
L1	8.70	7.40	7.81	8.18	8.82	7.02	7.23	6.92	7.38	-	-	-	-
1a	9.88	7.60	8.00	7.74	8.75	7.05	7.31	6.65	7.56	9.77	7.69	8.07	8.52
1e	9.84	7.57	8.00	7.75	8.80	7.05	7.31	6.63	7.56	9.74	7.69	8.07	8.51
1i	10.31	7.56	7.89	7.51	8.49	7.28	7.39- 7.44	6.67	7.39- 7.44	9.87	7.64	7.89	8.33

Para los complejos **1b**, **1f**, **1j** ($\text{X} = \text{Me}$), **1c**, **1g**, **1k** ($\text{X} = \text{Cl}$) y **1d**, **1h**, **1l** ($\text{X} = \text{NO}_2$) se observa el mismo patrón de señales que para los complejos **1a**, **1e** y **1i** discutidos anteriormente, los valores de los desplazamientos se muestran en las tablas 4.4, 4.5 y 4.6. Estos datos confirmaron la formación de los complejos con las estructuras propuestas.


 Tabla 4.4 Desplazamientos químicos (ppm) en RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) de los complejos con $\text{R}' = \text{CH}_3$

	2	3	4	5	7	11	12	14	16	17	18	19
L2	8.96	7.35	7.79	8.15	8.79	6.91	7.09	7.17	-	-	-	-
1b	9.87	7.58	7.99	7.72	8.72	6.97	7.15	7.36	9.76	7.69	8.07	8.52
1f	9.83	7.57	7.99	7.72	8.76	6.97	7.14	7.36	9.73	7.68	8.06	8.52
1j	10.27	7.53	7.83	7.42	8.39	7.19	7.24	7.18	9.84	7.58- 7.63	7.86	8.29

Para el complejo **1b** Los valores de $^2J(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn}) = 115.7, 110.8$ Hz, el ángulo C-Sn-C en disolución = 196°

 Tabla 4.5 Desplazamientos químicos (ppm) en RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) de los complejos con $\text{R}' = \text{Cl}$

	2	3	4	5	7	11	12	14	16	17	18	19
L3	8.70	7.39	7.81	8.14	8.73	6.95	7.18	7.34	-	-	-	-
1c	9.88	7.63	8.03	7.77	8.71	6.98	7.24	7.54	9.72	7.71	8.09	8.53
1g	9.86	7.62	8.03	7.76	8.74	6.98	7.23	7.53	9.68	7.70	8.09	8.53
1k	10.29	7.52- 7.54	7.89	7.50	8.38	7.23	7.35	7.36	9.82	7.67	7.89	8.33

Para el complejo **1c** Los valores de $^2J(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn}) = 115.6, 110.5$ Hz, el ángulo C-Sn-C en disolución = 196°

 Tabla 4.6 Desplazamientos químicos (ppm) en RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) de los complejos con $\text{X} = \text{NO}_2$

	2	3	4	5	7	11	12	14	16	17	18	19
L4	INS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1d	9.92	7.71	8.12	7.94	9.01	7.00	8.22	8.62	9.70	7.75	8.13	8.55
1h	9.87	7.68	8.12	7.91	9.00	7.01	8.22	8.65	9.65	7.75	8.14	8.55
1l	10.32	7.63	7.97	7.71	8.72	7.29	8.34	8.48	9.79	7.78	8.03	8.37

Para el complejo **1d** Los valores de $^2J(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn}) = 115.3, 110.4$ Hz, el ángulo C-Sn-C en disolución = 195° , $^*(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$

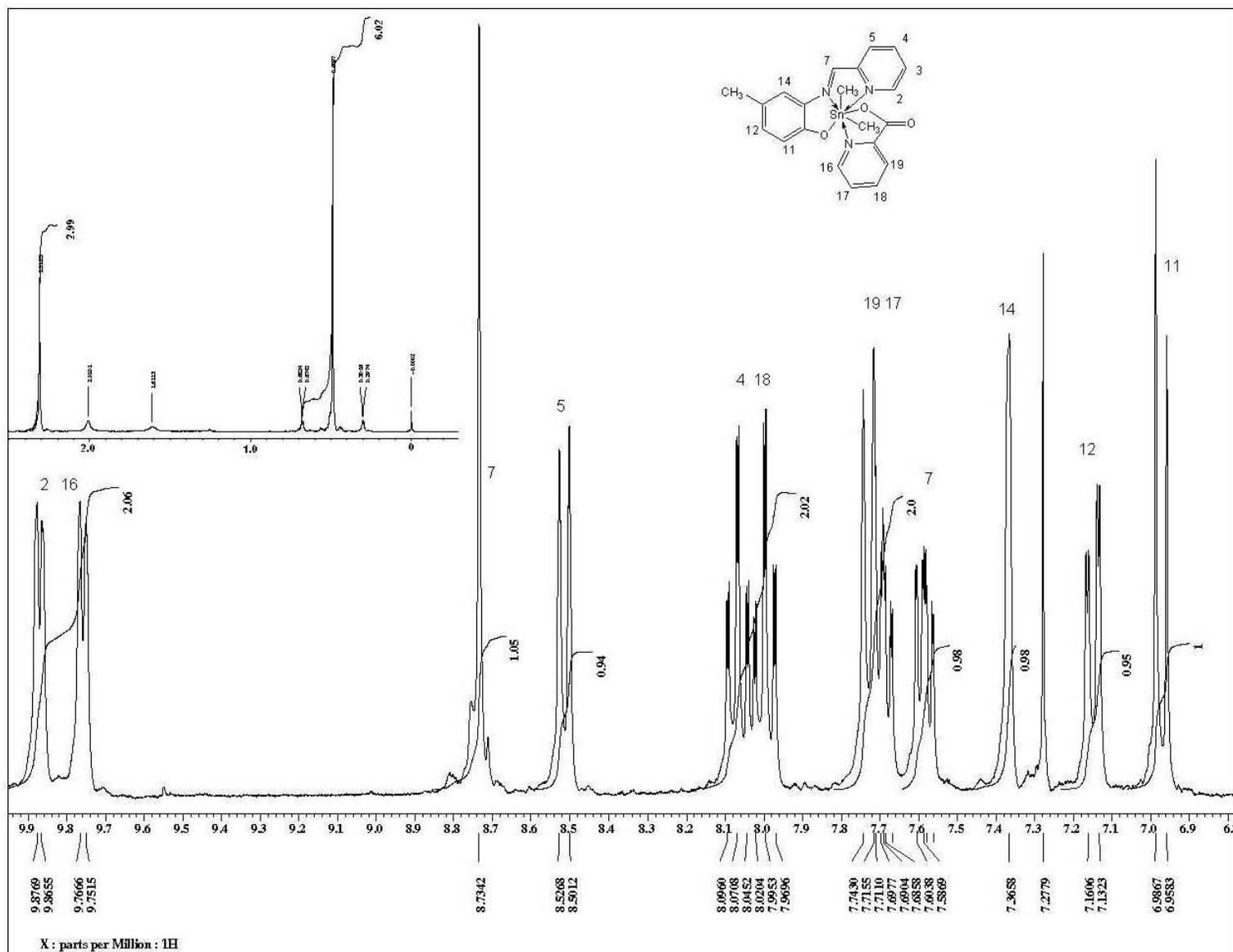


Figura 4.2. Espectro de RMN de 1H del complejo **1b**, (CDCl₃, 300MHz)

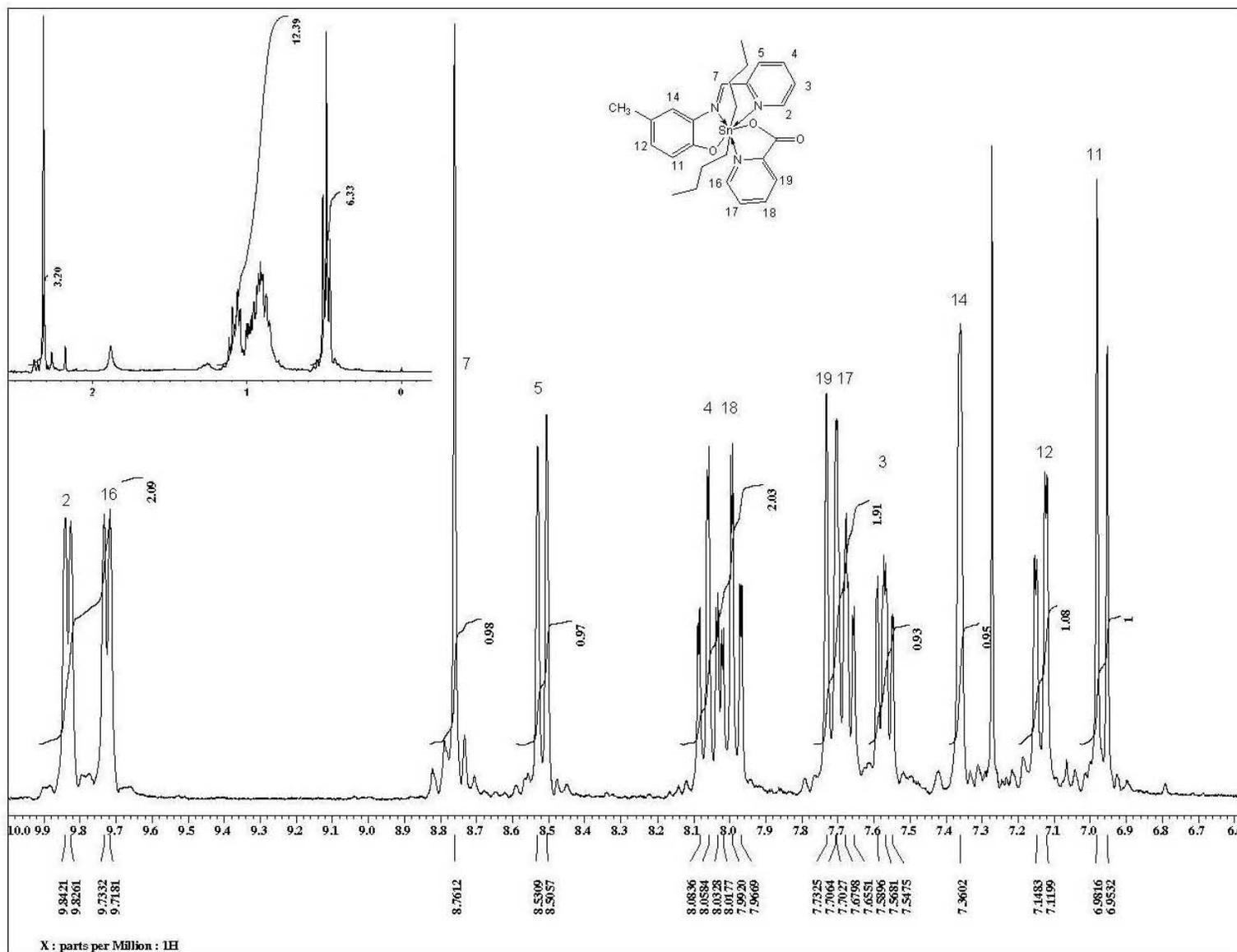


Figura 4.3. Espectro de RMN de 1H del complejo **1f**, (CDCl₃, 300MHz)

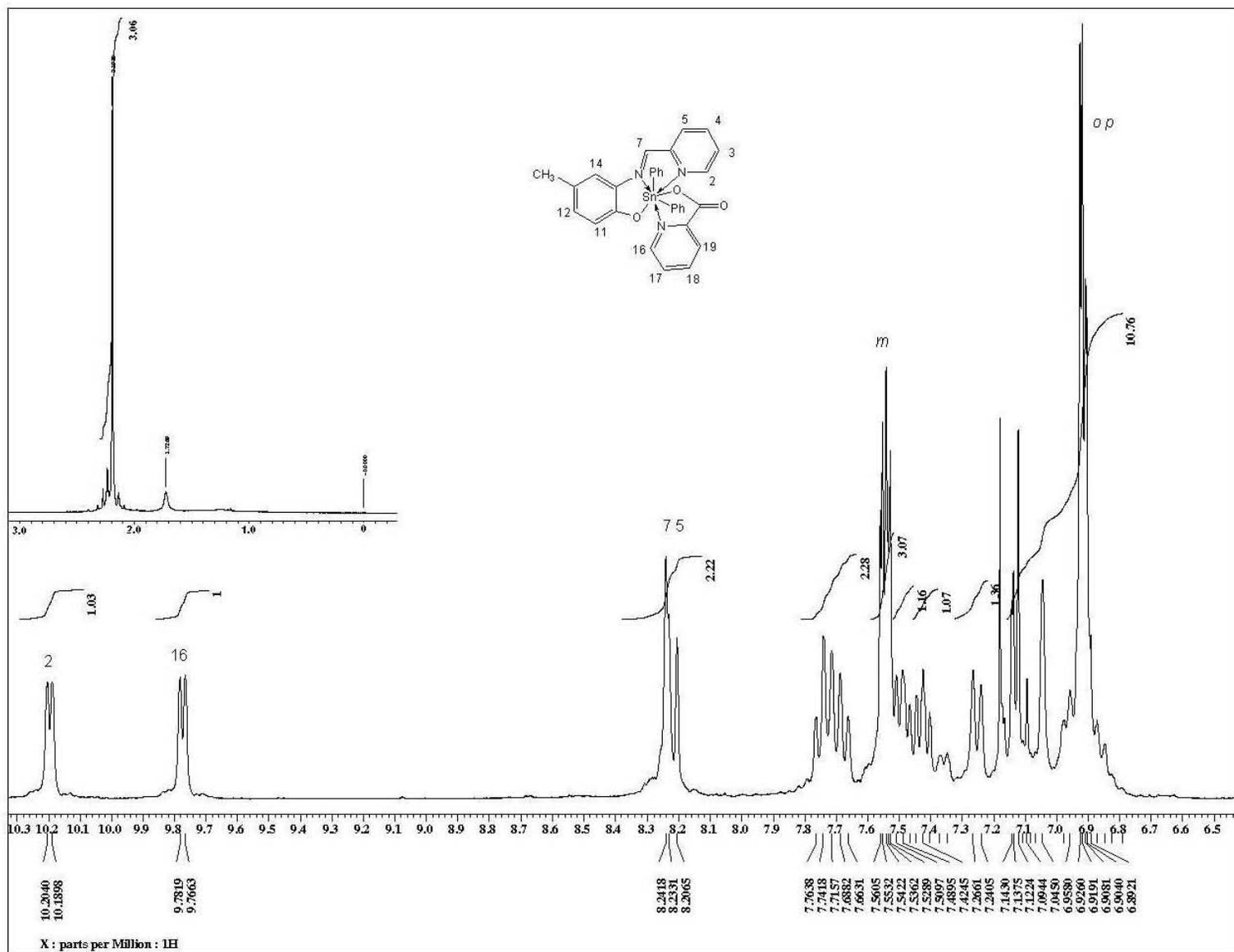


Figura 4.4. Espectro de RMN de 1H del complejo **1j**, (CDCl₃, 300MHz)

RMN de ^{13}C

Para los complejos **1a-1l** se observaron el número de señales esperadas para las estructuras propuestas. En los espectros de los derivados de dibutilestaño **1e**, **1g** y **1h** (tabla 4.7), se observaron cuatro señales en la región de alifáticos lo que pone en evidencia que ambos butilos son tanto química como magnéticamente equivalentes, en el complejo **1f** se observó además la señal del metilo unido al anillo de fenol. En el caso del complejo complejo **1e** se lograron observar las constantes de acoplamiento $|^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn})| = 1130, 1080 \text{ Hz}$, $|^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn})| = 60.0, 45.0 \text{ Hz}$, $|^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})| = 182.3 \text{ Hz}$ y $|^4\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})| = 13.9 \text{ Hz}$, con estos valores se confirmó la asignación de los carbonos de los grupos butilos. Estos valores de las constantes de acoplamiento son similares a las de complejos análogos descritos en la literatura.^{34a} Con la constante de acoplamiento $|^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})|$ obtenida, se calculó el ángulo C-Sn-C en disolución mediante la ecuación de Lockhart (1)⁵⁴ el cual fue de 176° . Lo anterior permite establecer que los butilos se encuentran en posiciones apicales. Para el complejo **1f** se lograron obtener las constantes $|^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn})| = 1128, 1080 \text{ Hz}$, $|^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})| = 46.2 \text{ Hz}$, $|^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})| = 183.5 \text{ Hz}$, y $|^4\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})| = 12.7 \text{ Hz}$, en este caso el ángulo C-Sn-C calculado también es de 176° .

$$\theta = ({}^1\text{J} [^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}] + 875)/11.4 \quad (1)$$

En el caso de los complejos **1i-1l**, derivados de fenilo se aprecian las señales esperadas para cada uno de los complejos (tabla 4.8), conviene mencionar que las señales correspondientes a los ligantes son muy similares a sus homólogos de metilo y butilo. La aparición de solo cuatro señales de los grupos fenilo confirmaron la equivalencia de estos grupos, la asignación se hizo tomando como referencia otros compuestos de difenilestaño descritos en la literatura.^{28, 49b}

No se lograron observar todas las señales de los carbonos cuaternarios del complejo **1i** debido a que los complejos derivados de fenilo (**1i-1l**) son menos solubles que los derivados de metilo y butilo en disolventes orgánicos deuterados comunes (tabla 4.8).

Para los complejos **1a-1d**, se aprecia una sola señal debida a los metilos unidos al estaño lo cual confirma la equivalencia de estos dos grupos, solo en el caso del complejo **1c** se logro observar la constante de acoplamiento $|J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn})| = 1190, 1130 \text{ Hz}$, con la cual se calculó el valor del ángulo en disolución C-Sn-C el cual fue de 181° confirmando que los metilos en disolución se encuentran en las posiciones axiales.

Tabla 4.7 Desplazamientos químicos (ppm) en RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) de los complejos derivados de dibutilestaño.

	1e	1f	1g	1h
Ar-CH ₃		20.8		
α	32.6** J = 1130/1080	32.5** J = 1128/1080	32.6	32.9
β	27.8** J = 60/45	27.8* J = 46.2	27.8	27.8
γ	26.3* J = 182.3	26.3* J = 183.5	26.2	26.2
δ	13.5* J = 13.9	13.5* J = 12.7	13.5	13.4
2	151.4	151.4	151.5	151.7
3	126.2	126.0	126.5	127.3
4	139.0	138.9	139.1	139.6
5	126.3	125.9	126.6	126.7
6	148.5	148.6	148.3	147.7
7	142.3	141.6	143.2	146.2
9	130.5	129.9	130.7	129.7
10	162.9	162.3	157.2	166.7
11	116.3	121.6	122.9	113.8
12	133.3	134.7	133.1	122.1
13	121.9	124.3	119.7	135.8
14	115.1	116.1	116.1	128.4
16	148.2	148.3	148.1	147.9
17	126.1	126.2	126.4	127.5
18	139.9	139.8	140.1	139.6
19	125.7	125.6	125.8	125.9
20	150.4	150.4	150.2	149.9
21	167.0	167.0	163.4	170.4

** $^nJ(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn})$, * $^nJ(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$, |Hz|

Tabla 4.8 Desplazamientos químicos (ppm) en RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) de los derivados de dimetil- y difenilestaño(IV)

	1a	1b	1c	1d CD_2Cl_2	1i	1j	1k CD_2Cl_2	1l CD_2Cl_2
Ar- CH_3		20.8				20.8		
Sn- CH_3	13.8	13.8	13.8*	13.8				
			J=1190/1130					
<i>Ipsa</i>	-	-	-	-	-	147.6	147.3	147.1
<i>m</i>	-	-	-	-	128.1	128.0	128.4	128.6*
								J=119.4
<i>o</i>	-	-	-	-	134.3*	134.4	134.3	134.0
					J=66.9			
<i>p</i>	-	-	-	-	128.0	128.0	128.4	128.7
2	151.2	151.2	151.3	151.2	151.6	151.4	151.9	152.0
3	126.3	126.2	126.7	127.1	126.6	126.1	127.1	127.3
4	139.0	139.0	139.2	140.0	139.1	139.0	139.8	140.2
5	126.4	125.7	126.5	125.9	127.2	126.6	128.2	125.8
6	149.6	148.1	148.1	147.6	148.3	151.9	149.5	149.3
7	142.2	141.6	143.0	146.9	142.5	141.9	144.5	147.4
9	129.9	129.3	130.2	129.6	-	130.2	131.3	130.2
10	164.1	162.1	162.7	166.0	-	162.6	163.3	166.1
11	116.5	121.7	123.0	114.3	116.5	120.7	122.4	114.1
12	133.4	134.9	132.2	121.3	133.6	135.0	133.5	120.9
13	120.0	124.7	120.0	136.1	121.1	125.2	120.6	137.0
14	115.4	116.1	116.3	128.4	115.9	116.4	116.7	128.7
16	148.0	148.0	147.9	147.9	148.1	148.2	148.3	148.1
17	126.3	126.4	126.7	127.8	126.4	127.0	127.3	128.1
18	140.0	139.9	140.2	140.7	139.9	139.9	140.5	140.8
19	125.7	125.7	125.7	128.1	125.5	125.4	125.6	128.9
20	155.6	149.9	149.7	149.7	-	149.1	151.8	151.1
21	166.6	-	166.5	170.0	-	166.0	166.2	170.0

* $^n J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$. Algunos carbonos no se muestran debido a la baja solubilidad.

En las figuras 4.5, 4.6 y 4.7 se muestran los espectros de los complejos **1b**, **1f** y **1j** como ejemplos de cada uno de los derivados de dimetilo, dibutilo y difenilo. Los espectros de los complejos **1a**, **1c-1e**, **1g-1i**, **1k** y **1l** presentan desplazamientos y multiplicidades muy similares.

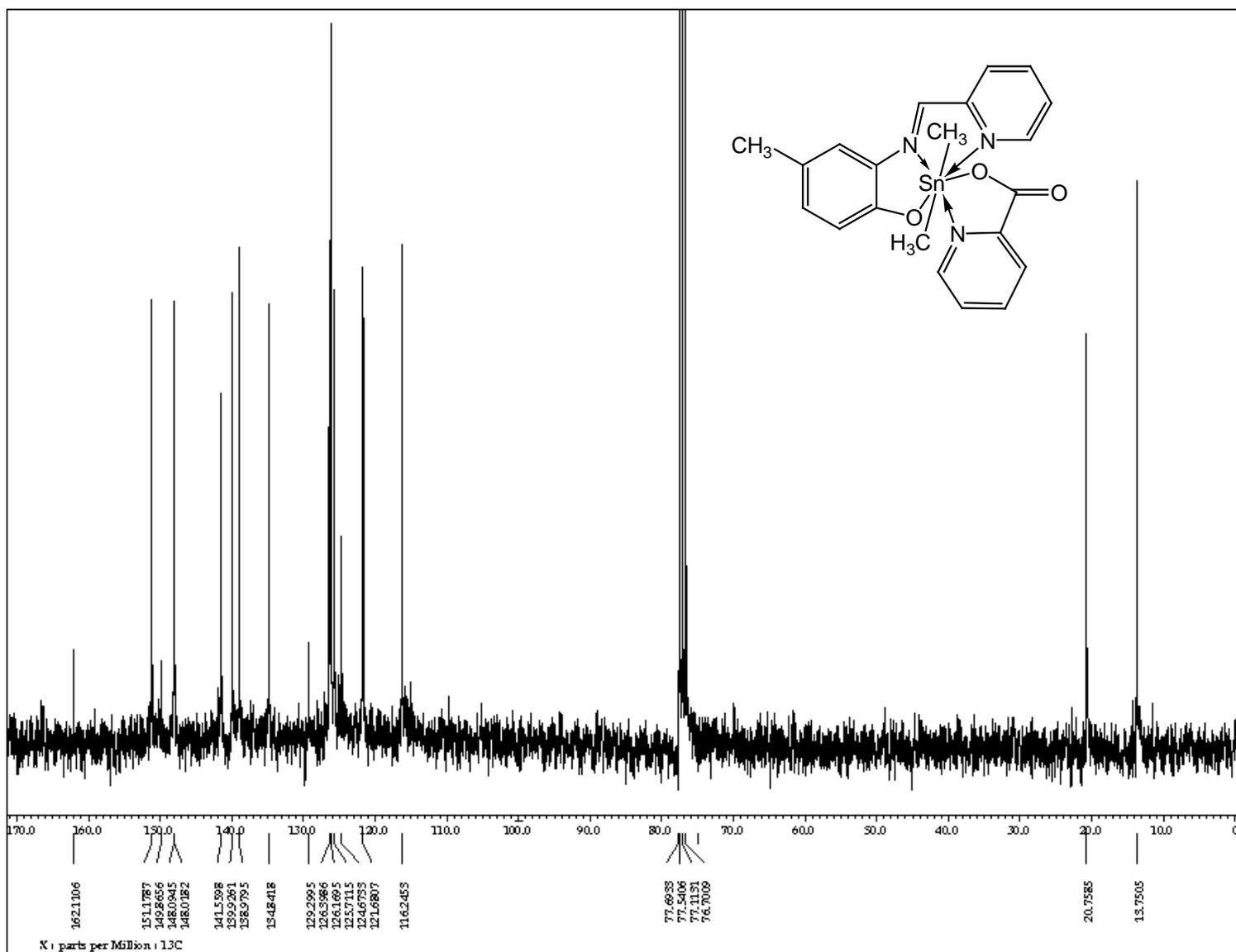


Figura 4.5. Espectro de RMN de ^{13}C del complejo **1b**, (CDCl_3 , 300MHz)

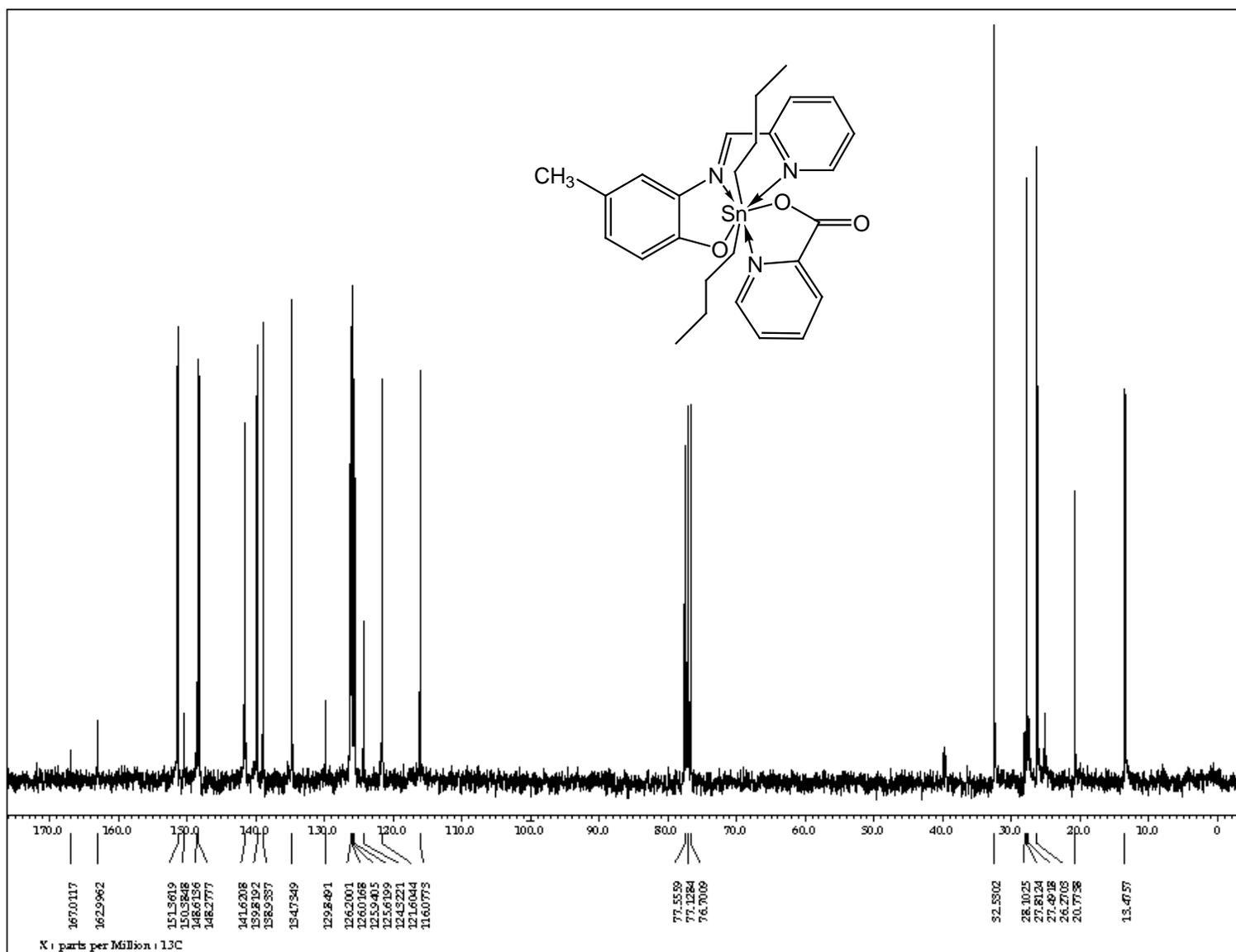


Figura 4.6. Espectro de RMN de ^{13}C del complejo **1f**, (CDCl_3 , 300MHz)

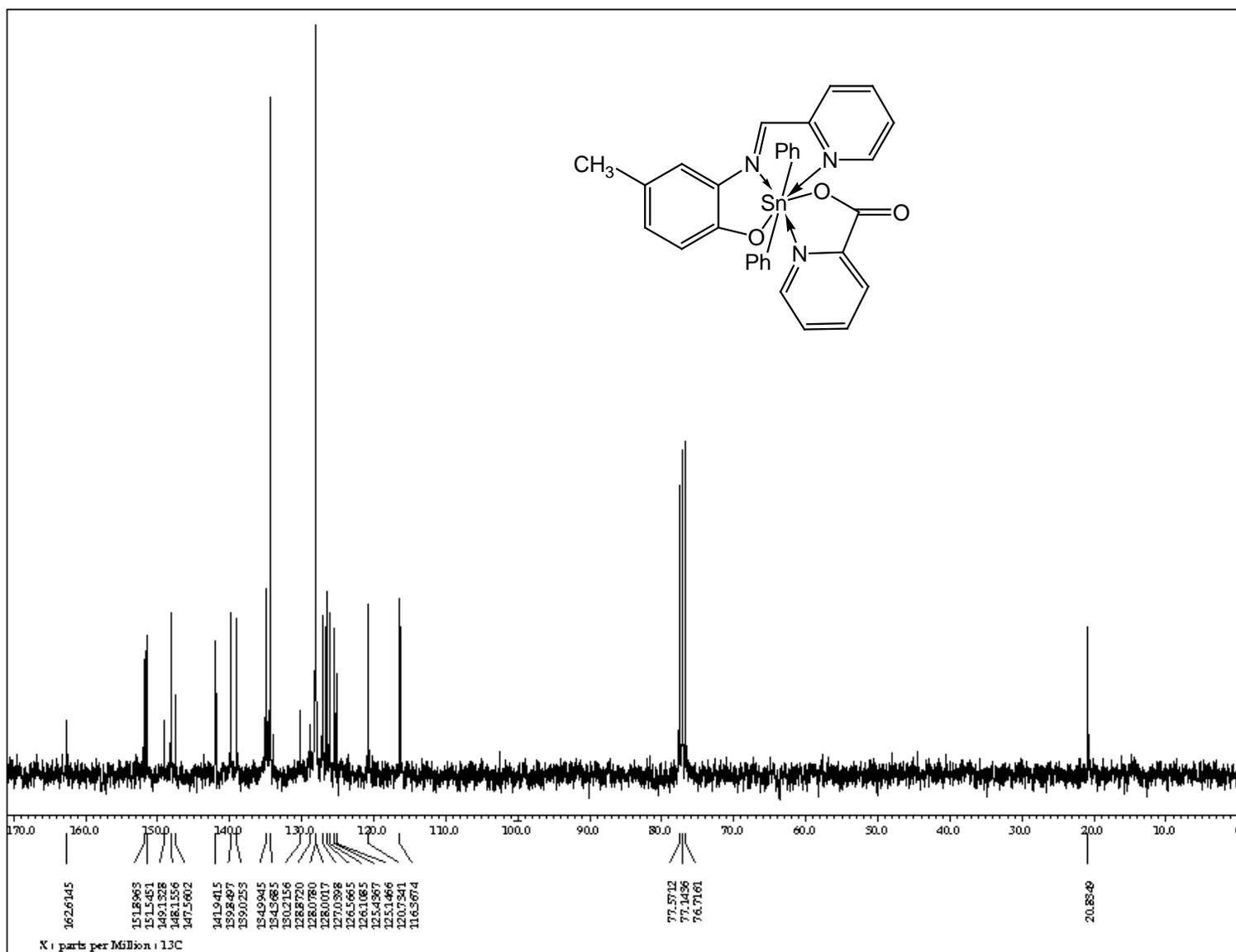


Figura 4.7. Espectro de RMN de ^{13}C del complejo **1j**, (CDCl₃, 300MHz)

RMN de ^{119}Sn

Los desplazamientos químicos de las especies con picolinato para todos los complejos sugieren que en disolución se tiene especies heptacoordinadas (tabla 4.9), por ejemplo para **1a**, **1e** y **1i**, son: -428.1, -443.6 y -583.8 ppm, respectivamente.⁵⁵ Estos resultados junto con los obtenidos por RMN de ^1H , ^{13}C y espectrometría de masas sugieren que los ligantes forman quelatos en disolución. Debido a que los espectros se obtuvieron en un disolvente no coordinante (CDCl_3) los siete sustituyentes deben de provenir de los ligantes y los dos grupos orgánicos. La imina debe entonces actuar como un ligante tridentado ONN' y el picolinato como ligante bidentado ON , el primero unido a través del oxígeno del fenóxido, así como de los nitrógenos de la imina y el anillo de piridina; y el segundo unido al centro metálico a través de uno de los oxígenos del carboxilato y el nitrógeno de la piridina. Los desplazamientos de los derivados de metilo y butilo son muy parecidos a los complejos sintetizados por Predieri⁵⁶ los cuales contienen un plano pentagonal formado por tres nitrógenos y dos oxígenos.

Tabla 4.9 desplazamientos químicos en RMN de ^{119}Sn (112 MHz, CDCl_3)

	1a	1b	1c	1d	1e	1f
$\delta (^{119}\text{Sn})$	-428.1	-426.2	-425.7	-427.9	-443.6	-441.0
	1g	1h	1i	1j	1k	1l
$\delta (^{119}\text{Sn})$	-441.4	-441.1	-583.8	-582.7	-580.6	-580.5*

* CD_2Cl_2

4.5 Caracterización con difracción de rayos-X de monocristal

Se lograron obtener cristales adecuados para su estudio con difracción de rayos-X de los complejos **1b**, **1e-1h**, **1i**, **1j**. Los datos cristalográficos así como algunos parámetros se muestran en la tabla 4.12. Los complejos **1e**, **1f** y **1h** se describieron anteriormente por nuestro grupo de investigación, las estructuras de

esos complejos son iguales a las obtenidas en este trabajo, a pesar de que se obtuvieron utilizando otro método de síntesis.⁵⁷

En todas las estructuras se observó que se forman especies monoméricas con número de coordinación siete alrededor del átomo de estaño, la geometría que presentan es de BPP distorsionada con los grupos orgánicos ocupando las posiciones axiales mientras que el plano pentagonal lo forman el oxígeno del fenol, el nitrógeno del azometino, dos nitrógenos de los anillos de piridina y un oxígeno del carboxilato (figura 4.8). Los ángulos del plano pentagonal se encuentran en un intervalo que va de 64.9(1) a 78.5(1)g°. En todos los casos los ángulos que forman los átomos donadores adyacentes de cada ligante al coordinarse con el metal son menores que el valor ideal de 72° debido a la tensión que se crea al formarse los quelatos, por ejemplo, el valor de los ángulos formados por el piridincarboxilato, O(2)-Sn(1)-N(3) se encuentra entre 68.9° (**1e**) y 70.6° (**1h**). Por otro lado los ángulos formados con átomos contiguos de ligantes diferentes son mayores que 72°, el ángulo O(2)-Sn(1)-N(1) se encuentran entre 74.1(1)° y 76.6(1)° mientras que O(1)-Sn(1)-N(3) tiene un valor entre 76.8(2)° y 78.5(1)°. Al realizar el análisis comparativo entre los derivados de butilo, fenilo y metilo no se observó una diferencia significativa en los valores de los ángulos del plano pentagonal, en contraste, si se observó una marcada diferencia en los ángulos C-Sn-C para derivados de fenilo comparados con los derivados de butilo y metilo. En los derivados de fenilo los valores de los ángulos C(19)-Sn(1)-C(25) son de 179.8(5)° para **1i** y de 175.3(2)° para **1j**, estos valores se encuentran muy cerca del valor ideal de 180°, mientras que en los derivados de butilo los valores C(19)-Sn(1)-C(23) van de 168.6(3)° para **1f** a 171.1(3)° para **1g**, y para el derivado de metilo 1C el ángulo C(22)-Sn(1)-C(23) es de 171.0(2)° por lo que se tiene una mayor distorsión en la geometría.

Al analizar las distancias de enlace se observa que el oxígeno del fenol y uno de los oxígenos del piridincarboxilato se enlazan covalentemente con el átomo de estaño, las distancias de enlace son del orden de la suma de los radios covalentes

(2.14 Å) y se encuentran entre 2.134(4) y 2.243(3) Å para Sn(1)-O(1) y entre 2.226(3) y 2.305(5) Å para Sn(1)-O(3). Por otro lado los tres nitrógenos de los ligantes se unen al átomo de estaño a través de enlaces de coordinación ya que las distancias obtenidas resultaron ser mayores que la suma de los radios covalentes (2.16 Å) pero menores a la suma de los radios de van der Waals (3.75 Å). Los valores de las distancias de enlace entre los átomos de estaño y los nitrógenos del 2-piridincarboxilato Sn(1)-N(3) van de 2.377(3) a 2.423(2) Å. Las distancias con los nitrógenos de la imina Sn(1)-N(2) presentan valores muy parecidos que van de 2.391(3) a 2.436(3) Å, sin embargo, las distancias Sn(1)-N(1) con los nitrógenos de los otros anillos piridínicos en todos los casos resultaron mayores, los valores se encuentran entre 2.538(3) y 2.564(4) Å.

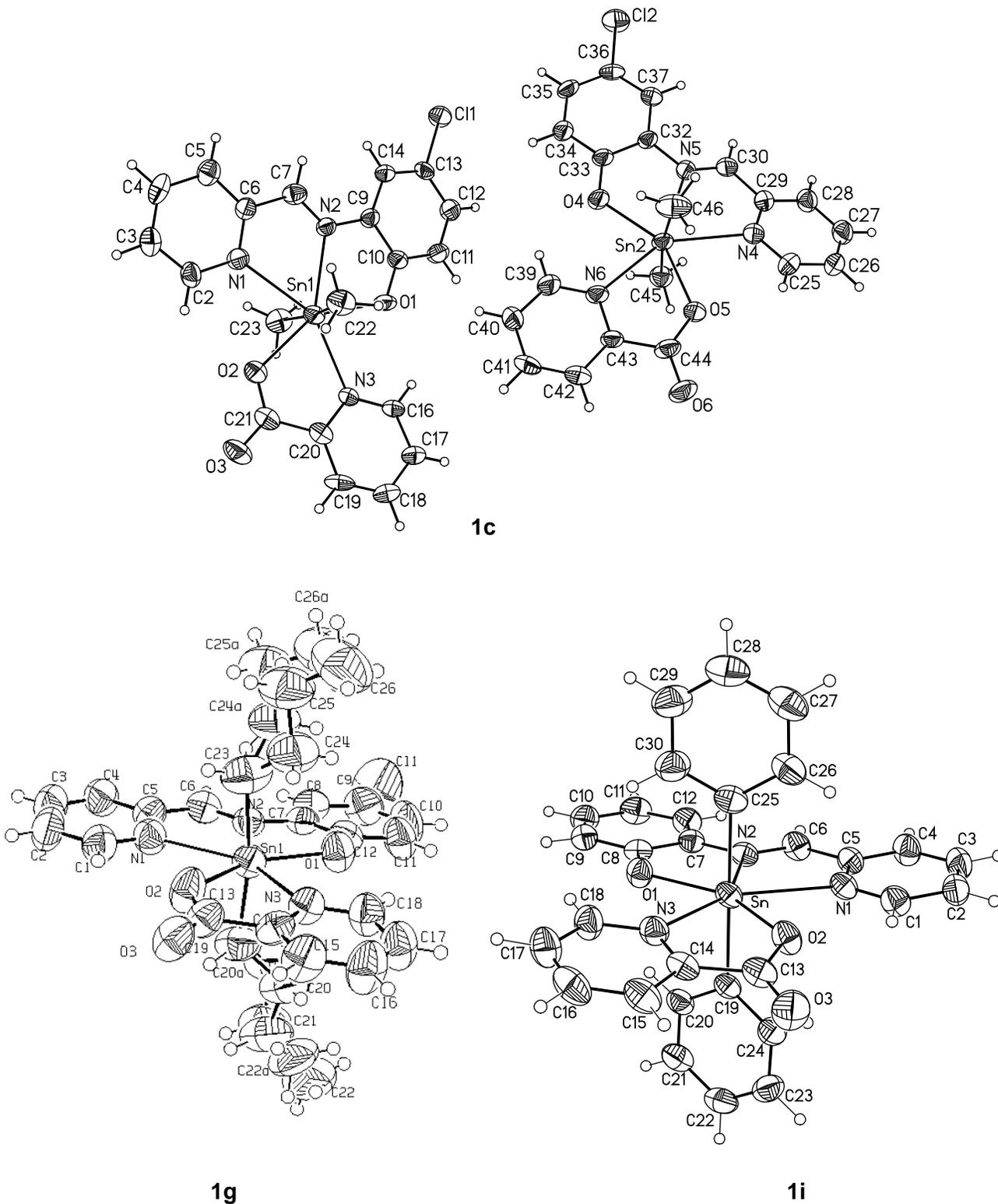


Figura 4.8. Perspectiva molecular de los complejos **1g**, **1i** y **1c**. las elipsoides muestran el 50% de probabilidad de la ubicación de las posiciones atómicas.

Tabla 4.10. Ángulos seleccionados (°). La cifra en tre paréntesis indica la desviación estándar.

	1c	1e	1f	1g	1h	1i	1j
O(1)-Sn(1)-O(2)	147.8(1)	145.8(1)	146.7(2)	145.6(2)	148.6(1)	148.1(2)	148.0(2)
O(1)-Sn(1)-N(1)	135.6(1)	137.5(1)	137.0(2)	136.9(2)	135.2(1)	137.7(1)	137.8(2)
N(2)-Sn(1)-N(3)	148.7(1)	148.7(1)	149.1(2)	148.0(2)	147.8(1)	149.3(1)	149.9(2)
O(1)-Sn(1)-N(2)	70.7(1)	71.7(1)	71.6(2)	71.5(2)	69.8(1)	71.8(1)	71.9(2)
N(2)-Sn(1)-N(1)	64.9(1)	65.9(1)	65.6(2)	65.4(2)	65.5(1)	66.0(2)	66.0(2)
O(2)-Sn(1)-N(1)	76.6(1)	76.5(1)	76.2(2)	77.4(2)	76.2(1)	74.1(1)	74.3(2)
O(2)-Sn(1)-N(3)	69.6(1)	68.9(1)	69.1(2)	69.0(2)	70.6(1)	70.6(1)	69.9(2)
O(1)-Sn(1)-N(3)	78.5(1)	77.4(1)	77.7(2)	76.8(2)	78.1(1)	77.6(1)	78.1(2)
C-Sn(1)-C	171.0(2)	169.2(1)	168.6(3)	171.1(3)	170.8(1)	179.8(5)	175.3(2)
C(19)-Sn(1)-O(1)	95.1(2)	93.4(1)	94.8(3)	95.2(3)	89.1(2)	91.6(1)	91.7(2)
C(19)-Sn(1)-N(2)	87.1(2)	90.0(1)	91.6(3)	89.8(3)	86.8(1)	88.9(1)	87.3(2)
C(19)-Sn(1)-N(1)	85.4(2)	84.0(1)	83.3(3)	87.4(3)	86.7(2)	88.9(1)	89.3(2)
C(19)-Sn(1)-O(2)	88.9(2)	85.8(1)	85.5(3)	87.7(3)	93.6(2)	87.6(1)	88.9(2)
C(19)-Sn(1)-N(3)	90.1(2)	96.5(1)	94.6(2)	88.7(3)	93.1(2)	89.8(1)	93.2(2)
C(23)-Sn(1)-O(1)	92.0(2)	97.2(1)	96.4(3)	93.4(3)	92.1(2)	88.2(2)	92.3(2)
C(23)-Sn(1)-N(2)	90.1(2)	91.2(1)	89.9(3)	90.5(3)	85.1(1)	90.9(4)	91.4(2)
C(23)-Sn(1)-N(1)	85.7(2)	86.7(1)	87.1(3)	84.6(3)	86.0(2)	91.0(3)	86.0(2)
C(23)-Sn(1)-O(2)	88.0(2)	86.7(1)	86.3(2)	86.7(3)	90.1(1)	92.5(3)	89.1(2)
C(23)-Sn(1)-N(3)	96.7(2)	87.9(1)	89.9(3)	95.8(3)	96.1(2)	90.4(4)	90.2(2)

Tabla 4.11 Distancias seleccionadas. Los valores están dados en Å, la cifra entre paréntesis indica la desviación estándar.

	1c	1e	1f	1g	1h	1i	1j
Sn(1)-O(1) fenol	2.173(3)	2.177(19)	2.169(5)	2.170(4)	2.243(3)	2.143(3)	2.134(4)
Sn(1)-N(2) imina	2.432(4)	2.383(2)	2.416(6)	2.409(5)	2.436(3)	2.391(3)	2.394(5)
Sn(1)-N(1) piridina	2.564(4)	2.538(2)	2.540(6)	2.545(6)	2.538(3)	2.550(4)	2.546(6)
Sn(1)-O(2) PyCOO	2.275(4)	2.304(2)	2.305(5)	2.288(5)	2.242(3)	2.226(3)	2.238(4)
Sn(1)-N(3) PyCOO	2.380(4)	2.423(2)	2.412(6)	2.406(5)	2.382(3)	2.377(3)	2.390(5)
Sn(1)-C(19)	2.112(5)	2.119(3)	2.106(7)	2.115(7)	2.128(4)	2.137(4)	2.136(6)
Sn(1)-C(23)	2.119(5)	2.115(3)	2.086(7)	2.136(7)	2.137(4)	2.138(5)	2.140(6)
N(2)-C(6) imina	1.269(6)	1.275(3)	1.280(8)	1.273(7)	1.274(4)	1.392(5)	1.285(8)

Tabla 4.12. Datos cristalográficos de los complejos

Complejo	1c	1g	1i	1j
Fórmula	C ₂₀ H ₁₈ ClN ₃ O ₃ Sn	C ₂₆ H ₃₀ ClN ₃ O ₃ Sn	C ₃₁ H ₂₅ Cl ₂ N ₃ O ₃ Sn	C ₃₃ H ₂₉ Cl ₄ N ₃ O ₃ Sn
Masa molecular (g mol ⁻¹)	502.51	586.67	677.13	776.08
Tamaño del cristal (mm)	0.36 x 0.12 x 0.06	0.36 x 0.18 x 0.02	0.22 x 0.13 x 0.08	0.15 x 0.12 x 0.09
Color	Rojo	Naranja	Naranja	Rojo
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	P-1	P2 ₁ /c	P-1	P-1
a (Å)	8.4484(13)	24.590(2)	9.8102(12)	9.9528(15)
b (Å)	14.766(2)	13.1208(11)	11.0641(14)	12.4509(19)
c (Å)	16.639(3)	17.7666(14)	13.4416(16)	14.568(2)
α (°)	91.569(3)	90	75.198(2)	104.086(2)
β (°)	96.313(3)	110.2690(10)	85.980(2)	93.293(2)
γ (°)	104.216(2)	90	77.147(2)	104.502(2)
V (Å ³)	1996.7(5)	5377.3(8)	1375.1(3)	1681.7(4)
Z	4	8	2	2
D _{calc.} (g /cm ³)	1.672	1.449	1.635	1.533
No. de reflexiones colectadas	16535	56089	10984	18099
No. de reflexiones independientes (R _{int})	7282 (0.0451)	9463 (0.0944)	4840 (0.0528)	6175 (0.1373)
No. de parámetros	509	700	473	444
R ^a	0.0485	0.0543	0.0416	0.0627
R _w ^b	0.0756	0.1144	0.0544	0.1006
GOF	1.000	1.010	0.968	0.944

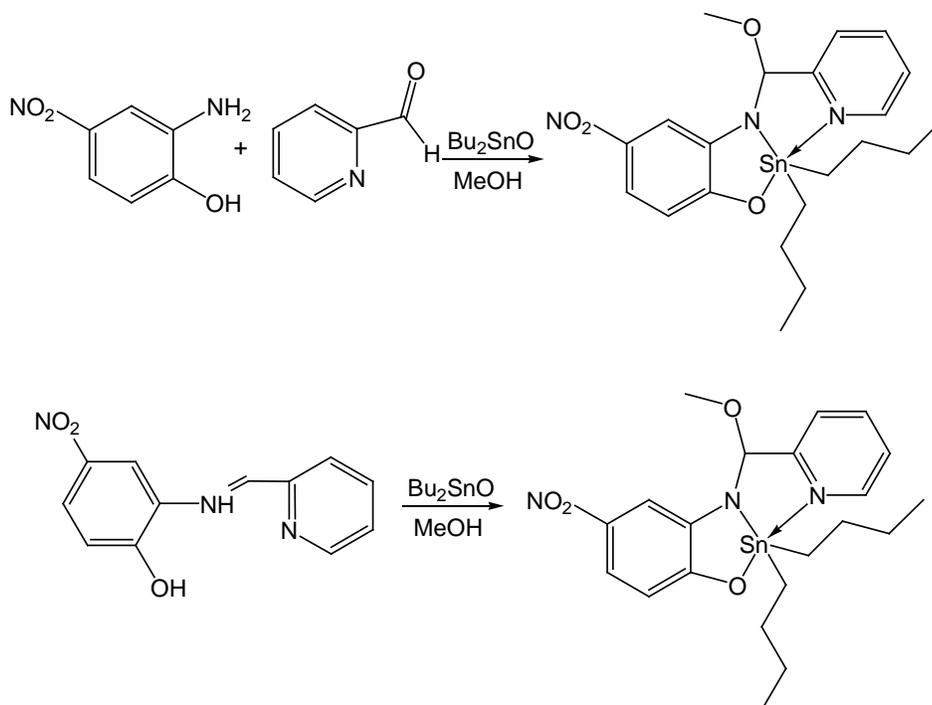
$$^a R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|, \quad ^b R_w(F_o)^2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum wF_o^4]^{1/2}$$

5 COMPLEJOS PENTACOORDINADOS DE DIBUTILESTAÑO(IV)

En el capítulo anterior se observó que la adición del ácido picolínico a la reacción entre 2-piridincarboxilaldehído, 2-amino-4-R-fenol y óxido de diorganoestaño(IV) genera invariablemente complejos heptacoordinados independientemente de que el disolvente sea metanol o benceno, de los grupos orgánicos enlazados al metal y del sustituyente del fenol. Por lo que se decidió ensayar la reacción con los derivados de dibutilestaño(IV) en ausencia de un ácido carboxílico con el objetivo de analizar la reactividad de la imina aislada previamente o formada *in situ*. Inicialmente se utilizaron los fenoles con sustituyentes R = CH₃, Cl y NO₂, en los dos primeros casos no fue posible caracterizar el ó los productos de la reacción debido a que en los espectros se observaron un gran número de señales traslapadas, sin embargo, cuando R = NO₂, se obtuvieron los resultados que se muestran a continuación.

5.1 Síntesis del complejo 2h

La reacción en un solo paso de 2-amino-4-nitrofenol con 2-piridincarboxilaldehído y óxido de dibutilestaño en relación estequiométrica 1:1:1 utilizando metanol como disolvente dio como producto el complejo **2h**, El mismo comportamiento se observó cuando la reacción se llevó a cabo con el óxido de dibutilestaño(IV) y utilizando la imina previamente aislada en relación estequiométrica 1:1 (esquema 5.1). Los productos se caracterizaron con RMN de ¹H, ¹³C, ¹¹⁹Sn, espectrometría de masas y análisis elemental.⁵⁸

Esquema 5.1. Reacción para la obtención del complejo **2h**.

5.2 Caracterización del complejo **2h** con RMN

En el espectro de RMN de ^1H del complejo **2h**, se observa un singulete en 6.37 ppm que integra para un hidrógeno el cual corresponde al H-7 (figura 5.2), la señal del metilo aparece en 2.86 ppm con lo que evidencia la adición del metóxido al carbono del azometino. Esta adición generó un centro estereogénico, pero, en ausencia de un medio quiral se obtuvo la mezcla racémica, la formación de un centro asimétrico se comprobó con la no equivalencia de los grupos butilos ya que estos aparecen como dos tripletes en 0.76 y 0.88 ppm, cada uno integra para tres hidrógenos, la diferencia en desplazamiento se debe a que en la molécula no existe ningún elemento de simetría lo que hace a estos dos grupos no equivalentes. Las señales para los protones de los anillos de piridina y fenol se muestran en la tabla 5.1

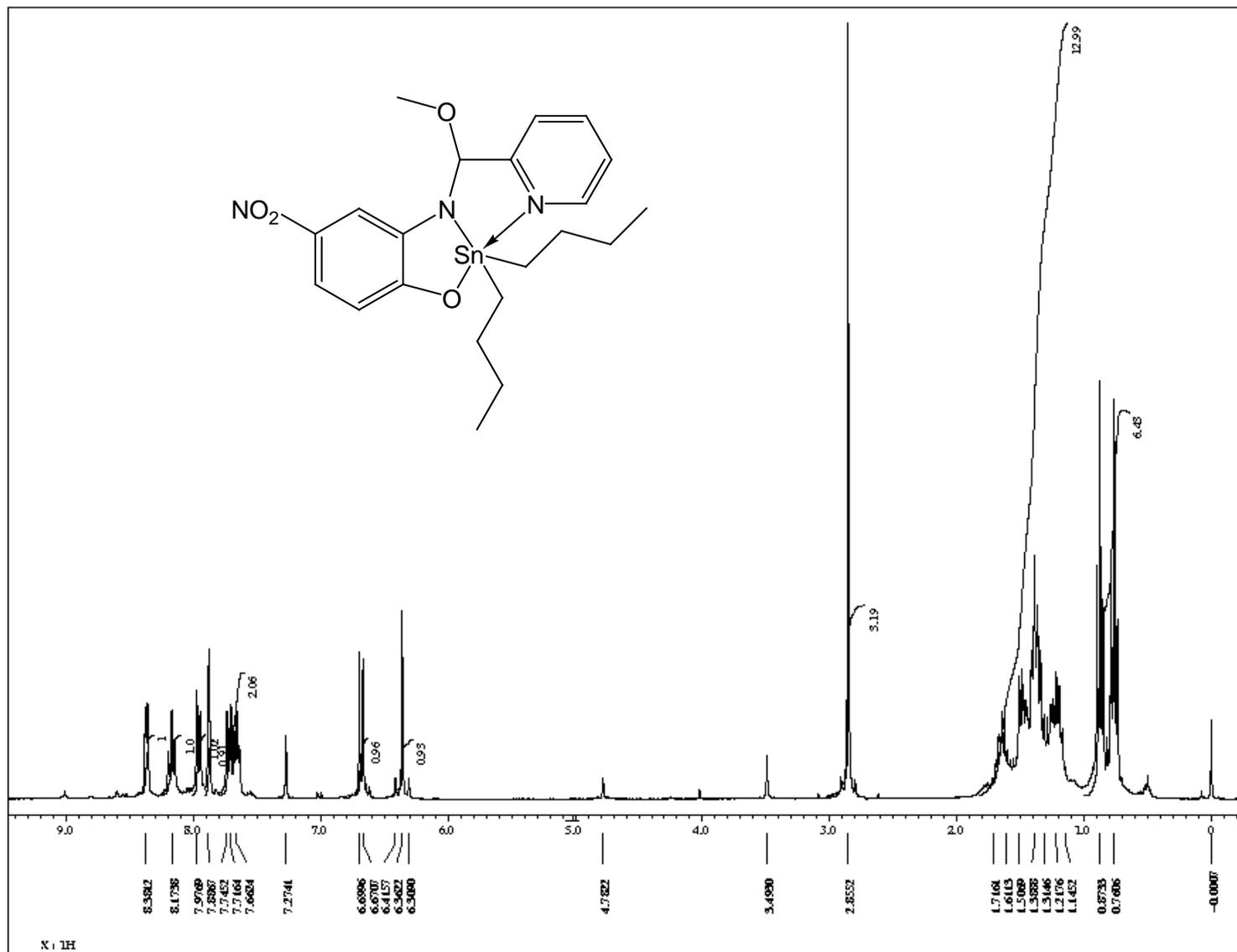


Figura 5.1 espectro de RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃) para el complejo **2h**

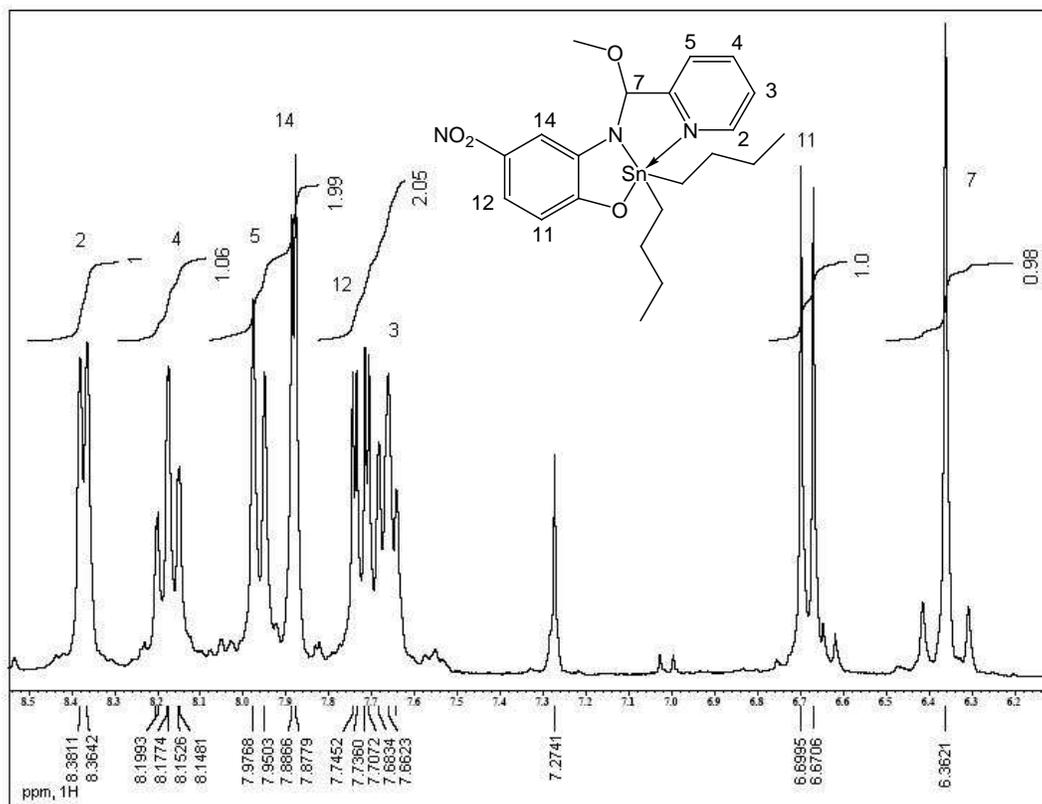


Figura 5.2 Ampliación del espectro de RMN de ^1H del complejo **2h**

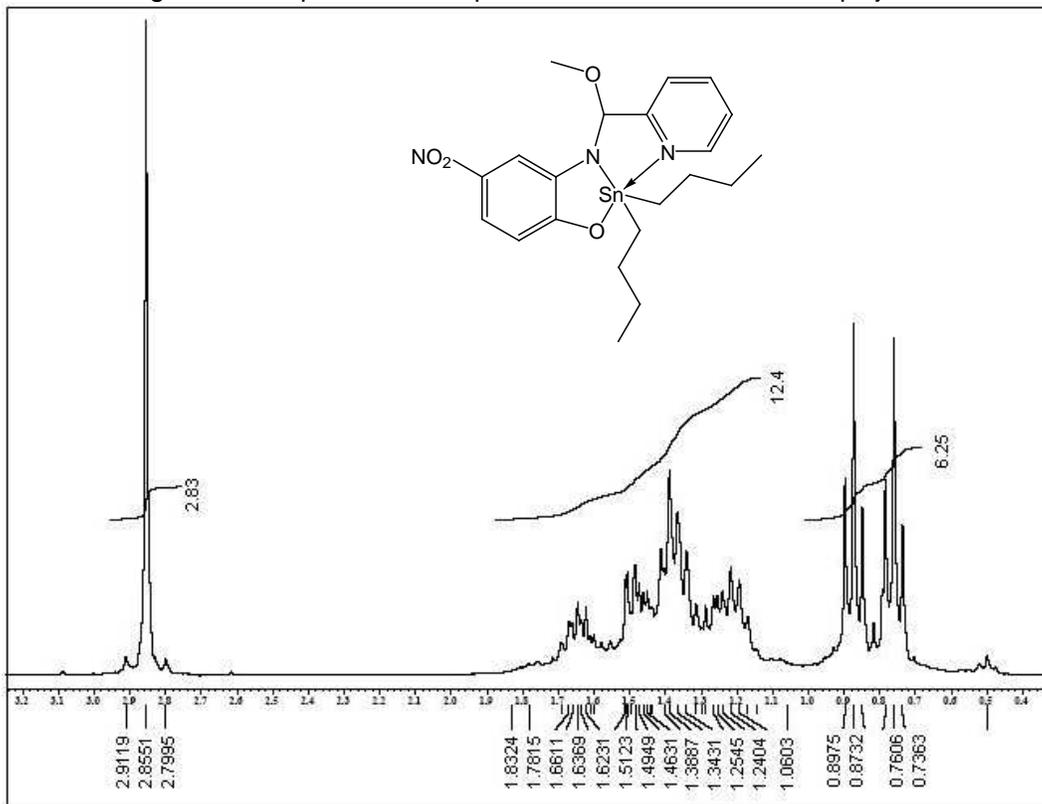


Figura 5.3 Ampliación del espectro de RMN de ^1H del complejo **2h**

En el espectro de RMN de ^{13}C se observaron las señales esperadas para las estructuras propuestas, en el caso de **2h**, el carbono asimétrico C-7 apareció en 84.0 ppm mientras que el metilo del grupo metoxi se observó en 47.7 ppm (figura 5.3). También se confirmó la no equivalencia de los grupos butilo debido a que aparecen ocho señales entre 13 y 28 ppm; para $\text{C}\alpha$ se pudo medir $|^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})| = 559.6 \text{ Hz}$ la cual permitió calcular el ángulo en disolución $\text{C}-\text{Sn}-\text{C} = 126^\circ$ mediante la ecuación de Lockhart,⁵⁴ con este valor y el desplazamiento químico en RMN de ^{119}Sn (75 MHz, CDCl_3) δ : -83.0 se pudo concluir que en disolución se tiene una especie de estaño pentacoordinada⁵⁹ con geometría de bipirámide trigonal distorsionada, en donde los butilos ocupan dos de las posiciones ecuatoriales. Los desplazamientos de cada uno de los carbonos se muestran en la tabla 5.2.

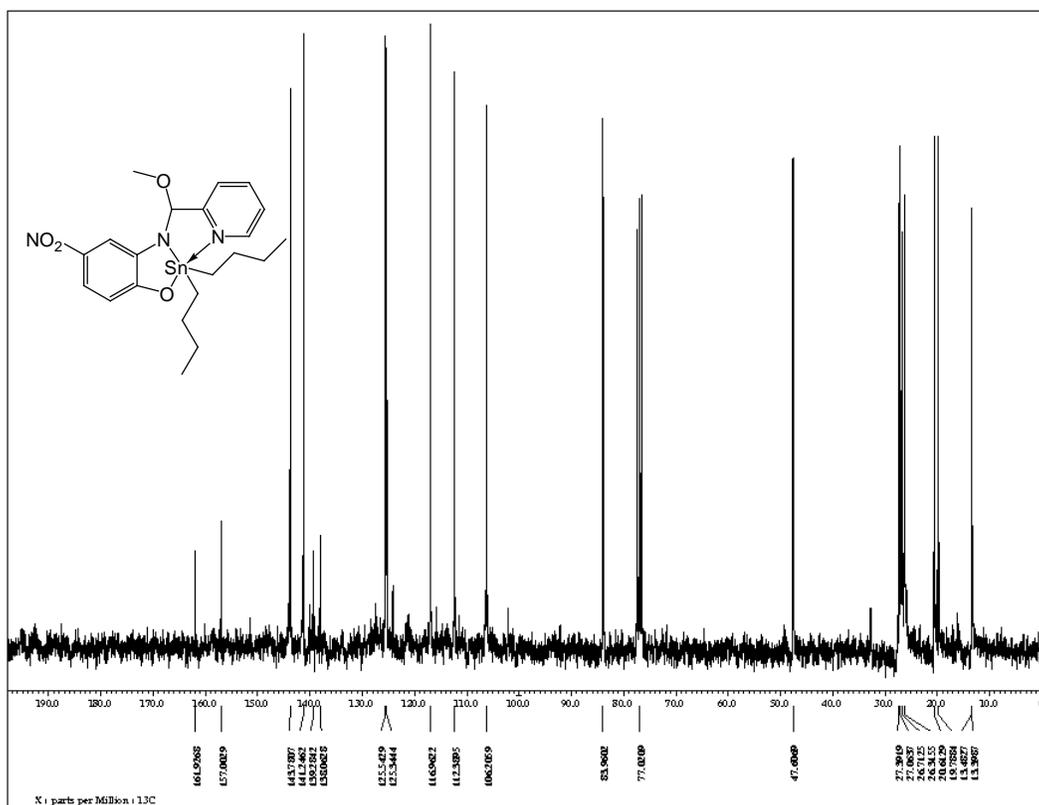


Figura 5.3. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) para el complejo **2h**

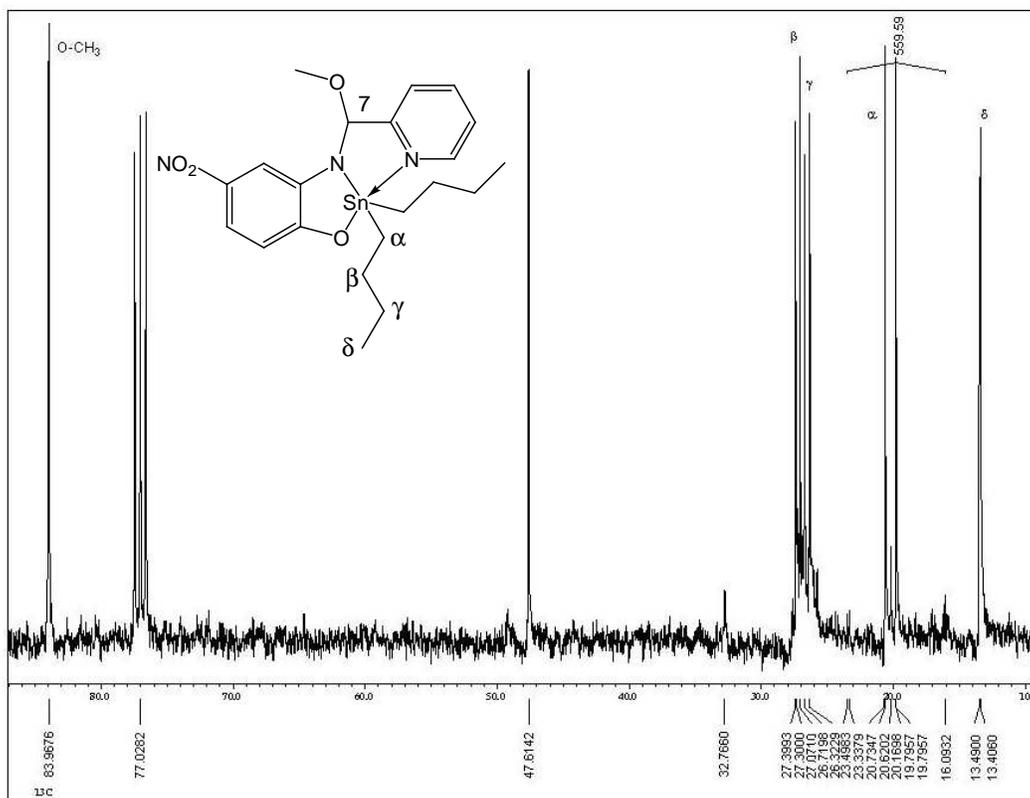


Figura 5.4. Ampliación de la región alifática del espectro de RMN de ^{13}C para el complejo **2h**

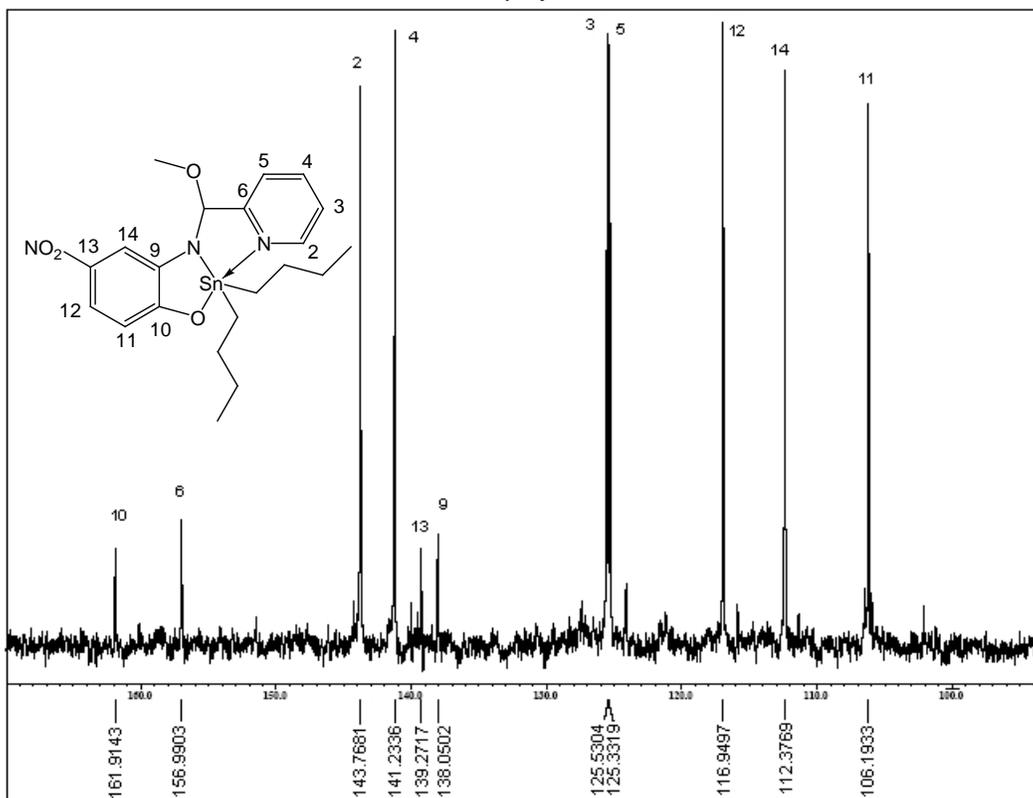
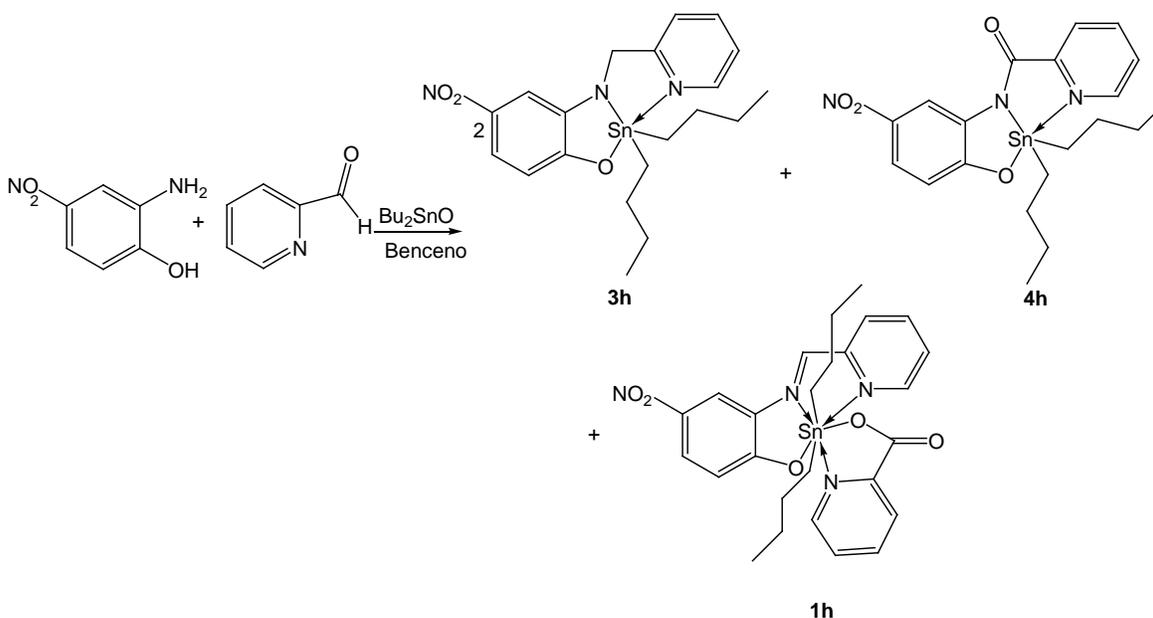


Figura 5.5. Ampliación de la región aromática del espectro de RMN de ^{13}C para el complejo **2h**

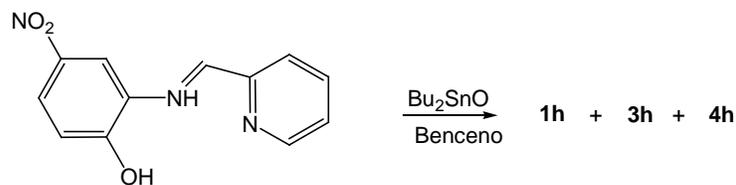
5.3 Síntesis de los complejos 3h y 4h

Cuando las reacciones se llevaron a cabo utilizando benceno como disolvente se obtuvieron mezclas de tres complejos, **1h**, **3h** y **4h** (esquema 5.2 y 5.3), la proporción de los productos se determinó por integración en el espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de las señales H-7 para **2h**; H-14 para **4h** y H-2 para **1h**.

Cuando la reacción se llevo a cabo en un solo paso (esquema 5.2), se obtuvo una mezcla de tres complejos **1h**, **3h** y **4h** en una relación estequiométrica 1:2:1, a diferencia de cuando se hizo reaccionar la imina aislada previamente (esquema 5.3) la relación de productos cambio considerablemente ya que se obtuvo una relación de 0.1:1.5:1 de **1h**, **3h** y **4h** respectivamente.



Esquema 5.2. Reacción en un solo paso para la obtención de **1h**, **3h** y **4h**.



Esquema 5.3. Reacción para la obtención de **1h**, **3h** y **4h** en benceno.

La separación de los productos de reacción presentados en el esquema 5.2 se logró por adición de metanol al crudo de reacción, observándose la formación de un precipitado el cual se separó por filtración, con el análisis de RMN de ^1H se concluyó que contenía los complejos **3h** y **4h**, estos dos productos se separaron por cristalización con metanol. Después de tres días de dejar la disolución en reposo, el primer producto que cristalizó fue **3h**, tres días más tarde de las aguas madres se obtuvieron cristales de **4h**.

5.4 Caracterización de los complejos **3h** y **4h** con RMN

Para el complejo **3h** la reducción del carbono del azometino se confirmó por la señal observada en 4.78 ppm la cual aparece como un singulete que integra para dos hidrógenos (figura 5.6). Un solo triplete en 0.79 ppm correspondiente a los metilos de los grupos butilos, lo cual permitió establecer que ambos grupos son química y magnéticamente equivalentes, las señales en la región de aromáticos entre 6.64 y 8.35 ppm, corresponden a la estructura propuesta (figura 5.7, tabla 5.1).

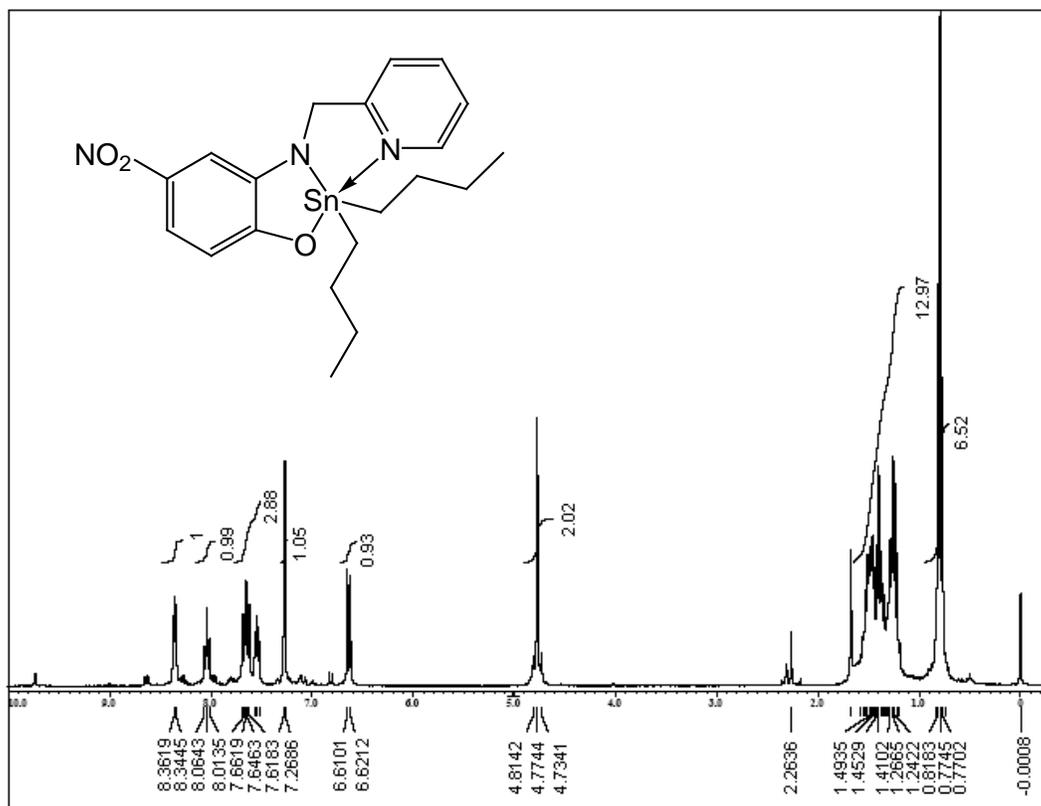


Figura 5.6. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) para el complejo **3h**

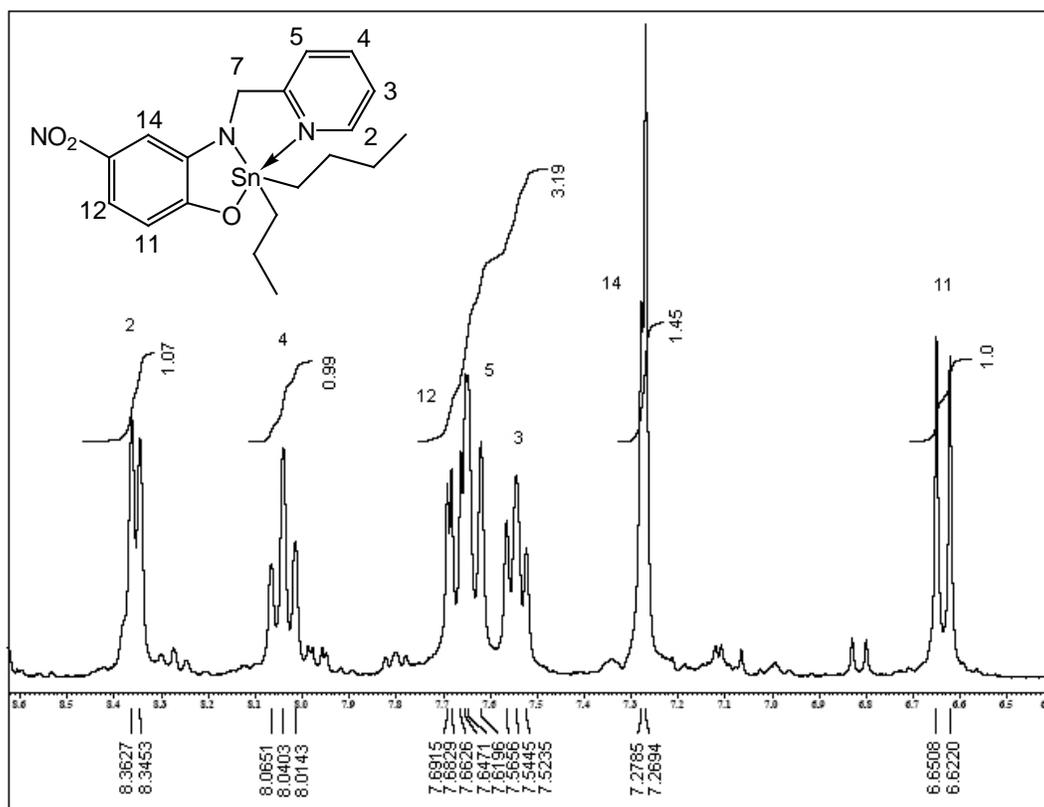


Figura 5.7. Ampliación de la región aromática del espectro de RMN de ¹H para el complejo **3h**.

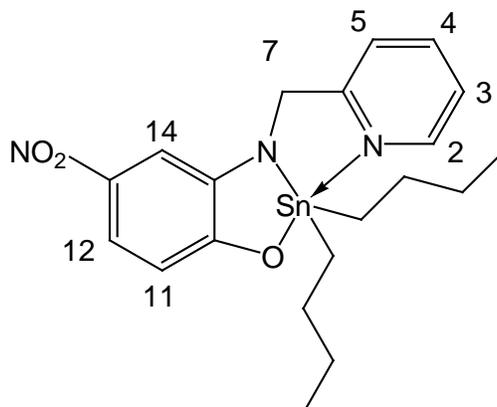


Tabla 5.1. Desplazamientos químicos (ppm) en RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) para los complejos **2h-4h**.

	2h	3h	4h
Sn-(CH_2) ₃ - CH ₃	0.76 t, 0.86 t	0.78 t	0.82 t
Sn-(CH) ₂ - CH_2 - CH ₃	1.14-1.71 m	1.14-1.56 m	1.15-1.62 m
C7-O- CH ₃	2.86 s	-	-
H-2	8.35 d	8.34 d	8.38 d
H-3	7.65 ddd	7.53 ddd	7.79 ddd
H-4	8.17 ddd	8.03	8.24 ddd
H-5	7.97 d	7.62	8.59 d
H-7	6.37 s	4.76	-
H-11	6.69 d	6.62	6.81 d
H-12	7.74 dd	7.66	7.95 dd
H-14	7.89 d	7.26	9.67 d

La asignación de las señales para **4h**, se hizo por comparación con el espectro de **3h**. En el espectro se observa que la mezcla de **3h** y **4h** en relación estequiométrica 1:2 (figura 5.8). Para **4h** se observan las señales correspondientes a los anillos aromáticos a menor campo debido a la influencia del grupo carbonilo, en comparación con **3h** el cual presenta desplazamiento químicos a campo alto. Para H-5 y H-14 del complejo **4h** (8.59 y 9.67 ppm) la diferencia en desplazamiento en fue más evidente comparación con **3h** (7.62 y 7.26 ppm), esto se debe a la cercanía que deben tener estos dos protones con el oxígeno del grupo carbonilo en el complejo **4h**.

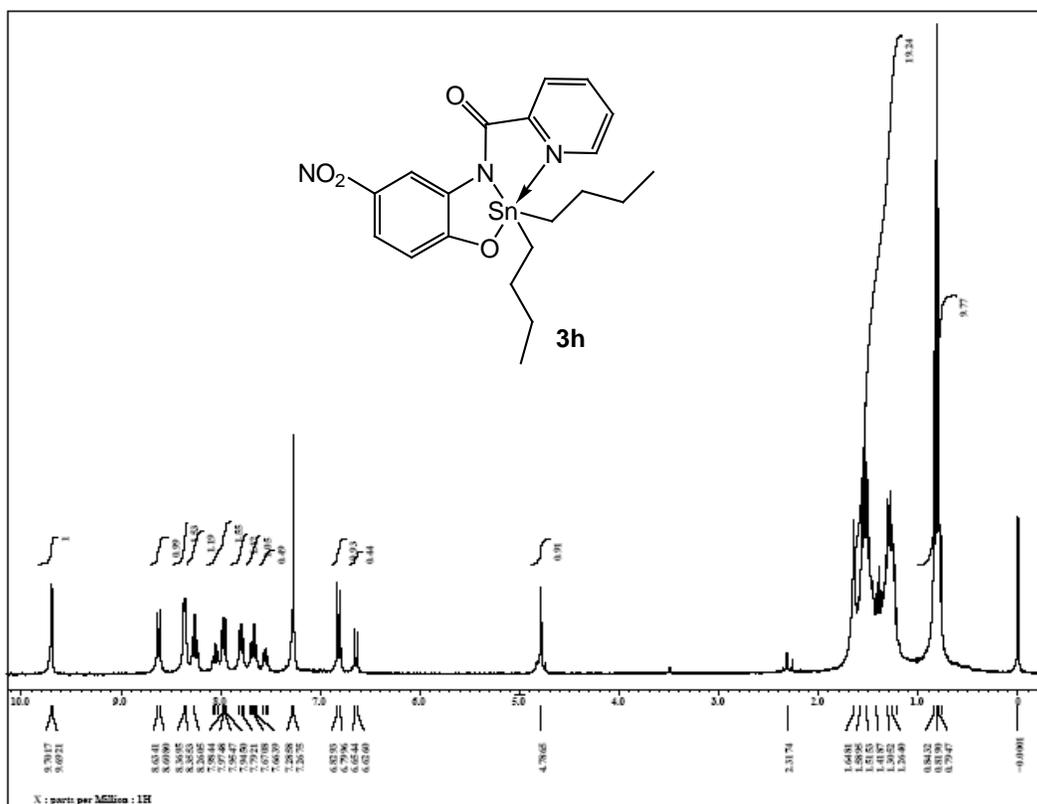


Figura 5.8. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) para los complejos **3h** y **4h** en relación molar 1:2

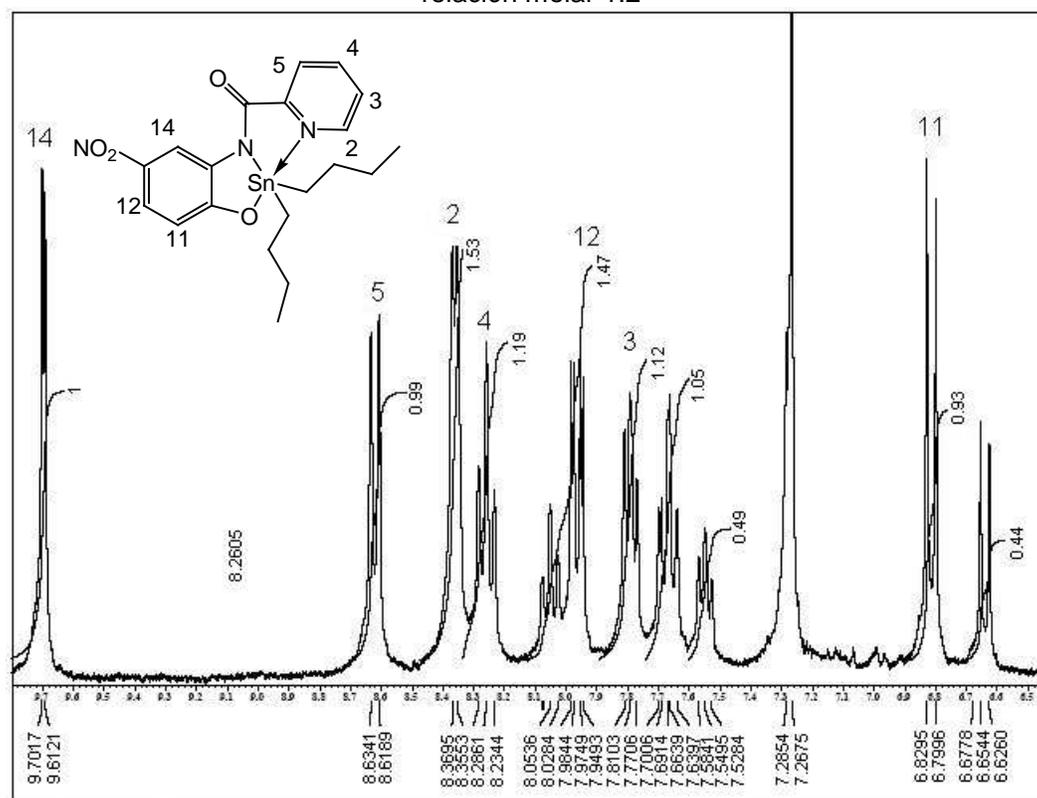


Figura 5.9. Ampliación de la región aromática para los complejos **3h** y **4h** en relación molar 1:2

5.4.1 Caracterización de los complejos **3h** y **4h** con RMN de ^{13}C

En los espectros de RMN de ^{13}C se observaron las señales esperadas para las estructuras propuestas.

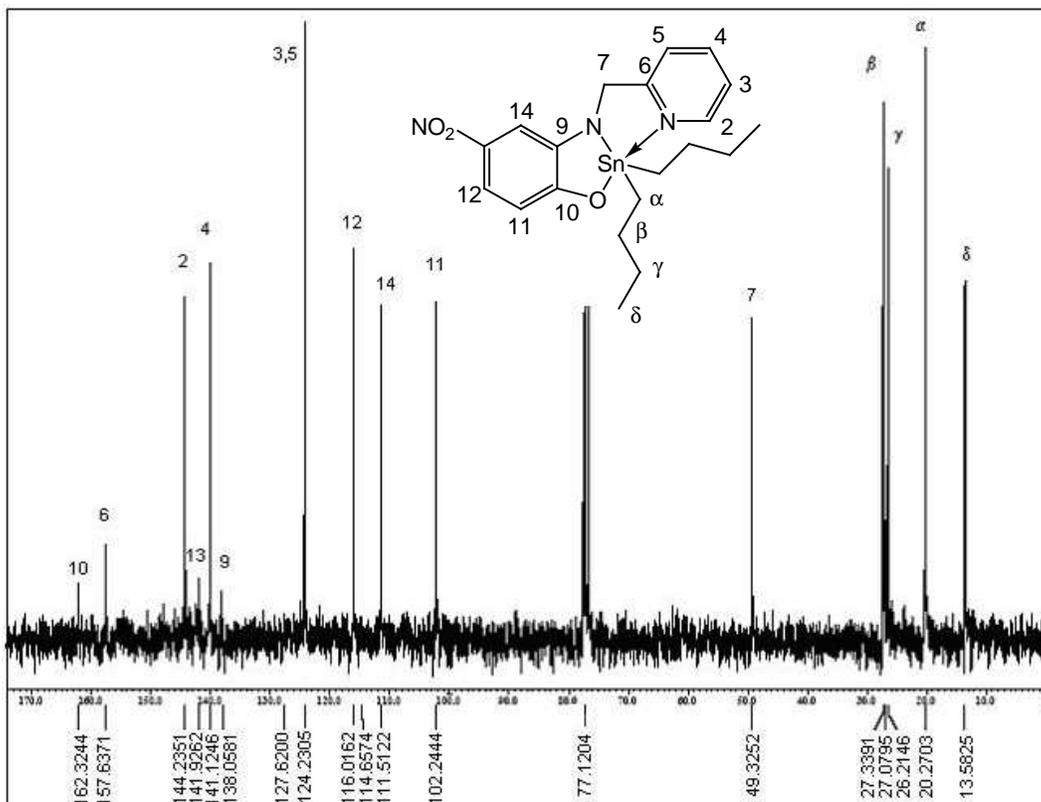


Figura 5.10. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) para el complejo **3h**

En el caso de **3h** una señal en 49.3 ppm la cual corresponde a un metileno de acuerdo con el experimento DEPT confirmando la reducción del carbono del azometino. En la región aromática se observan la doce señales esperadas para cada uno de los complejos (figura 5.10), para **4h** el carbonilo aparece en 162.6 ppm (tabla 5.2).

Se lograron medir las constantes de acoplamiento $|^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn})|$ para **3h** y **4h** los valores son 560, 535 Hz para **3h** y 566, 539 Hz para **4h**, con los valores de $|^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})|$ mediante la ecuación de Lockhart⁵⁴ se pudo calcular los ángulos C-Sn-C en disolución los cuales fueron 126° para **3h** y **4h**, con estos ángulos y los valores obtenidos en RMN de ^{119}Sn se puede afirmar que el

estaño en disolución posee una geometría de BPP en donde las posiciones ecuatoriales las ocupan los grupos butilo.

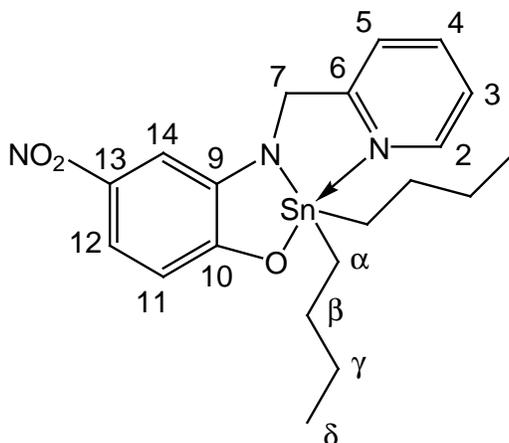


Tabla 5.2 desplazamientos químicos (ppm) en RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) para los complejos 2h-4h. $^*J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn})$

	2h	3h	4h
	47.7, $\text{H}_3\text{C-O-}$		
α	19.9, 20.7* J=559.6/ 535.4	20.3* J=559.9/535.4	20.6* J=566.4/538.8
β	27.2, 27.5	27.3	27.1
γ	26.4, 26.8	26.2	26.5
δ	13.5, 13.6	13.6	13.5
2	143.9	144.2	143.6
3	125.7	124.2	127.3
4	141.4	140.2	142.3
5	125.4	124.2	124.9
6	157.1	157.6	149.7
7	84.0	49.3	162.6
9	138.2	138.1	132.2
10	162.0	162.3	161.8
11	106.3	102.2	114.8
12	117.1	116.0	121.8
13	139.4	141.9	137.5
14	112.5	111.5	116.0

5.5 Caracterización de los complejos **2h**, **3h** y **4h** con RMN de ^{119}Sn

Cuando la reacción se llevó a cabo en metanol, se observó una señal en RMN de ^{119}Sn en -89 ppm correspondiente al complejo **2h**, esto permitió establecer la formación de un complejo de estaño pentacoordinado.⁵⁹

Sin embargo, cuando la reacción se llevó a cabo en benceno, en el crudo se observaron tres señales en -67.9 , -122 y -441.1 ppm, las dos primeras corresponden a especies de estaño con número de coordinación cinco y la tercera a un complejo con número de coordinación siete perteneciente a **1h**, la asignación de esta señal, se dudó por comparación con los datos presentados en el capítulo 4. Como se menciona anteriormente, al aislar los productos **3h** y **4h**, se logró la asignación de las señales en -67.9 ppm para **3h** y en -122.3 ppm para **4h**. Esto valores confirman la existencia de complejos de estaño pentacoordinados en disolución.

5.6 Caracterización con espectrometría de masas

La espectrometría de masas de **2h** (ESI), **3h** (FAB⁺) y **4h** (IE) permitió establecer que los complejos existen como una especie monoméricas.

En el espectro de **2h**, se logró observar el ión $[\text{M}+\text{Na}]^+$ con $m/z = 530$ uma, el cual es proviene de la utilización de sales de sodio en la técnica de electroespray.

En el espectro de **3h** el ión molecular corresponde al pico base $[\text{M}^+, 475]$, adicionalmente, se observó la pérdida de un fragmento orgánico $[(\text{M}-\text{Bu})^+, 418]$ con una abundancia relativa del 7%.

Para **4h** se observó el ión molecular $[\text{M}^+, 491]$ el cual es también el pico base, otros fragmentos observados fueron $[(\text{M}-\text{Bu})^+, 434]$ con el 10% de abundancia relativa y $[\text{M}-2\text{Bu})^+, 377]$ con un 50%.

5.7 Caracterización con difracción de rayos-X de monocristal

Se pudieron obtener cristales adecuados para su estudio con difracción de rayos-X de los complejos **2h**, **3h** y **4h**. Los detalles de los datos cristalográficos y un sumario de los parámetros para los datos colectados se describen en la tabla 5.3. Las distancias y ángulos seleccionadas se muestran en las tablas 5.4 y 5.5.

El análisis estructural reveló que los tres complejos presentan número de coordinación cinco en los átomos de estaño en donde se formaron dos heterociclos de cinco miembros, la geometría puede considerarse como de una bipirámide trigonal distorsionada. Para conocer el porcentaje de desplazamiento que tiene la molécula de una geometría tetraédrica hacia una BPT ($Td \rightarrow BPT$) se puede relacionar la distancia del enlace entre el quinto sustituyente y el átomo central,⁶⁸ en este caso Sn(1)-N(1). En este procedimiento se compara cuanto se desplaza el valor de la distancia observada experimentalmente de la suma de los radios de van der Waals (3.7 Å) hacia la suma de los radios covalentes (2.1 Å). Para el compuesto **2h** se calculó un 84% de BPT y para los compuestos **3h** y **4h** un 86%. En las tres estructuras, el oxígeno y el nitrógeno del anillo de piridina ocupan las posiciones axiales y el nitrógeno y los carbonos de los butilos las posiciones ecuatoriales. La distorsión de la geometría también se hace patente en los valores de los ángulos N(1)-Sn-O(1) los cuales son 150.4(1), 151.2(1) y 150.9(2)° para **2h**, **3h** y **4h** respectivamente mientras que los ángulos del plano trigonal están en un intervalo de 115.7(2) a 124.4(2)°. Las distancias de enlace N(2)-C(7) son de 1.413(5), 1.434(5) y 1.368(7) Å las cuales están en el intervalo encontrado para un enlace sencillo N-C, la formación de un enlace covalente entre el estaño y el nitrógeno de la amina en **2h** y **3h** y entre el estaño y el nitrógeno de la amida en **4h** se confirma con las distancias N(2)-Sn(1), dichas distancias son menores a la suma de los radios covalentes, los valores son 2.062(3), 2.059(2) y 2.086(4) Å respectivamente. Es importante

mencionar que estas distancias son menores a las encontradas en otros compuestos que contienen enlaces covalentes Sn-N,⁶⁰ por lo que se podría sugerir una interacción entre el orbital p puro del nitrógeno con un $6d$ del estaño. Los datos revelan que existen enlaces de coordinación con los nitrógenos de los anillos de piridina, las distancias de enlace son de 2.349(4), 2.319(4) y 2.323(5) Å las cuales son mayores que la suma de los radios covalentes pero menores que la suma de los radios de van der Waals, es importante indicar que las distancias de enlace entre el estaño y los cinco sustituyentes en estos tres complejos son menores que las del complejo heptacoordinado **1h**,⁵⁷ lo cual era de esperarse porque al tener menos sustituyentes en el estaño debe existir un mayor traslape de los orbitales debido a que hay menor repulsión entre los ligante. En el complejo **2h** la distancia C7-O2 (metoxi) es de 1.420(5) la cual corresponde a un enlace sencillo C-O, sin embargo, para **4h** la distancia C7-O4 (carbonilo) corresponde a un doble enlace C=O, de este modo se confirma la oxidación de C7 en **4h**; además los ángulos del carbono C7 con sus respectivos sustituyentes sugieren una hibridación sp^3 para **2h** y **3h** así como sp^2 para **4h**.

Tabla 5.3 datos cristalográficos y parámetros para los complejos **2h-4h**.

Complejo	2h	3h	4h
Fórmula	C ₂₁ H ₂₉ N ₃ O ₄ Sn	C ₂₀ H ₂₇ N ₃ O ₃ Sn	C ₂₀ H ₂₅ N ₃ O ₄ Sn
Masa molar (g mol ⁻¹)	506.16	476.14	490.12
Tamaño del cristal (mm)	0.26 x 0.15 x 0.10	0.32 x 0.12 x 0.11	0.24 x 0.16 x 0.10
Color	Naranja	Rojo	rojo
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	monoclínico
Grupo espacial	P-1	P-1	C2/c
a (Å)	10.5014(12)	11.3504(14)	17.158(2)
b (Å)	10.7920(10)	12.1650(15)	16.566(2)
c (Å)	11.501(2)	16.728(2)	16.262(2)
α (°)	82.468(2)	70.251(2)	90
β (°)	81.355(2)	78.666(2)	113.587(2)
γ (°)	61.566(2)	86.249(2)	90
V (Å ³)	1130.5(3)	2131.5(5)	4236.3(9)
Z	2	4	8
D _{calc.} (g /cm ³)	1.487	1.484	1.537
No. de reflexiones colectadas	9403	17695	17221
No. de reflexiones independientes (R _{int})	4121 (0.0360)	7782 (0.0519)	3867 (0.0498)
No. de parámetros	292	599	310
R ^a	0.0437	0.0437	0.0513
R _w ^b	0.0556	0.0678	0.0731
GOF	1.031	0.876	1.001

$$^a R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|, \quad ^b R_w(F_o)^2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum wF_o^4]^{1/2}$$

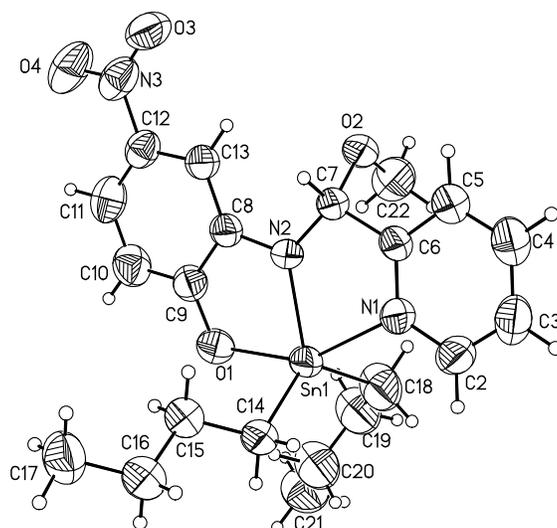


Figura 5.11 Perspectiva molecular del complejo **2h**, las elipsoides muestran el 50% de probabilidad de la ubicación de las posiciones atómicas.

La celda unitaria de **2h** contiene a los dos enantiómeros los cuales conforman la unidad asimétrica (figura 5.12).

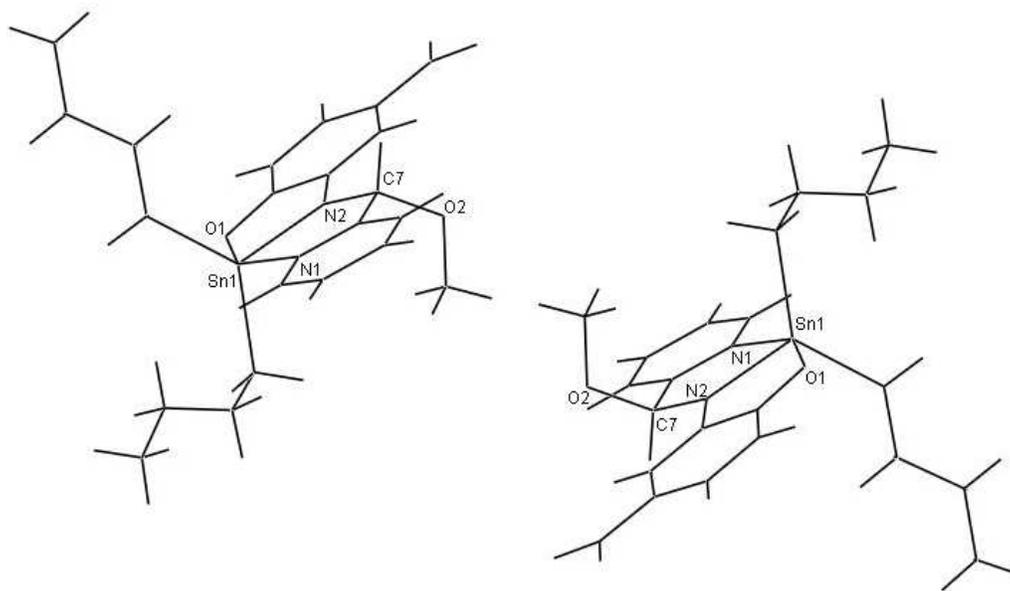


Figura 5.12 Perspectiva del complejo **2h** en donde se observan los dos enantiómeros que constituyen la unidad asimétrica.

En la celda del complejo **3h** se pueden observar dos compuestos que son químicamente iguales pero cristalográficamente independientes.

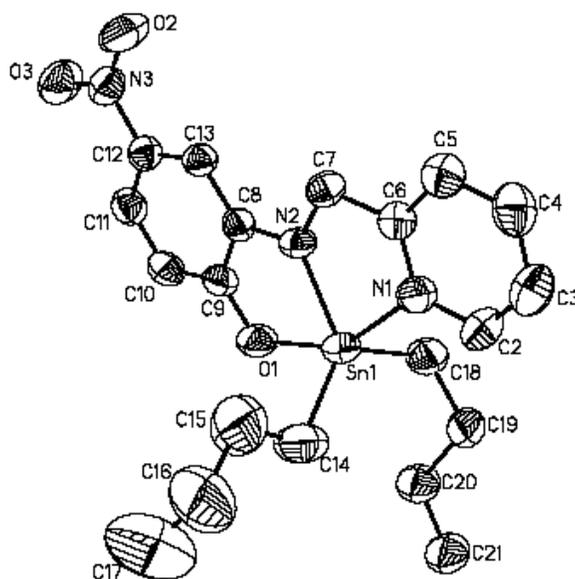


Figura 5.13 Perspectiva molecular del complejo **3h**, las elipsoides muestran el 50% de probabilidad de la ubicación de las posiciones atómicas.

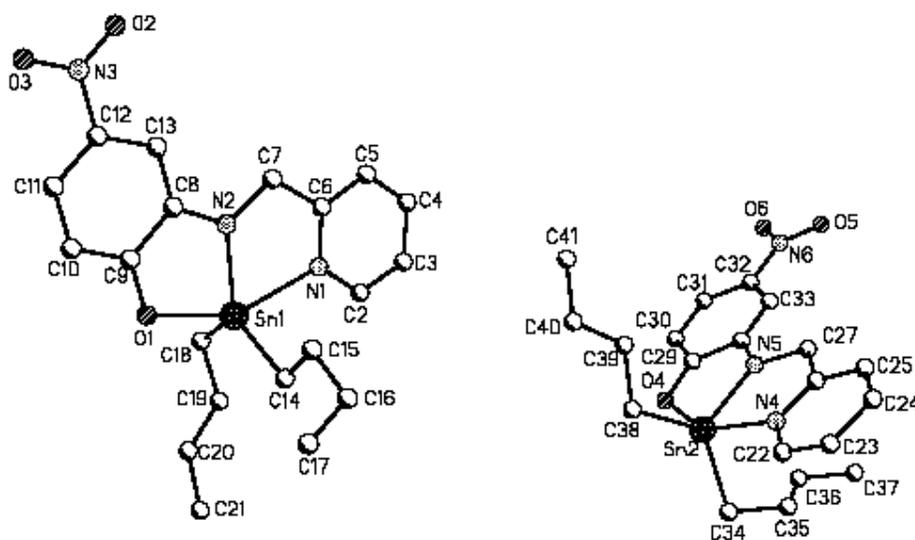


Figura 5.14 Perspectiva del complejo **2h** en donde se observan las dos moléculas cristalográficamente independientes que constituyen la unidad asimétrica.

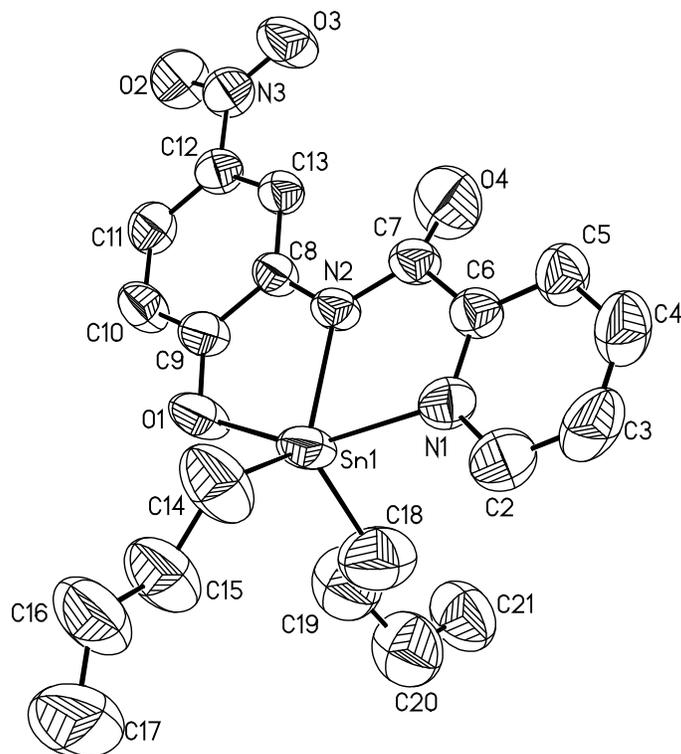


Figura 5.15 Perspectiva molecular del complejo **4h**, los átomos de hidrogeno se omitieron para facilitar la observación de la geometría alrededor del átomo de estaño. Las elipsoides muestran el 50% de probabilidad de la ubicación de las posiciones atómicas.

Tabla 5.4 distancias de enlace (Å) seleccionadas para los complejos pentacoordinados

	2h	3h	4h
Sn(1)- O(1)	2.114(3)	2.108(3), 2.118(3)	2.104(5)
Sn(1)- N(2)	2.062(3)	2.059(3), 2.053(4)	2.086(4)
Sn(1)- N(1)	2.349(4)	2.319(4), 2.357(4)	2.323(5)
	C7-O2-CH3, 1.420(5)		C7=O4, 1.178(8)
Sn(1)- C(14)	2.114(5)	2.125(5), 2.108(6)	2.120(9)
Sn(1)- C(23)	2.123(5)	2.132(5), 2.130(5)	2.113(9)
N(2)- C(7)	1.413(5)	1.434(5), 1.444(5)	1.368(7)

Tabla 5.5 ángulos de enlace (°) seleccionados para los complejos pentacoordinados.

	2h	3h	4h
N(2)-Sn(1)-C(18)	119.1(2)	118.6(2), 117.3(2)	120.9(4)
N(2)-Sn(1)-C(14)	115.7 (2)	118.6(2), 117.1(3)	121.4(3)
C(18)-Sn(1)-C(14)	124.4(2)	122.5(2), 125.0(3)	116.9(4)
N(2)-Sn(1)-O(1)	77.7(1)	77.8(1), 77.4(1)	77.7(2)
O(1)-Sn(1)-C(18)	104.2(2)	97.8(2), 97.0(2)	104.3(3)
O(1)-Sn(1)-C(14)	96.0(2)	98.9(2), 102.3(2)	97.3(3)
N(2)-Sn(1)-N(1)	72.7(1)	73.4(1), 72.9(2)	73.2(2)
C(18)-Sn(1)-N(1)	90.4(2)	95.0(2), 94.3(2)	91.3(3)
C(14)-Sn(1)-N(1)	96.7(2)	95.7(2), 93.5(2)	97.2(3)
C(8)-N(2)-C(7)	119.3(3)	120.2(3), 118.4(4)	122.8(4)
C(8)-N(2)-Sn(1)	115.7(3)	116.1(3), 116.7(3)	114.9(3)
C(7)-N(2)-Sn(1)	125.0(3)	123.7(3), 124.5(3)	122.1(4)
N(2)-C(7)-O(2*,4)	115.3(4)*		123.0(2)
N(2)-C(7)-C(6)	110.0(3)	111.0(3), 109.9(4)	119.5(2)
O(2*,4)-C(7)-C(6)	109.6(3)*		114.3(5)
N(1)-Sn(1)-O(1)	150.4(1)		150.9(2)

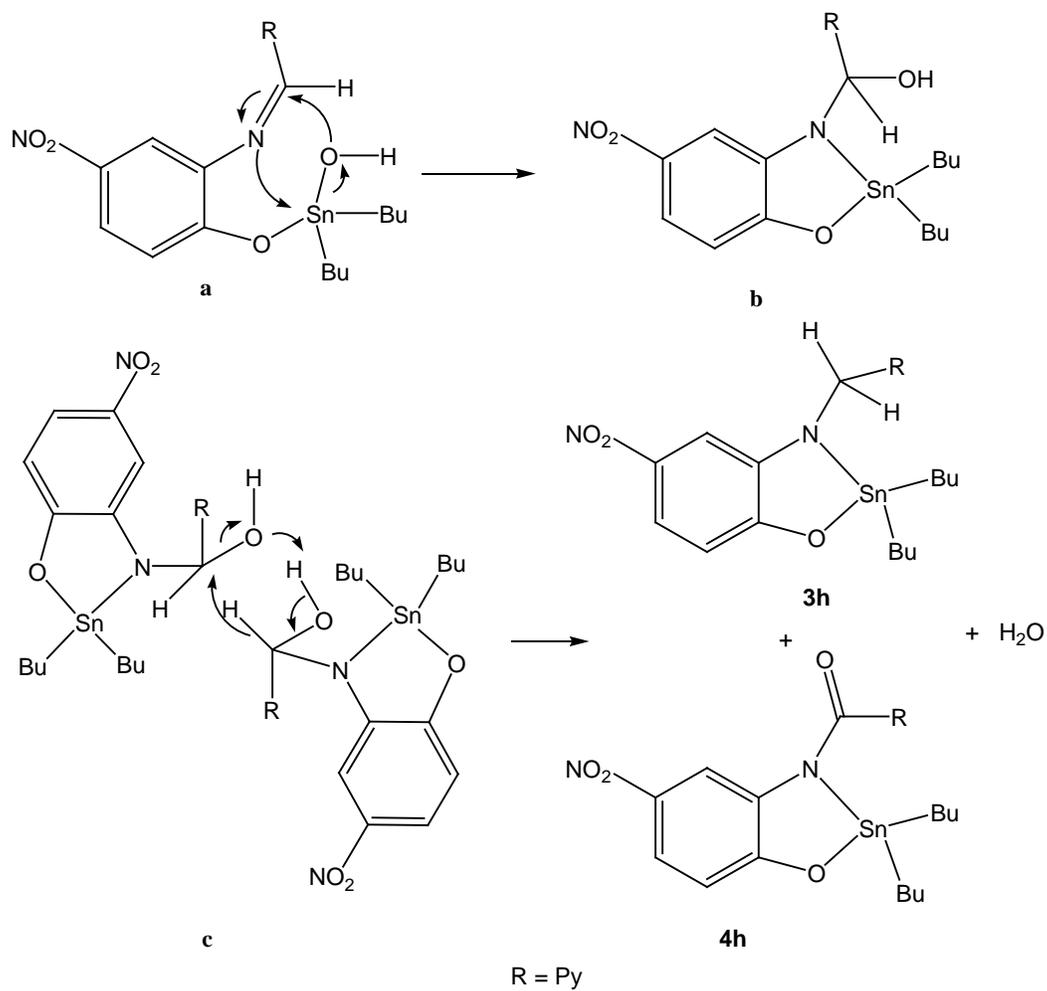
5.8 Mecanismos de reacción propuestos

5.8.1 Mecanismo propuesto para la formación del complejo 2h

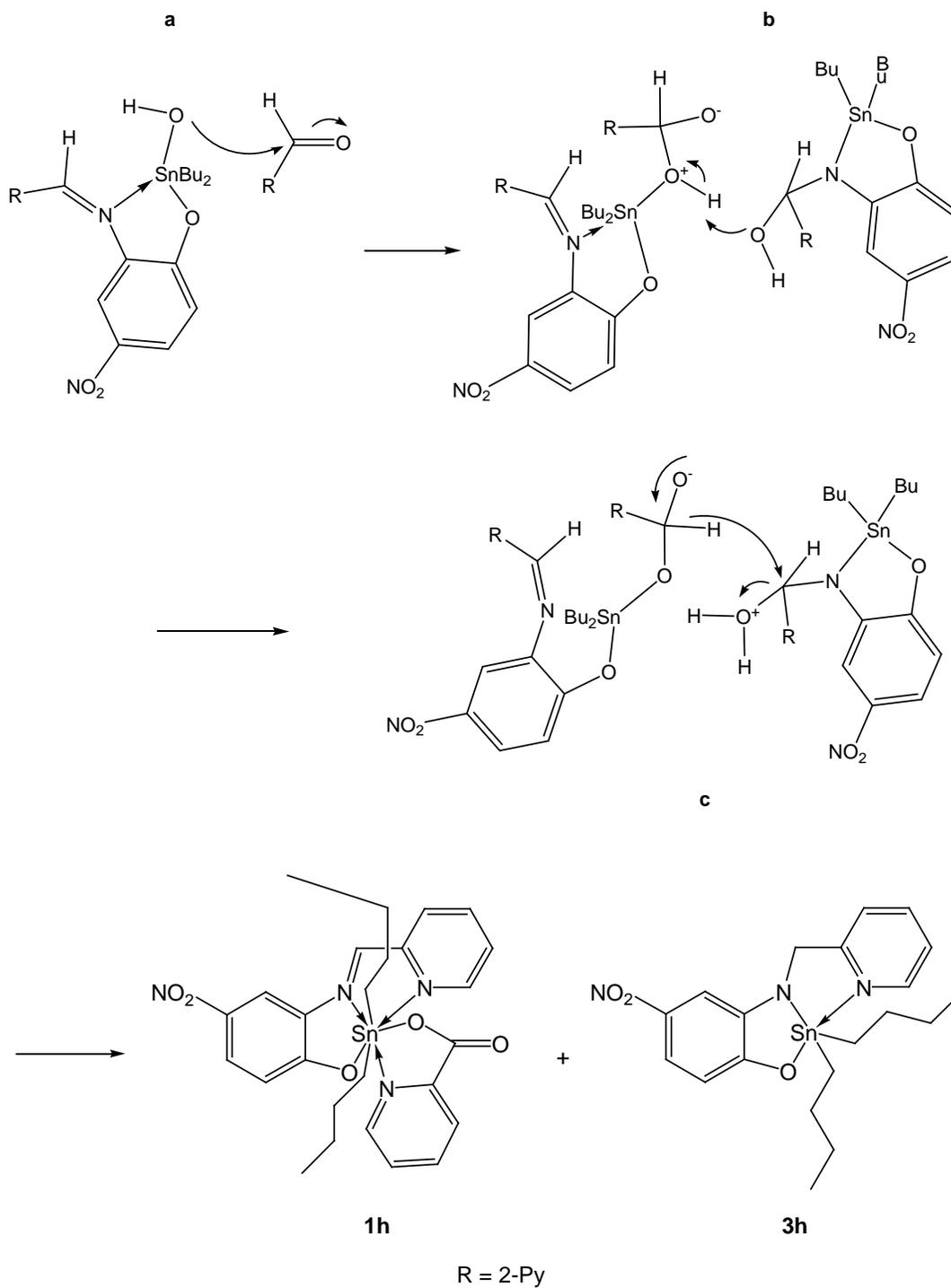
Para explicar la formación del complejo **2h**, se consideró lo siguiente:

La reacción de adición de reactivos organometálicos a iminas es muy conocida.⁶¹ Esta adición se debe a que el enlace C=N esta activado por la coordinación del nitrógeno con ácidos de Lewis facilitando el ataque de nucleófilos, otro factor que acelera esta adición es la dureza de la imina del tipo Ar-C=N-Ar la cual facilita el ataque de una base dura como el metanol.⁶² El mecanismo propuesto para esta adición se basa en hechos estudiados por Bennour y Toullec,⁶³ los cuales sugieren que la presencia del grupo nitro en la posición meta con respecto a la imina favorece la adición en comparación con otros grupos en la misma posición. En el caso del producto obtenido (**2h**), y con los antecedentes mostrados, sugerimos que primero se forma del ligante (esquema 5.3a), este ataca al estaño a través del oxígeno del fenol formándose el intermediario 5.3b que a su vez mediante el intercambio de un protón da

Como se menciona al principio de este capítulo, la reacción en un solo paso dio como productos una mezcla de los complejos **1h**, **3h** y **4h** con la relación molar 1:2:1, la formación de **1h** se puede explicar con el mecanismo propuesto en el esquema 5.5 en el cual el intermediario 5.5a ataca al carbonilo del 2-piridincarboxilaldehído para formar un hemiacetal el cual transfiere un protón al aminoalcohol de estaño (esquema 5.5b), por último, al regenerarse el grupo carbonilo, mediante una reacción tipo Cannizzaro, de forma concertada un hidruro migra hacia el aminoalcohol cargado liberando una molécula de agua y formándose así los complejos **1h** y **3h**. Por otro lado cuando la reacción se llevó a cabo con el ligante previamente aislado la relación molar cambio significativamente dando respectivamente 0.1:1.5:1.0 de los complejos **1h**, **3h** y **4h**. La formación de **1h** en este caso se puede explicar porque una parte del agua que se libera en la reacción de formación de **3h** y **4h** provoca un desplazamiento del equilibrio de la imina hacia sus materias primas dándose de este modo el mecanismo propuesto en el esquema 5.5 pero en una proporción mucho menor.



Esquema 5.4 Mecanismo propuesto para la formación de los complejos **3h** y **4h**.



Esquema 5.5 Mecanismo propuesto para la formación de los complejos **1h** y **3h**.

6 COMPLEJOS DINUCLEARES HEPTACOORDINADOS DE DIBUTILESTAÑO(IV)

En esta sección se describe la síntesis de complejos dinucleares de dibutilestaño(IV) utilizando como ligantes las bases de Schiff presentados en el capítulo 4, además de los ácidos tereftálico, isoftálico, 2,5-piridindicarboxílico y oxálico como grupos puente.

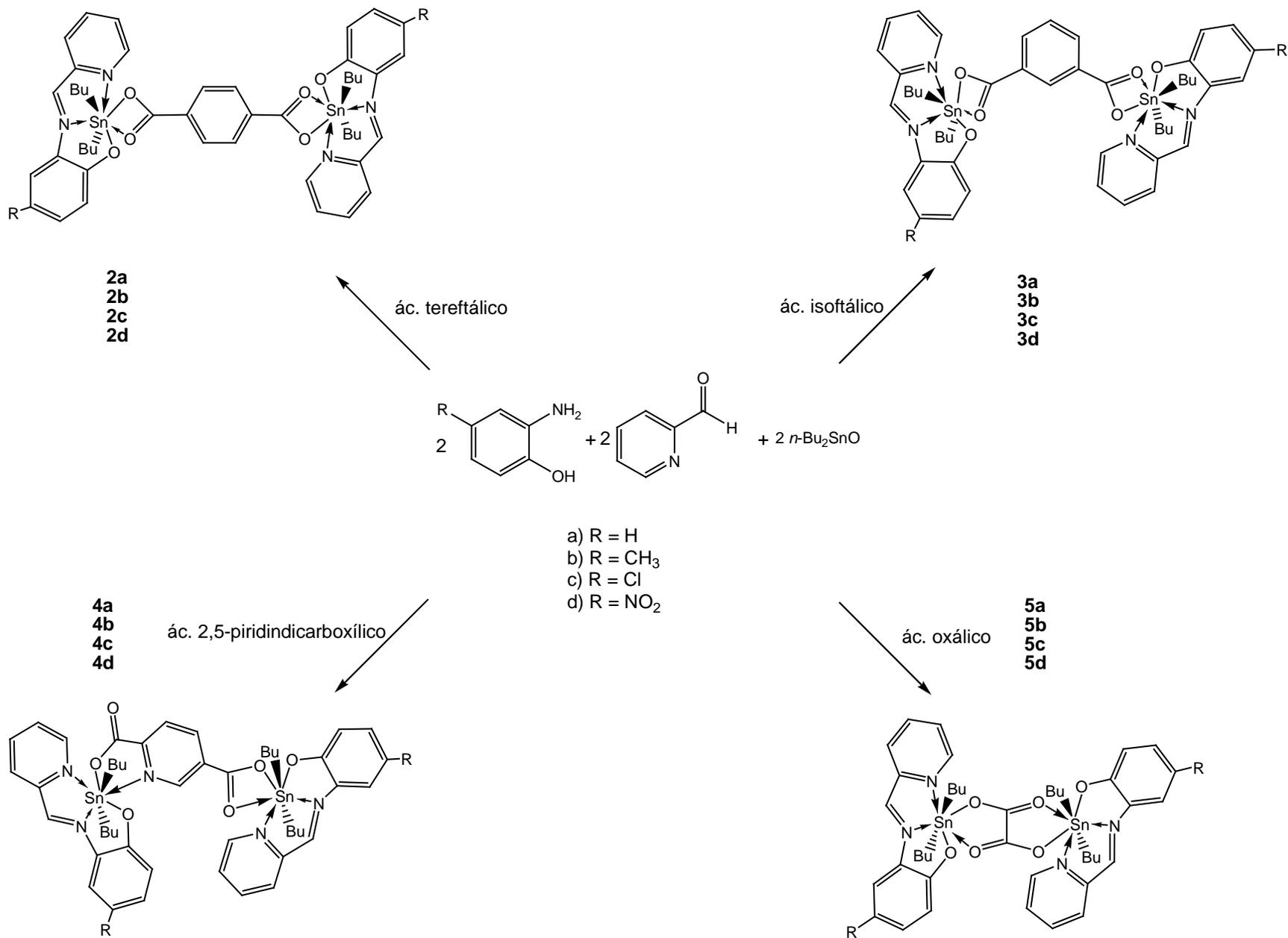
6.1 Síntesis

Los complejos se obtuvieron haciendo reaccionar en un solo paso 2-piridincarboxilaldehído, 2-amino-4-R-fenol, (R = H, CH₃, Cl, NO₂), óxido de dibutilestaño(IV) y el correspondiente ácido dicarboxílico en la relación estequiométrica 2:2:2:1, como se muestra en el esquema 6.1, utilizando metanol como disolvente. Los ácidos dicarboxílicos utilizados fueron ácido tereftálico, isoftálico, ácido 2,5-piridindicarboxílico y ácido oxálico. Se obtuvieron 16 complejos coloridos de dibutilestaño(IV) con rendimientos de 53 % (**5b**), a 93 % (**5a**), todos presentan puntos de fusión mayores a 200°C (tabla 6.1). Los productos fueron caracterizados por RMN de ¹H, ¹³C, ¹¹⁹Sn, IR, EM, AE. De los complejos **2a**, **2c** y **5c**, se lograron obtener cristales para su estudio por difracción de rayos X.

Tabla 6.1. Rendimiento, color y p. f. de los complejos dinucleares (*descomponen.)

Complejo	rendimiento	Color	p. f. (°C)
2a	93	Rojo	250*
2b	82	Rojo	230*
2c	80	Rojo	214-217
2d	87	Rojo	217*
3a	87	Naranja	242-245
3b	87	Rojo	226-230
3c	74	Rojo	207-212
3d	81	Rojo	208-211
4a	74	Naranja	237-242
4b	91	Rojo	242*
4c	71	Rojo	224-228*
4d	87	rojo	217*
5a	93	Naranja	253-257*
5b	53	Rojo	265-268
5c	66	Naranja	247-250*
5d	74.0	Amarillo	265*

Esquema 6.1. Síntesis de los complejos dinucleares de dibutilestaño(IV)



6.2 Caracterización con IR

Los espectros se obtuvieron en pastilla de KBr. Las bandas de estiramiento $\nu(\text{C}=\text{N})$ de intensidad media a muy fuerte permiten confirmar la formación de la imina. En la tabla 6.2 se puede observar que los valores son similares cuando el sustituyente en la posición cuatro del anillo del fenol es el mismo independientemente del carboxilato que contenga el complejo.

En todos los complejos (**2a-5d**) la ausencia de las bandas anchas en el intervalo de $2500\text{-}3300\text{cm}^{-1}$ debidas a las absorciones características de los ácidos carboxílicos o los fenoles indica la desprotonación de estos grupos y sugieren la formación de enlaces Sn-O, sin embargo, no se pudo asignar inequívocamente la banda correspondiente a la formación de este enlace la cual se espera entre $470\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ ^{24, 32} debido a que en los espectros aparecen varias bandas en esta región.

En los espectros se observan tres bandas intensas debido a las vibraciones de tensión simétrica entre $2859\text{-}2863\text{ cm}^{-1}$ y asimétrica $\nu(\text{C-H})$ correspondientes a los metilos y metilenos entre $2921\text{-}2924$, $2953\text{-}2956\text{ cm}^{-1}$ pertenecientes a los grupos butilo unidos al estaño, estos datos confirman la presencia del fragmento organometálico en las moléculas.

Tabla 6.2 Bandas de estiramiento $\nu(\text{C}=\text{N})$ debidas a la formación de la imina (cm^{-1})

R	H	CH ₃	Cl	NO ₂
Tereftalato	1586 mf	1598 m	1591 mf	1590 f
Isoftalato	1586 mf	1604 mf	1600 f	1592 f
2,5-piridindicarboxilato	1590 mf	1612 mf	1590 f	1589 f
oxalato	1590 f	1604 f	1588 f	1588 f

Las abreviaciones después del valor indican la intensidad: m (media), f (fuerte) y mf (muy fuerte)

Para los derivados del ácido tereftálico (**2a-2d**) e isoftálico (**3a-3d**) se observaron dos bandas intensas correspondientes a la vibración asimétrica y simétrica de los carboxilatos, $\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$ aparece en el intervalo de 1545-1567 cm^{-1} , mientras que $\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$ aparece entre 1369-1400 cm^{-1} (tabla 4.2), La diferencia $\Delta\nu < 200 \text{ cm}^{-1}$ entre estas bandas indica, de acuerdo a Deacon,⁵⁰ que el modo de coordinación de los carboxilatos es formando un quelato.

En el caso de los complejos **4a-4c**, derivados del ácido 2,5-piridindicarboxílico, se observaron dos bandas intensas debidas a las vibraciones $\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$ en los intervalos 1637-1639 y 1607-1616 cm^{-1} , para el complejo **4d** ($\text{R} = \text{NO}_2$) no se observa la banda en 1610 cm^{-1} , solo se observó una banda ancha en 1648 cm^{-1} , esto sugiere que las dos absorciones debidas a las vibraciones $\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$ están muy cercanas, en los cuatro complejos se observaron dos bandas debidas a $\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$ con intensidades de media a fuerte en 1371-1381 y 1345-1355 cm^{-1} . Los resultados sugieren que los dos carboxilatos están unidos al centro metálico de diferente manera. Al hacer un análisis comparativo con los derivados del ácido picolínico presentados en el capítulo 3 (complejos **1a-1l**) se observó que los valores para un par de bandas debidas a $\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$ y $\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$ son semejantes a estos (tabla 4.2) con $\Delta\nu \gg 200 \text{ cm}^{-1}$ lo que indica que los carboxilatos están unidos de modo monodentado, mientras que para el otro par de bandas, los valores de $\Delta\nu$ son ligeramente mayores a 200 cm^{-1} lo que sugiere un modo de coordinación formando un quelato anisobidentado (tabla 6.3), cabe mencionar que los valores son semejantes a otros compuestos de dibutilestaño con 2,5-piridindicarboxilatos descritos en la literatura en donde el modo de coordinación es igual al propuesto en los complejos **4a-4d**.²⁸

Tabla 6.4 Valores de las bandas de $\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$ y $\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$ en cm^{-1} y el modo de coordinación asignado en base a $\Delta\nu$

Complejo	ν_{asym}	ν_{sym}	$\Delta\nu$	Modo de coordinación
2a	1567 mf	1372 mf	195	Anisobidentada
2b	1556 mf	1387 mf	169	Anisobidentada
2c	1548 mf	1369 mf	179	Anisobidentada
2d	1561 f	1400 f	161	Anisobidentada
3a	1564 mf	1379 mf	185	Anisobidentada
3b	1545 mf(ancha)	1381 mf(ancha)	164	Anisobidentada
3c	1545 f	1379 mf(ancha)	166	Anisobidentada
3d	1560 f	1387 f	173	Anisobidentada
4a	1639 mf	1345 mf	294	Monodentada
	1607 mf	1373 f	234	Anisobidentada
4b	1637 f	1346 f	291	Monodentada
	1612 mf(ancha)	1371 f	241	Anisobidentada
4c	1639 f	1347 f	291	Monodentada
	1616 mf	1373 f	243	Anisobidentada
4d	1648 m (ancha)	1355 m	293	Monodentada
		1381 d	-	Anisobidentada
5a	1639 mf	1459 f	180	Bidentada
5b	1640 mf	1467 f	173	Bidentada
5c	1641 mf	1460 f	181	Bidentada
5d	1640 mf	1489 f	151	Bidentada

Las abreviaciones después del valor indican la intensidad: m = media, f = fuerte y mf = muy fuerte

Para los complejos derivados del ácido oxálico **5a-5d** se observan las bandas debido a las vibraciones $\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$ y $\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$ con un $\Delta\nu < 200 \text{ cm}^{-1}$ (tabla 6.2), sin embargo, a diferencia de los complejos **2a-2d** y **3a-3d**, estas aparecen a mayor número de onda. Una banda intensa debida a $\nu_{\text{asym}}(\text{COO})$ se observa entre 1639-1641 cm^{-1} mientras que para la vibración $\nu_{\text{sym}}(\text{COO})$ se presenta entre 1459-1489 cm^{-1} , estos valores son característicos para un modo de coordinación bidentado puente.⁵⁰

6.3 Caracterización con espectrometría de masas (FAB⁺)

En la EM por la técnica FAB⁺ el ión molecular se pudo observar solo en algunos casos con una abundancia relativa muy baja. En la tabla 6.4 se puede observar la formación de diferentes especies cargadas debido a que los mecanismos de ionización en FAB son diversos, por lo tanto, experimentalmente se pueden dar

rearrreglos, reacciones en fase condensada o fase gaseosa, transferencia de H^+ o H^- entre otras por lo que en los espectros se pueden observar iones $[M+H]^+$, $[M-H]^+$, M^+ , o la formación de aductos,^{51, 52}

El ión fragmento que corresponde a la pérdida de un grupo butilo $[M-57]^+$ se detectó en todos los casos (tabla 6.4) lo anterior puede atribuirse a la baja energía del enlace Sn-C. Como ejemplo se muestra el espectro del complejo **3b** (figura 6.1) en donde el ión molecular se aprecia con una abundancia relativa menor al 5%. Para confirmar la formación de la especie bimetalica se hizo un estudio comparativo con la distribución isotópica del ión $[M-57-1]^+$, en los espectros se observa cualitativamente una similitud con la distribución isotópica teórica (figura 6.2), en todos los casos el pico base corresponde al fragmento LBu_2Sn donde L representa la imina, esto permite suponer que el fragmento restante se pierde como un ión negativo debido a que no se observa en el espectro FAB^+ . A pesar de que los iones moleculares que se lograron detectar presentaron una abundancia relativa muy baja y que los patrones de fragmentación no se pudieron comparar, se pudo confirmar la formación de las especies dinucleares de estaño.

Tabla 6.4. Iones característicos en EM (FAB^+) de los complejos dinucleares

Complejo	$[M]^+$	M-Bu	Bu_2SnL
2a	1026 (1)	969 (15)	431 (100)
2b	1053 (2) M-H	997 (10)	445 (100)
2c	1093 (1.5) M-H	1037 (10)	465 (100)
2d	1116	1058 (10)*	476 (100)
3a	1026 (2)	968 (5)*	431 (100)
3b	1054 (1)	997 (10)	445 (100)
3c	1095 (0.2) M+H	1037 (3)	465 (100)
3d	1116 (1)	1058 (4)*	476 (100)
4a	1027 (1)	970 (5)	431 (100)
4b	1055	998 (6)	445 (100)
4c	1095 (2)	1038 (10)	465 (100)
4d	1117 (1)	1059 (7)*	476 (100)
5a	950	892 (3)*	431 (100)
5b	978	921 (0.5)	445 (100)
5c	1018 (0.2)	961 (0.6)	465 (100)
5d	1040	982 (1)*	476 (100)

* $[M-Bu-1]^+$

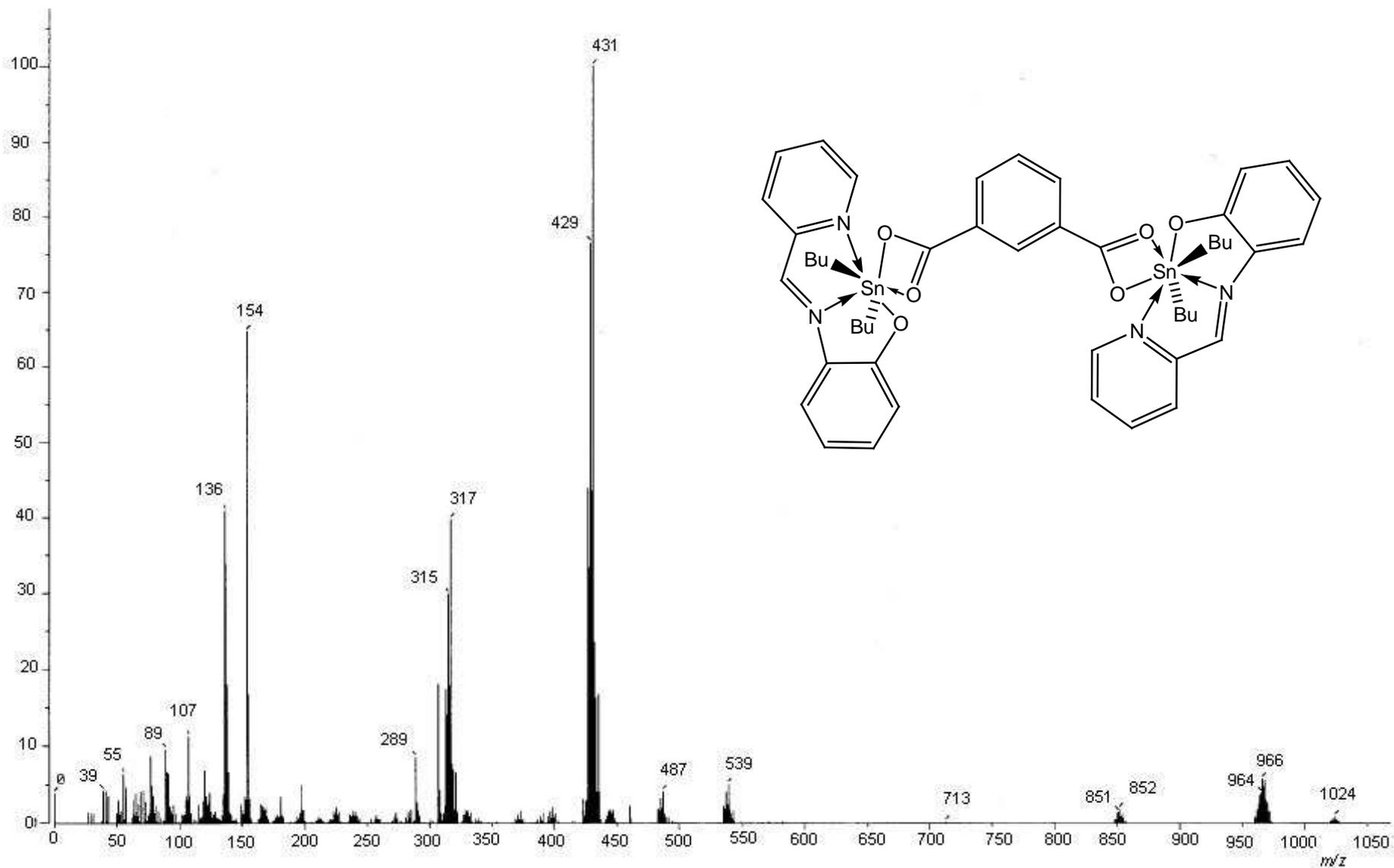


Figura 6.1. Espectro de masas (FAB⁺) del complejo **3b**, el ión molecular M⁺ aparece en 1026 una

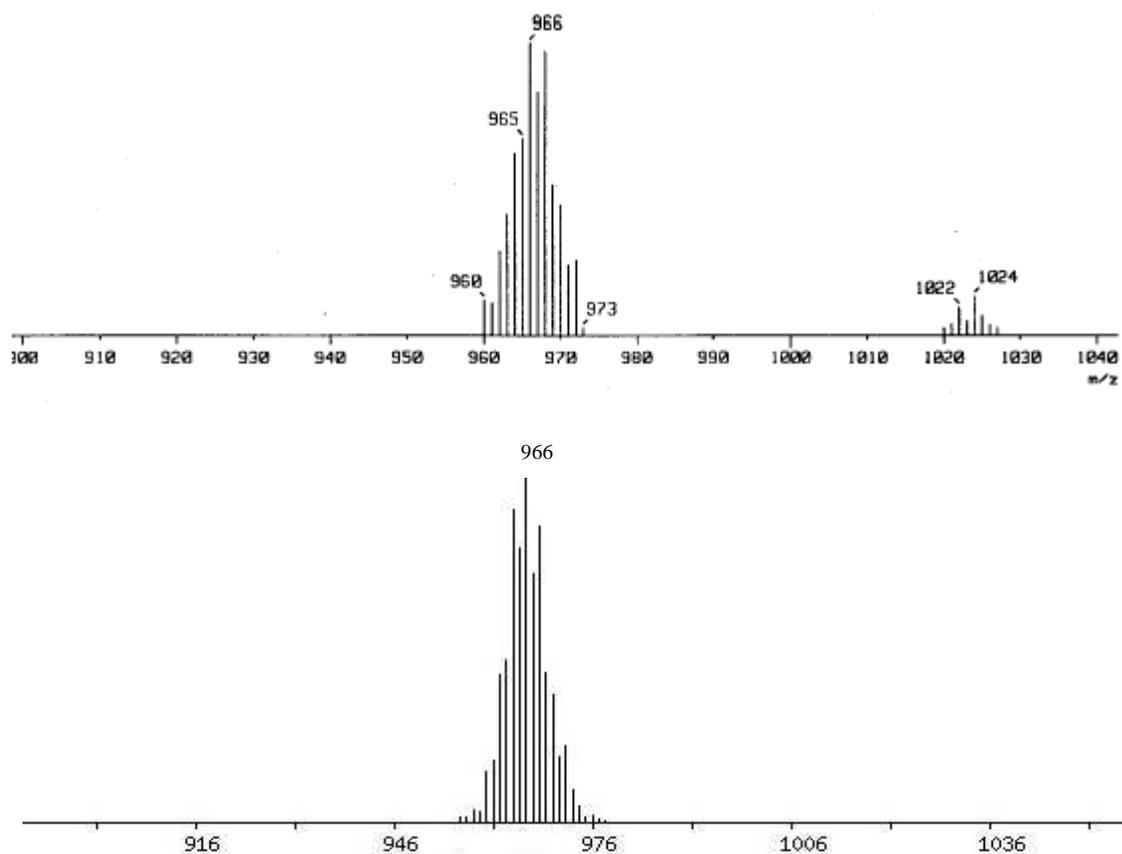


Figura 6.2. Distribución isotópica del ión $C_{44}H_{48}N_4O_6Sn_2 [M-Bu-1]^+$ experimental (arriba), teórica (abajo)

6.4 Caracterización con resonancia magnética nuclear (RMN)

En RMN de 1H , se observaron las señales esperadas para los productos, en el caso de los derivados del ácido tereftálico (complejos **2a-2d**), se observó un singulete entre 8.21-8.30 ppm que integra para dos hidrógenos y se debe a los hidrógenos aromáticos del anillo del tereftalato H-15 (figura 6.3), mientras que para los derivados ácido isoftálico (complejos **3a-3d**) los protones correspondientes al anillo de isoftalato aparecen como un triplete entre 9.10-9.12 ppm para H-15, un doble de dobles entre 8.38-8.42 ppm para H-17 y un triplete

entre 7.50-7.56 ppm para H-18 (figura 6.3). En ambas series aparece solo un conjunto de señales para el ligante tridentado lo cual confirma la simetría de la molécula. En la región alifática, un único triplete debido a los metilos de los grupos butilo unidos al estaño indica la equivalencia de los grupos para los ocho complejos (tabla 6.5). En las figuras 6.4 y 6.5 se muestran los espectros de RMN de ^1H de los complejos **2a** y **3a**, respectivamente.

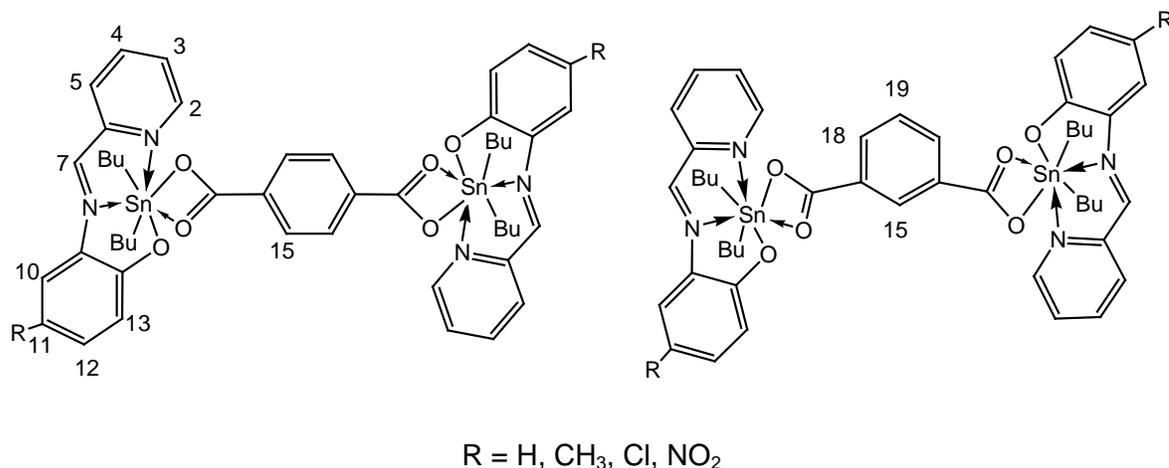


Figura 6.3 Numeración asignada para los complejos **2a-2d** (izquierda) y **3a-3d** (derecha).

Tabla 6.5. Desplazamientos químicos y multiplicidad en RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) para los derivados de los ácidos tereftálico e isoftálico

	2a	2b	2c*	2d*	3a	3b	3c	3d
Ar-CH ₃		3.30 s				3.30 s		
Sn(CH ₂)CH ₃	0.60 t	0.59 t	0.68 t	0.61 t	0.59 t	0.59 t	0.60 t	0.61 t
Sn(CH ₂)CH ₃	0.99-1.45	0.95-1.50	0.97-1.38	0.99-1.38	0.98-1.42	0.97-1.42	1.01-1.41	1.00-1.40
2	9.25 d	9.23 d	9.23 d	9.30 d	9.35 d	9.32 d	9.34 d	9.41 d
3	7.61ddd	7.58 ddd	7.67 ddd	7.76 ddd	7.64 ddd	7.62 ddd	7.68 ddd	7.80 ddd
4	8.04 ddd	8.04 ddd	8.09 ddd	8.18 ddd	8.06 ddd	8.06 ddd	8.10 ddd	8.22 ddd
5	7.79 d	7.74 d	7.82 d	7.98 d	7.81 d	7.81 d	7.85 d	8.04 d
7	8.78 s	8.78 s	8.80 s	9.06 s	8.80 s	8.78 s	8.76 s	9.09 s
10	7.54 dd	7.33 d	7.57 d	8.60 d	7.54 dd	7.35 d	7.53 d	8.65 d
11	6.68 ddd	-	-	-	6.67 ddd	-	-	-
12	7.31 ddd	7.14 dd	7.25 dd	8.20 dd	7.31 ddd	7.14 dd	7.25 dd	8.23 dd
13	7.19 dd	7.09 d	7.00 d	7.06 d	7.18 dd	7.09 d	7.11 d	7.16 d,
15	8.30 s	8.29 s	8.21 s	8.25 s	9.12 t	9.12 t	9.10 t	9.12 t
18					8.39 dd	8.39 dd	8.38 dd	8.42 dd
19					7.50 t	7.50 t	7.50 t	7.56 t

*El espectro se obtuvo en CD_2Cl_2

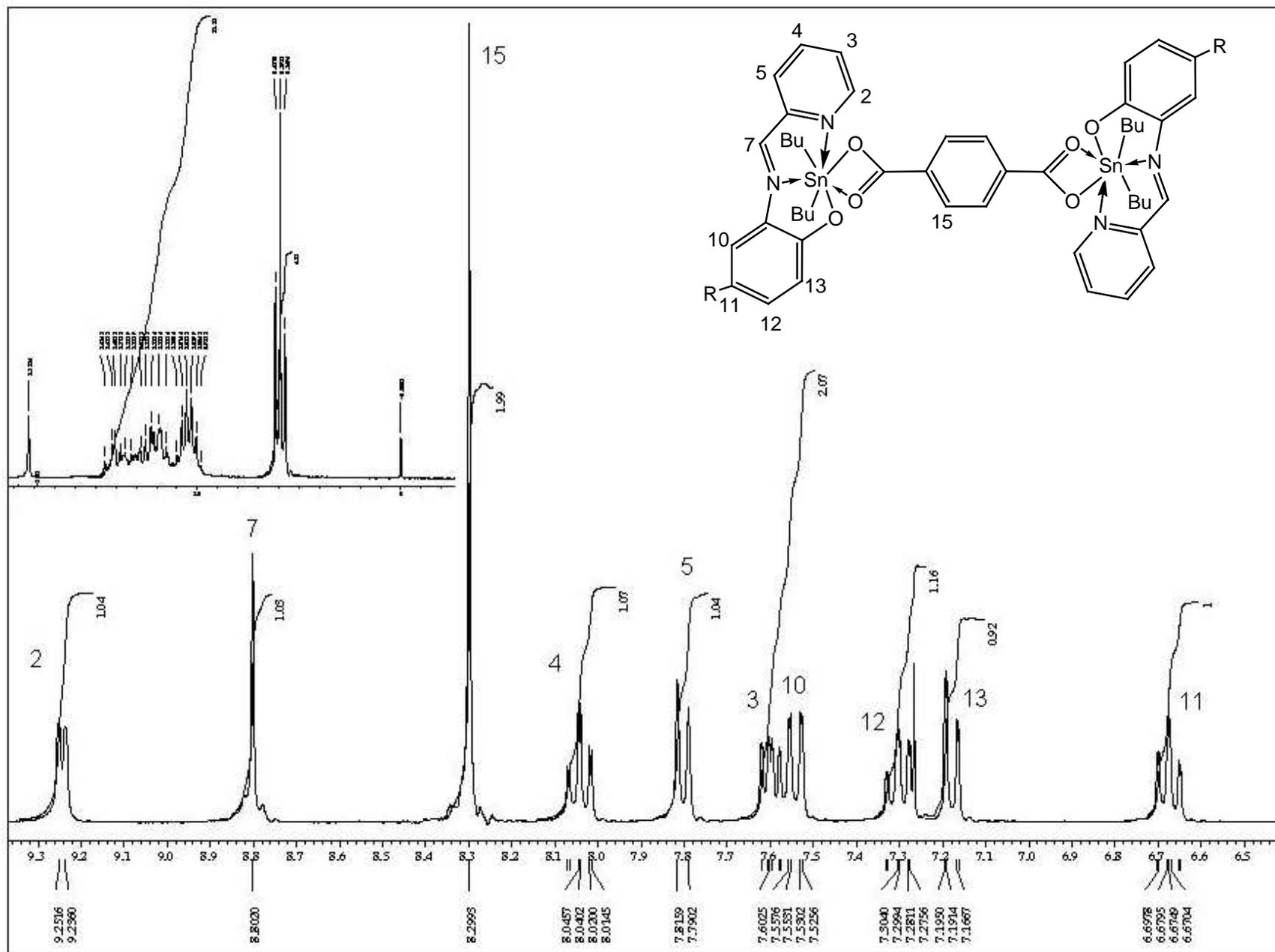


Figura 6.4. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) para el complejo **2a**

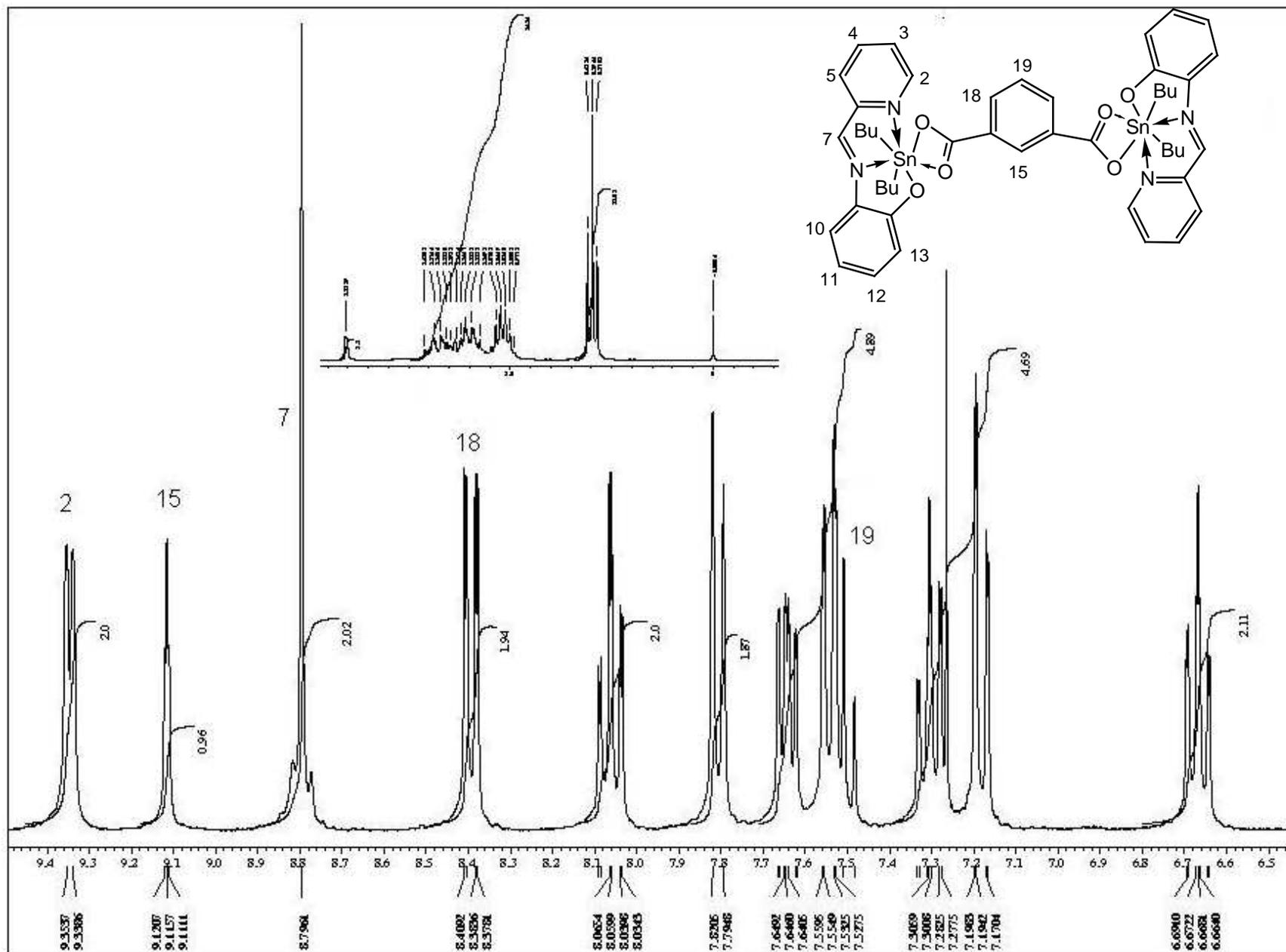


Figura 6.5. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) para el complejo **3a**

En RMN de ^1H para los complejos derivados del ácido 2,5-piridindicarboxílico (**4a-4d**), aparecen las señales del anillo de 2,5-piridindicarboxilato entre 10.28-10.34, 8.56-8.62 y 8.81-8.86 ppm, correspondientes a H-15, H-18 y H-19, respectivamente (tabla 6.7). En estos casos se observaron dos conjuntos de señales para los ligantes derivados de la base de Schiff, porque el ácido utilizado no tiene un plano de simetría perpendicular al plano del anillo. El análisis de los desplazamientos químicos en comparación con los complejos **1a-1l** discutidos en el capítulo 4 mostró que un grupo de señales presenta desplazamientos similares a los derivados del ácido picolínico (tabla 4.2), por lo tanto, estas señales se asignaron al ligante con el fragmento organometálico unido al carboxilato en posición 2, debido a este análisis se puede concluir que el modo de coordinación de este fragmento es igual que en los complejos **1a-1l**, esto es, formando un anillo de cinco miembros con el nitrógeno de la piridina coordinado al metal y el carboxilato unido covalentemente de manera monodentada. En la región alifática se observan los metilenos de los butilos como un multiplete en un intervalo de 0.84-1.60 ppm, para la serie de los cuatro complejos aparecen dos tripletes entre 0.49-0.51 y 0.61-0.64 ppm correspondientes a los metilos de los grupos butilo, los resultados confirman la no equivalencia de estos grupos por lo que se concluyó que en el compuesto bimetálico los átomos de estaño tienen diferente ambiente químico, en la figura 6.7 se muestra el espectro para el complejo **4a**.

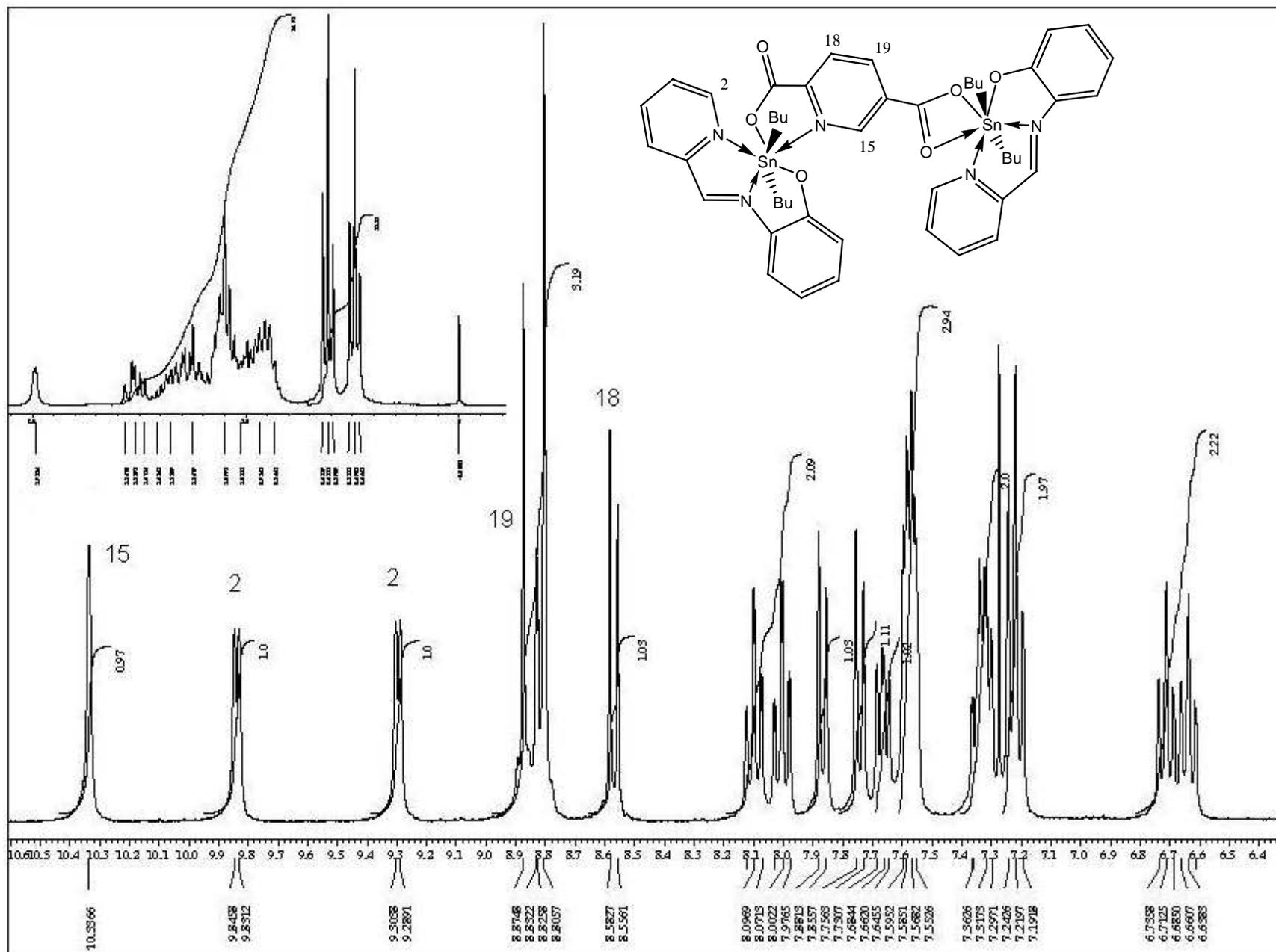


Figura 6.7. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) para el complejo **4a**

Tabla 6.7. Desplazamientos químicos y multiplicidad en RMN de ^1H para los derivados del ácido 2,5-piridindicarboxílico (300 MHz, CDCl_3)

	4a	4b	4c	4d
Ar- CH_3		2.32 s		
$\text{Sn}(\text{CH}_2)\text{CH}_3$	0.49 t, 0.62 t	0.49 t, 0.61 t	0.49 t, 0.62 t	0.51 t, 0.64 t
$\text{Sn}(\text{CH}_2)\text{CH}_3$	0.84-1.57 m	0.82-1.56 m	0.80-1.60 m	0.86-1.56 m
2	9.30 d	9.28 d	9.28 d	9.37 d
2	9.84 d	9.83 d	9.84 d	9.89 d
3	7.57 ddd	7.55 ddd	7.67 ddd	7.73 ddd
3	7.67 ddd	7.64 ddd	7.69 ddd	7.82 ddd
4	8.04 ddd	7.99 ddd	8.03 ddd	8.15 ddd
4	8.10 ddd	8.09 ddd	8.13 ddd	8.27 ddd
5	7.74 d	7.73 d	7.76 d	7.98 d
5	7.87 d	7.85 d	7.89 d	8.14 d
7	8.81 s	8.77 s	8.75 s	9.10 s
7	8.88 s	8.85 s	8.82 s	9.22 s
10	7.57 dd	7.37 d d	7.55 d	8.68 d
10	7.58 dd	7.39 d	7.57 d	8.73 d
11	6.64 ddd			
11	6.71 ddd			
12	7.32 ddd	7.15-7.20	7.25 dd	8.28 dd
12	7.34 ddd	7.15-7.20	7.29 dd	8.28 dd
13	7.20dd	7.12 d	7.14 d	7.17d
13	7.31dd	7.15-7.20	7.14 d	7.21d
15	10.34 d	10.32 d	10.28 d	10.28 d
18	8.57 d	8.56 d	8.57 d	8.62 d
19	8.82 dd	8.81 dd	8.81 dd	8.86 dd

Los complejos derivados del ácido oxálico (**5a-5c**) en RMN de ^1H solo muestran un conjunto de señales correspondientes al ligante tridentado, para los grupos butilo en la región alifática aparece un multiplete en intervalos de 0.97 a 1.50 ppm debido a los metilenos y un único triplete de los metilos entre 0.59 y 0.68 ppm, con lo cual se confirmó la simetría de la molécula, el espectro del complejo **5a** se muestra en la figura 6.8. El complejo **5d** ($\text{R} = \text{NO}_2$) no fue soluble en ninguno de los siguientes disolventes: DMSO, acetona, metanol, etanol, CH_2Cl_2 , CHCl_3 ni benceno, por lo tanto no fue posible obtener los espectros.

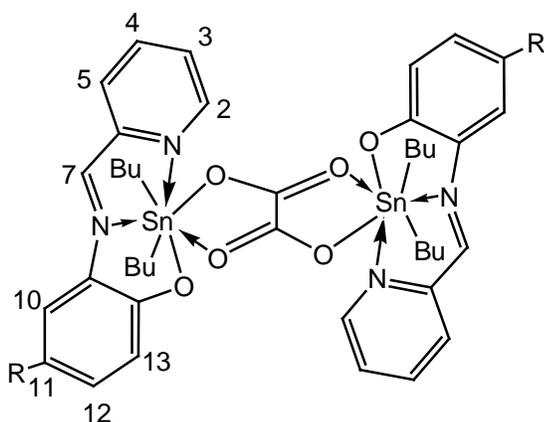


Tabla 6.9. Desplazamientos químicos (ppm) y multiplicidad en RMN de ^1H para los derivados del ácido oxálico (300 MHz, CDCl_3)

	5a	5b	5c*
Ar- CH_3		2.31 s	
$\text{Sn}(\text{CH}_2)\text{CH}_3$	0.59 t	0.59 t	0.68
$\text{Sn}(\text{CH}_2)\text{CH}_3$	0.97-1.30 m	0.95-1.50 m	0.97-1.38 m
2	9.63 d	9.23 d	9.23 d
3	7.54 ddd	7.58 ddd	7.67 ddd
4	8.04 ddd	8.04 ddd	8.09 ddd
5	7.75 d	7.76 d	7.82 d
7	8.78 s	8.72 s	8.80 s
10	7.52 dd	7.33 d	7.57 d
11	6.68 ddd	-	-
12	7.26 ddd	7.14 dd	7.25 dd
13	7.12 dd	7.09 d	7.00 d

*El espectro se obtuvo en CD_2Cl_2

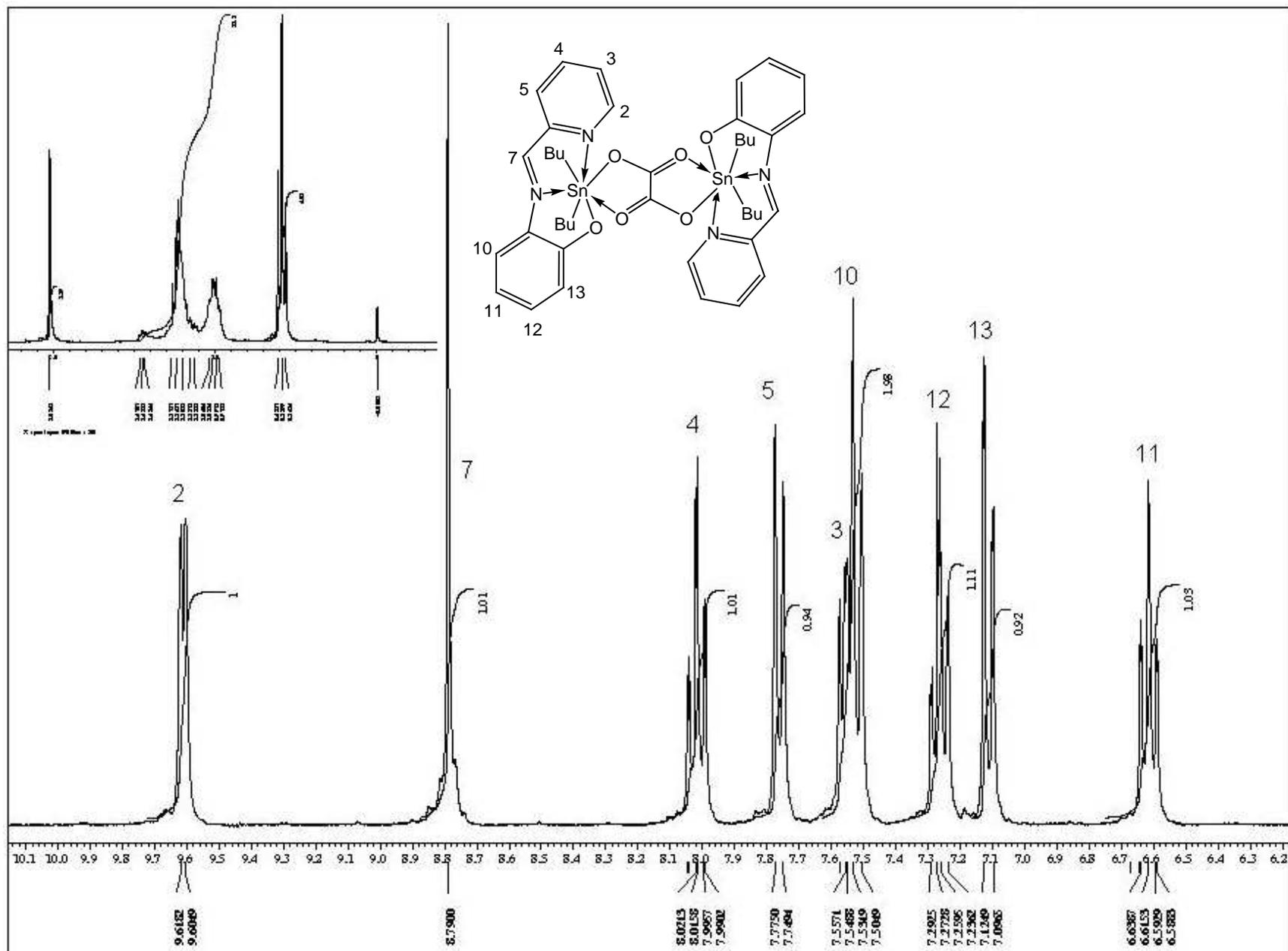


Figura 6.8. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) para el complejo **5a**

En los espectros de RMN de ^{13}C de los complejos **2a-3d** aparecen las señales correspondientes del ligante tipo base de Schiff (tabla 6.6), la simetría de las moléculas es evidente ya que para los fragmentos de tereftalato en los complejos **2a-2d** se observaron solo tres tipos de carbonos, los carbonos *ipso* (C-16) aparecen entre 136.3-136.9 ppm, una señal de mayor tamaño entre 129.6-129.8 ppm se asignó a C-15, mientras que los carbonilos (C-17) aparecen entre 175-176 ppm (figura 6.6a), en los fragmentos de isoftalato se observaron cuatro tipos de carbonos, las señales para los carbonilos (C-17) aparecen entre 175.4 y 176.3 ppm y tres tipos diferentes carbonos (C-15, C-18 y C-19) entre 127.4 y 136.6 ppm (figura 6.6b). Con estos datos se comprobó que ambos núcleos de estaño presentan el mismo ambiente químico. Para los grupos butilo solo se observaron cuatro señales entre 13.4 y 32.6 ppm lo que indica que los dos grupos son equivalentes, la constante de acoplamiento $|^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})|$ se logró medir para los complejos **2a**, **2b** y **3b**. Mediante la ecuación de Lockhart⁵⁴ se calcularon los ángulos C-Sn-C en disolución, los cuales fueron 167, 166 y 169° respectivamente.

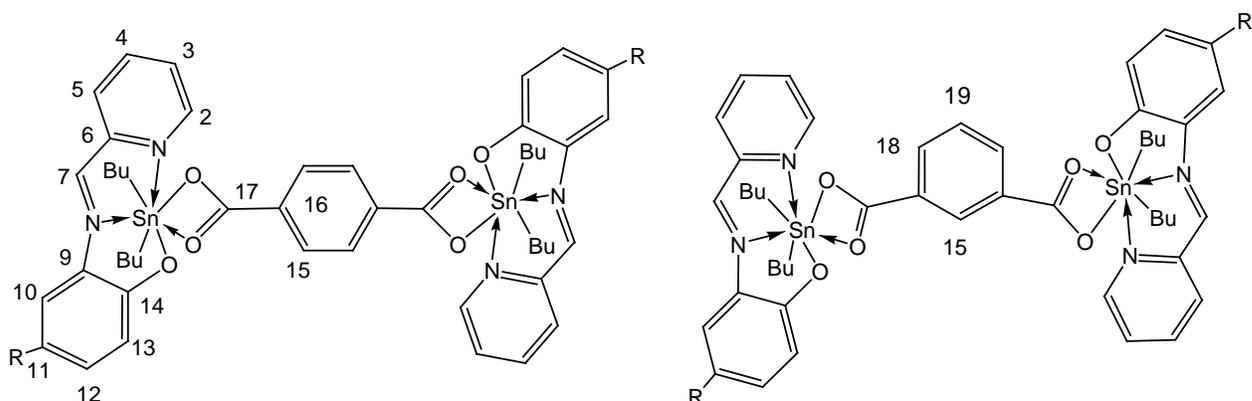


Tabla 6.6. Desplazamientos químicos (ppm) en RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) para los complejos dinucleares derivados de los ácidos tereftálico e isoftálico.

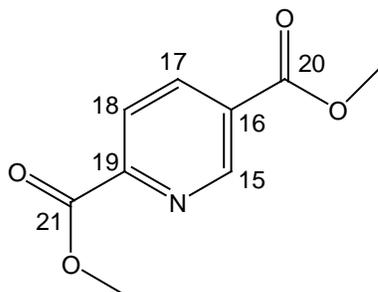
	2a	2b*	2c*	2d*	3a	3b	3c	3d
Ar-CH ₃		20.7				20.6		
α	31.8** $^1J = 1030/975$	32.0** $^1J = 1020/965$	32.2	32.6	32.0	31.8** $^1J = 1050/1008$	32.0	32.4
β	27.6 $^2J = 44$	27.9 $^2J = 44$	27.9	27.9	27.6	27.4 $^2J = 44$	27.5	27.6
γ	26.3 $^3J = 163$	26.6 $^3J = 166$	26.6	26.5	26.3	26.2 $^3J = 160$	26.2	26.1
δ	13.6	13.6 $^4J = 13$	13.6	13.5	13.6	13.4	13.5	13.4
2	149.7	149.7	150.0	150.2	149.9	149.7	149.9	150.2
3	126.1	126.9	127.1	127.9	126.2	125.9	126.5	127.8
4	139.0	139.6	139.8	140.3	139.1	139.1	139.3	140.3
5	126.6	127.2	127.7	128.4	126.5	126.4	126.8	128.5
6	148.6	148.8	148.4	147.8	148.5	148.5	148.1	147.8
7	142.6	143.3	144.8	147.3	142.2	141.7	143.2	147.3
9	130.3	130.1	131.0	129.9	131.8	129.6	131.8	131.9
10	164.2	162.4	163.2	170.0	164.5	162.4	163.2	170.0
11	115.9	121.5	123.0	113.9	115.8	121.8	123.2	113.9
12	133.5	135.1	133.4	121.5	133.2	134.9	133.3	121.7
13	122.3	125.6	120.6	136.4	122.3	125.0	120.4	136.3
14	115.8	116.3	116.4	128.6	115.9	115.7	115.8	128.5
15	129.6	129.7	129.8	129.8	130.3	131.7	130.4	129.3
16	136.3	136.9	136.7	136.7	133.5	133.1	133.2	132.7
17	175.4	175.1	175.4	176.0	175.6	175.4	175.7	176.3
18					133.6	133.5	133.3	133.6
19					127.6	127.5	127.6	127.4

*El espectro se obtuvo en CD_2Cl_2 , ** $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn})$ [Hz]

En los espectros de RMN de ^{13}C para los derivados de 2,5-piridindicarboxilato (complejos **4a-4d**) se logró comprobar que los núcleos de estaño no estaban coordinados de la misma manera, debido a que en los cuatro casos se observaron dos conjuntos de señales para los ligantes así como para los grupos butilo y solo un conjunto de siete señales del 2,5-piridindicarboxilato (tabla 6.8)

Tabla 6.8. Desplazamientos químicos en RMN de ^{13}C (ppm) de los complejos dinucleares derivados del ácido 2,5-piridindicarboxílico (75 MHz, CDCl_3)

	4a	4b	4c	4d
Ar-CH ₃		20.7		
α, α'	31.6, 32.6	31.3, 32.4	31.6, 32.5	31.5, 32.1
β, β'	27.5, 27.8	27.4, 27.6	27.4, 27.7	27.0, 27.1
γ, γ'	26.1, 26.4	26.1, 26.2	26.0, 26.1	25.4, 25.5
δ, δ'	13.4, 13.6	13.3, 13.4	13.3, 13.5	12.9, 13.0
2, 2'	149.6, 150.0	149.3, 149.9	149.6, 150.0	149.0, 149.8
3, 3'	126.0, 126.1	125.7, 125.9	126.0, 126.1	126.8, 127.3
4, 4'	138.9, 139.3	138.8, 139.2	139.0, 139.4	139.6, 140.1
5, 5'	126.5, 126.9	126.2, 126.7	126.5, 126.9	127.4, 127.6
6, 6'	148.4, 148.5	148.4, 148.5	148.4, 148.6	148.5, 148.8
7, 7'	142.1, 143.2	141.0, 141.4	142.1, 143.2	147.1, 147.4
9, 9'	130.2, 130.4	129.6, 129.7	130.2, 130.5	129.3, 129.5
10, 10'	164.1, 165.1	162.0, 163.0	164.1, 165.1	165.6, 168.7
11, 11'	114.9, 116.0	121.6, 122.1	122.2, 122.5	114.0, 114.0
12, 12'	133.1, 133.8	134.5, 135.1	133.1, 133.8	120.3, 120.6
13, 13'	122.2, 122.5	124.0, 124.8	116.2, 116.4	135.0, 136.0
14, 14'	116.1, 116.4	115.7, 115.9	115.0, 116.0	128.0, 128.7
15	151.3	151.1	151.3	150.0
16	132.6	132.5	132.6	131.8
17	141.2	142.6	141.2	140.8
18	125.0	125.6	125.0	124.5
19	151.8	151.7	151.9	151.0
20	166.9	166.9	166.9	169.6
21	172.7	172.5	172.7	172.3



En los espectros de RMN de ^{13}C de los complejos **5a-5c**, se observan las señales correspondiente al ligante (tabla 6.10) y las señales de los grupos carbonilo entre 167.2 y 167.9 ppm.

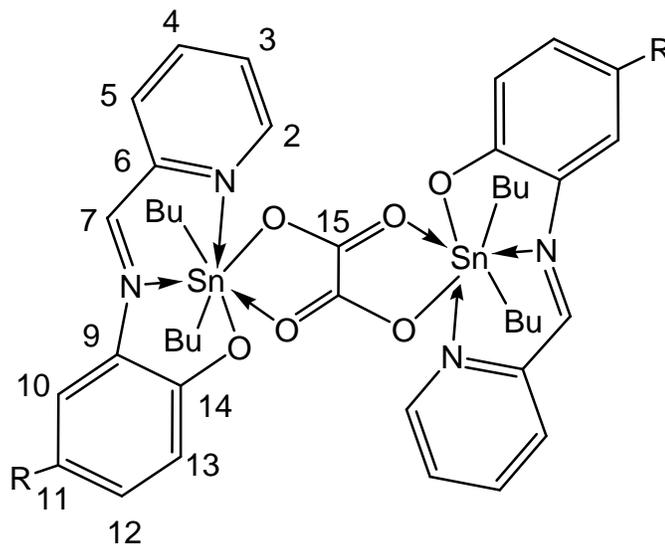


Tabla 6.10. Desplazamientos químicos (ppm) en RMN de ^{13}C (75 MHz, CD_2Cl_2) para los complejos dinucleares derivados del ácido oxálico.

	5a	5b	5c
Ar-CH ₃		20.7	32.4
α	31.8	33.3	32.0
β	27.9	28.2	28.2
γ	26.3	26.7	26.6
δ	13.5	13.6	13.6
2	150.9	150.8	150.9
3	126.1	126.4	127.0
4	138.9	139.2	139.5
5	126.4	126.9	127.5
6	148.6	149.0	148.5
7	142.8	143.2	145.1
9	130.4	130.6	131.2
10	164.9	163.2	163.8
11	115.3	121.7	123.0
12	133.3	134.8	133.4
13	122.4	124.8	119.9
14	115.9	116.1	116.3
15	166.9	167.2	-

6.4.1 Caracterización con RMN de ^{119}Sn

Los compuestos dinucleares derivados de tereftalato presentan desplazamientos entre -347 y -367 , mientras que los derivados de isoftalato entre -355 y -369 , sin embargo, para la serie de los derivados del 2,5-piridindicarboxilato los cuatro complejos mostraron dos señales, una de ellas entre -333 y -357 ppm y la otra entre -414 y -441 , esto indica que en los complejos cada núcleo de estaño presenta un ambiente químico diferente. Por la similitud del desplazamiento químico con los derivados de tereftalato e isoftalato en la primera señal, se puede afirmar que el modo de coordinación es el mismo, es decir, a través de los carboxilatos formando un quelato. El otro núcleo presenta un desplazamiento químico similar a los complejos derivados de picolinato, por lo tanto es factible afirmar que el otro átomo de estaño se encuentra coordinado de igual manera, es decir, a través de la imina como un ligante tridentado y por el nitrógeno y el carboxilato monodentado de la posición dos del 2,5-piridindicarboxilato. Para los derivados de oxalato se tiene un desplazamiento a campo más alto (-413.6 a -415.6) lo que indica una diferente forma de coordinación, esta diferencia en desplazamiento es atribuida a que en estos complejos el oxalato se coordina de modo bidentado formando anillos quelato de cinco miembros lo que permite un mayor traslape de orbitales entre el oxígeno y el estaño en comparación con los derivados de tereftalato e isoftalato en donde se forman anillos de cuatro miembros que no permiten un traslape tan eficiente. Los valores en desplazamiento químico (tabla 6.11) sugieren la formación de compuestos en donde el estaño tiene un número de coordinación siete.⁵⁵

Tabla 6.11. Desplazamientos químicos en RMN de ^{119}Sn de los complejos dinucleares de estaño. (112 MHz, CDCl_3 , $^*\text{CD}_2\text{Cl}_2$, $^{**}\text{DMSO}_{d-6}$)

R	H	Me	Cl	NO_2
Tereftalato	-347.7	-351.7*	-347.7, -355.2*	-366.9*
Isoftalato	-357.7	-355.1	-357.8	-369.4
2,5- piridindicarboxilato	-335.8 -440.7	-333.2 -438.3	-335.0 -439.8	-356.8** -447.6
Oxalato	-415.6	-413.6*	-414.9*	-

6.5 Caracterización con difracción de rayos-X de monocristal

Se lograron obtener cristales adecuados de los complejos **2a**, **2c** y **5c** para su estudio con difracción de rayos-X, los datos cristalográficos se muestran en la tabla 6.14. Algunos ángulos y distancias de enlace se muestran en las tablas 6.12 y 6.13. En la celda unitaria del complejo **2c** se observaron dos moléculas estequiométricamente iguales pero cristalográficamente independientes las cuales no muestran diferencias estructurales significativas. El análisis de la estructura mostró que en las especies dinucleares cada átomo de estaño es equivalente ya que las moléculas contienen un centro de inversión, en el centro del anillo de tereftalato para **2a** y **2c** y sobre el enlace C-C del oxalato para **5c**. En los tres complejos el átomo de estaño tiene un número de coordinación siete con geometría de BPP distorsionada con los carbonos de los butilos ocupando las posiciones axiales y el plano pentagonal formado por el oxígeno del fenóxido, dos oxígenos de los carboxilatos y los nitrógenos del azometino y del anillo piridínico, los ángulos C-Sn-C son 167.2(1), 170.6(2) 166.4(2) y 170.6(3)^o para **2a**, **2c** y **5c**, respectivamente, los ángulos del plano pentagonal varían significativamente, entre los complejos **2a**, **2c** y **5c**, mientras que en los dos primeros se tienen tres ángulos con valores entre 66.4-78.4^o los cuales están cercanos al valor ideal de 72^o, el ángulo O-Sn-O formado con los oxígenos de un carboxilato es mucho menor (54.0-54.7^o), esto es atribuido a la tensión que se tiene por la formación de anillos de cuatro miembros, mientras que el ángulo O-Sn-O formado con los oxígenos del fenóxido y el carboxilato se abre (82.1-87.1^o). En contraste, para el complejo **5c** los cinco ángulos se encuentran cerca del valor ideal (66.4-78.4^o) debido a que en este caso se forman tres heterociclos de cinco miembros cada uno (figura 6.9).

En las tres estructuras se observa la formación de enlaces covalentes Sn-O con el oxígeno del fenóxido, las distancias de enlace son de 2.106(2), 2.134(3)/2.109(3) y 2.162(3) Å para **2a**, **2c** y **5c**, respectivamente, las cuales son menores que la

suma de los radios covalentes, los carboxilatos presentan en todos los casos dos distancias diferentes, una corresponde a un enlace covalente con longitud entre 2.261-2.303 Å, mientras que la otra corresponde a la formación de un enlace de coordinación la cual se discute más adelante. Las distancias de los enlaces covalentes son ligeramente mayores a las observadas en otros complejos de diorganoestaño(IV) con carboxilatos quelatados⁴⁴, lo anterior puede atribuirse a que en nuestro caso se tienen especies heptacoordinadas por lo que la densidad electrónica sobre los núcleos de estaño es mayor, en los complejos **2a** y **2c** las distancias O(3)-Sn(1) y O(2)-Sn(1) corresponden a la formación de un enlace de coordinación O→Sn con valores de 2.519(3) y 2.493(4)/2.528(4) Å respectivamente, estas distancias son menores que la suma de los radios de Van der Waals pero mayores que la suma e los radios covalentes, en comparación con otros complejos de estaño, estas se encuentran dentro del intervalo esperado para la formación de un enlace de coordinación (2.48-2.71 Å).²⁰ En el complejo **5c** se observa un acortamiento en la distancia Sn(1)→O(3) 2.405(3) Å, esta disminución en la longitud es debida a la formación de anillos de cinco miembros con los carboxilatos coordinados de manera bidentada puente, en contraste con los complejos **2a** y **2c** en donde el modo de coordinación es quelatada formándose anillos de cuatro miembros los cuales se encuentran muy tensionados, estos resultados concuerdan con el análisis realizado en IR (tabla 6.2), la formación de otros dos enlaces de coordinación con los nitrógenos del azometino y del anillo piridínico se comprobó por distancias Sn-N encontradas en los complejos, las distancias Sn-N(1) están en el intervalo de 2.493(4)-2.539(4) mientras que para el enlace Sn-N(2) están en entre 2.339(2) y 2.370(4) en ambos casos son menores que la suma de los radios de van der Waals pero mayores que la suma de los radios covalentes.

Tabla 6.12. Distancias seleccionadas. Los valores están dados en Å, la cifra entre paréntesis indica la desviación estándar

	2a	2c	5c
Sn(1)- O(1)	2.106(2)	2.134(3)	2.162(3)
Sn(2)- O(4)		2.109(3)	
Sn(1)- N(2)	2.339(2)	2.347(3)	2.370(4)
Sn(2)- N(4)		2.356(3)	
Sn(1)- N(1)	2.519(3)	2.493(4)	2.539(4)
Sn(2)- N(3)		2.528(4)	
Sn(1)- O(2)	2.288(2)	2.479(3)	2.261(3)
Sn(2)- O(6)		2.571 (3)	
Sn(1)- O(3)	2.595(2)	2.303(3)	2.405(3)
Sn(2)- O(5)		2. 276(3)	
Sn(1)- C(19)	2.129(3)	2.128(5)	2.117(6)
Sn(2)- C(45)		2.128(4)	
Sn(1)- C(15)	2.121(3)	2.128(4)	2.107(6)
Sn(2)- C(41)		2.141(4)	
N(2)- C(7)	1.273(3)	1.274(6)	1.281(5)
N(4)- C(33)		1.275(5)	
C(23)-O(2)	1.272(3)	1.253(5)	1.246(5)
C(49)-O(5)		1.272(5)	
C(23)-O(3)	1.247(3)	1.272(5)	1.251(6)
C(49)-O(6)		2.254(5)	

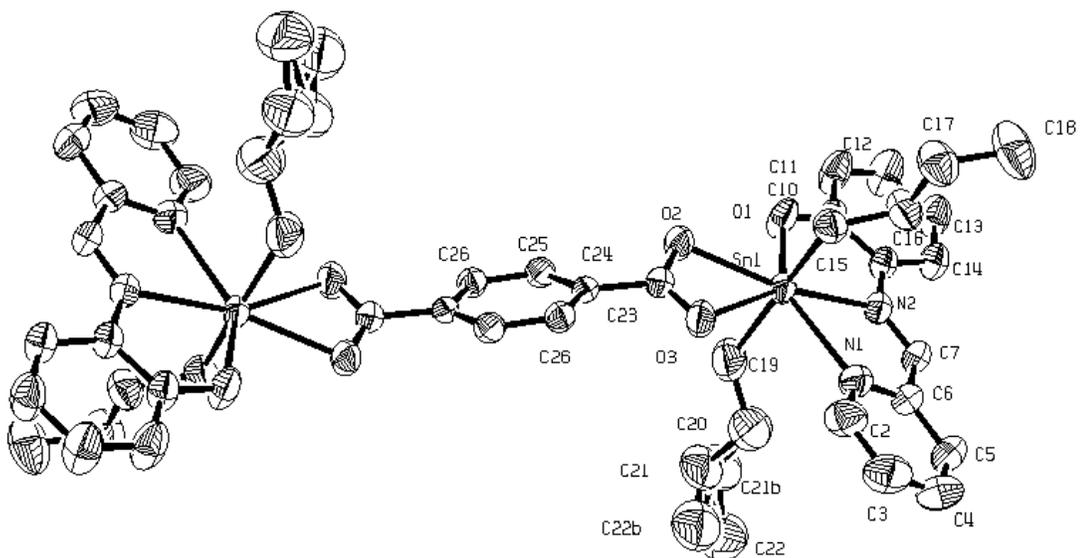


Figura 6.9. Perspectiva molecular del complejo **2a**. Los átomos de estaño Sn1 y Sn1A son equivalentes por simetría. Las elipsoides muestran el 50% de probabilidad de las posiciones atómicas.

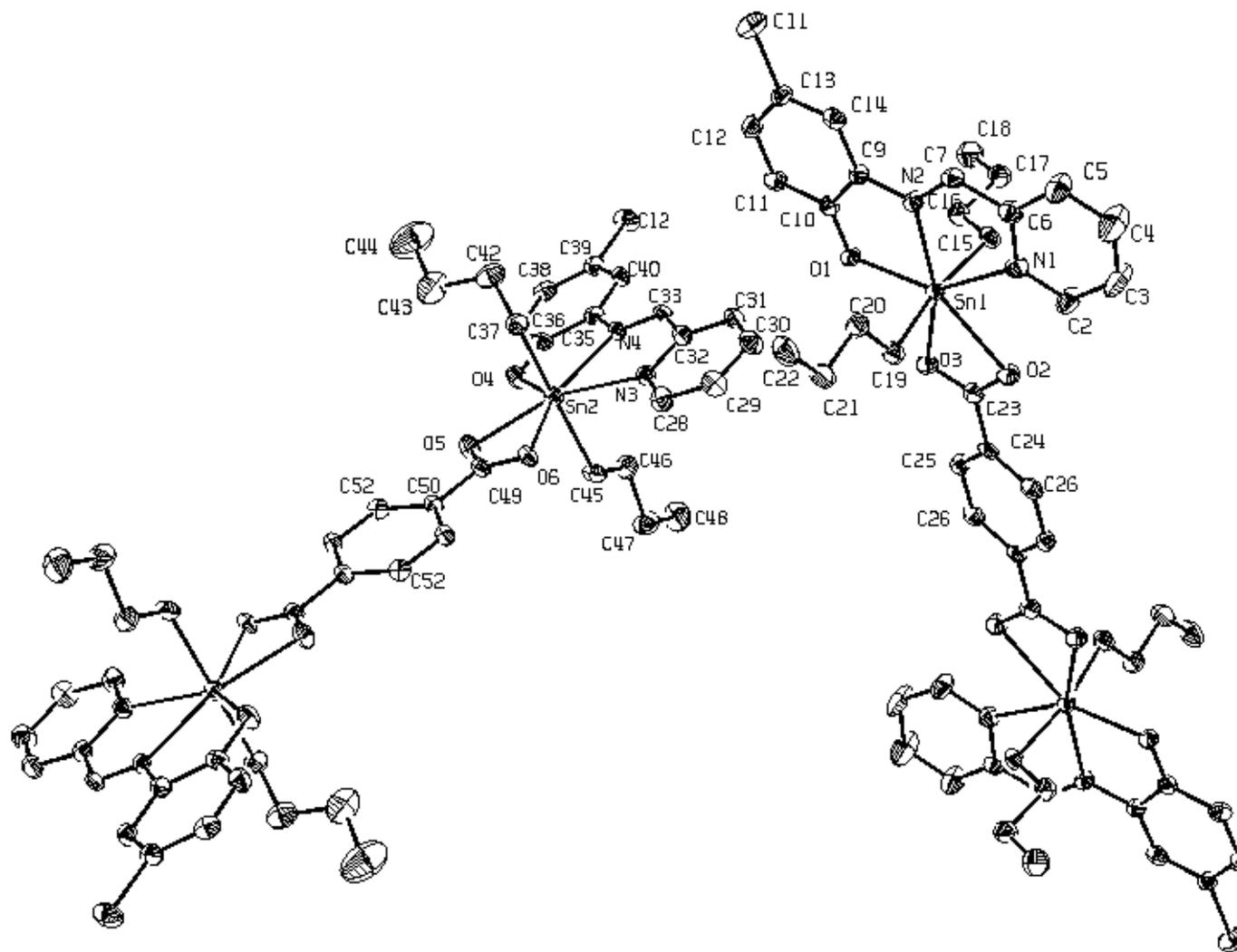


Figura 6.10. Perspectiva molecular del complejo **2c**, en la celada unitaria se pueden apreciar dos moléculas que son químicamente iguales pero cristalográficamente independientes. Los átomos de hidrógeno se omitieron para facilitar la observación. Las elipsoides muestran el 50% de probabilidad de las posiciones atómicas.

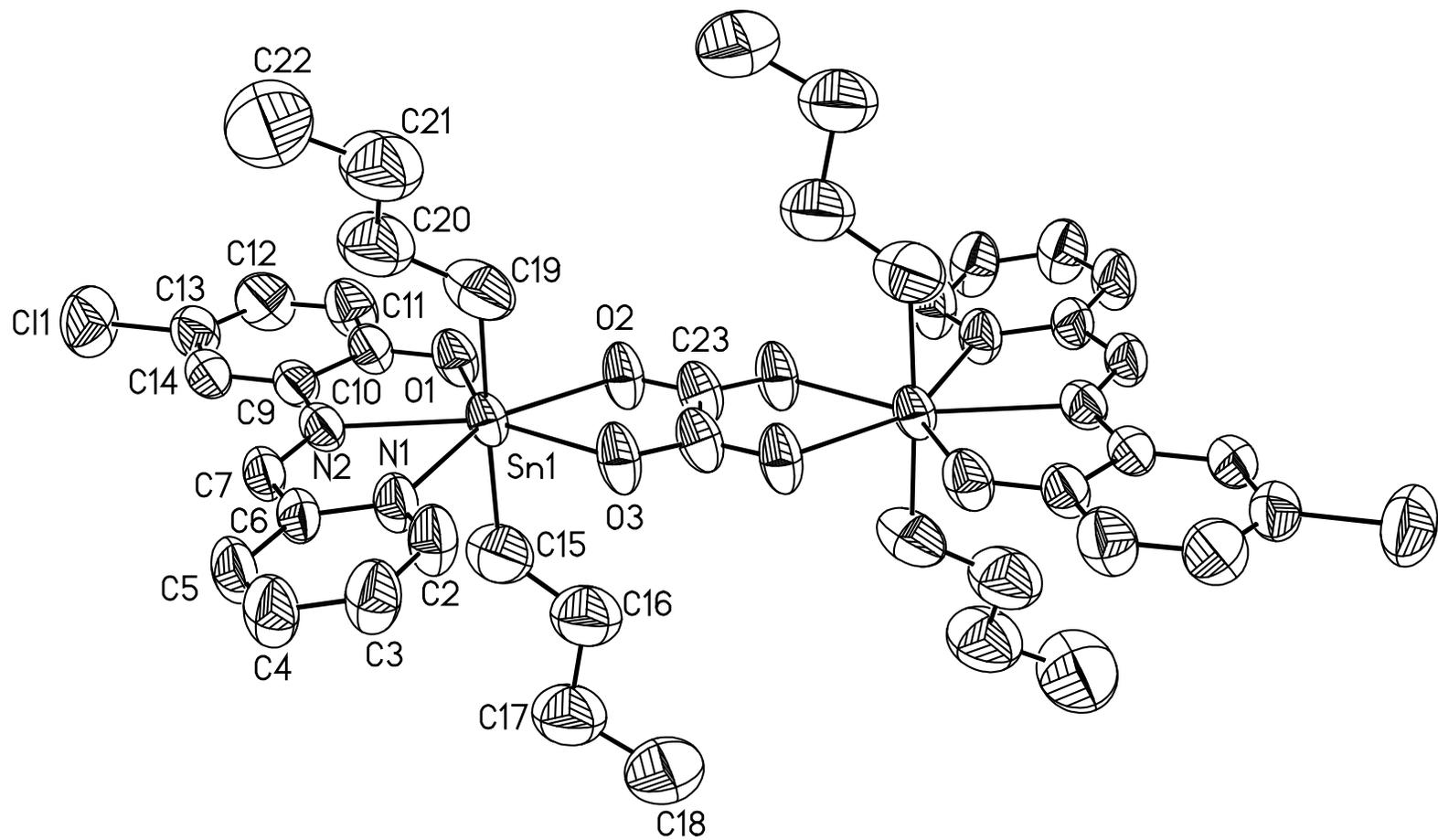


Figura 6.11. Perspectiva molecular del complejo **5c**. Los átomos de hidrógeno se omitieron para facilitar la observación. Las elipsoides muestran el 50% de probabilidad de las posiciones atómicas.

Tabla 6.13. Ángulos seleccionados (°). La cifra entre paréntesis indica la desviación estándar

	**2a	*2c	**5c
O(1)-Sn(1)-N(2)	74.1(1)	73.4(1)	71.6(1)
O(4)-Sn(2)-N(4)		73.6(1)	
N(2)-Sn(1)-N(1)	66.7(1)	67.1(1)	66.4(1)
N(4)-Sn(2)-N(3)		66.5(1)	
O(2)-Sn(1)-N(1)		77.7(1)	78.4(1)
O(6)-Sn(2)-N(3)		81.7(1)	(O3)
O(2)-Sn(1)-O(3)	82.1(1)	54.7(1)	73.7(1)
O(6)-Sn(2)-O(5)	O(1)	54.0(1)	
O(3)-Sn(1)-O(1)		87.1(1)	70.0(1)
O(5)-Sn(2)-O(4)		84.3(1)	O(2)
C(15)-Sn(1)-C(19)	167.2(1)	170.6(2)	170.6(3)
C(41)-Sn(2)-C(45)		166.4(2)	
C(15)-Sn(1)-O(1)	97.2(1)	95.7(2)	93.8(2)
C(41)-Sn(2)-O(4)		98.5(2)	
C(15)-Sn(1)-N(2)	96.2(1)	89.5(2)	89.5(2)
C(41)-Sn(2)-N(4)		89.5(2)	
C(15)-Sn(1)-N(1)	84.5(1)	89.2(2)	85.4(2)
C(41)-Sn(2)-N(3)		84.8(2)	
C(15)-Sn(1)-O(2)	92.7(1)	90.6(1)	91.6(2)
C(41)-Sn(2)-O(6)		83.6(1)	
C(15)-Sn(1)-O(3)		87.6(2)	88.4(2)
C(41)-Sn(2)-O(5)		89.5(2)	
C(19)-Sn(1)-O(1)	94.8(1)	93.4(2)	95.6(2)
C(45)-Sn(2)-O(4)		94.9(2)	
C(19)-Sn(1)-N(2)	91.5(1)	95.1(2)	93.4(2)
C(45)-Sn(2)-N(4)		96.6(2)	
C(19)-Sn(1)-N(1)	89.2(1)	85.1(2)	85.7(2)
C(45)-Sn(2)-N(3)		86.5(2)	
C(19)-Sn(1)-O(2)	84.3(1)	87.3(1)	91.1(2)
C(45)-Sn(2)-O(6)		84.8(1)	
C(19)-Sn(1)-O(3)		83.9(2)	84.1(2)
C(45)-Sn(2)-O(5)		89.4(2)	
O(2)-C(23)-O(3)	122.0(2)	121.6(4)	126.2(4)
O(5)-C(49)-O(6)		122.7(4)	O(3)#1

Las transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes: * #1 - x+1,-y+2,-z+1 #2 2-x,-y+1,-z+2; ** #1 -x+2/3,-y+1/3,-z+4/3; ** #1 -x+1,-y,-z

Tabla 6.14. Datos cristalográficos para los complejos dinucleares.

Complejo	2a	2c	5c
Fórmula	C ₄₈ H ₅₈ N ₄ O ₆ Sn ₂	C ₄₈ H ₅₆ Cl ₂ N ₄ O ₆ Sn ₂	C ₄₂ H ₅₂ Cl ₂ N ₄ O ₆ Sn ₂
Masa molar (g mol ⁻¹)	1024.36	1093.25	1017.16
Tamaño del cristal (mm)	0.392 x 0.154 x 0.126	0.204 x 0.108 x 0.044	0.35 x 0.22 x 0.18
Color	Rojo	Rojo	Rojo
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico	Trigonal
Grupo espacial	P2 ₁ /n	P-1	R-3
<i>a</i> (Å)	10.003(1)	9.988(1)	25.3606(11)
<i>b</i> (Å)	18.985(2)	13.186(2)	25.3606(11)
<i>c</i> (Å)	12.273(1)	19.128(2)	20.6259(18)
α (°)	90	98.760(2)	90
β (°)	95.245(2)	93.039(2)	90
γ (°)	90	104.782(2)	120
<i>V</i> (Å ³)	2320.9(4)	2396.1(5)	11488.5(12)
<i>Z</i>	2	2	9
D _{calc.} (g /cm ³)	1.466	1.515	1.323
No. de reflexiones colectadas	25291	25901	32002
No. de reflexiones independientes (<i>R</i> _{int})	4246 (0.0636)	8761 (0.0492)	4698 (0.0786)
No. de parámetros	290	563	338
<i>R</i> ^a	0.0305	0.0445	0.0464
<i>R</i> _w ^b	0.0412	0.0593	0.0702
GOF	0.962	1.062	0.962

$$^a R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|, \quad ^b R_w(F_o)^2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum wF_o^4]^{1/2}$$

7 CONCLUSIONES

1. Se lograron sintetizar y caracterizar complejos heptacoordinados mono y dinucleares de diorganoestaño(IV) por reacción de 2-amino-4-R-fenol ($R = H, CH_3, Cl$ o NO_2), 2-piridincarboxaldehído, óxido de diorganoestaño(IV) y ácido picolínico (**1a-1l**) ó ácidos dicarboxílicos (tereftálico, isoftálico, 2,5-piridindicarboxílico u oxálico) (**2a-5d**). La formación de dichas especies se favorece debido a la planaridad del ligante tridentado tipo base de Schiff el cual se formó *in situ*, se observó que la configuración al formar el complejo es *E*, por lo que el centro metálico funcionó como hormador.
2. Para los complejos **1c**, **1e-1h**, **1i**, **1j**, **2a**, **2c** y **5c** de acuerdo con la difracción de rayos-X, se formaron anillos quelato de cinco miembros con ángulos cercanos a los 72° el cual es el valor ideal para una geometría de BPP, esto puede explicarse debido a la disposición de los átomos donadores en la base de Schiff, los cuales ocupan tres de las cinco posiciones del plano pentagonal, mientras que los carboxilatos ocupan las dos posiciones restantes coordinándose manera monodentada formando anillos de cinco miembros en donde participa el nitrógeno del anillo de piridina, o de un modo anisobidentado formando un anillo de cuatro miembros en ausencia de otro átomo donador.
3. En ausencia de un ácido carboxílico solo se pudieron aislar los complejos pentacoordinados cuando el sustituyente sobre el fenol es un grupo nitro ($R' = NO_2$) observándose que los productos de reacción dependen del disolvente utilizado. Cuando la reacción se llevó a cabo en metanol, este se adiciona sobre la imina obteniéndose como productos mayoritarios la mezcla racémica de complejos pentacoordinados de diorganoestaño(IV) **2h**, sin embargo, si la reacción se hace en benceno se lleva a cabo una reacción de oxido-reducción sobre el carbono de la imina formándose la

correspondiente amina **3h** y amida **4h**, las cuales se enlazan covalentemente al estaño a través del nitrógeno. Lo anterior indica que el efecto electrónico del grupo nitro favorece la formación de productos en donde el carbono de la imina actúa como un centro electrofílico tanto para la reacción de oxidación como reducción generando la correspondiente amina o amida probablemente por una reacción tipo Cannizzaro.

4. Mediante las técnicas espectroscópicas utilizadas para la caracterización de los complejos **1a-1l**, **2a-5d** se confirmó la formación de la imina la cual se encuentra coordinada al centro metálico, además se determinó el modo de coordinación de los ligantes. Los desplazamientos químicos en RMN de ^{119}Sn de los complejos **1a-1l** y **2a-5d** corresponden a especies heptacoordinadas de diorganoestaño(IV), mientras que en los complejos **2h-4h** corresponden a especies pentacoordinadas. Mediante las constantes de acoplamiento $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn})$ y/o $^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$ se pudo calcular el ángulo C-Sn-C en disolución, con estos valores y las observaciones hechas mediante las técnicas espectroscópicas realizadas se logró confirmar que la geometría encontrada en estado sólido (con difracción de rayos X) se mantiene en disolución. En los complejos **1c**, **1e-1h**, **1j**, **2a**, **2c** y **5c** el estaño tiene número de coordinación siete con geometría de BPP distorsionada, mientras que los complejos **2h**, **3h** y **4h** el metal presenta número de coordinación cinco con geometría de BPT distorsionada.

8 PARTE EXPERIMENTAL

Los reactivos 2-aminofenol, 2-amino-4-metilfenol, 2-amino-4-clorofenol, 2-amino-4-nitrofenol, 2-piridincarboxilaldehído, ácido 2-piridincarboxílico, ácido oxálico, ácido 2,5-piridindicarboxílico y los óxidos de dimetil, difenil y dibutilestaño(IV), fueron obtenidos de Aldrich Chemical Co. Los ácido tereftálico e isoftálico son productos comerciales de Merck-Schuchardt.

Los puntos de fusión fueron medidos en un aparato de Fisher Johns y no están corregidos. Los espectros de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn se realizaron en un espectrómetro JEOL Eclipse +300 a 20°C a una frecuencia de 300 MHz para ^1H , 75 MHz para ^{13}C y 112 MHz para ^{119}Sn se utilizaron CDCl_3 , CD_2Cl_2 o DMSO_{d-6} como disolventes. Los desplazamientos químicos están dados en ppm y son relativos al TMS en RMN de ^1H y ^{13}C y al tetrametilestaño en RMN de ^{119}Sn , las constantes de acoplamiento (J) están dadas en Hertz (Hz), la multiplicidad de las señales en RMN de ^1H se muestran como singulete (s), doblete (d) triplete (t), doble de dobles (dd), doble de doble de dobles (ddd) y multiplete (m). Los espectros de masas FAB^+ se obtuvieron con un equipo JEOL JMS-SX 102 A mass spectrometer utilizando como matriz alcohol 3-nitrobencílico, con una corriente de emisión de $100\ \mu\text{A}$. las muestras fueron bombardeadas con átomos rápidos de Xe. El espectro por IE se llevó a cabo en un equipo JEOL JMS AX505HA mass spectrometer, la ionización se llevó a cabo con un haz de electrones a 70eV con una corriente ionización de $100\ \mu\text{A}$, la temperatura máxima fue de 300°C . EM-ESI se realizó en un espectrómetro Bruker esquire-6000 promediando 4 espectros, se uso metanol como fase móvil, skim 40 V, capilar de salida 128.9 V, nebulizador 15 psi. Gas de secado 7 L/min, temperatura de secado 350°C . Los valores mostrados entre paréntesis indican la intensidad relativa al 100% los datos están expresados en unidades de masa/carga (m/z). El análisis elemental se llevó a cabo en un equipo Exeter Analytical CE-440 a una temperatura de combustión de 980°C y una temperatura de reducción de 700°C , como calibrador se utilizó acetanilida. Los espectros de IR se corrieron en un equipo Bruker Tensor 27 en pastilla de KBr. Los estudios por difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro Bruker

Smart Apex CCD con una longitud de onda $\lambda_{(Mo-K\alpha)}=0.71073 \text{ \AA}$ (monocromador de grafito), a $T= 293 \text{ K}$. Todas las estructuras se resolvieron por métodos directos; Todos los átomos a excepción de hidrógeno fueron refinados anisotrópicamente, utilizando la técnica full-matrix, least squares. Los átomos de hidrógeno fueron puestos en posiciones ideales basándose en la hibridación con parámetros térmicos corregidos 1.2 veces (para $-\text{CH}$) y 1.5 veces (para $-\text{CH}_3$) el valor del átomo fijado. las estructuras y los refinamientos se desarrollaron utilizando el programa computacional SHELXTL v 6.10. Los datos cristalográficos para los análisis estructurales han sido depositadas en the Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC No. 719552-719559 para los complejos **1h**, **1c**, **1e**, **3h**, **2h**, **1f**, **1g** y **4h**.

Complejo **1a**

Se adicionaron en un matraz redondo de 50 mL, 0.1mL (1.048 mmol) de 2-piridincarboxaldehído, 0.114 g (1.048 mmol) de 2-aminofenol en 20 mL de benceno, la mezcla se mantuvo con agitación magnética hasta que la disolución tomó un tono amarillo, posteriormente se agregaron 0.173 g (1.051 mmol) de óxido de dimetilestaño(IV) (disolución naranja), por último se adicionaron 0.129 g (1.048 mmol) de ácido picolínico y se calentó a reflujo hasta observar la desaparición del óxido (20 minutos). Se evaporaron 15 mL de disolvente a presión reducida, después de dejar reposar la reacción se formó un pp el cual se separó por filtración obteniéndose 0.449 g (92 % de rendimiento) de un sólido rojo, p. f. $234-237^\circ\text{C}$; IR (KBr cm^{-1}): 1645 (f, ν_{asymCO_2}), 1364 (f, ν_{symCO_2}), 1593 (f, $\nu_{\text{C=N}}$), 421 (d, $\nu_{\text{Sn-N}}$); RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 0.50 (6H, s, $^2J(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn})= 115.7, 110.7 \text{ Hz}$, Sn- $\underline{\text{CH}_3}$), 6.65 (1H, ddd, $J= 8.2, 7.1, 1.1 \text{ Hz}$, H-13), 7.05 (1H, dd, $J= 8.4, 1.1 \text{ Hz}$, H-11), 7.31 (1H, ddd, $J= 8.4, 7.1, 1.4 \text{ Hz}$, H-12), 7.56 (1H, dd, $J= 8.2, 1.4 \text{ Hz}$, H-14), 7.60 (1H, ddd, $J= 7.6, 5.1, 1.0 \text{ Hz}$, H-3), 7.69 (1H, ddd, $J= 7.6, 5.3, 1.2 \text{ Hz}$, H-17), 7.74 (1H, d, $J = 7.8 \text{ Hz}$, H-5), 8.00 (1H, ddd, $J= 7.8, 7.6, 1.5 \text{ Hz}$, H-4), 8.07 (1H, ddd, $J= 7.8, 7.6, 1.5 \text{ Hz}$, H-18), 8.52 (1H, d, $J= 7.8 \text{ Hz}$, H-19), 8.75 (s, 1H, H-7), 9.77 (1H, d, $J= 5.3 \text{ Hz}$, H-16) 9.88 (1H, d, $J= 5.1 \text{ Hz}$, H-2); RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 13.8 (Sn- CH_3), 115.4 (C-14), 116.5 (C-11), 122.0 (C-13),

125.7 (C-19), 126.3 (C-17, C-3), 126.4 (C-5), 129.9 (C-9), 133.4 (C-12), 139.0 (C-4), 140.0 (C-18), 142.2 (C-7), 148.0 (C-16), 149.9 (C-6), 151.2 (C-2), 155.6 (C-20), 164.1 (C-10), 166.6 (C-21); RMN de ^{119}Sn (CDCl_3 , 112 MHz) δ : -428.1; EM (FAB⁺) [m/z] (%): $[\text{M}^+$, 469] (5), $[(\text{M-Me})^+$, 454] (20), $[(\text{M-PyCOO})^+$, 347] (100), $[(\text{M-PyCOO-2Me})^+$, 347] 317 (20); EM-AR (FAB⁺) *m/z*: 454.0214 (Calculada para el ión fragmento $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_3\text{Sn}$), Observada: 454.0200; AE calculado para: $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{Sn}$: C, 51.32; H, 4.09; N, 8.98. Obtenido: C, 51.37; H, 4.17; N, 9.02.

Complejo **1b**

Se adicionaron en el orden siguiente, 0.1 mL de piridincarboxilaldehído, 0.129 g (1.048 mmol) de 2-amino-4-metilfenol, 0.173 g (1.048 mmol) del óxido de dimetilestaño(IV) y 0.129 g (1.048 mmol) del ácido picolínico en 30 mL de metanol, la reacción se llevó a sequedad en el rotavapor y posteriormente por filtración al vacío, se obtuvieron 0.488 g (97 % de rendimiento) de un sólido rojo, p. f. 236-239°C; IR (KBr cm^{-1}): 1659 (f, ν_{asymCO_2}), 1356 (f, ν_{symCO_2}), 1596 (f, $\nu_{\text{C=N}}$), 419 (d, $\nu_{\text{Sn-N}}$); RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 0.49 (6H, s, $^2\text{J}(^1\text{H-}^{119/117}\text{Sn}) = 115.7, 110.8$ Hz, Sn- CH_3), 2.32 (1H, s, CH_3), 6.97 (1H, d, $\text{J} = 8.5$ Hz, H-11), 7.15 (1H, dd, $\text{J} = 8.5, 2.1$ Hz, H-12), 7.36 (1H, d, $\text{J} = 2.1$ Hz, H-14), 7.58 (1H, ddd, $\text{J} = 7.6, 5.2, 1.0$ Hz, H-3) 7.69 (1H, ddd, $\text{J} = 7.6, 5.4, 1.2$ Hz, H-17), 7.72 (1H, d, $\text{J} = 7.4$ Hz, H-5), 7.99 (1H, ddd, $\text{J} = 7.6, 7.4, 1.6$ Hz, H-4), 8.07 (1H, ddd, $\text{J} = 7.7, 7.6, 1.6$ Hz, H-18), 8.52 (1H, d, $\text{J} = 7.7$ Hz, H-19), 8.72 (1H, s, H-7), 9.76 (1H, d, $\text{J} = 5.4$ Hz, H-16), 9.87 (1H, d, $\text{J} = 5.2$ Hz, H-2); RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 13.8 (Sn- CH_3), 20.8 (Ar- CH_3), 116.1 (C-14), 121.7 (C-11), 124.7 (C-13), 125.7 (C-19), 126.4 (C-17), 126.2 (C-3), 125.7(C-5), 129.3 (C-9), 134.9 (C-12), 139.0 (C-4), 139.9 (C-18), 141.6 (C-7), 148.0 (C-16), 148.1 (C-6), 151.2 (C-2), 149.9 (C-20), 162.1 (C-10); RMN de ^{119}Sn (CDCl_3 , 112 MHz) δ : -426.2 ; EM (FAB⁺) [m/z] (%): $[\text{M}^+$, 483] (2); $[(\text{M-Me})^+$, 468] (5), $[(\text{M-PyCOO})^+$, 361] (40), $[(\text{M-PyCOO-2Me})^+$, 331] (10); EM-AR (FAB⁺) *m/z*: 468.0370 (Calculada para el ión fragmento $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_3\text{Sn}$), Observada 468.0376; AE calculado para: $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3\text{Sn} \cdot 0.25\text{CH}_2\text{Cl}_2$: C, 50.71; H, 4.31; N, 8.35. Obtenido: C, 51.03; H, 4.57; N, 8.49.

Complejo 1c

Se siguió el mismo procedimiento que para la síntesis del compuesto **1a**, 0.1 mL (1.048 mmol) de piridincarboxilaldehído, 0.151 g (1.048 mmol) de 2-amino-4-clorofenol, 0.173 g (1.049 mmol) del óxido de dimetilestaño(IV) y 0.129 g (1.048 mmol) del ácido picolínico en 30 mL de benceno por 40 minutos a reflujo, después de eliminar 25 ml de disolvente y dejar reposar se obtuvieron 0.267 g (51 % de rendimiento) de un sólido cristalino rojo, pf 246-250°C; IR (KBr cm^{-1}): 1651 (f, ν_{asymCO_2}), 1359 (f, ν_{symCO_2}), 1594 (f, $\nu_{\text{C=N}}$), 418 (d, $\nu_{\text{Sn-N}}$); RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 0.49 (6H, s, $^2\text{J}(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn}) = 115.6, 110.5$ Hz, Sn- CH_3), 6.98 (1H, d, J = 8.9 Hz, H-11), 7.24 (1H, dd, J = 8.9, 2.6 Hz, H-12), 7.54 (1H, d, J = 2.6 Hz, H-14), 7.63 (1H, ddd, J = 7.6, 5.1, 1.1 Hz, H-3), 7.71 (1H, ddd, J = 7.6, 5.4, 1.4 Hz, H-17), 7.77 (1H, d, J = 7.7 Hz, H-5), 8.03 (1H, ddd, J = 7.7, 7.6, 1.7 Hz, H-4), 8.09 (1H, ddd, J = 7.7, 7.6, 1.5 Hz, H-18), 8.53 (1H, d, J = 7.7 Hz, H-19), 8.71 (1H, s, H-7), 9.72 (1H, d, J = 5.4 Hz, H-16), 9.88 (1H, d, J = 5.1 Hz, H-2); RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ : 13.8 ($(^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 1190, 1130$ Hz, Sn- CH_3), 116.3 (C-14), 123.0 (C-11), 120.0 (C-13), 125.7 (C-19), 126.7 (C-3,C-17), 126.5 (C-5), 130.2 (C-9), 132.2 (C-12), 139.2 (C-4), 140.2 (C-18), 143.0 (C-7), 147.9 (C-16), 148.1 (C-6), 149.7 (C-20), 151.3 (C-2), 162.7 (C-10), 166.5 (C-21); RMN de ^{119}Sn (CDCl_3 , 112 MHz) δ : -425.7; EM (FAB $^+$) [m/z] (%): [M $^+$, 503] (5); [(M-Me) $^+$, 488] (20), [(M-PyCOO) $^+$, 381] (100); EM-AR (FAB $^+$) m/z: 487.9824 (Calculada para el ión fragmento $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_3\text{Sn}$), Observada 487.9821; AE calculado para: $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_3\text{ClSn}$: C, 47.80; H, 3.61; N, 8.36. Obtenido: C, 48.23; H, 3.74; N, 8.30.

Complejo 1d

Se siguió el mismo procedimiento que para el compuesto **1a** con 0.1 mL de piridincarboxilaldehído, 0.162 g (1.049 mmol) de 2-amino-4-nitrofenol, 0.173 g (1.050 mmol) del óxido de dimetilestaño(IV) y 0.129 g (1.048 mmol) del ácido picolínico en 25 mL de benceno por 40 minutos a reflujo, después de evaporar 20 ml de disolvente y dejar reposar, se obtuvieron 0.372 g de cristales

naranjas, (69 % de rendimiento), p. f. 267-270°C; IR (KBr cm^{-1}): 1649 (f, ν_{asymCO_2}), 1351 (f, ν_{symCO_2}), 1592 (f, $\nu_{\text{C=N}}$), 419 (d, $\nu_{\text{Sn-N}}$); RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 0.52 (6H, s, $^2J(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn})= 115.30, 110.35$ Hz, Sn- CH_3), 7.00 (1H, d, $J = 9.4$ Hz, H-11), 7.71 (1H, ddd, $J = 7.7, 5.1, 1.2$ Hz, H-3), 7.75 (1H, ddd, $J = 7.6, 5.4, 1.4$ Hz, H-17), 7.94 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-5), 8.12 (1H, ddd, $J = 7.7, 7.6, 1.7$ Hz, H-4), 8.13 (1H, ddd, $J = 7.7, 7.6, 1.7$ Hz, H-18), 8.22 (1H, dd, $J = 9.4, 2.8$ Hz, H-12), 8.55 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-19), 8.62 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, H-14), 9.01 (1H, s, H-7), 9.70 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, H-16), 9.92 (1H, d, $J = 5.1$ Hz, H-2); RMN de ^{13}C (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ : 13.8 (Sn- CH_3), 114.3 (C-11), 121.3 (C-12), 125.9 (C-5), 127.1 (C-3), 127.8 (C-17), 128.1 (C-19), 128.4 (C-14), 129.6 (C-9), 136.1 (C-13), 140.0 (C-4), 140.7 (C-18), 146.9 (C-7), 147.6 (C-6), 147.9 (C-16), 149.7 (C-20), 151.2 (C-2), 166.0 (C-10), 170.0 (C-21); RMN de ^{119}Sn (CDCl_3 , 112 MHz) δ : -427.9; EM (FAB $^+$) [m/z] (%): [(M+1) $^+$, 515] (5); [(M-Me) $^+$, 499] (15), [(M-PyCOO) $^+$, 392] (60); [(M-PyCOO-2Me) $^+$, 362] (10); EM-AR (FAB $^+$) m/z : 499.0064 (Calculada para el ión fragmento $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_3\text{Sn}$), Observada: 499.0064; AE calculado para: $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_5\text{Sn}$: C, 46.82; H, 3.54; N, 10.92. Obtenido: C, 46.63; H, 3.74; N, 10.60.

Complejo 1e

Se mezclaron en 25 mL metanol 0.1 mL (1.048 mmol) de 2-piridincarboxilaldehído y 0.114 g (1.048 mmol) de 2-aminofenol, cuando la disolución se torna amarilla se agregó 0.261 g (1.048 mmol) de óxido de dibutilestaño(IV), la disolución toma un color naranja, entonces se adicionaron 0.129 g (1.048 mmol) de ácido picolínico. La mezcla se calentó a reflujo por 40 minutos. Se evaporó el disolvente en el rotavapor hasta quedar unos 5 mL, se formó un pp el cual se separó por filtración al vacío, se obtuvieron 0.454 g (0.822 mmol) de un sólido color naranja, (79 % de rendimiento), p. f. 218-221°C; IR (KBr cm^{-1}): 1642 (f, ν_{asymCO_2}), 1360 (f, ν_{symCO_2}), 1594 (f, $\nu_{\text{C=N}}$), 416 (d, $\nu_{\text{Sn-N}}$); RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ : 0.47 (6H, t, $J = 6.85$ Hz, Sn(CH_2) $_3\text{CH}_3$), 0.80-1.16 (12H, m, Sn-(CH_2) $_3\text{CH}_3$), 6.63 (1H, ddd, $J = 8.1, 7.0, 1.0$ Hz, H-13), 7.05 (1H, dd, $J = 8.4, 1.0$ Hz, H-11), 7.31 (1H, t, $J = \text{ddd}, 8.4, 7.0, 1.3$ Hz, H-12), 7.56 (1H, dd, $J = 8.1, 1.3$ Hz, H-14), 7.57 (1H, ddd, $J = 7.7, 5.2,$

1.0 Hz, H-3), 7.69 (1H, ddd, J= 7.6, 5.6, 1.2 Hz, H-17), 7.75 (1H, d, J= 7.7 Hz, H-5), 8.00 (1H, ddd, J= 7.7, 7.7, 1.4 Hz, H-4), 8.07 (1H, ddd, J= 7.6, 7.6, 1.5 Hz, H-18), 8.51 (1H, d, J= 7.6 Hz, H-19), 8.80 (1H, s, H-7), 9.74 (1H, d, J= 5.6 Hz, H-16), 9.84 (1H, d, J= 5.2 Hz, H-2); RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3), δ : 13.5 ($^4\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})= 13.9$ Hz, C_δ), 26.3 ($^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})= 182.3$ Hz, C_γ), 27.8 ($^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn})= 60.0, 45.0$ Hz, C_β), 32.6 ($^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn})= 1130, 1080$ Hz, C_α), 115.1 (C-14), 116.3 (C-11), 121.9 (C-13), 125.7 (C-19), 126.1 (C-17), 126.2 (C-3), 126.3 (C-5), 130.5 (C-9), 133.3 (C-12), 139.0 (C-4), 139.9 (C-18), 142.3 (C-7), 148.2 (C-16), 148.5 (C-6), 150.4 (C-20), 151.4 (C-2), 162.9 (C-10), 167.0 (C-21); RMN de ^{119}Sn (112 MHz, CDCl_3) δ : -443.6; EM (FAB $^+$) [m/z] (%): [M^+ , 553] (2); [(M-Bu) $^+$, 496] (53), [(M-PyCOO) $^+$, 431] (100), [(M-PyCOO-2Bu) $^+$, 317] (55); EM-AR (FAB $^+$) m/z: 496.0683 (Calculada para el ión fragmento $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_3\text{Sn}$), Observada: 496.0694; AE calculado para: $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_5\text{Sn}$: C, 56.55; H, 5.55; N, 7.61. Obtenido: C, 57.56; H, 5.98; N, 7.37.

Complejo 1f

Se mezclaron en 25 mL metanol 0.1 mL (1.048 mmol) de 2-piridincarboxilaldehído y 0.129 g (1.048 mmol) de 2-amino-4-metilfenol, 0.261 g (1.048 mmol) de óxido de dibutilestaño(IV) y 0.129 g (1.048 mmol) de ácido picolínico. Se siguió el mismo procedimiento que para la síntesis del complejo **1a**. se obtuvieron 0.470 g (0.831 mmol) de un sólido color rojo, (79 % de rendimiento), p. f. 224-227 °C IR (KBr cm^{-1}): 1644 (f, $\nu_{\text{asym}}\text{CO}_2$), 1358 (f, $\nu_{\text{sym}}\text{CO}_2$), 1597 (f, $\nu\text{C}=\text{N}$), 416 (d, $\nu\text{Sn}-\text{N}$); RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ : 0.49 (6H, t, J = 7.02 Hz, $\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 0.79-1.15 (12H, m, $\text{Sn}-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 2.30 (3H, s, Ar- CH_3), 6.97 (1H, d, J= 8.5 Hz, H-11), 7.14 (1H, dd, J = 8.5, 1.8 Hz, H-12), 7.36 (1H, d, J= 1.8 Hz, H-14), 7.57 (1H, ddd, J = 7.6, 5.1, 1.0 Hz, H-3), 7.68 (1H, ddd, J = 7.5, 5.4, 1.2 Hz, H-17), 7.72 (1H, d, J= 7.7 Hz, H-5), 7.99 (1H, ddd, J= 7.7, 7.6, 1.7 Hz, H-4), 8.06 (1H, ddd, J= 7.6, 7.5, 1.7 Hz, H-18), 8.52 (1H, d, J= 7.6 Hz, H-19), 8.76 (1H, s, H-7), 9.73 (1H, d, J= 5.4 Hz, H-16), 9.83 (1H, d, J= 5.1 Hz, H-2); RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3), δ : 13.5 ($^4\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})= 12.7$ Hz, C_δ), 20.8 (CH_3), 26.3 ($^3\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})= 183.5$ Hz, C_γ), 27.8 ($^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})= 46.2$ Hz, C_β), 32.5 ($^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn})= 1128, 1080$ Hz, C_α), 116.1 (C-14),

121.6 (C-11), 124.3 (C-13), 125.6 (C-19), 125.9 (C-5), 126.0 (C-3), 126.2 (C-17), 129.9 (C-9), 134.7 (C-12), 138.9 (C-4), 139.8 (C-18), 141.6 (C-7), 148.3 (C-16), 148.6 (C-6), 150.4 (C-20), 151.4 (C-2), 162.3 (C-10), 167.0 (C-21); RMN de ^{119}Sn (112 MHz, CDCl_3) δ : -441.3; EM (FAB⁺) [m/z] (%): [M^+ , 567] (3); [(M-Bu)⁺, 510] (75), [(M-PyCOO)⁺, 445] (100), [(M-PyCOO-2Bu)⁺, 331] (95); EM-AR (FAB⁺) m/z: 510.0840 (Calculada para el ión fragmento $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_3\text{Sn}$), Observada: 510.0851; AE calculado para: $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_3\text{Sn}$: C, 57.27; H, 5.87; N, 7.42. Obtenido: C, 57.01; H, 5.88; N, 7.31.

Complejo **1g**

Se mezclaron 0.1 mL (1.048 mmol) de 2-piridincarboxilaldehído y 0.150 g (1.046 mmol) de 2-amino-4-clorofenol en 20 mL metanol, después de agitar por 5 minutos y se agregó 0.261 g (1.048 mmol) de óxido de dibutilestaño(IV), cuando la disolución tomó un color rojizo se adicionaron 0.129 g (1.048 mmol) de ácido picolínico. La mezcla se calentó a reflujo por 20 minutos. Se evaporó el disolvente en el rotavapor casi a sequedad, observándose la formación de un sólido el cual se separó por filtración al vacío, este se lavó con metanol, se obtuvieron 0.431 g de un sólido rojo, (70 % de rendimiento), p. f. 217-220 °C; IR (KBr cm^{-1}): 1641 (f, $\nu_{\text{asym}}\text{CO}_2$), 1359 (f, $\nu_{\text{sym}}\text{CO}_2$), 1594 (f, $\nu_{\text{C=N}}$), 417 (d, $\nu_{\text{Sn-N}}$); RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ : 0.50 (6H, t, J= 7.0 Hz, Sn-(CH_2)₃ $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 0.80-1.15 (12H, m, Sn-($\underline{\text{C}}\text{H}_2$)₃ CH_3), 6.98 (1H, d, J = 8.9 Hz, H-11), 7.23 (1H, dd, J= 8.9, 2.5 Hz, H-12), 7.53 (1H, d, J= 2.5 Hz, H-14), 7.62 (1H, ddd, J= 7.6, 5.0, 1.0 Hz, H-3), 7.70 (1H, ddd, J= 7.5, 5.4, 1.2 Hz, H-17), 7.76 (1H, d, J= 7.7 Hz, H-5), 8.03 (1H, ddd, J = 7.7, 7.6, 1.7 Hz, H-4), 8.09 (1H, ddd, J= 7.6, 7.5, 1.7 Hz, H-18), 8.53 (1H, d, J= 7.6 Hz, H-19), 8.74 (1H, s, H-7), 9.68 (1H, d, J = 5.4 Hz, H-16), 9.86 (1H, d, J= 5.1 Hz, H-2); RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ : 13.5 (C_δ), 26.2 (C_γ), 27.8 (C_β), 32.6 (C_α), 116.1(C-14), 119.7 (C-13), 122.9 (C-11), 125.8 (C-19), 126.4 (C-17), 126.5 (C-3), 126.6 (C-5), 130.7 (C-9), 133.1 (C-12), 139.1 (C-4), 140.1 (C-18), 143.2 (C-7), 148.1 (C-16), 148.3 (C-6), 150.2 (C-20), 151.5 (C-2), 157.2 (C-10), 163.4 (C-21); RMN de ^{119}Sn (112 MHz, CDCl_3) δ : -441.4; EM (FAB⁺) [m/z] (%): [M^+ , 587] (2); [(M-Bu)⁺, 530] (50), [(M-PyCOO)⁺, 465] (100), [(M-PyCOO-2Bu)⁺, 351] (55); EM-AR (FAB⁺) m/z: 530.0293

(Calculada para el ión fragmento $C_{22}H_{21}N_3O_3ClSn$), Observada: 530.0298; AE calculado para: $C_{26}H_{30}N_3O_3ClSn$: C, 53.23; H, 5.15; N, 7.16. Obtenido: C, 53.90; H, 5.24; N, 7.11.

Complejo **1h**

Para la síntesis del complejo **1h**, se siguió el mismo procedimiento que para el complejo **1b**. Se mezclaron en 20 mL metanol 0.1 mL (1.048 mmol) de 2-piridincarboxilaldehído y 0.162 g (1.048 mmol) de 2-amino-4-nitrofenol, 0.260 g (1.048 mmol) de óxido de dibutilestaño y 0.129 g (1.048 mmol) de ácido picolínico. Se obtuvieron 0.525 g (0.877 mmol) de un sólido color café-naranja, (84 % de rendimiento), p. f. 211-216°C; IR (KBr cm^{-1}): 1648 (f, $\nu_{asym} CO_2$), 1354 (f, $\nu_{sym} CO_2$), 1593 (f, $\nu_{C=N}$), 416 (d, ν_{Sn-N}); RMN de 1H (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.50 (6H, t, J = 7.3 Hz, Sn-(CH₂)₃CH₃), 0.77-1.17 (12H, m, Sn-(CH₂)₃CH₃), 7.01 (1H, d, J = 9.4 Hz, H-11), 7.68 (1H, ddd, J = 7.6, 5.3, 1.1 Hz, H-3), 7.75 (1H, ddd, J = 7.6, 5.4, 1.2 Hz, H-17), 7.91 (1H, d, J = 7.6 Hz, H-5), 8.12 (1H, ddd, J = 7.6, 7.6, 1.7 Hz, H-4), 8.14 (1H, ddd, J = 7.7, 7.6, 1.7 Hz, H-18), 8.22 (1H, dd, J = 9.4, 2.5 Hz, H-12), 8.55 (1H, d, J = 7.7 Hz, H-19), 8.65 (1H, d, J = 2.5 Hz, H-14), 9.00 (1H, s, H-7), 9.65 (1H, d, J = 4.5 Hz, H-16), 9.87 (1H, d, J = 5.0 Hz, H-2); RMN de ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$), δ : 13.4 (C _{δ}), 26.2 (C _{γ}), 27.8 (C _{β}), 32.9 (C _{α}), 113.8 (C-11), 121.3 (C-12), 125.9 (C-19), 126.7 (C-5), 127.3 (C-3), 127.5 (C-17), 128.4 (C-14), 129.7 (C-9), 135.8 (C-13), 139.6 (C-4), 139.6 (C-18), 146.2 (C-7), 147.7 (C-6), 147.9 (C-16), 149.9 (C-20), 151.7 (C-2), 166.7 (C-10), 170.4 (C-21), RMN de ^{119}Sn (112 MHz, $CDCl_3$) δ : -441.1; EM (FAB⁺) [m/z] (%): [M⁺, 598] (2); [(M-PyCOO)⁺, 476] (100), [(M-PyCOO-2Bu)⁺, 362] (35), [(M-PyCOO-NO₂)⁺, 430] (10); EM-AR (FAB⁺) m/z: 476.0996 (Calculada para el ión fragmento $C_{20}H_{26}N_3O_3Sn$), Observada: 476.0996; AE calculado para: $C_{26}H_{30}N_4O_5Sn$: C, 52.29; H, 5.06; N, 9.38. Obtenido: C, 51.78; H, 5.11; N, 9.10.

Complejo **1i**

Siguiendo el mismo procedimiento que para la obtención de **1a**, el complejo **1i** se obtuvo por la reacción de 0.1 mL (1.048 mmol) de piridincarboxilaldehído, 0.114 g (1.048 mmol) de 2-aminofenol, 0.303 g (1.049 mmol) del óxido de difenilestaño(IV) y 0.129 g (1.048 mmol) del ácido picolínico en 30 mL de benceno a reflujo por 40 minutos, se evaporaron 20 mL de disolvente el pp se separó por filtración al vacío, se obtuvieron 0.618 g de un sólido rojo, (99 % de rendimiento), p. f. 295 °C; IR (KBr cm^{-1}): 1657 (f, $\nu_{\text{asym}}\text{CO}_2$), 1343 (f, $\nu_{\text{sym}}\text{CO}_2$), 1594 (f, $\nu\text{C}=\text{N}$), 421 (d, $\nu\text{Sn}-\text{N}$); RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ : 6.67 (1H, ddd, $J = 8.6, 7.0, 1.4$ Hz, H-13), 6.97-7.02 (6H, m, H-*m*, H-*p*), 7.28 (1H, dd, $J = 9.1, 1.4$ Hz, H-11), 7.39-7.44 (2H, m, H-12, H-14), 7.51 (1H, d, $J = 8.1$ Hz, H-5), 7.56 (1H, ddd, $J = 7.4, 5.5, 1.3$ Hz, H-3), 7.60-7.63 (4H, m, H-*o*), 7.64 (1H, ddd, $J = 7.6, 5.2, 1.2$ Hz, H-17), 7.89 (2H, ddd, $J = 7.8, 7.6, 1.5$ Hz, H-4, H-18), 8.33 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-19), 8.49 (1H, s, H-7), 9.87 (1H, d, $J = 5.2$ Hz, H-16), 10.31 (1H, d, $J = 5.5$ Hz, H-2); RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ : 115.9 (C-14), 116.5 (C-11), 121.1 (C-13), 125.5 (C-19), 126.4 (C-17), 126.6 (C-3), 127.2 (C-5), 128.0 (C-*p*), 128.1 (C-*m*), 133.6 (C-12), 134.3 ($^2J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}) = 66.9$ Hz, C-*o*), 139.1 (C-4), 139.9 (C-18), 142.5 (C-7), 148.1 (C-16), 148.3 (C-6), 151.6 (C-2); RMN de ^{119}Sn (112 MHz, CDCl_3) \square : -583.8; EM (FAB $^+$) [m/z] (%): [M^+ , 593] (5); [(M-Ph) $^+$, 516] (10), [(M-PyCOO) $^+$, 471] (40), [(M-PyCOO-Ph) $^+$, 394] (20), [(M-PyCOO-2Ph) $^+$, 317] (10); EM-AR (FAB $^+$) m/z: 516.0370; (Calculada para el ión fragmento $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_3\text{Sn}$), Observada: 516.0372; AE calculado para: $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3\text{Sn} \cdot 0.25\text{CH}_2\text{Cl}_2$: C, 59.23; H, 3.86; N, 6.65. Obtenido: C, 58.81; H, 4.34; N, 6.61.

Complejo **1j**

Siguiendo el mismo procedimiento que **1a** el complejo **1j** se obtuvo por la reacción de 0.1 mL (1.048 mmol) de piridincarboxilaldehído, 0.129 g (1.048 mmol) de 2-amino-4-metilfenol, 0.303 g (1.049 mmol) g del óxido de difenilestaño(IV) y 0.1290 g (1.048 mmol) del ácido picolínico en 30 mL de benceno a reflujo por 40 minutos, se evaporaron 20 mL de disolvente, el pp se

separó por filtración al vacío, se obtuvieron 0.603 g de un sólido rojo, (95 % de rendimiento), p. f. 250 °C (des); IR (KBr cm^{-1}): 1657 (f, $\nu_{\text{asym}} \text{CO}_2$), 1345 (f, $\nu_{\text{sym}} \text{CO}_2$), 1598 (f, $\nu \text{C}=\text{N}$), 420 (d, $\nu \text{Sn}-\text{N}$); RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ : 2.30 (3H, s, Ar- CH_3), 6.90-7.09 (6H, m, H-*m*, H-*p*), 7.18 (1H, d, J= 1.7 Hz, H-14), 7.19 (1H, d, J= 8.4 Hz, H-11), 7.24 (1H, dd, J= 8.4, 1.7 Hz, H-12), 7.42 (1H, d, J= 7.6 Hz, H-5), 7.53 (1H, ddd, J= 7.6, 5.4, 1.4 Hz, H-3), 7.58-7.63 (5H, m, H-17, H-*o*), 7.83 (1H, ddd, J= 7.6, 7.6, 1.7 Hz, H-4), 7.86 (1H, ddd, J= 7.7, 7.7, 1.7 Hz, H-18), 8.29 (1H, d, J= 7.7 Hz, H-19), 8.39 (1H, s, H-7), 9.84 (1H, d, J= 4.7 Hz, H-16), 10.27 (1H, d, J= 5.4 Hz, H-2); RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ : 20.8 (Ar- CH_3), 116.4 (C-14), 120.7 (C-11), 125.2 (C-13), 125.4 (C-19), 126.1 (C-3), 126.6 (C-5), 127.0 (C-17), 128.0 (C-*m*, C-*p*), 130.2 (C-9), 134.4 (C-*p*), 135.0 (C-12), 139.0 (C-4), 139.9 (C-18), 141.9 (C-7), 147.6 (C-*ipso*), 148.2 (C-16), 149.1 (C-20), 151.4 (C-2), 151.9 (C-6), 162.6 (C-10), 166.0 (C-21), RMN de ^{119}Sn (112 MHz, CDCl_3) δ : -582.7; EM (FAB $^+$) [m/z] (%): [M^+ , 607], (2), [(M-Ph) $^+$, 530] (1), [(M-PyCOO) $^+$, 485] (15), [(M-PyCOO-2Ph) $^+$, 331] (3); EM-AR (FAB $^+$) m/z: 485.0676; (Calculada para el ión fragmento $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{ON}_2\text{Sn}$), Observada: 485.0686 AE calculado para: $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_3\text{Sn}$: C, 61.42; H, 4.16; N, 6.93. Obtenido: C, 61.23; H, 4.23; N, 6.88.

Complejo **1k**

Siguiendo el mismo procedimiento que **1b** el complejo **1k** se obtuvo por la reacción de 0.1 mL (1.048 mmol) de 2-piridincarboxialdehído, 0.151 g (1.051 mmol) de 2-amino-4-clorofenol, 0.303 g del óxido de difenilestaño(IV) y 0.129 g (1.048 mmol) del ácido picolínico a reflujo por 20 minutos, el pp se separó por filtración al vacío, se obtuvieron 0.5445 g de un sólido rojo, (83 % de rendimiento), p. f. 280-285 °C; IR (KBr cm^{-1}): 1659 (f, $\nu_{\text{asym}} \text{CO}_2$), 1359 (f, $\nu_{\text{sym}} \text{CO}_2$), 1594 (f, $\nu \text{C}=\text{N}$), 419 (d, $\nu \text{Sn}-\text{N}$); RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ : 6.91-7.11 (6H, m, H-*m*, H-*p*), 7.23 (1H, d, J= 9.4 Hz, H-11), 7.35 (1H, dd, J= 9.4, 2.5 Hz, H-12), 7.36 (1H, s, H-14), 7.50 (1H, d, J= 7.6 Hz, H-5), 7.54-7.52 (5H, m, H-3, H-*o*), 7.67 (1H, ddd, J= 7.5, 5.2, 1.1, H-17), 7.89 (2H, ddd, J= 7.7, 7.5, 1.1 Hz, H-4, H-18), 8.33 (1H, d, J = 7.7 Hz, H-19), 8.38 (s, 1H, H-7), 9.82 (1H, d, J = 5.2 Hz, H-16), 10.29 (1H, d, J= 5.2 Hz, H-2); RMN de ^{13}C (75 MHz,

CD₂Cl₂), δ : 116.7 (C-14), 120.6 (C-13), 122.4 (C-11), 125.6 (C-19), 127.1 (C-3), 127.3 (C-17), 128.2 (C-5), 128.4 (C-*m*, *p*), 131.3 (C-9), 133.5 (C-12), 134.3 (C-*o*), 139.8 (C-4), 140.5 (C-18), 144.5 (C-7), 147.3 (C-*ipso*), 148.3 (C-16), 149.5 (C-6), 151.8 (C-20), 151.9 (C-2), 163.3 (C-10), 166.2 (C-21); RMN de ¹¹⁹Sn (112 MHz, CDCl₃) δ : -580.6; EM (FAB⁺) [m/z] (%): [M⁺, 627] (5); [(M-Ph)⁺, 550] (5), [(M-PyCOO)⁺, 505] (20), [(M-PyCOO-2Ph)⁺, 351] (5); EM-AR (FAB⁺) m/z: 549.9980 (Calculada para el i3n fragmento C₂₄H₁₇O₃N₃ClSn), Observada: 549.9989; AE calculado para: C₃₀H₂₂N₃O₃ClSn·0.25CH₂Cl₂: C, 56.08; H, 3.50; N, 6.49. Obtenido: C, 56.30; H, 3.60; N, 6.32.

Complejo 1i

Siguiendo el mismo procedimiento que **1b** el complejo **1j** se obtuvo por la reacci3n de 0.1 mL (1.048 mmol) de aldehido, 0.161 g (1.047 mmol) de 2-amino-4-nitrofenol, 0.303 g (1.049 mmol) del 3xido de difenilesta3o(IV) y 0.129 g (1.048 mmol) del 3xido picol3nico en 30 mL de benceno a reflujo por 20 minutos, el pp se separ3 por filtraci3n al vacio, se obtuvieron 0.607 g de un s3lido naranja, (91 % de rendimiento), p. f. 290°C (des); IR (KBr cm⁻¹): 1648 (f, $\nu_{\text{asym}}\text{CO}_2$), 1362 (f, $\nu_{\text{sym}}\text{CO}_2$), 1592 (f, $\nu\text{C}=\text{N}$), 420 (d, $\nu\text{Sn-N}$); RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ : 6.95-7.09 (6H, m, H-*m*, H-*p*), 7.50 (4H, dd, J= 7.7, 1.8 Hz, H-*o*), 7.29 (1H, d, J= 9.5 Hz, H-11), 7.63 (1H, ddd, J= 7.5, 5.4, 1.4 Hz, H-3), 7.71 (1H, d, J= 7.4 Hz, H-5), 7.78 (1H, ddd, J= 7.7, 5.1, 1.2 Hz, H-17), 7.97 (1H, ddd, J= 7.5, 7.4, 1.65 Hz, H-4), 8.03 (1H, ddd, J= 7.7, 7.7, 1.7 Hz, H-18), 8.34 (1H, dd, J= 9.5, 2.8 Hz, H-12), 8.37 (1H, d, J= 7.7 Hz, H-19), 8.48 (1H, d, J= 2.8 Hz, H-14), 8.72 (s, 1H, H-7), 9.79 (1H, d, J= 5.1 Hz, H-16), 10.32 (1H, d, J = 5.4 Hz, H-2); RMN de ¹³C (75 MHz, CD₂Cl₂), δ : 114.1 (C-11), 120.9 (C-12), 125.8 (C-5), 127.3 (C-3), 128.1 (C-17), 128.6 (²J(¹³C-¹¹⁹Sn) 119.42 Hz, C-*m*), 128.7 (C-*p*), 128.7 (C-14), 128.9 (C-19), 130.2 (C-9), 134.0 (C-*o*), 137.0 (C-13), 140.2 (C-4), 140.8 (C-18), 147.1 (C-*ipso*), 147.4 (C-7), 148.1 (C-16), 149.3 (C-6), 151.1 (C-20), 152.0 (C-2), 166.1 (C-10), 170.0 (C-21); RMN de ¹¹⁹Sn (112 MHz, CD₂Cl₂) δ : -580.5; EM (FAB⁺) [m/z] (%): [M⁺, 638] (4), [(M-Ph)⁺, 561] (10), [(M-PyCOO)⁺, 516] (50), [(M-PyCOO-2Ph)⁺, 362] (5); EM-AR (FAB⁺) m/z: 561.0221 (Calculada para el i3n fragmento C₂₄H₁₇O₅N₄Sn), Observada: 561.0236; AE calculado

para: C₃₀H₂₂N₄O₅Sn: C, 55.55; H, 3.48; N, 8.79. Obtenido: C, 55.70; H, 3.67; N, 8.52.

Complejo **2h**

Para la síntesis del complejo **2h** se adicionaron 0.261 g (1.048 mmol) de óxido de dibutilestaño(IV) a una disolución de 0.255 g (1.048 mmol) de la base de Schiff **L4** en 30 mL de una mezcla 4:6 de tolueno/metanol. La mezcla de reacción se calentó a reflujo por 8 horas, el disolvente se evaporó a presión reducida obteniéndose 0.4864 g de un sólido naranja, (95 % de rendimiento), el cual se recrystalizó en metanol, p. f. 122°C, IR (KBr cm⁻¹): 3071, 3036, 2950, 2928, 2859, 395, 419, 467, 532, 575, 649, 671; RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ: 0.76 (3H, t, J= 7.3 Hz, Sn-(CH₂)₃CH₃), 0.88 (3H, t, J= 7.3 Hz, Sn-(CH₂)₃CH₃), 1.14-1.71 (12H, m, Sn-(CH₂)₃CH₃), 2.86 (3H, s, -O-CH₃), 6.37 (1H, s, H-7), 6.69 (1H, d, J= 8.7 Hz, H-11), 7.65 (1H, ddd, J= 7.6, 5.4, 1.1 Hz, H-3), 7.74 (1H, dd, J= 8.7, 2.8 Hz, H-12), 7.89 (1H, d, J= 2.8 Hz, H-14), 7.97 (1H, d, J= 7.8, H-5), 8.17 (1H, ddd, J= 7.8, 7.6, 1.5 Hz, H-4), 8.35 (1H, d, J= 5.4 Hz, H-2); RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ: 13.5 (C_δ), 13.6 (C_δ), 19.9, 20.7 (¹J(¹³C-^{119/117}Sn) = 559.6, 535.4 C_α), 26.4, 26.8 (C_β) 27.2 27.5 (C_γ), 84.0 (C-7), 47.7 (-O-CH₃), 112.5 (C-14), 117.1 (C-12), 106.3 (C-11), 125.4 (C-5), 125.7 (C-3), 138.2 (C-9), 139.4 (C-13), 141.4 (C-4), 143.9 (C-2), 157.1 (C-6), 162.0 (C-10); RMN de ¹¹⁹Sn (CDCl₃) δ: -83.0; EM (ESI): [M⁺] 507 (1), [(M+Na)⁺, 530], (5), [(M-MeO)⁺, 476] (100); AE calculado para: C₂₁H₂₉N₃O₄Sn: C, 49.83; H, 5.77; N, 8.30. Obtenido: C, 50.00; H, 5.78; N, 8.37.

Complejo **3h**

Para la síntesis del complejo **3h** se adicionaron 0.523 g (2.1 mmol) de óxido de dibutilestaño(IV) a una disolución de 0.4 mL (4.19 mmol) of 2-piridincarboxilaldehído y 0.323 g (2.1 mmol) de 2-amino-4-nitrofenol en 30 mL de una mezcla 4:6 tolueno/metanol. La mezcla de reacción se calentó a reflujo por 17 horas bajo una corriente de nitrógeno. Después de una semana, se observó un pp el cual se filtró, obteniéndose 0.332 g de un sólido rojo cristalino,

(33 % de rendimiento), p. f. 173-178 °C; RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ : 0.79 (6H, t, $J = 7.2$ Hz, $\text{Sn}-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.19-1.58 (12H, m, $\text{Sn}-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 4.78 (2H, s, H-7), 6.64 (1H, d, $J = 8.7$, H-11), 7.26 (1H, d, $J = 2.9$ Hz, H-14), 7.54 (1H, ddd, $J = 7.6, 5.5, 1.0$ Hz, H-3), 7.65 (1H, d, $J = 7.9$ Hz, H-5), 7.68 (1H, dd, $J = 8.7, 2.9$ Hz, H-12), 8.05 (1H, ddd, $J = 7.9, 7.6, 1.6$ Hz, H-4), 8.35 (1H, d, $J = 5.5$ Hz, H-2); RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ : 13.6 (C_δ), 20.3 ($^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 559.9$, 535.4 Hz, C_α), 26.2 (C_β), 27.3 (C_γ), 49.3 (C-7) 102.2 (C-11), 111.5 (C-14), 116.0 (C-12), 124.2 (C-3), 124.2 (C-5), 138.1 (C-9), 140.2 (C-4), 141.9 (C-13), 144.2 (C-2), 157.6 (C-6), 162.3 (C-10); RMN de ^{119}Sn (112 MHz, CDCl_3) δ : -67.9; EM (FAB+): [M^+ , 475] (100), [(M-Bu) $^+$, 418] (7); AE calculado para: $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_3\text{Sn}$: C, 50.45; H, 5.72; N, 8.82. Obtenido: C, 50.40; H, 5.71; N, 8.85.

Complejo **4h**

Para la síntesis del complejo **4h**, 0.261 g (1.049 mmol) de óxido de dibutilestaño(IV) se adicionaron a una disolución de 0.1 mL (1.048 mmol) de 2-piridincarboxilaldehído y 0.162 g (1.048 mmol) de 2-amino-4-nitrofenol en 30 mL de benceno. La mezcla se calentó a reflujo por 8 h con una corriente de nitrógeno, después de este tiempo, el disolvente se evaporó bajo presión reducida, se obtuvieron 0.4148 g de un sólido naranja el cual se lavó con metanol, el filtrado contenía los complejos **3h** y **4h** en relación 2:1. La mezcla se trató con metanol caliente, después de 3 días se obtuvieron cristales de **3h** y tres días después se formaron cristales de **4h**, p. f. 196-197°C; IR (KBr cm^{-1}): 1648 (s, νCOO), 415 (w, $\nu\text{Sn-N}$); RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ : 0.82 (6H, t, $J = 7.2$ Hz, $\text{Sn}-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.15-1.62 (12H, m, $\text{Sn}-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 6.81 (1H, d, $J = 8.9$, H-11), 7.79 (1H, ddd, $J = 7.7, 5.5, 1.2$ Hz, H-3), 7.96 (1H, dd, $J = 8.9, 2.8$ Hz, H-12), 8.25 (1H, ddd, $J = 7.8, 7.7, 1.2$ Hz, H-4), 8.38 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, H-2), 8.62 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5), 9.70 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, H-14); RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ : 13.5 (C_δ), 20.6 ($^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 566.4, 538.8$ Hz, C_α), 26.5 (C_β), 27.1 (C_γ), 116.0 (C-14), 121.8 (C-12), 114.8 (C-11), 124.9 (C-5), 127.6 (C-3), 132.2 (C-9), 137.5 (C-13), 142.3 (C-4), 143.6 (C-2) 149.7 (C-6), 161.8 (C-10), 162.6 (C-7); RMN de ^{119}Sn (112 MHz, CDCl_3) δ : -122.3; EM (EI):

$[M^+$, 491] (100), $[(M-Bu)^+$, 434] (10), $[M-2Bu)^+$, 377] (50); AE calculado para: $C_{20}H_{25}N_3O_4Sn$: C, 49.01; H, 5.14; N, 8.57. Obtenido: C, 49.51; H, 5.40; N, 8.63.

Complejo **2a**

Se colocaron 0.2 mL (2.090 mmol) de 2-piridincarboxaldehído, 0.228 g (2.090 mmol) de 2-aminofenol, 0.520 g (2.090 mmol) de óxido de dibutilestaño (IV) y 0.174 g (1.045 mmol) de ácido tereftálico en un matraz redondo de 50 mL utilizando 30 mL de metanol como disolvente, la mezcla se calentó a reflujo por 4 horas después de enfriar a temperatura ambiente se observó un pp el cual se separó por filtración al vacío obteniéndose 0.996 g (0.975 mmol) de un sólido rojo, (93 % de rendimiento), p. f. 250°C (des); IR (KBr cm^{-1}): 1567 (mf, $\nu_{asym}CO_2$), 1372 (mf, $\nu_{sym}CO_2$), 1586 (mf, $\nu C=N$); RMN de 1H (300 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.60 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H, $Sn(CH_2)_2CH_3$), 0.99-1.45 (m, 12H, $Sn(CH_2)_3CH_2$), 6.68 (ddd, $J = 8.2, 6.9, 1.2$ Hz, 1H, H-11), 7.19 (dd, $J = 8.5, 1.2$ Hz, 1H, H-13), 7.31 (ddd, $J = 8.5, 7.0, 1.5$ Hz, 1H, H-12), 7.54 (dd, $J = 8.3, 1.4$ Hz, 1H, H-10), 7.61 (ddd, $J = 7.5, 5.0, 0.8$ Hz, 1H, H-3), 7.79 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, H-5), 8.04 (ddd, $J = 7.7, 7.5, 1.7$ Hz, 1H, H-4), 8.30 (s, 2H, H-15), 8.78 (s, 1H, H-7), 9.25 (d, $J = 4.4$ Hz, 1H, H-2). RMN de ^{13}C , (75 MHz, $CDCl_3$), δ : 13.6 (C- δ), 26.3 (C- γ), 27.6 (C- β), 31.8 (C- α), 115.9 (C-10), 116.0 (C-13), 122.4 (C-11), 126.2 (C-3), 126.7 (C-5), 129.7 (C-15), 130.3 (C-9), 133.6 (C-12), 136.3 (C-16), 139.1 (C-4), 142.7 (C-7), 148.6 (C-6), 149.7 (C-2), 164.3 (C-14), 175.5 (C-17); RMN de ^{119}Sn (112 MHz, $CDCl_3$) δ : -347.7; EM (FAB $^+$) [m/z] (%): $[M^+$, 1026] (1); $[(M-Bu)^+$, 969] (15), [431] (100); AE calculado para: C 56.28, H 5.71, N 5.47. Obtenido, C 56.05, H 5.65, N 5.48.

Complejo **2b**

Se colocaron 0.1 mL (1.045 mmol) de 2-piridincarboxaldehído, 0.129 g (1.045 mmol) de 2-amino-4-metilfenol, 0.261 g (1.045 mmol) de óxido de dibutilestaño (IV) y 0.086 g (0.523 mmol) de ácido tereftálico en un matraz redondo de 50 mL utilizando 15 mL de metanol como disolvente, la mezcla se agitó por 1 hora se observó un pp el cual se separó por filtración al vacío obteniéndose 0.4502 g

(0.427 mmol) de un sólido rojo, (82 % de rendimiento), p. f. 230°C (des); IR (KBr cm^{-1}): 1556 (mf, ν_{asymCO_2}), 1387 (mf, ν_{symCO_2}), 1598 (m, $\nu_{\text{C=N}}$); RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2) δ : 0.60 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H, $\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 0.97-1.41 (m, 12H, $\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 2.30 (s, 3H, CH_3), 6.95 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, H-13), 7.14 (dd, $J = 8.5, 1.7$ Hz, 1H, H-12), 7.40 (s, 1H, H-10), 7.58 (ddd, $J = 7.6, 5.0, 1.0$ Hz, 1H, H-3), 7.84 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, H-5), 8.04 (ddd, $J = 7.7, 7.6, 1.5$ Hz, 1H, H-4), 8.21 (s, 2H, H-15), 8.83 (s, 1H, H-7), 9.21 (d, $J = 4.4$ Hz, 1H, H-2). RMN de ^{13}C , (75.58 MHz, CD_2Cl_2), δ : 13.6 (C- δ), 20.7 (CH_3), 26.6 (C- γ), 27.9 (C- β), 32.0 (C- α), 116.3 (C-10), 121.5 (C-13), 125.6 (C-11), 126.9 (C-3), 127.2 (C-5), 129.7 (C-15), 130.1 (C-9), 135.1 (C-12), 136.9 (C-16), 139.6 (C-4), 143.3 (C-7), 148.8 (C-6), 149.7 (C-2), 162.4 (C-14), 175.1 (C-17); RMN de ^{119}Sn (112 MHz, CD_2Cl_2) δ : -351.7; EM (FAB $^+$) [m/z] (%): [(M-H) $^+$, 1053] (2); [(M-Bu) $^+$, 997] (10), [445] (100); AE calculado para: C 57.06, H 5.94, N 5.32, Obtenido, C 57.01, H 5.96, N 5.33.

Complejo **2c**

Se colocaron 0.1 mL (1.045 mmol) de 2-piridincarboxaldehído, 0.151 g (1.051 mmol) de 2-amino-4-clorofenol, 0.261 g (1.045 mmol) de óxido de dibutylestaño (IV) y 0.087 g (0.523 mmol) de ácido tereftálico en un matraz redondo de 50 mL utilizando 15 mL de metanol como disolvente, la mezcla se agitó por 2 horas se observó un pp el cual se separó por filtración al vacío obteniéndose 0.455 g (0.427 mmol) de un sólido rojo, (80 % de rendimiento), p. f. 214-217°C; IR (KBr cm^{-1}): 1548 (mf, ν_{asymCO_2}), 1369 (mf, ν_{symCO_2}), 1591 (mf, $\nu_{\text{C=N}}$); RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2) δ : 0.68 (t, $J =$ Hz, 6H, $\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 0.97-1.38 (m, 12H, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 7.00 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, H-13), 7.25 (dd, $J = 9.0, 2.5$ Hz, 1H, H-12), 7.57 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, H-10), 7.67 (ddd, $J = 7.8, 4.8, 0.9$ Hz, 1H, H-3), 7.82 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, H-5), 8.09 (ddd, $J = 7.8, 7.8, 1.5$ Hz, 1H, H-4), 8.21 (s, 2H, H-15), 8.80 (s, 1H, H-7), 9.23 (d, $J = 3.9$ Hz, 1H, H-2). RMN de ^{13}C , (75 MHz, CD_2Cl_2), δ : 13.6 (C- δ), 26.6 (C- γ), 27.9 (C- β), 32.2 (C- α), 116.4 (C-10), 120.6 (C-11), 123.0 (C-13), 127.1 (C-3), 127.7 (C-5), 129.8 (C-15), 131.0 (C-9), 133.4 (C-12), 136.7 (C-16), 139.8 (C-4), 144.8 (C-7), 148.4 (C-6), 150.0 (C-2), 163.2 (C-14), 175.4 (C-17); RMN de ^{119}Sn (112 MHz, CD_2Cl_2) δ : -355.2; EM (FAB $^+$)

[m/z] (%): [(M-H)⁺, 1093] (1.5); [(M-Bu)⁺, 1037] (10), [465] (100); AE calculado para: C 52.73, H 5.16, N 5.12, Obtenido, C 52.09, H 5.15, N 4.95.

Complejo 2d

Se colocaron 0.1 mL (1.045 mmol) de 2-piridincarboxaldehído, 0.162 g (1.05 mmol) de 2-amino-4-nitrofenol, 0.262 g (1.045 mmol) de óxido de dibutilestaño (IV) y 0.087 g (0.525 mmol) de ácido tereftálico en un matraz redondo de 50 mL utilizando 15 mL de metanol como disolvente, la mezcla se agitó por 1 hora 40 minutos se observó un pp el cual se separó por filtración al vacío obteniéndose 0.510 g (0.457 mmol) de un sólido rojo, (87% de rendimiento), p. f. 217°C (des); IR (KBr cm⁻¹): 1561 (f, $\nu_{\text{asym}}\text{CO}_2$), 1400 (f, $\nu_{\text{sym}}\text{CO}_2$), 1590 (f, $\nu_{\text{C=N}}$); RMN de ¹H (300 MHz, CD₂Cl₂) δ : 0.61 (t, J = 7.2 Hz, 6H, Sn(CH₂)₃CH₃), 0.99-1.38 (m, 12H, Sn(CH₂)₃CH₃), 7.06 (d, J = 9.5 Hz, 1H, H-13), 7.76 (ddd, J = 7.7, 5.0, 0.9 Hz, 1H, H-3), 7.98 (d, J = 7.7 Hz, 1H, H-5), 8.18 (ddd, J = 7.7, 7.7, 1.5 Hz, 1H, H-4), 8.20 (dd, J = 9.4, 2.6 Hz, 1H, H-12), 8.25 (s, 2H, H-15), 8.60 (d, J = 2.8 Hz, 1H, H-10), 9.06 (s, 1H, H-7), 9.30 (d, J = 4.1 Hz, 1H, H-2). RMN de ¹³C, (75 MHz, CD₂Cl₂), δ : 13.5 (C- δ), 26.5 (C- γ), 27.9 (C- β), 32.6 (C- α), 113.9 (C-13), 121.5 (C-12), 127.9 (C-3), 128.4 (C-5), 128.6 (C-10), 129.8 (C-9), 129.9 (C-15), 136.4 (C-11), 136.7 (C-16), 140.3 (C-4), 147.3 (C-7), 147.8 (C-6), 150.2 (C-2), 170.0 (C-14), 176.0 (C-17); RMN de ¹¹⁹Sn (112 MHz, CD₂Cl₂) δ : -366.9; EM (FAB⁺) [m/z] (%): [(M-Bu-1)⁺, 1058] (10), [476] (100); AE calculado para: C 51.73, H 5.06, N 7.54, Obtenido, C 51.23, H 5.13, N 7.04.

Complejo 3a

Se colocaron 0.2 mL (2.090 mmol) de 2-piridincarboxaldehído, 0.228 g (2.090 mmol) de 2-aminofenol, 0.520 g (2.090 mmol) de óxido de dibutilestaño (IV) y 0.174 g (1.045 mmol) de ácido isoftálico en un matraz redondo de 50 mL utilizando 30 mL de metanol como disolvente, la mezcla se calentó a reflujo por 1 hora después de enfriar a temperatura ambiente se observó un pp el cual se separó por filtración al vacío obteniéndose 0.931 g (0.908 mmol) de un sólido naranja, (87 % de rendimiento), p. f. 242-245°C; IR (KBr cm⁻¹): 1564 (mf,

$\nu_{\text{asym CO}_2}$, 1379 (mf, $\nu_{\text{sym CO}_2}$), 1586 (mf, $\nu_{\text{C=N}}$); RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ : 0.59 (t, $J = 7.22$ Hz, 12H, $\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 0.98-1.42 (m, 24H, $\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 6.67 (ddd, $J = 8.2, 7.0, 1.2$ Hz, 2H, H-11), 7.18 (dd, $J = 8.4, 1.2$ Hz, 2H, H-13), 7.31 (ddd, $J = 8.5, 7.0, 1.5$ Hz, 2H, H-12), 7.50 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, H-18), 7.54 (dd, $J = 8.2, 1.5$ Hz, 2H, H-10), 7.64 (ddd, $J = 7.6, 5.0, 1.0$ Hz, 2H, H-3), 7.81 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H, H-5), 8.06 (ddd, $J = 7.7, 7.6, 1.7$ Hz, 2H, H-4), 8.39 (dd, $J = 7.6, 1.6$ Hz, 2H, H-17), 8.80 (s, 2H, H-7), 9.12 (t, $J = 1.5$ Hz, 1H, H-15), 9.35 (d, $J = 4.5$ Hz, 2H, H-2). RMN de ^{13}C , (75.58 MHz, CDCl_3), δ : 13.6 (C- δ), 26.3 (C- γ), 27.6 (C- β), 32.0 C- α), 115.8 C-10), 115.9 (C-13), 122.3 (C-11), 126.2 (C-3), 126.5 (C-5), 127.6 (C-18), 130.3 (C-15), 131.8 (C-9), 133.2 (C-12), 133.5 (C-16), 133.6 (C-17), 139.1 (C-4), 142.2 (C-7), 148.5 (C-6), 149.9 (C-2), 164.5 (C-14), 175.6 (C-17); RMN de ^{119}Sn (112 MHz, CDCl_3) δ : -347.7; EM (FAB $^+$) [m/z] (%): [M^+ , 1026] (2); [(M-Bu-1) $^+$, 968] (5), [431] (100); AE calculado para: C 56.28, H 5.71, N 5.47, Obtenido, C 55.95, H 5.61, N 5.45.

Complejo **3b**

Se colocaron 0.1 mL (1.045 mmol) de 2-piridincarboxaldehído, 0.129 g (1.045 mmol) de 2-amino-4-metilfenol, 0.262 g (1.045 mmol) de óxido de dibutylestaño (IV) y 0.086 g (0.523 mmol) de ácido isoftálico en un matraz redondo de 50 mL utilizando 15 mL de metanol como disolvente, la mezcla se agitó por 1 hora 30 minutos, se observó un pp el cual se separó por filtración al vacío obteniéndose 0.478 g (0.454 mmol) de un sólido rojo, (87 % de rendimiento), p. f. 226-230°C; IR (KBr cm^{-1}): 1545 (mf, $\nu_{\text{asym CO}_2}$), 1381 (mf, $\nu_{\text{sym CO}_2}$), 1604 (mf, $\nu_{\text{C=N}}$); RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ : 0.59 (t, $J = 7.2$ Hz, 12H, $\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 0.97-1.42 (m, 24H, $\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 3.30 (s, 6H, Ar- CH_3) 7.09 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, H-13), 7.14 (dd, $J = 8.7, 1.5$ Hz, 2H, H-12), 7.50 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, H-18), 7.35 (s, 2H, H-10), 7.62 (dd, $J = 7.1, 5.3$ Hz, 2H, H-3), 7.81 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H, H-5), 8.06 (td, $J = 7.7, 7.1, 1.7$ Hz, 1H, H-4), 8.39 (dd, $J = 7.6, 1.7$ Hz, 2H, H-17), 8.78 (s, 2H, H-7), 9.12 (s, 1H, H-15), 9.32 (d, $J = 4.4$ Hz, 1H, H-2). RMN de ^{13}C , (75 MHz, CDCl_3), δ : 13.4 (C- δ), 20.6 (CH_3), 26.2 (C- γ), 27.4 ($^2J^{119\text{Sn}} = 43.8$ Hz, C- β), 31.8 ($^1J^{119\text{Sn}} = 1045.3$ Hz, $^2J^{117\text{Sn}} = 1008.4$ Hz, C- α), 115.7 (C-10), 121.8 (C-13), 125.0 (C-11), 125.9 (C-3), 126.4 (C-5), 127.5 (C-18), 129.6 (C-9), 131.7 (C-15),

133.1 (C-16), 133.5 (C-17), 134.9 (C-12), 139.1 (C-4), 141.7 (C-7), 148.5 (C-6), 149.7 (C-2), 162.4 (C-14), 175.4 (C-17); RMN de ^{119}Sn (112 MHz, CDCl_3) δ : -355.1; EM (FAB $^+$) [m/z] (%): [M^+ , 1054] (1); [(M-Bu) $^+$, 997] (10), [445] (100); AE calculado para: C 57.06, H 5.94, N 5.32, Obtenido, C 57.09, H 5.96, N 5.37.

Complejo **3c**

Se colocaron 0.1 mL (1.045 mmol) de 2-piridincarboxaldehído, 0.151 g (1.051 mmol) de 2-amino-4-clorofenol, 0.261 g (1.045 mmol) de óxido de dibutilestaño (IV) y 0.087 g (0.523 mmol) de ácido isoftálico en un matraz redondo de 50 mL utilizando 15 mL de metanol como disolvente, la mezcla se agitó por 45 minutos, se observó un pp el cual se separó por filtración al vacío obteniéndose 0.424 g (0.389 mmol) de un sólido rojo, (74 % de rendimiento), p. f. 207-212°C; IR (KBr cm^{-1}): 1545 (f, $\nu_{\text{asym}}\text{CO}_2$), 1379 (mf, $\nu_{\text{sym}}\text{CO}_2$), 1600 (f, $\nu\text{C}=\text{N}$); RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ : 0.60 (t, J = 7.2 Hz, 12H, $\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.01-1.41 (m, 24H, $\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 7.11 (d, J = 9.0 Hz, 2H, H-13), 7.25 (dd, J = 9.0, 2.5 Hz, 2H, H-12), 7.50 (d, J = 7.8 Hz, 1H, H-18), 7.53 (d, J = 2.7 Hz, 2H, H-10), 7.68 (dd, J = 7.2, 5.1 Hz, 2H, H-3), 7.85 (d, J = 7.8 Hz, 2H, H-5), 8.10 (ddd, J = 7.8, 7.2, 1.5 Hz, 2H, H-4), 8.38 (dd, J = 7.8, 1.5 Hz, 2H, H-17), 8.76 (s, 2H, H-7), 9.10 (s, 1H, H-15), 9.34 (d, J = 4.2 Hz, 2H, H-2). RMN de ^{13}C , (75 MHz, CD_2Cl_2) δ : 13.5 (C- δ), 26.2 (C- γ), 27.5 (C- β), 32.0 (C- α), 115.8 (C-10), 120.4 (C-11), 123.2 (C-13), 126.5 (C-3), 126.8 (C-5), 127.6 (C-18), 130.4 (C-15), 131.8 (C-9), 133.2 (C-16), 133.3 (C-12), 133.3 (C-17), 139.3 (C-4), 143.2 (C-7), 148.1 (C-6), 149.9 (C-2), 163.2 (C-14), 175.7 (C-17); RMN de ^{119}Sn (112 MHz, CDCl_3) δ : -357.8; EM (FAB $^+$) [m/z] (%): [(M+H) $^+$, 1095] (0.2); [(M-Bu) $^+$, 1037] (3), [465] (100); AE calculado para: C 52.73, H 5.16, N 5.12, Obtenido, C 52.03, H 5.17, N 4.91.

Complejo **3d**

Se colocaron 0.1 mL (1.045 mmol) de 2-piridincarboxaldehído, 0.162 g (1.05 mmol) de 2-amino-4-nitrofenol, 0.262 g (1.045 mmol) de óxido de dibutilestaño (IV) y 0.087 g (0.525 mmol) de ácido isoftálico en un matraz redondo de 25 mL

utilizando 15 mL de metanol como disolvente, la mezcla se agitó por 2 horas, se observó un pp el cual se separó por filtración al vacío obteniéndose 0.473 g (0.424 mmol) de un sólido rojo, (81 % de rendimiento), p. f. 208-211°C; IR (KBr cm^{-1}): 1560 (f, $\nu_{\text{asym}}\text{CO}_2$), 1387 (f, $\nu_{\text{sym}}\text{CO}_2$), 1592 (f, $\nu\text{C}=\text{N}$); RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ : 0.61 (t, $J = 7.2$ Hz, 12H, $\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.00-1.40 (m, 24H, $\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 7.16 (d, $J = 9.4$ Hz, 2H, H-13), 7.56 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, H-18), 7.80 (ddd, $J = 7.4, 5.1, 0.7$ Hz, 2H, H-3), 8.04 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H, H-5), 8.22 (ddd, $J = 7.7, 7.4, 1.5$ Hz, 2H, H-4), 8.23 (dd, $J = 9.4, 2.6$ Hz, 2H, H-12), 8.42 (dd, $J = 7.6, 1.7$ Hz, 2H, H-17), 8.65 (d, $J = 2.6$ Hz, 2H, H-10), 9.09 (s, 2H, H-7), 9.12 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H, H-15), 9.41 (d, $J = 4.4$ Hz, 2H, H-2). RMN de ^{13}C , (75 MHz, CDCl_2) δ : 13.4 (C- δ), 26.1 (C- γ), 27.6 (C- β), 32.4 (C- α), 113.6 (C-13), 121.7 (C-12), 127.4 (C-18), 127.8 (C-3), 128.5 (C-5,10), 129.3 (C-15), 131.9 (C-9), 132.7 (C-16), 133.6 (C-17), 136.3 (C-11), 139.9 (C-4), 146.2 (C-7), 147.6 (C-6), 150.2 (C-2), 169.9 (C-14), 176.3 (C-17); RMN de ^{119}Sn (112 MHz, CDCl_3) δ : -369.3; EM (FAB $^+$) [m/z] (%): [M^+ , 1116] (1); [(M-Bu-1) $^+$, 1058] (4), [476] (100); AE calculado para: C 51.73, H 5.06, N 7.54, Obtenido, C 51.29, H 5.16, N 7.34.

Complejo 4a

Se colocaron 0.1 mL (1.045 mmol) de 2-piridincarboxaldehído, 0.114 g (1.045 mmol) de 2-aminofenol, 0.260 g (1.045 mmol) de óxido de dibutilestaño (IV) y 0.090 g (0.582 mmol) de ácido-2,5-piridindicarboxílico en un matraz redondo de 25 mL utilizando 30 mL de metanol como disolvente, la mezcla se calentó a reflujo por 1 hora 30 minutos, se eliminaron 10 mL de disolvente por destilación, después de enfriar a temperatura ambiente se observó un pp el cual se separó por filtración al vacío obteniéndose 0.400 g (0.389 mmol) de un sólido naranja, (74 % de rendimiento), p. f. 237-242°C; IR (KBr cm^{-1}): 1639, 1607 (mf, $\nu_{\text{asym}}\text{CO}_2$), 1345, 1373 (f, $\nu_{\text{sym}}\text{CO}_2$), 1590 (mf, $\nu\text{C}=\text{N}$); RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ : 0.49 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H, $\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 0.62 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H, $\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 0.84-1.57 (m, 24H, $\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 6.64 (ddd, $J = 8.1, 6.7, 1.2$ Hz, 1H, H-11a), 6.71 (ddd, $J = 8.1, 7.0, 1.2$ Hz, 1H, H-11b), 7.20 (dd, $J = 8.4, 1.1$ Hz, 1H, H-13a), 7.31 (dd, $J = 8.5, 1.2$ Hz, 1H, H-13b), 7.32 (ddd, $J =$

7.8, 6.9, 1.0 Hz, 2H, H-12a), 7.34 (ddd, J = 8.5, 7.2, 1.4 Hz, 2H, H-12a), 7.57 (dd, J = 8.3, 1.5 Hz, 1H, H-10a), 7.58 (dd, J = 8.3, 1.4 Hz, 1H, H-10b), 7.57 (ddd, J = 7.3, 5.2, 1.1 Hz, 1H, H-3a), 7.67 (ddd, J = 7.6, 4.9, 1.0 Hz, 1H, H-3b), 7.74 (d, J = 7.6 Hz, 1H, H-5a), 7.87(d, J = 7.8 Hz, 1H, H-5b), 8.04 (ddd, J = 7.6, 7.3, 1.7 Hz, 1H, H-4a), 8.10 (ddd, J = 7.8, 7.6, 1.5 Hz, 1H, H-4b), 8.57(d, J = 8.0, 1H, H-18), 8.81(s, 1H, H-7a), 8.82(dd, J = 7.8, 1.9, 1H, H-17), 8.88(s, 1H, H-7b), 9.30(d, J = 4.4 Hz, 1H, H-2a), 9.84(d, J = 4.3 Hz, 1H, H-2b), 10.34(s, 1H, H-15) RMN de ^{13}C , (75 MHz, CDCl_3), δ : 13.4 (C- δ), 13.6 (C- δ), 26.2 (C- γ), 26.3 (C- γ), 27.5 (C- β), 27.8 (C- β), 31.6 (C- α), 32.6 (C- α), 114.9 (C-10), 116.0 (C-10), 116.1 (C-13), 116.4 (C-13), 122.2 (C-11), 122.5 (C-11), 126.0 (C-3), 126.1 (C-3), 126.5 (C-5), 126.9 (C-5), 130.2 (C-9), 130.4 (C-9), 132.6 (C-16), 133.1 (C-12), 133.8 (C-12), 138.9 (C-4), 139.3 (C-4), 141.2 (C-18), 142.1 (C-7), 143.2 (C-7), 148.4 (C-6), 148.5 (C-6), 149.6 (C-2), 150.0 (C-2), 151.3 (C-15), 151.8 (C-20), 164.1 (C-14), 165.1 (C-14), 166.9 (C-21), 172.7 (C-17); RMN de ^{119}Sn (112 MHz, CDCl_3) δ : -335.8, -440.7; EM (FAB $^+$) [m/z] (%): [M^+ , 1027] (1); [M^+ -Bu, 970] (5), [431] (100); AE calculado para: C 55.05, H 5.60, N 6.83. Obtenido, C 54.91, H 5.56, N 6.82.

Complejo 4b

Se colocaron 0.1 mL (1.045 mmol) de 2-piridincarboxaldehído, 0.129 g (1.045 mmol) de 2-amino-4-metilfenol, 0.261 g (1.045 mmol) de óxido de dibutilestaño (IV) y 0.088 g (0.523 mmol) de ácido-2,5-piridindicarboxílico en un matraz redondo de 25 mL utilizando 15 mL de metanol como disolvente, la mezcla se agitó por 1 hora, el pp se separó por filtración al vacío obteniéndose 0.475 g (0.450 mmol) de un sólido rojo, (91 % de rendimiento), p. f. 242°C (des); IR (KBr cm^{-1}): 1637, 1612 (f, $\nu_{\text{asym}}\text{CO}_2$), 1346, 1371 (f, $\nu_{\text{sym}}\text{CO}_2$), 1612 (mf, $\nu\text{C}=\text{N}$); RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ : 0.49 (t, J = 7.1 Hz, 6H, $\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 0.61 (t, J = 7.2 Hz, 6H, $\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 0.82-1.56(m, 24H, $\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 2.32 (s, 6H, Ar- CH_3), 7.12 (d, J = 8.7 Hz, 1H, H-13a), 7.15-7.20 (m, 3H, H-13b, 12a, 12b), 7.37 (s, 1H, 10a), 7.39 (s, 1H, 10b), 7.55 (ddd, J = 7.6, 5.2, 0.8 Hz, 1H, H-3a), 7.64 (dd, J = 6.9, 5.1 Hz, 1H, H-3b), 7.73 (d, J = 7.7 Hz, 1H, H-5a), 7.85 (d, J = 7.7 Hz, 1H, H-5b), 7.99(ddd, J = 7.7, 7.6, 1.5 Hz, 1H, H-4a), 8.09 (ddd, J = 7.7,

6.9, 1.4 Hz, 1H, H-4b), 8.56 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H-18), 8.77 (s, 1H, H-7a), 8.81 (dd, J = 8.0, 1.8, 1H, H-17), 8.85 (s, 1H, H-7b), 9.28 (d, J = 4.4 Hz, 1H, H-2a), 9.83 (d, J = 4.3 Hz, 1H, H-2b), 10.32 (s, 1H, H-15). RMN de ^{13}C , (75 MHz, CDCl_3), δ : 13.3 (C- δ), 13.4 (C- δ), 20.7 (CH_3), 26.1 (C- γ), 26.2 (C- γ), 27.4 (C- β), 27.6 (C- β), 31.3 (C- α), 32.4 (C- α), 115.7 (C-10), 115.9 (C-10), 121.6 (C-13), 122.1 (C-13), 124.0 (C-11), 124.8 (C-11), 125.6 (C-19), 125.7 (C-3), 125.9 (C-3), 126.2 (C-5), 126.7 (C-5), 129.6 (C-9), 129.7 (C-9), 132.5 (C-16), 134.5 (C-12), 135.1 (C-12), 138.8 (C-4), 139.2 (C-4), 141.0 (C-7), 141.4 (C-7), 148.4 (C-6), 148.5 (C-6), 149.3 (C-2), 149.9 (C-2), 151.1 (C-15), 151.7 (C-20), 162.0 (C-14), 163.0 (C-14), 166.9 (C-21), 172.5 (C-17); RMN de ^{119}Sn (112 MHz, CDCl_3) δ : -333.2, 438.3; EM (FAB $^+$) [(M-Bu) $^+$, 998] (6), [445] (100); AE calculado para: C 55.87, H 5.84, N 6.65. Obtenido, C 55.77, H 5.81, N 6.59.

Complejo 4c

Se colocaron 0.1 mL (1.045 mmol) de 2-piridincarboxaldehído, 0.152 g (1.051 mmol) de 2-amino-4-clorofenol, 0.262 g (1.045 mmol) de óxido de dibutilestaño (IV) y 0.088 g (0.523 mmol) de ácido-2,5-piridindicarboxílico en un matraz redondo de 25 mL utilizando 15 mL de metanol como disolvente, la mezcla se agitó por 50 minutos el pp se separó por filtración al vacío obteniéndose 0.404 g (0.370 mmol) de un sólido rojo, (71 % de rendimiento), p. f. 224-228°C (des); IR (KBr cm^{-1}): 1639, 1616 (f, $\nu_{\text{asym}}\text{CO}_2$), 1347, 1373 (f, $\nu_{\text{sym}}\text{CO}_2$), 1590 (f, $\nu\text{C}=\text{N}$); RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ : 0.49 (t, J = 7.2 Hz, 6H, $\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 0.62 (t, J = 7.2 Hz, 6H, $\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 0.8- 1.6(m, 24H, $\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 7.29 (dd, J = 9.3, 2.4 Hz, 1H, H-12a), 7.25 (dd, J = 9.3, 2.4 Hz, 1H, H-12b), 7.14 (d, J = 8.4, 1.4 Hz, 1H, H-13a), 7.14 (d, J = 9.3 Hz, 1H, H-13b), 7.57 (d, J = 2.7 Hz, 1H, H-10a), 7.55 (d, J = 2.4 Hz, 1H, H-10b), 7.69 (dd, J = 7.2, 4.8 Hz, 1H, H-3a), 7.67 (dd, J = 6.6, 5.1 Hz, 1H, H-3b), 7.89 (d, J = 7.5 Hz, 1H, H-5a), 7.76 (d, J = 7.5 Hz, 1H, H-5b), 8.13 (ddd, J = 7.5, 7.2, 1.5 Hz, 1H, H-4a), 8.03 (ddd, J = 7.5, 6.6, 1.5 Hz, 1H, H-4b), 8.81 (dd, J = 7.8, 1.8 Hz, 1H, H-18), 8.82 (s, 1H, H-7a), 8.57 (d, J = 8.1 Hz, 1H, H-17), 8.75 (s, 1H, H-7b), 9.28 (d, J = 4.5 Hz, 1H, H-2a), 9.84 (d, J = 3.9 Hz, 1H, H-2b), 10.28 (s, 1H, H-15). RMN de ^{13}C , (75 MHz, CDCl_3), δ : 13.5 (C- δ), 13.6 (C- δ), 26.2 (C- γ), 26.3 (C- γ), 27.6 (C- β), 27.8 (C- β),

31.6 (C- α), 32.7 (C- α), 115.0 (C-10), 116.0 (C-10), 116.2 (C-13), 116.4 (C-13), 122.2 (C-11), 122.5 (C-11), 125.0 (C-19), 126.0 (C-3), 126.1 (C-3), 126.5 (C-5), 126.9 (C-5), 130.2 (C-9), 130.5 (C-9), 132.6 (C-16), 133.1 (C-12), 133.8 (C-12), 139.0(C-4), 139.4 (C-4), 141.2 (C-18), 142.1 (C-7), 143.2 (C-7), 148.4 (C-6), 148.6 (C-6), 149.6 (C-2), 150.0 (C-2), 151.3 151.3 (C-15), 151.9 (C-20), 164.1 (C-14), 165.1 (C-14), 166.9 (C-21), 172.7 (C-17); RMN de ^{119}Sn (112 MHz, CDCl_3) δ : -335.0, 439.8; EM (FAB $^+$) [M^+ , 1095] (2); [M^+ -Bu, 1038] (10), [465] (100); AE calculado para: C 51.59, H 5.07, N 6.40. Obtenido, C 51.02, H 5.05, N 6.07.

Complejo 4d

Se colocaron 0.1 mL (1.045 mmol) de 2-piridincarboxaldehído, 0.162 g (1.05 mmol) de 2-amino-4-nitrofenol, 0.262 g (1.045 mmol) de óxido de dibutilestaño (IV) y 0.087 g (0.525 mmol) de ácido tereftálico en un matraz redondo de 50 mL utilizando 15 mL de metanol como disolvente, la mezcla se agitó por 1 hora 40 minutos se observó un pp el cual se separó por filtración al vacío obteniéndose 0.510 g (0.457 mmol) de un sólido rojo, (87 % de rendimiento), p. f. 217°C (des); IR (KBr cm^{-1}): 1648 (f, $\nu_{\text{asym}}\text{CO}_2$), 1355, 1381 (m, $\nu_{\text{sym}}\text{CO}_2$), 1589 (f, $\nu_{\text{C=N}}$); RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ : 0.51 (t, J = 6.9 Hz, 6H, $\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 0.64 (t, J = 7.2 Hz, 6H, $\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 0.86-1.56 (m, 24H, $\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 7.17 (d, J = 9.4 Hz, 1H, H-13a), 7.21 (d, J = 9.4 Hz, 1H, H-13b), 7.73 (dd, J = 7.0, 5.4 Hz, 1H, H-3a), 7.82 (dd, J = 7.0, 5.1 Hz, 1H, H-3b), 7.98(d, J = 7.6 Hz, 1H, H-5a), 8.14 (d, J = 7.7 Hz, 1H, H-5b), 8.15 (ddd, J = 7.6, 7.0, 1.5 Hz, 1H, H-4a), 8.27 (ddd, J = 7.7, 7.0, 1.5 Hz, 1H, H-4b), 8.28 (dd, J = 9.4, 2.6 Hz, 2H, H-12), 8.62 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H-19), 8.68 (d, J = 2.8 Hz, 1H, H-10), 8.73 (d, J = 2.6 Hz, 1H, H-10), 8.86 (dd, J= 7.9, 1.9 Hz, 1H, H-18), 9.10 (s, 1H, H-7), 9.22 (s, 1H, H-7), 9.37 (d, J = 4.4 Hz, 1H, H-2), 9.89 (d, J = 4.13 Hz, 1H, H-2), 10.28 (d, J = 1.1 Hz, 1H, H- 16). RMN de ^{13}C , (75 MHz, DMSO_{d-6}), δ : 12.9 (C- δ), 13.0 (C- δ), 25.4 (C- γ), 25.5 (C- γ), 27.0 (C- β), 27.1 (C- β), 31.5 (C- α), 32.1 (C- α), 114.0 (C-13), 120.3 (C-12), 120.6 (C-12), 124.5 (C-19), 126.8 (C-3), 127.3 (C-3), 127.3 (C-5), 127.4 (C-5), 128.0 (C-10), 128.7 (C-10), 129.3 (C-9), 129.5 (C-9), 131.8 (C-16), 135.0 (C-11), 136.0 (C-11), 139.6 (C-4), 140.0 (C-4), 140.8 (C-

18), 147.1 (C-7), 147.4 (C-7), 148.5 (C-6), 148.8 (C-6), 149.0 (C-2), 149.8 (C-2), 150.1 (C-15), 151.0 (C-20), 165.6 (C-14), 168.7 (C-14), 169.6 (C-21), 172.3 (C-17); RMN de ^{119}Sn (112 MHz, DMSO_{d_6}) δ : -356.8, -447.6; EM (FAB⁺) [m/z] (%): $[\text{M}^+$, 1117] (1); $[(\text{M-Bu-1})^+$, 1059] (7); [476] (100); AE calculado para: C 50.61, H 4.97, N 8.79. Obtenido, C 50.01, H 5.00, N 8.49.

Complejo 5a

Se colocaron 0.2 mL (2.090 mmol) de 2-piridincarboxaldehído, 0.228 g (2.090 mmol) de 2-aminofenol, 0.520 g (2.090 mmol) de óxido de dibutilestaño (IV) y 0.094 g (1.045 mmol) de ácido oxálico en un matraz redondo de 50 mL utilizando 30 mL de metanol como disolvente, la mezcla se mantuvo con agitación por 1 hora, se observó un pp el cual se separó por filtración al vacío obteniéndose 0.920 g (0.968 mmol) de un sólido naranja, (93 % de rendimiento), p. f. 253-257°C (des); IR (KBr cm^{-1}): 1639 (mf, $\nu_{\text{asym}}\text{CO}_2$), 1459 (f, $\nu_{\text{sym}}\text{CO}_2$), 1590 (f, $\nu_{\text{C=N}}$); RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ : 0.59 (t, J = 7.2 Hz, 6H, $\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 0.97- 1.30 (m, 12H, $\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 6.68 (ddd, J = 8.2, 6.7, 1.2 Hz, 1H, H-11), 7.31 (dd, J = 8.4, 1.2 Hz, 1H, H-13), 7.26 (ddd, J = 8.5, 7.0, 1.5 Hz, 1H, H-12), 7.52 (dd, J = 8.3, 1.4 Hz, 1H, H-10), 7.54 (ddd, J = 7.5, 5.0, 1.0 Hz, 1H, H-3), 7.75 (d, J = 7.7 Hz, 1H, H-5), 8.04 (ddd, J = 7.7, 7.5, 1.7 Hz, 1H, H-4), 8.78 (s, 1H, H-7), 9.63 (d, J = 4.3 Hz, 1H, H-2); RMN ^{13}C , (75 MHz, CDCl_3), δ : 13.5 (C- δ), 26.3 (C- γ), 27.9 (C- β), 31.8 (C- α), 115.3 (C-10), 115.9 (C-13), 122.4 (C-11), 126.1 (C-3), 126.4 (C-5), 130.4 (C-9), 133.3 (C-12), 138.9 (C-4), 142.8 (C-7), 148.6 (C-6), 150.9 (C-2), 164.9 (C-14), 169.9 (C-15); RMN de ^{119}Sn (112 MHz, CDCl_3) δ : -415.6; EM (FAB⁺) [m/z] (%): $[(\text{M-Bu-1})^+$, 892] (3), [431] (100); AE calculado para: C 53.19, H 5.74, N 5.91. Obtenido, C 51.43, H 5.65, N 5.60.

Complejo 5b

Se colocaron 0.1 mL (1.045 mmol) de 2-piridincarboxaldehído, 0.129 g (1.045 mmol) de 2-amino-4-metilfenol, 0.262 g (1.045 mmol) de óxido de dibutilestaño (IV) y 0.048 g (0.523 mmol) de ácido oxálico en un matraz redondo de 25 mL

utilizando 15 mL de metanol como disolvente, la mezcla se agitó por 5 minutos, se filtró al vacío, el filtrado se disolvió nuevamente en CH_2Cl_2 , y se filtro nuevamente por gravedad, las aguas se llevaron a sequedad obteniéndose 0.267 g (0.275 mmol) de un sólido rojo, (53 % de rendimiento), p. f. 265-268°C; IR (KBr cm^{-1}): 1640 (mf, $\nu_{\text{asym}}\text{CO}_2$), 1467 (f, $\nu_{\text{sym}}\text{CO}_2$), 1604 (f, $\nu\text{C}=\text{N}$); RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2) δ : 0.61 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H, $\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 0.97-1.26 (m, 12H, $\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 2.30 (s, 3H, Ar- CH_3), 6.90 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, H-13), 7.11 (d, $J = 8.5$, 1.9 Hz, 1H, H-12), 7.36 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H, H-10), 7.59 (ddd, $J = 7.6$, 5.1, 1.0 Hz, 1H, H-3), 7.78 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, H-5), 8.04 (ddd, $J = 7.7$, 7.6, 1.7 Hz, 1H, H-4), 8.79 (s, 1H, H-7), 9.54 (d, $J = 4.1$ Hz, 1H, H-2); RMN de ^{13}C , (75 MHz, CD_2Cl_2), δ : 13.6 (C- δ), 20.7 (CH_3), 26.7 (C- γ), 28.2 (C- β), 32.3 (C- α), 116.1 (C-10), 121.7 (C-13), 124.8 (C-11), 126.4 (C-3), 126.9 (C-5), 130.6 (C-9), 134.8 (C-12), 139.2 (C-4), 143.2 (C-7), 149.0 (C-6), 150.8 (C-2), 163.2 (C-14), 167.2 (C-15); RMN de ^{119}Sn (112 MHz, CD_2Cl_2) δ : -413.6; EM (FAB $^+$) [m/z] (%): [(M-Bu) $^+$, 921] (0.5), [445] (100); AE calculado para: C 54.13, H 5.99, N 5.74. Obtenido, C 54.52, H 6.09, N 5.70.

Complejo 5c

Se colocaron 0.1 mL (1.045 mmol) de 2-piridincarboxaldehído, 0.151 g (1.051 mmol) de 2-amino-4-clorofenol, 0.262 g (1.045 mmol) de óxido de dibutilestaño (IV) y 0.047 g (0.523 mmol) de ácido oxálico en un matraz redondo de 20 mL utilizando 15 mL de metanol como disolvente, la mezcla se agitó por 1 hora y se llevó a sequedad en un rotavapor, posteriormente se disolvió en CH_2Cl_2 y se filtró por gravedad, el filtrado se seco y se recristalizó en diclorometano/hexano obteniéndose 0.351 g (0.345 mmol) de un sólido naranja, (66 % de rendimiento), p. f. 247-250°C (des); IR (KBr cm^{-1}): 1641 (mf, $\nu_{\text{asym}}\text{CO}_2$), 1460 (f, $\nu_{\text{sym}}\text{CO}_2$), 1588 (f, $\nu\text{C}=\text{N}$); RMN de ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2) δ : 0.61 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H, $\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 0.97-1.38 (m, 12H, $\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 7.00 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, H-13), 7.25 (dd, $J = 9.0$, 2.5 Hz, 1H, H-12), 7.57 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, H-10), 7.67 (ddd, $J = 7.8$, 4.8, 0.9 Hz, 1H, H-3), 7.82 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, H-5), 8.09 (ddd, $J = 7.8$, 7.8, 1.5 Hz, 1H, H-4), 8.21 (s, 2H, H-15), 8.80 (s, 1H, H-7), 9.23 (d, $J = 3.9$ Hz, 1H, H-2). RMN de ^{13}C , (75 MHz, CD_2Cl_2), δ : 13.6 (C- δ), 26.6 (C- γ), 28.2 (C-

β), 32.4 (C- α), 116.3 (C-10), 119.9 (C-11), 123.0 (C-13), 127.0 (C-3), 127.5 (C-5), 131.2 (C-9), 133.4 (C-12), 139.5 (C-4), 145.1 (C-7), 148.5 (C-6), 150.9 (C-2), 163.8 (C-14); RMN de ^{119}Sn (112 MHz, CD_2Cl_2) δ : -414.9; EM (FAB $^+$) [m/z] (%): [M^+ , 1018] (0.2); [M^+ -Bu, 961] (0.6); [465] (100); AE calculado para: C 49.51, H 5.11, N 5.50. Obtenido, C 51.54, H 5.30, N 5.34.

Complejo **5d**

Se colocaron 0.1 mL (1.045 mmol) de 2-piridincarboxaldehído, 0.162 g (1.05 mmol) de 2-amino-4-nitrofenol, 0.262 g (1.045 mmol) de óxido de dibutilestaño(IV) y 0.047 g (0.525 mmol) de ácido oxálico en un matraz redondo de 20 mL utilizando 15 mL de metanol como disolvente, la mezcla se agitó por 15 minutos se observó un pp el cual se separó por filtración al vacío obteniéndose 0.400 g (0.385 mmol) de un sólido amarillo, (74 % de rendimiento), p. f. 265°C (des); IR (KBr cm^{-1}): 1640 (mf, $\nu_{\text{asym}}\text{CO}_2$), 1489 (f, $\nu_{\text{sym}}\text{CO}_2$), 1588 (f, $\nu_{\text{C=N}}$); EM (FAB $^+$) [m/z] (%): [(M-Bu-1) $^+$, 982] (1); [476] (100); AE calculado para: C 48.58, H 5.05, N 8.09. Obtenido, C 48.24, H 5.14, N 7.87.

REFERENCIAS

1. Davis, A. G. Tin, en: *Comprehensive Organometallic Chemistry, A review of the literature 1982-1994*, Edward W. **1995**, Vol. II, (Chapter 6)
2. Tsangaris, J. M.; Williams, D. R. *Appl. Organometal. Chem.* **1992**, 6, 3-18.
3. Poller, R. C. *J. Organometal. Chem.* **1965**, 3, 321-329.
4. Clark, E. A.; Sterritt, R. M.; Lester, J. N. *Environ. Sci. Technol.*, **1988**, 22(6), 600-604
5. Zhang, X.-Y.; Song, H.-B.; Li, Q.-S.; Liu, X.-F.; Tang, L.-F. *Polyhedron*, **2007**, 26, 3743-3749.
6. Tian, L.; Shang, Z.; Zheng, X.; Sun, Y.; Yu, Y.; Qian, B.; Liu, X. *Appl. Organometal. Chem.* **2006**, 20, 74-80.
7. Carraher Jr., C. E.; Sabir, T. S.; Roner, M. R.; Shahi, K.; Bleicher, R. E.; Roehr, J. L.; Bassett, K. D. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2006**, 16- 3, 249-257.
8. Nakanishi, T. *J. Health Sci.* **2007**, 53(1), 1-9.
9. Champ, M. A. *Sci. Total Environ.* **2000**, 258, 21-71.
10. Attar, K. M. *Appl. Organomet. Chem.* **1996**, 10, 317-337.
11. Gielen, M. *Appl. Organometal. Chem.* **2002**, 16, 481-494. Gielen, M. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 151, 41-51. Gielen, M. and Tiekink, E. R. T., "Sn Tin compounds and their therapeutic potential" in "Metallotherapeutic drugs & Metal Based Diagnostic Agents the Use of Metal in Medicine", John Wiley & Sons, England 2005, pp 421-435. Alama, A.; Tasso, B.; Novelli, F.; Sparatore, F. *Drugs Discovery Today*, **2009**, 14(9, 10) 500-5008.
12. Dubey, S. K., *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, 17, 3-8.
13. http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/cicad_65_web_version.pdf
United Nations Environment Programme, the International Labour Organization, and the World Health Organization Concise International Chemical Assessment Document (CICAD)- Document 65 Tin and inorganic tin compounds **2005**.
14. Pellerito, L.; Nagy, L. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 224, 11-150. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp55.html>; U. S. Department of Health and Human Services, Public Health Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), **2005**.

15. Arkis, E.; Balköse, D. *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, 88, 46-51. Wirth, H. O.; Andreas, H. *Pure & Appl. Chem.* **1977**, 49, 627-648.
16. Renault, B.; Clotet, E.; Cramail, H.; Hannachi, Y.; Tassaing, T. *J. Phys. Chem.* **2008**, 112, 8379-8386. Nomura, Y.; Sato, S.; Mori, H.; Endo, T. *J. Appl. Polymer Sci.* **2008**, 109, 608-616.
17. Azarian, D.; Dua, S. S.; Eaborn, C.; Walton, D. R. M. *J. Organomet. Chem.* **1976**, 56, C55.
18. Kosugi, M.; Fugami, K. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653, 50-53.
19. a) Pereyre, M.; Colin, G., Delvigne, J.-P. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 262-263. b) Poller, R. C.; Retout, S. P.; *J. Organomet. Chem.* **1979**, 173, c7-c8 c) Pilati, F.; Manaresi, P.; Fortunato, B.; Murari, A.; Passalacqua, V. *Polimer*, **1981**, 22, 799-803 d) Otera, J. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1449-1470.
20. Tiekink, E. R. T. *Appl. Organometal. Chem.* **1991**, 5, 1-23. Chandrasekhar, V.; Nagendran, S.; Baskar, V. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 235, 1-52.
21. Sandhu, G. K.; Boparoy, N. S. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 411, 89-98.
22. Jurkschat, K., Tiekink E. R. T., *Main Group Met. Chem.* **1994**, 17(9), 659-664.
23. Dakternieks, D.; Duthie, A.; Smyth, D. R.; Stapleton, C. P. D.; Tiekink, E. R. T. *Organometallics.* **2003**, 22, 4599-4603.
24. Zhang, R., Tian, G., Ma, C. *J. Organometal. Chem.* **2005**, 690, 4049-4057.
25. Szorcsik, A.; Nagy, L.; Scopellitti, M.; Deák, A.; Pellerito, L.; Hegetschweiler, K. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 2243-2253.
26. Szorcsik, A.; Nagy, L.; Deák, A.; Scopellitti, M.; Fekete, Z. A.; Császár, A.; Pellerito, C.; Pellerito, L. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2762-2769.
27. Gielen, M.; Khouloufi, A. E.; Biesemans, M.; Willem, R. *Polyhedron*, **1992**, 11(15), 1861-1868.
28. García-Zarracino, R.; Höpfl, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3120-3130.
29. Ma, Ch.; Li, J.; Zhang, R.; Wang, D. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691(8), 1713-1721.

30. Gielen, M.; Acheddad, M.; Tiekink E. R. T. *Main Group Met. Chem.* **1993**, 1(6), 367-375. Costa, L.C.M.; G.M. de Lima, G.M.; Maia, J.R. da S.; Filgueiras, C.A.L.; Doriguetto, A.C.; Ellena, *Spectrochim. Acta, Parte A*, **2005**, 61(8), 1971-1975.
31. Ma, C.; Li, J.; Zhang, R.; Wang, D. *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358(15), 4575-4580.
32. Azadmeher, A., Amini, M., M., Hadipour, N., Reza, H., K., Hoon-Fun, F., Chun-Jung, Ch., *Appl. Organometal. Chem.* **2008**, 22, 19-24.
33. Das V. G. K.; Ng, S. W.; Singh, J.; Smith, P. J.; Hil, R. *J. Organomet. Chem.* **1981**, 214(2), 183-190.
34. Ng, S. W. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 585, 12-17. Casas, J. S.; Castineiras, A.; Rodriguez-Arguelles, M. C.; Sanchez, A.; Sordo, J.; Vazquez-Lopez, A.; Pinelli, S.; Lunghi, P.; Ciancianaini, P.; Bonati, A.; Dall'Aglio, P.; Albertini, R. *J. Inorg. Biochem.* **1999**, 76(3-4), 277-284.
35. García-Zarracino, R.; Ramos-Quiñones, J.; Höpfl, H. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3835-3845.
36. Wang, R.-H.; Hong, M.-C.; Luo, J.-H.; Cao, R.; Weng, J.-B. *E. J. Inorg. Chem.* **2002**, 8, 2082-2085.
37. Lindoy, L. F., *Quarterly Rev. Chem. Soc.* **1971**, 25, 379-391.
38. Collinson, S. R., Fenton, D. E., *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 148, 19-40.
39. Nath, M.; Pokharia, S.; Yadav, R. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 215, 99
40. Baul, T. S. B. *Appl. Organometal. Chem.* **2008**, 22(4), 195-204.
41. Nath, M.; Goyal, S. *Main Group Met. Chem.* **1996**, 19(2), 75-102.
42. Pettinari, C.; Marchetti, F.; Pettineri, R.; Martini, D.; Drozdov, A.; Troyanov, S. *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 325, 103-114
43. Reyes, H.; García, C.; Farfán, N.; Santillan, R.; Lacroix, P. G.; Lepetit, C.; Nakatani, K. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2303-2310.
44. Yearwood, B.; Parkin, S.; Atwood, D. A. *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, 333, 124-131
45. De Sousa, G. F.; Filgueiras, C. A. L.; Abras, A.; Al-Juaid, S. S.; Hitchcock, P. B.; Nixon, J. F. *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, 218, 139-142.
46. Teoh, S-G.; Yeap, G.-Y.; Loh, C.-C.; Foong, L.-W.; Teo, S.-B.; Fun, H.-K. *Polyhedron*, **1997**, 16(13), 2213-2221

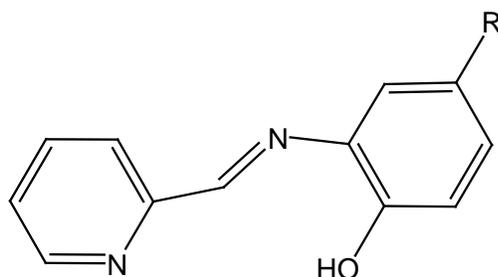
47. Bacchi, A.; Carcelli, M.; Pelizzi, G.; Pelagatti, P.; Ugolotti, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, (8), 2179-2187; Ma, S-L.; Sun, X-X.; Gao, S.; Qi, S-M.; Huang, H-B.; Zhu, W-X. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, (6) 846-851; Majumder, A.; Rosai, G. M.; Mallick, A.; Chattopadhyay, N.; Mitra, S. *Polyhedron*, **2006**, 25(8), 1753-1762. Maheswari, P. U.; Barends, S.; Oezalp-Yaman, S.; De Holp, P.; Casellas, H.; Teat, S. J.; Massera, C.; Lutz, M.; Spek A. L.; Van Wesel, G. P.; Gamez, P.; Reedijk, J. *Chem. Eur. J.* **2007**, 13(18), 5213-5222.
48. Schürmann, M.; Schmiedgen, R.; Huber, F.; Silvestri, A.; Ruisi, G.; Barbieri Paulsen, A.; Barbieri, R. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 584, 103-117.
49. Basu Baul, Tushar S.; Duta, S; Rivarola, E.; Scopelliti, M.; Choudhuri, S. *Appl. Organometal. Chem.* **2001**, 15, 947-953. Basu Baul T. S.; Masharing, C.; Willem, R.; Biesemans, M.; Holcapek, M.; Jisásko, R.; Linden, A. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3080-3094.
50. Deacon, G. B., *Coord. Chem. Rev.* **1980**, 33, 227-250.
51. Barber, M., Bordoli, R. S., Sedgwick, R. D., Tyler, A. N., *Nature*, **1981**, 293 (5830), 270-275. Takayama, M., *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn*, **1996**, 44, 501-530.
52. Meija, J., Centineo, G., García-Alonso, J. I., Sanz-Medel, A., Caruso, J. A., *J. Mass Spectrom.*, **2005**, 40, 807-814.
53. Majumder, A., *Polyhedron*, **2006**, 25, 1753-1762. Shu-Lan, M., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 846-851. Bacchi, A., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2179-2187.
54. Lockhart, T. P., Manders, W. F., *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 892-895.
55. Otera, J., Kusaba, A., Hinoishi, T., *J. Organomet. Chem.* **1982**, 228, 223-228
56. Caceri, M., Mangia, A., Predieri, G., *J. Organomet. Chem.* **1989**, 375, 39-44.
57. Ramírez-Jiménez, Alejandro, *Síntesis y caracterización de complejos de diorganoestaño(IV) derivados de ligantes piridínicos y carboxilatos*, **2007**, Tesis de licenciatura, Facultad de Química UNAM. México.
58. Ramírez-Jiménez, A.; Gómez, E.; Hernandez, S. *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 2965-2975.
59. Holecek, J.; Nadvornik, M.; Handlir, K. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 315(3), 299-308. Petrosyan, V. S., *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1977**, 11, 115-148.

-
60. Casas, J. S.; Castiñeiras, A.; Rodríguez-Argüelles, M. C.; Sánchez, A.; Sordo, J.; Vázquez-López, A.; Vázquez-López, E. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 2267–2272
61. Bloch, R., *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1407-1438
62. Pak, V. D., Gatman, G. A., Yaganova, N. N., Neifel'd, P. G., *Russ. J. Gen. Chem.*, **1998**, 68, 1930-1934.g
63. Bennour, S., Toullec, J., *Can. J. Chem.* **1999**, 77, 760-773.
64. McMurry, J. Química Orgánica. CENGAGE learning. Séptima edición. México. **2008**. 560-562. Capítulo 16.
65. Cotellet, B.; Catteau, J-P.; Pommery, J.; Wallet, J-C.; Gaydou, E.M. *Free Radic. Biol. Med.* **1996**, 20(1), 35-43.
66. Haiduc, I. *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 158, 325-358.
67. Haiduc, I. "1,1-Dithiolato ligands and related selenium and tellurium compounds". In "Handbook of chalcogen chemistry: new perspectives in sulfur, selenium and tellurium". The Royal Chemistry Society, England **2007**. pp. 593-595.
68. a) Chandrasekaran, A.; Day, R. O.; Holmes, R. R. *Organometallics*, **1996**, 15, 3182-3188. b) Day, R. O.; Prakasha, T. K.; Holmes, R. R. *Organometallics*, **1994**, 13, 1285-1293.

ANEXO

Estudio de la actividad antioxidante y antiinflamatoria

En vista de la actividad biológica que han presentado un gran número de complejos de organoestaño(IV)¹¹ y tomando en cuenta que los derivados de butilo presentan menor toxicidad, en este trabajo se realizaron pruebas la actividad antioxidante de de los complejos de dibutilestaño(IV) mono y dinucleares (**1e-1h** y **2a-2d**), además se realizó la comparación de dicha actividad con los ligantes libres (*E*)-2-((piridin-2-il)metilidenamino)-4-R-fenol (figura 10.1). Se evaluó la actividad antiinflamatoria de los complejos monoméricos heptacoordinados derivados de dibutilestaño(IV) (**1e-1h**). Los resultados obtenidos se muestran a continuación.



- L1** R = H
L2 R = CH₃
L3 R = Cl
L4 R = NO₂

Figura 10.1. Ligantes libres.

Actividad antioxidante por el método del DPPH (2,2-difenil picrilhidracilo)

La actividad de los complejos **1e-1h**, **2a-2d** (vehículo diclorometano) y los ligantes libres **L1-L4** (etanol) sobre el radical libre DPPH fue probada a concentraciones logarítmicas, los resultados se muestran en la tabla 10.1. La IC₅₀ de los ligantes libres **L1** y **L2** es de 26.29±2.89 y 21.10±2.37 μM, respectivamente, por lo que

presentan una actividad mayor a la del α -tocoferol ($IC_{50} = 31.74 \pm 1.04 \mu M$) pero menor a la quercatina ($IC_{50} = 10.89 \pm 0.47 \mu M$) (estándares usados como referencias), mientras que los ligantes **L3** y **L4** son menos activos incluso que el α -tocoferol. Los complejos mononucleares heptacoordinados (complejos **1e-1h**) presentaron menor actividad en comparación con sus ligante libres con excepción de **1f** cuya actividad fue similar. Por otro lado los complejos **2a- 2c** son más activos en comparación con los ligantes **L1-L3** o los compuestos mononucleares **1e-1g** que presentan el mismo sustituyente sobre el anillo del fenol, de estos, el complejo **2b** tiene una actividad mayor que la quercetina con una $IC_{50} = 9.24 \pm 1.12 \mu M$.

Los resultados mostraron que los complejos **1h** y **2d** son los que muestran menos efectividad contra el radical DPPH, ambos compuestos tienen en común la presencia de un grupo nitro en la posición cuatro del anillo del fenol. Por otro lado, los compuestos **L2**, **1f** y **2b**, exhiben la mayor actividad antioxidante en cada serie ($R = H, CH_3, Cl, NO_2$) con una IC_{50} de 21.10, 18.93 y 9.24 μM respectivamente, estos tienen en común el grupo metilo en la posición cuatro del anillo de fenol, aunque los compuestos **L2** y **1f** son menos activos que la quercetina, resultaron más activos que el α -tocoferol. Los resultados indican que el efecto electroatractor o electrodonador juega un papel importante en la actividad sobre el radical DPPH.⁶⁴ Se observa también que los complejos dinucleares son más activos que los mononucleares lo que sugiere que el fragmento Bu_2SnL es el responsable del incremento de la actividad sobre el radical.

Tabla 7.1. Estudio de la actividad antioxidante sobre el radical DPPH.

Compuesto	concentración (µM)	A _{515nm}	%reducción de DPPH	IC ₅₀ (µM)
L1	Control	0.768±0.052	-	26.29±2.89
	10	0.622±0.038	18.64±2.71	
	17.78	0.510±0.039*	33.24±	
	31.62	0.320±0.057*	58.08±	
	56.23	0.125±0.026*	83.87±	
	100	0.078±0.008*	89.85±	
L2	Control	0.768±0.052	-	21.10±2.37
	10	0.573±0.032*	24.94±3.71	
	17.78	0.439±0.049*	42.33±6.10	
	31.62	0.273±0.054*	63.88±6.93	
	56.23	0.095±0.016*	87.62±1.76	
	100	0.064±0.005*	91.56±0.34	
L3	Control	0.768±0.052	-	36.26±2.59
	10	0.591±0.032*	18.64±2.71	
	17.78	0.584±0.031*	33.24±4.23	
	31.62	0.452±0.031*	58.08±6.83	
	56.23	0.232±0.039*	83.87±2.85	
	100	0.072±0.009*	89.85±0.46	
L4	Control	0.768±0.052	-	30.22.±0.72
	10	0.658±0.040*	14.18±0.98	
	17.78	0.539±0.030*	29.64±0.96	
	31.62	0.340±0.023*	55.68±1.09	
	56.23	0.219±0.011*	71.24±1.22	
	100	0.102±0.006*	86.71±0.29	
1e	Control	0.700±0.027	-	56.35±4.56
	10	0.519±0.067*	25.89±2.02	
	31.62	0.416±0.054*	40.48±1.22	
	100	0.288±0.027*	58.70±2.60	
	316.23	0.156±0.008*	77.48±3.29	
	1000	0.082±0.004*	88.31±1.03	
1f	Control	0.700±0.027	-	18.93±0.96
	10	0.470±0.047	33.00±3.03	
	17.78	0.381±0.044	45.71±3.05	
	31.62	0.244±0.042*	65.07±0.83	
	56.23	0.131±0.031*	81.12±3.14	
	100	0.043±0.035*	93.55±3.52	
1g	Control	0.700±0.027	-	56.86±0.14
	10	0.494±0.074	29.45±0.07	
	31.62	0.405±0.069*	42.07±0.85	
	100	0.309±0.027*	55.79±0.60	
	316.23	0.204±0.053*	70.88±0.73	
	1000	0.090±0.034*	87.21±2.04	
1h	Control	0.591	-	>100µM
	1	0.606	-2.65	
	10	0.580	1.75	
	100	0.423	28.44	
2a	Control	0.771±0.038	-	21.18±2.68
	1	0.724±0.029	5.99±1.28	
	3.16	0.615±0.020*	20.05±2.53	
	10	0.448±0.030*	41.46±5.17	
	31.62	0.292±0.035*	61.73±5.17	
	100	0.173±0.048*	77.77±5.70	

2b	Control	0.780±0.036	-	9.24±1.12
	1	0.707±0.014	8.94±3.11	
	3.16	0.629±0.024*	19.11±2.95	
	10	0.395±0.031*	49.14±4.46	
	31.62	0.064±0.029*	91.71±3.79	
	100	-0.044±0.018*	105.73±2.39	
2c	Control	0.780±0.036	-	14.02±3.14
	1	0.747±0.030	3.88±1.66	
	3.16	0.616±0.021*	20.54±3.47	
	10	0.402±0.040*	47.86±6.14	
	31.62	0.242±0.045*	68.51±6.31	
	100	0.111±0.038*	85.66±5.00	
2d	Control	0.780±0.036	-	114.91±20.04
	10	0.664±0.045*	15.07±2.39	
	31.62	0.552±0.030*	29.33±1.40	
	100	0.420±0.042*	46.42±3.48	
	316.23	0.239±0.072*	70.05±7.75	
	1000	0.045±0.055*	94.73±6.46	
Quercetina (n=4)	0	0.741±0.018	-	10.89±0.47
	2.37	0.665±0.017*	10.37±0.32	
	3.16	0.642±0.018**	13.43±0.49	
	4.22	0.603±0.019**	18.80±0.69	
	5.62	0.559±0.018**	24.70±0.92	
	7.50	0.509±0.016**	31.42±1.07	
	10	0.419±0.014**	43.49±1.54	
	13.34	0.313±0.018**	57.748±2.28	
	17.78	0.181±0.024**	75.55±3.26	
	23.71	0.107±0.003**	85.53±0.28	
α -tocoferol	0	0.741±0.018	-	31.74±1.04
	13.34	0.609±0.026**	17.96±1.74	
	17.78	0.553±0.027**	25.51±2.02	
	23.71	0.488±0.02**	34.31±1.80	
	31.62	0.400±0.019**	46.13±1.98	
	42.17	0.284±0.017**	61.65±2.19	
	56.23	0.135±0.009**	81.76±1.11	
	74.13	0.106±0.007**	85.79±0.63	
100	0.106±0.00**	85.78±0.58		

Los valores representan el promedio de tres a cuatro experimentos independientes (n=3-4) \pm error estándar de la media. Los datos se sometieron a análisis de varianza (ANOVA) seguida de una prueba de Dunnet para aislar grupos con diferencia significativa. Los valores de $p \leq 0.05$ (*) y $p \leq 0.01$ (**) se consideraron como diferencia significativa con respecto al control

Estudio de la actividad antiinflamatoria por el método de edema inducido por 13-acetato-12-O-tetradecanoilforbol (TPA)

El estudio de la actividad antiinflamatoria se llevó a cabo utilizando el modelo de edema inducido por aplicación tópica de 13-acetato-12-O-tetradecanoilforbol (TPA) en oreja de ratón usando como vehículo acetato de etilo: diclorometano 1:1 las Cl_{50} se determinaron para los complejos **1e-1h**, los resultados obtenidos se encuentran resumidos en la tabla 7.2.

Los datos reportados en la tabla 7.2 indican que los complejos **1f** y **1h** presentan mayor actividad que la indometacina, fármaco de referencia ($CI_{50} = 0.27$ $\mu\text{mol/oreja}$) con una CI_{50} de 0.082 y 0.04 mmol/oreja , sin embargo, se observó que de los complejos **1e** y **1g** son los menos activos con una IC_{50} de >1 y 0.31 ($\mu\text{mol/oreja}$) respectivamente.

Tabla 7.2. Estudio de la actividad antiinflamatoria de los complejos **1e-1h**

Complejo	Dosis ($\mu\text{mol/oreja}$)	Edema (mg)	Inhibición (%)	CI_{50} ($\mu\text{mol/oreja}$) al 95% de confianza
1e	Control	14.40 \pm 0.46	-	>1
	0.031	11.90 \pm 1.09	17.36	
	0.1	11.20 \pm 1.08	22.22	
	0.31	10.50 \pm 1.04*	27.08	
	1	9.03 \pm 0.58*	37.33	
1f	Control	14.58 \pm 0.11	-	0.082 (0.141-0.048)
	0.032	9.60 \pm 0.71**	34.14	
	0.1	7.23 \pm 1.28**	50.42	
	0.32	3.35 \pm 0.58**	77.02	
	1	1.95 \pm 0.29**	86.62	
1g	Control	14.83 \pm 0.46	-	0.31 (0.54-0.18)
	0.032	11.93 \pm 1.32**	19.56	
	0.1	10.75 \pm 0.23**	27.49	
	0.32	7.60 \pm 0.37**	48.74	
	1	3.78 \pm 0.73**	74.57	
1h	Control	13.34 \pm 0.40	-	0.04 (0.798-0.002)
	0.032	9.60 \pm 1.50*	25.19	
	0.056	6.43 \pm 0.99**	49.94	
	0.1	3.28 \pm 0.40**	74.48	
	0.32	1.98 \pm 0.83**	84.61	
INDOMETACINA	1	1.05 \pm 0.38**	91.82	0.27
	0.1	15.00 \pm 0.47	21.11	
	0.32	11.83 \pm 0.70*	54.53	
	1	6.82 \pm 1.27*	83.73	

Los datos representan el promedio de cuatro animales para **1e**, tres para **1f**, **1g** y cinco para **1h**, \pm el error estándar de la media. Los resultados se analizaron mediante una ANOVA seguida de una prueba de Dunnett y los valores de $p \leq 0.05$ (*) y $p \leq 0.01$ (**) se consideraron como diferencia significativa con respecto al control.

Procedimiento para el ensayo de la actividad antioxidante por reducción del radical libre 2,2-difenil-1-picrilhidracilo (DPPH)

La actividad antioxidante de los compuestos puros, se realizó siguiendo la metodología descrita⁶⁵ midiendo de manera indirecta la reducción del radical libre 2,2-difenil-1-picrilhidracilo (DPPH) mediante una técnica espectrofotométrica.

Se tomaron por triplicado 50 μ L de la solución problema a diferentes concentraciones (μ M) y se depositaron en una microplaca de 96 pozos, posteriormente se agregaron 150 μ L de una solución etanólica de DPPH 133.33 μ M (concentración final 100 μ M). La mezcla se protegió de la luz y se agitó durante 30 minutos a 37 $^{\circ}$ C, posteriormente se leyó su densidad óptica (DO) a 515 nm en un lector de microplacas (ELx808). La actividad sobre el y se calcula con la fórmula:

$$\% \text{ de reducción} = (C - E / C) 100$$

DPPH se expresa como porcentaje de reducción

en donde

C= DO del control (DPPH 100 μ M)

E= DO del experimental (mezcla DPPH 100 μ M + compuesto problema)

Procedimiento para el ensayo de la actividad antiinflamatoria mediante el modelo de edema inducido por TPA

Se emplearon tres grupos de 4 ratones, los cuales fueron anestesiados vía intraperitoneal con pentobarital sódico con una dosis de 3.5 mg/kg. En la oreja derecha se aplicaron 10 μ de una solución etanólica de TPA a una concentración de 0.25mg/mL con una jeringa Hamilton. Transcurridos 10 minutos se aplicaron 20 μ L de solución del complejo a diferentes concentraciones (0.032, 0.1, 0.32, 1.0 μ mol/oreja) o una dosis de 0.1, 0.31, 1.0 μ mol/oreja de indometacina, que se uso como estándar. En la oreja izquierda (control) se aplicaron solamente los

vehículos, 10µL de etanol y 20 µL de etanol, en el caso de los monómeros y la indometacina o 20µL de una mezcla 1:1 de diclorometano: acetato de etilo para los dímeros.

Se desarrolló la inflamación durante un periodo de 4 horas, después de los cual, los ratones fueron sacrificados por dislocación cervical y se extrajo una porción de 7mm de diámetro de la porción central de la oreja con la ayuda de un sacabocados.

Cada una de las porciones de orejas tratadas y controles fue pesada en una balanza analítica. La medida de la respuesta antiinflamatoria se obtuvo por diferencia de pesos entre ambas orejas.

El porcentaje de inhibición del edema se obtuvo de la siguiente manera:

$$\% \text{ Inhibición} = [(C/E)/C]$$

Donde:

C= edema del grupo tratado con TPA

E= edema del grupo tratado con TPA y el complejo

Para la determinación de la IC50 se graficó el log de la concentración vs el % de inhibición del edema y se aplicó una regresión lineal para obtener la concentración a la cual se obtenía el 50% de respuesta, el resultado se reporta en µmol/oreja.

Los datos representan el promedio de tres animales ± el error estándar de la media. Los resultados se analizaron mediante una prueba t de Student y los valores de $p \leq 0.05$ (*) y $p \leq 0.01$ (**) se consideraron como diferencia significativa con respecto al control.