



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

**Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Centro de Investigaciones Químicas**

**Síntesis y caracterización estructural de complejos
[Sb{S(C₆H₃S)₂O}L] con ligantes L mono- y bidentados**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO

Presenta:

Raúl Rojas Navarrete

Asesor:

Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez

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 dibenzometalocinas”.

Agradecimientos

Gracias a Dios por darme la oportunidad de vivir y lograr una más de mis metas, en compañía de mi familia y seres queridos!

Gracias a mis padres, que con su eterno esfuerzo y preocupación siempre me guiaron por el camino correcto y que me hicieron comprender lo que debe ser importante en la vida. Por darme la oportunidad de estudiar para lograr ser alguien en la vida y apoyarme en los momentos más difíciles que he pasado.

Gracias a esa persona especial, que llegó a mi vida en los momentos que más apoyo y comprensión necesite y que siempre ha estado a mi lado para ayudarme a salir adelante demostrándome su amor y cariño. Gracias por preocuparte siempre por mi y demostrarme que siempre se puede ser mejor! Sabes muy bien que esto no sería posible sin ti! ¡Te amo!

Muchas gracias al Dr. José Guadalupe por darme la oportunidad de trabajar a su lado y por tenerme tanta paciencia y confianza. Por darme tantos consejos que me ayudaron no solo en mi vida estudiantil, si no también en mi vida personal y familiar. Por darme su incondicional apoyo y sobre todo por darme su amistad!

Gracias a mi hermano Kevin y a toda mi familia que durante toda mi vida de alguna u otra manera siempre me apoyaron para salir adelante y ser mejor cada día, dándome palabras de apoyo y demostrándome su confianza! A todos y cada uno de ellos muchas gracias!

Gracias a Benito que tuvo la paciencia de ayudarme siempre que lo necesite, por sus consejos, su amistad y sobre todo por la amabilidad con la que me cedió gran parte de la materia prima que se utilizo para lograr esta tesis. Por todo muchas gracias!

Gracias Dra. Noemí por ayudarme con mis espectros de resonancia y por apoyarme en todo el apartado de resonancia, no se como lo habría hecho bien sin usted!

A Paco y Diego que aunque estuvieran ocupados siempre hicieron un tiempo para resolver mis dudas y apoyarme con sus consejos y experiencia en el laboratorio; muchas gracias!

A Edmundo que siempre lograba hacer más amena la estancia en el laboratorio y que siempre me apoyo cuando necesitaba de ayuda, muchas gracias!

Son muchas personas que han estado en mi vida y que de alguna manera se merecen que les agradezca, pero no terminaría nunca, así que a las personas que omití y saben que de alguna manera me ayudaron y me brindaron su apoyo y amistad; pues muchas gracias y saben que todo lo que soy o no soy es gracias a ustedes!

Muchas gracias a CONACyT por otorgarme la beca que me ayudo a concluir mis estudios de licenciatura en Química, beca otorgada por el proyecto CONACyT 2004-2007 (Ref. ; 44009-Q), del proyecto “Estudio de la expansión de la valencia de elementos pesados del grupo 14 contenidos en dibenzometalocinas”, con ID 10021.

Índice general

Anexos	
Índice de Figuras	I
Índice de Tablas	I
Abreviaturas	II
Resumen	IV
1.- Introducción	1
2.- Antecedentes	4
2.1 Valencia	5
2.2 Hipervalencia	5
2.2.1 Aspectos históricos y el modelo de enlace hipervalente	5
2.3 Métodos para determinar el grado de desplazamiento entre dos geometrías ideales	7
2.3.1 Método de transición de geometría piramidal a Ψ -bipirámide trigonal mediante el uso de ángulos	7
2.3.2 Correlación lineal	8
2.4 Compuestos hipervalentes	9
2.4.1 Metalocanos	9
2.4.1.1 Nomenclatura y ejemplos	9
2.4.1.2 Metalocanos del grupo 15	10
2.4.2 Dibenzometalocinas	10
2.4.2.1 Nomenclatura y ejemplos	12
2.5 Referencias	13
3.- Objetivos	15
4.- Parte Experimental	16
4.1 Material y Equipo	17
4.2 Síntesis de los compuestos 2 - 7	18
4.2.1 Síntesis de $[\text{Sb}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Cl}]$ 2	18
4.2.2 Síntesis de $[\text{Sb}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Br}]$ 3	18
4.2.3 Síntesis de $[\text{Sb}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{I}]$ 4	19
4.2.4 Síntesis de $[\text{Sb}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\{\text{S}_2\text{CNET}_2\}]$ 5	20
4.2.5 Síntesis de $[\text{Sb}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\{\text{S}_2\text{PO}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2\}]$ 6	20
4.2.6 Síntesis de $[\text{Sb}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\{\text{S}(\text{NC}_5\text{H}_4)\}]$ 7	21
4.3 Referencias	21
5.- Resultados y Discusión	22
5.1 Introducción	23
5.2 Espectrometría de masas del compuesto 2	25
5.3 Espectroscopía infrarroja	26
5.4 Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C de los compuestos 1-4	30
5.5 Estructura molecular y cristalina de $[\text{Sb}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Br}]$ del compuesto 3	32
5.6 Referencias	39
6.- Conclusiones	40

Índice de figuras

Figura		Página
1.1	Ligantes tricalcogenados y sus dibenzometalocinas	2
1.2	Ligantes del tipo calcantrénico	3
2.1	Arreglo de más de cuatro átomos alrededor de un átomo pequeño	6
2.2	Desplazamiento de geometrías, de piramidal a Ψ -bpt	7
2.3	Gráfica de desplazamiento de geometría piramidal a Ψ -bpt	8
2.4	Asignación de nombres para elementoditiametalocanos	9
2.5	Dibenzoestibocinas	12
2.6	Ejemplos de dibenzoestibocinas monohalogenadas	13
2.7	Ejemplo de dibenzoestibocinas con ligantes diorganilditiofosfato	13
5.1	Espectro de masas del compuesto $[\text{Sb}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Cl}]$ 2 .	25
5.2	Comparación entre el espectro de masas por impacto electrónico de 2 , (a) experimental y (b) calculado por las abundancias isotópicas relativas del fragmento $[\text{Sb}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Cl}]^+$.	26
5.3	Espectro de infrarrojo de $[\text{Sb}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Cl}]$ 2	27
5.4	Espectro de infrarrojo de $[\text{Sb}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Br}]$ 3	28
5.5	Espectro de infrarrojo de $[\text{Sb}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{I}]$ 4	28
5.6	Espectro de infrarrojo de $[\text{Sb}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\{\text{S}_2\text{CNEt}_2\}]$ 5	29
5.7	Espectro de infrarrojo de $[\text{Sb}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\{\text{S}_2\text{PO}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2\}]$ 6	29
5.8	Espectro de infrarrojo de $[\text{Sb}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\{\text{S}(\text{NC}_5\text{H}_4)\}]$ 7	30
5.9	Estructura molecular del compuesto 3 (ORTEP al 50% de probabilidad).	34
5.10	Celda unidad de 3 mostrando interacciones intermoleculares S→Br.	38
5.11	Celda unidad de 3 mostrando interacciones intermoleculares Sb→S y apilamiento π - π	38

Índice de tablas

Tabla		Página
2.1	Geometría de coordinación y arreglo molecular para compuestos del grupo 15	9
2.2	Prefijos empleados en el sistema Hantzsch-Widman	11
2.3	Nomenclatura para dibenzoelementodioxametaloquinas	13
5.1	Compuestos bidentados utilizados en los compuestos 5 al 7	24
5.2	Desplazamientos químicos de ^1H (δ , en ppm) en C_6D_6 para los compuestos 1-4	31
5.3	Desplazamientos químicos de ^{13}C (δ , en ppm) en C_6D_6 a <u>Tamb</u> para los compuestos 1-3	32
5.4	Datos cristalográficos del compuesto 3	33
5.5	Distancias de enlace (Å) y ángulos ($^\circ$) más relevantes del compuesto 3	34
5.6	Datos distancia transanular D→Sb, % bpt y orden de enlace en dibenzoestibocinas	37

Lista de Abreviaturas y Símbolos

Å	Ángstrom (10^{-10} m)
$\overset{\curvearrowright}{D_1 D_2}$	Ligante potencialmente bidentado
δ	Desplazamiento químico
$(\Delta\theta)$	Cambio de ángulo
A	Átomo aceptor
C_6D_6	Benceno deuterado
$CDCl_3$	Cloroformo deuterado
D	Átomo donador
D_2O	Agua deuterada
d_{exp}	Distancia experimental
$DMSO_{d_6}$	Dimetilsulfoxido deuterado
E	Par libre
eV	Electrón-volt
Hal	Halógeno (Cl, Br, I)
IR	Infrarrojo
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butilitio
°C	Grados Celsius
<i>oe</i>	Orden de enlace
P	Geometría piramidal
ppm	Partes por millón

RMN ^{13}C	Resonancia Magnética Nuclear de Carbón desacoplado de protón
RMN ^1H	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
TMEDA	N,N,N', N' – tetrametilendiamina
Δd	Variación de la distancia de enlace
θ_{eq}	Ángulo en la posición ecuatorial
Σr_{cov}	Suma de los radios covalentes
Σr_{vdW}	Suma de los radios de van der Waals
$\Sigma \theta_{\text{ax}}$	Suma de los dos ángulos en posición axial
$\Psi\text{-bpt}$	Geometría de bipirámide trigonal con una posición ecuatorial vacante
$\Delta \delta$	Variación en el desplazamiento químico

Resumen

El presente trabajo trata sobre la síntesis y análisis estructural de compuestos con fórmula $[\text{Sb}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Hal}]$ (Hal = Cl, Br, I), así como de compuestos de tipo $[\text{Sb}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\{\overset{\curvearrowright}{\text{D}_1 \text{ D}_2}\}]$ ($\overset{\curvearrowright}{\text{D}_1 \text{ D}_2}$ = $\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, $\text{S}_2\text{CN}\{\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\}_2$, $\text{S}_2\text{P}\{\text{OC}_6\text{H}_4\}_2$, $\text{S}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2)$), los cuales presentan en su estructura molecular interacciones de tipo transanular que provocan un cambio en la geometría y la valencia del centro metálico de interés.

Se explica la manera en que se preparó cada compuesto, los estudios a los que fueron sometidos para su análisis y los resultados que arrojaron para poder comprobar la existencia del cambio de geometría y la existencia de la interacción transanular.

Algunos de los compuestos estudiados tienen como estructura general la que se muestra a continuación:

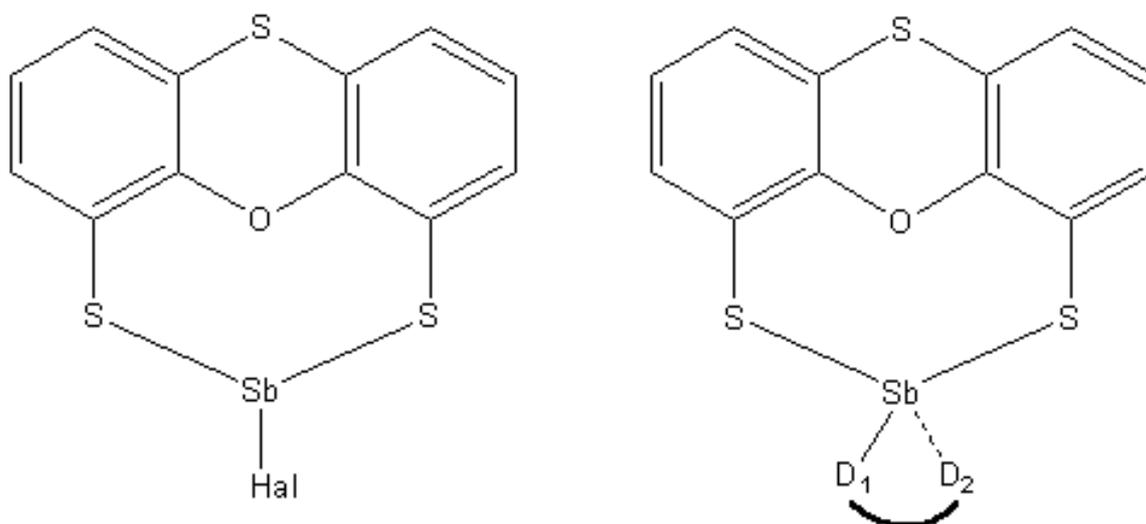


Figura I Estructuras generales de los compuestos estudiados.

Introducción

La presencia de la interacción $D \rightarrow A$ en sistemas de tipo II propicia cambios estructurales como:

- Variación en el número de coordinación del átomo de aceptor A,
- Cambios en la geometría de coordinación del átomo de aceptor A.
- Cambios en la conformación que adopta el heterociclo central.

En los sistemas de tipo II mostrados en la figura 1.1, se ha encontrado que el ligante es muy flexible, tomando diferentes estructuras.^{3, 4} De aquí nace el interés por estudiar sistemas tricíclicos más restringidos, en los cuales los sistemas aromáticos se unen mediante un heterociclo que contenga dos átomos potencialmente donadores D, además de la presencia de átomos calcógenos E y átomos aceptores A, (Fig. 1.2).

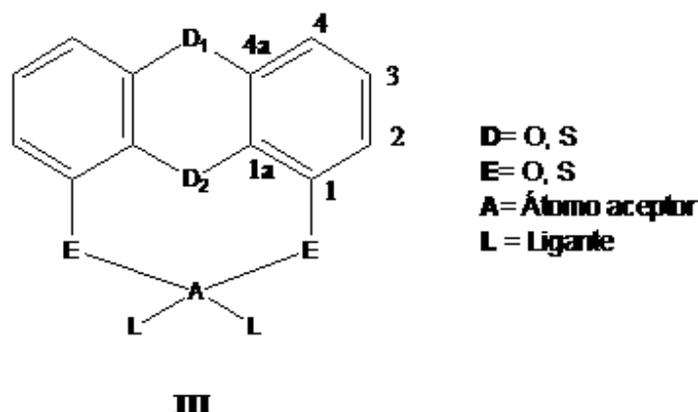


Fig. 1.2. Ligantes del tipo calcantrónico.

Referencias:

- ¹ D. Sellmann, D. Haussinger y F. W. Heinemann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (1999), 1715.
- ² D. Sellmann, F. Geipel y F. W. Heinemann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2000), 271.
- ³ S. González. Estudio de la interacción intramolecular transanular $D \rightarrow Sb$ ($D = O, S$) en dibenzoestibocinas. 2004, Hidalgo; México.
- ⁴ J. Alvarado, N. Andrade, S. González, G. Merino y A. Vela; *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003, 3554

2

Antecedentes

2.1 Valencia

El término valencia como medida del poder de combinación de un átomo, se utilizaba comúnmente en 1870, cuando los químicos acostumbraban a escribir gráficos o fórmulas constitucionales. Así, la valencia de un átomo era igual al número de enlaces que se formaban en una molécula.¹

El concepto clásico de valencia, como una medida numérica de energía de combinación de un átomo, expresada por el número de enlaces que forma en una molécula de un compuesto, era incapaz de explicar a los compuestos de coordinación y ha sido difícil de traducir a términos modernos.^{2,3}

2.2 Hipervalencia

2.2.1 Aspectos históricos y el modelo de enlace hipervalente

Musher en 1969 introdujo el término “hipervalencia”, para describir moléculas en las cuales átomos de los grupos 15, 16, 17, y 18 mostraban valencias que violaban completamente la regla del octeto propuesta por Lewis, o estructuras con enlace de valencia de 2 centros 2 electrones. Musher se refirió a moléculas tales como PF_5 , SF_6 y compuestos de gases nobles, sin embargo, los iones complejos tales como $[\text{SiF}_5]^-$ fueron clasificados posteriormente como “hipervalentes”.¹

En la década de 1920 se suscitó un gran debate sobre este tema entre G. N. Lewis e Irving Langmuir, debido a la expansión del octeto y la dominación del enlace de 2 centros-2 electrones; y del último por la dominación de la regla del octeto, la cual requiere asumir que el enlace en las especies hipervalentes era más de carácter iónico que covalente.²

La explicación tradicional de la hipervalencia y de la expansión de la regla del octeto hace uso de los orbitales d vacíos y de baja energía del átomo central, que pueden alojar los electrones adicionales. Según esta explicación, un átomo de fósforo puede acomodar más de 8 electrones en su capa de valencia si hace uso de sus orbitales 3d vacíos. En la molécula de PF_5 , por ejemplo, el átomo de fósforo usa al menos uno de sus orbitales 3d. La ausencia de la hipervalencia en el segundo periodo es debido a la ausencia de orbitales d en el nivel 2. Un argumento más convincente para explicar esta ausencia podría ser la dificultad geométrica para acomodar más de cuatro átomos alrededor de un átomo central pequeño. (Fig. 2.1)⁷

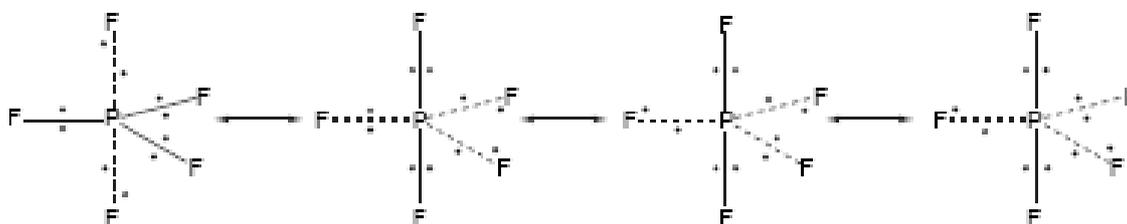


Fig. 2.1 Arreglo de más de cuatro átomos alrededor de un átomo pequeño.

La discusión de Musher se centró en moléculas más que en iones complejos, y se puede argumentar que es inadecuado para asignar el número de valencia clásico basado en descripciones moleculares del compuesto químico de átomos en iones. La participación de los orbitales d en la vinculación de los elementos del grupo principal se ha discutido arduamente.

Aunque ahora se ha aceptado que la participación de los orbitales d en átomos del grupo principal es mínima, las descripciones de hibridación de orbitales spd continúan siendo utilizadas en la enseñanza y la investigación para explicar la capacidad de π -aceptor de algunas fosfinas y la relación de moléculas hipervalentes como las moléculas PF_5 y SF_6 .

Una de las razones por las que las moléculas hipervalentes continúan siendo descritas en la mayoría de los libros de textos usando los esquemas de hibridación spd, se debe a la carencia de una explicación simple que describa y racionalice la existencia, las geometrías, y las distancias de enlace en moléculas hipervalentes. Las descripciones iónicas de la resonancia, primero introducidas por Pauling, hacen no exceder la regla del octeto; sin embargo, no pueden explicar tendencias en distancias de enlace.^{2,3}

2.3 Métodos para determinar el grado de desplazamiento entre dos geometrías ideales.

Cuando los átomos centrales aceptores del grupo 15 en estado de oxidación (III) aumentan su número de coordinación de tres a cuatro debido a una interacción con un donador D, experimentan un arreglo geométrico intermedio dentro de una trayectoria de desplazamiento de una geometría piramidal (P) a una geometría de bipirámide trigonal con una posición ecuatorial vacante (usualmente denominada como Ψ -bpt).

Se tienen propuestos diferentes métodos para determinar el grado de desplazamiento de una geometría ideal a otra, algunos de los cuales se mencionan a continuación.

2.3.1 Método de transición de geometría piramidal a Ψ -bipirámide trigonal mediante el uso de ángulos.

Este método desarrollado por Draeger y colaboradores⁴⁻⁶ para determinar el grado de desplazamiento de una geometría ideal de piramidal (P) a Ψ -bpt se basa en el cambio de ángulo ($\Delta\theta$) encontrado por la diferencia del ángulo en la posición ecuatorial (θ_{eq}) de la Ψ -bpt (menor a 120°) menos la semisuma de los dos ángulos en posición axial [$(\Sigma\theta_{ax})/2$] (igual a 90° para una bpt). Por consiguiente se deduce que si el $\Delta\theta = 0^\circ$, la geometría adoptada por el átomo aceptor es piramidal, mientras que si $\Delta\theta = 30^\circ$ la geometría adoptada es la de una Ψ -bpt. $\Delta\theta = \theta_{eq} - [(\Sigma\theta_{ax})/2]$ (Fig 2.2).

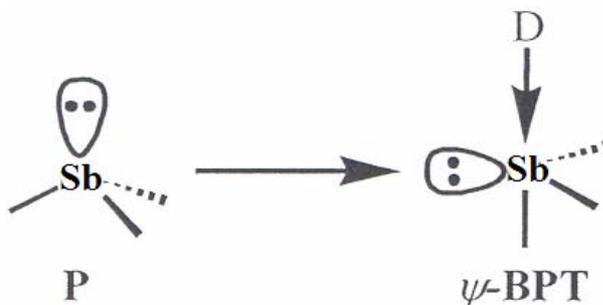


Fig. 2.2 Desplazamiento de geometrías de antimonio (III) como átomo central, de piramidal a Ψ -bpt.

2.3.2 Correlación lineal.

Este método fue propuesto por Holmes y colaboradores, y su función es la de determinar el grado de desplazamiento de una geometría local ideal a otra, considerando la distancia de interacción intramolecular $D \rightarrow A$, como en el caso del paso de la geometría piramidal (P) a Ψ -bpt, en compuestos donde el átomo aceptor (A) es un elemento del grupo 15. El grado de desplazamiento de la geometría piramidal a Ψ -bpt se determina por la interpolación lineal entre la suma de los radios de van der Waals y la correspondiente a los radios covalentes de los átomos donador y aceptor. (Fig. 2.3)⁷⁻⁹

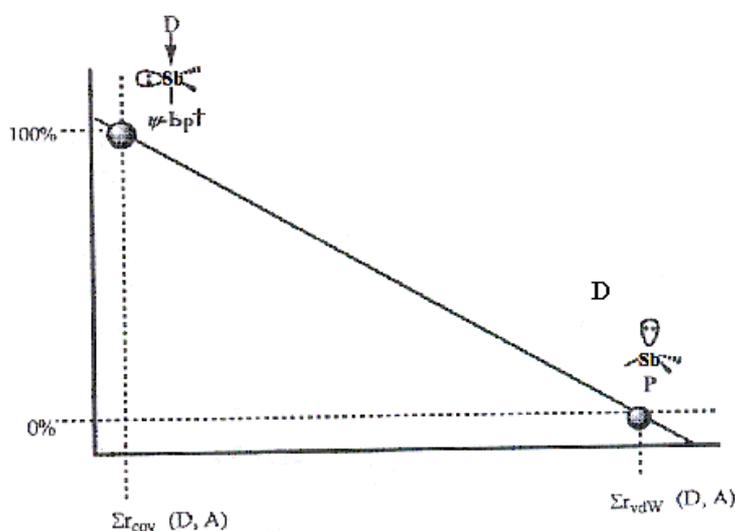


Fig. 2.3 Gráfica de desplazamiento de geometría P a Ψ -bpt para antimonio(III) como átomo central.

Analizando la gráfica se puede deducir que:

- Mientras más se acerca la distancia de $D \rightarrow A$ al valor de la suma de los radios covalentes, el número de coordinación aumenta de tres a cuatro llevando a un porcentaje de distorsión aproximado a una geometría Ψ -bpt.
- Si la distancia $D \rightarrow A$ se acerca más a la suma de los radios de van der Waals, la geometría tricoordinada piramidal no sufre ninguna distorsión; por lo tanto no adquiere ningún porcentaje de carácter Ψ -bpt.

2.4 Compuestos hipervalentes

2.4.1 Metalocanos

2.4.1.1 Nomenclatura y ejemplos

La nomenclatura empleada para nombrar a los compuestos de anillos de ocho miembros del tipo **I** está basada en el sistema de Hantzsch-Widman¹⁰, cuya característica principal radica en la utilización de sufijos específicos que indican el tamaño del anillo. Con base en lo anterior, a los anillos saturados de ocho miembros se les asigna la terminación **-ocano**. Adicionalmente, se emplea la nomenclatura de sustitución en donde un heterociclo se considera como el resultado de reemplazar algunos átomos de carbono por otros átomos. En la tabla 2.1 se presentan algunos de los prefijos empleados para denotar la presencia de metales o algún otro elemento.

Tabla 2.1 Prefijos empleados en el sistema Hantzsch-Widman¹⁰

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

De esta manera, cada heteroátomo en el anillo se numera escogiendo la secuencia de números más pequeña. Así, si **D** = O, los heterociclos se nombran 1-oxa-4,6-ditia-5-metalocano y si **D** = S, el nombre es 1,3,6-tritia-2-metalocano. En la figura 2.4 se muestran estas dos posibilidades.

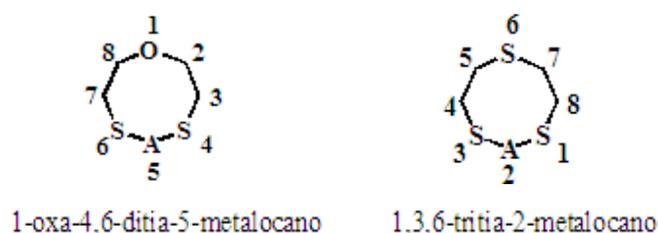


Fig. 2.4 Asignación de nombres para elementoditiametalocanos.

Existe un amplio estudio hacia los anillos de ocho miembros tales como $D(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Y})_2\text{ARR}'$ y $D(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Y})\text{A}'\text{R}$ donde $A = \text{Ge, Sn, Pb}$; $A' = \text{As, Sb, Bi}$; $D = \text{NR}'', \text{O, S}$; $\text{Y} = \text{O, S}$; esto para entender la hipervalencia que presentan los elementos del grupo 14 y 15. Existen determinaciones estructurales que contienen diversos ligantes exocíclicos (R y R') las cuales han demostrado que estos anillos poseen una fuerte interacción transanular 1,5 por medio del aceptor ácido de Lewis A y el grupo donador D , lo que ocasiona un aumento en el número de coordinación de A . Esta interacción entre $\text{A} \rightarrow \text{D}$ funciona como estabilizador, a diferencia del cicloctano. La diversidad estructural observada en estos metalocanos resulta de la variedad de números de coordinación y polímeros estructurales que se forman cuando se trabaja con los elementos más pesados del grupo.¹¹

2.4.1.2 Metalocanos del grupo 15

Se tienen datos acerca de la preparación y estudio estructural de un número relativamente grande de metalocanos con elementos del grupo 15 en su estructura $[\text{D}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Y})_2\text{AR}]$, $\text{A} = \text{As, Sb}$; $\text{Y} = \text{O, S}$] tanto en solución como en estado sólido. Por lo tanto en este trabajo se estudiarán metalocanos que contienen en su estructura al antimonio como átomo aceptor.

Metalocanos del antimonio (III)

Los estibocanos representan un grupo bien estudiado, donde la tendencia general sobre la fuerza de interacción entre M-X es muy similar a los arsocanos. Algunos con halógenos en su estructura, tales como: $[\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]\text{SbCl}$, $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]\text{SbR}$ ($\text{R} = \text{Cl}$) y ($\text{R} = \text{Br}$) han presentado interacciones trans-anulares más fuertes que las encontradas en sus ditiolados y derivados organometálicos. Se conocen tres tipos de enlace secundario que presentan las estructuras de los estibocanos; enlace transanular 1,5, quelación exocíclica e interacciones cortas intermoleculares que conducen a estructuras con mayor asociación (Tabla 2.2).¹¹

Tabla 2.2 Geometrías de estibocanos¹¹

Compuesto	Geometría
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SbCl	Ψ- octaedral monoapicada
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SbPh	Ψ- octaedral monoapicada
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SbS ₂ CN(CH ₂ CH) ₂	Ψ- bpt biapicada
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SbS ₂ CN(CH ₂ CH ₃) ₂	Ψ- bpt biapicada
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SbS ₂ PPh ₂	Ψ- bpt biapicada
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SbS ₂ PMe ₂	Ψ- bpt biapicada
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SbS ₂ P(OCH ₂) ₂ CEt ₂	Ψ- bpt biapicada
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SbS ₂ P(OCH ₂) ₂ C(Me)Pr	Ψ- bpt biapicada
[O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Sb] ₂ (SCH ₂ CH ₂) ₂ O	Ψ- bpt monoapicada
S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SbCl	Ψ- octaedral monoapicada
S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SbBr	Ψ- antiprisma cuadrado
S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SbPh	Ψ- octaedral monoapicada
S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SbS ₂ CN(CH ₂ CH) ₂	Ψ- bpt monoapicada
S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SbS ₂ CN(CH ₂ CH ₃) ₂	Ψ- bpt monoapicada
S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Sb(C ₅ H ₄)NO ₂	Ψ- octaedral monoapicada
S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SbS ₂ PMe ₂	Ψ- bpt monoapicada
S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SbS ₂ PPh ₂	Ψ- bpt monoapicada

En la tabla 2.2 se describe la geometría alrededor del centro metálico en estibocanos ditiolados monoméricos como Ψ bpt monoapicada [AB₄CE, A = Sb, B = enlaces covalentes normales o átomos transanulares, C = enlace intramolecular exocíclico y E = par solitario]. Por otra parte, cuando algunas interacciones intermoleculares están presentes, el átomo del antimonio exhibe comúnmente geometrías Ψ-bpt doblemente apicadas (AB₄CDE, A = Sb, B = enlaces covalentes normales o átomos transanulares, C = enlace intramolecular exocíclico, D= contactos intermoleculares y E = par libre).

Cuando existe un enlace transanular, el átomo de antimonio se convierte en una especie tetracoordinada, presentando una geometría de bipirámide trigonal torcida (bpt), con el par solitario y dos heteroátomos unidos al centro del metal (dentro del anillo de ocho miembros) ocupando las posiciones ecuatoriales, mientras que el átomo transanular y el ligante exocíclico (halógeno o grupo orgánico) ocupan las posiciones axiales. Si existen interacciones intermoleculares, el átomo de antimonio puede tomar números de coordinación más altos con arreglos geométricos tales como Ψ bpt doblemente apicado y Ψ octaedro monoapicado. En el último caso, el ligante exocíclico R y el donador D ocupan las posiciones axiales, mientras que dos átomos de azufre del anillo de ocho miembros y uno o dos contactos intermoleculares ocupan las posiciones ecuatoriales, con el par libre ocupando uno de los ápices.¹¹

2.4.2 Dibenzometalocinas^{12,13}

2.4.2.1 Nomenclatura y ejemplos

Recientemente se ha mostrado un gran interés por la química de coordinación de ligandos ditiolados con fórmula $D(C_6H_4SH)_2$, los cuales presentan la característica de que pueden incrementar el número de coordinación alrededor de un átomo ácido de Lewis A, donde el átomo A es un elemento pesado del bloque p. Estos ligandos permiten al átomo A aumentar su número de coordinación mediante una interacción transanular intramolecular $D \rightarrow A$. En estos sistemas, la diversidad conformacional es muy grande, además, la interacción transanular es un factor de estabilización en comparación con el ciclooctano, como ya se había mencionado, y puede ser considerado como herramienta para controlar estabilidades y conformaciones. En la figura 2.5 se muestran algunas dibenzoestibocinas que ya han sido estudiadas.¹²

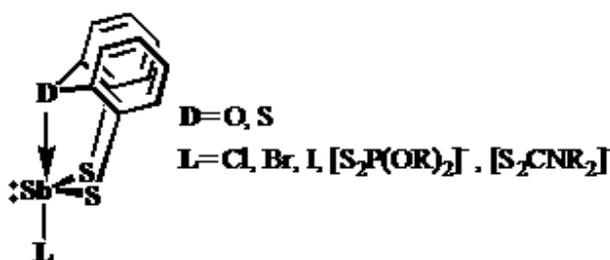


Fig. 2.5 Dibenzoestibocinas

La nomenclatura empleada para dar nombre a los compuestos con anillos fusionados que contienen fósforo, silicio o germanio como parte del esqueleto sigue el sistema Hantzsch-Widman¹⁰, en donde al anillo central de ocho miembros se le asigna la terminación *-ocina* y con los prefijos listados en la tabla 2.3 se denota la existencia de los átomos aceptores (fósforo, silicio o germanio). De esta manera, cada átomo en el anillo se numera escogiendo la secuencia de números más pequeña. 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.⁶

Tabla 2.3 Nomenclatura para dibenzoelementodioxametalocinas

Compuesto IIIb	A	Nombre
	P	dibenzo[d,g][1,3,6,2]dioxatíafosfocina
	Si	dibenzo[d,g][1,3,6,2]dioxatiasilocina
	Ge	dibenzo[d,g][1,3,6,2]dioxatiagermanocina

Referencias:

- ¹ W. B. Jensen; *Journal of Chemical Education* (2006), **83**, 12, 1751.
- ² D. W. Smith; *Journal of Chemical Education*, 82, 8, 2005.
- ³ O. J. Curnow; *Journal of Chemical Education* • 75, 7, 1998.
- ⁴ U. Kolb, M. Draeger, B. Jousseume, *Organometallics*, 1991, 10, 2737.
- ⁵ U. Kolb, M. Beuter, M. Gerner, M. Draeger, *Organometallics*, 1994, 33, 4522.
- ⁶ U. Kolb, M. Beuter, M. Draeger, *Inorg. Chem*, 1994, 33, 4522.
- ⁷ A. Chandrasekaran, P. Sood, R. O. Day, R. R. Holmes, *Inorg. Chem*, 1999, 38, 3369.
- ⁸ N. V. Timosheva, A. Chandrasekaran, R. O. Day, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.*, 1998, 37, 3862.
- ⁹ D. J. Sherlock, A. Chandrasekaran, R. O. Day, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.*, 1997, 36, 5082.
- ¹⁰ http://www.acdlabs.com/iupac/nomenclature/79/r79_702.htm, acceso 11 de febrero de 2008.
- ¹¹ R. Cea, V. García, M. M. Moya, *Coordination Chemistry Reviews*, 249 (2005) 859.
- ¹² J. G. Rodríguez, N. Andrade, S. González, G. Merino y A. Vela, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003, 3554.
- ¹³ Simplicio González Montie, “Estudio de la interacción intramolecular *trans*-anular Sb --- D (D = O, S) en dibenzoestibocinas” Tesis de Maestría, UAEH, 2003.

Objetivos

Objetivo General

Estudiar el cambio en el número de coordinación del átomo de antimonio contenido en sistemas calcantrénicos que promueven la formación de interacciones intramoleculares, a través del intercambio de ligantes unidos al átomo aceptor Sb.

Objetivos Particulares

- 3.1 Sintetizar y caracterizar estructuralmente compuestos monohalogenados del tipo $[\text{Sb}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Hal}]$ (Hal = Cl, Br, I) para promover la formación de interacciones intramoleculares Sb---O.

- 3.2 Sintetizar y caracterizar estructuralmente dibenzoestibocinas disustituidas del tipo $[\text{Sb}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{L}]$ (L = $\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, $\text{S}_2\text{CN}\{\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\}_2$, $\text{S}_2\text{P}\{\text{OC}_6\text{H}_4\}_2$, $\text{S}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2)$) para aumentar el número de coordinación del antimonio y modificar la fuerza de la interacción Sb---O

- 3.3 Comparar las capacidades donadoras de los ligantes exocíclicos Hal y L hacia el átomo de antimonio (III) mediante parámetros geométricos como el grado de distorsión de la geometría local con las dibenzoestibocinas previamente descritas.

4

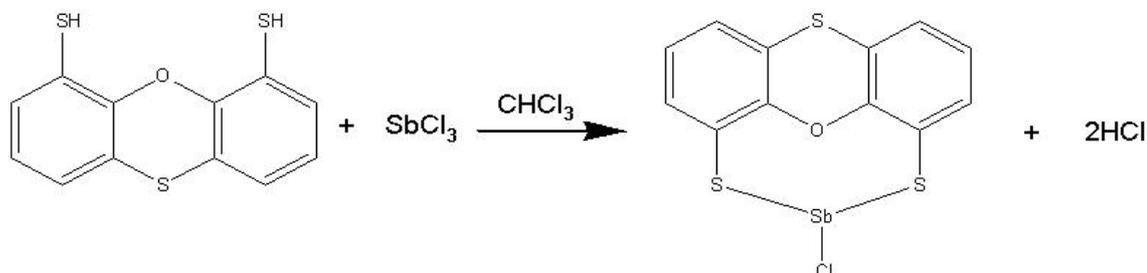
Parte experimental

4.1 Material y equipo

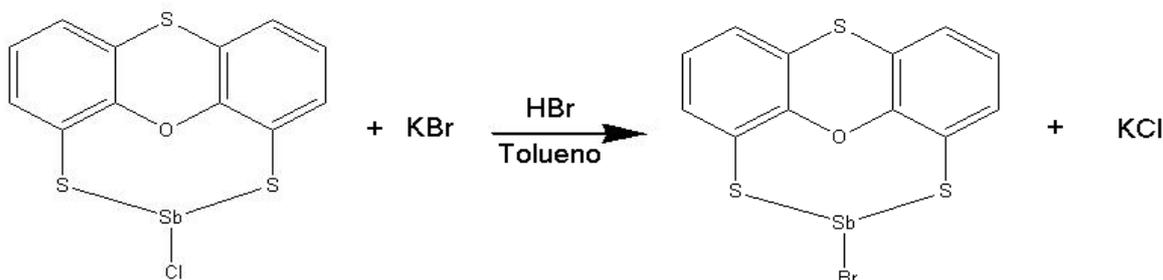
Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de dinitrógeno mediante el uso de técnicas de Schlenk. Los disolventes fueron secados y destilados antes de su uso por métodos convencionales.¹ Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Mel-Temp II y se reportan sin corregir. Los espectros se obtuvieron de los siguientes instrumentos: Los espectros de masas mediante la técnica de impacto electrónico fueron registrados en un equipo JEOL JMS-AX505HA. Los espectros de IR se obtuvieron en el intervalo 4000-400 cm^{-1} en un espectrofotómetro FT-IR Perkin-Elmer System 2000, usando pastillas de KBr. Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se obtuvieron en un espectrofotómetro JEOL Eclipse 400 a una frecuencia de 399.78 MHz y 100.53 MHz, respectivamente. Los desplazamientos químicos están dados en ppm, utilizando como referencia la frecuencia del TMS para ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. El ligante $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{SH})_2\text{O}$ (**1**) fue obtenido de un lote previamente preparado en el grupo de trabajo de acuerdo al método informado.²

Cristales de buena calidad del compuesto **3** fueron crecidos por evaporación lenta de una solución de cloroformo, y fueron analizados por difracción de rayos X de monocristal. Los datos fueron colectados a temperatura ambiente en un difractómetro CCD Bruker Smart 6000 CCD con detector de área y una radiación de Mo- $K\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, monocromador de grafito). Los datos obtenidos fueron tratados utilizando el paquete de software SHELXTL NT Version 6.14 utilizando refinamiento de mínimos cuadrados F^2 .³ 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.

4.2 Síntesis de los compuestos 2 - 7

4.2.1 Síntesis de $[\text{Sb}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Cl}]$ 2

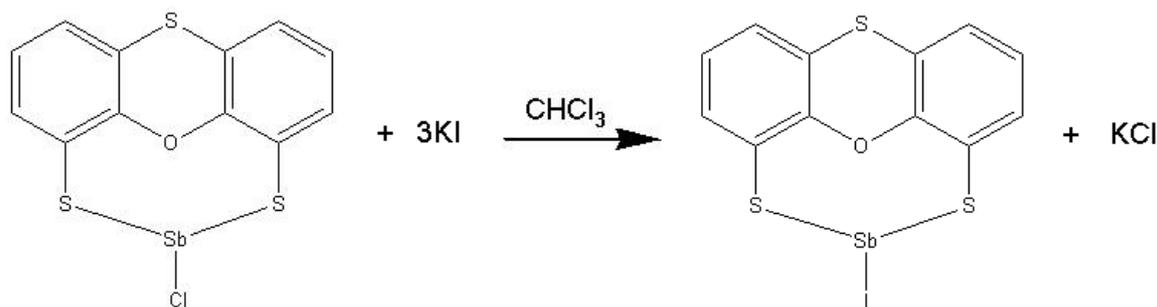
En un matraz redondo de 100 mL se agregaron 500mg (1.892 mmol) de $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{SH})_2\text{O}$, (**1**) disueltos en 25 mL de CHCl_3 ; y se mantuvieron en agitación constante, formándose una solución amarilla. En la solución amarilla se adicionaron 452.3mg (1.983 mmol) de tricloruro de antimonio (SbCl_3) manteniendo la agitación; se observó un cambio de coloración naranja. La solución naranja se mantuvo en reflujo por 24 horas, transcurridos los primeros 20 minutos de reacción a reflujo se observó la presencia de un sólido de color blanco suspendido en la solución. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y la solución se filtró con vacío obteniéndose 403 mg de un sólido color blanco, cuyo rendimiento fue del 51 %; el compuesto descompone arriba de 280 °C, Análisis elemental para $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{OSbCl}$; Calculado C= 34.35, H= 1.44; Encontrado C= 34.24, H= 1.49. RMN ^1H (C_6D_6): δ = 6.39 (H_2, H_2'), 6.46 (H_1, H_1'), 6.83 (H_3, H_3'); RMN ^{13}C (^1H) (C_6D_6): δ = 123.7, 124.8, 126.3, 126.9, 128.9, 150.6; I.R. (KBr cm^{-1}): ν = 3064, trisustitucion (1923, 1849, 1779), 1610, 1210, 1078, 761, 715.

4.2.2 Síntesis de $[\text{Sb}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Br}]$ 3

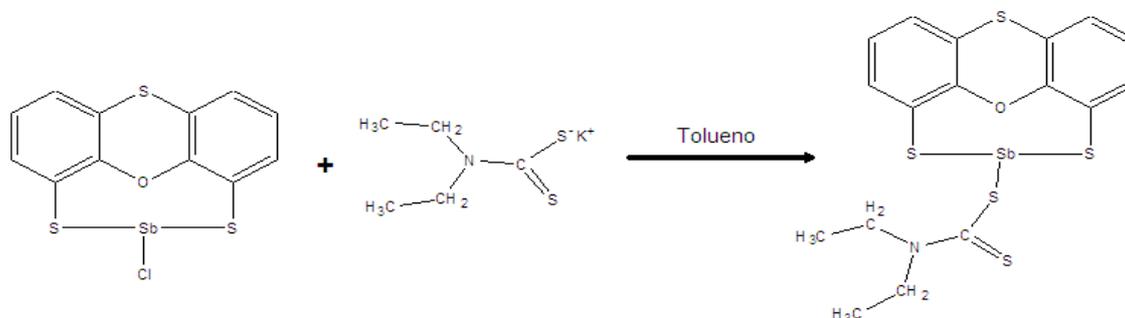
En un matraz redondo de 100 mL se agregaron 130 mg (0.3098 mmol) de **2** después se adicionaron 100 mg de KBr (0.8403 mmol) y se agregaron 50 mL de tolueno, se mantuvo en agitación y se adicionó HBr en exceso; entre 35 y 45 mL, se agitó por 10 minutos y se mantuvo

en reflujo durante 24 horas, al sistema se le adaptó una trampa de Dean-Stark para atrapar el agua que se genera en la reacción. Transcurrido el tiempo de reacción se dejó enfriar y se observó un sólido (KCl), la mezcla de reacción se filtró con vacío y se obtuvo una solución amarilla la cual se filtró posteriormente en una columna con celita y sulfato de sodio anhidro para quitar el agua, se dejó evaporar la solución lentamente y se obtuvieron cristales de color verde los cuales fueron adecuados para su estudio por difracción de rayos X. Los cristales descomponen arriba de 256 °C. RMN ^1H (C_6D_6) $\delta = 6.39$ (H_2, H_2'), 6.47 (H_1, H_1'), 6.83 (H_3, H_3'); RMN ^{13}C (^1H) (C_6D_6) $\delta = 123.7, 124.8, 126.2, 126.9, 128.6, 150.7$; I.R. (KBr cm^{-1}): $\nu = 3055$, trisustitucion ($1923, 1849, 1779$), $1562, 1210, 1171, 764, 686, 349$.

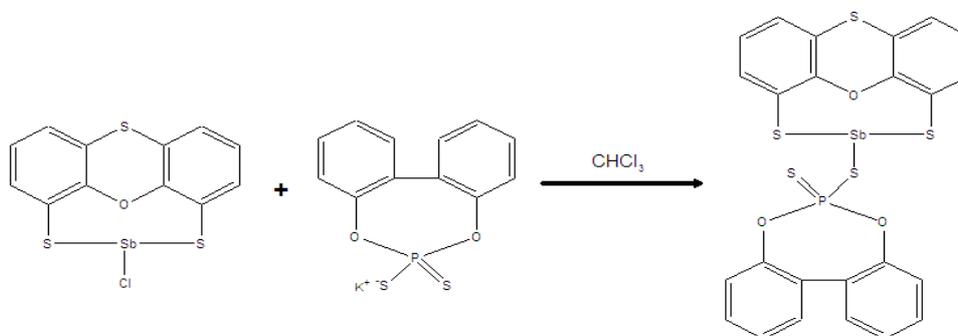
4.2.3 Síntesis de $[\text{Sb}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}_2\text{I}]$ **4**



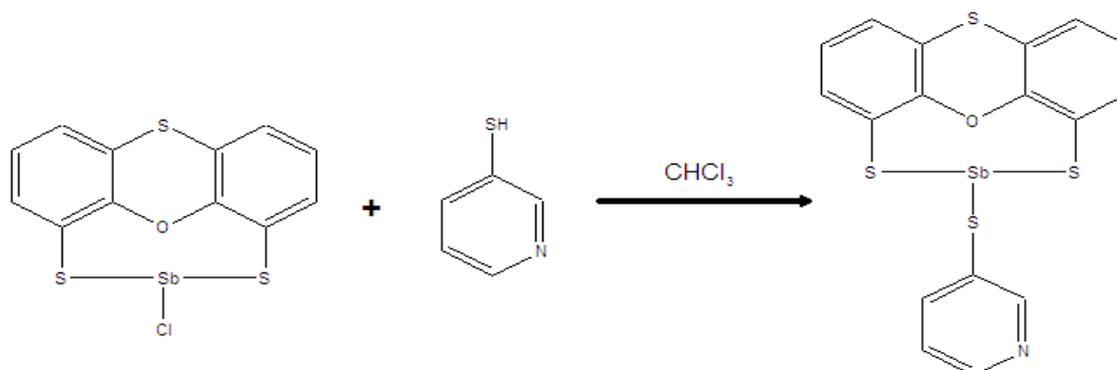
En un matraz redondo de 100 mL se agregaron 268mg (0.638 mmol) de **2** en 25 mL de CHCl_3 la solución se mantuvo en agitación constante, se adicionaron 318 mg (1.912 mmol) de KI y se mantuvo a reflujo durante 24 horas. Después de transcurrido el tiempo de reacción se dejó enfriar el matraz a temperatura ambiente, observándose un precipitado en el fondo del matraz, la mezcla de reacción se filtró con vacío y se lavó con agua destilada para retirar la sal que no reaccionó, obteniéndose 152 mg de un sólido de color blanco que no reaccionó que corresponde a **1**. Las aguas madres producto de la filtración se dejaron evaporar lentamente obteniendo un sólido de color amarillo (14 mg) con un rendimiento del 5%. El sólido es soluble en CHCl_3 , Análisis elemental para $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{OSbI}$; Calculado $\text{C} = 28.20, \text{H} = 1.18$; Encontrado $\text{C} = 26.68, \text{H} = 1.24$. RMN ^1H : $\text{H}_1 = 6.49; \text{H}_2 = 6.39; \text{H}_3 = 6.83$. I.R. (KBr cm^{-1}): $\nu = 3053$, trisustitucion ($1921, 1845, 1775$), $1562, 1210, 1049, 763, 714$.

4.2.4 Síntesis de $[\text{Sb}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\{\text{S}_2\text{CNEt}_2\}]$ 5

Se colocaron 100mg (0.2383 mmol) de **2** en un matraz balón de 100ml y se formó una suspensión con 20 mL de tolueno seco, se mantuvo en agitación por 10 minutos, después se agregaron 58.3mg (0.3404 mmol) de $\text{NaS}_2\text{CNEt}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y se dejó a reflujo durante 24 horas, pasando de un color de suspensión gris a una solución amarilla al paso de 15 minutos de comenzar el reflujo. Después del reflujo el sistema se dejó enfriar y la solución obtenida se dejó evaporar, hasta obtener agregados de color amarillo. Funde a 135°C . I.R. (KBr cm^{-1}): $\nu = 3053, 2886,$ trisustitucion (1896), 1604, 1298, 1199, 1080, 911, 756.

4.2.5 Síntesis de $[\text{Sb}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\{\text{S}_2\text{PO}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2\}]$ 6

Se colocaron 100 mg de **2** en un matraz balón de 100 mL y se hizo una suspensión con 20 mL de CHCl_3 , se agitó durante 10 minutos y se agregó $\text{KS}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4)_2$ (87.2 mg), formando una suspensión de color gris, la cual se dejó en reflujo durante 24 horas. Al término del reflujo se obtuvo una solución de color café, con restos de un polvo blanco poco soluble. Se filtró por gravedad para separar el polvo blanco y la solución filtrada se dejó evaporar hasta obtener 8.6 mg de un sólido. Fundió a 155°C . I.R. (KBr cm^{-1}): $\nu = 3057,$ trisustitucion (1717), 1571, 1067, 914, 750.

4.2.6 Síntesis de $[\text{Sb}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\{\text{S}(\text{NC}_5\text{H}_4)\}]$ 7

Se hizo una suspensión agregando 100mg de **2** en un matraz y utilizando CHCl_3 como disolvente, se mantuvo con agitación durante 10 minutos, posteriormente se agregaron 26mg de 2-mercaptopyridina; observándose un cambio de color de blanco a amarillo, y se dejó en reflujo y agitación durante 24 horas. Después se dejó enfriar el sistema, obteniéndose dos fases; una sólida de color blanco (21mg) y una fase líquida transparente de color amarillo, la cual se dejó evaporar obteniéndose un polvo de color amarillo (60mg). I.R. (KBr cm^{-1}): $\nu = 3058$, trisustitución (1730), 1606, 1572, 1102, 1034, 908, 736.

Referencias

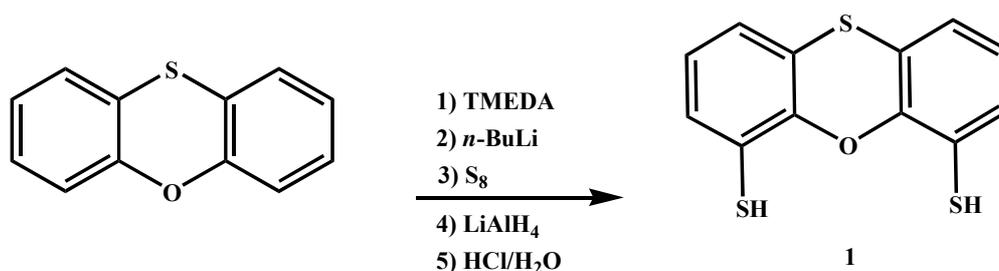
- ¹ W. L. F. Armarego y D. D. Perrin, Purification of Laboratory Chemicals, Cuarta Edición, Butterworth Heinemann, Gran Bretaña, (1999).
- ² Benito Flores-Chávez, José G. Alvarado-Rodríguez, Noemí Andrade-López, Verónica García-Montalvo, Eliazar Aquino-Torres, Control of intramolecular oxygen-germanium interactions in germanium(IV) complexes $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{L}_1\text{L}_2]$. A structural study. (2008) Sometido para su publicación.
- ³ SHELXTL 6.14 Bruker AXS, Inc. Madison. WI. USA, 2006.

Resultados y discusión

5.1 Introducción

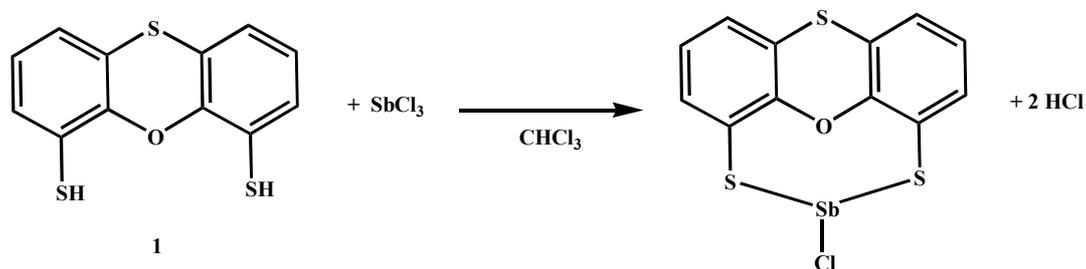
En esta sección se describe la síntesis de los nuevos compuestos $[\text{Sb}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Hal}]$ donde $\text{Hal} = \text{Cl}$ (**2**), Br (**3**) y I (**4**). La caracterización estructural fue hecha con base en la determinación de los análisis elementales y espectroscopía infrarroja y resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C . En el caso del compuesto **2**, se caracterizó también por espectrometría de masas y, para el compuesto **3** ($\text{Hal} = \text{Br}$), se lograron obtener cristales de buena calidad para su estudio por difracción de rayos X de monocristal.

La síntesis del compuesto **1** se llevó a cabo a partir de la fenoxatiina utilizando un método modificado al informado por nuestro grupo de investigación¹ (Esquema 5.1).



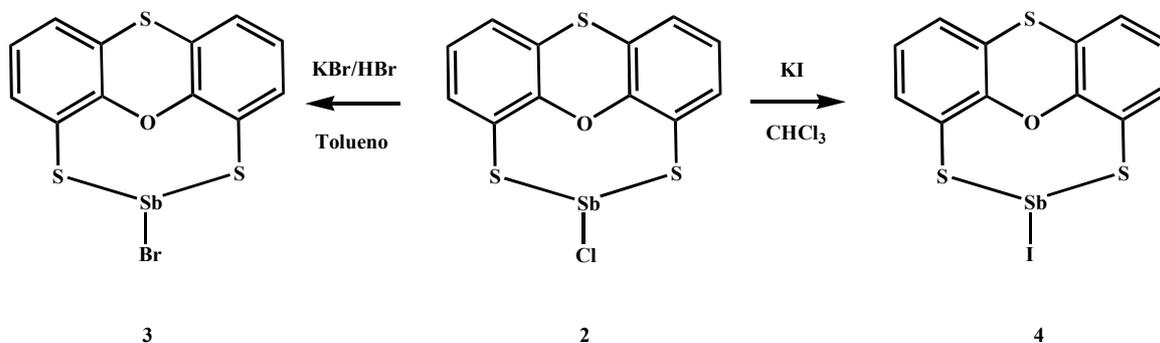
Esquema 5.1

Una vez obtenido el compuesto **1** se procedió a la preparación del compuesto **2** de acuerdo al esquema de reacción 5.2:



Esquema 5.2

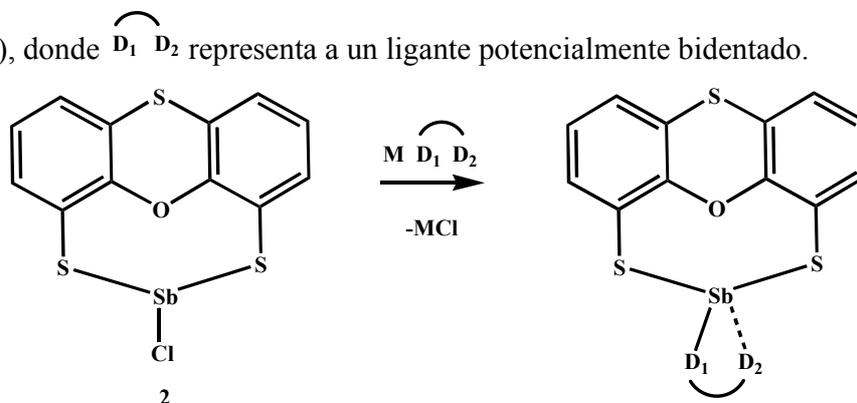
Los compuestos **3** y **4** se obtuvieron mediante la reacción de transhalogenación con KBr/HBr y KI, respectivamente, de acuerdo al esquema de reacción (Esquema 5.3).



Esquema 5.3

Con la finalidad de llevar a cabo un aumento en el número de coordinación en el átomo de antimonio presente en el fragmento $[\text{Sb}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}]$ se realizaron reacciones de sustitución del átomo de cloro presente en **2** por ligantes potencialmente bidentados como ditiocarbamatos, ditioposfatos y mercaptopiridinas. Las reacciones se realizaron de acuerdo al esquema de reacción

(Esquema 5.4), donde $\overset{\curvearrowright}{\text{D}_1 \text{ D}_2}$ representa a un ligante potencialmente bidentado.



Esquema 5.4

Tabla 5.1 Compuestos bidentados utilizados en los compuestos **5** al **7**.

Compuesto	M	D ₁	D ₂	$\overset{\curvearrowright}{\text{D}_1 \text{ D}_2}$
5	Na	S	S	S ₂ CNEt ₂
6	K	S	S	S ₂ P(OC ₆ H ₄) ₂
7	H	S	N	S(C ₅ H ₄ N-2)

Los compuestos **5-8** mostraron solubilidades muy bajas en disolventes utilizados para pruebas de RMN, tales como CDCl_3 , D_2O , DMSO_{d6} , por lo que su caracterización estuvo basada solamente en estudios de espectroscopía vibracional, principalmente infrarrojo.

5.2 Espectrometría de masas del compuesto **2**.

El espectro de masas para el compuesto **2** fue obtenido por el método de impacto electrónico, usando una energía de 70 eV. En la figura 5.5 se muestra el espectro de masas del compuesto **2**.

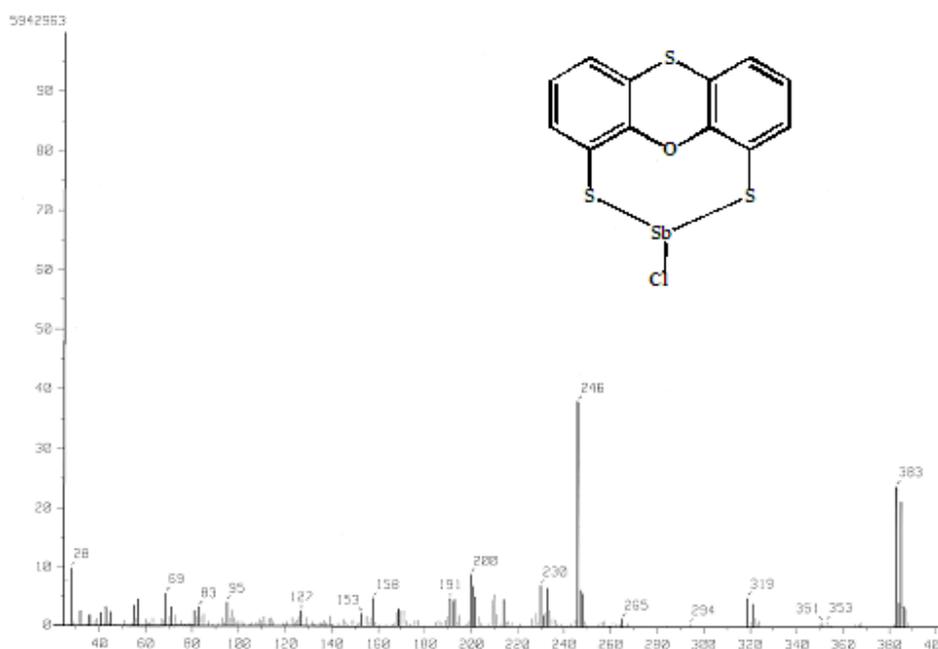


Fig. 5.1 Espectro de masas del compuesto $[\text{Sn}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Cl}]$ **2**.

En el espectro del compuesto clorado **2** se observa un cúmulo de picos centrado en $m/z = 420$ (pico base) que corresponde al catión radical $[\text{Sn}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Cl}]^+$. Este fragmento observado en el espectro del compuesto **2** se comparó con el calculado mediante el análisis de abundancia de isótopos de ese fragmento, corroborándose la existencia de **2** por las distribuciones isotópicas (figura 5.2).

En el espectro se observa también en $m/z = 383$ (25%) el fragmento catiónico correspondiente a la pérdida de un átomo de cloro $[\text{Sb}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}]^+$; se observa también otro pico centrado en $m/z = 246$ (39%) asignado al fragmento $[\text{C}_{12}\text{H}_6\text{S}_3]^+$.

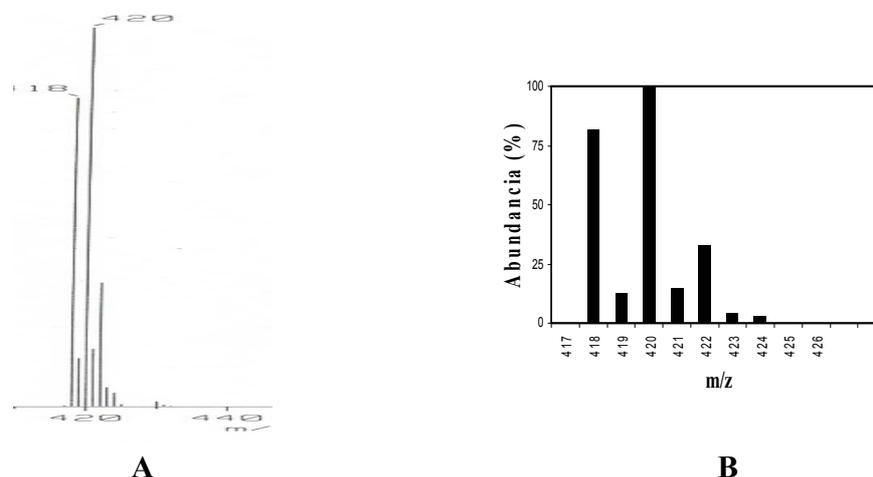


Fig. 5.2 Comparación entre el espectro de masas por impacto electrónico de **2**, (a) experimental y (b) calculado por las abundancias isotópicas relativas del fragmento $[\text{Sb}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Cl}]^+$.

5. 3. Espectroscopía infrarroja

A continuación se presentan los resultados obtenidos para cada uno de los compuestos utilizando espectroscopía infrarroja. Los espectros se registraron en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} ; las muestras se prepararon como pastillas de KBr.

Los espectros de infrarrojo de los compuestos permiten corroborar la presencia de los anillos aromáticos presentes en su estructura, ya que presenta las señales de vibración correspondientes a la tensión de los enlaces C–H aromáticos presentes en el intervalo de $3060 - 3030\text{ cm}^{-1}$, también se observa la presencia de tres bandas características de la trisustitución en posiciones 1, 2, 3 de los anillos bencénicos situadas en la región que va de 2000 a 1667 cm^{-1} , otra vibración característica de anillos aromáticos es la tensión C=C de la estructura del anillo presente en un intervalo de entre 1600 y 1400 cm^{-1} , las vibraciones de tensión del C-O también están presentes en un intervalo entre 1300 a 900 cm^{-1} , además se pueden observar las vibraciones que pertenecen

a la flexión en el plano C–H del anillo aromático, las cuales se presentan entre 1060 y 1030 cm^{-1} , así como las vibraciones fuera del plano C-H también del anillo aromático, presentes en frecuencias cercanas a $760 - 740\text{ cm}^{-1}$.

En el caso de los compuestos halogenados **2**, **3**, **4**, sólo se detectaron las frecuencias descritas con anterioridad; En cuanto a los demás compuestos obtenidos (**5**, **6**, **7**, **8**) algunas frecuencias cambian debido al sustituyente que se usó, ya que al tener más átomos involucrados en la molécula formada, las señales aumentan y algunas se muestran más o menos desplazadas en las gráficas obtenidas, como se muestra a continuación.

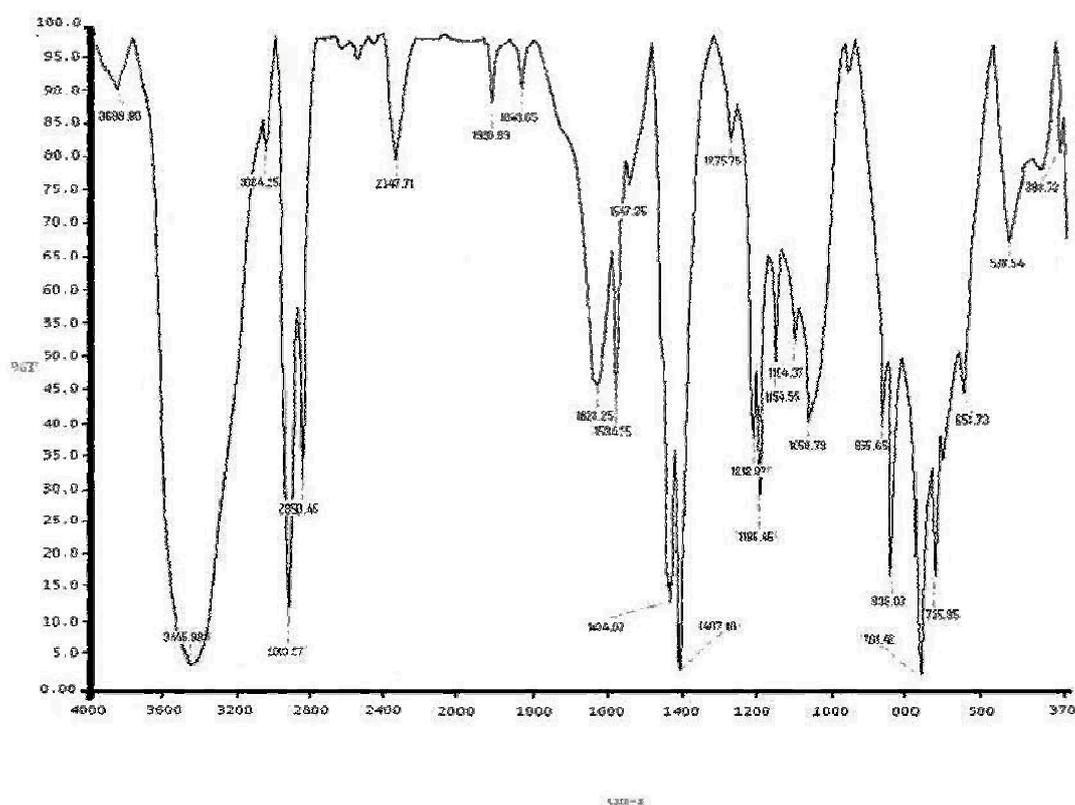


Fig. 5.3 Espectro de infrarrojo de $[\text{Sb}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Cl}] 2$

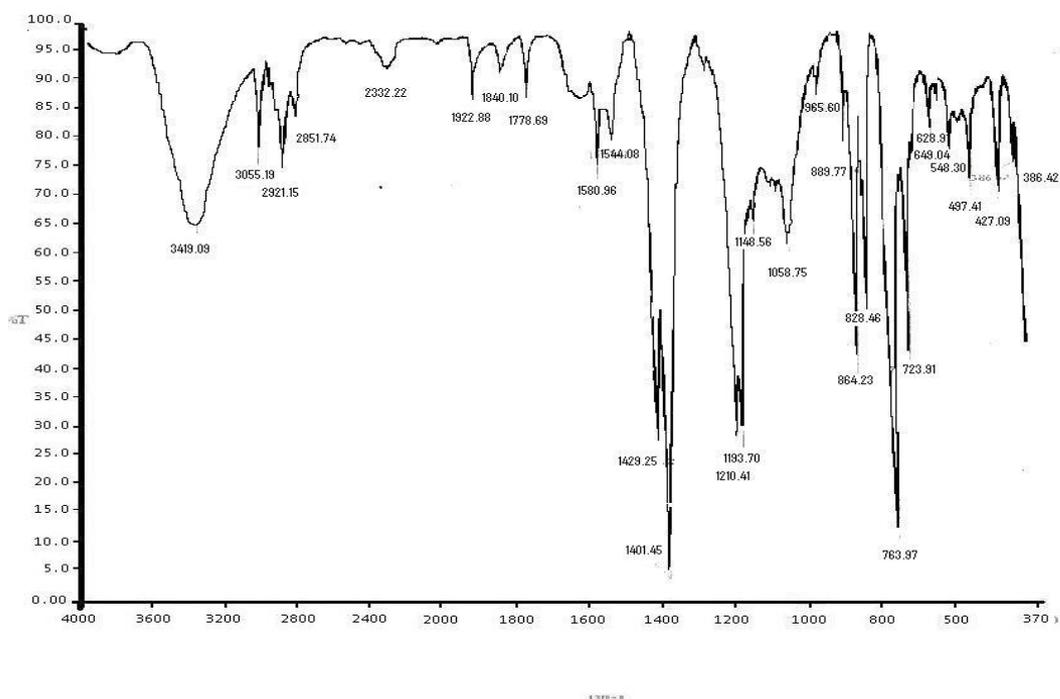


Fig. 5.4 Espectro de infrarrojo de [Sb{S(C₆H₃S)₂O}Br] 3

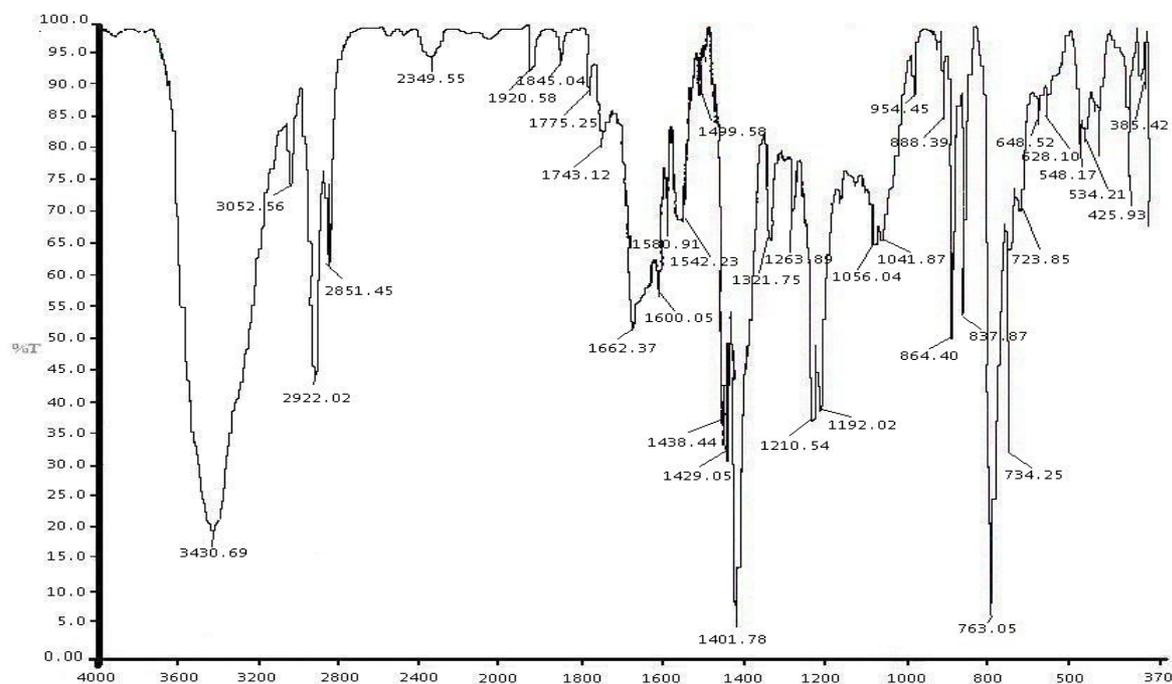


Fig. 5.5 Espectro de infrarrojo de [Sb{S(C₆H₃S)₂O}I] 4

El compuesto $[\text{Sb}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\{\text{S}_2\text{CNEt}_2\}]$ **5** presenta también las vibraciones de tensión C-N presentes en 1499 cm^{-1} .

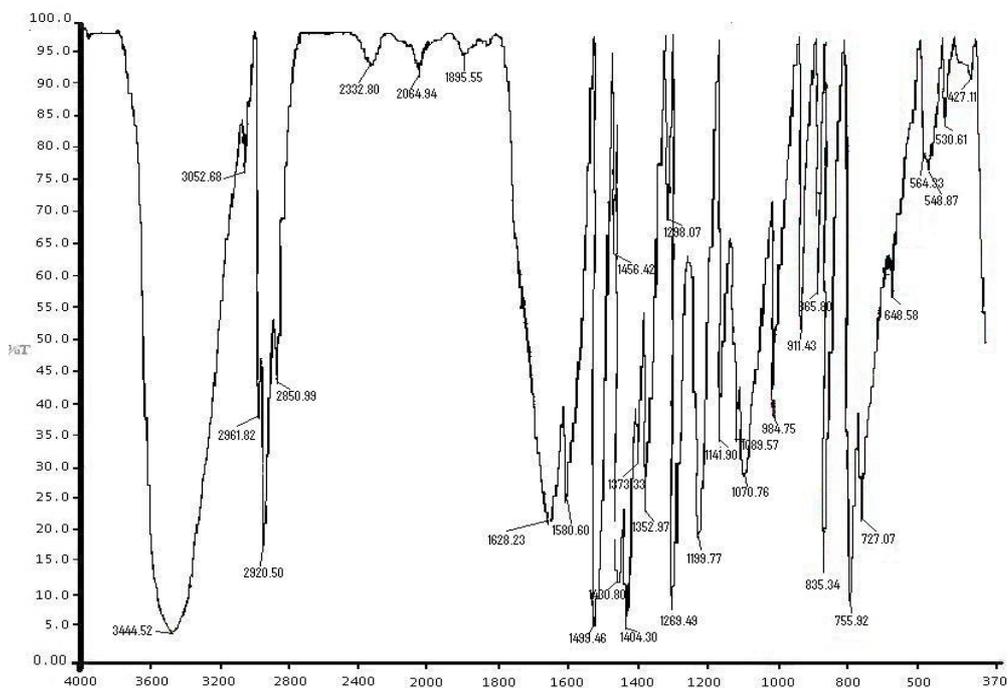


Fig. 5.6 Espectro de infrarrojo de $[\text{Sb}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\{\text{S}_2\text{CNEt}_2\}]$ **5**

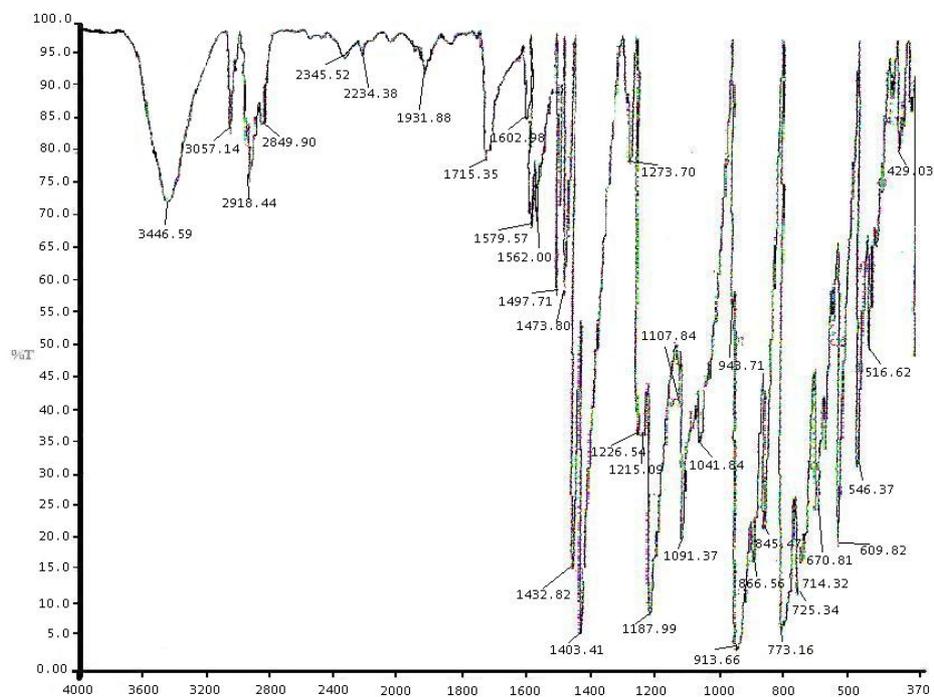


Fig. 5.7 Espectro de infrarrojo de $[\text{Sb}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\{\text{S}_2\text{PO}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2\}]$ **6**

Este compuesto presenta una señal que corresponden a la tensión C=N en 1606 cm^{-1} , además de una señal en 1034 cm^{-1} correspondiente a la tensión C-N y una señal de tensión C-C en 907 cm^{-1} .

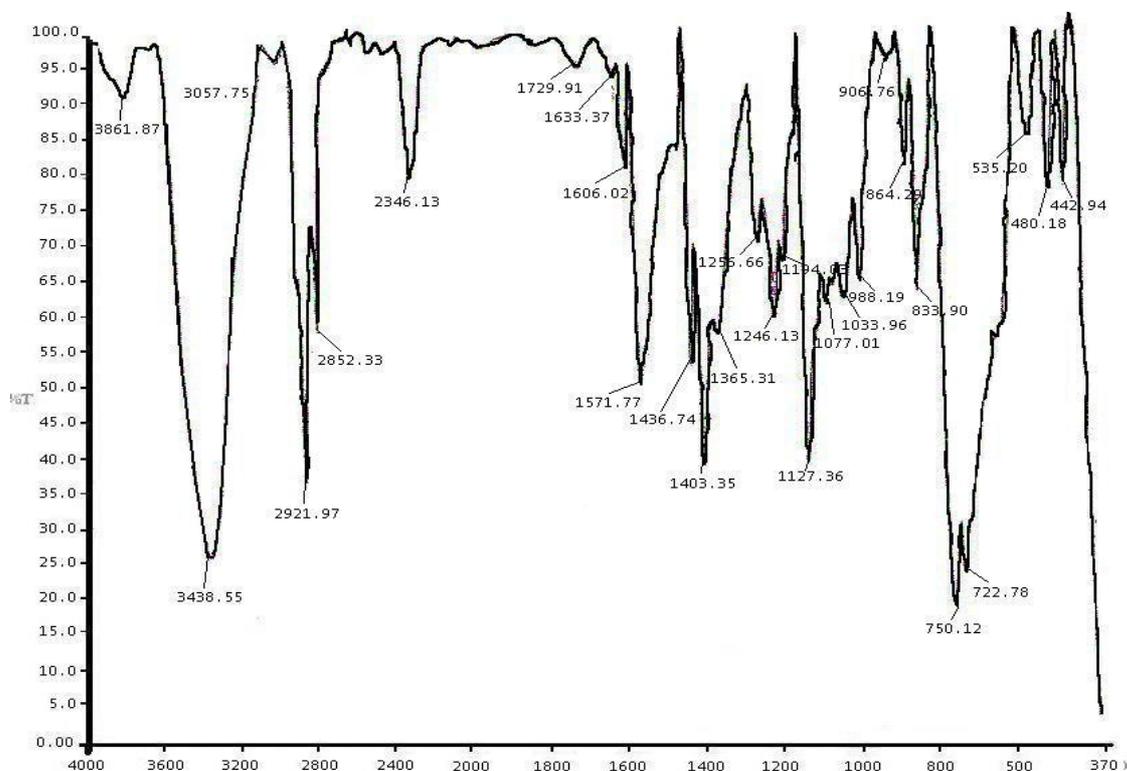


Fig. 5.8 Espectro de infrarrojo de $[\text{Sb}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\{\text{S}(\text{NC}_5\text{H}_4)\}] 7$

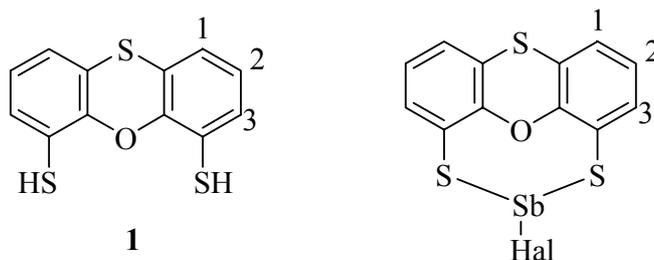
5.4 Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C de los compuestos 1-4.

Los espectros de ^1H y ^{13}C del ligante $\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{SH})_2\text{O}\}$ **1** y de sus complejos **2-4** fueron determinados a temperatura ambiente en soluciones de C_6D_6 . La numeración utilizada para la asignación de estos compuestos por RMN se muestra en las tablas de datos de ^1H y ^{13}C , las (tablas 5.2 y 5.3 respectivamente). La asignación del ligante **1** se realizó con experimentos de correlación heteronuclear (hetcor y coloc).

Los espectros de ^1H de los compuestos **1-4** muestran tres señales en la región de protones aromáticos. Para **1** los protones H3 y H1 se observaron como señales dobles hacia frecuencias altas en 6.68 y 6.52 ppm, respectivamente. El protón H2 se observó hacia frecuencias bajas como

una señal triple en 6.42 ppm. El protón del grupo SH fue observado como una señal simple en 3.76 ppm.

Tabla 5.2 Desplazamientos químicos de ^1H (δ , en ppm) en C_6D_6 para los compuestos **1-4**.



Compuesto	Hal	H-1	H-2	H-3
1	-	6.52	6.42	6.68
2	Cl	6.46	6.39	6.83
3	Br	6.46	6.39	6.83
4	I	6.49	6.39	6.83

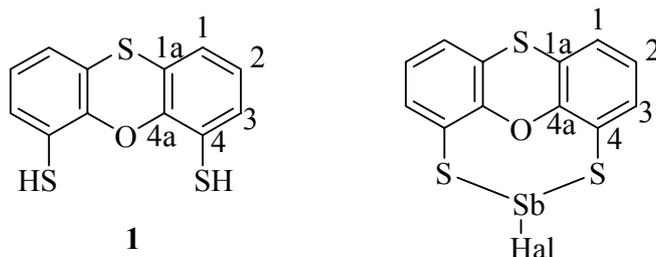
Los compuestos **2-4** mostraron al igual que el ligante libre **1** tres señales para los protones aromáticos H1-H3. La formación de los complejos **2-4** originó que el protón H3 se desplazara hacia frecuencias altas en 6.83 ppm con respecto a **1** mientras que los protones H1 y H2 se desplazaron hacia frecuencias bajas con respecto al ligante libre. El protón H1 en los compuestos **2** y **3** se observó en 6.46 ppm, como una señal doble de dobles; en **3** el protón H1 se observó en 6.49 ppm, también como una señal doble de dobles. El protón H2 en los compuestos **2-4** se observó como una señal triple en 6.39 ppm.

Los espectros de ^{13}C de los compuestos **1-3** mostraron seis señales en la región de carbonos aromáticos. Para el compuesto **4** no fue posible obtener su espectro de ^{13}C debido a su baja solubilidad en C_6D_6 .

En el ligante **1** los carbonos cuaternarios C1a, C4 y C4a fueron observados en 121.1, 122.2 y 148.1 ppm, respectivamente; mientras que los carbonos C1, C2 y C3 fueron observados en 123.7, 124.9 y 127.9 ppm. Para los compuestos **2** y **3** los carbonos cuaternarios C1a, C4 y C4a fueron

los que se observaron más desplazados hacia frecuencia altas con respecto al ligante libre **1**. De estos carbonos, el C4 presentó la mayor variación en el desplazamiento químico con respecto a **1**, su $\Delta\delta$ fue de 4.7 ppm. Para C1a el $\Delta\delta$ fue 3.6 ppm, mientras que para C4a el $\Delta\delta$ fue de 2.5 ppm.

Tabla 5.3 Desplazamientos químicos de ^{13}C (δ , en ppm) en C_6D_6 a T_{amb} para los compuesto **1-3**



Compuesto	Hal	C1a	C1	C2	C3	C4	C4a
1	-	121.2	123.7	124.9	127.9	122.2	148.1
2	Cl	124.8	123.7	126.3	128.9	126.9	150.6
3	Br	124.8	123.7	126.2	128.7	126.9	150.6

De los datos obtenidos de ^1H y ^{13}C en los compuestos **1-4**, se propone la obtención de compuestos de estructura similar en donde se forman los enlaces S-Sb.

5.5. Estructura molecular y cristalina de $[\text{Sb}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Br}]$ del compuesto **3**

Las estructuras cristalina y molecular en estado sólido del compuesto **3** fueron determinadas por difracción de rayos X de monocristal. Los datos cristalográficos y de solución correspondientes se muestran en la tabla 5.4. La estructura molecular del compuesto **3** presenta simetría especular, con grupo espacial $Pnma$. Las dos mitades $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})\text{OSb}$ están relacionadas por un plano especular, el cual pasa a través de los átomos S2-O-Sb-Br, arreglo similar al encontrado en los compuestos dibenzotritiarsínicos $[\text{As}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\}\text{Hal}]$ (Hal = Cl, I).²

Tabla 5.4 Datos cristalográficos de la estructura del compuesto **3**.

Compuesto	
Fórmula	C ₁₂ H ₆ Br O ₃ Sb
g/mol	464.01
Tamaño del cristal/mm	0.30 x 0.10 x 0.05
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	<i>Pnma</i>
a/Å	21.410(4)
b/Å	15.137(3)
c/Å	4.1973(7)
α/°	90
β/°	90
γ/°	90
V/Å ³	1360.3(4)
Z	4
ρ _{cal} (mg/m ³)	2.266
μ/mm ⁻¹	5.408
F(000)	880
Reflexiones colectadas	7655
Reflexiones únicas, <i>R_{int}</i>	1242, 0.0683
Índice Final de R [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R1= 0.0348 wR2=0.0904
Índice R (todos los datos)	R1= 0.0679 wR2= 0.1312
Método de solución	Directos

En la figura 5.9 se muestra la estructura molecular del compuesto **3**, señalando la numeración empleada. En la tabla 5.5 se presentan los valores de las distancias (Å) y ángulos de enlace (°) más relevantes para **3**.

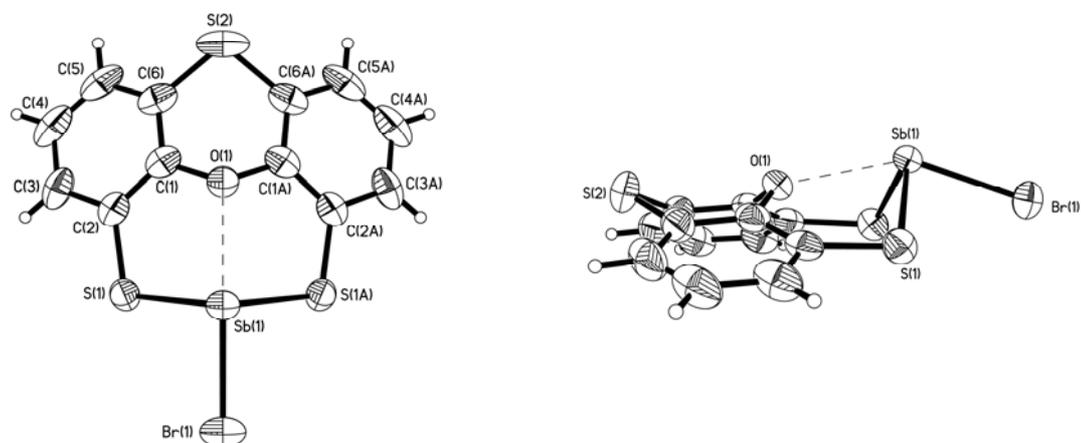


Fig. 5.9 Estructura molecular del compuesto **3** (ORTEP al 50% de probabilidad).

Tabla 5.5 Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) más relevantes del compuesto **3**.

Sb(1)-S(1)	2.489(2)
Sb(1)-Br(1)	2.5253(14)
Sb(1)---O(1)	2.593(7)
S(1)-Sb(1)-S(1)	103.35(11)
S(1)-Sb(1)-Br(1)	88.26(5)
S(1)-Sb(1)-O(1)	73.48(10)
Br(1)-Sb(1)-O(1)	149.89(16)
C(2)-S(1)-Sb(1)	105.1(3)
C(1)-O(1)-Sb(1)	116.3(5)

a) La molécula tiene un plano de simetría que contiene a los átomos S2-O1-Sb1-Br1

La geometría local del átomo de antimonio en el compuesto **3** se determina al analizar primero su entorno en cuanto a distancias y ángulos de enlace.

La estructura molecular del compuesto **3** muestra que considerando solamente los enlaces covalentes Sb-S y Sb-Br, el átomo de antimonio presenta una geometría piramidal tricoordinada. Las distancias Sb-S son similares a las informadas para los estibocanos que presentan enlaces covalentes Sb-S³ y similares también a la suma de los radios covalentes [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sb}, \text{S}) = 2.42 \text{ \AA}$]. La distancia Sb-Br es prácticamente igual a la suma de los radios covalentes [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sb}, \text{Br}) = 2.54 \text{ \AA}$]³ y comparadas con las encontradas en los derivados halogenados de estibocanos S(CH₂CH₂S)₂SbBr son del mismo orden⁴.

Los valores de los ángulos de enlace en torno al antimonio pueden ser divididos en dos grupos; uno que considera a los ángulos más agudos dados por los átomos S(1)-Sb(1)-Br(1) con un valor de 88.26(5)^o y el otro dado por el ángulo que bisecta al plano que contiene a los átomos S2-Sb-S con un valor de 103.35(11)^o. La diferencia de 15 grados en estos ángulos es debida a la existencia de una interacción intramolecular entre los átomos O y Sb cuyo valor es 2.593(7) Å. Esta interacción tiene como característica principal que es más larga que la suma de los radios covalentes pero más corta que la suma de los radios de van der Waals para los átomos O-Sb; $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sb}, \text{O}) = 2.13 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Sb}, \text{O}) = 3.64 \text{ \AA}$. Este tipo de interacción se describe como un enlace secundario.⁵

La interacción intramolecular transanular O---Sb en el compuesto 3 debe tomarse en cuenta para describir la geometría local que adopta el átomo de antimonio. Al considerarla, el antimonio presenta una tetracoordinación, con geometría de ψ -bpt, en la cual el átomo donador oxígeno y el ligante bromo ocupan las posiciones axiales, mientras que los dos átomos de azufre del tipo tiolato y el par libre del átomo de antimonio estereoquímicamente activo ocupan las posiciones ecuatoriales. Los ángulos de enlace de la posición axial O→Sb—L y ecuatorial S—Sb—S que son menores a los de una bipirámide trigonal ideal de 180° y 120° respectivamente, evidencian esta distorsión (ver tabla 5.5).

La conformación del anillo central de ocho miembros es del tipo bote-bote debido a la presencia de la interacción Sb→O. Esto contrasta con la observada en la dibenzoestibocina monoclorada [Sb{O(C₆H₄S)₂}Cl] que fue de bote torcido y se asemeja a la conformación encontrada en la dibenzoestibocina monoyodada [Sb{O(C₆H₄S)₂}I]⁶

*Esta diferencia no radica en la interacción transanular Sb→O ya que en ambos casos la distancia es prácticamente igual (2.593 Å en **3** vs. 2.596 Å en [Sb{O(C₆H₄S)₂}Cl]). La diferencia en la conformación del anillo es debida a la rigidez del ligante calcantrénico S(C₆H₃S)₂O²⁻.*

*Es importante estimar el grado de distorsión que presenta el átomo de antimonio en su geometría local por lo que se utiliza un método para estimar la distorsión, el cual ha sido propuesto por Holmes y colaboradores y se explica a continuación para el compuesto **3**.*

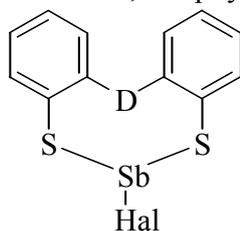
El grado de desplazamiento de bpt se determinó por interpolación lineal entre las geometrías ideales que puede presentar el átomo de antimonio, las cuales son piramidal y bipirámide trigonal, en donde el par libre ocupa una posición ecuatorial.⁷ Así, la interpolación entre la suma de los radios de van der Waals y los radios covalentes del átomo de antimonio (átomo aceptor) y los átomos de azufre y oxígeno (átomos donadores D) proporciona un valor para estimar el grado de desplazamiento de piramidal a bpt, esto es, si la distancia entre D y Sb es grande se acerca a una geometría piramidal pero si la distancia es más pequeña se acerca a una de bipirámide de base triangular.

El valor estimado por este método es de 69 % de geometría bpt. Este valor es menor al encontrado en dibenzoestibocinas con un ligante más flexible (Tabla 5.6).⁸ Un análisis más detallado de estos valores muestra que los porcentajes de bpt son mayores cuando el átomo donador es azufre y menor cuando es oxígeno, como en el caso del compuesto **3**.

Un parámetro útil para determinar la magnitud de la interacción transanular en el compuesto **3** es el orden de enlace (*oe*) el cual se calculó de acuerdo a la siguiente ecuación:⁹

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

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

Tabla 5.6 Datos de distancia transanular D→Sb, % bpt y orden de enlace en dibenzoestibocinas⁵

D	Hal	Sb→D	% bpt	Orden de enlace oe
S	Cl	2.8187(6)	73	0.274
S	Br	2.8047(13)	74	0.287
S	I	2.7839(15)	76	0.307
S	I	2.7710(16)	77	0.320
O	Cl	2.5960(2)	69	0.220

El orden de enlace encontrado para **3** es de 0.222, el cual es similar al encontrado para la dibenzoestibocina monoclorada (oe = 0.220)^{Error! Marcador no definido.} con un ligante más flexible que el contenido en **3**. Estos valores indican una menor interacción O→Sb.

En las figuras 5.10 y 5.11 se muestran dos vistas de la celda unidad.

En la celda cristalina se encontraron tres tipos de interacciones débiles intermoleculares, las cuales le dan cohesión al cristal y son las siguientes:

- Interacciones entre Sb y S del orden de 3.297 Å, que es menor a la suma de los radios de van der Waals ($\Sigma r_{vdW}(\text{Sb}, \text{S}) = 3.92 \text{ Å}$).
- Interacciones entre S y Br del orden de 3.722 Å, que es ligeramente mayor a la suma de los radios de van der Waals ($\Sigma r_{vdW}(\text{S}, \text{Br}) = 3.650 \text{ Å}$).
- Interacciones π - π del orden de 3.80 Å.

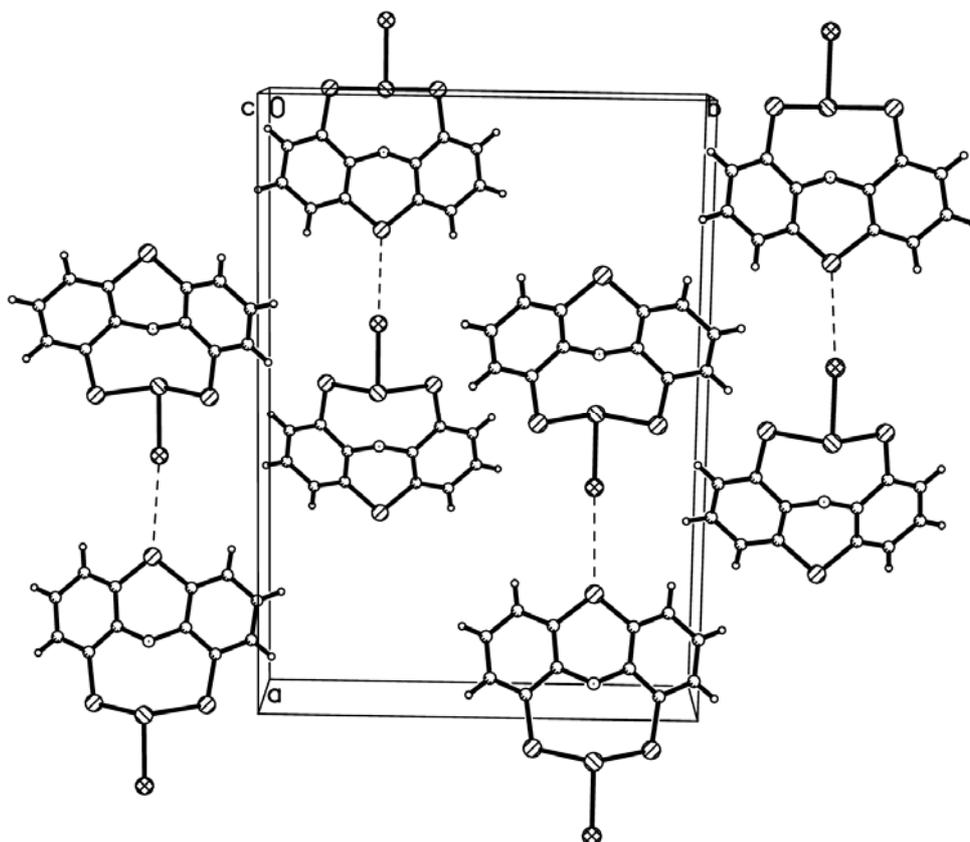


Fig. 5.10 Celda unidad de 3 mostrando interacciones intermoleculares S→Br.

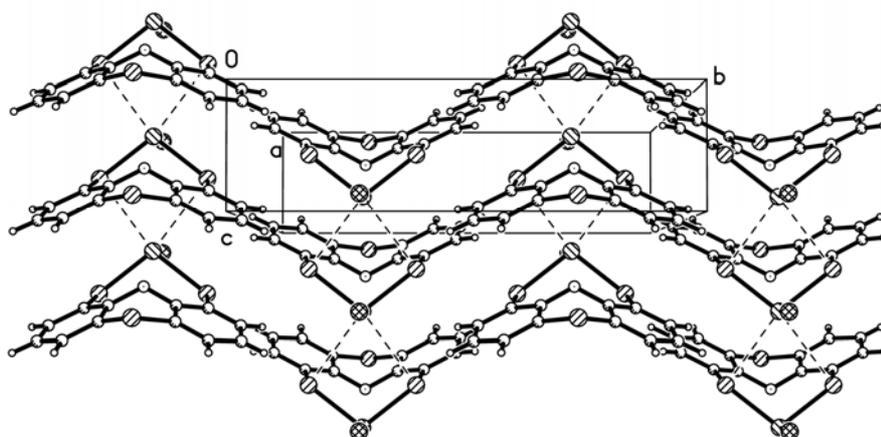


Fig. 5.11 Celda unidad de 3 mostrando interacciones intermoleculares Sb→S y apilamientos π - π .

Referencias:

- ¹ Benito Flores Chávez, José G. Alvarado-Rodríguez, Noemí Andrade-López, Verónica García-Montalvo, Eliazar Aquino-Torres, (2008), sometido.
- ² S. González, N. Andrade, J. Alvarado, *Eur. J. Inorg Chem* (2006), 3554.
- ³ R. Cea Olivares, V. García, M. M. Moya, *Coord. Chem. Rev.* (2005), 249, 859.
- ⁴ W. W Porterfield, *Inorganic Chemistry: A Unified Approach*, 2a ed., Academic Press, San Diego, Cal, 1993, p. 214.
- ⁵ N. W. Alcock, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, (1972), 15.
- ⁶ J.G. Alvarado-Rodríguez, N. Andrade-López, S. González Montiel, G. Merino, A. Vela, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003, 3554.
- ⁷ A. Chandrasekaran, P. Sood, R. O. Day, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.*, 1999, 38, 3369; N. V. Timosheva, A. Chandrasekaran, R. O. Day, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.*, 1998, 37, 3862; D. J. Sherlock, A. Chandrasekaran, R. O. Day, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* , 1997, 36, 5082.
- ⁸ S. González, Estudio de la interacción intramolecular trans-anular D→Sb (D = O, S) en dibenzoestibocinas. (2004).
- ⁹ L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3a ed., Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960, p. 239.

6

Conclusiones

Conclusiones:

Las conclusiones que se alcanzaron con la realización de la presente tesis se presentan de acuerdo a los objetivos particulares planteados:

3.4 Se realizó la síntesis de tres compuestos monohalogenados (**1-3**) caracterizados mediante análisis de infrarrojo, espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear, análisis elemental y en el caso del compuesto monobromado **3**, mediante difracción de rayos X. La estructura molecular mostró la existencia de una interacción transanular Sb→O, con un orden de enlace de 0.222. El átomo de antimonio presenta una geometría de bipirámide de base triangular en donde la interacción Sb→O se encuentra ubicada en una posición axial, mientras que el par libre estaría ubicado en una ecuatorial. En la celda cristalina se encontraron tres tipos de interacciones débiles intermoleculares, las cuales le dan cohesión al cristal.

3.5 Se realizaron reacciones de sustitución del ligante cloro presente en **2** por diversos ligantes bidentados. La caracterización de los productos se hizo únicamente por espectroscopía de infrarrojo. Debido a la poca solubilidad presentada por los compuestos en diferentes disolventes probados, no se logró realizar su estudio por resonancia magnética nuclear.

3.6 El orden de enlace encontrado en **3** es de 0.222 y el grado de distorsión hacia una geometría bpt es de 69 %, valores similares a los encontrados para una dibenzoestibocina monoclorada [Sb{O(C₆H₄S)₂}Cl] (*oe* = 0.220 y 69 % bpt) que contiene un ligante más flexible que el presente en **3**. El compuesto monobromado **3** resultó ser más simétrico que las dibenzoestibocinas informadas [Sb{D(C₆H₄S)₂}Hal] (D = O, S; Hal = Cl, Br, I). Esta situación es atribuida a la rigidez del ligante calcantrónico S(C₆H₃S)₂O²⁻ comparada con la de los ligantes D(C₆H₄S)₂²⁻ (D = O, S).