

## Síntesis y Estructura Cristalina de Nuevos Complejos de Estaño(IV) Hexacoordinado

Gutiérrez Castrejón, Mayra Daniela(1), Barrientos Martínez, Linnet Alondra(2), Cruz Espina, Carlos Enrique(3), Veloz Muñoz, Esteban(4) Min Chen Chuang(5) Rwei You Liou(6) González-García, Gerardo(7)

1Licenciatura en Química, DCNE, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato  
| md.gutierrezcastrejon@ugto.mx.

2Escuela de Nivel Medio Superior Guanajuato, Colegio del Nivel Medio Superior  
| la.barrientosmartinez@ugto.mx.

3Licenciatura en Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de San Carlos de Guatemala  
| cruz\_ce@outlook.com.

4Licenciatura en Química, DCNE, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato |  
| e.velozmunoz@ugto.mx.

5Ming Chi University, Materials Engineering, Taiwan | cles0910657121@gmail.com;

6Ming Chi University, Materials Engineering, Taiwan | cles0910657121@gmail.com;

7Departamento de Química, DCNE, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato | gerardog@ugto.mx

### Resumen

En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización estructural de tres nuevos complejos neutro hexacoordinado de Sn(IV). Los complejos 1-3 se obtuvieron a partir de SnX<sub>4</sub> X = Cl, Br o I y un ligante O,N,N,O donador tipo β-dicetiminato sin la presencia de trietilamina como base auxiliar para la extracción de protones del ligante. La caracterización se realizó por espectroscopias de RMN de <sup>119</sup>Sn, y difracción de rayos X de monocristal. Todos los complejos 1-3 cristalizaron en el sistema monoclinico y grupo espacial P2<sub>1</sub>/c. Todos presentaron una geometría de coordinación octaédrica con un esqueleto de coordinación de SnX<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con el ligante O,N,N,O donador en posición ecuatorial y los halógenos en posición axial. El análisis por RMN de <sup>119</sup>Sn en disolución en DMSO-D<sub>6</sub> confirma que el átomo central de estaño se mantiene hexacoordinado. Sin embargo, se observaron subproductos derivados de descomposición por hidrólisis.

### Abstract

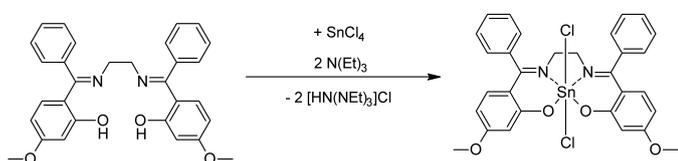
In this work, we report the synthesis and structural characterization of three new neutral hexacoordinated tin(IV) complexes. Comple-

xes 1-3 were obtained from direct reaction of SnX<sub>4</sub> X = Cl, Br or I and an O,N,N,O donor β-diketiminato ligand without triethylamine as an auxiliary base for the protons extraction of the ligand. The structural characterization was performed by solution NMR <sup>119</sup>Sn, and single-crystal X-ray diffraction spectroscopies. All the complex 1-3 crystallized in the monoclinic system and P2<sub>1</sub>/c space group. All complexes showed a distorted octahedral coordination geometry with a coordination skeleton of SnX<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, maintaining the ligand in an equatorial position and the halogen in the axial position. The <sup>119</sup>Sn, NMR analysis of complex 1 and 2 in the solution state confirmed that the tin central atom remained hexacoordinated. However, the presence of by-products derivate from hydrolysis decomposition reaction were detected.

### 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]. El objetivo principal de este trabajo fue desarrollar una metodología de síntesis directa de complejos de estaño(IV) hexacoordinados sin el requerimiento de bases auxiliares para la extracción de protones. El esquema 1 muestra un ejemplo del uso de trietilamina,  $N(Et)_3$  para la extracción de protones del ligante, este proceso tiene el inconveniente de realizar una posterior eliminación de la sal formada durante la reacción.



**Esquema 1.** Síntesis de un complejo de estaño(IV) hexacoordinado en presencia de trietilamina [2].

El interés en esta clase de complejos de estaño hexacoordinado que contienen dos funcionalidades de halógenos, es que tienen el potencial de ser usados como monómeros en la síntesis de poliestanos hexacoordinados por medio de la reacción de condensación de Wurtz.

## 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. El acetonitrilo fue secado utilizando  $CaH_2$ , se destiló a presión atmosférica y mantuvo 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 [3] utilizando métodos directos con ShelXT [4] y se refinaron con ShelXL [5] usando el método de mínimos cuadrados. Los análisis de resonancia magnética nuclear de  $^{119}Sn$  en disolución se realizaron en un equipo Bruker Avance 500 MHz utilizando DMSO- $D_6$  y fueron referenciados con  $Me_4Sn$  a 0.0 ppm. El ligante [6] el precursor  $SnI_4$  [7] se sintetizaron por medio de metodologías reportadas. Los

precursores  $SnCl_4$  y  $SnBr_4$  fueron obtenidos de Sigma Aldrich con una pureza del 98 y 99 % respectivamente.

**Síntesis del complejo 1.** 0.71 g (2.7 mmol) de  $SnCl_4$ , 0.95 g (2.7 mmol) de ligante fueron adicionados a un matraz Schlenk con 20 mL de acetonitrilo. La mezcla de reacción se calienta hasta obtener una disolución clara y luego se deja enfriar lentamente de en un frasco Dewar por una noche hasta temperatura ambiente. Se obtienen cristales amarillo pálido, los cuales son filtrados por medio de cánula de teflón y finalmente se secaron en alto vacío por 3 h. Rendimiento 0.30 g (0.51 mmol) 19.0 %.  $^{119}Sn$  RMN (187 MHz, DMSO- $D_6$ )  $\delta$  -573.2. Se observan señales a -624.1 y -646.7 ppm características de  $[SnCl_4(H_2O)_2]$  y  $SnCl_2(H_2O)_4]^{2+}$  respectivamente.

**Síntesis del complejo 2.** Misma metodología usada para obtener 1, las cantidades usadas fueron: 1.3 g (2.9 mmol) de  $SnBr_4$ , y 1.0 g (2.9 mmol) de ligante fueron adicionados a un matraz Schlenk con 10 mL de acetonitrilo. Rendimiento 1.11 g (1.78 mmol) 61.5 %.  $^{119}Sn$  RMN (187 MHz, DMSO- $D_6$ )  $\delta$  -1026.0. Se observan señales a -619.1, -788.4 y -855.4 ppm debidas posiblemente a subproductos de hidrólisis.

**Síntesis del complejo 3.** Misma metodología usada para obtener 1, las cantidades usadas fueron: 0.10 g (0.16 mmol) de  $SnI_4$ , y 0.07 g (0.16 mmol) de ligante fueron adicionados a un matraz Schlenk con 5.0 mL de acetonitrilo. Rendimiento 0.05 g (0.07 mmol) 46.4 %.  $^{119}Sn$  RMN (187 MHz, DMSO- $D_6$ ) No se detectó señal.

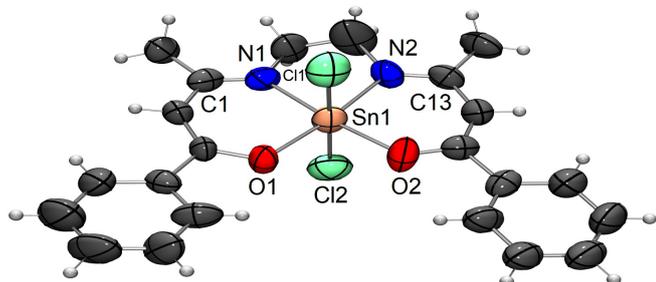
## Resultados y discusión

Los complejos 1-3 se obtuvieron con un rendimiento de 19.0, 61.5 y 46.4 % respectivamente, por medio de la reacción directa de  $SnX_4$   $X=Cl, Br$  o  $I$  y el ligante O,N,N,O donador tipo  $\beta$ -dicetoiminato, como se muestra en el Esquema 2.

**Esquema 2.** Síntesis directa de los complejos de estaño(IV) hexacoordinado.

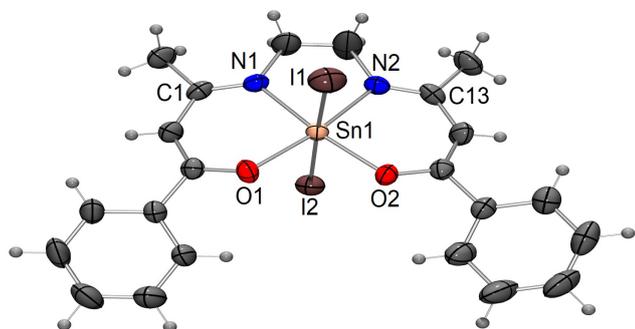
Todos los complejos 1-3 cristalizaron en el sistema monoclinico y grupo espacial  $P2_1/c$  con una geometría de coordinación que se puede describir como un sistema octaédrico distorsionado y un esqueleto de coordinación de  $SnX_2N_2O_2$ . Los átomos de halógenos se

ubican en posición axial, mientras que el ligante tipo  $\beta$ -dicetoiminato ocupa la posición ecuatorial con una conformación de silla. En las Figuras 1-3 se muestran los diagramas ORTEP al 50 % de probabilidad elipsoidal.



**Figura 1.** Diagrama ORTEP que muestra las distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace ( $^{\circ}$ ) del centro de coordinación. Sn1-N1 2.102(6), Sn1-N2 2.108(7), Sn1-O1 2.017(6), Sn1-O2 2.020(6), Sn1-Cl1 2.438(3), Sn1-Cl2 2.428(3); Cl1-Sn1-Cl2 177.78(9), N1-Sn1-Cl1 90.49(19), N1-Sn1-Cl2 90.69(19), N1-Sn1-N2 81.8(3), O1-Sn1-Cl1 88.6(2), O1-Sn1-Cl2 89.5(2), O1-Sn1-O2 95.6(2), O1-Sn1-N1 91.0(3), O2-Sn1-N2 91.6(3).

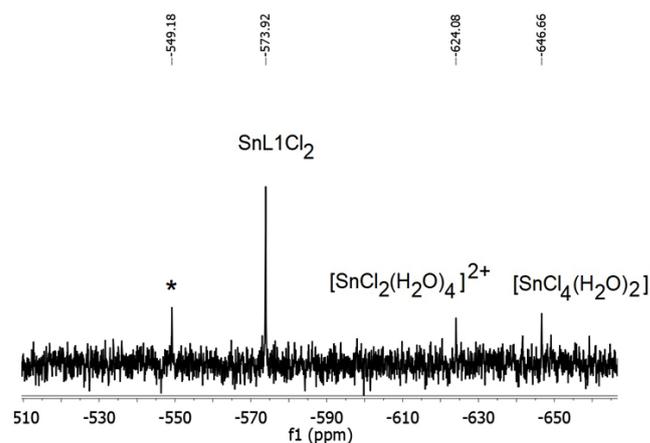
**Figura 2.** Diagrama ORTEP que muestra las distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace ( $^{\circ}$ ) del centro de coordinación. Sn1-N1 2.112(8), Sn1-N2 2.128(8), Sn1-O1 2.037(7), Sn1-O2 2.020(6), Sn1-Br1 2.584(14), Sn1-Br2 2.605(13); Br1-Sn1-Br2 174.81(4), N1-Sn1-Br1 92.1(2), N1-Sn1-Br2 89.9(2), N1-Sn1-N2 79.4(4), O1-Sn1-Br1 88.0(2), O1-Sn1-Br2 87.1(2), O1-Sn1-O2 98.6(3), O1-Sn1-N1 91.0(3), O2-Sn1-N2 91.0(3).



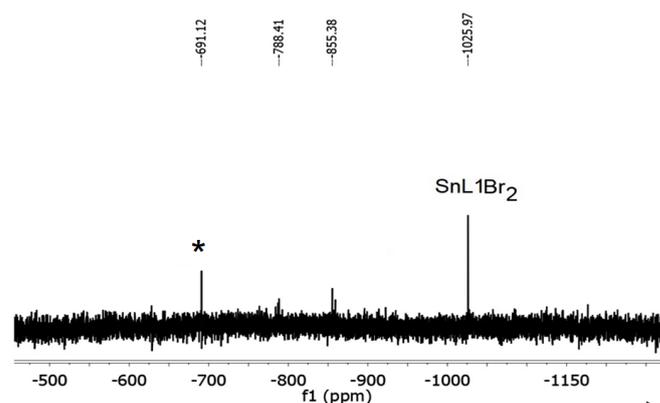
**Figura 3.** Diagrama ORTEP que muestra las distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace ( $^{\circ}$ ) del centro de coordinación. Sn1-N1 2.136(3), Sn1-N2 2.133(3), Sn1-O1 2.037(3), Sn1-O2 2.046(3), Sn1-I1 2.789(4), Sn1-I2 2.835(4); I1-Sn1-I2 175.86(12), N1-Sn1-I1 93.38(8), N1-Sn1-I2 90.72(8), N1-Sn1-N2 80.16(13), O1-Sn1-I1 90.19(7), O1-Sn1-I2 87.86(7), O1-Sn1-O2

97.37(11), O1-Sn1-N1 90.61(12), O2-Sn1-N2 91.81(12).

El desplazamiento químico en  $^{119}\text{Sn}$  RMN en disolución de DMSO- $\text{D}_6$  del complejo 1 y 2 aparece a -573.2 y -1026.0 ppm (Figura 2) lo cual es consistente con un átomo de estaño(IV) hexacoordinado y esqueleto de coordinación de  $\text{SnCl}_2\text{N}_2\text{O}_2$  [2] y  $\text{SnBr}_2\text{N}_2\text{O}_2$  respectivamente. Sin embargo, se observaron la presencia de señales derivadas de la descomposición de los complejos por hidrólisis y posible formación de estereoisómeros (señales en asteriscos). Para el caso del complejo 3 no se detectó señal en  $^{119}\text{Sn}$  RMN en disolución de DMSO- $\text{D}_6$ .



a)



b)

**Figura 4.** Espectro de RMN  $^{119}\text{Sn}$  de A) complejo 1 y B) complejo 2 en DMSO- $\text{D}_6$ . La señal marcada con asterisco indica la posible presencia de estereoisómero cis de 1.

## Conclusiones

En este trabajo se obtuvieron tres nuevos complejos neutro de estaño(IV) hexacoordinado con dos funcionalidades de halógenos, utilizando una metodología de síntesis directa. El análisis

sis por difracción de rayos X de monocristal permitió comprobar la estructura cristalina de los complejos 1-3. Los estudios de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  en disolución permitió demostrar que los complejos 1 y 2 mantienen el átomo de estaño en estado hexacoordinado. Sin embargo, se observaron otras señales características de degradación de los complejos por hidrólisis.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen apoyo económico por la Universidad de Guanajuato a través del Programa Verano de la Investigación Científica 2019. GGG agradece apoyo al Laboratorio Nacional de Caracterización de Propiedades Fisicoquímicas 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. Alcocer Gómez F. & González-García G. Síntesis y caracterización de un nuevo complejo Hexacoordinado neutro de estaño (IV) con ligante O,N,N,O donador tipo salen. (2018). *Verano de la Investigación Científica*, Vol. 4(1) 832-836.
3. 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.
4. Sheldrick GM. SHELXT – Integrated space-group and crystal- structure determination. (2015). *Acta Crystallographica Section A*. A71, 3-8. doi:10.1107/S2053273314026370.
5. Sheldrick GM. Crystal structure refinement with SHELXL. (2015). *Acta Crystallographica Section C*. C71, 3-8. doi:10.1107/S2053229614024218.
6. McCarthy, P. J., Hovey R. J. Ueno K. & Martell, A. E. Inner Complex Chelates. I. Analogs of Bisacetylacetonediimino and its Metal Chelates. (1955). *J. Am. Chem. Soc.* 77(22), 5820-5824. doi: 10.1021/ja01627a011.
7. Schaeffer, Richard W., Chan, B., Molinaro, M., Morissey, S., Yoder, C. H., Yoder C. S. & Shenk, S. The Synthesis, Characterization, and

Lewis Acidity of  $\text{SnI}_2$  and  $\text{SnI}_4$ . (1997). *J. Chem. Educ.*, vol. 74(5), 575-577. doi: 10.1021/ed074p575.