



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

LICENCIATURA EN QUÍMICA

TESIS

Estudio de la reactividad de macroheterociclos de organoestaño(IV)
frente a halógenos moleculares pesados y análisis del polimorfismo de



Para obtener el título de
Licenciada en Química

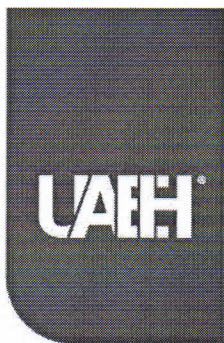
PRESENTA

Valeria Martínez Villegas

Director:

Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez

Mineral de la Reforma, Hgo., México, junio 2024



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
School of Engineering and Basic Sciences

Mineral de la Reforma, Hgo., a 13 de junio de 2024

Número de control: ICBI-D/790/2024

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, Artículo 51 Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio le comunico que el Jurado asignado a la Egresada de la Licenciatura en Química **Valeria Martínez Villegas**, quien presenta el trabajo de titulación “**Estudio de la reactividad de macroheterociclos de organoestaño(IV) frente a halógenos moleculares pesados y análisis del polimorfismo de $[(S(C_6H_4CH_2)_2)SnBr_2]$** ”, 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: Dra. Susana Rojas Lima

Vocal: Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez

Suplente: Dra. Gloria Sánchez Cabrera

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. 40001

direccion_icbi@uaeh.edu.mx,
acevedo@uaeh.edu.mx



La presente tesis se realizó bajo la dirección del **Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez** y el asesoramiento de la **M. en Q. Jesús 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 del CONAHCyT.

Agradezco el apoyo al Sistema Nacional de Investigadores del CONAHCyT por haber sido aceptada como ayudante de investigador nacional nivel 3, de junio de 2023 a mayo de 2024.

Agradecimientos

Ceci, gracias por ser mi mejor amiga, por endulzar mi vida con todo tu amor. Eres esa cosa chiclosa que me mantiene unida firmemente a la vida, y al mismo tiempo, me desconecta de la realidad, porque estar contigo es mágico.

Mamiringa, tu amor y confianza es mi soporte vital. Gracias infinitas por las veces que creíste más en mí que yo. Sé que si alguien tuvo la certeza de que lograría esto, eres tú. Gracias por no dudar de mí ni un momento, por confiar en mis decisiones y defenderlas conmigo.

Abuelita, jamás podré dejar de agradecerte por ser mi segunda madre, mucho de lo que soy se lo debo al cuidado, cariño y educación que me has brindado, por eso mi amor para ti es eterno.

A mis hadas madrinas, Sarita y Eunice, sin ustedes, literalmente no podría estar viviendo esto, jamás podré pagar todo su apoyo y amor incondicional. Nada podría expresar lo inmensamente bendecida que soy con su cariño.

Tía Kari, gracias por tu singular amor, siempre he sabido que tengo una amiga fenomenal en ti, aunque arruiné tu primera comunión con mi bautizo.

A Rafael, por estar, con todo lo que eso implica. Gracias por el amor, cariño y aliento sin límites o condiciones que me has brindado.

Gracias infinitas a todas las mujeres maravillosas con las que he tenido la suerte de encontrarme, Judith, Xóchitl, Dra. Aislinn, Dra. Aline, por formar parte de mi núcleo de apoyo lleno de cariño y atención, por escucharme y por darme palabras reconfortantes.

Por último pero no menos importantes, quiero agradecer a mi asesor de tesis, el Dr. José Guadalupe por confiar en mí y darme la oportunidad de formar parte de su equipo de investigación; y a mi asesora experimental la Dra. Viri, por ir más allá y ser mi amiga. Gracias a ambos por las enseñanzas, los consejos, el apoyo, la confianza y su paciencia.

Agradezco también, a mis compañeros actuales y pasados del laboratorio 8, por permitir el apoyo mutuo y el compañerismo para hacer trabajos geniales. Mención especial a Esme por su amistad y apoyo.

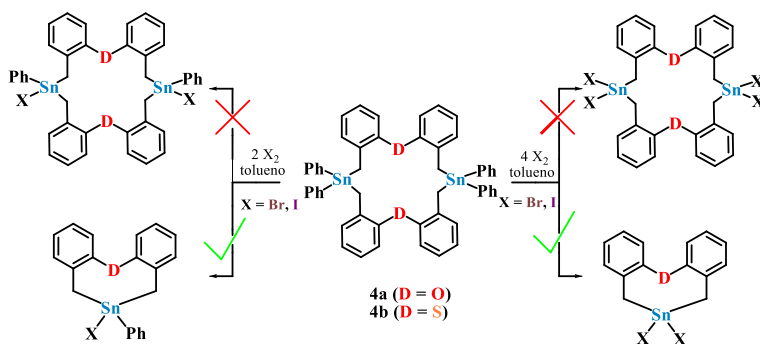
Abuelito, te dedico mi primer trabajo de investigación. Aunque no es de medicina, sé que nadie podrá leerlo con tanto entusiasmo como tú. No sabes cuánto me gustaría que pudiéramos platicar de esto, igual que con los libros que nos recomendábamos.

*Con todo mi amor,
Pescadito.*

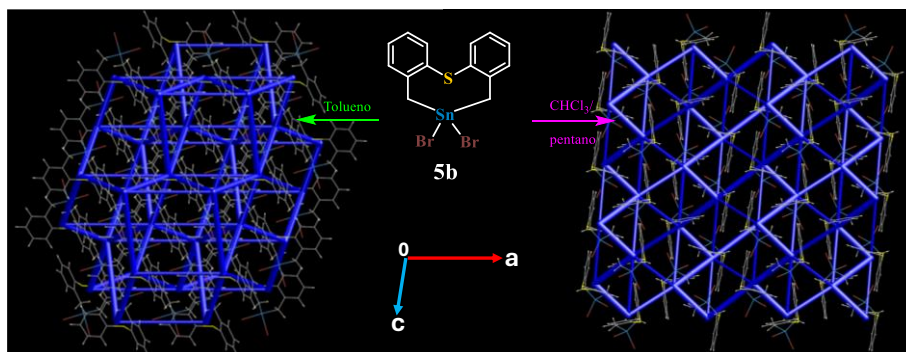
Resumen

En esta tesis se detalla la síntesis de los compuestos organoestánicos con fórmula general $[\{\mathbf{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}_2\text{SnX}_2]$ y $[\{\mathbf{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}_2\text{SnPhX}]$ (\mathbf{D} = átomo donador O, S; \mathbf{X} = Br, I) mediante la ruptura selectiva de los enlaces Sn–Ph presentes en los macroheterociclos $[\text{Ph}_2\text{Sn}\{\mathbf{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}_2\text{SnPh}_2]$ (MHC) con halógenos moleculares (Br_2 , I_2); además, se discuten las ventajas de la metodología utilizada en comparación con las reportadas, así como, la influencia de la interacción transanular $\mathbf{D} \rightarrow \text{Sn}$ y la naturaleza de los grupos exocíclicos en la geometría local del átomo de estaño.

La ruta sintética consistió en la preparación de los precursores dibromados **3a** y **3b** (**a**, \mathbf{D} = oxígeno; **b**, \mathbf{D} = azufre). Estos precursores permitieron la obtención de los compuestos dinucleares de estaño **4a** y **4b** (MHC), respectivamente, mediante una reacción de Barbier. La evaluación de la reactividad de estos MHC con cuatro y dos equivalentes de Br_2 y I_2 dio lugar a la formación de los heterociclos organometálicos de estaño(IV) de ocho miembros **5a**, **5b**, **6a**, **6b**, **7a**, **7b**, **8a** y **8b**.



Los productos obtenidos fueron caracterizados por resonancia magnética nuclear de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$. El compuesto **5b** fue caracterizado por difracción de rayos X de monocristal; el estudio mostró que este compuesto resultó ser un polimorfo de una estructura que ya había sido previamente informada. Se realizó un estudio comparativo de estos polimorfos mediante el análisis de las superficies de Hirshfeld; con este análisis se determinaron las diferentes proporciones de las interacciones no-covalentes (como puentes de hidrógeno e interacciones halógeno-hidrógeno) que dan cohesión a la estructura cristalina de ambos compuestos.



Lista de abreviaturas y símbolos

Å	Ángstrom (10^{-10} m)
BPT	Geometría bipiramidal de base triangular
COSY	Correlation spectroscopy
D	Átomo donador
DCM	Diclorometano
dd	Señal doble de dobles (en RMN)
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
HMBC	Heteronuclear single-quantum correlation spectroscopy
HSQC	Espectroscopia de correlación heteronuclear monocuántica
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butillitio
nJ	Constante de acoplamiento a <i>n</i> enlaces
s	Señal simple (en RMN)
RMN de ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	Resonancia Magnética Nuclear de carbono desacoplada de protón
RMN de ${}^1\text{H}$	Resonancia Magnética Nuclear de protón
RMN de ${}^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$	Resonancia Magnética Nuclear de estaño desacoplada de protón
td	Señal triple de dobles (en RMN)
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -tetrametiletilendiamina
$\rho(\mathbf{r})$	Densidad electrónica
δ	Desplazamiento químico
)))	Ultrasonido

Contenido

1. Generalidades.....	1
1.1. Compuestos organoestánicos.....	1
1.2. Estaño: propiedades nucleares y espectroscópicas.....	3
1.2.1. Núcleos activos de estaño.....	3
1.2.2. Desplazamiento químico en $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$	4
1.2.3. Acoplamiento del espín nuclear y señales satélites.....	5
1.3. Compuestos hipervalentes.....	5
1.4. Interacciones no covalentes.....	7
1.4.1. Puentes de hidrógeno.....	7
1.4.2. Interacciones halógeno–halógeno.....	8
1.4.3. Interacciones π – π	10
1.5. Polimorfos.....	12
1.6. Superficies de Hirshfeld en cristales.....	13
2. Antecedentes.....	19
2.1. Compuestos organometálicos de estaño.....	19
2.2. Síntesis de compuestos organometálicos de estaño.....	20
2.2.1. Reacción de adición oxidativa.....	20
2.2.2. Reacción de Barbier.....	21
2.2.3. Ruptura selectiva de enlaces Sn–C con halógenos elementales.....	22
2.3. Importancia de las interacciones intra– e intermoleculares en compuestos de organoestaño.....	24
2.4. Aspectos estructurales de complejos organometálicos de estaño heterocíclicos.....	25
3. Objetivos.....	28
3.1. Objetivo general.....	28
3.2. Objetivos específicos.....	28
4. Parte experimental.....	30
4.1. Materiales y equipos.....	31
4.2. Síntesis de los precursores 1a–3a	31
4.2.1. Síntesis del compuesto 1a	31
4.2.2. Síntesis del compuesto 2a	32
4.2.3. Síntesis del compuesto 3a	33
4.3. Síntesis de los compuestos organometálicos de estaño 4a–8a	34
4.3.1. Síntesis del compuesto 4a	34
4.3.2. Síntesis de los compuestos 5a, 6a, 7a y 8a	35
4.4. Síntesis de precursores 1b–3b	38
4.4.1. Síntesis del compuesto 1b	38
4.4.2. Síntesis del compuesto 2b	39
4.4.3. Síntesis del compuesto 3b	39
4.5. Síntesis de compuestos organometálicos de estaño 4b–8b	40

4.5.1.	Síntesis del compuesto 4b	40
4.5.2.	Síntesis de los compuestos 5b , 6b , 7b y 8b	41
4.6.	Estudios de difracción de rayos-X de monocristal	44
5.	Resultados y Discusión	46
5.1.	Síntesis de los compuestos.....	46
5.2.	Resonancia Magnética Nuclear.....	48
5.2.1.	Resonancia Magnética Nuclear de ^1H	48
5.2.2.	Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	53
5.2.3.	Resonancia Magnética Nuclear de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$	56
5.3.	Difracción de rayos X de monocristal	57
5.3.1.	Análisis del polimorfo [$\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnBr}_2$]	60
5.4.	Estudios de Superficies de Hirshfeld	63
6.	Conclusiones	73

Generalidades

1. Generalidades

1.1. Compuestos organoestánicos

En los últimos años ha ido en aumento el diseño de nuevas y cada vez más complejas estructuras moleculares capaces de reconocer o interactuar selectivamente con diferentes iones o moléculas neutras, en las que se muestran diferencias en sus características habituales. Dentro de las áreas de la química, la química supramolecular se encarga del estudio de las interacciones no covalentes entre moléculas. Esta es un área multidisciplinaria, ya que hace uso de otras áreas como la química inorgánica y orgánica, para sintetizar precursores o ligantes, y de la fisicoquímica para entender las propiedades de estos sistemas supramoleculares.¹ Uno de los enfoques importantes de esta área son los complejos organometálicos que han sido ampliamente estudiados debido a la variedad estructural que pueden presentar, a su reactividad química y a la diferente naturaleza de enlaces químicos presentes en ellos. Los compuestos organometálicos están constituidos por una parte orgánica que se une a través de uno o varios átomos de carbono a un átomo metálico.² Por lo que contienen, al menos, un enlace metal-carbono (M-C; Figura 1.1).

Estos compuestos contienen comúnmente enlaces elemento-carbono (E-C), en donde el elemento E es menos electronegativo que C, de acuerdo con la escala de Pauling, y puede ser Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb o Bi.

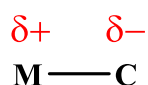


Figura 1.1. Polaridad de los enlaces organometálicos.³

Una gran variedad de compuestos de metales del grupo principal ha mostrado una gran estabilidad. La factibilidad de su síntesis como sus propiedades se encuentran relacionadas con el ión metálico central. La presencia de grupos orgánicos donadores tipo sigma dentro de la esfera de coordinación

¹ Rodríguez-Urbe N. A. (2018). Síntesis, caracterización y estudios de interacción de ditiocarbamatos de diorganoestaño (iv) derivados de naftalendiimida con iones acetato, fluoruro y dihidrógenofosfato. Universidad Autónoma del Estado de Morelos. <http://riaa.uaem.mx/handle/20.500.12055/502>

² Mejía-Rivera F. (2018). Compuestos organometálicos de estaño(IV) hipervalente: Síntesis, caracterización estructural y estudio de la naturaleza del enlace químico. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. <http://dgsa.uaeh.edu.mx:8080/bibliotecadigital/handle/231104/2321>

³ Crespo-Vicente M. (2023). Química Organometálica. Universitat de Barcelona. <http://hdl.handle.net/2445/199261>

del metal promueve la formación de interacciones secundarias del metal a partir de la coordinación de cualquier ligante. Estas interacciones pueden ser intramoleculares para formar anillos quelato, o intermoleculares que dan lugar a arreglos supramoleculares.⁴

Los metales del grupo principal, específicamente el estaño, han jugado un papel importante en el desarrollo de la química organometálica. En particular los compuestos de organoestaño(IV) han destacado debido a las múltiples aplicaciones que pueden tener; estas aplicaciones propician que haya disponible un gran número de compuestos de organoestaño(IV) en el mercado. Por otra parte, el uso de reactivos de Grignard para dar lugar a enlaces carbono–estaño sigue siendo una de las reacciones clave en la síntesis química de los compuestos de organoestaño. No obstante, también diversos agentes de organolitio se han usado para preparar compuestos R_4Sn (R = alquilo y arilo), asimismo compuestos halogenuro RX que a través de reacciones de adición oxidativa a estaño metálico; dan lugar a la formación de los correspondientes compuestos halogenados de estaño(IV), (R_2SnX_2).

En la mayoría de las investigaciones hacia los compuestos de organoestaño(IV) destacan la alta capacidad de coordinación del estaño la cual está basada en la formación de enlaces de coordinación tanto intramolecular (Figura 1.2) como intermolecular, debido a la disponibilidad potencial de orbitales d del estaño, que conducen a la transferencia de electrones y a la formación de enlaces químicos. Estos compuestos tienen la facilidad para formar complejos que son capaces de formar estructuras supramoleculares y pueden ser usadas como punto de partida para la formación de macrociclos.⁵

⁴ Gómez-Ortiz L.A. (2003). Metalociclos inorgánicos con ligantes bidentados asimétricos. Estudio estructural y conformacional. Universidad Nacional Autónoma de México.
<http://rdu.iquimica.unam.mx/handle/20.500.12214/1023>

⁵ Martínez-Romero R. (2022). Síntesis y caracterización de precursores de nuevos compuestos de organoestaño (IV) tri- y tetranucleares y análisis de su potencial aplicación. Universidad Autónoma del Estado de Morelos.
<http://riaa.uaem.mx/handle/20.500.12055/2384>

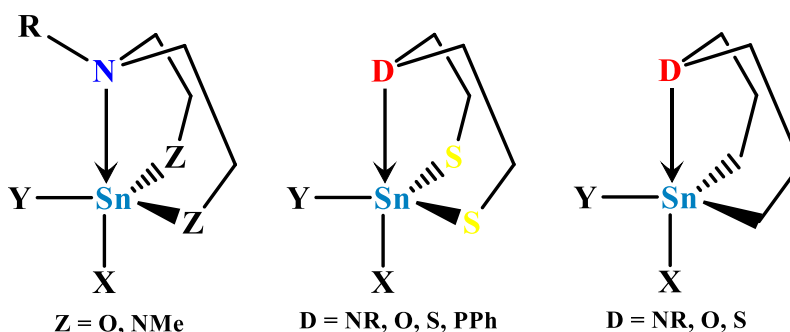


Figura 1.2. Heterociclos de ocho miembros con interacciones transanulares.

1.2. Estaño: propiedades nucleares y espectroscópicas

La resonancia magnética nuclear (RMN) de estaño es una espectroscopía de absorción, cuyo principio se basa en la propiedad que poseen algunos núcleos de estaño de absorber energía que han sido sometidos a un campo magnético y a su posterior comportamiento cuando son sometidos a la acción de radiofrecuencias específicas.⁶ La RMN de ^{119}Sn es especialmente útil en la caracterización de complejos de estaño en química de coordinación ya que los compuestos de estaño pueden formar una variedad de complejos debido a su capacidad para exhibir estados de oxidación variable.

La RMN de ^{119}Sn se utiliza para estudiar compuestos de estaño, tanto orgánicos como inorgánicos, porque permite investigar la estructura y la dinámica de estos compuestos, que contienen enlaces estaño-carbono; también se pueden realizar mediciones de RMN en el estado sólido para estudiar materiales inorgánicos que contienen estaño.

1.2.1. Núcleos activos de estaño

El estaño es uno de los elementos con mayor número de isótopos estables, de los cuales tres (^{115}Sn , ^{117}Sn , ^{119}Sn) son núcleos magnéticamente activos con espín nuclear igual a $1/2$ (Figura 1.3). La abundancia natural de los núcleos ^{117}Sn y ^{119}Sn es bastante alta, y su receptividad de RMN es suficiente (20 veces mejor en comparación con el núcleo de ^{13}C) para obtener la mayoría de los espectros de RMN de ^{119}Sn (y también los espectros de RMN de ^{117}Sn , si se desea) dentro de un tiempo razonable tanto en disolución como en estado sólido. La RMN de estaño-119 es la más

⁶ Castroviejo-Fernández P. (2023). Resonancia Magnética Nuclear (RMN). Universidad de Burgos. <https://www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico/servicios-cientifico-tecnicos/resonancia/resonancia-magnetica-nuclear-rmn> Página WEB acceso en abril 2024.

usada debido a su mayor abundancia y a su mayor constante giromagnética, lo que lo hace el núcleo más sensible a las técnicas de RMN (Tabla 1.1).⁷

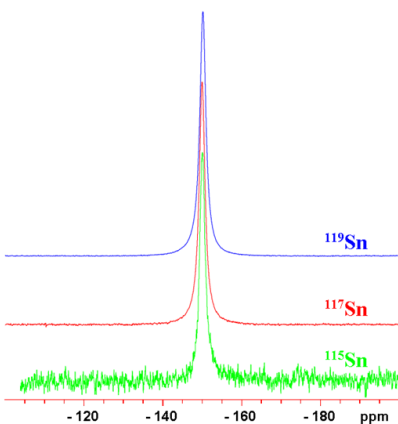


Figura 1.3. Comparación entre la RMN de los isótopos desacoplados ^{119}Sn , ^{117}Sn y ^{115}Sn para SnCl_4 .⁸

Tabla 1.1. Propiedades de RMN de los isótopos magnéticamente activos de estaño.⁷

Isótopo	Abundancia natural (%)	Momento Magnético (μ/μ_N)	Relación giromagnética ($10^{-7} \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Frecuencia RMN (relativa a $^1\text{H} = 100 \text{ MHz}$) ^{a,b}	Receptividad Relativa $D(^{13}\text{C})^c$
^{115}Sn	0.35	-1.582	-8.014	32.718780	0.7
^{117}Sn	7.61	-1.723	-9.589	35.632295	19.5
^{119}Sn	8.58	-1.803	-10.0318	37.290665	25.2

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

Los parámetros obtenidos de los estudios de RMN como son los desplazamientos químicos $\delta^{119}\text{Sn}$ (en ppm) y las constantes de acoplamiento $^nJ(^{119}\text{Sn}, \text{X})$ (en Hz), tienen una gran importancia en la caracterización de los compuestos de estaño. El desplazamiento químico de estaño depende de varios factores, como su entorno químico, el número de coordinación, la naturaleza de los grupos directamente unidos y la presencia de campos magnéticos locales. Los desplazamientos químicos se utilizan para identificar a los diferentes entornos químicos del estaño en una muestra, y como ya se comentó, debido a que son dependientes del número de coordinación del átomo de estaño, se ha encontrado que los compuestos tetracoordinados se encuentran entre valores de $\delta^{119}\text{Sn}$ de

⁷ Wrackmeyer-Bernd (1999). Application of ^{119}Sn NMR Parameters. *Annual Reports on NMR Spectroscopy*. 38, 203–264. [https://doi.org/10.1016/S0066-4103\(08\)60038-1](https://doi.org/10.1016/S0066-4103(08)60038-1)

⁸ Hoffman R., Ozery Y. (2010). (Sn) Tin NMR. The Hebrew University of Jerusalem. <https://chem.ch.huji.ac.il/nmr/techniques/1d/row5/sn.html> Página WEB acceso en abril 2024.

200 a -60 ppm, mientras que para compuestos pentacoordinados se encuentran en el intervalo de -90 a -200 ppm; los compuestos hexacoordinados se ubican en el intervalo de -210 a -400 ppm.⁹

Es importante destacar que el δ de ^{119}Sn esperado es alterado cuando existe un aumento en el número de coordinación del átomo de estaño, lo cual produce una protección; la adición de un disolvente coordinante en una disolución de un compuesto de organoestaño es uno de los factores más comunes que causan esta alteración.

1.2.3. Acoplamiento del espín nuclear y señales satélites

El acoplamiento entre los núcleos de ^1H y de estaño con espín $\frac{1}{2}$ da lugar a señales satélites en el espectro de resonancia magnética nuclear. Por ejemplo, en el espectro de ^1H se pueden observar señales satélites debidas a los acoplamientos $^nJ(^1\text{H}-^{119}\text{Sn})$ y $^nJ(^1\text{H}-^{117}\text{Sn})$, en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observan las constantes $^nJ(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$ y $^nJ(^{13}\text{C}-^{117}\text{Sn})$ mientras que en el espectro acoplado de RMN ^{119}Sn solo se observarían las constantes $^nJ(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$.¹⁰ Este fenómeno es fundamental en la interpretación y análisis de espectros de resonancia magnética nuclear que involucran el acoplamiento entre diferentes núcleos, proporcionando información detallada sobre la estructura y composición molecular. En general, se considera que las señales dobles internas las cuales tienen una J menor, están asociados al isótopo más ligero (^{117}Sn), mientras que los dobletes externos lo están al isótopo más pesado (^{119}Sn).

1.3. Compuestos hipervalentes

La hipervalencia se refiere a compuestos en donde un átomo central excede el octeto y su valencia, sin cambiar su estado de oxidación, es decir, rebasa su coordinación habitual (figura 1.4). Así, un enlace hipervalente es aquel que es formado cuando existen ligantes con átomos donadores que son más electronegativos que el átomo aceptor; y que estos átomos más electronegativos ocupen

⁹ Wrackmeyer B., Vosteen M., Storch W. (2002). Precise measurements of $^{115/117/119}\text{Sn}$ NMR frequencies and first observation of isotope-induced chemical shifts $^1\Delta^{117/119}\text{Sn}(^{15}\text{N})$, $^1\Delta^{115/119}\text{Sn}(^{15}\text{N})$, and $^2\Delta^{117/119}\text{Sn}(^{29}\text{Si})$ in N-trimethylstannyl amines. *Journal of Molecular Structure*. 602-603, 177–184. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(01\)00729-3](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(01)00729-3)

¹⁰ Acevedo-García Á. (2020). Reactividad de dihidrobenzotiazoles: Síntesis y análisis estructural de complejos organometálicos de estaño(IV) que contienen un ligante tipo base de Schiff. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

posiciones diametralmente opuestas.¹¹ La valencia normal de los elementos del grupo 14 es de cuatro mientras que la de los del grupo 15 es de tres, con lo cual se alcanza un total de ocho electrones en la capa de valencia. Cuando se rebasa este conteo formal de electrones se obtienen compuestos denominados hipervalentes. El concepto de compuestos hipervalentes fue propuesto en 1969 por Musher para compuestos de elementos de los grupos 15–18 que poseen más de ocho electrones en su capa de valencia.¹²

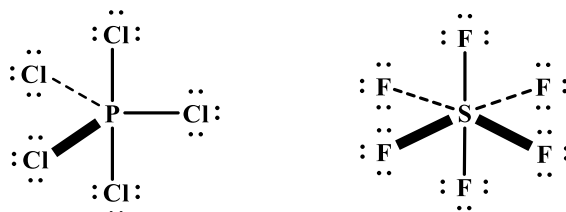


Figura 1.4. Ejemplos de compuestos hipervalentes: pentacloruro de fósforo (PCl_5 , izquierda) y hexafluoruro de azufre (SF_6 , derecha).

El estaño es un elemento del grupo 14 con configuración electrónica de $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2$; su estado de valencia principal es Sn(IV), aunque los compuestos de Sn(II) también son comunes, debido al efecto del par inerte.¹³ La geometría local del átomo de estaño en los compuestos tetracoordinados es principalmente tetraédrica. Debido a su tamaño, el número de coordinación del estaño puede aumentar adoptando otro tipo de geometrías. Es decir, dichos ligantes promueven la hipervalencia del átomo metálico, algo que se observa en compuestos heterocíclicos con arreglos estructurales que promueven interacciones intramoleculares. Por ejemplo, se ha observado que existe una relación estrecha entre la fuerza de la interacción transanular y la conformación del anillo en compuestos como los mostrados en la figura 1.2.¹⁴

¹¹ Musher, J. I. (1969). The Chemistry of Hypervalent Molecules. *Angewandte Chemie International Edition in English*. 8(1), 54–68. <http://doi.org/10.1002/anie.196900541>

¹² Lima-Ortiz L. (2003). Estudio de la capacidad coordinante de bis-(2-mercaptofenil)tioéter hacia derivados de estaño(IV). Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

¹³ Andrade-López N. et al. (2023) Efecto del par inerte y su relación con la periodicidad química. *Pädi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingeniería del ICBI*. 10(20) 36-39. <https://doi.org/10.29057/icbi.v10i20.9765>

¹⁴ González-Montiel S. (2007). Estudio estructural de dibenzotritiaestanocinas conteniendo elementos de los grupos 14 y 15: Efectos estructurales ocasionados por una interacción transanular Donador-Aceptor. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. <http://dgsa.uaeh.edu.mx:8080/bibliotecadigital/handle/231104/81>

1.4. Interacciones no covalentes

Las interacciones no covalentes en compuestos organometálicos desempeñan un papel crucial en la química supramolecular. Aquí se incluyen enlaces de hidrógeno, interacciones electrostáticas, interacciones hidrofóbicas, transferencias de carga, enlaces entre átomos con diferente electronegatividad, así como la coordinación a metales. Estas interacciones son especialmente relevantes en biología, ya que influyen en la forma de las proteínas, la interacción entre moléculas biológicas, la acción de fármacos, entre otros procesos biológicos importantes. Las fuerzas no covalentes se caracterizan por tener distancias de enlace más largas que los enlaces covalentes, lo que permite una variedad de interacciones eléctricas entre moléculas y contribuye significativamente a la estabilidad y funcionalidad de los compuestos organometálicos.¹⁵

Así, las interacciones no covalentes pueden influir sustancialmente en la estructura, la estabilidad y las propiedades de estos compuestos. Estas interacciones pueden ser clave para comprender y predecir la estructura, la reactividad y las propiedades de los compuestos organometálicos, y su comprensión es necesaria para el diseño racional de nuevos materiales y catalizadores.

1.4.1. Puentes de hidrógeno

Cuando un átomo de hidrógeno unido a un átomo fuertemente electronegativo está próximo a otro átomo electronegativo con un par de electrones libres, pueden formarse puentes de hidrógeno con otros grupos en la molécula. A estos se les llama puentes de hidrógeno clásicos. Estos puentes pueden influir en la estructura tridimensional y en las propiedades químicas del compuesto. Los enlaces de hidrógeno son un tipo de fuerza intermolecular, pero también pueden ocurrir dentro de una sola molécula, entre dos moléculas idénticas o entre dos moléculas diferentes.

Un enlace por puente de hidrógeno es de tipo intermolecular formando un tipo especial de atracción dipolo–dipolo, que suelen ser más fuertes que las fuerzas ordinarias dipolo–dipolo y de dispersión, pero más débiles que los enlaces iónicos y covalentes.¹⁶

¹⁵ Lorente A., Fernández M. (2008). Interacciones no covalentes con el ADN. *Real Sociedad Española de Química*. 280-289. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=2994827>

¹⁶ International Union of Pure and Applied Chemistry. (2006). hydrogen bond. *Online version 3.0.1, 2019*. <https://doi.org/10.1351/goldbook.H02899>

El hidrógeno, que posee una carga parcial positiva, siente una fuerte atracción hacia el par de electrones solitarios del átomo electronegativo y parece formar un enlace coordinado (enlace covalente de coordinación), pero en realidad no es así. Los enlaces de hidrógeno son aproximadamente una décima parte más débiles que el enlace covalente promedio y se rompen y reforman constantemente en, por ejemplo, agua líquida, Figura 1.5. En condiciones óptimas, la energía del enlace de hidrógeno alcanza aproximadamente 23 kJ/mol.¹⁷

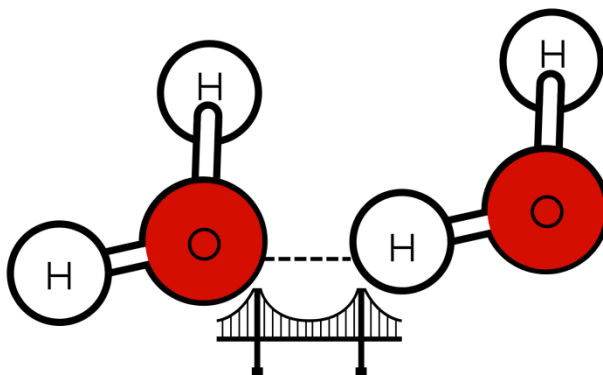


Figura 1.5. Representación del puente de hidrógeno entre dos moléculas de agua.

Para que se produzca un enlace de hidrógeno, deben estar presentes tanto un donador de hidrógeno como un aceptor de hidrógeno. El donador en un enlace de hidrógeno suele ser un átomo fuertemente electronegativo, que está unido covalentemente al enlace de hidrógeno; mientras que un átomo aceptor de hidrógeno es un átomo electronegativo de una molécula o ion adyacente que contiene un par libre de electrones que participan en el enlace de hidrógeno.

1.4.2. Interacciones halógeno–halógeno

Las interacciones halógeno–halógeno son un tipo de interacción no covalente que implica la atracción entre átomos de halógeno en compuestos orgánicos. Estas interacciones pueden influir en la estructura y propiedades de las moléculas, contribuyendo a la estabilidad de los compuestos. En compuestos organometálicos, las interacciones halógeno–halógeno pueden ser relevantes en la formación de redes cristalinas o en la determinación de la geometría molecular.¹⁸

¹⁷ Lemonick S. (2021). La difusa frontera entre el enlace de hidrógeno y el enlace covalente. *Chemical & Engineering News*. <https://cen.acs.org/physical-chemistry/chemical-bonding/es-La-difusa-frontera-entre-el/99/i2> Página Web acceso en abril 2024.

¹⁸ Bogado M. (2023). Enlaces de halógeno en entornos biológicos. Un nuevo tipo de interacción en complejos ligando-proteína. Universidad Nacional del Nordeste. <http://repositorio.unne.edu.ar/handle/123456789/52860>

Estas interacciones pueden ser clave para entender la reactividad y propiedades de los compuestos organometálicos que contienen átomos de halógeno. Además, estas interacciones no covalentes, también desempeñan un papel significativo en la química supramolecular y en la estabilidad de los compuestos organometálicos.

Esta interacción se clasifica como interacción dipolo instantáneo – dipolo inducido porque la densidad de electrones no está distribuida uniformemente, es decir, presenta una distribución de carga anisotrópica, y el halógeno entonces representa un dipolo. Este tipo de enlace se debe a la anisotropía del enlace entre el halógeno y los átomos adyacentes (sistema Y–X; figura 1.6). Esto se debe a que la densidad electrónica se distribuye de tal manera que se crean huecos densos en electrones en el exterior del enlace sigma halógeno, que es llamado el hueco σ .¹⁹ Cuando esto sucede, se forma un cinturón de densidad negativa alrededor del núcleo de halógeno, y el halógeno se alinea linealmente a través del hueco σ con el nucleófilo (A) y lateralmente con el electrófilo (E) en la dirección perpendicular a ese enlace.

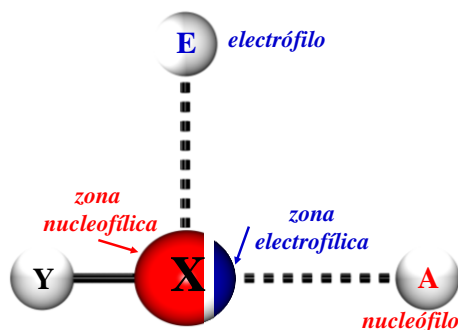


Figura 1.6. Representación esquemática del agujero σ , donde Y-X es un enlace covalente, que presenta carga negativa en el eje ecuatorial y a la derecha (en azul) la carga positiva conocida como agujero sigma.²⁰

Los factores que aumentan la estabilidad y fuerza de los enlaces halógeno–halógeno incluyen:

Potencial negativo: Es necesario que el potencial negativo del hueco σ sea lo más pequeño posible. Se encontró que los halógenos más pesados tenían menos espacios σ negativos que los halógenos más ligeros.

¹⁹ Saavedra-Rivas L. (2013). Entendiendo los puentes de halógeno desde un punto de vista teórico. Universidad de Chile. <https://repositorio.uchile.cl/handle/2250/114909>

²⁰ Mallada B., Gallardo A., Lamanec M. (2021). Real-space imaging of σ -hole by means of Kelvin probe force microscopy with subatomic resolution. Sigma–Hole. <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/2106/2106.12984.pdf>

Electronegatividad: Otro factor relevante es la electronegatividad del átomo al que está unido el halógeno. Cuanto mayor sea la electronegatividad, menos negativo será el potencial electrostático del agujero σ y mayor será la fuerza de la interacción final.

La importancia de este tipo de interacción radica en su potencial para nuevas aplicaciones en el campo del desarrollo de fármacos, ya que existen interacciones biológicas y químicas controladas por este tipo de unión.

1.4.3. Interacciones π - π

Las interacciones π - π son un tipo de interacción no covalente que se produce entre sistemas ricos en electrones, como los anillos aromáticos. Estas interacciones son esenciales en la química supramolecular y pueden influir significativamente en la estructura y propiedades de las moléculas. En compuestos organometálicos, las interacciones π - π pueden contribuir a la formación de redes cristalinas y afectar la reactividad de los complejos.

Las interacciones π - π son un tipo especial de distribución de fuerzas de van der Waals que ocurren entre moléculas mono- y, en general, policíclicas aromáticas. Las interacciones π - π ocurren debido a la superposición intermolecular de orbitales p en sistemas conjugados π y se vuelven más fuertes a medida que aumenta el número de electrones π .²¹

Debido a que los sistemas aromáticos tienen distribuciones de electrones relativamente distorsionadas, pueden participar en interacciones de apilamiento π - π . Estas suelen ocurrir cuando los planos de los anillos aromáticos se apilan paralelos entre sí. Este apilamiento paralelo se puede realizar en una disposición de apilamiento tipo sándwich (menos estable) o escalonada (Figura 1.7) y también se basa en las interacciones de van der Waals (dispersión y repulsión).²²

²¹ Martínez-Tejero M. (2005). Estudio de las interacciones débiles presentes en sólido y en disolución en complejos de paladio y platino. Universidad de Burgos. <http://hdl.handle.net/10259/58>

²² Contakes-Stephen M. (2022). Química Host-Invitado e Interacciones de apilamiento π - π . *LibreTexts*. <https://espanol.libretexts.org/@go/page/81242> Página Web acceso en abril 2024.

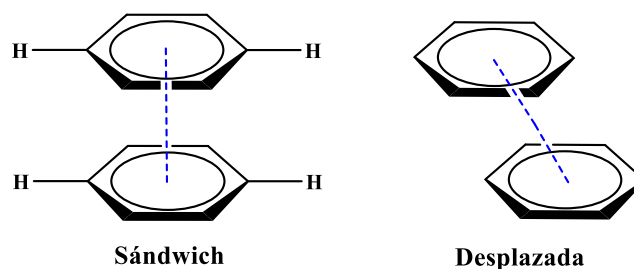


Figura 1.7. Apilamiento paralelo en una disposición de sándwich o desplazada.

Estas interacciones son cruciales para comprender mejor la química orgánica y la química supramolecular, así como para diseñar materiales con propiedades específicas basadas en estas fuerzas no covalentes.

1.4.4. Interacciones de tipo tetrel

Otra interacción no covalente, también basada en el hueco σ , es el enlace tetrel, término introducido por primera vez en el trabajo de A. Bauzá, T.J. Mooybrook y A. Frontera ²⁴.

Las interacciones tipo tetrel son un tipo de interacción no covalente que involucra átomos del grupo 14 de la tabla periódica, como el carbono, silicio, germanio, estaño y plomo. Estas interacciones son similares a las interacciones de enlace de hidrógeno y se caracterizan por la formación de enlaces débiles entre átomos electronegativos y átomos del grupo 14. En compuestos organometálicos, las interacciones tipo tetrel pueden influir en la estructura y estabilidad de las moléculas, así como en la formación de redes cristalinas.²³

Las interacciones tipo tetrel han sido objeto de estudio en la química teórica y se han identificado en una variedad de compuestos, donde los átomos del grupo 14 actúan como aceptores de enlaces débiles. Estas interacciones pueden ser atractivas y desempeñar un papel importante en la química supramolecular, contribuyendo a la estabilización de estructuras moleculares y a la formación de agregados.²⁴

²³ Buenaño-Peñañiel J., Alcívar-León C. (2022). Estudio teórico de interacciones intermoleculares en compuestos (carbonil) pseudo-halogenados. *infoANALÍTICA*. 10, 2. <https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/8620998.pdf>

²⁴ Bauzá A., Mooibroek TJ, Frontera A. (2013). Tetrel-Bonding Interaction: Rediscovered Supramolecular Force? 52, 47. *Angewandte Chemie International Edition*. <https://doi:10.1002/anie.201306501>

En resumen, las interacciones tipo tetrel son un fenómeno relevante en la química de los compuestos organometálicos del grupo 1, donde los átomos del grupo principal participan en enlaces débiles que influyen en la estructura y propiedades de las moléculas.²⁵

1.5. Polimorfos

Los polimorfos son sustancias químicas que tienen la capacidad de cristalizar en más de una estructura diferente; esta propiedad se conoce como polimorfismo y se refiere a la capacidad de una sustancia para presentar diferentes formas cristalinas.

En el contexto de los polimorfos se pueden identificar al menos dos formas diferentes de una misma sustancia, que varían en la disposición y organización de las moléculas en el sólido, siendo un fenómeno relevante, ya que puede afectar la estabilidad, solubilidad y otras propiedades físicas de los compuestos.

Estas formas cristalinas tienen la misma composición química, pero difieren en la disposición espacial de las moléculas, iones o átomos dentro de la red cristalina. Como resultado, los polimorfos pueden tener diferentes propiedades físicas, como punto de fusión, densidad, solubilidad, dureza y estabilidad térmica.²⁶

Los ejemplos comunes de polimorfismo derivan de la industria farmacéutica. El ácido acetilsalicílico tiene un segundo polimorfo elusivo descubierto en 2005, denominado forma II que es estable solamente en 100 K y vuelve a la forma I a temperatura ambiente (Figura 1.8). Respecto a los enlaces de hidrógeno formados por los grupos de ácido carboxílico, los dos polimorfos forman estructuras dímero idénticas.

²⁵ Garau-Rosselló C. (2006). Estudio teórico de las interacciones entre aniones y sistemas π . Universitat de les Illes Balears. <http://hdl.handle.net/10803/9451>

²⁶ Sánchez E., Jung H., Yépez L., Hernández-Abad V. (2007). Relevancia del polimorfismo en el área farmacéutica. *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*. 38(2),57-76. <https://www.redalyc.org/pdf/579/57938208.pdf>

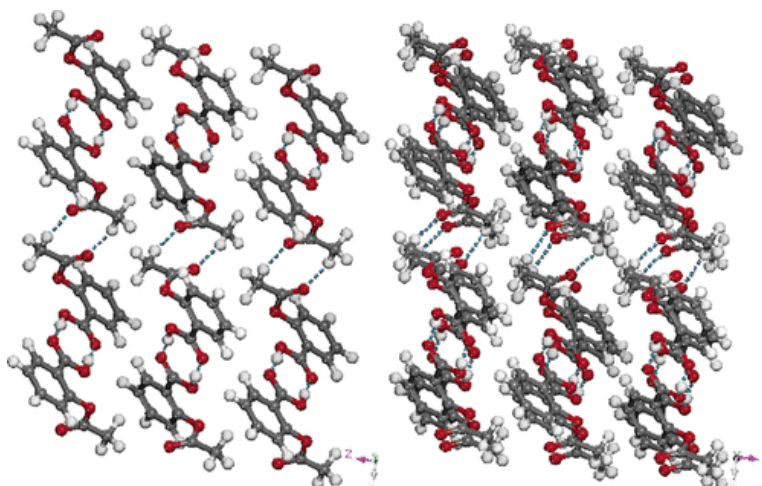


Figura 1.8. Forma I (izquierda) y forma II (derecha) del ácido acetilsalicílico.²⁷

Los polimorfos son importantes en diversos campos de la ciencia y la tecnología, especialmente en la industria farmacéutica, puesto que las diferentes formas cristalinas de un compuesto tienen diferentes propiedades de solubilidad y biodisponibilidad, lo que puede afectar la eficacia y estabilidad del fármaco. También son relevantes en la industria de materiales, donde las propiedades mecánicas y térmicas pueden variar significativamente entre diferentes formas cristalinas del mismo material.

1.6. Superficies de Hirshfeld en cristales

Las superficies de Hirshfeld se caracterizan por su esquema de partición compartida y muestran cómo la molécula “busca” tener su propio espacio dentro de un cristal. Esta partición divide al espacio en fragmentos moleculares.

El análisis supramolecular de superficies de Hirshfeld proporciona información sobre diferentes tipos de interacciones no covalentes (ion-ion, ion-dipolo, dipolo-dipolo, van der Waals, o π - π), siendo así una herramienta valiosa para analizar interacciones intermoleculares. La presencia de enlaces de hidrógeno dentro de las estructuras cristalinas permite visualizar, investigar, analizar y

²⁷ Vishweshwar, P., McMahon, J. A., Oliveira, M., Peterson, M. L., & Zaworotko, M. J. (2005). The Predictably Elusive Form II of Aspirin. *Journal of the American Chemical Society*. 127, 48, 16802–16803. <https://doi:10.1021/ja056455b>

cuantificar las interacciones para comprender cómo las especies moleculares se mantienen unidas en un cristal.²⁸

La formación de este tipo de superficies se consigue convirtiendo el espacio cristalino en regiones, utilizando el cociente de la distribución electrónica esférica de cada átomo que lo constituye (promolécula) y la suma de las densidades electrónicas de las moléculas vecinas que lo componen llamado procrystal.²⁹

Esta propuesta se hizo originalmente para investigar en qué medida contribuye la densidad electrónica de un átomo a la densidad electrónica total de una molécula y se basa en dividir el cristal. Siguiendo esta idea, se han propuesto enfoques similares para investigar cuánta densidad electrónica aporta una molécula a un cristal.

La superficie de Hirshfeld se define en relación con una función ponderada:

$$w(r) = \frac{\rho_{\text{promolécula}}(r)}{\rho_{\text{procrystal}}(r)}$$

Esta relación establece que se forma una superficie cuando la contribución de la promolécula a la densidad electrónica del procrystal excede la contribución de todas las demás moléculas del cristal $w(r) \geq 0.5$, y asegura la máxima proximidad entre moléculas adyacentes.³⁰

La distancia desde la superficie de Hirshfeld al núcleo más cercano dentro de la superficie (d_i) y fuera de la superficie (d_e) fue la primera función de distancia estudiada para mapear en la superficie.

El mapeo del potencial electrostático molecular en las superficies de Hirshfeld puede proporcionar información directa sobre las interacciones intermoleculares en los cristales. Los contactos moleculares cercanos en el cristal pueden racionalizarse y discutirse en términos de la

²⁸ Spackman A., Jayatilaka D. (2009). Hirshfeld surface analysis. *CrystEngComm.* 11, 19-32. <https://doi:10.1039/b818330a>

²⁹ Hirshfeld, Florida (1977). Spatial Partitioning of Charge Density. *Israel Journal of Chemistry.* 16, 198-201. <https://doi:10.1002/ijch.197700033>

³⁰ García-Carreño, C., Cardona-Restrepo, C. (2021). Estudio estructural y supramolecular del ácido 2-E-((4-hidroxifenil) diazenil) benzoico. *Revista Colombiana de Química.* 50(2), 40-48. <https://doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v50n2.90173>

complementariedad electrostática de los parches (regiones específicas) de superficie en contacto en moléculas adyacentes. Las magnitudes relativas de los potenciales electrostáticos mapeados de esta manera se correlacionan con las energías electrostáticas calculadas para muchas interacciones diferentes.

El uso de combinaciones d_i y d_e en forma de diagramas de huellas dactilares bidimensionales permite una descripción más completa de las interacciones moleculares existentes, debido a que son muy sensibles al entorno inmediato de la molécula y en realidad se aplican sólo a moléculas específicas en formas polimórficas específicas (Figura 1.9).

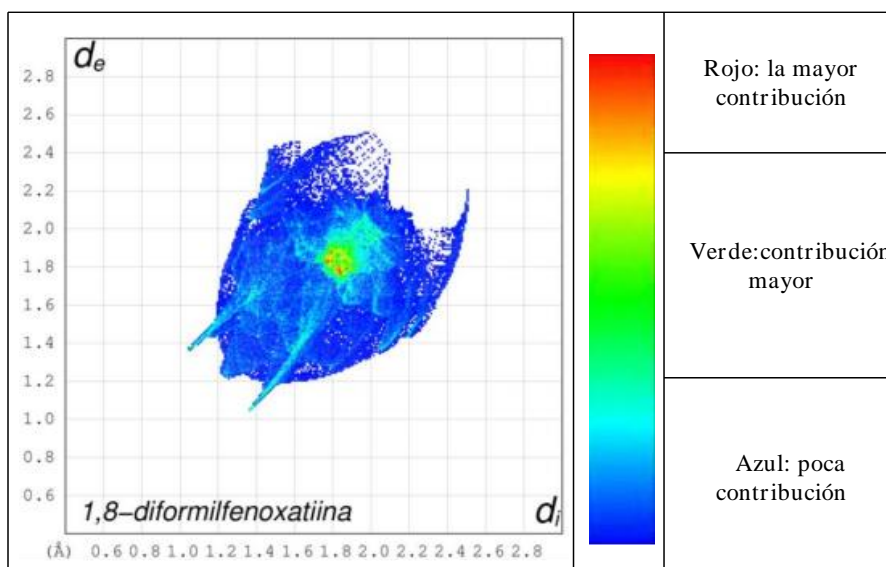


Figura 1.9. Gráfico de huellas dactilares de 1,8-diformilfenoxatiina.³¹

Los diagramas de huellas dactilares han demostrado ser muy útiles en estudios que buscan comparaciones entre diferentes estructuras cristalinas que contienen la misma molécula, como diferentes polimorfos o estructuras medidas a alta presión.

Las superficies de Hirshfeld se pueden mapear usando la propiedad d_{norm} porque es la distancia de contacto normalizada basada en d_i , d_e y los radios de van der Waals de los átomos internos y

³¹ Islas-Melo, E. (2022). Estudio de las superficies de Hirshfeld de la 1,8-diformilfenoxatiina, un precursor de compuestos organometálicos de elementos pesados del bloque p. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

externos, esta propiedad permite identificar las interacciones específicas donde ocurren interacciones intermoleculares.³²

$$d_{norm} = \frac{(d_i - r_i^{vdW})}{r_i^{vdW}} + \frac{(d_e - r_e^{vdW})}{r_e^{vdW}}$$

El valor de d_{norm} puede ser negativo o positivo dependiendo de si los contactos intermoleculares son más cortos o más largos que la suma de los radios de van der Waals, los valores se asignan a una superficie de Hirshfeld utilizando una combinación de colores rojo, blanco y azul (Figura 1.10).

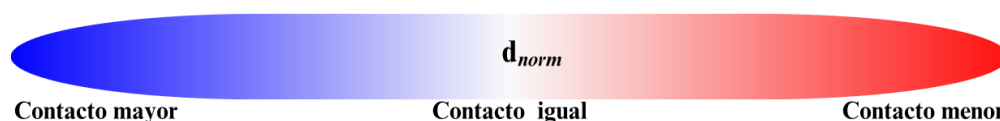


Figura 1.10. Representación visual del valor de d_{norm} .

- Las áreas rojas son valores d_{norm} negativos y corresponden a contactos más cercanos.
- El área blanca tiene el mismo valor de distancia de contacto y por lo tanto corresponde a un valor d_{norm} igual a cero.
- Las regiones azules son valores d_{norm} positivos y corresponden a contactos más largos.³³

Por otro lado, las energías de las interacciones intermoleculares pueden ayudar a determinar la naturaleza de las interacciones y las interacciones intermoleculares más representativas de una molécula a partir del archivo de información del cristal (archivos CIF, por sus siglas en inglés “Crystallographic Information File”), donde se utilizan diferentes teorías de la densidad electrónica para analizar las moléculas propuestas. Sin embargo, la energía de interacción entre moléculas se expresa simple y generalmente mediante cuatro componentes principales: fuerzas electrostáticas, polarización, dispersión y repulsión de intercambio.

El análisis o descomposición de la energía de interacción de esta manera se usa ampliamente en los métodos que utilizan enfoques basados en fluctuaciones y perturbaciones. Aquí, E'_{ele}

³² Campbell-Mackenzie, F. Peter-Spackman R. (2017). CrystalExplorer model energies and energy framework: extension to metal coordination compounds, organic salts, solvates and open-shell systems. IUCrJ. 4(5):575-587. <https://doi.org/10.1107/S205225251700848X>

³³ Hernández-Mejía, J. (2023). Síntesis y caracterización estructural de precursores dihalogenados conteniendo un sistema rígido de xanteno. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

representa la energía de interacción electrostática clásica entre las distribuciones de carga de las moléculas y E'_{rep} representa la energía de intercambio–repulsión. Estos se obtienen a partir del producto antisimétrico de las órbitas de espín de los monómeros.³⁴

La energía de polarización, E'_{pol} , se estima como la suma de átomos con términos de tipo $-\frac{1}{2} \alpha |F|^2$, y el campo eléctrico F dentro de cada núcleo se calcula a partir de la distribución de carga de la molécula. El término de energía de dispersión, E'_{dis} , es la corrección de dispersión D2 de Grimme, sumada sobre todos los pares de átomos intermoleculares; mientras que el factor de escala k_{ele} , se determina mediante calibración utilizando resultados de la mecánica cuántica con bases y ecuaciones ya bien establecidas.³¹

La siguiente ecuación muestra la relación entre los términos:

$$E = E_{\text{ele}} + E_{\text{pol}} + E_{\text{dis}} + E_{\text{rep}} = k_{\text{ele}}E'_{\text{ele}} + k_{\text{pol}}E'_{\text{pol}} + k_{\text{dis}}E'_{\text{dis}} + k_{\text{rep}}E'_{\text{rep}}$$

³⁴ Spackman-PR, T. (2021). *J Aplica Cristal.* 54(3), 1006-1011. <https://doi.org/10.1107/S1600576721002910>

Antecedentes

2. Antecedentes

2.1. Compuestos organometálicos de estaño

Los compuestos tricíclicos formados por un heterociclo de ocho miembros fusionados a dos anillos aromáticos, cuya estructura se muestra en la figura 2.1, han sido ampliamente estudiados por muchos grupos de investigación. Estos compuestos son denominados de forma general dibenzometalocinas. Estos sistemas se caracterizan por presentar una interacción transanular fuerte en posiciones relativas 1,5 entre el átomo donador **D** y el átomo aceptor **A** presentes en el anillo central. ³⁵

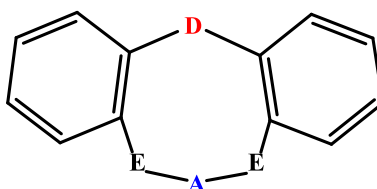


Figura 2.1. Estructura de las dibenzometalocinas (D = átomo donador y A = aceptor).

Con base en los resultados previos obtenidos en el grupo de investigación, se sabe que la presencia de halógenos permite aumentar el número de coordinación de átomos pesados del bloque *p* tal como estaño, mediante la formación de una interacción intramolecular transanular **D**→**Sn** como se muestra en la figura 2.2. ³⁶

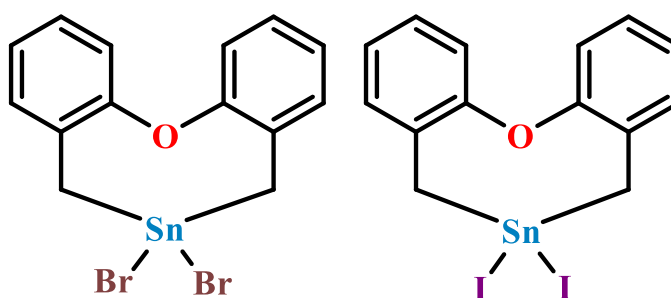


Figura 2.2. Compuestos organoheterocíclicos de estaño(IV). ³⁶

³⁵ Crabtree, R. (2014). *The Organometallic Chemistry of The Transition Metals*. WILEY. Sexta edición. ISBN: 9781118138076

³⁶ Guerra-Poot, C. (2023). Análisis estructural de heterociclos organometálicos de estaño(IV) diseñados para promover interacciones no-covalentes donador-aceptor. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. <http://dgsa.uaeh.edu.mx:8080/bibliotecadigital/handle/231104/3397>

2.2. Síntesis de compuestos organometálicos de estaño

El estaño tiene una valencia de cuatro; no obstante, los compuestos organoestánicos también se diseñan para superar la tetravalencia del estaño y así poder usarse como modelos para compuestos hipervalentes.

El interés en los compuestos organoestánicos hipervalentes se debe principalmente a la especificidad estructural, reactividad específica y actividad biológica que pueden mostrar. Por ello, existen diversos métodos sintéticos para producir compuestos organometálicos, que generalmente se pueden clasificar en dos tipos:

1. Reacciones entre una especie metálica y halogenuros orgánicos o reacciones entre halogenuros de estaño con precursores provenientes de reactivos de Grignard; y
2. Reacciones de intercambio de ligantes en compuestos organometálicos.⁵

2.2.1. Reacción de adición oxidativa

El primer compuesto obtenido a través de síntesis directa fue el Et_2SnI_2 por Frankland en 1849.³⁷ Con el desarrollo de la química del organoestaño, se agregaron otros métodos directos y el método Sissido ha tenido una gran aceptación. Este grupo de investigación, dirigido por Sissido, Takeda y Kinugawa, informó condiciones adecuadas para la síntesis de dibencildicloroestaño, tribencilcloroestaño y dialildibromoestaño en tolueno, utilizando temperatura de reflujo y observando altos rendimientos.³⁸

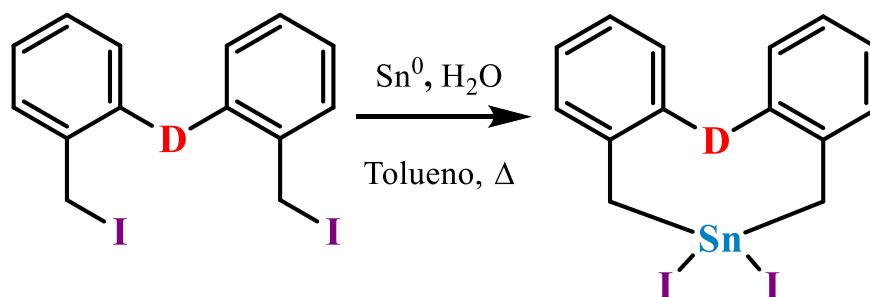
Lo anterior se basó en la reacción del polvo de estaño con halogenuros como el cloruro de bencilo y el cloruro de alilo en tolueno y trazas de agua. Es importante enfatizar que el uso de disolventes altamente polares da como resultado la formación de productos de triorganoestaño. Por otra parte, en un disolvente poco polar, el compuesto resultante es un diorganoestaño.

La adición oxidativa es una de las reacciones más importantes para la síntesis directa de compuestos organometálicos de estaño. Esto implica separar el precursor en el enlace R-X y

³⁷ Frankland, E. (1852). On a New Series of Organic Bodies Containing Metals. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 142, 2053-9223. <https://doi:10.1098/rstl.1852.0020>

³⁸ Sissido, K., Takeda, Y., & Kinugawa, Z. (1961). Direct Synthesis of Organotin Compounds. I. Di- and Tribenzyltin Chlorides. *Journal of the American Chemical Society*. 83, 3, 538-541. <https://doi:10.1021/ja01464a008>

agregar grupos R y X al metal. Suele ocurrir que tanto R como X ganan electrones y se convierten en ligantes aniónicos. Durante la adición oxidativa, se añaden dos ligantes al metal, por lo que el estado de oxidación, el número de coordinación y el número de electrones del metal en el complejo aumentan en cuatro unidades (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis de compuestos organoheterocíclicos de estaño(IV).³⁶

Para ello deben estar disponibles sitios de coordinación libres adecuados para la formación de enlaces. Además, el metal debe poder alcanzar su estado de oxidación $n+2$ durante la n -oxidación. Esto se ve favorecido por ligantes donadores fuertes, ya que tienden a estabilizar el estado de oxidación del metal.

Un ejemplo de síntesis mediante adición oxidativa para obtener un compuesto de estaño heterocíclico que tiene interacciones intramoleculares, utilizando una gota de agua desionizada para activar el estaño.³⁹

2.2.2. Reacción de Barbier

La química organometálica del zinc se estudió a finales del siglo XIX, con el objetivo de sintetizar alcoholes; sin embargo, descubrieron que los compuestos organometálicos de zinc tienen la desventaja de ser susceptibles a la combustión espontánea en el aire, además de que algunas reacciones pueden tardar semanas o meses para obtener productos con rendimientos bajos. En este contexto, Philippe–Antoine Françoise Barbier (1848–1922), considerado uno de los fundadores

³⁹ Gielen, M. (1973). From kinetics to the synthesis of chiral tetraorganotin compounds. *Accounts of Chemical Research*. 6, 6, 198–202. <https://doi.org/10.1021/ar50066a004>

de la química organometálica, en Francia, utilizó magnesio en lugar de zinc, debido a que el magnesio es más electropositivo y reactivo.⁴⁰

Otras alternativas para aplicaciones prácticas incluyen el sodio o el potasio, que forman compuestos organometálicos inestables y difíciles de fabricar.

La reacción de Barbier ocurre en un solo paso entre un halogenuro de alquilo, un compuesto con un grupo carbonilo, y un metal como magnesio, litio, aluminio, zinc, indio, estaño o germanio (Figura 2.3).

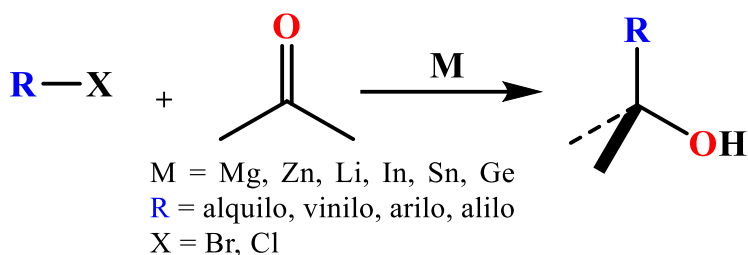


Figura 2.3. Representación de la reacción de Barbier.

Se cree que este mecanismo forma un anión radical $\text{R-X}^{\cdot-}$ en la superficie del metal como producto de una transferencia de un solo electrón entre el metal y el halogenuro antes de que se forme la especie organometálica *in situ*.⁴¹ Esto puede dar como resultado una baja especificidad para muchos sustratos, lo que lleva a resultados insatisfactorios.

Las dificultades anteriores llevaron a Victor Grignard y su profesor Barbier a centrar su atención en desarrollar metodologías para optimizar la extracción de reactivos de organomagnesio con mayores rendimientos.

2.2.3. Ruptura selectiva de enlaces Sn–C con halógenos elementales

Los compuestos de Sn–C suelen ser estables por debajo de 200 °C y resistentes a la oxidación. El enlace es bastante resistente al ataque por agua y alcohol, pero es sensible al ataque de electrófilos. Los electrófilos más importantes son los ácidos próticos, especialmente los halogenuros metálicos

⁴⁰Duarte-León, N. G., Alvarado-Rodríguez, J. G., García-González, J. V. (2023). Reacciones de Grignard: más de cien años de relevancia. *Pädi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI*. 11(21), 24-30. <https://doi.org/10.29057/icbi.v11i21.10933>

⁴¹García-González, J., Alvarado-Rodríguez, J. (2024). An easy synthesis of macroheterocycles of organotin by a Barbier approach via ultrasound activation. *Structural Chemistry*. 18(4):836-41. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.11.020>

y los halógenos. Por otra parte, la ruptura homolítica de enlaces estaño-carbono es mucho más rara que la heterolítica.

Los compuestos orgánicos de estaño reaccionan con sales metálicas como los halogenuros SnX_2 , SnX_4 , BX_3 , PX_5 , CuX_2 , PdX_2 , HgX_2 para formar productos de intercambio intermetálicos de grupos alquilo. Los estudios de estas reacciones muestran que cuando se rompe el enlace Sn-C, la reactividad del grupo alquilo R-Sn (R) disminuye a medida que aumenta el tamaño de los sustituyentes.⁴²

Los compuestos organoestánicos reaccionan con halógenos para formar los correspondientes halogenuros de organoestaño. Cuando se utiliza bromo, la reacción se lleva a cabo a bajas temperaturas (por debajo de 0 °C) y el halógeno se añade muy lentamente a la disolución de R-Sn en CCl_4 para minimizar la formación de dibromuro.

Los estudios del mecanismo iniciales de estas reacciones permitieron establecer el orden de escisión de varios grupos orgánicos (Figura 2.4).

Ph > PhCH₂ > vinilo > Me > Et > *n*-Pr > *n*-Bu > alquilos superiores

Figura 2.4. Orden de facilidad de ruptura de la unión Sn-C frente a Br₂.

Empleando este orden Gielen y colaboradores realizaron los primeros estudios para obtener organoestaños con átomos de estaño asimétricos.⁴³

El tetraarilestaño reacciona rápidamente con una segunda molécula de bromo a baja temperatura en CCl_4 para formar dibromuro de diarilestaño. Sin embargo, en el caso del yodo, independientemente del compuesto de partida, normalmente sólo se forma monoyoduro, incluso a altas temperaturas.

⁴² Fabricio-Terraza, V. (2020). Síntesis de Nuevos Organestánicos. Reacciones y Aplicaciones de Derivados con Ligandos Quirales. Universidad Nacional del Sur. <http://repositoriodigital.uns.edu.ar/handle/123456789/5386>

⁴³ Carbó-Mestre, N. (2013). Diseño y síntesis de ligandos quirales derivados de aminoácidos como receptores quirales y su aplicación en organocatálisis. Universitat Jaume. <http://hdl.handle.net/10803/125961>

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

La importancia de las interacciones intra e intermoleculares en compuestos organometálicos radica en su influencia directa en las propiedades físicas y químicas de estos compuestos. Estas interacciones son fundamentales para determinar la estructura, estabilidad y reactividad de los compuestos organometálicos.²¹

En la literatura, los complejos organometálicos de estaño exhiben propiedades bioactivas y aplicaciones farmacológicas debido a enlaces secundarios intramoleculares del tipo $\text{Sn} \leftarrow \text{D}$ ($\text{D} = \text{S}, \text{O}, \text{N}$).

Se sabe que existen compuestos de organoestaño tetravalentes que interactúan de forma intra o intermolecularmente con bases de Lewis como N, S y O, aumentando así el número de coordinación del átomo central. Esta interacción se considera de gran importancia ya que se cree que es la responsable de la actividad biológica de algunos compuestos.⁴⁴

Además, a nivel de estructura molecular, las interacciones intramoleculares, en donde las interacciones a través de los anillos son un ejemplo, influyen en la geometría adoptada por el átomo central. Para los elementos del bloque 14, la geometría local puede estar entre dos geometrías ideales (tetraédrica y bipirámidal de base trigonal, bpt), por lo tanto, si el átomo donador D no se coordina, es decir, si la interacción a través del anillo es efectivamente cero, el átomo central tendrá una geometría tetraédrica.⁴²

Por otro lado, si los ligantes son tridentados debido a interacciones fuertes (figuras 1.2 y 2.5), la geometría del átomo central forma una base triangular con el ligante más electronegativo en la posición *trans* con respecto al átomo D , lo que se describe mejor mediante un arreglo bpt. Todas estas posibilidades permiten el estudio de la naturaleza de las interacciones $\text{D} \rightarrow \text{M}$ y su relación con los fenómenos de hipervalencia de los elementos del grupo 14.⁴⁵

⁴⁴ Duarte-León, N. (2023). Estudio Estructural de Compuestos Organoheterocíclicos de Estaño y Antimonio con Interacciones Intramoleculares Donador-Aceptor que promueven la Hipervalencia del Átomo Central. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. <http://dgsa.uaeh.edu.mx:8080/bibliotecadigital/handle/231104/4476>

⁴⁵ Martínez-Otero, D. (2012). Diseño, síntesis y evaluación de la capacidad coordinante de ligantes calcogenados promotores de interacciones intramoleculares donador-aceptor en dibenzometalocinas y dibenzometalecinas. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

2.4. Aspectos estructurales de complejos organometálicos de estaño heterocíclicos

Un ejemplo particular de un compuesto de estaño hipervalente es el estanocano, un heterociclo de ocho miembros que contiene un átomo de estaño, en el que se observan de interacciones 1–5 $D \rightarrow Sn$ a través del anillo.⁴⁵

Las investigaciones de Dräger muestran que el grado de interacción depende de la electronegatividad del átomo axial, la interacción de un solo par de electrones del ligante axial (si está presente), la naturaleza del átomo ecuatorial y la flexibilidad geométrica del átomo donante.⁴⁶

La síntesis de este tipo de compuestos requiere del diseño apropiado de un precursor que contenga átomos dentro de su estructura que puedan formar interacciones donador–aceptor ($D \rightarrow A$). Al respecto, se han investigado diversos ligantes tridentados que permiten aumentar el número de coordinación del centro metálico. Por ejemplo, cuando se utiliza un ligante $D(CH_2CH_2SH)_2$ diseñado para coordinarse con el centro metálico M mediante la formación de dos enlaces covalentes S–M, se forma un heterociclo de ocho miembros del tipo $[D(CH_2CH_2S)_2ML^1L^2]$ donde M es Si, Ge, Sn o Pb; y el átomo D es O, S o NR (Figura 2.5).⁴⁷

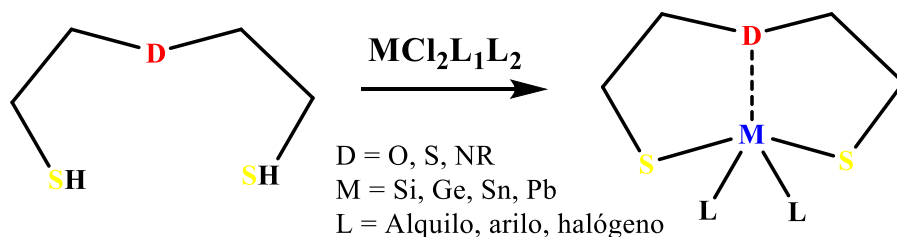


Figura 2.5. Metalocanos del grupo 14.

La flexibilidad de estos ligantes también permite la formación de enlaces secundarios $D \rightarrow M$ intramoleculares. El alcance de esta interacción depende de factores electrónicos como la acidez de Lewis del átomo central metálico, la capacidad donante del átomo D y la electronegatividad de los grupos exocíclicos.⁴² Estos heterociclos de ocho miembros, llamados metalocanos, fueron

⁴⁶ Cea-Olivares, R., García-Montalvo, V., Toscano, R. A. (2000). Síntesis y caracterización estructural de estanocanos sustituidos con ditiocarbamatos $X(CH_2CH_2S)_2Sn^nBu(dtc)$ ($X = O, S$). *Revista de la Sociedad Química de México*. 44(2), 176-181. ISSN 0583-7693

⁴⁷ Alvarado-Rodríguez J., González-Montiel S., Andrade-López N., Cogordan JA, Lima-Ortiz L. (2010). Hypervalence at tin(IV) by transannular bonding of sulfur in an eight-membered ring: The case of dibenzostannocines. *Polyhedron*. 29 (11), 2283-2290. <https://doi.10.1016/j.poly.2010.04.027>

precursores del desarrollo de otros sistemas moleculares capaces de promover interacciones $D \rightarrow M$. El grupo de Sellmann utilizó ligantes $S(C_6H_4SH)_2$ para coordinar metales de transición como el níquel y el platino (Figura 2.6), intentando simular el sitio activo de las enzimas hidrogenasa o carboxihidrogenasa.⁴⁵

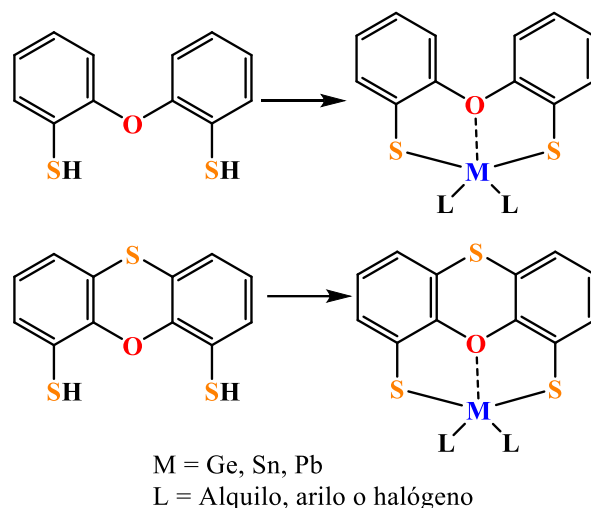


Figura 2.6. Ligantes ditiolados y sus compuestos hipervalentes.

La síntesis de este ligante se replicó para coordinarse con metales del bloque p como germanio, estaño, plomo y antimonio para promover interacciones $D-M$ a través del anillo. La metodología descrita por Sellmann ha demostrado ser útil para comprender mejor la naturaleza de las interacciones $D-A$ entre anillos y los factores que contribuyen a fortalecer o debilitar esta interacción en compuestos que contienen elementos del grupo 14.⁴⁸

Con base en lo anterior en este trabajo de tesis se propuso que el tratamiento de los MHC con bromo o yodo elemental permitiría mantener la estructura base del MHC, pero con la presencia de enlaces $Sn-X$ ($X = Br, I$); sin embargo, debido a la ruptura selectiva de los enlaces correspondientes de $Sn-Ph$ se pretenden los siguientes objetivos.

⁴⁸ Flores-Chávez, B., Alvarado-Rodríguez, J. G., Andrade-López, N., García-Montalvo, V., & Aquino-Torres, E. (2009). Hypervalence in germanium compounds containing the tetracyclic moiety $\{S(C_6H_3S)_2O\}Ge$ via O-Ge transannular interactions: A structural study. *Polyhedron*.28 (14), 782-788. <https://doi.10.1016/j.poly.2008.12.007>

Objetivos

3. Objetivos

3.1. Objetivo general

Sintetizar compuestos macroheterocíclicos organoestánicos (MHC) con fórmula general $[\text{Ph}_2\text{Sn}\{\text{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}_2\text{SnPh}_2]$ ($\text{D} = \text{O}, \text{S}$) para explorar la posible ruptura selectiva de los enlaces Sn-Ph mediante su reacción con halógenos moleculares pesados como bromo y yodo elementales.

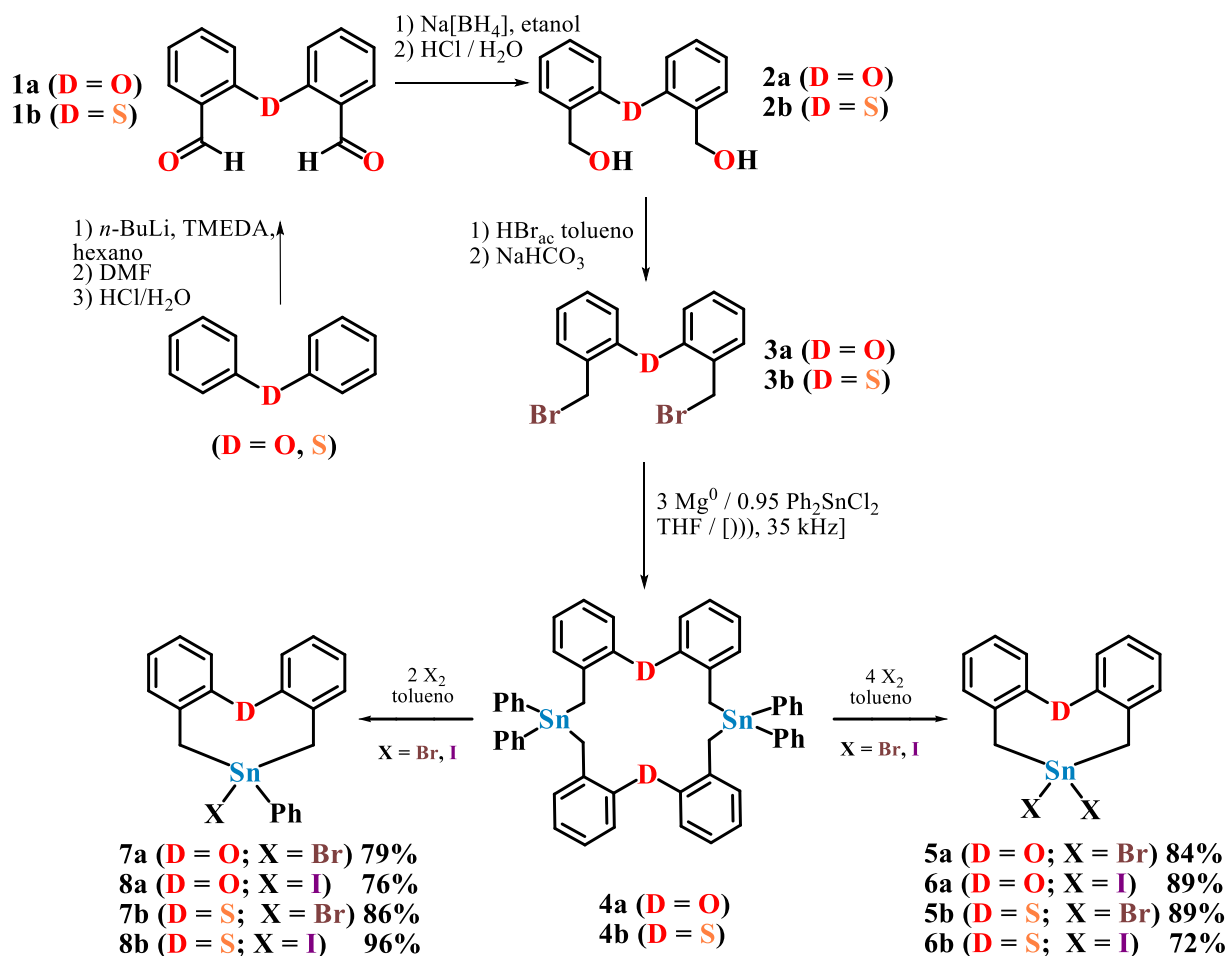
3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar los compuestos $[\text{Ph}_2\text{Sn}\{\text{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}_2\text{SnPh}_2]$ ($\text{D} = \text{O}, \text{S}$) a partir de los precursores dibromados $\{\text{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{X})\}$ ($\text{D} = \text{O}, \text{S}; \text{X} = \text{Br}, \text{I}$) mediante un enfoque de Barbier asistido por ultrasonido.
- Explorar la reactividad de los MHC hacia diferentes equivalentes de Br_2 y I_2 para llevar a cabo la ruptura selectiva de dos o cuatro enlaces Sn-Ph y promover la formación de los enlaces correspondientes Sn-X .
- Caracterizar a los compuestos organometálicos de estaño sintetizados mediante técnicas espectroscópicas como infrarrojo, resonancia magnética nuclear y, de ser posible, por difracción de rayos-X de monocristal.
- Estudiar la influencia de los átomos de halógeno en la fuerza de la interacción transanular en los MHC.
- Estudiar las interacciones intermoleculares en los compuestos cristalinos obtenidos mediante un análisis de las superficies de Hirshfeld de $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnBr}_2]$ para describir los tipos de interacciones intermoleculares que dan cohesión al cristal.

Parte experimental

4. Parte experimental

Para llevar a cabo las pruebas de reactividad de estos MHC, el primer paso consistió en preparar a los compuestos precursores orgánicos **3a** y **3b** siguiendo una síntesis lineal desde difeniléter y difenililtoéter (Esquema 2).



Esquema 2. Esquema global de reacción.

4.1. Materiales y equipos

La mayoría de los reactivos utilizados (difeniléter, difeniltioéter, *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina (TMEDA), *n*-BuLi, HCl, HBr, KI, Br₂, I₂ y Sn metálico) fueron adquiridos de Sigma–Aldrich; y no se realizó purificación previa. Los disolventes no halogenados utilizados fueron secados con sodio metálico y benzofenona. Los compuestos sensibles al aire o humedad fueron sintetizados bajo atmósfera de nitrógeno usando técnicas estándar Schlenk.

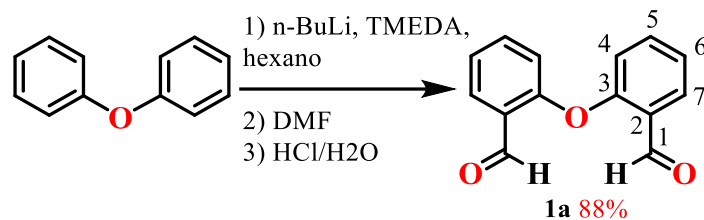
Los espectros de RMN de ¹H, ¹³C{¹H} y ¹¹⁹Sn{¹H} se obtuvieron en el equipo Bruker BioSpin GmbH 400 a temperatura ambiente (25 °C); los desplazamientos químicos (δ) se reportan en ppm utilizando la señal del disolvente residual como referencia.

4.2. Síntesis de los precursores 1a–3a

4.2.1. Síntesis del compuesto 1a

El sistema de reacción consta de un matraz de tres bocas de 250 mL previamente seco, al que se le añaden 6.5 mL (41 mmol) de difeniléter con flujo de nitrógeno. Utilizando cánulas, mientras el sistema está en agitación se añaden 40 mL de hexano y 13.5 mL (90.2 mmol) de TMEDA seco gota a gota. Media hora después, se añaden 36.1 mL (90.2 mmol) de *n*-BuLi con cánula, a un embudo de adición conectado a una de las bocas del matraz. Pasando 24 horas, se agregan 11.6 mL (147.6 mmol) de DMF con cánula al mismo embudo de adición, y se añade al matraz gota a gota cuando el sistema esté a 0 °C, se procede la agitación en sistema frío por 40 minutos y después se inicia reflujo por una hora.

Al llegar a temperatura ambiente después del tiempo de reflujo, se agrega a la mezcla de reacción una disolución acuosa de ácido clorhídrico, 40 mL de HCl al 37% v/v en 40 mL de agua destilada, sumergida en un baño de hielo. Se extrae la fase orgánica utilizando 30 mL de CH₃Cl. La combinación de fases orgánicas es secada en columna con Na₂SO₄, y el disolvente fue evaporado a vacío. Se obtiene un sólido blanco en un rendimiento del 88% (8.81 g).



Esquema 3. Síntesis del compuesto **1a** O(C₆H₄COH)₂.

P. f. = 78°C. RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ = 10.50 (s, 2H, H1), 7.99 (d, ³J = 7.69 Hz, 2H, H7), 7.59 (t, ³J = 7.69 Hz, 2H, H5), 7.30 (t, ³J = 7.80 Hz, 2H, H6), 6.96 (d, ³J = 8.32 Hz, 2H, H4). RMN de ¹³C{¹H} (100 MHz, CDCl₃, ppm) δ = 188.7 (C1), 158.9 (C3), 136.1 (C5), 129.3 (C7), 127.3 (C2), 124.6 (C6), 119.2 (C4).

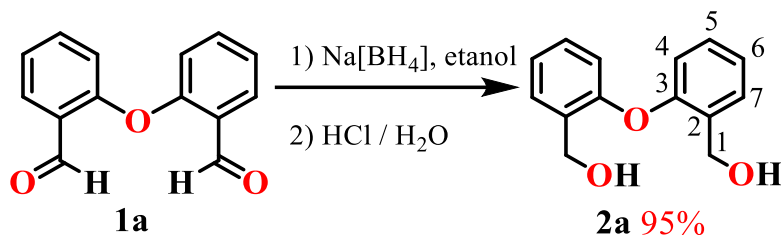
4.2.2. Síntesis del compuesto 2a

Se disuelven 8.81 g (38.95 mmol) del compuesto **1a** en 60 mL de etanol absoluto en un matraz bola de una boca de 125 mL equipado con un agitador magnético. Enfriar la disolución a 0 °C en un baño de hielo. Enseguida se añaden en dos porciones 3.76 g (97.4 mmol) de Na[BH₄]. Una vez completada la adición, se lleva la suspensión a temperatura ambiente, agitar durante cuatro horas y se observa el cambio de color de la suspensión de amarillo oscuro a amarillo claro.

Transcurrido el tiempo de reacción, colocar la mezcla en un baño de hielo y acidificar con HCl hasta alcanzar pH = 2 (aproximadamente 30 mL HCl en 30 mL H₂O) y observar la formación de una suspensión blanca.

Finalmente, se añadieron 60 mL de CH₂Cl₂ y 60 mL de solución saturada de NaCl; la mezcla resultante se agitó vigorosamente durante aproximadamente tres minutos y se transfirió a un embudo de separación.

Después de retirar la fase acuosa (fase superior), la fase orgánica (fase inferior) se secó sobre Na₂SO₄ y se secó. Se obtiene un sólido blanco con un rendimiento del 95% (9.35 g).



Esquema 4. Síntesis del compuesto **2a** $O(C_6H_4CH_2OH)_2$.

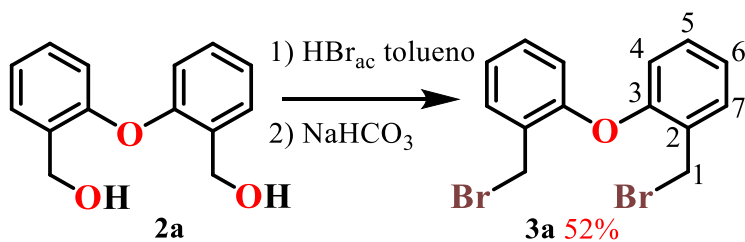
P. f. = 99 °C. RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ = 7.39 (d, 3J = 7.19 Hz, 2H, H7), 7.25 (td, 3J = 7.69 Hz, 4J = 1.22 Hz, 2H, H5), 7.10 (td, 3J = 7.44 Hz, 4J = 0.69 Hz, 2H, H6), 6.82 (d, J = 8.06 Hz, 2H, H4), 4.68 (s, 4H, H1). RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (100 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ = 154.8 (C3), 131.4 (C7), 130.1 (C5), 129.3 (C2), 123.7 (C6), 117.9 (C4), 61.2 (C1).

4.2.3. Síntesis del compuesto 3a

Se disolvieron 9.35 g (40.60 mmol) del diol **2a** en 30 mL de tolueno, posteriormente se añadieron 15.3 mL (142.1 mmol) de HBr disueltos en 10 mL de tolueno, la mezcla se agitó a reflujo durante 24 horas.

Después se agregaron 20 mL de $CHCl_3$ y 20 mL de una disolución saturada de Na_2CO_3 en H_2O destilada, la mezcla resultante se agitó vigorosamente aproximadamente por tres minutos, se transfirió a un embudo de decantación y la fase acuosa (fase inferior) se retiró. La fase orgánica (fase superior) se seca sobre Na_2SO_4 , se filtra, se concentra hasta un cuarto del volumen y se mantuvo a $-20^\circ C$ durante 24 horas para cristalizar el compuesto deseado.

Finalmente se filtró el sólido cristalino blanco, se realizaron lavados con etanol frío y se secó. Rendimiento 44% (6.4g). Para purificar, también se puede hacer pasar el crudo de reacción por una columna cromatográfica usando sílice como fase estacionaria y diclorometano como eluyente.



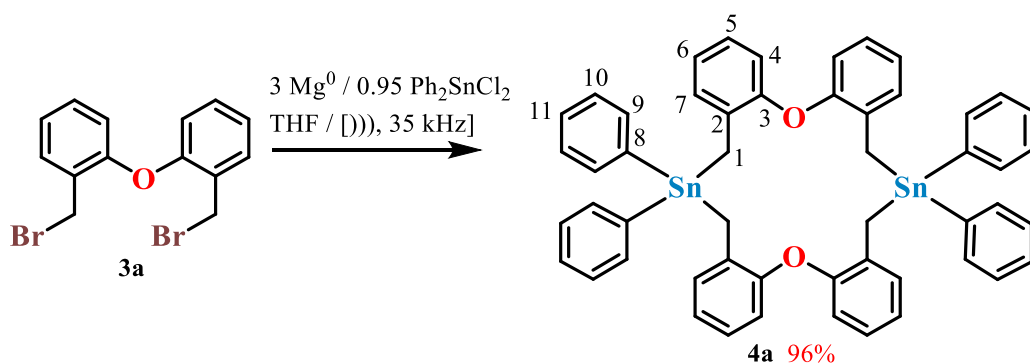
Esquema 5. Síntesis del compuesto **3a** $O(C_6H_4CH_2Br)_2$.

P. f. = 78 °C. RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ = 7.49 (d, 3J = 7.60 Hz, 2H, H7), 7.28 (t, 3J = 8.00 Hz, 2H, H5), 7.13 (t, 3J = 7.60 Hz, 2H, H6), 6.85 (d, 3J = 9.20 Hz, 2H, H4), 4.66 (s, 4H, H1). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm) δ = 154.9 (C3), 131.5 (C7), 130.3 (C5), 129.0 (C2), 124.1 (C6), 118.6 (C4), 28.2 (C1).

4.3. Síntesis de los compuestos organometálicos de estaño 4a–8a

4.3.1. Síntesis del compuesto 4a

En un matraz Schlenk seco se colocaron 0.038 g (3.04 mmol) de magnesio metálico junto con un agitador magnético, se le colocó un tapón para conectarlo a una línea de vacío–nitrógeno que permitió enfriar el matraz a vacío para que posteriormente se añadieran los reactivos contra flujo de nitrógeno en el sistema. Se utilizaron 0.180 g (0.52 mmol) de Ph_2SnCl_2 y 200 mg (0.56 mmol) de precursor **3a**. Después de añadir todos los reactivos, se agregan 15 mL de THF seco mediante cánula para mantener la atmósfera inerte del sistema. El sistema se colocó en un baño de ultrasonido por 20 minutos y posteriormente la reacción se dejó en agitación por 24 horas. Al siguiente día, se evaporó el disolvente con la línea de vacío, y se agregaron 40 mL de éter etílico, observando la formación de un precipitado. Utilizando una pipeta Pasteur se separó el disolvente para eliminar los subproductos (sales de MgX_2); después se agregaron 20 mL de salmuera, se dejó en agitación vigorosa, se colectó la fase orgánica, se secó sobre sulfato de sodio, finalmente, se llevó a sequedad.



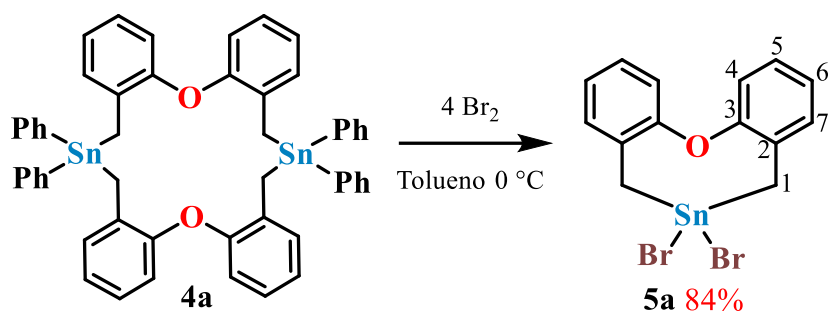
Esquema 6. Síntesis de **4a** [$\text{Ph}_2\text{Sn}\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}_2\text{SnPh}_2$].

P. f. = 265 °C; RMN de ^1H δ ppm (C_6D_6 , 400 MHz): 7.48 (dd, 3J = 7.6 Hz, 4J = 2.0 Hz, 8H, H9), 7.18–7.10 (m, 12H, H10 y H11), 7.05 (dd, 3J = 7.2 Hz, 4J = 2.0 Hz, 4H, H7), 6.99 (dd, 3J = 7.6 Hz, 4J = 1.6 Hz, 4H, H4), 6.87 (dd, 3J = 7.2 Hz, 4J = 1.6 Hz, 8H, H5 y H6), 2.36 (s, $^2J_{\text{H}-^{119}\text{Sn}}$ =

60.0 Hz, 8H); RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ ppm (C_6D_6 , 100 MHz): 155.5 (C3), 140.4 ($^1J_{^{13}\text{C}^{119/117}\text{Sn}} = 455.0/435.0$ Hz, C8), 136.9 (C9), 133.7 (C2), 130.6 (C7), 129.1 (C11), 128.8 (C10), 126.3 (C5), 124.6 (C6), 120.0 (C4), 15.3 ($^1J_{^{13}\text{C}^{119/117}\text{Sn}} = 350.0/334.3$ Hz, C1); RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ δ ppm (C_6D_6 , 149 MHz): -60.5 .

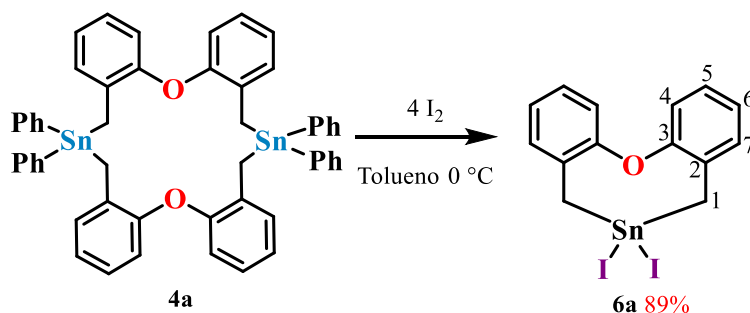
4.3.2. Síntesis de los compuestos **5a**, **6a**, **7a** y **8a**

En un matraz que contiene 200 mg (0.21 mmol) del precursor **4a**, se agregaron 20 mL de tolueno, posteriormente, esta disolución se colocó en agitación a 0 °C con baño de etilenglicol para después adicionar 43.5 μL (0.81 mmol) de bromo molecular para **5a**; 0.21 g (0.81 mmol) de cristales de yodo molecular para **6a**; 24.7 μL (0.44 mmol) de bromo molecular para **7a**; y 0.11 g (0.44 mmol) de cristales de yodo molecular para **8a**. Al siguiente día la mezcla de reacción se filtró sobre celita y se evaporó el disolvente por vacío.



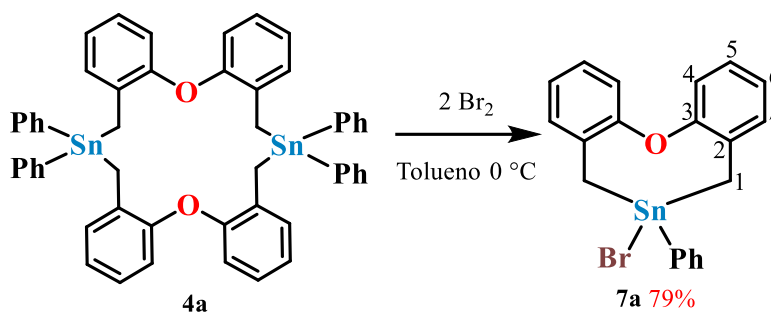
Esquema 7. Síntesis de **5a** [$\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{SnBr}_2$].

P. f. = 109 °C; RMN de ^1H δ ppm (CDCl_3 , 400 MHz): 7.35 (m, 2H, H7 $^3J = 7.50$ Hz, $^4J = 1.40$ Hz), 7.26 (dd, 2H, H5, $^3J = 7.50$ Hz, $^4J = 1.50$ Hz), 7.19 (dd, 2H, H6 $^3J = 7.50$ Hz, $^4J = 1.20$ Hz), 7.14 (dd, 2H H4, $^3J = 7.50$ Hz, $^4J = 1.20$ Hz), 2.94 (s, $^2J_{^1\text{H}-^{119}\text{Sn}} = 83.30$ Hz, 8H H1); RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ ppm (CDCl_3 , 100 MHz): 153.4 (C3), 131.2 (C7), 128.4 (C2), 128.2 (C5), 125.5 (C6), 119.5 (C4), 27.2 ($^1J_{^{13}\text{C}^{119/117}\text{Sn}} = 471.8/450.9$ Hz, 4C); RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ δ ppm (CDCl_3 , 149 MHz): -6.3 .



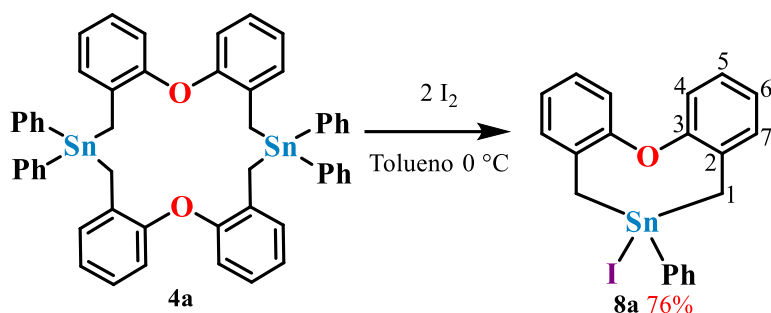
Esquema 8. Síntesis de **6a** [$\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{SnI}_2$].

P. f. = 109 °C; RMN de ^1H δ ppm (CDCl_3 , 400 MHz): 7.33 (dd, $^3J = 7.52$ Hz, $^3J = 1.58$ Hz, 2H, H6), 7.26 (td, $^2J = 6.44$ Hz, $^3J = 1.74$ Hz, 2H, H5), 7.15 (td, $^2J = 7.56$ Hz, $^3J = 1.34$ Hz, 2H, H4), 7.08 (dd, $^2J = 7.97$ Hz, $^3J = 1.29$ Hz, 2H, H3), 3.10 {s, 4H, 2J ($\text{H}^{119/117}\text{Sn}$) = 74.16/70.88 Hz, Sn- CH_2 }. RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CDCl_3) ppm: 152.6 (C7), 130.8 (C6), 129.7 (C2), 128.0 (C5), 125.3 (C4), 119.8 (C3), 27.7 {Sn- CH_2 ; 1J ($\text{C}^{119/117}\text{Sn}$) = 401.2/383.2 Hz}. RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (149 MHz, CDCl_3) ppm: -182.2.



Esquema 9. Síntesis de **7a** [$\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{SnPhBr}$].

P. f. = 94 °C; RMN de ^1H δ ppm (CDCl_3 , 400 MHz): 7.63-7.49 (m, 2H, H9), 7.34-7.28 (m, 5H; H7, H10 y H11), 7.18 (dd, $^3J = 7.80$ Hz, $^4J = 1.09$ Hz, 2H, H5), 7.13-7.06 (m, 2H, H4 y H6), 2.73 (d, $^2J = 13.60$ Hz, 2J $^1\text{H}-^{119}\text{Sn} = 64.32$ Hz, 2H, H1), 2.58 (d, $^2J = 13.60$ Hz, 2J $^1\text{H}-^{119}\text{Sn} = 80.85$ Hz, 2H, H1'); RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ ppm (CDCl_3 , 100 MHz): 154.0 (C3), 138.6 (C8), 135.8 (C9), 131.2 (C7), 131.1 (C2), 130.0 (C11), 128.8 (C10), 127.1 (C5), 125.3 (C6), 119.6 (C4), 20.7 (1J $^{13}\text{C}^{119/117}\text{Sn} = 409.3/391.7$ Hz, C1); RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ δ ppm (CDCl_3 , 149 MHz): 14.9.



Esquema 10. Síntesis de **8a** [$\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{SnPhI}$].

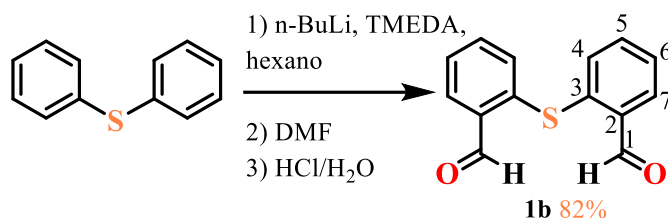
P. f. = 142 °C; RMN de ^1H δ ppm (CDCl_3 , 400 MHz): 7.62-7.49 (m, 2H, H9), 7.34-7.27 (m, 5H; H7, H10 y H11), 7.18 (dd, $^3J = 7.57$ Hz, 2H, H5), 7.12-7.06 (m, 2H, H4 y H6), 2.85 (d, $^2J = 13.44$ Hz, $^2J \text{ } ^1\text{H}-^{119}\text{Sn} = 61.43$ Hz, 2H, H1), 2.65 (d, $^2J = 13.44$ Hz, $^2J \text{ } ^1\text{H}-^{119}\text{Sn} = 74.78$ Hz, 2H, H1'); RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ ppm (CDCl_3 , 100 MHz): 154.0 (C3), 137.4 (C8), 136.0 (C9), 131.4 (C2), 130.9 (C7), 129.9 (C11), 128.8 (C10), 127.1 (C5), 125.1 (C6), 119.6 (C4), 21.4 ($^1J^{13}\text{C}^{119/117}\text{Sn} = 385.4/368.0$ Hz, C1); RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ δ ppm (CDCl_3 , 149 MHz): -42.2.

4.4. Síntesis de precursores 1b–3b

4.4.1. Síntesis del compuesto 1b

El dialdehído de azufre **1b** fue sintetizado utilizando 5 mL de difeniltioéter (30 mmol), los cuales fueron disueltos en 40 mL de hexano anhidro, en atmósfera de nitrógeno. Se añadieron 10.4 mL de TMEDA (69 mmol) por medio de una cánula a una temperatura de 25 °C. Se agregaron 27.4 mL de *n*-butillitio en hexano (2.5 M, 69 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 DMF (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 al 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 y 40 mL de una disolución saturada de NaCl, la mezcla resultante se agita vigorosamente durante tres minutos. Se secó la fase orgánica con Na₂SO₄ y el disolvente se evaporó por vacío.



Esquema 11. Síntesis del compuesto **1b** S(C₆H₄COH)₂.

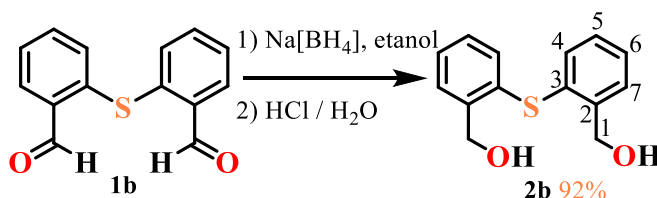
P. f. = 114 °C; RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ = 10.34 (s, 2H, H1), 7.95 (d, ³J = 7.42 Hz, 2H, H7), 7.47 (m, 4H, H5), 7.16 (d, ³J = 7.68 Hz, 2H, H6). RMN de ¹³C{¹H} (100 MHz, CDCl₃, ppm) δ = 191.7 (C1), 138.7 (C3), 135.1 (C2), 134.8 (C4), 132.7 (C7), 131.9 (C5), 128.0 (C6).

4.4.2. Síntesis del compuesto 2b

En un matraz bola de una boca de 125 mL equipado con un agitador magnético, se disuelven 6.5 g (27 mmol) del compuesto **1b** en 40 mL de etanol absoluto. Se enfría la disolución a 0 °C en un baño de hielo. Luego se añaden en dos porciones 2.45 g (64.8 mmol) de Na[BH₄].

Tan pronto como se completa la adición, la suspensión se mantiene en agitación en baño frío durante cuatro horas, tiempo durante el cual se observa un cambio de color de la suspensión de amarillo oscuro a amarillo claro. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, colocar la mezcla en un baño de hielo y acidificar con HCl hasta alcanzar pH 2 (aproximadamente 10 mL HCl en 20 mL H₂O) y observar la formación de una suspensión blanca.

Finalmente se añaden 40 mL de CH₂Cl₂ y 60 mL de solución saturada de NaCl, la mezcla resultante se agita vigorosamente durante tres minutos, se transfiere a un embudo de separación y se procede a retirar la fase acuosa (fase superior). La fase orgánica (fase superior) se secó sobre Na₂SO₄, se filtró y se evaporó el disolvente. Se obtiene un líquido viscoso de color amarillo pálido (6.6 g).



Esquema 12. Síntesis del compuesto **2b** S(C₆H₄CH₂OH)₂.

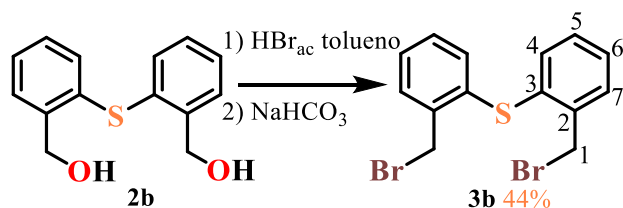
P. f. = 85 °C. RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ = 7.45 (dd, ³J = 7.50 Hz, ⁴J = 0.82 Hz, 2H, H7), 7.27 (td, ³J = 7.37 Hz, ⁴J = 1.38 Hz, 2H, H6), 7.18 (td, ³J = 7.30 Hz, ⁴J = 1.54 Hz, 2H, H5), 7.12 (dd, ³J = 7.73 Hz, ⁴J = 1.28 Hz, 2H, H4), 4.72 (s, 4H, H1), 2.92 (s, 2H, OH). RMN de ¹³C{¹H} (100 MHz, CDCl₃, ppm) δ = 141.3 (C3), 133.3 (C2), 132.2 (C4), 128.8 (C7), 128.6 (C5), 127.9 (C6), 63.4 (C1).

4.4.3. Síntesis del compuesto 3b

Disolver 6.6 g (26.80 mmol) del diol **2b** en 30 mL de tolueno en un matraz bola de una boca de 125 mL equipado con un agitador magnético. Añadir 10.8 mL (93.8 mmol) de HBr. La mezcla se agita a reflujo durante 24 horas. Pasado el tiempo se agregan 20 mL de CHCl₃ y 20 mL de una solución de Na₂CO₃ en H₂O destilada, la mezcla resultante se agita vigorosamente, se transfiere a

un embudo de separación, se retira la fase acuosa y se colecta la fase orgánica. Esta última, se seca con Na_2SO_4 , y se retira el disolvente a presión reducida para producir un líquido marrón.

Para purificar el compuesto, se lleva a cabo una columna de cromatografía del crudo de reacción usando sílice como fase estacionaria y diclorometano como eluyente. Después de este proceso, se obtiene un líquido viscoso de color amarillo. Para acelerar la cristalización el producto, se siembran cristales del mismo compuesto obtenidos anteriormente.



Esquema 13. Síntesis del compuesto **3b** $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})_2$.

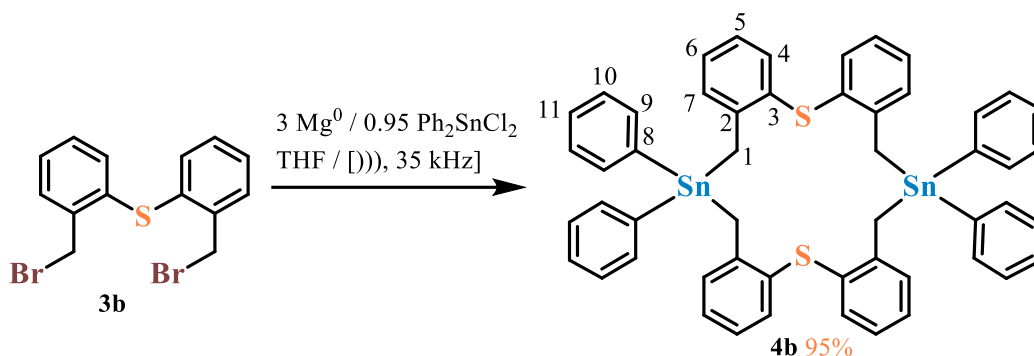
P. f. = 74 °C. RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ = 7.47 (dd, $^3J = 7.54$ Hz, $^4J = 1.35$ Hz, 2H, H7), 7.27 (td, $^3J = 7.07$ Hz, $^4J = 1.55$ Hz, 2H, H6), 7.22 (td, $^3J = 7.26$ Hz, $^4J = 1.46$ Hz, 2H, H5), 7.16 (dd, $^3J = 7.71$ Hz, $^4J = 1.35$ Hz, 2H, H4), 4.71 (s, 4H, H1). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm) δ = 138.5 (C3), 135.2 (C2), 133.1 (C4), 131.2 (C7), 129.7 (C5), 128.2 (C6), 31.8 (C1).

4.5. Síntesis de compuestos organometálicos de estaño 4b–8b

4.5.1. Síntesis del compuesto 4b

En un matraz Schlenk seco se colocaron 0.038 g (3.04 mmol) de magnesio metálico junto con un agitador magnético, se le colocó un tapón para conectarlo a una línea de vacío–nitrógeno que permitió enfriar el matraz a vacío para que posteriormente se añadieran los reactivos contra flujo de nitrógeno. Se utilizaron 0.180 g (0.52 mmol) de Ph_2SnCl_2 y 200 mg (0.56 mmol) de precursor **3b**. Después de añadir todos los reactivos, se agregan 15 mL de THF seco mediante cánula para mantener la atmósfera inerte del sistema. El sistema se colocó en un baño de ultrasonido por 20 minutos y posteriormente la reacción se dejó en agitación por 24 horas. Al siguiente día, se evaporó el disolvente con la línea de vacío, y se agregaron 40 mL de éter etílico, observando la formación de un precipitado. Utilizando una pipeta Pasteur se retiró el disolvente para eliminar los subproductos (sales de MgX_2); después se agregaron 20 mL de salmuera, se dejó en agitación

vigorosa, se colectó la fase orgánica, se secó sobre sulfato de sodio, finalmente, se llevó a sequedad.

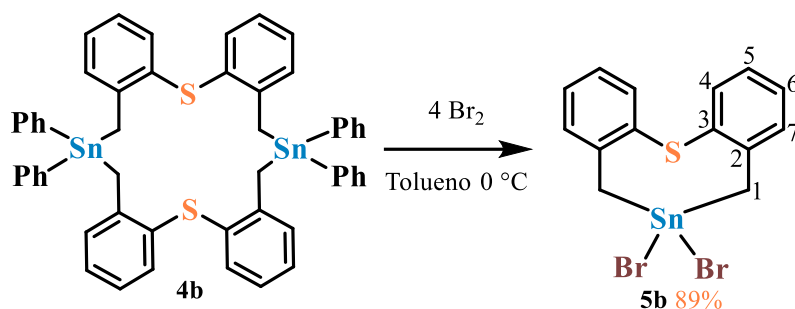


Esquema 14. Síntesis de **4b** [$\text{Ph}_2\text{Sn}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}_2\text{SnPh}_2$].

RMN de ^1H δ ppm (C_6D_6 , 400 MHz): 7.56–7.46 (m, 12H, H4 y H9), 7.20–7.15 (m, 8H, H10), 7.10 – 7.07 (m, 4H, H11), 7.02 (d, $^3J = 7.55$ Hz, 4H, H7), 6.95 (dd, $^3J = 7.49$ Hz, 4H, H6), 6.86–6.82 (m, 4H, H5), 2.47 (s, $^2J_{\text{H}-^{119}\text{Sn}} = 61.4$ Hz, 8H); RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ ppm (C_6D_6 , 100 MHz): 145.9 (C2), 141.7 ($^1J_{^{13}\text{C}^{119}/^{117}\text{Sn}} = 453.0/432.9$ Hz, C8), 136.8 (C9), 134.3 (C4), 133.6 (C3), 130.0 (C7), 129.1 (C6), 128.9 (C11), 128.8 (C10), 125.8 (C5), 22.9 ($^1J_{^{13}\text{C}^{119}/^{117}\text{Sn}} = 348.4/333.0$ Hz, C1); RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ δ ppm (C_6D_6 , 149 MHz): –56.3.

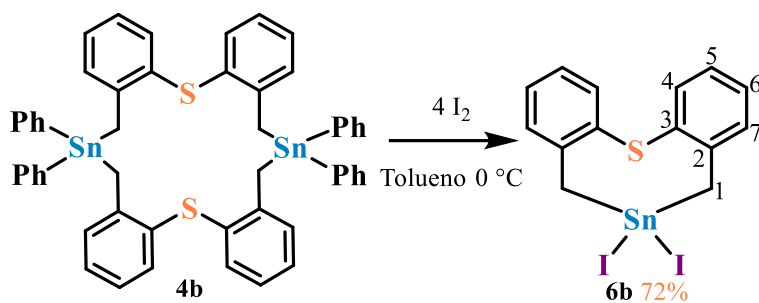
4.5.2. Síntesis de los compuestos **5b**, **6b**, **7b** y **8b**

En un matraz que contiene 200 mg (0.21 mmol) del precursor **4b**, se agregaron 20 mL de tolueno. Posteriormente, esta disolución se coloca en agitación a 0 °C con baño de etilenglicol para después adicionar 43.5 μL (0.81 mmol) de bromo molecular para **5b**; 0.21 g (0.81 mmol) de cristales de yodo molecular para **6b**; 24.7 μL (0.44 mmol) de bromo molecular para **7b**; y 0.11 g (0.44 mmol) de cristales de yodo molecular para **8b**. Al siguiente día la mezcla de reacción se filtró sobre celita y se evaporó el disolvente por vacío.



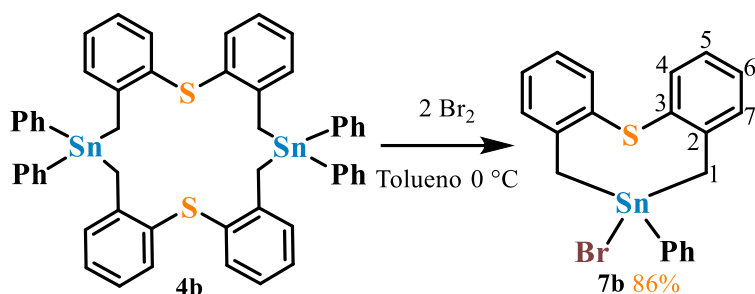
Esquema 15. Síntesis de **5b** [$S(C_6H_4CH_2)_2SnBr_2$].

P. f. = 117 °C; 1H RMN δ ppm ($CDCl_3$, 400 MHz): 7.55 (dd, $^2J = 7.50$ Hz, $^3J = 1.45$ Hz, 2H, H4), 7.40 (dd, $^3J = 7.51$ Hz, $^2J = 1.52$ Hz, 2H, H7), 7.33 (dd, $^1J = 7.54$ Hz, $^2J = 1.51$ Hz, 2H, H6), 7.24 (dd, $^3J = 7.56$ Hz, $^2J = 1.53$ Hz, 2H, H5), 2.99 {s, 4H, $^2J(H^{119/117}Sn) = 83.52/81.24$ Hz, Sn- CH_2 }. RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (100 MHz, $CDCl_3$) ppm: 140.8 (C2), 134.0 (C4), 132.2 (C3), 130.7 (C7), 130.2 (C6), 127.8 (C5), 34.6 {Sn- CH_2 ; $^1J(C^{119/117}Sn) = 493.5/471.6$ Hz. RMN de $^{119}Sn\{^1H\}$ (149 MHz, $CDCl_3$) ppm: -54.7.



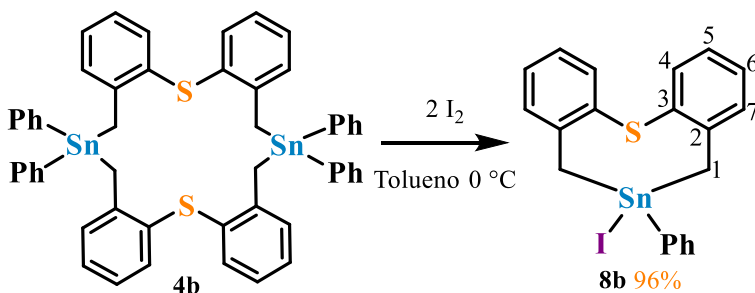
Esquema 16. Síntesis de **6b** [$S(C_6H_4CH_2)_2SnI_2$].

P. f. = 86 °C; RMN de 1H δ ppm ($CDCl_3$, 400 MHz): 7.46 (dd, $^1J = 7.68$ Hz, $^2J = 1.45$ Hz, 2H, H6), 7.24 (td, $^1J = 7.71$ Hz, $^2J = 1.45$ Hz, 2H, H5), 7.16 (td, $^1J = 7.44$ Hz, $^2J = 1.43$ Hz, 2H, H4), 7.32 (dd, $^1J = 7.56$ Hz, $^2J = 1.59$ Hz, 2H, H3), 3.07 {s, 4H, $^2J(H^{119/117}Sn) = 74.96/71.66$ Hz, Sn- CH_2 }. RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (100 MHz, $CDCl_3$) ppm: 141.7 (C7), 134.06 (C6), 132.4 (C2), 130.27 (C5), 129.8 (C4), 127.4 (C3), 35.0 {Sn- CH_2 ; $^1J(C^{119/117}Sn) = 425.6 / 406.4$ Hz. RMN de $^{119}Sn\{^1H\}$ (149 MHz, $CDCl_3$) ppm: -238.8.



Esquema 17. Síntesis de **7b** [$\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{SnPhBr}$].

P. f. = 76 °C; RMN de ^1H δ ppm (CDCl_3 , 400 MHz): 7.69-7.66 (m, 2H, H9), 7.52 (dd, $^3J = 7.66$ Hz, $^4J = 1.01$ Hz, 2H, H4), 7.37-7.34 (m, 5H; H7, H10 y H11), 7.28 (dd, $^3J = 7.52$ Hz, $^4J = 1.25$ Hz, 2H, H6), 7.17 (dd, $^3J = 7.54$ Hz, $^4J = 1.28$ Hz, 2H, H5), 2.92 (d, $^2J = 13.44$ Hz, $^2J \text{ } ^1\text{H}-^{119}\text{Sn} = 63.76$ Hz, 2H, H1), 2.59 (d, $^2J = 13.44$ Hz, $^2J \text{ } ^1\text{H}-^{119}\text{Sn} = 84.76$ Hz, 2H, H1'); RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ ppm (CDCl_3 , 100 MHz): 143.8 (C2), 140.1 (C8), 136.1 (C9), 133.7 (C4), 131.4 (C3), 130.7 (C10), 130.0 (C11), 129.8 (C7), 128.9 (C6), 126.9 (C5), 29.1 ($^1J(^{13}\text{C}^{119/117}\text{Sn}) = 431.9/412.9$ Hz, C1); RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ δ ppm (CDCl_3 , 149 MHz): 12.6.



Esquema 18. Síntesis de **8b** [$\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{SnPhI}$].

P. f. = 72 °C; RMN de ^1H δ ppm (CDCl_3 , 400 MHz): 7.66-7.60 (m, 2H, H9), 7.51 (dd, $^3J = 7.70$ Hz, 2H, H4), 7.39-7.31 (m, 5H; H7, H10 y H11), 7.28 (dd, $^3J = 7.45$ Hz, 2H, H6), 7.17 (dd, $^3J = 7.79$ Hz, 2H, H5), 3.05 (d, $^2J = 13.28$ Hz, $^2J \text{ } ^1\text{H}-^{119}\text{Sn} = 60.11$ Hz, 2H, H1), 2.65 (d, $^2J = 13.28$ Hz, $^2J \text{ } ^1\text{H}-^{119}\text{Sn} = 81.81$ Hz, 2H, H1'); RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ ppm (CDCl_3 , 100 MHz): 143.8 (C2), 139.2 (C8), 136.3 (C9), 133.8 (C4), 131.4 (C3), 130.4 (C10), 130.0 (C11), 129.7 (C7), 128.9 (C6), 126.9 (C5), 30.5 ($^1J(^{13}\text{C}^{119/117}\text{Sn}) = 411.1/392.5$ Hz, C1); RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ δ ppm (CDCl_3 , 149 MHz): -34.2.

4.6. Estudios de difracción de rayos-X de monocristal

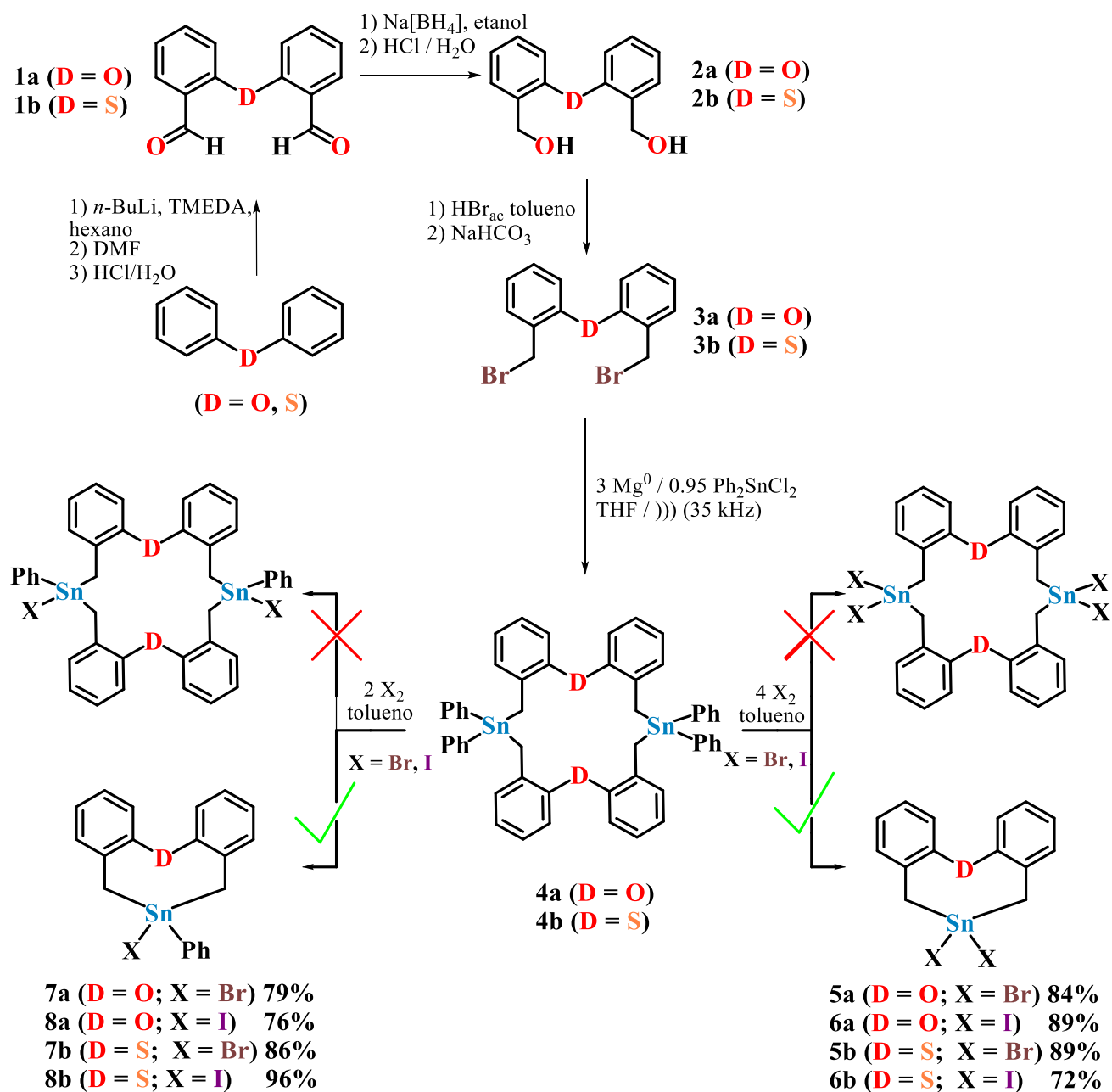
Los estudios de difracción de rayos X de monocristal de **5b** fueron realizados con un difractómetro de rayos X Gemini Oxford CCD con doble fuente de irradiación (Cu y Mo) a 295 K o con un equipo Bruker APEX DUO con un detector Apex II CCD con radiación MoK α mediante una microfuelle Incoatec a 100 K. Los datos fueron integrados, escalados y promediados mediante el programa CrysAlis y SAINT. 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. Las posiciones de los átomos de hidrógeno se determinaron utilizando parámetros isotrópicos comunes.

Resultados y Discusión

5. Resultados y Discusión

5.1. Síntesis de los compuestos

Se prepararon con éxito los precursores dibromados **3a** y **3b**. En general, partiendo de la doble formilación regioselectiva de difeniléter o difeniltioéter se obtienen **1a** y **1b**, seguida de la reducción de los grupos $-\text{CHO}$ a grupos $-\text{CH}_2\text{OH}$ para dar los compuestos **2a** y **2b**. La reacción de estos dioles con HBr permitió la preparación de los precursores **3a** y **3b**. Una vez obtenidos estos precursores, se someten a la reacción de Barbier y se obtienen los compuestos dinucleares de estaño (MHC) **4a** y **4b**. Posteriormente, a estos MHC se les agregaron halógenos moleculares yodo y bromo, esperando lograr la sustitución de dos o cuatro grupos Ph, dependiendo de la estequiometría, y esperando mantener también el esqueleto del MHC de 16 miembros. Sin embargo, se obtuvieron a los heterociclos organometálicos mononucleares de 8 miembros (Esquema 19), algunos de los cuales ya han sido reportados por nuestro grupo de investigación a través de otras rutas de síntesis³⁶; estos compuestos presentan una interacción transanular entre el átomo donador y el estaño, dando una mayor estabilidad al anillo. A este tipo de reacciones se les conoce como “contracción de anillo”, lo que implica una disminución en el número de miembros de un anillo original. Finalmente, es importante resaltar que con la metodología empleada en este trabajo se obtienen mejores rendimientos con un aumento del 34% al 39% en los compuestos con bromo, y rendimientos equiparables en los compuestos con yodo para la formación de los compuestos organometálicos de estaño(IV) **5a**, **5b**, **6a**, **6b**, **7a**, **7b**, **8a** y **8b**.



Esquema 19. Esquema de reacción.

A continuación, se describe la caracterización realizada por resonancia magnética nuclear y difracción de rayos-X de monocristal.

5.2. Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de RMN de los compuestos **1** a **3** (**a** y **b**), así como los MHC **4a** y **4b** ya han sido reportado en trabajos anteriores de tesis del grupo de investigación, así como en algunos artículos, no obstante, se presenta el resumen de su espectroscopía de RMN en la parte experimental con fines comparativos. En este sentido, a continuación, se mostrarán solamente los datos de RMN ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **5**, **6**, **7** y **8** derivados de las reacciones de los MHC con halógenos moleculares [$\{\text{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnX}_2$] y [$\{\text{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnPhX}$] (**D** = **O**, **S**; **X** = **Br**, **I**) así como la asignación de las señales y la discusión de resultados.

5.2.1. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H

Los espectros de ^1H RMN de todos los compuestos se registraron en CDCl_3 a temperatura ambiente y los desplazamientos químicos están referenciados con la señal residual del disolvente.

En la figura 5.1 se muestra el espectro de RMN de protón para **5b** [$\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnBr}_2$] en donde se observan cinco grupos de señales con intensidades relativas 1:1:1:1:2, donde cuatro de estas corresponden a los hidrógenos de los anillos aromáticos y contienen un patrón de acoplamiento “ABCD” y este comportamiento se replica en los espectros de **5b**, **6a** y **6b**. La señal de H1 muestra una protección ocasionada por la cercanía con estaño, lo cual hace que esta señal se presente en las frecuencias bajas del espectro. Además, en la señal de H1, están presentes señales satélites debidas al acoplamiento de estos protones con el isótopo ^{119}Sn con un valor de $^2J(^1\text{H}-^{119}\text{Sn}) = 83.5/81.2$ Hz de 83.5/81.2 Hz.

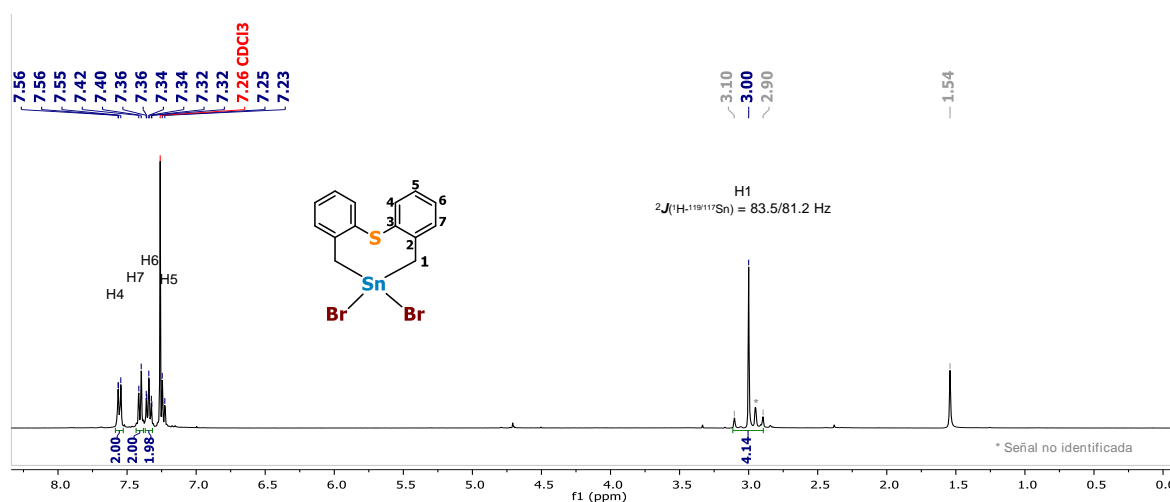
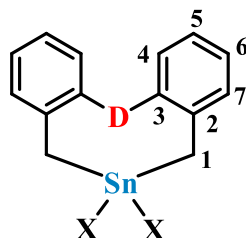


Figura 5.1. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **5b** [$\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnBr}_2$] (400 MHz, CDCl_3).

Los datos de RMN de ^1H de los demás compuestos organoestánicos simétricos **5** y **6**, es decir, con dos átomos de halógeno están descritos en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Desplazamientos químicos de RMN de ^1H , $^nJ_{\text{H}-^1\text{H}}$ y $^nJ_{\text{H}-^{119/117}\text{Sn}}$ de los compuestos **5a**, **5b**, **6a** y **6b**.



Compuestos y desplazamientos químicos					
	5a	5b	6a	6b	
D	O	S	O	S	
X	Br	Br	I	I	
δ	2.945	3.00	3.10	3.14	
H1					
$^2J_{\text{H}-^{119/117}\text{Sn}}$	84.32/82.64	83.5/81.2	77.67/72.46	75.01/71.73	
$\delta\text{H4}; J_{\text{H}-^1\text{H}}$	7.15-7.09 m	7.56 dd; 7.42	7.34-7.32 m	7.54 d; 7.52	
$\delta\text{H5}; J_{\text{H}-^1\text{H}}$	7.26 dd; 7.24	7.25 dd; 7.23	7.28-7.24 m	7.25 dd; 7.22	
$\delta\text{H6}; J_{\text{H}-^1\text{H}}$	7.19-7.17 m	7.34dd; 7.32	7.17-7.13 m	7.34 dd; 7.32	
$\delta\text{H7}; J_{\text{H}-^1\text{H}}$	7.36-7.28 m	7.40-7.34 m	7.09-7.07 m	7.41-7.39 m	

Por otra parte, en la figura 5.3 se muestra el espectro de RMN de protón para el heterociclo **8a** [$\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnPhI}$] en donde se observan ocho grupos de señales, siete de las señales corresponden a los protones de los anillos aromáticos; la asignación se llevó a cabo con los espectros en dos dimensiones COSY, HSQC, Y HMBC.

En estos compuestos asimétricos se observa la presencia de dos señales dobles asignadas a los protones H1 y H1'. Estas señales se originan debido a acoplamiento geminal de protones diastereotópicos de un sistema AB, etiquetados como H^a o H1 y H^b o H1' con un valor promedio

de la constante de acoplamiento ${}^{\text{gem}}J = 13.35$ Hz. Los valores observados del desplazamiento químico de los hidrógenos H1 y H1' son 2.73 y 2.58 ppm, respectivamente; Estos datos fueron calculados con base en las ecuaciones 1-3 informadas, y mostradas en la Figura 5.2.

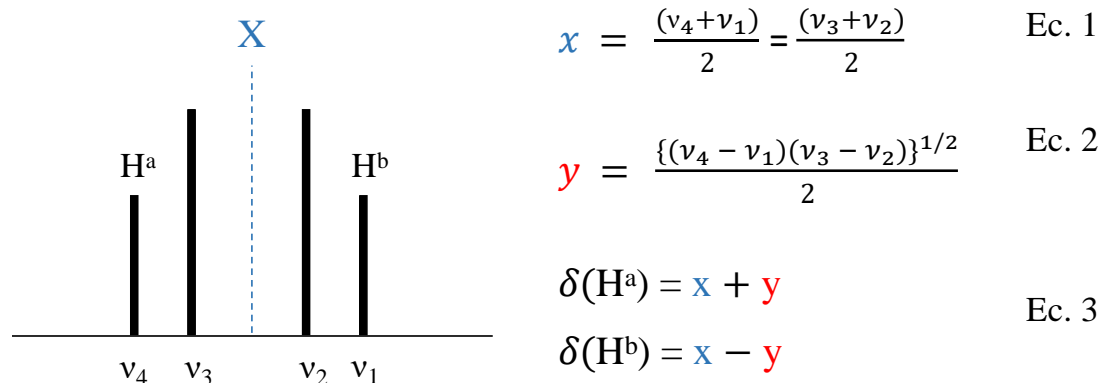


Figura 5.2. Ecuaciones para señales que muestran acoplamientos geminales.

Las señales correspondientes a H1 y H1' en **8a**, ahora se presentan como dos señales dobles debido a que presentan ambientes químicos diferentes, además, muestra un cambio relevante en el desplazamiento químico hacia frecuencias menores en comparación con el complejo mononuclear $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnI}_2]$ (**6a**) que aparece en 3.07 ppm, esto por el cambio de los ligantes exocíclicos. Finalmente, en las señales en H1 y H1', están presentes señales satélites debidas al acoplamiento de ${}^1\text{H}$ con ${}^{119/117}\text{Sn}$, con un valor de ${}^2J_{\text{H}-{}^{119}\text{Sn}/{}^{117}\text{Sn}}$ de 61.43 y 74.78 Hz, respectivamente.

El valor de la constante geminal es similar a otros informados en la literatura para grupos $-\text{CH}_2-$. No se realizó ningún experimento para identificar claramente a los protones geminales; sin embargo, se aprecian señales satélites asociadas con cada protón geminal ocasionadas por el acoplamiento con el núcleo de estaño, con constantes de acoplamiento promedio de ${}^2J_{(\text{H}^{\text{a/b}}-{}^{119/117}\text{Sn})} = 61.43$ y 74.78 Hz. Estos valores diferentes son claramente indicativos de ambientes desiguales, lo cual debe estar relacionado con la conformación que adopta el anillo central de ocho miembros, y las distintas posiciones que deben adoptar los ligantes $-\text{X}$ y $-\text{Ph}$ con respecto a los protones H^a/H^b .

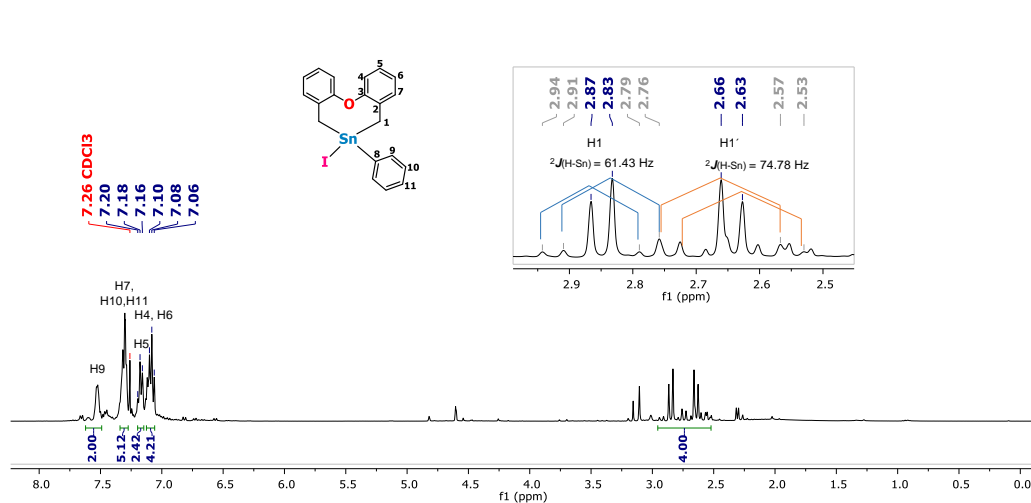
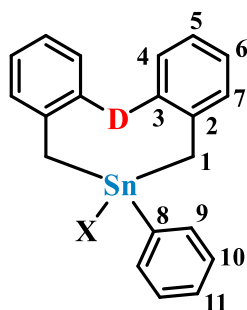


Figura 5.3. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **8a** $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnPhI}]$ (400 MHz, CDCl_3).

Los datos de RMN de ^1H de los demás compuestos asimétricos se muestran en la tabla 5.2.

Tabla 5.2. Desplazamientos químicos de RMN de ^1H y $^nJ_{\text{H}-\text{H}}$ de los compuestos **7a**, **7b**, **8a** y **8b**.

Compuestos y desplazamientos químicos					
	7a	7b	8a	8b	
D	O	S	O	S	
X	Br	Br	I	I	
δ	2.73, 2.58	2.92, 2.59	2.85, 2.65	3.05, 2.65	
H1	$\Delta\delta$	0.15	0.34	0.20	0.41
	$^1J_{\text{H}-\text{H}}$	13.60	13.44	13.44	13.28
	$^2J_{\text{H}-\text{Sn}}$	64.32; 80.85	63.76; 84.76	61.43; 74.78	60.11; 81.81
$\delta\text{H4}; J_{\text{H}-\text{H}}$	7.13-7.06 m	7.52 dd; 7.66	7.12-7.06 m	7.51 d; 7.70	
$\delta\text{H5}; J_{\text{H}-\text{H}}$	7.18 dd; 7.80	7.17 dd; 7.54	7.18 dd; 7.57	7.17 dd; 7.49	
$\delta\text{H6}; J_{\text{H}-\text{H}}$	7.13-7.06 m	7.28 dd; 7.52	7.12-7.06 m	7.28 dd; 7.45	
$\delta\text{H7}; J_{\text{H}-\text{H}}$	7.34-7.28 m	7.37-7.34 m	7.34-7.27 m	7.39-7.31 m	
$\delta\text{H9}; J_{\text{H}-\text{H}}$	7.63-7.49 m	7.69-7.66 m	7.62-7.49 m	7.66-7.60 m	
$\delta\text{H10}; J_{\text{H}-\text{H}}$	7.34-7.28 m	7.37-7.34 m	7.34-7.27 m	7.39-7.31 m	
$\delta\text{H11}; J_{\text{H}-\text{H}}$					

5.2.2. Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

Los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de todos los compuestos se registraron en CDCl_3 a temperatura ambiente y los desplazamientos químicos están referenciados con la señal residual del disolvente.

En la figura 5.4 se muestra el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para **6b** [$\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnI}_2$] en donde se observan siete grupos de señales, seis de ellas corresponden a los carbonos de los anillos aromáticos y este comportamiento se replica en los espectros de **5a**, **5b** y **6a**. Cabe resaltar que la señal de C1 muestra una protección ocasionada por la cercanía con estaño, lo cual hace que esta señal se desplace hacia frecuencias bajas. Además, en esta señal están presentes señales satélites debidas al acoplamiento de estos protones con los isótopos ^{119}Sn y ^{117}Sn , con un valor de $^1J^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}$ de 425.0/406.82 Hz.

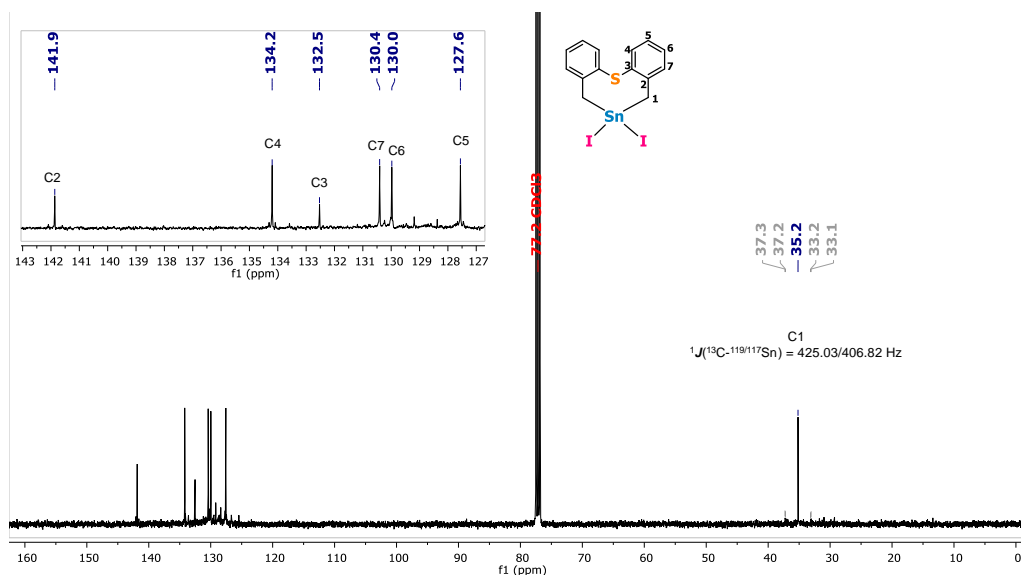
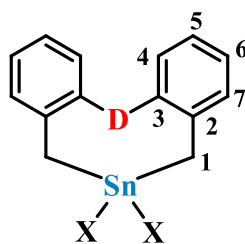


Figura 5.4. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **6b** [$\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnI}_2$] (100 MHz, CDCl_3).

Los datos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los demás compuestos simétricos están descritos en la tabla 5.3.

Tabla 5.3. Desplazamientos químicos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^nJ_{\text{H}-^1\text{H}}$ de los compuestos **5a**, **5b**, **6a** y **6b**.

Compuestos y desplazamientos				
	5a	5b	6a	6b
D	O	S	O	S
X	Br	Br	I	I
$\delta\text{C1}; ^1J_{^{13}\text{C}, ^{119/117}\text{Sn}}$	30.1 471.8/450.9	34.6 493.5/471.6	27.7 401.3/383.5	35.2 425.03/406.82

En la figura 5.5 se muestra el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para **7a** [**O**($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$)₂]**SnPhBr** donde se observan once grupos de señales, diez de estas corresponden a los carbonos de los anillos aromáticos y este comportamiento se replica en los espectros de **7b**, **8a** y **8b**. La señal asignada a C1 muestra una protección ocasionada por la cercanía con estaño, lo cual hace que esta señal se desplace hacia frecuencias bajas. Además, en C1 están presentes señales satélites debidas al acoplamiento de estos protones con los isótopos ^{119}Sn y ^{117}Sn , con un valor de $^1J_{^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}}$ de 409.3/391.7 Hz.

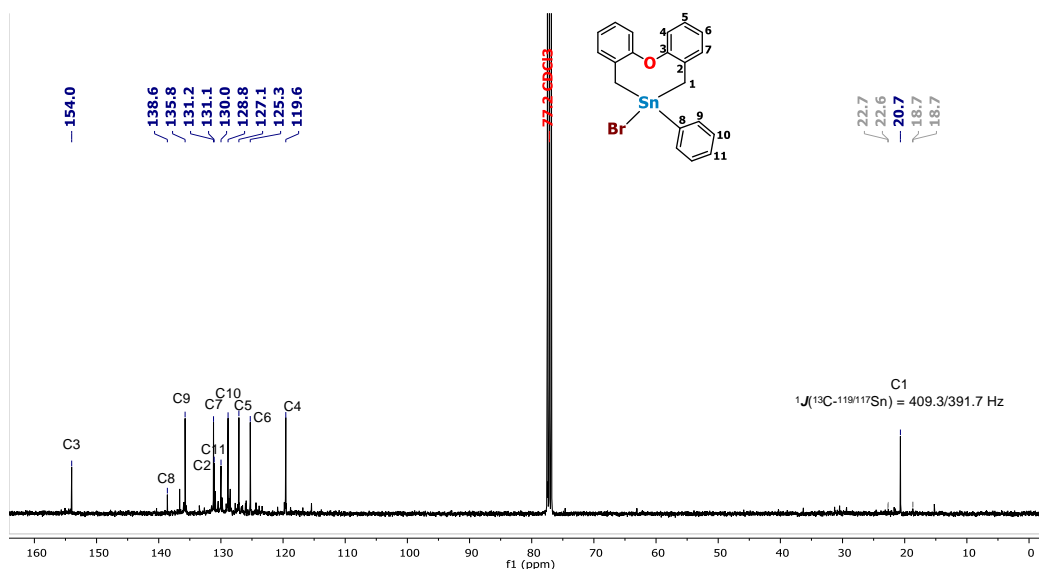
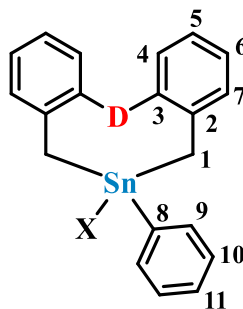


Figura 5.5. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **7a** [$\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnPhBr}$] (100 MHz, CDCl_3).

Los datos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los demás compuestos simétricos están descritos en la tabla 5.4.

Tabla 5.4. Desplazamientos químicos de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^nJ_{\text{H-H}}$ de los compuestos **7a**, **7b**, **8a** y **8b**.



Compuestos y desplazamientos

	7a	7b	8a	8b
D	O	S	O	S
X	Br	Br	I	I
$\delta\text{C1}; ^1J_{^{13}\text{C}-^{119/117}\text{Sn}}$	20.7	21.4	29.1	30.5

5.2.3. Resonancia Magnética Nuclear de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$

Los espectros de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ de todos los compuestos de organoestaño se corrieron en disolución de CDCl_3 a temperatura ambiente. Para fines de comparación, se muestran apilados los espectros de fórmula $[\{\text{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnX}_2]$ y $[\{\text{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnPhX}]$ ($\text{D} = \text{O}, \text{S}; \text{X} = \text{Br}, \text{I}$), respectivamente.

Todos los espectros de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (Figuras 5.6 y 5.7) muestran una señal simple, dando prueba de solamente la presencia de las especies de interés. También se puede observar el efecto que tiene el átomo donador ($\text{D} = \text{O}, \text{S}$) en el desplazamiento químico de ^{119}Sn , ya que el átomo de azufre promueve una mayor interacción con el átomo central de estaño, promoviendo que en todos los compuestos con $\text{D} = \text{S}$, los desplazamientos químicos se encuentran a frecuencias menores, en comparación con los análogos oxigenados. De igual manera se aprecia el efecto que tienen los halogenuros ($\text{X} = \text{Br}$ y I), en donde a mayor electronegatividad, ocasiona mayor desprotección hacia el átomo de estaño $\text{Br} > \text{I}$.

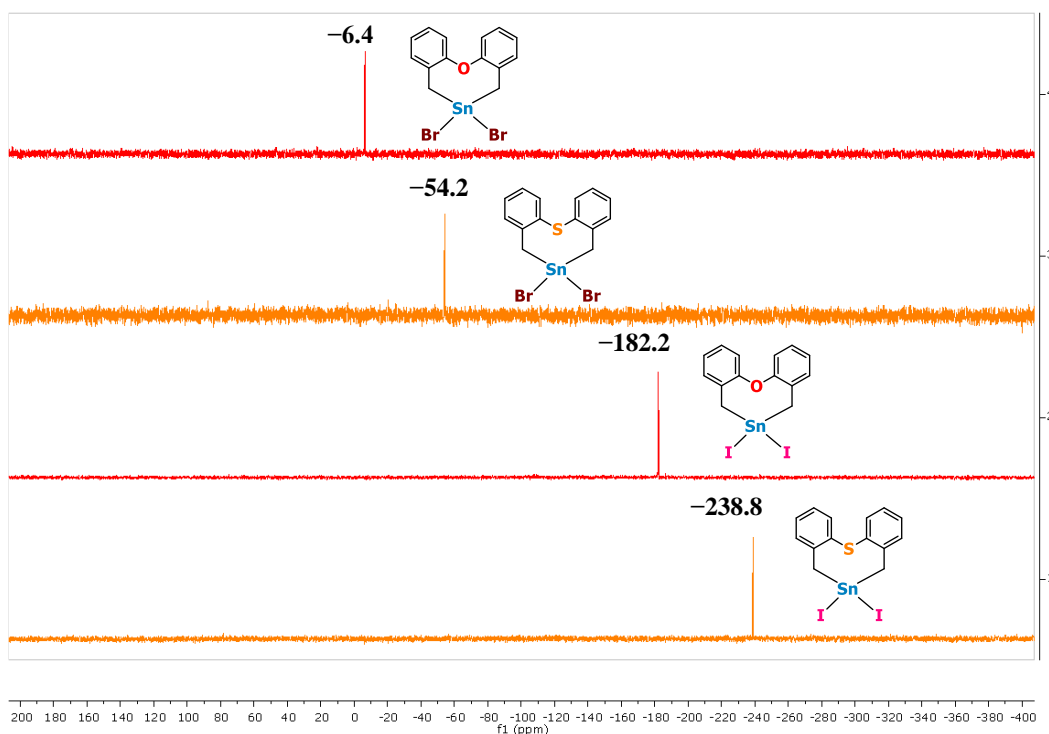


Figura 5.6. Espectros apilados de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos **5a**, **5b**, **6a** y **6b** (149 MHz, CDCl_3).

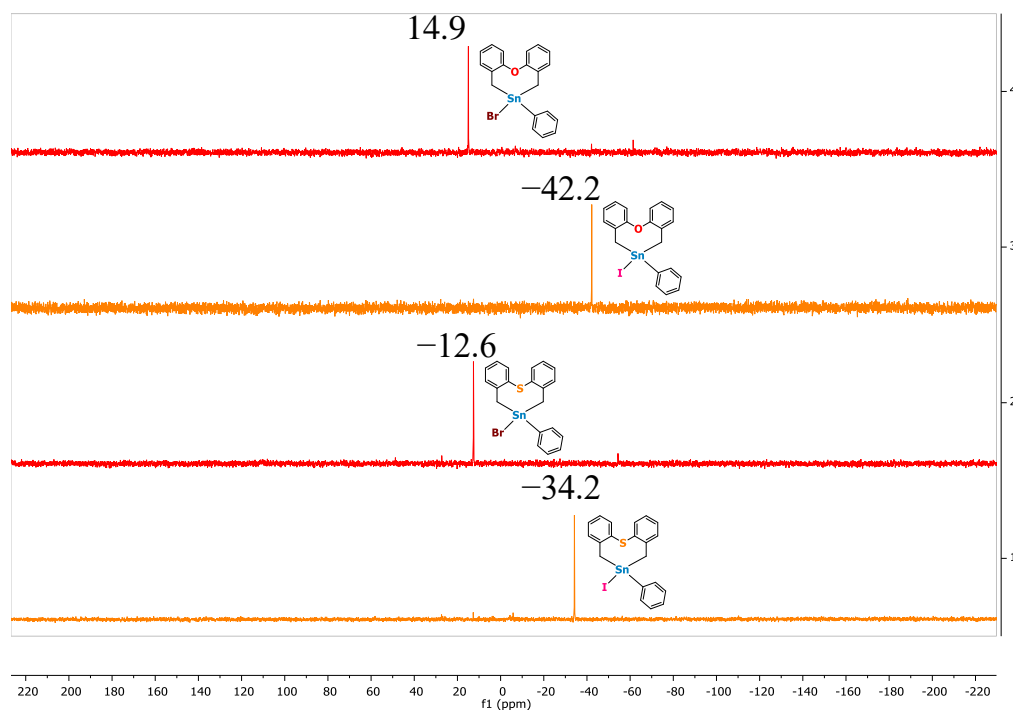


Figura 5.7. Espectros apilados de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos **7a**, **7b**, **8a** y **8b** (149 MHz, CDCl_3).

A medida que cambia la polarizabilidad de los átomos de halógeno, el valor de δ del ^{119}Sn cambia a frecuencias más bajas, es decir, cuanto más polarizable sea el átomo de halógeno (yodo), mayor será el blindaje del átomo de estaño, lo que mueve el δ del ^{119}Sn a frecuencias más bajas. Esta es una tendencia general observada para los compuestos organometálicos.

5.3. Difracción de rayos X de monocristal

Los estudios de difracción de rayos X de monocristal son una herramienta muy importante para determinar el modo de coordinación del ligante y para confirmar o excluir si los átomos de estaño experimentan fenómenos de hipervalencia.

Se obtuvieron cristales adecuados para estudios de difracción de rayos X de monocristal del compuesto organometálico de estaño **5b**, con fórmula molecular $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnBr}_2]$; el compuesto cristalizó por difusión líquido con cloroformo-pentano proporción 1 a 6 en evaporación lenta a temperatura ambiente. Es importante resaltar que, a diferencia del cristal obtenido previamente (**5b'**), este fue un polimorfo en donde se encontraron dos moléculas en la celda unitaria (Tabla 5.5).

Tabla 5.5. Datos cristalográficos de **5b** [$\{S(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2$].

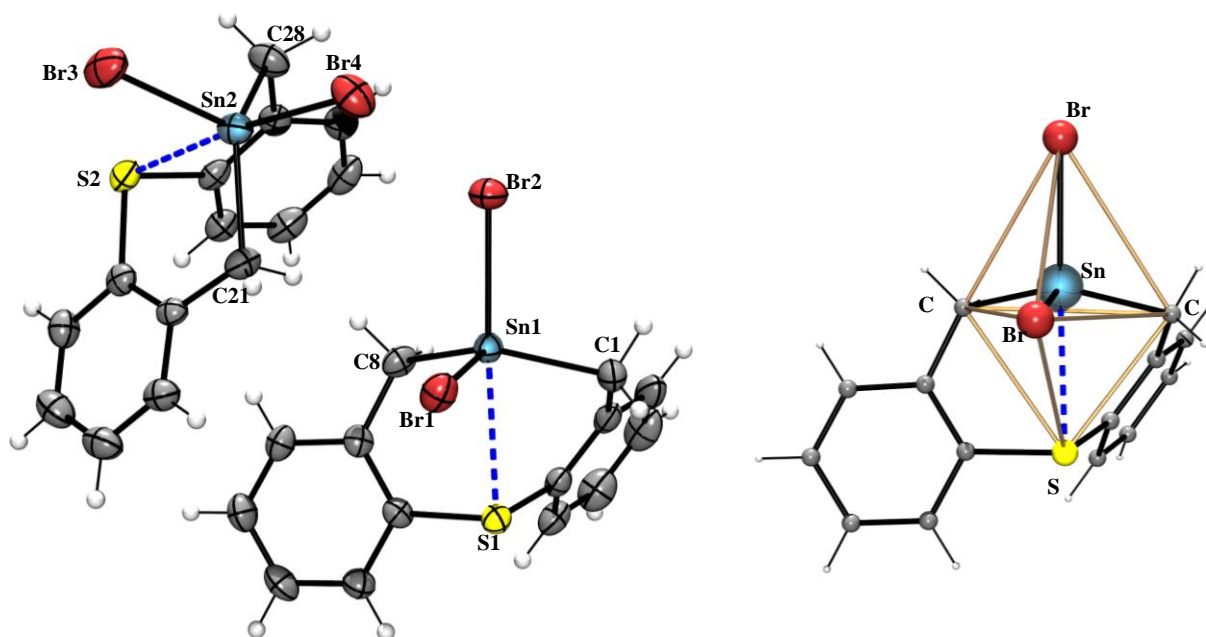
5b	
Fórmula empírica	C ₁₄ H ₁₂ Br ₂ SSn
Peso de fórmula g/mol	490.81
Temperatura/K	295
Tipo de celda	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> /Å	19.6425(10)
<i>b</i> /Å	10.5898(6)
<i>c</i> /Å	14.8890(7)
β /°	94.660(5)
Volumen/Å ³	3086.8(3)
<i>Z</i>	8
Densidad _{calc} [g/cm ³]	2.112
μ /mm ⁻¹	6.948
F(000)	1856
Tamaño de cristal/mm ³	0.4 × 0.3 × 0.2
Radiación	MoK α (λ = 0.71073)
Intervalo θ /°	6.028 a 52.744
Intervalos índices de Miller	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 24, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Reflexiones colectadas	45657
Reflexiones únicas	6310 [<i>R</i> _{int} = 0.0668, <i>R</i> _{sigma} = 0.0423]
Método de solución	Ajuste de fase intrínseco
Datos/restricciones/parámetros	6310/0/325
Bondad de ajuste F2	1.068
<i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0400, <i>wR</i> ₂ = 0.0590
<i>R</i> ₁ ; <i>wR</i> ₂ [Todos los datos]	<i>R</i> ₁ = 0.0751, <i>wR</i> ₂ = 0.0676

Tabla 5.6. Distancias de enlace (Å) seleccionadas para **5b**.

Molécula A			Molécula B		
Átomo	Átomo	Distancia/Å	Átomo	Átomo	Distancia/Å
Sn1	Br1	2.4925(7)	Sn2	Br3	2.4920(8)
Sn1	Br2	2.5137(8)	Sn2	Br4	2.5248(8)
Sn1	S1	2.9191(15)	Sn2	C21	2.130(6)
Sn1	C1	2.142(6)	Sn2	C28	2.148(6)
Sn1	C8	2.126(5)	S2	C23	1.775(6)
S1	C3	1.788(5)	S2	C30	1.779(6)
S1	C10	1.783(6)	C21	C22	1.497(8)

Tabla 5.7. Ángulos de enlace (°) seleccionados para **5b**.

Molécula A				Molécula B			
Átomo	Átomo	Átomo	Ángulo/°	Átomo	Átomo	Átomo	Ángulo/°
Br1	Sn1	Br2	98.58(3)	Br3	Sn2	Br4	98.63(3)
Br1	Sn1	S1	87.95(3)	C21	Sn2	Br3	115.36(17)
Br2	Sn1	S1	173.44(4)	C21	Sn2	Br4	100.26(16)
C1	Sn1	Br1	116.96(18)	C21	Sn2	C28	118.8(2)
C1	Sn1	Br2	104.07(17)	C28	Sn2	Br3	114.09(18)
C1	Sn1	S1	72.03(17)	C28	Sn2	Br4	105.67(19)
C8	Sn1	Br1	113.51(16)	C23	S2	C30	101.6(3)
C8	Sn1	Br2	101.99(16)	C22	C21	Sn2	120.3(4)
C8	Sn1	S1	75.84(16)	C22	C23	S2	121.5(5)
C8	Sn1	C1	117.7(2)	C24	C23	S2	118.3(5)
C3	S1	Sn1	84.85(19)	C29	C28	Sn2	108.0(4)
C10	S1	Sn1	91.21(19)	C29	C30	S2	118.9(4)
C10	S1	C3	103.9(3)	C31	C30	S2	119.9(5)
C2	C1	Sn1	108.0(4)				
C2	C3	S1	118.9(4)				
C4	C3	S1	118.9(5)				
C9	C8	Sn1	117.4(4)				
C9	C10	S1	121.8(4)				
C11	C10	S1	117.6(5)				

Figura 5.8. Estructura molecular de **5b** [$\{S(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2$] (ORTEP al 85%) y geometría local del átomo de Sn.

El compuesto [$\{S(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2$] cristalizó en el grupo espacial monoclinico $P2_1/c$; en la figura 5.8 se muestra la estructura molecular y en las tablas 5.6 y 5.7 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. Se observa que el ambiente del átomo central (Sn) en el compuesto es pentacoordinado, mediante la unión del átomo de estaño, con dos átomos de carbono, dos átomos de bromo y una interacción transanular con el átomo de azufre.

Las distancias de enlace entre Sn–Br (en promedio 2.51 Å) y Sn–C (2.14 Å), son similares, aunque ligeramente menores a las sumas de los radios covalentes [$\sum r_{cov}(Sn, C) = 2.18$ Å; $\sum r_{cov}(Sn, Br) = 2.55$ Å]. Mientras que la distancia en el enlace transanular Sn–S (2.92 Å) es igualmente cercana, aunque un poco mayor a la suma de los radios $\sum r_{cov}(Sn, S) = 2.43$ Å, mostrando así, la naturaleza no covalente de dicha interacción.

Los diez ángulos de enlace entorno al átomo de estaño pueden agruparse en tres conjuntos los cuales denotan valores cercanos a la descripción de una geometría de bipirámide de base triangular, en la cual los ángulos para los tres conjuntos correspondientes son 180, 120 y 90°. Así, se describe una geometría local pentacoordinada tipo bipirámide de base trigonal distorsionada tal y como se muestra a la derecha en la figura 5.8. Además, se observa una conformación de tipo bote torcido en el anillo heterocíclico de ocho miembros formado en torno al átomo de estaño.

5.3.1. Análisis del polimorfo [$\{S(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2$]

Como se comentó, el compuesto **5b** cristalizó en un sistema de disolventes cloroformo pentano (1:6), dando como resultado un polimorfo diferente al cristal obtenido anteriormente por Mejía en 2018 el cual fue cristalizado a baja temperatura en tolueno; este compuesto será llamado de aquí en adelante **5b'**.

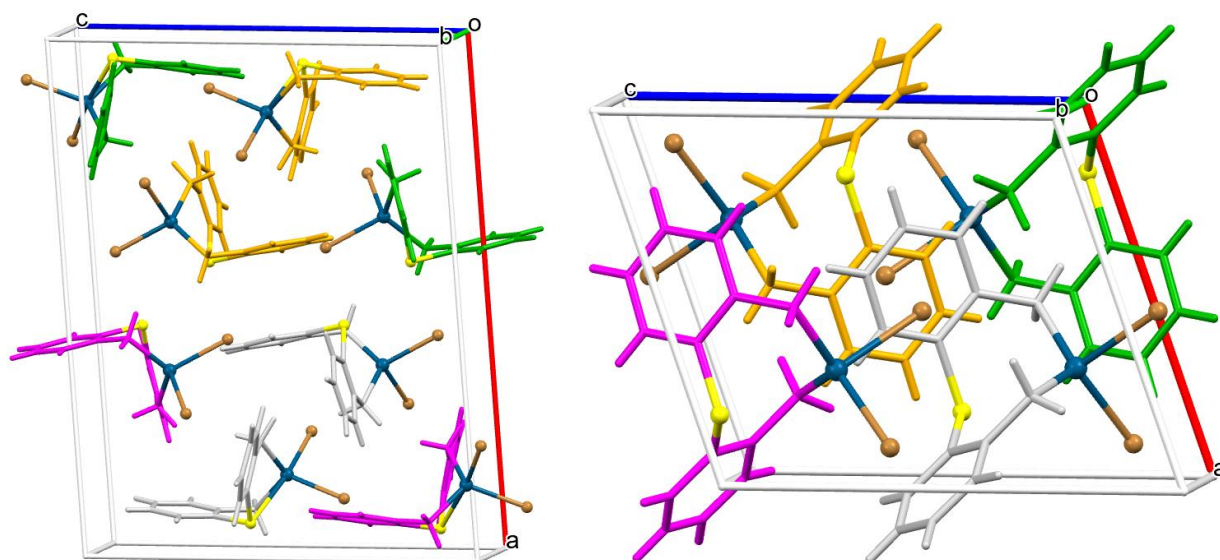


Figura 5.9. Celda unitaria de **5b** (izquierda) y celda unitaria de **5b'** (derecha)².

En la tabla 5.8 se resumen algunos datos cristalográficos importantes para la comparación de la celda unitaria de **5b** que se obtuvo en este trabajo vs. los datos reportados anteriormente³³ (Figura 5.9). Es aquí en donde se observa que las dimensiones de celda para **5b** son cercanas al doble del reportado **5b'**, haciendo que la unidad asimétrica del cristal consta en este caso, de dos moléculas que serán llamadas A y B de aquí en adelante. Entre estas dos moléculas existe una desviación cuadrática media de 0.1247 Å, ver figura 5.10.

Tabla 5.8. Datos cristalográficos de los polimorfos de $[\{S(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2]$ **5b**.

5b		5b' ²	
Tipo de celda	Monoclínico	Tipo de celda	Monoclínico
Grupo Espacial	$P2_1/c$	Grupo Espacial	$P2_1/c$
a/Å	19.6425(10)	a/Å	9.0116(3)
b/Å	10.5898(6)	b/Å	17.7738(4)
c/Å	14.8890(7)	c/Å	10.4858(3)
$\beta/^\circ$	94.660(5)	$\beta/^\circ$	109.549(3)
Volumen/Å ³	3086.8(3)	Volumen/Å ³	1582.70(8)

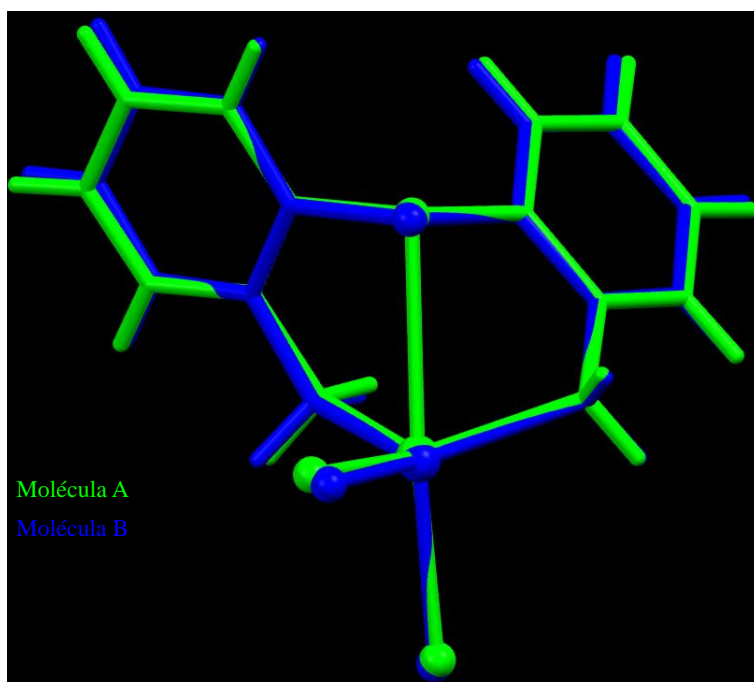


Figura 5.10. Superposición de las moléculas de la unidad asimétrica de **5b**, este trabajo.

Comparando con la estructura reportada previamente en 2018 se aprecia que la Molécula B presenta una desviación cuadrática media de 0.1389 tal y como se muestra en la figura 5.11, siendo esta, la de mejor ajuste.

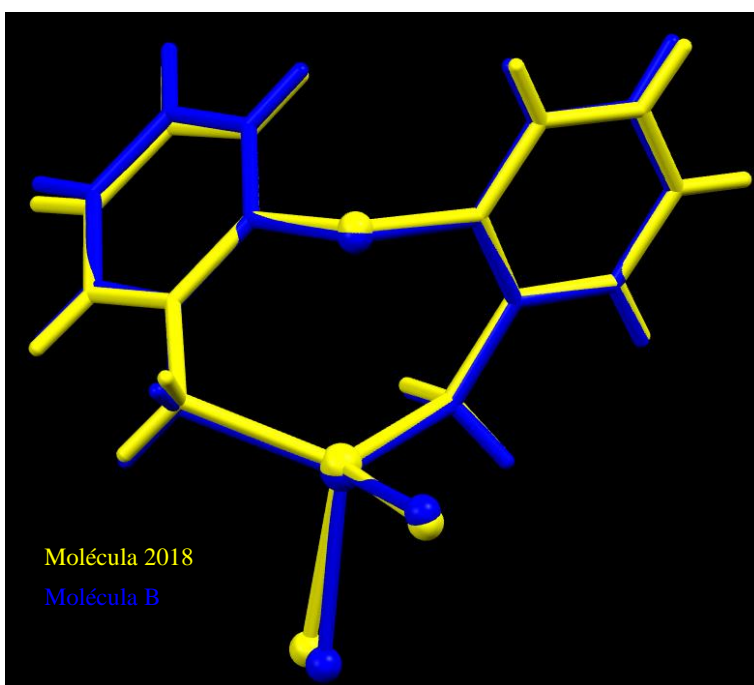


Figura 5.11. Superposición de las moléculas B en **5b** (este trabajo) y **5b'** (2018)².

La poca diferencia en las estructuras a nivel molecular en estos polimorfos dio lugar a buscar alguna diferencia en el arreglo cristalino de ambas especies; para esto, se llevó a cabo un estudio de superficies de Hirshfeld. A continuación, se muestran estos resultados

5.4. Estudios de Superficies de Hirshfeld

En una estructura cristalina, existen diferentes tipos de interacciones intermoleculares que ayudan a la cohesión del cristal. Una manera de determinar la participación y contribución de estas interacciones es analizar la superficie de Hirshfeld (SH) utilizando el valor de distancia de contacto intermolecular normalizado d_{norm} .

$$d_{norm} = d_{|e|} + d_{|i|}$$
$$d_{|e|} = \frac{d_e - r^{vdw}}{r^{vdw}} ; d_{|i|} = \frac{d_i - r^{vdw}}{r^{vdw}}$$

La superficie de Hirshfeld de la estructura cristalina se obtuvo utilizando el programa CrystalExplorer con la calidad estándar disponible, el programa Tonto, el método B3LYP y el conjunto de bases DGDZVP basado en el número atómico del átomo de bromo. El uso de este método se basa en su capacidad para predecir estructuras moleculares con alta precisión y su uso en estudios a gran escala donde se calculan las energías de las interacciones intermoleculares y se comparan con otros métodos más rigurosos.⁴⁹

Estas superficies se mapean utilizando una escala de colores rojo, blanco y azul, en donde los contactos más pequeños que la suma de los radios de van der Waals son los de color rojo. Por otro lado, los contactos que se acercan a esta suma se muestran en blanco, y finalmente en azul, indicando contactos que exceden dicha suma.

En la figura 5.12, se muestran las superficies de Hirshfeld de las moléculas A y B respectivamente. En esta se puede observar que existen pequeñas zonas rojas las cuales indican contactos intermoleculares menores a la d_{norm} y las zonas azules que indican contactos mayores. Además de la superficie mapeada por zonas.

⁴⁹ Turner, M. J., Grabowsky, S., Jayatilaka, D., & Spackman, M. A. (2014). Accurate and Efficient Model Energies for Exploring Intermolecular Interactions in Molecular Crystals. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5, 24, 4249–4255. <https://doi.org/10.1021/jz502271c>

En la figura 5.12 se observan puntos rojos que se deben a interacciones de tipo C–H \cdots π e interacciones fuertes H \cdots H. Estas últimas son interacciones poco usuales, ya que ambas zonas presentan potenciales positivos; sin embargo, se muestran como contactos intermoleculares menores a la d_{norm} debido al arreglo que toma el cristal que fortalecen su cohesión.

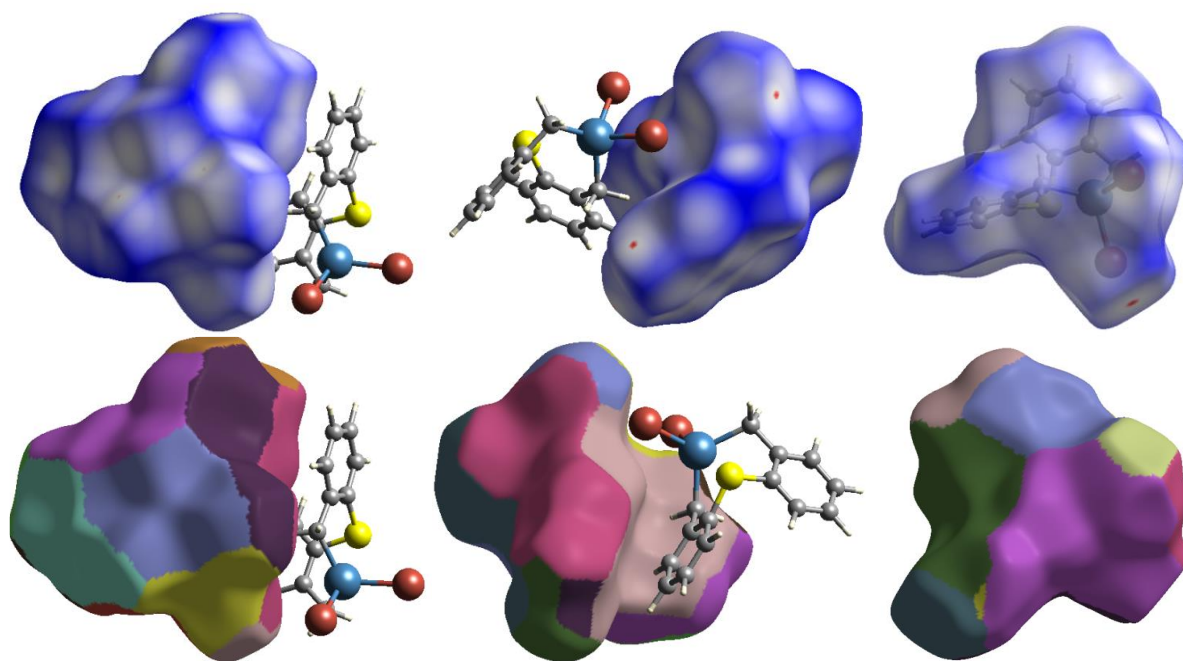


Figura 5.12. Superficies de Hirshfeld en un intervalo de isosuperficies de -0.0200 a 1.200 u.a. de las moléculas A (izquierda), B (centro) y **5b'** (derecha).

La superficie de Hirshfeld mostró un total de 15 zonas para las moléculas independientes A y B del polimorfo **5b** cristalizado en este trabajo de tesis, y 16 zonas para la estructura cristalina del compuesto **5b'** reportado. Estas zonas indican el número de moléculas que rodean a una central, es decir, 15 moléculas rodean a las moléculas A o B mientras que son 16 las que interactúan con **5b** del cristal reportado. En la figura 5.13 se muestran las superficies mapeadas por zonas para la molécula B y para la de **5b'** en donde están resaltadas interacciones Br \cdots Br y C–H \cdots Br. Las áreas superficiales son prácticamente las mismas para ambas. En el caso de la molécula B, las tres moléculas mostradas cubren solamente el 10.1% de la superficie de la molécula B, siendo la menor la de la interacción Br \cdots Br. Para la molécula reportada (lado derecho de la figura), las dos moléculas mostradas cubren 10.3% de la superficie. Esto es debido a los distintos arreglos cristalinos en los polimorfos.

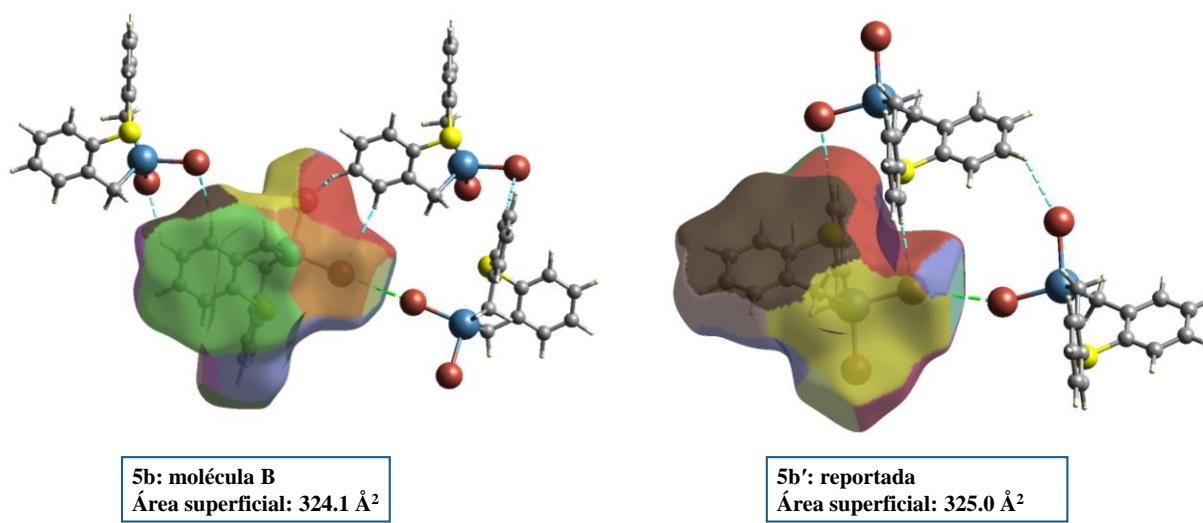


Figura 5.13. Superficies de Hirshfeld mapeadas por zonas de las moléculas B (izquierda) y reportada **5b'** (derecha) del compuesto **5b**.

El análisis del potencial electrostático de **5b** puede proporcionar información sobre el comportamiento de reacción de estas moléculas. Las zonas de potencial positivo pueden interactuar con los nucleófilos y las zonas de potencial negativo pueden interactuar con los electrófilos, como se mostró en la figura 1.6. A nivel de arreglo cristalino, estos potenciales describen qué zonas pueden interactuar para dar cohesión al cristal. En la figura 5.14 se muestran dos superficies en donde se proyectan los potenciales electrostáticos.

En la superficie del potencial electrostático de las moléculas, los potenciales positivos están asociados principalmente con las regiones de los átomos de carbono e hidrógeno, mientras que los potenciales negativos se producen en el centro de los anillos aromáticos y en los átomos de bromo. Es importante resaltar que hay una complementariedad entre los potenciales observados para la molécula B. Por ejemplo, los valores señalados con flechas de color negro indican que, por un lado, el Br3 que está al interior de la superficie muestra un valor negativo en la dirección hacia el H34 de -24.66 kcal/mol mientras que, por otro lado, el H34 que está en el interior y está en dirección hacia el Br3 externo tiene un valor de $+21.02$ kcal/mol; algo similar ocurre con los átomos del sistema C33–H33···Br4–Sn2. Esta complementariedad no es tan clara en el caso de la molécula **5b'** reportada, debido a otras interacciones presentes.

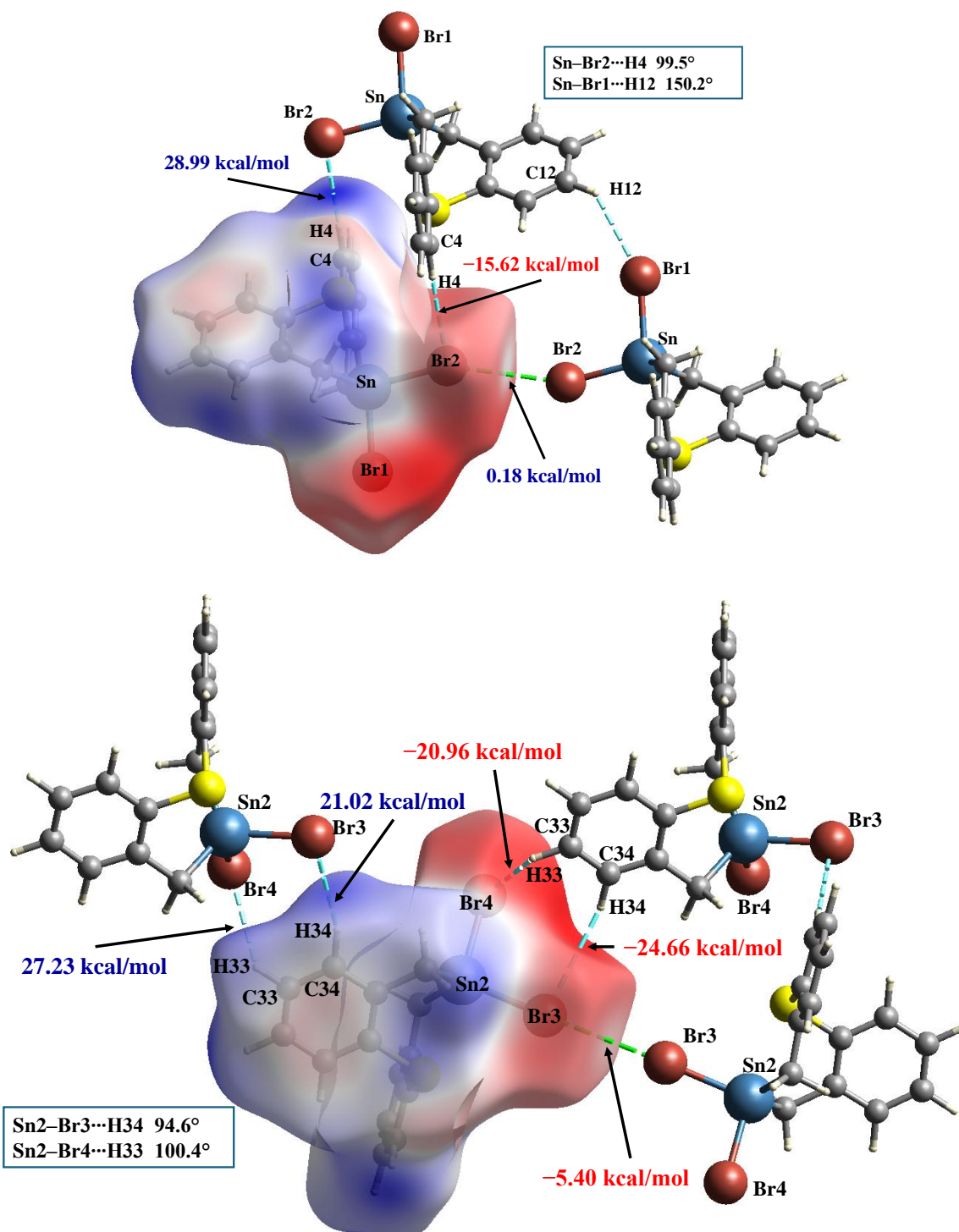


Figura 5.14. Potenciales electrostáticos proyectados sobre las superficies de Hirshfeld para las moléculas A (superior) y B (inferior) del compuesto polimórfico **5b**.

También se observa la presencia de un valor poco negativo en torno al átomo de Br3 en el interior de la superficie, de -5.40 kcal/mol. Si bien este valor no es positivo, sí se nota una disminución en el valor negativo al compararse con, por ejemplo, el valor de -24.66 kcal/mol. Como se puede observar, este átomo Br3 está interactuando con otro Br3 en el exterior de la superficie. Esto puede ser interpretado como una zona de potencial muy poco negativo y puede asociarse con un hueco σ en el átomo de bromo Br3. Los dos valores mostrados alrededor del átomo Br3 indican que hay una anisotropía de densidad de carga que forma una banda de densidad negativa alrededor del centro del átomo de bromo, lo que permite al bromo interactuar lateralmente con un electrófilo en la dirección perpendicular a ese enlace que, en este caso, es el H34 (ángulo de la interacción Sn2–Br3⋯H34 igual a 94.6°), en concordancia con lo mostrado en la figura 1.6.

El gráfico de huellas dactilares 2D de la superficie de Hirshfeld resume visualmente la abundancia de cada combinación de d_e y d_i en una superficie molecular y muestra no solo qué interacciones intermoleculares están presentes sino también qué moléculas están expuestas a cada tipo de interacción, también muestra el área relativa de la superficie compatible con interacciones. Este gráfico utiliza un código de colores (Figura 5.15); donde de verde a rojo que indica que la distancia establecida ($d_i + d_e$) se observa con más frecuencia, y de azul oscuro que indica que la distancia establecida es poco observada. Las partes de la figura que no contribuyen a la superficie permanecen sin colorear ver figuras 5.16 y 5.17.



Rojo: Máxima contribución

Verde: contribución mayor

Azul: poca contribución

Figura 5.15. Código de colores para gráfico 2D.

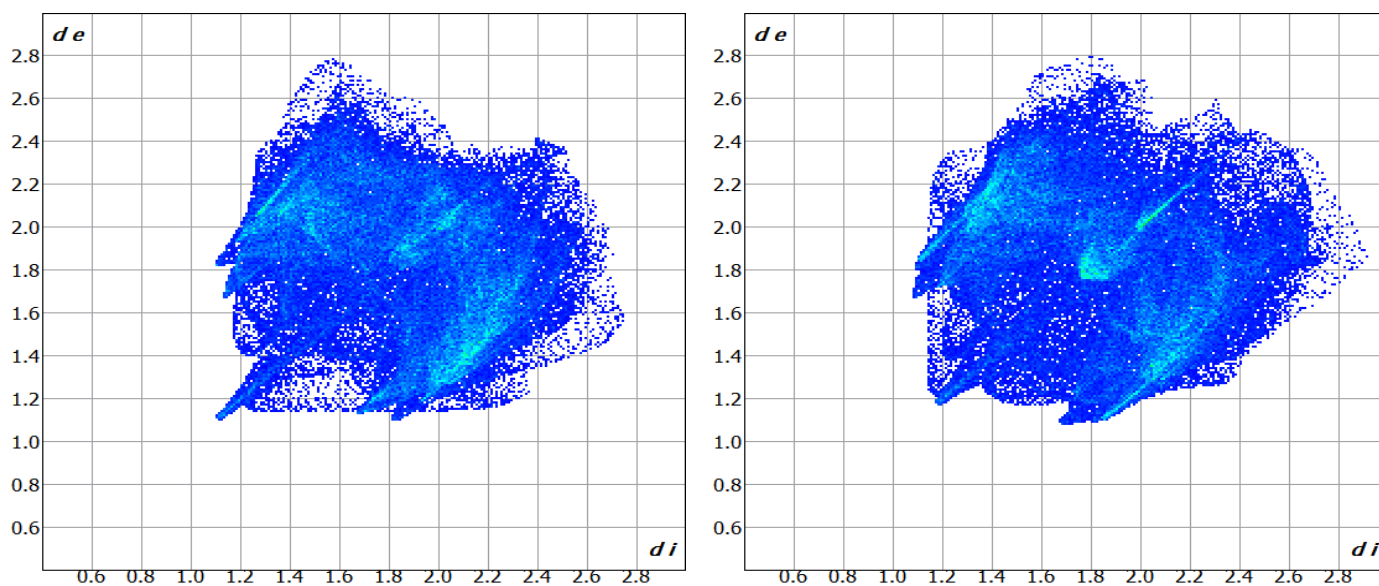


Figura 5.16. Gráfico de huellas dactilares 2D del compuesto **5b**, molécula A (izq) y molécula B (der).

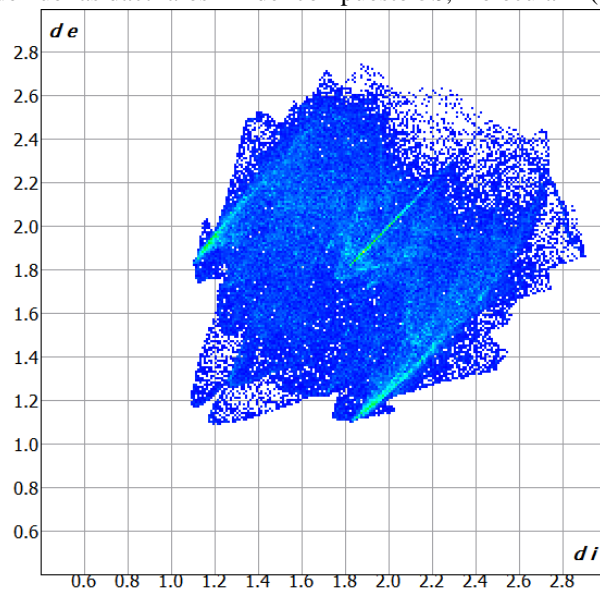


Figura 5.17. Gráfico de huellas dactilares 2D del compuesto reportado **5b'**.²

El análisis de las SH para este compuesto determinó que hay tres tipos de interacciones que proporcionan cohesión y rigen el orden de las moléculas en el cristal. Las interacciones intermoleculares de mayor contribución porcentual son las interacciones hidrógeno-hidrógeno, $H\cdots H$ para la molécula reportada y para la molécula A. Por otra parte, en la molécula B la mayor interacción es $Br\cdots H$ (Figura 5.18).

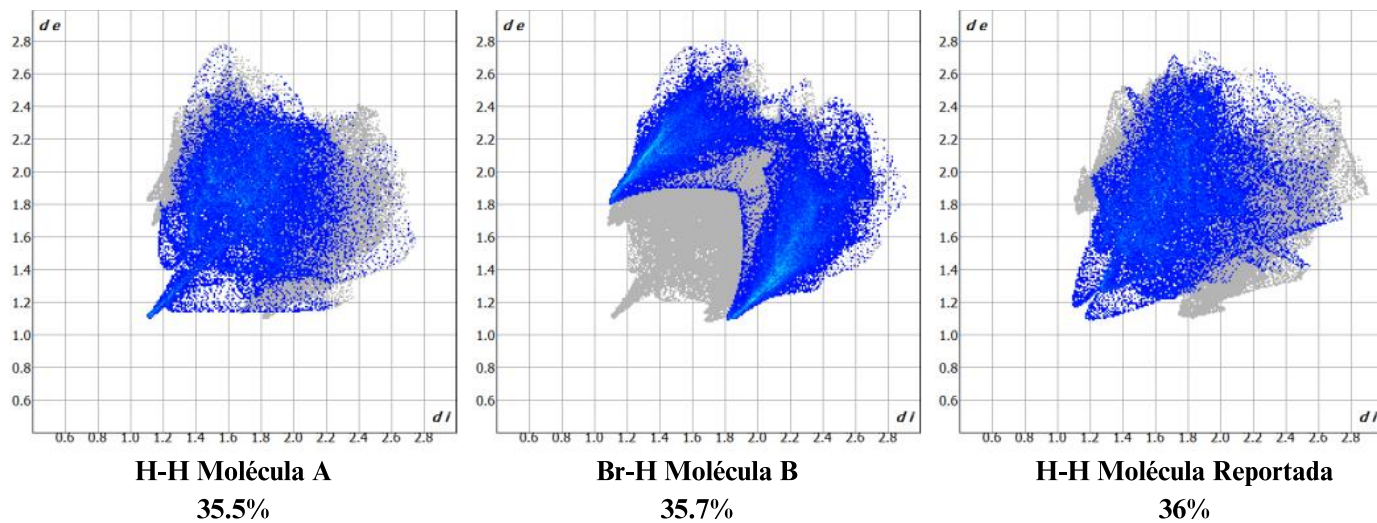


Figura 5.18. Gráficos de huellas dactilares que muestran las mayores interacciones de cada molécula.

Teniendo en cuenta todos los tipos de interacciones, se puede obtener un gráfico en donde se visualicen el tipo de interacciones más significativas, así como, su porcentaje de contribución que mantienen la cohesión de las moléculas para dar lugar al cristal correspondiente (Figura 5.19).

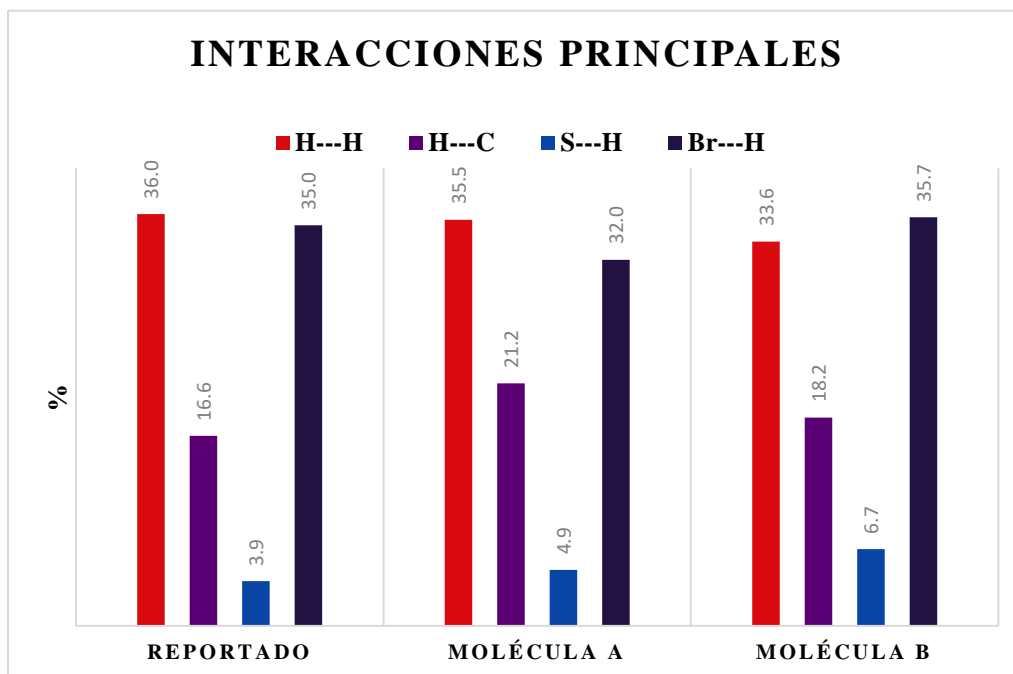


Figura 5.19. Gráfico de contribución de interacciones intermoleculares en las diferentes moléculas de los polimorfos del compuesto **5b'**

En la figura 5.19 se puede observar la comparación entre las principales interacciones para las moléculas A, B y reportada para $[\{S(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2]$, mientras que en la tabla 5.9 se muestran las demás interacciones también presentes en cada molécula.

Tabla 5.9. Contribución de interacciones intermoleculares.

	Área/Å ²	Volumen/Å ³	H---H	H---C	S---H	Br---H	Br---C	Br---S	Br---Br
Reportado	325.0	388.2	36.0	16.6	3.9	35.0	2.2	0.0	1.5
Molécula A	324.4	380.8	35.5	21.2	4.9	32.0	2.5	1.4	1.8
Molécula B	324.1	376.3	33.6	18.2	6.7	35.7	1.4	0.9	1.4

La ausencia de interacciones clásicas fuertes motiva a analizar las energías de las interacciones intermoleculares, donde cada molécula se considera una entidad completa; este análisis se llevó a cabo con base en el enfoque de los marcos energéticos. Se utilizó también el software Crystal Explorer 21, considerando los cuatro componentes energéticos: electrostático (E_{ele}), polarización (E_{pol}), dispersión (E_{dis}) e intercambio-repulsión (E_{rep}); utilizando el nivel teórico B3LYP/DGDZVP.

Para la comparación visual de las magnitudes de las energías de interacción, se ajustaron a una escala cilíndrica de 150 unidades, con un valor de corte de 10 kJ/mol dentro de un arreglo de $2 \times 2 \times 2$ celdas unitarias (Figura 5.20).

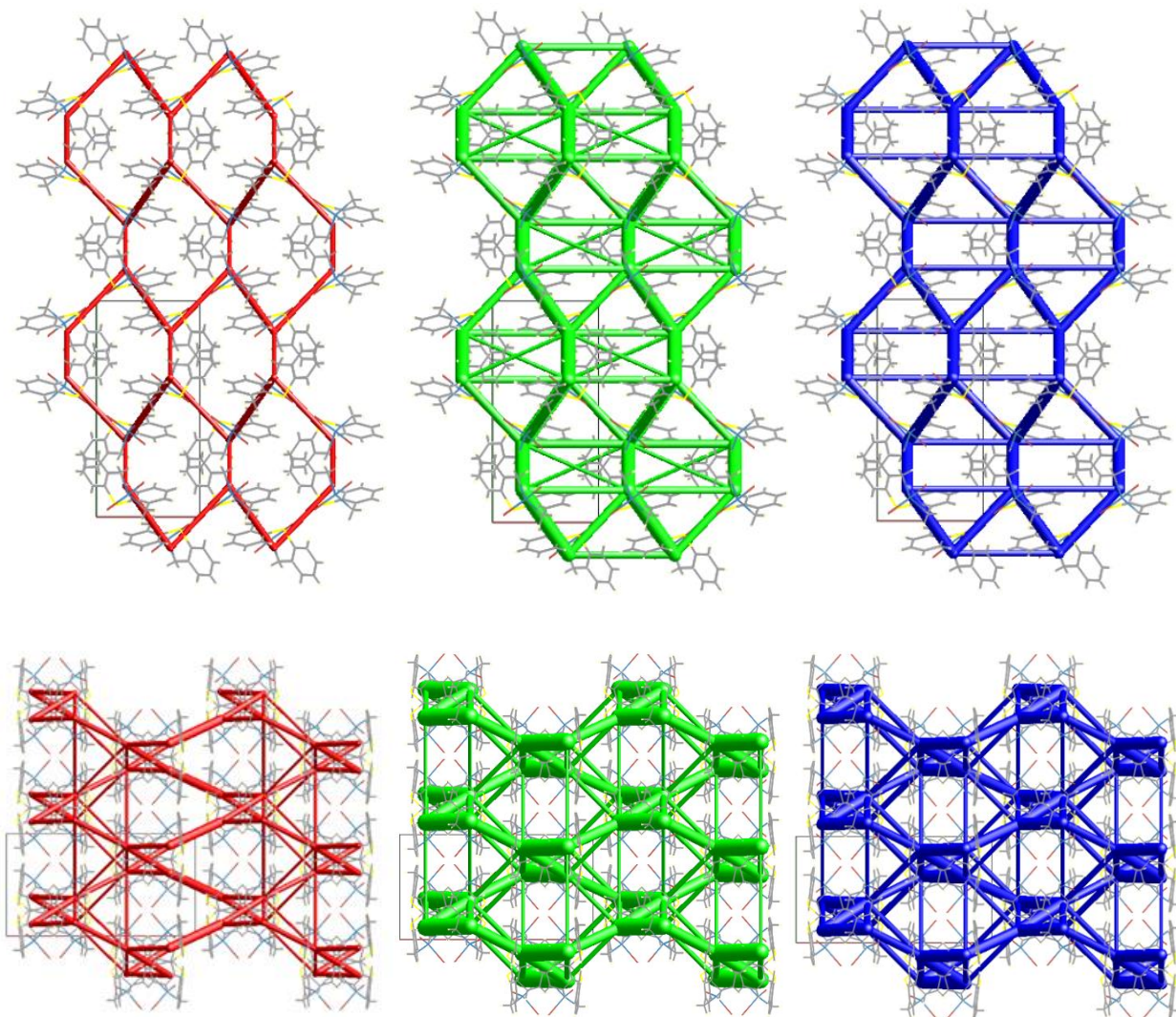


Figura 5.20. Marcos de energía para **5b'** (fila superior) y **5b** (fila inferior) que muestran el término de energía electrostática (en rojo), el término de energía de dispersión (en verde) y la energía total (en azul).

Por lo que los componentes de la dispersión contribuyen significativamente a la arquitectura supramolecular del cristal, donde los cilindros verdes son casi paralelos en magnitud a la energía total (cilindros en color azul).⁵⁰

⁵⁰ García-González, V., Alvarado-Rodríguez, J., Andrade-López, N., Guerra-Poot, G. (2024). Non-covalent Interactions in Dihalogenated Compounds $\text{Ch}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{X})_2$ ($\text{Ch} = \text{O}, \text{S}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). *Synthesis, Crystal Structure, and Hirshfeld Surface Analysis*. *Journal of the Mexican Chemical Society*. 68 (2) 280-295. <http://dx.doi.org/10.29356/jmcs.v68i2.2036>

Conclusiones

6. Conclusiones

Se obtuvieron los compuestos $[\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{SnBr}_2]$ **5a**, $[\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{SnBr}_2]$ **5b**, $[\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{SnI}_2]$ **6a** y $[\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{SnI}_2]$ **6b**, $[\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{SnPhBr}]$ **7a**, $[\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{SnPhBr}]$ **7b**, $[\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{SnPhI}]$ **8a**, $[\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{SnPhI}]$ **8b**, utilizando una nueva metodología que consistió en la ruptura selectiva de enlaces Sn–Ph de los macroheterociclos $[\text{Ph}_2\text{Sn}\{\text{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}_2\text{SnPh}_2]$ con la adición de halógenos moleculares en la estequiometría adecuada. Se confirmó la obtención de estos compuestos a través del análisis mediante RMN ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$.

La ruta sintética propuesta optimiza los rendimientos para sintetizar los compuestos organometálicos de estaño(IV), en comparación con los métodos de adición oxidativa, mostrando un aumento del 34% al 39% en los compuestos con bromo, y rendimientos equiparables en los compuestos con yodo.

Se observó que el intercambio de los grupos fenilo por átomos de halógeno promovió la formación de dos equivalentes de heterociclos de organoestaño de ocho miembros, en lugar de permanecer como anillos dinucleares de dieciséis miembros. Lo anterior es posiblemente para favorecer la interacción intramolecular transanular, debido a que los ligantes de tipo halógeno desprotegen el átomo de estaño, aumentando su acidez, ya que el macroheterociclo es más flexible que el anillo de ocho miembros y, por tanto, es más complicado que esa interacción $\text{D} \rightarrow \text{Sn} - \text{X}$ se presente.

La cristalización de un polimorfo de **5b** permitió ver que hay pocos cambios en la conformación a nivel molecular en comparación a una estructura previamente reportada. El análisis mediante superficies de Hirshfeld del compuesto polimórfico **5b** permitió conocer las diversas interacciones intermoleculares que dan cohesión al cristal, siendo las de tipo $\text{H} \cdots \text{H}$ y las de puentes de hidrógeno no clásicos $\text{Br} \cdots \text{H} - \text{C}$ las más abundantes; la similitud en cuanto a abundancia de estas interacciones permite concluir que se pueden esperar aún más polimorfos de este compuesto, si se cambian las condiciones de cristalización.