



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Área Académica de Química

Análisis estructural de heterociclos organometálicos de estaño(IV) estructuralmente diseñados para promover interacciones no-covalentes donador-aceptor

TESIS

**PARA OBTENER EL
TÍTULO DE:**

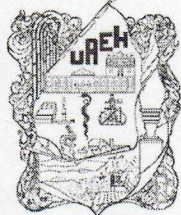
LICENCIADO EN QUÍMICA

Presenta:

Cristian Giovani Guerra Poot

Director de tesis:

Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez



Mineral de la Reforma, Hgo., a 24 de abril de 2023

Número de control: ICBI-D/411/2023

Asunto: Autorización de impresión.

**MTRA. OJUKY DEL ROCÍO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH**

Con fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio le comunico que el Jurado asignado al Pasante de la Licenciatura en Química **Cristian Giovani Guerra Poot**, quien presenta el trabajo de titulación "**Análisis estructural de heterociclos organometálicos de estaño(IV) diseñados para promover interacciones no-covalentes donador-aceptor**", después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

Presidente Dra. Noemí Andrade López

Secretario: Dr. J. Jesús Martín Torres Valencia

Vocal: Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez

Suplente: Dra. Susana Rojas Lima

Sin otro particular por el momento, reciba un cordial saludo.

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
Director del ICBI



OAAS/YCC

Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia
Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
México. C.P. 42184
Teléfono: 771 71 720 00 ext. 2231 Fax 2109
direccion_icbi@uaeh.edu.mx



La presente tesis se realizó bajo la dirección del Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez, con el asesoramiento técnico de la M. en Q. J. Viridiana García González en el laboratorio 8 del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Esta tesis se realizó con el financiamiento del proyecto “**Análisis experimental y teórico de densidad de carga electrónica en heterociclos organometálicos estructuralmente diseñados para promover interacciones no-covalentes**” Clave: **A1-S-12381**, aprobado en la convocatoria Ciencia Básica 2017-2018 y con la beca de asistente del proyecto CONACYT (número de becario DIDI-DI- BECA-001).

Parte de esta tesis fue presentada en:

- **8a Reunión de Resonancia Magnética Nuclear Experimental** con el tema “*Estudio en solución de heterociclos organometálicos de estaño(IV) con potencial enlace donador-aceptor intramolecular*”, celebrada en la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla los días 8 y 9 de septiembre del 2022.
- **XI Congreso Nacional de Cristalografía y VII Reunión Nacional de Difractometría** con el tema “*Interacciones no-covalentes en compuestos dihalogenados $C(C_6H_4CH_2X)_2$ ($D=O, S; X = Br, I$). Un estudio estructural*”, celebrados, en la Cd. de Pachuca, Hidalgo los días 30 de noviembre, 1 y 2 de diciembre del 2022.

Parte de esta tesis fue aceptada para su publicación en la revista **Journal of the Mexican Chemical Society**, con el título “*Non-covalent interactions in dihalogenated compounds $Ch(C_6H_4CH_2X)_2$ ($Ch = O, S; X = Cl, Br, I$). Synthesis, crystal structure, and Hirshfeld Surface analysis*” (2023).

AGRADECIMIENTOS

A mí madre, por darme la educación y el desarrollarme la constancia y perseverancia en la realización de cualquier actividad, a mi padre por inculcarme los valores de honestidad e integridad, a mi hermanita por su compañía incondicional y el mostrarme la bondad. Gracias a toda mi familia por su esfuerzo y apoyo que me han brindado.

A mis mentores que me brindaron su guía a lo largo de la educación que he tenido.

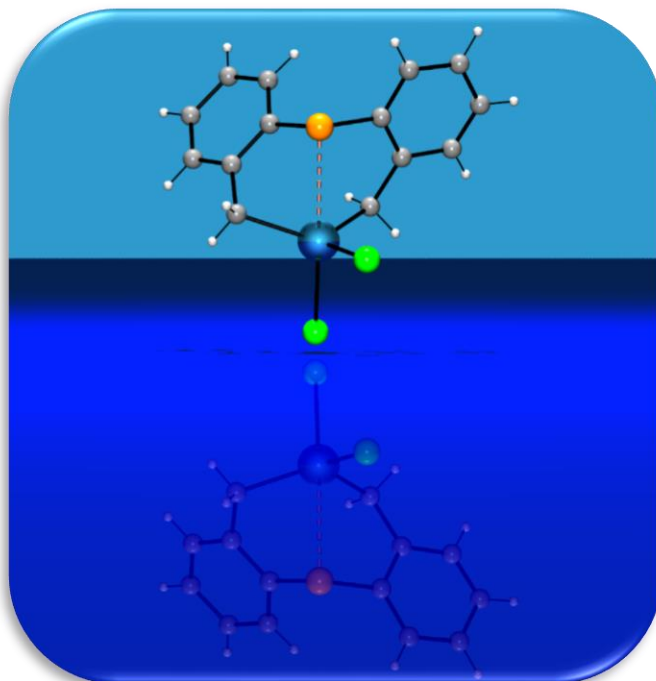
Al Dr. José Guadalupe y a la M. en Q. J. Viridiana, los cuales me aceptaron en el equipo de investigación y me apoyaron en mi formación, al igual que me dieron otra perspectiva de la ciencia, la cual les agradezco mucho.

A las personas que me brindaron su tiempo de calidad, desde un consejo hasta un favor, gracias por ese pequeño o gran tiempo.

RESUMEN

Los complejos $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnI}_2]$ (**6-O**) y $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnI}_2]$ (**6-S**) fueron sintetizados por medio de una reacción de adición oxidativa de los respectivos precursores diyodados con estaño metálico. Por otra parte, los compuestos $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnCl}_2]$ (**7-O**) y $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnCl}_2]$ (**7-S**) se sintetizaron mediante una reacción de intercambio de halógeno partiendo de los complejos **6-O** y **6-S**, respectivamente. Los compuestos organometálicos de estaño fueron caracterizados mediante espectroscopía de RMN [^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$] y por difracción de rayos X de monocristal.

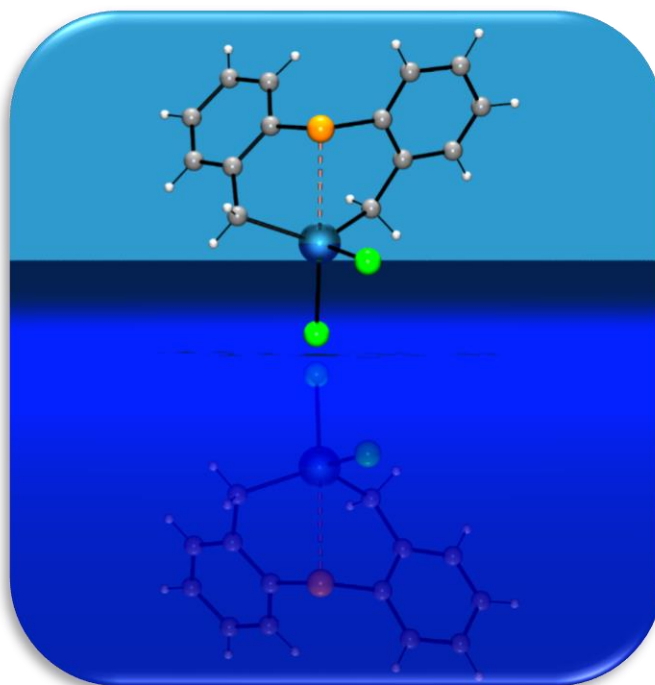
Mediante el estudio de difracción de rayos X de monocristal de los compuestos **6-S**, **7-O** y **7-S** se mostró que tanto el átomo de oxígeno como el de azufre tienen un comportamiento como base de Lewis (átomo donador), mientras que el estaño se comporta como un ácido de Lewis (átomo aceptor). Lo anterior origina que la geometría del átomo central sea descrita como bipiramidal de base triangular distorsionada (ψ -BPT). Así mismo, con la serie de compuestos con ligantes exocíclicos Cl, Br, I se puede entender el efecto que ellos pueden tener en la interacción transanular $\text{D} \rightarrow \text{Sn}$.



Abstract

The complexes $[\{\mathbf{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnI}_2]$ (**6-O**), $[\{\mathbf{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnI}_2]$ (**6-S**) were synthesized by a oxidative addition reaction of the corresponding diiodinated compounds with metallic tin powder. On the other side, $[\{\mathbf{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnCl}_2]$ (**7-O**) and $[\{\mathbf{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnCl}_2]$ (**7-S**) were synthesized by halogen exchange reaction, starting from **6-O** and **6-S**, respectively. The organometallic tin compounds were characterized by NMR spectroscopy (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$) and by single crystal X-ray diffraction.

Based on the single crystal X-ray studies of the compounds **6-S**, **7-O**, and **7-S** it was shown that both the oxygen and sulfur atoms behave as Lewis bases (donor atom), while tin behaves as a Lewis acid (acceptor atom). This acid-base interaction causes that the geometry of the central atom to be a distorted trigonal bipyramid (ψ -TPB). Likewise, with the series of compounds with exocyclic Cl, Br, and I ligands it is possible to understand the effect that these can have on the transannular interaction $\mathbf{D}\rightarrow\mathbf{Sn}$.



Lista de símbolos y abreviaturas

A	Átomo aceptor
Å	Angstrom (1×10^{-10} m)
BPT	Geometría bipiramidal de base triangular
D	Átomo donador
DCM	Diclorometano
dd	Señal doble de dobles (en RMN)
nJ	Constante de acoplamiento a n enlaces
ppm	Partes por millón
s	Señal simple (en RMN)
${}^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ RMN	Resonancia magnética nuclear de carbono 13 desacoplado de protón
${}^{119}\text{Sn}\{\text{H}\}$ RMN	Resonancia magnética nuclear de estaño 119 desacoplado de protón
${}^1\text{H}$ RMN	Resonancia magnética nuclear de protón
td	Señal triple de dobles (en RMN)
V	Volumen
Z	Número de unidades asimétricas en la celda unitaria
$\rho(r)$	Densidad electrónica
δ	Desplazamiento químico
Σr_{cov}	Suma de radios covalentes
Σr_{vdW}	Suma de radios de van der Waals

Contenido

1. Generalidades.....	2
1.1. Compuestos organometálicos.....	2
1.2. Compuestos organolitados.....	3
1.2.1. Perspectiva histórica.....	3
1.2.2. Preparación de los compuestos de organolitio.....	5
1.2.3. Importancia de los compuestos de organolitio.....	5
1.3. Compuestos organoestánicos.....	8
1.4. Hipervalencia y compuestos hipervalentes.....	9
1.5. RMN de estaño ^{119}Sn	12
1.5.1. Núcleos activos de estaño.....	12
1.5.2. Desplazamiento químico en $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$	13
1.5.3. Acoplamiento del espín nuclear y señales satélites en $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$	15
2. Antecedentes.....	19
2.1. Compuestos organometálicos de estaño.....	19
2.2. Síntesis de compuestos organometálicos de estaño.....	19
2.2.1. Reacción de Grignard.....	19
2.2.2. Reacción de Wurtz.....	20
2.2.3. Síntesis directa.....	21
2.3. Importancia de las interacciones intra- e intermoleculares en compuestos de organoestaño.....	22
2.4. Aspectos estructurales de complejos organometálicos de estaño heterocíclicos.....	24
3. Objetivos.....	27
3.1. Objetivo General.....	27
3.2. Objetivos Específicos.....	27

4.	Parte experimental	29
4.1.	Materiales y Reactivos	29
4.2.	Síntesis de precursores 5-O y 5-S	29
4.2.1.	Síntesis del compuesto $O(C_6H_4COH)_2$ (2-O).....	29
4.2.2.	Síntesis del compuesto $O(C_6H_4CH_2OH)_2$ (3-O).....	30
4.2.3.	Síntesis del compuesto $O(C_6H_4CH_2Br)_2$ (4-O).....	31
4.2.4.	Síntesis del compuesto $O(C_6H_4CH_2I)_2$ (5-O)	32
4.2.5.	Síntesis del compuesto $S(C_6H_4COH)_2$ (2-S).....	33
4.2.6.	Síntesis del compuesto $S(C_6H_4CH_2OH)_2$ (3-S).....	34
4.2.7.	Síntesis del compuesto $S(C_6H_4CH_2Br)_2$ (4-S).....	35
4.2.8.	Síntesis del compuesto $S(C_6H_4CH_2I)_2$ (5-S)	36
4.3.	Síntesis de compuestos organometálicos de estaño	36
4.3.1.	Síntesis del complejo $[O(C_6H_4CH_2)_2]_2SnI_2$ (6-O)	36
4.3.2.	Síntesis del complejo $[O(C_6H_4CH_2)_2]_2SnCl_2$ (7-O).....	37
4.3.3.	Síntesis del complejo $[S(C_6H_4CH_2)_2]_2SnI_2$ (6-S)	38
4.3.4.	Síntesis del complejo $[S(C_6H_4CH_2)_2]_2SnCl_2$ (7-S).....	39
4.4.	Estudios de difracción de rayos X de monocristal	40
5.	Resultados y discusión.....	42
5.1.	Síntesis de los compuestos.....	42
5.2.	Resonancia magnética nuclear	43
5.2.1.	Resonancia magnética nuclear de 1H	43
5.2.1.1.	RMN de 1H del complejo $[O(C_6H_4CH_2)_2]_2SnI_2$ (6-O).....	43
5.2.1.2.	RMN de 1H del complejo $[O(C_6H_4CH_2)_2]_2SnCl_2$ (7-O)	44
5.2.1.3.	RMN de 1H del complejo $[S(C_6H_4CH_2)_2]_2SnI_2$ (6-S)	45
5.2.1.4.	RMN de 1H del complejo $[S(C_6H_4CH_2)_2]_2SnCl_2$ (7-S)	46
5.2.2.	Resonancia magnética nuclear de $^{13}C\{^1H\}$	47

5.2.2.1. RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnI}_2]$ (6-O)	47
5.2.2.2. RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnCl}_2]$ (7-O).....	48
5.2.2.3. RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnI}_2]$ (6-S)	49
5.2.2.4. RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnCl}_2]$ (7-S).....	49
5.2.3. Resonancia magnética nuclear de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$	51
5.2.3.1. RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ de los complejos $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnI}_2]$ (6-O) y $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnCl}_2]$ (7-O)	51
5.2.3.2. RMN de ^1H del complejo $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnI}_2]$ (6-S) y $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnCl}_2]$ (7-S).....	52
5.3. Comparación con otros compuestos organometálicos de estaño conteniendo el fragmento $-\text{CH}_2-\text{Sn}(\text{IV})$	53
5.4. Difracción de Rayos-X de monocristal	56
5.4.1. Estructura molecular y cristalina de $\text{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{X})_2$ (D= O, S; X= Br, I)	60
5.4.2. Estructura molecular y cristalina de $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnCl}_2]$ (7-O)	64
5.4.3. Estructura molecular y cristalina de $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnI}_2]$ (6-S)	66
5.4.4. Estructura molecular y cristalina de $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnCl}_2]$ (7-S).....	68
6. Conclusiones.....	72

Generalidades

1. Generalidades

1.1. Compuestos organometálicos

La química inorgánica puede ser definida como el estudio de la síntesis, de la reactividad, de las estructuras y de las propiedades de compuestos no orgánicos.¹

Entre las áreas de estudio de la química inorgánica se encuentra la química organometálica, la cual se define como el estudio de los compuestos que contienen al menos un enlace metal-carbono. El carbono puede provenir de una molécula orgánica, de un ion o de un radical.² La química organometálica puede ser considerada como un puente entre la química inorgánica y la química orgánica, lo cual genera una amplia discusión acerca de la explicación a la naturaleza del enlace químico, la cual está influenciada por la naturaleza del metal presente, es decir, si pertenece a algunos de los diferentes bloques **s**, **p**, **d** o **f**. Por ejemplo, si el metal pertenece al bloque **d**, como ocurre con gran frecuencia en la química de coordinación, un enlace M–C se explica por donación de pares de electrones del carbono a un orbital **d** vacío del metal, por lo tanto, es un enlace dativo covalente.³

El campo de la química organometálica ha proveído importantes desarrollos, como en el uso de catalizadores, tanto en procesos industriales como en síntesis orgánica.

La química verde, es otro campo que ha aprovechado el desarrollo de la química organometálica, el objetivo es minimizar tanto el desperdicio energético como de químicos en la industria y el comercio. Ejemplo de ello, es la producción de CH₃COOH, mediante la reacción directa de MeOH y CO catalizada por un compuesto organometálico, ya sea de Rodio (Proceso Monsanto)⁴, el cual fue el primero en desarrollarse, o Iridio (Proceso Cativa)⁵, el cual es una versión más

¹ A. Salzer, Pure Appl. Chem., 71 (1999) 1557-1585.

² G. Speight, Inorg. Chem. 2 (2017) 51-43.

³ R. H. Crabtree, (Ed.), The Organometallic Chemistry of the Transition Metals, Cap. 8, Wiley & Sons, Oxford, UK, 2014 6ta ed.

⁴ H. Cheung, R. S. Tanke, G. P. Torrence, Acetic Acid Ulmann's Encyclopedia of industrial Chemistry, (2000) 1-9.

⁵ G. J. Sunley, D. J. Watson, Catal. Today, 58 (2000) 293-307.

económica y amigable con el medio ambiente. Véase Figura 1 y Figura 2 de los ciclos catalíticos respectivamente.

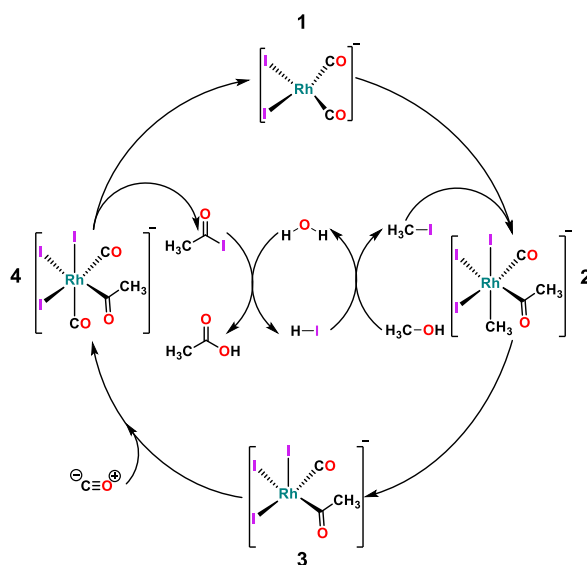


Figura 1. Ciclo catalítico del proceso Monsanto para la producción de ácido acético con un catalizador a base de Rodio.

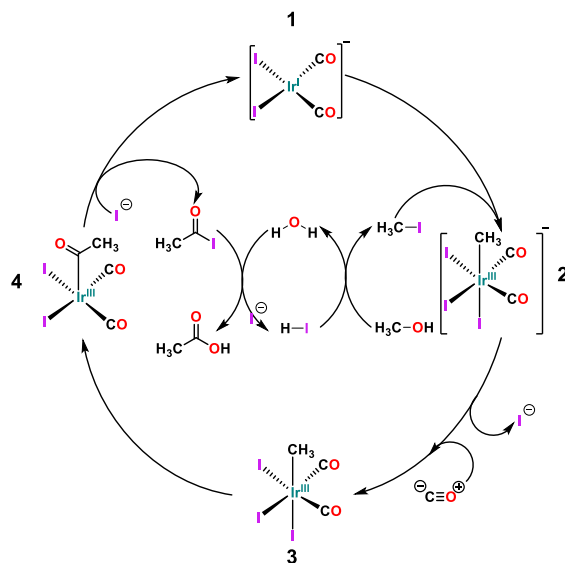


Figura 2. Ciclo catalítico del proceso Cativa para la producción de ácido acético con un catalizador a base de Iridio.

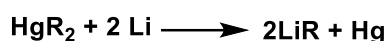
1.2. Compuestos organolitiados

1.2.1. Perspectiva histórica

Con respecto a compuestos organometálicos del bloque **s**, se encuentran aquellos con enlaces magnesio-carbono y litio-carbono los que, por mucho, han sido de los más estudiados. Así, el estudio de los compuestos organometálicos

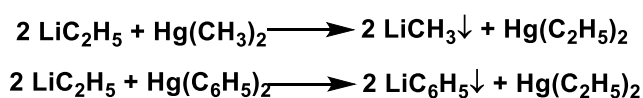
de litio comenzó con la síntesis de metillitio (LiCH_3), etillitio (LiC_2H_5) y fenillitio (LiC_6H_5) por Wilhelm Schlenk.⁶ Con ello, rápidamente se desarrolló la química organometálica.

En sus inicios, la preparación de compuestos organolitados se realizaba con litio metálico y un compuesto de organomercurio a través de reacciones de transmetalación (Esquema 1). Las razones por la cual fue lento y tardado el uso de compuestos de organolitio fue la baja disponibilidad de litio metálico y su alta reactividad al aire y la humedad. Por ello, Schlenk desarrolló procedimientos para su manejo, los cuales se siguen utilizando en la actualidad.



Esquema 1. Reacción para síntesis de organolitados con compuestos de organomercurio.

En su proceso de síntesis, solo el etillitio es soluble en alcanos y es fácilmente separado del mercurio metálico y del litio sin reaccionar, sin embargo, esto no era posible en la obtención del metillitio o el fenillitio, los cuales son solubles en el disolvente utilizado. Una solución a esta problemática fue el intercambio metal-metal con el compuesto etillitio puro y haciéndolo reaccionar con dimetilmercurio o difenilmercurio (Esquema 2).⁶



Esquema 2. Síntesis de metillitio y fenillitio.

Con la precipitación se obtienen los organolitados deseados. Sin embargo, la gran desventaja que se tiene al utilizar este método de síntesis es el uso de compuestos altamente tóxicos de organomercurio.

En la actualidad, y con el desarrollo de múltiples investigaciones, basadas en el intercambio de halogenuros orgánicos con organolitados de Ziegler y en el intercambio hidrógeno por litio observado inicialmente por Schlenk, Wittig y Gilman, se informaron las reacciones exitosas de intercambio de hidrógeno por

⁶ W. Schlenk and J. Holtz J. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50 (1917) 262–274.

litio en *p*-bromoanisol, usando *n*-butillitio, y en el anisol mediante el empleo de fenillitio.^{7, 8, 9, 10}

1.2.2. Preparación de los compuestos de organolitio

Actualmente, para la producción industrial de los compuestos de organolitio se hace uso de la reacción de halogenuros orgánicos con litio metálico. La reacción es altamente exotérmica, por ello el control de la temperatura es importante. Un punto importante en la producción de los organolitiados es la calidad del metal. Para la obtención de altos rendimientos es necesario utilizar litio metálico fino y disperso, el cual contiene 0.5-2% de sodio, y en donde hay aditivos que actúan como soportes de iniciación y aceleradores de la reacción.

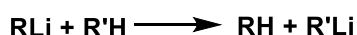
El *n*-butillitio y el *sec*-butillitio son los compuestos de organolitio más importantes y, por lo general, su concentración puede ser mayor al 90%. El compuesto de metillitio es preparado en dietiléter, mientras que el fenillitio es preparado en una mezcla de 70% ciclohexano y 30 dietiléter.

1.2.3. Importancia de los compuestos de organolitio

Entre las aplicaciones que tienen los compuestos de organolitio están aquellas en que se usan como catalizadores en polimerización de varios productos y en la síntesis orgánica; a continuación, se describen algunos ejemplos:

- Reacciones de desprotonación

La formación de un carbanión generado por la sustracción de un protón por la base fuerte *n*-butillitio es un método ampliamente utilizado en síntesis orgánica, Esquema 3.



Esquema 3. Reacción general de desprotonación con organolitiados.

⁷K. Ziegler, H. Colonius, J. Lieb. Ann. Chem. 479 (1930) 135-149.

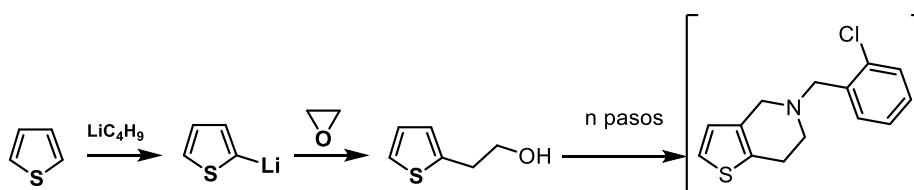
⁸G. Wittig M. Leo, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 64 (1931) 2395-2405.

⁹H. Gilman, E. A. Zoellner, W. M. Selby, J. Am. Chem. Soc. 54 (1932) 1957-1962.

¹⁰H. Gilman, W. Langham, A. L. Jacoby, J. Am. Chem. Soc. 61 (1939) 106-109.

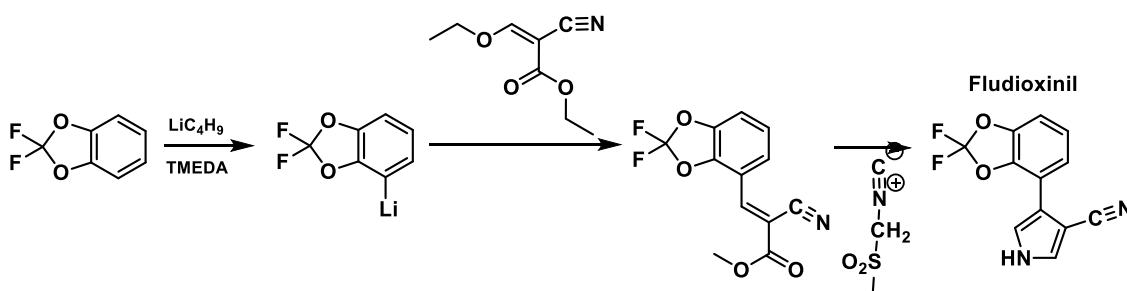
Los sistemas insaturados heterosustituidos, y aromáticos pueden ser metalados con bases de organolitio, para formar el correspondiente carbanión que es utilizado en numerosas reacciones con diferentes electrófilos.

Por ejemplo, en la síntesis del ticlopidino,^{11,12}(Esquema 4) el tiofeno es litiado en la posición 2 con *n*-butillitio en una mezcla de disolventes THF-hexano. La especie organolitiada reacciona con oxirano y se hidroliza para formar el 2-(2-tienil) etanol, un intermediario para la síntesis del fármaco mencionado.



Esquema 4. Síntesis de ticlopidino.

El siguiente ejemplo muestra una *orto*-litiación directa. Las especies litiadas son inestables cuando se supera la temperatura ambiente; por ello es necesario trabajar a temperaturas bajas. En la reacción para la obtención del fludioxinil (Esquema 5), se utiliza *n*-butillitio en tolueno y tetrametiletilendiamina que actúa como agente metalante además de incrementar la basicidad del butillitio.¹³



Esquema 5. Reacción de síntesis de fludioxinil.

Esto conlleva al uso de amiduros de litio, como otra variante en el uso de organolitiados.

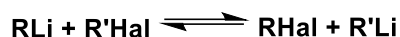
¹¹M. Schlosser, Organometallics in Synthesis: A manual, Cap.2; p 167-194, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 1994.

¹²A. R. Castaigne, United States Centre d'Etudes pour l'Industrie pharmaceutique Pat. US 4051141, 1977

¹³Ackerman, P., et al. Pat. EP 0 333 661 (Chem. Abstr. 112) (1990)

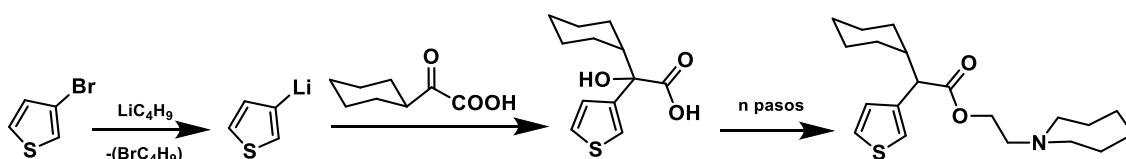
- Reacciones de intercambio litio-halógeno

La reacción es un equilibrio reversible y se desplaza hacia el organolitio menos básico (Esquema 6).



Esquema 6. Reacción general de síntesis de intercambio litio-halógeno

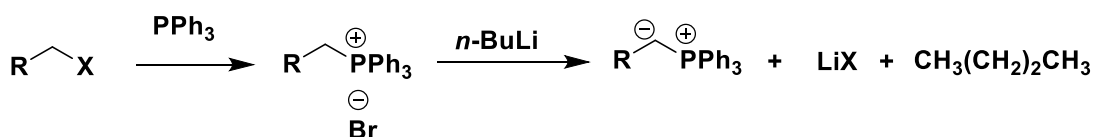
Este tipo de reacciones son acompañadas por alquilación; sin embargo, la velocidad de reacción a bajas temperaturas puede conducir a reacciones indeseadas. Ejemplo de este tipo de reacciones es la preparación del vasodilatador Cetiedil (Esquema 7), las condiciones de reacción son dietiléter como disolvente y temperatura de $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, condiciones típicas para este tipo de reacciones, a altas temperaturas en este caso, el 3-metalato tiofeno puede provocar reacciones de apertura de anillo.¹⁴



Esquema 7. Síntesis de Cetiedil

- Reacciones de Wittig

Los compuestos de organolitio son comúnmente utilizados como bases con sales de fosfonio para producir iluros, los cuales son usados en reacciones de Wittig (Esquema 8). En específico, el paso de la desprotonación del hidrógeno ácido en el enlace C–H se realiza con una base fuerte, tal como lo es el *n*-BuLi.¹⁵



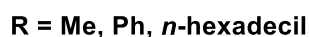
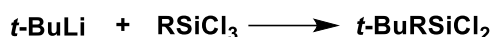
Esquema 8. Reacción general de Wittig.

¹⁴L. Brandsma, H. D. Verkruijsse, Preparative Polar Organometallic Chemistry, Cap.4, Springer, Berlin, 1987.

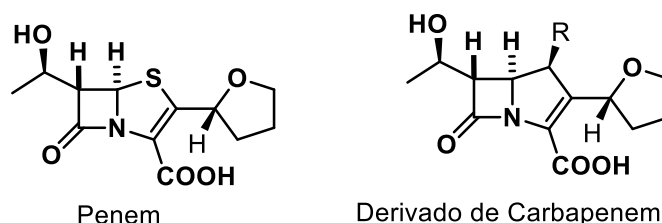
¹⁵ Ashenhurst J. (2022). <https://www.masterorganicchemistry.com/2018/02/06/wittig-reaction/>

- Reacciones de acoplamiento

Un ejemplo de la reacción de acoplamiento entre un organolitio y un halogenuro es la síntesis del *tert*-butilmetildiclorosilano con el uso del *tert*-butillitio (Esquema 9); este compuesto es un excelente grupo protector para grupos hidroxilo y amino.¹⁶ Una aplicación de estas reacciones es la síntesis de antibióticos β -lactamas de tipo penem y carbapenem (Esquema 10).¹⁷



Esquema 9. Esquema de reacción general de la síntesis de *tert*-butilmetildiclorosilano



Esquema 10. Ejemplos de productos obtenidos por reacciones de acoplamiento.

1.3. Compuestos organoestánicos

Los compuestos de organoestaño comenzaron con la síntesis del complejo $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnI}_2]$, por Frankland en 1852.^{18,19} Con el desarrollo de los reactivos de Grignard en 1900 se impulsó el desarrollo de nuevos compuestos organometálicos de estaño.²⁰ La investigación realizada por Pope y Peachey en el año 1903 corroboró lo anterior, al sintetizar los compuestos de tetraalquilestaño y tetrafenilestaño, con ello se comenzó el desarrollo de la química de organoestaño.²¹ Rápidamente en 1937 Krause y Von Grosse publicaron el primer resumen del desarrollo de los complejos organoestánicos, como los tetraarilestananos, halogenuros, hidruros, carboxilatos, etc. de

¹⁶ L. H. Sommer, L. J. Tyler, J. Chem. Soc. 76 (1954) 1030–1033.

¹⁷ G. Sedelmeier, Nachr. Chem. Tech. Lab. 38 (1990) 61.

¹⁸ E. Frankland, J. Chem. Soc. 2 (1849) 263.

¹⁹ E. Frankland, Philos. Tans. R. S London 142 (1852) 417–44.

²⁰ V. Grignard, C. R. Hebd. Acad. Sci. 130 (1900) 1322–1324.

²¹ W. J. Pope, S. J. Peachey, Proc. Chem. Soc. London 19(1903) 290–291.

organoestaño.²² La preparación de los compuestos de organoestaño está descrito en la sección de antecedentes.

El desarrollo que hubo en cuanto a la obtención de complejos de organoestaño fue paralelo a la variedad de aplicaciones que se les implementó, tanto en la industria, agricultura, así como en la medicina. Por ejemplo, algunos compuestos de alquilestaño (R_2SnX_2) se utilizan como estabilizadores en el cloruro de polivinilo (PVC),²³ en la formación de poliuretanos,²⁴ y en la vulcanización en frío de polímeros de silicona,²⁵ además de su uso en la transesterificación.²⁶

1.4. Hipervalencia y compuestos hipervalentes

El término de molécula hipervalente fue propuesto por primera vez en 1969 por Musher, proponiendo que son moléculas que tienen un átomo central del grupo 13 al 18 que excede los ocho electrones en su capa de valencia, en cualquiera de sus estados de oxidación (Figura 3).²⁷ Para poder describir a los compuestos hipervalentes se desarrolló la nomenclatura **N-A-L**, por parte de Akiba en 1998.²⁸ Esta nomenclatura sirve para la clasificación de los compuestos de los grupos principales.

- **N** representa el número de electrones de valencia en el átomo central
- **A** es el símbolo químico del átomo central
- **L** es el número de ligandos enlazados al átomo central.

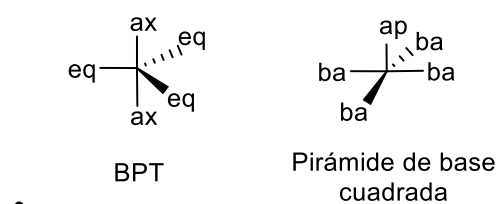


Figura 3. Compuesto general hipervalente con número de coordinación 5 tipo BPT o PBC.

²²E. Krause, A. von Gross, Die Chemie der Metal-organischen Verbindungen, Borntraeger, Berlin, Gebr. Borntraeger, Cap.3, 1937.

²³N. D. Ghatge, S. P. Vernekar, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 10 (1971) 214–216.

²⁴F. Hostettler, E. F. Cox, Ind. Eng. Chem. 52 (1960) 609–610.

²⁵F. W. van Der Weij, Makromol Chem. 181 (1980) 2541–2548.

²⁶C. J. Evans, S. Karpel, Organotin Compounds in Modern Technology, J. Organomet. Chem. Library, Vol. 16, Elsevier, Amsterdam, 1985.

²⁷J. I. Musher, Angew. Chem. Int. Ed., 8 (1969) 54.

²⁸K. Akiba, Chemistry of Hypervalent Compounds, Wiley-VCH, Oxford, 1998.

El PCl_5 , SF_4 , SF_6 , ClF_3 , ClF_4 y todas las moléculas de los gases nobles son ejemplos de moléculas hipervalentes. Entre los enfoques que hay para poder explicar la hipervalencia están los siguientes:

- Construcción de orbitales híbridos adecuados. Mediante el modelo de enlace valencia, se propuso la formación de orbitales híbridos sp^3d^n en el átomo central. Sin embargo, con cálculos *ab initio*, se ha demostrado que la contribución de los orbitales d tiene un rol menor en el enlace de moléculas hipervalentes.²⁹ Un enfoque alternativo propuesto por Pauling, involucra la combinación de las estructuras resonantes, con cuatro enlaces covalente y uno o más enlaces iónicos. Ejemplo de ellos es la molécula PF_5 , véase la Figura 4.

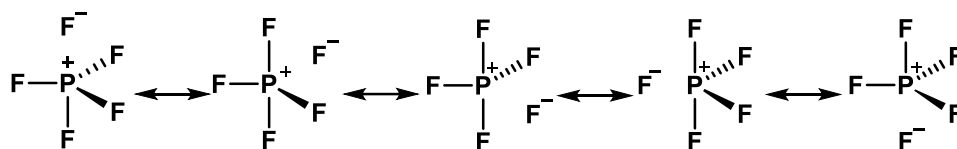


Figura 4. Estructuras resonantes del PF_5 con enlaces covalentes y enlaces iónicos.

- A través de construcción de orbitales con alto carácter iónico. El modelo propuesto es el de tres centros-cuatro electrones ($3c-4e^-$)³⁰ para aquellos elementos deficientes en orbitales atómicos energéticamente adecuados. Los electrones se encuentran distribuidos en los ligantes, más que en el átomo central.

Este modelo está basado en el trabajo de Rundel³¹ y Pimentel,³² el cual tiene ciertas ventajas:

1. Es fácilmente reconocible en geometría que derivan de estructuras de Lewis con enlaces simples, las cuales se basan en el modelo de Repulsión de Pares de Electrones en la Capa de Valencia (**VSEPR**).
2. Las estrategias para estabilizar en enlace hipervalente son similares para cada grupo.

²⁹ W. Thiel, A. A. Voityuk, *Int. J. Quantum Chem. Soc.*, 44 (1992) 807-829.

³⁰ J. C. Martin, *Science*, 221(1983)509.

³¹ R.E. Rundel, *J. Am. Chem. Soc.*, 69(1947) 1327-1331.

³² G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, 19(1951) 446-448.

3. La mayoría de los químicos orgánicos reconocen este tipo de enlace.

La fuerza de este arreglo $3c-4e^-$ varía desde una interacción débil hasta la de un enlace simple hipervalente. Los elementos pesados del bloque- p muestran una interacción secundaria más fuerte porque la diferencia de energía entre el orbital $\sigma(E-X)$ y el $\sigma^*(E-X)$, donde E es el átomo pesado del grupo- p y X es un átomo electronegativo, disminuye cuando se baja por la tabla periódica.

Al mismo tiempo, el traslape del orbital disminuye, ya que los orbitales se van haciendo más difusos. Los efectos de dispersión se convierten más significativos con el incremento del número atómico del mismo periodo, por lo cual juegan un rol más importante en las interacciones entre los elementos del bloque- p .³³

- Otro enfoque es evitar el uso de los orbitales d en la formación de enlace multicéntrico, basado en la teoría de orbitales moleculares. En moléculas neutras en el grupo 14 o 15, el enlace tricéntrico es explicado por la coordinación de un par de electrones libres de un átomo donador D hacia el σ^* del enlace $A-L$,³³ formando un sistema tricéntrico $D \rightarrow A-L$. En general, se observa lo siguiente:
 1. El enlace puede ser formado por ligantes donadores que son más electronegativos que el átomo aceptor.
 2. Los sustituyentes más electronegativos que participan en el enlace hipervalente tienden a ocupar la posición axial, como la que se tiene en una geometría bipiramidal de base triangular.
 3. Las longitudes de enlace en $A-L$ en compuestos pentacoordinados suelen ser más largas que las que presentan en moléculas tetraédricas, esto puede ser debido a que puede tener un comportamiento de enlace secundario. Alcock fue el primero en acuñar este término.³⁴ Los enlaces secundarios tienen como

³³ J. Reedijk, K. R. Poeplmeier y R. S. Laitinen, (2023) Comprehensive Inorganic Chemistry, Secc.1 Structure, bonding and reactivity in inorganic molecular systems, Vol. 1, Elsevier.

³⁴ N.W. Alcock, Bonding and Structure, Ellis Horwood, (1990) 25-27

característica principal que la distancia de enlace **D**→**A** es mayor a la suma de los radios covalentes pero menor a la suma de los radios de van de Waals entre los átomos **A** y **D** involucrados.

1.5. RMN de estaño ^{119}Sn

1.5.1. Núcleos activos de estaño

El estudio estructural de los compuestos de organoestaño se ha realizado con métodos físicos, tales como espectroscopía de infrarrojo, espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear ($^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$) y espectroscopía de fotoelectrón en fase gas (PES).³⁵ En la presente tesis se da un enfoque al uso de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ en el apoyo para la elucidación estructural, así como más información que proporciona la técnica.

El estaño tiene diez isótopos estables,³⁶ entre los cuales se encuentran los núcleos activos ^{115}Sn , ^{117}Sn y ^{119}Sn , cada uno con espín nuclear $I = 1/2$ para el uso en resonancia magnética nuclear. Ver Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades de los núcleos ^{115}Sn ^{117}Sn y ^{119}Sn

Propiedad	^{115}Sn	^{117}Sn	^{119}Sn
Abundancia natural (%)	0.35	7.61	8.58
Momento magnético (μ/μ_N)	-1.582	-1.723	-1.803
Relación giromagnética ($\gamma/10^7$ $\text{rad T}^{-1} \text{s}^{-1}$)	-8.014	-9.589	-10.0318
Frecuencia de RMN (MHz) ^a	130.8748	142.5288	149.1624
Receptividad relativa D^p ^b D^c ^c	1.24×10^{-4} 0.7	3.49×10^{-3} 19.5	4.51×10^{-4} 25.2

^a con respecto a $^1\text{H}=400$ MHz, ^b relativo a ^1H , ^c relativo a ^{13}C .

Las condiciones de frecuencia de operación son 142.52 MHz para ^{117}Sn o 149.16 MHz para ^{119}Sn (en un instrumento de RMN a frecuencia de 400 MHz para protón). El tetrametilestaño se utiliza como compuesto de referencia para el desplazamiento químico.

³⁵ B. Wrackmeyer, Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance, Vol. 4, Wiley, Chichester, 1996.

³⁶K. J. R. Rosman, P. D. Taylor, Pure Appl. Chem. 70 (1998) 217-235.

1.5.2. Desplazamiento químico en $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$

El desplazamiento químico (δ) de ^{119}Sn en los compuestos de organoestaño cubre un intervalo de aprox. 4,500 ppm. Un ejemplo es el compuesto (2,6-Mes₂C₆H₃)(GeBu^t₃)Sn, el cual tiene un desplazamiento de +2,966 ppm y hasta -2,247 ppm para el complejo Me₂C₅SnBF₄. Otros ejemplos están en la Tabla 2.

Tabla 2. Desplazamientos químicos de algunos compuestos de organoestaño.

Compuesto	δ	Compuesto	δ
Me ₄ Sn	0	Me ₃ SnCl	+164
Et ₄ Sn	+1	Me ₃ SnBr	+128
Bu ₄ Sn	-12	Me ₃ SnI	+39
Ph ₄ Sn	-137	Me ₂ SnCl ₂	+137
Me ₃ SnH	-105	Me ₂ SnBr ₂	+70
MeSnH ₃	-346	Me ₂ SnI ₂	-159
(Me ₃ Sn) ₂ S	+94	Ph ₃ SnCl	-45
(Bu ₃ Sn) ₂ S	+82	Ph ₂ SnCl ₂	-32
(Me ₃ Sn) ₂ Te	-60	PhSnCl ₃	-63

El estudio del δ de ^{119}Sn provee información de las interacciones soluto-disolvente, de la autoasociación, disociación e interacciones de coordinación. A medida que aumenta la donación de electrones de los grupos alquilo, el átomo de estaño se protege progresivamente por lo que el desplazamiento químico se observa hacia frecuencias menores.

El remplazar los grupos alquilo de compuestos de organoestaño R_nSnX_{4-n} por sustituyentes vinilo, alilo o arilo, causa en el δ de ^{119}Sn un desplazamiento hacia la zona de protección. Lo anterior es debido a la polarizabilidad de estos grupos.³⁷ El valor del desplazamiento químico también va a depender de la naturaleza de los grupos ligados X, que desprotegen al átomo de estaño, conforme su electronegatividad incrementa por lo que la señal se desplaza hacia frecuencias altas (Figura 5).

³⁷J. D. Kennedy, W. McFarlane, Rev. Silicon, Germanium, Tin, Lead Compd., 1 (1974) 235.

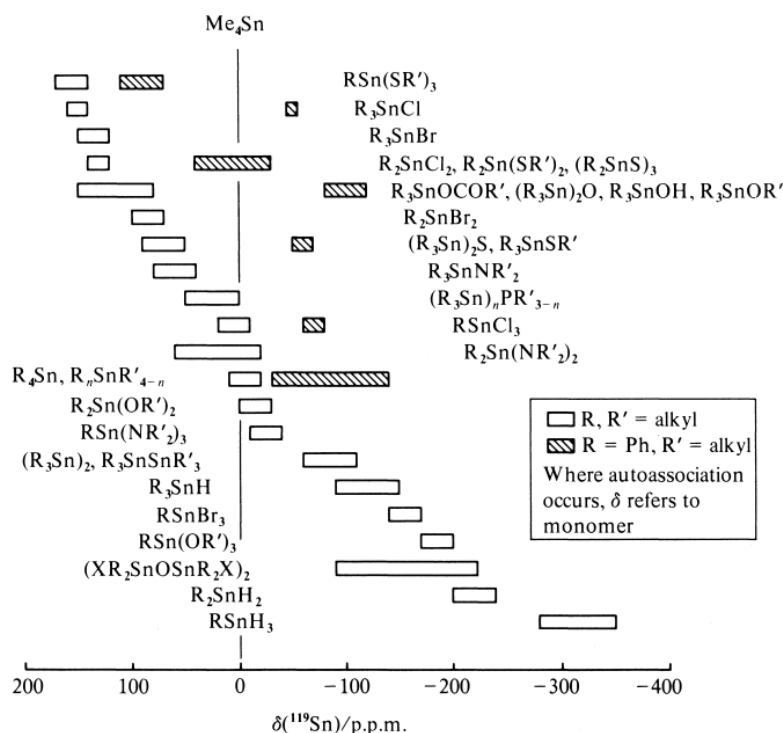


Figura 5. Desplazamiento químico de compuestos de organoestaño $\text{R}_n\text{SnX}_{4-n}$. Extraído.³⁸

Es importante destacar que el δ de ^{119}Sn se modifica cuando hay un incremento en el número de coordinación del átomo de estaño, por ejemplo, de cuatro a cinco o de seis a siete, lo cual produce una protección. Lo anterior puede ser producido por adición de un disolvente coordinante en una disolución de un compuesto de organoestaño. Así, en una relación 1:1 de una mezcla Me_3SnCl /piridina en CCl_4 se observa que la señal aparece en +159 ppm, y un incremento en la relación de 1:12 lo desplaza a -9 ppm, ya que se forma un aducto pentacoordinado (Figura 6).³⁹ La estructura del aducto se confirmó por estudios de difracción de rayos X.⁴⁰

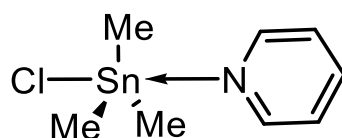


Figura 6. Aducto Me_3SnCIPy

³⁸A. G. Davies, P. J. Smith, Tin Comprehensive Organometallic Chemistry (1982) 519–627.

³⁹L. Smith, Ph.D. Tesis, Universidad de Londres, 1972

⁴⁰R. Hulme, J Chem. Soc. 7 (1963) 1524.

También es importante señalar que también se han informado intervalos en los que se han correlacionado los valores de δ de ^{119}Sn con el número de coordinación^{41, 42}; estos intervalos son:

Especies tetracoordinadas	+200 a -60 ppm
Especies pentacoordinadas	-90 a -190 ppm
Especies hexacoordinadas	-200 a -400 ppm
Especies heptacoordinadas	menores a -400 ppm

Los intervalos son usados como guías pues el número de coordinación es dependiente de varios factores; lo que sí es claro es que, conforme el número de coordinación aumenta, el valor del desplazamiento químico de ^{119}Sn aparece en zonas de mayor protección (valores más negativos).

1.5.3. Acoplamiento del espín nuclear y señales satélites en $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$

La mayoría de los estudios realizados acerca de las constantes acoplamiento involucran a la interacción de los espines nucleares de estaño con hidrógeno a dos enlaces [$^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn})$] y los espines nucleares de estaño con carbono a un enlace [$^1J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$].⁴³

Ejemplos de ello son los valores menores de las constantes de acoplamiento de compuestos de trimetilestaño tetraédricos, mientras que complejos de trimetilestaño pentacoordinados son mayores (Tabla 3). Así, al tener un incremento en la magnitud de la constante de acoplamiento $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ se interpreta como el aumento en el número de coordinación del átomo de estaño.

Tabla 3. Constantes de acoplamiento espín-espín entre ^{119}Sn y varios núcleos de compuestos de alquilestaño con fórmula $\text{R}_n\text{SnX}_{4-n}$ en disolventes no coordinantes.⁴⁴

Compuesto	$^nJ(^{119}\text{Sn}-\text{X})$ (Hz)	X	n
-----------	--------------------------------------	---	---

⁴¹J. Otera, T. Hinoishi; R. J. Okawara, J. Organomet. Chem. 202 (1980) 93

⁴²J. Otera, J. Organomet. Chem. 221 (1981) 57.

⁴³R. K. Harris, J. D. Kennedy, W. McFarlane, "NMR and the Periodic Table", Academic Press, 342, 1978.

⁴⁴ A.G. Davies, P.J. Smith, Tin. Comprehensive Organometallic Chemistry, p.530.,1982.

Me ₄ Sn	54	¹ H	2
MeSnCl ₃	100	¹ H	2
Me ₂ SnCl ₂	69	¹ H	2
R ₃ SnX (NC: 4)	330-390	¹³ C	1
R ₃ SnX (NC: 5)	450-470	¹³ C	1
R ₂ SnX ₂ (NC: 4)	370-480	¹³ C	1
R ₂ SnX ₂ (NC: 6)	900-970	¹³ C	1

Un ejemplo de la relación entre J y el número de coordinación es el observado en el compuesto de organoestaño de Me₃SnCl; la $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ es igual a 372 Hz, pero con un exceso de piridina se promueve la formación del aducto (Me₃SnClPy) y la $J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ aumenta hasta 472 Hz.⁴⁵

Así mismo el visualizar las señales satélites que se aprecian en el RMN de ¹H y en RMN de ¹³C{¹H} con el acoplamiento con ^{119/117}Sn como dobletes; los dobletes internos los cuales tienen una J menor está asociado al isótopo más ligero (¹¹⁷Sn), mientras que los dobletes externos lo están al isótopo más pesado (¹¹⁹Sn). Las constantes de acoplamiento pueden ser observadas en los espectros de RMN de ¹H y ¹³C y se puede calcular la relación $J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})/J(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn})$ que debería ser un valor muy cercano al cociente de las dos constantes giromagnéticas $[\gamma(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})/\gamma(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn})] = 1.0462$.⁴⁶

El espectro de ¹H y de ¹¹⁹Sn{¹H} de NMR del Me₄Sn son ilustrados en la Figura 7, donde se pueden visualizar las señales satélites correspondientes.

⁴⁵ T. N. Mitchell, J. Organomet. Chem. 59 (1973) 189.

⁴⁶ A. G. Davies, (2004) Organotin Chemistry, Cap. 2 Physical Methods and Physical Data, Vol. 2, Wiley-VCH

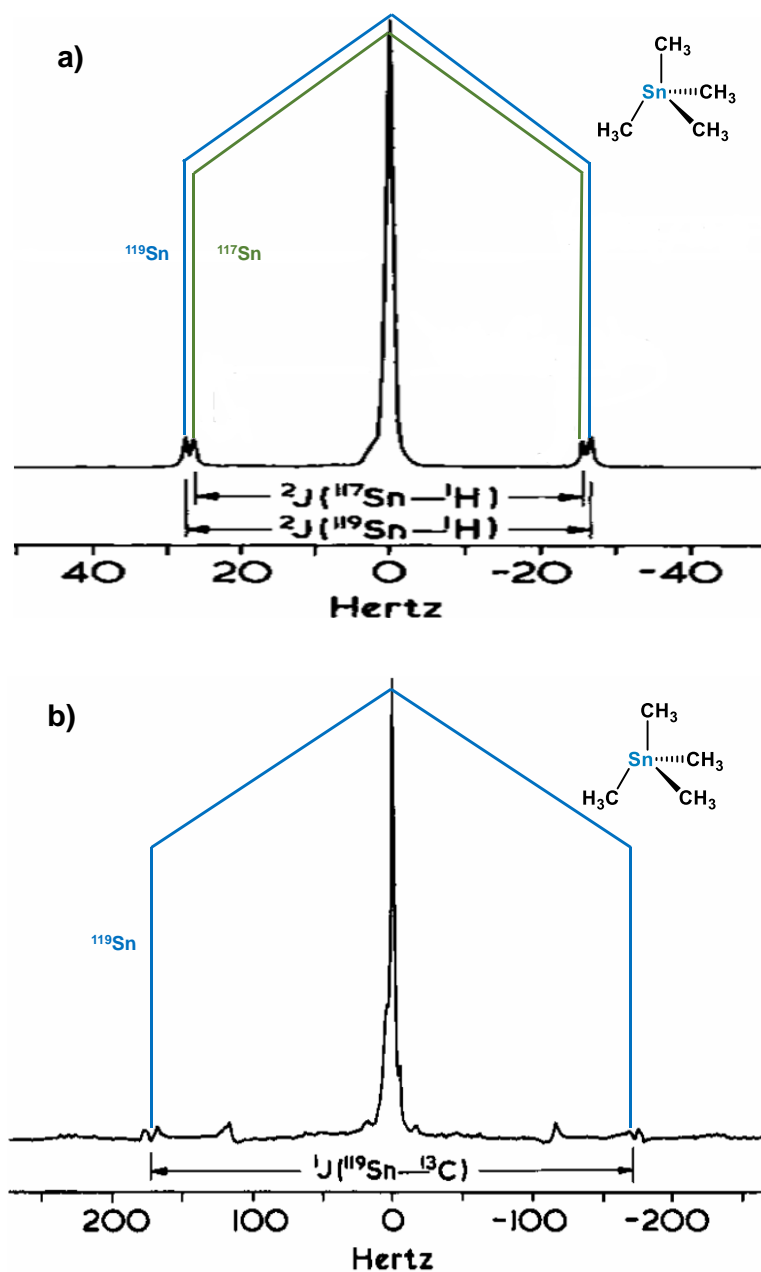


Figura 7. a) Espectro de ^1H mostrando las características señales satélites dobles del acoplamiento de $^2J(^1\text{H}-^{117}\text{Sn})$ and $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn})$. **b)** Espectro de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ mostrando las señales características del acoplamiento $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$. Extraído y editado de Organotin Chemistry de Angie Davies, 2004.

Antecedentes

2. Antecedentes

2.1. Compuestos organometálicos de estaño

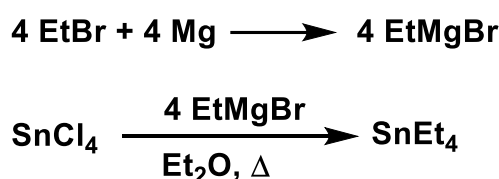
El desarrollo de la química de los compuestos de organoestaño ha sido muy extenso, debido a que el estaño se encuentra ubicado en el grupo 14 y se asume que este puede formar cuatro enlaces covalentes.^{47, 48} Sin embargo, se han diseñado estrategias para promover el aumento en el número de coordinación hacia el átomo de estaño, lo que permite obtener compuestos de organoestaño hipervalentes.⁴⁹

2.2. Síntesis de compuestos organometálicos de estaño

Entre los métodos utilizados para la síntesis de compuestos organometálicos de estaño se encuentran los siguientes:

2.2.1. Reacción de Grignard

Los compuestos de tetraorganoestaño R_4Sn se pueden preparar por medio de la formación de un reactivo de Grignard $RMgX$ y por su reacción subsecuente con un halogenuro de estaño (SnX_4 ; $X = Cl, Br$ o I), dando lugar a los posibles productos que dependen de las proporciones utilizadas, así como las condiciones de la reacción. Ejemplo de ello es la síntesis del tetraetilestaño (Esquema 11).⁵⁰



Esquema 11. Reacción de Grignard para la síntesis del tetraetilestaño.

Partiendo del compuesto R_4Sn y con $SnCl_4$ y por medio de la reacción de desproporción de Kocheshkov se pueden sintetizar diversos halogenuros como R_3SnX , R_2SnX_2 y R_2SnX_3 .

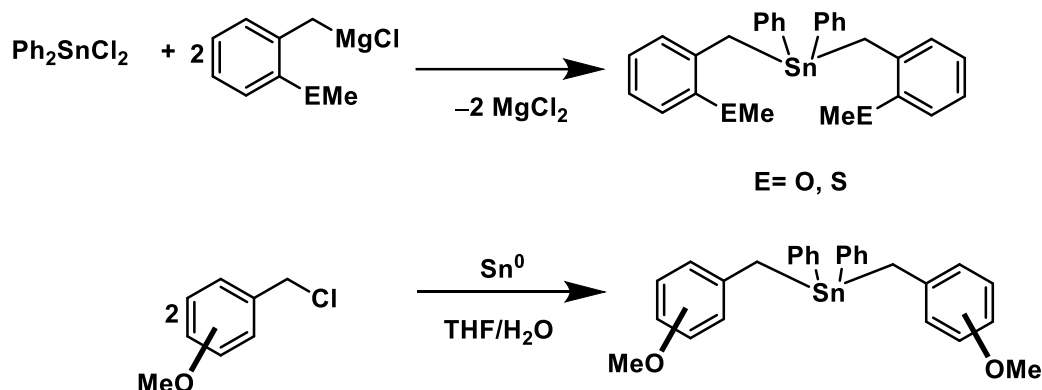
⁴⁷T. Munguia, M. López-Cardoso, F. Cervantes-Lee, K. H. Pannell, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 1305-1314

⁴⁸R. A. Varga, K. Jurkschat, C. Silvestru, *Eur. J. Inorg. Chem.* 8(2008)708-716

⁴⁹J. I. Musher, *Chem. Int.* 8 (1969) 54.

⁵⁰G. J. Der Kerk, Van; J. G. Luijten, *Org. Synth.* 36 (1956) 86.

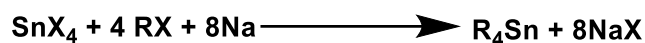
En el grupo de investigación de Pannell y Pineda se reportó la síntesis de compuestos hipervalentes de tetraorgano- y diorganodichloroestaño(IV) (Esquema 12) a través de reactivos de Grignard.⁵¹



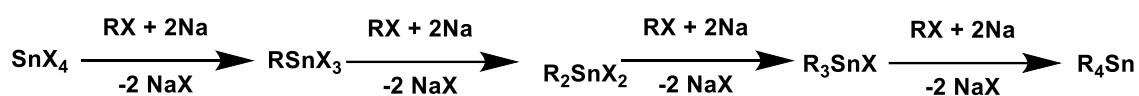
Esquema 12. Síntesis de compuestos de tetraorgano- y diorganodichloroestaño

2.2.2. Reacción de Wurtz

Es un método *in situ* entre sodio metálico, un halogenuro de alquilo y SnX_4 (Esquema 13), para la preparación de derivados de tetraorganoestaño el cual procede de acuerdo con la secuencia de reacciones mostradas en el Esquema 14.



Esquema 13. Esquema general de la reacción de Wurtz para la síntesis de compuestos de organoestaño.



Esquema 14. Pasos de la reacción de Wurtz.

Este método se reportó para la síntesis de compuestos de *n*-butilestaño en 1954 por el grupo de investigación de Van der Kerk.⁵²

⁵¹D.G. Vargas-Pineda, T. Guardado, F. Cervantes-Lee, A. J. Metta-Magana, K. H. Pannell, Inorg. Chem. 49 (2010) 960-968

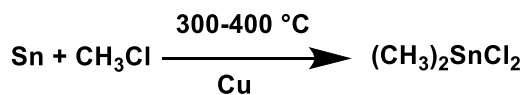
⁵²G. Van der Kerk, J. Luijten, J. Appl. Chem. 4 (1954) 301-307.

2.2.3. Síntesis directa

El primer compuesto en ser sintetizado de manera directa fue el de Et_2SnI_2 por Frankland, en 1849.¹⁸ Con el desarrollo de la química de organoestaño se obtuvieron otros métodos directos, tales como:

- Método de Rochow⁵³

La síntesis directa de compuestos de halogenuros de organosilicio y organogermanio, dirigieron el estudio para la síntesis directa de compuestos de organoestaño, el cual fue aplicada por Smith y Rochow, para la preparación del dimetildicloro estaño.⁵³ Utilizaron distintos metales para catalizar la reacción y el cobre fue el metal más prometedor (Esquema 15).

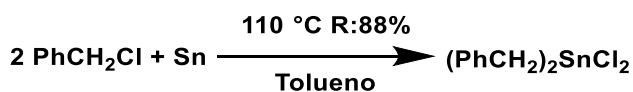


Cu o Zn pueden ser utilizados como catalizador

Esquema 15. Rección de Rochow por medio de síntesis directa

- Método de Sisido⁵⁴

El grupo de investigación de Sisido, Takeda y Kinugawa, encontraron las condiciones adecuadas para la síntesis de dibencildicloroestaño, tribencilcloroestaño y dialildibromoestaño, los cuales se obtuvieron con rendimientos altos, por medio de temperatura de reflujo. Lo anterior fue mediante la reacción de halogenuros como cloruro de bencilo y cloruro de alilo, con estaño en polvo en tolueno, con trazas de agua. Es importante resaltar que el uso de disolventes fuertemente polares lleva a la formación de productos de triorganoestaño; por otro lado, en disolventes poco polares el compuesto obtenido es un diorganoestaño. Esquema 16



Esquema 16. Reacción de síntesis directa de compuestos organoestaño.

⁵³E.G. Rochow, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 4103–4105.

⁵⁴K. Sisido, Y. Takeda, Z. Kinugawa., J. Am. Chem. Soc. 83 (1961) 538–541.

2.3. Importancia de las interacciones intra- e intermoleculares en compuestos de organoestaño.

En áreas de ciencias de materiales se han desarrollado múltiples aplicaciones de los compuestos de organoestaño, como estabilizadores, precursores para polimerización, entre otras aplicaciones.

Otras áreas como ciencias de la vida y medicina han reportado propiedades y aplicaciones de compuestos organoestánicos. Entre las que se destaca su uso en pruebas en actividad antitumoral donde se ha descrito varios aductos diorgaestaño, así como de triorgaestaño, muestran un potencial en agentes antineoplásicos y antituberculosos.^{55, 56} En el trabajo reportado por Galani y colaboradores, muestran aductos de organoestaño con lornoxicam.⁵⁷ Los compuestos contienen dos enlaces C–Sn y, por medio de interacciones intramoleculares con el oxígeno enólico O(4) y los nitrógenos de una amida N(31) y N(1') pirimidil, se observa que la geometría local alrededor del estaño se describe como BPT distorsionada, Figura 8 y Figura 9.

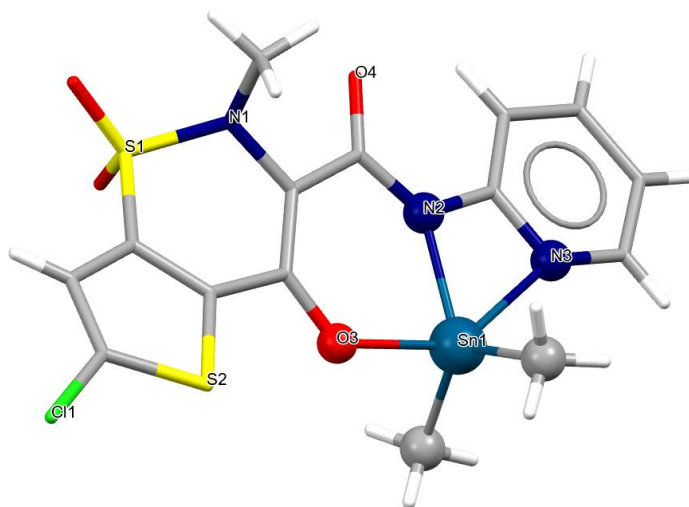


Figura 8. Representación del compuesto $C_{15}H_{14}ClO_4N_3S_2Sn$.⁵⁷

⁵⁵A. J. Crowe, M. Gielen. *Metal-Based Antitumour Drugs* (1989), Freund, London.

⁵⁶D. Kovala-Demertzi, V. Dokorou, Z. Ciunik, N. Kourkoumelis, M. A. Demertzis, *Appl. Organom. Chem.* 16 (2002) 360-368.

⁵⁷A. Galani, M. A. Demertzis, M. Nubicki, D. Kovala-Demertzi, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 1761-1767.

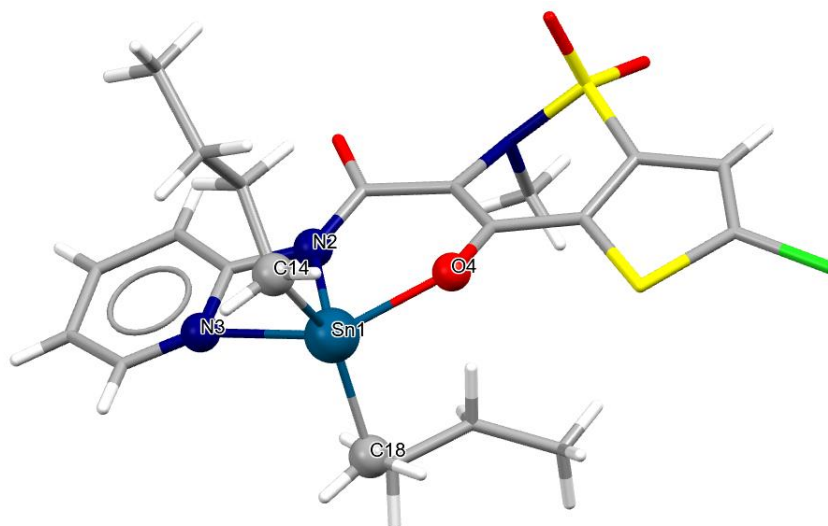


Figura 9. Representación del compuesto $C_{21}H_{26}ClN_3S_2Sn$.⁵⁷

También, el grupo de investigación de Chunlin y colaboradores han reportado complejos de organoestaño derivados de 2-mercapto-4-metilpirimidina (Hmpymt), debido a que la presencia de nucleótidos de 2-mercaptopirimidina han sido detectados en *Escherichia coli*, y en donde se inhibe la síntesis de RNA_t y, por tanto, actúa como agente antitumoral y agente antitiroideo.^{58, 59} Un efecto inhibitorio similar presenta el Hmpymt; además ha demostrado actividad bacteriostática *in vitro*.⁶⁰ Entre los compuestos sintetizados se muestran algunos de sus modos de enlace en la Figura 10.

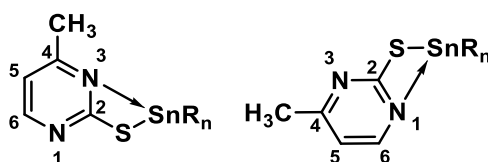


Figura 10. Modos de coordinación de Hmpymt hacia el átomo de Sn.

Por otra parte, hay compuestos de organoestaño tetravalentes que interactúan de modo intra- o intermolecular con bases de Lewis como N, S y O, los que aumentan el número de coordinación del átomo central. Dicha interacción se ha sugerido que es de gran importancia, ya que, se propone como responsable de

⁵⁸C. Ma. J. Zhang, G. Tian, R. Zhang, J. Orgm. Chem. 690 (2005) 519-533.

⁵⁹J.A. Carbon, H. David, M. H. Studier, Science, 161 (1968) 1146-1147.

⁶⁰A. Holly, Ol. Votruba, K. Jost, Coll. Czech Chem. Commun 39 (1974) 634.

la actividad biológica de estos compuestos.^{47, 61} En esta investigación se reporta que los grupos funcionales como MeO- y MeS- favorecen la formación de átomos de estaño penta- o hexacoordinados, Figura 11.

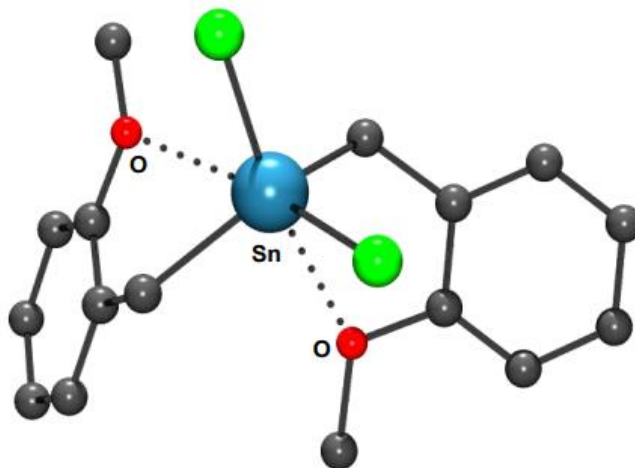


Figura 11. Compuesto organometálico de estaño con interacciones intramoleculares.

2.4. Aspectos estructurales de complejos organometálicos de estaño heterocíclicos

Los elementos pesados del grupo 14 se destacan por el gran tamaño, baja electronegatividad y acidez modulable, como aceptores de Lewis; lo anterior permite, al átomo de estaño en sus estados de oxidación (II) y (IV) se considere como candidato para la formación de interacciones intramoleculares e intermoleculares con bases de Lewis conteniendo átomos donares como oxígeno, azufre y halogenuros.

Para estudiar y comprender el efecto de la hipervalencia en compuestos organometálicos del grupo *p*, en específico en estaño, se han diseñado y sintetizado ligantes para dar lugar a compuestos heterocíclicos en los que se

⁶¹M. Whalen, Impact of organotin compounds on the functions of human natural killer cells, en Tin chemistry: Fundamentals, Frontier and Applications, J Wiley & Sons, New York, 2008.

pueden promover interacciones donador-aceptor ($\mathbf{D} \rightarrow \mathbf{A}$), Figura 12. Los del tipo I fueron descritos por Jurkschat y Tzschach.^{62, 63, 64.}

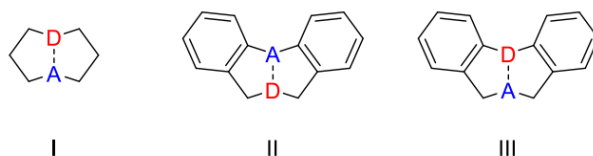


Figura 12. Compuestos heterocíclicos organometálicos que favorecen la interacción intramolecular $\mathbf{D} \rightarrow \mathbf{A}$ ⁶⁹

Estos tipos de compuestos han sido diseñados estratégicamente para poder promover la interacción $\mathbf{D} \rightarrow \text{Sn}$ ($\mathbf{D} = \text{O}, \text{S}$) y se han utilizado para poder entender la naturaleza de la interacción transanular.⁶⁵ Dicha interacción debilita al enlace *trans*-exocíclico $\text{Sn}-\text{L}$, lo cual facilita la eliminación de L , promoviendo reacciones de transferencia de grupos alquilo en compuestos orgánicos.⁶⁶

Ejemplo de los compuestos III anteriormente mencionados se encuentran los obtenidos en el grupo de investigación de Alvarado-Rodríguez en 2018.⁶⁷ Figura 13.

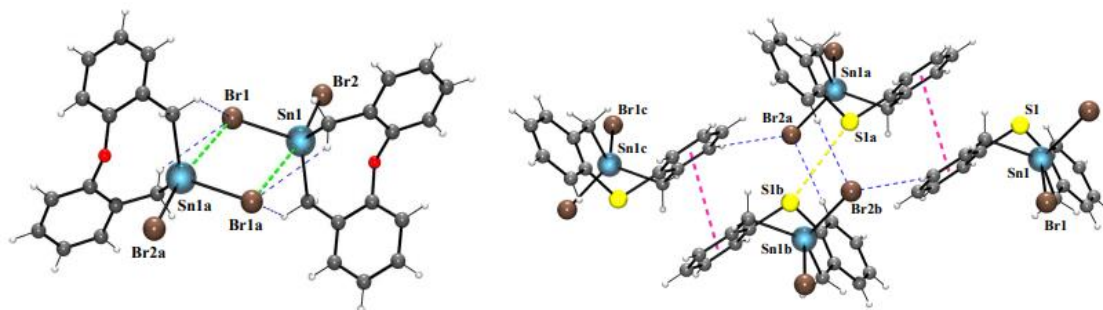


Figura 13. Compuestos $[\{\mathbf{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4)\}\text{SnBr}_2]$ ($\mathbf{D} = \text{O}, \text{S}$)

⁶²K. Jurkschat, A. Tzschach, J. Meunier-Piret, M. Van Meerssche, J. Organomet. Chem. 290 (1985) 285-289.

⁶³K. Jurkschat, A. Tzschach, J. Meunier-Piret, J. Organomet. Chem. 315 (1986). 45-49.

⁶⁴K. Jurkschat, J. Schilling, C. Muegge, A. Tzschach, J. Meunier-Piret, M. Van Meersscher, M. Gielen, R. Willem., Organometallics 7 (1988) 38-46.

⁶⁵ P. Simidzija, M. J. Lecours, R. A. Marta, V. Steinmetz, T. B. McMahon, E. Fillion, Inorg. Chem. 55 (2016) 9579-9585.

⁶⁶A. Kavooosi, E. Fillion, Angew- Chem. Int.Ed. 54 (2015) 5488-5992.

⁶⁷F. J. Mejia-Rivera, J. G. Alvarado-Rodríguez, N. Andrade-López, J. Cruz-Borbolla, V. Jancik, Inorg. Chem. Commun. 97 (2018) 44-48.

Objetivos

3. Objetivos

3.1. Objetivo General

Evaluar la naturaleza de interacciones intramoleculares en compuestos organometálicos de estaño con la entidad base $[\{\mathbf{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{Sn}\mathbf{X}_2]$ ($\mathbf{D}=\text{O}, \text{S}; \mathbf{X}=\text{Cl}, \text{I}$) mediante el estudio experimental, la interacción transanular ($\mathbf{D}\rightarrow\text{Sn}$) en la estabilidad y conformación de estos compuestos.

3.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar y caracterizar a los precursores dihalogenados $\{\mathbf{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\mathbf{X})_2\}$ ($\mathbf{D} = \text{O}, \text{S}; \mathbf{X} = \text{I}, \text{Br}$).
- Sintetizar compuestos organometálicos de estaño a través de reacciones de adición oxidativa de estaño elemental con los precursores dihalogenados $[\{\mathbf{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{Sn}\mathbf{X}_2]$ ($\mathbf{D} = \text{O}, \text{S}; \mathbf{X} = \text{I}$).
- Explorar las reacciones de intercambio de halógeno de los complejos $\{\mathbf{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{Sn}\mathbf{X}_2$.
- Caracterizar los compuestos organometálicos de estaño sintetizados mediante técnicas espectroscópicas como resonancia magnética nuclear.
- Analizar los parámetros estructurales de los compuestos de $[\{\mathbf{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{Sn}\mathbf{X}_2]$ ($\mathbf{D} = \text{O}, \text{S}; \mathbf{X} = \text{I}$).

Parte experimental

4. Parte experimental

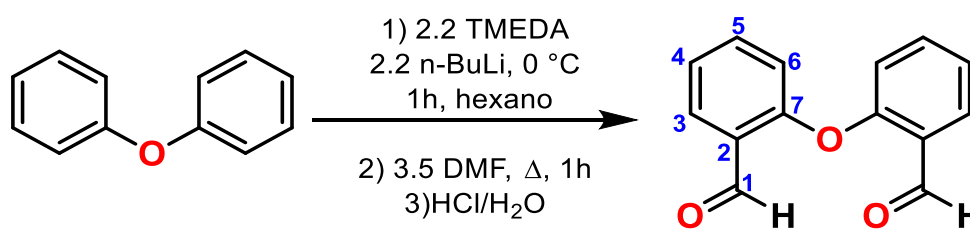
4.1. Materiales y Reactivos

Los reactivos utilizados *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina (TMEDA), difeniléter, difeniltioéter, *N,N*-dimetilformamida, HCl, HBr, KI, *n*-BuLi, estaño metálico, fueron adquiridos de Sigma-Aldrich y usados sin purificación previa. Los disolventes utilizados fueron secados con Na/benzofenona. Los compuestos sensibles al aire o la humedad fueron sintetizados bajo atmósfera de nitrógeno usando técnicas estándar de Schlenk. Para la purificación por columna cromatográfica se utilizó Merck Kieselgel 60 (0.063-0.20 mm).

Los puntos de fusión se determinaron en el equipo Mel-Temp II y se reportan sin corregir. Los espectros de RMN ^1H (400 MHz), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz) y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (149 MHz) se obtuvieron en el equipo Bruker BioEspín GmbH 400 a temperatura ambiente; los desplazamientos químicos (δ) se reportan en ppm utilizando como referencias la señal del disolvente residual. Todos los espectros se obtuvieron a temperatura ambiente en CDCl_3 o C_6D_6 .

4.2. Síntesis de precursores 5-O y 5-S

4.2.1. Síntesis del compuesto $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COH})_2$ (2-O)



Esquema 17. Síntesis del compuesto $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COH})_2$ (2-O) y esquema de numeración para RMN.

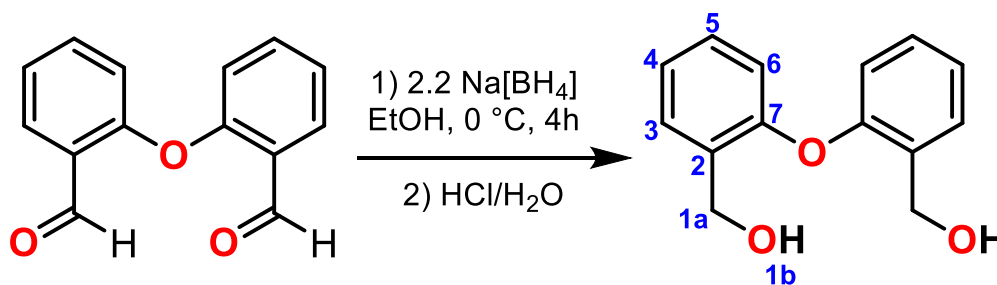
Se modificó el método de síntesis del compuesto dialdehído **2-O** bis(2-formilfenil) éter propuesto en la literatura.⁶⁸ Difeniléter (6.5 mL, 41 mmol) fue disuelto en hexano seco (40 mL) bajo atmósfera de nitrógeno y se agregaron 13.5 mL de *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina (TMEDA, 90.2 mmol), manteniendo la mezcla

⁶⁸A. Osuka, F. Kobayashi, Z. Maruyama, Bull. Chem. Soc. Jpn., 64 (1991) 1213-1225.

en agitación. Una solución de *n*-butillitio en hexano (2.5 M, 36.1 mL, 90.2 mmol) fue añadida a la mezcla de reacción a 0 °C, gota a gota. Se mantuvo en agitación y en condiciones inertes por 22 h. Al día siguiente, se añadió *N,N*-dimetilformamida (11.5 mL, 147.6 mmol) por medio de una cánula, a 0 °C, y se agregó gota a gota a la mezcla de reacción. Se mantuvo en agitación y con temperatura de reflujo (ca. 70 °C) por 1 h. Una solución acuosa de ácido clorhídrico (40 mL de HCl (37% v/v) en 60 mL de agua destilada) se agregó a la mezcla de reacción en un baño frío. Se procedió a extraer con 30 mL de CH₃Cl. La combinación de fases orgánicas fue secada (Na₂SO₄), y el disolvente fue evaporado a presión reducida; después de 2 días se obtuvo un compuesto sólido café claro.

Rendimiento: 8.8050 g (95%). **PF:** 78 °C. **PM:** 226.06 g/mol. **RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ ppm:** 10.38 (s, 2H, H-1), 7.88 (dd, *orto* *J*= 8.07 Hz, *meta* *J*= 2.13 Hz, 2H, H-3), 7.49 (td, *orto* *J*= 7.39 Hz, *meta* *J*= 1.85 Hz, 2H, H-4), 7.19 (td, *orto* *J*= 7.53 Hz, *meta* *J*= 0.95 Hz, H-5), 6.86 (dd, *orto* *J*= 8.31 Hz, *meta* *J*= 0.96 Hz H-6). **RMN de ¹³C{¹H} (100 MHz, CDCl₃) δ ppm:** 188.6 (C-1), 158.8 (C-7), 136.0(C-6), 129.2 (C-5), 127.0 (C-2), 124.6 (C-4), 119.1 (C-3).

4.2.2. Síntesis del compuesto O(C₆H₄CH₂OH)₂ (3-O).



Esquema 18. Síntesis del compuesto O(C₆H₄CH₂OH)₂(3-O) y esquema de numeración para RMN.

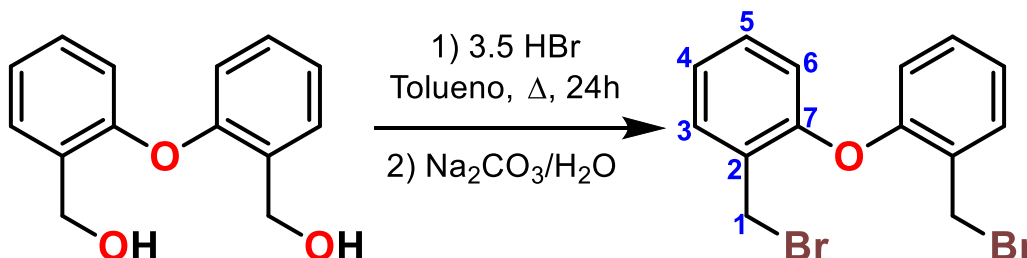
Se adaptó la síntesis de O(C₆H₄CH₂OH)₂ 3-O bis(2-hidroximetilfenil) éter de la literatura.⁶⁹ 8.8 g del compuesto O(C₆H₄COH)₂ (2-O) (38.9 mmol) fueron disueltos en 60 mL de etanol absoluto; posteriormente se añadieron 3.8 g de

⁶⁹D. Martínez-Otero, J. G. Alvarado-Rodríguez, J. Cruz-Borbolla, N. Andrade-López, T. Pandiyan, R. Moreno-Esparza, M. Florez-Alamo, J. Cantillo-Castillo, J. Polyhedron. 33 (2012) 367-377.

Na[BH₄] (97.4 mmol) y la mezcla de reacción se mantuvo en agitación por 1 hora a 0 °C y después por 3 h a temperatura ambiente. Terminado ese tiempo, la mezcla de reacción se acidificó con una disolución de HCl (20 mL de HCl (37% v/v) y 30 mL de agua destilada), se procedió a extraer el compuesto orgánico con diclorometano. El compuesto fue lavado con 60 mL de agua destilada. Se secó con Na₂SO₄. El disolvente se evaporó a presión reducida, obteniendo un líquido viscoso ámbar que, después de un par de días, se convirtió en un sólido cristalino blanco (9.35 g).

Rendimiento: 8.8675 g (99%). **PF:** 99 °C. **PM:** 230.26 g/mol. **RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ ppm:** 7.43 (dd, *orto* *J*= 7.46 Hz, *meta* *J*= 1.75 Hz, 2H, H-6), 7.28 (td, *orto* *J*= 8.48 Hz, *meta* *J*= 1.76 Hz, 2H, H-5), 7.14 (td, *orto* *J*= 7.47 Hz, *meta* *J*= 1.20 Hz, 2H, H-4), 6.86 (dd, *orto* *J*= 8.08 Hz, *meta* *J*= 1.08 Hz, 2H, H-3), 4.71 (s, 4H, H-1a), 2.68 (s, 2H, H-1b). **RMN de ¹³C{¹H} (100 MHz, CDCl₃) δ ppm:** 155.2 (C-7), 138.3 (C-3), 131.8 (C-2), 130.5 (C-6), 129.8 (C-5), 124.2 (C-6), 62.0 (C-1).

4.2.3. Síntesis del compuesto O(C₆H₄CH₂Br)₂ (4-O).



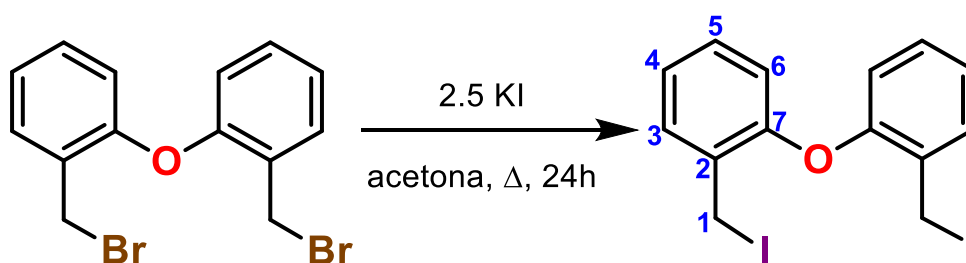
Esquema 19. Síntesis del compuesto O(C₆H₄CH₂Br)₂ (4-O) y esquema de numeración para RMN.

El compuesto dibromado **4-O** bis(2-bromometilfenil) éter fue sintetizado siguiendo el método reportado en la literatura.⁶⁹ 9.35 g del compuesto O(C₆H₄CH₂OH)₂ (40.6 mmol) fueron disueltos en 30 mL de tolueno y se añadió gota a gota una disolución de 15.3 mL de HBr (142.1 mmol) en tolueno (10 mL). Manteniendo la agitación, la mezcla de reacción se mantuvo en temperatura de reflujo por 24 h. Se añadió una disolución saturada de NaHCO₃ (20 mL) para neutralizar el ácido bromhídrico remanente. Se extrajo el compuesto orgánico con 20 mL de cloroformo. La fase orgánica se secó con Na₂SO₄. El disolvente se evaporó a presión reducida obteniendo un sólido café. El compuesto se

purificó con lavados de hexano y etanol frío con apoyo de vacío. Se obtuvo un sólido cristalino blanco.

Rendimiento: 5.5 g (40.04 %). **PF:** 78 °C. **PM:** 356.06 g/mol. **RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm:** 7.40 (dd, $J_{\text{orto}} = 7.60$ Hz, $J_{\text{meta}} = 1.73$ Hz, 2H, H-6), 7.19 (td, $J_{\text{orto}} = 8.29$ Hz, $J_{\text{meta}} = 1.76$ Hz, 2H, H-5), 7.04 (td, $J_{\text{orto}} = 8.66$ Hz, $J_{\text{meta}} = 1.18$ Hz, 2H, H-4), 6.76 (dd, $J_{\text{orto}} = 8.26$ Hz, $J_{\text{meta}} = 1.17$ Hz, 2H, H-3), 4.57 (s, 4H, H-1). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CDCl_3) δ ppm:** 154.9 (C-7), 131.5 (C-6), 130.4 (C-5), 129.0 (C-2), 124.1 (C-4), 118.6 (C-3), 28.2 (C-1).

4.2.4. Síntesis del compuesto $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{I})_2$ (5-O)



Esquema 20. Síntesis del compuesto $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{I})_2$ (5-O) y esquema de numeración para RMN.

Con base en los métodos de literatura,^{70,71} se sintetizó el compuesto $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{I})_2$ 5-O bis(2-yodometilfenil) éter. Se disolvieron 3 g de 4-O (8.4 mmol) en acetona (40 mL). Posteriormente se agregaron 3.5 g de KI (21 mmol). Se mantuvo en agitación y se colocó temperatura de reflujo por 24 h. El disolvente se evaporó a presión reducida y el compuesto obtenido se disolvió en diclorometano (50 mL). El precipitado blanco resultante se filtró en una columna de Na_2SO_4 /celita. El disolvente se evaporó a presión reducida y se obtuvo un compuesto sólido café cristalino.

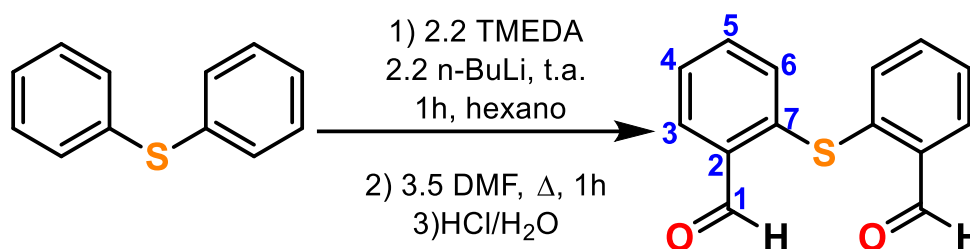
Rendimiento: 3.7 g (97 %). **PF:** 104 °C. **PM:** 450.06 g/mol. **RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm:** 7.45 (dd, $J_{\text{orto}} = 7.62$ Hz, $J_{\text{meta}} = 1.63$ Hz, 2H, H-6), 7.22 (td,

⁷⁰T. Kida, A. Kikuzawa, H. Higashimoto, Y. Nakatsuji, M. Akashi., Tetrahedron 61 (2005) 5763–5768.

⁷¹C. J. McAdam L. R. Hanton, S. C. Moratti, J. Simpson, J. Acta Crystallogr.E: Crystallogr. Commun. 71 (2015) 1505-1509.

orto $J= 7.69$ Hz, meta $J= 1.68$ Hz, 2H, H-5), 7.07 (td, orto $J= 7.52$ Hz, meta $J= 0.98$ Hz, 2H, H-4), 6.81 (dd, orto $J= 8.18$ Hz, 2H, H-3), 4.60 (s, 4H, H-1). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CDCl_3) δ ppm:** 154.3 (C-7), 131.0 (C-6), 130.4 (C-5), 129.7 (C-2), 124.1 (C-4), 118.6 (C-3), -0.03 (C-1).

4.2.5. Síntesis del compuesto $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COH})_2$ (**2-S**).



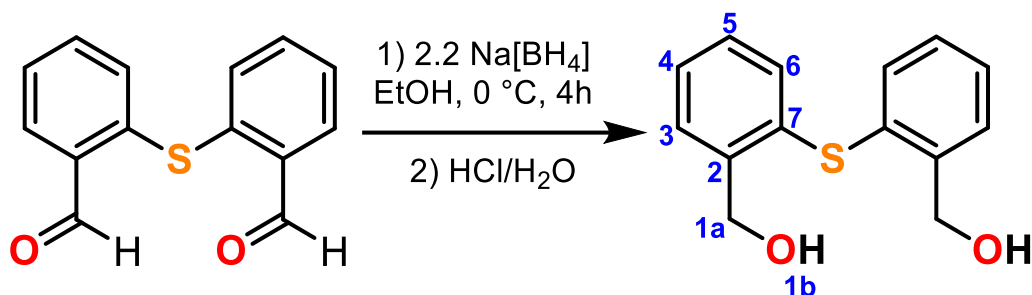
Esquema 21. Síntesis del compuesto $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COH})_2$ (**2-S**) y esquema de numeración para RMN.

El dialdehído de azufre **2-S** bis(2-formilfenil) tioéter fue sintetizado realizando modificaciones al método reportado en la literatura,⁶⁹ para mejorar el rendimiento. 5 mL de difeniltioéter (30 mmol) fueron disueltos en 40 mL de hexano anhidro, en condiciones inertes. Se añadieron 10.4 mL de *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina (TMEDA, 69 mmol) por medio de una cánula a una temperatura de 25 °C. Se agregaron 36.1 mL de *n*-butillitio en hexano (2.5 M, 90.2 mmol) gota a gota a temperatura ambiente. Se colocó el sistema a temperatura de reflujo por 40 minutos, observándose un cambio de coloración de la mezcla de reacción de beige a naranja. Se llevó el sistema a temperatura ambiente y se añadieron 8.1 mL de *N,N*- dimetilformamida (105 mmol) gota a gota. Se observó un cambio de color a una suspensión de blanca y se mantuvo la agitación por 1 h. Una disolución de HCl diluido (30 mL de HCl (37% (v/v) en 60 mL de agua destilada) fue añadido a la mezcla de reacción a baja temperatura. Se procedió a extraer la fase orgánica con 30 mL de cloroformo. Se secó la fase orgánica con Na_2SO_4 y el disolvente fue reducido a presión reducida. Se obtuvo un compuesto viscoso ámbar, que cristalizó después de 2 días.

Rendimiento: 6.5 g (90 %). **PF:** 114 °C. **PM:** 242.29 g/mol. **RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm:** 10.36 (s, 2H, H-1), 7.96 (dd, orto $J= 7.47$ Hz, meta $J= 1.82$ Hz, 2H, H-6), 7.48 (td, orto $J= 7.56$ Hz, meta $J= 1.80$ Hz, 2H, H-5), 7.20 (td, orto $J= 5.8$ Hz,

meta $J= 2.2$ Hz, 2H, H-4), 7.17 (dd, orto $J= 7.66$ Hz, meta $J= 1.55$ Hz, 2H, H-3), **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CDCl_3) δ ppm:** 191.7 (C-1), 135.1 (C-7), 134.8 (C-6), 132.0 (C-4), 132.7 (C-5), 129.0 (C-2), 128.0 (C-3).

4.2.6. Síntesis del compuesto $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})_2$ (**3-S**).

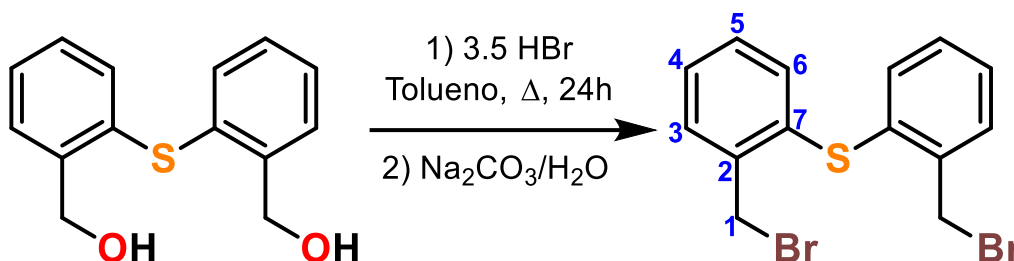


Esquema 22. Síntesis del compuesto $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})_2$ (**3-S**) y esquema de numeración para RMN.

La síntesis del diol **3-S** bis(2-hidroximetilfenil) tioéter se llevó a cabo a través de modificaciones al método reportado en 2012 por Ding y colaboradores.⁷² 6.5 g del compuesto $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO})_2$ (**2-S**) (27 mmol) se disolvieron en 40 mL de etanol absoluto. Se añadieron 2.45 g de $\text{Na}[\text{BH}_4]$ (64.8 mmol) lentamente y a baja temperatura (0 °C) para evitar que se proyectara la reacción. Se mantuvo en agitación durante 4 horas a 0 °C. Se procedió a acidificar la mezcla reacción con una disolución de HCl (10 mL de HCl (37%(v/v) en 20 mL de agua destilada) y se extrajo el compuesto orgánico con 20 mL de diclorometano. La fase orgánica se lavó con 60 mL de agua destilada y se secó (Na_2SO_4). El disolvente se evaporó a presión reducida. Se obtuvo un compuesto viscoso ámbar-amarillo.

Rendimiento: 6.5842 g (99%). **PF:** 85 °C. **PM:** 246.32 g/mol. **RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm:** 7.36 (dd, orto $J= 7.61$ Hz, 2H, H-6), 7.16 (td, orto $J= 6.2$ Hz, 2H, H-5), 7.09 (td, orto $J= 7.47$ Hz, meta $J= 0.72$ Hz, 2H, H-4), 7.03 (dd, orto $J= 6.10$ Hz, meta $J= 2.85$ Hz, 2H, H-3), 4.61 (s, 4H, H-1a), 3.16 (s, 2H, H-1b). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CDCl_3) δ ppm:** 141.3 (C-7), 133.2 (C-2), 132.1 (C-6), 128.6 (C-5), 128.5 (C-4), 127.8 (C-3), 63.1 (C-1).

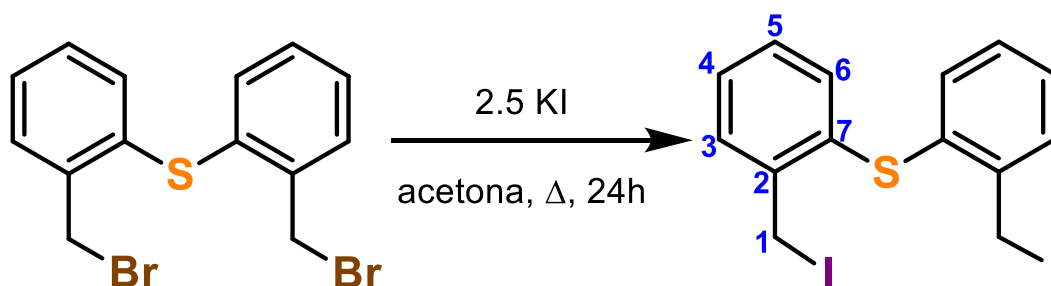
⁷²X. Ding, M. Tuikka, M. Haukka, Recent Advances in Crystallogry., IntechOpen, Cap. 7 143-168, 2012.

4.2.7. Síntesis del compuesto $S(C_6H_4CH_2Br)_2$ (**4-S**)

Esquema 23. Síntesis del compuesto $S(C_6H_4CH_2Br)_2$ (**4-S**) y esquema de numeración para RMN.

La obtención del compuesto dibromado **4-S** bis(2-bromometilfenil) tioéter se realizó de acuerdo con la metodología ya reportada.⁶⁹ 6.6 g de $S(C_6H_4CH_2OH)_2$ (26.79 mmol) fueron disueltos en 20 mL de tolueno, posteriormente se adicionó lentamente una disolución de 10.8 mL de HBr (93.76 mmol) en 10 mL de tolueno. Se mantuvo el sistema en agitación y temperatura de reflujo por 24 h. Terminado el tiempo de reacción, se añadió una disolución saturada de $NaHCO_3$ para neutralizar el ácido remanente de la reacción. Se extrajo la fase orgánica con 20 mL de cloroformo y se secó con Na_2SO_4 . Se evaporó el disolvente a presión reducida obteniendo un líquido viscoso café-ámbar. Para la purificación del compuesto **4-S** se realizó una columna cromatográfica, utilizado sílica gel como fase estacionaria y diclorometano como eluyente. Después de la purificación se obtuvo un líquido traslúcido amarillo, el cual cristalizó con el paso de dos días, después de sembrar cristales.

Rendimiento: 3.7 g (32 %). **PF:** 74 °C. **PM:** 372.12 g/mol. **RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm:** 7.50 (dd, $ortho J = 7.58$ Hz, $meta J = 2.03$ Hz, 2H, H-6), 7.29 (td, $ortho J = 7.72$ Hz, $meta J = 1.87$ Hz, 2H, H-5), 7.24 (td, $ortho J = 7.68$ Hz, $meta J = 2.86$ Hz, 2H, H-4), 7.19 (dd, $ortho J = 7.59$ Hz, $meta J = 2.07$ Hz, 2H, H-3), 4.74 (s, 4H, H-1). **RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (100 MHz, $CDCl_3$) δ ppm:** 138.4 (C-7), 135.1 (C-2), 134.0 (C-6), 131.0 (C-5), 129.6 (C-4), 128.1 (C-3), 31.6 (C-1).

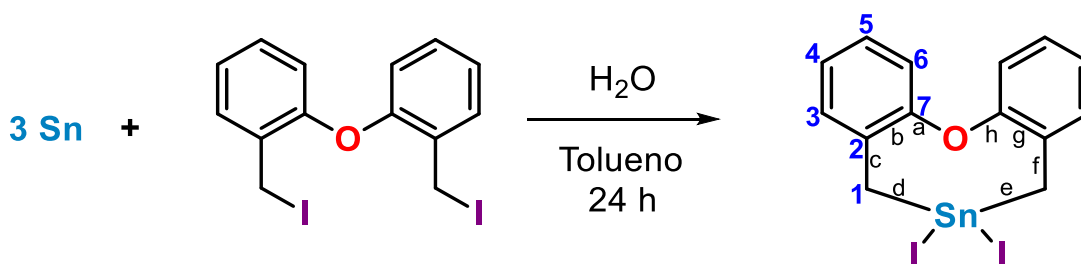
4.2.8. Síntesis del compuesto $S(C_6H_4CH_2)_2$ (**5-S**)

Esquema 24. Síntesis del compuesto $S(C_6H_4CH_2)_2$ (**5-S**) y esquema de numeración para RMN.

El compuesto **5-S** bis(2-yodometilfenil) tioéter fue sintetizado utilizando como referencia el método reportado.⁶⁹ 1.0 g de **4-S** (2.69 mmol) se disolvió en 25 mL de acetona, y se añadieron 1.12 g de KI (6.72 mmol); el sistema se colocó a temperatura de reflujo por 24 h. Se evaporó el disolvente a presión reducida. Se disolvió el sólido resultante en 30 mL de diclorometano y se filtró en una columna de celita/ Na_2SO_4 . Se evaporó el disolvente a presión reducida y se obtuvo un sólido café.

Rendimiento: 3.7 g, (97 %). **PF:** 110 °C. **PM:** 466.12 g/mol. **RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm:** 7.45 (dd, $ortho J= 7.56$ Hz, $meta J= 1.51$ Hz, 2H, H-6), 7.22 (td, $ortho J= 7.38$ Hz, $meta J= 1.55$ Hz, 2H, H-5), 7.17 (td, $ortho J= 7.49$ Hz, $meta J= 1.56$ Hz, 2H, H-4), 7.11 (dd, $ortho J= 7.70$ Hz, $meta J= 1.47$ Hz, 2H, H-3), 4.64 (s, 4H, H-1). **RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (100 MHz, $CDCl_3$) δ ppm:** 139.8 (C-7), 134.1 (C-2), 133.9 (C-6), 130.6 (C-5), 129.1 (C-4), 128.1 (C-3), 4.0 (C-1).

4.3. Síntesis de compuestos organometálicos de estaño

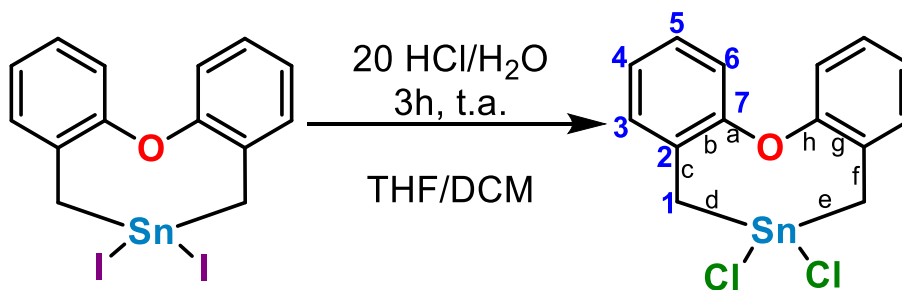
4.3.1. Síntesis del complejo $[O(C_6H_4CH_2)_2]SnI_2$ (**6-O**)

Esquema 25. Síntesis del compuesto $[O(C_6H_4CH_2)_2]SnI_2$ (**6-O**) y esquema de numeración para RMN.

El compuesto **6-O** 5,5-diyododibenzo[b,g]-1-oxa-5-estanocano fue sintetizado utilizando como referencia el trabajo publicado por Sisido y colaboradores.⁵⁴ 0.500 g (1.11 mmol) del precursor $O(C_6H_4CH_2)_2$ (**5-O**) se disolvieron en 30 mL de tolueno. A 0.3858 g (3.33 mmol) de estaño metálico en polvo se añadió 1 gota de agua (5% p/p) y se mezcló hasta formar una especie de pasta, posteriormente, se añadieron 10 mL de tolueno y se mantuvo en agitación vigorosa, hasta lograr la dispersión total del estaño. Se colocó el sistema en un baño de grasa a 105 °C. Se adicionó gota a gota la disolución del precursor diyodado mediante un embudo de adición. Se mantuvo en agitación vigorosa por 24 h bajo atmósfera de nitrógeno. Se llevó a temperatura ambiente y se filtró en una columna Na_2SO_4 /Celita con una cánula, obteniendo una disolución de amarillo claro. Se evaporó el disolvente a presión reducida obteniendo un sólido espumoso color amarillo.

Rendimiento: 0.2209 g (35 %). **PF:** -. **PM:** 568.77 g/mol. **RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ ppm:** 7.33 (dd, $ortho J= 7.52$ Hz, $meta J= 1.58$ Hz, 2H, H-6), 7.26 (td, $ortho J= 6.44$ Hz, $meta J= 1.74$ Hz, 2H, H-5), 7.15 (td, $ortho J= 7.56$ Hz, $meta J= 1.34$ Hz, 2H, H-4), 7.08 (dd, $ortho J= 7.97$ Hz, $meta J= 1.29$ Hz, 2H, H-3), 3.10 {s, 4H, 2J (H- $^{119/117}Sn$)} = 74.16/70.88 Hz, Sn- CH_2 }. **RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (100 MHz, $CDCl_3$) δ ppm:** 152.6 (C-7), 130.8 (C-6), 129.7 (C-2), 128.0 (C-5), 125.3 (C-4), 119.8 (C-3), 27.7 {Sn- CH_2 ; 1J (C- $^{119/117}Sn$) = -401.2/383.2 Hz}. **RMN de $^{119}Sn\{^1H\}$ (149 MHz, $CDCl_3$) δ ppm:** -182.2

4.3.2. Síntesis del complejo $[\{O(C_6H_4CH_2)_2\}SnCl_2]$ (**7-O**)

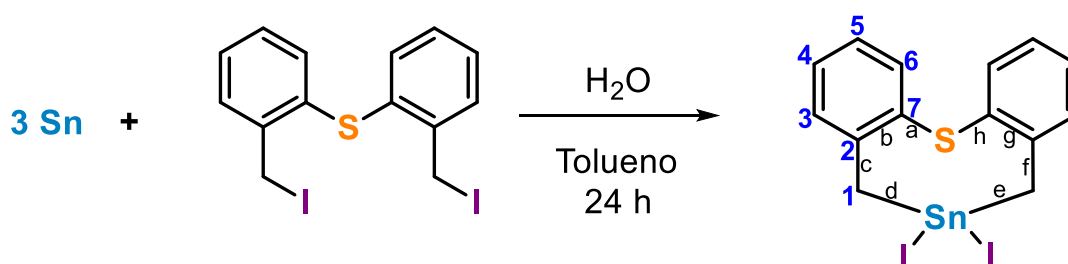


Esquema 26. Síntesis del compuesto $[\{O(C_6H_4CH_2)_2\}SnCl_2]$ (**7-O**) y esquema de numeración para RMN.

Para la síntesis del compuesto **7-O** 5,5-diclorodibenzo[b,g]-1-oxa-5-estanocano se utilizó como referencia el trabajo reportado por Steller B. en 2019.⁷³ Se pesaron 0.200 g de $[\{O(C_6H_4CH_2)_2\}SnI_2]$ (**6-O**) (0.5183 mmol) y se disolvieron en 15 mL de una mezcla THF/DCM (1:3). Se adicionaron 15 mL de una disolución de HCl (1.5 mL en 13.5 mL de agua destilada) y se mantuvo en agitación vigorosa por 1.5 h. Se retiró la fase acuosa y se volvió a añadir una nueva disolución de HCl (misma cantidad) y se dejó reaccionar por 90 minutos más. Se retiró la fase acuosa; la fase orgánica se secó con Na₂SO₄. Se evaporó el disolvente a presión reducida. Se obtuvo un sólido espumoso café/naranja. Para su purificación se cristalizó el compuesto por medio de difusión líquido en DCM/pentano 1:5. Se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos-X de monocristal.

Rendimiento: 0.1400 g (70 %). **PF:** 108 °C. **PM:** 385.86 g/mol. **RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃)** δ ppm: 7.36 (dd, *orto* *J*= 7.42 Hz, *meta* *J*= 1.65 Hz, 2H, H-6), 7.26 (td, *orto* *J*= 7.85 Hz, *meta* *J*= 1.90 Hz, 2H, H-5), 7.18 (td, *orto* *J*= 7.45 Hz, *meta* *J*= 1.36 Hz, 2H, H-4), 7.12 (dd, *orto* *J*= 8.11 Hz, *meta* *J*= 1.40 Hz, 2H, H-3), 2.84 {s, 4H, ²*J*(H-Sn) = 89.84/85.98 Hz, Sn-CH₂}. **RMN de ¹³C{¹H} (100 MHz, CDCl₃)** δ ppm: 153.77 (C-7), 131.38 (C-6), 128.16 (C-5), 127.75 (C-2), 125.63 (C-4), 119.33 (C-3), 25.72 {Sn-CH₂; ¹*J*(C-^{119/117}Sn) = -520.04 / 496.92 Hz. **RMN de ¹¹⁹Sn{¹H} (149 MHz, CDCl₃)** δ ppm: 48.81

4.3.3. Síntesis del complejo $[\{S(C_6H_4CH_2)_2\}SnI_2]$ (**6-S**)



Esquema 27. Síntesis del compuesto $[\{S(C_6H_4CH_2)_2\}SnI_2]$ (**6-S**) y esquema de numeración para RMN.

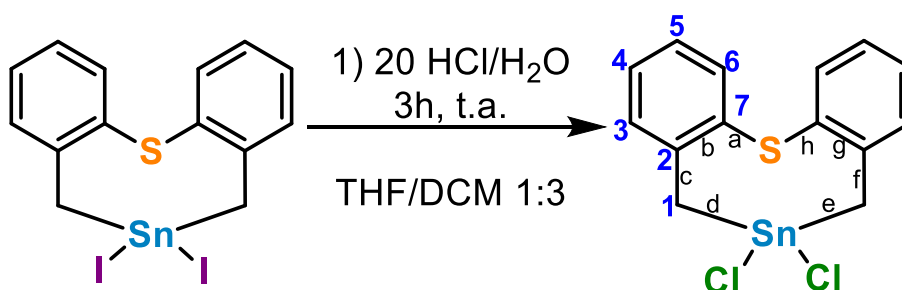
El compuesto **6-S** 5,5-diyododibenzo[b,g]-1-tia-5-estanocano fue sintetizado a través de síntesis directa modificando las condiciones reportadas.⁶⁷ 0.500 g del

⁷³B. Steller, R. Fischer, Eur. J. Inorg. Chem. 21(2019) 2591–2597.

precursor $S(C_6H_4CH_2)_2$ (**5-S**) (1.07 mmol) se disolvieron en 30 mL de tolueno. A 0.386 g (3.25 mmol) de estaño metálico en polvo se añadió 1 gota de agua, se mezcló hasta formar una especie de pasta, se añadieron 10 mL de tolueno y se mantuvo en agitación vigorosa hasta lograr la dispersión total del estaño. Se colocó el sistema en un baño de aceite a 105 °C. Se adicionó gota a gota la disolución del precursor diiodado (**5-S**). Se agitó vigorosamente por 24 h bajo atmósfera de nitrógeno. Se llevó a temperatura ambiente y se filtró en una columna Na_2SO_4 /Celita con una cánula, obteniendo una disolución de amarillo claro. Se evaporó el disolvente a presión reducida obteniendo un sólido espumoso color amarillo/naranja. Se realizó lavado con hexano. Para su purificación se cristalizó por difusión líquido-líquido $CHCl_3$ /pentano 1:5, dejando evaporar lentamente. Se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos-X de monocristal.

Rendimiento: 0.2190 g (35 %). **PF:** 151 °C. **PM:** 584.83 g/mol. **RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$), δ ppm:** 7.46 (dd, $ortho J= 7.68$ Hz, $meta J= 1.45$ Hz, 2H, H-6), 7.24 (td, $ortho J= 7.71$ Hz, $meta J= 1.45$ Hz, 2H, H-5), 7.16 (td, $ortho J= 7.44$ Hz, $meta J= 1.43$ Hz, 2H, H-4), 7.32 (dd, $ortho J= 7.56$ Hz, $meta J= 1.59$ Hz, 2H, H-3), 3.07 {s, 4H, 2J (H- $^{119/117}Sn$) = 74.96/71.66 Hz, Sn- CH_2 }. **RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (100 MHz, $CDCl_3$) δ ppm:** 141.7 (C-7), 134.06 (C-6), 132.4 (C-2), 130.27 (C-5), 129.8 (C-4), 127.4 (C-3), 35.0 {Sn- CH_2 ; 1J (C- $^{119/117}Sn$) = 425.6 / 406.4 Hz. **RMN de $^{119}Sn\{^1H\}$ (149 MHz, $CDCl_3$) δ ppm:** -238.8

4.3.4. Síntesis del complejo $[\{S(C_6H_4CH_2)_2\}SnCl_2]$ (**7-S**)



Esquema 28. Síntesis del compuesto $[\{S(C_6H_4CH_2)_2\}SnCl_2]$ (**7-S**) y esquema de numeración para RMN.

La síntesis del compuesto **7-S** 5,5-diclorodibenzo[b,g]-1-tia-5-estanocano se realizó tomando como referencia el trabajo de Steller.⁷³ 0.200 g de $[(\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2)_2\text{SnI}_2]$ (**6-S**, 0.3418 mmol) se disolvieron en 15 mL de una mezcla THF/DCM (1:3). Se adicionaron 15 mL de una disolución de HCl (1 mL en 14 mL de agua destilada) y se mantuvo en agitación vigorosa por 1.5 h. Se retiró la fase acuosa y se volvió a añadir nuevamente la disolución de HCl (misma cantidad) y se dejó reaccionar por el mismo tiempo. Se retiró la fase acuosa y la fase orgánica se secó con Na_2SO_4 . Se evaporó el disolvente a presión reducida. Se obtuvo un sólido espumoso café/naranja. Para su purificación se cristalizó el compuesto por medio de difusión líquido en CHCl_3 /pentano 1:5. Se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos-X de monocristal.

Rendimiento: 0.0340 g (25 %). **PF:** 115 °C. **PM:** 401.93 g/mol. **RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3), δ ppm:** 7.57 (dd, $^{\text{orto}}J = 7.87$ Hz, $^{\text{meta}}J = 1.43$ Hz, 2H, H-6), 7.35. (td, $^{\text{orto}}J = 7.37$ Hz, $^{\text{meta}}J = 1.37$ Hz, 2H, H-5), 7.25 (td, $^{\text{orto}}J = 1.88$ Hz, $^{\text{meta}}J = 1.41$ Hz, 2H, H-4), 7.40 (dd, $^{\text{orto}}J = 7.63$ Hz, $^{\text{meta}}J = 1.49$ Hz, 2H, H-3), 2.91 {s, 4H, $^2J(\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 88.7$ Hz, Sn- CH_2 }. **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CDCl_3) δ ppm:** 140.2 (C-7), 134.0 (C-6), 132.1 (C-2), 130.9 (C-5), 130.3 (C-4), 127.8 (C-3), 33.2 {Sn- CH_2 ; $^1J(\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 540.4 / 528.3$ Hz. **RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (149 MHz, CDCl_3) δ ppm:** 12.4

4.4. Estudios de difracción de rayos X de monocristal

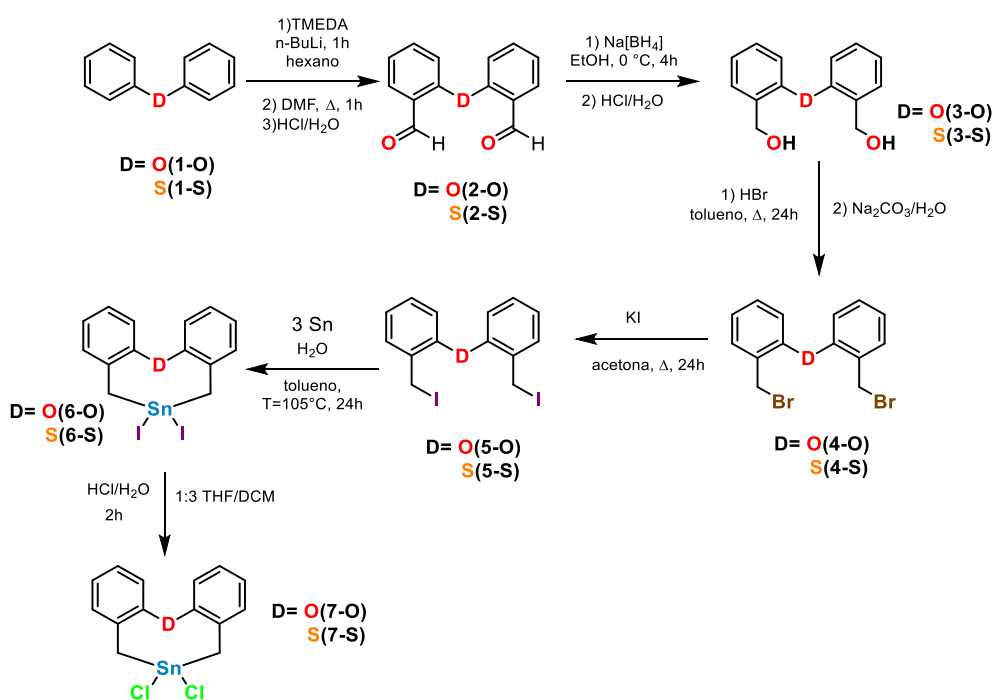
Los estudios de difracción de rayos X de monocristal de **4-O**, **4-S**, **5-O**, **5-S**, **6-S**, **7-O** y **7-S** fueron realizados con un difractómetro de rayos X Gemini Oxford CCD con doble fuente de irradiación (Cu y Mo) a 295 K o con un equipo Bruker APEX DUO con un detector Apex II CCD con radiación $\text{MoK}\alpha$ mediante una microfuelle Incoatec a 100 K. Los datos fueron integrados, escalados y promediados mediante el programa CrysAlis (para **4-O**, **4-S**, **5-O**, **5-S**, **6-S**, **7-O** y **7-S**) y SAINT (para **4-O**, **4-S**, **5-O**, **5-S**, **6-S**, **7-O** y **7-S**). La solución inicial fue resuelta con el programa ShelXT y refinada con el programa ShelXL usando una minimización de mínimos cuadrados en F^2 , programas que fueron usados a través del paquete modular OLEX2. Los parámetros de desplazamientos anisotrópico para los átomos no hidrogenoides fueron refinados. Las posiciones de los átomos de hidrógenos fueron fijadas con un parámetro isotrópico común.

Resultados y discusión

5. Resultados y discusión

5.1. Síntesis de los compuestos

Se prepararon los compuestos precursores diyodados **5-O** y **5-S** mediante una síntesis lineal (Esquema 29). De forma global, se partió de la formilación doble de difeniléter o difeniltioéter mediante la litiación regioselectiva doble para dar **2-O** y **2-S**, seguida de la reducción de sus grupos $-\text{CHO}$ a los grupos $-\text{CH}_2\text{OH}$, lo que dio lugar a los compuestos **3-O** y **3-S**. La reacción de estos dioles con HBr permitieron la obtención de los precursores **4-O** y **4-S**. Finalmente, al intercambiar los átomos de bromo por átomos de yodo utilizando KI permitió la síntesis de los compuestos de interés **5-O** y **5-S**. Una vez obtenidos estos precursores diyodados, se sometieron a condiciones de adición oxidativa con estaño metálico en polvo; esto permitió la formación de los compuestos organometálicos de estaño(IV) **6-O** y **6-S**. Finalmente, se exploró la reacción de intercambio de halógeno yodo-por-cloro para preparar los compuestos **7-O** y **7-S**.



Esquema 29. Síntesis lineal de los compuestos organometálicos de estaño(IV) de fórmula general $[\text{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{SnX}_2]$

A continuación se presenta y discute la caracterización estructural de los compuestos sintetizados.

5.2. Resonancia magnética nuclear

Los pares de compuestos (**2-O** y **2-S**), (**3-O** y **3-S**) y (**4-O** y **4-S**) ya han sido reportados en el grupo de trabajo y en diferentes artículos.^{67, 69} Los datos espectroscópicos de RMN de los compuestos diyodados (**5-O** y **5-S**) se presentan en la parte experimental. Adicionalmente, se obtuvieron cristales de los compuestos precursores (**4-O**, **5-O**, **4-S** y **5-S**) con fórmula molecular $D(C_6H_4CH_2X)_2$ ($D = O, S$; $X = Br, I$) y sus estructuras moleculares y cristalinas se presentan y discuten en la sección de difracción de rayos X.

A continuación, se presentan los resultados de la técnica de RMN de 1H , $^{13}C\{^1H\}$ y $^{119}Sn\{^1H\}$ en disolución de los compuestos $[(D(C_6H_4CH_2)_2)_2SnX_2]$ ($D = O, S$, $X = Cl, I$) así como la asignación de las señales y la discusión.

5.2.1. Resonancia magnética nuclear de 1H

Los espectros de RMN de 1H se obtuvieron en $CDCl_3$ a temperatura ambiente; los desplazamientos químicos son relativos a la señal residual del disolvente. En todos los sistemas tanto los desplazamientos químicos como las constantes de acoplamiento se midieron directamente en los espectros correspondientes que resultaron ser de primer orden, es decir, la diferencia en valor absoluto entre los desplazamientos químicos ($|\delta_1 - \delta_2|$; en Hz) de dos núcleos que están acoplados con respecto a la constante de acoplamiento (J_{1-2} ; en Hz) cumple con la relación siguiente:

$$\frac{|\delta_1 - \delta_2|}{J_{1-2}} > 8$$

5.2.1.1. RMN de 1H del complejo $[(O(C_6H_4CH_2)_2)_2SnI_2]$ (**6-O**)

El espectro de RMN de 1H del compuesto mononuclear **6-O** muestra cinco grupos de señales con intensidades relativas 1:1:1:1:2, donde cuatro de las señales corresponden a los protones de los anillos aromáticos y presentan un patrón de acoplamiento ABCD (Figura 14). Las señales observadas como doble de dobles son asignadas para **H6** en 7.33 ppm y **H3** en 7.08 ppm. Las dos señales triples de dobles son asignadas para **H5** en 7.26 ppm y **H4** en 7.15 ppm. Los protones de los metilenos en **H1** se observaron como una señal simple en

3.10 ppm. En esta señal, se notó un cambio importante en su desplazamiento químico con respecto al del precursor diyodado (**5-O**), al cambiar de 4.60 a 3.10 ppm. La señal de los hidrógenos en **H1** experimentan una protección debido a la unión con estaño, lo cual hace que esta se desplace hacia frecuencias menores. Adicionalmente, en esta señal de **H1**, están presentes señales satélites debidas al acoplamiento de estos protones con los isótopos ^{119}Sn y ^{117}Sn , con un valor de $^2J_{(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn})} = 74.2/70.9$ Hz.

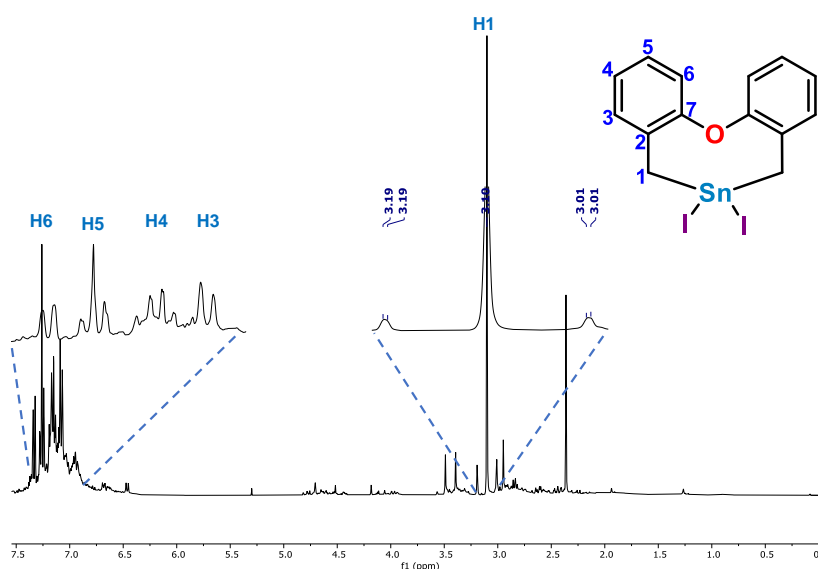


Figura 14. Espectro de RMN de ^1H del compuesto $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnI}_2]$ (400 MHz, CDCl_3).

5.2.1.2. RMN de ^1H del complejo $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnCl}_2]$ (**7-O**)

El espectro de RMN de ^1H del compuesto mononuclear **7-O** muestra cinco grupos de señales con intensidades relativas 1:1:1:1:2, donde cuatro de las señales corresponden a los protones de los anillos aromáticos, presentando un patrón ABCD (Figura 15). Las señales observadas como doble de dobles son asignadas para **H6** en 7.36 ppm y **H3** en 7.12 ppm. Las dos señales triples de dobles son asignadas para **H5** en 7.26 ppm y **H4** en 7.18 ppm. Los protones de los metilenos en **H1** se observan como una señal simple en 3.84 ppm. Al igual que en el compuesto **6-O**, la señal de **H1** también mostró un cambio en el desplazamiento químico al compararse, ahora, con en el fragmento $-\text{CH}_2-$ del complejo mononuclear $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnI}_2]$ (**6-O**), al pasar de 3.10 ppm en **6-O** a 2.84 ppm en **7-O**, debido al mayor efecto electroattractor que ejercen los átomos de cloro en comparación a los átomos de yodo. En la señal de **H1** también están

presentes señales satélites debidas al acoplamiento de los protones con los dos isótopos de estaño activos en RMN. La constante de acoplamiento a dos enlaces determinada es ${}^2J_{(H-^{119/117}Sn)} = 89.8/86.0$ Hz.

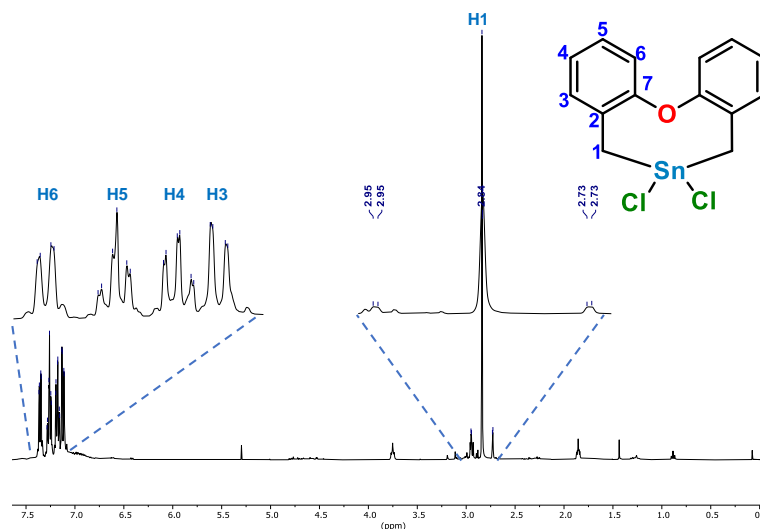


Figura 15. Espectro de 1H para el compuesto $[[O(C_6H_4CH_2)_2]SnCl_2]$ (7-O) (400 MHz, $CDCl_3$).

5.2.1.3. RMN de 1H del complejo $[[S(C_6H_4CH_2)_2]SnI_2]$ (6-S)

El espectro de RMN de 1H del compuesto mononuclear **6-S** muestra cinco grupos de señales con intensidades relativas 1:1:1:1:2 donde cuatro de las señales corresponden a los protones de los anillos aromáticos y presentan un patrón ABCD (Figura 16). La asignación de las señales observadas como doble de dobles y triples de dobles se muestra en la Figura 16. Al igual que en los compuestos con **D** = O, los protones de los metilenos **H1** se observan como una señal simple en 3.07 ppm, la cual se encuentra desplazada respecto al precursor diyodado **5-S** (4.64 ppm). La señal de los hidrógenos **H1** experimentan una protección debido a la unión con estaño, lo cual hace que esta se desplace hacia frecuencias menores. En este caso se observa también que la señal **H1** tiene señales satélites debidos al acoplamiento entre H y Sn, con constantes de acoplamiento ${}^2J_{(H-^{119/117}Sn)} = 75.0/71.7$ Hz.

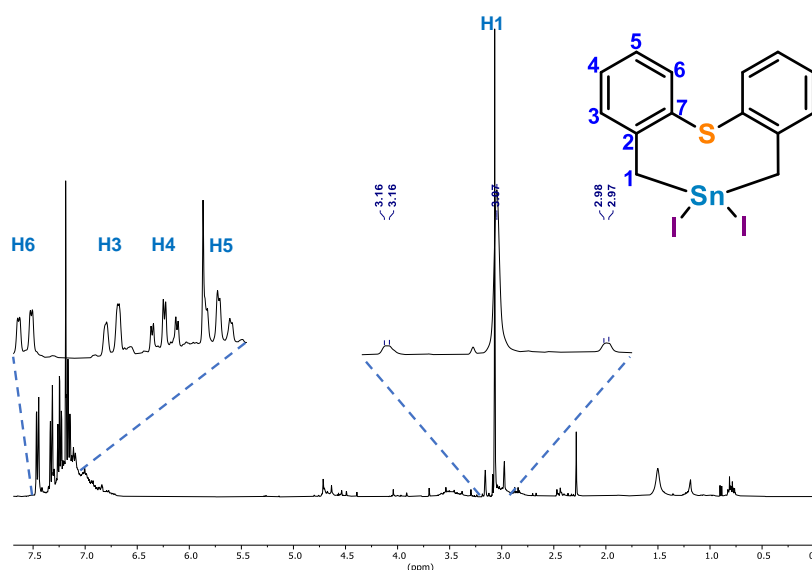


Figura 16. Espectro de ^1H para el compuesto $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnI}_2]$ (**6-S**) (400 MHz, CDCl_3).

5.2.1.4. RMN de ^1H del complejo $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnCl}_2]$ (**7-S**)

El espectro de RMN de ^1H del compuesto mononuclear **7-S** muestra también cinco grupos de señales con intensidades relativas 1:1:1:1:2, donde cuatro de las señales corresponden a los protones de los anillos aromáticos, presentando el patrón ABCD; la asignación se muestra en la Figura 17. De nuevo, la señal de **H1** en **7-S** muestra un cambio relevante en el desplazamiento químico hacia frecuencias menores (2.91 ppm) en comparación con el complejo mononuclear $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnI}_2]$ (**6-S**) que aparece en 3.07 ppm debido al cambio de ligantes exocíclicos. Finalmente, en la señal en **H1**, están presentes señales satélites debidas al acoplamiento de H con Sn, con un valor de $^2J(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn}) = 89.8/86.0$ Hz.

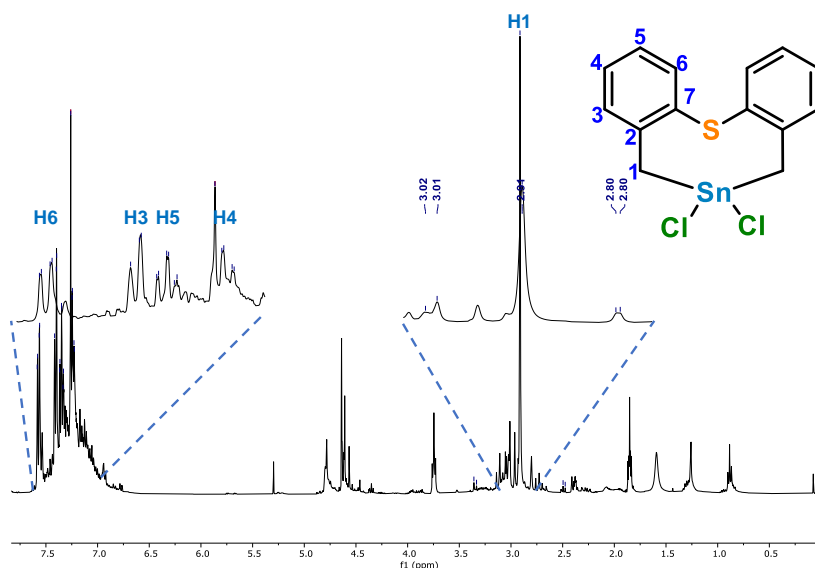


Figura 17. Espectro de ^1H para el compuesto $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnCl}_2]$ (7-S) (400 MHz, CDCl_3).

5.2.2. Resonancia magnética nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

Los espectros de RMN de ^{13}C se corrieron en CDCl_3 a temperatura ambiente; los desplazamientos químicos son relativos a la señal residual del disolvente deuterado CDCl_3 . En todos los sistemas los desplazamientos químicos se midieron directamente en el espectro, así como las constantes de acoplamiento vistas a través de las señales satélites de los complejos de estaño.

5.2.2.1. RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnI}_2]$ (6-O)

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnI}_2]$ (6-O) se muestra en la Figura 18. En frecuencias altas se encuentran seis señales que corresponden a los seis tipos de carbonos aromáticos que contiene la molécula. Por otra parte, los carbonos metilénicos se observan como una señal simple a 27.7 ppm con sus señales satélites, debido al acoplamiento que tiene con los isótopos de estaño (^{119}Sn y ^{117}Sn) activos en RMN, con constantes de acoplamiento $^1J_{(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn})} = 401.2/383.2$ Hz, corroborando la unión C-Sn.

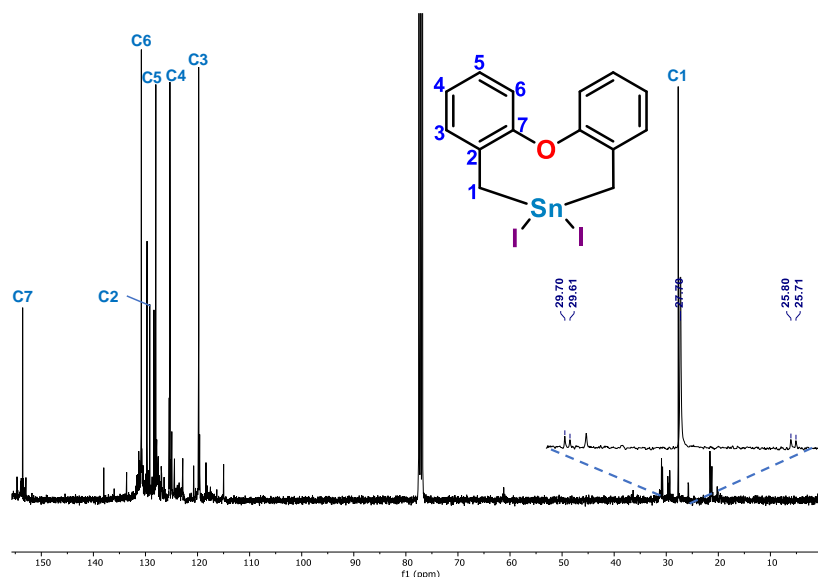


Figura 18. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN para el compuesto $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnI}_2]$ (**6-O**) (100 MHz, CDCl_3).

5.2.2.2. RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnCl}_2]$ (**7-O**)

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnCl}_2]$ (**7-O**) se muestra en la Figura 19. En frecuencias altas se encuentran seis señales que corresponden a los seis tipos de carbonos aromáticos que contiene la molécula. Por otra parte, los carbonos metilénicos se observan como una señal simple a 25.7 ppm con sus señales satélites, debido al acoplamiento entre el ^{13}C y los isótopos del estaño (^{119}Sn y ^{117}Sn). Las constante de acoplamiento $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}) = 520.0/496.9$ Hz confirma el enlace C–Sn.

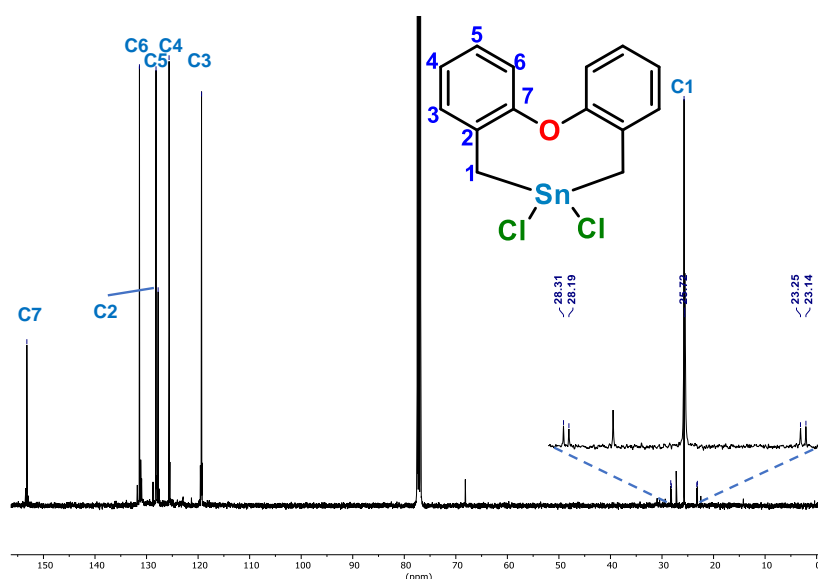


Figura 19. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnCl}_2]$ (**6-O**) (100 MHz, CDCl_3).

5.2.2.3. RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnI}_2]$ (**6-S**)

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnI}_2]$ (**6-S**) se muestra en la Figura 20. En frecuencias altas se encuentran seis señales que corresponden a los seis tipos de carbonos aromáticos que contiene la molécula. Por otra parte, los carbonos metilénicos se observan como una señal simple a 35.0 ppm con sus señales satélites, debido al acoplamiento que tiene con los isótopos de estaño activos en RMN. En este caso, las constantes de acoplamiento son $^1J_{(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn})} = 425.6/406.4$ Hz, confirmando así la presencia del enlace C–Sn.

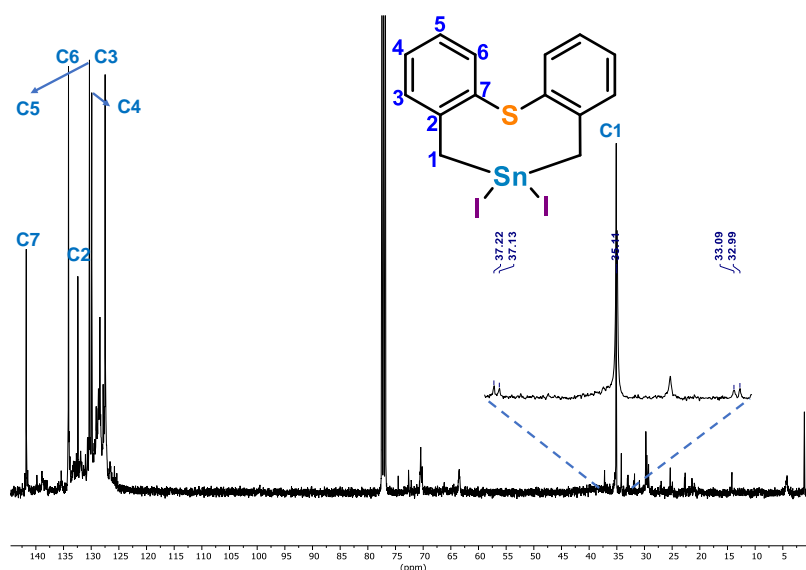


Figura 20. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnI}_2]$ (**6-S**) (100 MHz, CDCl_3).

5.2.2.4. RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnCl}_2]$ (**7-S**)

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnI}_2]$ (**7-S**) se muestra en la Figura 21. Como en los casos anteriores, en frecuencias altas se encuentran seis señales que corresponden a los seis tipos de carbonos aromáticos. Por otra parte, los carbonos metilénicos se observan como una señal simple a 33.2 ppm con sus señales satélites. Para este compuesto, las constantes de acoplamiento a un enlace C–Sn son $^1J_{(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn})} = 540.4/528.3$ Hz, corroborando el enlace entre C y Sn.

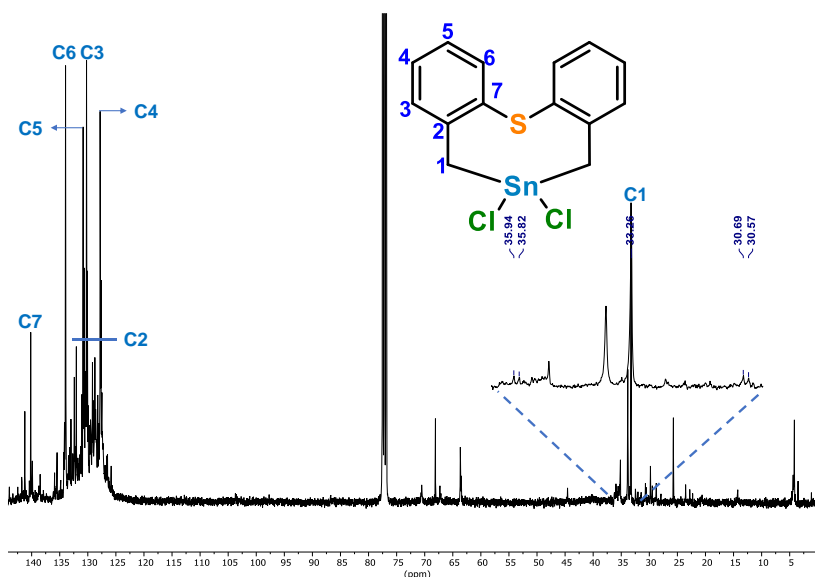
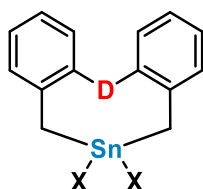


Figura 21. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto $[(\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2)\text{SnCl}_2]$ (**7-S**) (100 MHz, CDCl_3).

En la Tabla 4 se resumen los valores de las constantes de acoplamiento ^{13}C - $^{119/117}\text{Sn}$ a un enlace para los compuestos $[(\text{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2)\text{SnX}_2]$.

Tabla 4. Valores de las constantes de acoplamiento ^{13}C - $^{119/117}\text{Sn}$ a un enlace para los compuestos $[(\text{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2)\text{SnX}_2]$ (en Hz). Los valores en paréntesis son para la relación $^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn})/^1J(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn})$.



	X = Cl	X = Br	X = I
D = O	520.0/496.9	471.8/450.9	401.2/383.2
D = S	540.4/528.3	493.5/471.6	425.6/406.4

Los valores de los compuestos dibromados fueron obtenidos de la referencia 67

De los valores de la tabla se observa que, conforme la electronegatividad del ligante halógeno aumenta, el valor de las constantes es mayor. Esto va acorde a que al aumentar el número de coordinación del átomo central (estaño) aumenta la constante de acoplamiento. Así como el carácter s que tiene el enlace Sn-X,

lo cual aumenta la constante de acoplamiento. Esto también relaciona con la interacción $D \rightarrow Sn$, la cual aumenta..

5.2.3. Resonancia magnética nuclear de $^{119}Sn\{^1H\}$

Los espectros de RMN de $^{119}Sn\{^1H\}$ de todos los compuestos de organoestaño se corrieron en disolución de $CDCl_3$ a temperatura ambiente. Con fines de comparación se apilaron los espectros incluyendo a los compuestos dibromados $[\{D(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2]$ ($D = O, S$) cuyos desplazamientos químicos fueron obtenidos de la referencia [67].

5.2.3.1. RMN de $^{119}Sn\{^1H\}$ de los complejos $[\{O(C_6H_4CH_2)_2\}SnI_2]$ (6-O) y $[\{O(C_6H_4CH_2)_2\}SnCl_2]$ (7-O)

Se puede observar en la Figura 22 que, conforme disminuye la electronegatividad del ligante exocíclico X ($X = Cl, Br$ y I) en los compuestos $[\{O(C_6H_4CH_2)_2\}SnX_2]$ la señal de RMN de $^{119}Sn\{^1H\}$ se desplaza hacia frecuencias menores. De forma alterna, conforme aumenta la polarización del ligante ($Cl < Br < I$), se ejerce un efecto de mayor protección hacia el átomo central de estaño.

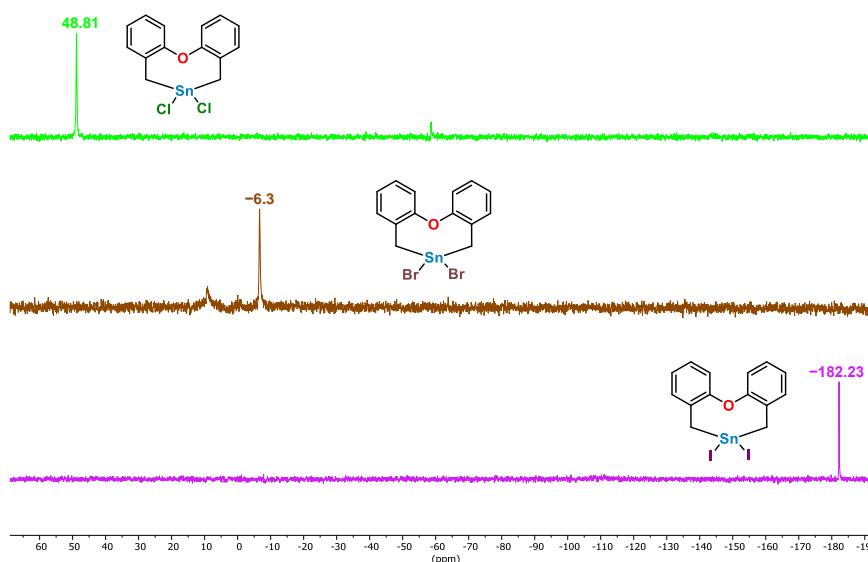


Figura 22. Desplazamientos químicos de $^{119}Sn\{^1H\}$ para los compuestos 6-O y 7-O (149 MHz, $CDCl_3$) y para el derivado análogo dibromado⁶⁷

5.2.3.2. RMN de ^1H del complejo $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnI}_2]$ (6-S) y $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnCl}_2]$ (7-S)

Al analizar los datos de la Figura 23 se observa un comportamiento análogo al de los compuestos $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnX}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

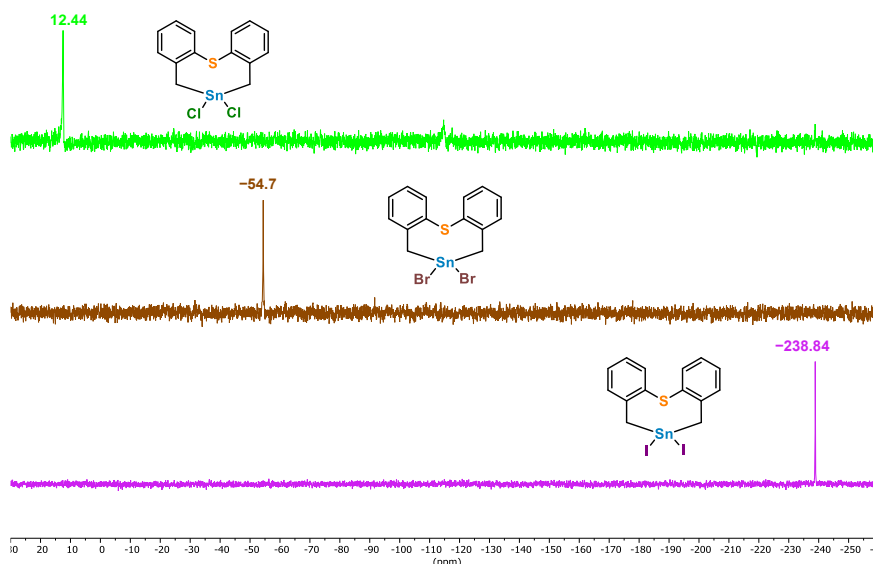


Figura 23. Desplazamientos químicos de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos **6-S** y **7-S** (149 MHz, 20°C en CDCl_3) y para el derivado análogo dibromado⁶⁷

Como se puede visualizar, hay un efecto que tiene el átomo donador ($\text{D} = \text{O}, \text{S}$), en el desplazamiento químico de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$. Al comparar los espectros de RMN entre ambas series, se aprecia cómo el átomo de azufre tiene un efecto protector sobre el átomo central de estaño, ya que en todos los compuestos con $\text{D} = \text{S}$, los desplazamientos químicos se encuentran a frecuencias menores, comparados con sus análogos oxigenados ($\text{D} = \text{O}$). Esto puede a causa de la mayor polarización que tiene el átomo de azufre, por su naturaleza de base blanda, logra una mayor interacción con el átomo de estaño, confiriéndole mayor protección al entorno del átomo de estaño. De igual manera se aprecia el efecto que tiene los halonegros ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), el cual entre mayor electronegatividad tiene mayor desprotección ocasiona hacia el átomo de estaño.

5.3. Comparación con otros compuestos organometálicos de estaño conteniendo el fragmento $-\text{CH}_2-\text{Sn}(\text{IV})$

Para llevar a cabo un análisis más detallado de los compuestos **6-O**, **7-O**, **6-S** y **7-S**, se realizó una comparación con otros compuestos organometálicos de estaño con entornos y estructuras similares, los cuales contienen fragmentos metilénicos $[-\text{CH}_2-\text{Sn}(\text{IV})]$. En la Tabla 5 se presentan los datos de forma resumida. Para el análisis, los compuestos fueron clasificados en tres grupos, con características similares en función de la promoción o no de la hipervalencia del átomo central de estaño. En la Figura 24 se muestra la estructura general de los compuestos clasificados.

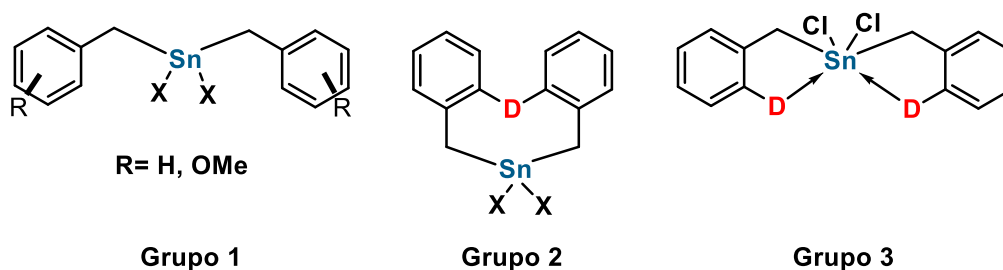


Figura 24. Grupos de compuestos organometálicos de estaño de acuerdo con su capacidad de hipervalencia en el átomo central.

A continuación, se presenta el análisis tomando como base a los desplazamientos químicos (δ), en función del núcleo de observación (^1H , ^{13}C o ^{119}Sn).

Los valores de desplazamiento químico para los hidrógenos se encuentran en el intervalo 2.91–3.96 ppm. Debido a la pequeña diferencia que se encuentra entre los valores del desplazamiento de cada compuesto, no puede ser utilizado como indicador del número de coordinación del átomo de estaño. No obstante, se comentan algunos rasgos de los desplazamientos químicos extraídos de los datos presentados:

- En los compuestos de los tres grupos se observa que, conforme hay una disminución de electronegatividad por parte del átomo de halógeno, que conlleva a un aumento de la polarizabilidad del átomo, por lo que el valor del desplazamiento químico se observa a frecuencias menores. Esta misma tendencia se observa en otros halogenuros de arilo o alquilo.

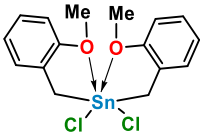
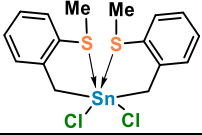
- El cambio del átomo donador duro (O) por un átomo blando (S) ocasiona una protección hacia el átomo de estaño; esto se puede observar en los grupos 2 y 3, en donde hay compuestos tanto con O y S; lo anterior se atribuye a la naturaleza de base blanda del átomo de azufre.

Los valores del desplazamiento químico de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ oscilan entre 25.7 y 41.8 ppm; se puede ver que el cambio de la naturaleza del átomo donador tiene el mismo efecto sobre el desplazamiento del átomo de carbono en el fragmento metilénico. Por último, los valores en el δ de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ se encuentran en el intervalo de +48.8 a -238.84 ppm, siendo este el intervalo más amplio; por lo que los siguientes puntos deben tomarse en cuenta:

- En los tres compuestos del grupo 1, conforme cambia la polarizabilidad del átomo de halógeno, el valor de δ de ^{119}Sn se desplaza a frecuencias menores, es decir, entre más polarizable es el átomo de halógeno (yodo), causa una mayor protección en el átomo de estaño, lo que hace que el δ de ^{119}Sn se desplace hacia frecuencias menores. Esta es una tendencia general observada en compuestos dihalogenados de diorganoestaño.⁷⁴ Algo a resaltar es que en estos tres compuestos no es posible formar una interacción intramolecular $\text{D}\rightarrow\text{Sn}$, por lo que las especies de cloro y bromo son tetracoordinadas (intervalo reportado de +200 a -60 ppm). En la especie diyodada tiene un átomo más polarizable, como el yodo, y se espera una especie tetracoordinada.
- Comparando los desplazamientos de los compuestos del grupo 2, se observan valores hacia frecuencias menores (48.8 a -238.84 ppm). Esto puede ser debido al aumento en el número de coordinación en disolución debido a la interacción transanular que presenta $\text{D}\rightarrow\text{Sn}$ ($\text{D}=\text{O}$, S) También se observa que, conforme aumenta la polarizabilidad del átomo de halógeno, el desplazamiento químico se encuentra en frecuencias más bajas.

⁷⁴E. Guzmán, C. Reyes, D. Martínez, N. Andrade, J. G. Alvarado, J. Polyhedron 50 (2013) 418-424.

Tabla 5. Datos de RMN para compuestos organometálicos de estaño (desplazamientos químicos en ppm; constantes de acoplamiento en Hz)

Tipo	Compuesto	δ ^1H ($-\text{CH}_2-$)	δ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ($-\text{CH}_2-$)	δ $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$	$^2J(^1\text{H}-^{119/117}\text{Sn})$	$^1J(^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn})$	Ref.
1	$[\text{Bn}_2\text{SnCl}_2]$	3.15	32.5	32.2	79.6	390.6	75
	$[\text{Bn}_2\text{SnBr}_2]$	3.27	33.0	0.2	71.9	349.2/336.6	76
	$[\text{Bn}_2\text{SnI}_2]$	3.39	32.2	-130.8	63.2/61.5	298.3/285.3	77
2	$\{[\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2]\text{SnCl}_2\}$	2.84	25.7	48.8	89.8/86.0	520/496.9	Esta tesis
	$\{[\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2]\text{SnBr}_2\}$	2.94	27.2	-6.3	83.3	471.8/450.9	67
	$\{[\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2]\text{SnI}_2\}$	3.10	27.7	-182.2	74.2/70.9	401.2/383.2	Esta tesis
	$\{[\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2]\text{SnCl}_2\}$	2.91	33.2	12.4	88.7/90.0	540.4/528.3	Esta tesis
	$\{[\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2]\text{SnBr}_2\}$	2.99	34.6	-54.7	83.5/81.2	493.5/471.6	67
	$\{[\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2]\text{SnI}_2\}$	3.07	35.1	-238.8	75.0/71.7	425.6/406.4	Esta tesis
3		3.66	31.1	-35.9	48.8/20.6	564.3/539.3	51
		3.96	41.8	-54.7	33.0/13.0	566.3/541.1	51

⁷⁵J. Holeček, A. Lyčka, K. Handlir, M. Nádvorník, Czech. Chem. Commun. 55 (1990) 1193.

⁷⁶Acevedo-García, A. Síntesis y caracterización estructural de compuestos organometálicos halogenados de estaño. (Tesis de maestría). Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Hgo., Mexico, 2017.

⁷⁷V. Chandrasekhar, R. Thirumoorthi, J. Chem. Sci. 122 (2010) 687.

5.4. Difracción de Rayos-X de monocristal

Se obtuvieron cristales de los compuestos precursores (**4-O**, **5-O**, **4-S** y **5-S**) con fórmula molecular $\mathbf{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\mathbf{X})_2$ ($\mathbf{D} = \text{O}, \text{S}; \mathbf{X} = \text{Br}, \text{I}$) y de los complejos de organoestaño (**7-O**, **6-S**, **7-S**) con fórmula molecular $[\{\mathbf{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{Sn}\mathbf{X}_2]$ ($\mathbf{D} = \text{O}, \text{S}; \mathbf{X} = \text{Cl}, \text{I}$) adecuados para su estudio por difracción de rayos x de monocristal. Los compuestos **5-O** y **5-S** cristalizaron de una disolución en diclorometano por evaporación lenta a temperatura ambiente. Los compuestos **7-O**, **6-S** y **7-S**, fueron cristalizados por medio de la técnica difusión líquido-líquido, usando una mezcla de disolventes $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentano}$ (1:5), $\text{CHCl}_3/\text{pentano}$ (1:5) y $\text{CHCl}_3/\text{pentano}$ (1:5), respectivamente, a temperatura ambiente. En la Tabla 6 se resumen los datos cristalográficos más importantes de los precursores halogenados mientras que en la Tabla 7 se encuentra el resumen de los datos cristalográficos para los compuestos organometálicos de estaño. En la Tabla 8 se enlistan los parámetros estructurales más relevantes encontrados de los experimentos de difracción de rayos X.

Tabla 6. Datos cristalográficos de los compuestos 4-O, 5-O, 4-S y 5-S.

	4-O	4-S	5-O	5-S
Fórmula	C ₁₄ H ₁₂ Br ₂ O	C ₁₄ H ₁₂ Br ₂ S	C ₁₄ H ₁₂ I ₂ O	C ₁₄ H ₁₂ I ₂ S
Peso (g/mol)	356.06	372.12	450.04	466.10
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>I</i> 2/a	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> -1
a [Å]	12.279(3)	8.2610(14)	8.2871(4)	8.2734(5)
b [Å]	9.2954(17)	9.2086(13)	4.6487(3)	9.5171(7)
c [Å]	11.972(3)	10.6912(17)	18.5371(12)	10.7511(9)
α [°]	90	102.043(13)	90	103.115(7)
β [°]	99.17(2)	101.772(14)	90.603(5)	101.149(6)
γ [°]	90	113.586(15)	90	112.203(6)
Volumen [Å ³]	1349.1(5)	690.4(2)	714.09(7)	725.83(10)
Z	4	2	2	2
Densidad _{calc} [g/cm ³]	1.753	1.790	2.093	2.133
Coefficiente de absorción [mm ⁻¹]	5.990	5.996	4.386	4.453
F(000)	696.0	364.0	420.0	436.0
Dimensiones [mm ³]	0.3 × 0.3 × 0.2	0.3 × 0.3 × 0.1	0.2 × 0.2 × 0.1	0.5 × 0.5 × 0.5
Reflexiones colectadas	5234	5913	18168	5595
Reflexiones únicas	1678	3262	3656	3432
Método de resolución	Ajuste de fase intrínseco	Ajuste de fase intrínseco	Ajuste de fase intrínseco	Ajuste de fase intrínseco
R _{int}	0.0327	0.0342	0.0336	0.0407
Bondad de ajuste	1.040	0.995	1.039	1.031
R1; wR ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0442	0.0458	0.0279	0.0586
R1; wR ₂ [Todos los datos]	0.1381	0.1016	0.0578	0.1845

Tabla 7. Datos cristalográficos de los compuestos 7-O, 6-S y 7-S.

	7-O	6-S	7-S
Fórmula	C ₁₄ H ₁₂ Cl ₂ SSn	C ₁₄ H ₁₂ Cl ₂ SSn	C ₁₄ H ₁₂ Cl ₂ SSn
Peso (g/mol)	387.83	584.79	403.90
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Ortorrómico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>Pbca</i>
a [Å]	14.3626(9)	14.4481(6)	10.1085(5)
b [Å]	8.8383(5)	11.1059(4)	10.4460(6)
c [Å]	11.5249(15)	21.0912(8)	28.309(2)
α [°]	90	90	90
β [°]	108.729(3)	94.255(3)	90
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	1393.50(15)	3375.0(2)	2989.2(3)
Z	2	4	8
Densidad _{calc} [g/cm ³]	1.919	1.151	1.795
Coefficiente de absorción [mm ⁻¹]	2.572	2.639	2.186
F(000)	778.0	1072.0	1584.0
Dimensiones [mm ³]	0.2 × 0.18 × 0.12	0.3 × 0.1 × 0.1	0.1 × 0.1 × 0.1
Reflexiones colectadas	81130	62315	48590
Reflexiones únicas	6127	9017	3051
Método de resolución	Ajuste de fase intrínseco	Ajuste de fase intrínseco	Ajuste de fase intrínseco
R _{int}	0.0325	0.0341	0.1358
Bondad de ajuste	1.162	1.064	1.062
R ₁ ; wR ₂ [I>2σ(I)]	0.0242	0.0372	0.0562
R ₁ ; wR ₂ [Todos los datos]	0.0266	0.0882	0.1590

Tabla 8. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados para los complejos organometálicos de estaño

	7-O D=O; X=Cl	6-S D=S; X=I	7-S D=S; X=Cl
Sn-X1	2.3847(7)	2.7454(5)	2.391(2)
Sn-X2	2.393(4)	2.6887(5)	2.448(2)
Sn-C1	2.1446(16)	2.139(5)	2.118(9)
Sn-C8	2.1420(17)	2.154(5)	2.143(8)
Sn---D	2.651	2.964	2.896(9)
C1-Sn-C8	118.82(7)	120.4(2)	120.2(4)
X1-Sn-X2	94.54(16)	103.077(16)	95.85(8)
C1-Sn-X1	113.27(5)	96.77(14)	102.1(3)
C1-Sn-X2	107.52(19)	114.60(15)	111.2(3)
C8-Sn-X1	110.45(5)	104.37(16)	105.8(3)
C8-Sn-X2	109.38(19)	113.63(16)	116.3(2)
D---Sn-X1	174.32	163.21	176.51(8)
D---Sn-X2	79.78	93.59	87.63(7)
D---Sn-C1	69.19	74.08	76.3(3)
D---Sn-C8	71.52	69.98	71.7(3)
$\sum \text{ángulos}_{\text{eq}^-}$	17.46	44.413	43.95
$\sum \text{ángulos}_{\text{ax}}$			

5.4.1. Estructura molecular y cristalina de $D(C_6H_4CH_2X)_2$ ($D= O, S; X= Br, I$)

Hay algunas características generales en los datos estructurales de los compuestos $D(C_6H_4CH_2X)_2$ ($D= O, S; X= Br, I$). En los cuatro compuestos, las distancias de enlace $C_{sp^2}-D$ y $C_{sp^3}-X$ son comparables a la suma de los radios covalentes [$\Sigma r_{cov}(C_{sp^2}, O) = 1.39 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{cov}(C_{sp^2}, S) = 1.78 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{cov}(C_{sp^3}, Br) = 1.96 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{cov}(C_{sp^3}, I) = 2.15 \text{ \AA}$] ⁷⁸. También se observa que los ángulos de enlace $C-D-C$ son prácticamente iguales en los pares correspondientes **4-O/5-O** y **4-S/5-S**, siendo el ángulo $C-O-C$ el más abierto. Por otra parte, el ángulo $C-S-C$ es más cerrado; esto se explica tomando como base que el átomo de azufre es menos electronegativo que el átomo de oxígeno.

El compuesto $O(C_6H_4CH_2Br)_2$ cristalizó en el sistema triclinico, en el grupo de simetría puntual monoclinico $I2/a$; en la Figura 25 se muestra la estructura molecular.

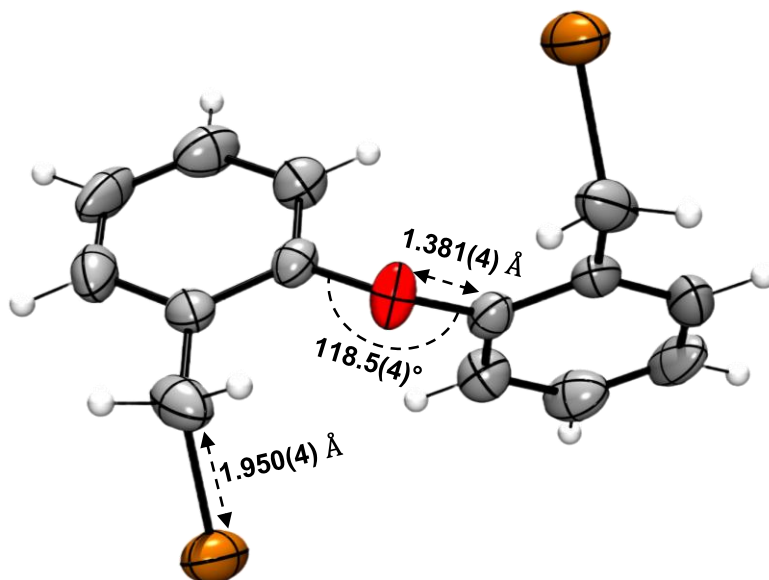


Figura 25. Estructura molecular de $O(C_6H_4CH_2Br)_2$ (**4-O**). Distancias y ángulos de enlace selectos: $C-Br = 1.950(4) \text{ \AA}$; $C_{sp^2}-O = 1.381(4) \text{ \AA}$; $C_{sp^2}-O-C_{sp^2} = 118.5(4)^\circ$.

En el compuesto $O(C_6H_4CH_2Br)_2$ los átomos de bromo se encuentran en posiciones opuestas, y en la estructura cristalina presenta varias interacciones, las cuales dan cohesión a la estructura cristalina, las interacciones

⁷⁸ B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, Dalton Trans. 21 (2008) 2832-2838.

intermoleculares son de tipo π --- π , C-H---Br, las cuales están representadas en la Figura 26.

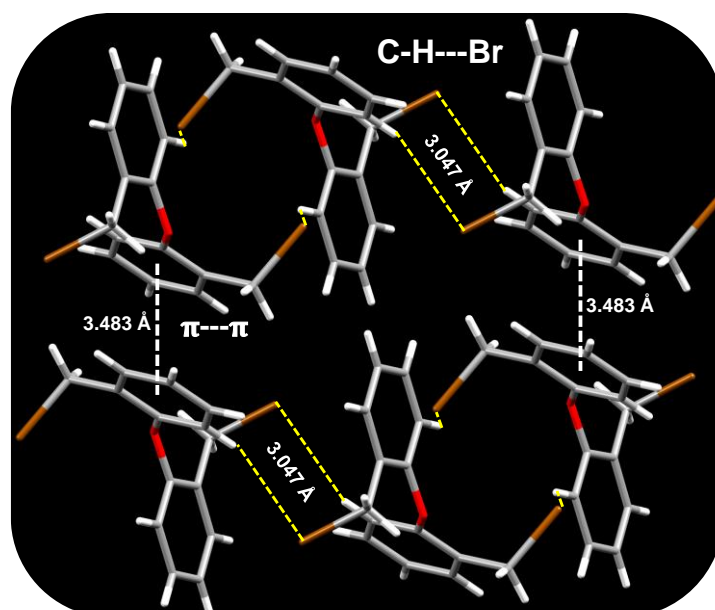


Figura 26. Interacciones intermoleculares en el compuesto $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br})_2$ (**4-O**).

El compuesto $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{I})_2$ cristalizó en el grupo de simetría espacial triclinico $P2_1$; En la Figura 27 se muestra la estructura molecular ($^\circ$).

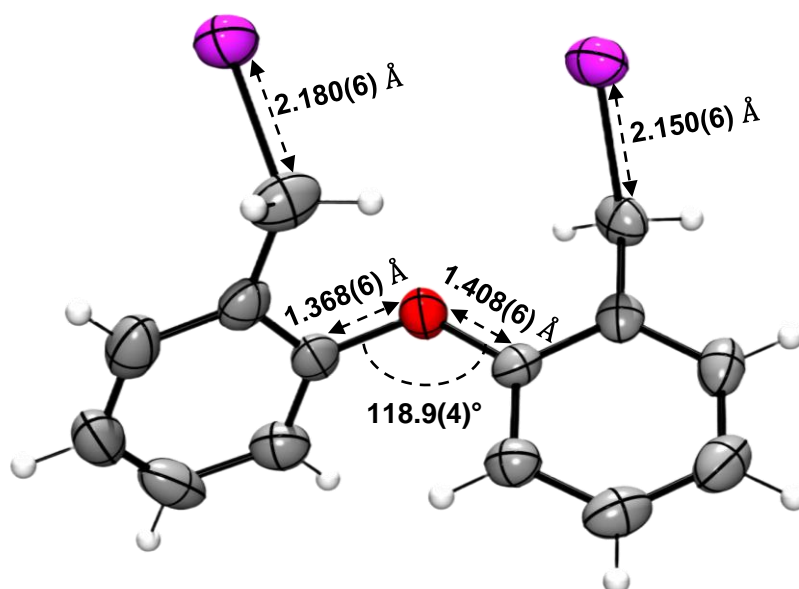


Figura 27. Estructura molecular de $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{I})_2$ (**5-O**).

Distancias y ángulos de enlace selectos: C-I = 2.180(6)/2.150(6) Å; C_{sp^2} -O = 1.368(6)/1.408(6) Å; C_{sp^2} -O- C_{sp^2} = 118.9(4) $^\circ$.

En el compuesto $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{I})_2$ los átomos de yodo se encuentran en mismo lado de la molécula, y la estructura cristalina presenta varias interacciones, las cuales

dan cohesión a la estructura cristalina, las interacciones intermoleculares son de tipo π ---I, C-H---O, π ---H las cuales están representadas en la Figura 28.

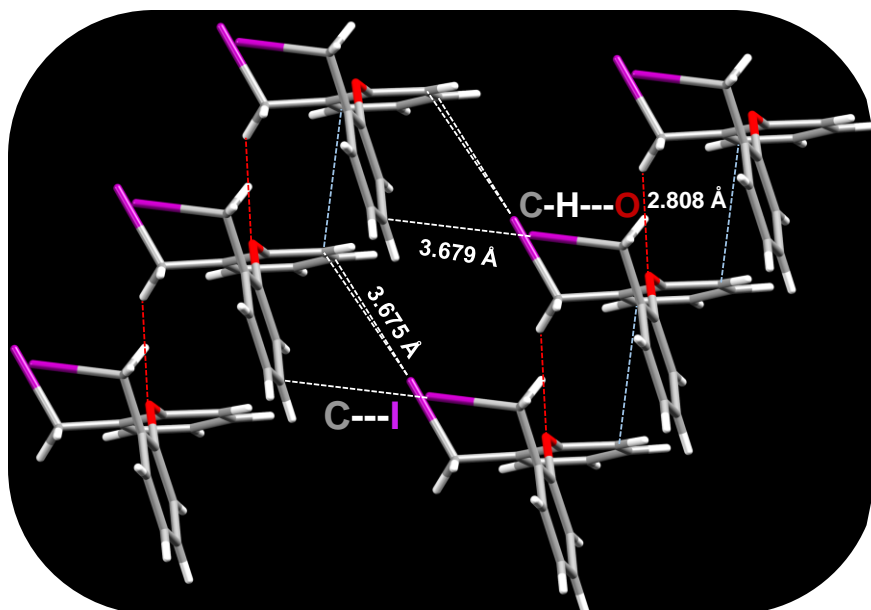


Figura 28. Interacciones intermoleculares en el compuesto $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{I})_2$ (**5-O**).

El compuesto $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br})_2$ cristalizó en el grupo de simetría monoclinico $P-1$; En la Figura 29 se muestra la estructura molecular.

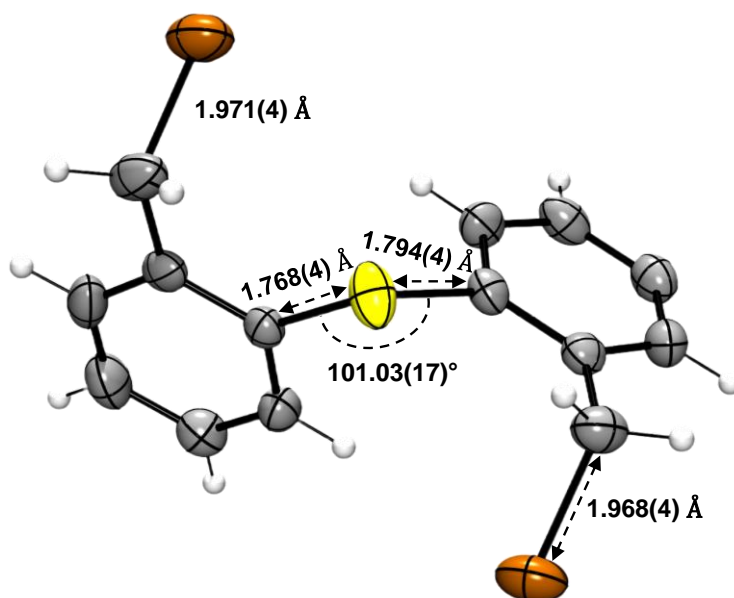


Figura 29. Estructura molecular de $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br})_2$ (**4-S**). C-Br = 1.971(4)/1.968(4) Å; C_{sp^2} -S = 1.783(4)/1.794(3) Å; C_{sp^2} -S- C_{sp^2} = 101.03(17)°.

En el compuesto $\mathbf{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br})_2$ los átomos de bromo se encuentran en posiciones opuestas en la molécula, y la estructura cristalina presenta varias interacciones, las cuales dan cohesión a la estructura cristalina. Las interacciones intermoleculares son de tipo Br---Br, H---H, π --- π las cuales están representadas en la Figura 30

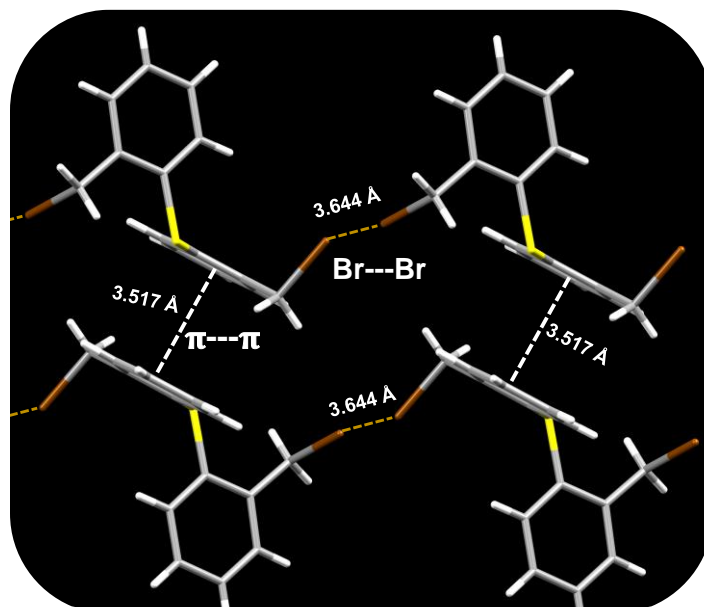


Figura 30. Interacciones intermoleculares en el compuesto $\mathbf{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br})_2$ (**4-S**).

El compuesto $\mathbf{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{I})_2$ cristalizó en el grupo de simetría puntual monoclinico $P-1$; en la Figura 31 se muestra la estructura molecular.

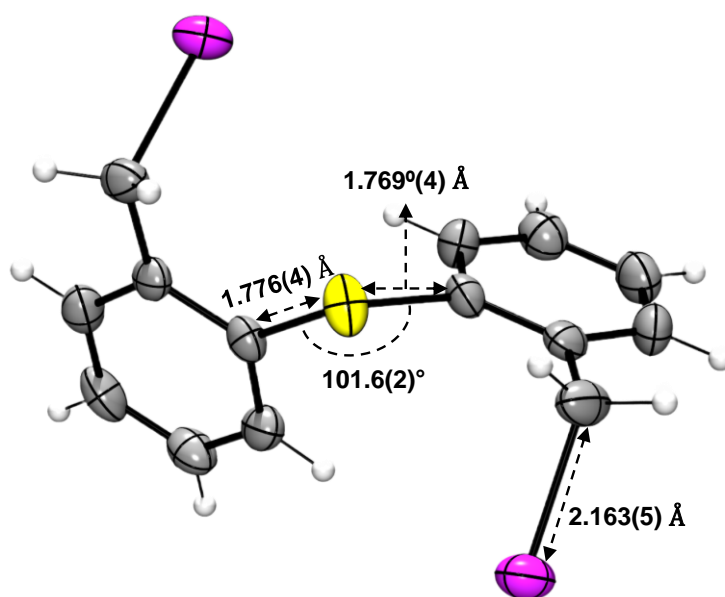


Figura 31. Estructura molecular de $\mathbf{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{I})_2$ (**5-S**). C-I = 2.170(5)/2.163(5) Å; $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-S} = 1.776(4)/1.769(4)$ Å; $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-S-C}_{\text{sp}^2} = 101.6(2)^\circ$.

En el compuesto $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{I})_2$ los átomos de yodo se encuentran en posiciones opuestas en la molécula, y la estructura cristalina presenta varias interacciones, las cuales dan cohesión a la estructura cristalina. Las interacciones intermoleculares son de tipo Br---Br, C-H---S, π --- π desfasado y C-H---I las cuales están representadas en la Figura 32.

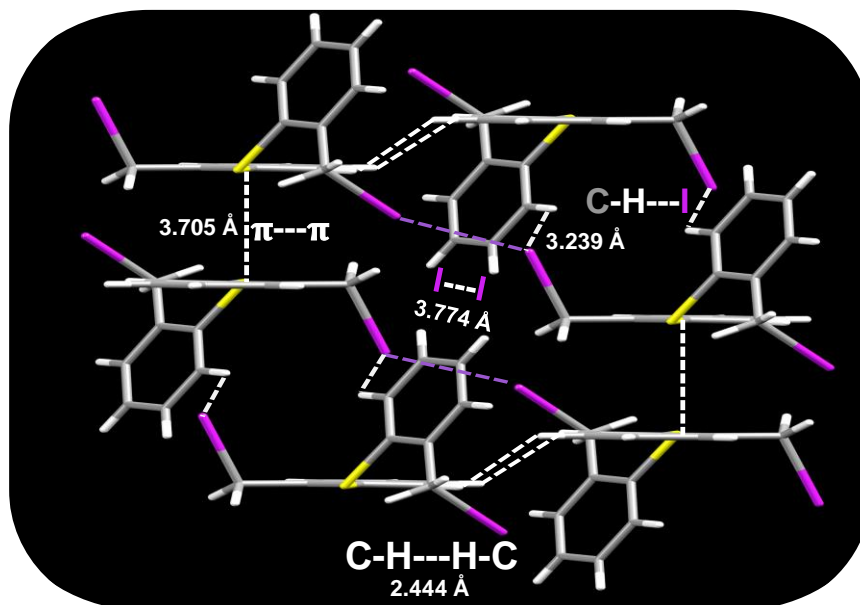


Figura 32. Interacciones intermoleculares en el compuesto $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{I})_2$ (**5-S**).

Algo a resaltar de los compuestos **4-S** y **5-S** es la similitud que presentan en su estructura, esto debido a que en ambas los átomos de halógeno (Br, I) se encuentran en posiciones contrarias, lo cual es un caso de compuestos isoestructurales.

5.4.2. Estructura molecular y cristalina de $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnCl}_2]$ (7-O**)**

El compuesto $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnCl}_2]$ cristalizó en el grupo espacial monoclinico $P2_1/c$, en la Figura 33 se muestra la estructura molecular y en la Tabla 8 se presentan valores seleccionados de las distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) para el átomo de estaño con los átomos adyacentes en la molécula.

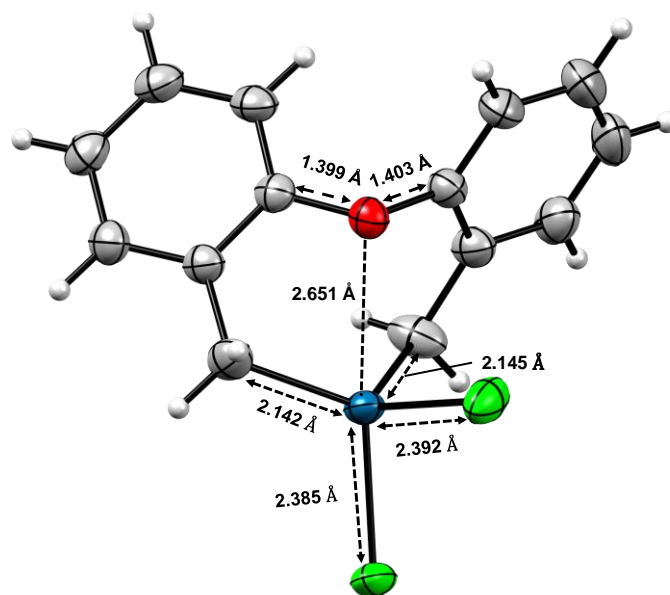


Figura 33. Estructura molecular de $[(\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2)_2\text{SnCl}_2]$ (ORTEP al 85%).

Se observa en la Figura 33 que el ambiente del átomo central (Sn) en el compuesto $[(\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2)_2\text{SnCl}_2]$ (**7-O**) es pentacoordinado, esto es mediante la unión del átomo central, estaño, con dos átomos de carbono, dos átomos de cloro y una interacción transanular con el átomo de oxígeno.

Las distancias Sn-Cl, Sn-C son similares a las sumas de los radios covalentes [$\sum r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{C}) = 2.15 \text{ \AA}$; $\sum r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{Cl}) = 2.41 \text{ \AA}$]. La distancia observada de la interacción $\text{O} \rightarrow \text{Sn}$ en 7-O [2.651 Å] es ligeramente mayor a la suma de los radios covalentes [$\sum r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{O}) = 2.05 \text{ \AA}$]. Esta distancia es 71.84% de la que corresponde a la suma de radios de van de Waals [$\sum r_{\text{vdW}}(\text{Sn}, \text{O}) = 3.69 \text{ \AA}$], lo cual conlleva que el átomo de Sn tenga una geometría ψ -BPT.

Los diez ángulos de enlace entorno al átomo de estaño pueden agruparse en tres conjuntos: primer conjunto comprende a los ángulos Cl(1)-Sn(1)-O(1) con un valor de 174.3°; el segundo conjunto comprende a los tres ángulos C(8)-Sn(1)-Cl(2), C(1)-Sn(1)-Cl(2) y C(1)-Sn(1)-C(8) que van desde 107.52(19) a 118.82(7)° y el tercero que comprende a los ángulos restantes que van desde 69.19 a 113.27(5)°. Estos ángulos son cercanos a la descripción de un arreglo geométrico de bipirámide de base triangular, en el cual los ángulos para los tres conjuntos correspondientes son 180, 120 y 90°.

Con base en los resultados obtenidos se observa que los ángulos alrededor del átomo de estaño describen una más cercana a una geometría local pentacoordinada tipo pirámide de base trigonal que a una geometría tetraédrica.

En la celda unitaria de **7-O** se encontró que las distancias entre los átomos de cloro y el estaño con valores de 3.471 Å la cual es menor a la suma de van der Waals [$\Sigma r_{vdW}(\text{Sn}, \text{Cl}) = 3.92 \text{ \AA}$]. Así mismo la distancia entre los átomos de cloro es 3.554 Å (Figura 34). Estas interacciones intermoleculares por medio de puente de halógeno son de gran importancia para mantener el orden interno del cristal. Se encontraron también interacciones Cl---Cl, C-H---Cl, C-H---H-C, Sn-Cl las cuales contribuyen a la cohesión en el cristal.

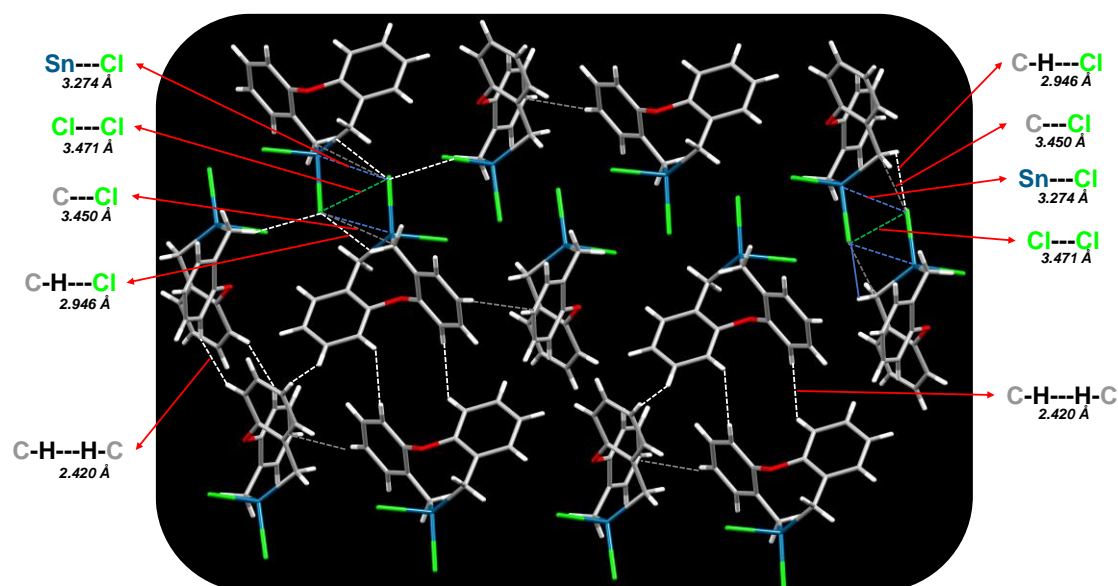


Figura 34. Interacciones intermoleculares en $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnCl}_2]$ (**7-O**).

5.4.3. Estructura molecular y cristalina de $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnI}_2]$ (**6-S**)

El compuesto $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnI}_2]$ cristalizó en el grupo espacial monoclinico $P2_1/c$, en la Figura 35 se muestra la estructura molecular y en la Tabla 8 se presentan valores seleccionados de las distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) para el átomo de estaño con los átomos adyacentes en la molécula.

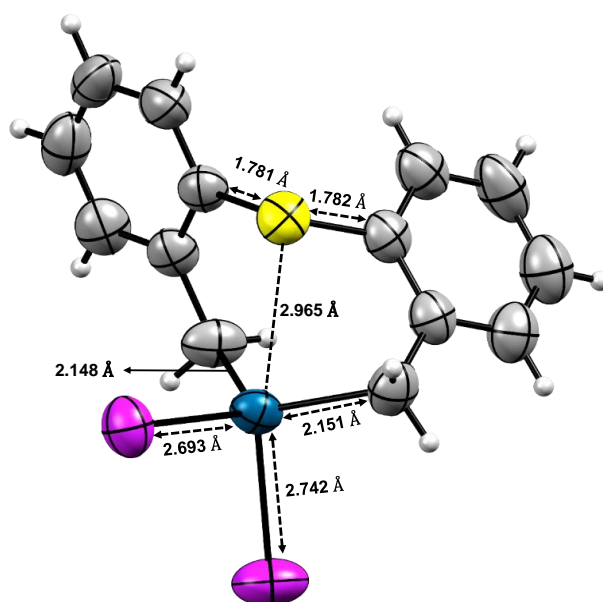


Figura 35. Estructura molecular de $[(\mathbf{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2)\text{SnI}_2]$ (ORTEP al 50%).

Se observa en la Figura 35 se observa que el ambiente del átomo central (Sn) en el compuesto $[(\mathbf{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2)\text{SnI}_2]$ (**6-S**) es pentacoordinado, esto es mediante la unión del átomo central, estaño, con dos átomos de carbono, dos átomos de yodo y una interacción entre el átomo de estaño y azufre.

Las distancias Sn-I, Sn-C son similares a las sumas de los radios covalentes [$\sum r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{C}) = 2.15 \text{ \AA}$; $\sum r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{I}) = 2.78 \text{ \AA}$]. La distancia observada de la interacción $\mathbf{S} \rightarrow \mathbf{Sn}$ en 6-S [2.964 \AA] es ligeramente mayor a la suma de los radios covalentes [$\sum r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{S}) = 2.44 \text{ \AA}$] y menor al valor de la suma de los radios de van der Waals [$\sum r_{\text{vdW}}(\text{Sn}, \text{S}) = 3.97 \text{ \AA}$]. Esta distancia es 61.46 % de la que corresponde a la suma de radios de van de Waals [$\sum r_{\text{vdW}}(\text{Sn}, \text{S}) = 3.97 \text{ \AA}$], lo cual conlleva que el átomo de Sn tenga una geometría ψ -BPT.

Los diez ángulos de enlace entorno al átomo de estaño pueden agruparse en tres conjuntos: primer conjunto comprende a los ángulos I(1)-Sn(1)-S(1) con un valor de 163.21° ; el segundo conjunto comprende a los tres ángulos C(8)-Sn(1)-I(2), C(1)-Sn(1)-I(2) y C(1)-Sn(1)-C(8) que van desde $113.63(16)$ a $120.4(2)^\circ$ y el tercero que comprende a los ángulos restantes que van desde 69.68 a $104.37(16)^\circ$. Estos ángulos son cercados a la descripción de una geometría de

bipirámide de base triangular, en el cual los ángulos para los tres conjuntos correspondientes son 180, 120 y 90°.

Con base en los resultados obtenidos se observa que los ángulos alrededor del átomo de estaño describen una geometría local pentacoordinada tipo pirámide de base trigonal a una tetraédrica.

En la celda unitaria de **6-S**, las interacciones intermoleculares son de gran importancia para mantener el orden interno del cristal. Se encontraron también interacciones C-H...C, C-H...I, las cuales son las principales que contribuyen a la cohesión en el cristal (Figura 36).

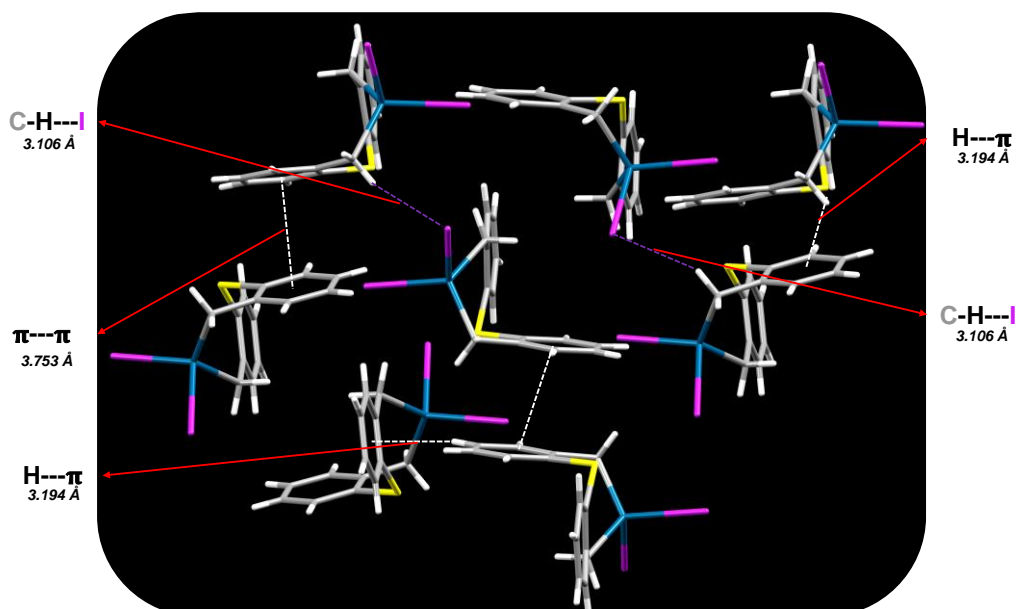


Figura 36. Interacciones intermoleculares en $[\{S(C_6H_4CH_2)_2\}SnI_2]$ (**6-S**).

5.4.4. Estructura molecular y cristalina de $[\{S(C_6H_4CH_2)_2\}SnCl_2]$ (**7-S**)

El compuesto $[\{S(C_6H_4CH_2)_2\}SnCl_2]$ cristalizó en el grupo espacial triclinico P_{abc} , en la Figura 37 se muestra la estructura molecular y en la Tabla 8 se presentan valores seleccionados de las distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) para el átomo de estaño con los átomos adyacentes en la molécula.

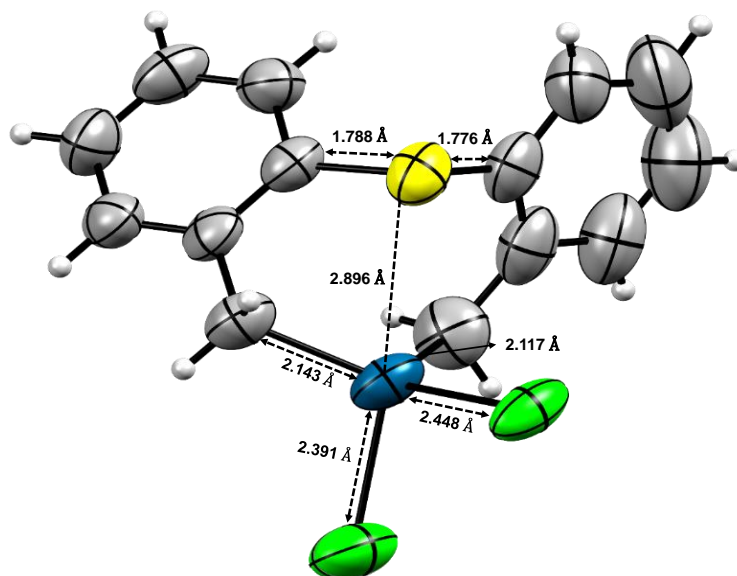


Figura 37. Estructura molecular de $[(S(C_6H_4CH_2)_2)SnCl_2]$ (ORTEP al 50%).

Se observa en la Figura 37 que el ambiente del átomo central (Sn) en el compuesto $[(S(C_6H_4CH_2)_2)SnCl_2]$ (**7-S**) es pentacoordinado, esto es mediante la unión del átomo central, estaño, con dos átomos de carbono, dos átomos de cloro y una interacción transanular con el átomo de azufre.

Las distancias Sn-Cl, Sn-C son similares a las sumas de los radios covalentes [$\sum r_{cov}(Sn, C) = 2.15 \text{ \AA}$; $\sum r_{cov}(Sn, Cl) = 2.41 \text{ \AA}$]. La distancia observada de la interacción $S \rightarrow Sn$ en **7-S** [$2.896(9) \text{ \AA}$] es ligeramente mayor a la suma de los radios covalentes [$\sum r_{cov}(Sn, S) = 2.44 \text{ \AA}$] y menor al valor de la suma de los radios de van der Waals [$\sum r_{Waals}(Sn, S) = 3.97 \text{ \AA}$], se puede apreciar que al comparar este valor de la interacción entre el átomo de estaño con el de azufre es el que presenta un valor menor de distancia, lo que indica una mayor interacción (Tabla 9). Esta distancia es 72.9 % de la que corresponde a la suma de radios de van der Waals [$\sum r_{vdW}(Sn, O) = 3.69 \text{ \AA}$], lo cual conlleva a que el átomo de Sn tenga una geometría ψ -BPT.

Los diez ángulos de enlace entorno al átomo de estaño pueden agruparse en tres conjuntos: primer conjunto comprende a los ángulos I(1)-Sn(1)-S(1) con un valor de 163.21° ; el segundo conjunto comprende a los tres ángulos C(8)-Sn(1)-I(2), C(1)-Sn(1)-I(2) y C(1)-Sn(1)-C(8) que van desde $113.63(16)$ a $120.4(2)^\circ$ y el

tercero que comprende a los ángulos restantes que van desde 69.68 a 104.37(16)°. Estos ángulos son cercados a la descripción de una geometría de bipirámide de base triangular, en el cual lo ángulos para los tres conjuntos correspondientes son 180, 120 y 90°.

En la Tabla 9 se muestra un resumen de los ángulos de enlaces y distancias de enlace del átomo de estaño con el ligante axial Cl y el átomo donador S.

Tabla 9. Distancias y ángulos de enlace de S→Sn de [$\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnX}_2$] X = Cl, Br y I

	$[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnCl}_2]$	$[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnBr}_2^{67}]$	$[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnI}_2]$
Sn---S (Å)	2.896(9)	2.9379(18)	2.964
Cl(1)–Sn(1)–S(1) (°)	163.21	165.31(4)	176.51(8)

Con base en los resultados obtenidos se observa que los ángulos alrededor del átomo de estaño describen una geometría más cercana a local pentacoordinada tipo pirámide de base trigonal que a una geometría tetraédrica.

En la celda unitaria de **7-S** se encontró que las distancias entre los átomos de cloro y el estaño con valores de 4.018 Å la cual es sobrepasa a la suma de van der Waals [$\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Sn}, \text{Cl}) = 3.92 \text{ \AA}$]; sin embargo, por el ángulo de enlace puede dar cabida a la interacción entre Sn-Cl (Figura 38). Las interacciones son de gran importancia para mantener el orden interno del cristal. Se encontraron también interacciones, C-H---Cl, C-H---S, las cuales contribuyen a la cohesión en el cristal.

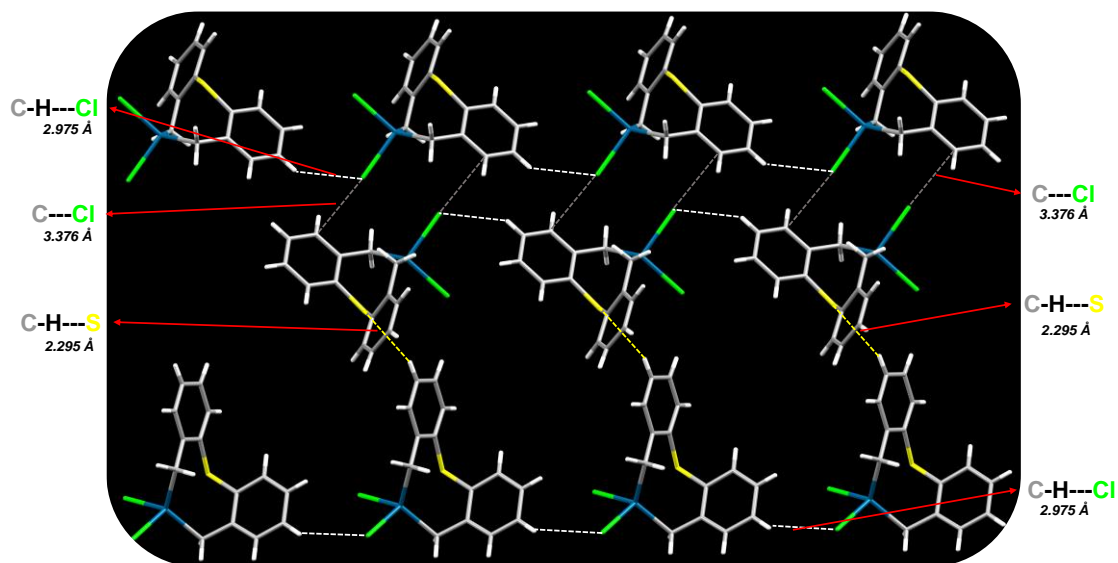


Figura 38. Interacciones intermoleculares en [$\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnCl}_2$] (**7-S**).

Conclusiones

6. Conclusiones

Las conclusiones alcanzadas con la realización del presente trabajo son:

- Se sintetizaron compuestos organometálicos de estaño con $X = I$ (**6-O** y **6-S**), lo cual fue posible por el método de síntesis directa, a través de adición oxidativa de los precursores diiodados a estaño metálico.
- Se sintetizaron compuestos organometálicos de estaño con $X = Cl$ (**7-O** y **7-S**) mediante reacciones de intercambio de halógeno utilizando ácido clorhídrico.
- Con base en los valores de δ y constantes de acoplamiento observados en los espectros de RMN de 1H , $^{13}C\{^1H\}$ y $^{119}Sn\{^1H\}$ se propone que los compuestos **6-O**, **6-S**, **7-O** y **7-S** tienen un ambiente pentacoordinado en disolución.
- En estado sólido los compuestos organometálicos de estaño (**6-S**, **7-O** y **7-S**) presentan un ambiente pentacoordinado debido a la interacción con el átomo donador ($D = O, S$), siendo el compuesto $[\{S(C_6H_4CH_2)_2\}SnCl_2]$ el que presenta la interacción más fuerte de los compuestos sintetizados.
- La geometría que presenta el átomo de estaño se describe mejor por una bipirámide de base triangular distorsionada (ψ -BPT).
- Los compuestos sintetizados son modelos adecuados para el estudio de la hipervalencia de estaño(IV).