

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN NUEVO COMPLEJO HEXACOORDINADO NEUTRO DE ESTAÑO (IV) CON LIGANTE *O,N,N,O* DONADOR TIPO SALEN

Gómez Alcocer Fátima del Pilar (1), González-García, Gerardo (2)

1Licenciatura en Química, Universidad de Guanajuato | Dirección de correo electrónico: fdp.gomezalcocer@ugto.mx

2Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato | Dirección de correo electrónico: gerardog@ugto.mx

Resumen

En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización estructural de un nuevo complejo neutro hexacoordinado de Sn(IV). El complejo **1** se obtuvo a partir de SnCl₄ y un ligante *O,N,N,O* donador tipo Salen en presencia de trietilamina como base auxiliar para la extracción de protones del ligante. La caracterización se realizó por espectroscopias de RMN de ¹H, ¹³C, ¹¹⁹Sn, ¹H-¹H COSY, ¹H-¹³C HSQC, difracción de rayos X de monocristal. El complejo **1** presenta una geometría de coordinación octaédrica con un esqueleto de coordinación de SnCl₂N₂O₂. El análisis por RMN de ¹¹⁹Sn, ¹H-¹H COSY, ¹H-¹³C HSQC en disolución confirma que el átomo central de estaño se mantiene hexacoordinado en la forma de un solo estereoisómero. Datos Cristalinos del complejo **1**: monoclinico, grupo espacial P2₁/n (no. 14), *a* = 15.5194(5) Å, *b* = 12.7923(5) Å, *c* = 16.1274(5) Å, β = 94.349(3)°, *V* = 3192.6(2) Å³, *Z* = 4, *T* = 293(2) K, μ(MoKα) = 1.173 mm⁻¹, *D*_{calc} = 1.567 g/cm³, 16779 total de reflexiones independientes (6.5° ≤ 2θ ≤ 52.74°), 6502 reflexiones usadas (*R*_{int} = 0.0268, *R*_{sigma} = 0.0368) para todos los cálculos. *R*₁ final de 0.0359 (>2σ(I)) y *wR*₂ = 0.0876 (en todos los datos).

Abstract

In this work, we report the synthesis and structural characterization of a new neutral hexacoordinated tin(IV) complex. Complex **1** was obtained from SnCl₄ and by using an *O,N,N,O* donor Salen-type ligand in the presence of triethylamine as an auxiliary base for the protons extraction the ligand. The structural characterization was performed by solution NMR ¹H, ¹³C, ¹¹⁹Sn, ¹H-¹H COSY, ¹H-¹³C HSQC and single-crystal X-ray diffraction. Complex **1** showed an octahedral coordination geometry with a coordination skeleton of SnCl₂N₂O₂. The ¹¹⁹Sn, ¹H-¹H COSY, ¹H-¹³C HSQC NMR analysis of complex **1** in the solution state confirmed that the tin central atom remained hexacoordinated in the form of only one stereoisomer. Crystal data of the complex **1**: Crystal Data for C₃₁H₂₈Cl₄N₂O₄Sn (*M* = 753.04 g/mol): monoclinic, space group P2₁/n (no. 14), *a* = 15.5194(5) Å, *b* = 12.7923(5) Å, *c* = 16.1274(5) Å, β = 94.349(3)°, *V* = 3192.6(2) Å³, *Z* = 4, *T* = 293(2) K, μ(MoKα) = 1.173 mm⁻¹, *D*_{calc} = 1.567 g/cm³, 16779 reflections measured (6.5° ≤ 2θ ≤ 52.74°), 6502 unique (*R*_{int} = 0.0268, *R*_{sigma} = 0.0368) which were used in all calculations. The final *R*₁ was 0.0359 (>2σ(I)) and *wR*₂ was 0.0876 (all data).

Palabras Clave

Química de coordinación, Estaño(IV) Hexacoordinado, Difracción de rayos X de monocristal.

INTRODUCCIÓN

El estaño se encuentra en el grupo 14 de la tabla periódica, su principal estado de valencia es el Sn(IV), aunque los compuestos de Sn(II) son también muy comunes. La gran mayoría de estos compuestos lo son de naturaleza tetravalente. Sin embargo, es bien conocido que estos elementos pueden expandir su número de coordinación. Parte del interés suscitado en química inorgánica en nuestro grupo de investigación se ha dirigido hacia el estudio de Polímeros Inorgánicos del grupo 14 con números de coordinación no usuales, tales como los oligosilanos con esqueleto de silicio hexacoordinado [1]. En este trabajo se obtuvo un nuevo complejo neutro hexacoordinado de estaño(IV) que tiene el potencial de usarse como monómero en la síntesis de poliestanos hexacoordinados.

MATERIALES Y MÉTODOS

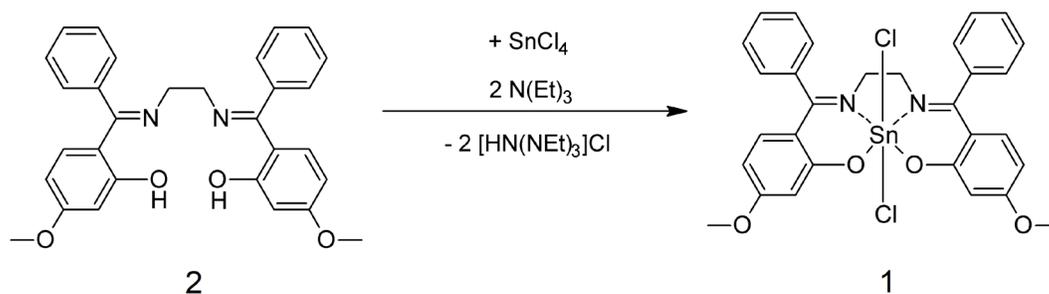
Consideraciones generales

Todas las reacciones se realizaron en atmósfera inerte de nitrógeno (INFRA ultra alta pureza 99.999 %) usando técnicas de Schlenk. Los disolventes usados acetonitrilo y diclorometano fueron secados utilizando CaH₂. Se destilaron a presión atmosférica y mantuvieron bajo atmósfera de nitrógeno. La caracterización estructural por difracción de rayos X de monocristal se realizó en un equipo Supernova Agilent-Rigaku. Las estructuras se resolvieron utilizando el programa Olex2 [2] utilizando métodos directos con ShelXT [3] y se refinaron con ShelXL [4] usando el método de mínimos cuadrados. Los análisis de resonancia magnética nuclear de ¹H, ¹³C y ¹¹⁹Sn en disolución se realizaron en un equipo Bruker Avance 500 MHz utilizando CDCl₃. Tetrametilsilano (TMS) se usó como referencia interna a 0.0 ppm para ¹H RMN. Tetrametilestaño se usó como referencia externa a 0.0 ppm para ¹¹⁹Sn RMN. También se utilizó la señal residual del disolvente; CHCl₃ a 7.26 y 77.26 ppm para RMN de ¹H y ¹³C respectivamente. El ligante **2** [5] se sintetizó por medio de una metodología reportada.

Síntesis del complejo 1. A una disolución de 1.5 g (3.1 mmol) de ligante **2** y trietilamina 0.7 g (6.9 mmol) en 20 ml de acetonitrilo, se le adiciona lentamente otra disolución de 0.8 g (3.1 mmol) de SnCl₄ en 10 ml de acetonitrilo. La reacción se deja en agitación por 4 h a temperatura ambiente, luego la mezcla de reacción se coloca a -20 °C por 12 h, y una vez formada la sal Et₃NHCl se filtra en frío las veces necesarias para eliminar esta sal. Posteriormente, el líquido amarillo obtenido se evapora todo el disolvente de acetonitrilo, y el sólido formado se lava con diclorometano 3 ml en frío y se seca a alto vacío. Luego el sólido se disuelve en 10 ml de diclorometano a temperatura ambiente y se deja evaporar lentamente, formando cristales amarillos de **1**. La disolución se filtra y el sólido obtenido es secado a alto vacío por 3 h. Rendimiento 1.1 g (1.5 mmol) 47 %. ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 7.50 (m, 4H), 7.25 – 7.21 (m, 2H), 6.71 (d, J = 9.2 Hz, 1H), 6.64 (d, J = 2.6 Hz, 1H), 6.21 (dd, J = 9.2, 2.6 Hz, 1H), 3.82 (s, 3H), 3.62 (s, 2H). ¹³C RMN (126 MHz, CDCl₃) δ 178.17, 169.11, 166.29, 137.21, 134.74, 129.75, 129.21, 126.28, 113.63, 108.46, 106.15, 55.58, 48.70. ¹¹⁹Sn RMN (187 MHz, CDCl₃) δ -594.0.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El complejo **1** se obtiene con (0.9g, 1.34 mmol) 44 % de rendimiento por medio de la reacción de SnCl₄ con el ligante tipo Salen **2** en presencia de trietilamina como se muestra en el Esquema 1.



Esquema 1.

El complejo **1** cristalizó en el sistema monoclinico y grupo espacial $P2_1/n$ con una geometría de coordinación que se puede describir como un sistema octaédrico distorsionado y un esqueleto de coordinación de $SnCl_2N_2O_2$. Los átomos de cloro se ubican en posición axial, mientras que el ligante tipo Salen ocupa la posición ecuatorial con una conformación de silla.

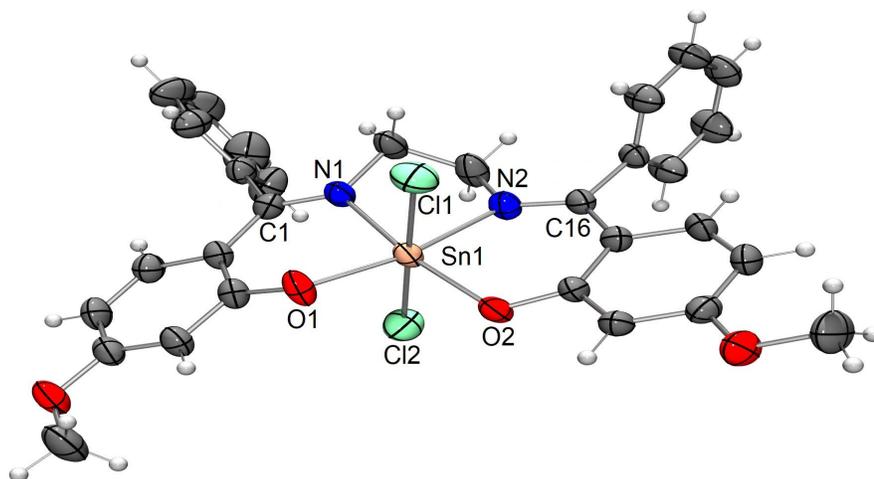


Figura 1. Diagrama ORTEP mostrando las distancias de enlace en (Å) y ángulos de enlace ($^{\circ}$) selectos del complejo **1**. Sn1–O1 1.998(2), Sn1–O2 2.007(2), Sn1–N1 2.140(2), Sn1–N2 2.150(2), Sn1–Cl1 2.4105(9), Sn1–Cl2 2.4298(9); Cl1–Sn1–Cl2 178.87(3), O1–Sn1–N2, 168.04(10), N1–Sn1–O2 167.67(9). La molécula de CH_2Cl_2 no se muestra para mayor claridad.

El desplazamiento químico en ^{119}Sn RMN en disolución de $CDCl_3$ del complejo **1** aparece a -594.0 ppm (Figura 2) lo cual es consistente con un átomo de estaño(IV) hexacoordinado y esqueleto de coordinación de $SnCl_2N_2O_2$ [6] y está desplazado a campo alto más de 450 ppm con respecto su precursor $SnCl_4$.

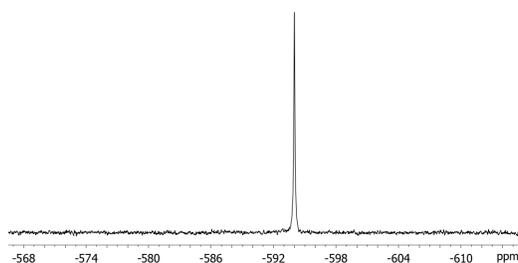


Figura 2. Espectro de RMN ^{119}Sn del complejo **1** en CDCl_3 .

En la Figura 3 se muestran el espectro en 2D ^1H - ^1H COSY y ^1H - ^{13}C HSQC del complejo **1**, el cual es consistente con la presencia de un solo estereoisómero.

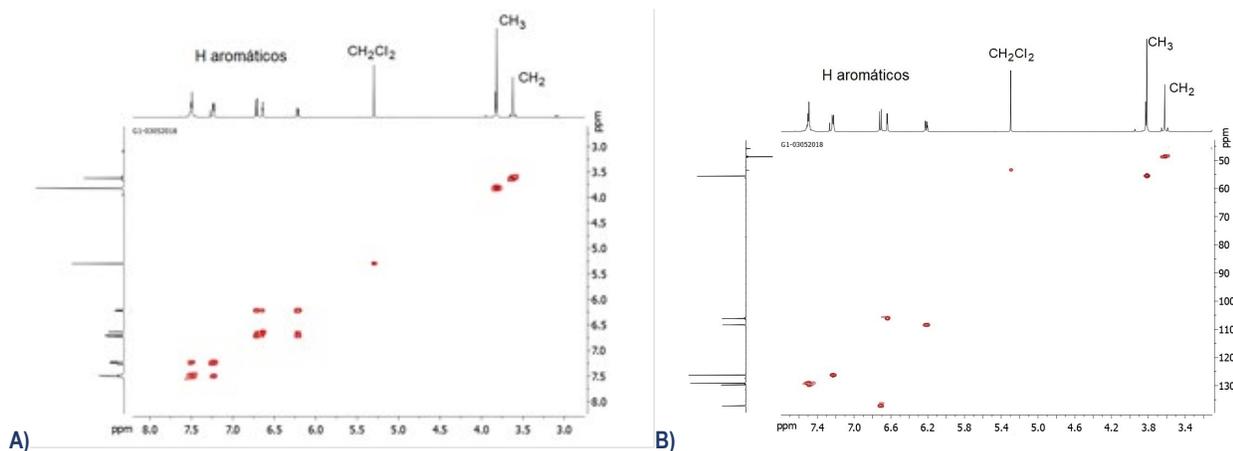


Figura 3. Espectros de RMN en 2D A) ^1H - ^1H COSY y B) del complejo **1** en CDCl_3 .

CONCLUSIONES

En este trabajo se obtuvo un nuevo complejo neutro de estaño(IV) hexacoordinado con dos funcionalidades de cloro. El análisis por difracción de rayos X de monocristal permitió comprobar la estructura cristalina del complejo **1**. Los estudios de RMN de ^{119}Sn , ^1H y ^{13}C en disolución permitió demostrar que el complejo **1** mantiene el átomo de estaño en estado hexacoordinado en la forma de un solo estereoisómero.

AGRADECIMIENTOS

FGA agradece apoyo económico por la Universidad de Guanajuato a través del Programa Verano de la Investigación Científica 2018. GGG agradece apoyo financiero Proyecto DAIP-1,105/2016-2017. Se agradece apoyo al Laboratorio Nacional de Caracterización de Propiedades Físicoquímicas y Estructura Molecular (CONACYT-México, Project: 123732) y Laboratorio de Cristalografía-Difracción de Rayos X de Monocristal (CONACYT-INFR-2014-01-225496).

REFERENCIAS

1. González-García G., Álvarez E., Marcos-Fernandez A. & Gutiérrez J.A. Hexacoordinated Oligosilanes from a Hexacoordinated Silicon(IV) Complex Containing an O,N,N,O Salen-type and Thiocyanato-N Ligands. (2009). *Inorg. Chem.* 48(9), 4231-4238. doi: 10.1021/ic8024364.
2. Dolomanov O. V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K. & Puschmann H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. (2009). 42, 339-341. doi:10.1107/S0021889808042726.
3. Sheldrick GM. SHELXT – Integrated space-group and crystal- structure determination. (2015). *Acta Crystallographica Section A.* A71, 3-8. doi:10.1107/S2053273314026370.
4. Sheldrick GM. Crystal structure refinement with SHELXL. (2015). *Acta Crystallographica Section C.* C71, 3-8. doi:10.1107/S2053229614024218.
5. Wagler, J. & Roewer, G. Syntheses of Allyl- and 3-Silylpropyl-substituted Salen-like Tetradentate Ligands via Hypercoordinate Silicon Complexes. (2006). *Z. Naturforsch., B.* 61, 1406-1412. Recuperado de <http://www.znaturforsch.com/ab/v61b/s61b1406.pdf>.
6. Gericke, R. & Wagler, J. Molecular structures of Sn(II) and Sn(IV) compounds with di-, tri- and tetramethylene bridged salen* type ligands. (2014). *Main Group Metal Chemistry*, 37(1-2), pp. 1-9. doi:10.1515/mgmc-2014-0004.