

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS
BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

Reactividad de dihidrobenzotiazoles: Síntesis y análisis
estructural de complejos organometálicos de estaño(IV)
que contienen un ligante tipo base de Schiff.

Tesis para obtener el título de:

Maestro en Química

Presenta:

Ángel Acevedo García

Director de tesis:

Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez

Lista de símbolos y abreviaturas

Σr_{cov}	Suma de los radios covalentes
Σr_{vdW}	Suma de los radios de van der Waals
Å	Angstrom (1×10^{-10} m)
Ac	Grupo acetilo $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$
Ar	Grupo aromático
Bn	Grupo bencilo $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ o $-\text{CH}_2\text{Ph}$
bpt	Bipirámide de base triangular
COSY	Correlation Spectroscopy (por sus siglas en inglés)
Cp	Grupo ciclopentadienuro, $\{\text{C}_5\text{H}_5\}^-$
DMF	N,N-Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
GSP	Grupo de simetría puntual
HSQC	Heteronuclear Spectroscopy Quantum Correlation (por sus siglas en inglés)
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Coherence (por sus siglas en inglés)
IR	Infrarrojo
J	Constante de acoplamiento
Noesy	Nuclear Overhauser effect spectroscopy (por sus siglas en inglés)
MeOH	Metanol
NC	Número de coordinación
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot (por sus siglas en inglés)
ppm	Partes por millón
Ph	Grupo fenilo
ⁿ Pr	Grupo <i>n</i> -propilo
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RMN de ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de protón
RMN de ¹³ C{ ¹ H}	Resonancia Magnética Nuclear de carbono trece desacoplado de protón
RMN de ¹¹⁹ Sn{ ¹ H}	Resonancia Magnética Nuclear de estaño 119 desacoplado de protón
TMS	Tetrametilsilano
VSEPR	Valence Shell Electron Pair Repulsion model (por sus siglas en inglés)

La presente tesis se realizó bajo la dirección del **Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez**, en el laboratorio de química Inorgánica del Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Los estudios de maestría se realizaron con la beca CONACYT 2017-2019 (Solicitud 2018-000012-01NACF-02254).

Este trabajo fue parcialmente publicado en:

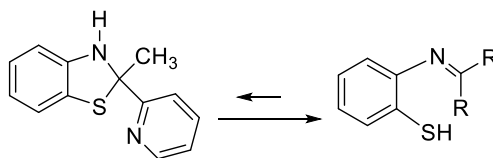
Ángel Acevedo-García, José G. Alvarado-Rodríguez, Noemí Andrade-López, Jesús-Alberto Álvarez-Hernández (2019) "Reactivity of dihydrobenzothiazole heterocycles: Synthesis, molecular and crystal structure of an organotin compound containing a tridentate Schiff ligand" *Inorganic Chemistry Communications*, **112**, 107750.

<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.107750>

Los estudios de adición oxidativa a estaño metálico reportados en esta tesis forman parte del Proyecto CONACYT "*Análisis experimental y teórico de densidad de carga electrónica en heterociclos organometálicos estructuralmente diseñados para promover interacciones no-covalentes (A1-S-12381)*" que fue sometido a la Convocatoria de Investigación Científica Básica 2017-2018 en marzo del 2018 y aprobado con recursos financieros en la Primera Publicación de Resultados el 01 de octubre de 2018.

Resumen

En el presente trabajo de tesis se describe la síntesis y caracterización de un dihidrobenzotiazol que actúa como precursor de un ligante tridentado que contiene un núcleo donador N₂S. Ese precursor puede presentar dos formas tautoméricas.



Forma abierta y cerrada del 2-metil-2-piridil-2,3 dihidrobenzotiazol

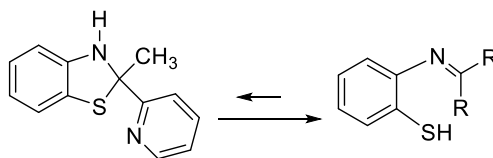
Se estudió su comportamiento coordinante hacia compuestos organometálicos de estaño(IV). Los compuestos organometálicos R₂SnHal₂ (R= Bn, Ph, n-Bu; Hal= Br, Cl) promovieron la apertura del heterociclo 2-metil-2-piridil-2,3 dihidrobenzotiazol (**2**), dando lugar a su forma de base de Schiff, la cual cumple con la función de ligante.

La reacción de **2** con diclorodifenilestaño(IV) dio lugar a la formación de un compuesto heteroléptico ya conocido [Sn{L}PhBr₂] (**3**), donde {L}⁻ = SC₆H₄N(Me)C(C₅H₄N)}⁻ y de un compuesto iónico en donde el precursor **2** está protonado {H**2**}⁺ y es neutralizado por un anión [SnPh₂Cl₄]²⁻. La formulación de este compuesto es {H**2**}[SnPh₂Cl₄] (**4**) y fue obtenido como solvato de diclorometano.

La reacción del dibromodibencilestaño(IV) (**1**) con el precursor **2** produjo el complejo heteroléptico [Sn{L}BnBr₂] (**5**). Los desplazamientos químicos y multiplicidades de las señales observadas en el espectro de RMN ¹H para **5** corroboraron la formación de una base de Schiff. El desplazamiento químico de la señal en el espectro de ¹¹⁹Sn{¹H} es consistente con lo esperado para espectros de complejos hexacoordinados de estaño(IV). Los estudios de difracción de rayos X de monocristal para **3**, **4** y **5** fueron realizados a temperatura ambiente. La estructura molecular del complejo **5** mostró al átomo central de Sn(IV) en una geometría octaédrica distorsionada; el ligante mostró un patrón tridentado de coordinación κ³-N, N', S. En el arreglo cristalino se observaron diversas interacciones intermoleculares que fueron analizadas por un estudio de superficies de Hirshfeld.

Abstract

In the following thesis work, it is hereby described the synthesis and characterization of a hydrobenzothiazole ring with a N,N',S donor core, as well as its coordination behavior towards organotin(IV) compounds.



Closed and open forms of 2-methyl-2-pyridyl-2,3 dihydrobenzothiazole

Its coordination behavior towards organometallic tin(IV) compounds was studied. Organometallic compounds R_2SnHal_2 ($R = Bn, Ph, n-Bu^t$; $Hal = Br, Cl$), promoted the ring opening of the heterocycle 2-methyl-2-pyridyl-2,3 dihydrobenzothiazole (**2**), to its Schiff base form, which worked as a ligand.

The reaction of **2** with diphenyltin(IV) dichloride led to the formation of an already reported heteroleptic compound $[Sn\{L\}PhBr_2]$ (**3**), where $\{L\}^- = SC_6H_4N(Me)C(C_5H_4N)^-$, and to a ionic compound where the anion $[SnPh_2Cl_4]^{2-}$ is neutralized by two molecules of the protonated form $\{H2\}^+$ of precursor **2**, forming $\{H2\} [SnPh_2Cl_4]$ (**4**); this compound crystallized as dichloromethane solvate.

The reaction of dibenzyltin(IV) dibromide (**1**) with precursor **2** led to the formation of the heteroleptic complex $[Sn\{L\}BnBr_2]$ (**5**). Chemical shifts as well as multiplicities of the observed peaks in the 1H NMR spectra of **5**, agree with the formation of a Schiff base. The chemical shift in the $^{119}Sn\{^1H\}$ spectra is consistent with what is expected of hexacoordinated tin(IV) complexes. Single crystal X-ray diffraction studies of **3**, **4**, and **5** were carried at room temperature. The molecular structure of complex **5** showed central atom Sn(IV) as distorted octahedron, and ligand $SC_6H_4N(Me)C(C_5H_4N)^-$ showed a tridentate coordination pattern κ^3-N, N', S . Diverse intramolecular interactions were observed in the crystal network, which were then studied by Hirshfeld surface analysis.

Contenido

1 Generalidades.....	9
1.1 Bases de Schiff	9
1.2 Complejos metálicos con base de iminas	9
1.2.1 Complejos derivados de iminas con centro de níquel y paladio	10
1.2.2 Complejos derivados de iminas con molibdeno.....	10
1.3 Benzotiazol y síntesis de sus derivados	11
1.4 Geometría en torno a átomos centrales y sus desviaciones de la idealidad.....	13
1.4.1 Cálculo del porcentaje de geometría octaédrica ideal	14
1.5 RMN ¹¹⁹ Sn	15
1.6 Superficies de Hirsfeld	16
1.6.1 Propiedades	17
2 Antecedentes.....	21
2.1 Bases tridentadas de Schiff como ligantes hacia centros metálicos de estaño	21
2.2 Complejos de coordinación con dihidrobenzotiazoles como ligantes	24
2.2.1: Complejos de dihidrobenzotiazol con forma cerrada	24
2.2.2 Complejos con la forma imínica del dihidrobenzotiazol.....	26
3 Objetivo general	31
3.1. Objetivos específicos.....	31
4.1 Materiales y reactivos	33
4.2 Síntesis de [Sn(CH ₂ Ph) ₂ Br ₂] (1)	34
4.3 Preparación de 2-metil-2-piridil-2,3-dihidrobenczo[d]tiazol (2)	34
4.3 Síntesis de 3 y 4	35
4.5 Síntesis del [Sn{L}BnBr ₂] (5)	35
5 Resultados	37
5.1-metil-2-piridil-2,3-dihidrobenczo[d]tiazol: Espectroscopía de RMN de ¹ H	37
5.2 Estudios preliminares de reactividad de 2 frente a compuestos diorganometálicos de estaño [R ₂ SnHal ₂]	38
5.2.1 Reactividad de 2 frente a ⁿ Bu ₂ SnCl ₂	38
5.2.2 Reactividad de 2 frente a Ph ₂ SnCl ₂	43
5.3 Síntesis del complejo 5	47
5.3.1 Espectroscopía de infrarrojo.....	48

5.3.2 Estudios de resonancia magnética nuclear.....	49
5.3.3 Estudios de difracción de rayos X de monocristal.....	52
5.3.4 Análisis de superficies de Hirshfeld.....	55
6. Conclusiones.....	58



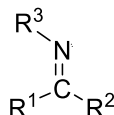
Generalidades

Generalidades

1 Generalidades

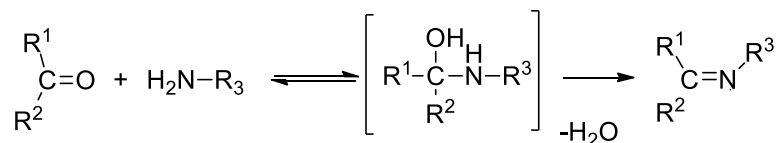
1.1 Bases de Schiff

Las bases de Schiff, nombradas así por su descubridor Hugo Schiff, son compuestos análogos estructurales de los aldehídos y cetonas, donde el grupo carbonilo ha sido reemplazado por un grupo imina, cuya fórmula general se muestra en el esquema 1. ¹



Esquema 1. Estructura básica de una base de Schiff

Las bases de Schiff son primariamente productos de condensación de aminas primarias con carbonilos. ² Dichas reacciones proceden por medio de una adición nucleofílica dando un hemiaminal como intermediario, seguido de la eliminación de agua. Esta reacción se realiza en condiciones anhidras, ya que es sensible a la humedad. (Esquema 2).



Esquema 2. Reacción general de formación de bases de Schiff.

La característica más importante de estos compuestos, desde el punto de vista de la química de coordinación, es la capacidad que tiene el nitrógeno de donar un par de electrones para formar los respectivos complejos. Debido a esto, las bases de Schiff, han sido ampliamente estudiadas por su uso como ligantes.

1.2 Complejos metálicos con base de iminas

Los ligantes de tipo imínico son importantes para la Química de Coordinación debido a su capacidad de coordinante hacia la mayoría de los átomos metálicos. Asimismo, diversos compuestos de bases de Schiff y sus complejos han mostrado una gran variedad de aplicaciones incluyendo catálisis, medicina, agentes anticorrosivos, ciencias de los materiales, entre otros.

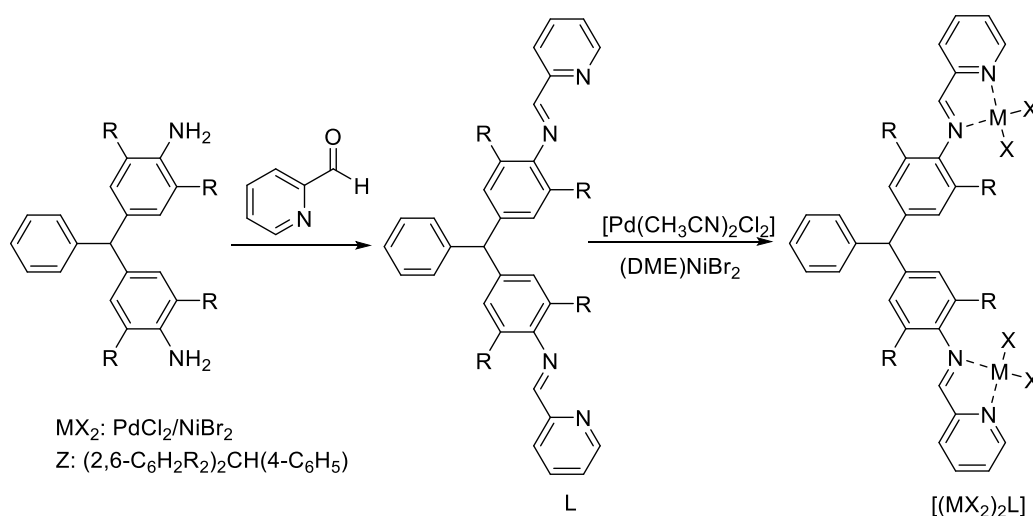
¹ IUPAC, "Compendium of Chemical Terminology", 2^a ed. (the "Gold Book") (1997).

²W. Zoubi, "Biological Activities of Schiff Bases and Their Complexes: A Review of Recent Works"(2013) *Int. J. of Org Chem*, **3**, 3, 73-95.

La capacidad amplia de las iminas para coordinarse a diversos centros metálicos de metales de transición está bien documentada; a continuación, se presentan algunos resultados de estos estudios.

1.2.1 Complejos derivados de iminas con centro de níquel y paladio

En 2008 fueron reportados complejos de níquel y paladio con actividad catalítica para la polimerización de metilmetacrilato.³ El ligante L mostrado en el esquema 3 fue sintetizado por medio del calentamiento de una amina primaria con un aldehído (piridina-2-carbaldehído) el cual, a su vez, fue colocado a reflujo con un compuesto de paladio para promover la coordinación N-N bidentada.



Esquema 3. Reacción de síntesis del complejo imínico con centro metálico de Pd/Ni

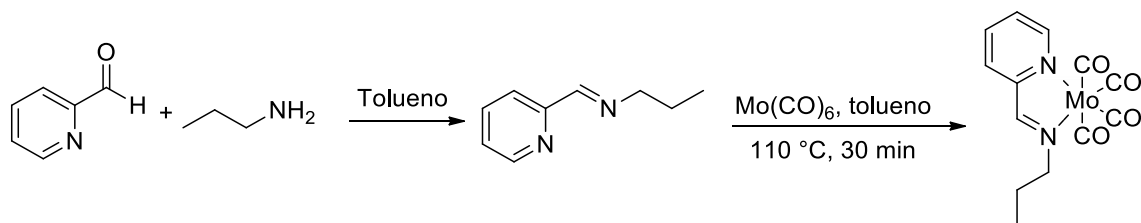
1.2.2 Complejos derivados de iminas con molibdeno

Otro ejemplo son los complejos derivados de imina con centro metálico de molibdeno.⁴ Nuevamente, la reacción procedió por reflujo de una amina primaria (butilamina) y un aldehído (piridin-2-carbaldehído) para producir el ligante *N*-(*n*-propil)-2-piridilmetanimina, el cual reaccionó con hexacarbonilmolibdeno dando lugar a la formación del complejo $[Mo(2-C_5H_4N)HC=N^oPr](CO)_4$ mostrado en el esquema 4.

³ B.K. Bahuleyan, J.H. Kim, H.S. Seo, J.M. Oh, I.Y. Ahn, C.S. Ha, D.W. Park, I. Kim, (2008) "Polymerization of Methylmethacrylate with Nickel(II) and Palladium(II) Iminopyridyl Mononuclear Bimetallic Complexes" *Catal. Lett.* **126** 371.

⁴ A. C. Gomes, S. M. Bruno, S. Gago, R. P. Lopes, D. A. Machado, A. P. Carminatti, A. A. Valente, M. Pillinger*, I. S. Gonçalves, (2011) "Epoxidation of cyclooctene using soluble or MCM-41-supported molybdenum tetracarbonylpyridylimine complexes as catalyst precursors", *J. of Organometallic Chemistry*, **696**, 3543

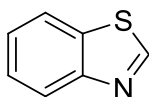
Generalidades



Esquema 4. Reacción de síntesis de $[\text{Mo}(\text{2-C}_5\text{H}_4\text{N})\text{HC}=\text{N}^i\text{Pr}(\text{CO})_4]$

1.3 Benzotiazol y síntesis de sus derivados

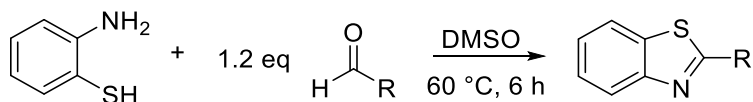
El benzotiazol es un compuesto heterocíclico aromático que en su estructura tiene dos anillos aromáticos fusionados (un anillo bencénico y un anillo derivado de un tiazol, Esquema 5). A pesar de que este compuesto no es muy utilizado, muchos de sus derivados sí son ampliamente aprovechados en diversas áreas de la química.



Esquema 5. Benzotiazol

Como ejemplo, se ha reportado que los 2-arilbenzotiazoles son una clase particular de derivados de benzotiazol que han atraído la atención debido a sus diversas propiedades farmacológicas y biológicas. A continuación, se revisarán algunos métodos de síntesis reportados para este tipo de compuestos.

Condensación de 2-aminotiofenol: De entre las muchas estrategias disponibles la condensación del 2-aminotiofenol con nitrilos, ésteres, aldehídos o ácidos carboxílicos sustituidos es una de las más utilizadas. Un ejemplo reciente es la condensación del 2-aminotiofenol con diversos aldehídos sustituidos con un sustituyente tipo arilo, que procedió usando DMSO como disolvente a 60 °C por 6 horas (Esquema 6).⁵

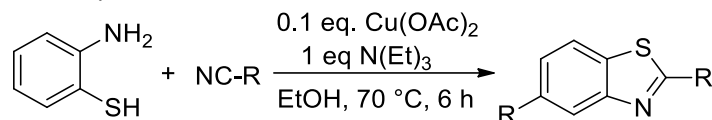


Esquema 6. Síntesis de un derivado de 2 arilbenzotiazol.

⁵ R. Hu, X. Li, Y. Tong, D. Miao, Q. Pan, Z. Jiang, H. Gan, S. Han, (2016) "Catalyst-Free Synthesis of 2-Arylbenzothiazoles in an Air/DMSO Oxidant System" *Synlett*, **27**, 1387-1390.

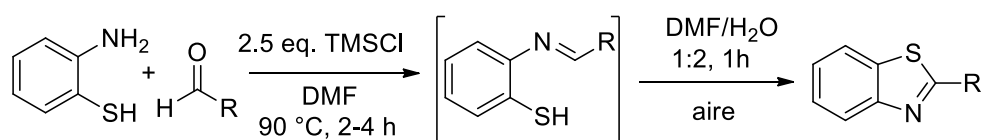
Generalidades

También se ha informado la condensación de 2-aminotiofenol con nitrilos, usando acetato de cobre como catalizador y NEt_3 como base para neutralizar la formación de ácido como subproducto (Esquema 7).⁶



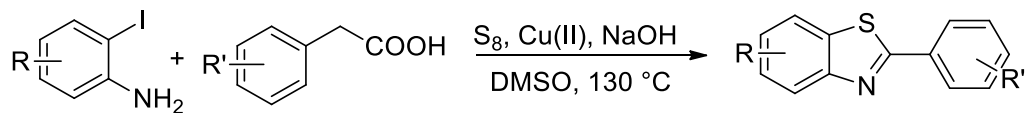
Esquema 7. Condensación de 2-aminotiofenol y nitrilos, usando cobre como catalizador

Otro ejemplo de este tipo de condensaciones es el que se llevó a cabo en presencia de 2.5 equivalentes de clorotrimetilsilano, usando DMF como disolvente. También fue propuesto un intermediario de reacción derivado de dicha condensación, el cual muestra la existencia de su forma de imina (Esquema 9).⁷



Esquema 8. Reacción de formación de benzotiazolina.

Por reacción de 2-yodoanilina: Diversos hidrobenzotiazoles 2-sustituidos pueden ser obtenidos en buenos rendimientos por la reacción de 2-yodoanilina, ácidos carboxílicos y azufre elemental, utilizando la capacidad del yodo de ser buen grupo saliente y cobre como catalizador (Esquema 9).⁸



Esquema 9. Obtención de benzotiazolinas 2-sustituidos por medio de yodoanilina

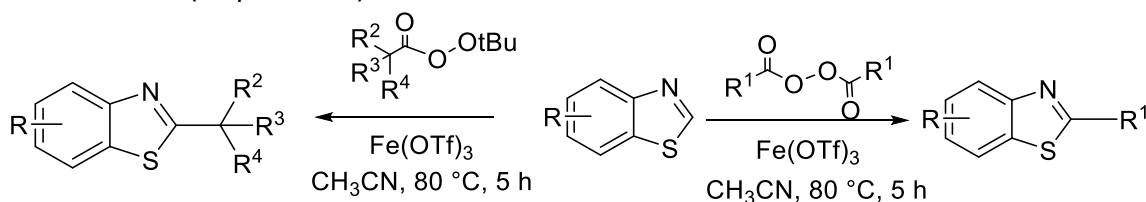
⁶Y. Sun, H. Jiang, W. Wu, W. Zeng, X. Wu, (2013) "Copper-Catalyzed Synthesis of Substituted Benzothiazoles via Condensation of 2-Aminobenzenethiols with Nitriles" *Org.Lett.*, **15**, 1598-1601.

⁷ S. V. Ryabukhin, A. S. Plaskon, D. M. Volochnyuk, A. A. Tolmachev, "(2006) Synthesis of Fused Imidazoles and Benzothiazoles from (Hetero)Aromatic ortho-Diamines or ortho-Aminothiophenol and Aldehydes Promoted by Chlorotrimethylsilane", *Synthesis*, 3715-3726.

⁸ X. Wang, X. Li, R. Hu, Z. Yang, R. Gu, S. Ding, P. Li, S. Han, (2018) "Elemental Sulfur-Mediated Decarboxylative Redox Cyclization Reaction: Copper-Catalyzed Synthesis of 2-Substituted Benzothiazoles" *Synlett*, **29**, 219-224.

Generalidades

Alquilación del Benzotiazol: La alquilación eficiente de benzotiazoles usando peróxidos, para obtener benzotiazoles 2-sustituídos está bien documentada. Una gran variedad de grupos alquilo primarios, secundarios y terciarios pueden ser incorporados a diversos benzotiazoles (Esquema 10).⁹



Esquema 10. Incorporación de grupos R a dihidrobenzotiazoles.

1.4 Geometría en torno a átomos centrales y sus desviaciones de la idealidad.

La geometría en torno a un átomo metálico en un compuesto de coordinación es descrita por el número de átomos donadores coordinados a él, el cual se define como número de coordinación. El modelo de repulsiones de los pares de electrones de la capa de valencia (VSEPR, por sus siglas en inglés) es una aproximación que ayuda a predecir la forma de las moléculas, y se basa en la repulsión electrostática que existe entre enlaces y pares de electrones libres. A pesar de ser simple en principio, el modelo VSEPR, en la mayoría de los casos predice la forma aproximada de las moléculas o del entorno geométrico local de un átomo central. De acuerdo con este modelo, las moléculas adoptarán geometrías de manera que los electrones de valencia estén tan alejados unos de otros como sea posible.¹⁰ Se reconocen principalmente las siguientes cuatro geometrías generales para complejos con número de coordinación 4, 5 y 6 (Figura 1).

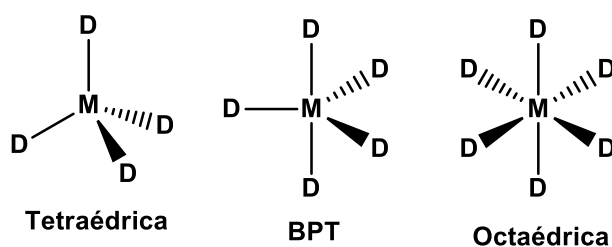


Figura 1. Distintas geometrías para compuestos de coordinación.

La realidad es que en muy pocas ocasiones se logran observar geometrías ideales, y es lo más común encontrar desviaciones a dichas idealidades. Existen muchos factores que pueden provocar distorsiones en la geometría ideal de un complejo de coordinación, impedimento estérico, poca flexibilidad en el ligante, efecto *trans*, o incluso interacciones

⁹ K. R. Babu, N. Zhu, H. Bao, (2017) *Org Letters*, "Iron-Catalyzed C–H Alkylation of Heterocyclic C–H Bonds", **19**, 46–49

¹⁰ G.L. Miessler, P. J. Fisher, D. A. Tarr, "Inorganic Chemistry" (2014) Quinta Edición, editorial Pearson.

Generalidades

intramoleculares que pueden afectar la configuración de un compuesto.¹¹ Así se han propuesto diversos métodos para estimar la distorsión estructural en función del número de coordinación. A continuación, se presenta un método desarrollado para compuestos octaédricos.

1.4.1 Cálculo del porcentaje de geometría octaédrica ideal

Como punto de partida, se considera que un átomo central con una geometría octaédrica ideal la suma de todos los ángulos debe ser de 1620° , que es el resultado de la suma de tres ángulos de 180° y de doce de 90° en torno al centro metálico. Por otra parte, algunos ligantes tridentados como los usados en este proyecto de tesis, tienden a distorsionar estas geometrías ideales debido a su rigidez. Así, el método aquí descrito permite calcular el porcentaje de geometría octaédrica ideal en un complejo determinado tomando 1620° como 100 % de idealidad; de esta forma es posible determinar si un complejo hexacoordinado puede ser clasificado como octaédrico ideal, o como octaédrico distorsionado con un porcentaje dado de acuerdo con el entorno químico. Un arreglo que es usualmente encontrado es el de geometría tetraédrica biapicada (Figura 2).¹²

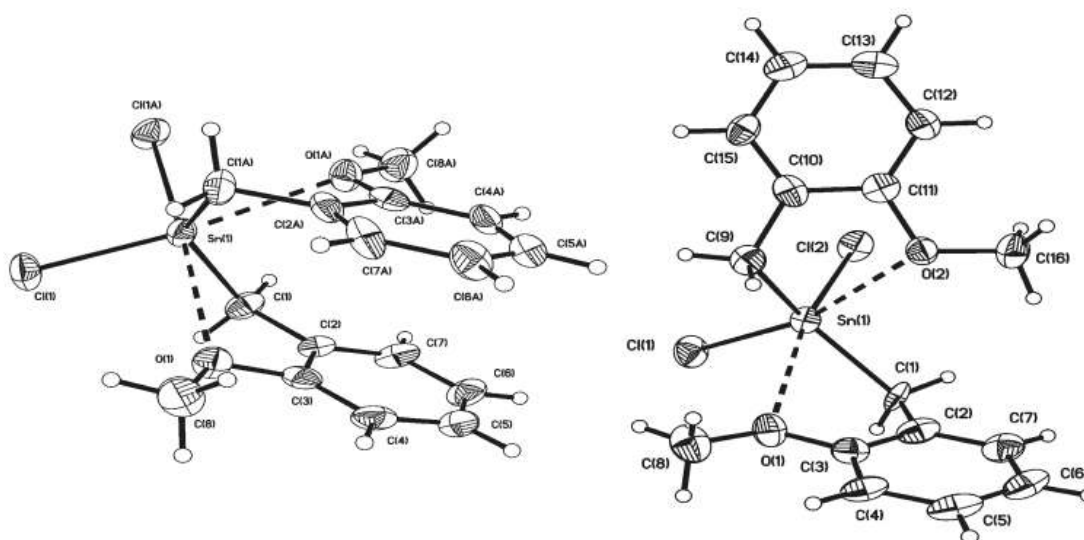


Figura 2. Compuestos con geometría tetraédrica biapicada.

¹¹ D. Martínez Otero, B. Flores Chávez, J. G Alvarado Rodríguez, N. Andrade López, J. Cruz Borbolla, T. Pandiyán (2012) "Structural differences in eight- and ten-membered heterocyclic tin compounds displaying transannular interactions O -Sn: An experimental and theoretical study", *Polyhedron*, **40**, 1-10

¹² D. G. Vargas-Pineda, T. Guardado, F. Cervantes-Lee[†], A. J. Metta Magana, and K. H. Pannell, (2010), "Intramolecular Chalcogen-Tin Interactions in [(o-MeEC₆H₄) CH₂]₂SnPh₂-nCl_n (E = S, O, CH₂; n = 0, 1, 2) and Intermolecular Chlorine-Tin Interactions in the meta- and para-Methoxy Isomers" *Inorg. Chem.* **49**, 960–968

Generalidades

1.5 RMN ^{119}Sn

Entre todos los elementos, el átomo de estaño es uno de los que posee el mayor número de isótopos estables de ocurrencia natural; se tienen desde ^{112}Sn (0.96%) hasta ^{124}Sn (5.94%) (Figura 3). De entre todos estos isótopos, tres de ellos (^{115}Sn , ^{117}Sn , ^{119}Sn) poseen un valor de espín nuclear de $\frac{1}{2}$, por lo que pueden ser estudiados por resonancia magnética nuclear. En particular, el núcleo más estudiado es el ^{119}Sn , ya que de entre los tres es el que tiene la mayor abundancia isotópica.¹³

También es importante mencionar que la ventana espectral de los compuestos de estaño puede ir de +3,000 a -2,500 ppm, una ventana muy amplia al ser comparada con la usual para ^1H (+15 a -20 ppm) o ^{13}C (+250 a 0 ppm).

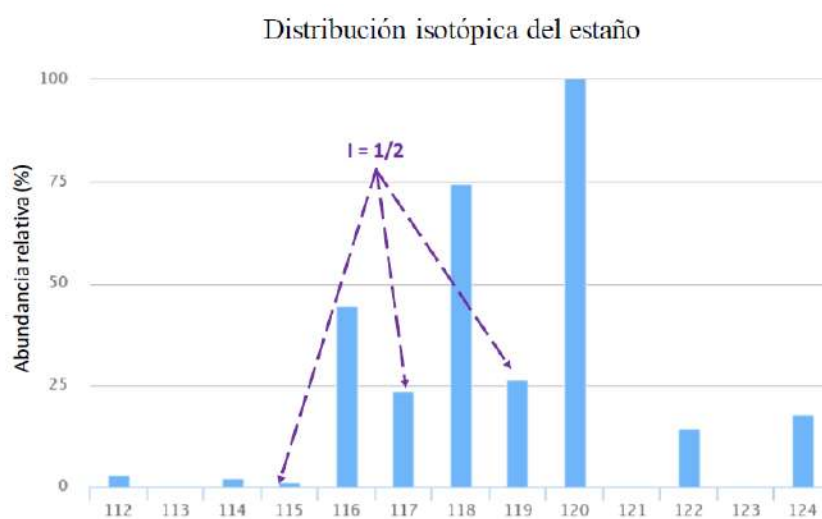


Figura 3. Distribución isotópica del estaño

En los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C y de ^{119}Sn se suelen observar pequeñas señales laterales a la principal; estas señales son conocidas como señales satelitales o simplemente satélites. Ellas son debidas al acoplamiento entre el núcleo que está bajo observación y los núcleos que se encuentran cercanos a este. La baja intensidad de las satélites es debida a la baja abundancia isotópica; por ejemplo, el núcleo de ^{13}C sólo representa alrededor del 1.07 % del contenido de carbono atómico del carbono y el ^{119}Sn representa el 8.59 % del total. En compuestos que contienen acoplamientos protón-estaño se pueden observar las señales satélite en los espectros de RMN de ^1H , debidas al acoplamiento con los núcleos de ^{117}Sn y ^{119}Sn . En la Figura 4 se muestran algunas señales satélites observadas en espectros de RMN de ^1H .¹¹

¹³ B. Wrackmeyer, M. Vosteen, W. Storch (2002) "Precise measurements of $^{115/117/119}\text{Sn}$ NMR frequencies", **602-603**, 177-184.

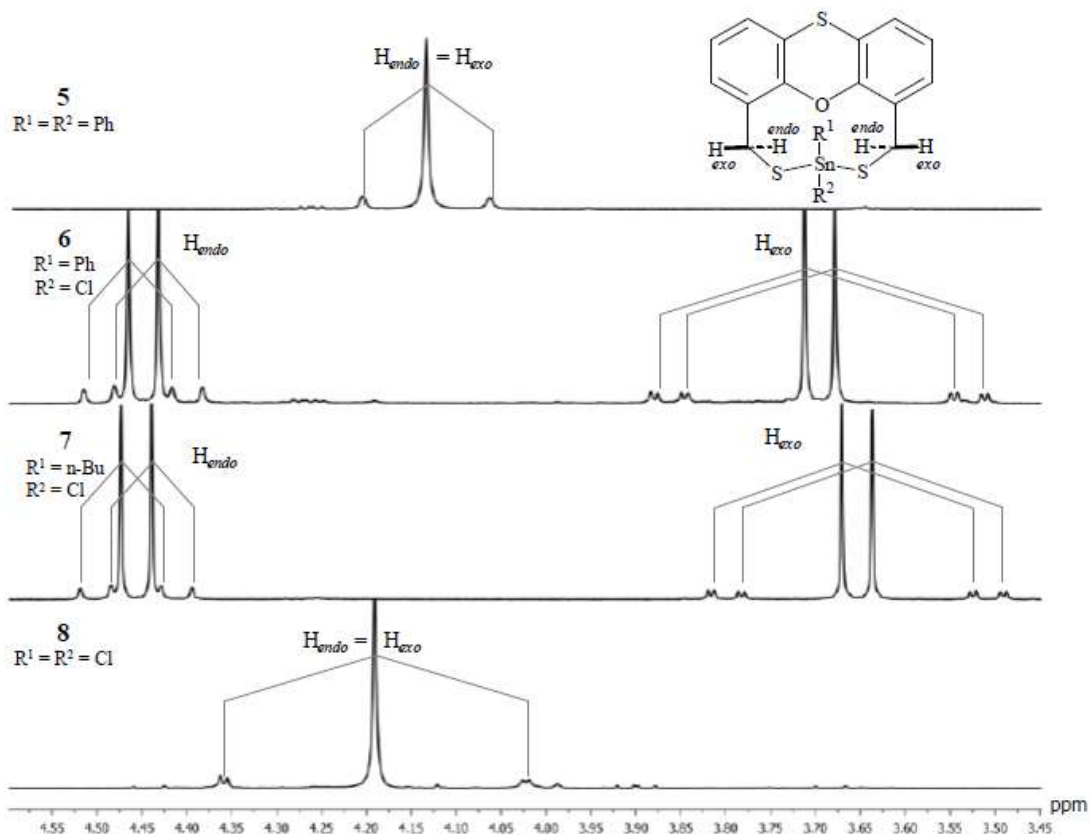


Figura 4. Señales satélite debidas a acoplamiento ^1H - ^{119}Sn en compuestos de estaño ^1H en RMN

1.6 Superficies de Hirshfeld

Una superficie de Hirshfeld se define como una superficie imaginaria donde se divide el espacio ocupado por la densidad electrónica de la molécula en fragmentos moleculares continuos, de forma que se describen las regiones alrededor de una molécula¹⁴. Hirshfeld define una función de peso para cada átomo en la molécula como se muestra en la ecuación 1:

$$w(r) = \rho_a^{at}(r) / \sum_{i \text{ molecule}} \rho_i^{at}(r) \quad (1)$$

donde ρ_i^{at} es la densidad electrónica promedio de los distintos átomos dentro de la molécula. De esta forma, la densidad electrónica de un fragmento atómico puede ser definida como (ecuación 2):

$$\rho_a = w_a(r) \rho^{mol}(r) \quad (2)$$

donde $\rho^{mol}(r)$ es la densidad molecular electrónica. Estas fórmulas tienen un gran impacto en el contexto de este estudio y es apropiado discutir las a mayor detalle. En la función de

¹⁴ M. Spackman, P. Byrom (1996) "A novel definition of a molecule in a crystal" *Chem. Phys Let.*, **267**, 215

Generalidades

peso, por ejemplo, debido a que las densidades electrónicas están altamente concentradas en el núcleo y decaen exponencialmente, el valor de $w(r)$ es una función escalar delimitada porque toma valores cercanos a 1 en la proximidad del núcleo y valores próximos a cero a distancias lejanas al núcleo, como se muestra en la ecuación 3.¹⁵

$$w_A(r) = \frac{\sum_{i \in \text{molecula A}} \rho_i^{\text{at}}(r)}{\sum_{i \in \text{crystal A}} \rho_i^{\text{at}}(r)} = \frac{\rho_{\text{promolécula}}(r)}{\rho_{\text{crystal}}(r)} \quad (3)$$

La promolécula es la suma de los átomos en la molécula de interés, el procrystal es una suma análoga sobre las moléculas en el cristal de interés y la función de peso $w_A(r)$ tiene que mantenerse dentro del intervalo $0 < w_A(r) < 1$ como se ejemplifica en la figura 5.

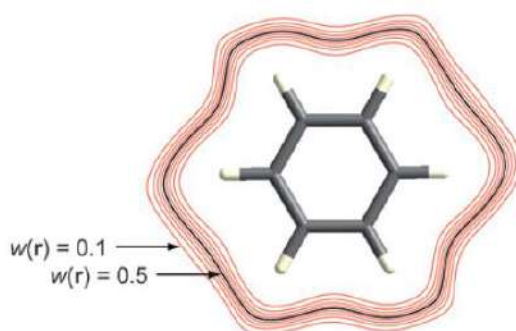


Figura 5: Contorno de $w_A(r)$ rodeando a una molécula de benceno donde el valor de la función de peso es mayor entre más cerca está del núcleo.

1.6.1 Propiedades

Existen diversas propiedades que pueden ser calculadas en un análisis de superficies de Hirshfeld; a continuación, se presentan algunas de ellas.

❖ d_e y d_i

La propiedad más sencilla e inmediatamente útil para trazar el mapa de una superficie es considerar la distancia desde la superficie hasta el núcleo externo más cercano a la superficie, etiquetado como d_e . Esta propiedad proporciona una imagen inmediata de la naturaleza de los contactos intermoleculares en el cristal.

De manera similar, se puede definir d_i , la distancia de la superficie al núcleo más cercano interno a la superficie, que es de gran valor cuando se usa junto con d_e .

¹⁵ M. Spackman, D. Jayatilaka, (2009) "Hirshfeld surface analysis" *CrysEngComm*, **1**, 19

Generalidades

❖ d_{norm}

d_{norm} es una distancia de contacto normalizada; d_i es normalizada por el radio de van der Waals del átomo involucrado; d_e es similarmente normalizado y la suma de estas dos cantidades es la propiedad d_{norm} (ecuación 4):¹⁶

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - r_e^{vdW}}{r_e^{vdW}} \quad (4)$$

La función d_{norm} es de particular importancia, ya que, a partir del mapeo de esta función se puede crear un modelo gráfico de los potenciales de interacciones electrostáticas intermoleculares dentro de un cristal, como se ve en la figura 6.

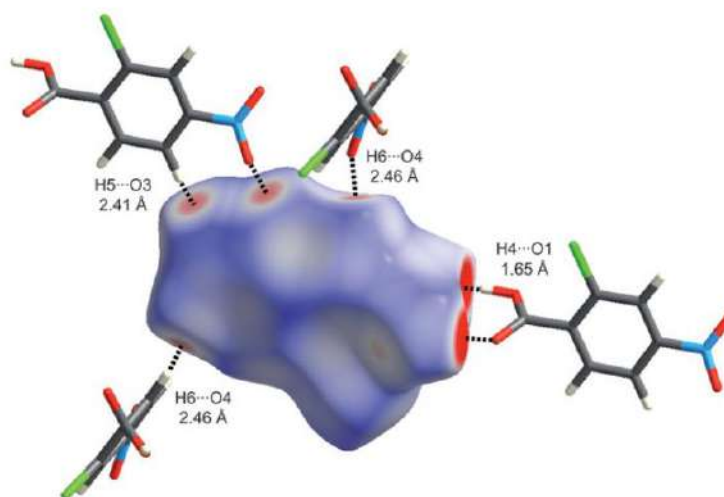


Figura 6. Mapeo de d_{norm} donde las zonas rojas son partes de alta densidad de interacciones electrostáticas y las azules zonas de baja densidad. Las moléculas vecinas asociadas con contactos cercanos son colocadas con sus respectivas distancias intermoleculares.

Debido a que las superficies de Hirshfeld que rodean a una molécula, y su “huella digital” correspondiente proporcionan información porcentual de las interacciones moleculares, podemos usar esta herramienta para analizar las características de una determinada molécula desde el punto de vista de la contribución de dichas interacciones a la red cristalina. Los contactos intermoleculares vistos en las figuras están efectivamente resumidos en la superficie de Hirshfeld, los puntos grandes y rojos indican las zonas donde las distancias de interacciones intermoleculares son más cortas, mientras que las zonas blancas están relacionadas con las zonas donde éstas son mayores a las sumas de los radios de vdW.

¹⁶ D. Jayatilaka, M. Spackman, (2007) “Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces” *Chem Commun*, **37**, 3814.

Generalidades

❖ Gráficos de huella digital (fingerprint plots)

El uso de la combinación de d_e y d_i en forma de una huella digital 2D proporciona información de las contribuciones porcentuales de las interacciones intermoleculares que existen en la red cristalina y que proporcionan cohesión a la misma, resultando en un histograma que va en función de la fracción de estas interacciones con respecto al total de las interacciones dentro del cristal (Figura 7).

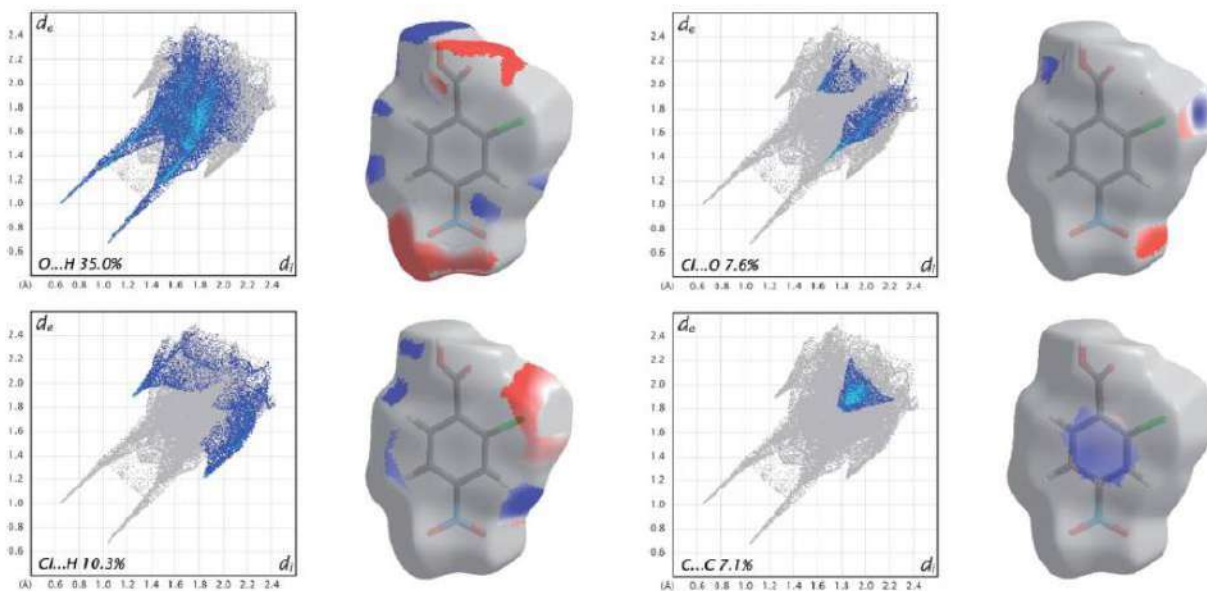


Figura 7. Gráficos de huella digital para la molécula de ácido 2-cloro-4-nitrobenzoico, dividido en contribuciones porcentuales para pares selectos de átomos.



Antecedentes

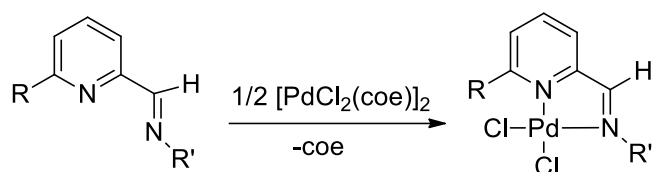
Antecedentes

2 Antecedentes

2.1 Bases tridentadas de Schiff como ligantes hacia centros metálicos de estaño

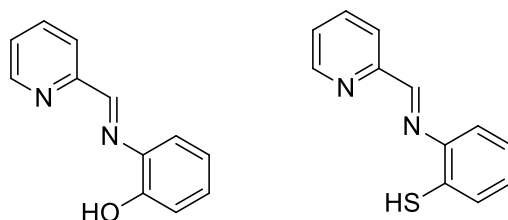
Las bases de Schiff son excelentes ligantes ampliamente utilizadas en la química organometálica y de coordinación. Debido a la gran capacidad coordinante de las bases de Schiff, es posible formar complejos por medio de procedimientos simples y condiciones “suaves” de reacción.

Se tienen reportes de complejos imínicos coordinados a metales, los cuales fueron formados añadiendo en una solución el respectivo ligante y sales halogenadas de dichos metales a reflujo o temperatura ambiente. En el 2006 se reportaron complejos de paladio hacia bases de Schiff, formados por la mezcla de ligante y $[\text{PdCl}_2(\text{coe})]_2$ (coe = cicloocteno) en agitación a temperatura ambiente.¹⁷



Esquema 11. Formación de complejos de paladio con ligante de base de Schiff

También existen antecedentes del uso de ligantes como los mostrados en el Esquema 12, que forman complejos con centros metálicos de estaño.¹⁸ Un análisis minucioso de este trabajo es de importancia para la comparación estructural de los compuestos reportados en mi trabajo de tesis, ya que se formaron complejos similares y se analizaron por medio de las mismas técnicas.



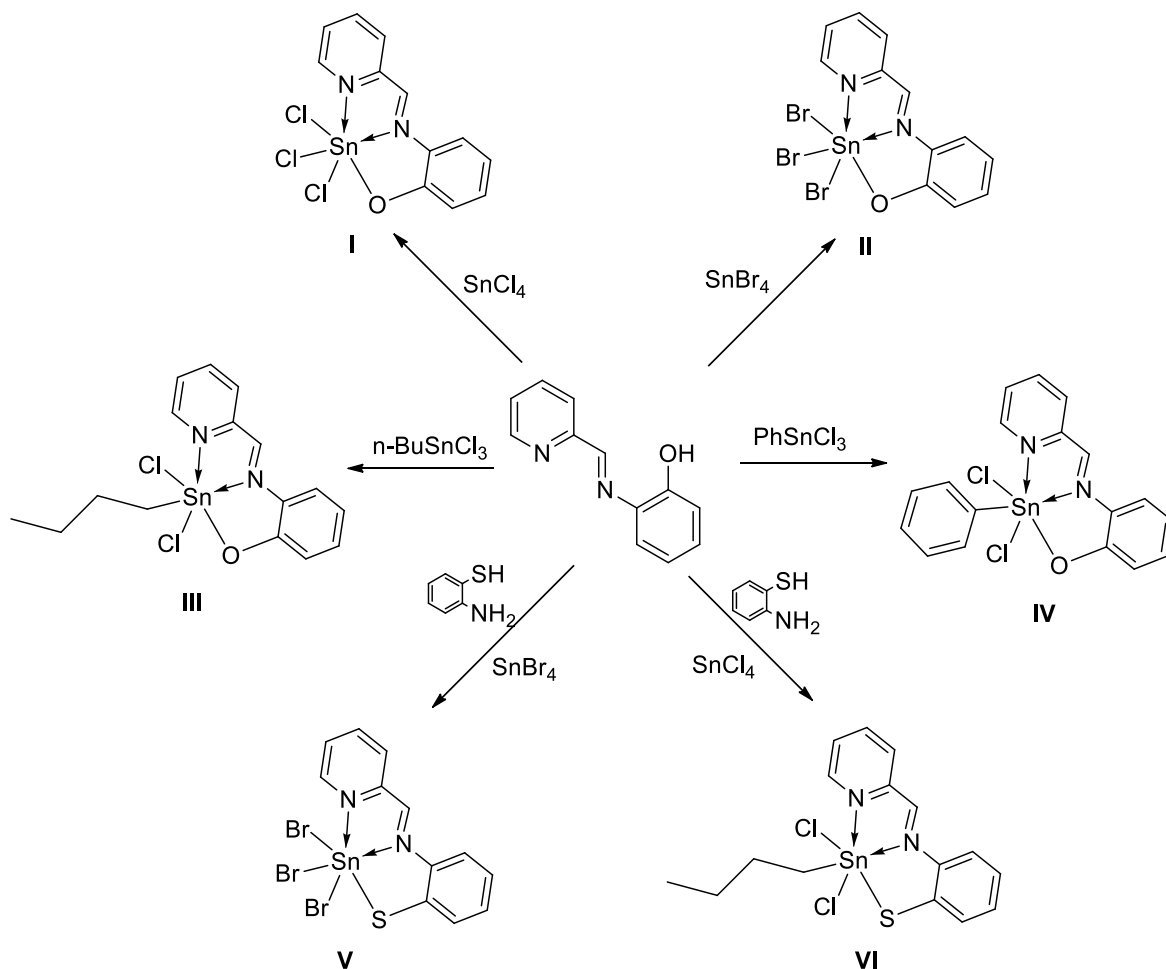
Esquema 12. Bases de Schiff usadas como ligante en la formación de complejos de Sn(IV)

¹⁷ H. Zhang, J. E. Enman, M. L. Conrad, M. J. Manning, C. S. Turner, S. L. Wheaton, C. M. Vogels, Stephen A. Westcott, (2006) “Palladium(II) pyridinecarboxaldimine complexes derived from unsaturated amines” *Transit. Met. Chem.* **31**, 13–18

¹⁸ E. Guzmán Percástegui, J.G. Alvarado-Rodríguez, J. Cruz Borbolla, N. Andrade López, R. A. Vázquez García, R. N. Nava Galindo, T. Pandiyan,(2014) “Subtle C–H⋯Hal (Hal = Cl, Br) Bonding as Predominant Synthons in the Assembly of Supramolecular Architectures Based on Luminescent Tin(IV) Complexes” *Crys Growth Des.* **14**, 3742–3757.

Antecedentes

Los ligandos antes descritos fueron utilizados junto a compuestos halogenados de estaño para formar a los complejos siguientes (Esquema 13):



Esquema 13. Complejos de Sn(IV) formados

Todos los complejos mostrados son isomórficos, mostrando una coordinación tridentada $\kappa^3\text{N,N',E}$ ($\text{E}=\text{O}, \text{S}$) y presentan dos tipos distintos de enlace. Por un lado, los nitrógenos imínico y piridínico están enlazados por un enlace de coordinación neutro, mientras que el átomo E se enlaza al centro metálico por medio de un enlace covalente; en todos los casos se observa un centro metálico hexacoordinado, con una geometría octaédrica distorsionada. El grado de distorsión de la geometría local, basado en la suma de los ángulos alrededor del átomo central, tiene el orden de **VI** > **V** > **IV** > **III** > **II** > **I**. El complejo con la geometría más cercana a la octaédrica es el complejo **I**, el cual contiene los donadores más electronegativos de la serie. En contraste, la geometría más distorsionada es la del complejo **VI**, el cual está enlazado a los donadores menos electronegativos. Considerando estos resultados, está claro que los parámetros estructurales están influenciados por la naturaleza electrónica de los sustituyentes, es decir, mientras más aumenta la

Antecedentes

electronegatividad, el carácter ácido del centro metálico también aumenta y, por ende, se induce una mayor fuerza de enlace en el fragmento de Schiff.

Se considera que los complejos **I-VI** producen ensamblados 2D y 3D, enlazados por medio de puentes de hidrógeno, que muestran distintas topologías. En ausencia de enlaces puente de hidrógeno clásicos, diversas interacciones no covalentes estabilizan las estructuras supramoleculares. Un análisis más profundo muestra que todos los compuestos presentan interacciones C–H⋯Hal–Sn (Hal = Cl, Br), que permiten la formación de la estructura 2D y 3D. Además, algunos apilamiento de tipo $\pi\cdots\pi$ fueron observados en todos los sistemas, así como interacciones C–H⋯ π , C–H⋯O, and C–H⋯N.

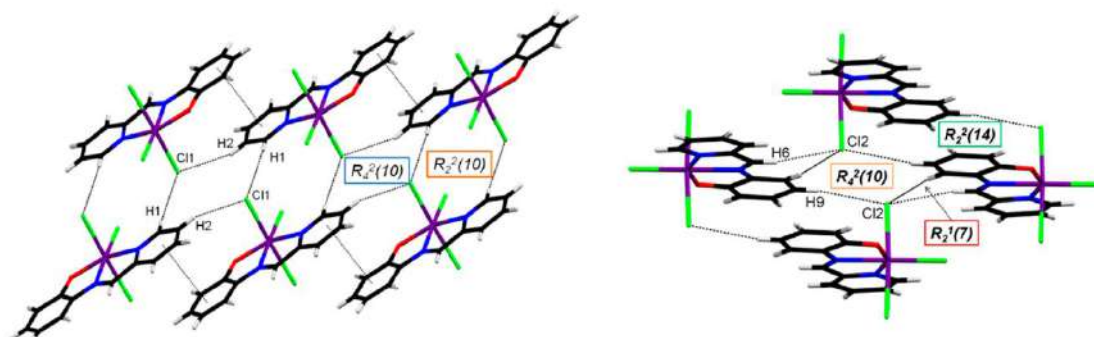


Figura 8. Representación de puentes de hidrógeno intermoleculares, mostrados en los arreglos moleculares del compuesto **I**

En este trabajo se realizaron estudios de superficies de Hirshfeld para poder evaluar las características de la estructura cristalina en el contexto de interacciones C–H⋯Hal–Sn; las superficies de Hirshfeld fueron mapeadas en d_{norm} , donde los puntos rojos son indicativos de los puentes de hidrógeno más cortos, mientras que las zonas rojas están relacionadas a las interacciones ligeramente mayores a la suma de los radios de van der Waals.

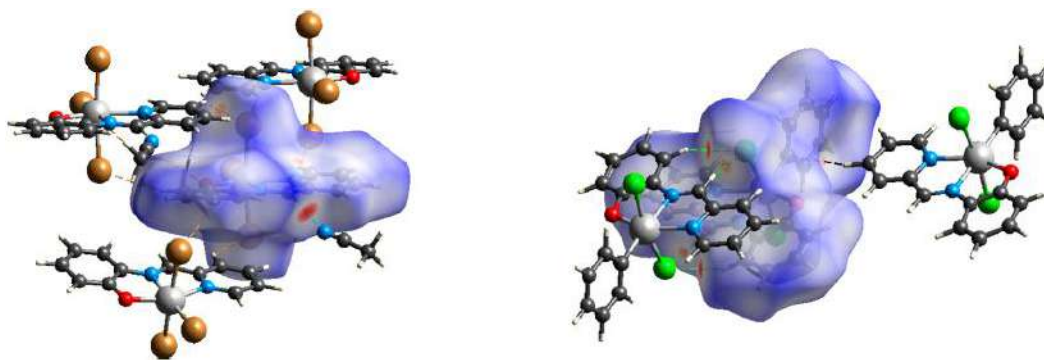
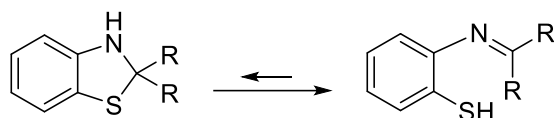


Figura 9. Superficies de Hirshfeld para las moléculas **2** y **4**

Antecedentes

2.2 Complejos de coordinación con dihidrobenzotiazoles como ligantes

Como ya se comentó, los dihidrobenzotiazoles son compuestos heterocíclicos aromáticos derivados del benzotiazol, que contienen nitrógeno y azufre en su estructura. Estos compuestos presentan un proceso interesante de tautomerización que da como resultado una forma abierta de la base de Schiff, que puede ser utilizada como ligante para diversos tipos de centros metálicos.



Esquema 14. Forma de anillo (izquierda) y forma abierta (base de Schiff)

En solución, los disolventes que facilitan los puentes de hidrógeno intramoleculares promueven la apertura del anillo y la forma de base de Schiff, mientras que la ausencia de dichos puentes de hidrógeno tiene el efecto contrario.^{19 20 21} Los dihidrobenzotiazoles son capaces de coordinarse a diversos centros metálicos tanto en su forma cerrada como en su forma tipo imina (abierta) como. A continuación, se revisan algunos antecedentes de esto.

2.2.1: Complejos de dihidrobenzotiazol con forma cerrada

Complejos coordinados a magnesio y sodio: En 2011 se reportaron complejos derivados de la reacción de benzotiazol y magnesiatos, los cuales producen complejos metálicos color rojo. Un aspecto interesante de estas reacciones es que se producen complejos con un gran número de enlaces hacia centros metálicos de magnesio y sodio, tanto con la forma abierta y cerrada de los benzotiazoles dentro del mismo complejo (Esquema 15).²²

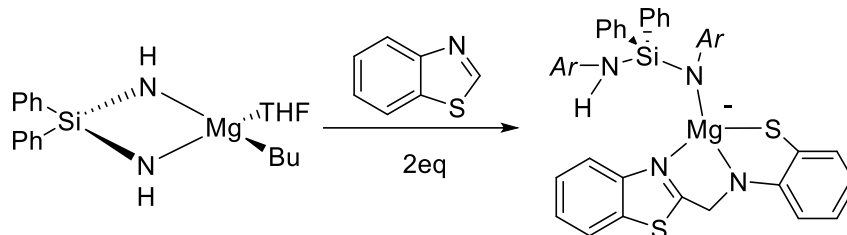
¹⁹S. Metz, C. Burschka, R. Tacke, (2008) "Synthesis and Structural Characterization of Novel Neutral Hexacoordinate Silicon (IV) Complexes with SiS₂O₂N₂ Skeletons" *Eur. J. Inorg. Chem* 4433–4439.

²⁰ F. Fülöp, J. Mattinen, K. Pihlaja, (1990) "Ring-Chain tautomerism in 1, 3-thiazolidines" *Tetrahedron* **46** 6545–6552.

²¹ F. Fülöp, J. Mattinen, K. Pihlaja, (1988) "One-pot synthesis of partially saturated tetracyclic benzoxazines, scope and limitations" *Tetrahedron Lett.* **29**, 5427–5428.

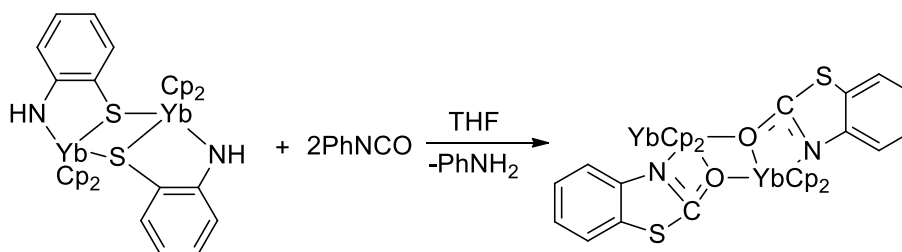
²² B. L. Blair, W. Clegg, A. R. Kennedy, Z. Livingstone, L. Russo, E. Hevia, Angew.(2011) "Magnesium-Mediated Benzothiazole Activation: A Room-Temperature Cascade of CH Deprotonation, C-C Coupling, Ring-Opening, and Nucleophilic Addition Reactions" *Chem. Int. Ed.* **50** 9857–9860

Antecedentes



Esquema 15. Formación del intermediario dianiónico.

Formación y ruptura de complejos de yterbio: Un caso muy particular es el reportado en 2005 por Zhang et al. donde se observó que por medio la formación y posterior ruptura regioespecífica de enlaces C-N y C-S se pudo construir un esqueleto de benzotiazol coordinado a yterbio, desde un complejo previamente formado con un anillo abierto de tiazol (Esquema 16).²³



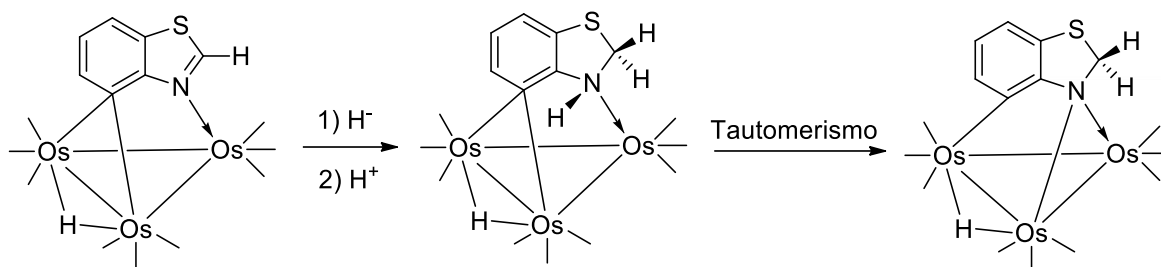
Esquema 16. Formación de complejo con esqueleto de benzotiazol desde su abierta.

Complejos con centro metálico de osmio: Se ha reportado un complejo formado por cúmulos de osmio coordinados a un anillo de dihidrobenzotiazol, el cual presenta un efecto tautomérico interesante cuando este se hizo reaccionar con trietilhidroborato de litio seguido de ácido trifluoro acético. En esta reacción se observó la adición de un hidruro en posición 2 del anillo aromático, seguido de la protonación en el nitrógeno de este, para posteriormente ser transferido por vía tautoméricas al cúmulo metálico. Este último complejo fue aislado en estado sólido, pero lentamente se convierte en solución (Esquema 17).²⁴

²³ J. Zhang, L. Ma, R. Cai, L. Weng, X. Zhou, (2005) "Substituent Effects on Isocyanate Insertion into a Lanthanide-Sulfur Bond. Unexpected Construction of a Coordinated Thiazolate Ring" *Organometallics* **24** 738–742.

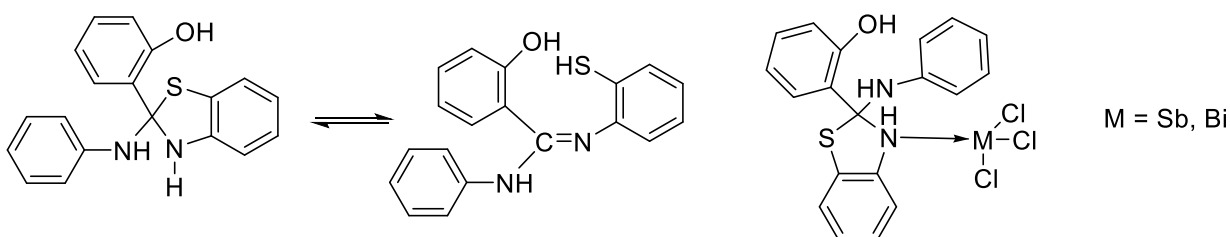
²⁴ D. G. Musaev, T. Nowroozi-Isfahani, K. Morokuma, (2006) "Experimental and Computational Studies of Nucleophilic Attack, Tautomerization, and Hydride Migration in Benzoheterocycle Triosmium Clusters" *Organometallics*, **25**, 203–213.

Antecedentes



Esquema 17. Tautómeros e isómeros presentes en el complejo con centro metálico de osmio

Complejos con centro metálico de bismuto o antimonio: Algunos complejos con centro metálico de Bi o Sb han sido reportados, donde el anillo de dihidrobenzotiazolse mantuvo cerrado a pesar de la existencia de la forma abierta; la reacción hacia estos centros metálicos produjo un aducto (Esquema 18).²⁵

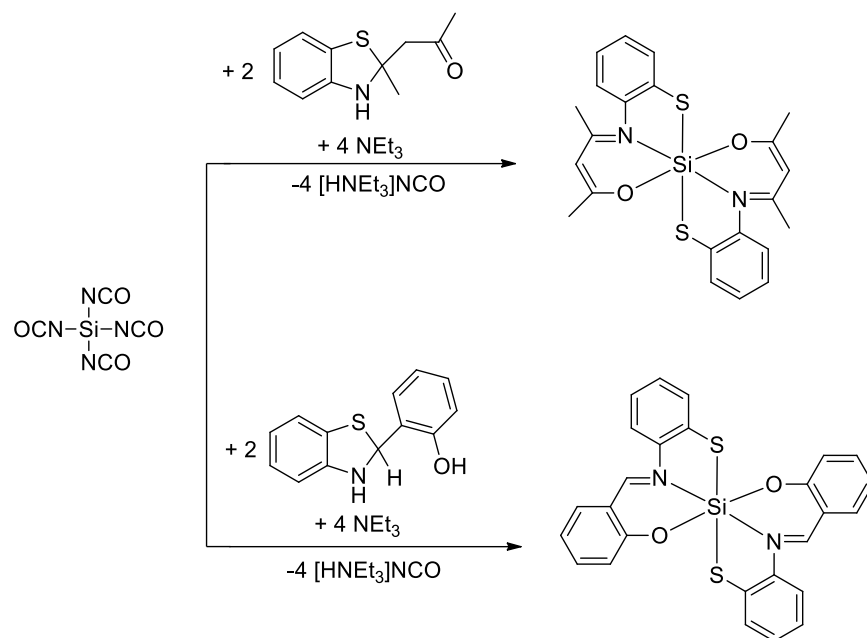


Esquema 18. Aductos de Bi o Sb coordinados a un anillo de dihidrobenzotiazol

2.2.2 Complejos con la forma imínica del dihidrobenzotiazol

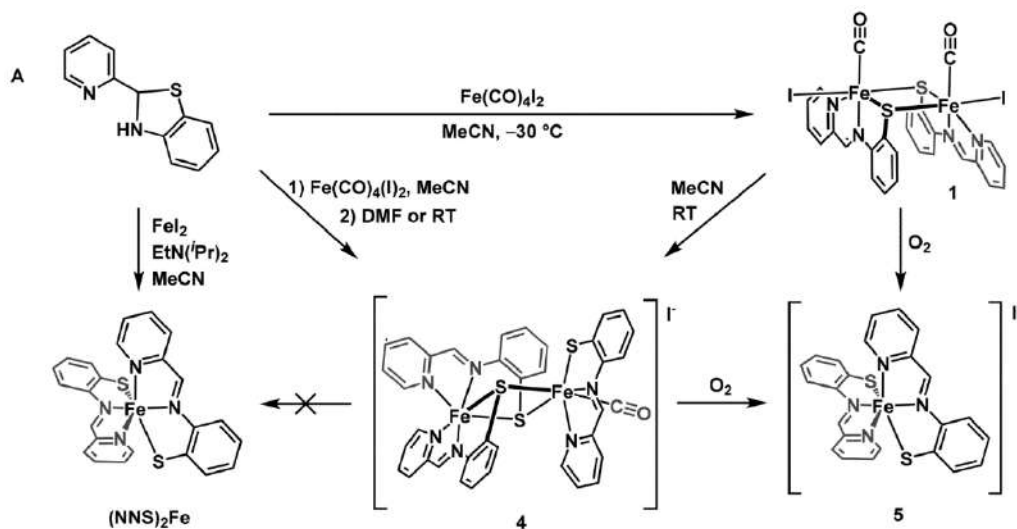
Complejos con centro metálico de silicio: En el año 2008 fueron reportados y caracterizados estructuralmente complejos estables con centro metálico de silicio, los cuales presentan el enlace Si-S (Esquema 19). En estos estudios no solo se aprecia que la heterociclo permanece cerrado, si no que el centro metálico de silicio puede enlazarse de manera estable al azufre (base blanda).¹⁹ Por medio de estudios de RMN también se reportó la existencia la forma abierta del ligante, a pesar de que esta no forma parte de los complejos. Las reacciones procedieron por medio de reflujo en acetonitrilo y NEt_3 como base para neutralizar el ácido formado como subproducto.

²⁵ K. Mahajan, M. Swami, R. V. Singh. (2009) "Microwave Synthesis, Spectral Studies, Coordination Behavior of Antimony (III) and Bismuth (III) Compounds with Benzothiazoline" *J. Coord. Chem.* **35**, 179-185.



Esquema 19. Complejos con centro metálico de silicio

Complejos con centro metálico de hierro: La reacción de metalación hacia el dihidrobenzotiazol provocó la apertura de anillo de este, y la subsecuente formación de complejos diméricos, los cuales se mantenían estables en atmósferas inertes, pero se degradaban a complejos bisligantes mononucleares al contacto con oxígeno (esquema 20).²⁶

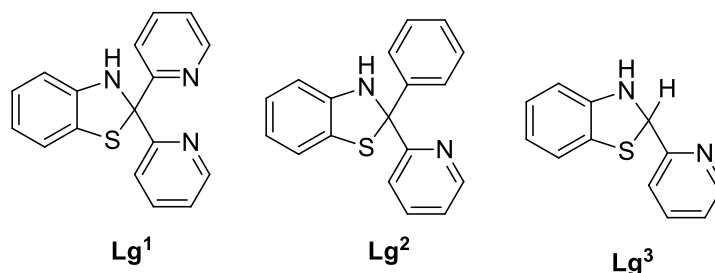


Esquema 20. Formación de complejos diméricos y monoméricos de hierro

²⁶ Z.L. Xie, D. L. Pennington, D. G. Boucher, J. Lo, M. J. Rose, (2018) "Effects of Thiolate Ligation in Monoiron Hydrogenase (Hmd): Stability of the {Fe (CO)₂}²⁺ Core with NNS Ligands" *Inorg. Chem.* **57** 10028–10039.

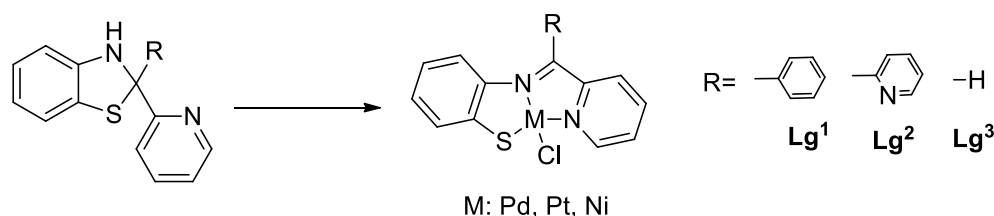
Antecedentes

Complejos con centro metálico de níquel, paladio y platino: En este caso, la complejación metálica se lleva a cabo por medio de la apertura de anillo de dihidrobenzotiazol, tanto en su forma desprotonada como la de base de Schiff, que funciona como ligante. Este es uno de los antecedentes más importantes para este trabajo de tesis, debido a la similitud en la estructura de los ligantes.²⁷



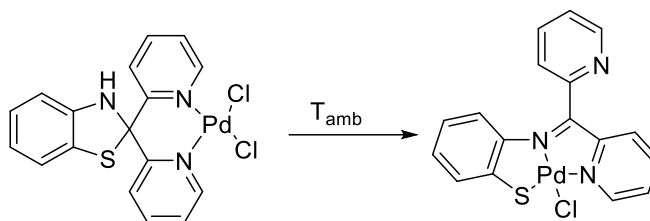
Esquema 21. Dihidrobenzotiazoles usados como precursor de ligante

Se prepararon compuestos heterolépticos con la fórmula general $[M(\text{Lg}^n)\text{Cl}]$, con una geometría cuadrada para el ión metálico central $M(\text{II})$, una geometría común para complejos con centro metálico de paladio o platino. En todos los casos, los ligantes mostraron una coordinación tridentada y dos anillos quelato en torno a su centro metálico (Esquema 22).



Esquema 22. Complejos formados por apertura de anillo de benzotiazol.

Es interesante destacar la existencia de un complejo con forma cerrada, los cuales se coordinaron al nitrógeno de ambos anillos piridínicos en el ligante **Lg¹**, el cual se transforma lentamente a la forma abierta del mismo en solución.



Esquema 23. Isómeros del complejo con paladio en su forma abierta y cerrada

²⁷ J. A. Alvarez-Hernandez, N. Andrade-López, J. G. Alvarado-Rodríguez, J. M. Vásquez-Pérez, J. Cruz-Borbolla, V. Jancik, (2017) "Synthesis and structural characterization of 10 Group metal complexes with anionic tridentate S,N,N donor Schiff bases derived from pyridylbenzothiazolines" *Polyhedron* **135** 169–179.

Antecedentes

En cuanto a su arreglo cristalino, en los complejos metálicos se observaron interacciones M-M diméricas centrosimétricas (Figura 10).

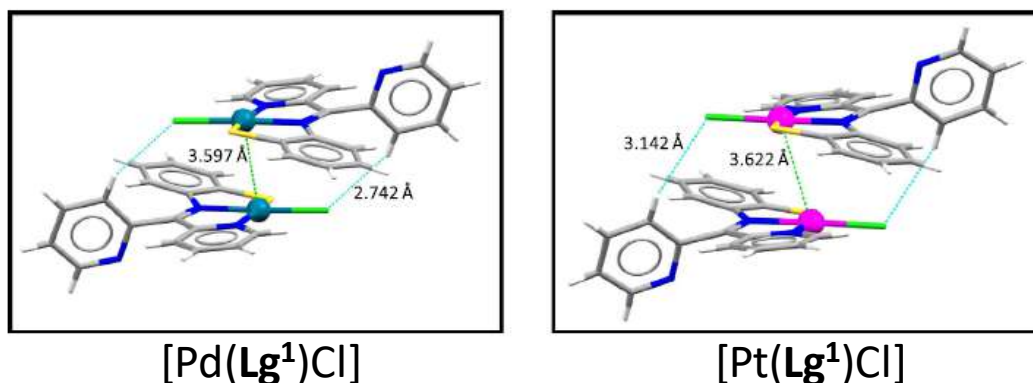
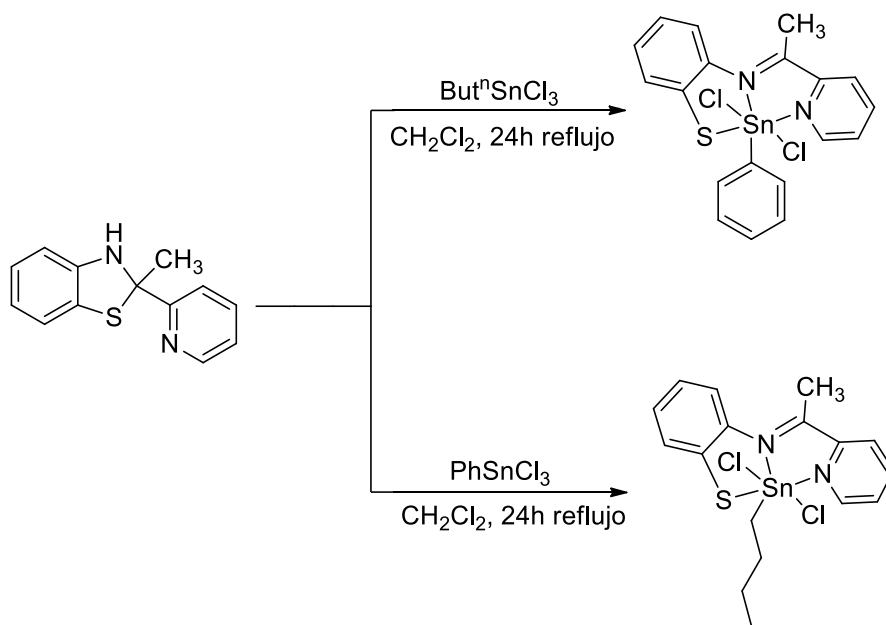


Figura 10. Dímeros centrosimétricos para **1a** y **1b**

Complejos con centro metálico de estaño IV: La reacción del precursor **1** con derivados monoorganiltricloro estaño(IV) promueve la apertura del anillo a su forma de base de Schiff, dando como subproducto cloruro de hidrógeno y generando los respectivos complejos organometálicos (Esquema 25).²⁸ En estos complejos se mantiene ligado el sustituyente orgánico R (*n*-butilo o fenilo)



Esquema 24. Complejos organometálicos de Sn (IV)

²⁸ F. Samperio Gómez (2018). "Síntesis y caracterización estructural de complejos organometálicos de estaño(IV) conteniendo un ligante S, N,N donadores tipo base de Schiff", Tesis de licenciatura, UAEH



Objetivos

Objetivos

3 Objetivo general

Llevar a cabo un estudio de reactividad del 2-metil-2-piridil-2,3-dihidrobenzotiazol con compuestos diorganodihalogenados de estaño(IV) para formar complejos diorganosustituidos y comparar los cambios estructurales respecto a los monoorganilcomplejos

3.1. Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar en solución por RMN el compuesto 2-metil-2-piridil-2,3-dihidrobenzotiazol (**2**)
- Evaluar la reactividad de **2** hacia compuestos diorganometálicos de estaño(IV) $[\text{SnR}_2\text{Hal}_2]$
- Caracterizar por métodos espectroscópicos como Resonancia Magnético Nuclear y espectroscopía infrarroja a los complejos sintetizados.
- Analizar la estructura molecular y cristalina de los complejos sintetizados por medio de difracción de rayos X de monocristal.
- Analizar por medio de superficies de Hirshfeld las contribuciones que las interacciones moleculares a la red cristalina.



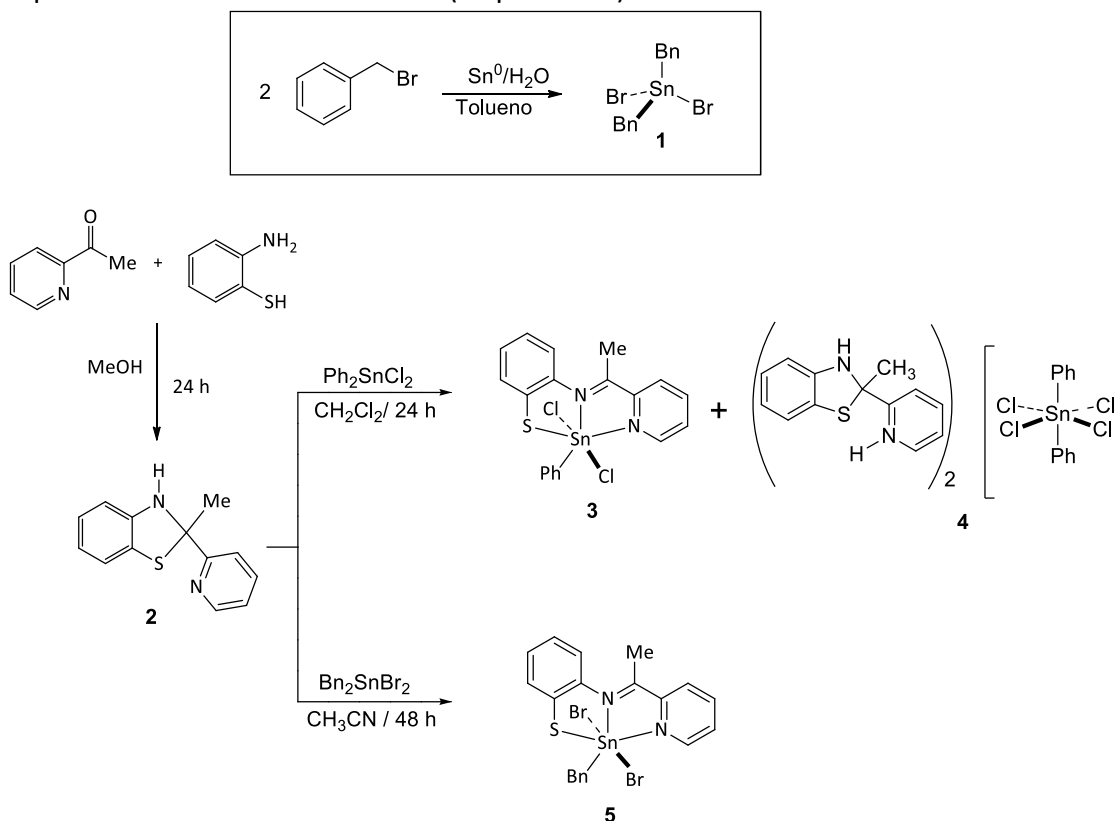
Metodología

4 Metodología

A continuación, se describen los métodos usados para la caracterización estructural, así como los métodos de síntesis de los precursores y complejos sintetizados.

4.1 Materiales y reactivos

Los reactivos 2-aminotiofenol, 2-acetilpiridina y bromuro de bencilo fueron adquiridos de Sigma-Aldrich y utilizados sin purificación adicional; el estaño metálico fue adquirido comercialmente y fue purificado por métodos reportados en la literatura²⁹. Todas las manipulaciones de compuestos sensibles al aire y humedad fueron llevadas a cabo en atmósfera de nitrógeno por técnicas Schlenk clásicas, y los disolventes como el metanol (MeOH) fueron secados por procedimientos estándar y destilados antes de su uso. Los puntos de fusión de los compuestos se determinaron en un equipo Mel-Temp II y son reportados sin corregir. Los espectros de IR (4000–400 cm^{-1}) fueron obtenidos en un espectrofotómetro Perkin-Elmer System 2000 FT-IR en pastillas de KBr. Los análisis elementales fueron llevados a cabo en un equipo Perkin-Elmer series II CHNS/O Analyzer 2400. Los datos de difracción se obtuvieron mediante un difractor Xcalibur Atlas Gemini con radiación $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$). Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C fueron obtenidos en un espectrómetro Bruker 400 utilizando CDCl_3 y $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ como disolventes y realizados a temperatura ambiente. A continuación, se describe la síntesis de los compuestos obtenidos en esta tesis (Esquema 25)



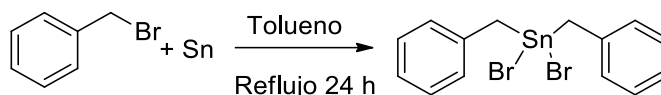
Esquema 25. Productos obtenidos

²⁹ W.L.F Armarego, D.D. Perrin (1999), "Purification of laboratory Chemicals" 4ta edición, Butterowrth

Metodología

4.2 Síntesis de [Sn(CH₂Ph)₂Br₂] (1)

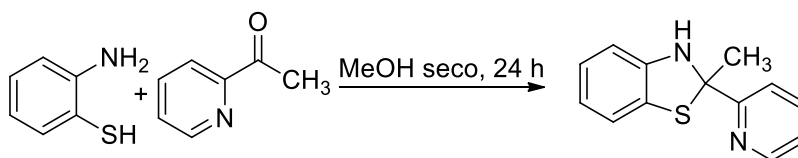
El compuesto **1** fue obtenido por métodos ya reportados en la literatura.³⁰ Se pesaron 0.9 g (7.58 mmol) de estaño metálico previamente purificado, el cual se activó por la adición de un 1% p/p de agua, se colocó en 15 mL tolueno y se permitió que la suspensión se homogeneizara. Después se agregaron 1.2 mL (10 mmol) de bromuro de bencilo previamente disuelto en 15 mL de tolueno, y la mezcla se dejó a reflujo por 24 h. A continuación, se filtró el crudo de reacción en caliente para separar el óxido de estaño residual, y el filtrado se evaporó por presión reducida para eliminar por completo el disolvente. P.f. 118-120 °C (rendimiento 84 %). RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz, ppm): δ 3.27 (4H, H1 ²J_{H-¹¹⁹Sn}=72 Hz), 7.08 (4H, H3), 7.20 (2H, H5) σ 7.28 (4H, H4) RMN ¹³C (CDCl₃, ppm) δ 32.9 (C1, ¹J_{C-^{117/119}Sn}=339 Hz) 126.2 (C5) 128.3 (C3) 129.1 (C4) 135.1 (C2).



Esquema 26. Síntesis del compuesto **1**

4.3 Preparación de 2-metil-2-piridil-2,3-dihidrobenzo[d]tiazol (2)

Se colocaron 580 mg (4.63 mmol) de 2-aminotiofenol y 570 mg (4.69 mmol) de 2-acetilpiridina en un matraz balón, que fueron refluídos en metanol seco (20 mL) en atmósfera de nitrógeno por 24 horas. A continuación, se le permitió a la mezcla llegar a temperatura ambiente y se evaporó por presión reducida. El sólido fue lavado con etanol frío (5 × 2mL) y se obtuvo un sólido color crema. Rendimiento 87 % (920 mg; 4.02 mmol). P.f. 89-90°C. Análisis elemental C₁₃H₁₂N₂S: C, 68.39 %; H, 5.3 %; Encontrado: C 68.20; H, 5.27; N, 12.1. RMN ¹H (400 MHz, acetona-d₆) δ ppm: 8.54 (1H, H10); 7.79-7.77 (2H, H12 y H13); 7.25 (1H, H11); 6.96 (1H, H6); 6.90 (1H, H4); 6.76 (1H, H3); 6.66 (1H, H5); 6.32 (1H, N-H); 2.04 (3H, Me). ¹³C {¹³H} RMN (100 MHz, acetona-d₆) δ ppm: 165.5 (C9); 149.6 (C10); 147.9 (C2); 137.7 (C12); 126.9 (C1); 126.0 (C5); 123.1 (C11); 122.0 (C6); 120.5 (C4); 120.1 (C13); 110.9 (C3); 80.1 (C7); 31.2 (C8). IR (cm⁻¹, KBr) ν: 3151 (NH), 1595 (C=C), 1586 (C=N).



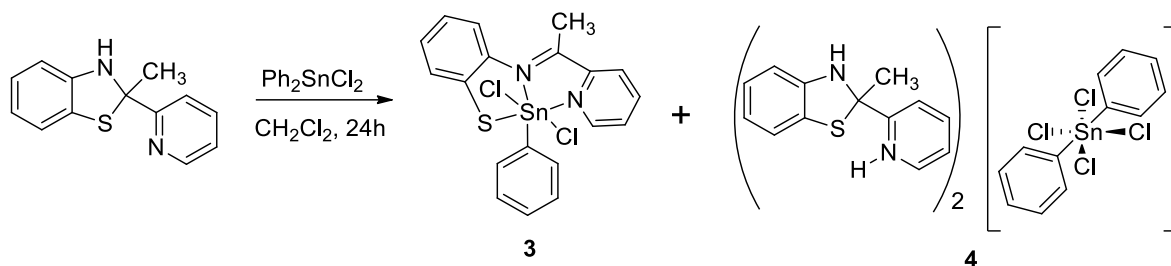
Esquema 27. Síntesis del compuesto **2**

³⁰ K. Sissido; Y. Takeda; Z. Kinngawa, (1961) *J. Am. Chem. Soc.* **83** 538–541.

Metodología

4.3 Síntesis de **3** y **4**

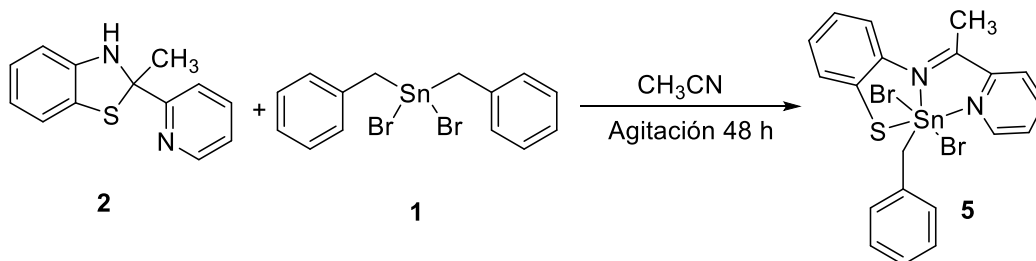
Se disolvieron 0.25 g de precursor **2** (1.1 mmol) y 0.39 g de Ph_2SnCl_2 (1.1 mmol) en 15 mL de diclorometano. La mezcla se dejó a reflujo por 24 h. Al finalizar la reacción, el producto se evaporó a presión reducida y se obtuvo la espectroscopía de RMN de ^1H de los productos de reacción. De la mezcla de reacción, se separaron los compuestos por cristalización fraccionada en un sistema de difusión líquido-líquido diclorometano-hexano. Se obtuvieron dos tipos diferentes de cristales correspondientes a los productos de reacción; en el Esquema 28 se muestran los productos obtenidos. Ambos fueron caracterizados por estudios de difracción de rayos X de monocristal a temperatura ambiente.



Esquema 28. Síntesis de compuestos **3** y **4**

4.5 Síntesis del $[\text{Sn}\{\text{L}\}\text{BnBr}_2]$ (**5**)

Para preparar el compuesto **3** se mezclaron 150 mg (0.65 mmol) del precursor **2** y 300 mg (0.65 mmol) de **1**. Ambos fueron refluídos en acetonitrilo por 24 horas. Después, la mezcla se dejó evaporando lentamente a temperatura ambiente hasta que se formaron cristales rojo oscuro. La primera cosecha de cristales fue filtrada y lavada con cloroformo (3×3 mL). Rendimiento 25% (90 mg). P.f. 162 °C. Análisis elemental para $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_2\text{SSn}$: C, 40.24 %; H, 3.04 %; N, 4.69 %. Encontrado: C 68.2; H, 5.27; N, 12.1. RMN de ^1H (400 MHz, acetona- d_6) δ ppm: 8.99 (1H, H10); 8.73 (1H, H13); 8.66 (1H, H12); 8.16 (1H, H11); 7.64 (1H, H6); 7.46-7.14 (8H, H3/H4/H5/H_{orto, meta, para}); 3.79 [2H, CH₂, $^2J(\text{H}-^{119/117}\text{Sn}) = 127.9/122.4$ Hz], 3.22 (3H, Me). RMN de ^{119}Sn { ^1H } (149 MHz, acetona- d_6) ppm: -281.8. IR (cm^{-1} , KBr) ν : 1589 (C=C, C=N), 1579 (C=C).



Esquema 29. Síntesis del compuesto **5**



Resultados

Resultados

5 Resultados

El dibromodibencilestano(IV) $[Bn_2SnBr_2]$ (**1**) fue preparado con el método descrito en la literatura, a partir de la reacción de polvo de estaño metálico (previamente activado con unas gotas de agua) con bromuro de bencilo. El compuesto 2-metil-2-piridil-2,3-dihidrobenzo[d]tiazol (**2**) fue preparado por una reacción de condensación entre el 2-aminotiofenol con la 2-acetilpiridina. Para fines comparativos, se retoma la información de RMN de 1H del precursor **2** y se presenta a continuación.

5.1-metil-2-piridil-2,3-dihidrobentiazol: Espectroscopía de RMN de 1H

El espectro de RMN de 1H del compuesto **2** muestra una señal simple en la zona de alifáticos (2.06 ppm) correspondiente a los protones del metilo, una señal ancha que corresponde al protón enlazado a nitrógeno (5.56 ppm), un grupo de señales típicas de un anillo bencénico *orto*-disustituido (dos señales dobles y dos triples) que corresponden a los protones 3-6 (6.67-7.02 ppm). Se observa también una señal múltiple correspondiente al protón 11 (7.2 ppm), una señal múltiple correspondiente a los protones 12 y 13 (7.68 ppm) y una señal doble correspondiente al protón 10 (8.54 ppm). Los desplazamientos y multiplicidades son similares a los ya reportados en la literatura y, en general, el espectro es lo que se esperaba para un compuesto de esta naturaleza, y se obtuvo con un alto grado de pureza. No existe evidencia en estado sólido o en solución de que el compuesto se tautomerice a su forma de base de Schiff sin la presencia de un átomo metálico.

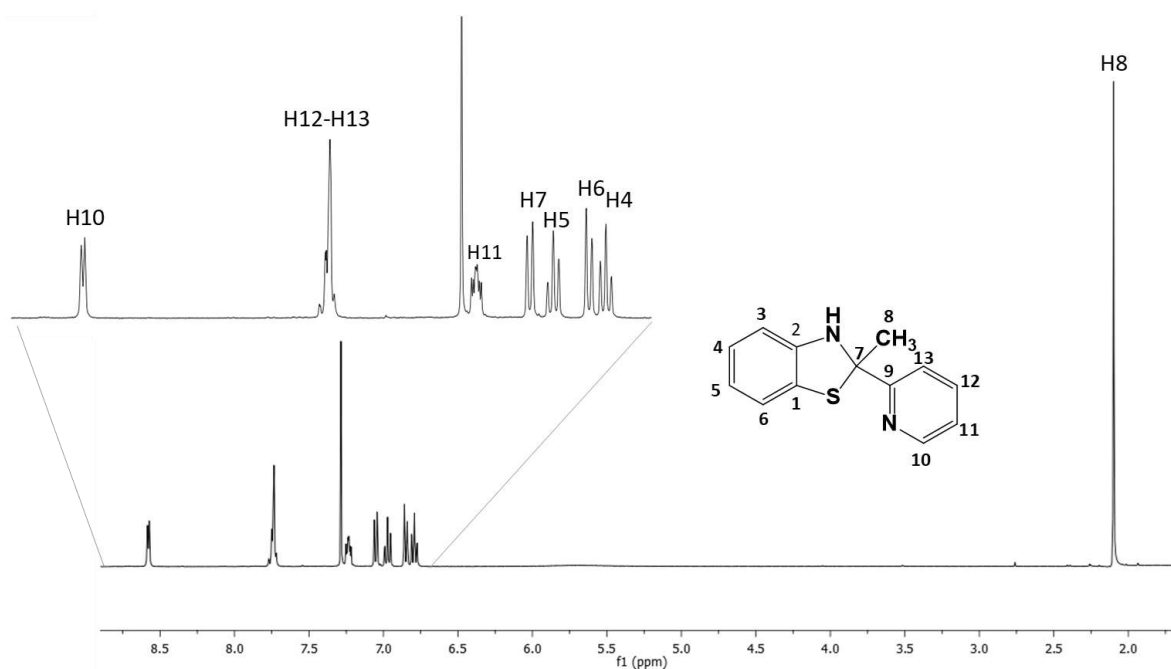
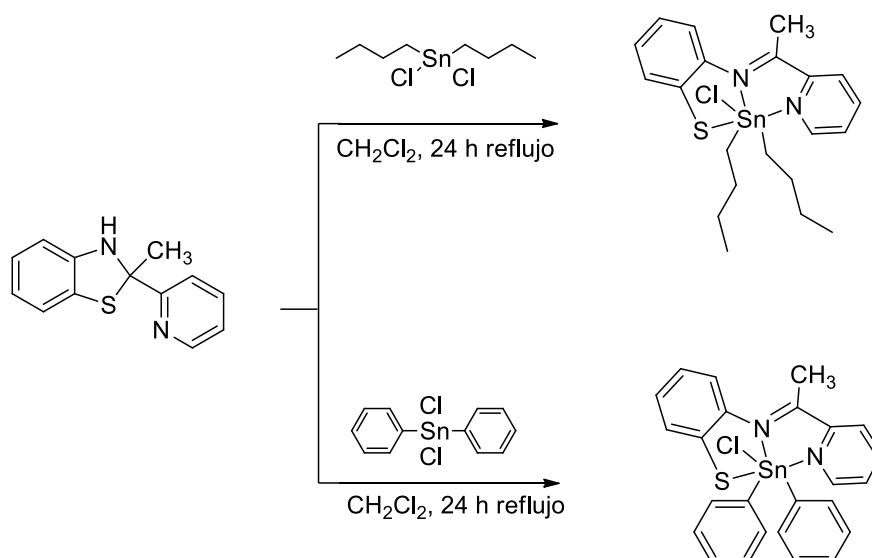


Figura 11. Espectro del RMN de 1H del compuesto **2** (400 MHz; R.T.; acetona- d_6).

Resultados

5.2 Estudios preliminares de reactividad de **2** frente a compuestos diorganometálicos de estaño [R₂SnHal₂]

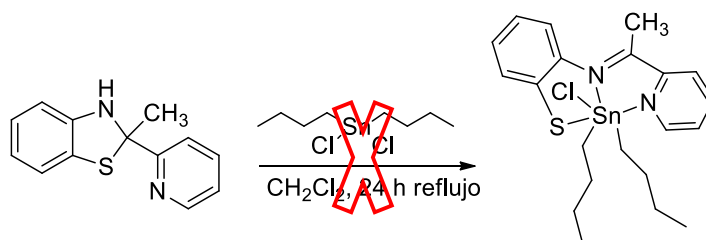
El compuesto **2** está presente en una mezcla racémica, es decir, su síntesis bajo las condiciones de reacción mencionadas anteriormente no son enantioselectivas. Por otro lado, la estructura química de **2**, con tres átomos donadores además de la presencia de un átomo de hidrógeno ácido (N-H), permite considerar ya sea la formación de complejos de estaño donde el anillo de dihidrobenzotiazol pudieran mantener su naturaleza cíclica o experimentar la apertura del anillo y la formación de un ligante tipo base de Schiff con la formación concomitante de cloruro de hidrógeno como coproducto. A continuación, se presentan los resultados obtenidos de la reactividad de **2** en presencia de compuestos organometálicos de estaño(IV); las reacciones propuestas son mostradas en el Esquema 30.:



Esquema 30. Reacciones propuestas para la obtención de los complejos organometálicos de estaño(IV) derivados del compuesto **2**

5.2.1 Reactividad de **2** frente a ⁿBu₂SnCl₂

La reacción propuesta entre el precursor **2** y *n*-dibutildicloroestaño(IV) se muestra a continuación:



Esquema 31. Reacción del compuesto **2** con [Sn(ⁿBu)₂Cl₂]

Resultados

Después de llevar a cabo la evaporación del disolvente del crudo de reacción mediante una línea de vacío, se registró el espectro de RMN de ^1H :

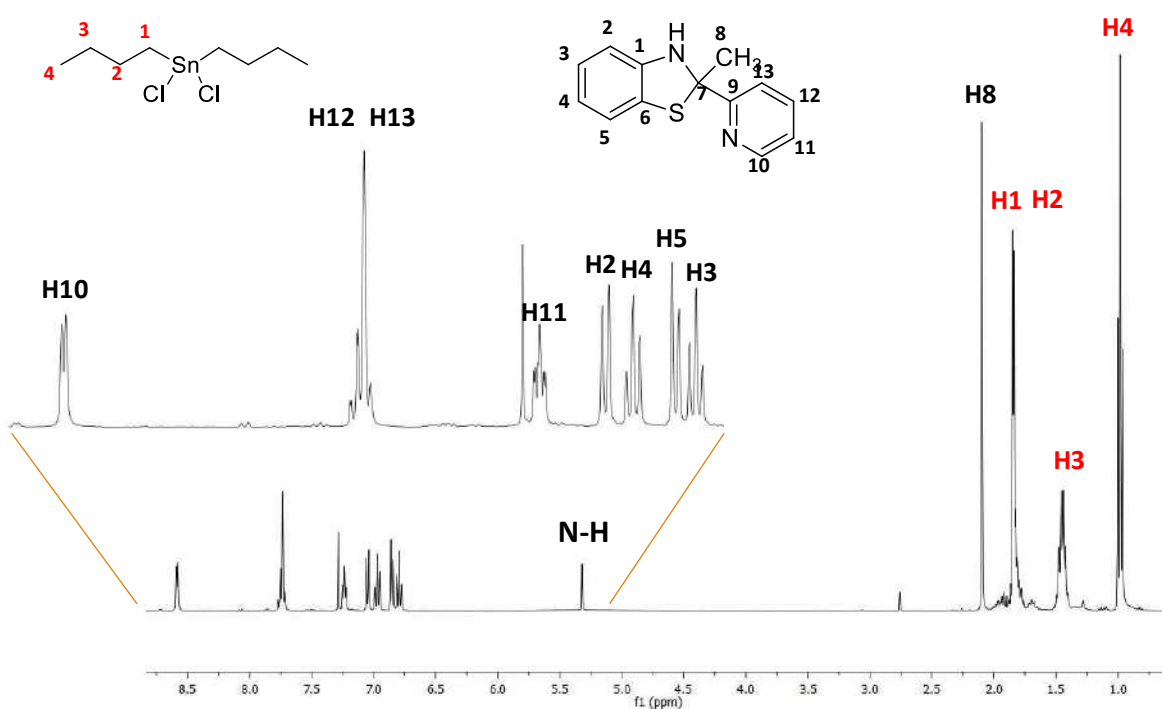


Figura 12. Espectro de RMN de ^1H del primer análisis de reactividad de **2**

El espectro de resonancia indica que no se llevó a cabo ningún tipo de reacción, ya que tanto los desplazamientos como las multiplicidades de las señales se mantuvieron relativamente iguales. Es interesante mencionar que a pesar de que el espectro no muestra cambios significativos, el aspecto macroscópico tuvo un cambio considerable (un aceite rojo intenso, que fue producto de la reacción de dos polvos blancos).

Se propuso que el cloroformo deuterado es muy ácido y provocaba la degradación de este tipo de compuestos, por lo que se repitió la reacción con el organometálico dibutilado de estaño en condiciones anhidras, y se obtuvo un espectro de protón en acetona no deuterada con un inserto de C_6D_6 , el espectro de RMN de ^1H se muestra a continuación:

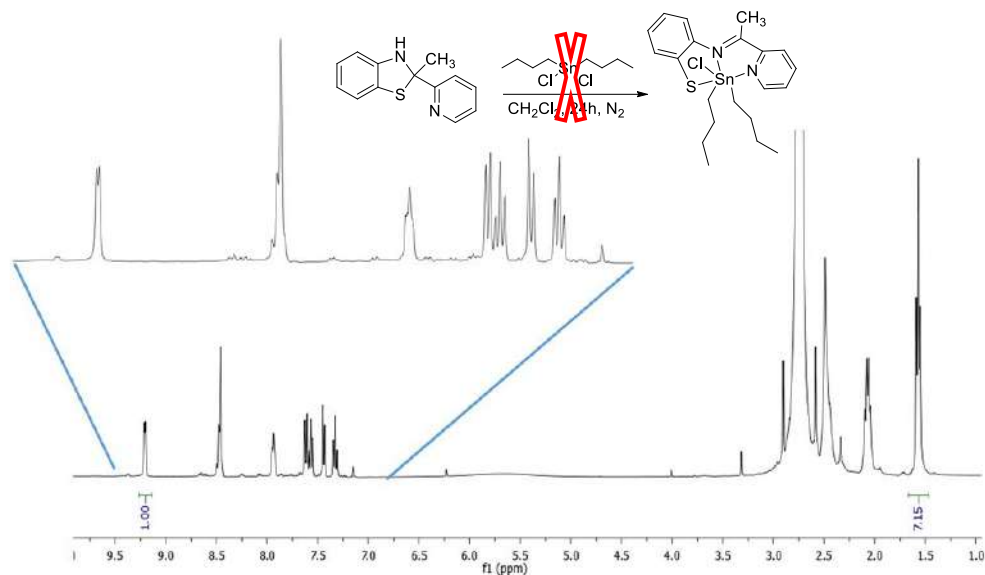


Figura 13. Espectro de RMN de ^1H $\text{CO}(\text{CH}_3)_2$ con inserto de C_6D_6

El espectro de RMN de ^1H resultante no mostró cambios significativos en los desplazamientos de la materia prima, otra observación es que la relación entre el protón piridínico que aparece en 9.36 ppm (normalmente usado como monitor) y el grupo $-\text{CH}_3$ del sustituyente *n*-butílico es de 1:7, cuando se esperaría una relación 1:6. Debido a que se había observado con anterioridad que este tipo de compuestos tiende a degradarse, se tomó nuevamente un espectro de RMN de ^1H tres días después del espectro original, el cual se muestra a continuación:

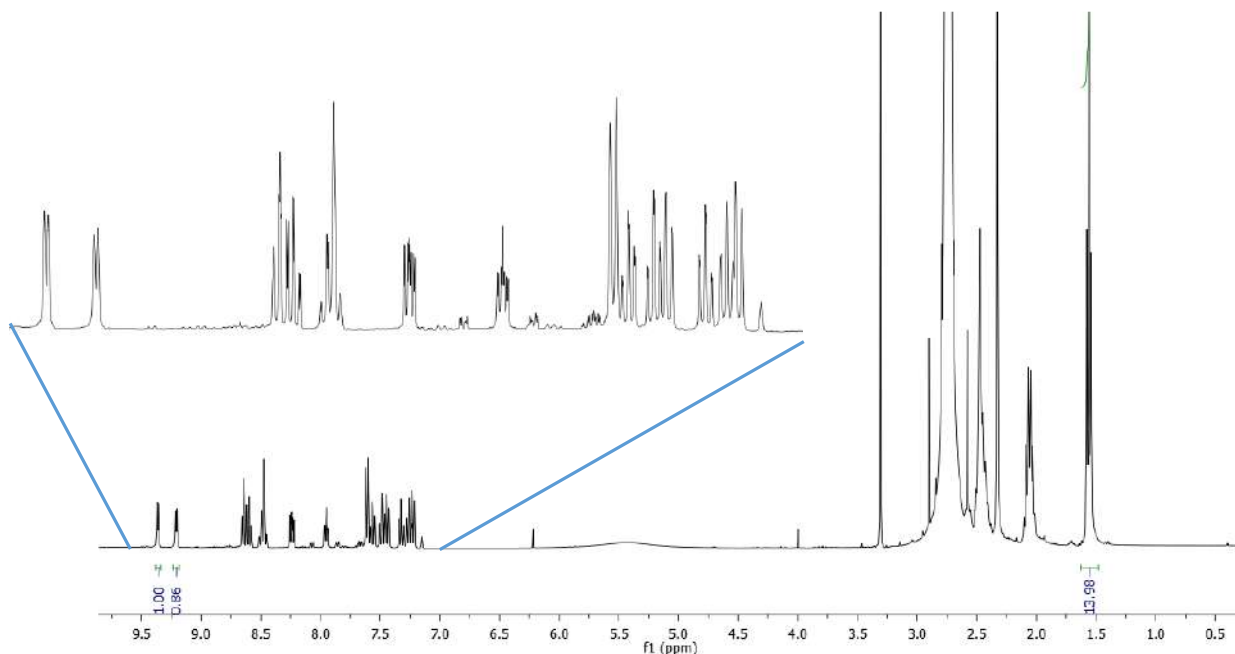


Figura 14. Espectro de RMN ^1H en $\text{CO}(\text{CH}_3)_2$ con inserto de C_6D_6 después de 3 días

Resultados

En este espectro, se aprecia la aparición de una señal en 9.36 ppm con una relación casi 1:1 con respecto al protón monitor en 9.21 ppm, que en el espectro original era prácticamente inexistente, mientras que la relación entre cada una de ellas y el metilo terminal del sustituyente *n*-butílico es de 1:14. De estos resultados se puede observar que la señal de los protones butílicos se mantuvo una relación constante en cuanto a intensidad, además de que su multiplicidad y desplazamiento químico tampoco se vieron afectados. Se tomó un espectro después de siete días y donde nuevamente se observa la disminución de la intensidad de la señal monitor en 9.21 ppm y el aumento de la intensidad de la señal en 9.36 ppm.

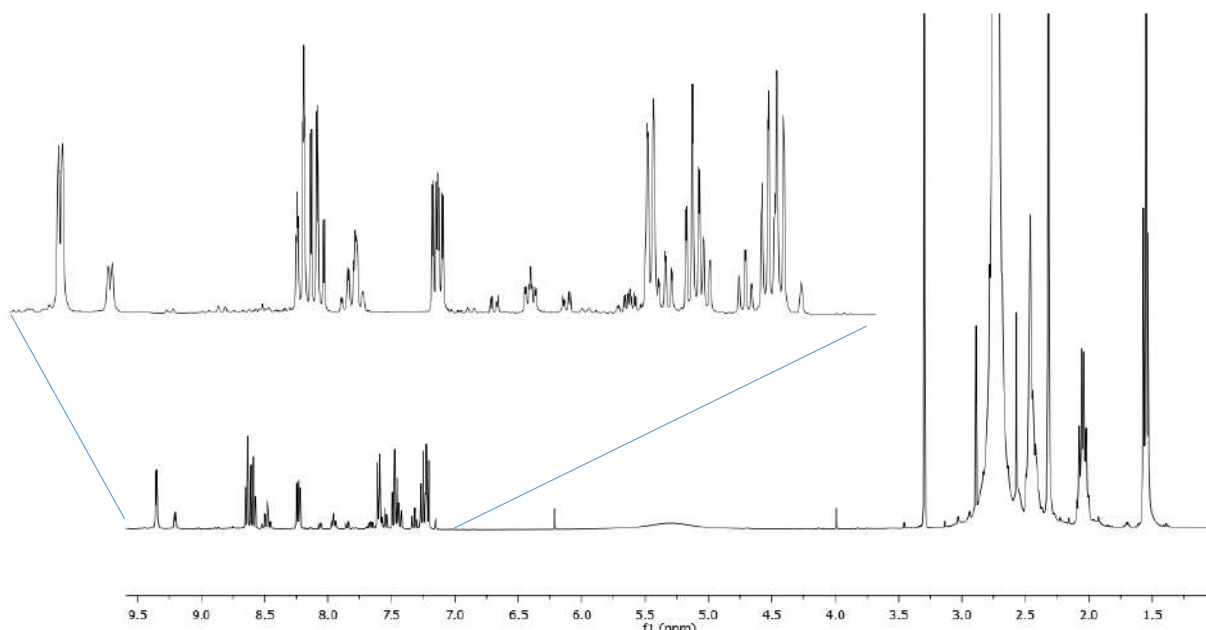


Figura 15. Espectro de RMN ^1H en $\text{CO}(\text{CH}_3)_2$ con inserto de C_6D_6 después de 7 días

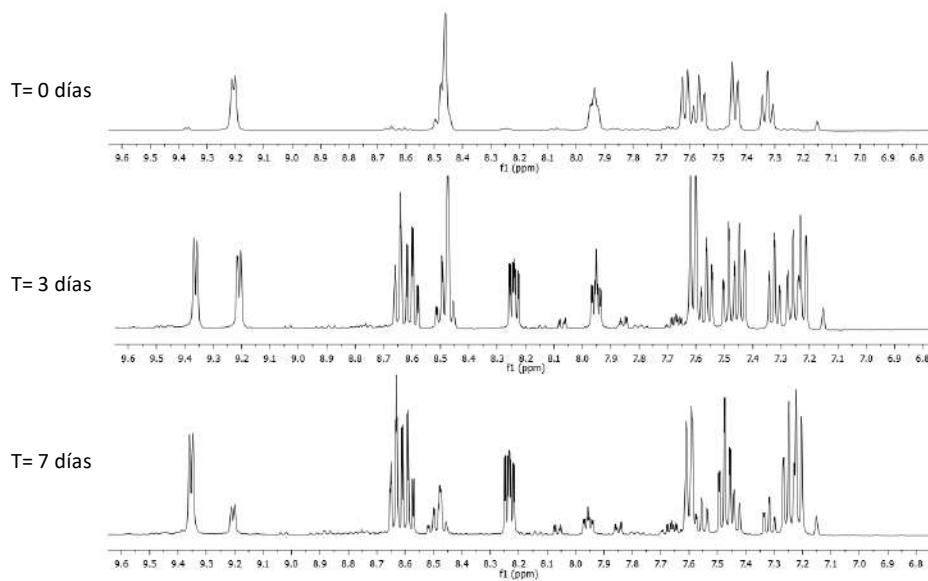


Figura 16. Comparación de espectros de RMN de ^1H en $\text{CO}(\text{CH}_3)_2$ con inserto de C_6D_6

Resultados

Observando los espectros obtenidos, y el hecho de que las señales en la zona de aromáticos sufren cambios considerables, mientras que las señales correspondientes a los protones butílicos en la zona de alifáticos se mantienen constantes, se concluye que la reacción de complejación no se llevó a cabo. De particular interés son las señales en la zona de aromáticos que muestran multiplicidades similares a las vistas en los complejos con forma abierta coordinados a estaño. Así, las señales de los protones 12 y 13, se muestran traslapadas como una señal múltiple en 7.68 ppm, pero se separan a dos señales, una doble y una triple en este espectro. Los desplazamientos relativos son distintos a los del complejo monobutilado ya reportado en el grupo de trabajo²⁸, por lo que se argumenta que el complejo butilado no se formó. De estas observaciones se propone que lo obtenido en estos espectros fue que el 2-metil-2-piridil-2,3-dihidrobentotiazol (**2**) experimentó una apertura (forma abierta), la cual fue promovida por el compuesto organometálico de estaño presente en solución.

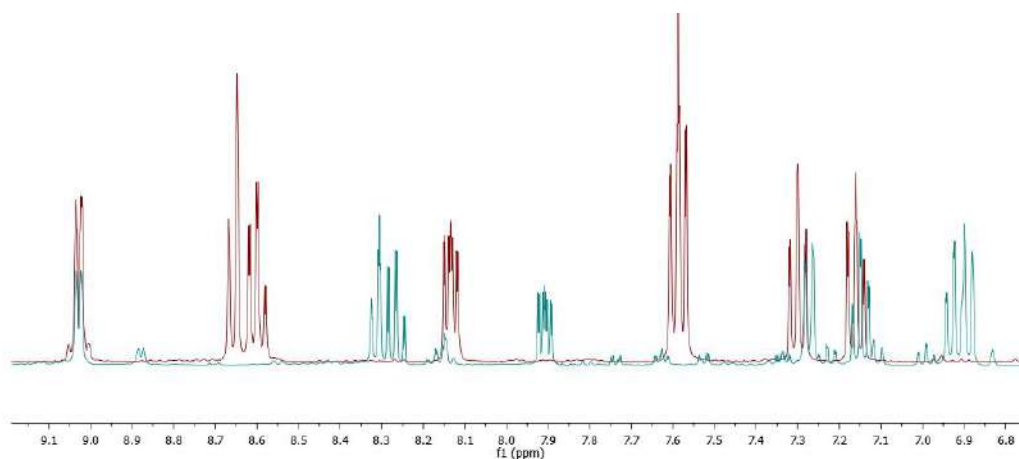


Figura 17. Comparación del espectro monobutilado (rojo) y el espectro obtenido en $\text{CO}(\text{CH}_3)_2$ con inserto de C_6D_6 (azul).

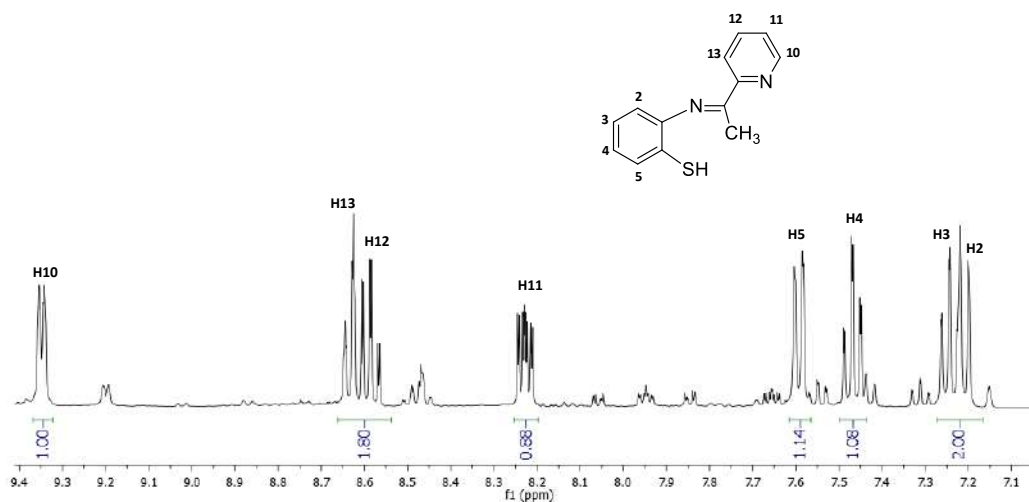


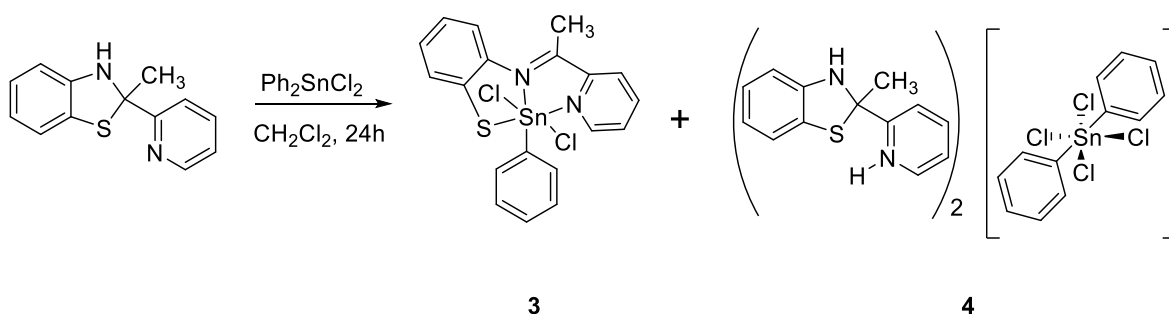
Figura 18. Espectro propuesto de RMN de ^1H para la forma imínica de **2**

Resultados

La forma abierta (imina) de un dihidrobenzotiazol no se ha reportado previamente en la literatura ni en solución ni estado sólido; la forma abierta que se deduce del espectro anterior podría estar estabilizada por la formación de un aducto como el mostrado en la sección de antecedentes²⁵ pero se requieren más experimentos para confirmar esta propuesta.

5.2.2 Reactividad de **2** frente a Ph_2SnCl_2

La reacción de difenildicloroestaño(IV) (**1**) con el precursor **2** no produjo el compuesto difenilado como se había propuesto. Esta reacción dio una mezcla de dos compuestos separados por cristalización fraccionada como se mencionó en la sección de metodología.



Esquema 32. Productos obtenidos de la reacción de **2** frente a Ph_2SnCl_2

El compuesto **3** ya ha sido informado anteriormente²⁸ y fue preparado a partir de una reacción equimolar entre el precursor **2** y el compuesto $[\text{SnPhCl}_3]$. El compuesto iónico **4** fue obtenido como solvato de diclorometano ($\mathbf{4} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$) y caracterizado por difracción de rayos X de monocristal.

En esta reacción es importante destacar que, como subproducto se genera cloruro de hidrógeno, el cual es altamente ácido y, por tanto, acidifica el medio. A causa de la acción de dicho medio ácido se puede observar la protonación del precursor de ligante **2** seguido de la cloración del diclorodifenilestaño(IV), dando como resultado un compuesto iónico (**4**), así como la ruptura del enlace Sn-Ph, para formar el complejo monofenilado previamente reportado (**3**). El espectro de RMN ^1H se muestra a continuación.

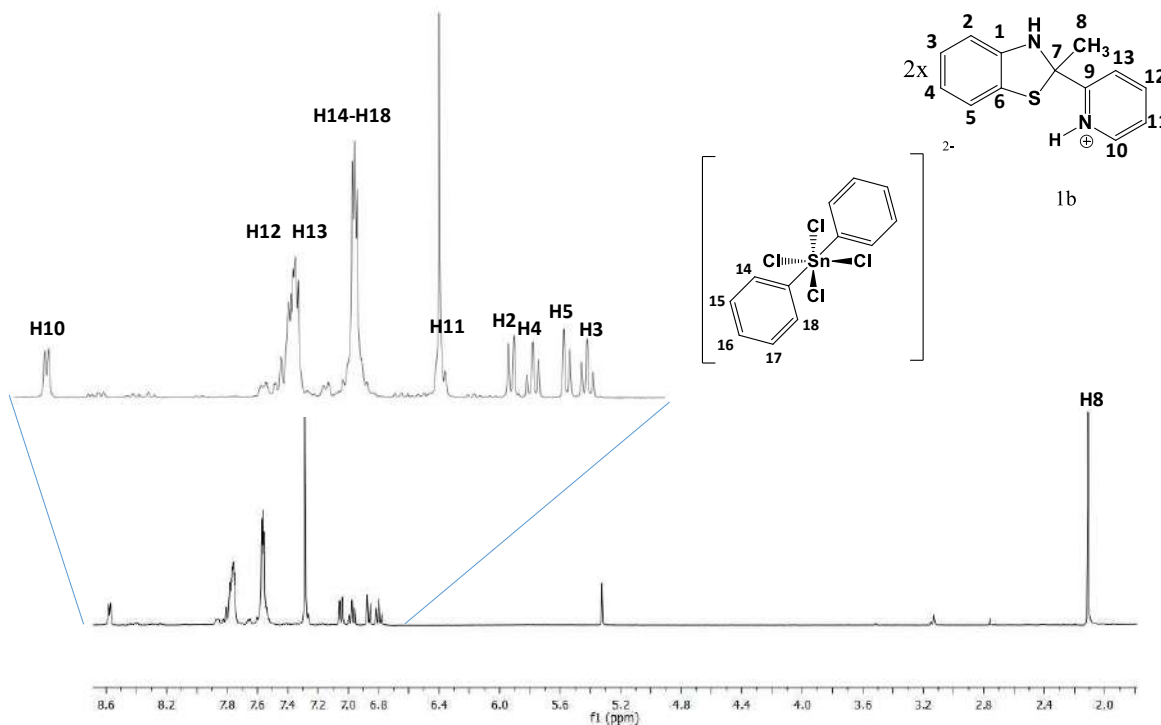


Figura 19. Espectro de RMN de ^1H para la mezcla obtenida de la reacción de **2** con $[\text{SnPhCl}_2]$ (CDCl_3 , 400 MHz, T_{amb})

La resonancia magnética nuclear de la mezcla obtenida muestra desplazamientos muy similares al precursor de ligante, esto es debido a que actúa únicamente como contraión hacia el compuesto organometálico de estaño.

Con fines comparativos, es pertinente revisar las interacciones moleculares en la red cristalina del compuesto **2** ya reportado en la literatura²⁸ y analizar los cambios presentes con respecto al compuesto **4**. A continuación, se discute la estructura molecular y cristalina de $\mathbf{4} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

La estructura molecular obtenida por difracción de rayos X de monocristal de **2** reveló la presencia del heterociclo de dihidrobenzotiazol en su forma cerrada, y como enantiómero R, el cual cristalizó en el grupo quiral espacial $P2_12_12_1$. El anillo de cinco miembros del dihidrobenzotiazol mostró una conformación de sobre, con el C7 fuera del plano. Los átomos donadores S y N2 no son coplanares entre sí, este arreglo sinclinal podría impedir la formación de anillos quelato $\kappa^2\text{-S,N}$ con centros metálicos.

A pesar de su simpleza estructural, el precursor **2** mostró un ensamblaje cristalino intrincado; la cohesión en el cristal se debe principalmente a la presencia de interacciones por puente de hidrógeno relacionadas por un eje de tornillo en la dirección del eje b, además de las interacciones intermoleculares C-H- π y C-H-S e interacciones C-H- π y C-H-S.

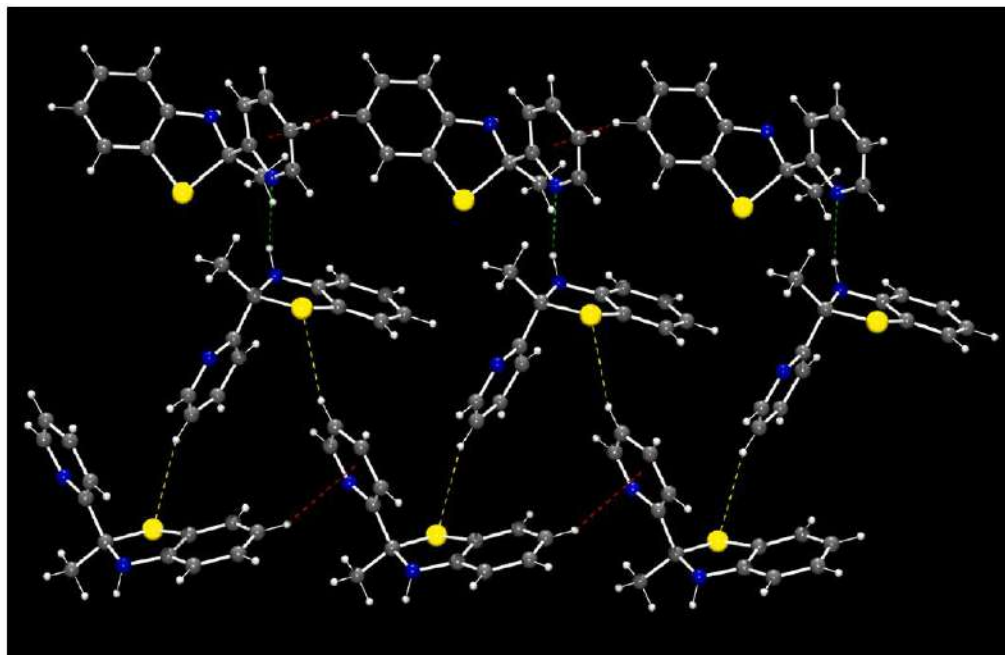


Figura 20. Red cristalina del compuesto 2

Por otro lado, el complejo iónico $\{H_2\}[SnPh_2Cl_4] \cdot CH_2Cl_2$ (**4**· CH_2Cl_2) cristalizó en un sistema cristalino triclinico, grupo espacial $P-1$. En este caso, el centro metálico en el anión se encuentra en un ambiente octaédrico ligeramente distorsionado, producto de una reacción de adición de cloruros hacia el dicloruro de difenilestano(IV), dando lugar a un anión difeniltetracloroestano(2-), $[SnPh_2Cl_4]^{2-}$. En este complejo iónico, dos moléculas protonadas del precursor 2-metil-2-piridil-2,3-dihidrobencod[tiazol] $\{H_2\}^+$ funcionaron como catión.

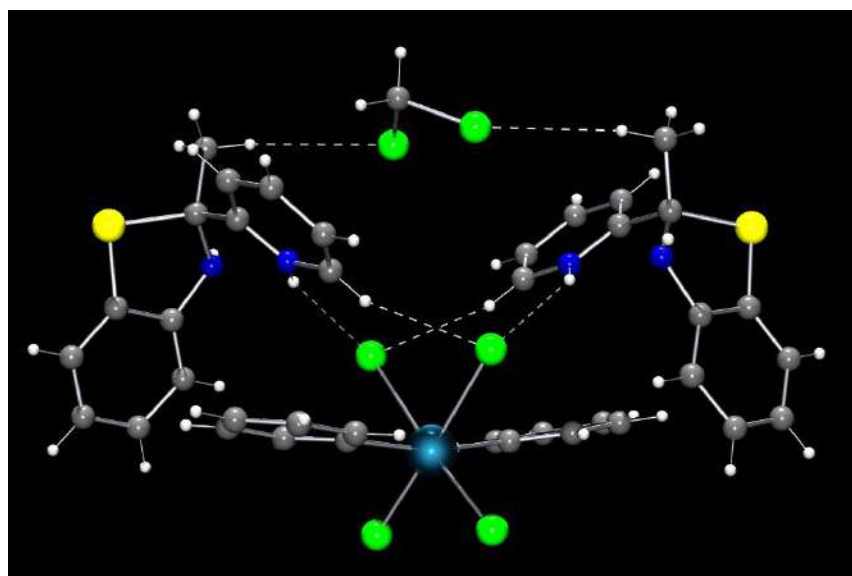


Figura 21. Estructura de rayos X del compuesto 4

Resultados

En el compuesto $4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, el anillo de cinco miembros del dihidrobenzotiazol protonado $\{\text{H}_2\}^+$ mantuvo su conformación de sobre, donde los átomos de S y N2 no son coplanares entre sí. El compuesto $4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ también mostró interacciones intrincadas en la red cristalina. Las interacciones intermoleculares principales que se pueden ver en el cristal son interacciones por puente de hidrógeno: Sn-Cl---H-N y Sn-Cl---H-C. En el primer tipo (Cl---H-N), dos átomos de cloro en posición *cis* (Cl1, Cl2) interactúan con los protones ácidos del anillo piridínico protonado de dos moléculas de dihidrobenzotiazol. El átomo Cl1 a su vez, interactúa con una molécula colindante de dihidrobenzotiazol, pero hacia el protón ácido del anillo de cinco miembros. En el segundo tipo de interacción (Sn-Cl---H-C), los átomos de cloro Cl3, Cl4 interactúan con protones enlazados a átomos de carbono de anillos piridínicos de dos moléculas de hidrobenzotiazol diferentes. Estas interacciones distorsionan la geometría octaédrica del átomo de estaño; las interacciones más fuertes (Sn-Cl---H-N) provocan distancias más largas en dos de los cloros del centro metálico, con distancias de 2.48, 2.49, 2.75 y 2.80 Å. Otras interacciones C-H---pi también fueron observadas entre anillos aromáticos del precursor protonado y el $[\text{SnPh}_2\text{Cl}_4]^2$.

Por último, la molécula de CH_2Cl_2 muestra dos tipos de interacciones, C-H---Cl-C hacia el metilo del anillo de hidrobenzotiazol, y C-H---pi hacia el fenilo del organometálico de estaño. A diferencia del compuesto **2**, no se observaron interacciones del tipo C-H---S.

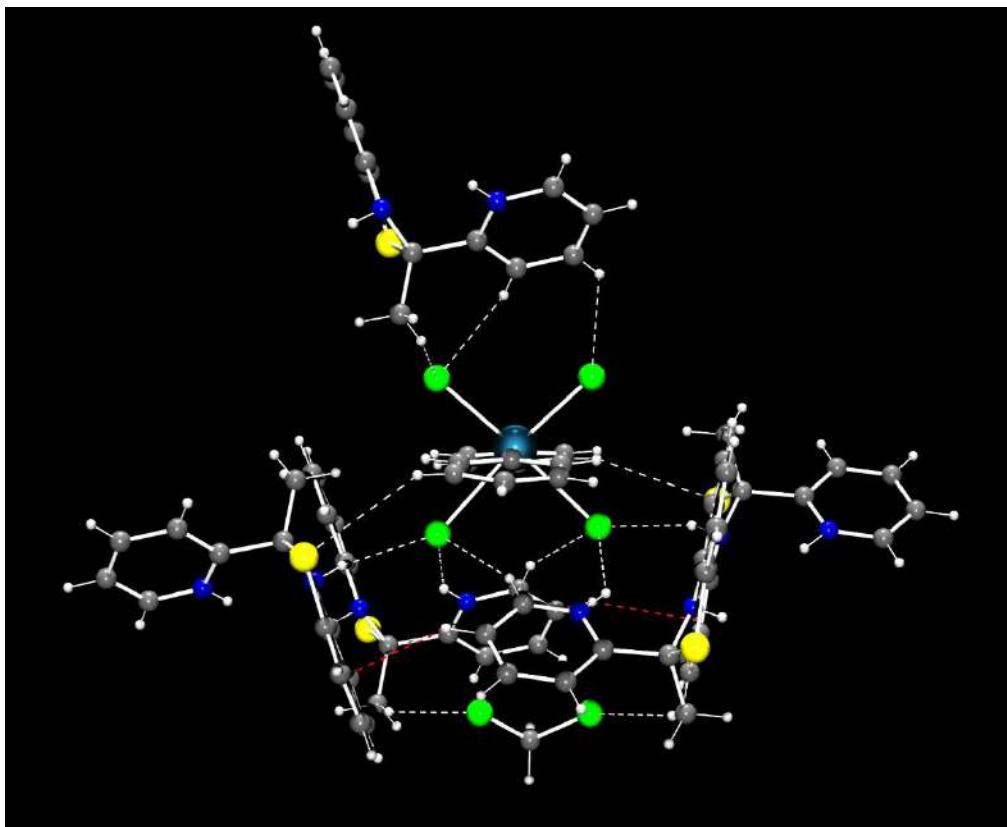
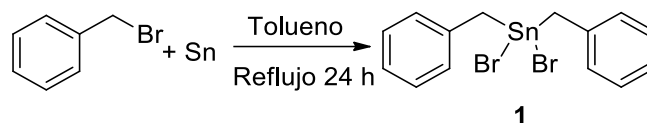


Figura 22. Interacciones intermoleculares en la red cristalina

Resultados

5.3 Síntesis del complejo 5

Para preparar el compuesto **5**, primero se sintetizó el dibromodibencilestaño(IV) (**1**) por medio de la reacción mencionada en la metodología:



Esquema 33. Reacción de formación de **1**

Para fines comparativos, se obtuvo su espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 el cual concuerda con lo reportado en la literatura, y tiene patrones de señales características para un anillo bencílico, con sus respectivas señales satélite en torno al carbono enlazado a estaño.

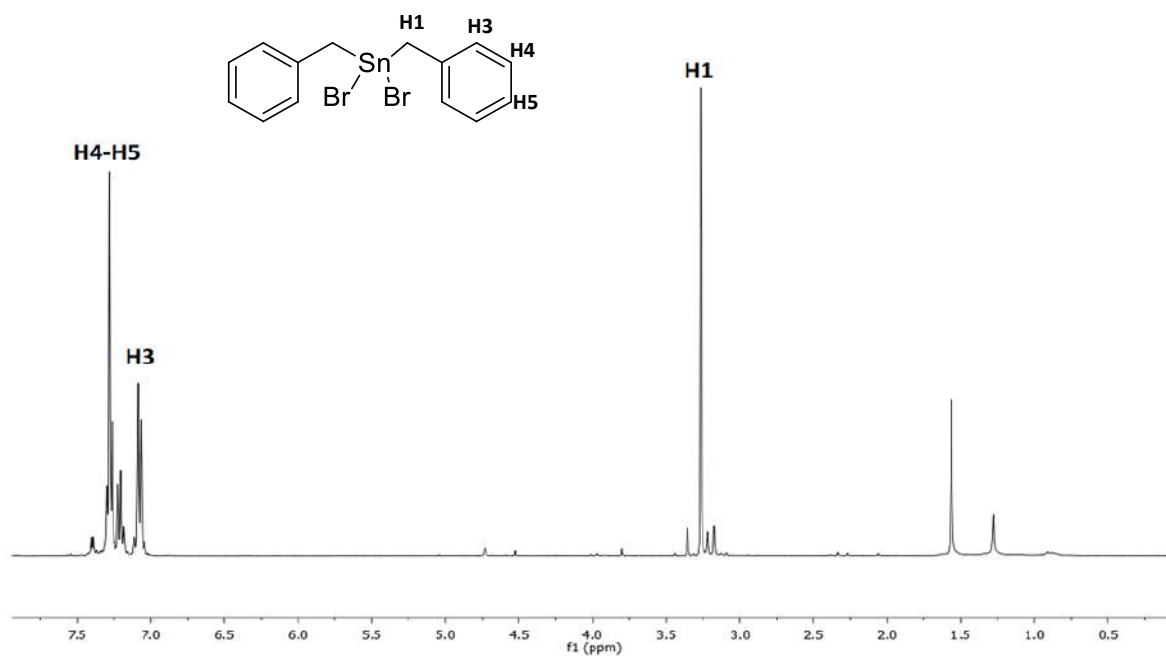
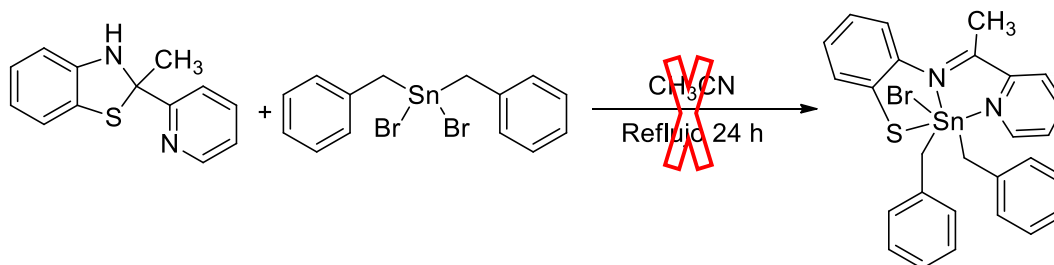


Figura 23. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de dibromodibencilestaño(IV).

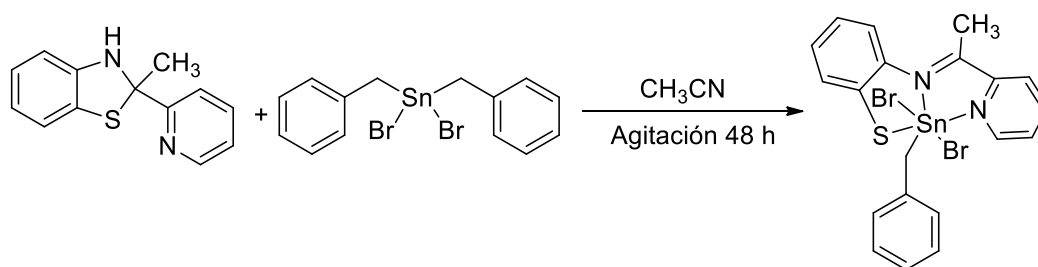
A continuación, se hizo reaccionar el compuesto organometálico **1** con el precursor **2**, en donde se esperaba obtener el complejo dibencilado:

Resultados



Esquema 34. Reacción propuesta entre el precursor de ligante y el dibromo dibencil estaño

Sin embargo, los resultados indicaron que, utilizando esta materia prima, el enlace Sn-CH₂Ph fue activado, liberando tolueno como subproducto, dando como resultado el complejo monobencilado.



Esquema 35. Reacción de obtención del complejo **5**

Se realizaron experimentos bajo diversas condiciones de reacción, por ejemplo, cambiando los disolventes o añadiendo DABCO para capturar el HBr en forma de bromohidrato de DABCO y posiblemente neutralizando el medio ácido, buscando prevenir la ruptura del enlace Sn-C, ya que se tienen reportes en la bibliografía donde se demuestra que la adición de DABCO ha sido exitosa cuando el átomo de estaño ha experimentado este tipo de rupturas.³¹ A pesar de esto, siempre se obtuvo el complejo resultante de la ruptura de dicho enlace, así como la materia prima sin reaccionar, lo cual concuerda con los resultados obtenidos en la reacción de complejación del compuesto fenilados. A continuación, se procedió a obtener la espectroscopía y difracción de rayos X correspondiente al complejo obtenido.

5.3.1 Espectroscopía de infrarrojo.

Los compuestos **2** y **5** fueron analizados en estado sólido por espectroscopía vibracional de infrarrojo, en pastilla de KBr, para identificar las bandas características de los grupos funcionales. El espectro IR del precursor **2** mostró la banda de estiramiento del enlace N-H

³¹ J. G. Alvarado-Rodríguez, S. González-Montiel, N. Andrade-López, J. A. Cogordan, L. L. Lima-Ortiz, (2010) Polyhedron **29**, 2283–2290.

Resultados

a 3151 cm^{-1} , misma que desapareció en el espectro del complejo (5), evidenciando la forma abierta (base de Schiff) del precursor.

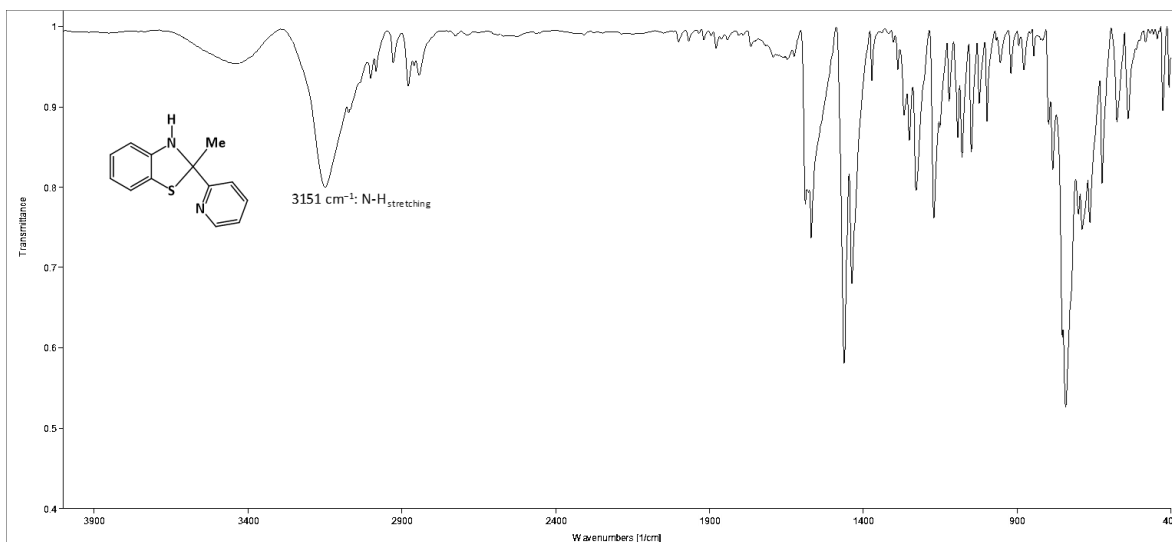


Figura 24: Espectro de infrarrojo del compuesto 2

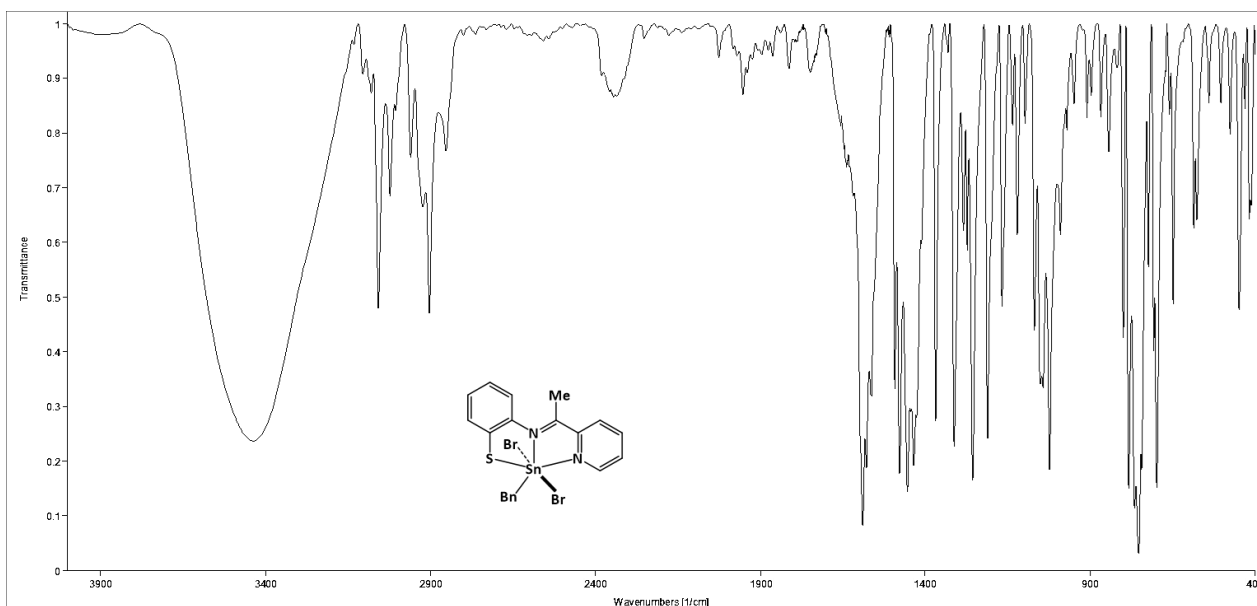


Figura 25. Espectro de infrarrojo del compuesto 5

5.3.2 Estudios de resonancia magnética nuclear.

La solubilidad de los cristales del complejo 5 en disolventes deuterados comunes como CHCl_3 , C_6H_6 o tolueno es prácticamente nula. Cuando se intentó disolver el complejo en DMSO-d_6 , la solución adquirió un color amarillo pálido. Su espectro de RMN de ^1H mostró

Resultados

un conjunto de señales que indicaban la descomposición del complejo. La solubilidad del complejo en acetona fue suficiente para obtener espectros de RMN.

El espectro de RMN de ^1H del precursor **2** mostró la señal de H10 en 8.53 ppm; después de la apertura del anillo de dihidrobenzotiazol y la coordinación de su forma de ligante hacia el átomo de estaño(IV), este protón sufrió un desplazamiento hacia 8.98 ppm. Además, la coordinación de también es corroborada gracias a las señales satélite [$^3J(\text{H}10-^{119}\text{Sn}) = 18.5$ Hz]. Es importante destacar que las constantes de acoplamiento $^2J(\text{CH}_2-^{119/117}\text{Sn})$ son muy diferentes en los complejos **1** y **5**. Así, mientras que en el complejo **1** el átomo de estaño es tetracoordinado y su constante de acoplamiento es 71.9 Hz, en el compuesto **5** (que es hexacoordinado) su valor es [$^2J(\text{H}-^{119/117}\text{Sn}) = 127.9/122.4$ Hz] debido a su cambio en la geometría. Otro punto importante que vale la pena analizar, es que debido al traslape que existe en las señales de los protones H3, H4, H5 y los protones correspondientes a los carbonos bencílicos *meta* y *para*, no fue posible asignarlos de manera inequívoca, sin embargo, el conjunto de señales que aparece entre 7.17 y 7.3 ppm, integra para seis protones que corresponde con los protones presentes en esas señales.

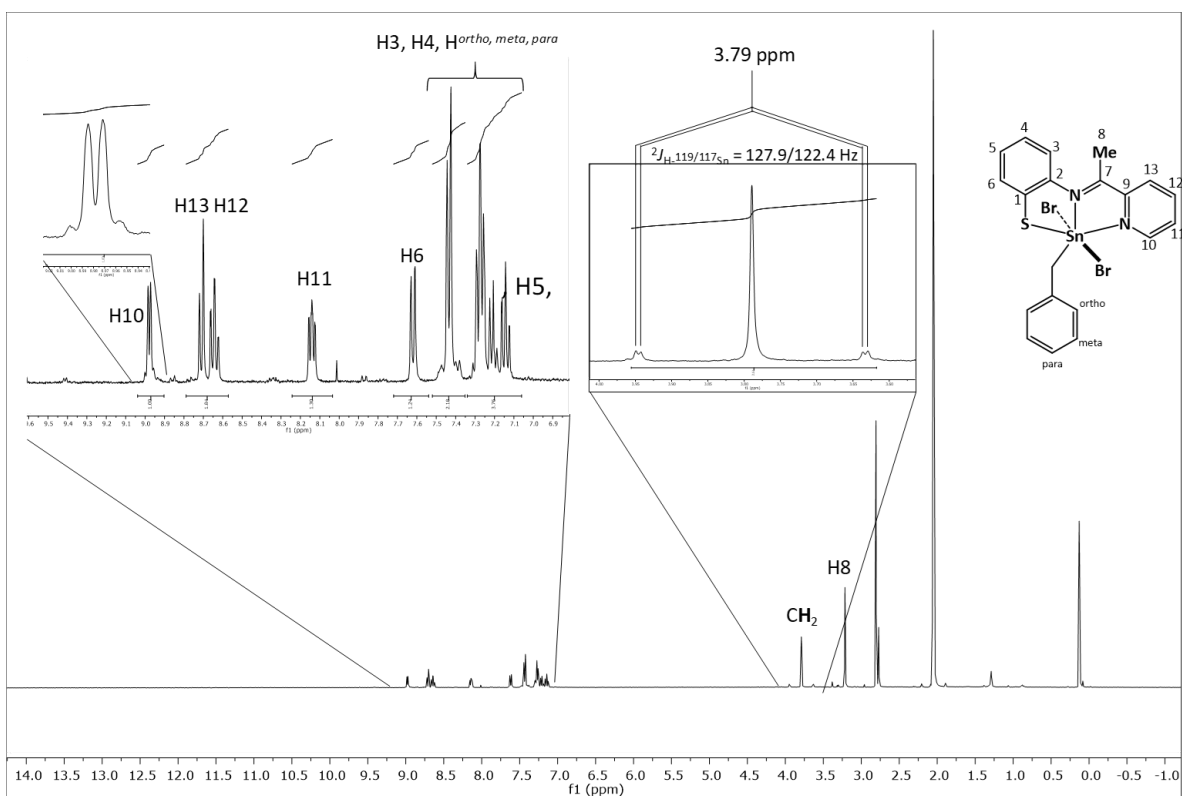


Figura 26. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **5**

También fue obtenido el espectro de RMN de ^{13}C , sin embargo, no fue posible asignarlo de forma precisa debido a que no se pudo obtener un espectro con las acumulaciones suficientes.

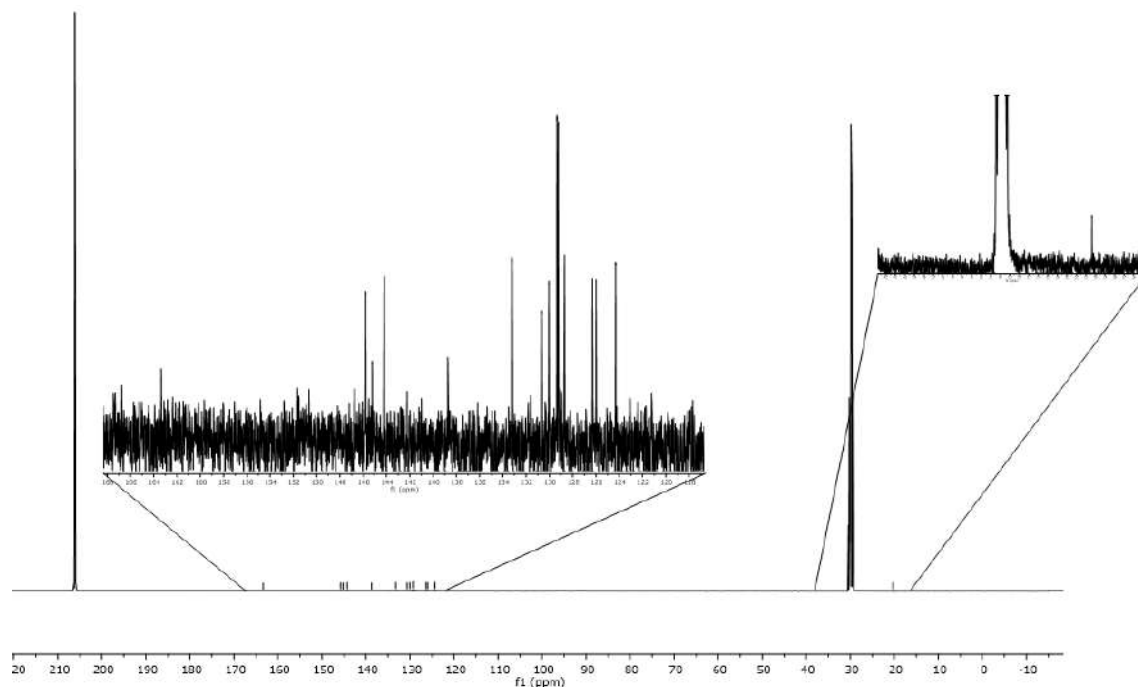


Figura 27. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 5

El espectro de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 5 mostró una señal en -281.8 ppm, confirmando la existencia de una sola especie de estaño. Este desplazamiento químico es más alto que el obtenido en el material de partida dibromodibencilestaño(IV) (0.19 ppm) y concuerda con lo esperado en complejos hexacoordinados de estaño (-200 a -400 ppm).

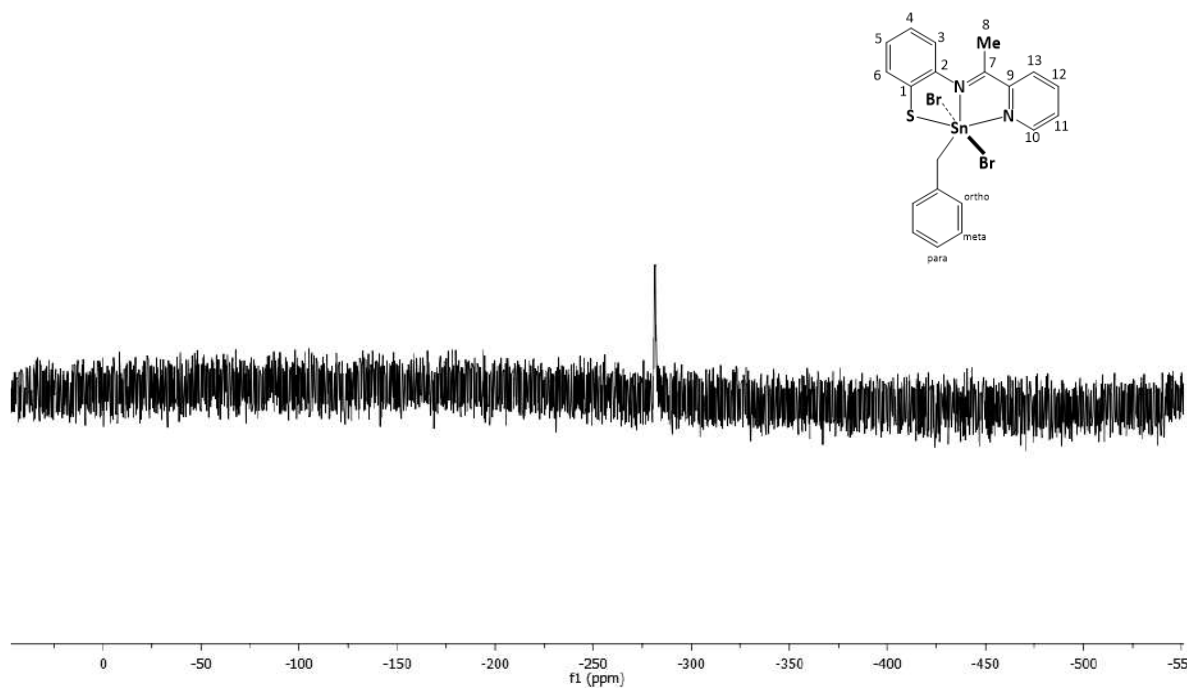


Figura 28. Espectro de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (158 729 scans) del compuesto 5

Resultados

5.3.3 Estudios de difracción de rayos X de monocristal

Las estructuras cristalinas en estado sólido fueron obtenidas por medio de estudios de difracción de rayos X de monocristal a temperatura ambiente. Cristales adecuados para dichos estudios fueron obtenidos por evaporación lenta del complejo en acetonitrilo. Los datos cristalográficos son resumidos en la tabla 1 y las distancias de enlace para **5** y ángulos seleccionados son mostrados en la tabla 2. Las estructuras fueron resueltas por métodos directos usando el paquete de software CrysAlis³² y SHELXTL,³³ y las interacciones intra- e intermoleculares se analizaron por medio del programa Mercury. La estructura del complejo se muestra en la figura 29.

Tabla 1. Datos cristalográficos seleccionados del compuesto **5**

	4 ·CH ₂ Cl ₂	5
		[Sn(L)BnBr ₂]
Fórmula empírica	C ₁₄ H ₁₄ NSCl ₂ Sn	C ₂₀ H ₁₈ Br ₂ N ₂ SSn
Peso molecular	417.91	596.93
Temperatura/K	294	294
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P-1	P2 ₁ /c
a/Å	11.4655(2)	8.3427(2)
b/Å	11.5871(2)	19.9540(5)
c/Å	17.9504(3)	13.1285(3)
α/°	102.336(2)	90
β/°	95.817(2)	101.514(2)
γ/°	110.553(2)	90
Volumen/Å ³	2140.47(7)	2141.52(9)
Z	6	4
ρ _{calc} /cm ³	1.945	1.851
μ/mm ⁻¹	2.295	5.029
F(000)	1230.0	1152.0
Tamaño del cristal/mm ³	0.3 × 0.3 × 0.3	0.5 × 0.4 × 0.4
Intervalo 2θ	6.18 to 52.74	6.334 to 52.744
Reflexiones recolectadas	131998	139859
Reflexiones independientes	8757	4381
Ind. Ref. (R _{int})	0.0432	0.0395
GOF en F ²	1.067	1.091
R1, wR2 [I > 2r(I)]	0.0357, 0.0905	0.0278, 0.0601
R1, wR2 [todos los datos]	0.0446, 0.0978	0.0382, 0.0668
Picos residuales más grandes (e Å ⁻³)	0.92/-0.85	0.65/-0.75

³² Agilent (2014). *CrysAlis PRO*. Agilent Technologies Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England.

³³ Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst.* **A71**, 3-8.

Resultados

El complejo **5** cristalizó en el sistema cristalino monoclinico, en el grupo espacial $P2_1/c$. En el complejo, el átomo central de Sn(IV) tiene un ambiente hexacoordinado, el cual presenta una geometría octaédrica distorsionada. En la molécula se presentan ángulos como el C14-Sn1-N1 (170.33°) y S1-Sn1-Br1 (90.42°) muy cercanos a los ángulos ideales (180° y 90°) propios de un arreglo octaédrico. La distorsión observada se atribuye a la formación de un anillo heterocíclico lo cual limita su flexibilidad.

Tabla 2. Distancias de enlace y ángulos en torno al centro metálico para el compuesto **5**

Átomos	Distancia/Å	Átomos	Ángulos ($^\circ$)	Átomos	Ángulos($^\circ$)
Sn1-Br2	2.67(5)	C14-Sn1-N1	170.33(12)	N2-Sn1-Br2	82.47(8)
Sn1-Br1	2.65(5)	C14-Sn1-S1	108.33(11)	N2-Sn1-Br1	87.29(8)
Sn1-S1	2.45(9)	N2-Sn1-S1	152.48(8)	N1-Sn1-Br2	86.58(7)
Sn1-N1	2.25(3)	Br2-Sn1-Br1	168.40(17)	N1-Sn1-Br1	85.05(7)
Sn1-N2	2.26(3)	S1-Sn1-Br2	90.42(3)	C14-Sn1-Br2	93.51(14)
Sn1-C14	2.18(3)	S1-Sn1-Br1	96.24(3)	C14-Sn1-Br1	93.40(14)

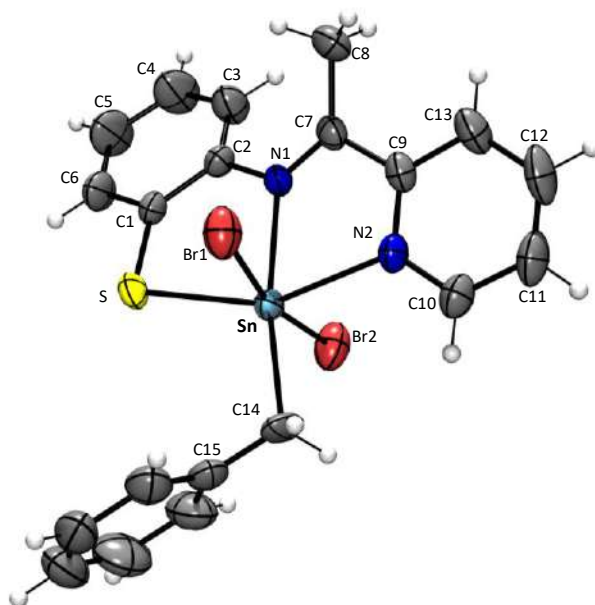


Figura 29. Estructura molecular del compuesto **5**

La estructura molecular del compuesto **5** muestra un patrón de coordinación tridentado κ^2-N, N', S . Así, considerando este patrón de coordinación, dos distintos tipos de enlace son establecidos. Primero, los nitrógenos imínico y piridínico dan lugar a la formación de un anillo quelato de cinco miembros, siendo el enlace Sn-N_{imínico} significativamente más corto que el Sn-N_{piridínico} [2.249(3) y 2.264(3) Å respectivamente], ambos más largos que la suma de sus radios covalentes $\Sigma r_{cov}(Sn, N) = 2.16$ Å. Por otro lado, un segundo anillo quelato es

Resultados

formado por el enlace covalente del grupo tiolato y la coordinación con el nitrógeno imínico hacia el centro metálico. La coordinación es completada por un enlace Sn–C y dos enlaces Sn–Br. La suma de todos los ángulos en torno al centro metálico es 1566.23° , siendo 1620° la suma total de una geometría octaédrica ideal, con lo que se puede asignar el porcentaje de geometría octaédrica como 97 % octaédrica.

La geometría hexacoordinada en torno al átomo metálico obstaculiza cualquier posible interacción intermolecular donde el átomo de estaño pudiera estar involucrado, a diferencia de lo observado en complejos de estaño con un menor número de coordinación. En cuanto a las interacciones intermoleculares observadas en la red cristalina, se pueden apreciar dos tipos principales. La primera, son interacciones por puente de hidrógeno entre los átomos de bromo de una molécula, y los átomos de hidrógeno de la molécula vecina, de los cuales se observan dos tipos distintos de las mismas, interacción bromo protón de metilo ($\text{Br-H}_{\text{CH}_3} = 3.00 \text{ \AA}$) y bromo y protón piridínico ($\text{Br-H}_{\text{Piridina}} = 2.94 \text{ \AA}$), las distancias de estas interacciones son ligeramente más cortas que la suma de los radios de van Der Waals [$\Sigma r_{\text{cov}} = 3.15 \text{ \AA}$] y permiten que la red cristalina crezca en torno al eje b (figura 30).

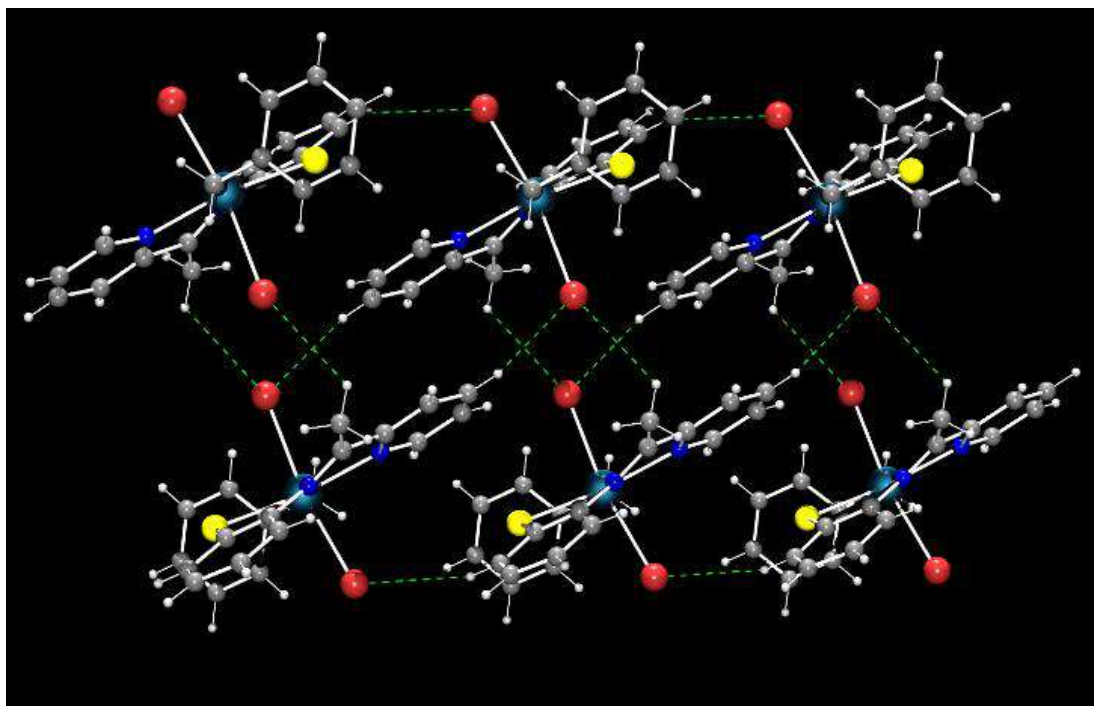


Figura 30. Interacciones por puente de hidrógeno H---Br en el compuesto 5

El segundo grupo de interacciones intermoleculares que se observan son las interacciones por puente de hidrógeno $\text{H}_{\text{bn}}\text{---S}$, y las interacciones π - π entre el metileno y anillos aromáticos del grupo bencilo. Las distancias observadas en la interacción por puente de hidrógeno, $\text{H}_{\text{bn}}\text{---S} = 2.90 \text{ \AA}$, son ligeramente inferiores a la suma de los radios de van der Waals [$\Sigma r_{\text{cov}} = 3.00 \text{ \AA}$] y los valores para las interacciones por π stacking (π - $\pi = 3.33 \text{ \AA}$ y 3.2 \AA)

Resultados

conducen a los valores reportados en la literatura [3.3-3.8 Å].³⁴ Estas interacciones facilitan el crecimiento de la red cristalina en torno al eje a (figura 31).

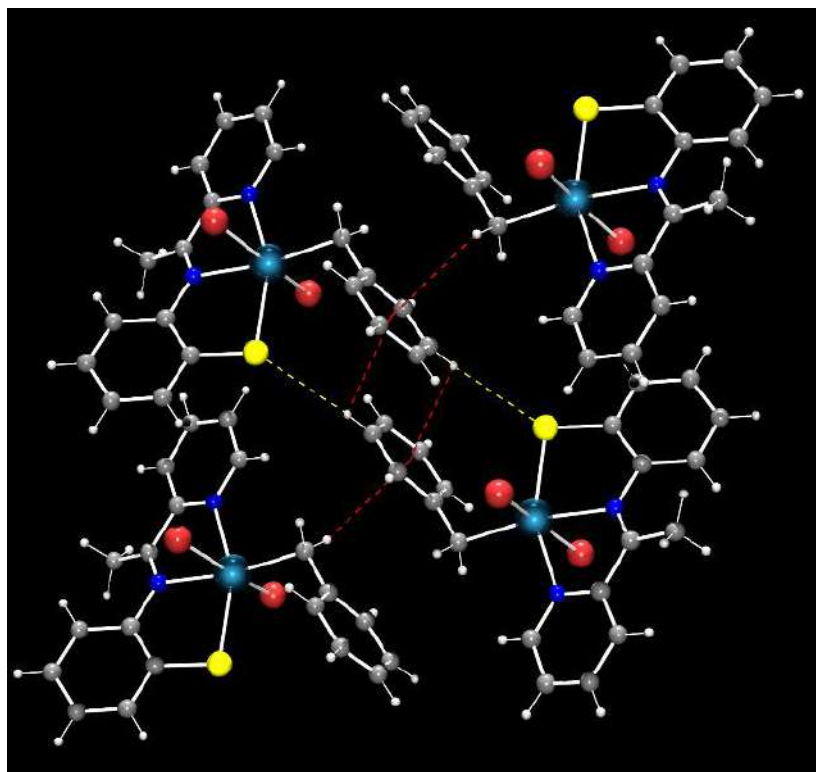


Figura 31. Interacciones S---H y π - π en el compuesto 5

5.3.4 Análisis de superficies de Hirshfeld

Debido a que las superficies de Hirshfeld que rodean a una molécula, y su “huella digital” correspondiente proporcionan información porcentual de las interacciones moleculares, se puede usar esta herramienta para analizar características de una determinada molécula desde el punto de vista de la contribución de dichas interacciones a la red cristalina. Los contactos intermoleculares vistos en las figuras de la red cristalina están efectivamente resumidos en los puntos de la superficie de Hirshfeld; los puntos grandes y rojos indican zonas donde las distancias de interacciones por puente de hidrógeno son más cortas, mientras que las zonas blancas están relacionadas con las zonas donde las interacciones son mayores a las sumas de los radios de vdW. Por ende, las superficies de Hirshfeld son una herramienta útil para observar las interacciones moleculares que encontramos en el análisis anterior (Figura 32).

³⁴ Christoph Janiak, (2000) “A critical account on π - π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands” *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3885–3896

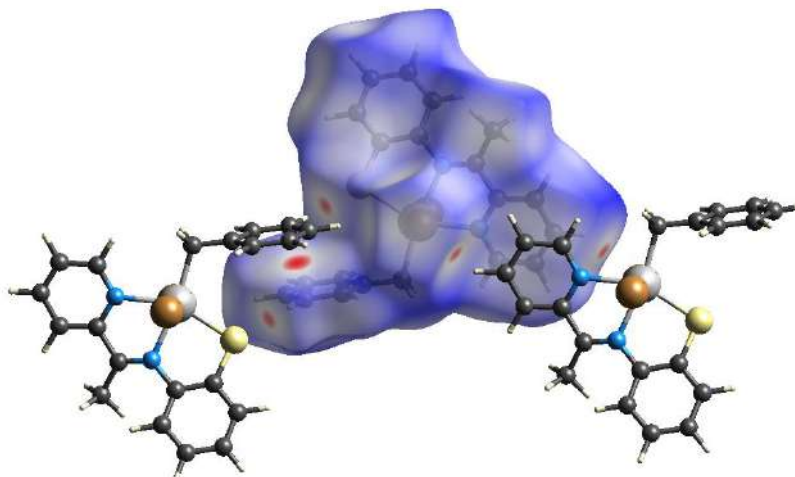


Figura 32. Superficies de Hirshfeld para el compuesto **5**, mapeada con d_{norm} y con moléculas vecinas asociadas a los puntos de interacción.

En la figura 33 pueden apreciarse los diagramas de huella digital mostrando los porcentajes de las contribuciones de interacciones moleculares a la red cristalina. El análisis de estos esquemas de huella digital ayuda a observar la enorme contribución que aportan las interacciones por puente de hidrógeno a la estabilidad de la molécula, las cuales abarcan desde interacciones H-Hal, hasta interacciones π - π . Así mismo las interacciones intermoleculares donde los puentes de hidrógeno no intervienen, componen solamente un 7.6%.

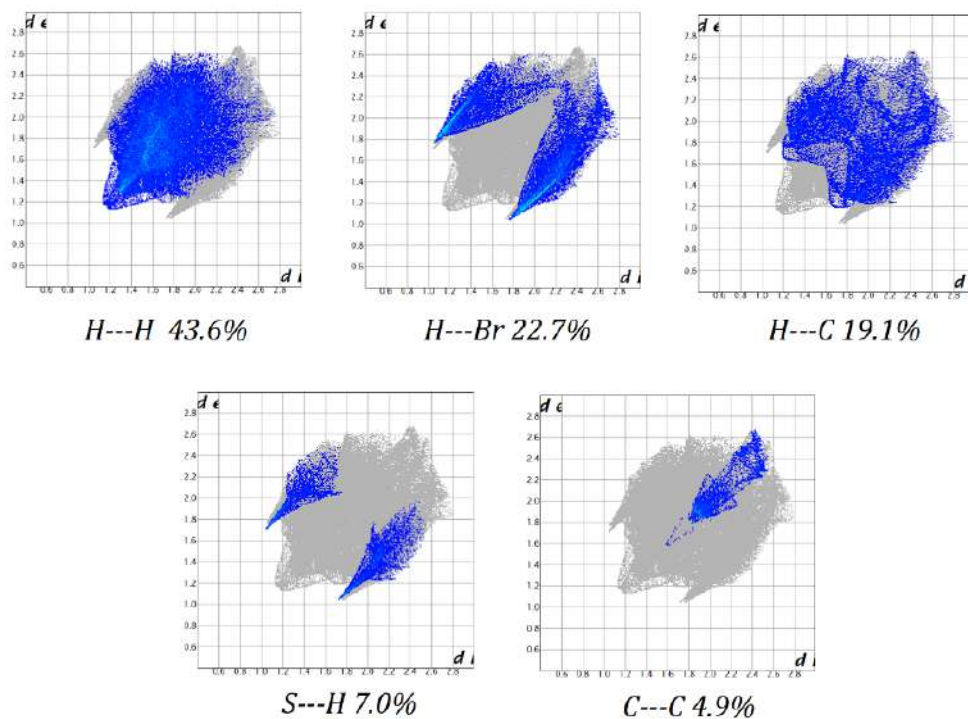


Figura 33. Diagramas de huella digital de superficies de Hirshfeld y contribución porcentual de las interacciones moleculares.



Conclusiones

6. Conclusiones

La presencia de compuestos organohalogenados de estaño(IV) promueve la apertura del anillo de dihidrobenzotiazol presente en el precursor **2**.

La reactividad del precursor **2** con derivados monoorganotrihalogenados de estaño(IV) es muy diferente si se compara con derivados diorganodihalogenados de estaño(IV). En el primer caso se genera los cloruros de ácido mientras que en el segundo se promueve la ruptura del enlace Sn–C.

Pese a que no fue posible sintetizar todos los complejos que se propusieron para este trabajo de tesis utilizando los materiales de partida propuestos y en distintas condiciones de reacción, si fue posible sintetizar un complejo $[\text{Sn}\{\text{L}\}\text{BnBr}_2]$ (**5**), lo cual corrobora la reactividad de **2** hacia materias primas del tipo $[\text{SnR}_2\text{Hal}_2]$.

De acuerdo con los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de análisis como espectroscopía de IR, en RMN de ^1H y ^{13}C , así como difracción de rayos X de monocristal, se observa que el precursor **2** se abre y coordina en su forma imínica hacia los compuestos diorganometálicos de estaño, con la activación de un enlace Sn–C.

El análisis por RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ permitió asegurar de forma inequívoca la existencia de una única especie de estaño en solución. Su desplazamiento permitió proponer una geometría hexacoordinada en torno al centro metálico.

Con base a los estudios por difracción de rayos X de monocristal, se pudo observar que el centro metálico posee una geometría octaédrica distorsionada, y fue posible analizar los distintos tipos de interacciones intermoleculares en la red cristalina.