



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS

Hipervalencia en dibenzometalocinas vía interacciones
donador-aceptor.
Un estudio estructural.

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA

Presenta:

Liliana Berenice López Feliciano

Asesor:

Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez

Mineral de la Reforma, Hidalgo

2007.

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.

Esta tesis se realizó con el financiamiento de CONACyT 2004-2007 (Ref; 44009-Q), del proyecto: “Estudio de la expansión de la valencia de elementos pesados del grupo 14 contenidos en dibenzometalocina”.

Parte de este trabajo ha sido publicado en:

José G. Alvarado-Rodríguez, Simplicio González-Montiel, Noemí Andrade-López y Liliana B. López-Feliciano. “*Pentacoordination at antimony in dibenzostibocines via D-Sb transannular interactions (D = O, S): A structural study*”. *Polyhedron* (2007), aceptado.

Dedicatorias

A ti Señor por permitirme la dicha de terminar una carrera profesional y porque en el transcurso de mi preparación como profesional me diste el regalo más grande de la vida...SER MADRE.

A mi madre María por darme la vida y porque a pesar de que no he sido una estudiante con las mejores calificaciones siempre me has apoyado al máximo y no permitiste nunca que me dejara vencer, además eres la mejor abuela y gracias a esto he comprendido muchas cosas que como hija no comprendía, aun se que me falta mucho por aprender. A mi abuela Estela por ser parte de este logro.

A mis dos padres que tengo les doy las gracias por apoyarme. Papá Esteban por darme la vida y por apoyarme dentro de tus posibilidades. Papá Luis porque a pesar de no ser tu hija, me aceptaste como tal y me apoyaste en el momento más difícil de mi vida y te convertiste en abuelo. Espero que ambos se sientan orgullosos de mí.

A mi hermano Esteban por siempre estar ahí y me llena de dicha decir que somos los mejores amigos. Sé que siempre podré contar con tú apoyo así como tú podrás contar con el mío y no importa la distancia, siempre estaré ahí. También a mi hermano Fernando que a pesar de que tenemos poco de conocernos ya formas parte de mi familia y mi hermano no puede quedarse en la mejor compañía que la tuya.

A mi princesa Naomi porque cambiaste mi vida por completo, porque cuando llegaba a casa sin fuerza de continuar, con solo una sonrisa y un te quiero, me dabas la fuerza que necesitaba para seguir; cuando te desvelabas conmigo estudiando sin importarte que hiciera frío era la mejor motivación que podía recibir y eso mi princesa siempre estará en mí mente y mi corazón.

A ti amor por estar conmigo en las buenas y en las malas, por formar parte de este proyecto tan importante en mi vida y ser mi apoyo incondicional. Siempre estarás en mi corazón sin importar que tan lejos este de ti, porque cada momento a tu lado será un maravilloso recuerdo. Le agradezco a la vida porque nuestros caminos se cruzaron y espero algún día vuelvan a cruzarse. Gracias por hacerme feliz.

Agradecimientos

Gracias...

A mis padres por su apoyo incondicional y confianza brindada. A mis tías y primas porque aunque estábamos muy lejos, siempre expresaron su apoyo.

A mi princesa Naomi por haberme elegido como su mamá. A mi hermano por siempre estar cuando necesitaba ser escuchada.

A mi asesor Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez por darme la oportunidad de estar dentro de su grupo de investigación y poner en mis manos un proyecto maravilloso, apoyándome al máximo a pesar de estar muy ocupado, teniendo siempre tiempo para mis dudas. Sus consejos siempre estarán presentes en mi vida profesional.

A mi tutora Dra. Noemí Andrade López por sus consejos y preocupación para que nada afectara mi estancia en la licenciatura. El apoyo brindado para este proyecto dándose tiempo para resolver mis dudas.

A mis sinodales por la aportación invaluable a este proyecto.

A mis amigos del laboratorio Benito, Paco (co-asesor), Diego, Raúl, Edmundo, Jesús, Uvaldo, Gus, Simplicio, Martita, Chely y Ely por brindarme su amistad y las tardes de pizzas, pollos, pastes o lo que se nos antojara en ese momento para convivir en grupo. A los amiguitos orgánicos Luís, Gil, Fernando, Iván, Pablo y Moy por esas clases de baile que solo algunos pusieron en práctica.

A mis amigas de la licenciatura Marlen, Paty, Madai y Anita, por siempre estar cuando más las necesite y siempre darme el mejor consejo procurando llevarlos a cabo. A Mary, Esperanza y Ángel por brindarme cada uno su amistad y convivir en armonía.

A Yolanda y Claudia por obtener los espectros de IR y masas, que necesite para este trabajo.

A todos...mil gracias.

Índice General	Pág.
Índice de figuras	i
Índice de tablas	iii
Lista de abreviaturas	iv
Resumen	v
1. Generalidades	1
1.1 Introducción.	2
1.2 Modelo de repulsiones de los pares electrónicos en la capa de valencia (MRPECV).	2
1.3 Hipervalencia.	4
1.4 Enlace secundario.	4
1.5 Bibliografía.	5
2 Antecedentes	6
2.1 Introducción.	7
2.2 Conformaciones en anillos de ocho miembros.	8
2.3 Nomenclatura.	9
2.3.1 <i>Nomenclatura de dibenzometalocinas.</i>	10
2.4 Aspectos estructurales de dibenzometalocinas.	11
2.4.1 <i>Dibenzotritiametalocinas con metales de transición.</i>	12
2.5 Compuestos con estaño.	14
2.6 Compuestos con dibenzoditiaeestibocinas.	15
2.7 Ligantes azufrados.	16
2.7.1 <i>Ejemplos de derivados metálicos (Sb, Bi, In y Ga) con el ligante piridin-2-tiolato.</i>	16
2.8 Ligantes ditiocarbamato.	21
2.8.1 <i>Síntesis.</i>	21
2.8.2 <i>Modos de coordinación.</i>	22
2.9 Bibliografía.	23
3 Objetivos.	24
4 Parte experimental.	26
4.1 Consideraciones generales.	26
4.2 Síntesis de los compuestos de partida y de 1-4.	27
4.2.1 <i>Síntesis de [O(C₆H₄S)₂SbCl].</i>	27
4.2.2 <i>Síntesis de [S(C₆H₄S)₂SbCl].</i>	28
4.2.3 <i>Síntesis de [O(C₆H₄S)₂SbC₃H₄SN] (1).</i>	28
4.2.4 <i>Síntesis de [S(C₆H₄S)₂SbC₃H₄SN] (2).</i>	29
4.2.5 <i>Síntesis de [S(C₆H₄S)₂SbC₃H₄S₂N(C₆H₅)₂] (3).</i>	30
4.2.6 <i>Síntesis de [S(C₆H₄S)₂Sn(CH₃)₂] (4).</i>	31
4.3 Bibliografía.	32

5	Resultados y discusión.	33
5.1	Espectroscopía infrarroja.	35
5.1.1	2-mercaptopiridina (<i>pit-H</i>).	35
5.1.2	Compuestos $[D(C_6H_4S)_2SbS(NC_5H_4)]$ [<i>D</i> = O (1), S (2)].	37
5.1.3	Compuesto $[S(C_6H_4S)_2SbS_2CN(CH_2Ph)_2]$ (3).	38
5.1.4	Compuesto $[S(C_6H_4S)_2SnMe_2]$ (4).	38
5.2	Espectrometría de masas del compuesto 4 .	39
5.3	Resonancia Magnética Nuclear.	42
5.3.1	RMN de 2-mercaptopiridina (<i>pit-H</i>).	42
5.3.2	Compuesto $[O(C_6H_4S)_2SbS(NC_5H_4)]$ (1).	46
5.3.3	Compuesto $[S(C_6H_4S)_2SbS(NC_5H_4)]$ (2).	50
5.3.4	Compuesto $[S(C_6H_4S)_2SbS_2CN(CH_2Ph)_2]$ (3).	50
5.3.5	Compuesto $[S(C_6H_4S)_2SnMe_2]$ (4).	54
5.4	Estructura molecular de $[D(C_6H_4S)_2SbSN(C_5H_4)]$ (<i>D</i> =O, 1 ; <i>D</i> = S, 2) y $[S(C_6H_4S)_2SbCN(CH_2Ph)_2]$ (3).	57
5.5	Estructura cristalina de $[D(C_6H_4S)_2SbSN(C_5H_4)]$ (<i>D</i> =O, 1 ; <i>D</i> = S, 2) y $[S(C_6H_4S)_2SbCN(CH_2Ph)_2]$ (3).	63
5.6	Bibliografía.	67
6	Conclusiones.	68
7	Anexos.	71
A.1	Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{Å} \times 10^3$), para 1 .	72
A.2	Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{Å} \times 10^3$), para 2 .	73
A.3	Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{Å} \times 10^3$), para 3 .	74
A.4	Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{Å} \times 10^3$), para $[S(C_6H_4S)_2SbCl]$.	75
A.5	Artículo publicado generado del desarrollo de esta tesis.	76

Índice de figuras

Pág.

Figura 1.1 Ejemplos de geometrías moleculares más comunes.	3
Figura 2.1 Estructura de la dibenzometalocinas.	7
Figura 2.2 Conformaciones en anillos de ocho miembros.	8
Figura 2.3 Elementoditiametalocano.	9
Figura 2.4 Equilibrios conformacionales para compuestos elementoditiametalocano.	9
Figura 2.5 Nomenclatura de dibenzometalocinas.	11
Figura 2.6 Dibenzotritiametalocinas con metales de transición.	12
Figura 2.7 Sistemas anulares inorgánicos biológicamente importantes.	12
Figura 2.8 Dibenzotritiametalocinas con metales de transición como Ni(II) y Pt(II).	13
Figura. 2.9 Geometrías adoptadas por el estaño (IV).	14
Figura. 2.10 Ejemplos de las geometrías tetra-, penta- y hexacoordinado del estaño (los anillos bencénicos de las dibenzoestanocinas han sido omitidos).	14
Figura 2.11 Modos de coordinación del ligante.	17
Figura 2.12 Estructura del compuesto $[\text{Sb}(\text{2-SC}_5\text{H}_4\text{N})_3]$.	18
Figura 2.13 Estructura de rayos X de los compuestos $[\text{Sb}(\text{2-SC}_5\text{H}_3\text{N-3-SiMe}_3)_3]$ y $[\text{Bi}(\text{2-SC}_5\text{H}_3\text{N-3-SiMe}_3)_3]$.	18
Figura 2.14 Representación de a) $[\text{Sb}(\text{2-SC}_5\text{H}_4\text{N})_3]$ y de b) $[\text{M}(\text{2-SC}_5\text{H}_3\text{N-3-SiMe}_3)_3]$ (M= Sb, Bi).	19
Figura 2.15 Estructura de $[\text{In}(\text{2-SC}_5\text{H}_4\text{N})_3]$.	20
Figura 2.16 Estructura de resonancia de 1,1-diorganilditiocarbamato.	21
Figura 5.1 Equilibrio tautomérico en el compuesto 2-mercaptopiridina.	35
Figura 5.2 Espectro de la 2-mercaptopiridina (pit-H) en pastilla de KBr.	36
Figura 5.3 Espectro de $[\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{SbS}(\text{NC}_5\text{H}_4)]$ en pastilla de KBr.	37
Figura 5.4 Espectro de masas por impacto electrónico de 4 .	39
Figura 5.5 Comparación entre el espectro de masas por impacto electrónico de 4 experimental (a) y calculado (b) por las abundancias isotópicas relativas del fragmento M-CH_3^+ .	40
Figura 5.6 Numeración de los tautómeros de la 2-mercaptopiridina.	42
Figura 5.7 Espectro de RMN de ^1H de pit-H en CDCl_3 a temperatura ambiente.	43
Figura 5.8 Espectro de RMN de ^{13}C de pit-H en CDCl_3 a temperatura ambiente.	44
Figura 5.9 Espectro heteronuclear de dos dimensiones HETCOR [$^1\text{H} - ^{13}\text{C}$] de pit-H en CDCl_3 a temperatura ambiente.	45
Figura 5.10 Numeración del compuesto 1 .	46
Figura 5.11 Espectro de RMN de ^1H del compuesto 1 en CDCl_3 a temperatura ambiente.	47
Figura 5.12 Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 1 en CDCl_3 a temperatura ambiente.	48
Figura 5.13 Espectro heteronuclear de dos dimensiones HETCOR [$^1\text{H} - ^{13}\text{C}$] del compuesto 1 en CDCl_3 a temperatura ambiente.	49
Figura 5.14 Numeración del compuestos 2 .	50
Figura 5.15 Numeración del compuestos 3 .	50
Figura 5.16 Espectro de RMN de ^1H del compuesto 3 en CDCl_3 a temperatura ambiente.	52

Figura 5.17 Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 3 en CDCl_3 a temperatura ambiente.	53
Figura 5.18 Espectro heteronuclear de dos dimensiones HETCOR [$^1\text{H} - ^{13}\text{C}$] del compuesto 3 en CDCl_3 a temperatura ambiente.	54
Figura 5.19 Numeración del compuestos 4 .	54
Figura 5.20 Estructura molecular de los compuestos 1-3 (ORTEP al 50% de probabilidad).	59
Figura 5.21 Estructura general de los compuestos 1-3 .	60
Figura 5.22 Celda unitaria del compuesto $[\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{SbSN}(\text{C}_5\text{H}_4)]$ (1).	64
Figura 5.23 Celda unitaria del compuesto $[\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{SbSN}(\text{C}_5\text{H}_4)]$ (2).	65
Figura 5.24 Esfera de coordinación del antimonio en 2 , considerando enlaces covalentes e interacciones intra- e intermoleculares.	66
Figura 5.25 Celda unitaria del compuesto $[\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{SbCN}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ (3).	66

Índice de tablas	Pág.
Tabla 1.1 Geometrías esperadas de acuerdo al MRPECV.	3
Tabla 2.1 Prefijos empleados en el sistema Hantzsch-Widman.	10
Tabla 2.2 Distancias de enlace S-A (Å) en dibenzotritiametalocinas con metales de transición.	13
Tabla 2.3 Distancias D→Sb más importantes.	15
Tabla 2.4 Distancia de enlace A-S y A-N del grupo 15 con piridin-2-tiolato.	19
Tabla 2.5 Distancia de enlace A-S y A-N del grupo 13 con piridin-2-tiolato.	20
Tabla 2.6 Modo de coordinación de los compuestos ditiocarbamatos.	22
Tabla 5.1 Bandas de absorción más importantes en el ligante y complejos con piridin-2-tiolato (en cm ⁻¹).	37
Tabla 5.2 Vibraciones de absorción más importantes en el compuesto 4 (en cm ⁻¹).	39
Tabla 5.3 Desplazamientos químicos de ¹ H (δ) en ppm para los ligantes libres y los compuestos 1-4 , en CDCl ₃ .	56
Tabla 5.4 Desplazamientos químicos de ¹³ C (δ) y ¹¹⁹ Sn en ppm para los ligantes libres y los compuestos 1-4 , en CDCl ₃ .	56
Tabla 5.5 Datos cristalográficos correspondientes a las estructuras 1-3 y la materia prima [S(C ₆ H ₄ S) ₂ SbCl].	57
Tabla 5.6 Distancias de enlace (Å), ángulos de enlace (°) y ángulos de torsión (°) más relevantes para los compuestos 1-3 .	58
Tabla 5.7 Distancias de enlace covalentes (Sb-S) en dibenzoestibocinas (en Å).	60
Tabla 5.8 Comparación de datos geométricos entre las materias de partida [D(C ₆ H ₄ S) ₂ SbCl] y los derivados 1-3 (en Å).	62

Lista de abreviaturas

Δd	Diferencia de distancias.
pit-H	2-Mercaptopiridina.
pit ⁻	Piridin-2-tiolato
Å	Ángstrom (10^{-10} m).
APT	Siglas en inglés, Attached Proton Test.
B	Bote.
B-B	Bote-Bote.
B-S	Bote-Silla.
BT	Bote torcido.
BT-S	Bote torcido-Silla.
C	Corona.
CDCl ₃	Cloroformo deuterado.
Cys	Cisteína.
D _{3h}	Bipirámide de base triangular.
EM	Espectrometría de Masas.
eV	Electrón-voltio.
HETCOR	Siglas en inglés, Heteronuclear Chemical Shift Correlation.
Hz	Hertz.
IR	Infarrojo.
m/z	Relación masa-carga.
MRPECV	Modelo de Repulsiones de los Pares Electrónicos en la Capa de Valencia.
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -butillitio.
°	Grados.
oe	Orden de enlace.
O _h	Octaédrica.
ORTEP	Siglas en inglés, Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot.
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear.
RMN de ¹³ C { ¹ H}	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono desacoplado de protón.
RMN de ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de Protón.
RMN de ¹¹⁹ Sn	Resonancia Magnética Nuclear de Estaño.
S	Silla.
S-S	Silla-Silla.
ST	Silla torcida.
ST-S	Silla torcida-Silla.
T _d	Tetraédrica.
THF	Tetrahidrofurano.
δ	Desplazamiento químico.
Σr _{cov}	Suma de los radios covalentes.
Σr _{vdw}	Suma de los radios de van der Waals.
Δδ	Diferencia de desplazamientos químicos.

Resumen.

En el presente trabajo de investigación se realizó la síntesis de tres compuestos dibenzoestibocínicos, preparados a partir de $[\mathbf{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{SbCl}]$ ($\mathbf{D} = \text{O}, \text{S}$) y ligantes potencialmente bidentados piridin-2-tiolato (pit) y *N,N'*-dietilditiocarbamato en una solución de CHCl_3 (para **1** y **3**) y tolueno (para **2**) llevando a la formación de los compuestos estables $[\mathbf{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{SbS}(\text{NC}_5\text{H}_4)]$ ($\mathbf{D} = \text{O}, \mathbf{1}; \text{S}, \mathbf{2}$) y $[\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{SbS}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ (**3**). Un cuarto compuesto dibenzoestanocínico fue sintetizado a partir de $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SH})_2$ en presencia de *n*-BuLi y diclorodimetilestano en solución de THF para la formación de un compuesto estable $[\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2]$ (**4**). Los compuestos **1**, **2**, **3** y **4** se caracterizaron mediante análisis elemental y diferentes métodos espectroscópicos como espectroscopía infrarroja, espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn , HETCOR ($^1\text{H}-^{13}\text{C}$), APT y difracción de rayos X de monocristal para los compuestos **1**, **2** y **3**. En el estudio de difracción de rayos X para los compuestos **1**, **2** y **3** se encontró que el átomo de antimonio actúa como átomo aceptor mostrando una interacción transanular intramolecular con el átomo donador \mathbf{D} ($\mathbf{D} = \text{O}, \text{S}$). Esta interacción es menor respecto a los derivados halogenados $[\mathbf{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{SbCl}]$ ($\mathbf{D} = \text{O}, \text{S}$) debido a la competencia que existe entre el átomo donador \mathbf{D} y los ligantes exocíclicos potencialmente bidentados. La geometría local que presenta el átomo de antimonio puede describirse como pirámide de base trapezoidal con un par libre estereoquímicamente activo en posición basal; el modo de coordinación de los ligantes piridin-2-tiolato (pit) y *N,N'*-dietilditiocarbamato hacia el átomo central de antimonio es descrito como monometálico anisobidentad.

Generalidades

1.1 Introducción.

La geometría molecular puede considerarse como el resultado de la distribución tridimensional de los átomos en una molécula. Para una molécula poliatómica donde hay dos o más enlaces entre un átomo central y los átomos que lo rodean, la repulsión entre los electrones de los diferentes pares enlazantes hace que los átomos se mantengan lo más alejados entre sí. La geometría que al final adopta la molécula (definida por la posición de todos los átomos) es aquella en donde la repulsión es mínima. Para poder predecir las geometrías que adoptan dichos compuestos se puede emplear un modelo muy sencillo, éste es conocido como el modelo de repulsiones de los pares electrónicos en la capa de valencia (**MRPECV**). Para fines de esta tesis es importante hablar también sobre un tipo de enlace que acompaña al enlace covalente: el enlace secundario que puede ser intra o intermolecular.

1.2 Modelo de repulsiones de los pares electrónicos en la capa de valencia (MRPECV).¹

Originalmente el modelo RPECV fue propuesto por N. V. Sidwick y H. M. Powell y desarrollado después por R. J. Gillespie y R. S. Nyholm basándose en las interacciones de los pares electrónicos en las capas de valencia de los átomos. Este modelo explica la forma de moléculas sencillas que poseen pares electrónicos localizados, de enlace y no enlace. Se asume que los pares electrónicos ocupan los orbitales localizados, orientados en el espacio en tal forma que minimicen las repulsiones coulómbicas entre ellos, conduciendo a un arreglo estable.

Es necesario recordar que es la posición de los átomos la que define la geometría de las moléculas; cuando existen pares electrónicos libres, éstos pueden ser estereoquímicamente activos e influir en la geometría molecular. Cuando esta situación ocurre, se debe analizar la disposición de todos los pares electrónicos (enlace y libres). De esta manera, en la tabla 1.1 se presentan los arreglos geométricos posibles de los dominios electrónicos en torno al centro metálico.²

Tabla 1.1. Geometrías esperadas de acuerdo al MRPECV.³

Dominio	Arreglo de los Dominios	Dominios de enlace	Dominio de par libre	Geometría molecular	Ejemplos
2	Lineal	2	0	Lineal	BeCl ₂ ^(a)
3	Triangular	3	0	Triangular	BF ₃ ^(b)
		2	1	Angular	SnCl ₂ ^(c)
4	Tetraédrica	4	0	Tetraédrica	CH ₄ ^(d)
		3	1	Pirámide trigonal	NH ₃ ^(e)
		2	2	Angular	H ₂ O ^(f)
5	Bipirámide de base triangular	5	0	Bipirámide trigonal	PF ₅ ^(g)
		4	1	Bipirámide trigonal (posición ecuatorial vacante)	SF ₄ ^(h)
6	Octaédrica	6	0	Octaédrica	SF ₆ ⁽ⁱ⁾
		5	1	Pirámide de base cuadrada	BrF ₅ ^(j)

Dominio = agrupamiento electrónico.

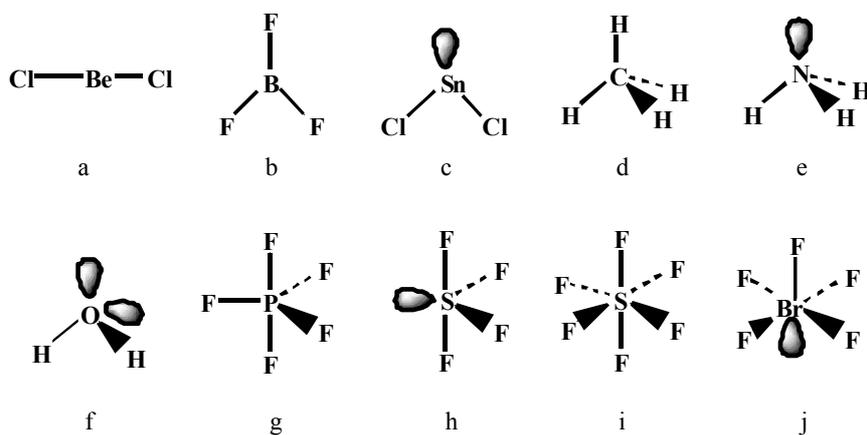


Figura 1.1 Ejemplos de geometrías moleculares más comunes.

1.3 Hipervalencia.

El término hipervalencia se ha empleado en compuestos en donde un átomo central rebasa formalmente el octeto y su valencia normal, sin que cambie su estado de oxidación.

Para que pueda existir la formación de un enlace hipervalente han sido propuestas las siguientes condiciones:

1. Este tipo de enlace puede ser formado cuando existen ligantes donadores **D** que son más electronegativos que un átomo aceptor **A**.
2. Los sustituyentes más electronegativos que participen en un enlace hipervalente tienden a ocupar posiciones diametralmente opuestas (por ejemplo, las posiciones axiales en una bipirámide trigonal).

Como ejemplo de compuestos en donde se presenta este tipo de enlace se puede citar a los metalocanos, en donde varios estudios han mostrado que los metales contenidos en estos sistemas presentan interacciones intramoleculares, las cuales dan lugar a estados del metal llamados hipervalentes.⁴ El enlace hipervalente se puede describir como del tipo donador-aceptor, donde **A** es un ácido de Lewis y **D** es un átomo donador.^{2,5,6,7}

1.4 Enlace Secundario.

Algunos compuestos de elementos del grupo principal presentan la posibilidad de tener interacciones adicionales formadas entre un átomo central (un ácido de Lewis) y átomos donadores (una base de Lewis). Esta interacción tiene como característica principal que la distancia **A---D** debe ser mayor a la suma de los radios covalentes, $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{A,D})$, pero menor a la suma de los radios de van der Waals, $\Sigma r_{\text{vdw}}(\text{A,D})$. Lo anterior se puede expresar de acuerdo a:

$$\Sigma r_{\text{vdw}}(\text{A,D}) > d(\text{A,D}) > \Sigma r_{\text{cov}}(\text{A,D})$$

Enlace secundario

Como ejemplo se puede señalar que si la distancia es similar a la Σ_{cov} se puede decir que se trata de un enlace covalente y si la distancia es mayor a la Σ_{vdw} se dice que no hay enlace entre los átomos.

Para los casos en que la $d(\text{A,D})$ se encuentra en este intervalo, Alcock propuso el término interacción secundaria, también llamada enlace secundario.⁸

El enlace secundario se utiliza para describir enlaces débiles entre átomos del bloque p, y pueden ser tanto *intra-* como *inter-*moleculares. Este tipo de enlace ha sido reconocido dentro de las interacciones no-covalentes y son parte fundamental dentro de la Química Supramolecular.⁹

1.5 Bibliografía.

¹R. Chang “*Química*” Séptima edición, Mc Graw Hill, (2002), Colombia.

²Benito Flores Chávez Tesis de Licenciatura “*Estudio de la capacidad coordinante de ditioligantes hacia elementos pesados del grupo 15*” UAEH, Pachuca, Hidalgo. (2001).

³ R. J. Gillespie y P. L. A. Popelier. *Chemical Bonding and Molecular Geometry-From Lewis to Electron Densities*, Oxford University Press, (2001), Cap. 4.

⁴R. Cea Olivares, V. García Montalvo, M. Moya Cabrera *Coordination Chemistry Reviews* 249 (2005), 859.

⁵Simplicio González Montiel .Tesis de Doctorado “*Estudio estructural de dibenzometalocinas conteniendo elementos de grupos 14 y 15: Efectos estructurales ocasionados por una interacción intramolecular transanular Donador-Aceptor*” UAEH, Pachuca, Hidalgo. (2007).

⁶Simplicio González Montiel Tesis de Maestría *Estudio de la interacción intramolecular transanular D→Sb (D = O, S)*, UAEH, Pachuca, Hidalgo. (2004).

⁷J. G. Alvarado Rodríguez, N. Andrade López, S. González Montiel, G. Merino, A. Vela. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003), 3554.

⁸ N.W. Alcock *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.* (1972), 15, 1.

⁹E. R. T. Tiekink *Cryst. Eng. Comm.*, (2006), 8, 104.

Antecedentes

1.1 Introducción.

Los compuestos tricíclicos formados por un heterociclo de ocho miembros fusionados a dos anillos aromáticos con fórmula general $D(C_6H_4E)_2A$ han sido ampliamente estudiados por muchos grupos de investigación. En la figura 2.1 se muestra de forma general la estructura de estos compuestos, denominados de forma general dibenzometalocinas.

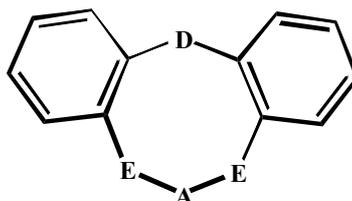


Figura 2.1 Estructura de las dibenzometalocinas.

Estos sistemas se caracterizan por mostrar una interacción transanular fuerte en posiciones relativas 1,5 entre el átomo donador **D** y el átomo aceptor **A** presentes en el anillo central. Dependiendo de la naturaleza del átomo aceptor **A**, se ha estudiado la influencia de ligantes tales como halogenuros [Cl^- , Br^- , I^-], ditiofosfatos [$S_2P(OR)_2$], ditiocarbamatos [S_2CNR_2], etc, en relación con la fuerza de enlace de esta interacción y en la preferencia conformacional del anillo de ocho miembros. El empleo de ligantes potencialmente bidentados (como son los ditiofosfatos y ditiocarbamatos) promueve la hipervalencia del átomo metálico y, en consecuencia, en la mayoría de los casos una interacción transanular débil.

La tendencia observada en la conformación del anillo de ocho miembros permitió proponer que existe una relación estrecha entre la fuerza de la interacción transanular y la conformación del anillo de ocho miembros.¹ En las siguientes secciones se tratará de profundizar en algunos de los aspectos importantes que se pueden encontrar en estos sistemas, así como el sistema de nomenclatura que ha sido empleado.

2.2 Conformaciones en anillos de ocho miembros.

En anillos homocíclicos de ocho miembros como el ciclooctano se ha encontrado que éste exhibe al menos 10 conformaciones simétricas, las cuales se catalogan en cuatro familias (Figura 2.2):

- La familia más estable es la que presenta las conformaciones bote-silla (**B-S**) y bote torcido-silla (**BT-S**). De éstas, la conformación de **B-S** presenta la energía más baja.
- La siguiente familia se genera a partir de la interconversión de las conformaciones anteriores, dando lugar a la conformación de corona (**C**), silla-silla (**S-S**) y silla torcida-silla (**ST-S**).
- La tercera familia incluye las conformaciones de bote (**B**), bote torcido (**BT**) y bote-bote (**B-B**).
- La última familia comprende a las conformaciones silla (**S**) y silla torcida (**ST**).

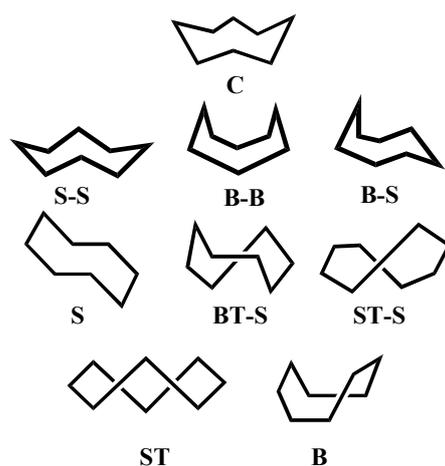


Figura 2.2 Conformaciones en anillos de ocho miembros.

Si se sustituyen en el homociclo de ocho miembros a los átomos de carbono por átomos diferentes, ocurren cambios muy importantes en las conformaciones que los anillos de ocho miembros adoptan. Una posibilidad de sustitución es la mostrada en la figura 2.3 en donde se generan compuestos con una diversidad conformacional aún mayor, es decir, además de las conformaciones que adopta el homociclo octano, se presentan también las mostradas en la figura 2.4.

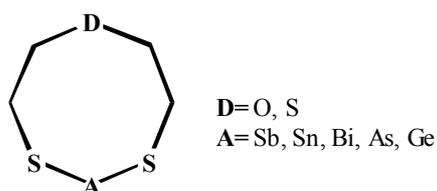


Figura 2.3 Elementoditiametalocano.

Una de las características de estos sistemas es que los grupos $-CH_2CH_2-$ proporcionan al anillo una gran flexibilidad, la cual se ve reflejada en la gran diversidad de isómeros conformacionales que se han encontrado tanto en solución como en estado sólido (ver figura 2.4).^{1,2}

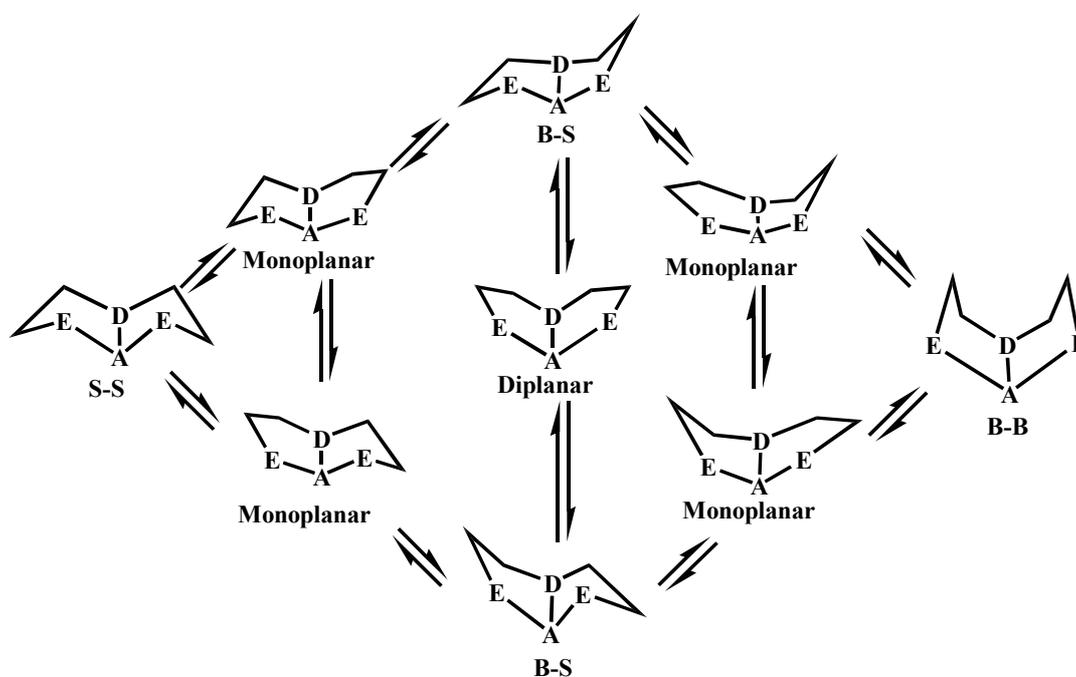


Figura 2.4 Equilibrios conformacionales para compuestos elementoditiametalocano.

2.3 Nomenclatura.

Para nombrar a los compuestos de coordinación obtenidos en este trabajo, es conveniente revisar la nomenclatura de los compuestos de anillos de ocho miembros fusionados a dos anillos aromáticos llamados de forma general dibenzometalocinas.

2.3.1 Nomenclatura de dibenzometalocinas.

La nomenclatura empleada para nombrar a los compuestos estudiados en este trabajo sigue el sistema de Hantzsch-Widman, donde al anillo central de ocho miembros se le asigna la terminación *-ocina*. Esta terminación denota la presencia de anillos de ocho miembros insaturados. Para indicar la presencia de los heteroátomos se utilizan los prefijos listados en la tabla 2.1.^{3,4}

Tabla 2.1 Prefijos empleados en el sistema Hantzsch-Widman para elementos del bloque p.

Elemento	Prefijo	Elemento	Prefijo
Silicio	Sila-	Oxígeno	Oxa-
Germanio	Germa-	Azufre	Tia-
Estaño	Estana-	Selenio	Selena-
Plomo	Plumba-	Telurio	Telura-
Nitrógeno	Aza-	Flúor	Fluora-
Fósforo	Fosfa-	Cloro	Clora-
Arsénico	Arsa-	Bromo	Broma-
Antimonio	Estiba-	Yodo	Yoda-
Bismuto	Bisma-		

Si el compuesto contiene en su estructura oxígeno y azufre (Figura 2.5a), se numera primero el oxígeno (el átomo más electronegativo) y si contiene sólo átomos de azufre (Figura 2.5b) se empieza a numerar por cualquiera de los átomos de azufre que se encuentran unido al metal. La unión de los anillos laterales (fusionados) se indica por medio de letras las cuales son designadas a cada uno de los enlaces, asignando la letra **a** al enlace entre los átomos uno y dos del anillo de ocho miembros, como se muestra a manera de ejemplo en la figura 2.5 para dibenzoditiaestibocinas con dos diferentes átomos donadores.

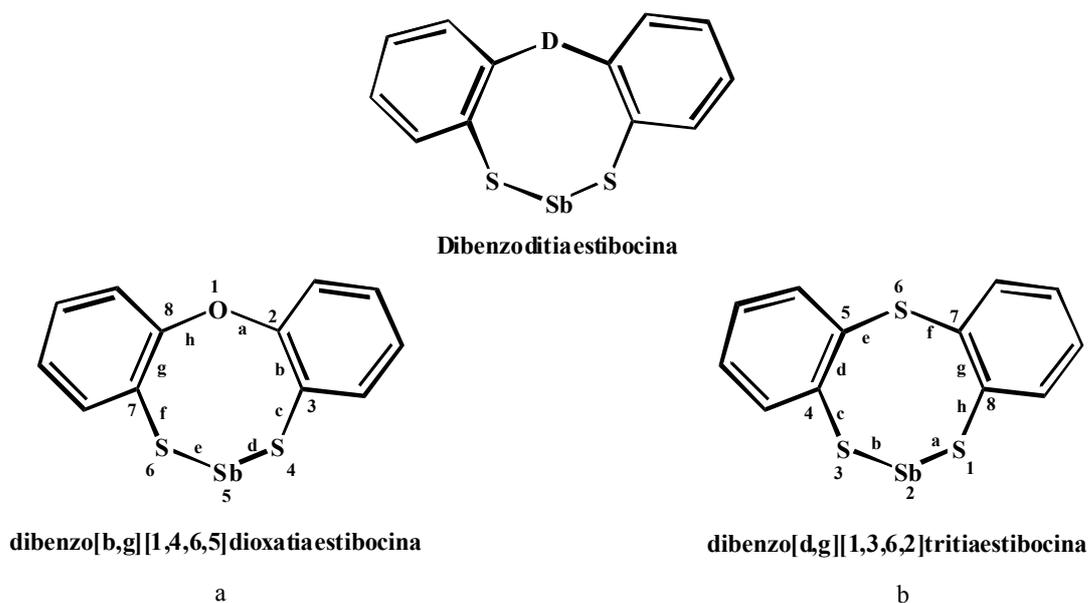


Figura 2.5 Nomenclatura de dibenzoestibocinas.

2.4 Aspectos estructurales de dibenzometalocinas.

Es de gran interés estudiar los aspectos estructurales de compuestos tricíclicos del tipo dibenzometalocina, mostrados de forma general en la figura 2.1, página 7, en donde se tiene un anillo central de ocho miembros fusionado a dos anillos aromáticos, los que les dan un carácter conformacionalmente más rígido a dicho anillo respecto a los metalocanos. Ejemplos de este tipo de compuestos se muestran en el siguiente cuadro:

A	D	E	Ref.
Metal de transición ⁵ (Ti, V, Co, Cu, W)	S	O	5
Elemento representativo (P, Si, Ge)	S	O	7 y 8
Elemento representativo (Ge) ⁶	Se	O	6
Metal de transición (Fe, Ni, Pd, Pt)	S	S	9 y 10

Algunos de los compuestos que se encuentran en el cuadro anterior presentan una interacción transanular $D \rightarrow A$. A continuación se mostrarán algunos ejemplos que han sido caracterizados en estado sólido mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal.

2.4.1 Dibenzotritiametalocinas con metales de transición.

Este tipo de compuestos han sido muy estudiados por el grupo del Profesor Sellmann y colaboradores (figura 2.6).^{7,8,9,10}

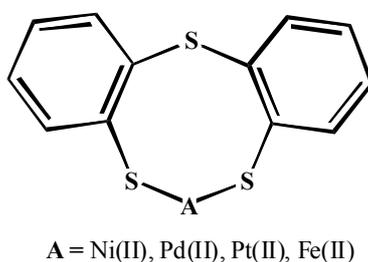


Figura 2.6 Dibenzotritiametalocinas con metales de transición.

Estos estudios han sido dirigidos principalmente hacia algunos aspectos relacionados con la estabilización o coordinación y activación de moléculas pequeñas tales como CO, N₂, H₂, NO, N₃⁻, N₂H₂, N₂H₄ y NH₃ mediante complejos azufrados con metales de transición para obtener una mejor comprensión del mecanismo molecular de enzimas, como la deshidrogenasa, nitrogenasa e hidrogenasa. Estas últimas son enzimas indispensables para el metabolismo a través de la catálisis de reacción reversible de óxido-reducción ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$), en donde los sitios activos están rodeados de átomos de azufre (figura 2.7).

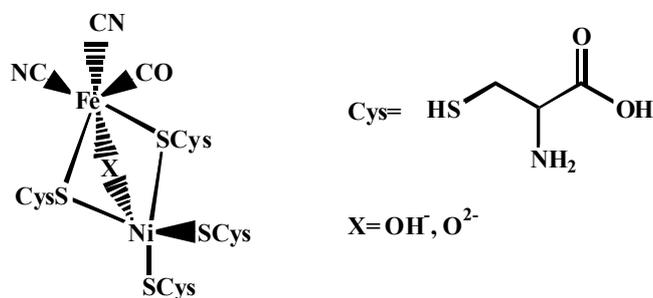


Figura 2.7 Sistemas anulares inorgánicos biológicamente importantes.

Varias dibenzotritiametalocinas que contienen metales de transición han sido empleadas como moléculas modelo para simular los ambientes encontrados para los iones metálicos en las enzimas mencionadas. Estos compuestos modelo han sido caracterizadas estructuralmente por difracción de rayos X. En estos compuestos el átomo metálico aceptor **A** (**A** = Ni(II) y Pd(II)) se encuentra tetracoordinado con una geometría de coordinación alejada ligeramente de la planaridad, basado esto último en la desviación de los ángulos S₁-A-S₃ (figura 2.8). Estos compuestos presentan dos conjuntos de distancias entre el centro metálico **A** y los átomos de azufre del ligante S(C₆H₄S)₂²⁻ tridentado (tabla 2.2):

- El primer conjunto es el de las distancias entre **A** y los azufres divalentes S₁ y S₃ del tipo tiolato.
- El segundo conjunto de distancias es el que considera a la distancia transanular entre **A** y el azufre tricoordinado S₂ de tipo tioéter.

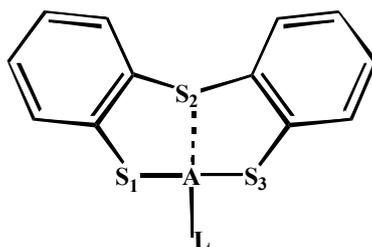


Figura 2.8 Dibenzotritiametalocinas con metales de transición como Ni(II), Pt(II).

Tabla 2.2 Distancias de enlace S-A (Å) en dibenzotritiametalocinas con metales de transición.¹⁰

Metal (A)	L	A-S ₁ (Å)	A-S ₃ (Å)	A-S ₂ (Å)
Ni(II)	PMe ₃	2.162(2)	2.148(2)	2.138(2)
Pt(II)	PPh ₃	2.312(1)	2.312(1)	2.287(1)
Ni(II)	CN ⁻	2.162(1)	2.158(1)	2.124(1)

Es notable el comportamiento que manifiestan las distancias en **A** y S₂ tricoordinado (tioéter), las cuales son más cortas que las distancias **A**-S₁,S₃ dicoordinado (tiolato). Lo anterior es una evidencia de las amplias capacidades que como ligante tiene el compuesto S(C₆H₄SH)₂.

2.5 Compuestos con estaño.

El átomo de estaño puede presentar diversas geometrías locales. Por ejemplo, en los compuestos que contienen Sn (IV) con número de coordinación cuatro la geometría es tetraédrica (T_d); si el número de coordinación es cinco la geometría es bipirámide de base triangular (D_{3h}) y si es seis adquiere la geometría octaédrica (O_h), como se muestra en la figura 2.9. Este aumento en el número de coordinación es debido a la presencia de ligandos potencialmente polidentados, tales como $S(C_6H_4SH)_2$ o ligandos 1,1-ditiolato como los ditiocarbamatos, ditiolfosfatos, etc.¹¹

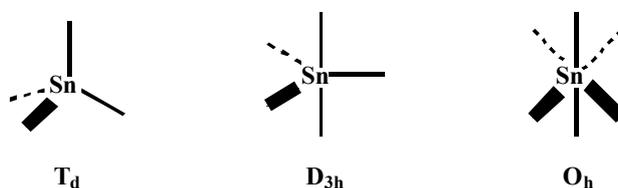


Figura. 2.9 Geometrías adoptadas por el estaño (IV).

Como ejemplo de este tipo de compuestos se puede citar a las dibenzoestanocinas $S(C_6H_4S)_2SnL_1L_2$ estudiadas en nuestro grupo de investigación. En la figura 2.10 se muestran estos compuestos de forma esquemática en donde el átomo de estaño se encuentra tetra-, penta- y hexacoordinado.

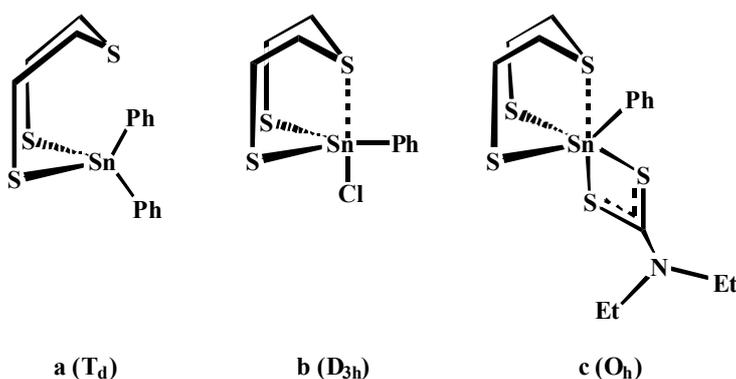


Figura. 2.10 Ejemplos de las geometrías tetra-, penta- y hexacoordinado del estaño (los anillos bencénicos de las dibenzoestanocinas han sido omitidos).

En estos compuestos la magnitud de la distancia entre el estaño y el átomo donador se encuentra en el intervalo de la suma de los radios covalentes [$\Sigma r_{cov} (Sn, S) = 2.43 \text{ \AA}$] y la

suma de los radios de van der Waals [Σr_{vdw} (Sn, S)= 3.96 Å]. En el caso de 2.10a la distancia de enlace S-Sn es de 3.162 Å, en 2.10b la distancia es de 2.827 Å y en 2.10c es de 2.824 Å. La mayor distancia se encuentra en el caso del compuesto organometálico con dos grupos fenilo, indicando que estos ligantes disminuyen la fuerza de la distancia transanular.

2.6 Compuestos con dibenzoditiaeestibocinas.

En nuestro grupo de investigación las dibenzoditiaeestibocinas han sido ampliamente estudiadas, donde el átomo aceptor **A** es antimonio y el átomo donador **D** es azufre u oxígeno. El ligante exocíclico puede ser un halogenuro (Cl⁻, Br⁻, I⁻), un ditioposfato [$S_2P(OR)_2$] o un ditiocarbamato [$S_2CN(R)_2$].

El estudio estructural de estos compuestos mediante estudios de rayos X de monocristal, mostró la existencia de interacciones inter- e intramoleculares en todas las dibenzoditiaeestibocinas, donde las interacciones transanulares de estos compuestos son más largas que la suma de los radios covalentes [Σr_{cov} (S, Sb)=2.42 Å, Σr_{cov} (O, Sb)=2.13 Å] pero menores a la suma de los radios de van der Waals [Σr_{vdw} (S, Sb)=3.92 Å, Σr_{vdw} (O, Sb)=3.64 Å] de los átomos involucrados, tabla 2.3. En estas dibenzoestibocinas se presentaron las distancias D→Sb más cortas en los derivados halogenados siendo el derivado yodado el que presentó la distancia más corta así como el sistema anular central de ocho miembros más simétrico. La presencia de ligantes bidentados del tipo ditiocarbamato y ditioposfato influyó en un alargamiento de la distancia de la interacción.

Tabla 2.3 Distancias D→Sb más importantes.²

Compuesto	D	D→Sb (Å)
O(C ₆ H ₄ S) ₂ SbCl	O	2.596(2)
O(C ₆ H ₄ S) ₂ SbS ₂ P(OC ₆ H ₄) ₂	O	2.762(5)
O(C ₆ H ₄ S) ₂ SbS ₂ CNEt ₂	O	2.813(3)
S(C ₆ H ₄ S) ₂ SbCl	S	2.819(6)
S(C ₆ H ₄ S) ₂ SbBr	S	2.805(1)
S(C ₆ H ₄ S) ₂ SbI	S	2.784(2)
S(C ₆ H ₄ S) ₂ SbS ₂ P(O ^{<i>i</i>} -Pr) ₂	S	3.01(11)
S(C ₆ H ₄ S) ₂ SbS ₂ P(OC ₆ H ₄) ₂	S	2.886(11)
S(C ₆ H ₄ S) ₂ SbS ₂ CNEt ₂	S	3.022(11)
S(C ₆ H ₄ S) ₂ SbS ₂ P(OPh) ₂	S	2.900(10)

2.7 Ligantes azufrados.

La química de coordinación de metales de transición con ligantes tiolato ha experimentado un amplio progreso en los últimos años, estimulado por su relevancia en las estructuras, enlaces y función en los centros de reacción en metaloproteínas y metaloenzimas. Comparativamente, la química de compuestos tiolato de elementos del bloque principal está menos desarrollada.^{12,13} Sin embargo, la química estructural de complejos metal-tiolato de los grupos 13 y 15 es de interés considerable debido, entre otras cosas, a:

1. La tendencia de los centros metálicos a adoptar números altos de coordinación.
2. La presencia de pares libres estereoquímicamente activos.
3. El potencial a adoptar estructuras oligoméricas.
4. Su empleo como agentes antitumorales, fungicidas y reactivos analíticos, catalizadores y modelos para la incorporación de bismuto en metalotioneínas,¹²
5. A su empleo como materiales para imágenes médicas, haciendo uso de los diversos isótopos, por ejemplo indio (¹¹¹In, ¹¹³In) y galio (⁶⁷Ga, ⁶⁸Ga) que son emisores de rayos γ , coordinados a ligantes tiolato que mejoran la lipofilia de estos complejos, dando como resultado la posibilidad de que estos complejos sean útiles para agentes de difusión de miocardio y para imágenes hepatobiliares.^{13,14,15}

Los ligantes azufrados pueden ser monodentados o, en general, polidentados. Estos ligantes pueden poseer además del azufre otros sitios donadores con características básicas diferentes al azufre impactando en los diferentes modos de coordinación y afinidad hacia un centro metálico en particular.

A continuación se revisarán algunos antecedentes de compuestos que contienen al ligante piridin-2-tiolato, el cual contiene como átomos donadores tanto a azufre como nitrógeno.

2.7.1 Ejemplos de derivados metálicos (Sb, Bi, In y Ga) con el ligante piridin-2-tiolato.

Entre los ligantes azufrados, el piridin-2-tiolato ha mostrado la capacidad de enlazarse a metales de transición en diferentes modos de coordinación. Estudios de difracción de rayos

X con complejos que contienen este ligante han establecido cinco modos principales de coordinación (figura 2.11).

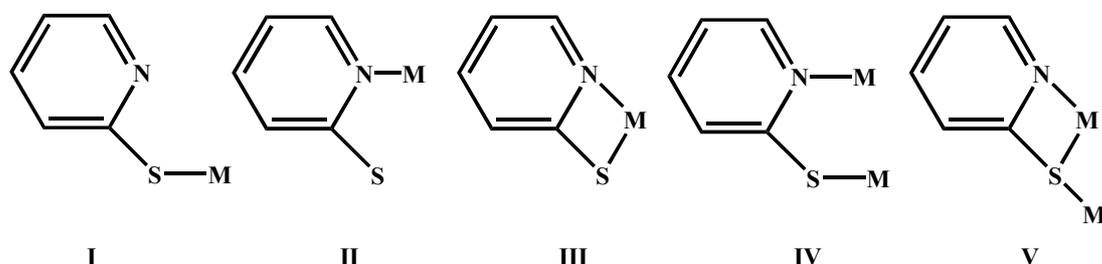
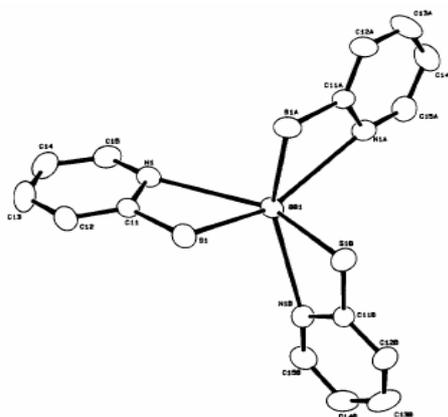


Figura 2.11 Modos de coordinación del ligante.

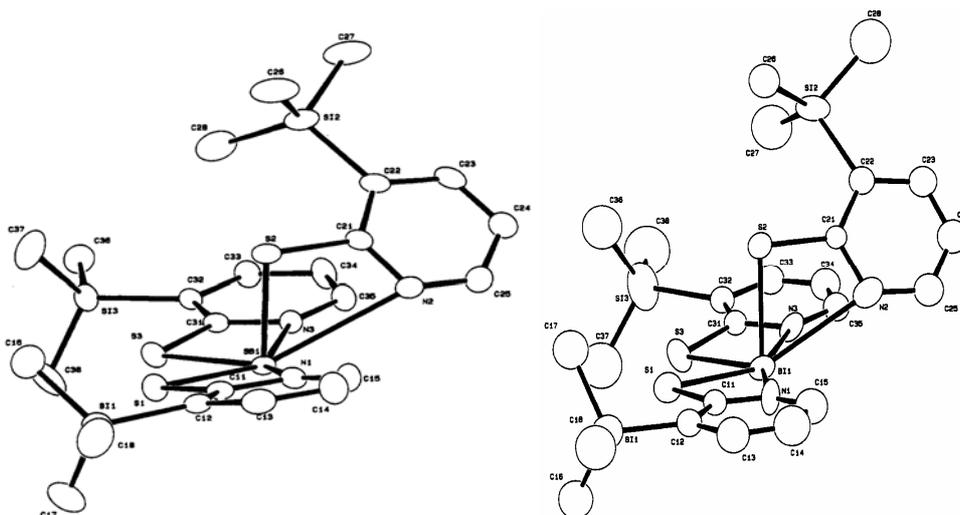
De estos modos de coordinación, el más observado dentro de este tipo de ligantes es el bidentado III, conocido también como monometálico biconectivo.¹⁶

Algunos estudios estructurales de derivados de antimonio, bismuto, indio y galio que contienen ligantes piridin-2-tiolato se describen a continuación:

Para el caso de compuestos que contienen ligantes piridin-2-tiolato con metales del grupo 15, listados en la tabla 2.4, se tiene que para los primeros dos compuestos tris-quelato el ambiente geométrico local del antimonio es hexacoordinado con una geometría octaédrica distorsionada debido a la presencia de ligantes piridin-2-tiolato con átomos donadores como el azufre y nitrógeno y también debida a la influencia que ejerce el par libre estereoquímicamente activo. El arreglo de los átomos de azufre es facial. Las distancias de Sb-S se encuentran dentro del intervalo de distancias observadas para otros compuestos similares. Las distancias entre Sb-N son significativamente más largas que las distancias esperadas para un enlace simple (2.50-2.65 Å), y considerablemente más cortas que la suma de los radios de van der Waals.^{12,17}

Figura 2.12 Estructura del compuesto $[\text{Sb}(\text{2-SC}_5\text{H}_4\text{N})_3]$.

Los compuestos $[\text{M}(\text{2-SC}_5\text{H}_3\text{N-3-SiMe}_3)_3]$ en donde M(III) es antimonio o bismuto, y el anillo del ligante piridin-2-tiolato se encuentra sustituido (Figura 2.13), muestran una geometría muy diferente al compuesto $[\text{Sb}(\text{2-SC}_5\text{H}_4\text{N})_3]$.



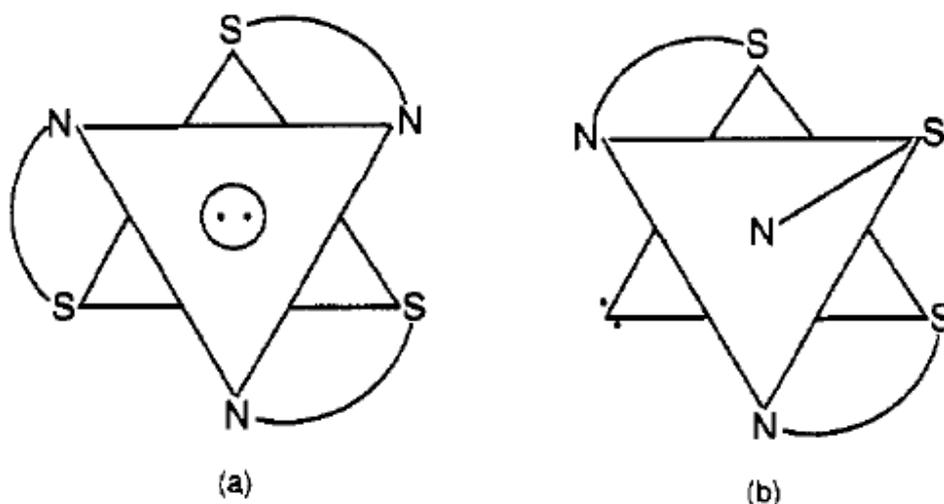


Figura 2.14. Representación de a) $[\text{Sb}(\text{2-SC}_5\text{H}_4\text{N})_3]$ y de b) $[\text{M}(\text{2-SC}_5\text{H}_3\text{N-3-SiMe}_3)_3]$ ($\text{M} = \text{Sb, Bi}$).

Para los dos últimos compuestos de la tabla 2.4 se tiene en común dos ligandos piridin-2-tiolato y un grupo orgánico. En estos compuestos se encontraron dos distancias para Sb-S y dos para Sb-N, en las cuales las distancias de Sb-S se encuentran dentro del intervalo de distancias observadas para otros compuestos y también similares entre sí. Las distancias Sb-N son ligeramente más largas comparadas con otros ejemplos.^{18,19} Las distancias de enlace más importantes para estos compuestos se resumen en la tabla 2.4.

Tabla 2.4 Distancias de enlace A-S y A-N del compuesto de Sb y Bi con piridin-2-tiolato.

Compuesto	Sb-S (Å)	Sb---N (Å)	Ref.
$[\text{Sb}(\text{2-SC}_5\text{H}_4\text{N})_3]$	2.470(1)	2.837(3)	12
$[\text{Sb}(\text{2-SC}_5\text{H}_4\text{N})_3]$	2.472 (2)	2.830(7)	17
$[\text{Sb}(\text{2-SC}_5\text{H}_3\text{N-3-SiMe}_3)_3]^a$	2.509(2)	2.642(5)	12
	2.434(2)	3.021(5)	
	2.520(2)	2.666(4)	
$[\text{Bi}(\text{2-SC}_5\text{H}_3\text{N-3-SiMe}_3)_3]^a$	2.604(6)	2.69(2)	12
	2.544(6)	2.83(2)	
	2.647(7)	2.69(2)	
$[\text{SbMes}(\text{2-SC}_5\text{H}_4\text{N})_2]^b$	2.509(3)	2.679(6)	18
	2.492(6)	2.699(5)	
$[\text{SbPh}(\text{2-SC}_5\text{H}_4\text{N})_2]^b$	2.503(1)	2.633(2)	19
	2.500(1)	2.725(2)	

a) Tres valores de distancias; b) Dos valores de distancias

Existen compuestos *tris*-quelato del grupo 13 con ligantes piridin-2-tiolato, estos metales pueden ser indio y galio los cuales no han sido muy estudiados. En la tabla 2.5 se muestran algunos ejemplos.

Tabla 2.5 Distancias de enlace A-S y A-N del grupo 13 con piridin-2-tiolato.

Compuesto	M-S (Å)	M-N (Å)	S---N (Å)	Ref.
[In(2-SC ₅ H ₄ N) ₃]	2.520(2)	2.315(5)	2.618(6)	13
	2.543(2)	2.310(5)	2.605(6)	
	2.530(1)	2.328(6)	2.609(6)	
[Ga(2-SC ₅ H ₄ N) ₃]	2.426(2)	2.077(8)	2.564(10)	12
	2.409(3)	2.046(8)	2.573(10)	
	2.426(3)	2.091(6)	2.575(10)	

En los compuestos mencionados en la tabla 2.5 donde el átomo metálico está coordinado a tres ligantes, la geometría local puede ser descrita mediante un octaedro distorsionado formado por tres donadores tiolato y tres nitrógenos donadores piridínicos en orientación facial. Los anillos aromáticos del ligante (2-SC₅H₄N)⁻ forman un arreglo tipo hélice alrededor del azufre. La distancia promedio de mordida del ligante entre S y N es de 2.61 Å. Para el compuesto con galio la distancia promedio de mordida del ligante entre S y N es de 2.57 Å.¹³

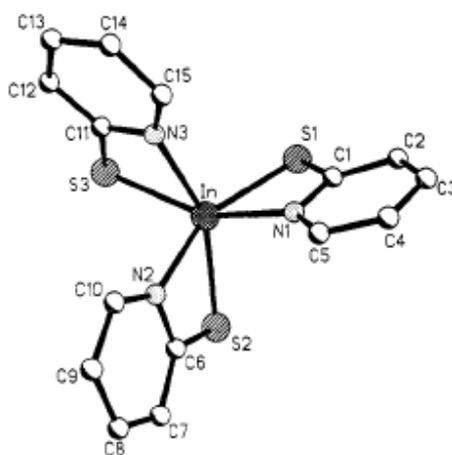


Figura 2.15 Estructura de [In(2-SC₅H₄N)₃].

2.8 Ligantes ditiocarbamato.

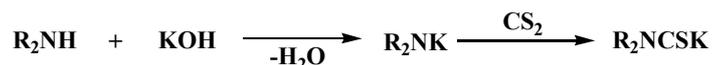
Los ligantes del tipo ditiocarbamato usualmente llevan a la formación de estructuras monoméricas discretas y, en caso de existir interacciones secundarias, éstas son generalmente débiles, inhibiendo la formación de agregados moleculares grandes.

Este tipo de ligantes 1,1-ditiolato presentan con gran frecuencia patrones de coordinación anisobidentados cuando se coordinan a átomos pesados del grupo 15. Usualmente se presentan dos conjuntos de distancias M-S (M= As, Sb y Bi) y se ha encontrado que las diferencias entre dos conjuntos de distancias disminuyen en el orden As, Sb y Bi.

A nivel molecular, la interacción de ligantes ditiocarbamato puede crear estados hipercoordinados en el átomo metálico, lo cual se ve reflejado en el cambio del número de coordinación y en la geometría que adopta el átomo metálico.

2.8.1 Síntesis.

Los derivados del ácido diorganilditiocarbámico, R_2NCS_2H en estado libre son inestables; las sales son preparadas a partir de una amina secundaria con disulfuro de carbono en presencia de hidróxido de sodio o potasio. A los compuestos obtenidos se les denomina ditiocarbamatos. La obtención de estas sales se muestra a continuación.²⁰



La estructura electrónica de las sales de los compuestos 1,1-diorganilditiocarbamato puede ser descrita a través de las estructuras resonantes mostradas en la figura 2.16.

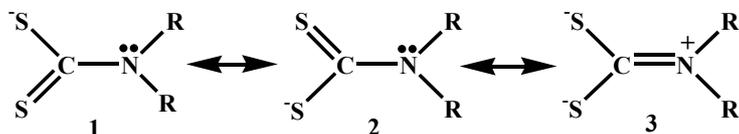


Figura 2.16 Estructuras de resonancia de 1,1-diorganilditiocarbamato.

Así, si R es un grupo electroattractor, podrían ser favorecidas las estructuras 1 y 2, dando lugar a un monoanión y si R es un grupo electrodonador, podría ser favorecida la estructura 3 dando lugar a un dianión.

2.8.2 Modos de coordinación.

La capacidad coordinante de este tipo de ligantes hacia elementos del bloque p y de elementos de la serie de transición es muy conocida y la variedad de interacciones metal-azufre se ve reflejada en una variedad de modos de coordinación del ligante.

La designación del modo o patrón de coordinación que puede presentar el ligante hacia el centro metálico, está basada en el tipo y el número de interacciones que presenta. Esto se describe en la tabla 2.6.

Tabla 2.6 Modo de coordinación de los compuestos ditiocarbamatos.

Modo de coordinación	Tipo de interacción	Esquema
Monometálico Monoconectivo	Monodentado a,b- Enlace covalente sencillo. c- Enlace covalente doble.	
Monometálico Biconectivo	Isobidentado (simétrico) a,d- Enlace covalente sencillo. b,c- Carácter parcial de enlace doble.	
	Anisobidentado (asimétrico) a,b- Enlace covalente sencillo. c- Enlace covalente doble. d- Enlace secundario.	

El primer modo de coordinación (monoconectivo) es llamado monodentado debido a que el enlace doble carbono-azufre no participa en ninguna interacción con el metal; reteniendo su carácter de enlace doble. En el segundo modo de coordinación (biconectivo) existe una interacción con el átomo metálico, a la que es llamada coordinación anisobidentada (asimétrica) y dentro del mismo modo de coordinación (biconectivo) se encuentra también aquella que interacciona con el átomo metálico pero sus enlaces adquiere un carácter más iónico, llamada también coordinación isobidentada (simétrica), donde los enlaces metal-azufre son aproximadamente iguales en longitud.²

Con base en estos antecedentes se plantean los objetivos en el siguiente capítulo.

2.9 Bibliografía.

- ¹ R. Cea Olivares, V. García Montalvo, M. M. Moya Cabrera *Coordination Chemistry Reviews* (2005), **249**, 859.
- ² Simplicio González Montiel Tesis de Maestría *Estudio de la interacción intramolecular transanular D→Sb (D = O, S)*, UAEH, Pachuca, Hidalgo. (2004).
- ³ <http://www.chem.qmw.ac.uk/iupac/hetero/HW.html/>
- ⁴ <http://www.acdlads.com/iupac/nomenclature/>
- ⁵ C. R. Cornman, K. M. Geiser-Bush y J. W. Kampf. *Inorg. Chem.*, (1999), **38**, 4303
- ⁶ S. D. Pastor, V. Huang, D. NabiRahni, S. A. Koch y H. F. Hsu, *Inorg. Chem.*, (1997), **36**, 5966.
- ⁷ D. Sellmann, F. Geipel, F. Lauderbach, y F. W. Heinemann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2002), **41**, 632.
- ⁸ D. Sellmann, D. Haussinger y F. W. Heinemann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (1999), **36**, 1715.
- ⁹ D. Sellmann, K. P. Peters, R. M. Molina y F. W. Heinemann. *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2003), 903.
- ¹⁰ D. Sellmann, K. Engl, F. W. Heinemann y J. Sieler. *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2000), 1079.
- ¹¹ Simplicio González Montiel .Tesis de Doctorado “*Estudio estructural de dibenzometalocinas conteniendo elementos de grupos 14 y 15: Efectos estructurales ocasionados por una interacción intramolecular transanular Donador-Aceptor*” UAEH, Pachuca, Hidalgo. (2007).
- ¹² E. Block, G. Ofori-Okai, H. Kang, J. Wu, J. Zubieta *Inorg. Chem.*, (1991), **30**, 4784.
- ¹³ D. J. Rose, Y. D. Chag, Q. Chen, P. B. Kettler, J. Zubieta. *Inorg. Chem.*, (1995), **34**, 3973.
- ¹⁴ V. L. Pecoraro, G. B. Wong y K. N. Raymond. *Inorg. Chem.*, (1982), **21**, 2209.
- ¹⁵ D. A. Moore, P. E. Fanwick y M. J. Welch. *Inorg. Chem.*, (1990), **29**, 672.
- ¹⁶ J. G. Reynolds, S. C. Sendlinger, A. M. Murray, J. C. Huffman, G. Christou. *Inorg. Chem.* (1995), **34**, 5745.
- ¹⁷ A. P. Bozopoulos, S. C. Kokkou, P. J. Rentzeperis. *Acta Cryst.* (1991) **C40**, 944.
- ¹⁸ K. H. Hengstmann, F. Huber y H. Preut. *Acta Cryst.* (1991) **C47**, 2029.
- ¹⁹ H. Preut, F. Huber y K. H. Hengstmann. *Acta Cryst.* (1988) **C44**, 468.
- ²⁰ S. S. Garje y V. K. Jain. *Coordination Chemistry Reviews.*, (2003), **236**, 35.

Objetivos

Los objetivos que se plantearon en este trabajo de tesis son los siguientes:

- 3.1 Sintetizar y caracterizar estructuralmente dibenzoestibocinas unidas a ligantes potencialmente bidentados, a partir de derivados de antimonio clorados y ligantes piridin-2-tiolato o *N,N'*-dietilditiocarbamato.
- 3.2 Sintetizar y caracterizar estructuralmente dibenzoestanocinas con ligantes orgánicos a partir de bis-(2-mercaptofenil)tioéter $S(C_6H_4SH)_2$ y diclorodimetilestaño.
- 3.3 Analizar la influencia de los ligantes en la fuerza de la interacción transanular A---D en las dibenzoestibocinas y dibenzoestanocinas.
- 3.4 Describir la geometría local del átomo central A presente en las dibenzometalocinas.
- 3.5 Describir la conformación que adopta el anillo central de ocho miembros presente en las dibenzometalocinas.
- 3.6 Describir los modos de coordinación de los ligantes piridin-2-tiolato (pit-H) y *N,N'*-dietilditiocarbamato unidos al átomo central presente en las dibenzometalocinas.

Parte Experimental

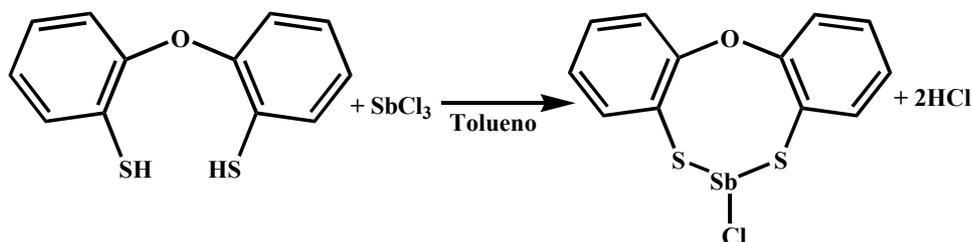
4.1 Consideraciones Generales.

Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de dinitrógeno libre de oxígeno y humedad mediante el uso de técnicas de Schlenk. Los disolventes fueron secados y destilados antes de su uso por métodos convencionales. Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Melt-Temp II y se reportan sin corregir. Los espectros se obtuvieron de los siguientes instrumentos: espectros de MS-FAB+; se determinaron en un JEOL JMS-AX505HA que usa un haz de Xe a 6 keV, como matriz se utilizó alcohol nitrobenílico (NBA). Espectro de MS-EI; se obtuvieron de un espectrómetro de masas Hewlett Packard 5989A. Análisis elemental: Perkin Elmer Series II CHNS/O Analyzer. Los espectros de IR se obtuvieron en el intervalo de 4000-400 cm^{-1} en un espectrófotometro FT-IR Perkin-Elmer System 2000, como pastillas de KBr. Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se obtuvieron en un espectrómetro JEOL Eclipse 400 a 25 °C a una frecuencia de ^1H 399.78 MHz, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$; 100.53 MHz y ^{119}Sn 149.08 MHz. Los desplazamientos químicos (δ) se reportan en ppm, utilizando como referencia la frecuencia interna del TMS.

4.2 Síntesis de los compuestos de partida y de 1-4.

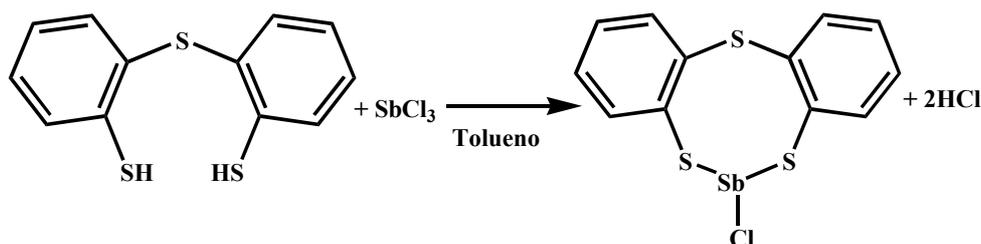
4.2.1 Síntesis de $[\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{SbCl}]$.

A una solución de $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SH})_2$ (0.8998g, 3.8450mmol) en 15 mL de tolueno se le adicionó una solución de SbCl_3 (1.01g, 4.4275mmol) en 15 mL de tolueno. La solución amarilla se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos, y posteriormente se llevó a reflujo hasta completar 24 h. La solución amarilla obtenida se filtró en caliente y se dejó evaporar el disolvente. Al evaporarse el disolvente se obtuvo al final un sólido color café. Todo el proceso de reacción se hizo bajo atmósfera de dinitrógeno. El rendimiento de reacción fue del 78%. El espectro de Masas FAB+: m/z (% intensidad) 388 (2) $[\text{M}]^+$, 353 (5) $[\text{M}-\text{Cl}]^+$. P.f. = 164-165 °C. IR (KBr, cm^{-1}): ν = 3055, 1584, 1458, 1054, 752, 370, 316, 255. $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SH})_2\text{SbCl}$ (389.549): calcd C 37.00, H 2.07, encontrado C 36.65, H 2.12; RMN ^1H (CDCl_3): δ = 7.13-7.18 m[6H, C_6H_4], 7.55 m[2H, C_6H_4]. RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ = 120.7, 126.4, 127.4, 133.3, 153.41.¹



4.2.2 Síntesis de $[S(C_6H_4S)_2SbCl]$.

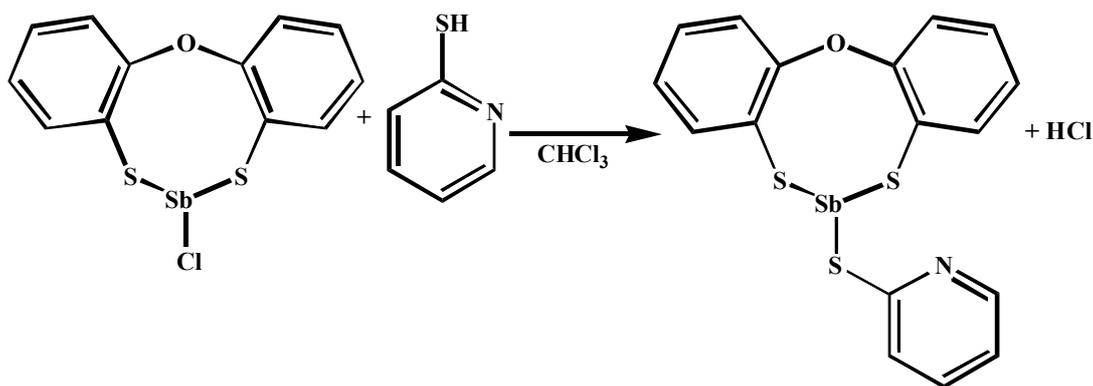
A una solución de $S(C_6H_4SH)_2$ (0.5868g, 2.3102mmol) en 15 mL de tolueno se adicionó una solución de $SbCl_3$ (0.2528g, 1.1137mmol) en 15 mL de tolueno. La solución amarilla se dejó en agitación por 30 minutos y después se reflujo durante 24 h. La solución amarilla resultante se filtró en caliente. Por evaporación lenta del tolueno se obtuvo $S(C_6H_4SH)_2SbCl$ como cristales incoloros. El rendimiento de reacción fue de 38%. El espectro de Masas FAB+: m/z (% intensidad) 404 (4) $[M]^+$, 369 (17) $[M-Cl]^+$. P.f. = 183-189 °C. IR (KBr, cm^{-1}): ν = 3048, 1568, 1444, 1421, 1035, 744,370, 330. $S(C_6H_4S)_2SbCl$ 0.5 (C₆H₅) (444.66), calcd. C 40.52, H 2.49; encontrado C 39.29, H 2.36. RMN ¹H (CDCl₃): δ = 7.16 ddd [2H, C₆H₄], 7.27 ddd [2H, C₆H₄], 7.51 dd [2H, C₆H₄], 7.60 dd [2H, C₆H₄]. RMN ¹³C {¹H} (CDCl₃): δ = 127.17, 130.1, 132.0, 132.6, 134.3, 143.2.¹



4.2.3 Síntesis de $[O(C_6H_4S)_2SbC_5H_4SN]$ (I).

A una solución de $O(C_6H_4S)_2SbCl$ (0.1534g, 0.3955mmol) en 20 mL de cloroformo, se le adicionó 2-mercaptopiridina (pit-H) en exceso (0.1070g, 0.9625mmol). La solución del

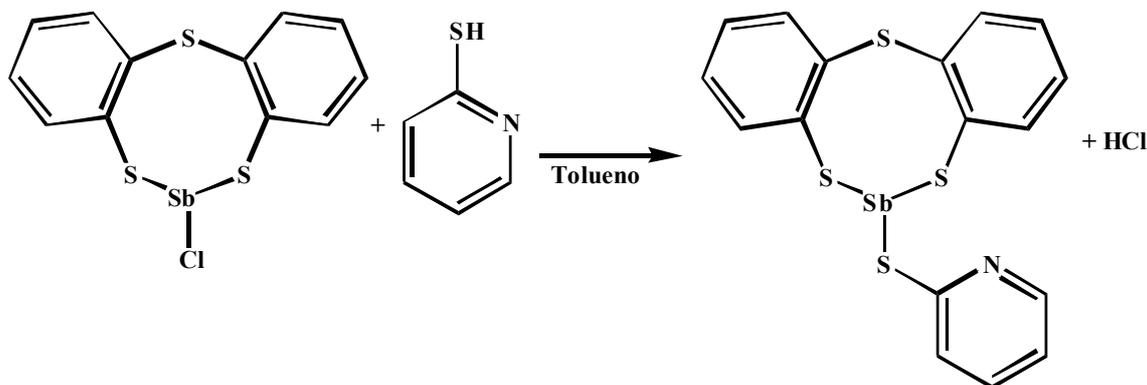
compuesto $O(C_6H_4SH)_2SbCl$ disuelto en cloroformo tiene un color amarillo pálido, al agregarse el pit-H el color cambió a un amarillo más intenso y cristalino, se dejó en agitación por 30 minutos, transcurrido el tiempo se puso a reflujo aproximadamente 24 h, la solución final se filtró en caliente y se evaporó el disolvente, observándose al final de la evaporación unos cristales color amarillo en forma de agujas. El rendimiento de reacción fue de 42%. P. f. = 160-172 °C, IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3061, 1571, 1436, 1126, 1031, 750$. Análisis elemental de $O(C_6H_4SH)_2SbC_5H_4SN$ (462.91), calcd. C 43.98, H 2.61%; encontrado C 44.57, H 2.66%. RMN 1H ($CDCl_3$): $\delta = 8.26$ d [1H, C_5H_4NS], 7.61 dd [1H, C_5H_4NS], 7.49 dd [2H, C_6H_4], 7.34 d [1H, C_5H_4NS], 7.18 ddd [2H, C_6H_4], 7.08 m [2H, C_6H_4] y [1H, C_5H_4NS]. RMN $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$): $\delta = 133.9, 129.1, 125.2, 127.0, 155.6, 124.5, 160.9, 138.1, 119.3, 146.7$.



4.2.4 Síntesis de $[S(C_6H_4S)_2SbC_5H_4SN]$ (2).

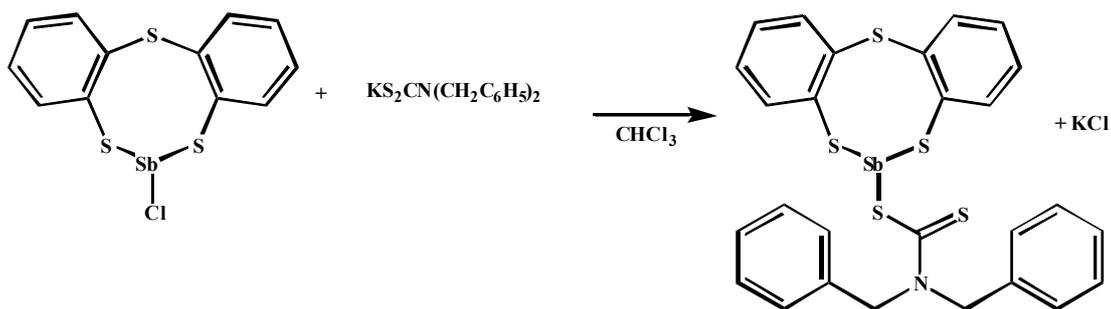
A una solución de $S(C_6H_4S)_2SbCl$ (0.2118g, 0.5222mmol) en 20 mL de tolueno, se le adicionó pit-H (0.0712g, 0.6405mmol) en exceso dejándose en agitación por 30 minutos. La solución cambió de un color amarillo pálido a un amarillo más intenso, el cual se dejó en reflujo aproximadamente 24 h, la solución final se filtró en caliente y se dejó evaporar el disolvente. El rendimiento del producto crudo fue del 40% (0.1003g), después el compuesto fue purificado varias veces mediante una columna de celita y $NaSO_4$ anhidro hasta que se obtuvieron agujas de color amarillo-verdoso. Rendimiento de 5% (0.013g). P. f. = 130-132 °C. IR ((KBr, cm^{-1}): $\nu = 3044, 1571, 1440, 1129, 1030, 750$. Análisis elemental de $S(C_6H_4S)_2SbC_5H_4SN$ (478.89), calcd. C 42.51, H 2.52%; encontrado C 45.04,

H 2.80%. La asignación completa de los desplazamientos químicos en RMN ^1H (CDCl_3) y RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ no ha sido posible debido a la presencia de impureza presentes en el producto de la reacción.



4.2.5 Síntesis de $[S(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{SbC}_3\text{H}_4\text{S}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ (3).

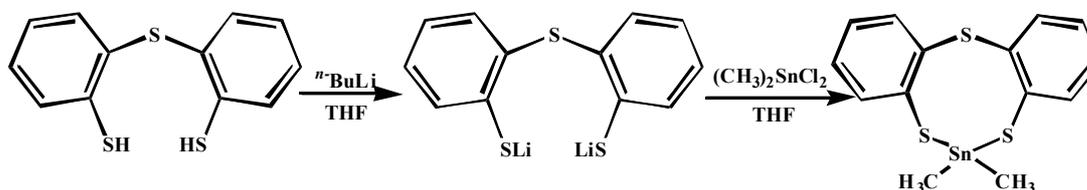
A una solución de $S(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{SbCl}$ (0.15g, 0.34mmol) en 25 mL de cloroformo se le adicionó $\text{KS}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (0.13g, 0.42mmol). La solución se dejó en agitación por 30 minutos, el color que se observó al inicio fue café, después de pasado el tiempo de agitación se puso a reflujo aproximadamente por 24 h y el color observado fue amarillo. Después se filtró en caliente y se dejó evaporar el disolvente, obteniéndose un compuesto viscoso, el cual se purificó con una columna de celita y NaSO_4 anhidro quedando al evaporarse el disolvente cristales de color ligeramente amarillo, con un rendimiento de 66%. P. f. = 188-194 °C, IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3054, 3042, 3028, 2921, 1492, 1467, 1452, 1438, 1418, 1350, 1245, 1212, 1079, 1028, 964, 803, 751, 697, 627$. Análisis elemental de $S(\text{C}_6\text{H}_4\text{SH})_2\text{SbC}_3\text{H}_4\text{S}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (640.94), calcd. C 50.47; H 3.45%, encontrado C 50.38; H 3.52%. RMN ^1H (CDCl_3): $\delta = 7.55$ d [2H, C_6H_4], 7.45 d [2H, C_6H_4], 7.36 m [6H, C_6H_5], 7.30 d [4H, C_6H_5], 7.20 dd [2H, C_6H_4], 7.10 dd [2H, C_6H_4], 2.36 s [2H]. RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): $\delta = 200.7, 142.7, 135.3, 134.5, 134.4, 133.5, 129.1, 129.0, 128.4, 128.1, 126.6, 55.8$.²



4.2.6 Síntesis de $[\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2]$ (**4**).

En un matraz balón de una boca con salida lateral se colocó $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SH})_2$ (0.7351g, 2.8941mmol) en 15 mL de THF, observándose un color amarillo, después se puso en un baño de hielo procurando bajar la temperatura de la solución, para agregar inmediatamente 8 mL de $n\text{-BuLi}$ (1.6 M, 12.8 mmol) en exceso. Se dejó agitando la solución por 30 minutos. Simultáneamente en otro matraz balón con las mismas características anteriores, se adicionó $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ (0.6507g, 2.97mmol) a 15 mL de THF, colocándose también en baño de hielo. Transcurrido el tiempo de agitación para ambas soluciones en el primer matraz se observó una coloración púrpura de la solución. Esta solución se transfirió al segundo matraz mediante la salida lateral hacia la otra del primer matraz por medio de una cánula, la transferencia fue hecha gota a gota, al finalizar la transferencia se observó una coloración amarilla cristalina, la cual se dejó en agitación por toda la noche en baño de hielo. Pasado el tiempo de agitación se observó un precipitado y la reacción se puso a reflujo por 2 h, pasado este tiempo no se observó el precipitado y se procedió a filtrar la solución final en frío, quedando una solución color amarillo ámbar cristalino dejándose evaporar el disolvente. Estas reacciones se hicieron bajo atmósfera de dinitrógeno. El compuesto final fue de color café, no se obtuvieron cristales, por lo tanto fue purificado mediante una columna de celita y NaSO_4 anhidro pero no se obtuvo una buena purificación, después se procedió a solidificar el compuesto con isopropanol caliente obteniéndose un sólido color amarillo con un rendimiento del 4% para el sólido. Impacto electrónico m/z (% intensidad) [fragmento]: 398 (en trazas) $[\text{M}^+]$, 383 (25%) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 216 (100%) $[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}_2]^+$, 184 (55%) $[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}]^+$, 108 (38%) $[\text{C}_6\text{H}_4\text{S}]^+$. P. f. = 60-71 °C. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3049, 2955, 2850, 1567, 1459, 1441, 1379, 1032, 747$. RMN ^1H (CDCl_3): $\delta = 7.60$ dd [2H, C_6H_4], 7.44

dd [2H, C₆H₄], 7.18 ddd [2H, C₆H₄], 7.11 ddd [2H, C₆H₄]. 0.47 s [6H]. RMN ¹³C {¹H} (CDCl₃): δ = 133.5, 128.7, 134.0, 133.5, 141.0, 3.87. ¹¹⁹Sn (CDCl₃): δ = 117.1 ppm.



Los cristales de los compuestos **1** y **3** fueron crecidos por evaporación lenta de una solución de cloroformo y los cristales del compuesto **2** en una solución de tolueno, los tres compuestos fueron analizados por difracción de rayos X de monocristal. Los datos fueron colectados a temperatura ambiente en un difractómetro CCD Smart 6000 usando una radiación de Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, monocromador de grafito). Los datos obtenidos fueron tratados utilizando el paquete de software SHELXTL NT Version 5.10 utilizando refinamiento de mínimos cuadrados F².³ Se aplicó corrección por absorción mediante el uso del programa SADABS.⁴ Los parámetros de desplazamiento de átomos no hidrogenoides fueron refinados anisotrópicamente. La posición de los átomos de hidrógeno fueron fijadas con un parámetro isotrópico común.

4.3 Bibliografía.

¹ J. G. Alvarado Rodríguez, N. Andrade López, S. González Montiel, G. Merino y A. Vela. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003), 3554.

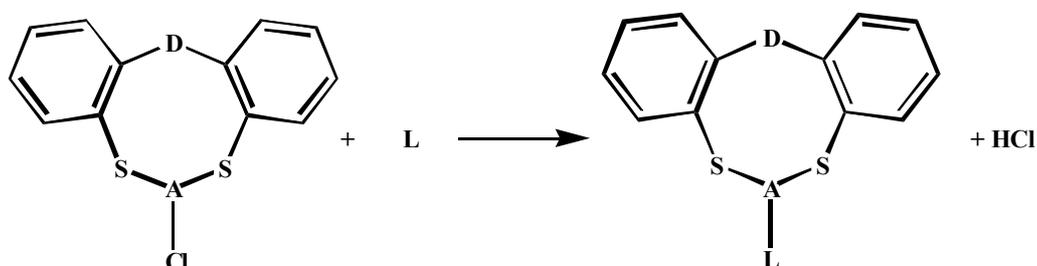
² J. G. Alvarado Rodríguez, S. González Montiel, N. Andrade López y L. B. López Feliciano. *Polyhedron* (2007).

³ SHELXTL 5.10 Bruker AXS, Inc. Madison. WI. USA, 1998.

⁴ SADABS: Area-Detector Absorption Correction, Siemens Industrial Automation, Inc. Madison, WI, (1996).

Resultados y Discusión

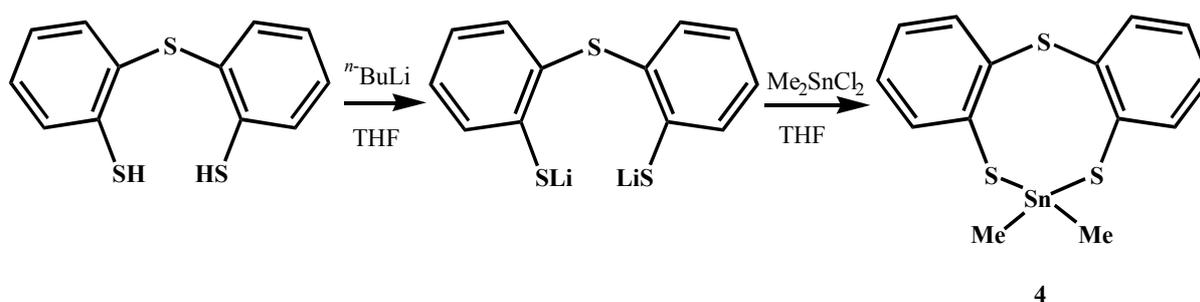
Los compuestos que se sintetizaron para la discusión de este trabajo fueron preparados de acuerdo al siguiente esquema general de reacción:



Esquema 5.1.

D	A	L	P. f. (°C)	Nombre
1	O	Sb	160-172	5-(piridin-2-tiolato)dibenzo [b,g][1,4,6,5]oxaditiaeitibocina
2	S	Sb	130-132	2-(piridin-2-tiolato)dibenzo[d,g][1,3,6,2]tritiaestibocina
3	S	Sb	188-194	2-dibencilditiocarbamatodibenzo[d,g][1,3,6,2]tritiaestibocina

El compuesto dibenzoestanocínico fue preparado de acuerdo a la reacción siguiente:



Esquema 5.2.

P. f. (°C)	Nombre
69-71	2,2,-Dimetil dibenzo[d,g][1,3,6,2]tritiaestannocina.

En estas reacciones se utilizaron como disolventes al cloroformo (**1** y **3**), tolueno (**2**) y THF (**4**), (ver más detalles en la parte experimental). La caracterización estructural de estos compuestos fue realizada a través de análisis elemental y estudios de espectroscopía de infrarrojo, resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn , espectrometría de masas y difracción de rayos X de monocristal para los compuestos **1-3**.

A continuación se discuten los resultados obtenidos para cada uno de los complejos:

5.1 Espectroscopía infrarroja.

Los espectros de IR de los compuestos **1-4** se obtuvieron en el intervalo de $4,000$ a 400 cm^{-1} . Las muestras fueron preparadas como pastillas de KBr y en película usando celdas de CsI.

5.1.1 2-mercaptopiridina (pit-H).

Para poder asignar las bandas encontradas en los espectros de infrarrojo de los compuestos **1** y **2** es conveniente revisar primero las bandas presentes en el ligante 2-mercaptopiridina (pit-H). El espectro se muestra en la figura 5.2.

El ligante libre pit-H puede existir en dos formas tautoméricas¹:

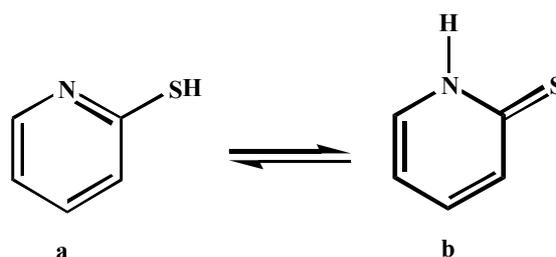


Figura 5.1. Equilibrio tautomérico en el compuesto 2-mercaptopiridina.

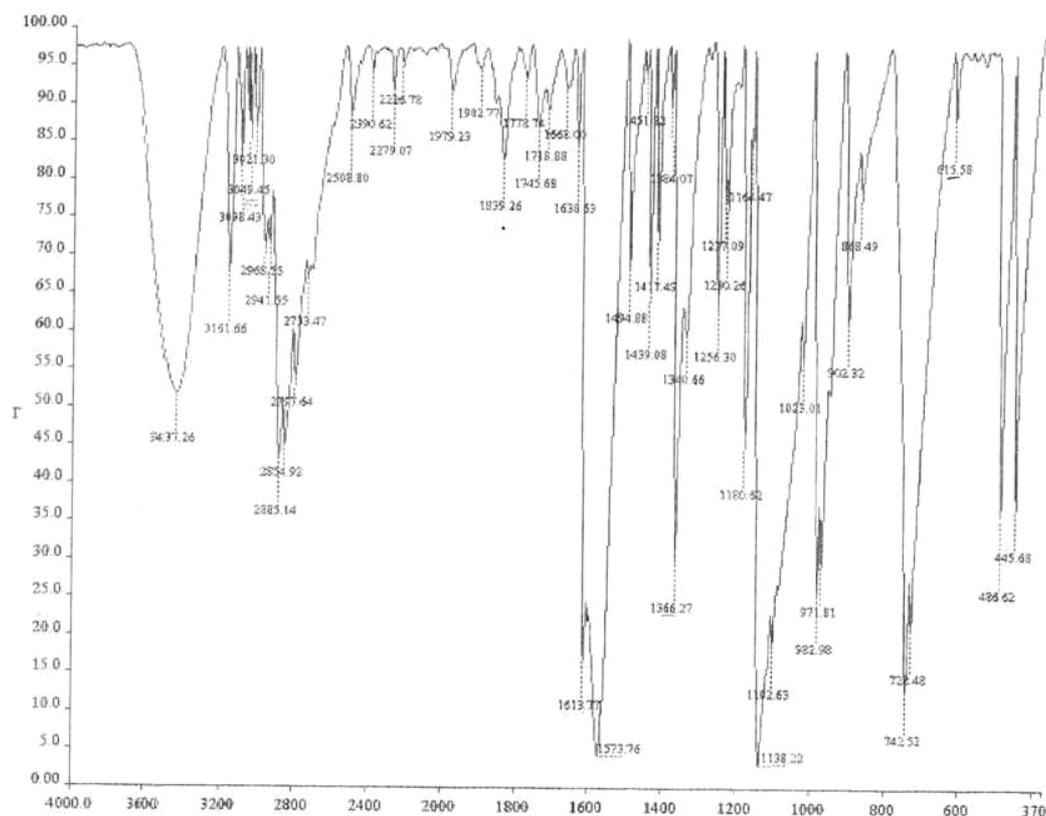


Figura 5.2 Espectro de la 2-mercaptopiridina (pit-H) en pastilla de KBr.

En el espectro se encontró una banda en $3,162\text{ cm}^{-1}$ que fue asignada a la banda de vibración N-H. Esto se compara bien con datos informados y sugiere la presencia principalmente del tautómero **b**.² Para el anillo aromático se encontraron las bandas de vibración correspondientes a C-H en la región de $3,060\text{-}3,040\text{ cm}^{-1}$, las vibraciones de tensión C=C del esqueleto del anillo aromático se encuentran en la región de $1,600\text{-}1,400\text{ cm}^{-1}$, en esta misma región se encuentran las vibraciones C-N que no se pudieron observar debido a que posiblemente se traslapen con las vibraciones de C=C del anillo aromático. Las vibraciones de flexión C-H para el anillo tanto en el plano como fuera del plano también fueron observadas. Se observaron bandas que se asignaron a las vibraciones C-S en la región de $1,140\text{-}1,125\text{ cm}^{-1}$ las cuales fueron asignadas por comparación con datos informados.³

5.1.2 Compuestos $[D(C_6H_4S)_2SbS(NC_5H_4)]$ [$D = O$ (**1**), S (**2**)].

En la tabla 5.1 se resumen algunas bandas de vibración encontradas en los compuestos **1** y **2**; en la figura 5.3 se muestra el espectro de infrarrojo del compuesto **1**.

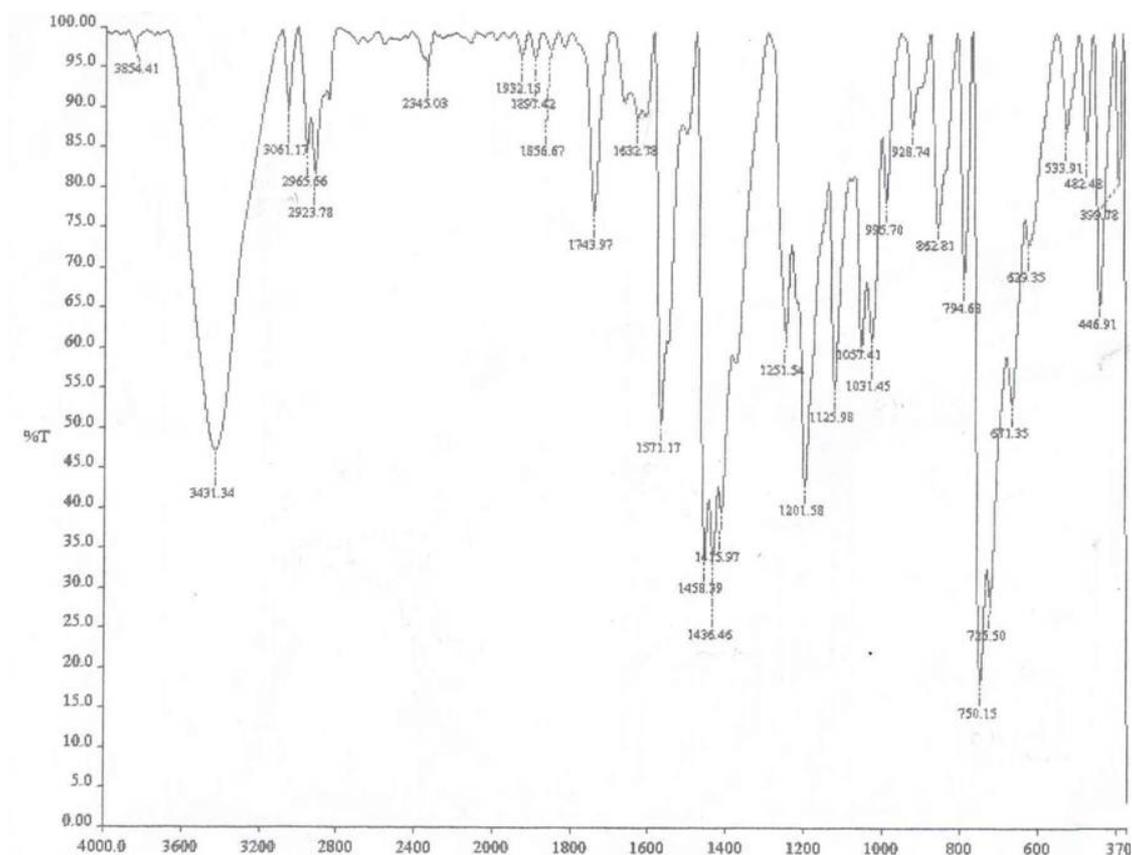


Figura 5.3 Espectro de $[O(C_6H_4S)_2SbS(NC_5H_4)]$ en pastilla de KBr.

Tabla 5.1. Bandas de absorción más importantes en el ligante y complejos con piridin-2-tiolato (en cm^{-1})

	N-H	C-H ^a	C=C o C=N	C-H ^b	C-H ^c	C-S
Pit-H	3,162m	3,049d	1,613i, 1,573mi	1,023m	743mi	1,138mi
1	—	3,061d	1,571m, 1,436i	1,031m	750i	1,126m
2	—	3,044d	1,571i, 1,440mi	1,030i	750mi	1,129i

a= tensión, *b*= flexión en el plano, *c*= flexión fuera del plano, *d*= débil, *m*= mediana, *i*= intensa, *mi*= muy intensa.

Para los compuestos **1** y **2** se observa que en los espectros no aparece la banda de absorción N-H que se encuentra en $3,162\text{ cm}^{-1}$ en el ligante libre, indicando la pérdida del enlace N-H. Esto indica que uno de los tautómeros se coordinó al antimonio presente en $[\text{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{SbCl}]$, para dar los complejos correspondientes. En el espectro de IR se pueden observar con claridad las vibraciones para las estructuras aromáticas, esto es comparado con datos informados.⁴ Se observó para ambos compuestos la banda de vibración de tensión C-H del anillo aromático en la región de $3,060\text{-}3,040\text{ cm}^{-1}$, las vibraciones de tensión de C=C tanto asimétrica como simétrica en la región de $1,600\text{-}1,400\text{ cm}^{-1}$ del esqueleto del anillo aromático, también se observa la vibración de flexión en el plano del anillo aromático en la región de $1,060\text{-}1,030\text{ cm}^{-1}$ y la vibración de tensión fuera del plano C-H del anillo aromático en la región de $760\text{-}740\text{ cm}^{-1}$.

5.1.3 Compuesto $[\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{SbS}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ (**3**).

En el espectro de IR del compuesto **3** se observan bandas típicas de vibración de tensión para C-H. Se observan bandas muy intensas en $1,492\text{ cm}^{-1}$ atribuidas a la vibración de tensión para C-N y bandas con mediana intensidad a 964 cm^{-1} atribuidas a la vibración de C-S. De acuerdo al criterio de Bonati y Ugo⁵ en función al número de bandas intensas próximas a 1000 cm^{-1} , puede asignarse el enlace sencillo y doble de C-S en esta región. Sin embargo, debido al gran número de bandas presentes en esta región no fue posible asignar el modo de coordinación en estado sólido. La banda muy intensa a 750 cm^{-1} es debida a la orto-disustitución del anillo aromático en el sistema dibenzoestibocina.^{4,6}

5.1.4 Compuesto $[\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{SnMe}_2]$ (**4**).

En el espectro del compuesto **4** se observan las vibraciones de tensión para los metilos tanto asimétrica como simétrica en la región de $2,955\text{-}2,850\text{ cm}^{-1}$ y las vibraciones de flexión de los metilos (CH_3) tanto asimétricas como simétricas en la región de $1,460\text{-}1,350\text{ cm}^{-1}$. Se pueden observar con claridad las vibraciones para las estructuras del anillo aromático.⁴ Las bandas de vibración de tensión para C-H del anillo aromático en la región de $3,060\text{-}3,040\text{ cm}^{-1}$, las vibraciones de tensión de C=C tanto asimétrica como simétrica en la región de $1,600\text{-}1,400\text{ cm}^{-1}$

del esqueleto del anillo aromático, la vibración de flexión en el plano C-H del anillo aromático se observa en la región de 1,060-1,030 cm^{-1} y la vibración de tensión fuera del plano C-H del anillo aromático esta en la región de 760-740 cm^{-1} , esto lo podemos observar en la tabla 5.2.

Tabla 5.2. Vibraciones de absorción más importantes en el complejo **4** (en cm^{-1}).

	CH_3^b	C-H	$\text{C}=\text{C}^a$	$\text{C}=\text{C}^b$	CH_3^c	CH_3^d	C-H ^e	C-H ^f	
4	2,955i	2,850i	3,049m	1,567m	1,441i	1,459m	1,379m	1,032i	747mi

a= Tensión asimétrica, b= Tensión simétrica, c= Flexión asimétrica, d= Flexión simétrica, e= Flexión en el plano, f= Flexión fuera del plano, d= débil, .m= mediana, i= intensa, mi= muy intensa.

5.2 Espectrometría de masas del compuesto **4**.

El espectro de masas del compuesto **4**, fue obtenido por el método de impacto electrónico, utilizando una energía de 70 eV. El espectro de masas del compuesto **4** se muestra en la figura 5.4.

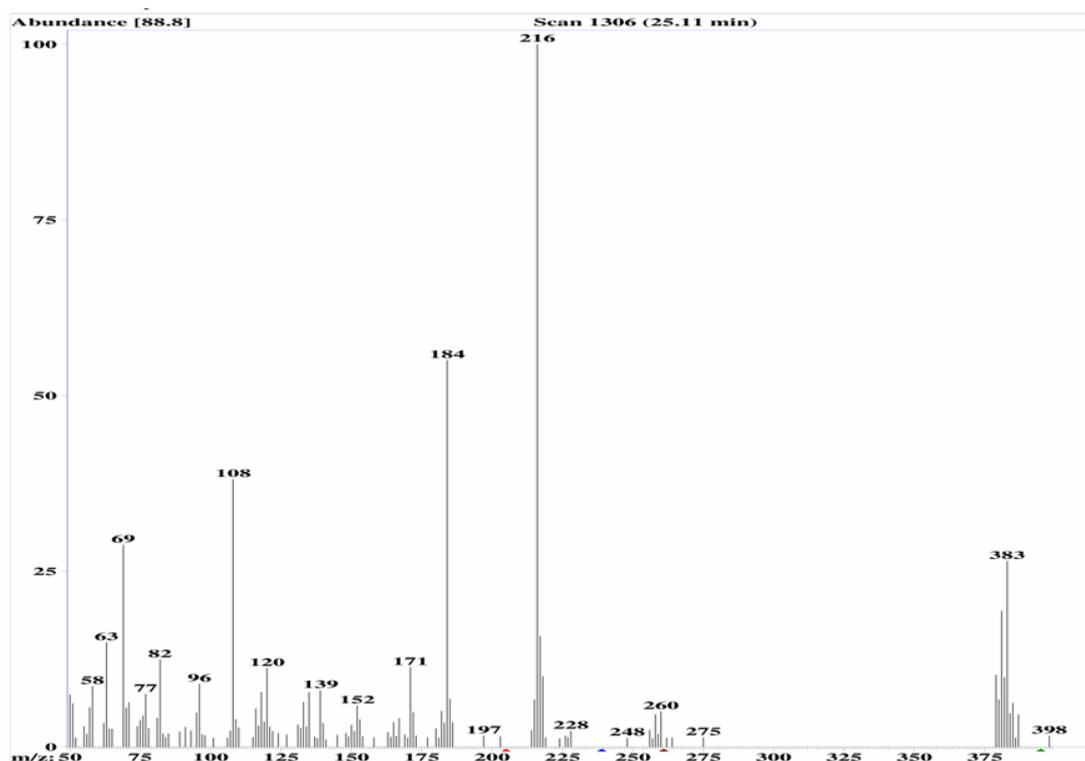


Figura 5.4 Espectro de masas por impacto electrónico de **4**.

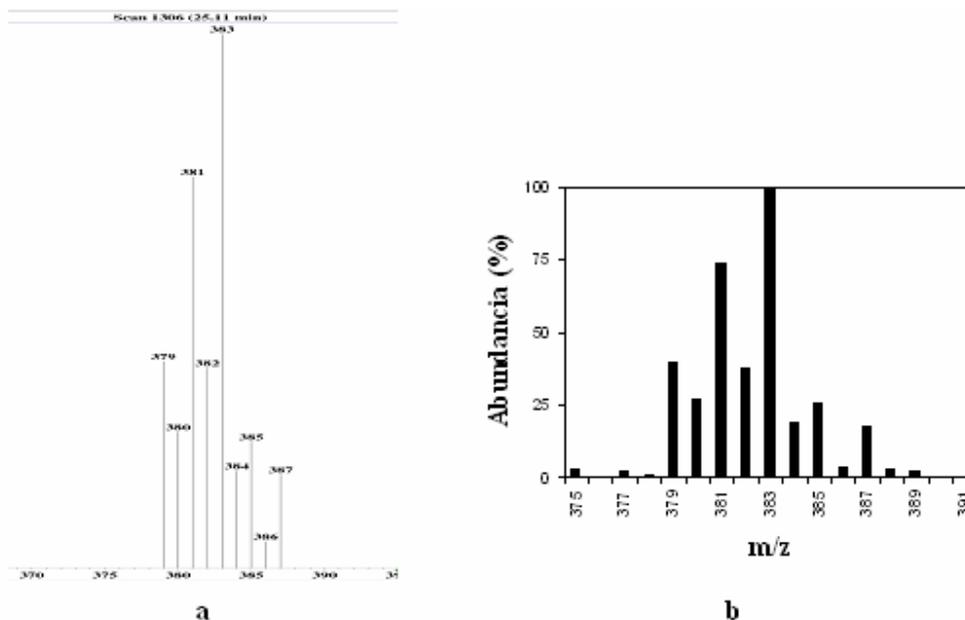
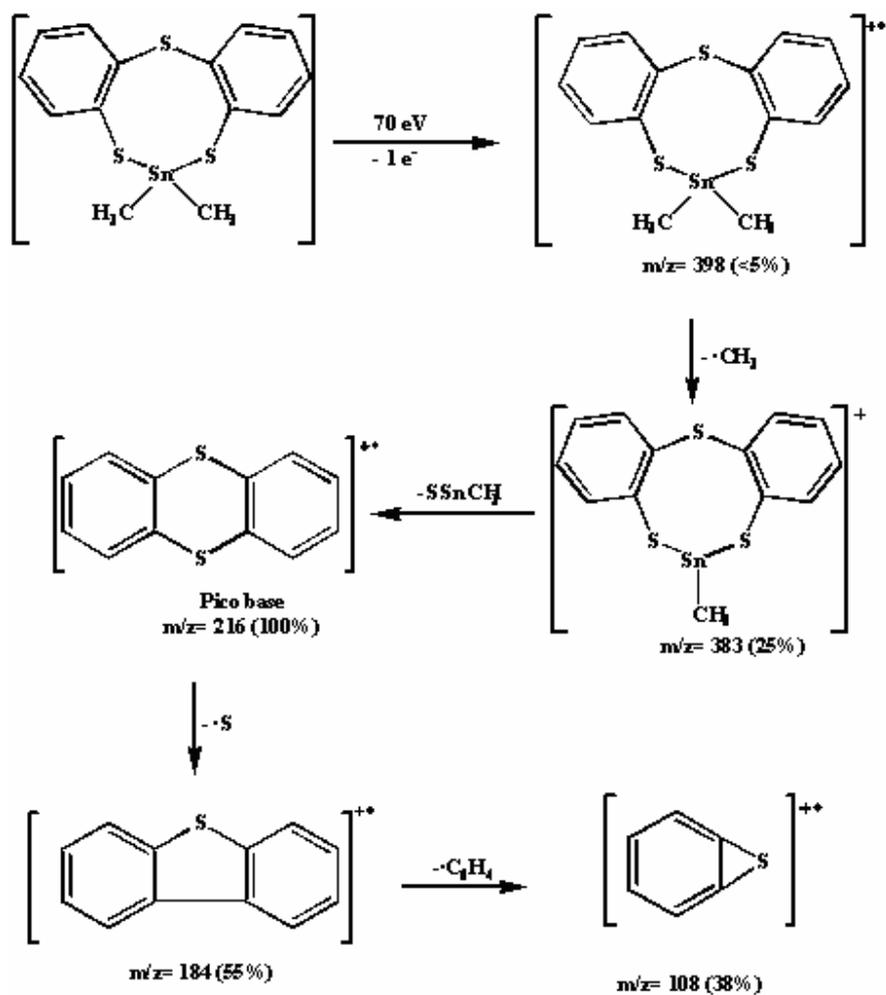


Figura 5.5 Comparación entre el espectro de masas por impacto electrónico de **4** experimental (a) y calculado (b) por las abundancias isotópicas del fragmento $M-CH_3^+$.

El espectro de masas del compuesto **4** muestra al pico correspondiente al ión molecular M^+ en trazas en $m/z = 398$. Se observan pérdidas que provienen del compuesto **4** en $m/z = 383$ (25%) el cual corresponde al fragmento M^+-15 . Este cúmulo de picos observado en el espectro experimental compara bien con el calculado por las distribuciones isotópicas del fragmento (Figura 5.5). Los picos con $m/z = 216$ (100%) y $m/z = 184$ (55%) corresponden a las pérdidas posiblemente sucesivas de $SSnCH_3$ y S, respectivamente, y el pico con $m/z = 108$ (38%) corresponde al fragmento $C_6H_4S^+$. Los fragmentos más importantes se muestran en el siguiente esquema:



Esquema 5.3. Fragmentos importantes que se observan en el espectro de masas del compuesto 4.

5.3 Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de RMN del ligante pit-H así como los de los complejos **1-4** fueron obtenidos en solución de CDCl_3 a temperatura ambiente.

5.3.1 RMN de 2-mercaptopiridina (pit-H).

Los espectros de RMN de pit-H y de los compuestos **1-4** fueron determinados a temperatura ambiente en solución de CDCl_3 (Tablas 5.3 y 5.4). También se reportan los desplazamientos químicos de RMN de los compuestos $[\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2\text{SbCl}]$ y $[\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2\text{SbCl}]$ en CDCl_3 , que han sido preparados y reportados en nuestro grupo de trabajo.⁴ La numeración seguida para la asignación fue de acuerdo a las mostradas en las figuras 5.4, 5.10, 5.14, 5.15 y 5.19. En la figura 5.7 y 5.8 se muestran los espectros de protón y de carbono, respectivamente, en solución de CDCl_3 a temperatura ambiente.

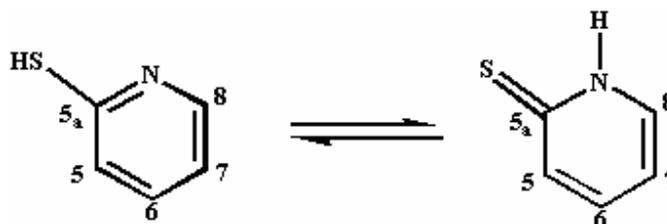


Figura 5.4 Numeración de los tautómeros de la 2-mercaptopiridina.

En el espectro de ^1H de pit-H se observaron cuatro señales en la zona de protones aromáticos entre 6.67 y 7.53 ppm. El protón **H8** se asignó a la señal doble observada a frecuencias mayores en 7.54 ppm considerando que es el que tiene una mayor desprotección electrónica por estar a dos enlaces del átomo de nitrógeno del anillo de piridina. El protón asignado como **H5** se observó a frecuencias intermedias en 7.41 ppm como una señal doble por acoplamiento con **H6**; mientras que **H6** y **H7** se observaron como doble de dobles en 7.29 y 6.69 ppm respectivamente. Es interesante mencionar que el protón **H7** que se encuentra en posición *para* al grupo tiona, se observó como el más protegido en 6.69 ppm.

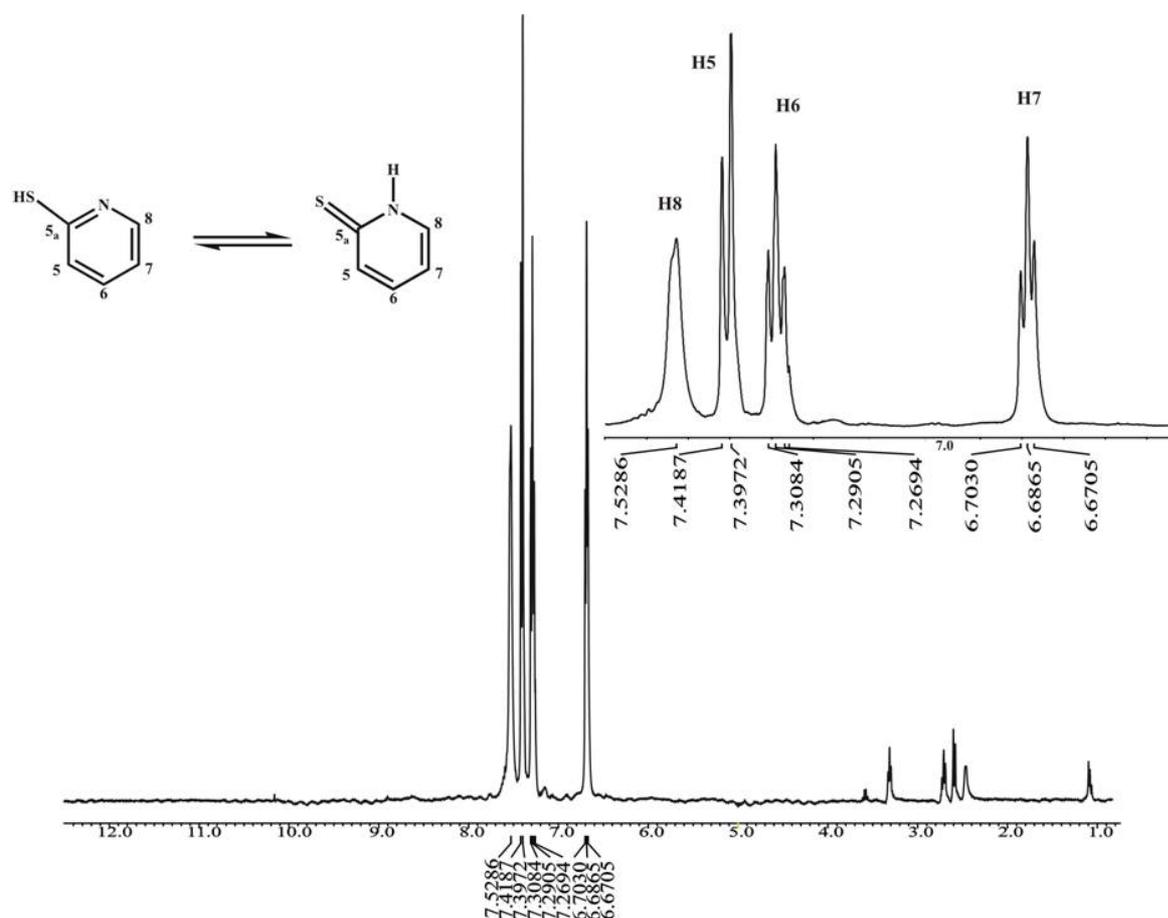


Figura 5.7

Espectro de RMN de ^1H de pit-H en CDCl_3 a temperatura ambiente.

Por otra parte, en el espectro de RMN de ^{13}C del ligante pit-H se observaron cinco señales a frecuencias altas en la región de carbonos aromáticos. Las señales de carbono se muestran ligeramente ensanchadas; este comportamiento espectroscópico se ha atribuido en compuestos similares a procesos de intercambio lento en el tiempo de observación de la RMN, como son los equilibrios prototrópicos, entre otros.¹ Con base en lo anterior se propone que en la pit-H el equilibrio tione-tiol es observado como un proceso lento en el tiempo de escala de la RMN de ^{13}C bajo las condiciones experimentales utilizadas. Posteriormente, para identificar el conformero predominante en solución de la pit-H, se analizó y se comparó la señal del átomo de carbono **C5a** con análogos similares, el cual se observó a frecuencias altas en 176.2 ppm, encontrándose que este desplazamiento es característico de los enlaces $\text{C}=\text{S}$.³ Con estos datos se propone que el

confórmero predominante en solución en el pit-H es de tipo tiona al igual que el observado en estado sólido por espectroscopía en el infrarrojo.

El carbono **C6** se observó hacia frecuencias menores comparado con el **C5a** y su desplazamiento (δ) fue de 136.4 ppm. El **C8** se observó como el carbono del anillo de piridina más desprotegido por estar adyacente al nitrógeno piridínico, con un δ de 137.2 ppm, mientras que **C5** por estar adyacente al enlace C=S presentó una ligera protección magnética mostrando un δ de 133.6 ppm. El **C7** que se encuentra *para* al grupo C=S se observó como el carbono más protegido con un δ de 114.4 ppm.

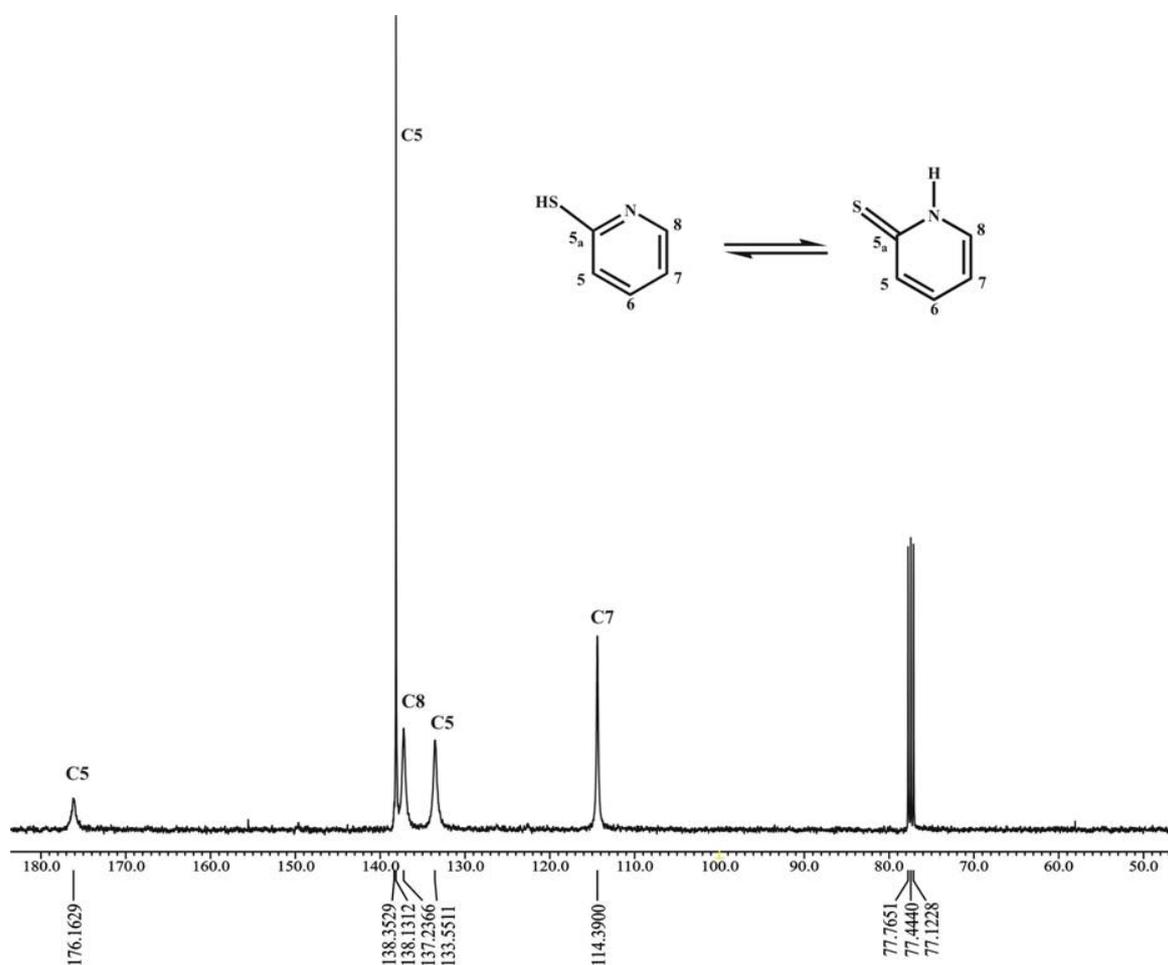


Figura 5.8 Espectro de RMN de ^{13}C de pit-H en CDCl_3 a temperatura ambiente.

Para realizar inequívocamente la asignación de los protones y carbonos del ligante pit-H, se realizó un experimento de correlación heteronuclear (HETCOR), el que comprobó las asignaciones de los protones y los carbonos anteriormente descritas (figura 5.9).

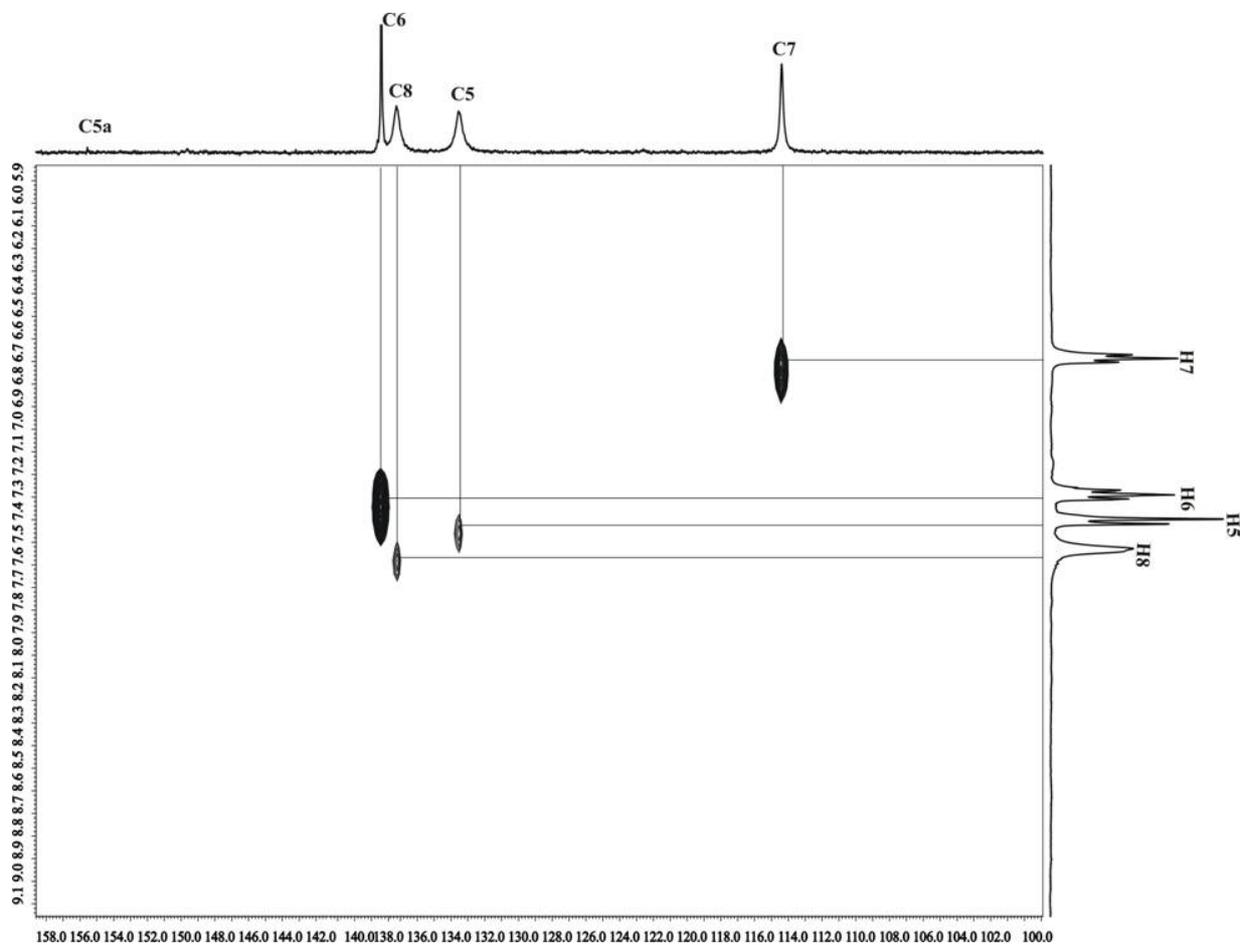
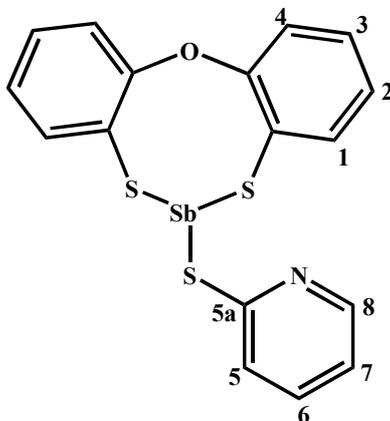


Figura 5.9 Espectro heteronuclear de dos dimensiones HETCOR [$^1\text{H} - ^{13}\text{C}$] de pit-H en CDCl_3 a temperatura ambiente.

5.3.2 Compuesto $[O(C_6H_4S)_2SbS(NC_5H_4)]$ (**1**).Figura 5.10 Numeración del compuesto **1**.

En el espectro de ^1H de **1** (figura 5.11) se observaron ocho señales para los anillos aromáticos de la dibenzoestibocina y del ligante (pit $^-$). El protón **H8** se muestra como una señal doble en 8.26 ppm y al igual que en la pit-H se observó como el más desprotegido. El **H6** se observó a frecuencias menores comparado con el **H8** y como una señal doble de dobles con un δ de 7.61 ppm. A frecuencias intermedias se observaron a **H1** como una señal doble de dobles, **H5** como una señal doble y **H3** como una señal doble de dobles de dobles en 7.49, 7.34 y 7.18 ppm, respectivamente; mientras que los protones **H2**, **H4** y **H7** se observaron como una señal múltiple hacia frecuencias altas en 7.08 ppm

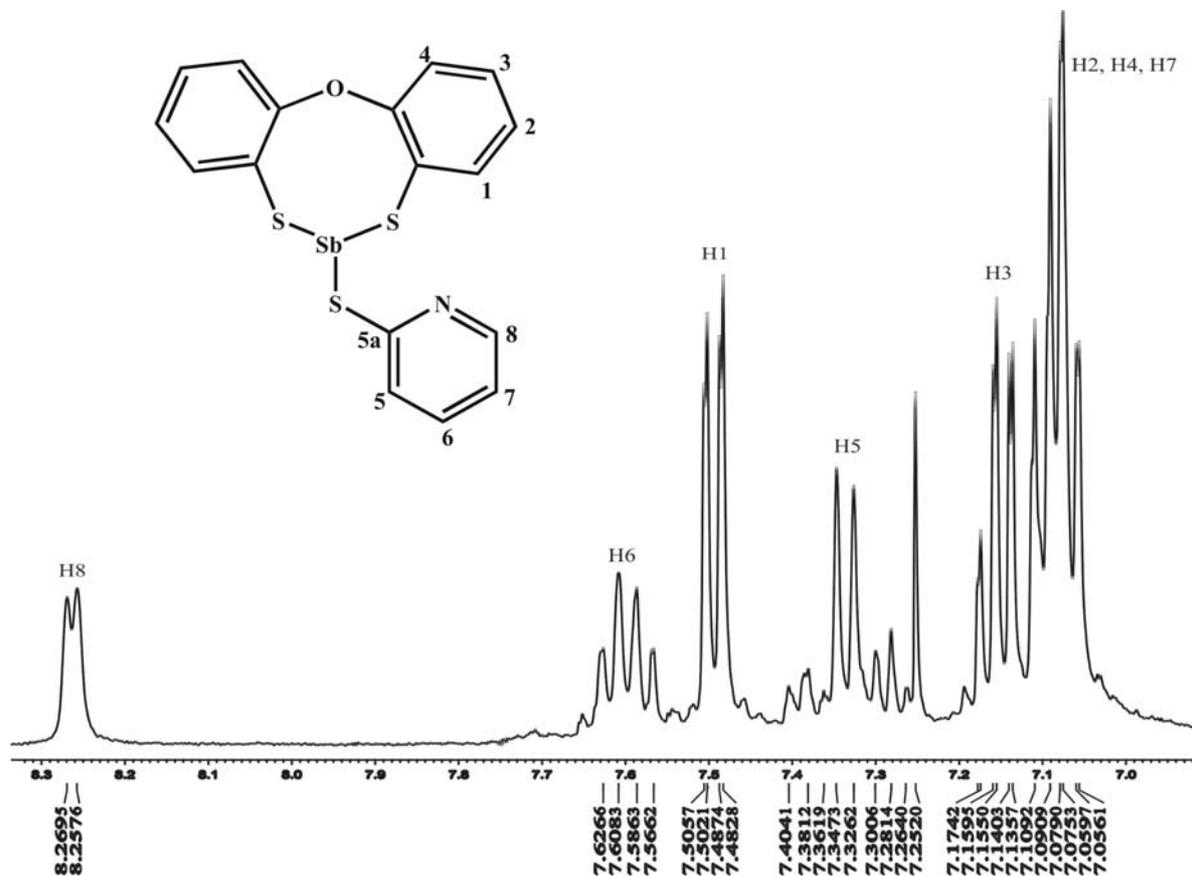


Figura 5.11 Espectro de RMN de ^1H del compuesto **1** en CDCl₃ a temperatura ambiente.

En el espectro de ^{13}C (figura 5.12) se observaron once señales que corresponden a los carbonos aromáticos de los anillos de la dibenzoestibocina y de ligante pit. En el compuesto **1** con un experimento APT, se diferenciaron los carbonos cuaternarios **C1a**, **C4a** y **C5a** de los carbonos terciarios **C1-C8**.

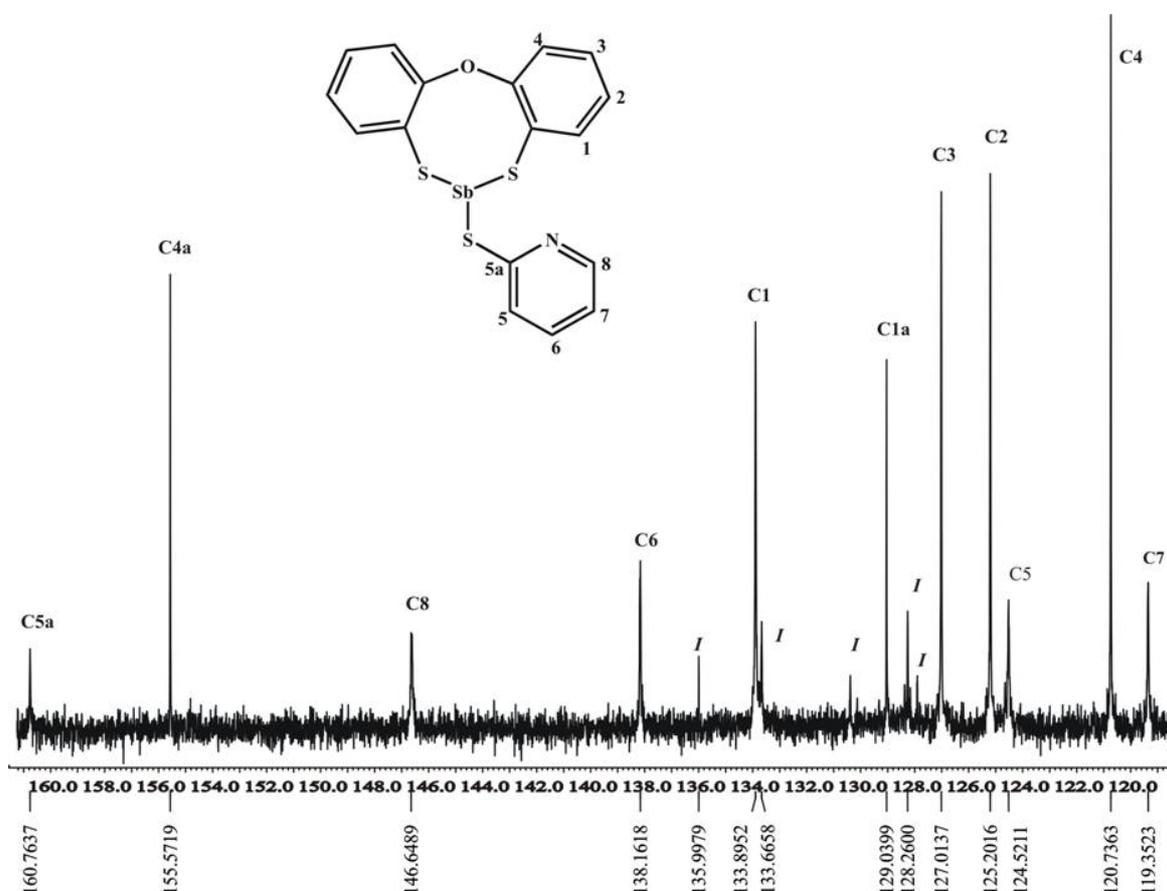


Figura 5.12 Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **1** en CDCl_3 a temperatura ambiente.

Los carbonos que se encontraron más desplazados a frecuencias altas fueron los carbonos cuaternarios **C5a** y **C4a** con un δ de 160.8 ppm y 155.6 ppm respectivamente. La diferencia de desplazamiento químico ($\Delta\delta$) del carbono **C5a** comparado con el del pit-H fue de 15.3 ppm hacia frecuencias menores. Lo anterior se atribuye a una disminución significativa en el carácter de enlace doble del enlace **C5a-S** por lo que se produce una mayor protección electrónica en **C5a**. El **C4a** se asignó al carbono cuaternario que está enlazado al átomo de oxígeno del anillo de la dibenzoestibocina. El **C8** se observó más protegido comparado con **C5a** y **C4a** en 146.6 ppm; mientras que el **C1a** fue el carbono cuaternario que presentó la mayor protección electrónica y su δ fue de 129.1 ppm. A frecuencias intermedias se observaron a **C6**, **C1** y **C3** en 138.1, 133.9 y 127.0 ppm, respectivamente. Debido a que los carbonos **C2** y **C5** así como **C4** y **C7** presentaron

una diferencia mínima en su δ , su asignación inequívoca se realizó con un experimento de correlación heteronuclear [HETCOR (figura 5.13)], con este experimento se estableció que el δ de **C2** y **C5** fue de 125.2 y 124.5 ppm; mientras que en **C4** y **C7** su δ fue de 120.7 y 119.3 ppm respectivamente.

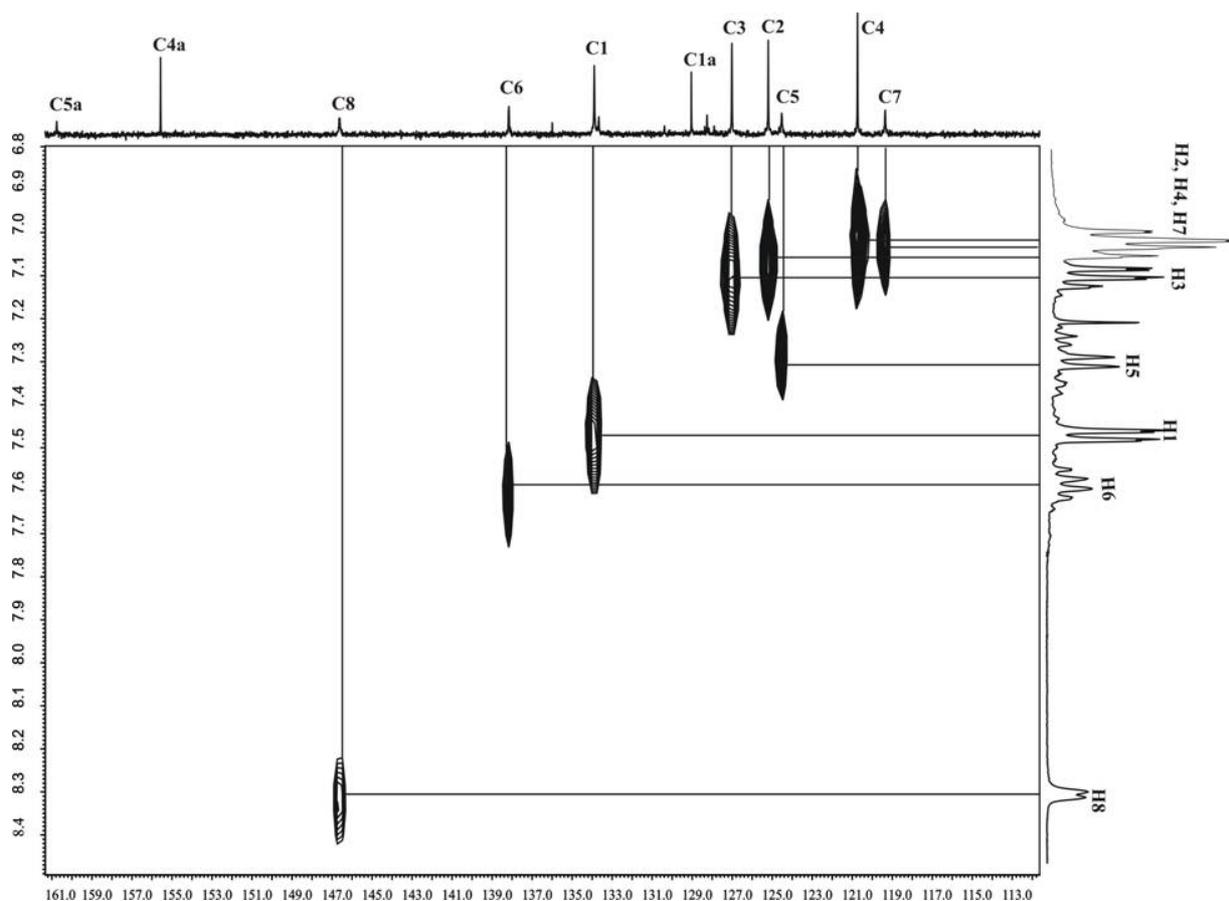
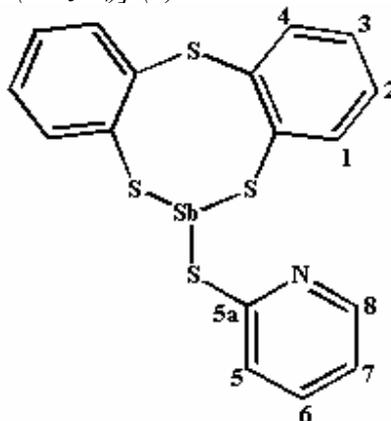
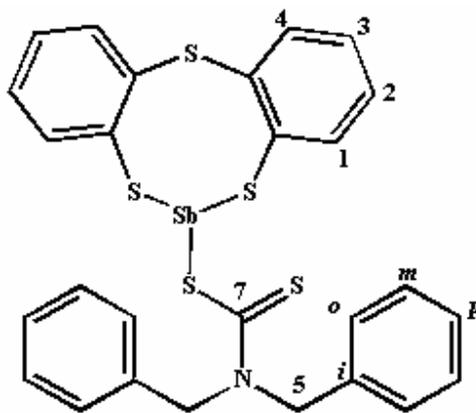


Figura 5.13 Espectro heteronuclear de dos dimensiones HETCOR [$^1\text{H} - ^{13}\text{C}$] del compuesto **1** en CDCl_3 a temperatura ambiente.

5.3.3 Compuesto $[S(C_6H_4S)_2SbS(NC_3H_4)]$ (**2**).Figura 5.14 Numeración del compuesto **2**.

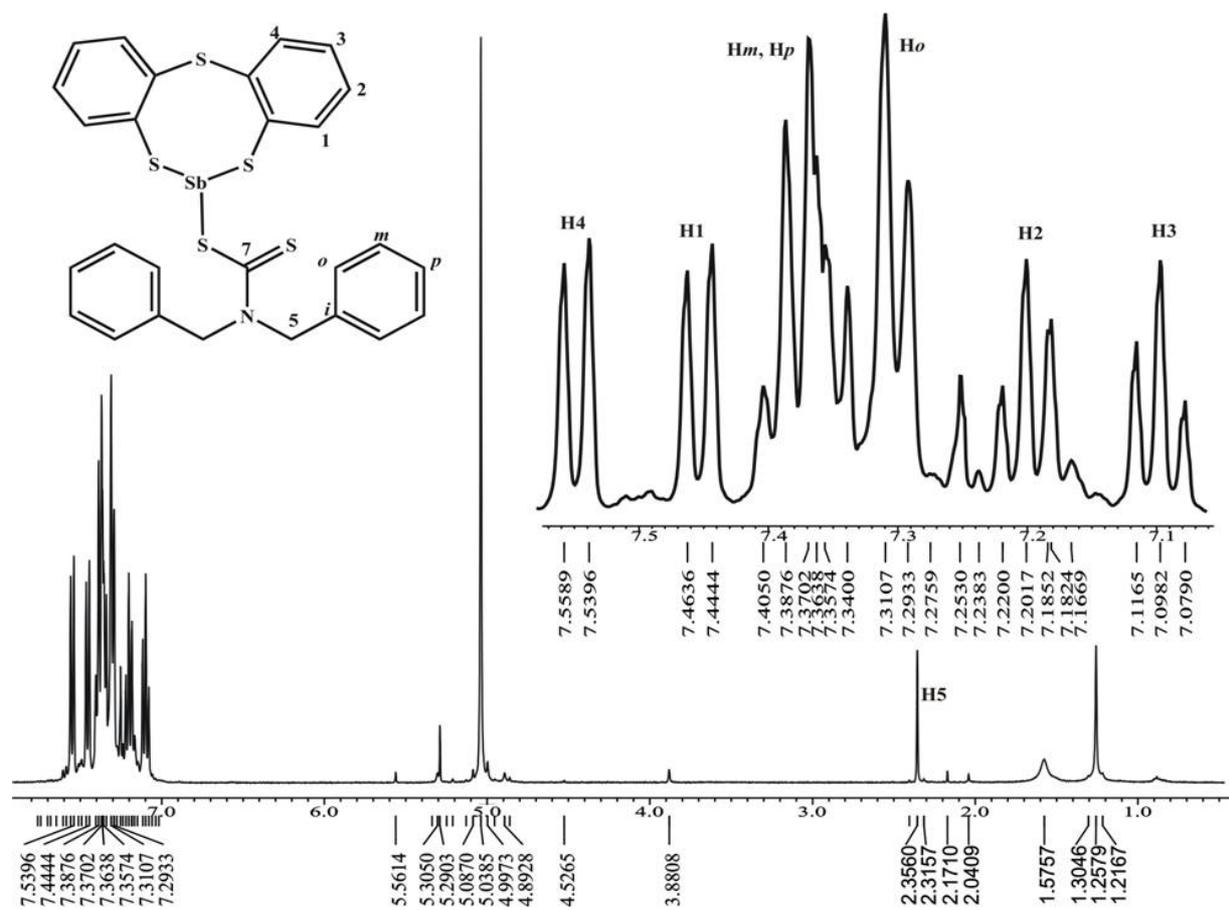
El espectro del producto obtenido de la reacción entre $[S(C_6H_4S)_2SbCl]$ y el ligante pit-H para dar el compuesto **2** mostró varias señales en solución, asignables a materia prima y a especies no identificadas. La señal presente en 8.26 ppm fue asignada al protón **H8** mostrándose como una señal doble y al igual que en el ligante pit⁻, se observó como el más desprotegido. A pesar de los esfuerzos en la purificación de **2**, no se pudo obtener un espectro más limpio y la asignación completa de los desplazamientos químicos no ha sido posible.

5.2.1 Compuesto $[S(C_6H_4S)_2SbS_2CN(CH_2Ph)_2]$ (**3**).Figura 5.15 Numeración del compuesto **3**.

En el espectro de ^1H de **3** (figura 5.16) se observaron siete señales en la región de aromáticos que corresponden a los protones de la dibenzoestibocina y de los grupos fenilo del fragmento ditiocarbamato; una señal adicional fue observada en la región de alifáticos que se asignó a los protones del grupo CH_2 del ditiocarbamato. Los protones de los anillos aromáticos de la dibenzoestibocina se observaron como un sistema ABCD.

Los protones **H4** y **H1** se observaron a frecuencias mayores como señales dobles en 7.55 y 7.45 ppm respectivamente. Es necesario mencionar que por el efecto de átomo pesado el **H1** (que está a tres enlaces del enlace S-Sb) se observó desplazado a frecuencias ligeramente menores con respecto a **H4**. Los protones del grupo fenilo contenidos en el fragmento ditiocarbamato **Hm** y **Hp** se observaron traslapados como una señal múltiple con un δ de 7.36 ppm, mientras que el protón **Ho** se mostró como una señal doble por acoplamiento con **Hm** con un δ de 7.30 ppm. Los protones aromáticos **H2** y **H3** fueron observados a frecuencias menores como señales doble de dobles en 7.10 y 7.19 ppm respectivamente. Por último, el grupo CH_2 se observó como una señal simple que integró para cuatro protones con un δ de 2.36 ppm.

Figura 5.16 Espectro de RMN de ^1H del compuesto **3** en CDCl_3 a temperatura ambiente.



En el espectro de ^{13}C de **3** (figura 5.17) se observaron diez señales correspondientes a los carbonos aromáticos de la dibenzoestibocina y de los grupos fenilo, y una del grupo CH_2 del fragmento ditiocarbamato. Con un experimento APT se diferenciaron los carbonos cuaternarios **C1a**, **C4a**, **Ci** y **C7** de los carbonos terciarios **C1-C4**, **Co**, **Cm** y **Cp**. En este experimento se observó una señal más en 200.7 ppm que se asignó al carbono del grupo cuaternario ($\text{C}=\text{N}$) del fragmento ditiocarbamato.

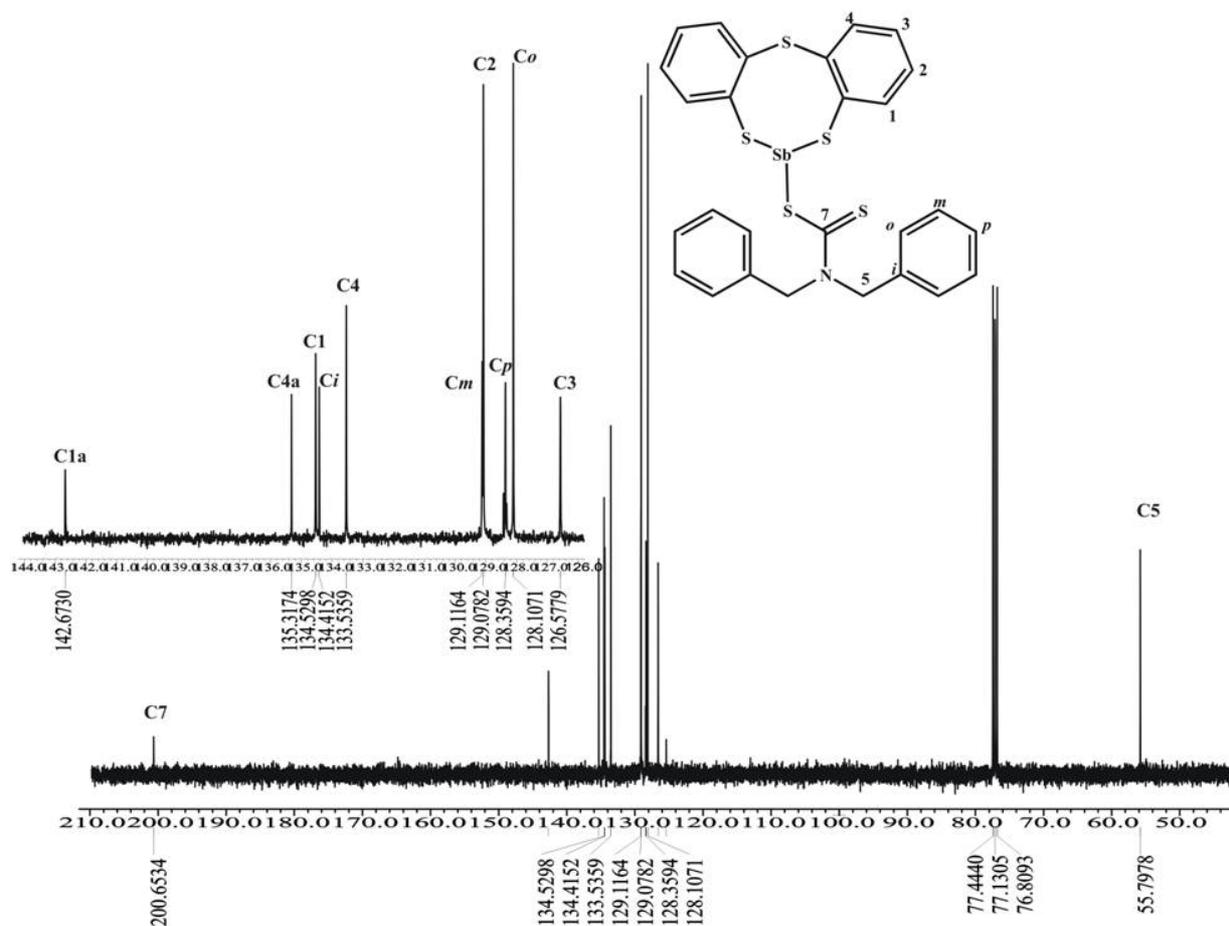


Figura 5.17 Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **3** en CDCl_3 a temperatura ambiente.

Los carbonos cuaternarios **C1a**, **C4a**, **Ci** y el carbono terciario **C4** se observaron a frecuencias mayores en 142.7, 135.2, 134.4 y 133.5 ppm, respectivamente. A frecuencias intermedias con δ muy similares se observaron a los **Cm**, **C2**, **Cp** y **Co** los cuales con un experimento de correlación heteronuclear (HETCOR figura 5.18) fueron identificados con δ en 129.1, 129.0, 128.4 y 128.1 ppm, respectivamente. El **C3** fue el carbono aromático que se observó a frecuencias menores con un δ de 126.6 ppm. El carbono del grupo CH_2 se observó en 55.8 ppm.

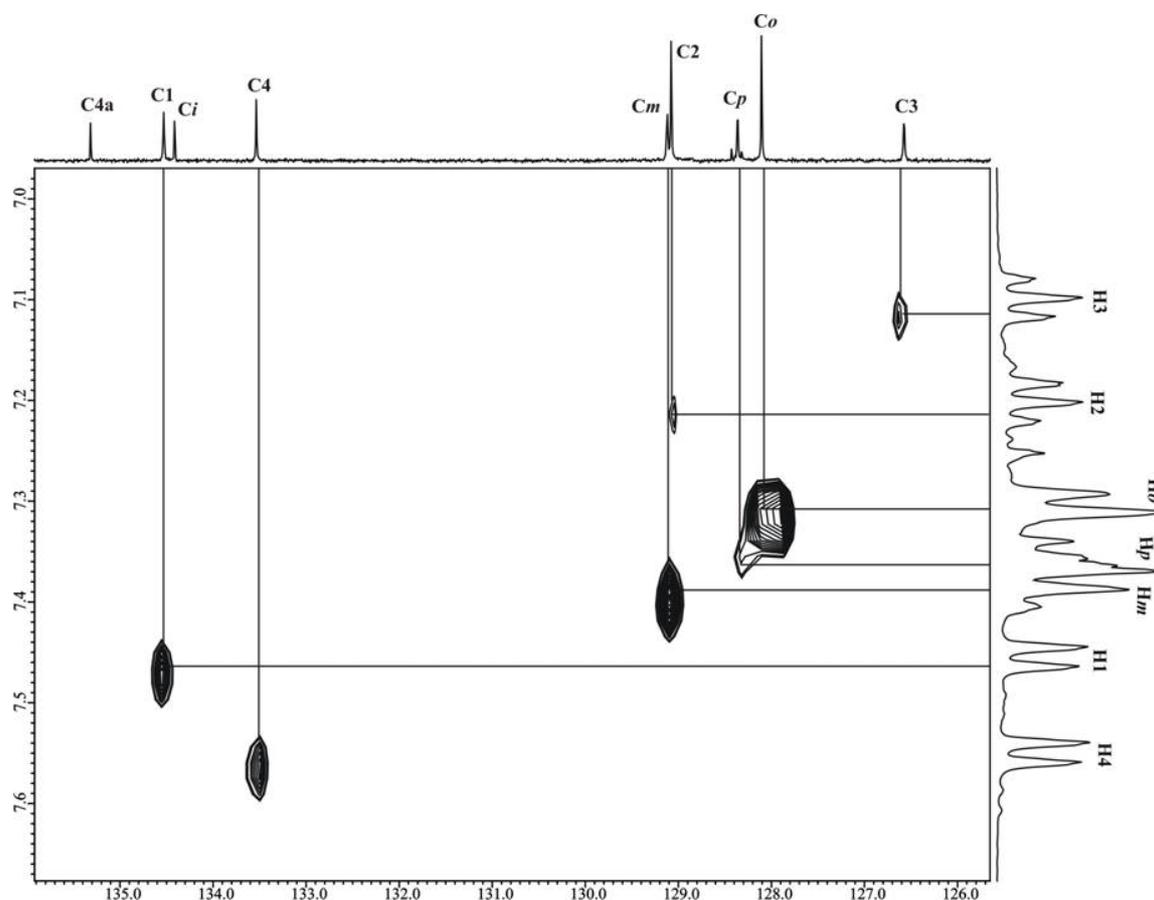


Figura 5.18 Espectro heteronuclear de dos dimensiones HETCOR [$^1\text{H} - ^{13}\text{C}$] del compuesto **3** en CDCl_3 a temperatura ambiente.

5.2.2 Compuesto $[S(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{SnMe}_2]$ (**4**).

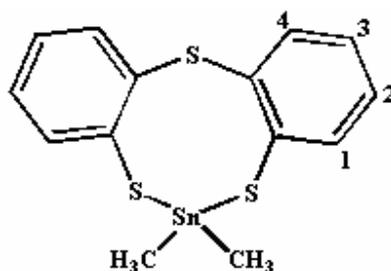


Figura 5.19 Numeración empleada para el compuesto **4**.

En el espectro de ^1H de **4** se observaron cuatro señales correspondientes a los protones aromáticos de la dibenzoestanocina y una señal más para el grupo metilo en la zona de protones

alifáticos. A frecuencias mayores y como señales doble de dobles se observaron a los protones **H1** y **H4** con δ de 7.60 y 7.44 ppm, respectivamente. En este compuesto, contrario a **3**, el protón **H1** se observó a frecuencias mayores indicando que es el protón que presenta un menor apantallamiento por la presencia de un elemento menos pesado como es el estaño. El **H2** se observó a frecuencias intermedias en 7.18 ppm como una señal doble de dobles de dobles; mientras que el **H3** fue el protón aromático que se encontró a frecuencias más bajas en 7.11 ppm y fue observado como una señal doble de dobles de dobles. El carbono del grupo CH₃ fue observado en 0.47 ppm.

En el espectro de ¹³C de **4** se observaron siete señales para los carbonos aromáticos de la dibenzoestanocina y para el grupo metilo. Los carbonos **C4a** y **C4** se observaron a frecuencias mayores en 141.0 y 135.4 ppm, respectivamente. Los **C2** y **C1** se observaron a frecuencias intermedias en 133.0 y 133.5 ppm y fueron asignados por comparación con los compuestos **1-3**. Los carbonos aromáticos más protegidos fueron **C1a** y **C3** que se observaron en 128.7 y 126.4 ppm, respectivamente. El carbono del grupo metilo **C5** presentó un δ de 3.9 ppm.

En el espectro de ¹¹⁹Sn se observó una sola señal en 117.1 ppm, indicando la presencia de un único compuesto mayoritario con estaño. Este valor es consistente con un número de coordinación de cuatro, con base en datos informados para compuestos que contienen diferentes números de coordinación. En este sentido han sido propuestos intervalos de desplazamiento químico para sistemas con diferentes números de coordinación. El desplazamiento químico de ¹¹⁹Sn va de +120 a -145 ppm para átomos de estaño tetracoordinados, de -150 a -250 ppm para átomos de estaño pentacoordinados y de -300 a -500 ppm para átomos de estaño hexacoordinados.^{7,8}

En las tablas 5.3-5.4 se resumen los δ de RMN de ¹H y ¹³C de los ligantes libres y de los compuestos **1-4**.

Tabla 5.3. Desplazamientos químicos de ^1H (δ) en ppm para los ligantes libres y los compuestos **1-4**, en CDCl_3 .

	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8
pit-H	—	—	—	—	7.41	7.29	6.69	7.54
[OSbS₂(C₆H₄)₂Cl]	7.55	7.18	7.18	7.13	—	—	—	—
[SSbS₂(C₆H₄)₂Cl]	7.51	7.27	7.16	7.60	—	—	—	—
1	7.49	7.08	7.18	7.08	7.34	7.61	7.08	8.26
2	—	—	—	—	—	—	—	8.26
3^[a]	7.45	7.10	7.19	7.55	—	—	—	—
4^[b]	7.60	7.18	7.11	7.44	—	—	—	—

[a] H_m, H_p, m, δ = 7.36 ppm; H_o, d, δ = 7.30 ppm; CH₂, s, δ = 2.36 ppm. [b] CH₃, s, δ = 0.47 ppm.

Tabla 5.4. Desplazamientos químicos de ^{13}C y ^{119}Sn (δ) en ppm para los ligantes libres y los compuestos **1-4**, en CDCl_3 .

	C1	C1a	C2	C3	C4	C4a	C5	C5a	C6	C7	C8	Sn
pit-H	—	—	—	—	—	—	133.	176.	138.	114.	137.	
							6	2	1	4	2	
[OSbS₂(C₆H₄)₂Cl]	133.	127.	126.	127.	120.	153.	—	—	—	—	—	
	3	4	4	4	7	4						
[SSbS₂(C₆H₄)₂Cl]	134.	142.	130.	127.	132.	132.	—	—	—	—	—	
	3	2	1	2	6	0						
1	133.	129.	125.	127.	120.	155.	124.	160.	138.	119.	146.	
	9	1	2	0	7	6	5	9	1	3	7	
2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3^[a]	134.	142.	129.	126.	133.	135.	—	—	—	—	—	
	5	7	1	6	5	3						
4^[b]	133.	128.	133.	126.	135.	141.	—	—	—	—	—	117.
	5	7	0	4	4	0						1

[a] C=N, δ = 200.7 ppm; C_i= 134.4 ppm; C_m= 129.1 ppm; C_p= 128.4 ppm; C_o= 128.1 ppm CH₂= 55.8 ppm. [b] CH₃, δ = 3.87 ppm.

5.4 Estructura molecular de $[D(C_6H_4S)_2SbSN(C_5H_4)]$ ($D = O$, **1**; $SD = S$, **2**) y $[S(C_6H_4S)_2SbCN(CH_2Ph)_2]$ (**3**).

Las estructuras moleculares y cristalinas en estado sólido de los compuestos **1-3**, así como la de la materia prima $[S(C_6H_4S)_2SbCl]$ en forma del solvato con tolueno fueron determinadas por difracción de rayos X de monocristal. Los datos cristalográficos y de solución correspondientes se muestran en la tabla 5.5.

Tabla 5.5. Datos cristalográficos correspondientes a las estructuras **1-3** y la materia prima $[S(C_6H_4S)_2SbCl]$.

Compuesto	1	2	3	$[S(C_6H_4S)_2SbCl]$
Formula	$C_{17}H_{12}NOS_3Sb$	$C_{17}H_{12}N_4Sb$	$C_{27}H_{22}NS_5Sb$	$C_{15.5}H_{12}ClS_3Sb$
M g/mol	464.21	480.27	642.51	451.63
Tamaño del cristal/mm	0.50 x 0.26 x 0.12	0.60 x 0.04 x 0.03	0.20 x 0.21 x 0.22	0.90 x 0.30 x 0.20
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2(1)	P2(1)/c	P-1	C2/c
a/Å	4.9000(6)	9.7676(16)	10.6330(12)	23.286(3)
b/Å	14.0912(16)	5.5137(9)	10.7016(12)	8.2675(10)
c/Å	12.5196(15)	32.903(5)	12.8461(15)	18.531(2)
$\alpha/^\circ$	90	90	107.516(2)	90
$\beta/^\circ$	93.455(3)	90.050(4)	107.702(3)	111.047(2)
$\gamma/^\circ$	90	90	90.162(3)	90
$V/\text{Å}^3$	862.87(18)	1772.0(5)	1320.8(3)	3329.6(7)
Z	2	4	2	8
$\rho_{cal}(\text{mg}/\text{m}^3)$	1.787	1.800	1.616	1,802
μ/mm^{-1}	1.963	2.025	1.457	2.182
F(000)	456	944	644	1768
Reflexiones colectadas	5735	20855	8872	10553
Reflexiones únicas, R_{int}	3355, 0.0220	3502, 0.1228	5201, 0.0353	3279, 0.0241
Índice final de R	$R1 = 0.0310$ $wR2 = 0.0758$	$R1 = 0.0522$ $wR2 = 0.1051$	$R1 = 0.0330$ $wR2 = 0.0811$	$R1 = 0.0238$, $wR2 = 0.0596$
$[I > 2\sigma I]$				
Índice R (todos los datos)	$R1 = 0.0353$ $wR2 = 0.0819$	$R1 = 0.1070$ $wR2 = 0.1381$	$R1 = 0.0467$ $wR2 = 0.0955$	$R1 = 0.0315$, $wR2 = 0.0634$
Método de solución	Patterson	Directo	Directo	Directo

La figura 5.20 muestra la estructura molecular de los compuestos **1-3** señalando la numeración empleada. En la tabla 5.6 se presentan los valores de las distancias de enlace (Å), ángulos de enlace (°) y ángulos de torsión (°) más relevantes. En la figura 5.21 se muestra la figura en donde se indica la identidad de D1, D2 y D3. La estructura molecular del compuesto $[S(C_6H_4S)_2SbCl \cdot MePh]$ es esencialmente la misma que la que presentó el solvato con benceno⁹, por lo que no se discutirá con mayor detalle.

Tabla 5.6. Distancias de enlace (Å), ángulos de enlace (°) y ángulos de torsión (°) más relevantes para los compuestos **1-3**.

Compuesto	1	2	3
	D1 = O	D1 = S4	D1 = S5
	D2 = S3	D2 = S3	D2 = S3
	D3 = N1	D3 = N1	D3 = S4
D1→Sb	2.788(4)	3.037(2)	3.008(1)
D2-Sb	2.4977(16)	2.507(2)	2.509(1)
D3-Sb	2.553(5)	2.580(7)	2.891(1)
Sb-Cl1	—	—	—
Sb-S1	2.4457(16)	2.468(2)	2.454(1)
Sb-S2	2.4985(16)	2.515(2)	2.510(1)
C6-D1	1.395(7)	1.794(2)	1.785(4)
C7-D1	1.402(7)	1.778(2)	1.777(4)
C13-D2	1.768(6)	1.762(9)	1.750(4)
C13-D3	1.339(8)	1.354(10)	1.689(4)
D1→Sb-S1	68.78(9)	71.08(2)	73.22(3)
D1→Sb-S2	70.80(9)	73.39(2)	73.72(3)
D1→Sb-D2	148.89(9)	149.13(2)	153.67(3)
D1→Sb-D3	136.30(14)	134.68(2)	133.03(3)
S1-Sb-S2	98.41(6)	99.14(8)	94.88(4)
D2-Sb-S1	99.31(6)	94.70(8)	97.77(4)
D3-Sb-S1	74.59(12)	75.43(15)	79.17(4)
D2-Sb-S2	84.28(5)	82.45(7)	82.69(3)
D3-Sb-S2	143.34(13)	142.65(16)	146.87(3)
C6-D1-C7	115.5(4)	102.3(4)	102.1(2)
D2-C13-D3	113.5(4)	113.0(6)	119.0(2)
C7-D1-C6-C1	83.0(6)	128.68(2)	122.9(3)
C6-D1-C7-C12	-140.2(5)	-64.09(2)	-60.7(4)
S2-Sb1-S1-C1	-105.27(19)	-27.5(3)	-31.7(2)
S1-Sb1-S2-C12	38.1(2)	106.3(3)	112.5(1)

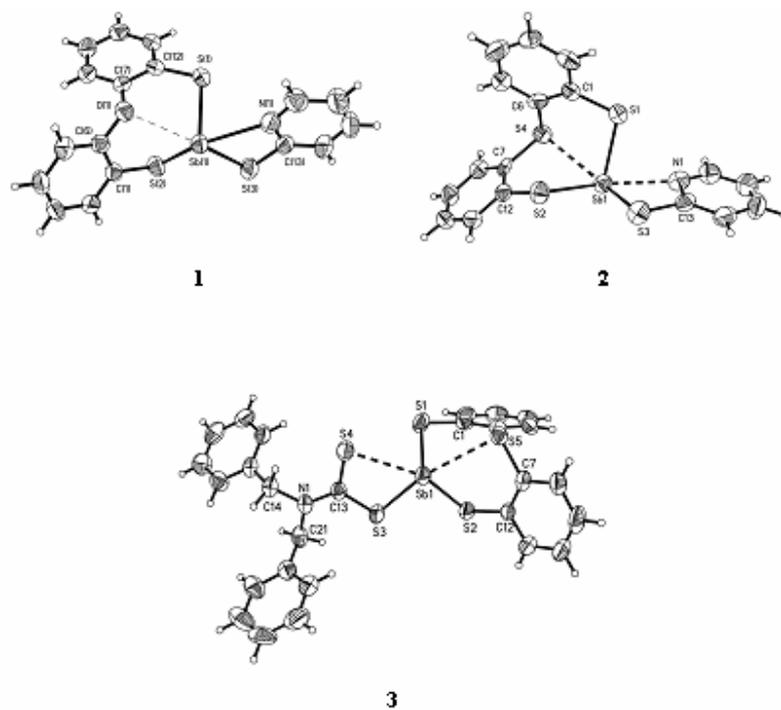
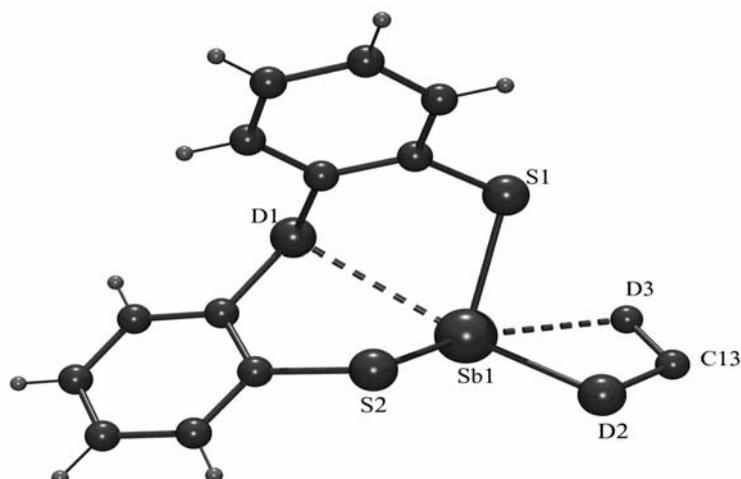


Figura 5.20 Estructura molecular de los compuestos **1-3** (ORTEP al 50% de probabilidad).

Para poder describir la geometría local del átomo de antimonio en los compuestos **1-3** es importante analizar primero su entorno considerando al antimonio (III) como trivalente, de acuerdo a su posición en la tabla periódica.

El análisis estructural estará basado de acuerdo a la figura 5.20, en donde se muestran los enlaces covalentes así como interacciones cuya distancia es mayor a la suma de los radios covalentes.



	D1	D2	D3
1	O1	S3	N1
2	S4	S3	N1
3	S5	S3	S4

Figura 5.21 Estructura general de los compuestos **1-3**
(los grupos unidos al fragmento D2-C13-D3 han sido omitidos por razones de claridad)

Las distancias Sb-S en los compuestos **1-3** son semejantes con las informadas para las dibenzoestibocinas que presentan enlaces covalentes (tabla 5.7).⁹ Estas distancias son entre 4.0 a 1.1% significativamente más largas que la suma de los radios covalentes [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sb}, \text{S}) = 2.42 \text{ \AA}$].

Tabla 5.7: Distancias de enlace covalentes (Sb-S) en dibenzoestibocinas
(en \AA)⁴

Compuesto	D	Sb1-S1	Sb1-S2	Sb1-S3, S4
$[\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCl}]$	O	2.4295(9)	2.4280(10)	2.4066(9)
$[\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbDOF}]$	O	2.4565(19)	2.4613(19)	2.4980(2)
$[\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbS}_2\text{CNEt}_3]$	O	2.4465(11)	2.5251(11)	2.4733(11)
$[\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCl}]$	S	2.4569(6)	2.4640(6)	2.4807(6)
$[\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbBr}]$	S	2.4575(14)	2.4637(14)	2.6373(6)
$[\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbI}]$	S	2.4602(17)	2.4445(15)	2.8603(6)
$[\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbS}_2\text{P}(\text{O Ph})_2]$	S	2.4787(12)	2.4527(13)	2.5104(14)
$[\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbDOF}]$	S	2.4507(11)	2.6001(10)	2.4871(9)
$[\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbS}_2\text{CNEt}_3]$	S	2.5268(12)	2.4529(11)	2.5096(11)
$[\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbS}_2\text{P}(\text{OPh})_2]$	S	2.4943(10)	2.5773(10)	2.4646(13)

Las tres distancias de enlace covalente Sb-S en los compuestos **1-3** no son equivalentes y se pueden separar en dos conjuntos: el primero de ellos contempla a las distancias Sb-S más cortas que consideran al enlace Sb1-S1 y se encuentran en un intervalo de 2.4457(16) a 2.468(2) Å, mientras que el segundo conjunto involucra a las distancias Sb1-S2 y Sb1-D2 más largas, con un intervalo de 2.4985(16) a 2.515(2) Å.

Los ángulos de enlace en torno al átomo de antimonio también pueden ser divididos en dos conjuntos; el primero involucra a los ángulos S2-Sb1-D2 con valores menores a 90° [intervalo de 82.45(7) a 84.28(5)°] y el segundo involucra a los ángulos mayores S1-Sb1-S2 y S1-Sb1-D2 [intervalo de 94.70(8) a 99.31(6)°].

Tomando en consideración únicamente los enlaces covalentes, el átomo de antimonio (III) se encuentra tricoordinado con una geometría que puede ser descrita de acuerdo al modelo RPECV como piramidal, en donde el par libre es estereoquímicamente activo.

En adición a los enlaces covalentes Sb-S del tipo tiolato y del ligante exocíclico L (para **1** y **2** L= piridin-2-tiolato y para **3** L= *N,N'*-dietilditiocarbamato), se observan dos interacciones intramoleculares: una intramolecular entre los átomos D1•••Sb y otra entre los átomos D3•••Sb (D1 = O y D3 = N para **1**; D1 = S y D3 = N para **2** y D1=D3 = S para **3**); estas interacciones tienen como característica principal que son más largas que la suma de los radios covalentes [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sb}, \text{O}) = 2.13 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sb}, \text{S}) = 2.42 \text{ \AA}$ y $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sb}, \text{N}) = 2.15 \text{ \AA}$] pero menor que la suma de los radios de van der Waals [$\Sigma r_{\text{vdw}}(\text{Sb}, \text{O}) = 3.64 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{\text{vdw}}(\text{Sb}, \text{S}) = 3.92 \text{ \AA}$ y $\Sigma r_{\text{vdw}}(\text{Sb}, \text{N}) = 3.57 \text{ \AA}$]. En los tres compuestos las distancias de la interacción cumplen con la característica de enlace secundario.

Al comparar las interacciones intramoleculares transanulares D1•••Sb en los compuestos **1-3** con las materias de partida $\text{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{SbCl}$ (D = O, S) se encuentra que son más largas que las encontradas en los derivados halogenados (tabla 5.8).

Tabla 5.8. Comparación de datos geométricos entre las materias de partida $[D(C_6H_4S)_2SbCl]$ y los derivados **1-3** (Distancias en Å)

Compuesto	D1	D2	D3	Sb-D1	Sb-D2	Sb-D3	$\omega(Sb-D1)$
$[O(C_6H_4S)_2SbCl]$	O	Cl	-	2.596(2)	2.4066(9)	-	0.220
$[S(C_6H_4S)_2SbCl]$	S	Cl	-	2.8133(8)	2.4749(8)	-	0.274
1	O	S	N	2.788(4)	2.4977(16)	2.553(5)	0.1181
2	S	S	N	3.037(2)	2.507(2)	2.580(7)	0.1349
3	S	S	S	3.008(1)	2.509(1)	2.891(1)	0.1482

Las distancias Sb•••D3 son consideradas como enlaces secundarios, por lo que el patrón de coordinación de los ligantes exocíclicos L (para **1** y **2** L= pit; para **3** L= *N,N'*-ditiolditiocarbamato) se puede describir como monometálico anisobidentado con un ángulo de mordida comprendido en el intervalo 113.0(6)° a 119.0(2)°, las cuales son muy semejantes a las encontradas en los derivados tris- y bis- piridin-2-tiolato de antimonio (III).^{10,11,12,13,14}

Ahora si se consideran a los tres enlaces covalentes y a las dos interacciones secundarias, el átomo de antimonio en los tres compuestos presenta una pentacoordinación y su geometría local puede ser descrita como pirámide de base trapezoidal. Además en términos del modelo RPECV, la geometría local de la pentacoordinación del átomo de antimonio en estos compuestos puede ser descrita como pirámide pentagonal con un par libre estereoquímicamente activo en posición basal.⁶

Las interacciones intramoleculares transanulares en los compuestos **1-3** son más largas que las encontradas en los derivados halogenados y similares a las encontradas por nuestro grupo de investigación en compuestos ditiofosfatos y ditiocarbamatos.⁴ La competencia entre el átomo donador D1 (D1 = O para **1** y D1 = S para **2** y **3** respectivamente) y los átomos de azufre y nitrógeno de los ligantes potencialmente bidentados (ligante exocíclico) por el centro ácido Sb(III) puede ser explorada mediante el análisis de las longitudes de las interacciones secundarias que involucran a estos átomos.

Para comparar la magnitud de la interacción transanular en los compuestos **1-3** se calculó el orden de enlace (*oe*) según el método de Pauling (tabla 5.8). El orden de enlace fue calculado de acuerdo a:

$$oe = 10^{-(1.41 \Delta d)}$$

$$\Delta d = (d_{exp} - \Sigma r_{cov}); d_{exp} = \text{distancia experimental D} \rightarrow \text{Sb}$$

El orden de enlace para **1**, **2** y **3** es 0.1181, 0.1349 y 0.1482 respectivamente, indicando que el átomo de azufre es mejor donador que el átomo de oxígeno hacia el antimonio. Sin embargo, estos *oe* son más pequeños que los calculados para la materia prima $D(C_6H_4S)_2SbCl$ (D = O de = 0.2195 y D = S de 0.2738).

Los datos anteriores pueden ser explicados si se considera que los ligantes anisobidentados piridin-2-tiolato (en **1** y **2**) y *N,N'* dietilditiocarbamato (en **3**) compiten por el átomo central de antimonio.⁶

En lo que respecta a la conformación que adopta el anillo central de ocho miembros que se encuentra altamente distorsionado, como se puede deducir de los valores de ángulos de torsión diferentes listados en la tabla 5.6. Esta distorsión puede ser atribuida a la menor interacción transannular presente en los compuestos **1-3** respecto a los derivados halogenados, principalmente la encontrada en el compuesto $[S(C_6H_4S)_2SbI]$ que es el más simétrico encontrado hasta el momento para derivados dibenzoestibocínicos.⁴ La gran distorsión denota a su vez la gran flexibilidad que muestran los ligantes $D(C_6H_4S)_2^{2-}$ cuando se coordinan hacia diferentes centros metálicos, siendo incluso casi planos en el caso de compuestos con metales de transición.¹⁵

5.5 Estructura cristalina de $[D(C_6H_4S)_2SbSN(C_5H_4)]$ (D = O, **1**; SD = S, **2**) y $S(C_6H_4S)_2SbCN(CH_2Ph)_2$ (**3**).

La organización supramolecular en la química del estado sólido de compuestos conteniendo elementos del grupo principal suele mostrar interacciones intermoleculares entre un átomo central A (ácido de Lewis) y átomos donadores como azufre, oxígeno, nitrógeno y halógeno (bases de Lewis). Alcock denominó a tales contactos como interacciones secundarias. Por lo tanto, si tenemos átomos donadores como azufre y/u oxígeno presentes en estas estructuras, es muy

probable que exista una interacción intermolecular $M \cdots S$ o $M \cdots O$ dentro de la estructura cristalina. Para poder estudiar estas interacciones intermoleculares emplearemos el criterio que Tiekink ha propuesto en donde las distancias menores de 4.0 Å pueden ser consideradas como interacciones intermoleculares.¹⁶

Los compuestos **1-3** mostraron en el estado cristalino sólido interacciones intermoleculares entre átomos diferentes a hidrógeno y en el caso del compuesto **2** también se encontraron interacciones débiles por puentes de hidrógeno.

La estructura en estado sólido de **1** muestra una asociación polimérica como puede observarse en la figura 5.22.

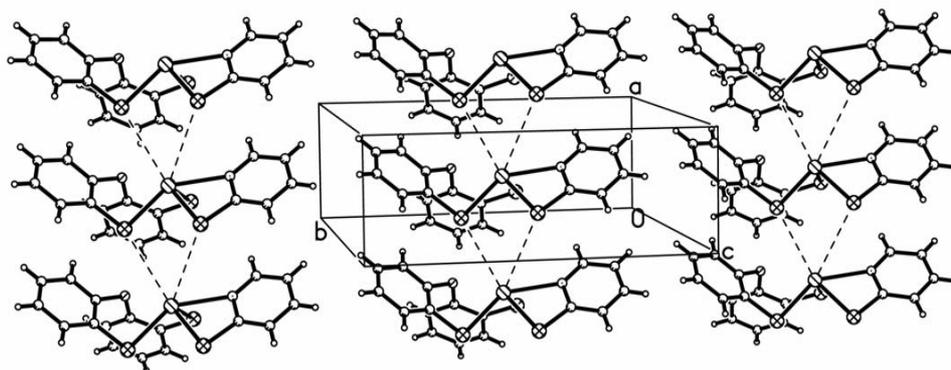


Figura 5.22 Celda unitaria del compuesto $[O(C_6H_4S)_2SbSN(C_5H_4)]$ (**1**).

Como se observa en la figura 5.22, se tienen dos interacciones intermoleculares, una es la formada entre el átomo de antimonio con el átomo de azufre del anillo de ocho miembros y la segunda es la formada entre el mismo átomo de antimonio y el átomo de azufre (D2) del ligante exocíclico. La primera interacción intermolecular $Sb \cdots S1$ de 3.705(2) Å es más corta que la suma de los radios de van der Waals [$\Sigma r_{vdw}(Sb, S) = 3.92$ Å] y la segunda interacción intermolecular $Sb \cdots S3$ de 4.011(2) Å es ligeramente más larga que la suma de los radios de van der Waals, considerándose una interacción intermolecular muy débil. Tomado en cuenta las interacciones intermoleculares así como las interacciones intramoleculares, el átomo de

antimonio presenta una heptacoordinación; la geometría es difícil de asignar debido a lo débil de las interacciones intermoleculares.

La estructura en estado sólido de **2** muestra una asociación polimérica como puede observarse en la figura 5.23.

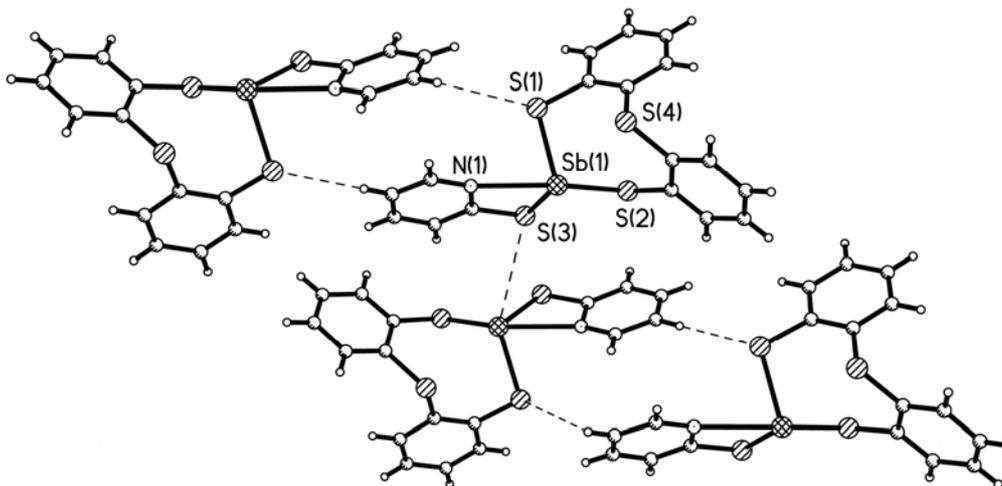


Figura 5.23 Celda unitaria del compuesto $[S(C_6H_4S)_2SbSN(C_5H_4)]$ (**2**).

Como se observa en la figura 5.23, se tienen dos interacciones intermoleculares, una es la formada entre el átomo de antimonio y el átomo de azufre (D2) del ligante exocíclico y la segunda es la formada entre el átomo de azufre (S1) del anillo de ocho miembros y el átomo de hidrógeno presente en el ligante exocíclico. La primera interacción intermolecular $Sb \cdots S3$ de $3.673(2)$ Å, es más corta que la suma de los radios de van der Waals [$\Sigma r_{vdw}(Sb, S) = 3.92$ Å] y la segunda interacción intermolecular $S1 \cdots H16$ de 2.867 Å, es considerada una interacción intermolecular débil.¹⁷ Además existe otra interacción intermolecular $Sb \cdots S3a$ a $3.802(2)$ Å. Tomado en cuenta las interacciones intermoleculares así como las interacciones intramoleculares, el átomo de antimonio presenta una heptacoordinación, como se muestra en la figura 5.24. La geometría es difícil de asignar debido a lo débil de las interacciones intermoleculares.

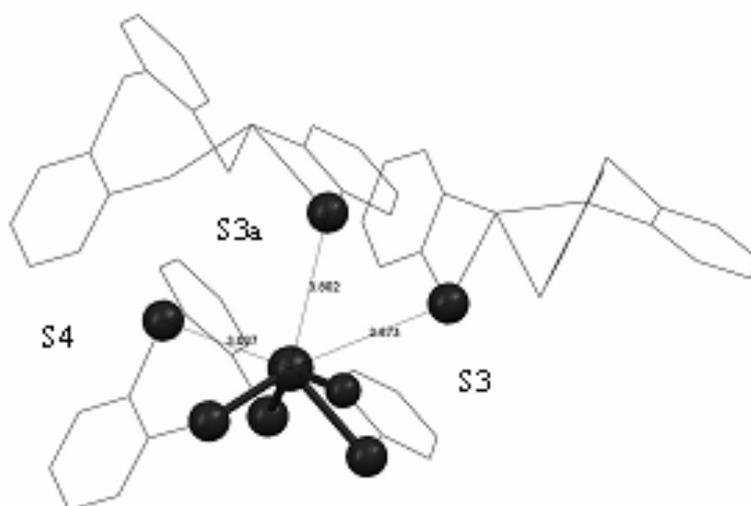


Figura 5.24 Esfera de coordinación del antimonio en **2**, considerando enlaces covalentes e interacciones intra- e intermoleculares.

La estructura en estado sólido de **3**, muestra una asociación polimérica como puede observarse en la figura 5.25.

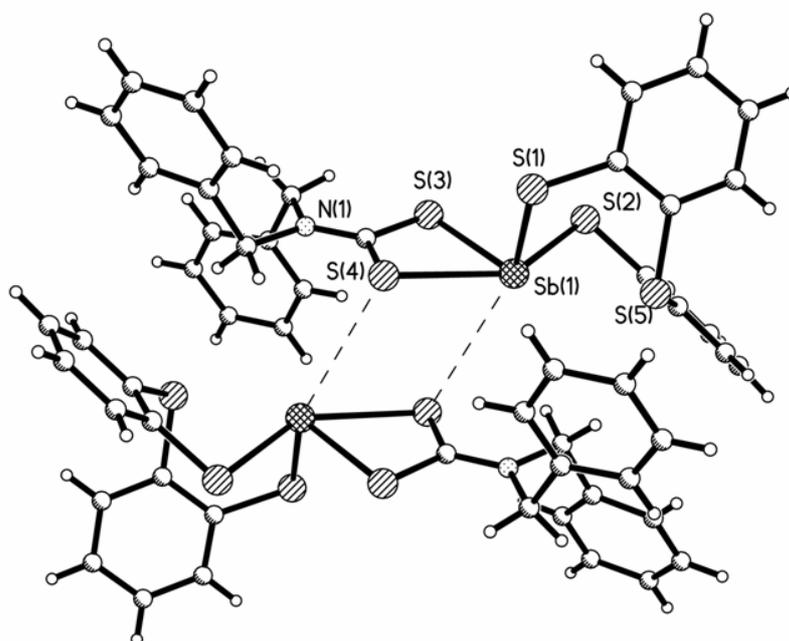


Figura 5.25. Celda unitaria del compuesto $[S(C_6H_4S)_2SbCN(CH_2Ph)_2]$ (**3**).

Como se puede observar en la figura 5.25, existe una interacción intermolecular que se forma entre el átomo de antimonio y el átomo de azufre del fragmento CS₂ del ligante ditiocarbamato. Esta interacción intermolecular Sb•••S4 de 3.897(1) Å, es significativamente más corta que la suma de los radios de van der Waals [$\Sigma r_{vdw}(\text{Sb}, \text{S}) = 3.92 \text{ \AA}$]. Tomando en cuenta la interacción intermolecular así como la interacción intramolecular, el átomo de antimonio presenta una hexacoordinación. la geometría es difícil de asignar debido a lo débil de la interacción intermolecular.

5.6 Bibliografía.

- ¹ J. G. Reynolds, S. C. Sendlinger, A. M. Murray, J. C. Huffman y G. Christou. *Inorg. Chem.* (1995), **34**, 5745.
- ² The Aldrich library of FT-IR spectra. Ed. 11, Vol. **3**, 3745(A).
- ³ NIU De-Zhong, MA Heng-Jun, MU Lai-Long, SONG Bao-Lin y CHEN Bao-Lin. *Chinese J. Struct. Chem.* (2002), **21**, No. 5, 520.
- ⁴ Tesis de Maestría en Química. Q. Simplicio González Montiel. “Estudio de la interacción intramolecular trans-anular D→Sb (D= O, S) en dibenzoestibocinas”, UAEH, Pachuca, Hidalgo. (2004).
- ⁵ F. Bonati, R Ugo. *J. Organomet. Chem.*(1967), **10**, 257.
- ⁶ J. G. Alvarado-Rodríguez, S. González-Montiel, N. Andrade-López y L. B. López-Feliciano. *Polyhedron* (2007).
- ⁷ J. Hlecek, M. Nadvornik, K. Handlir, A. Lycka, *J. Organometal. Chem.* (1983), 241, 177.
- ⁸ D. Dakternieks, J. Hongjian Zhu, D. Masi, C. Mealli. *Inorg. Chem.* (1992), 31, 3601.
- ⁹ J. G. Alvarado-Rodríguez, N. Andrade-López, S. González-Montiel, G. Merino y A. Vela. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003), 3354.
- ¹⁰ E. Block, G. Ofori-Okai, H. Kang, J. Wu, J. Zubieta *Inorg. Chem.*, (1991), **30**, 4784.
- ¹¹ D. J. Rose, Y. D. Chag, Q. Chen, P. B. Kettler, J. Zubieta. *Inorg. Chem.*, (1995), **34**, 3973.
- ¹² A. P. Bozopoulos, S. C. Kokkou y P. J. Rentzeperis. *Acta Cryst.* (1991) **C40**, 944.
- ¹³ K. H. Hengstmann, F. Huber y H. Preut. *Acta Cryst.* (1991) **C47**, 2029.
- ¹⁴ H. Preut, F. Huber y K. H. Hengstmann. *Acta Cryst.* (1988) **C44**, 468.
- ¹⁵ D. Sellmann, D. Haussinger y F. W. Heinemann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (1999), 36, 1715.
- ¹⁶ E. R. T. Tiekink. *Cryst. Eng. Comm*, (2006), **8**, 104
- ¹⁷ Tesis de Doctorado en Química. Q. I. Alejandro José Metta Magaña. “Estudio conformacional y análisis de la estructura de D-Gulo-Heptonamidas. Estudio teórico y experimental de su reactividad frente a iones metálico”, UAEM, Cuernavaca, Morelos. (2007).

Conclusiones

- 6.1 Se sintetizaron los compuestos **1**, **2** y **3** a partir de la reacción de metátesis entre los reactivos de partida $D(C_6H_4S)_2SbCl$ ($D = O, S$) y los ligantes potencialmente bidentados piridin-2-tiolato (pit-H) y *N,N'*-dietilditiocarbamato. La materia prima pit-H presenta un equilibrio tautomérico en disolución como puede observarse en el espectro de RMN ^{13}C , donde las señales que presenta el ligante pit-H son anchas. Los compuestos sintetizados se caracterizaron mediante diferentes métodos espectroscópicos; entre los resultados destaca la desaparición del equilibrio tautomérico presente en la pit-H libre cuando ésta se coordina al átomo de antimonio para generar los compuestos **1** y **2**. Esta coordinación favorece una de las estructuras tautoméricas, principalmente la que involucra al enlace Sb-S con la interacción blando-blando.
- 6.2 Se sintetizó el compuesto **4** a partir de la reacción de metátesis entre los reactivos de partida $S(C_6H_4SH)_2$ y diclorometilestaño. El compuesto sintetizado se caracterizó mediante diferentes métodos espectroscópicos; entre estos se encuentra el espectro de masas donde puede observarse la pérdida de fragmentos importantes en la estructura del compuesto. En el estudio de RMN de ^{119}Sn se observa un desplazamiento a frecuencias altas debido posiblemente a la tetracoordinación del estaño favorecida por la presencia de los grupos metilo.
- 6.3 Para los compuestos **1**, **2** y **3** se obtuvieron cristales adecuados para su estudio mediante difracción de rayos X de monocristal, confirmando con esto las estructuras de cada uno de los compuestos. En lo que se refiere a la competencia que existe entre el átomo donador **D** y los átomos de nitrógeno y azufre de los ligantes exocíclicos por el átomo de antimonio, ésta se ve reflejada en las distancias de las interacciones secundarias y el enlace covalente del ligante exocíclico. En todos los compuestos, la fuerza de la interacción intramolecular es menor respecto a los derivados halogenados de partida $[Sb(C_6H_4S)_2Cl]$ ($D = O, S$), lo cual es explicado por el fortalecimiento del enlace exocíclico hacia los ligantes piridin-2-tiolato y *N,N'*-dietilditiocarbamato. Para el compuesto **4** no fue posible obtener cristales adecuados para su estudio.

- 6.4 La geometría local que presentan los compuestos **1**, **2** y **3** se ve afectada por la fuerza de la interacción intramolecular y por las interacciones con los ligantes exocíclicos y puede describirse como pirámidal de base trapezoidal con un par libre estereoquímicamente activo en posición basal. Las interacciones intermoleculares influyen en la geometría del antimonio; lo débil de estas interacciones no permitió proponer una geometría satisfactoria para el antimonio en la estructura cristalina.
- 6.5 El modo de coordinación de los compuestos **1**, **2** y **3** puede describirse como monometálico anisobidentado debido a las longitudes de enlace cercanas a la suma de los radios covalentes entre el átomo de antimonio y el átomo D2 (azufre en los tres casos) y los valores intermedios entre las sumas de los radios covalentes y de van der Waals para los enlaces Sb---D3 (D3 = N, N y S para **1**, **2** y **3**, respectivamente).

Anexos

A.1. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA} \times 10^3$), para **1**.

	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	5791(1)	-189(1)	7056(1)	45(1)
S(1)	9209(3)	1113(1)	6907(1)	51(1)
S(2)	7757(4)	-935(1)	8690(1)	61(1)
S(3)	8532(4)	-1011(1)	5715(1)	59(1)
O(1)	5588(8)	1087(3)	8751(3)	46(1)
N(1)	5046(11)	-1968(4)	6786(4)	53(1)
C(1)	7112(11)	2051(4)	7331(4)	43(1)
C(2)	6967(15)	2914(4)	6786(5)	54(2)
C(3)	5287(15)	3632(4)	7113(5)	61(2)
C(4)	3746(13)	3523(4)	7982(5)	56(2)
C(5)	3884(12)	2671(4)	8546(5)	53(1)
C(6)	5582(12)	1962(4)	8229(4)	42(1)
C(7)	7818(11)	924(4)	9482(4)	42(1)
C(8)	8796(13)	1624(4)	10175(4)	48(1)
C(9)	10929(13)	1417(4)	10911(5)	54(2)
C(10)	12093(14)	528(5)	10962(5)	57(2)
C(11)	11134(11)	-150(6)	10258(4)	53(1)
C(12)	8962(12)	14(3)	9518(4)	46(1)
C(13)	6753(13)	-2065(4)	5997(5)	52(2)
C(14)	6979(18)	-2922(5)	5468(6)	69(2)
C(15)	5450(20)	-3674(5)	5776(7)	83(3)
C(16)	3672(18)	-3579(5)	6580(7)	75(2)
C(17)	3544(14)	-2699(5)	7079(6)	62(2)

A.2. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA} \times 10^3$), para 2.

	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	4059(1)	2612(1)	1813(1)	40(1)
S(1)	1856(2)	1768(5)	1473(1)	57(1)
S(2)	5585(2)	-96(4)	1398(1)	47(1)
S(3)	3956(2)	-1045(4)	2265(1)	50(1)
S(4)	4131(2)	4740(4)	962(1)	45(1)
N(1)	2286(7)	2564(12)	2394(2)	48(2)
C(1)	2299(8)	945(15)	968(2)	43(2)
C(2)	1585(8)	-974(16)	785(3)	52(2)
C(3)	1859(9)	-1628(17)	386(3)	55(2)
C(4)	2841(10)	-392(18)	169(3)	65(3)
C(5)	3557(9)	1464(18)	344(3)	56(2)
C(6)	3290(8)	2148(14)	747(2)	43(2)
C(7)	5889(8)	4014(13)	894(2)	37(2)
C(8)	6670(9)	5557(15)	660(2)	46(2)
C(9)	8049(9)	5159(18)	613(3)	55(2)
C(10)	8640(9)	3168(18)	791(3)	55(2)
C(11)	7875(9)	1625(17)	1034(2)	51(2)
C(12)	6507(8)	1994(13)	1091(2)	38(2)
C(13)	2719(8)	459(15)	2563(2)	43(2)
C(14)	2246(9)	-343(16)	2932(3)	53(2)
C(15)	1287(10)	1030(20)	3134(3)	63(3)
C(16)	858(10)	3174(19)	2963(3)	67(3)
C(17)	1375(9)	3876(17)	2599(3)	53(2)

A.3. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA} \times 10^3$), para 3.

	x	y	z	U(eq.)
Sb(1)	5780(1)	6271(1)	7272(1)	38(1)
S(1)	6632(1)	5185(1)	8745(1)	51(1)
S(2)	4948(1)	8122(1)	8541(1)	42(1)
S(3)	3403(1)	5314(1)	6573(1)	43(1)
S(4)	5332(1)	3538(1)	5855(1)	51(1)
S(5)	8202(1)	7984(1)	9035(1)	40(1)
N(1)	2711(3)	2953(3)	4982(3)	38(1)
C(1)	7132(4)	6501(4)	10060(4)	41(1)
C(2)	6880(5)	6322(5)	11004(4)	55(1)
C(3)	7270(5)	7303(5)	12056(4)	58(1)
C(4)	7919(5)	8471(5)	12200(4)	55(1)
C(5)	8194(4)	8680(4)	11271(4)	46(1)
C(6)	7805(4)	7706(4)	10207(3)	37(1)
C(7)	7417(4)	9424(4)	8926(3)	39(1)
C(8)	8210(5)	10511(4)	8996(4)	51(1)
C(9)	7627(6)	11620(5)	8833(4)	68(2)
C(10)	6302(6)	11682(4)	8657(5)	70(2)
C(11)	5516(5)	10615(4)	8593(4)	55(1)
C(12)	6050(4)	9453(3)	8692(3)	37(1)
C(13)	3737(4)	3826(4)	5713(3)	38(1)
C(14)	2886(4)	1695(4)	4198(3)	42(1)
C(15)	2619(4)	510(4)	4547(3)	40(1)
C(16)	3516(5)	248(4)	5459(4)	47(1)
C(17)	3262(5)	-861(5)	5744(4)	58(1)
C(18)	2134(6)	-1707(5)	5096(5)	62(1)
C(19)	1241(5)	-1457(5)	4189(5)	64(1)
C(20)	1486(5)	-363(4)	3917(4)	56(1)
C(21)	1306(4)	3177(4)	4851(4)	47(1)
C(22)	607(4)	3482(4)	3759(4)	47(1)
C(23)	-525(5)	2692(6)	2951(4)	62(1)
C(24)	-1179(5)	2955(7)	1974(5)	80(2)
C(25)	-718(6)	4026(7)	1758(5)	86(2)
C(26)	424(7)	4831(6)	2536(5)	77(2)
C(27)	1062(5)	4544(5)	3532(5)	61(1)

A.4. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA} \times 10^3$), para 5.

	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	2336(1)	4417(1)	2139(1)	40(1)
Cl(1)	2213(1)	3405(1)	3332(1)	51(1)
S(1)	1532(1)	6382(1)	2094(1)	47(1)
S(2)	1663(1)	2131(1)	1513(1)	47(1)
S(3)	1932(1)	5344(1)	575(1)	43(1)
C(1)	1063(1)	6669(3)	1113(2)	45(1)
C(2)	505(2)	7461(5)	979(2)	64(1)
C(3)	96(2)	7715(6)	247(3)	85(1)
C(4)	225(2)	7176(6)	-381(2)	86(1)
C(5)	773(2)	6431(4)	-271(2)	66(1)
C(6)	1196(2)	6171(3)	469(2)	45(1)
C(7)	1745(1)	3390(3)	145(2)	39(1)
C(8)	1709(2)	3221(4)	-618(2)	49(1)
C(9)	1583(2)	1720(4)	-970(2)	55(1)
C(10)	1505(2)	396(4)	-566(2)	54(1)
C(11)	1554(2)	549(3)	194(2)	47(1)
C(12)	1666(1)	2050(3)	558(2)	38(1)
C(13)	10000	4694(8)	7500	105(3)
C(14)	10000	6511(7)	7500	62(1)
C(15)	9486(2)	7355(6)	7477(2)	69(1)
C(16)	9487(2)	9001(6)	7485(3)	86(1)
C(17)	10000	9854(9)	7500	97(2)



Pentacoordination at antimony in dibenzostibocines via D–Sb transannular interactions (D = O, S): A structural study

José G. Alvarado-Rodríguez*, Simplicio González-Montiel, Noemí Andrade-López, Liliana B. López-Feliciano

Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Km. 4.5 Carretera Pachuca-Tulancingo, Pachuca, Hidalgo, C.P. 42076, Mexico

Received 5 January 2007; accepted 20 March 2007

Abstract

Addition of $M_2SCN(CH_2R)_2$ to $D(C_6H_4S)_2SbCl$ in methylene chloride solution led to the formation of the stable compounds $D(C_6H_4S)_2SbS_2CN(CH_2R)_2$ (D = O, R = Me, 1; D = S, R = Me, 2; R = Ph, 3). The new dibenzostibocines derivatives containing two different types of dithioligands were characterized by elemental analysis and spectroscopic studies (IR, 1H and ^{13}C NMR). Single crystal X-ray diffraction determinations of complexes 1–3 revealed that the antimony atom acts as an acceptor atom exhibiting an intramolecular transannular interaction with the donor D atom, expanding its coordination from three to five and displaying a skew trapezoidal local geometry.

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Antimony complexes; Hypervalent compounds; Dithiocarbamate derivatives; Structure elucidation

1. Introduction

The preparative and structural chemistry of 1,1-dithioligands has been widely explored [1,2]. With regard to the structural studies, these ligands often display unsymmetrical bidentate coordination patterns toward heavier 15 group elements; the difference between the two metal–sulfur bond lengths diminishes as the metallic character increases in the order As, Sb, Bi. It has been surveyed that dithiocarbamate ligands mainly lead to the formation of discrete monomeric aggregates with lighter 15 elements (P, As) when they are surrounded by organic groups, and to polymeric associations in the case of heavier elements (Sb and Bi) [3].

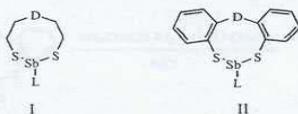
On the other hand, the structural study of the antimony(III) complexes in sulfur rich environments has been dominated by the synthesis of tris–chelate complexes [4–

13]. In order to study the influence of the usually strong coordination of the 1,1-dithioligands to the central acidic Sb atom in several intra- and intermolecular structural features, some antimony(III) compounds in a fully chalcogenate coordination sphere have been synthesized by means of potentially tridentate ligands containing chalcogen donors like oxygen or sulfur. One of these structural features is the transannular interaction between a chalcogen donor atom (D) and an acceptor atom in compounds of the types I and II (Scheme 1). In the case of type I complexes, several studies comprising exocyclic monoanionic 1,1-dithioligands $S_2PR_2^-$ attached to Sb have shown a weakening in the D–Sb transannular interaction when these complexes are compared with the halogen derivatives [14–16].

In contrast, to our knowledge there are not examples of complexes of the type II containing 1,1-dithioligands. We have studied by means of X-ray diffraction studies and theoretical calculations the nature of the transannular interaction $D \rightarrow Sb$ (D = O, S) in monohalogenated dibenzostibocines and have shown the existence of a strong transannular

* Corresponding author. Tel.: +52 771 7172000.

E-mail address: jgar@uaeh.edu.mx (J.G. Alvarado-Rodríguez).



Scheme 1.

reaction, revealing that the antimony atom is in a distorted ψ -bipyramidal tetracoordinate geometry [17]. These results prompt us to analyze the influence of a potentially bidentate ligand linked to the antimony atom in that interaction. Here we report the synthesis and structural study of the II complexes with antimony(III) as acceptor atom in a nitrogen rich environment. After the description of the synthesis of the dithiocarbamatedibenzoestibocines, NMR and X-ray crystallographic data are presented and discussed.

Experimental

Reagents and general procedures

Unless noted otherwise, all reactions and operations were carried out under argon or dinitrogen at room temperature with use of standard Schlenk techniques. Solvents were dried and distilled before use. $\text{NaS}_2\text{CNEt}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ was obtained commercially (Aldrich) and used as received. $\text{CN}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ was prepared from the reaction of carbon disulfide, dibenzylamine and KOH in methylene chloride by modified procedures [18]. $\text{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{SbCl}$ ($\text{D} = \text{O}, \text{S}$) compounds were prepared as reported [17]. Melting points were determined on a Melt-Temp II instrument and are uncorrected. Elemental analyses were performed on a Perkin–Elmer Series II CHNS/O Analyzer. The IR spectra were recorded in the $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ range on a Perkin–Elmer System 2000 FT-IR spectrometer, as KBr pellets. The ^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded on a Bruker Eclipse 400 spectrometer; with the residual protio-solvent signal used as referenced for ^1H NMR spectra. $\{^1\text{H}\}$ NMR spectra were referred through the solvent peaks. Chemical shifts are quoted on the δ scale (downfield shifts are positive) relative to tetramethylsilane (^1H , $\{^1\text{H}\}$). Spectra were recorded at 25°C . ^1H : 400.13 MHz, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 100.53 MHz. Suitable single crystals of the complexes **1–3** were grown by slow evaporation from a methylene chloride solution and were analyzed by single crystal X-ray diffraction. The data were collected at room temperature on a CCD Smart 6000 diffractometer through the use of $\text{Mo K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$, graphite monochromator). Data were integrated, scaled, reduced, and averaged using the SMART software package. The structure of **1** was solved by heavy atom method and the structures of **2** and **3** were solved by direct methods using SHELXTL NT Version 5.10 and refined by full-matrix least squares against F^2 [19]. An empirical absorption correction based on the multiple measurement of equivalent reflections was applied by using the program SADABS [20].

The displacement parameters of non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The positions of the hydrogen atoms were kept fixed with a common isotropic displacement parameter.

2.2. Synthesis of the dithiocarbamatedibenzoestibocine derivatives

2.2.1. Synthesis of $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{SbS}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ (**1**)

$\text{NaS}_2\text{CNEt}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (130 mg, 0.58 mmol) was added to a solution containing $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{SbCl}$ (200 mg, 0.51 mmol) in methylene chloride (25 mL) at 25°C . The yellow suspension was refluxed for 5 h, and then the resultant heterogeneous reaction mixture was allowed to cool to room temperature. The NaCl was removed by means of a column of Celite and Na_2SO_4 . The solution was left under a dynamic dinitrogen flow to provide yellow crystals of **1**, which were washed with *i*PrOH (20 mL) and filtered by suction. Yield: 180 mg (70%). M.p. $198\text{--}201^\circ\text{C}$. Anal. Calc. for $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2\text{SbS}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$: C, 40.64; H, 3.61. Found: C, 41.27; H, 3.58%. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3058, 2971, 2924, 2866, 1568, 1500, 1454, 1427, 1351, 1270, 1246, 1196, 1196, 1147, 1060, 986, 864, 800, 748, 730$.

2.2.2. Synthesis of $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{SbS}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ (**2**)

2 was prepared in a similar procedure. $\text{NaS}_2\text{CNEt}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (120 mg, 0.53 mmol) was added to a solution containing $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{SbCl} \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6$ (200 mg, 0.45 mmol) in methylene chloride (25 mL). Yield: 165 mg (71%). M.p. $174\text{--}176^\circ\text{C}$. Anal. Calc. for $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2\text{SbS}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$: C, 39.39; H, 3.50. Found: C, 39.49; H, 3.41%. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3046, 2979, 2929, 2851, 1559, 1500, 1439, 1427, 1353, 1268, 1243, 1197, 1145, 1073, 1037, 982, 907, 835, 755, 744$.

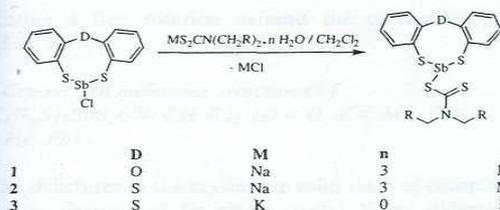
2.2.3. Synthesis of $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{SbS}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (**3**)

3 was prepared in a similar procedure. $\text{KS}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ (130 mg, 0.42 mmol) was added to a solution containing $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{SbCl} \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6$ (150 mg, 0.34 mmol) in methylene chloride (25 mL). Yield: 115 mg (66%). M.p. $188\text{--}194^\circ\text{C}$. Anal. Calc. for $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2\text{SbS}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$: C, 50.47; H, 3.45. Found: C, 50.38; H, 3.52%. IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3054, 3042, 3028, 2921, 1492, 1467, 1452, 1438, 1418, 1350, 1245, 1212, 1079, 1028, 964, 803, 751, 697, 627$.

3. Results and discussion

3.1. Synthesis of $\text{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{SbS}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{R})_2$ ($\text{D} = \text{O}, \text{R} = \text{Me}; \text{D} = \text{S}, \text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$)

The $\text{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{SbCl}$ ($\text{D} = \text{O}, \text{S}$) starting materials were prepared following the reported method [17]. Treatment of $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{SbCl}$ or benzene solvate $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{SbCl} \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6$ with the corresponding dithiocarbamate salt in CH_2Cl_2 yielded $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{SbS}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ (**1**), $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{SbS}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ (**2**) and $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{SbS}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (**3**).



Scheme 2.

$\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (**3**), respectively, as yellow crystals (see Scheme 2 and Section 2 for details). All complexes are air-stable, soluble in methylene chloride, benzene and

chloroform, and insoluble in pentane, hexane and 2-propanol.

3.2. NMR spectra of $D(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{SbS}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{R})_2$ ($D = \text{O}$, $R = \text{Me}$; $D = \text{S}$, $R = \text{Me}$, Ph)

The NMR spectra of the three complexes were recorded in CDCl_3 solutions at 25°C and the chemical shifts are relative to TMS. The assignments of these complexes were carried out by heteronuclear and homonuclear correlation two dimension experiments (HETCOR, COLOC and COSY) and are shown in the Table 1. In solution the two $\text{DC}_6\text{H}_4\text{SSb}$ halves are equivalent. In all compounds the two ethyl or benzyl groups in the dithiocarbamate moiety are also equivalent,

Table 1
 ^1H and ^{13}C NMR spectral data of dithiocarbamate dithiobenzosibocine derivatives

Compound	^1H Chemical shift (ppm)	^{13}C Chemical shift (ppm)
$\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{SbS}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$	7.50 (2H, m, H^1)	195.0 (C^7)
	7.13 (2H, m, H^2)	155.8 (C^{4a})
	7.08 (2H, m, H^3)	134.0 (C^1)
	7.03 (2H, m, H^4)	129.7 (C^{4b})
	3.80 (2H, q, $^3J = 7.3$, H^5)	126.8 (C^3)
	1.33 (3H, t, $^3J = 7.3$, H^6)	125.1 (C^2)
		120.7 (C^4)
$\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{SbS}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$	7.52 (2H, dd, $^3J = 7.88$, $^4J = 1.28$, H^4)	196.3 (C^7)
	7.43 (2H, dd, $^3J = 7.68$, $^4J = 1.48$, H^1)	142.7 (C^{4a})
	7.18 (2H, ddd, $^3J = 7.68$, $^4J = 1.28$, H^2)	135.5 (C^{4b})
	7.08 (2H, ddd, $^3J = 7.88$, $^4J = 1.48$, H^3)	134.5 (C^1)
	3.83 (2H, q, $^3J = 7.0$, H^5)	133.5 (C^3)
	1.32 (3H, q, $^3J = 7.0$, H^6)	129.0 (C^2)
		126.5 (C^4)
$\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{SbS}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$	7.55 (2H, d, $^3J = 7.72$, H^4)	200.7 (C^7)
	7.45 (2H, d, $^3J = 7.68$, H^1)	142.7 (C^{4a})
	7.36 (6H, m, $\text{H}^{\text{meta/para}}$)	135.3 (C^{4b})
	7.30 (4H, d, $^3J = 6.96$, H^{ortho})	134.5 (C^1)
	7.20 (2H, dd, $^3J = 7.72$, $^4J = 7.68$, H^3)	134.4 (C^{para})
	7.10 (2H, dd, $^3J = 7.72$, $^4J = 7.68$, H^2)	133.5 (C^4)
	2.36 (2H, s, H^5)	129.1 (C^2)
		129.0 (C^{meta})
		128.4 (C^{para})
		128.1 (C^{ortho})
	126.6 (C^3)	
	55.8 (C^5)	

indicating a free rotation around the carbon–nitrogen bond at 25 °C.

3.3. Crystal and molecular structures of

$D(C_6H_4S)_2SbS_2CN(CH_2R)_2$ ($D = O$, $R = Me$; $D = S$, $R = Me$, Ph)

The structures in the crystalline solid state of complexes 1–3 were determined by single-crystal X-ray diffraction analyses. Selected crystallographic data are given in Table 2 and selected bond lengths, angles and torsion angles are given in Table 3.

3.3.1. Molecular structures of complexes 1–3

The ORTEP drawings of the $D(C_6H_4S)_2SbS_2CN(CH_2R)_2$ ($D = O$, $R = Me$, **1**; $D = S$, $R = Me$, **2**; $R = Ph$, **3**) complexes are depicted in the Fig. 1.

Table 2
Crystal data and refinement details for $D(C_6H_4S)_2SbS_2CN(CH_2R)_2$ ($D = O$, $R = Me$, **1**; $D = S$, $R = Me$, **2**; $R = Ph$, **3**)

Compound	1	2	3
Empirical formula	$C_{17}H_{18}NOS_4Sb$	$C_{17}H_{18}NS_5Sb$	$C_{27}H_{22}NS_5Sb$
Mr (g/mol)	502.31	518.37	642.51
Crystal size (mm)	$0.40 \times 0.38 \times 0.06$	$0.36 \times 0.35 \times 0.18$	$0.22 \times 0.21 \times 0.20$
Crystal system	monoclinic	triclinic	triclinic
Space group	$P2(1)/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
ρ_{calc} ($Mg\ m^{-3}$)	1.668	1.703	1.616
Z	4	2	2
a (Å)	10.7274(6)	8.7266(6)	10.633(1)
b (Å)	12.2299(7)	10.4524(6)	10.702(1)
c (Å)	15.520(1)	12.7388(8)	12.846(2)
α (°)	90	105.833(1)	107.516(2)
β (°)	100.734(2)	95.676(1)	107.702(3)
γ (°)	90	111.877(1)	90.162(3)
V (Å ³)	2000.5(2)	1010.9(1)	1320.8(3)
μ (mm^{-1})	1.801	1.881	1.457
$F(000)$	1000	516	644
Temperature (K)	292	295	293
θ Range (°)	1.93–26.02	1.71–26.00	1.75–26.06
Goodness-of-fit	0.992	1.108	1.080
Absorption correction	SADABS	SADABS	SADABS
T_{min} , T_{max}	0.237, 0.692	0.551, 0.728	0.733, 0.747
Reflections collected	13383	6665	8872
Unique reflections	3925	3937	5201
R_{int}	0.0611	0.0173	0.0353
Solution method	heavy atom	direct	direct
R_1 , wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0355, 0.0817	0.0313, 0.1081	0.0330, 0.0811
R_1 , wR_2 (all data)	0.0521, 0.0894	0.0359, 0.1169	0.0467, 0.0955
Large residuals ($e\ \text{Å}^{-3}$)	0.487, –0.935	0.554, –1.027	0.512, –0.502

Table 3
Selected bond lengths (Å) and angles and torsion angles (°) for $D(C_6H_4S)_2SbS_2CN(CH_2R)_2$ ($D = O$, $R = Me$, **1**; $D = S$, $R = Me$, **2**; $R = Ph$, **3**)

Compound	1	2	3
D	O	S	S
D → Sb1	2.816(3)	3.019(1)	3.008(1)
Sb1–S1	2.448(1)	2.450(1)	2.457(1)
Sb1–S2	2.525(1)	2.523(1)	2.510(1)
Sb1–S3	2.475(1)	2.505(1)	2.509(1)
Sb1–S4	2.872(1)	2.849(1)	2.891(1)
N1–C13	1.305(5)	1.322(6)	1.337(5)
N1–C14	1.482(5)	1.468(8)	1.470(5)
N1–C16	1.475(6)	1.466(7)	
N1–C21			1.481(5)
S3–C13	1.759(4)	1.754(5)	1.750(4)
S4–C13	1.708(4)	1.703(5)	1.689(4)
C6–D	1.401(5)	1.770(5)	1.785(4)
D–C7	1.409(4)	1.767(4)	1.777(4)
C6–D–C7	114.9(3)	103.4(2)	102.1(2)
D → Sb1–S1	69.98(6)	73.19(3)	73.22(3)
D → Sb1–S2	68.58(6)	72.99(3)	73.72(3)
D → Sb1–S3	147.78(6)	150.76(4)	153.67(3)
D → Sb1–S4	135.48(6)	135.53(4)	133.03(3)
S1–Sb1–S2	96.74(4)	96.70(4)	94.88(4)
S1–Sb1–S3	98.93(4)	98.35(4)	97.77(4)
S1–Sb1–S4	79.39(4)	79.67(4)	79.17(4)
S2–Sb1–S4	148.72(4)	145.90(4)	146.87(3)
S2–Sb1–S3	83.48(4)	80.52(4)	82.69(3)
S3–Sb1–S4	66.76(3)	66.71(4)	66.15(3)
S3–C13–S4	117.3(2)	117.6(3)	119.0(2)
C13–N1–C14	122.0(4)	121.5(5)	122.4(3)
C13–N1–C16	122.3(4)	122.5(5)	
C13–N1–C21			123.7(3)
C14–N1–C16	115.7(4)	116.0(4)	
C14–N1–C21			113.9(3)
C7–D–C6–C1	136.5(4)	126.4(4)	122.9(3)
C6–D–C7–C12	–78.0(4)	–67.1(4)	–60.7(4)
S2–Sb1–S1–C1	–36.6(2)	–33.8(2)	–31.7(2)
S1–Sb1–S2–C12	105.0(1)	110.6(2)	112.5(1)

In order to describe the local geometry of the Sb central atom is convenient to discuss several structural features observed in the title compounds. Firstly, can be envisaged two different sets of antimony–sulfur distances. The first set comprises two Sb–S thiolate-like and one Sb–S dithiocarbamate-like distances that are close to the covalent radii sum [$\sum r_{cov}(Sb,S) = 2.42\ \text{Å}$] [21], and, in spite of the similar Sb–S bond lengths, their bond angles are quite different, being the S2–Sb1–S3 angle the smallest [the bond angles range from 80.52(4)° to 83.48(4)°]. The other set of Sb–S distances comprises the second sulfur atom of the dithiocarbamate moiety and they are only 18–20% longer than the covalent radii sum. Secondly, in addition to these two types of Sb–S distances in each complex, there is a transannular intramolecular Sb···D interaction that is 32%, 25% and 24% longer than the Sb–D covalent radii sum for **1** ($D = O$), **2** and **3** ($D = S$) respectively, but significantly shorter than the van der Waals radii sum [$\sum_{vdw}(Sb,O) = 3.64\ \text{Å}$ [23]; $\sum_{vdw}(Sb,S) = 3.92\ \text{Å}$ [22]] and can be described as a secondary interaction [23]. Considering the three covalent bonds and the two secondary interactions, the Sb atom in all complexes is penta-coordi-

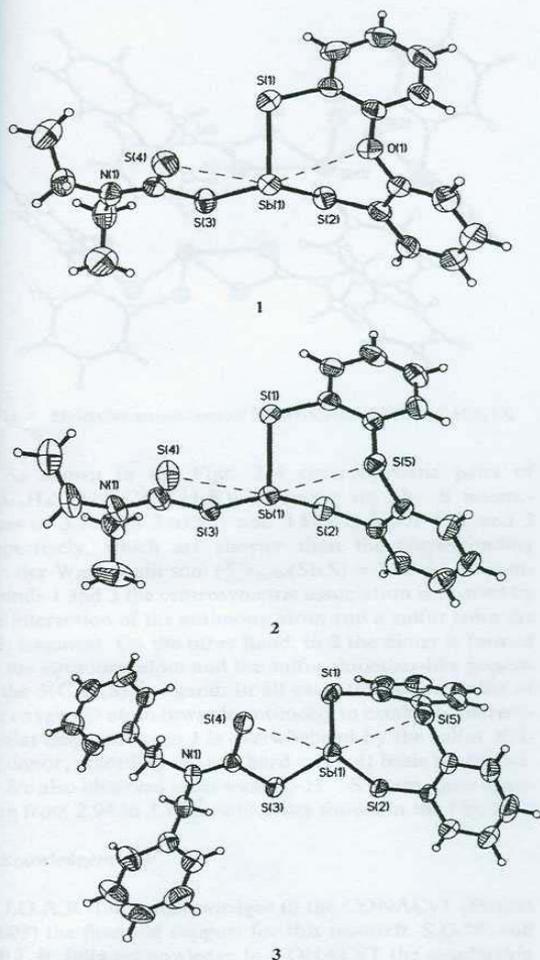


Fig. 1. ORTEP diagrams of $D(C_6H_4S)_2SbS_2CN(CH_2R)_2$ ($D = O$, $R = Me$, **1**; $D = S$, $R = Me$, **2**; $R = Ph$, **3**; 50% probability ellipsoids).

nate and its local geometry can be described as pyramidal with a skew-trapezoidal basis. Moreover, in terms of the VSEPR model, the local geometry of the penta-coordinate antimony atom in all complexes can be described as pyramidal pentagonal with a stereochemically active lone pair in a basal position.

In order to compare the magnitude of the transannular interaction in the complexes **1–3** we have calculated the Pauling-type bond order (BO) [24–26]. The bond order was calculated according to $BO = 10^{-[1.41(d_{exp} - \sum r_{cov})]}$ where d_{exp} is the D–Sb transannular distance. The BO are 0.1078, 0.1430 and 0.1482 for **1**, **2** and **3**, respectively, indicating that sulfur is a better donor than the oxygen atom towards antimony. Nevertheless these BO are even smaller than

those calculated for the $D(C_6H_4S)_2SbCl$ starting materials (0.2195 for $D = O$ and 0.2738 for $D = S$) [17]. These data indicate that the $D(C_6H_4S)_2^{2-}$ and the $(RCH_2)_2CNS_2^-$ ligands compete for the central antimony atom.

In relation to the coordination mode of the dithiocarbamate ligand, beside to the different Sb–S distances, the two C(13)–S bond lengths are significantly different. These data are consistent with an unsymmetrical bidentate mode.

On the other hand, the conformation of the eight-membered central ring in the dibenzostibocine system is highly distorted, as can be observed from the torsion angles listed in the Table 2, denoting the great flexibility of the potentially tridentate ligand $D(C_6H_4S)_2^{2-}$ to adopt several arrangements.

3.3.2. Crystal structures of complexes **1**, **2** and **3**

In order to analyze the intermolecular interactions we have adopted a similar conservative criterion as the proposed by Tiekink³ with respect to the Sb...S distances operating in the crystal structures of group 15 dithiolates. Thus, those intermolecular distances lesser than 4.0 Å have been evaluated.

The solid state structures revealed polymeric associations in all cases which are shown in the Figs. 2–4.

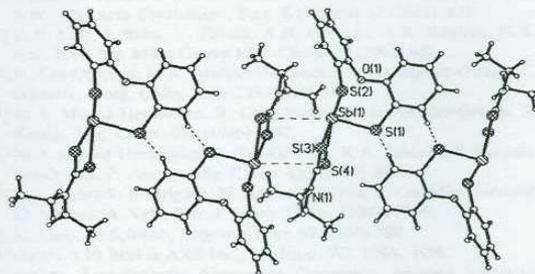


Fig. 2. Molecular associations of $O(C_6H_4S)_2SbS_2CN(CH_2CH_3)_2$ (**1**).

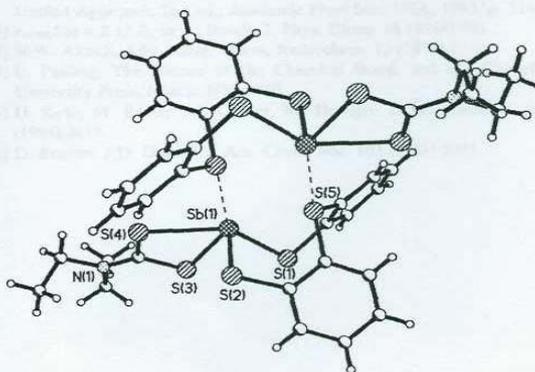


Fig. 3. Molecular associations of $S(C_6H_4S)_2SbS_2CN(CH_2CH_3)_2$ (**2**).

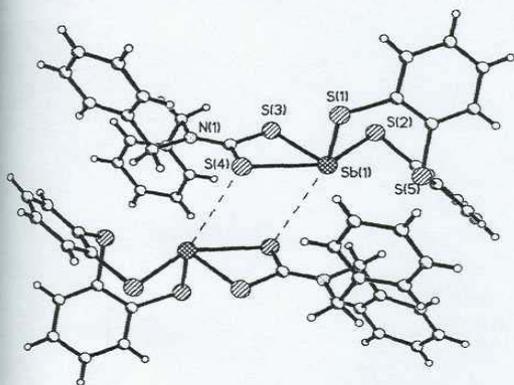


Fig. 4. Molecular associations of $S(C_6H_4S)_2SbS_2CN(CH_2C_6H_5)_2$ (**3**).

As shown in the Figs. 2–4 centrosymmetric pairs of $D(C_6H_4S)_2SbS_2CN(CH_2R)_2$ associate via $Sb \cdots S$ interactions of 3.712(1), 3.639(1) and 3.897(1) Å for **1**, **2** and **3** respectively, which are shorter than the corresponding van der Waals radii sum ($\sum r_{vdW}(Sb,S) = 3.92$ Å). In compounds **1** and **3** the centrosymmetric association is formed by the interaction of the antimony atom and a sulfur from the CS_2 fragment. On the other hand, in **2** the dimer is formed by the antimony atom and the sulfur thioether-like present in the $S(C_6H_4S)_2^{2-}$ ligand. In all cases the donor ability of the oxygen D atom towards antimony to establish intermolecular associations in **1** is overwhelmed by the sulfur ability donor, according to their hard and soft basic properties.

We also observed some weak $C-H \cdots S$ interactions spanning from 2.94 to 3.18 Å, which are shown in the Fig. 2.

Acknowledgements

J.G.A.R. fully acknowledges to the CONACyT (Project 44009) the financial support for this research. S.G.M. and L.B.L.P. fully acknowledge to CONACyT the scholarship for supporting their studies.

Appendix A. Supplementary material

CCDC 632313, 632315 and 632314 contain the supplementary crystallographic data for **1**, **2** and **3**. These data can be obtained free of charge via [http://www.ccdc.cam.](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html)

<http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223-336-033; or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk. Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.poly.2007.03.038.

References

- [1] For an outline see: I. Haiduc, 1,1-dithiolate ligands, in: J.A. McLaverty, T.J. Meyer (Eds.), *Comprehensive Coordination Chemistry II*, vol. 349, 2002.
- [2] S.S. Garje, V.K. Jain, *Coord. Chem. Rev.* 236 (2003) 35.
- [3] E. Tiekink, *Cryst. Eng. Commun.* 8 (2006) 104.
- [4] C.A. Kavounis, S.C. Kokkou, P.J. Rentzeperis, P. Karagiannidis, *Acta Crystallogr., Sect. B* 38 (1982) 2686.
- [5] C.L. Raston, A.H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1976) 791.
- [6] Yu Liu, E.R.T. Tiekink, *Cryst. Eng. Commun.* 7 (2005) 20.
- [7] I. Baba, B.W. Skelton, A.H. White, *Aust. J. Chem.* 56 (2003) 27.
- [8] C. A. Kavounis, S.C. Kokkou, P.J. Rentzeperis, P. Karagiannidis, *Acta Crystallogr., Sect. B* 36 (1980) 2954.
- [9] V. Venkatachalam, K. Ramalingam, U. Casellato, R. Graziani, *Polyhedron* 16 (1997) 1211.
- [10] V. Venkatachalam, K. Ramalingam, G. Bocelli, A. Cantón, *Inorg. Chim. Acta* 261 (1997) 23.
- [11] R. Egle, W. Klinkhammer, A. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 617 (1992) 72.
- [12] I. Baba, S. Ibrahim, Y. Farina, A.H. Othman, I.A. Razak, H.K. Fun, S.W. Ng, *Acta Crystallogr., Sect. E (Online)* 57 (2001) m39.
- [13] K.Y. Low, I. Baba, Y. Farina, A.H. Othman, A.R. Ibrahim, H.K. Fun, S.W. Ng, *Main Group Met. Chem.* 24 (2001) 451.
- [14] R. Cea-Olivares, M.A. Muñoz-Hernández, S. Hernández-Ortega, C. Silvestre, *Inorg. Chim. Acta* 236 (1995) 31.
- [15] M.A. Muñoz-Hernández, R. Cea-Olivares, S. Hernández-Ortega, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 622 (1996) 1392.
- [16] M.A. Muñoz-Hernández, R. Cea-Olivares, R.A. Toscano, S. Hernández-Ortega, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 623 (1997) 642.
- [17] J.G. Alvarado-Rodríguez, N. Andrade-López, S. González Montiel, G. Merino, A. Vela, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 3554.
- [18] K. Gleu, R. Schwab, *Angew. Chem.* 62 (1950) 320.
- [19] SHEXTL 5.10 Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, 1998.
- [20] SADABS: Area-Detector Absorption Correction, Siemens Industrial Automation Inc., Madison, WI, 1996.
- [21] $r_{cov}(Sb) = 1.40$, $r_{cov}(O) = 0.73$, $r_{cov}(S) = 1.02$, $r_{vdW}(O) = 1.52$, $r_{vdW}(S) = 1.80$ Å, from W.W. Porterfield, *Inorganic Chemistry: A Unified Approach*, 2nd ed., Academic Press Inc., USA, 1993, p. 214.
- [22] $r_{vdW}(Sb) = 2.12$ Å, in A. Bondi, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 441.
- [23] N.W. Alcock, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 15 (1972) 1.
- [24] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960.
- [25] U. Kolb, M. Beuter, M. Gerner, M. Draeger, *Organometallics* 13 (1994) 4413.
- [26] D. Britton, J.D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2971.