



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS

Estudio de la capacidad coordinante del ligante
tricíclico $S(C_6H_3SH)_2O$ hacia Ge^{IV} , Sn^{IV} y Ni^{II} :
Un ligante tridentado altamente flexible diseñado
para la formación de sistemas planos.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICA

PRESENTA:

ELIAZAR AQUINO TORRES

ASESOR: DR. JOSÉ GUADALUPE ALVARADO RODRÍGUEZ

PACHUCA DE SOTO, HIDALGO.

2007

La presente tesis se realizó bajo la dirección del Dr. **José Guadalupe Alvarado Rodríguez** en el laboratorio de Química Inorgánica del Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

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

Parte de este trabajo ha sido presentado en:

El tercer encuentro de Química Inorgánica, con el trabajo “Estudio de la capacidad coordinante de ditioligantes hacia estaño (IV)”. Guanajuato, Guanajuato, México 15-17 agosto, 2007.

El Congreso de la Sociedad Química de México, con el trabajo “Aspectos estructurales de germaditiaheterociclos”. Guadalajara, Jalisco, México, 22-26 septiembre, 2007.

Agradecimientos

Primeramente agradezco a Dios por darme la oportunidad de terminar mi licenciatura, de terminar este trabajo y gracias por las personas que ha puesto en mi camino ya sea para bien o para aprender aun más, gracias por las lecciones de vida que he recibido desde que empecé este camino y por darme la fuerza necesaria para seguir adelante.

Al Dr. Guadalupe por su apoyo incondicional al recibirme en el laboratorio sin siquiera preguntar el por qué, por escucharme y siempre tenderme la mano cuando más necesité su apoyo en los momentos más difíciles y por darme la oportunidad de formar parte de su equipo de trabajo con este proyecto que puso en mis manos, por darse tiempo para mí cuando no lo tenía.

A la Dra. Noemí por el apoyo, sus consejos y por la ayuda en la elaboración de esta tesis al brindarme su tiempo para resolver mis dudas.

A mis papás por su confianza y paciencia. A mi papí que a pesar de su forma de ser un tanto duro conmigo siempre me enseño y a pesar de nuestras diferencias siempre me apoyó y no dejó que me quedará en el intento de terminar esta etapa de estudiante. A mi mamá que sólo me escuchaba y me veía llorar cuando ya no quería irme de casa y por la fuerza que tiene para luchar, por ser mi ejemplo a seguir.

A Dory por sus consejos, cuidados y porque siempre tuvo palabras que me sirvieron de impulso para no dejarme caer, gracias por todo nena. A Aurorita por escucharme sin reprocharme nada y por compartir conmigo momentos buenos y malos. A Minino por el apoyo y por enseñarme a luchar por lo que queremos. A Tita que a pesar de que a veces tenemos diferencias tratamos de estar juntas y apoyarnos. A Napoleón por escucharme y ayudarme cuando lo necesite. A mis tío Alejandro por su apoyo.

A Carlos por su amor, por su esfuerzo por comprenderme, por darme ánimos para seguir adelante, muchas gracias por enseñarme a ver la vida desde otra perspectiva. A la Sra. Delia por ser mi amiga y escucharme.

A todos mis amigos de laboratorio Diego, Lili, Chely, Uvaldo, Chucho, Gus, Raúl, por haberme aceptado, por brindarme su amistad, por esos momentos que compartimos y por no escatimar sus conocimientos.

A Benito por brindarme su tiempo y apoyo porque siempre tuvo un momento para decirme cómo hacer las cosas. A Paco por brindarme su amistad, por escucharme y por ayudarme en la elaboración de este trabajo. A Edmundo por ser un buen amigo, escucharme y por darme consejos.

A mis amigas Msol y Lore por los momentos bonitos y de desesperación que pasamos durante la licenciatura, por el apoyo, por su amistad. A Pío por brindarme su amistad.

A Claus y a Lidia por brindarme su amistad, por entenderme y por enseñarme que siempre hay salida a todos los obstáculos de la vida y que hay que aprender de ellos.

A mis amigos del laboratorio de Orgánica a Yaneth, Jhon, Alberto y Luis por su amistad.

Gracias al apoyo otorgado por el CONACYT para la terminación de mis estudios.

Gracias al Q. Álvaro Cerón, Dra. Gloria, Dra. Vero, Dr. Galán, a Benito por aceptar ser parte del jurado para mi examen profesional y por las aportaciones al trabajo.

A Yola y Claudia por los espectros de IR y masas.

Dedicatorías

A mis papás por el apoyo que me dieron y por no dejarme sola.

A mis hermanos Dosy, Auro, Gavi y Tita por apoyarme.

A mi Tío Lázaro[†] por su cariño, por sus atenciones, por haber sido como un segundo padre y por demostrarnos que quería lo mejor para mí y para mis hermanos.

Al Dr. Guadalupe y a la Dra. Noemí porque siempre los recordaré con mucho cariño por todo el apoyo que me brindaron durante el tiempo que tuve la oportunidad de formar parte de este equipo de trabajo.

Índice General

Índice de figuras	i
Índice de tablas	iv
Lista de abreviaturas	v
Resumen	vi

1 Generalidades	1
1.1 Introducción	2
1.2 Teoría del campo cristalino	2
1.3 Enlace secundario	3
1.4 Ácidos y bases duros y blandos	4
1.5 Geometría local de elementos pesados del grupo 14 en estado de oxidación (IV)	5
1.6 Geometrías adoptadas por el átomo de níquel	5
1.7 RMN de ^{119}Sn y su relación con la estructura molecular	6
1.8 Bibliografía	7

2 Antecedentes	8
2.1 Introducción.	9
2.2 Anillos de ocho miembros	10
2.3 Heterociclos de ocho miembros	11
2.4 Nomenclatura	11
2.4.1 Nomenclatura de metalocanos y dibenzometalocinas en el sistema Hantzsch-Widman	11
2.4.2 Nomenclatura de compuestos de coordinación	12
2.4.3 Nomenclatura nodal	15
2.5 Características estructurales de los sistemas I , II y III	20
2.6 Síntesis de los compuestos tipo I	21
2.7 Síntesis de compuestos tipo II con elementos del bloque p	22
2.7.1 Dibenzogermocinas	23

2.7.2	<i>Dibenzoestanocinas</i>	25
2.8	Síntesis de compuestos tipo II con un elemento del bloque d	26
2.8.1	<i>Complejos de níquel</i>	26
2.9	Síntesis de compuestos tipo III	28
2.10	Ligantes ditiocarbamato	31
2.10.1	<i>Síntesis de ditiocarbamatos</i>	32
2.11	Bibliografía	32
3 Objetivos		33
4 Parte experimental		35
4.1	Material y equipo	36
4.2	Síntesis del ligante $S(C_6H_3SH)_2O$ 1 y los compuestos 2-6	36
4.2.1	<i>Síntesis de $S(C_6H_3SH)_2O$ (1)</i>	36
4.2.2	<i>Síntesis de $[Ge\{S(C_6H_3S)_2O\}Cl_2]$ (2)</i>	37
4.2.3	<i>Síntesis de $[Ge\{S(C_6H_3S)_2O\}Br_2]$ (3)</i>	38
4.2.4	<i>Síntesis de $[Ge\{S(C_6H_3S)_2O\}_2]$ (4)</i>	39
4.2.5	<i>Síntesis de $[Sn\{S(C_6H_3S)_2O\}Cl_2]$ (5)</i>	40
4.2.6	<i>Síntesis de $[Ni\{S(C_6H_3S)_2O\}PPh_3]$ (6)</i>	41
4.3	Bibliografía	41
5 Resultados y discusión		42
5.1	Espectrometría de masas de los compuestos 2, 3, 4 y 6	46
5.2	Espectroscopía infrarroja	52
5.2.1	<i>Compuestos $[Ge\{S(C_6H_3S)_2O\}Cl_2]$ (2), $[Ge\{S(C_6H_3S)_2O\}Br_2]$ (3) y $[Ge\{S(C_6H_3S)_2O\}_2]$ (4)</i>	52
5.2.2	<i>Compuesto $[Ni\{S(C_6H_3S)_2O\}PPh_3]$ (6)</i>	53
5.3	Resonancia Magnética Nuclear.	55
5.3.1	<i>RMN del ligante $S(C_6H_3SH)_2O$ (1)</i>	55
5.3.2	<i>Compuestos $[Ge\{S(C_6H_3S)_2O\}Cl_2]$ (2) y $[Ge\{S(C_6H_3S)_2O\}Br_2]$ (3)</i>	58
5.3.3	<i>Compuesto $[Ge\{S(C_6H_3S)_2O\}_2]$ (4)</i>	60

5.3.4	<i>Compuesto $[\text{Sn}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Cl}_2]$ (5)</i>	63
5.3.5	<i>Compuesto $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$ (6)</i>	65
5.4	Estructura molecular de $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$ (6)	68
5.5	Estructura cristalina de $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$ (6)	73
5.6	Bibliografía	75
6	Conclusiones	76

Índice de figuras

Figura 1.1. Formación hipotética de un complejo ML_6 .	4
Figura 1.2. Geometrías adoptadas por átomos del grupo 14 en estado de oxidación (IV) y su grupo de simetría puntual asignado.	6
Figura 2.1. Ejemplos de sistemas calcantrénicos estudiados.	10
Figura 2.2. Estructura de la fenoxatiina.	10
Figura 2.3. Familias de confórmeros para el ciclooctano.	11
Figura 2.4. Ejemplos de sistemas heterocíclicos de ocho miembros.	12
Figura 2.5. Nomenclatura para metalocanos.	13
Figura 2.6. Nomenclatura para dibenzometalocinas.	14
Figura 2.7. Derivados de la fenoxatiina.	15
Figura 2.8. Complejo derivado de la fenoxatiina.	15
Figura 2.9. Numeración de nodos para un grafo policíclico.	18
Figura 2.10. Numeración de nodos para un grafo policíclico con un solo nodo que une dos anillos.	18
Figura 2.11. Ejemplos de descriptores para grafos policíclicos.	19
Figura 2.12. Ejemplos de nombres de compuestos de acuerdo a la nomenclatura nodal.	19
Figura 2.13. Nomenclatura nodal aplicada a compuestos que incluyen el sistema tipo III .	20
Figura 2.14. Representación general de la interacción transanular donador-aceptor.	20
Figura 2.15. Ligantes para la síntesis de metalocanos.	21
Figura 2.16. Ligantes para obtención de dibenzometalocinas.	22
Figura 2.17. Espirociclo dibenzo [d, g] [1, 3, 6,2]-dioxatiagermocina.	25
Figura 2.18 Ejemplo de complejo de níquel.	27

Figura 2.19. Ligantes tipo L3 .	28
Figura 2.20. Ejemplo de ligante tipo III .	29
Figura 2.21. Diclorobisfenoxatiinmercurio.	30
Figura 2.22. Estructuras resonantes de ditiocarbamatos.	31
Figura 2.23. Modos de coordinación monometálicos diconectivo.	31
Figura 5.1. Espectro de masas (EM-IE) del compuesto $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Cl}_2]$ 2 .	48
Figura 5.2. Comparación entre el espectro de masas por impacto electrónico de 2 , (a) experimental y (b) calculado por las abundancias isotópicas relativas del fragmento $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Cl}_2]^+$.	49
Figura 5.3. Espectro de masas (EM-IE) del compuesto 3 $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Br}_2]$.	50
Figura 5.4. Comparación entre el espectro de masas por impacto electrónico de 3 , (a) experimental y (b) calculado por las abundancias isotópicas relativas del fragmento $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Br}_2]^+$.	50
Figura 5.5. Patrón de fragmentación del compuesto 3 .	51
Figura 5.6. Espectro de masas (EM-IE) del compuesto $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}_2]$ 4 .	52
Figura 5.7. Comparación entre el espectro de masas por impacto electrónico de 4 , (a) experimental y (b) calculado por las abundancias isotópicas relativas del fragmento $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}_2]^+$.	53
Figura 5.8. Espectro de EM-FAB+ del compuesto $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$ 6 en matriz de alcohol nitrobenílico.	53
Figura 5.9. Comparación entre el espectro de masas por FAB+ de 6 , (a) experimental y (b) calculado por las abundancias isotópicas relativas del fragmento $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]^+$.	54
Figura 5.10. Espectro de IR del compuesto 3 en pastilla de KBr.	55
Figura 5.11. Espectro de IR del compuesto 6 en pastilla de KBr.	56
Figura 5.12. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 1 en C_6D_6 a temperatura ambiente.	58
Figura 5.13. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 1 en C_6D_6 a temperatura ambiente.	59

Figura 5.14. Espectro de correlación heteronuclear en dos dimensiones HETCOR [^{13}C - ^1H] del compuesto 1 en C_6D_6 a temperatura ambiente.	60
Figura 5.15. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 2 en CDCl_3 a temperatura ambiente.	62
Figura 5.16. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 2 en CDCl_3 a temperatura ambiente.	63
Figura 5.17. Espectro de RMN de ^1H del compuesto 5 en CDCl_3 a temperatura ambiente.	65
Figura 5.18. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 5 en CDCl_3 a temperatura ambiente.	66
Figura 5.19. Espectro de RMN de ^{119}Sn del compuesto 5 en CDCl_3 a temperatura ambiente.	67
Figura 5.20. Ejemplo de compuesto de níquel con un ligante trifenilfosfina.	68
Figura 5.21. Estructura molecular del compuesto 6 (ORTEP al 50% de probabilidad).	70
Figura 5.22. Ejemplos de compuestos con níquel como átomo central.	71
Figura 5.23. Ejemplos de compuestos que contienen ligantes similares a $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{SH})_2\text{O}$ (las moléculas de disolvente han sido omitidas en las estructuras moleculares).	73
Figura 5.24. Celda unitaria del compuesto $[\text{Ni} \{ \text{S} (\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O} \} \text{PPh}_3]$ (6).	74
Figura 5.25. Asociaciones diméricas intermoleculares presentes en 6 : a) vista lateral, b) vista superior.	75

Índice de tablas

Tabla 1.1. Geometrías adoptadas por el átomo de níquel.	7
Tabla 2.1. Prefijos empleados en el sistema Hantzsch-Widman para diversos elementos.	13
Tabla 2.2. Ejemplos de nombres de ligandos comunes.	17
Tabla 2.3. Ejemplos de algunos nombres de los elementos de la cadena principal.	17
Tabla 4.1. Reacción de $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Cl}_2]$ con diferentes ligantes ditiocarbamatos.	39
Tabla 5.1. Vibraciones de absorción más importantes para los compuestos 2 y 3 (en cm^{-1}).	56
Tabla 5.2. Vibraciones de absorción más importantes para el compuesto 6 (en cm^{-1}).	57
Tabla 5.3. Desplazamientos químicos de ^1H (δ) en ppm para el ligante libre $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{SH})_2\text{O}$ 1 en C_6D_6 y los compuestos 2 , 3 , 5 y 6 en CDCl_3 .	68
Tabla 5.4. Desplazamientos químicos de ^{13}C (δ) en ppm para el ligante libre $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{SH})_2$ 1 en C_6D_6 y los compuestos 2 , 3 , 5 y 6 en CDCl_3 .	69
Tabla 5.5. Datos cristalográficos de la estructura del compuesto 6 .	69
Tabla 5.6. Distancias de enlace ($\text{\AA}$) y ángulos de torsión ($^\circ$) más relevantes del compuesto 6 .	70
Tabla 5.7. Distancias de enlaces covalentes (Ni-S, Ni-O, Ni-P) en compuestos de número de coordinación cuatro.	71

Lista de abreviaturas y símbolos

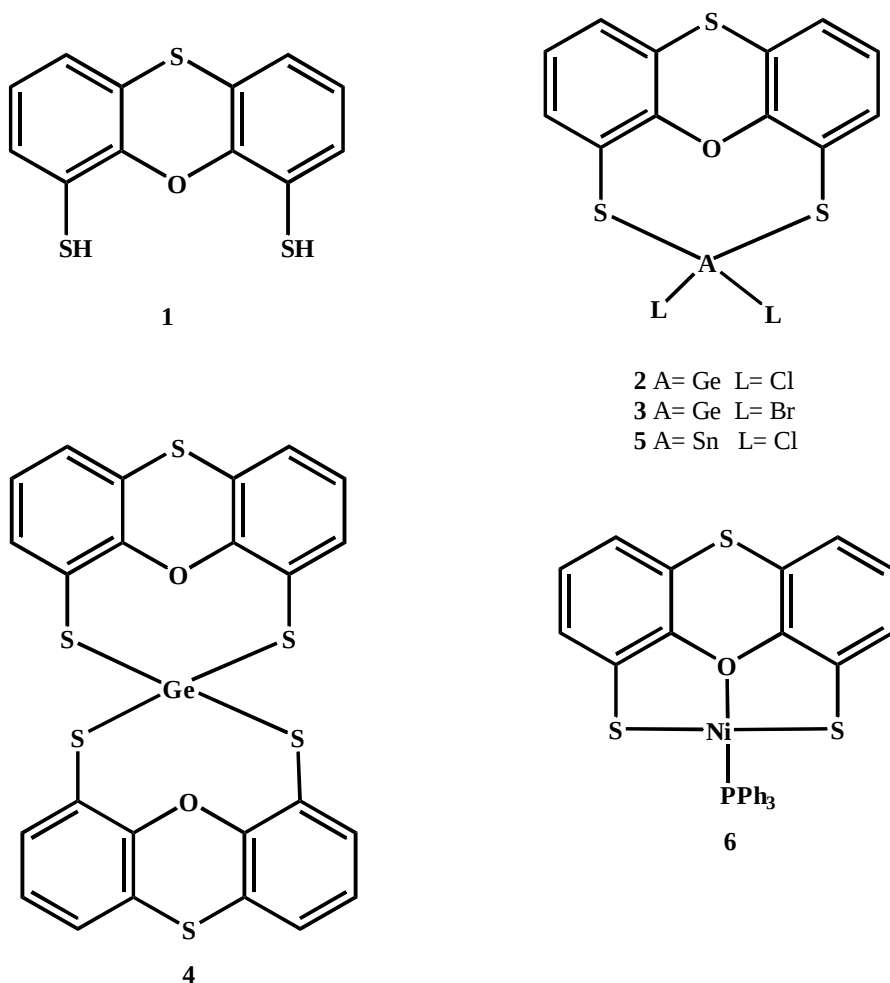
Å	Ángstrom (10^{-10}m)
APT	Siglas en inglés, Attached Proton Test
B	Bote
B-B	Bote-Bote
B-S	Bote-Silla
BT	Bote torcido
BT-S	Bote torcido-Silla
C	Corona
°C	Grados centígrados
°	Grado sexagesimal
eg	Conjunto de orbitales formado por d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$
EM-IE	Espectrometría de Masas por impacto electrónico
eV	Electrón-voltio
HETCOR [^{13}C - ^1H]	Siglas en inglés, Heteronuclear Chemical Shift Correlation
HNPnPr ₃	Tri-n-propiloiminofosforano
IR	Infrarrojo
ML ₆	Complejo metálico con seis sustituyentes iguales
m/z	Relación masa-carga
ORTEP	Siglas en inglés, Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
ppm	Partes por millón
RMN de ^{13}C { ^1H }	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono desacoplado de protón
RMN de ^1H	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
RMN de ^{31}P	Resonancia Magnética Nuclear de Fósforo
RMN de ^{119}Sn	Resonancia Magnética Nuclear de Estaño
S	Silla
S-S	Silla-Silla
S-T	Silla torcida
ST-S	Silla torcida-Silla
t _{2g}	d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}
$\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}^{2-}$	Ligante 4,6-dimercaptofenoxatiina
δ	Desplazamiento químico
Σr_{cov}	Suma de los radios covalentes
Σr_{vdw}	Suma de los radios de van der Waals

Resumen

En el presente trabajo se describe los estudios acerca de las características de sistemas que presentan un anillo de ocho miembros que contienen un átomo aceptor y otro donador en posiciones relativas 1,5. Una de las características principales es que la topología de estos sistemas abre la posibilidad de la formación de una interacción transanular entre estos átomos.

Se describen también algunos sistemas de nomenclatura para estos compuestos; en esta tesis se propone el nombre de los compuestos sintetizados mediante una nomenclatura poco usada, pero con gran potencial llamada *nomenclatura nodal*.

En la figura siguiente se muestran las estructuras de los compuestos sintetizados en esta tesis.



La síntesis del ligante $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{SH})_2\text{O}$ (**1**) se realizó mediante un método análogo al usado por Sellmann y se prepararon diferentes complejos halogenados: $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Cl}_2]$ (**2**), $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Br}_2]$ (**3**) y $[\text{Sn}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Cl}_2]$ (**5**). Este último mostró en el espectro de RMN de ^{119}Sn una señal cuyo desplazamiento químico se ubica en el intervalo para los compuestos que poseen al átomo de estaño con número de coordinación 5, por lo que el compuesto **5** en solución presenta una de las características principales de los metalocanos y dibenzometalocinas, que es la existencia de una interacción transanular entre los átomos $\text{Sn}\cdots\text{O}$ que se encuentran en posiciones 1,5 en el ciclo de ocho miembros.

El compuesto diclorado de germanio $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Cl}_2]$ fue usado como materia prima en las reacciones de sustitución de los dos átomos de cloro por dos ditiocarbamatos $\text{NaS}_2\text{CNET}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{KS}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ o $\text{KS}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ de las cuales no se obtuvo el resultado esperado, ya que estas reacciones dieron lugar a la formación de un compuesto espiro $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}_2]$ (**4**).

Se sintetizó un compuesto de níquel $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$, partiendo del ligante $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{SH})_2\text{O}$ y un compuesto de coordinación $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$. Estos compuestos fueron caracterizados por diferentes métodos como espectroscopía infrarroja, espectrometría de masas, RMN de ^1H , ^{13}C entre otras.

Al analizar la estructura de rayos X del compuesto **6**, se demostró el potencial del ligante $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{SH})_2\text{O}$ (**1**) hacia la formación de sistemas planos y su capacidad de coordinarse a otros átomos de manera tridentada, mediante la formación de un enlace del tipo dativo entre los átomos de oxígeno y de níquel. En la celda unitaria se encontraron interacciones intermoleculares $\text{Ni}\cdots\text{S}$ y del tipo π entre los anillos bencénicos.

1

Generalidades

1.1 Introducción

La química inorgánica ha evolucionado para comprender mejor las formas en cómo los átomos se enlazan y se acomodan en los compuestos de coordinación para poder predecir sus propiedades; con este fin se han formulado diversas teorías como la Teoría de Enlace de Valencia, la Teoría de Campo Cristalino, la Teoría del Campo de los Ligantes y la Teoría de Traslape Angular.¹ Sin embargo, la Teoría de Campo Cristalino se sigue usando por la generación de conceptos valiosos.

Para la caracterización estructural de los compuestos se han aplicado técnicas muy importantes como es el caso de la difracción de rayos X de monocristal además de los datos espectroscópicos proporcionados por la resonancia magnética nuclear (RMN) de núcleos como ^{119}Sn y ^{31}P .

En esta sección se hablarán de temas fundamentales para la discusión del presente trabajo de investigación.

1.2 Teoría de Campo Cristalino¹

Este modelo fue propuesto por Hans Bethe en 1929 y en 1935 J. H. van Vleck realizó algunas modificaciones. Esta teoría tomó el nombre de campo de los ligantes cuando se consideraron, además de los efectos electrostáticos, las contribuciones covalentes. El modelo del campo cristalino se basa en la consideración de la existencia de interacciones de tipo electrostático entre ligantes y el ión metálico central.

De forma general, este modelo considera que si se coloca un campo esférico cargado negativamente en torno al metal, los cinco orbitales **d** siguen siendo degenerados, pero aumentan en energía por la repulsión existente entre el campo y los orbitales. Ahora, si se considera que el campo es producido por los ligantes, la simetría no es totalmente esférica y se elimina la degeneración de los orbitales **d**, dado que no todos son afectados en la misma magnitud. Esto se describe con mayor detalle a continuación en el caso particular de un complejo ML_6 con simetría octaédrica (O_h).

Consideremos la formación del complejo ML_6 en cuatro etapas:

Primera etapa. De inicio se considera a un ion metálico de transición aislado. Los cinco orbitales **d** del metal se encuentran a la misma energía, es decir, son quíntuplemente degenerados.

Segunda etapa. Se aproximan los seis ligantes hacia el centro metálico y en teoría producen un campo esférico por lo que existe una repulsión entre los orbitales **d** y la densidad negativa de los ligantes. Esta repulsión es igual para todos los orbitales y su energía aumenta, de acuerdo a la energía de repulsión Coulómbica del sistema, sin romper la quíntuple degeneración.

Tercera etapa. Los ligantes se acomodan y ejercen un campo octaédrico y la energía de los orbitales **d** aumenta por la repulsión de los ligantes, pero dado que existe un reordenamiento esférico a uno octaédrico, ocasiona que los orbitales **d** rompan su quíntuple degeneración. Este rompimiento da lugar a la formación de dos conjuntos: uno doblemente degenerado formado por los orbitales d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$ (e_g) y uno triplemente degenerado formado por los orbitales d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} (t_{2g}). A la separación energética de estos conjuntos se le denomina *Energía de Desdoblamiento de Campo Octaédrico* y se simboliza Δ_o . Para mantener el centro de gravedad, establecido por la posición de la energía asociada al campo esférico, es necesario que los orbitales e_g estén $0.6\Delta_o$ por encima del centro de gravedad y que los t_{2g} se estabilizarían en un grado $0.4\Delta_o$. Lo más importante de esta etapa es el desdoblamiento de los cinco orbitales **d** en los dos conjuntos e_g y t_{2g} .

Cuarta etapa. En esta etapa se considera además de la fuerza de repulsión, la fuerza de atracción generada por el ion metálico y los ligantes, por lo que la energía del sistema ML_6 baja y da lugar a la formación del complejo.

Estas cuatro etapas se ilustran en la figura 1.1.

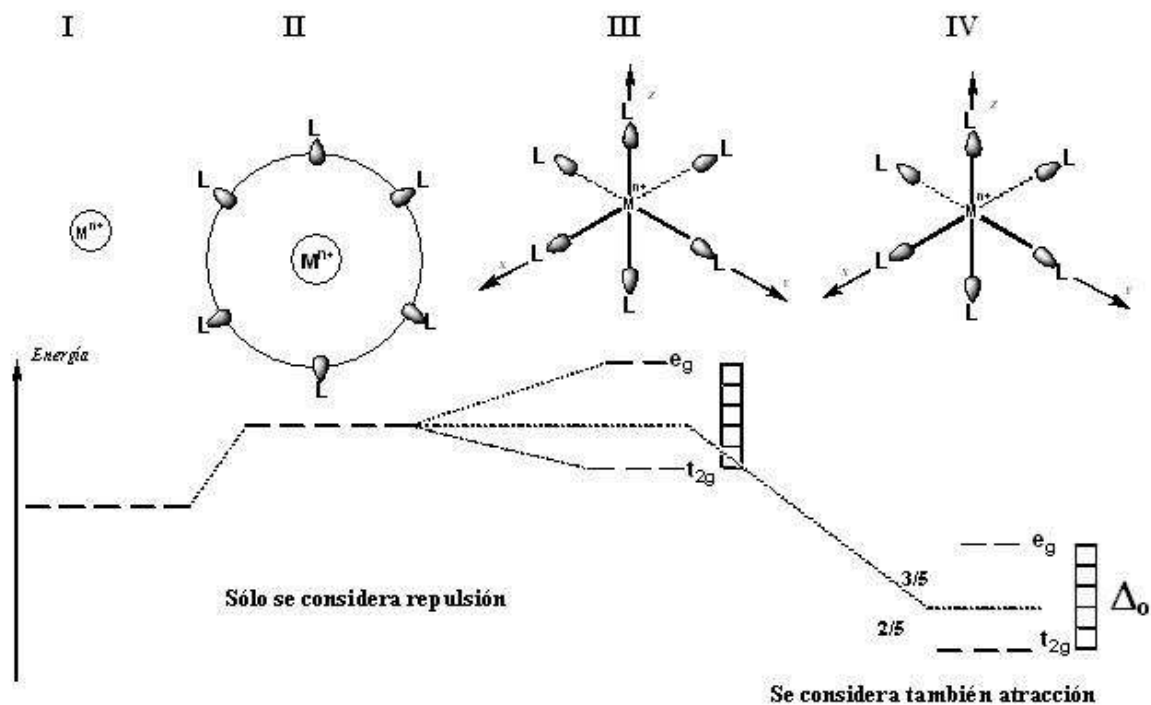


Figura 1.1. Formación hipotética de un complejo ML_6 .

Por otra parte, cuando se comienza con el llenado electrónico en función de la configuración electrónica del centro metálico, se define la *energía de estabilización del campo cristalino* (EECC) de acuerdo a: $EECC = (2/5 \Delta_o)(\# \text{ electrones en } t_{2g}) - (3/5 \Delta_o)(\# \text{ electrones en } e_g)$ y su magnitud indica cuánto se estabiliza un complejo con relación al campo esférico no desdoblado.

1.3 Enlace secundario²

En ciertos compuestos, principalmente del bloque p, además de presentar enlaces covalentes simples también se forman interacciones de enlace adicionales, que dan como consecuencia distancias mayores que las de los enlaces covalentes pero más cortas que las distancias de van der Waals. A este tipo de enlaces se les denomina enlaces secundarios.

1.4 Ácidos y bases duros y blandos³

R. G. Pearson clasificó a los ácidos y bases como duros y blandos y propuso que una reacción se lleva a cabo cuando el ácido blando se junta con una base blanda y el ácido duro con una base dura. Así se definieron los siguientes conceptos:

Ácido duro o iones metálicos de la clase a: Se caracterizan por tener alta densidad de carga y baja electronegatividad. A veces se puede identificar un ácido duro sólo por su densidad de carga. Comprenden la mayor parte de iones metálicos de la tabla periódica.

Ácido blando o iones metálicos de la clase b: Tienen baja densidad de carga y pueden considerarse que son los que tienen mayor electronegatividad; estos cationes se polarizan fácilmente y forman por lo tanto enlaces covalentes. Se encuentran en el segmento inferior derecho de la tabla periódica de los elementos metálicos. Entre los ácidos blandos tenemos al Pt, Pd, Hg, Ag, etc., siendo el Au el más blando.

Ácidos intermedios ubicados entre un ácido duro y blando, tienen valores intermedios de densidad de carga. Esto se debe a su estado de oxidación, por ejemplo el Cu (I) es blando, pero el Cu (II) es intermedio, lo mismo pasa con el Sn (II) que es intermedio, pero Sn (IV) es un ácido duro.

Bases duras o ligantes de la clase a, estas son especies que contienen oxígeno, por ejemplo iones óxido, hidróxido, fosfato, carbonato, sulfato, etc., los iones monoatómicos tienen una densidad de carga relativamente grande.

Base blanda o ligados de la clase b: son los no metales menos electronegativos como el C, S, P y I, estos iones son grandes y polarizables de baja densidad de carga y favorecen los enlaces covalentes.

Bases intermedias: son capaces de formar enlaces covalentes con un ión metálico, tal es el caso del anión NCS^- . Este anión puede enlazarse por medio del nitrógeno ($-\text{NCS}$), en el cual se

comporta como base intermedia, pero también puede enlazarse por el átomo de azufre ($-\text{SCN}$) que se comporta como una base blanda.

1.5 Geometría local de elementos pesados del grupo 14 en estado de oxidación (IV)⁴

La geometría local de compuestos tetracoordinados de este grupo es principalmente tetraédrica (Grupo de simetría puntual T_d). Sin embargo, el número de coordinación puede aumentar, adoptando otras geometrías. Cuando su número de coordinación es cinco la geometría es una bipirámide de base triangular (D_{3h}) y si es seis adquiere la geometría octaédrica (O_h) (figura 1.2).

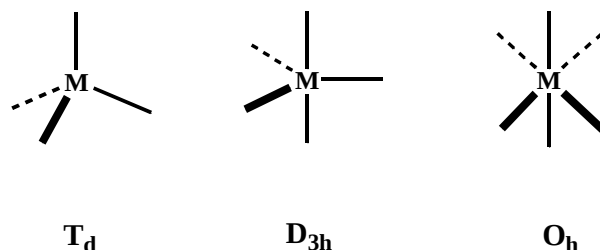


Figura 1.2. Geometrías adoptadas por átomos del grupo 14 en estado de oxidación (IV) y su grupo de simetría puntual asignado.

El número de coordinación puede ser aumentado a través del empleo de ligantes polidentados adecuados, por ejemplo con ligantes del tipo $D(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH})_2$ ($D = \text{O}, \text{S}$) formadores de compuestos cíclicos.

1.6 Geometrías adoptadas por el átomo de níquel

El níquel es uno de los siete metales de transición más abundantes, forma compuestos con un alto número de coordinación, pero difícilmente puede exceder el número de coordinación seis. En estado de oxidación II muestra diferentes números de coordinación así como estereoquímica (tabla 1.1).⁵

Tabla 1.1. Geometrías adoptadas por el átomo de níquel.

(Número de Oxidación)	Número de coordinación	Estereoquímica	Ejemplo
d^{10} (0)	3	Triangular plana	$[\text{Ni}(\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-2-Me})_3)_3]$
	4	Tetraédrica	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
d^9 (1)	4	Tetraédrica	$[\text{NiBr}(\text{PPh}_3)_3]$
	3	Triangular plana	$[\text{Ni}(\text{NPh}_2)_3]^-$
d^8 (2)	4	Tetraédrica	$[\text{NiCl}_4]^{2-}$
	4	Cuadrada	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
	5	Bipirámide trigonal	$[\text{Ni}(\text{PPhMe}_2)_3(\text{CN})_2]$
	6	Octaédrica	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
d^7 (3)	5	Bipirámide trigonal	$[\text{NiBr}_3(\text{PEt}_3)_2]$
	6	Octaédrica	$[\text{NiF}_6]^{3-}$
d^6 (4)	6	Octaédrica	$[\text{NiF}_6]^{2-}$

Particularmente es interesante resaltar que un átomo de níquel con número de coordinación cuatro presenta dos posibilidades de geometría, ya sea tetraédrica o cuadrada. Con respecto a qué geometría adoptará el átomo de níquel dependerá de los efectos electrónicos y estéricos que impongan los ligantes. En general, la geometría tetraédrica en el átomo de níquel se genera por la repulsión electrostática o de van der Waals de ligantes de gran tamaño. Por otra parte, una geometría cuadrada se verá favorecida por la presencia de ligantes que sean pequeños y buenos aceptores π , ya que si sólo fueran pequeños sin características aceptoras π , se generarían principalmente complejos octaédricos. Ejemplos de ligantes aceptores π son las fosfinas y el carbonilo.¹

1.7 RMN de ^{119}Sn y su relación con la estructura molecular⁶

La RMN de ^{119}Sn en estado sólido y en solución es una técnica útil en la asignación del número de coordinación del átomo de estaño en los complejos de coordinación, ya que se relaciona con los desplazamientos químicos.

Se han realizado estudios en donde los espectros de ^{13}C y ^{119}Sn han permitido la determinación de la estructura de compuestos de triorganoestaño (IV) y sus complejos en solución. Para los compuestos trifenil- y tri-n-butilestaño (IV), el estaño muestra diferentes números de coordinación (cuatro o cinco) y varios arreglos geométricos de ligantes (*cis* o *trans*), esto se

refleja en los valores de los parámetros de RMN, especialmente en el desplazamiento químico del núcleo de ^{119}Sn y el valor de la constante de acoplamiento $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$. Las constantes de acoplamiento no sólo dependen del número de coordinación del átomo central de estaño, sino también de factores estéricos y electrónicos.

Los valores de desplazamiento químico de ^{119}Sn pueden ser agrupados en diferentes intervalos y se puede asignar a cada uno de ellos un número de coordinación del átomo central de estaño. Así, los compuestos tetracoordinados presentan desplazamientos químicos en el intervalo aproximado de +200 a -60 ppm, los compuestos pentacoordinados en -90 a -190 ppm y los hexacoordinados de -210 a -400 ppm.

Bibliografía

¹ a) J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Química inorgánica: principios de estructura y reactividad*, Cuarta edición, Oxford University Press, México (1997); b) G. L. Miessler, D. A. Tarr, *Inorganic Chemistry*, Segunda edición, Prentice Hall, Minnesota (1999).

² F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Química inorgánica avanzada*, Limusa Editores, México, (1999), p. 612.

³ G. Rayner-Canham, *Química inorgánica descriptiva*, Segunda edición, Pearson Educación, México (2000), p. 141-4.

⁴ R. Cea Olivares, V. García. Montalvo, M. M. Moya Cabrera, *Coord. Chem. Rev.*, (2005), **249**, 859.

⁵ N. N. Greenwood y A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, Segunda edición, Butterworth Heinemann, Gran Bretaña, (1997).

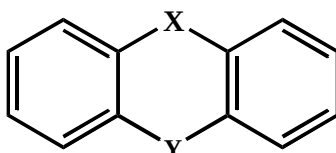
⁶ J. Holecek, M. Nadvorník, K. Handlir, *J. Organomet. Chem.*, (1986), **315**, 299.

2

Antecedentes

2.1 Introducción

Los sistemas calcantrénicos (figura 2.1) han sido estudiados debido, entre otros factores, a su estabilidad térmica y a su capacidad potencial para formar nuevos materiales híbridos inorgánicos-orgánicos que prometen una nueva gama de materiales para el futuro. Además, la variedad de los complejos derivados de los sistemas calcantrénicos hace que éstos sean importantes como materiales electroactivos o magnéticos.¹



X, Y = O, O; S, S; Se, Se; Te, Te; O, S; O, Se; O, Te; S, Se; Se, Te.

Figura 2.1. Ejemplos de sistemas calcantrénicos estudiados.¹

Dentro de los sistemas calcantrénicos cabe destacar a la fenoxatiina (figura 2.2), que ha sido estudiada para formar nuevos compuestos derivados que han mostrado tener actividad antiviral.² Así como los derivados de dibenzofuranos (X = Y = O) y de tiantrenos (X = Y = S), la fenoxatiina presenta también una actividad bactericida.³

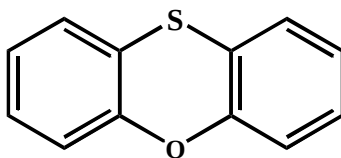


Figura 2.2. Estructura de la fenoxatiina.

Por otro lado, se han estudiado sistemas tricíclicos formados por un anillo heterocíclico de ocho miembros y su característica principal es la presencia de una interacción transanular entre un átomo aceptor y uno donador dentro del mismo ciclo.

A continuación se abordarán temas importantes relacionados con los sistemas que contienen un anillo de ocho miembros que contienen un átomo donador y uno aceptor, para poder comprender mejor al sistema calcantrénico fusionado a un heterociclo de ocho miembros así como las propuestas para nombrarlos.

2.2 Anillos de ocho miembros⁴

Los ciclos de ocho miembros como el ciclooctano y el azufre (S_8) presentan al menos diez conformaciones simétricas que están clasificadas en cuatro familias. Estudios estructurales realizados en el ciclooctano y sus derivados demuestran que la familia más estable es la formada por las conformaciones bote-silla (**B-S**) y bote torcido-silla (**BT-S**), de éstas la primera presenta la menor energía. La interconversión de estas conformaciones a otras de la segunda familia que tienen mayor energía requiere una energía de activación de 11 Kcal/mol, lo que da lugar a conformaciones del tipo corona (**C**), silla-silla (**S-S**) y silla torcida-silla (**ST-S**). Esta familia se encuentra ligeramente arriba de la primera por lo que se ha comprobado que el ciclooctano a temperatura ambiente contiene 6% del conformero corona. Las conformaciones comprendidas en la tercera familia son: bote (**B**), bote-torcido (**BT**) y bote-bote (**B-B**), tienen una tensión de Pitzer aún mayor que la segunda. En lo que respecta a la cuarta familia integrada por las conformaciones: silla (**S**) y silla torcida (**ST**), no son muy viables como isómeros del ciclooctano (figura 2.3).

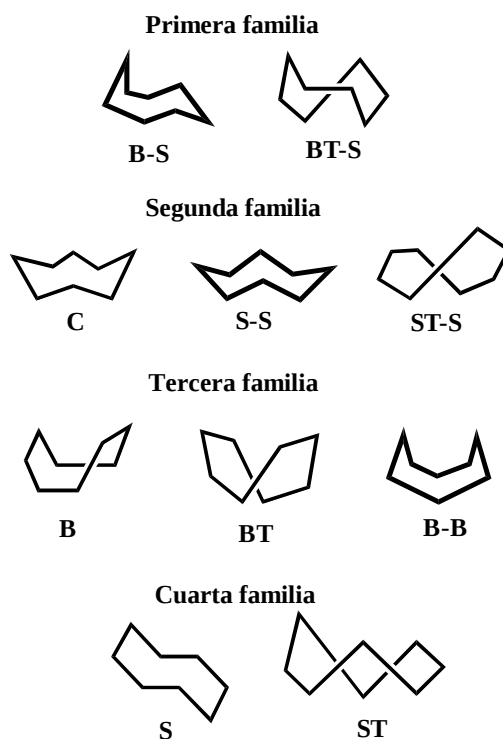


Figura 2.3. Familias de conformeros para el ciclooctano.

2.3 Heterociclos de ocho miembros

Existen anillos de ocho miembros que pueden considerarse como resultado de la sustitución de uno o más átomos de carbono de homociclos de ocho miembros. Debido a estos cambios surgen modificaciones importantes en las conformaciones que adopta el anillo de ocho miembros. A continuación se presentan tres posibilidades de sistemas heterocíclicos que contienen anillos de ocho miembros (figura 2.4).

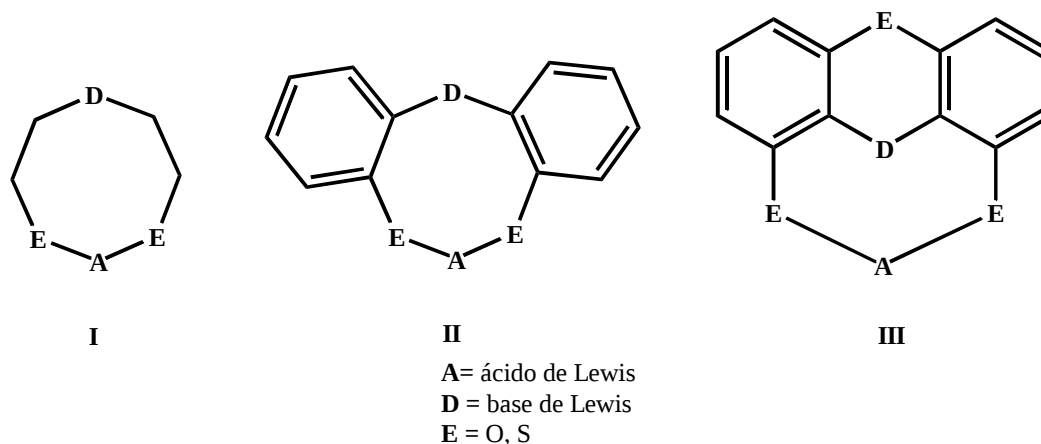


Figura 2.4. Ejemplos de sistemas heterocíclicos de ocho miembros.

2.4 Nomenclatura

2.4.1 Nomenclatura de metallocanos y dibenzometalocinas en el sistema Hantzsch-Widman

Para nombrar a sistemas de los tipos **I** y **II** presentados en la figura 2.4 se usa el sistema Hantzsch-Widman⁵, que se basa en el uso de sufijos para indicar el tamaño del anillo y de prefijos para señalar la presencia de átomos diferentes al carbono.

A los anillos saturados de ocho miembros (tipo **I**) se les asigna la terminación **—ocano**. La presencia de átomos diferentes al carbono se denota por el empleo de prefijos (tabla 2.1).

Tabla 2.1. Prefijos empleados en el sistema Hantzsch-Widman para diversos elementos.

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

Cada heteroátomo en el anillo se numera escogiendo la secuencia de números más pequeña y atendiendo a las prioridades establecidas ($O > S > Se > Te > N > P$, etc.). A manera de ejemplo se presentan dos heterociclos de ocho miembros y los nombres asignados (figura 2.5).

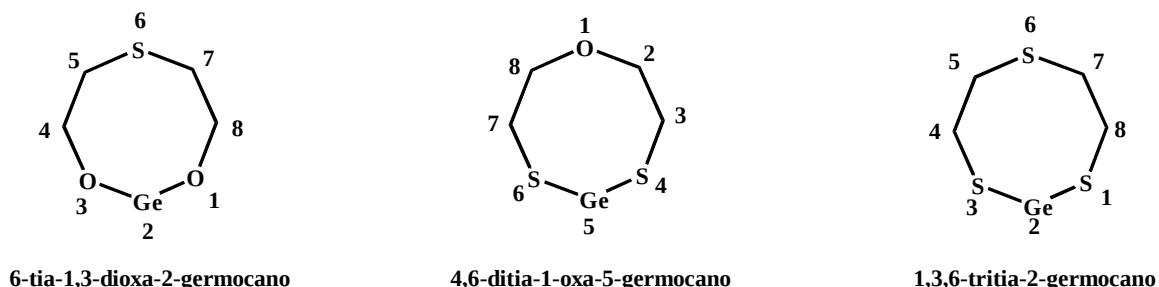


Figura 2.5. Nomenclatura para metalocanos.

Para nombrar los compuestos tipo **II** con anillos fusionados que contienen elementos distintos al carbono se emplea el mismo sistema. Para el anillo de ocho miembros insaturado se da la terminación **—ocina** y los mismos prefijos de la tabla 2.1. La posición de los anillos laterales fusionados al anillo central se indica por letras, asignando la letra **a** para el enlace entre los átomos 1 y 2 del anillo de ocho miembros y así sucesivamente (figura 2.6).⁶

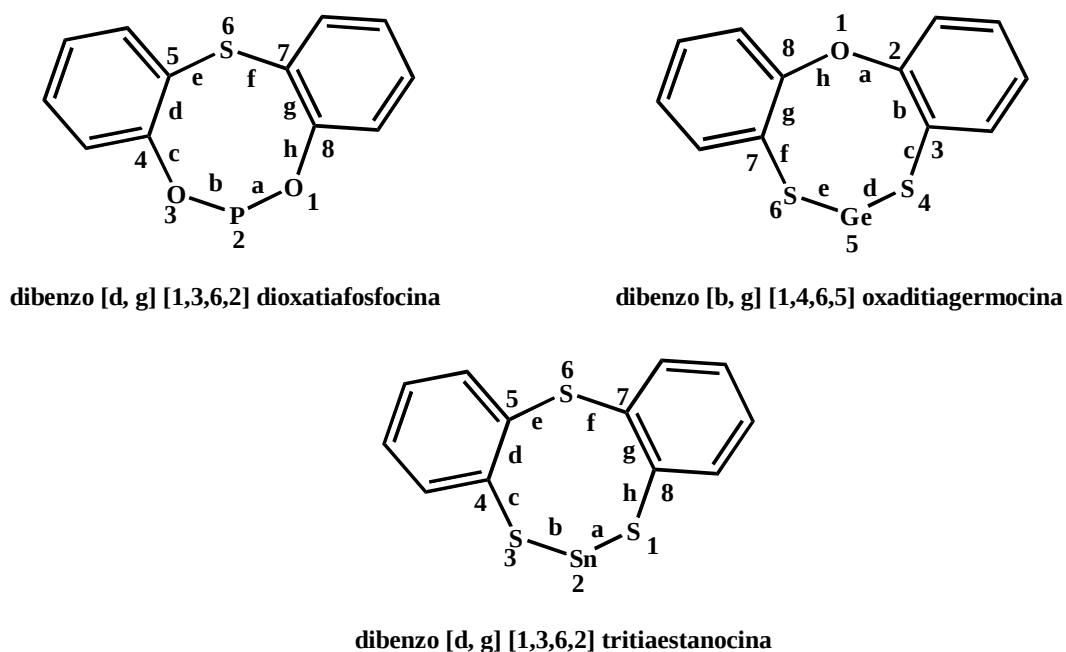


Figura 2.6. Nomenclatura para dibenzometalocinas.

2.4.2 Nomenclatura de compuestos de coordinación

Para los compuestos tipo **III**, es complicado emplear el sistema Hantzsch-Widman, por lo que en esta tesis se proponen dos posibles maneras de nombrarlos. La primera es de acuerdo a la nomenclatura Stock.⁷

En este sistema las especies no iónicas se escriben con una sola palabra, el metal se identifica por su nombre seguido del número de oxidación formal en números romanos entre paréntesis; los ligantes se escriben precediendo al nombre del metal, los ligantes neutros reciben el mismo nombre que la molécula progenitora y lo mismo sucede con los ligantes negativos como sulfato, nitrito, sólo que aniones con terminación *-uro* o *-ido* se acortan a la terminación *-o*.

Los ligantes siempre se colocan en orden alfabético, si hay ligantes de un mismo tipo se usan los prefijos di-, tri-, tetra-, penta-, hexa- para dos, tres, cuatro, cinco y seis respectivamente.

Si hay varios ligantes cuyos nombres ya contienen prefijos numéricos, los prefijos que se usan son bis-, tris- y tetrakis para dos, tres y cuatro, respectivamente.

En lo que concierne a ligantes derivados de la fenoxatiina (tipo **III**) se nombrarían tomándola de referencia (figura 2.7).

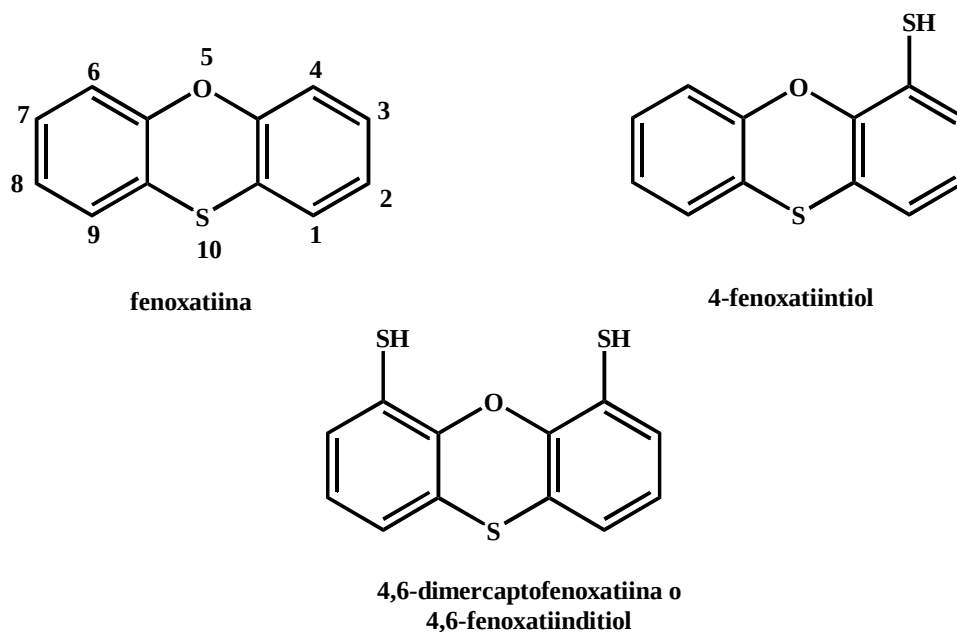
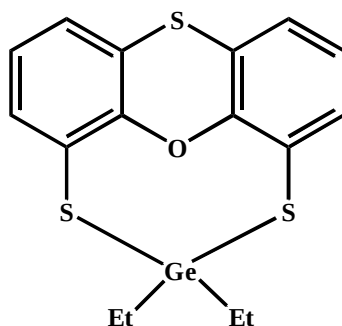


Figura 2.7. Derivados de la fenoxatiina.

Ahora bien para un complejo tipo **III** derivado de la fenoxatiina nombraremos primero los ligantes exocíclicos unidos al metal, luego se considera a la fenoxatiina como ligante y por último al metal y su estado de oxidación con número romano entre paréntesis. Un ejemplo se da en la figura 2.8.



Dietil(fenoxatiin-4,6-ditiolato) germanio (IV)

Figura 2.8. Complejo derivado de la fenoxatiina.

2.4.3 Nomenclatura nodal⁸

La segunda opción para nombrar los sistemas tipo **III** es de acuerdo a la nomenclatura nodal, que se desarrolló con el objetivo de resolver problemas que se han encontrado al nombrar moléculas orgánicas complicadas, no obstante puede ser aplicada en inorgánica.

Esta nomenclatura se basa en la descripción de la molécula en términos de grafos, cada grafo puede estar constituido por uno o más módulos, los cuales son definidos como entidades separadas al numerar y nombrar el grafo. Cada módulo está formado por nodos que son las unidades más simples en el grafo y representan a cada átomo o un grupo de átomos. En general, al nombrar un nodo se referirá a cada átomo presente en la molécula. La nomenclatura nodal general establece reglas para nombrar y numerar los nodos del grafo y *no especifica la naturaleza de los nodos ni los enlaces entre ellos*.

Existen reglas para nombrar las moléculas dependiendo de su estructura. Cada parte de la estructura puede ser definida como:

- a) *Grafos acíclicos*. Cadena de nodos no ramificada, o dos o más cadenas no ramificadas de nodos conectados entre sí, sin formación de ciclos.
- b) *Grafos monocíclicos*. Cadena de nodos conectados que forman un sólo anillo.
- c) *Grafos policíclicos*. Anillo monocíclico de nodos y uno o más puentes los cuales son enlaces o cadenas de nodos conectando a otros nodos del anillo y/o otros puentes en el sistema y por último.
- d) un *ensamble* que consta de más de un módulo cíclico o por lo menos un módulo acíclico y un cíclico.

Las consideraciones generales para empezar a nombrar son:

1. Cada nodo en el grafo debe ser numerado, eligiendo siempre la cadena con mayor número de nodos
2. Se tomará en cuenta la naturaleza química de los nodos únicamente cuando hay que distinguir entre numeraciones equivalentes.

3. Todos los grupos de átomos que no forman parte de la cadena principal son nombrados como ligantes.

El nombre consiste de las siguientes partes:

1. Los ligantes son nombrados en orden alfabético (Algunos ejemplos se listan en la tabla 2.2).
2. Los átomos del esqueleto que forman al cuadro nodal son listados en orden alfabético con la terminación "y" en el nombre del elemento (ver tabla 2.3).
3. El descriptor nodal es una parte numérica que especifica al sistema y se escribe entre corchetes.
4. Se nombra el designador después del descriptor; si el compuesto se puede considerar como un grafo acíclico se nombra como "catena", si es monocíclico o policíclico "ciclo" y si es un ensamble la palabra "catenaciclo", precedida de prefijos apropiados.

Tabla 2.2. Ejemplos de nombres de ligantes comunes.

Ligante	Nombre	Ligante	Nombre
F ⁻	Fluoro	CH ₃	Metil
Cl ⁻	Cloro	CH ₃ CH ₂	Etil
Br ⁻	Bromo	CH ₃ CH ₂ CH ₂	Propil
I ⁻	Yodo	(CH ₃) ₃ C	1,1-dimetiletil (<i>tert</i> -butil)
CO	Carbonil	C ₅ H ₅	Ciclopentadienil
NCO ⁻	Cianato	C ₆ H ₅	Fenil
PPh ₃	Trifenilfosfina	SH	Sulfanido o mercapto

Tabla 2.3. Ejemplos de algunos nombres de los elementos de la cadena principal.

Elemento	Nombre	Elemento	Nombre
As	Arsy	Ir	Iridy
Bi	Bismy	K	Potasy
C	Carby	N	Azy
D	Deutery	Ni	Niquely
Eu	Europy	O	Oxy
Fe	Ferry	P	Fosfy
Ge	Germý	S	Sulfy
He	Hely	Sn	Estany

De acuerdo a estos conceptos se puede ubicar al sistema **III** como un grafo policíclico, a continuación se usarán las reglas de nomenclatura nodal para nombrarlo.

Un grafo policíclico se caracteriza por un anillo principal; las cadenas conectadas por ambos nodos terminales al anillo principal se llaman *cabeza de puente*. El *anillo principal* es aquel anillo monocíclico que contiene el mayor número de nodos, el *punto principal* es la cadena conectada por ambos nodos finales al anillo principal que contenga mayor número de nodos. La numeración del anillo principal empieza en uno de los nodos donde se conecta con el puente principal (cabeza de puente) y procede en la dirección localizando y numerando el otro nodo cabeza de puente con el número más bajo posible. Posteriormente se numera el puente principal y después los puentes secundarios, siempre empezando por el que contenga la cadena más larga de nodos. En la figura 2.9 se muestra un ejemplo donde la cadena principal es de 9 nodos y el puente principal es la cadena de dos nodos conectado a los nodos 1 y 5.

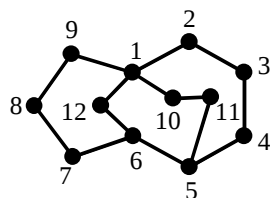


Figura 2.9. Numeración de nodos para un grafo policíclico.

Cuando existen más monociclos con el mismo número de nodos, se numera primero el que tenga el puente principal con mayor número de nodos, siempre mencionando el puente conectado al segundo nodo del anillo principal (figura 2.10).

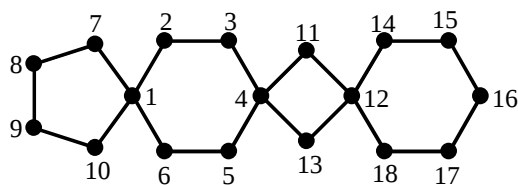


Figura 2.10. Numeración de nodos para un grafo policíclico con un solo nodo que une dos anillos.

El descriptor para un grafo policíclico empieza por cero que indica la presencia del anillo seguido del número de nodos en el anillo principal. Esta parte del descriptor termina con un punto, el punto es seguido por números que indican el número de nodos en cada puente ordenados por el tamaño de anillos, seguido por un par de superíndices para cada puente, separado por coma y

citado en orden numérico que indica los nodos en la parte del grafo por los cuales el puente está conectado como se muestra en la figura 2.11.

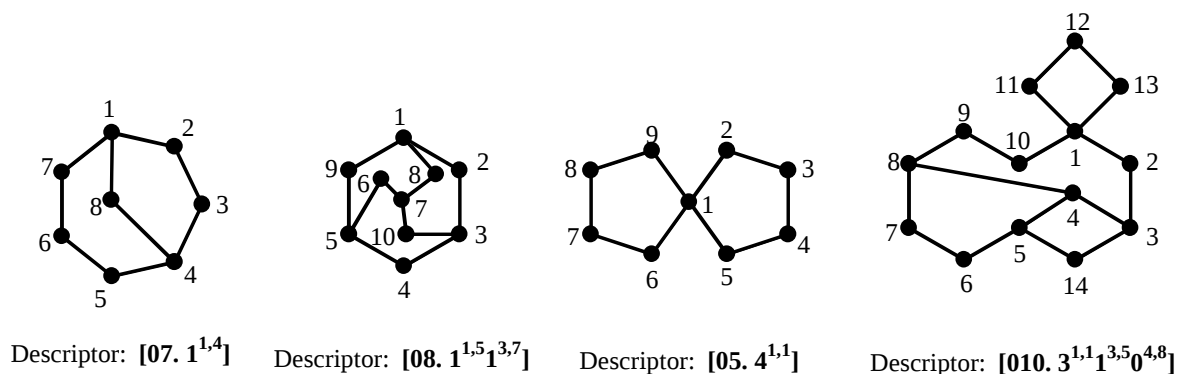


Figura 2.11. Ejemplos de descriptores para grafos policíclicos.

Para nombrar el compuesto es necesario decidir que partes de la molécula podrían formar parte del esqueleto nodal. Las otras partes pueden nombrarse como ligantes incluyendo hidrógenos.

Un compuesto policíclico es nombrado "ciclo" precedido por un prefijo di, tri, etc., para indicar el número de anillos presentes en la molécula. Tomando en cuenta todas las reglas los nombres se construyen como se observa en los ejemplos (figura 2.12).

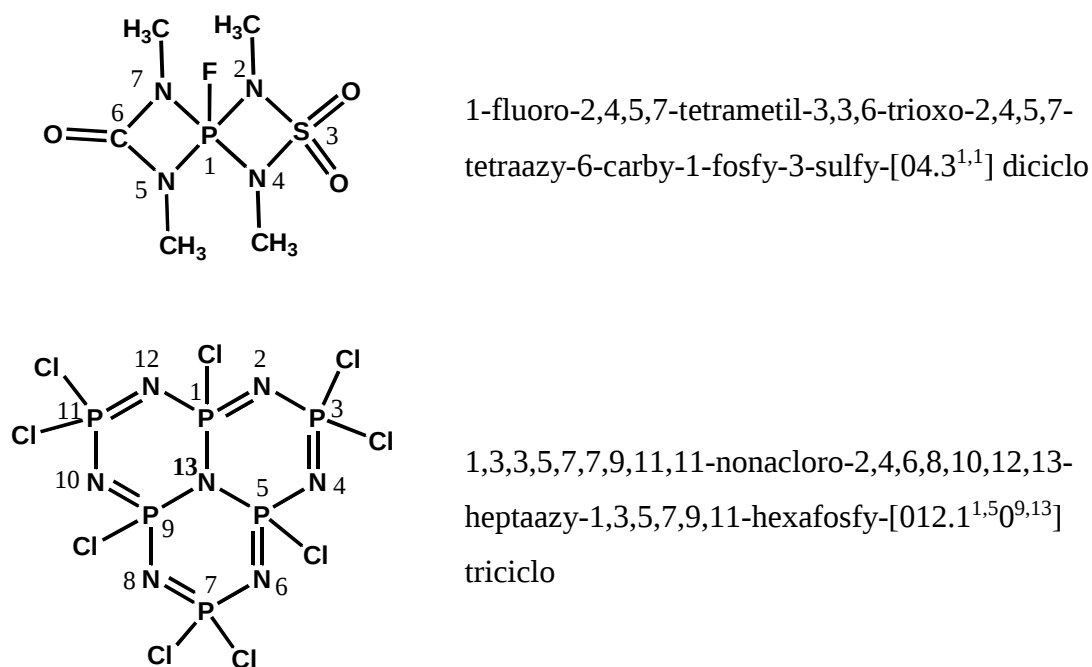


Figura 2.12. Ejemplos de nombres de compuestos de acuerdo a la nomenclatura nodal.

Siguiendo las reglas de la nomenclatura nodal se pueden nombrar a compuestos que contengan el sistema tipo **III**, para lo cual primero se localiza y numera el anillo principal empezando por un átomo cabeza de puente que una al puente principal con el anillo principal, después se numera al puente principal, se identifican los ligantes y se nombran de acuerdo a la tabla 2.2 en orden alfabético con sus respectivas posiciones, se nombran los átomos que integran al anillo y el puente principal con la terminación "y" (tabla 2.3) y posteriormente se nombra el descriptor seguido de la palabra "ciclo" con su prefijo en este caso tetraciclo (figura 2.13).

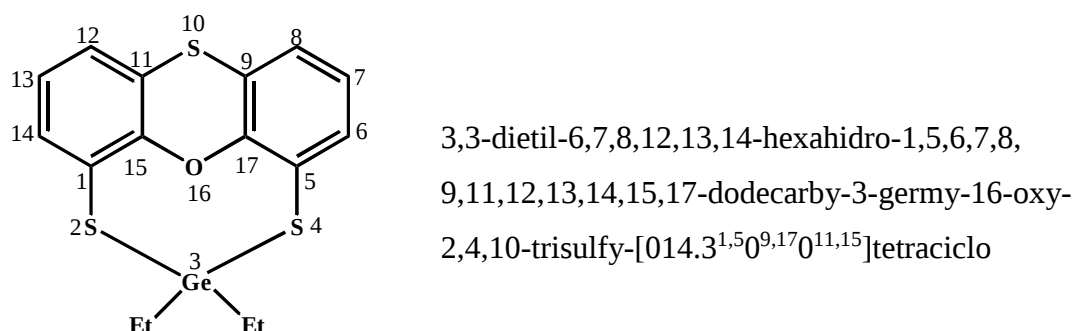


Figura 2.13. Nomenclatura nodal aplicada a compuestos que incluyen el sistema tipo **III**.

2.5 Características estructurales de los sistemas I, II y III

Los sistemas **I-III** que se muestran en la figura 2.14 tienen en común que el ciclo de ocho miembros posee un átomo donador y un átomo aceptor en posiciones relativas 1, 5 por lo que podrían o no presentar una interacción transanular entre estos átomos. Esta interacción **A---D** es un factor estabilizante que favorece la conformación **B-B** en contraste con el ciclooctano que prefiere los conformeros de la primera familia.⁹

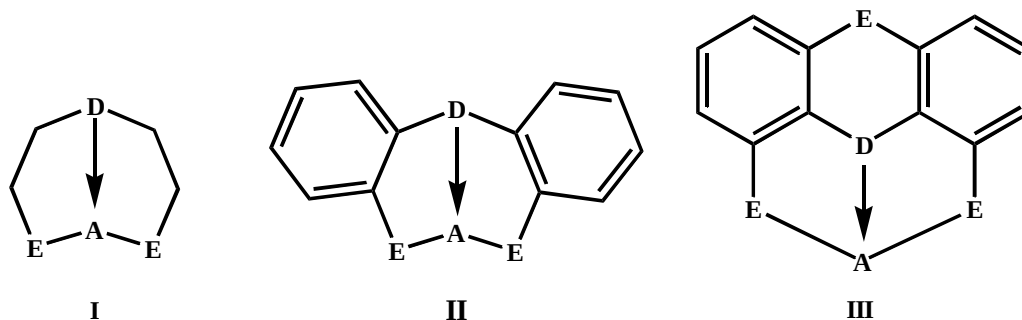


Figura 2.14. Representación general de la interacción transanular donador-aceptor.

La característica más importante de la interacción transanular es que es mayor a la suma de los radios covalentes, pero menor a la suma de los radios de van der Waals de los átomos donador y aceptor, por lo que se dice que es un enlace secundario.

La interacción transanular no sólo afecta el número de coordinación de A, sino también causa cambios en la estructura de los complejos como en la geometría y la conformación del heterociclo central.¹⁰ Las conformaciones de los complejos tipo **I** podrían ser: bote-bote (**B-B**), bote-silla (**B-S**) y silla-silla (**S-S**), que son las más comunes para los metalocanos. Si la interacción es suficientemente fuerte adquiere conformaciones **B-B**, si es débil prefiere las conformaciones **B-B** o **S-S**.¹¹

La fuerza de la interacción transanular se ve afectada por diferentes factores como la electronegatividad de D, A y los factores estéricos relacionados a la flexibilidad geométrica de D. Para los compuestos de fórmula general $D(CH_2CH_2E)_2AL_1L_2$ (D = O, S; E = O, S) se agrega otro factor, el tipo de ligantes exocíclicos.⁹

Una de las características de los metalocanos **I** es que los grupos $-CH_2-CH_2-$ le confieren una gran flexibilidad al anillo lo que trae como consecuencia una gran variedad de isómeros conformacionales.¹²

En los compuestos tipo **II**, la presencia de dos anillos bencénicos unidos al ciclo de ocho miembros trae cambios estructurales como mayor rigidez. Para los compuestos tipo **III** la estructura es aún más rígida que los compuestos tipo **I** y **II**.

2.6 Síntesis de compuestos tipo I

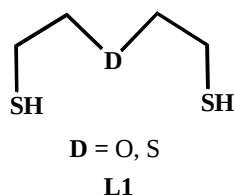
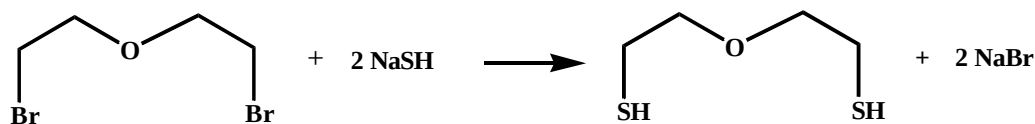


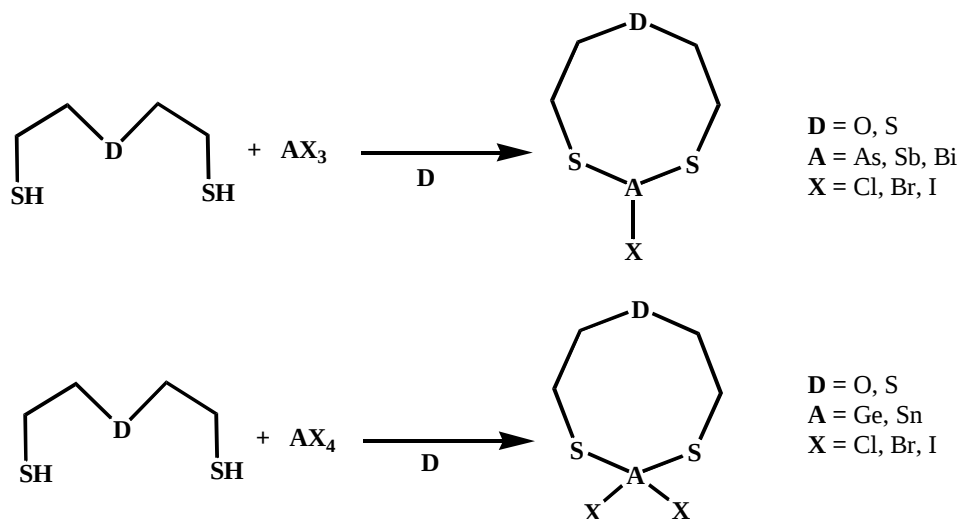
Figura 2.15. Ligantes para la síntesis de metalocanos.

Para llevar a cabo la síntesis de compuestos tipo **I**, primero se obtiene el ligante que puede ser **L1**, el cual podría sintetizarse de acuerdo a la literatura, a partir de la reacción entre 2,2-dibromoetiléter con hidrosulfuro de sodio en solución etanólica (esquema 2.1).¹³



Esquema 2.1. Ejemplo de síntesis de bis-(2-mercaptoetil) éter.

Un compuesto del tipo **I** puede obtenerse a través de ligantes como el bis-(2-mercaptoetil) tioéter y el bis-(2-mercaptoetil) éter con el derivado tri- o tetrahalogenado de un metal del grupo 14 ó 15 (esquema 2.2).¹⁴



D= disolventes como CHCl_3 , C_6H_6 y $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$

Esquema 2.2. Obtención de metalocanos con uno y dos ligantes exocíclicos.

2.7 Síntesis de compuestos tipo II con elementos del bloque p

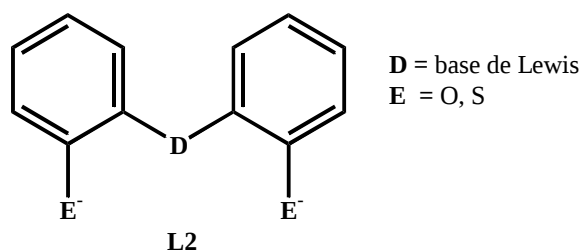
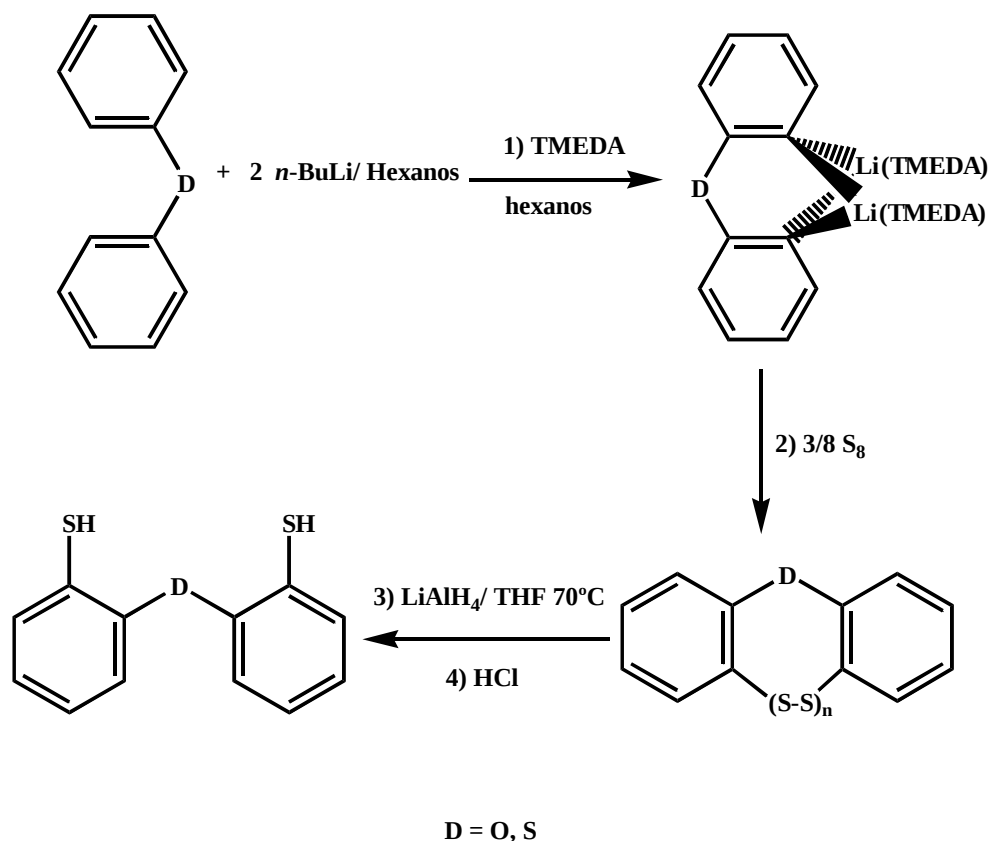


Figura 2.16. Ligantes para obtención de dibenzometalocinas.

El ligante tipo **L2** puede tener dos modos de coordinación que son bi o tridentado. Si el ligante actúa como ligante tridentado, lleva al metal a un estado hipervalente. En contraste si es bidentado, no hay interacciones y el átomo A no aumenta su valencia.^{10, 12}

Para preparar compuestos del tipo **II** se realiza inicialmente la síntesis de los ditioligantes de acuerdo al siguiente esquema de reacción análogo al método de Sellmann que consta de cuatro etapas (esquema 2.3).¹⁵

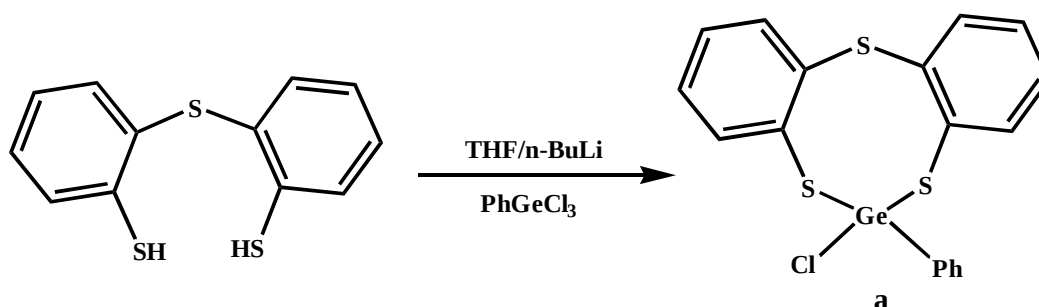


Esquema 2.3. Síntesis de bis-(2-mercaptofenil) tioéter.

2.7.1 Dibenzogermocinas

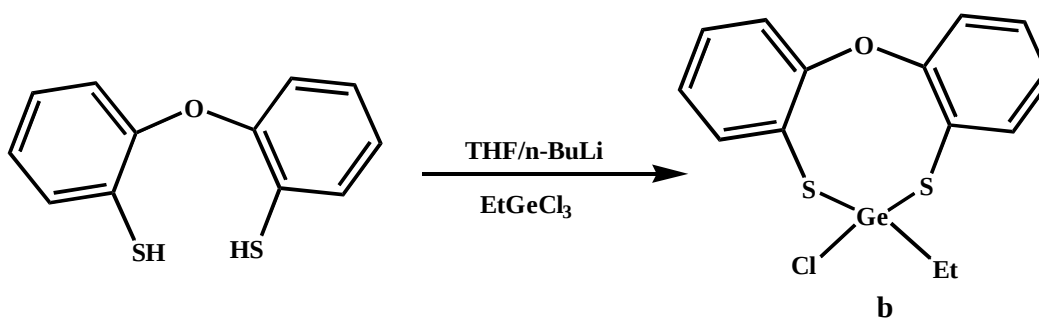
Con ligantes del tipo **L2** se han sintetizado algunos complejos de germanio con estructura tipo **II**. Por ejemplo el compuesto **a** se sintetizó a partir del ligante bis-(2-mercaptofenil) éter y un cloruro de organilgermanio (esquema 2.4). La estructura de difracción de rayos X mostró que la distancia para los átomos donadores azufre y germanio es de 2.8336 Å; este valor es mayor a la suma de

los radios de radios covalentes, pero menor a la suma de radios de van der Waals de los átomos en cuestión, por lo que podemos decir que la interacción S---Ge es de tipo secundaria [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Ge}, \text{S}) = 2.24 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Ge}, \text{S}) = 3.75 \text{ \AA}$].



Esquema 2.4. Obtención de 2-cloro-2-fenildibenzo [d,g][1,3,6,2]tritiagermocina.

Por otra parte, se ha obtenido el compuesto **b** a partir del ligante bis-(2-mercaptofenil) éter (esquema 2.5), en el cual también se observó una distancia de $2.656 \text{ \AA}$ entre oxígeno y germanio mayor a la suma de radios covalentes y menor a la suma de radios de van der Waals [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Ge}, \text{O}) = 1.95 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Ge}, \text{O}) = 3.47 \text{ \AA}$].



Esquema 2.5. Obtención de 5-cloro-5-etildibenzo [b, g] [1, 4, 6,5] oxaditiagermocina.

De acuerdo a los estudios de rayos X de los compuestos **a** y **b** se encontró que el átomo de germanio tiene número de coordinación cinco y una geometría entre tetraédrica y bipirámide de base triangular.¹²

Por otro lado, Pastor y colaboradores obtuvieron el compuesto espiro **c** (figura 2.17) que mediante el estudio de difracción de rayos X observaron que el átomo central adoptó una

geometría octaédrica distorsionada. Además observaron una interacción transanular entre $S \rightarrow Ge$ con una distancia de 2.477 Å, 11% mayor a la suma de radios covalentes, pero más pequeña que el valor de la suma de los radios de van der Waals.¹⁶

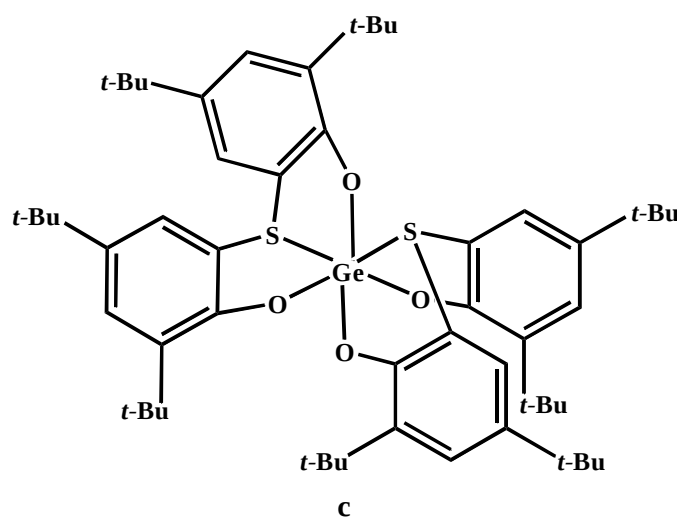
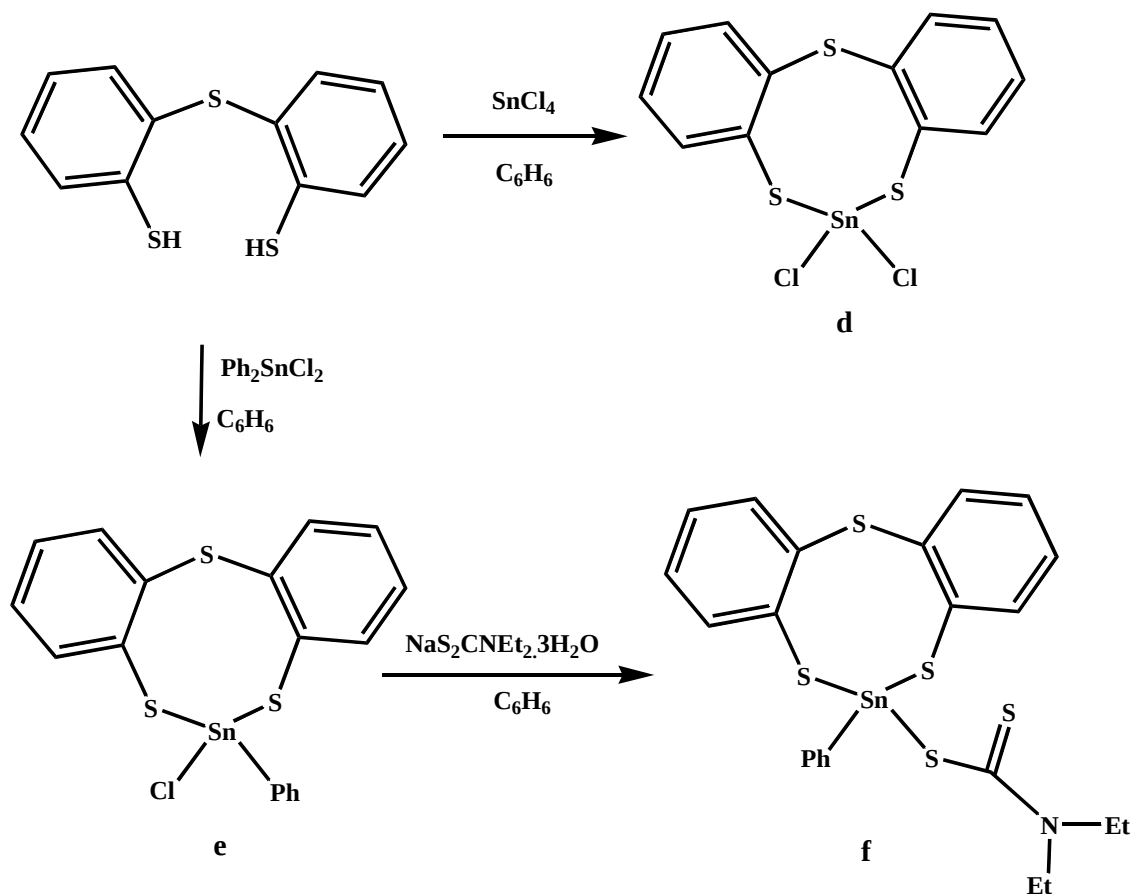


Figura 2.17. Espirociclo dibenzo [d, g] [1, 3, 6, 2]-dioxatigermocina.

2.7.2 Dibenzostannocinas

El ligante bis-(2-mercaptofenil) tioéter S (C_6H_4SH)₂ ha sido explorado en reacciones de obtención de complejos de estaño con diferentes ligantes exocíclicos (**f**), halogenados (**d**) o bien con la sustitución de un halógeno por otro ligante (**e**) (esquema 2.6). En estos complejos se analizó también la interacción transanular que existe entre $Sn \rightarrow S$ y el aumento del número de coordinación del átomo de estaño y la distorsión de la geometría desplazándose a una bipirámide de base triangular.¹⁰

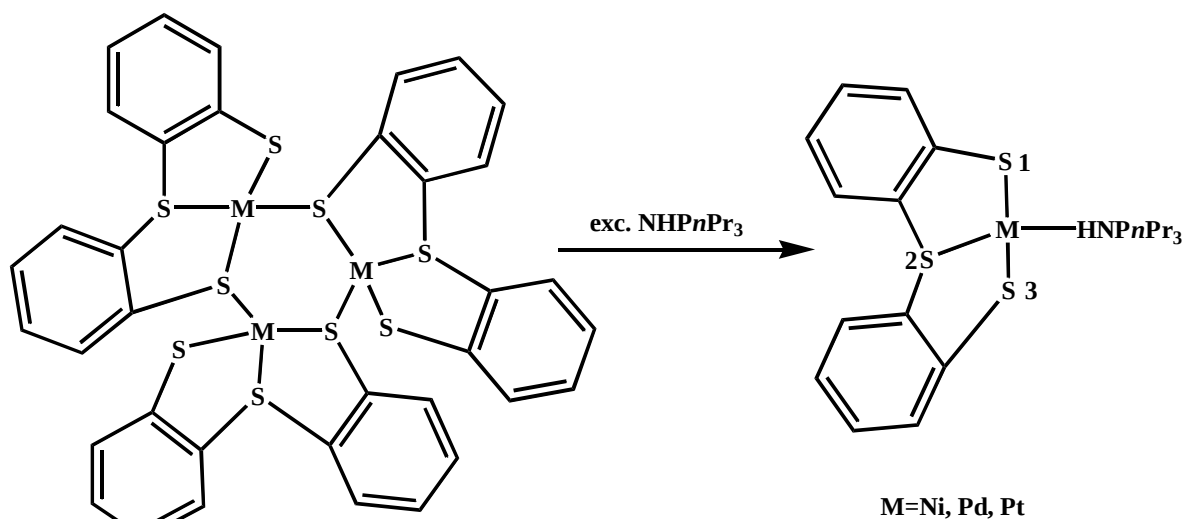


Esquema 2.6. Ejemplos de dibenzoestibocinas con diferentes ligantes exocíclicos.¹⁰

2.8 Síntesis de compuestos tipo II con elementos del bloque d

2.8.1 Complejos de níquel

Sellmann y colaboradores sintetizaron complejos monométálicos de níquel a partir de complejos trimetálicos que contienen en su estructura al ligante bis-(2-mercaptofenil) tioéter con el objetivo de estudiar la influencia del grupo donador sulfuro sobre la reactividad de ligantes como el HNpPr_3 (esquema 2.7).¹⁷



Esquema 2.7. Síntesis de complejos monometálicos de níquel, paladio y platino.

La estructura de rayos X de los complejos obtenidos mostraron una geometría tetraédrica distorsionada y no estrictamente plana como se esperaba para un número de coordinación cuatro para metales del tipo M^{II} , d^8 y de bajo espín. El azufre donador del tioéter fuerza al fragmento $S(C_6H_4S)_2^{2-}$ a adoptar una conformación de mariposa. Además, observaron que la distancia entre el níquel y el azufre de tipo tioéter es más pequeña que las distancias níquel – azufre de tipo tiolato, diferencia probablemente causada por la constricción estérica del ligante.¹⁷ También sintetizaron el siguiente compuesto de níquel (figura 2.18) a partir del ligante bis-(2-mercaptoetil) tioéter en el cual el átomo de níquel presenta un número de coordinación de cuatro y exhibe una geometría distorsionada entre tetraédrica y cuadrada.¹⁸

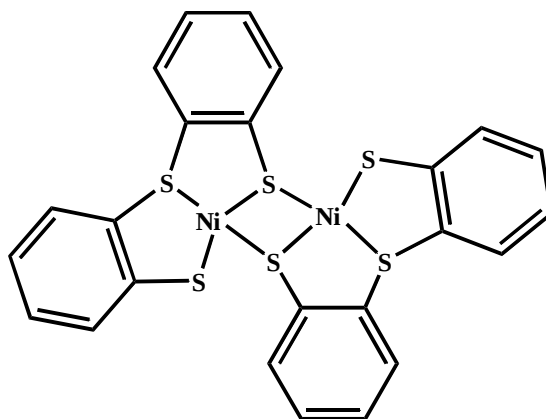


Figura 2.18. Ejemplo de complejo de níquel.

Síntesis de compuestos tipo III

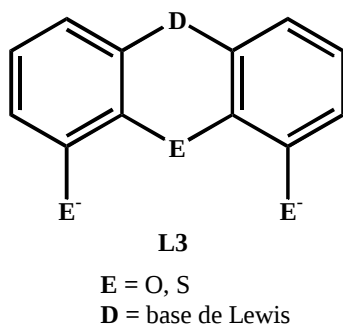
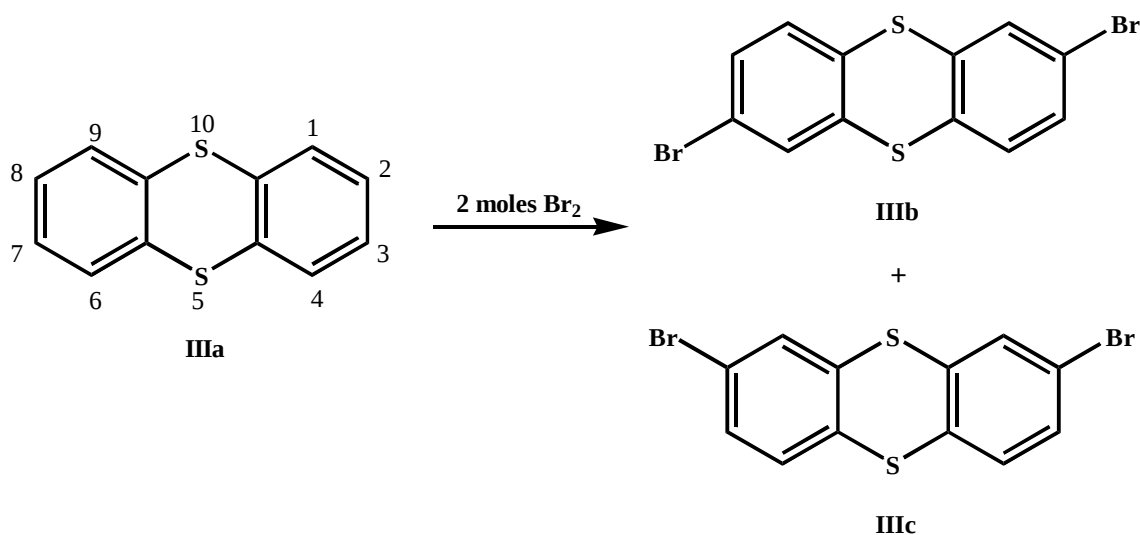


Figura 2.19. Ligantes tipo **L3**.

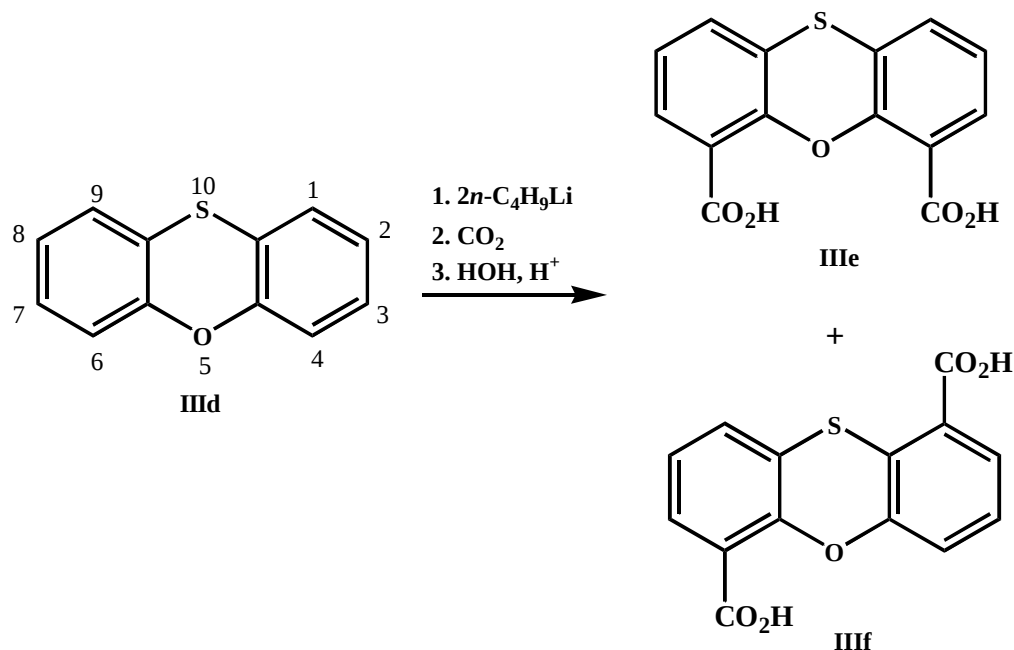
Pocos estudios hay acerca de estos ligantes, por lo que en el presente trabajo presentaremos una propuesta para llegar a un ligante tipo **L3**. Dentro de los escasos estudios mencionados, sin embargo, se han hecho reacciones de dibromación para un sistema tiantreno como **IIIa** para dar 2,7- y 2,8-dibromotiantreno **IIIb** y **IIIc**, las posiciones 2 y 8 son *para* al átomo de azufre 5 (esquema 2.8).¹⁹



Esquema 2.8. Sistemas similares al ligante tipo **L3**.

Gilman y colaboradores realizaron reacciones para introducir un grupo funcional en las posiciones 4, 6 de la fenoxatiina con *n*-BuLi (esquema 2.9) y observaron que este último reactivo afectaba la reacción de metalación. Encontraron que con un equivalente de *n*-BuLi se obtenía al

ácido 4-fenoxatiincarboxílico (**IIIe**) en mayor rendimiento y sólo 1.4% de ácido 1,6-fenoxatiindicarboxílico (**IIIg**). En la dimetalación obtuvieron en un 90% el compuesto **IIIe**.²⁰



Esquema 2.9. Ácidos carboxílicos derivados de la fenoxatiina.

Dierkes y colaboradores han sintetizado ligantes quirales análogos a **L3**, como el ligante **IIIg** que se muestra en la figura 2.20 y que se ha utilizado en catálisis en las reacciones de alquilación asimétrica alílica.²¹

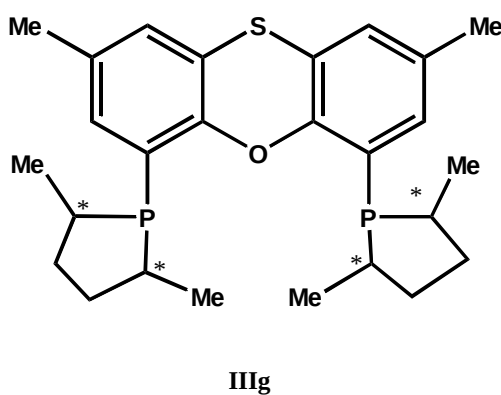


Figura 2.20. Ejemplo de ligante tipo **III**.

McEwen y Sim obtuvieron el complejo diclorobisfenoxatiinmercurio **IIIh** (figura 2.21) cocrystalizando cloruro de mercurio (II) y fenoxatiina en una solución fría de acetona-etanol. La

fenoxatiina tiene un azufre y un oxígeno con ambientes similares, cualquier heteroátomo está disponible para la coordinación a un metal. En el caso de complejos de mercurio (II), se espera que sea el azufre quién se enlace con el ion Hg^{2+} .

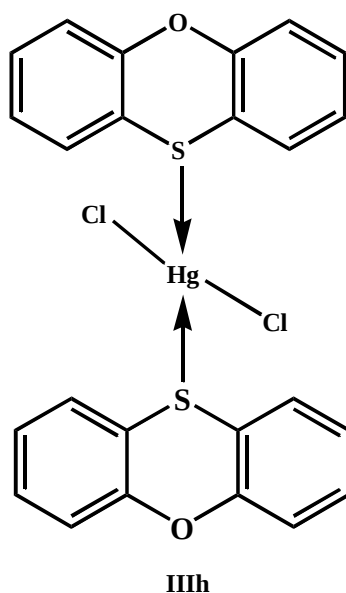


Figura 2.21. Diclorobisfenoxatiinmercurio.

La estructura de **IIIh** fue determinada por difracción de rayos X, y se observó que el complejo contenía unidades de dos fenoxatiinas y dos cloruros asociadas en forma polimérica. El mercurio presenta un número de coordinación seis en el polímero y presenta una estructura octaédrica distorsionada. La distancia normal para un enlace Hg-S es de 2.3-2.6 Å, pero en esta estructura la distancia es de 3.12 Å, por lo que se puede decir que es extremadamente débil y el enlace es largo. Esto se debe a la capacidad donadora del azufre en la estructura de la fenoxatiina ya que se comparó con el diclorobis-(1,4-tioxan) mercurio, en el cual la distancia de enlace Hg-S es de 2.57 Å.²²

2.10 Ligantes ditiocarbamato

Las propiedades coordinantes en los complejos con ligantes ditiocarbamato se han atribuido a las diferentes estructuras de resonancia que éstos presentan (figura 2.22). De esta manera los grupos

electrodonadores podrían favorecer una estructura como **b**, a diferencia de **a** donde los grupos R no contribuyen aparentemente a la estructura electrónica del sistema SCS del ligante.²³

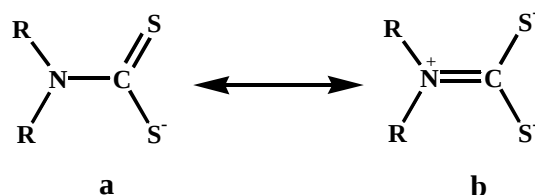


Figura 2.22. Estructuras resonantes de ditiocarbamatos.

La forma en que se une el ditiocarbamato al centro metálico depende de la facilidad donadora del nitrógeno en el grupo -NR_2 que afecta también la estructura electrónica de los complejos. De esta manera habrá modos de coordinación monometálicos monoconectivos anisobidentados o bidentados (figura 2.23).²⁴

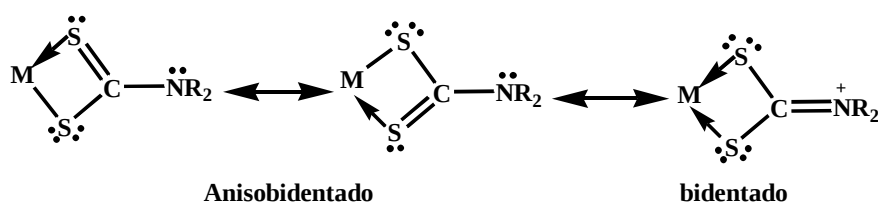
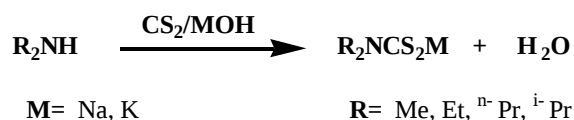


Figura 2.23. Modos de coordinación monometálicos diconectivo.

2.10.1 Síntesis de ditiocarbamatos

Los ditiocarbamatos se obtienen a partir de aminas primarias, secundarias, alifáticas y aromáticas con disulfuro de carbono en presencia de una base que puede ser hidróxido de sodio o potasio (esquema 2.10). Son poco estables como ácidos libres.^{24,25}



Esquema 2.10. Síntesis de ditiocarbamatos.

2.11 Bibliografía

- ¹ M.E. Amato, A. Gras, K. J. Irgolic, G. C. Pappalardo, L. Radics, *Organometallics*, (1993), **12**, 775
- ² C. J. Paget, D. M. Earles, J. Nelson, D. C. Delong, *J. Amer. Chem. Soc.*, (1970), **13**, 620.
- ³ H. Gilman, D. L. Esmay, *J. Amer. Chem. Soc.*, (1954), **20**, 5787.
- ⁴ Benito Flores Chávez, “*Estudio de la capacidad coordinante de ditioligantes hacia elementos pesados del grupo 15*”, tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, (2001).
- ⁵ <http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/hetero/HWint.html>, (agosto, 2007).
- ⁶ <http://www.acdlads.com/iupac/nomenclature/>, (agosto, 2007)
- ⁷ G. Rayner-Canham, *Química inorgánica descriptiva*, Segunda edición, Pearson Educación, México, (2000).
- ⁸ E.O. Fluck, R.S. Laitinen, *Pure& Appl. -chem.*, (1997), **69**, 1659
- ⁹ R. C. Olivares, V. G. Montalvo, M. M. Moya Cabrera, *Coordination Chemistry Reviews*, (2005), **249**, 859.
- ¹⁰ S. G. Montiel, “*Expansión del número de coordinación de elementos del grupo 14 y 15 por una interacción intramolecular de oxígeno o azufre en un anillo de ocho miembros*”, Octavo Foro de Posgrado de Investigación del AAQ.
- ¹¹ Laura Leticia Lima Ortiz, “*Estudio de la capacidad coordinante de bis-(2-mercaptófenil) tioéter hacia derivados de estaño (IV)*”, Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, (2003).
- ¹² Simplicio González Montiel, “*Estudio estructural de dibenzometalocinas conteniendo elementos de los grupos 14 y 15: efectos estructurales ocasionados por una interacción intramolecular transanular donador-aceptor*”, Tesis de doctorado, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, (2007).
- ¹³ B. S. Furniss, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith, A. R. Tatchell, *Textbook of Practical Organic Chemistry*, Quinta edición, Francia, (1989).
- ¹⁴ M. Draeger, Z. Anorg. Allg. Chem. Soc., (1997), **423**, 53.
- ¹⁵ J. G. Alvarado Rodríguez, N. Andrade López, S. González Montiel, G. Merino, A. Vela, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003, **3554**.
- ¹⁶ S. D. Pastor, V. Huang. D. NabiRahni, *Inorg. Chem.*, (1997), **36**, 5966.
- ¹⁷ D. Sellmann, F. Geipel, F. W. Heinemann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2000), **59**
- ¹⁸ D. Sellmann, D. HâuBinger, F. Heinemann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (1999), 1715
- ¹⁹ H. Gilman, D. Swayampati, *J. Amer. Chem. Soc.*, (1955), **77**, 5944.
- ²⁰ H. Gilman, S.H. eidt, *J. Amer. Chem. Soc.*, (1956, **78**, 2633
- ²¹ P. Dierkes, S. Ramdeehul, L. Barloy, A. De Cian, J. Fischer, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. A. Osborn, *Angew. Chem.. Int.*, (1998), **37**, 3116.
- ²² R.S. McEwen, G. A. Sim, *J. Chem. Soc.*, (1969), 1897.
- ²³ A. R. Katritzky, C. M. Marson y H. Faid- Allah, *Heterocycles*, (1987), **6**, 1657.
- ²⁴ A. Cotton, J. A. McCleverty, *Inorg. Chem.*, (1964), **3**, 10.
- ²⁵ S. S. Garje, V. K. Jain, *Coord. Chem. Rev.*, (2003), **236**, 35.

3

Objetivos

Los objetivos que se plantearon para este trabajo de tesis son:

- 3.1 Sintetizar y caracterizar un nuevo ligante ditiolado $S(C_6H_3SH)_2O$ que sea conformacionalmente más rígido que los ligantes $D(C_6H_4SH)_2$ ($D = O, S$) y comparar entre sí sus capacidades coordinantes.
- 3.2 Sintetizar y caracterizar los complejos diclorados y dibromados de Ge (IV) y Sn (IV) derivados del ligante ditiolado $S(C_6H_3SH)_2O$.
- 3.3 Sintetizar y caracterizar complejos de Ge (IV) a partir de la sustitución de los halógenos por ligantes potencialmente bidentados como los ditiocarbamatos $NaS_2CNEt_2 \cdot 3H_2O$, $KS_2CN(CH_2C_6H_5)_2$ y $KS_2CN(C_2H_4)_2O$.
- 3.4 Sintetizar y caracterizar un complejo de Ni (II) a partir del ligante ditiolado $S(C_6H_3SH)_2O$ y un compuesto de coordinación $[NiCl_2(PPh_3)_2]$ para analizar los efectos de la inserción de un átomo con un carácter metálico más pronunciado en los aspectos estructurales del átomo central.

4

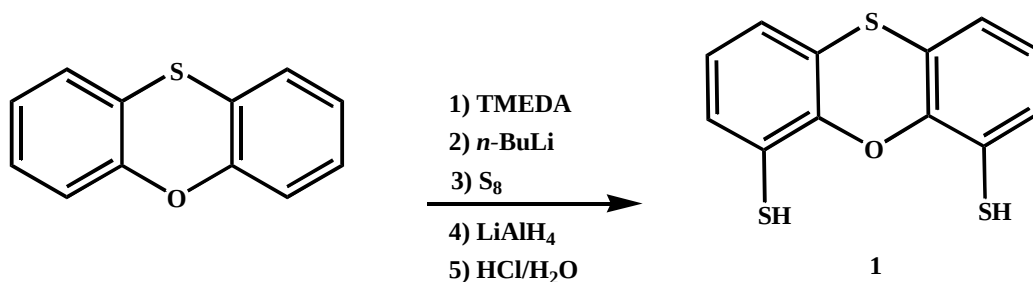
Parte experimental

4.1 Material y equipo

Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de dinitrógeno mediante el uso técnicas de Schlenk. Los disolventes fueron secados y destilados antes de su uso por métodos convencionales.¹ Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Melt-Temp II y se reportan sin corregir. Los espectros se obtuvieron de los siguientes instrumentos: Los espectros de masas mediante la técnica FAB fueron registrados en un equipo JEOL JMS-AX505HA usando un haz de Xe a 6 keV, con alcohol nitrobenílico (NBA) como matriz. Para los espectros por Impacto Electrónico (EI) se usó un equipo Hewlett Packard 5989A. Los espectros de IR se obtuvieron en el intervalo 4000-400 cm^{-1} en un espectrofotómetro FT-IR Perkin-Elmer System 2000, usando pastillas de KBr. Los espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y ^{119}Sn se obtuvieron en un espectrofotómetro JEOL Eclipse 400 a una frecuencia de ^1H 399.78 MHz, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$; 100.53 MHz, ^{119}Sn 149.03 MHz y ^{31}P 181.83 MHz, respectivamente. Los desplazamientos químicos están dados en ppm, utilizando como referencia la frecuencia del TMS para ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

4.2 Síntesis del ligante S ($\text{C}_6\text{H}_3\text{SH}$) $_2\text{O}$ 1 y los compuestos 2-6

4.2.1 Síntesis del ligante S($\text{C}_6\text{H}_3\text{SH}$) $_2\text{O}$ (1)

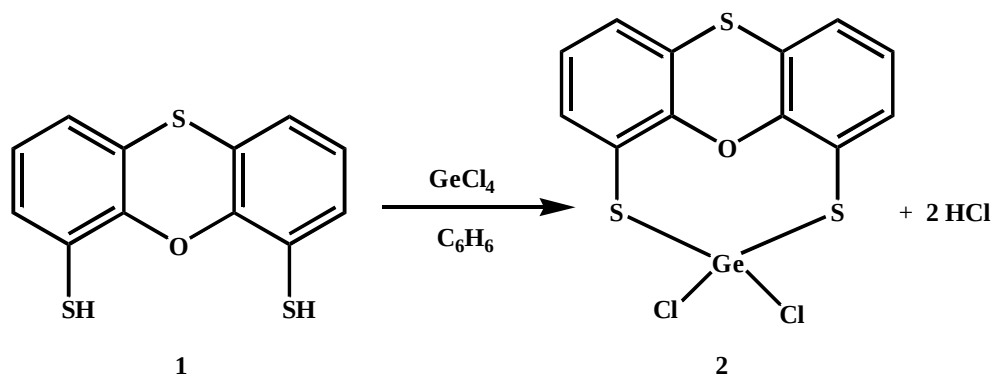


Una solución de $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O}$ en 20 mL de THF se enfrió en un baño de hielo por 30 min., posteriormente se le adicionó gota a gota TMEDA (24.55mL, 163.78mmol) en un lapso de 20 min., se agregaron 100 mL de *n*-BuLi (1.3M, 8.97g, 129.9mmol) gota a gota en un tiempo de 3 horas. Después se dejó en agitación por 24 horas manteniendo la temperatura a 0°C.

Transcurrido el tiempo de reacción se adicionó azufre elemental (5.43g, 169.42mmol) en porciones de 0.5g en intervalos de 10 min., al término de la adición se dejó reaccionar por 48 horas manteniendo a temperatura a 0°C. Después se adicionó LiAlH₄ (11.36g, 299.32mmol) en porciones de 0.5g en intervalos de 15 min., y se dejó refluir por 4 horas obteniéndose una suspensión.

En un matraz se colocó hielo y 20 mL de HCl concentrado en un baño de hielo, posteriormente se adicionó poco a poco la suspensión obtenida, se agregó más ácido hasta que se observó el vire del papel tornasol a rojo. Se dejó en agitación hasta que se formaron dos fases, se adicionó CHCl₃ para extraer la fase orgánica. Esta fase se filtró en una columna con Na₂SO₄ anhidro, se evaporó el disolvente y se obtuvo un sólido amarillo. Todo el procedimiento se hizo bajo atmósfera de dinitrógeno. El rendimiento de la reacción fue del 87%. P. f. = 64-67°C. RMN ¹H (C₆D₆): δ (en ppm) = 6.67 dd [H3, C₆H₃, ^{orto}J = 7.72 Hz; ^{meta}J = 1.46 Hz], 6.50 dd [H1, C₆H₃, ^{orto}J = 7.84 Hz; ^{meta}J = 1.46 Hz], 6.38 dd [H2, C₆H₃, ^{orto}J = 7.84, 7.72Hz], 3.77 s [2H, SH]. RMN ¹³C {¹H} (C₆D₆): δ (en ppm) = 148.1 (C4a), 128.5 (C3), 124.7 (C2), 123.7 (C1), 122.2 (C4), 121.3 (C1a).

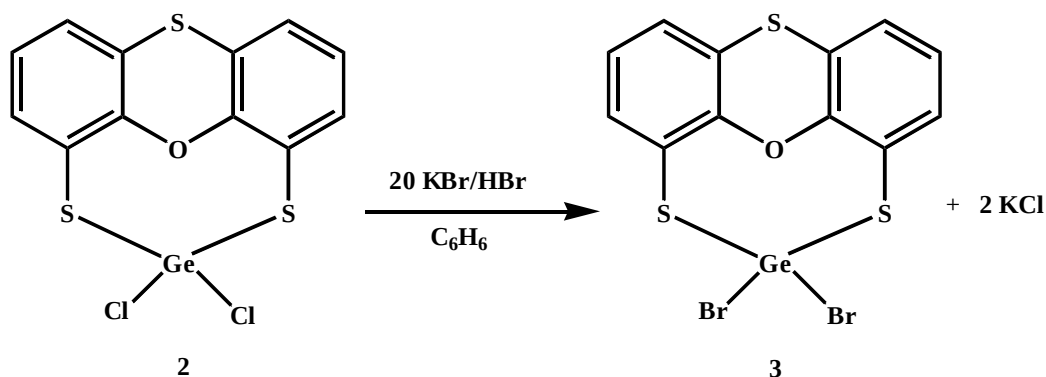
4.2.2 Síntesis de [Ge{S(C₆H₃S)₂O}Cl₂] (2)



A una solución de GeCl₄ (8 mL, 7.01mmol) en 20 mL de benceno, se le adicionó gota a gota vía cánula una solución de S(C₆H₃SH)₂O (1.85g, 7.01mmol) en 40 mL de benceno, ambas soluciones fueron previamente enfriadas a 5°C. Al término de la adición se dejó reaccionar por 24 horas en baño de agua, con agitación, transcurrido el tiempo de reacción se pasó por una columna de celita/Na₂SO₄ anhidro. Se evaporó el disolvente y se obtuvo un sólido amarillo de olor desagradable. Todo el procedimiento se hizo bajo atmósfera de dinitrógeno. El rendimiento de la

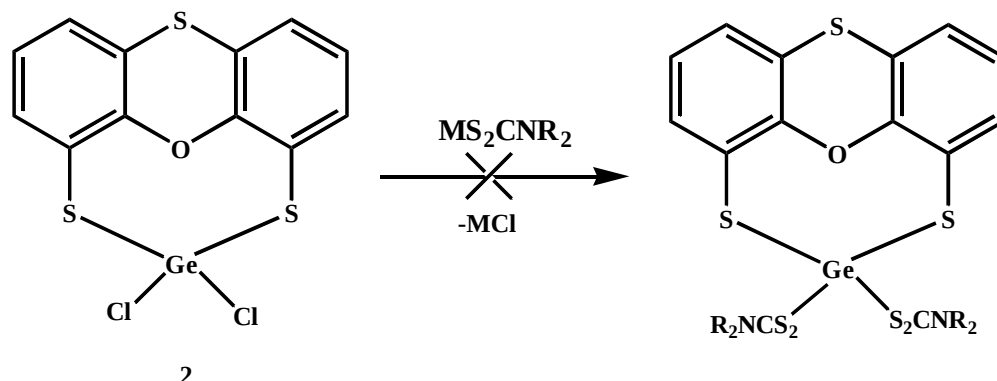
reacción fue del 58%. Impacto electrónico m/z (% intensidad) [fragmento]: 406 (20%) $\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\text{Cl}_2\}^+$, 371 (5%) $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\text{Cl}\}]^+$, 233 (8%) $[\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})\text{O}]^+$, 200 (12%) $[\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3)\text{O}]^+$. P. f. = 122-132°C. IR (KBr, cm^{-1}): ν = 1591, 1412, 1230, 1111, 1058, 765. RMN ^1H (CDCl_3): δ (en ppm) = 7.28 m [H3, C_6H_3], 7.10 m [H2, H1, C_6H_3]. RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ (en ppm) = 146.1 (C4a), 128.2 (C3), 126.5 (C2), 125.6 (C1), 123.0 (C4), 122.0 (C1a).

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



A una solución de $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Cl}_2]$ (100mg, 0.25 mmol) en 20 mL de benceno, se adicionó KBr pulverizado (595mg, 5 mmol) y después se agregaron 5 mL de HBr y se refluyó por 24 horas. Transcurrido el tiempo, se pasó la mezcla de reacción por una columna de celita/ Na_2SO_4 anhidro. Se evaporó el disolvente y se obtuvo un sólido café. Todo el procedimiento se hizo bajo atmósfera de dinitrógeno. El rendimiento de la reacción fue del 25%. Impacto electrónico m/z (% intensidad) [fragmento]: 496 (100%) $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Br}_2]^+$, 415 (98 %) $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Br}]^+$, 336 (15%) $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}]^+$, 233 (27%) $[\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})\text{O}]^+$. P. f. = 165-177°C. IR (KBr, cm^{-1}): ν = 3060, 1565, 1411, 1240, 1060, 768. RMN ^1H (CDCl_3): δ (en ppm) = 7.31 m [H3, C_6H_3], 7.13 m [H2, H1, C_6H_3]. RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ (en ppm) = 147.6 (C4a), 129.4 (C3), 126.3 (C2), 126.2 (C1), 124.4 (C4), 121.9 (C1a).

4.2.4 Reacciones de sustitución de ligantes cloro en el compuesto 2



Para las reacciones de sustitución de cloro se llevaron a cabo seis reacciones con tres diferentes ditiocarbamatos (MS_2CNR_2) y en diferentes condiciones de reacción como se muestra en la tabla 4.1.

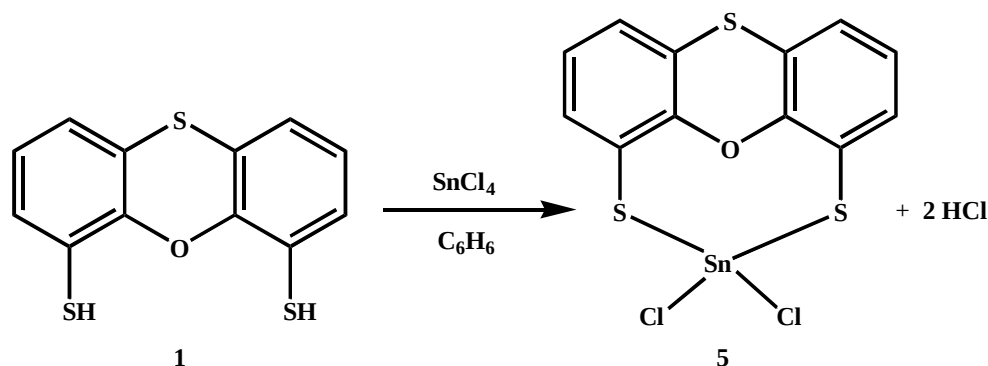
Tabla 4.1. Reacción de $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Cl}_2]$ con diferentes ligantes ditiocarbamatos.

Cantidad de $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Cl}_2]$	MS_2CNR_2	Cantidad de MS_2CNR_2	Condiciones de reacción
(150mg, 0.37mmol)	$\text{NaS}_2\text{CNEt}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	(119.76mg, 0.53mmol)	Temperatura ambiente, 24 h
(18mg, 0.04 mmol)	$\text{KS}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$	(30mg, 0.09mmol)	Temperatura ambiente, 48 h
(100mg, 0.25 mmol)	$\text{KS}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O}$	(114.08mg, 0.57mmol)	Temperatura ambiente, 48 h
(100mg, 0.25mmol)	$\text{NaS}_2\text{CNEt}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	(134.37mg, 0.59mmol)	Reflujo, 48 h
(100mg, 0.25mmol)	$\text{KS}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$	(153mg, 0.49mmol)	Reflujo, 24 h
(100mg, 0.25mmol)	$\text{KS}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O}$	(99.21mg, 0.49mmol)	Reflujo, 24 h

El procedimiento general para todas las reacciones fue la adición del ditiocarbamato a la solución de $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Cl}_2]$ en 20 mL de CHCl_3 , en agitación a temperatura ambiente o reflujo por 24 ó 48 horas aproximadamente transcurrido el tiempo de reacción, se filtró en una columna con celita/ Na_2SO_4 anhidro, se evaporó el disolvente y se obtuvo como producto mayoritario un sólido amarillo que se identificó como el compuesto espirocíclico $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}_2]$ **4** (mayores detalles en el capítulo de Resultados y Discusión) en todos los casos (ver tabla 4.1). Todo el procedimiento se llevó a cabo bajo atmósfera de dinitrógeno. Impacto electrónico m/z (%)

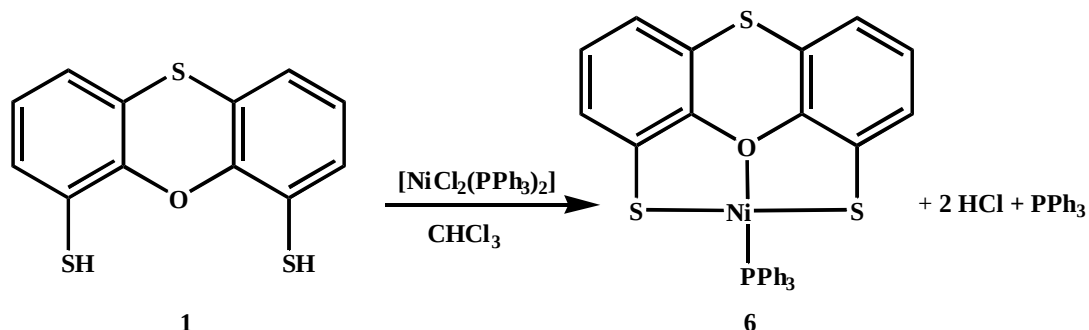
intensidad) [fragmento]: 598 (100%) $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}_2]^+$, 336 (11%) $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}]^+$, 233 (16%) $[\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})\text{O}]^+$. Punto de descomposición 190°C.

4.2.5 Síntesis de $[\text{Sn}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Cl}_2](5)$



Una solución de $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}$ (1.00 g, 3.78 mmol) en 20 mL de benceno enfriada en un baño de hielo a 5°C fue adicionada gota a gota a otra solución de SnCl_4 (0.5 mL, 4.27 mmol) en 20 mL de benceno enfriada también a 5°C. Se dejó reaccionar por 24 horas en un baño de agua. Transcurrido el tiempo de reacción se pasó la mezcla de reacción por una columna de celita/ Na_2SO_4 anhidro. Se evaporó el disolvente y se obtuvo un sólido amarillo. Todo el procedimiento se hizo bajo atmósfera de dinitrógeno. El rendimiento de la reacción fue del 72%. P. f. = 179-181°C. RMN ^1H (CDCl_3): δ (en ppm) = 7.32 dd [H_3 , C_6H_3], ($^{\text{orto}}J = 10.4 \text{ Hz}$; $^{\text{meta}}J = 2.0 \text{ Hz}$), 7.11 dd [H_2 , C_6H_3], ($^{\text{orto}}J = 10.4 \text{ Hz}$; $^{\text{meta}}J = 2.0 \text{ Hz}$), 7.03 dd [H_1 , C_6H_3], ($^{\text{orto}}J = 10.4 \text{ Hz}$; $^{\text{meta}}J = 2.0 \text{ Hz}$). RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ (en ppm) = 144.6 (C4a), 128.9 (C3), 126.8 (C2), 124.8 (C1), 122.7 (C4), 121.6 (C1a). RMN ^{119}Sn (CDCl_3): δ (en ppm) = -124.7.

4.2.6 Síntesis de $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3](6)$



Para la síntesis de **6**, se obtuvo primero el compuesto $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ mediante el siguiente procedimiento de reacción.²

Una solución de PPh_3 (1g, 3.81 mmol) en 15 mL de isopropanol se puso a reflujo con agitación. Simultáneamente en otro matraz se preparó una solución de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.45g, 1.89 mmol) en 5 mL de etanol y se calentó a 40°C, esta mezcla se adicionó a la primera, a la cual se le quitó el calentamiento y se dejó enfriar. Se observó la formación de un precipitado verde que se filtró y se lavó con etanol frío. El rendimiento de esta reacción fue del 68%.

Para la obtención de **6** se llevó a cabo el siguiente procedimiento:

A una solución de $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{SH})_2\text{O}$ (100mg, 0.38mmol) en 15 mL de CHCl_3 se le adicionó $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (248mg, 0.38mmol) y se dejó reaccionar a temperatura ambiente por 48 horas y se observó la formación de un sólido blanco. Transcurrido este tiempo la mezcla de reacción se filtró a gravedad, se evaporó el disolvente y se obtuvo un sólido rojo. El rendimiento de la reacción fue del 99%. Espectro de masas FAB+ m/z (%intensidad) [fragmento]: 582 (<5%) $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]^+$, 557 (15%) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{P}_2\text{O}_2\text{H}]^+$, 279 (100%) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{POH}]^+$. P. f. = 179.8-187°C. IR (KBr, cm^{-1}): ν = 3054, 1589, 1434, 1241, 1189, 1120, 1026, 751. RMN ^1H (CDCl_3): δ (en ppm) = 7.65 m [H5, PPh_3], 7.53 m [H7, PPh_3], 7.41 m [H6, PPh_3], 7.03 m [H3, C_6H_3], 6.73m [H2, C_6H_3], 6.51 m [H1, C_6H_3]. RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ (en ppm) = 149.3 (C4a), 132.0 (C5), 128.7 (C7, C2), 128.5 (C6), 125.4(C3), 119.5(C4), 116.8 (C1a). ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ (en ppm) = 29.9.

4.3 Bibliografía

¹ W. L. F. Armarego y D. D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Cuarta Edición, Butterworth Heinemann, Gran Bretaña, (1999).

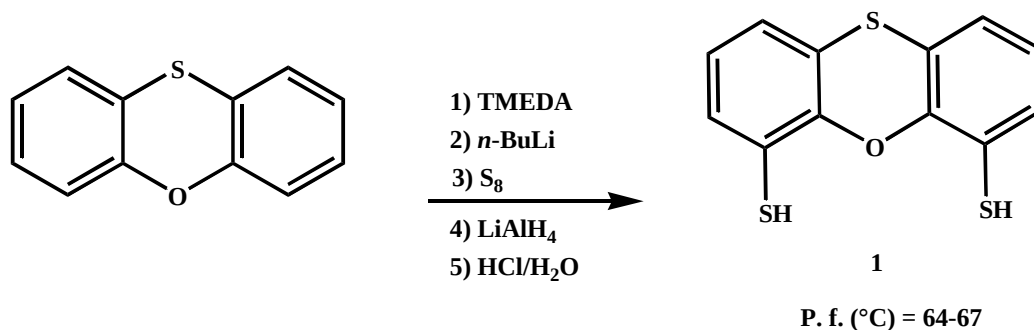
² J. Derek Woollins *Inorganic Experiments* VCH, Alemania, (1994).

5

Resultados y discusión

En esta sección se describe la síntesis y caracterización del nuevo ligante 4,6-dimercaptofenoxatiina y de los complejos de germanio $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Cl}_2]$ (**2**), $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Br}_2]$ (**3**), $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}_2]$ (**4**), estaño $[\text{Sn}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Cl}_2]$ y níquel $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$ (**6**), en donde se utilizaron diferentes técnicas de caracterización estructural.

La síntesis del compuesto **1** se llevó a cabo a partir de la fenoxatiina utilizando un método análogo al de Sellmann.¹ Este método consta de cuatro etapas, en la primera se llevó a cabo la *orto*-dilitiación de $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O}$ con *n*-BuLi en hexanos/TMEDA a 0°C, se dejó reaccionar por 24 horas, después se realizó una adición de S_8 y se dejó reaccionar por 48 horas manteniendo la temperatura a 0°C, posteriormente se realizó una reacción de reducción con un exceso de LiAlH_4 en THF a reflujo por 4 horas. Se realizó después una acidificación con HCl concentrado, finalmente se hizo una extracción y recrystalización con THF/Hexanos para dar lugar al compuesto **1** en un rendimiento del 87% que se obtuvo como un sólido amarillo de olor desagradable, soluble en cloroformo y tolueno con punto de fusión bajo 64-67°C (esquema 5.1).

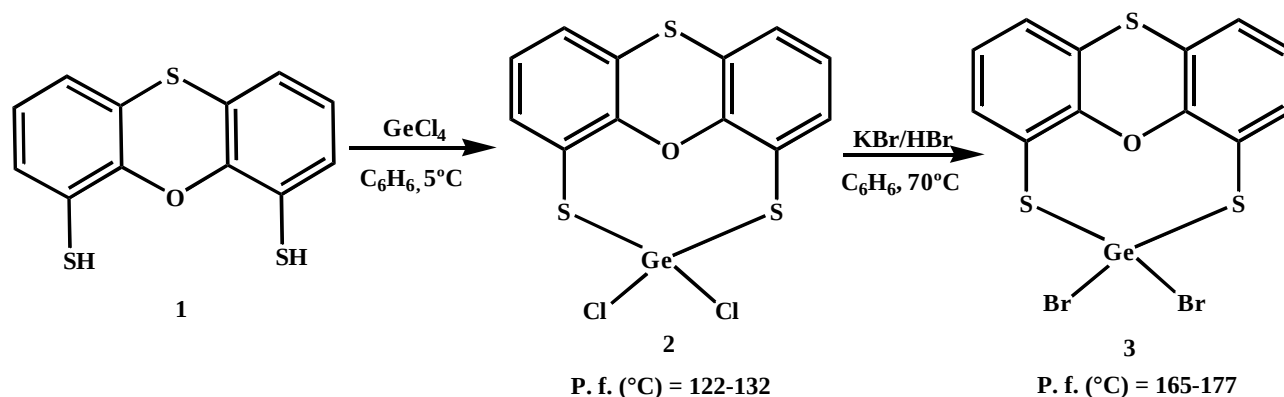


	Nomenclatura Stock	Nomenclatura nodal
1	4,6-dimercaptofenoxatiina o 4,6-fenoxatiinditiol	5,6,7,11,12,13-hexahidro-4,14-dimercapto-1,3,4,5, 6,7,8,10,11,12,13,14-dodecacarby-2-oxy-9-sulfo- [014.0 ^{1,10} 0 ^{3,8}]tríciclo

Esquema 5.1

Una vez obtenido el compuesto **1** se realizaron las reacciones descritas en los esquemas de reacción 5.2, 5.3, 5.4 y 5.5.

El compuesto **2** se obtuvo a partir de la adición del ligante $S(C_6H_3SH)_2O$ en benceno a una solución de $GeCl_4$ también en benceno; durante esta adición se mantuvo la temperatura en $5^\circ C$ y posteriormente se dejó reaccionar en un baño de agua durante 24 h. El compuesto diclorado de germanio **2** se obtuvo con un rendimiento del 58% como un sólido amarillo soluble en cloroformo y tolueno que fundió en el intervalo de $122-132^\circ C$ (esquema 5.2).

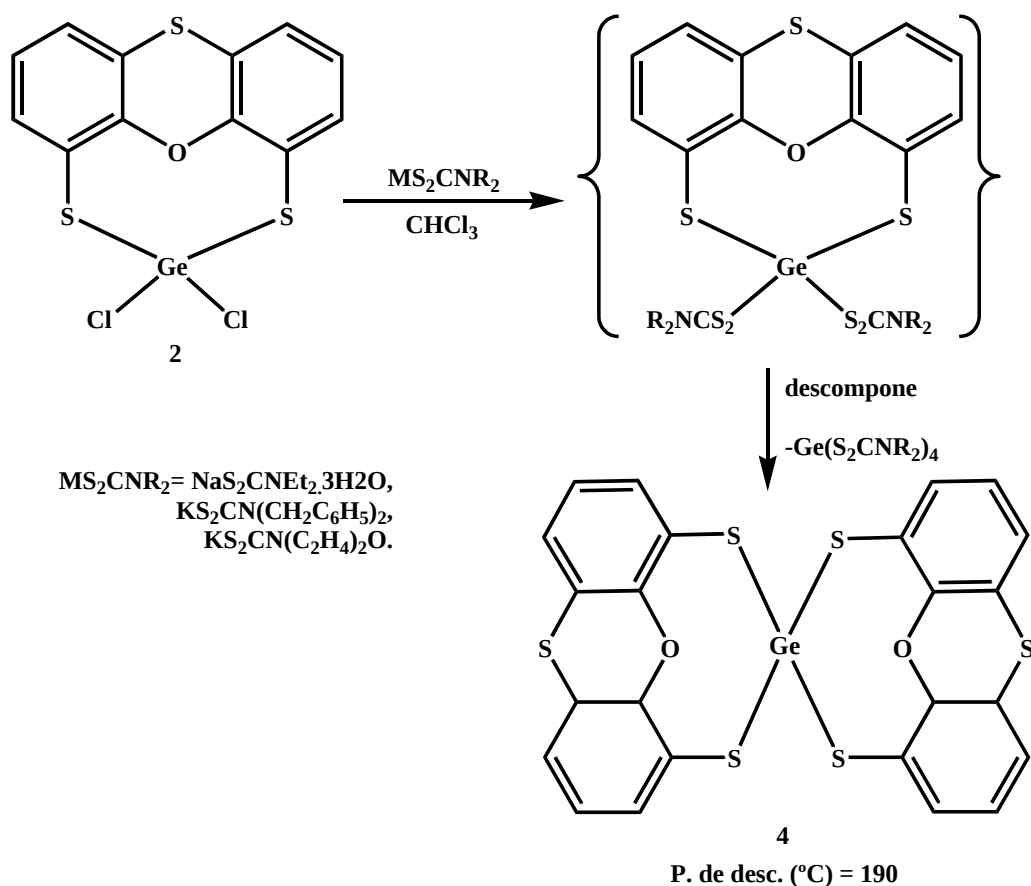


Nomenclatura Stock	Nomenclatura nodal
2 dicloro(fenoxatiin-4,6-ditiolato)germanio (IV)	3,3-dicloro-6,7,8,12,13,14-hexahidro-1,5,6,7,8,9,11,12,13,14,15,17-dodecacarby-3-germy-16-oxy-2,4,10-trisulfy-[014.3 ^{1,50} 0 ^{9,17} 0 ^{11,15}] tetraciclo
3 dibromo(fenoxatiin-4,6-ditiolato)germanio (IV)	3,3-dibromo-6,7,8,12,13,14-hexahidro-1,5,6,7,8,9,11,12,13,14,15,17-dodecacarby-3-germy-16-oxy-2,4,10-trisulfy-[014.3 ^{1,50} 0 ^{9,17} 0 ^{11,15}] tetraciclo

Esquema 5.2

El compuesto **3** se obtuvo mediante la reacción de sustitución de los ligantes cloro del compuesto **2** agregando a una solución de **2** en benceno 20 equivalentes de KBr y 5 mL de HBr a reflujo por 24 horas. El compuesto **3** se obtuvo en un rendimiento bajo del 25% como un sólido café soluble también en cloroformo y tolueno y fundió en el intervalo $165-177^\circ C$ (esquema 5.2).

Es importante mencionar que la reacciones del esquema 5.3, originalmente estaban dirigidas hacia la obtención de compuestos en donde se pretendía realizar la sustitución de los ligantes cloro exocíclicos en el compuesto **2** por ligantes potencialmente bidentados del tipo ditiocarbamato como $NaS_2CNEt_2 \cdot 3H_2O$, $KS_2CN (CH_2C_6H_5)_2$ y $KS_2CN (C_2H_4)_2O$ para aumentar el número de coordinación en el átomo de germanio aceptor.



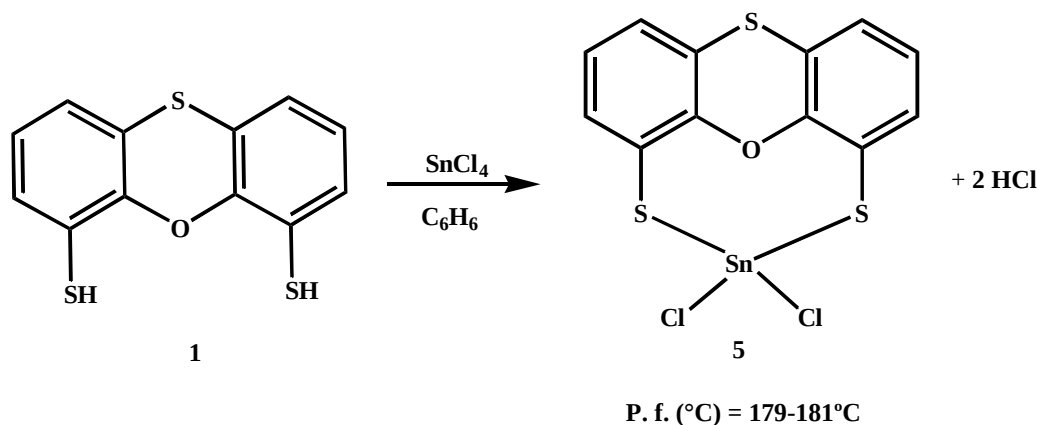
Nomenclatura Stock	Nomenclatura nodal
4 Espirobis(fenoxatiin-4,6-ditiolato)germanio (IV)	4,5,6,10,11,12,20,21,22,26,27,28-dodecahído-3,4,5,6,7,9,10,11,12,13,15,17,19,20,21,22,23,25,26,27,28,29,31,33-tetraeicosacarby-1-germy-16,32-dioxy-2,8,14,18,24,30-hexasulfo-[014.13 ^{1,13} 3 ^{3,13} 0 ^{7,15} 0 ^{9,17} 3 ^{19,29} 0 ^{23,31} 0 ^{25,33}]octaciclo

Esquema 5.3

Inicialmente se realizaron tres reacciones a temperatura ambiente con los tres ditiocarbamatos mencionados usando CHCl_3 como disolvente en proporción aproximada 1:2 (compuesto **2**/ MS_2CNR_2) y mediante los espectros de RMN de ^{13}C de estas reacciones se observó que los desplazamientos químicos coincidían con los desplazamientos del espectro del compuesto **4**. Es importante mencionar que el compuesto **4** ya ha sido sintetizado en el grupo de trabajo mediante otra técnica experimental totalmente dirigida.

Al observar que en las reacciones a temperatura ambiente no se obtenían los compuestos esperados, se decidió realizar tres reacciones más, a reflujo con los mismos ditiocarbamatos y en proporción aproximada 1:2 (compuesto 2/ MS_2CNR_2), sin embargo en todos los casos se obtuvo el mismo resultado, obteniéndose una mezcla de productos en los que se encontraba a **4** como producto mayoritario. El compuesto **4** se obtuvo con rendimientos entre el 20-39%, este compuesto no se discutirá a fondo ya que su síntesis no se planteó como un objetivo, pero sí se presentará el espectro de masas para corroborar que estaba presente en la mezcla de compuestos obtenidos en estas seis reacciones. La muestra para el espectro de masas se obtuvo después de varias filtraciones de la mezclas de reacción. En el esquema 5.3 se muestra al compuesto entre corchetes que se deseaba obtener en cada caso que pudo haberse formado en el transcurso de la reacción, sin embargo no se tiene evidencia y se plantea como una suposición ya que en los espectros que se obtuvieron se encontró al compuesto **4** junto con otros compuestos que no fueron identificados por el interés dirigido del proyecto.

El compuesto **5** se obtuvo de forma análoga al compuesto **2** (esquema 5.4). El compuesto **5** se obtuvo como un sólido amarillo de olor desagradable en un rendimiento del 72%, soluble en cloroformo y punto de fusión entre 179-182°C.

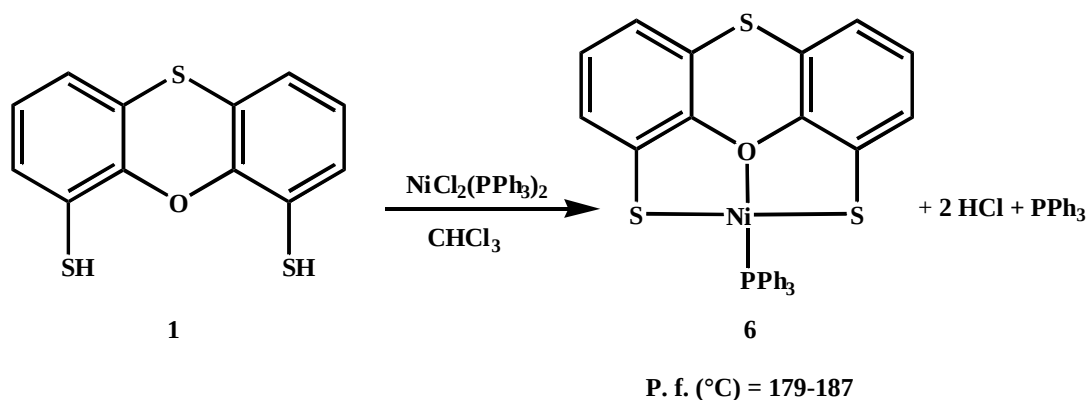


Nomenclatura Stock	Nomenclatura nodal
5 dicloro(fenoxatiin-4,6-ditiolato) estaño (IV)	3,3-dicloro-6,7,8,12,13,14-hexahidro-1,5,6,7,8,9,11,12,13,14,15,17-dodecacarby-3-estany-16-oxy-2,4,10-trisulfo-[014.3 ^{1,5} 0 ^{9,17} 0 ^{11,15}]tetraciclo

Esquema 5.4

Se llevaron a cabo varios intentos para cristalizar a los compuestos **2**, **3** y **5** mediante diferentes técnicas de cristalización; una de ellas por difusión líquido-líquido, sin embargo no se logró obtener cristales de ninguno de ellos.

El compuesto **6** se obtuvo a partir de la reacción del ligante $S(C_6H_3SH)_2O$ y un compuesto de coordinación $[NiCl_2(PPh_3)_2]$ en proporción 1:1 en $CHCl_3$ en agitación por 48 horas a temperatura ambiente. El compuesto **6** se obtuvo en un excelente rendimiento del 99% como un sólido rojo que fundió entre 179-187°C, soluble en cloroformo (esquema 5.5). De este compuesto se obtuvieron cristales adecuados para el estudio de difracción de rayos X de monocristal.



Nomenclatura Stock	Nomenclatura nodal
6 Trifenilfosfin(S,S,O)fenoxatiin-4,6-ditiolato)niquel(II)	6,7,8,12,13,14-hexahidro-3-trifenilfosfina-1,5,6,7,8,9,11,12,13,14,15,17-dodecacarby-3-niquely-16-oxy-2,4,10-trisulfy-[014.3 ^{1,5} 0 ^{3,16} 0 ^{9,17} 0 ^{11,15}]pentaciclo

Esquema 5.5

La caracterización de los compuestos **1**, **2**, **3**, **5** y **6** se realizó mediante espectroscopía de infrarrojo, RMN de 1H , ^{13}C , ^{119}Sn y ^{31}P ; espectrometría de masas y para el compuesto **6**, mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal. La caracterización estructural del compuesto espirocíclico **4** sólo será discutido en términos de su espectro de masas.

5. 1 Espectrometría de masas de los compuestos 2, 3, 4 y 6

Los espectros de masas para los compuestos **2**, **3** y **4** fueron obtenidos por el método de impacto electrónico, usando una energía de 70 eV, el espectro de masas del compuesto **6** fue obtenido en matriz de alcohol nitrobenílico mediante la técnica por bombardeo de átomos rápidos (EM-FAB+). En la figura 5.1 se muestra el espectro de masas del compuesto **2**.

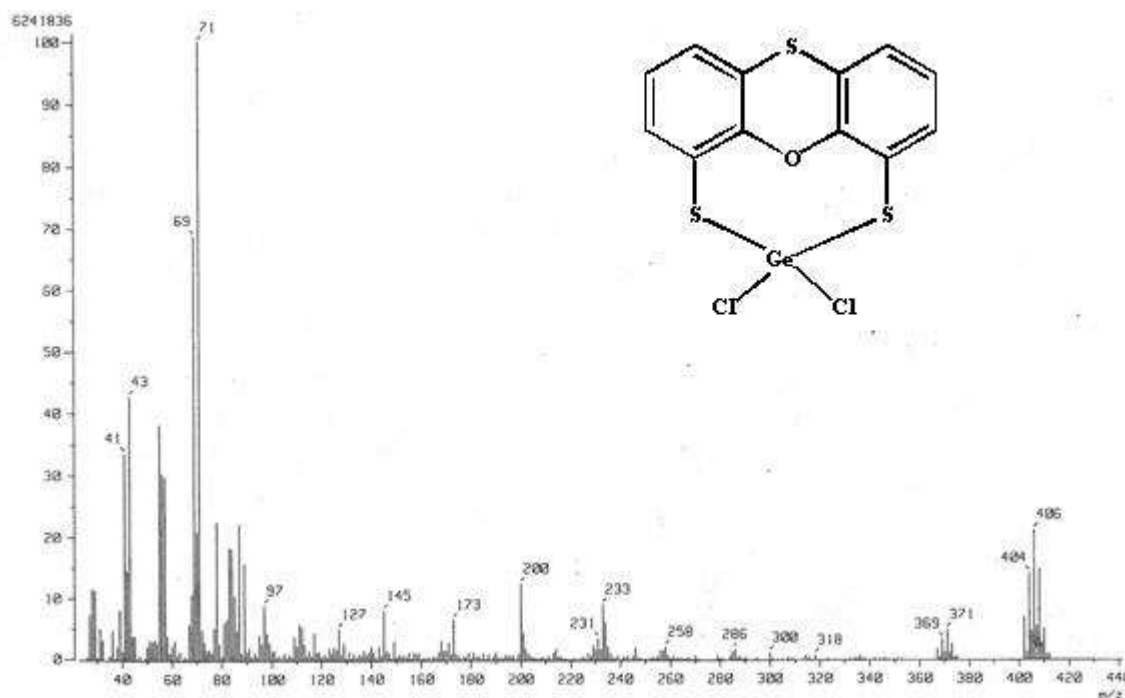


Figura 5.1. Espectro de masas (EM-IE) del compuesto $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Cl}_2]$ **2**.

En el espectro del compuesto diclorado **2** se observa un cúmulo de picos centrado en $m/z = 406$ (20%) que corresponde al catión radical $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Cl}_2]^{\cdot+}$. Este cúmulo observado en el espectro del compuesto **2** se comparó con el calculado mediante el análisis de abundancia de isótopos de ese fragmento, corroborándose la existencia de **2** por las distribuciones isotópicas (figura 5.2).

En el espectro de la figura 5.1 se observa también en $m/z = 371$ (5%) el fragmento catiónico correspondiente a la pérdida de un átomo de cloro $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Cl}]^+$, se observa también

otro pico centrado en $m/z = 233$ (8%) asignado al fragmento $[\text{S}(\text{C}_{12}\text{H}_6\text{S})\text{O}]^+$ y otro en $m/z = 200$ (12%) que corresponde al fragmento $[\text{S}(\text{C}_{12}\text{H}_6)\text{O}]^+$. No pudieron ser asignados más picos.

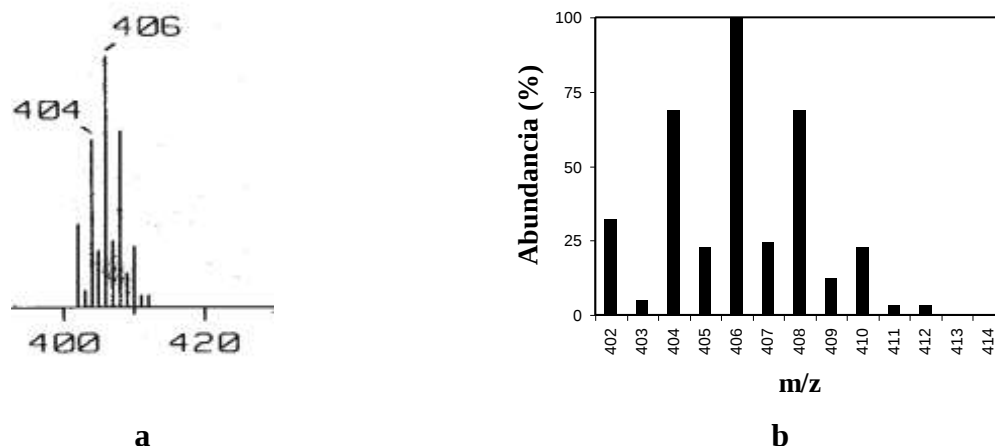


Figura 5.2. Comparación entre el espectro de masas por impacto electrónico de **2**, (a) experimental y (b) calculado por las abundancias isotópicas relativas del fragmento $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Cl}_2]^+$.

En el espectro de masas para el compuesto dibromado **3** (figura 5.3) se observan cuatro cúmulos de picos importantes. El primero está centrado en $m/z = 496$ (100%) y corresponde al catión radical $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Br}_2]^+$ y se comparó con el calculado mediante el análisis de abundancia de isótopos de ese fragmento, corroborándose la existencia de **3** por las distribuciones isotópicas (figura 5.4). Además, se observa la pérdida de un átomo de bromo mediante la presencia del pico centrado en $m/z = 415$ (98 %) y se asigna al fragmento $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Br}]^+$; el pico centrado $m/z = 336$ (15%) corresponde a la pérdida del segundo átomo de bromo y se asigna al fragmento $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}]^+$ y el último centrado en $m/z = 233$ (27%) es asignado al fragmento $[\text{S}(\text{C}_{12}\text{H}_6\text{S})\text{O}]^+$. No pudieron ser asignados más picos.

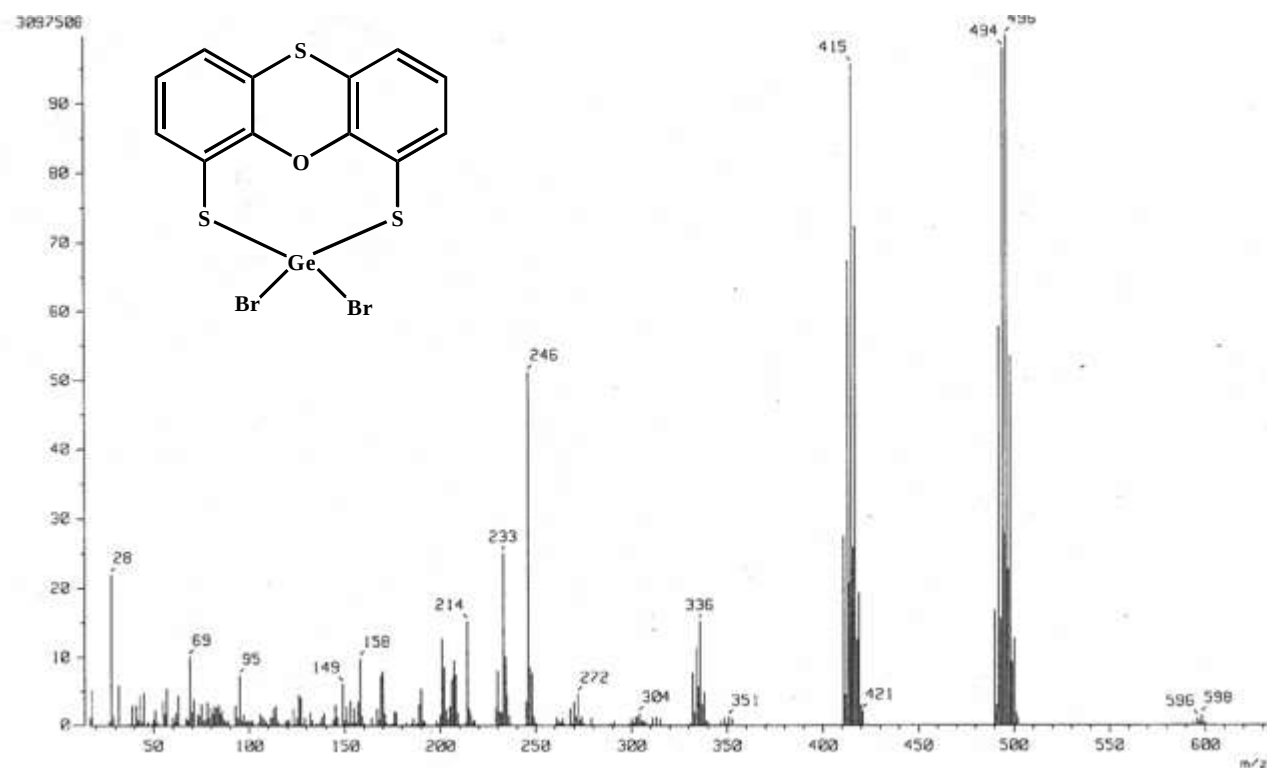


Figura 5.3. Espectro de masas (EM-IE) del compuesto 3 $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Br}_2]$.

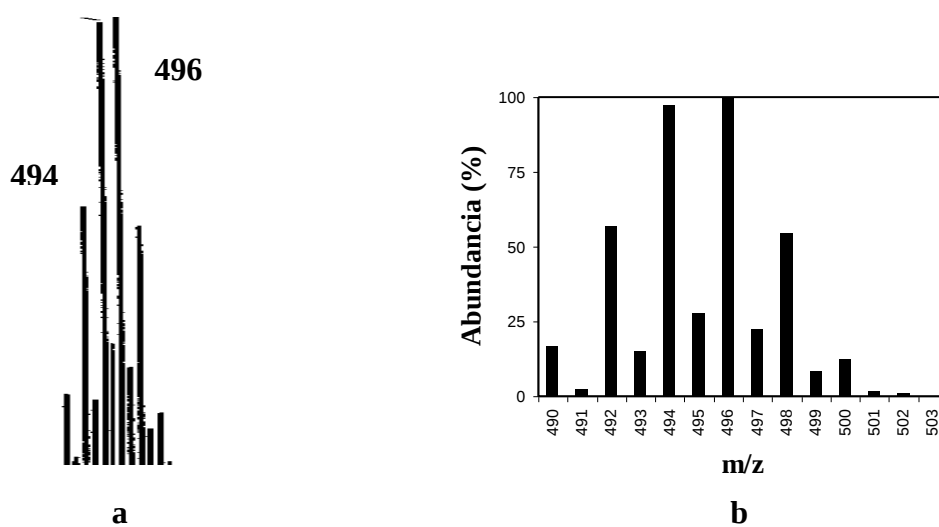


Figura 5.4. Comparación entre el espectro de masas por impacto electrónico de 3, (a) experimental y (b) calculado por las abundancias isotópicas relativas del fragmento $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Br}_2]^+$.

A manera de ejemplo, en la figura 5.5 se muestra el patrón de fragmentación considerando los fragmentos más importantes hallados para el compuesto 3.

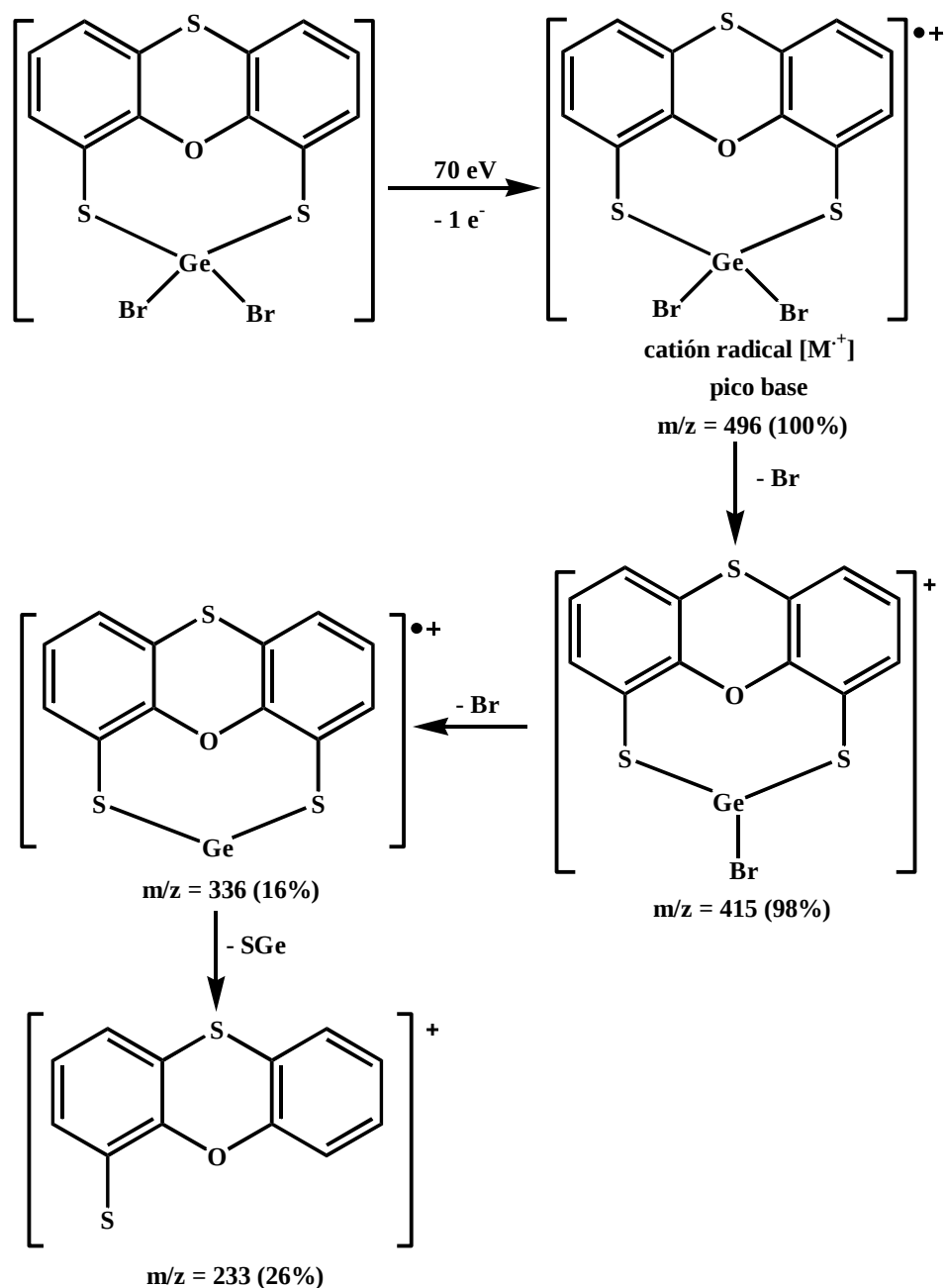


Figura 5.5. Patrón de fragmentación del compuesto 3.

A manera de ejemplo y para confirmar la presencia del producto mayoritario de la reacción entre el compuesto **2** con diferentes ditiocarbamatos (ver esquema 5.3), se muestra el espectro de masas por impacto electrónico para el espirociclo **4**. En el espectro de **4** (figura 5.6) se observa un cúmulo de picos centrado en $m/z = 598$ (100%) correspondiente al catión radical $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}_2]^+$ que se comparó con el calculado mediante el análisis de abundancia de isótopos de ese fragmento, corroborándose la existencia de **4** por las distribuciones isotópicas (figura 5.7). Se observa otro pico central importante en $m/z = 336$ (11%) para el fragmento $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}]^+$, el pico central en $m/z = 233$ (16%) corresponde al fragmento $[\text{S}(\text{C}_{12}\text{H}_6\text{S})\text{O}]^+$. No pudieron ser asignados más picos.

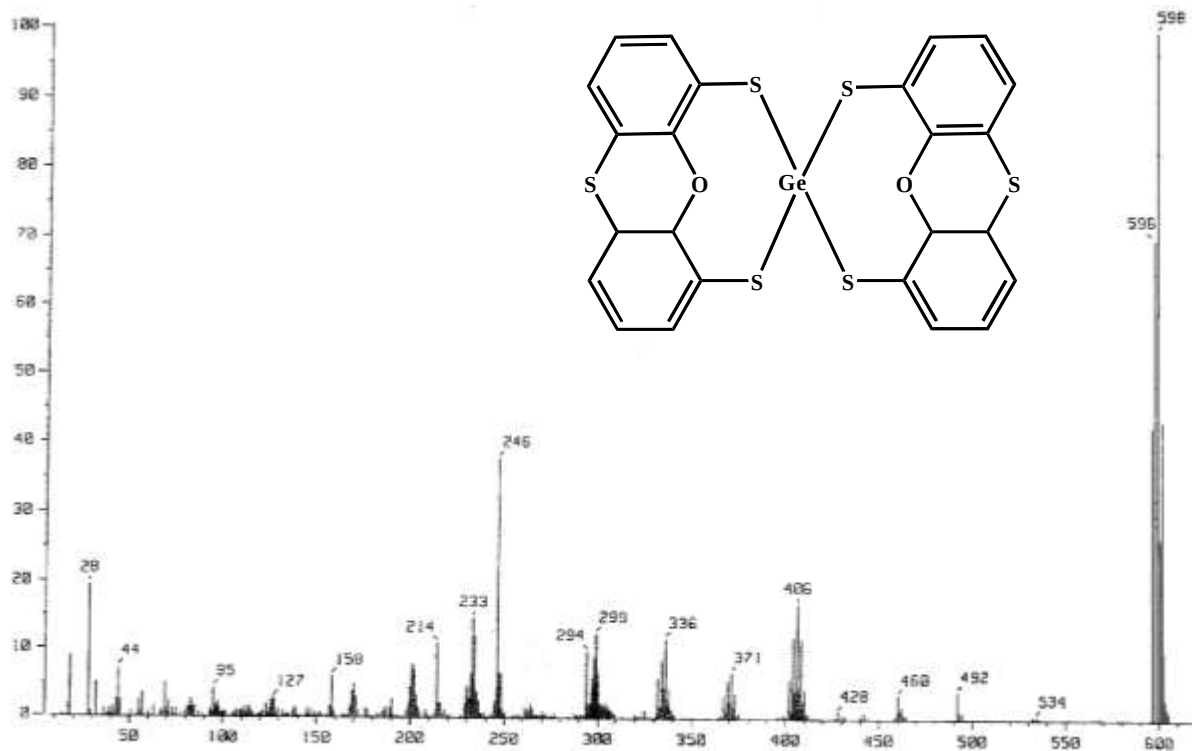


Figura 5.6. Espectro de masas (EM-IE) del compuesto $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}_2]$ **4**.

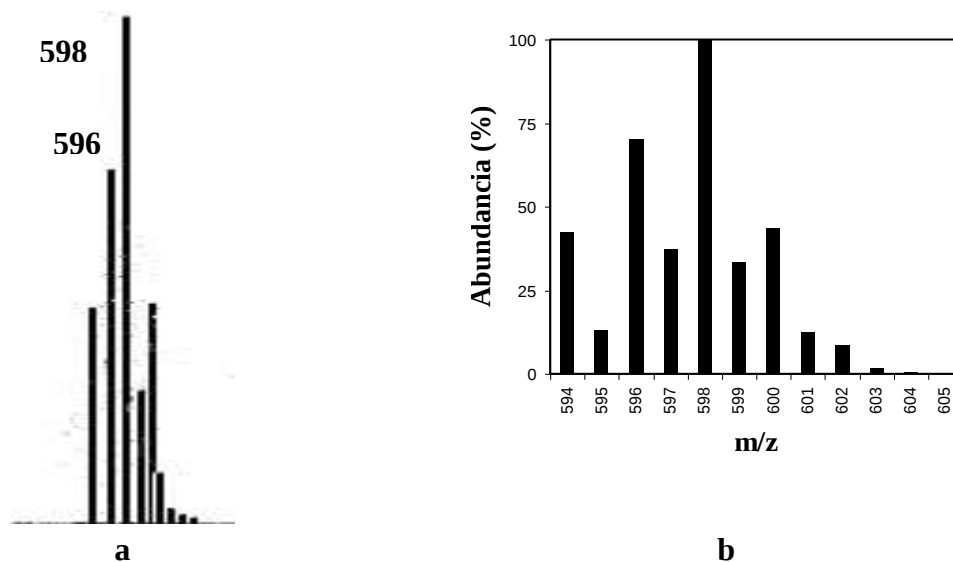


Figura 5.7. Comparación entre el espectro de masas por impacto electrónico de **4**, (a) experimental y (b) calculado por las abundancias isotópicas relativas del fragmento $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}_2]^+$.

La presencia del compuesto **6** cuyo peso molecular es 582 g/mol fue corroborada por el espectro de masas (figura 5.8) y su comparación con la distribución isotópica (figura 5.9).

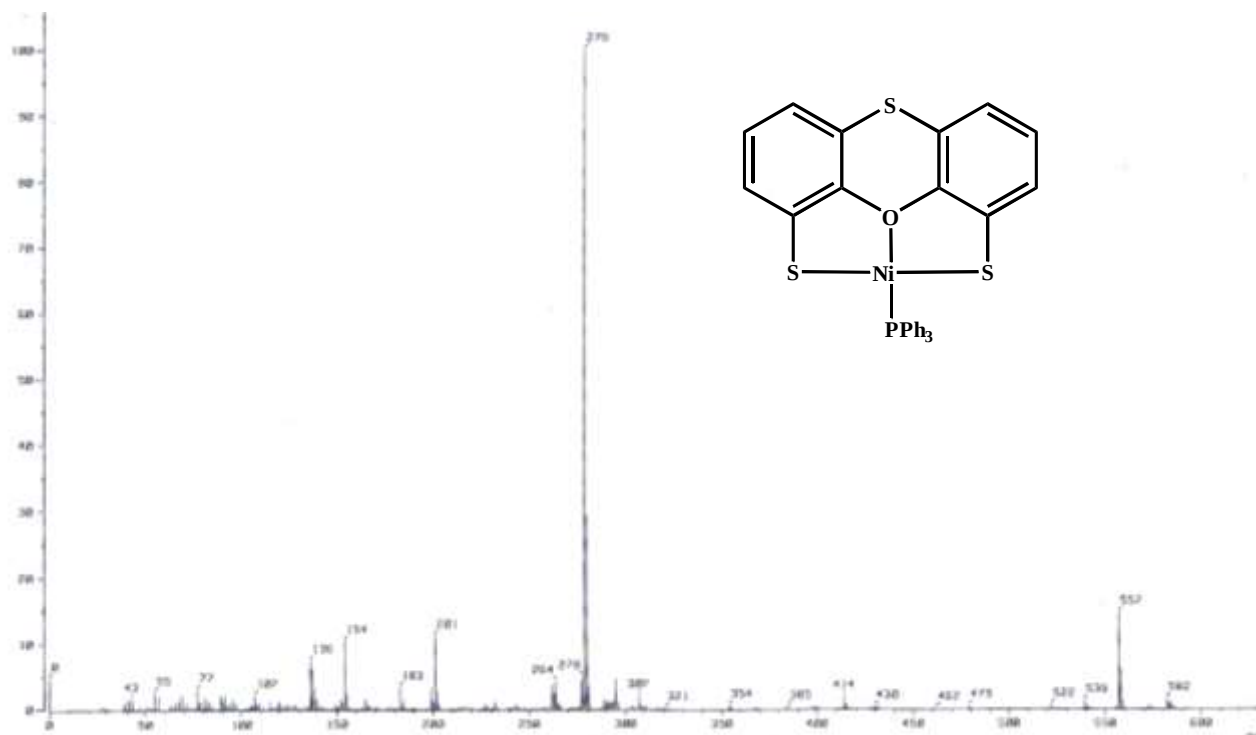


Figura 5.8. Espectro de EM-FAB+ del compuesto $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$ **6** en matriz de alcohol nitrobenílico.

En el espectro de masas de **6** (figura 5.8) se observan tres cúmulos de picos importantes. El primero en $m/z = 582$ (<5%) que corresponden al ion molecular $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]^+$, el segundo se observa en $m/z = 557$ (15%) que corresponde al fragmento $[(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{P}_2\text{O}_2\text{H}]^+$ y el último en $m/z = 279$ (100%) que corresponde al fragmento $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{POH}]^+$. No pudieron ser asignados más picos.

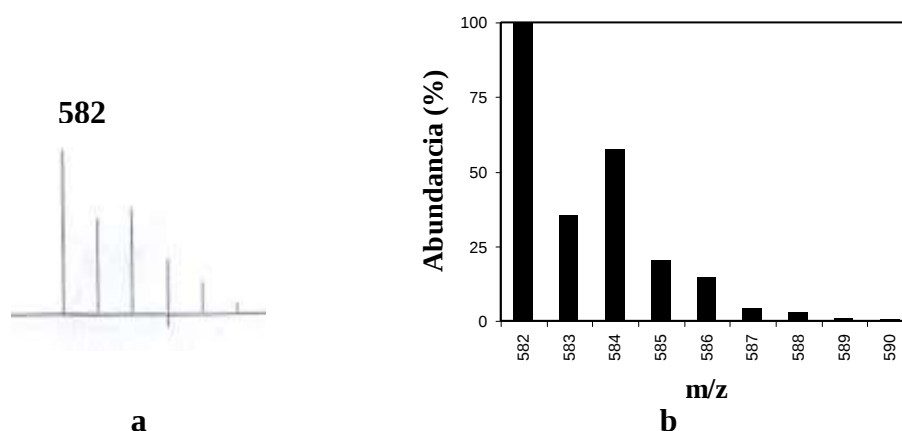


Figura 5.9. Comparación entre el espectro de masas por FAB+ de **6**, (a) experimental y (b) calculado por las abundancias isotópicas relativas del fragmento $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]^+$.

5. 2. Espectroscopía infrarroja

Todos los espectros de IR de los compuestos se obtuvieron en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . Las muestras fueron preparadas como pastillas de KBr y en película utilizando celdas de CsI. En las tablas 5.1 y 5.2 se resumen las bandas de vibración más importantes presentadas en los compuestos **2**, **3** y **6**.

5.2.1 Compuestos $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Cl}_2]$ (**2**) y $[\text{Ge}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{Br}_2]$ (**3**)

En el espectro del compuesto **3** (figura 5.10) se observaron bandas en la región 3060-3040 cm^{-1} para la vibración de tensión C-H del anillo aromático; en el compuesto **2** la banda se oculta por una banda ancha debida a la humedad. En ambos espectros se observaron bandas entre 2920-2850 cm^{-1} las que fueron asignadas a sobretonos de bandas típicas de tensión simétrica y asimétrica para enlaces C=C del anillo aromático presentes en la región de 1600-1400 cm^{-1} ; se observaron también bandas intensas correspondientes a la vibración de tensión simétrica y

asimétrica del enlace C-O-C entre 1275-1200 cm^{-1} , bandas de vibración de flexión en el plano C-H del anillo aromático entre 1060-1030 cm^{-1} y la vibración de flexión fuera del plano C-H del anillo aromático 760-740 cm^{-1} . Se observaron también vibraciones extremadamente débiles que podrían ser asignadas a enlaces C-S en la región de 1140-1125 cm^{-1} .²

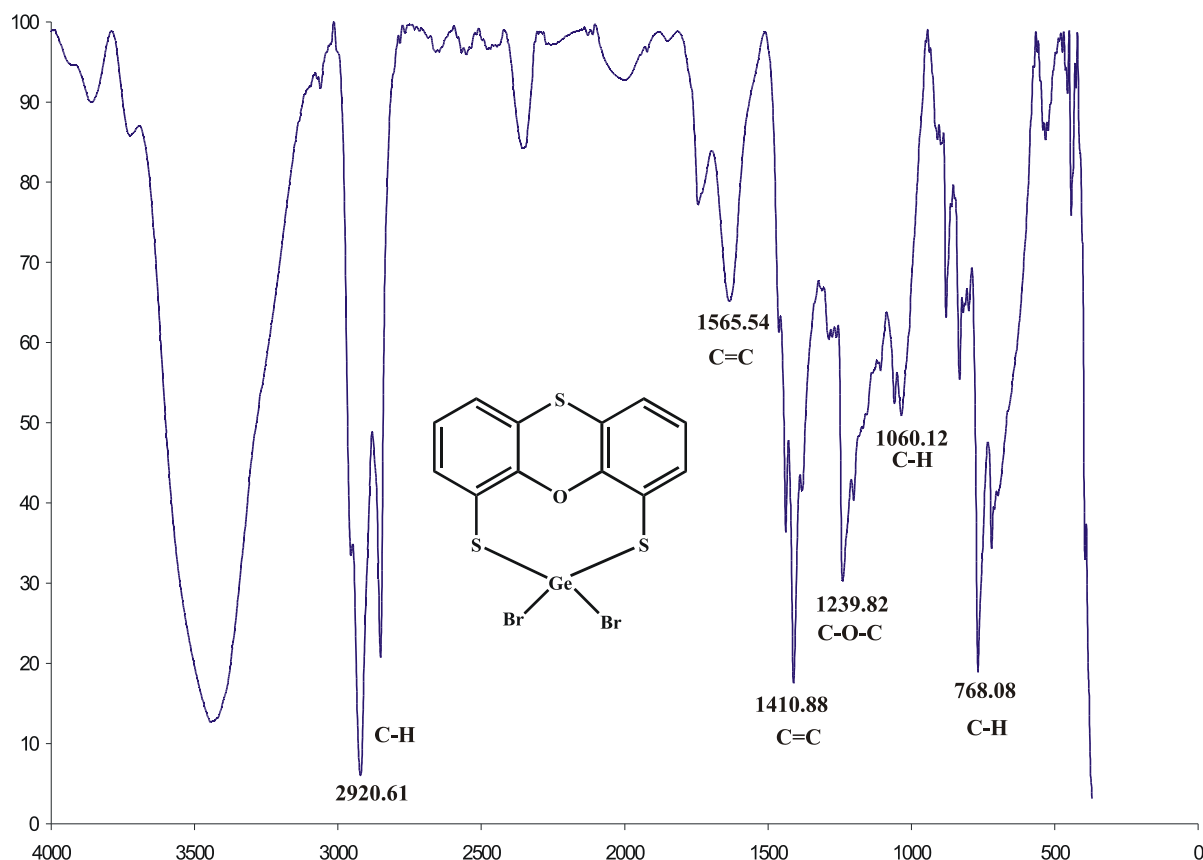


Figura 5.10. Espectro de IR del compuesto 3 en pastilla de KBr.

5.2.2 Compuesto $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$ (6)

En el espectro de IR para el compuesto 6 (figura 5.11) se observa una banda entre 3060-3040 correspondiente a la vibración de tensión C-H de los anillos aromáticos presentes en el compuesto, entre 1600-1400 cm^{-1} se observa la banda asignada a la vibración asimétrica del enlace C=C de anillos aromáticos también se observan bandas correspondientes a la vibración simétrica para los C=C en el mismo rango de frecuencia. Se observa entre 1275-1200 cm^{-1} la banda asignada al enlace C-O-C, es importante destacar la presencia de dos nuevas bandas de

intensidad media asignadas a la vibración del fragmento P-C-H en 1189 y 1120 cm^{-1} .¹ Se observan también bandas para la vibración fuera del plano C-H entre 760-740 cm^{-1} . En este espectro no se pudo observar la banda de vibración para C-S.

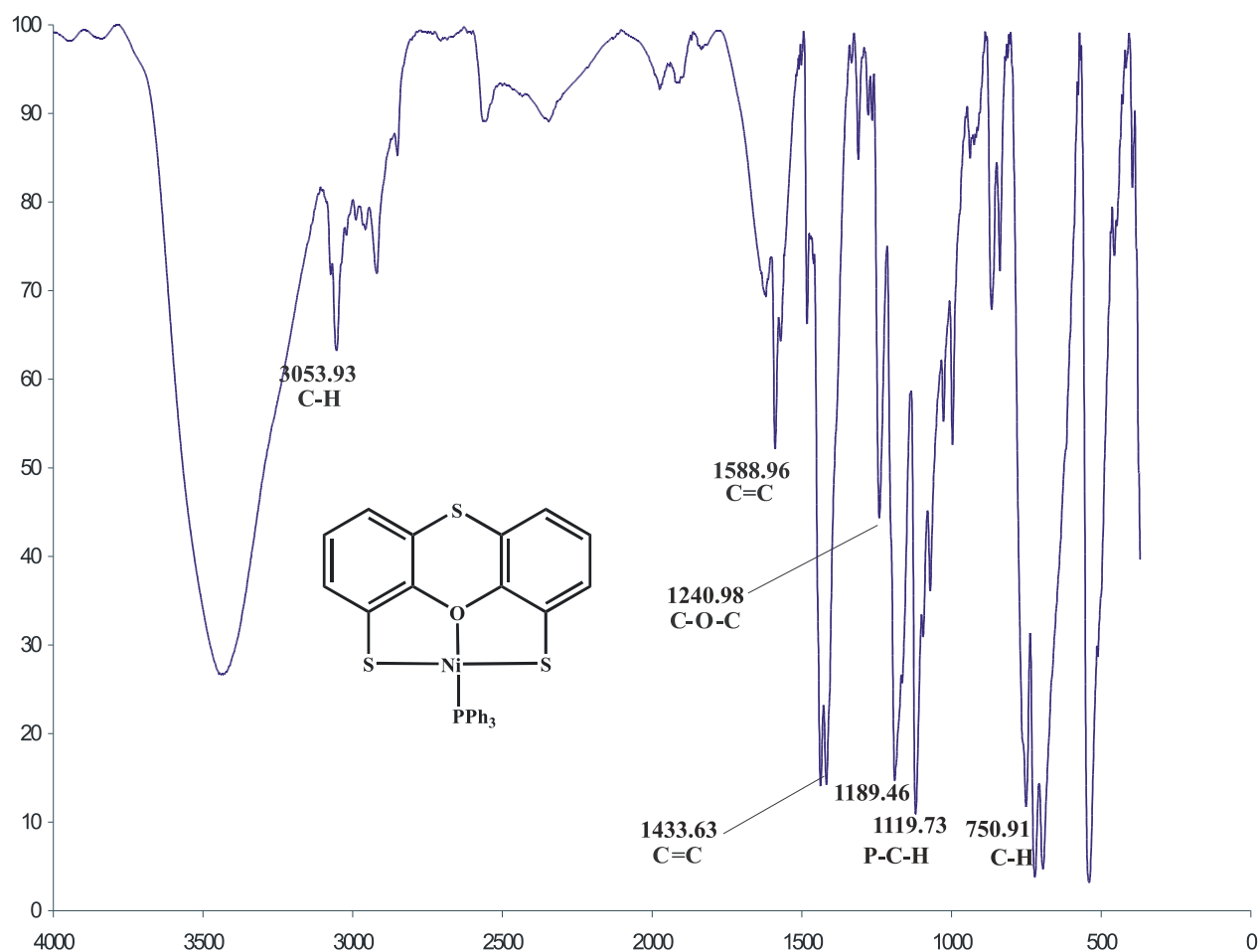


Figura 5.11. Espectro de IR del compuesto **6** en pastilla de KBr.

En las siguientes tablas se resumen los valores de las bandas de vibración para los compuestos **2**, **3** y **6**.

Tabla 5.1. Vibraciones de absorción más importantes para los compuestos **2** y **3** (en cm^{-1}).

Compuesto	C-H ^a	C=C ^b	C=C ^c	C-O-C ^{a,c}	C-S	C-H ^d	C-H ^e
2	no	1591i	1412mi	1230i	1111d	1058m	765mi
3	3060d	1565m	1411mi	1240i	no	1060m	768mi

a = tensión, b = tensión asimétrica, c = tensión simétrica, d= flexión en el plano, e= flexión fuera del plano, d= *débil*, m= *mediana*, i= *intensa*, mi= *muy intensa*, no = *no observada*

Tabla 5.2. Vibraciones de absorción más importantes para el compuesto **6** (en cm^{-1}).

Compuesto	C-H ^a	C=C ^b	C=C ^c	C-O-C ^{a,c}	C-S	P-C-H	C-H ^d	C-H ^e
6	3054d	1589m	1434mi	1241m	no	1189, 1120i	1026m	751mi

a = tensión, *b* = tensión asimétrica, *c* = tensión simétrica, *d* = flexión en el plano, *e* = flexión fuera del plano, d= débil, m= mediana, i= intensa, mi= muy intensa, no = no observada

5.3 Resonancia Magnética Nuclear

En las tablas 5.3 y 5.4 se resumen los desplazamientos químicos en ppm mostrados en los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C de los compuestos sintetizados **1**, **2**, **3**, **5** y **6**.

5.3.1 RMN del ligante $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{SH})_2\text{O}$ (**1**)

El espectro de RMN de ^1H para el compuesto **1** se obtuvo en C_6D_6 a temperatura ambiente. En el espectro de **1** (figura 5.12) se observan tres señales en la zona de protones aromáticos. El protón **H3** se asignó a la señal doble de dobles a 6.67 ppm ($^{\text{orto}}J = 7.72 \text{ Hz}$; $^{\text{meta}}J = 1.46 \text{ Hz}$) considerando que es el más desprotegido por estar a tres enlaces del átomo de azufre del grupo tiol. El protón **H1** se observó en 6.50 ppm como una señal doble de dobles ($^{\text{orto}}J = 7.84 \text{ Hz}$; $^{\text{meta}}J = 1.46 \text{ Hz}$). El protón **H2** fue asignado considerando que es el más protegido; este protón se observó en 6.38 ppm como una señal doble de dobles ($^{\text{orto}}J = 7.84, 7.72\text{Hz}$). El protón **H** del grupo SH se observó en 3.77 ppm.

En el espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **1** en C_6D_6 (figura 5.13) se observaron seis señales en la región de carbonos aromáticos. Se encontró al **C4a** más desplazado hacia frecuencias mayores en 148.2 ppm con respecto al **C3** que se observó en 128.5 ppm, debido a que **C4a** se encuentra adyacente al átomo de oxígeno. Los **C2** y **C1** presentaron una diferencia mínima en cuanto a desplazamiento por lo que se tuvo que corroborar la asignación por medio de un experimento de correlación heteronuclear [^{13}C , ^1H] (figura 5.14), experimento que comprobó las asignaciones de los protones y los carbonos descritos. Los carbonos cuaternario **C4** y **C1a** se observaron en 122.2 y 121.3 respectivamente.

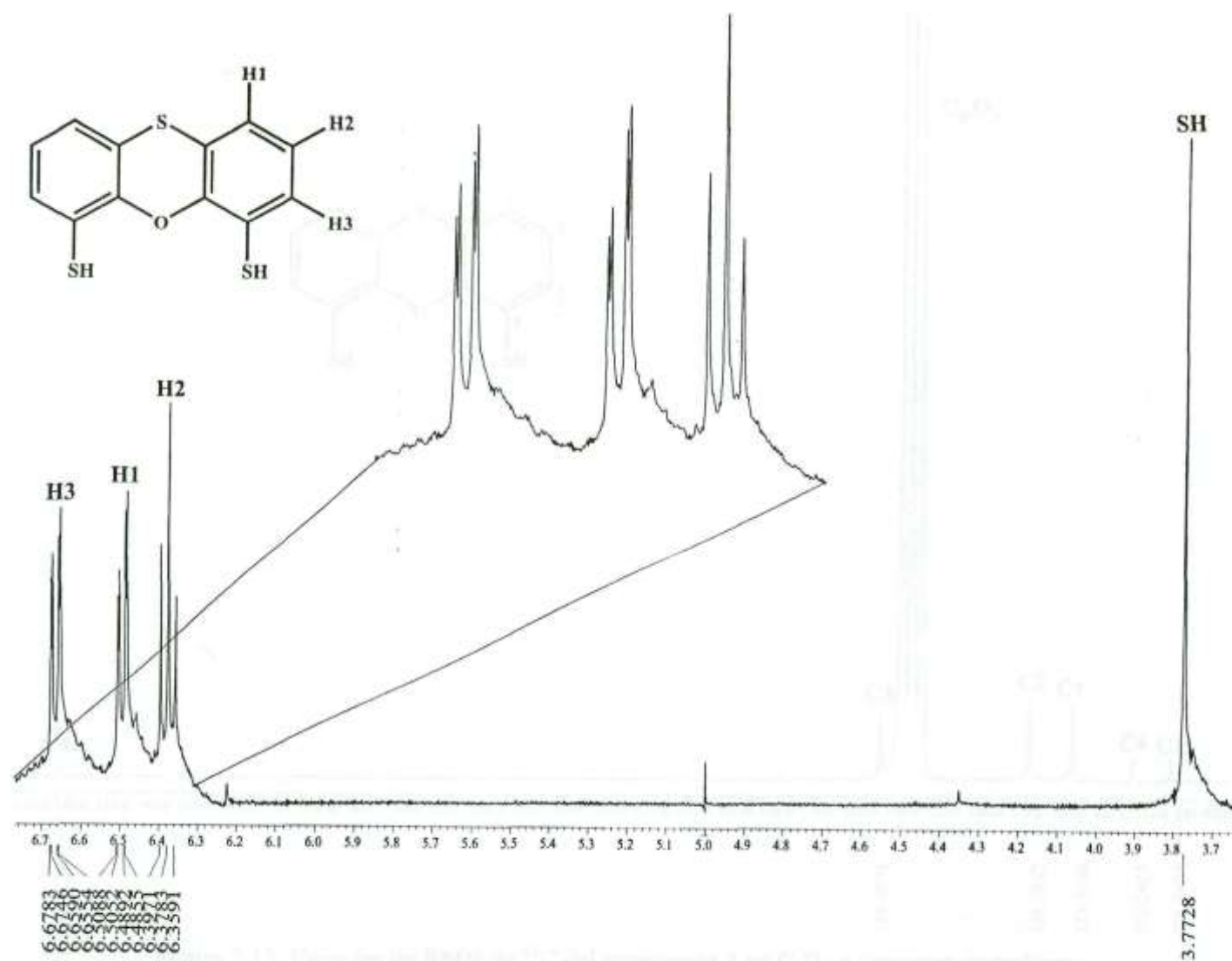


Figura 5.12. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **1** en C_6D_6 a temperatura ambiente.

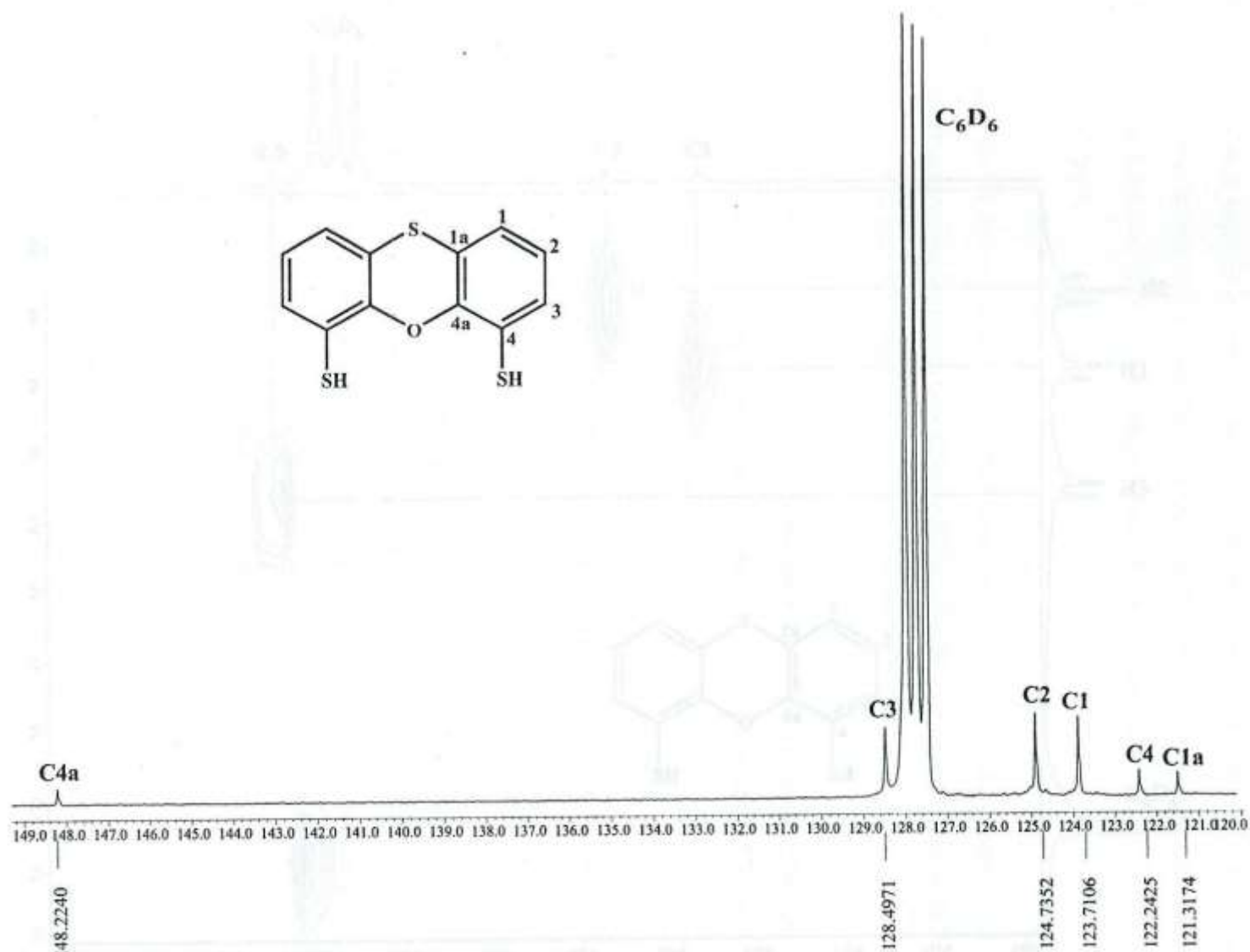


Figura 5.13. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 1 en C_6D_6 a temperatura ambiente.



Figura 5.14. Espectro de correlación heteronuclear en dos dimensiones HETCOR [^{13}C - 1H] del compuesto **1** en C_6D_6 a temperatura ambiente.

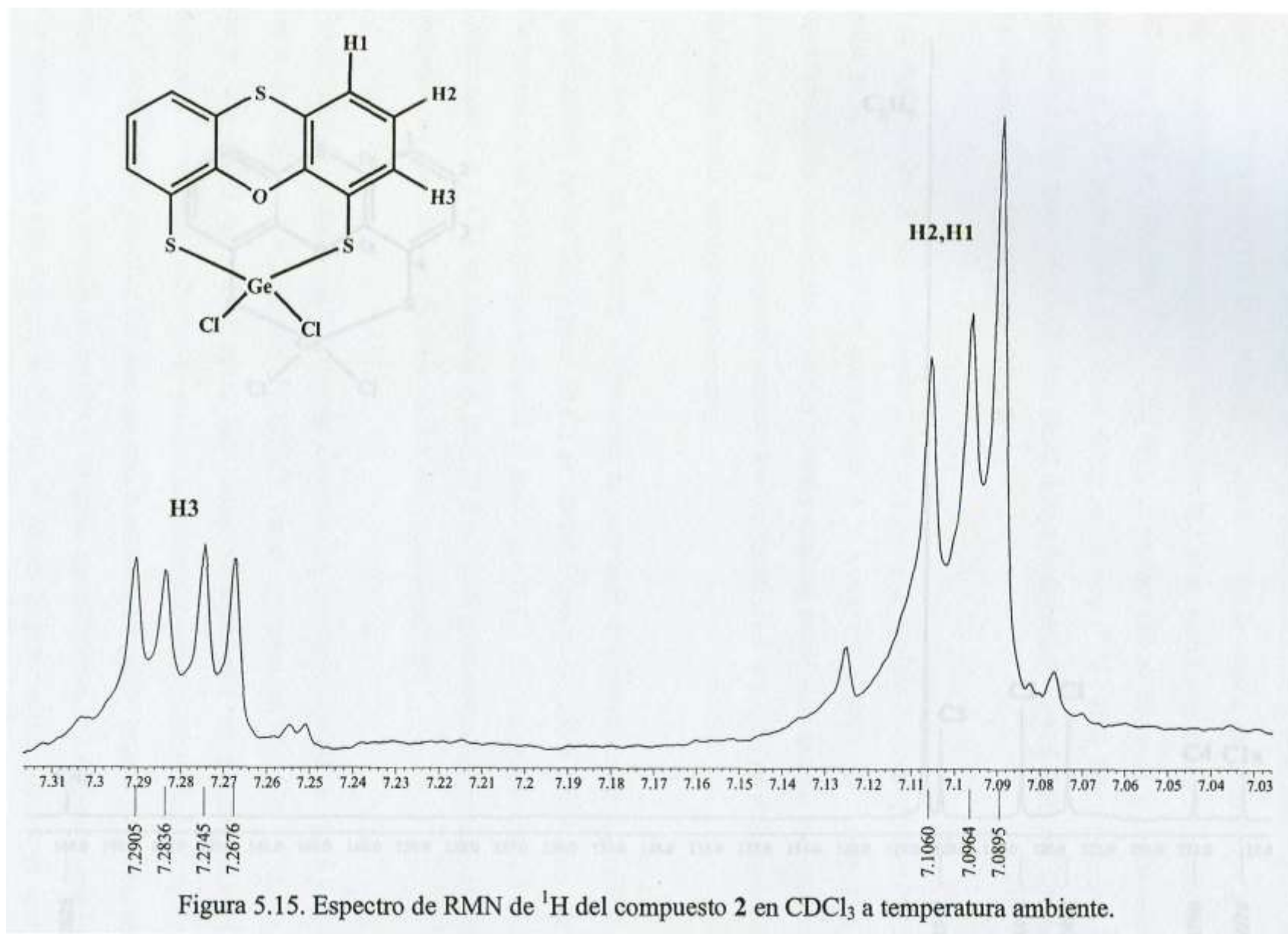
5.3.2 Compuestos $[Ge\{S(C_6H_3S)_2O\}Cl_2]$ (**2**) y $[Ge\{S(C_6H_3S)_2O\}Br_2]$ (**3**)

Los espectros de RMN de 1H para los compuestos **2** y **3** se obtuvieron en $CDCl_3$ a temperatura ambiente y no son espectros que se puedan considerar de primer orden. En el espectro de **2** (figura 5.15), se observaron dos señales múltiples en la región de protones aromáticos. La señal en 7.28 ppm se asignó al protón **H3**, los protones **H2** y **H1** fueron asignados a la señal múltiple presente en 7.10 ppm.

En el espectro de 1H del compuesto **3** se observaron al igual que en el espectro de **2**, dos señales múltiples en la región de protones aromáticos. El protón **H3** se asignó a la señal en 7.31 ppm mientras que los protones **H1** y **H2** se asignaron a una señal múltiple en 7.13 ppm.

El espectro de ^{13}C de **2** (figura 5.16) se observaron seis señales para carbonos aromáticos, identificándose los carbonos cuaternarios por medio de un experimento APT, siendo el **C4a** el carbono cuaternario más desplazado hacia frecuencias mayores debido que se encuentra adyacente al átomo de oxígeno en un desplazamiento químico de 146.1 ppm. Los carbonos **C3**, **C2**, **C1** se observaron en 128.2, 126.5 y 125.6 respectivamente; los carbonos cuaternarios **C4** y **C1a** se observaron en 123.0 y 122.0 ppm.

En el espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **3** se realizó la misma secuencia de asignación, observándose al igual que en el espectro del compuesto **2** a **C4a** como el carbono más desplazado hacia frecuencias altas. A frecuencias más bajas se observaron los carbonos **C3**, **C2**, **C1** y por último se observaron a los carbonos cuaternarios **C4** y **C1a**. Los carbonos etiquetados como **C2** y **C1** presentaron un desplazamiento químico muy cercano encontrándolos en 126.3 y 126.2 ppm, respectivamente.



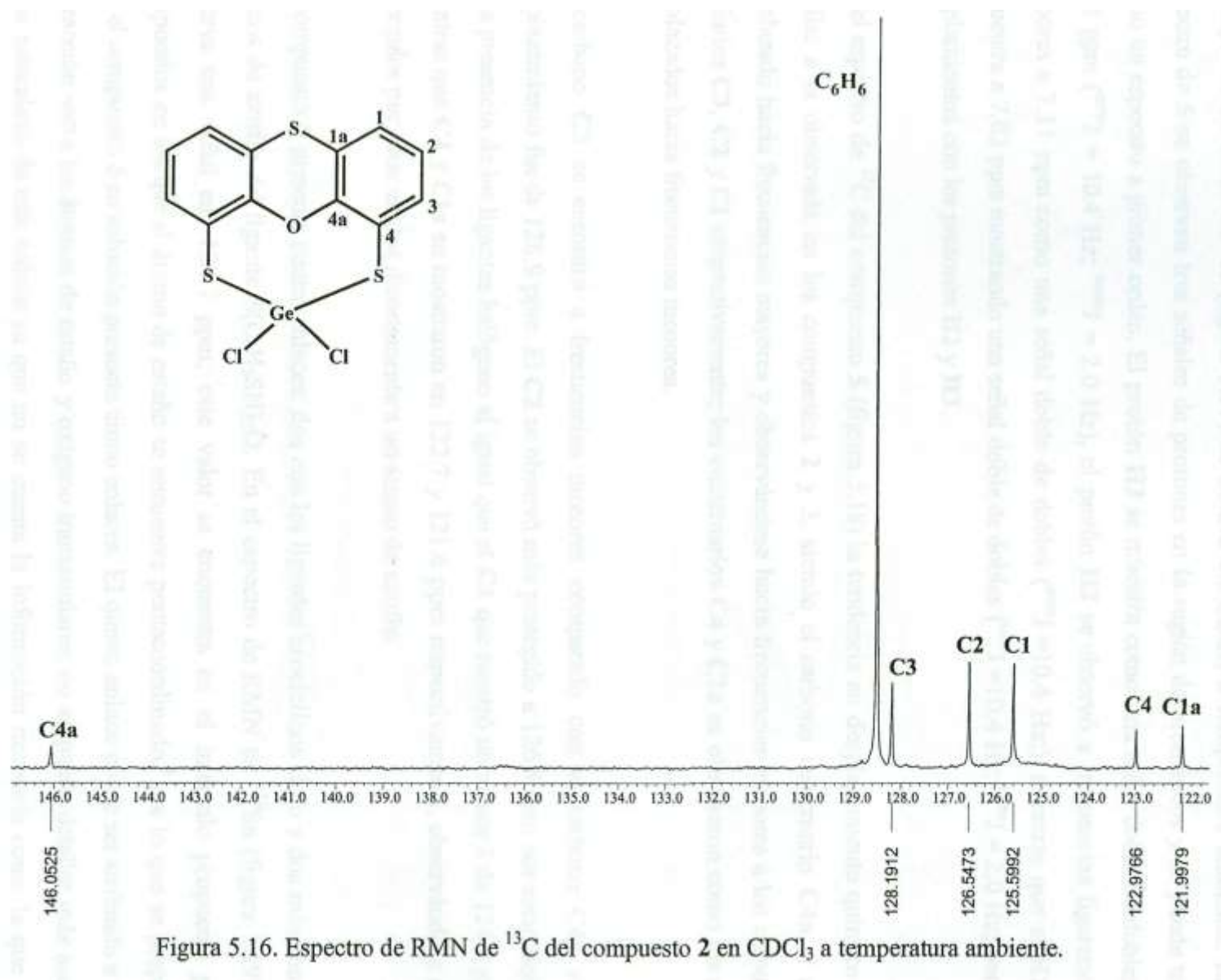


Figura 5.16. Espectro de RMN de ¹³C del compuesto **2** en CDCl₃ a temperatura ambiente.

5.3.3 Compuesto $[Sn\{S(C_6H_3S)_2O\}Cl_2]$ (5)

El espectro de RMN de 1H (figura 5.17) se obtuvo en $CDCl_3$ a temperatura ambiente. En el espectro de **5** se observan tres señales de protones en la región de aromáticos y se puede tratar como un espectro a primer orden. El protón **H3** se muestra como una señal doble de dobles en 7.32 ppm ($^{orto}J = 10.4$ Hz; $^{meta}J = 2.0$ Hz), el protón **H2** se observó a frecuencias ligeramente menores a 7.11 ppm como una señal doble de dobles ($^{orto}J = 10.4$ Hz;), mientras que el **H1** se encuentra a 7.03 ppm mostrando una señal doble de dobles ($^{orto}J = 10.4$ Hz; $^{meta}J = 2.0$ Hz) por los acoplamientos con los protones **H2** y **H3**.

En el espectro de ^{13}C del compuesto **5** (figura 5.18) la tendencia en desplazamiento químico fue similar a la observada en los compuestos **2** y **3**, siendo el carbono cuaternario **C4a** el más desplazado hacia frecuencias mayores y observándose hacia frecuencias menores a los carbonos terciarios **C3**, **C2** y **C1** respectivamente; los cuaternarios **C4** y **C1a** se observaron como los más desplazados hacia frecuencias menores.

El carbono **C3** se encontró a frecuencias menores comparado con el carbono **C4a** y su desplazamiento fue de 128.9 ppm. El **C2** se observó más protegido a 126.8 ppm por estar alejado de la presencia de los ligantes halógeno al igual que el **C1** que mostró un menor δ de 124.8 ppm, mientras que **C4** y **C1a** se mostraron en 122.7 y 121.6 ppm respectivamente, observándose más protegidos por estar unidos directamente a un átomo de azufre.

El compuesto **5** presenta cuatro enlaces: dos con los ligantes exocíclicos cloro y dos más con los átomos de azufre del ligante $S(C_6H_3SH)_2O$. En el espectro de RMN de ^{119}Sn (figura 5.19) se observa una señal en -124.7 ppm; este valor se encuentra en el intervalo propuesto para compuestos en los que el átomo de estaño se encuentra pentacoordinado,³⁵ por lo que se propone que el compuesto **5** en solución presenta cinco enlaces. El quinto enlace puede ser atribuido a una interacción entre los átomos de estaño y oxígeno transanulares; no se puede detallar más acerca de la naturaleza de este enlace ya que no se cuenta la información necesaria como la que nos daría un estudio de difracción de rayos X de monocristal.

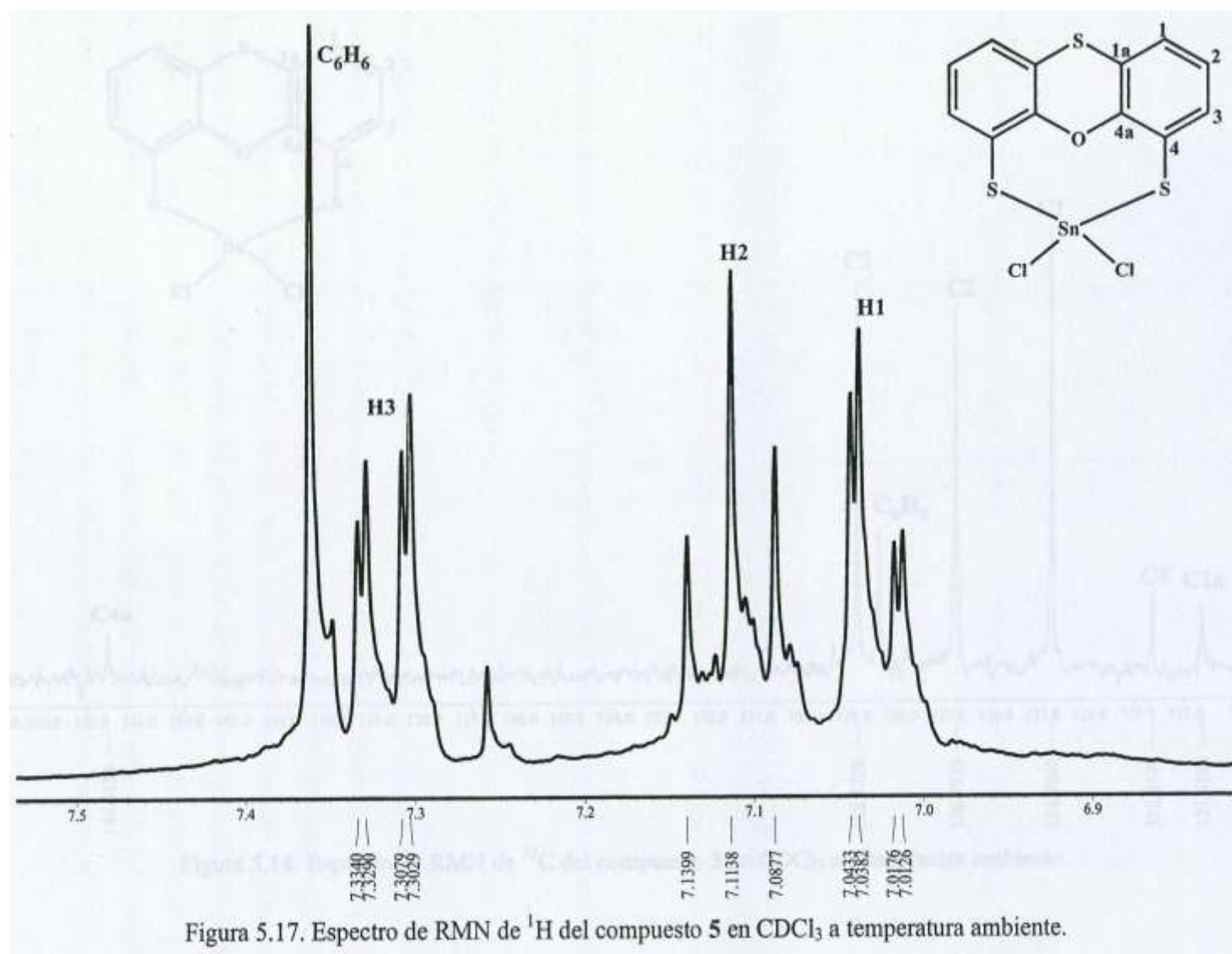


Figura 5.17. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **5** en CDCl_3 a temperatura ambiente.

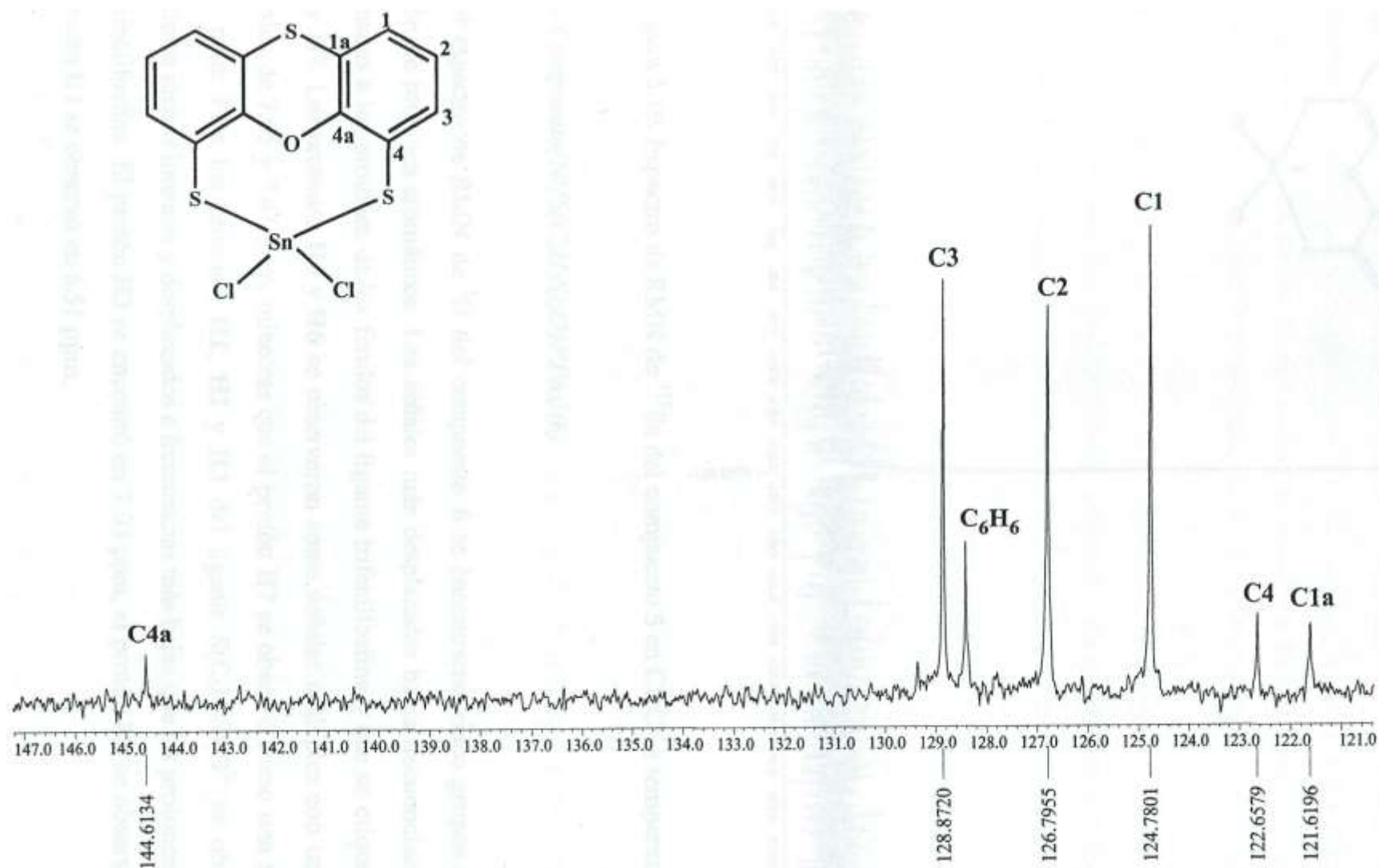


Figura 5.18. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **5** en CDCl_3 a temperatura ambiente.

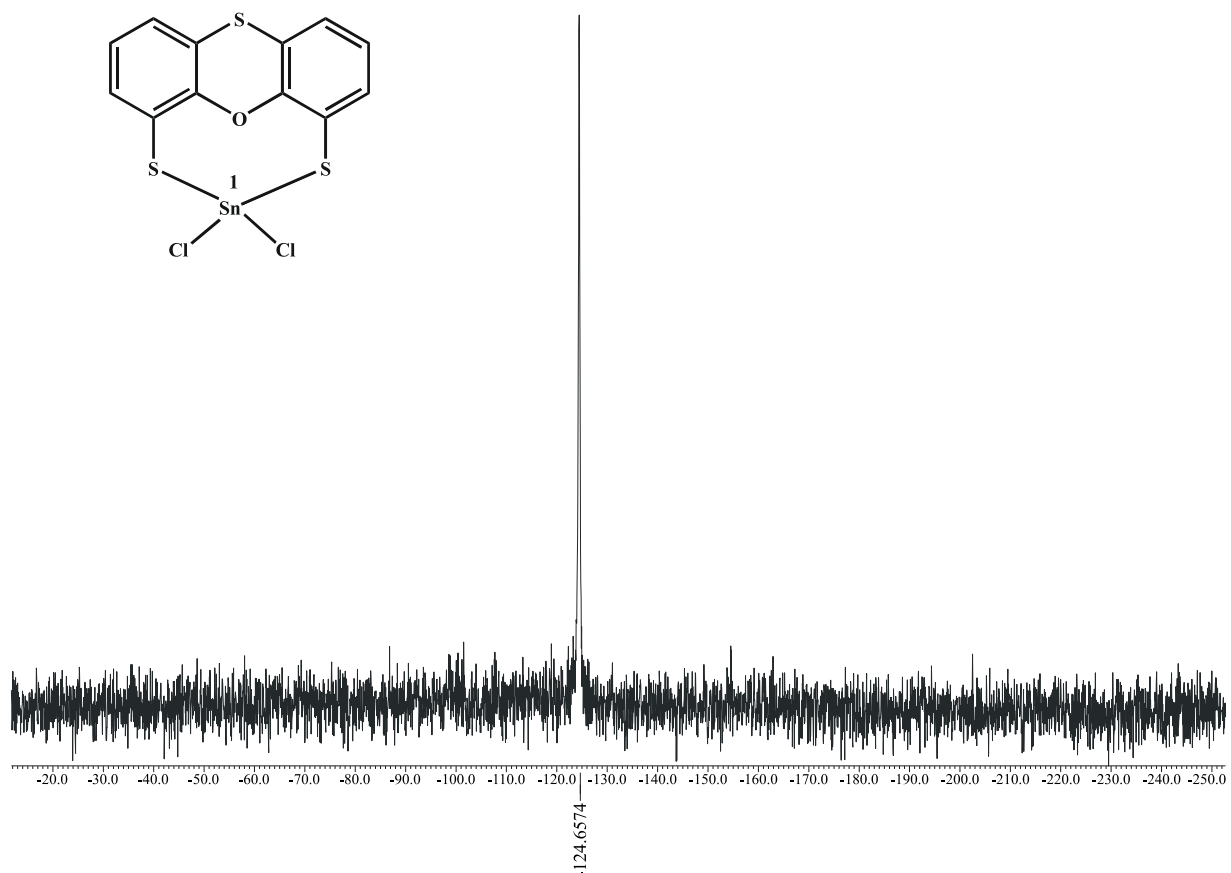


Figura 5.19. Espectro de RMN de ^{119}Sn del compuesto **5** en CDCl_3 a temperatura ambiente.

5.3.4 Compuesto $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$ (**6**)

En el espectro de RMN de ^1H del compuesto **6** se encontraron cinco grupos de señales en la región de protones aromáticos. Las señales más desplazadas hacia frecuencias mayores fueron asignadas a los protones de los fenilos del ligante trifenilfosfina y que se etiquetaron como **H5**, **H6** y **H7**. Los protones **H5** y **H6** se observaron como señales múltiples con un desplazamiento químico de 7.65 y 7.41 ppm, mientras que el protón **H7** se observó como una señal múltiple en 7.53 ppm. Para los protones **H1**, **H2** y **H3** del ligante $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}^{2-}$ se observaron señales múltiples menos intensas y desplazados a frecuencias más bajas que los protones de los fenilos de la trifenilfosfina. El protón **H3** se encontró en 7.03 ppm, el protón **H2** se observó en 6.73 ppm y el protón **H1** se observó en 6.51 ppm.

En el espectro de RMN de ^{13}C se encontraron diez señales para los carbonos aromáticos, siendo el más desplazado hacia frecuencias mayores el carbono **C4a** en 149.3 ppm. Hacia frecuencias intermedias se observaron a los carbonos **C5a**, **C6**, **C7**, **C2**, **C5**, **C3**, **C1** y **C1a** (ver tabla 5.4). Los carbonos **C7** y **C2** se observaron como una sola señal en 128.7 ppm. La asignación de los espectros de ^1H y ^{13}C se corroboró mediante un espectro de correlación heteronuclear [^{13}C , ^1H].

Por otro lado, el espectro de RMN de ^{31}P del compuesto **6** muestra una señal intensa en 29.9 ppm, este valor es similar al reportado para el compuesto que se muestra en la figura 5.20, el cual presenta un desplazamiento químico de 30.4 ppm,³ correspondiente al único átomo de fósforo que contiene.

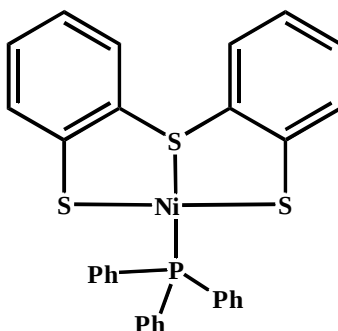


Figura 5.20. Ejemplo de compuesto de níquel con un ligante trifenilfosfina.³

A continuación se presentan en las tablas 5.3 y 5.4 los valores en ppm de δ de RMN de ^1H y ^{13}C para el ligante libre y los compuestos **2-6**.

Tabla 5.3. Desplazamientos químicos de ^1H (δ) en ppm para el ligante libre $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SH})_2\text{O}$ **1** en C_6D_6 y los compuestos **2**, **3**, **5** y **6** en CDCl_3 .

Compuesto	SH	H1	H2	H3	H5	H6	H7
1	3.77	6.50	6.38	6.67	—	—	—
2	—	7.10	7.10	7.28	—	—	—
3	—	7.13	7.13	7.31	—	—	—
5	—	7.03	7.11	7.32	—	—	—
6	—	6.51	6.73	7.03	7.65	7.41	7.53

Tabla 5.4. Desplazamientos químicos de ^{13}C (δ) en ppm para el ligante libre $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{SH})_2$ **1** en C_6D_6 y los compuestos **2**, **3**, **5** y **6** en CDCl_3 .

Compuesto	C1	C2	C3	C4	C1a	C4a	C5a	C5	C6	C7
1	123.7	124.7	128.5	122.2	121.3	148.2	—	—	—	—
2	125.6	126.5	128.2	123.0	122.0	146.1	—	—	—	—
3	126.2	126.3	129.4	124.4	121.9	147.6	—	—	—	—
5	124.8	126.8	128.9	122.7	121.6	144.6	—	—	—	—
6	[a]	128.7	125.4	119.5	116.8	149.3	[a]	132.0	128.5	128.7

[a] No observado

5.4 Estructura molecular de $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$ (**6**)

Las estructuras cristalina y molecular en estado sólido del compuesto **6** fueron determinadas por difracción de rayos X de monocristal. Los datos cristalográficos y de solución correspondientes se muestran en la tabla 5.5.

Tabla 5.5. Datos cristalográficos de la estructura del compuesto **6**.

Compuesto	6
Formula	$\text{C}_{30} \text{H}_{21} \text{Ni O P S}_3$
M g/mol	583.33
Tamaño del cristal/mm	0.53 x 0.21 x 0.12 mm
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2(1)/n
a/Å	9.3836(12) Å
b/Å	31.343(4) Å
c/Å	9.5287(13) Å
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	112.359(3)
$\gamma/^\circ$	90
V/Å ³	2591.8(6)
Z	4
$\rho_{\text{cal}}(\text{mg}/\text{m}^3)$	1.495
μ/mm^{-1}	1.075
F(000)	1200
Reflexiones colectadas	31816
Reflexiones únicas, R_{int}	5140, 0.0935
Índice final de $R[I > 2\sigma I]$	$R1 = 0.0654$, $wR2 = 0.1579$
Índice R (todos los datos)	$R1 = 0.1230$, $wR2 = 0.1914$
Método de solución	Directo

En la figura 5.21 se muestra la estructura molecular del compuesto **6**, señalando la numeración empleada. En la tabla 5.6 se presentan los valores de las distancias de enlace (Å) y ángulos de torsión (°) más relevantes para **6**.

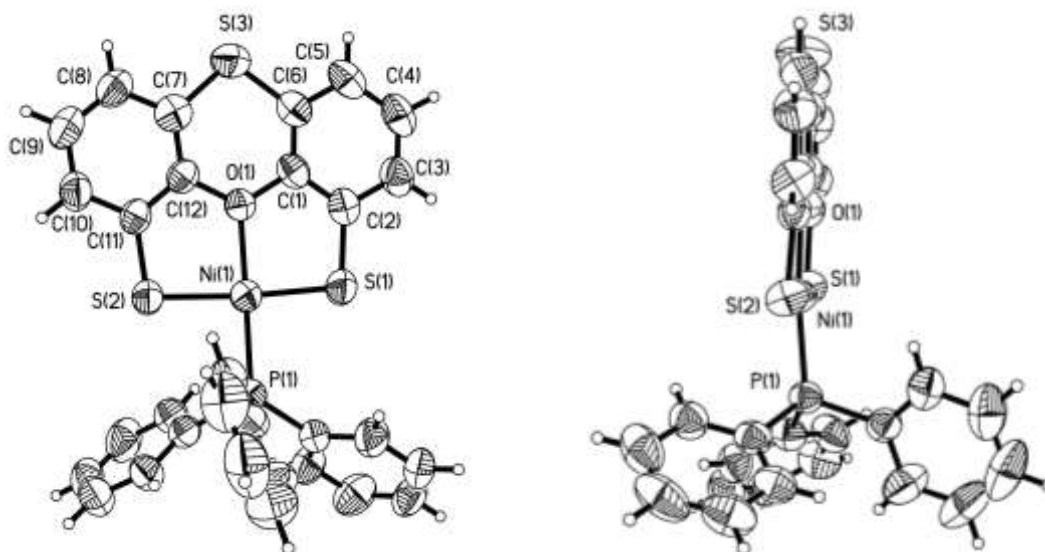


Figura 5.21. Estructura molecular del compuesto **6** (ORTEP al 50% de probabilidad).

Tabla 5.6. Distancias de enlace (Å) y ángulos de torsión (°) más relevantes del compuesto **6**.

Compuesto		6	
Ni(1)-O(1)	1.986(4)	O(1)-Ni(1)-P(1)	173.61(13)
Ni(1)-P(1)	2.1539(15)	S(1)-Ni(1)-S(2)	175.49(6)
Ni(1)-S(1)	2.1629(16)	C(7)-S(3)-C(6)	101.5(3)
Ni(1)-S(2)	2.1768(15)	C(2)-S(1)-Ni(1)	97.60(18)
S(1)-C(2)	1.772(6)	C(11)-S(2)-Ni(1)	97.93(18)
S(2)-C(11)	1.752(6)	C(12)-O(1)-C(1)	122.8(4)
O(1)-C(12)	1.411(6)	C(3)-C(4)-C(5)	120.9(6)
O(1)-C(1)	1.417(6)	C(19)-P(1)-C(13)	103.5(3)
P(1)-C(19)	1.806(6)	C(19)-P(1)-C(25)	104.8(3)
P(1)-C(13)	1.829(6)	C(13)-P(1)-C(25)	104.4(2)
P(1)-C(25)	1.831(6)	C(12)-O(1)-C(1)-C(2)	178.1(4)
O(1)-Ni(1)-S(1)	88.30(11)	C(1)-O(1)-C(12)-C(11)	-177.6(4)
P(1)-Ni(1)-S(1)	93.52(6)	S(2)-Ni(1)-S(1)-C(2)	15.3(10)
O(1)-Ni(1)-S(2)	87.34(11)	S(1)-Ni(1)-S(2)-C(11)	-18.6(10)
P(1)-Ni(1)-S(2)	90.94(6)		

La geometría local del átomo de níquel en el compuesto **6** se determina al analizar primero su entorno en cuanto a distancias y ángulos de enlace.

De la figura 5.21 se observa que el átomo de níquel es tetracoordinado. La distancia Ni-S está en el intervalo 2.1629(16)-2.1768(15) Å y es similar a la suma de radios covalentes [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Ni}, \text{S}) = 2.18 \text{ Å}$]³⁶ y ligeramente mayores a las informadas para compuestos que contienen uniones Ni-S, Ni-P y Ni-O (ver figura 5.22 y tabla 5.7).

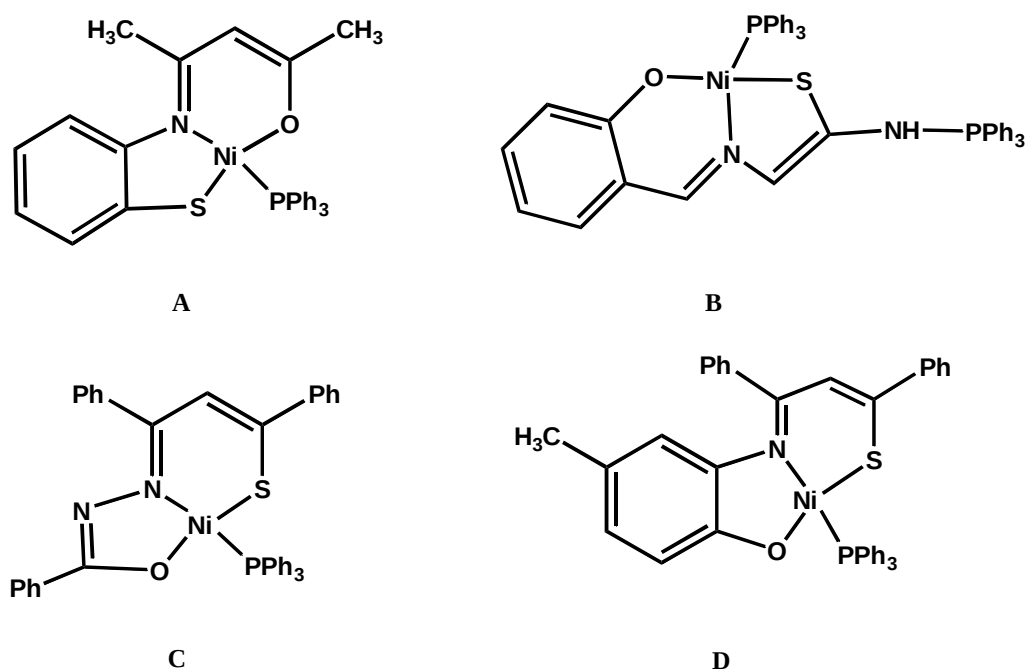


Figura 5.22. Ejemplos de compuestos con níquel como átomo central.

Tabla 5.7. Distancias de enlaces covalentes (Ni-S, Ni-O, Ni-P) en compuestos de número de coordinación cuatro.

Compuesto	N.C.	Geometría	Ni-S	Ni-O	Ni-P
A ³⁷	4	Cuadrada	2.136	1.867	2.186
B ³⁸	4	Cuadrada	2.128	1.850	2.206
C ³⁹	4	Cuadrada	2.103	1.889	2.218
D ⁸	4	Cuadrada	2.103	1.863	2.220

En **6** la distancia Ni-O es 1.986(4) Å, 5% mayor a la suma de los radios covalentes [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Ni}, \text{O}) = 1.89 \text{ Å}$]⁴ y también mayor que las distancias de enlace de los compuestos **A**, **B**, **C** y **D** que contienen enlaces covalentes Ni-O y Ni-S. Esta diferencia puede ser debida a la naturaleza

diferente de la unión Ni-O presente en el compuesto **6** con respecto a las de los compuestos **A-D**, en donde se propone que el átomo de oxígeno del ligante se encuentra unido al átomo de níquel por un enlace dativo.⁹

La distancia Ni-P del compuesto **6** es mayor a las informadas para los compuestos **A-D** los cuales también contienen enlaces Ni-P de la misma naturaleza que **6** (enlaces covalentes coordinados o dativos). Finalmente, las distancias C(2)-S(1) y C(11)-S(2) son similares entre sí por la simetría del ligante y similares a distancias ya informadas. La trifenilfosfina se comporta como un ligante monodentado, como es usual para este tipo de ligantes.

Por otra parte, el átomo de níquel posee cuatro sustituyentes con los cuales se encuentra formando seis ángulos de enlace que se pueden dividir en dos conjuntos. El primero es el que considera a los ángulos O(1)-Ni(1)-S(1), O(1)-Ni(1)-S(2), P(1)-Ni(1)-S(1) y P(1)-Ni(1)-S(2); éstos tienen valores de 88.30(11), 87.34(11), 93.52(6), 90.94(6) respectivamente, y son muy cercanos a 90°. El segundo conjunto considera a los dos ángulos de enlace O(1)-Ni(1)-P(1) y S(1)-Ni(1)-S(2) con valores 173.61(13) y 175.49(6) respectivamente, cercanos a 180°. Así, se tiene que la suma de los primeros cuatro ángulos es 360.10°. Estos valores indican que el átomo de níquel posee una geometría cuadrada (ver figura 5.21).

En lo que respecta al modo de coordinación del ligante S(C₆H₃SH)₂O, con base en el análisis de las distancias de enlace, el ligante presenta un modo de coordinación tridentado hacia el átomo de níquel, resultante de la unión covalente de los dos átomos de azufre y de un enlace dativo del oxígeno hacia el átomo de níquel. Esto es novedoso para complejos que tienen ligantes con estructura similar a S(C₆H₃SH)₂O, con la diferencia principal en que estos compuestos tienen como átomos unidos directamente al metal átomos de fósforo. Como ejemplos de complejos de este tipo se muestra a los compuestos **E-G** en la figura 5.23, en donde el ligante se comporta como bidentado y no presentan enlace alguno entre el átomo de oxígeno y el metal.

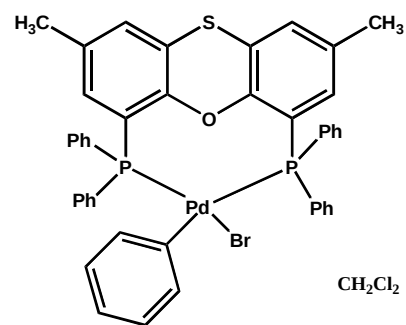
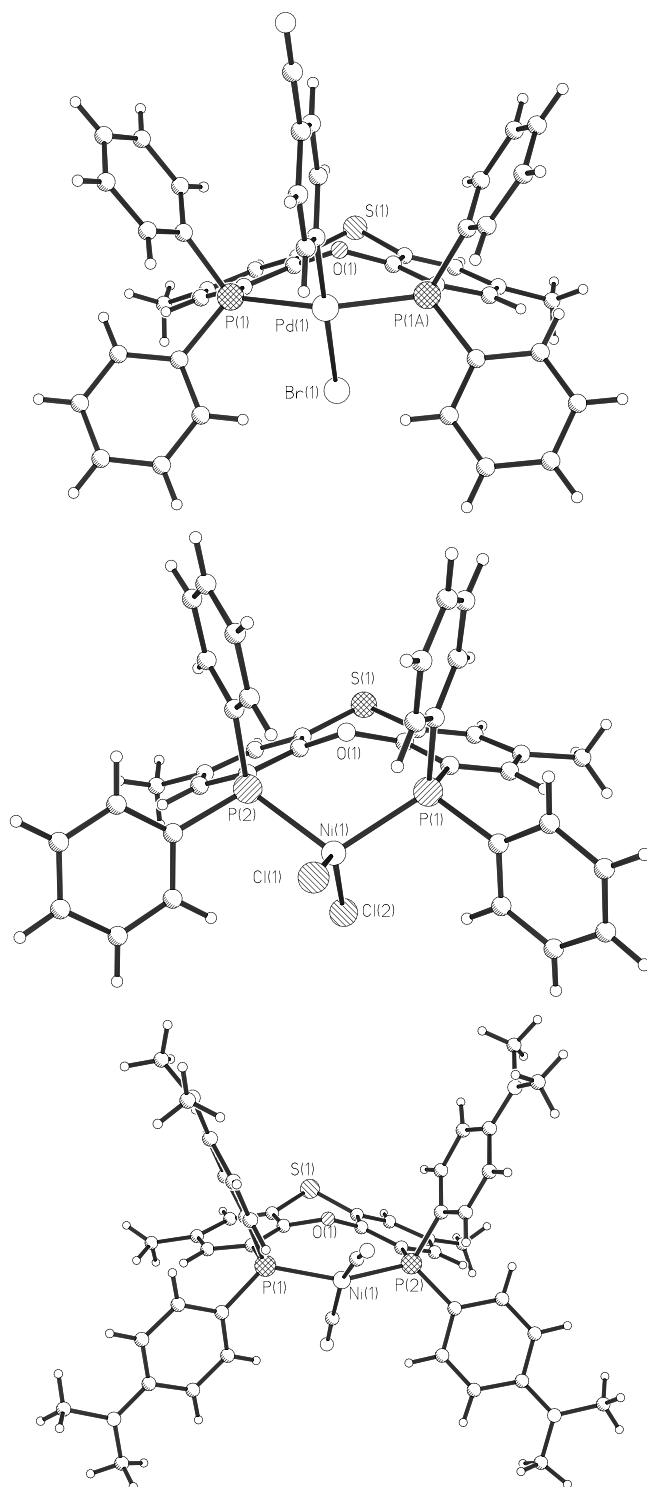
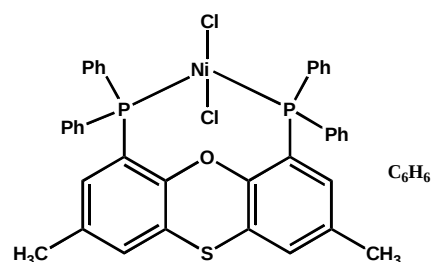
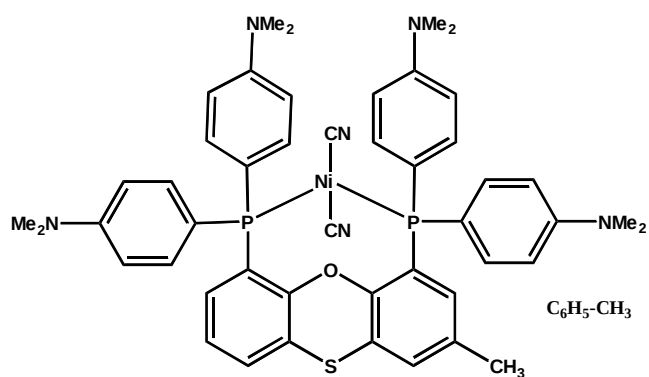
**E 10****F 11****G 11**

Figura 5.23. Ejemplos de compuestos que contienen ligantes similares a $S(C_6H_3SH)_2O$ (las moléculas de disolvente han sido omitidas en las estructuras moleculares).

Además, los compuestos **E-G** no son planos; presentan valores de ángulos entre los anillos bencénicos del ligante iguales a 143.7, 147.7 y 146.45° respectivamente, mientras que para el

ligante $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{SH})_2\text{O}$ contenido en el compuesto **6** el ángulo es 177.8° , valor cercano a 180° que sería para un sistema fenoxatiínico plano.

Si comparamos los compuestos **E-G** con respecto al compuesto **6** en cuanto a la formación de anillos quelatos, los primeros presentan un sólo anillo que involucra el sistema de ocho miembros M-P-C-C-O-C-C-P mientras que en el compuesto **6** se observa la formación de dos anillos quelato de cinco miembros Ni-S-C-C-O , debida al enlace dativo formado entre los átomos de níquel y oxígeno. Así, la flexibilidad del ligante $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{SH})_2\text{O}$ permite obtener fragmentos fenoxatiínicos planos gracias a la formación de un enlace dativo Ni-O .

5.5 Estructura cristalina de $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$ (**6**)

La presencia de átomos electrodonadores en conjunto con átomos de características aceptoras ácidas genera la posibilidad de interacciones intermoleculares en el cristal. Así, el compuesto **6** tiene estos dos tipos de átomos y muestra en el estado cristalino sólido interacciones intermoleculares entre los átomos de $\text{Ni}(1)\text{-S}(3)$ (figura 5.24), con distancias de $3.555 \text{ \AA}$. Estas distancias son ligeramente mayores a la suma de los radios de van der Waals [$\Sigma r_{\text{vdw}}(\text{Ni}, \text{S}) = 3.40 \text{ \AA}$]⁴.

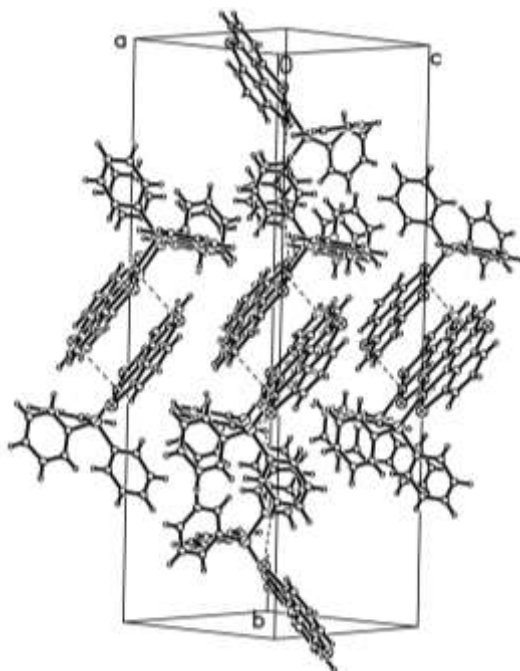


Figura 5.24. Celda unitaria del compuesto $[\text{Ni}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{S})_2\text{O}\}\text{PPh}_3]$ (**6**).

De forma simultánea, el arreglo dimérico de **6** (figura 5.25) genera un empaquetamiento de los anillos bencénicos del ligante $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{SH})_2\text{O}$ cuya distancia es menor a 4.2 Å y que puede ser descrito como empaquetamiento de tipo β^{12} , que se caracteriza por interacciones de tipo π - π paralelo desplazadas, formando planos tipo grafito, alótropo que presenta distancia interplanares iguales a 3.34 Å.

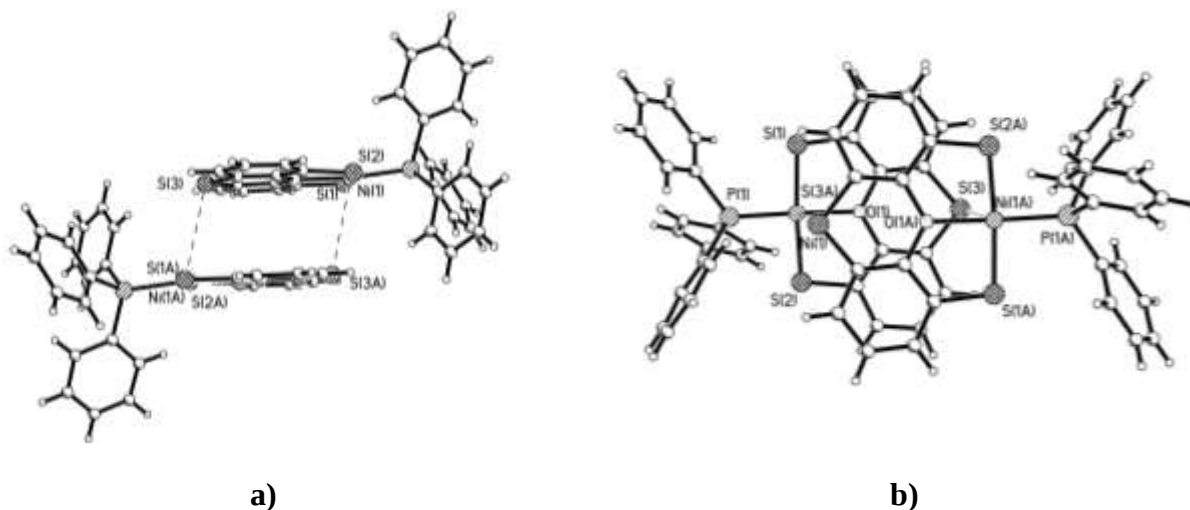


Figura 5.25. Asociaciones diméricas intermoleculares presentes en **6**: **a)** vista lateral, **b)** vista superior.

5.6 Bibliografía

- ¹ E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Química inorgánica: principios de estructura y reactividad*, Cuarta edición, Oxford University Press, México (1997).
- ² B-S Kang, Z. Ning Chen, R. Gao, Z. Y. Zhou, B. M. Wu, T. M. C Mak, Z. Lin, *Huaxe Xuebao (Chin), Acta Chim. Sinica*, (1998), **56**, 58.
- ³ R. Prabhakaran, R. Karvembu, T. Hashimoto, K. Shimizu, K. Natarajan, *Inorg. Chim. Acta.*, (2005), **358**, 2093.
- ⁴ H. Kraudelt, U. Schilde, E. Uhlemann, F. Weller, *Z. NaturforschB: Chem. Sci.*, (1997), **52**, 1043.
- ⁵ E. Huheey, E. A. Keiter, R.L. Keiter, *Química inorgánica: Principios de estructura y reactividad*, Cuarta edición, Oxford University Press, México (1997).
- ⁶ B-S Kang, Z. Ning Chen, R. Gao, Z. Y. Zhou, B.M. Wu, T. M. C Mak, Z. Lin, *Huaxe Xuebai (Chin), Acta Chim. Sinica* (1998, **56**, 58)
- ⁷ R. Prabhakaran, -R. Karvembu, T. Hashimoto, K. Shimi, K. Natarajan, *Inog Chim. Acta.*, (2005), **358**, 2093
- ⁸ H. Kraudelt, U.Schilde, E. Uhlemann, F. Weller, *Z.NaturforschB: Chem. Sci.*, (1997), **52**, 1043
- ⁹ H. Arnee, *Argew Chem. Int Ed. Eng.*, (1989), 992
- ¹⁰ M. A. Zuidedevelde. B.H.G. Swennenhuis, M. D. K. Booele, V.Guari, G.P.F. Van Strinjiadonck, J.N.H. Reek.P.C.J. Kamer, K. Goubitz, J. Fraanje. M. Luttz, SA. L. Spek, P.W.N.M. van Leeuwen, *J.Chem., Dalton Trans.*, (2002), 2308.
- ¹¹ W. Goertz, W. Keim, D. Vogt. U.Englert, M.D.K. Boele, L. A. Van der Veen, P.C.J. Kamer, P. W.N.M. Van Leeuwen, *J. Chen., Dalton Trans.*, (1998), 2981..
- ¹² G.R. Desiraju, A. -Gavezzotti, *J.Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989), 621.

Conclusiones

- 6.1.1 Se llevó a cabo la síntesis del ligante $S(C_6H_3SH)_2O$ mediante un método análogo al propuesto por Sellmann para obtener ligantes con grupos tiol. El nuevo ligante 5,6,7,11,12,13-hexahidro-4,14-dimercapto-1,3,4,5,6,7,8,10,11,12,13,14-dodecacarbi-2-oxi-9-sulfi-[014.0^{1,10}0^{3,8}]triciclo se caracterizó por diferentes métodos espectroscópicos.
- 6.1.2. A pesar de su aparente rigidez, el ligante $S(C_6H_3SH)_2O$ puede actuar como un ligante bidentado y en algunos casos tridentado y, como es característico para los sistemas del tipo **I** y **II**, puede formar interacciones transanulares.
- 6.2 Se logró la síntesis de tres compuestos dihalogenados $[M\{S(C_6H_3S)_2O\}Hal_2]$ ($M = Ge$, $Hal = Cl$ **2**, $M = Ge$, $Hal = Br$ **3** y $M = Sn$, $Hal = Cl$ **5**). Los compuestos fueron caracterizados por espectroscopía de infrarrojo, espectrometría de masas y Resonancia Magnética Nuclear. Los compuestos presentaron desplazamientos similares en RMN de ^{13}C y el comportamiento del átomo de Ge y Sn es similar ante el ligante calcantrénico por tener características similares como elemento y encontrarse en el mismo grupo de la tabla periódica.
- 6.3 Las reacciones de sustitución de ligantes cloro en el compuesto **2** por diferentes ligantes ditiocarbamato dieron como producto principal de la reacción un espirociclo **4**. Probablemente no se obtuvieron los complejos esperados debido a la competición del ligante $S(C_6H_3SH)_2O$ y los ditiocarbamatos $NaS_2CNEt_2 \cdot 3H_2O$, $KS_2CN(CH_2C_6H_5)_2$ y $KS_2CN(C_2H_4)_2O$ por unirse con el átomo de Ge(IV).
- 6.4.1 Se logró la síntesis de un complejo del ligante calcantrénico conteniendo níquel como átomo aceptor. El compuesto fue caracterizado principalmente por RMN de 1H , ^{13}C y ^{31}P espectrometría de masas y por difracción de rayos X de monocristal.
- 6.4.2 La estructura molecular del compuesto **6** mostró que el sistema tricíclico del ligante es plana y el átomo de níquel presenta una geometría local cuadrada. Esta geometría es favorecida por la presencia del ligante aceptor pi PPh_3 .

- 6.4.3 El enlace Ni-O del compuesto **6** tiene una distancia similar a la suma de radios covalentes, por lo que se descarta que pueda ser una interacción secundaria sino que forma un enlace covalente coordinado
- 6.4.4 Con este estudio se demostró la capacidad del ligante calcantrénico $S(C_6H_3SH)_2O$ para presentar un modo de coordinación tridentado.
- 6.4.5 Se encontró que el compuesto **6** debido a la presencia de anillos bencénicos, presenta un empaquetamiento β como el grafito, teniendo como característica las interacciones $\pi-\pi$ entre los anillos bencénicos paralelos-desplazados, en conjunto con interacciones intermoleculares Ni---S del tipo dativo.