



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE HIDALGO**

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Área Académica de Química

**Compuestos organometálicos de estaño(IV)
hipervalente: Síntesis, caracterización estructural y
estudio de la naturaleza del enlace químico**

T E S I S

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
DOCTORADO EN QUÍMICA**

Presenta:

M. Q. Fernando Jonathan Mejia Rivera

Director de tesis:

Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez



Mineral de la Reforma, Hgo., a 18 de septiembre de 2018

Número de control: ICBI-D/809/2018

Asunto: Autorización para impresión de tesis.

M. en A. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

Por este conducto le comunico que el Comité Revisor asignado al alumno Fernando Jonathan Mejía Rivera del Doctorado en Química, con número de cuenta 138551, que presenta el manuscrito de tesis titulado "**Compuestos organometálicos de estaño(IV) hipervalente: Síntesis, caracterización estructural y estudio de la naturaleza del enlace químico**", después de revisar el trabajo antes referido, ha decidido autorizar la impresión del mismo hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, se registran las firmas de conformidad de los integrantes del Comité Revisor.

PRESIDENTE	Dra. Noemí Andrade López
SECRETARIO	Dr. Diego Martínez Otero
VOCAL	Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez
SUPLENTE	Dr. Julián Cruz Borbolla

Sin otro particular, reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Óscar Rodolfo Suárez Castillo
Director del ICBI

ORSC/BMM



Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia
Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
México. C.P. 42184
Teléfono: +52 (771) 71 720 00 ext. 2200, 2201
Fax 6502
aaq_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

La presente tesis se realizó bajo la dirección del **Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez** en el laboratorio 8 del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Esta tesis se realizó con el financiamiento de la beca de estudios de doctorado otorgada por el CONACyT **267813** y forma parte del proyecto A1-S-12381 aprobado en la Convocatoria de Investigación Científica Básica 2017-2018 del CONACyT.

Agradecimientos

A mi asesor de tesis el Doctor José Guadalupe Alvarado Rodríguez por permitirme ser parte de su grupo de trabajo y por el apoyo que me brindó todos estos años

A mi familia, a mi padre y madre porque jamás cuestionaron mis decisiones y me apoyaron incondicionalmente, a mi hermano y mi sobrina que son parte importante de mi vida.

A todos aquellos que me brindaron un poco de sí mismos y mucho de su amistad y cariño. A Sandy, mi hermanita (Eli), Yare y Fany por todos los grandes momentos que compartimos. A mis mejores amigos Tony y Salero que han sido parte de mi vida por más de 17 años. A Edithsita, Acelita, Lupita y Gaby por la gran calidez que tuvieron conmigo durante todo posgrado.

A mis amigos de PoGo que no podría listar a todos porque he encontrado grandes cualidades en muchos de ellos. Sin embargo, tengo especial gratitud y aprecio por todos los miembros que han pertenecido y todos los que aun conforman al Mystic Ultra Plus (X-Force), que me han brindado su compañía, su gran humor, su confianza y que compartimos una enorme afición por el juego. Adi, Aldo, Alex, Ber, Botas (Sargento Botitas), Francel, Gil, Isa, Jairo (atasjairo), Jona, Koko, Lord, Migue (Miguel190), Molvi, Neftali, Osiris, Perycko, Rafiki, Tatis, Wero, Merari (Chinos), Sra. Helen, kodoku (Niña babu) y Ponke

A Ani por la maravillosa persona que es, agradezco todo el apoyo que me brindaste en cualquier situación, que me permites disfrutar la ternura que te caracteriza y por la gran confianza que me inspiras.

A mis compañeros del laboratorio, Lewis, Felipe, Jesús (Chuchin), Miguel y Raúl por la amena convivencia día a día.

A mi comité tutorial por todos los consejos y recomendaciones para este trabajo.

Índice

1. Generalidades	1
1.1 Compuestos organometálicos	2
1.2. Compuestos organomagnésicos	5
1.3. Compuestos organolitiados	6
1.4. Compuestos hipervalentes	8
2. Antecedentes	14
2.1 Compuestos organometálicos de estaño	15
2.2.1. Síntesis de compuestos organometálicos de estaño.....	15
2.2.2. Importancia de las interacciones intra- e intermoleculares	17
2.2.3. Aspectos estructurales de complejos organometálicos de estaño heterocíclicos.....	20
3. Objetivos	27
3.1 Objetivo General	28
3.2 Específicos.....	28
4. Metodología	29
4.1 Materiales y generalidades.....	30
4.2 Síntesis de precursores.....	30
4.2.1. Síntesis del compuesto $O(C_6H_4CH_2OH)_2$ (1a).....	30
4.2.2. Síntesis del compuesto $O(C_6H_4CH_2Br)_2$ (2a)	31
4.2.3. Síntesis del compuesto $S(C_6H_4CH_2OH)_2$ (1b)	32
4.2.4. Síntesis del compuesto $S(C_6H_4CH_2Br)_2$ (2b).....	32
4.3 Síntesis de compuestos organometálicos de estaño	33
4.3.1. Síntesis del compuesto $[Bn_2SnBr_2]$	33
4.3.2 Síntesis del complejo mononuclear $[\{O(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2]$ (3a) y dinuclear $[\{O(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2]_2$ (4)	34
4.3.3 Síntesis de $[\{S(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2]$ (3b)	35
4.3.4 Síntesis de $[\{S(C_6H_4CH_2)_2\}SnI_2]$ (5).....	36
4.4 Estudios de difracción de rayos X de monocristal.....	37
4.5 Estudios teóricos	38
5. Resultados y Discusión	39
5.1 Experimentos preliminares para preparar a los complejos organometálicos de estaño	40
5.1.1 Experimentos vía reactivos de Grignard doble	40
5.1.2 Experimentos vía reactivos organodilitados	43

5.2 Síntesis de los compuestos [$\{D(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2$] ($D = O, S$; Hal = Br, I).....	45
5.3 Resonancia Magnética Nuclear de 1H	46
5.3.1 RMN de 1H de $[Bn_2SnBr_2]$	47
5.3.2 RMN de 1H de $O(C_6H_4CH_2Br)_2$ (2a)	47
5.3.3 RMN de 1H de los complejos de [$\{O(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2$] mononuclear (3a) y dinuclear (4).	48
5.3.4 RMN de 1H de $S(C_6H_4CH_2Br)_2$ (2b).....	51
5.3.5 RMN de 1H del complejo [$\{S(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2$] (3b).....	51
5.4 Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}C\{^1H\}$	52
5.4.1 RMN de ^{13}C de $[Bn_2SnBr_2]$	53
5.4.2 RMN de ^{13}C de $O(C_6H_4CH_2Br)_2$	53
5.4.3 RMN de ^{13}C de [$\{O(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2$] mononuclear (3a) y dinuclear (4)	54
5.4.4 RMN de ^{13}C de $S(C_6H_4CH_2Br)_2$	56
5.4.5 RMN de ^{13}C de [$\{S(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2$] (3b)	57
5.5 Resonancia Magnética Nuclear de $^{119}Sn\{^1H\}$	58
5.6 Comparación con otros compuestos organometálicos de estaño conteniendo el fragmento – CH_2-Sn^{IV}	60
5.6.1 Discusión basada en desplazamientos químicos (δ).....	61
5.6.2 Discusión basada en constantes de acoplamiento.....	65
5.7 Espectrometría de masas de [$\{D(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2$] [$D = O, S$].....	66
5.8 Estudios de difracción de rayos X de monocristal.....	69
5.8.1 Estructura molecular y cristalina de $[(C_6H_4CH_2)_2SnBr_2]$	72
5.8.2 Estructura molecular de [$\{O(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2$] (3a)	74
5.8.3 Estructura molecular de [$\{O(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2\}_2$ (4).....	76
5.8.4 Estructuras moleculares de [$\{S(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2$] (3b y 3b')	79
5.8.5 Estructura molecular de [$\{S(C_6H_4CH_2)_2\}SnI_2$] (5)	83
5.9 Estudios de química computacional de [$\{D(C_6H_4CH_2)_2\}SnHal_2$] [$D = O, S$ y Hal = F, Cl, Br y I] .	85
5.9.1 Análisis estructural a nivel teórico	85
5.9.2 Estudio de la naturaleza del enlace	88
5.9.2 Estudio de las superficies de Hirshfeld	91
6. Conclusiones.....	94

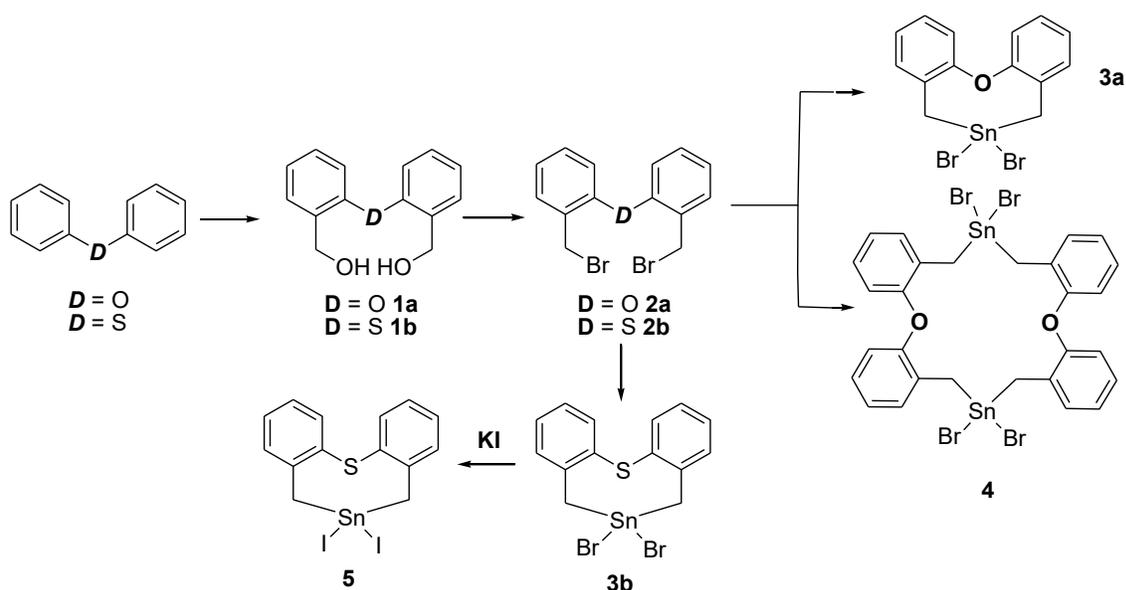
LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

A	Átomo aceptor
Å	Angstrom (10^{-10} m)
BCPs	Siglas en inglés, Bond Critical Points
BPT	Geometría bipiramidal de base triangular
<i>D</i>	Átomo donador
D	Señal doble (RMN)
DFT	Siglas en inglés, Density Functional Theory
Hz	Hercios
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
M	Señal múltiple (RMN)
ORTEP	Siglas en inglés: Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
ppm	Partes por millón
s	Señal simple (RMN)
RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13 desacoplado a protón
RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$	Resonancia Magnética Nuclear de Estaño 119 desacoplado a protón
RMN de ^1H	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
t	Señal triple (RMN)
T_d	Geometría tetraédrica
V	Volumen
Z	Número de unidades asimétricas en la celda unitaria
$\rho(r)$	Densidad electrónica
δ	Desplazamiento químico
$1/4\nabla^2\rho$	Laplaciana
Σr_{cov}	Suma de radios covalentes
Σr_{vdW}	Suma de radios de van der Waals

Resumen

Los complejos $[\{O(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2]$ (**3a**), $[\{O(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2]_2$ (**4**), $[\{S(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2]$ (**3b**) y $[\{S(C_6H_4CH_2)_2\}SnI_2]$ (**5**) se sintetizaron mediante reacciones de adición oxidativa de compuestos dibromados a estaño metálico. Fueron caracterizados por medio de la espectroscopía de RMN y difracción de rayos X de monocristal. Para abordar la naturaleza del enlace químico, los compuestos de fórmula general $[\{D(C_6H_4CH_2)_2\}SnHal_2]$ [$D = O, S$ y $Hal = F$ (**3^F**), Cl (**3^{Cl}**), Br (**3^{Br}**), I (**3^I**)] fueron estudiados mediante cálculos teóricos a nivel DFT.

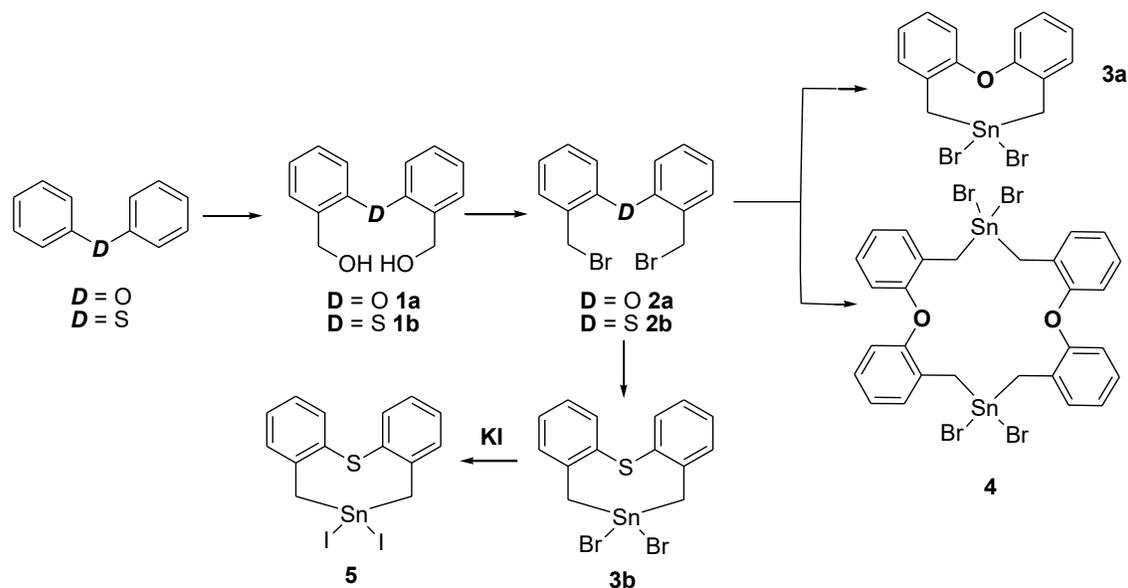
Los estudios de difracción de rayos X de los compuestos **3a**, **3b** y **5** mostraron que los átomos de oxígeno y azufre se comportan como átomos donadores mientras que el átomo de estaño se comporta como átomo aceptor, lo cual genera que adquiera una geometría local de bipirámide trigonal distorsionada. Fue posible observar que los anillos de ocho miembros presentan una conformación de bote-bote distorsionada. El estudio teórico a nivel de DFT comprobó las conformaciones de bote-bote distorsionadas halladas experimentalmente. Además, el análisis topológico de densidad electrónica mostró la existencia de puntos críticos a lo largo de la dirección $Sn \leftarrow D$, excepto para el compuesto $[\{S(C_6H_4CH_2)_2\}SnI_2]$, lo que llevó a sugerir la existencia de un enlace dativo en cada uno de los complejos analizados.



Abstract

The complexes $[\{O(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2]$ (**3a**), $[\{O(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2]_2$ (**4**), $[\{S(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2]$ (**3b**), and $[\{S(C_6H_4CH_2)_2\}SnI_2]$ (**5**) were synthesized by additive oxidation reactions, by using dibromo compounds and elemental tin. They were characterized by NMR spectroscopy and single crystal X-ray diffraction. In order to gain a greater insight into the nature of the chemical bonding, a set of compounds of general formula $[\{D(C_6H_4CH_2)_2\}SnHal_2]$ [$D = O, S$ and $Hal = F$ (**3^F**), Cl (**3^{Cl}**), Br (**3^{Br}**), I (**3^I**)] was studied by quantum chemical DFT calculations.

X-ray diffraction studies of compounds (**3a**), (**3b**), and (**5**) revealed that the oxygen and sulfur atoms participate as donors while the tin atom plays the role of acceptor, adopting a trigonal bipyramidal local geometry in the mononuclear compounds. The eight-membered central ring displays a boat-boat distorted conformation. The theoretical studies at DFT level corroborated the distorted boat-boat conformation observed in solid state in all cases. Moreover, the topological analyses of electronic density showed the existence of bond critical points along the $Sn \leftarrow D$ direction, except for compound $[\{S(C_6H_4CH_2)_2\}SnI_2]$. These prompted us to suggest the existence of a dative bond in the complexes.



1. Generalidades

1.1 Compuestos organometálicos

Los complejos organometálicos han sido ampliamente estudiados debido a la gran diversidad estructural que presentan, a la reactividad química que muestran y a la diferente naturaleza de enlaces químicos presentes en ellos.

Por definición, un compuesto organometálico está conformado por un fragmento orgánico el cual se une a través de uno o varios átomos de carbono a un átomo metálico. Así, los compuestos organometálicos pueden contener en su estructura metales alcalinos (Grupo I), alcalinotérreos (Grupo II), de transición, elementos del bloque *p* (por ejemplo, algunos no metales como el fósforo y metaloides tales como B, Si y As) e incluso combinaciones de varios metales [1]. Los compuestos organometálicos tienen como principal característica la formación de enlaces entre átomos metálicos y de carbono que pueden ser de distintos órdenes, es decir que pueden conectarse a través de enlaces sencillos, dobles o triples (Figura 1.1) [2, 3]. Además, los compuestos organometálicos presentan la particularidad que el átomo de carbono, al ser más electronegativo que los metales a los que se une, atrae la densidad electrónica del enlace hacia sí.

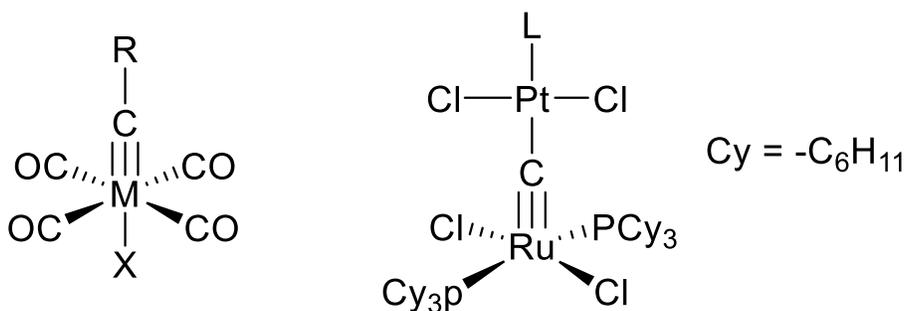


Figura 1.1. Ejemplos de complejos organometálicos

Históricamente, se considera que el primer compuesto organometálico fue preparado por Cadet, en Francia, en el año de 1760; es un compuesto de arsénico que fue preparado a partir de acetato de potasio y trióxido de arsénico [4]:

[1] O. Michel, C. Meermann, K. W. Tornroos, R. Anwender, *Organometallics* 28 (2009) 4783

[2] A. Reinholdt, J. Bendix, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 12492

[3] G. Balázs, L. J. Gregoriades, M. Scheer, *Organometallics* 26 (2007) 3058

[4] D. Seyferth, *Organometallics* 20 (2001) 1488



El compuesto $[\text{As}_2\text{Me}_4]$ tiene el nombre común de cacodilo (sustancia con olor diabólico); el nombre fue acuñado por Berzelius.

En general, los compuestos organometálicos presentan elevada reactividad tanto con moléculas de oxígeno como con agua puesto que, en ambos casos, generalmente se obtienen los óxidos o las sales de los metales que son los productos más estables termodinámicamente. En cuanto a la estabilidad de compuestos organometálicos que contienen metales de transición, un aspecto importante es la cantidad de electrones en su capa de valencia, ya que en el caso de tener una configuración en la capa externa $ns^2(n-1)d^{10}np^6$ se obtiene un llenado total de los orbitales lo cual provee de estabilidad a los complejos; esta regla general se denomina como la regla de los 18 electrones [5].

En la literatura es posible encontrar diversos comportamientos químicos para los compuestos organometálicos; en este sentido, el aspecto más relevante es la naturaleza del enlace metal-carbono, debido a que en la mayoría de los complejos es este enlace el que rige la reactividad total de la molécula. En los compuestos organometálicos de sodio, potasio, rubidio, magnesio, cesio, calcio, estroncio, bario y lantánidos se observa como característica principal que la densidad electrónica del enlace reside sobre el átomo de carbono [6].

Por su parte, los compuestos organometálicos de boro, silicio y de elementos de los grupos 12 al 16 que estén por debajo del tercer período, como el Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te y Po, presentan como principal característica que los electrones del enlace metal-carbono se comparten más

[5] S. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter *Química inorgánica, Principios de estructura y reactividad*, (1993), Oxford, EUA.

[6] A. Inoue, K. Kitagawa, H. Shinokubo, K. Oshima, *J. Org. Chem.* 66 (2001) 433

homogéneamente debido a que la diferencia entre electronegatividades es menor [7, 8].

Dada la amplia variedad de compuestos organometálicos que se pueden sintetizar y que, a su vez, presentan comportamientos químicos diferentes, no es de sorprender que tengan aplicaciones muy diversas tanto en el campo de la investigación como en la industria. Algunos ejemplos son:

- Reacciones de eliminación reductiva [9]
- Reacciones de hidrobtoración [10]
- Reacciones de hidrogenación [11]
- Reacciones de arilación y vinilación (Reaccion de Heck) [12]
- Reacciones de oligomerización y polimerización[13]
- Reacciones de Fischer-Tropsch [14]
- Proceso Monsanto para la síntesis del ácido acético [15]

A continuación, se revisarán algunos aspectos relevantes generales de los compuestos organomagnésicos y organolitados, ya que fueron parte importante de esta tesis.

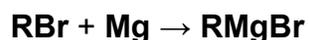
-
- [7] C. Burress, O. Elbjeirami, M. A. Omary, F. P. Gabbaí, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 12166
[8] T. Matsumoto, Y. Nakaya, N. Itakura, K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 2458
[9] J. Huang, C. M. Haar, S. P. Nolan, *Organometallics* 18 (1999) 297
[10] M. Arrowsmith, M. S. Hill, T. Hadlington, G. K. K hn, C. Weetman, *Organometallics* 30 (2011) 5556
[11] R. Tanaka, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem.* 131 (2009) 14168
[12] K F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.*, 87 (1972) 2320
[13] S. Udo, D. Josef, K. Robin, R. Werner, B. Hans-Herbert, *Organometallics* 13 (1994) 964
[14] R. C. Brady, R. Petti, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1287
[15] J. H. Jones, *Platinum Met. Rev.*, 44 (2000) 94

1.2. Compuestos organomagnésicos

Los reactivos de Grignard son compuestos organometálicos de fórmula general **R-Mg-Hal**, donde **R** es un fragmento orgánico (alquílico o arílico) y **Hal** es un halógeno. Estos compuestos fueron sintetizados por Víctor Grignard (Francia, 1871-1935) como parte de su tesis doctoral (1901).

En el fragmento **HalMgC**, la densidad electrónica está desplazada hacia el halógeno y hacia el carbono, en donde adquiere el carácter carbaniónico que lo vuelve un buen nucleófilo. Por esta razón, los reactivos de Grignard son de los más importantes y versátiles en química orgánica debido a su reacción rápida con electrófilos; un ejemplo de ello es que pueden llevar a cabo la formación de enlaces covalentes carbono-carbono, carbono-fósforo, carbono-estaño, carbono-silicio, carbono-boro y otros enlaces carbono-heteroátomo [16].

Los reactivos de Grignard se sintetizan a partir de un halogenuro de alquilo o de arilo al reaccionar con magnesio en presencia de éter anhidro:

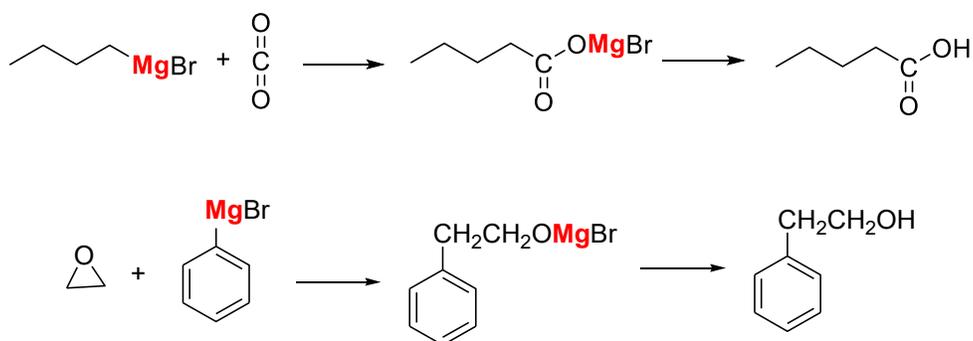


Para que esta reacción tenga éxito, tanto los reactivos como el material utilizado deben estar completamente secos y es conveniente trabajar en atmósfera inerte [17]

Al igual que los compuestos organolitados, los reactivos de Grignard presentan una elevada reactividad química que los hace una herramienta útil para la síntesis de una amplia gama de compuestos orgánicos. Por ejemplo, se han usado para la síntesis de ácidos carboxílicos mediante la adición a dióxido de carbono o para la síntesis de alcoholes mediante reacciones con epóxidos (Esquema 1.1).

[16] M. Orchin, *J. Chem. Educ.* 7 (1989) 66

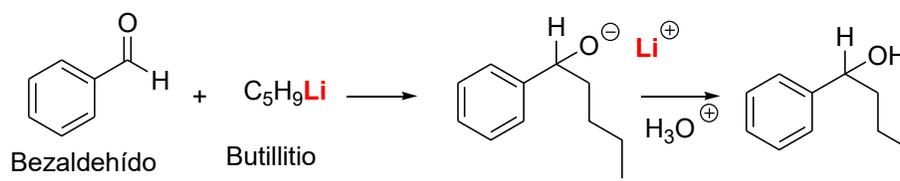
[17] T. S. Everett, *J. Chem. Educ.* 75 (1998) 86



Esquema 1.1. Preparación de alcoholes y ácidos carboxílicos con reactivos de Grignard

1.3. Compuestos organolitados

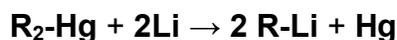
Los compuestos organolitados fueron inicialmente investigados por Ziegler, Wittig y Gilman; estos compuestos son considerados como una alternativa a los compuestos organometálicos de Grignard en un gran número de reacciones. Por ejemplo, se han empleado en la preparación de alcoholes mediante reacciones de adición a moléculas con grupos carbonilos (Esquema 1.2).



Esquema 1.2. Preparación de alcoholes mediante reactivos organolitados

Los complejos organolitados son compuestos organometálicos que han sido ampliamente utilizados por su elevada reactividad química debido a que el litio es muy electropositivo, situando la densidad electrónica mayoritariamente sobre el átomo de carbono al que se encuentra unido. En estos compuestos, el carbono se comporta como un buen nucleófilo en reacciones de adición lo cual lleva a la formación de enlaces covalentes estables con otros átomos de carbono o incluso otros átomos diferentes.

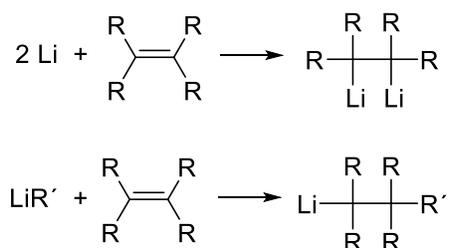
Los primeros organolitios se prepararon a partir de la reacción de compuestos orgánicos divalentes de mercurio con litio metálico [18]:



Otro método es la reacción de intercambio de metal-halógeno; en este tipo de reacciones se lleva a cabo el intercambio del halógeno (yoduro o bromuro) en halogenuros orgánicos con el átomo de litio proveniente de un alquillitio que generalmente es *n*-butillitio (*n*-BuLi), *sec*-butillitio (*s*-BuLi), *terc*-butillitio (*t*-BuLi), o fenillitio: Dado que es una reacción en equilibrio, procederá de manera eficiente si el compuesto de litio resultante contiene un carbanión más estable que el del reactivo de litio de partida. Este método es usado frecuentemente para preparar compuestos de vinillitio, arillitio y alquillitio primarios que son de gran utilidad para la síntesis de compuestos litio-funcionalizados.



Un tercer método es por carbometilación la cual se lleva a cabo por medio de la adición de litio metálico o de compuestos de organolitio a alquenos (Esquema 1.3) [19].



Esquema 1.3. Carbometalación de alquenos

También es importante mencionar que los compuestos organometálicos han sido muy utilizados en síntesis para la preparación de una gran variedad de novedosos

[18] T. T. Tidwell, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 331

[19] U. Wietelmann J. Klett, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 644 (2018) 194

complejos. Por ello, los compuestos organolitiados o los reactivos de Grignard son de gran utilidad para la síntesis de complejos organometálicos de distintos metales. En estos compuestos se han estudiado aspectos estructurales novedosos; se ha buscado también una explicación la naturaleza de las interacciones inter- o intramoleculares que presentan, así como para buscar una explicación de la influencia de los ligandos en el entorno químico de los complejos y que han sido de utilidad para adquirir una mejor comprensión de fenómenos como la hipervalencia (Figura 1.2) [20].

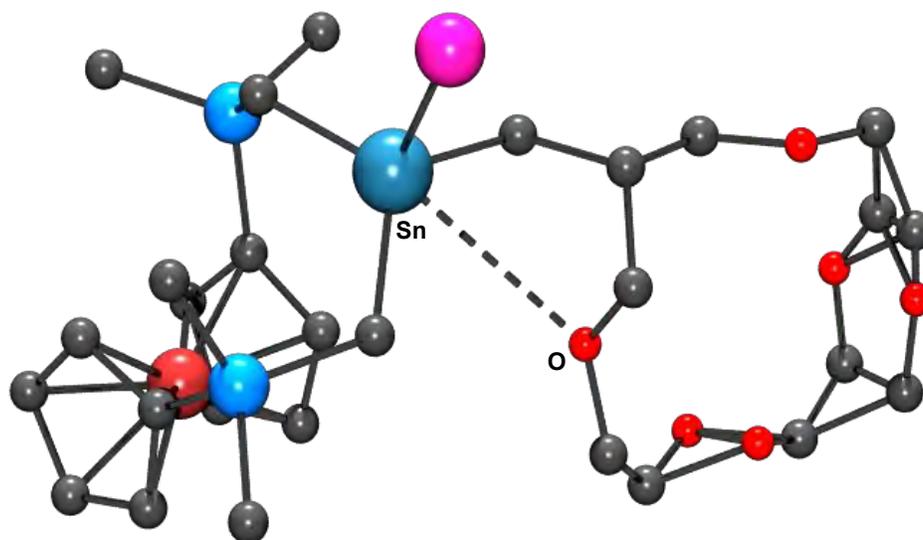


Figura 1.2. Complejo organometálico de Sn(IV) con la presencia de enlaces intramoleculares.

1.4. Compuestos hipervalentes

El concepto de compuestos hipervalentes fue propuesto en 1969 por Musher [21] para compuestos que contienen elementos de los grupos 15–18 que exceden los

[20] A. S. Wendji, M. Lutter, C. Dietz, V. Jouikov, K. Jurkschat, *Organometallics*, 32 (2013) 5720.

[21] J. I. Musher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 8 (1969) 54.

ocho electrones en su capa de valencia. Posteriormente, Akiba [22] propuso que los compuestos hipervalentes son aquellos que contienen elementos del bloque principal (elementos de los grupos 1, 2, 13-18) que contienen un número N de electrones mayor a ocho, asignados formalmente en su capa de valencia y directamente asociados con un átomo central A que está directamente enlazado con un número L de ligantes. Para describir a estos compuestos hipervalentes, Akiba [22] empleó la designación N-A-L; un ejemplo de ella es su uso para describir a los arreglos de bipirámide trigonal (BPT) o de pirámide de base cuadrada (PC), así como una de tipo octaédrico (O_h) en torno a un centro aceptor A (Figura 1.3).

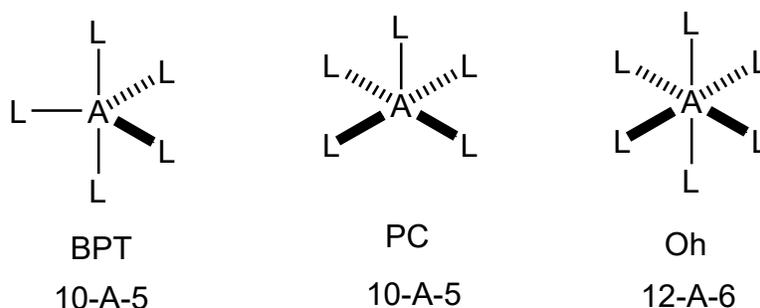


Figura 1.3. Arreglos geométricos que puede presentar un átomo aceptor de los tipos (10-A-5) y (12-A-6).

Existen diversos enfoques para explicar a un compuesto hipervalente del grupo principal:

- Mediante la construcción de orbitales híbridos adecuados. Por ejemplo, para una geometría de bipirámide de base triangular (BPT) el enlace es descrito por orbitales híbridos sp^3d ; en la cual se emplean orbitales atómicos ns , np y $(n+1)d$. No obstante, debido a que la gran diferencia energética entre los orbitales $n(sp)$ y los $(n+1)$ de los elementos del bloque p , se ha puesto en duda la participación de los orbitales d difusos en el

[22] K. Y. Akiba, *Chemistry of Hypervalent Compounds*, Cap. 1, (Ed. K. Y. Akiba).

enlace, haciendo que haya un número insuficiente de orbitales para albergar a más de ocho electrones [23].

- b. A través de la construcción de orbitales con alto carácter iónico. Para este caso, se ha propuesto el modelo de enlace multicéntrico de tres centros–cuatro electrones (3c-4e) para elementos deficientes en orbitales atómicos energéticamente adecuados. En este enlace multicéntrico, los electrones están distribuidos en los ligantes L más que en el átomo central A y el número total de electrones en la capa de valencia del átomo central A es menor a ocho, es decir, no se excede el llamado octeto de Lewis.

- c. Un tercer enfoque usado para poder explicar la hipervalencia de los elementos del bloque *p* sin considerar a los orbitales atómicos *d* en la formación del enlace multicéntrico, se basa en la teoría de orbitales moleculares. En el caso de moléculas neutras del grupo 14 o del grupo 15, el enlace tricéntrico suele ser explicado por la coordinación de un par de electrones libres de un átomo donador *D* (intra- o intermolecular) hacia un orbital sigma de antienlace (σ^*) de un enlace A-L, formándose así un sistema tricéntrico *D*→A-L (Figura 1.4) [22, 23].

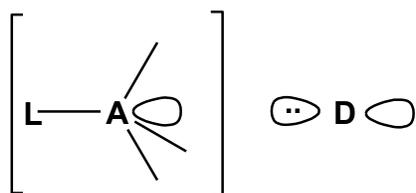


Figura 1.4. Sistema tricéntrico *D*→A-L.

Algunas características de un enlace hipervalente son las siguientes:

[23] S. Patai, *The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds*, (2002), Volumen 2 (Ed. Zvi Rappaport), John Wiley & Sons, Ltd.

1. Este tipo de enlace puede ser formado cuando los ligantes donadores son más electronegativos que el átomo aceptor A.
2. Los sustituyentes más electronegativos que participan en un enlace hipervalente tienden a ocupar las posiciones axiales en una bipirámide trigonal, es decir, ocupan posiciones diametralmente opuestas.
3. Las longitudes de los enlaces A-L en compuestos pentacoordinados suelen ser más largas que las que se presentan en moléculas tetraédricas similares.

Con respecto a la característica 3 es conveniente considerar qué tan largas pueden ser las distancias axiales en el sistema tricéntrico $D \rightarrow A-L$.

Para contestar a esta pregunta es conveniente revisar el concepto de enlace secundario, un tipo de enlace real que acompaña a los enlaces ideales. En compuestos en el estado sólido que presentan moléculas cercanas entre sí, Alcock [24] ha descrito a las interacciones intermoleculares del tipo $D \rightarrow A-L$ como enlaces secundarios. Estos enlaces secundarios presentan como característica principal que la distancia de enlace $D \rightarrow A$ es mayor a la suma de los radios covalentes pero menor a la suma de los radios de van der Waals de los átomos A y D involucrados. Así, las distancias axiales en el sistema tricéntrico $D \rightarrow A-L$ suelen ser del tipo secundario.

Este tipo de interacciones ha demostrado tener una amplia variedad de aplicaciones; por citar un ejemplo, se ha sido sugerido que el enlace secundario tanto intra- como intermolecular es importante en la actividad biológica de compuestos de estaño. Por ejemplo, se ha estudiado la actividad antibacterial de compuestos de estaño aminados contra *Bacillus subtilis* y *Bacillus cereus* encontrando valores promisorios de IC_{50} contra esas líneas celulares [25].

[24] N.W. Alcock, Bonding and Structure, Ellis Horwood, 1990, Inglaterra, 25-27.

[25] D.G. Vargas-Pineda; T. Guardado. F. Cervantes-Lee; A. J. Magaña, K. H. Pannell *Inorg. Chem.* 49 (2010) 960.

Con respecto a las características estructurales, diversos estudios de compuestos organometálicos de elementos del grupo 14 que muestran interacciones intramoleculares con átomos donadores como oxígeno, azufre o nitrógeno han mostrado que dicha interacción genera arreglos espaciales que podrían considerarse intermedios entre dos geometrías ideales, debido a la hipervalencia que los átomos del grupo 14 pueden presentar. Adicionalmente a los arreglos geométricos interesantes que exhiben este tipo de compuestos promovidos por la presencia de átomos donadores, se ha sugerido de nueva cuenta que el enlace secundario es relevante en la actividad biológica de este tipo de complejos [26].

En la figura 1.5 se muestran los resultados de una búsqueda relacionada con complejos organometálicos que presentan en su estructura base el fragmento piridínico $\{C_5H_3N(CH_2E)_2\}$ (donde $E = O, S$). Este ligante tipo pinza es muy versátil ya que tiene una amplia variedad de modos de coordinación, lo que ha permitido que en la literatura estén reportados un extenso número de compuestos relacionados al ligante con una gran variedad de centros metálicos (Figura 1.5).

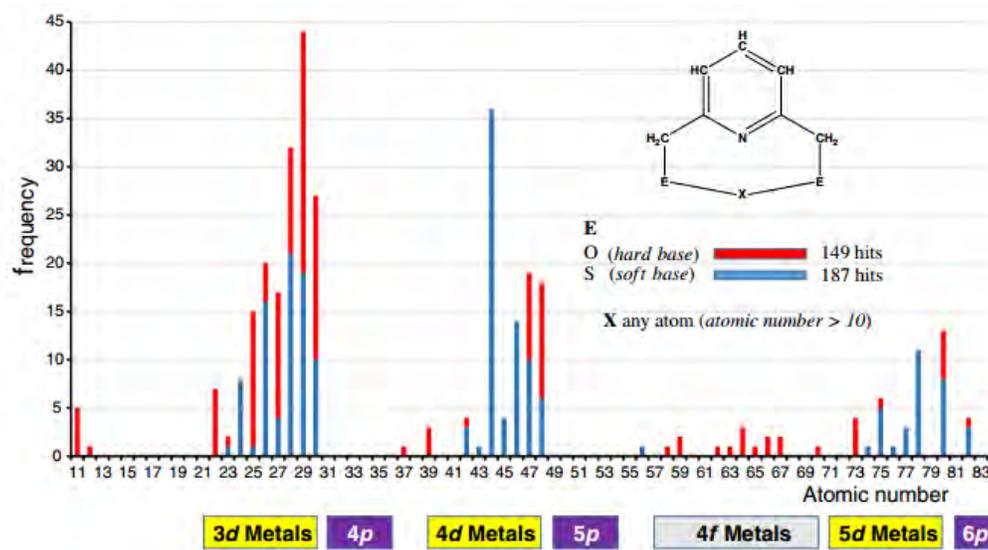


Figura 1.5. Complejos relacionados con el fragmento $\{C_5H_3N(CH_2E)_2\}$

[26] M. L. Cardoso, G Vargas-Pineda, P. Román-Bravo, M. E. Rosas-Valdez, A. Ariza-Roldan, R. S. Razo-Hernández, K. Pannell, R. Cea-Olivares *Inorg. Chim. Acta*, 475 (2017) 28.

Del histograma construido con la información de las estructuras reportadas en la base de datos de Cambridge y que presentan relación con el fragmento piridínico en complejos organometálicos, se puede observar que en los compuestos de metales *3d* no hay una clara predilección por alguno de los átomos **E** en específico. Por otra parte, para aquellos compuestos de metales pesados *4d* y *5d* se observa como tendencia una mayor afinidad por azufre [27]. La predilección por alguno de los diferentes átomos **E** es un factor de peso que debe considerarse para poder tener un mejor entendimiento estructural y electrónico de aquellos complejos en los cuales estén presentes interacciones no covalentes de tipo A←N entre el átomo de N del anillo piridínico y el metal; la misma relevancia debe ser considerada en complejos homólogos y en compuestos que presenten en su estructura diversos ligantes potencialmente tridentados que contengan átomos donadores y que presenten la característica de formar estructuras cíclicas que promuevan la proximidad espacial entre los átomos.

[27] F. J. Mejia-Rivera, J. G. Alvarado-Rodríguez, N. Andrade-López, J. Cruz-Borbolla, V. Jancik, R. Moreno-Esparza, *Struct. Chem.* 26 (2015) 189

2. Antecedentes

2.1 Compuestos organometálicos de estaño

El desarrollo histórico de la química de organoestaño es tan antiguo como diverso [28]. La ubicación del estaño en el Grupo 14 indica que su valencia debe ser cuatro [29, 25, 30]; sin embargo, varios compuestos organoestánicos se han diseñado para promover un aumento en su número de coordinación (NC) hacia uno superior y usarlos como modelos de compuestos hipervalentes [31, 32]. A continuación se revisan algunos aspectos de síntesis y estructurales de los compuestos organometálicos de estaño.

2.2.1. Síntesis de compuestos organometálicos de estaño

Existe una amplia gama de métodos sintéticos para preparar compuestos organometálicos de estaño; uno de los más comunes está basado en la síntesis mediante reactivos de Grignard [33]. Estas reacciones se caracterizan por requerir condiciones anhidras debido a la sensibilidad de los reactivos de Grignard frente al aire y la humedad, además de presentar una elevada reactividad que permite llevar a cabo rápidamente la coordinación de un metal, aunque también su gran reactividad puede desencadenar una serie de reacciones consecutivas que lleven a obtener compuestos de gran estabilidad pero que no corresponden a los complejos deseados o, incluso, llevar a la dimerización de los ligantes empleados eliminando cualquier posibilidad de coordinación hacia el metal [34]. No obstante lo anterior, se han desarrollado metodologías más sencillas como es la síntesis

[28] W. Caser, *J. Organomet. Chem.* 751 (2014) 20.

[29] T. Munguia, M. L. Cardoso, F. C. Lee, K. H. Pannell, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 1305

[30] R. A. Varga, K. Jurkschat, C. Silvestru, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2008) 708

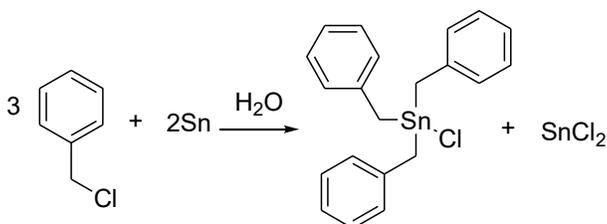
[31] J. I. Musher *Angew. Chem. Int. Ed.* 8: (1969) 54.

[32] K. Y. Akiba (1999) *Chemistry of Hypervalent Compounds*, Cap. 1, (Ed. K. Y. Akiba), Wiley-VCH, Weinheim.

[33] M. Schürmann, A. Silvestri, G. Ruisi, M. A. Girasolo, A. B. Paulsen, F. Huber, R. Barbieri, *J. Organomet. Chem.* 584 (1999) 293

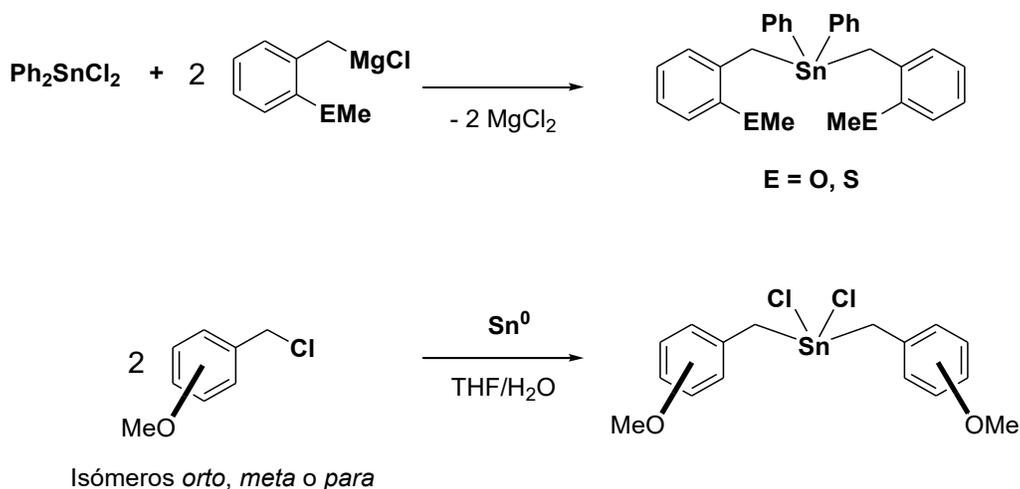
[34] T. Munguia, I. S. Pavel, R. N. Kapoor, F. Cervantes-Lee, L. Párkányi, K. H. Pannell, *Can. J. Chem.* 81 (2003) 1388

directa de compuestos organometálicos de estaño a través del uso de halogenuros orgánicos y del metal [35]; este tipo de reacción, además de manipularse en condiciones sencillas en medio convencionales (Esquema 2.1), ha demostrado ser una alternativa bastante viable por los buenos rendimientos que se obtienen con ligantes monohalogenados.



Esquema 2.1. Síntesis de compuestos organometálicos de estaño mediante adición oxidativa

Otro ejemplo es el informado por el grupo de Pannell [25]; ellos prepararon los compuestos tetraorgano- y diorganodichloroestaño(IV) a través de las reacciones mostradas en el esquema de reacción 2.2.



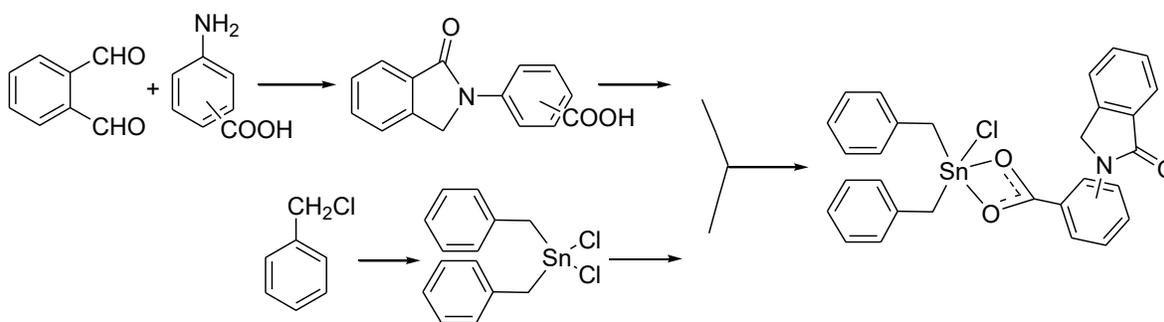
Esquema 2.2. Síntesis de tetraorgano- y diorganodichloroestaño(IV)

Estos métodos sintéticos han demostrado ser una excelente herramienta cuando se desea formar enlaces C-Sn.

[35] K. Sissido; Y. Takeda; Z. Kinngawa, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 538

2.2.2. Importancia de las interacciones intra- e intermoleculares

En Biología y en Ciencias Médicas existen reportes de las propiedades y aplicaciones de complejos organometálicos de estaño. Un ejemplo de ello son los compuestos heterocíclicos que contienen el esqueleto de ftalimidina, el cual por sí solo juega un papel clave en la actividad farmacológica como precursores de fármacos para uso terapéutico y profiláctico, como antipsicóticos y antimicrobianos. En el caso de los derivados de ftalimidina *N*-sustituidos (Esquema 2.3) se ha encontrado que presentan actividad antifúngica [36].



Esquema 2.3. Derivados de ftalimidina *N*-sustituidos

Los complejos organometálicos de estaño como los derivados de ftalimidinas se obtienen, en general, de compuestos de estaño tetravalente que interactúan de manera inter- o intramolecular con bases de Lewis como N, S y O, lo cual promueve el cambio en el número de coordinación del estaño tetravalente de la materia de partida. Esta interacción es de gran importancia ya que se ha sugerido que es la responsable de la actividad biológica de estos compuestos, como ocurre en el caso de los complejos de estaño que reducen la capacidad de las células humanas asesinas naturales (HNK), que son de gran interés debido a que estas células son parte esencial de nuestro sistema inmune.

[36] S. L. Cai, Y. Chen, W. X. Sun, H. Li, Y. Chen, S. S. Yuan, *Bioorg. Med. Chem Lett.* 20 (2010) 5649

Dado que se han descubierto claras relaciones estructura-actividad en las interacciones de compuestos organometálicos de estaño con células HNK, se ha sugerido que la unión inter- o intramolecular con el átomo de Sn que tiene la capacidad de incrementar su número de coordinación hasta 6 [37] (Figura 2.1) es un aspecto de gran importancia ya que podría ser el factor determinante de la efectividad de dichos compuestos para reducir la capacidad de las células HNK [25].

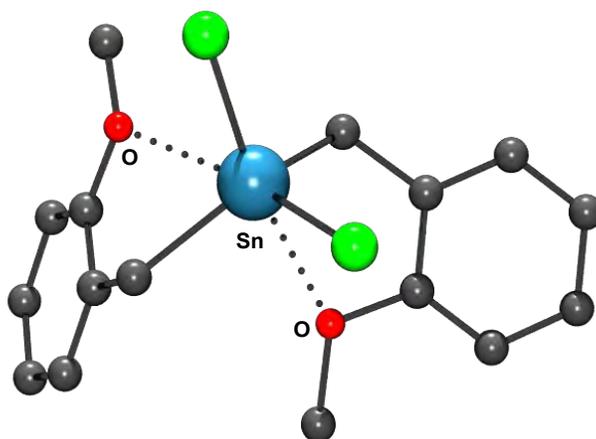


Figura 2.1. Compuesto organometálico de estaño con ftalimidino

Por otra parte, algunos compuestos organometálicos de estaño han sido sintetizados y utilizados como modelos en reacciones de sustitución nucleofílica bimolecular para determinar las propiedades moleculares que controlan este tipo de reacción, la cual es una de las reacciones básicas investigadas con mayor frecuencia en la química orgánica, sin embargo, muchos detalles referentes a esta reacción son todavía inciertos [38]. Además, determinados compuestos organometálicos de estaño han sido de utilidad en procesos de complejación selectiva de moléculas donadoras aniónicas y neutras, donde el interés principal es la síntesis de ácidos de Lewis multidentados que se incorporen en cadenas abiertas o estructuras preferentemente cíclicas, debido a que el alto grado de

[37] D. G. Vargas, A. Metta-Magaña, H. K. Sharma, M. M. Whalen, T. M. Gilbert, K. H. Pannel *Inorg. Chim. Acta* 468 (2017) 125

[38] M. Beuter, U. Kolb, A. Zickgraf, E. Brau, M. Bletz, M. Dräger, *Polyhedron*, 16 (1997) 4005

preorganización y rigidez provee gran estabilidad a los complejos, esto debido a que los ácidos de Lewis bidentados que contienen estaño han mostrado que ser utilizados como catalizadores en reacciones de tipo Diels-Alder [39].

También se han encontrado reportes de complejos organometálicos de estaño involucrados en reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por Pd, debido a que diversos reactivos organoestánicos son estables, almacenables [40] y pueden ser empleados en reacciones de transmetalación estereoespecífica [41] y reacciones de eliminación reductiva.

Por ello este tipo de compuestos han abierto un nuevo campo de investigación enfocado en la síntesis y caracterización de novedosos derivados que puedan servir como precursores de nuevas drogas que presenten una amplia gama de bioactividad con una amigable modulación de selectividad y baja toxicidad, con gran interés en las propiedades toxicológicas de los compuestos de estaño de estructura sencilla que contienen únicamente grupos arilo o alquilo de bajo peso molecular, que están halogenados o contienen ambos, ya que se ha demostrado que son adversos para la salud pero que mediante el bloqueo de la disponibilidad de sitios de coordinación mediante la generación de interacciones fuertes inter- o intra moleculares con átomos donadores podrían reducir el impacto tóxico que presentan [42].

[39] R. Altmann, K. Jurkschat, M. Schürmann, D. Dakternieks, A. Duthie, *Organometallics*, 17 (1988) 5858

[40] L. Li, C. Y. Wang, R. Huang, M. R. Biscoe, *Nat. Chem.*, 5 (2013) 607

[41] A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38, (1999), 16, 2411

[42] A. J. Metta-Magaña, M. Lopez-Cardoso, G. Vargas, K. H. Pannell, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 638 (2012) 1677.

2.2.3. Aspectos estructurales de complejos organometálicos de estaño heterocíclicos.

Las propiedades atómicas y electrónicas de los átomos pesados del grupo 14, entre las que destacan su gran tamaño, su baja electronegatividad y su acidez modulable, permiten que átomos como el estaño en sus estados de oxidación (II) y (IV) así como el plomo(II) sean excelentes candidatos para promover la formación de interacciones intermoleculares con átomos donadores como oxígeno, azufre y halogenuros. Estas interacciones dan lugar a arreglos cristalinos que están relacionados con los tipos de ligantes que están unidos a los átomos pesados centrales.

Con la finalidad de estudiar la hipervalencia en compuestos organometálicos modelo que contienen elementos del bloque *p*, particularmente estaño, se han diseñado ligantes que permita promover una interacción $A \leftarrow D$. A continuación, se presentan algunos ejemplos de estos arreglos en el estado sólido estudiados por métodos de difracción de rayos X de monocristal.

Los compuestos organometálicos de estaño mostrados en la Figura 2.2 son modelos muy interesantes para promover (o evitar) la formación de enlaces intramoleculares. En ellos se resalta la influencia de la posición del grupo metoxilo unido al anillo aromático en la formación de interacciones tanto intra- como intermoleculares Sn---O.

En la Figura 2.2 se observa que solamente el isómero *orto* posee un arreglo estructural adecuado para presentar interacciones intramoleculares Sn---O, con lo que el número de coordinación del átomo de estaño rebasa la valencia usual de los elementos del grupo 14, mientras que los isómeros *meta* y *para* no permiten tales interacciones y, molecularmente, se puede apreciar un número de coordinación de cuatro en ambos isómeros. Por otra parte, solamente estos dos isómeros pueden formar interacciones intermoleculares Sn---Cl; las distancias

observadas son de 3.502 a 3.943 Å y son cercanas a la suma de los radios de van der Waals [$\Sigma r_{vdW}(\text{Sn}, \text{Cl}) = 3.92 \text{ Å}$]. Estas interacciones podrían ser las responsables de que los ángulos de enlace C-Sn-C sean significativamente mayores al valor del ángulo tetraédrico ideal (valores de 127.8 a 133.9° en los isómeros *meta* y *para* vs. 109.5°). Por último, es importante destacar que el compuesto con el grupo metoxilo en posición *orto* presenta solamente interacciones C-H---Cl y algunas interacciones de tipo π .

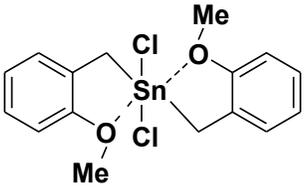
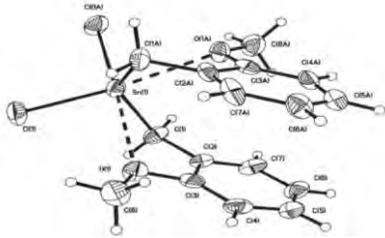
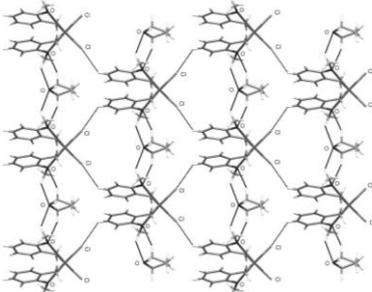
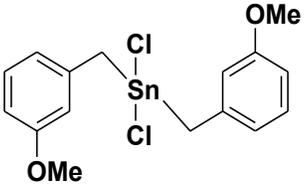
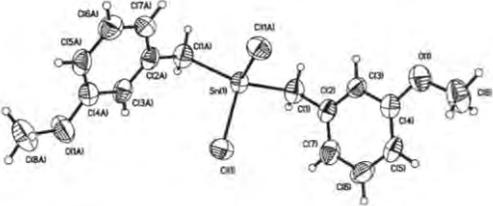
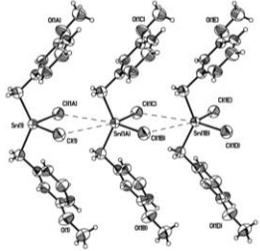
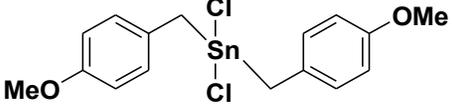
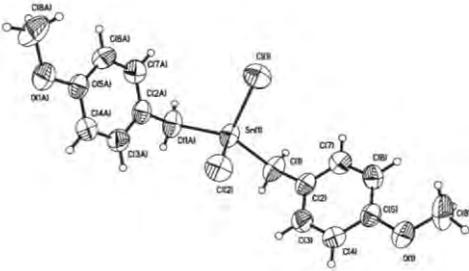
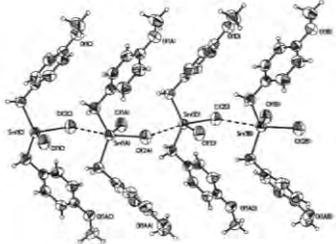
Compuesto	Estructura Molecular	Estructura cristalina
 <p>NC = 6*</p>	 <p>C-Sn-C: 131.7 °</p>	 <p>Sn---Cl: No aplica</p>
 <p>NC = 4*</p>	 <p>C-Sn-C: 133.9°</p>	 <p>S---Cl: 3.816 Å</p>
 <p>NC = 4*</p> <p>*en solución</p>	 <p>C-Sn-C: 127.8°</p>	 <p>Sn---Cl: 3.502, 3.943 Å</p>

Figura 2.2. Interacciones intra- e intermoleculares en isómeros de $[\text{Sn}(\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2]$

Por otra parte, diversos compuestos heterocíclicos como los estanocanos y los estanatranos son ejemplos también de estos modelos para estudiar la hipervalencia (Figura 2.3); sus estructuras de rayos X fueron reportadas por primera vez por Jurkshat y Tzschach [43, 44, 45, 46].

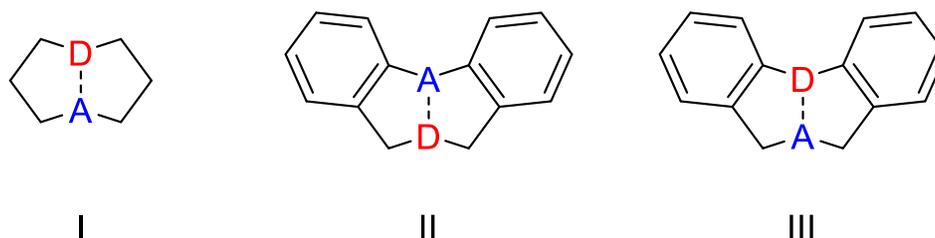


Figura 2.3. Compuestos heterocíclicos organometálicos en donde se favorece la unión intramolecular $A \leftarrow D$

Estos compuestos tienen un átomo donador específico estratégicamente ubicado para promover interacción intramolecular de tipo $Sn \leftarrow D$ de magnitud variable (Figura 2.4) y se han usado para explorar y explicar la naturaleza de la interacción transanular [47]. Es importante destacar que esta interacción debilita el enlace *trans*-exocíclico Sn-L, lo que causa una eliminación más fácil de L; muchos investigadores han tomado ventaja de este hecho y lo han usado en reacciones de transferencia de diferentes grupos alquilo en compuestos orgánicos [48].

[43] K. Jurkschat, A. Tzschach, J. M. Piret, M.V. Meerssche, *J. Organomet. Chem.* 290 (1985) 285.

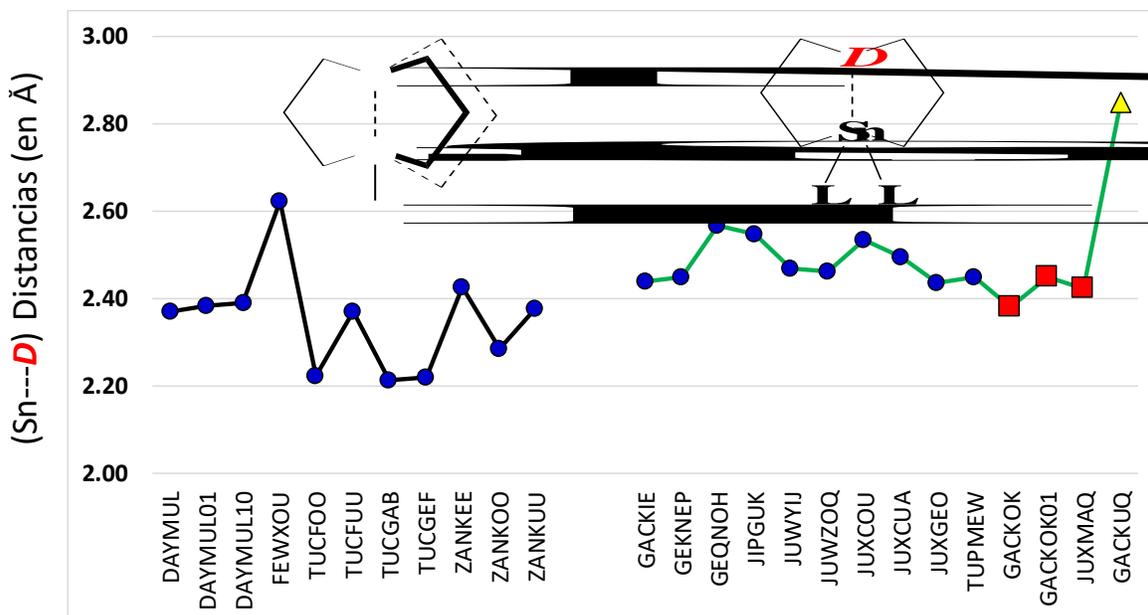
[44] K. Jurkschat, A. Tzschach, J. M. Piret, *J. Organomet. Chem.* 45 (1986) 315.

[45] K. Jurkschat, J. Schilling, C. Mugge, A. Tzschach, J. M. Piret, M.V. Meerssche, M. Gielen, R. Willem, *Organometallics* 7, (1988), 38.

[46] U. Kolb, M. Drager, M. Dargatz, K. Jurkschat, *Organometallics* 14 (1995) 2827.

[47] P. Simidzija, M. J. Lecours, R. A. Marta, V. Steinmetz, T. B. McMahon, E. Fillion, W. S. Hopkins *Inorg. Chem.*, 55 (2016) 9579.

[48] A. Kavooosi, E. Fillion *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 5488.



Estanoatranos (línea negra) y estanoicanos (línea verde). Códigos de color **D** = N (círculos azules); O (cuadrados rojos); S (triángulo amarillo).

Figura 2.4. Distancias intramoleculares Sn---**D** para estanoicanos y estanoatranos.

Por otro lado, los estudios estructurales de compuestos dibenzo similares basados en los tipos **II** o **III** son escasos. En estos informes se han estudiado compuestos con pares (**A**, **D**) iguales a: (Si, N), (Sb, N), (Sb, O), (Sb, S), (Te, N), (Bi, N), (Bi, O) y (Bi, S) (Figura 2.5). En el gráfico se presentan los resultados de una búsqueda de distancias Sn---**D** intramoleculares en la base de datos estructurales reportados de Cambridge para estanoatranos (línea negra) y estanoicanos (línea verde) considerando a los átomos donadores **D** = N (círculos azules), O (cuadrados rojos) y S (triángulos amarillos) (Datos recuperados de CSD versión 5.39, actualizado a febrero de 2018).

En todos ellos, las distancias Sn---**D** (Å) son intermedias entre la suma de los radios covalentes y la de los radios de van der Waals [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{N}) = 2.16 \text{ \AA}$; Σr_{cov}

(Sn, O) = 2.14 Å; Σr_{cov} (Sn, S) = 2.43 Å; Σr_{vdW} (Sn, N) = 3.72 Å; Σr_{vdW} (Sn, O) = 3.69 Å; Σr_{vdW} (Sn, S) = 3.97 Å].

Estos estudios están ampliamente dominados por compuestos que contienen elementos del grupo 13 (Figura 2.5). Los compuestos reportados de tipo II incluyen a Bi (74 registros), Sb (10 registros), Si (4 registros) y Te (1 registro). En todos los compuestos el átomo aceptor está directamente unido al anillo aromático.

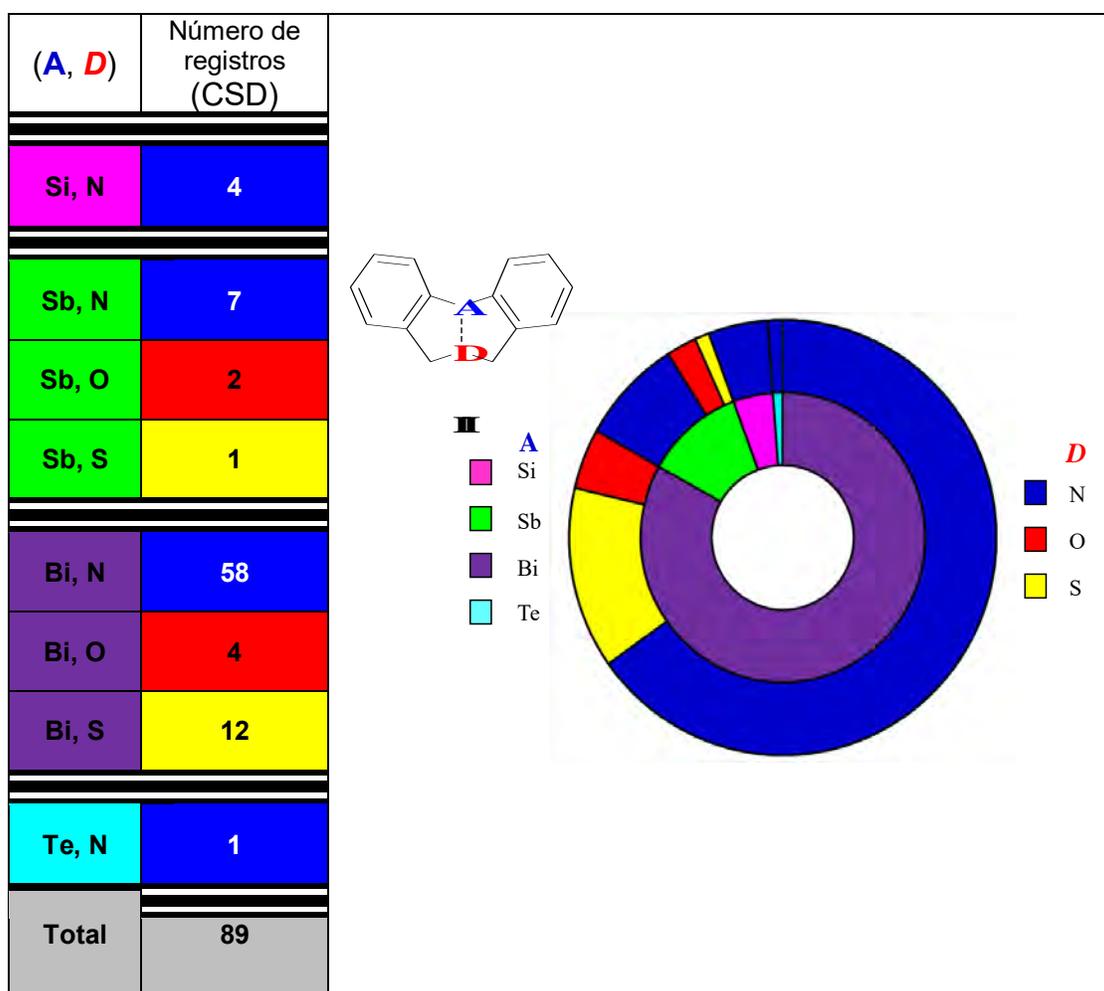
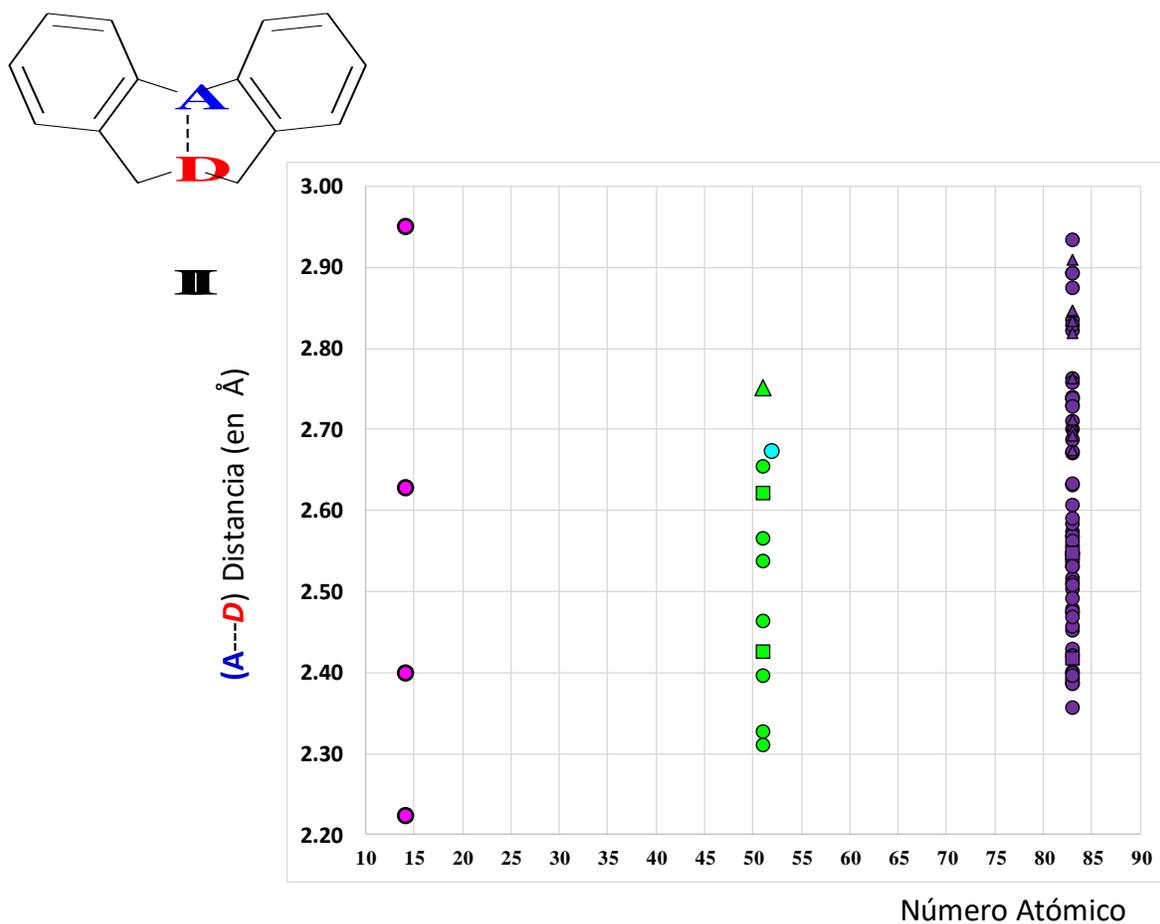


Figure 2.5. Dibenzo compuestos del tipo II reportados.

En estos compuestos, las distancias transanulares intramoleculares A---D son generalmente más cortas que la suma de radios de van der Waals (Figura 2.6). En

todos los compuestos el átomo aceptor está directamente unido al anillo aromático. Las distancias $A\cdots D$ abarcan un amplio intervalo; en todos los casos son más cortas que la suma de los radios de van der Waals de los átomos correspondientes.

Hasta donde se tiene conocimiento, no hay informes de compuestos organometálicos de tipo III.



Los códigos de color son Si, Sb, Te y Bi; los círculos, cuadrados y triángulos son para $D = N, O$ y S , respectivamente.

Figura 2.6. Dibenzo compuestos de tipo II reportados en la literatura.

3. Objetivos

3.1 Objetivo General

- Aportar conocimiento a la descripción de la naturaleza de enlaces no-covalentes intramoleculares en compuestos organometálicos de estaño con el núcleo base $\{D(C_6H_4CH_2)_2\}Sn$ ($D = O, S$) mediante la realización de estudios experimentales y teóricos para entender el papel que juega la interacción $Sn \leftarrow D$ en la adopción de preferencias conformacionales.

3.2 Específicos

- Sintetizar y caracterizar a los precursores dihalogenados $\{D(C_6H_4CH_2Hal)_2\}$ ($D = O, S$).
- Sintetizar compuestos organometálicos de estaño a través de reacciones de transmetalación mediante el uso de reactivos de Grignard o litados utilizando precursores dihalogenados.
- Caracterizar a los compuestos organometálicos de estaño sintetizados mediante técnicas espectroscópicas tales como infrarrojo, espectrometría de masas y resonancia magnética nuclear.
- Analizar los parámetros estructurales de los compuestos organometálicos de estaño mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal.
- Determinar la naturaleza de los enlaces en los compuestos organometálicos de estaño por métodos computacionales a nivel DFT.

4. Metodología

4.1 Materiales y generalidades

Los reactivos usados como el difeniléter, difeniltioéter, *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina (TMDA), paraformaldehído en polvo, HCl, HBr, KI, *n*-BuLi, Mg metálico, y estaño metálico fueron adquiridos de Sigma–Aldrich y usados sin purificación adicional. Los puntos de fusión se determinaron en un equipo Mel-Temp II y se reportan sin corregir. Los espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ se obtuvieron en los equipos Varian VNMRS 400 y Bruker BioSpin GmbH 400 a temperatura ambiente; los desplazamientos químicos (δ) se reportan en ppm utilizando como referencias estándar TMS y SnMe_4 . Las síntesis de los dioles $\mathbf{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})_2$ ($\mathbf{D} = \text{O}$ y S) así como la subsecuente síntesis de los dibromados correspondientes $\mathbf{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br})_2$ se llevaron a cabo como se reporta en la literatura [49].

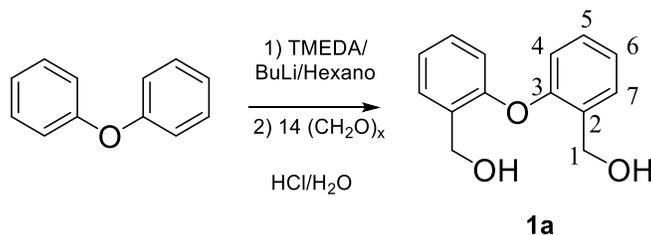
4.2 Síntesis de precursores

4.2.1. Síntesis del compuesto $\mathbf{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})_2$ (**1a**)

Se pesaron 7 g (41 mmol) de difeniléter y se colocaron en un matraz de 250 mL, se adicionaron 18.5 mL (123 mmol) de TMEDA y 30 mL de hexano. La mezcla se enfrió a 0 °C y se adicionaron gota a gota 53.6 mL de *n*-butillitio 2.3 M. El sistema se mantuvo en agitación a 0 °C por 24 h. Posteriormente, se agregaron 17.3 g de paraformaldehído y se mantuvo la agitación por 24 h más. Al término de este tiempo, se reflujo por 24 h. La mezcla se enfrió en un baño de hielo y se acidificó hasta un pH de 2, manteniendo la agitación por 15 h. El compuesto fue extraído de la matriz acuosa con cloroformo (3×10 mL). Se obtuvo un sólido de aspecto grumoso. Rendimiento 47 % (4.45 g). P.f. 88 °C. RMN de ^1H (CDCl_3 , ppm) $\delta = 7.38$ (d, 2H, H-7, $^3\text{J} = 7.60$ Hz), 7.25 (t, 2H, H-5, $^3\text{J} = 7.60$ Hz), 7.11 (t, 2H, H-6, $^3\text{J} = 7.60$

[49] D. Martínez-Otero, J. G. Alvarado-Rodríguez, J. Cruz-Borbolla, N. Andrade-López, T. Pandiyan, R. Moreno-Esparza, M. Flores-Alamo, J. Cantillo-Castillo, *Polyhedron* 33 (2012) 367.

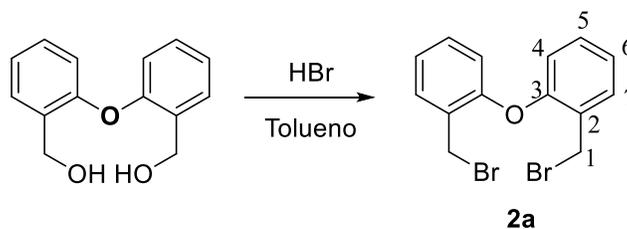
Hz), 6.83 (d, 2H, H-4, $^3J = 7.60$ Hz), 4.65 (s, 2H, H-1). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , ppm) $\delta = 154.8$ (C-3), 131.3 (C-7), 130.2 (C-5), 129.4 (C-2), 123.7 (C-6), 117.9 (C-4), 61.4 (C-1).



Esquema 4.1. Síntesis de **1a** y esquema de numeración para RMN

4.2.2. Síntesis del compuesto $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br})_2$ (**2a**)

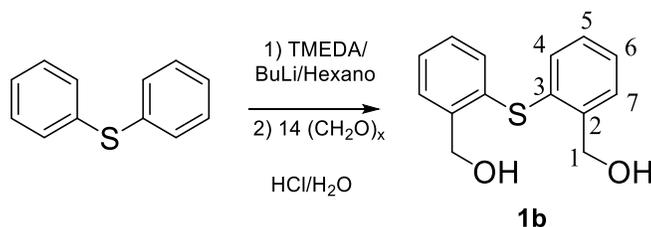
Se pesaron 4g (17 mmol) del diol $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})_2$ y se colocaron en un matraz balón de una boca de 100 mL. Se adicionaron 7.8 mL (69 mmol) de HBr en 30 mL tolueno. La mezcla se mantuvo en agitación a reflujo por 24 h. Finalmente, el compuesto dibromado se extrae con cloroformo (3×10 mL) y se evapora a presión reducida. Se obtuvieron cristales incoloros. Rendimiento 90% (5.6 g). P.f. 78 °C. RMN de ^1H (CDCl_3 , ppm) $\delta = 7.48$ (dd, 2H, H-7, $^3J = 7.60$ Hz, $^4J = 1.40$ Hz), 7.27 (td, 2H, H-5, $^3J = 7.60$ Hz, $^4J = 1.40$ Hz), 7.12 (td, 2H, H-6, $^3J = 7.60$ Hz, $^4J = 1.40$ Hz), 6.85 (dd, 2H, H-4, $^3J = 7.60$ Hz, $^4J = 1.40$ Hz), 4.66 (s, 2H, H-1). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , ppm) $\delta = 154.9$ (C-3), 131.5 (C-7), 130.3 (C-5), 128.9 (C-2), 124.0 (C-6), 118.5 (C-4), 28.2 (C-1).



Esquema 4.2. Síntesis de **2a** y esquema de numeración para RMN.

4.2.3. Síntesis del compuesto $S(C_6H_4CH_2OH)_2$ (**1b**)

Se pesaron 10 g (53 mmol) de difeniltioéter y se colocaron en un matraz de 50 mL. Se adicionaron 24 mL (160 mmol) de TMEDA y 50 mL de hexano. La mezcla se enfrió a 0 °C y se adicionaron gota a gota 72 mL de *n*-butillitio 2.2 M (160 mmol). El sistema se mantuvo en agitación a 0 °C por 24 h. Posteriormente, se agregaron 22 g (747 mmol) de paraformaldehído y se mantuvo agitación por 24 h más. Finalmente, se reflujo por 24 h; al término de la reacción, la mezcla se enfrió en un baño de hielo y se acidificó hasta un pH de 2 manteniendo la agitación por 15 horas. El compuesto fue extraído de la matriz acuosa con $CHCl_3$ (3×10 mL). Se obtuvo un sólido poroso. Rendimiento 32% (4.2 g), p.f. 85°C. RMN de 1H ($CDCl_3$, ppm) δ = 7.47 (dd, 2H, H-7, 3J = 7.60 Hz, 4J = 1.50 Hz), 7.28 (td, 2H, H-6, 3J = 7.60 Hz, 4J = 1.50 Hz), 7.20 (td, 2H, H-5, 3J = 7.60 Hz, 4J = 1.50 Hz), 7.13 (dd, 2H, H-4, 3J = 7.60 Hz, 4J = 1.50 Hz), 4.76 (s, 4H, H-1), 2.10 (s, 2H). RMN de $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, ppm) δ = 141.3 (C-3), 133.4 (C-2), 132.4 (C-4), 128.9 (C-7), 128.8 (C-5), 128.1 (C-6), 63.7 (C-1).

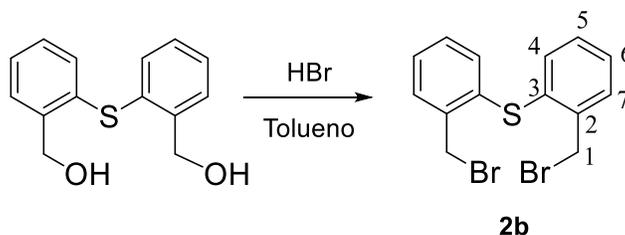


Esquema 4.3. Síntesis de **1b** y esquema de numeración para RMN.

4.2.4. Síntesis del compuesto $S(C_6H_4CH_2Br)_2$ (**2b**)

Se pesó 1 g (4 mmol) del diol $S(C_6H_4CH_2OH)_2$ y se colocó en un matraz balón de una boca de 50 mL y se adicionaron 1.38 mL (12 mmol) de HBr en 10 mL de tolueno. La mezcla se mantuvo en agitación a reflujo por 24 h. Finalmente, el compuesto dibromado se extrae con cloroformo (3×10 mL) y se evaporó a presión reducida. Se obtuvieron cristales incoloros. Rendimiento 91% (1.37 g). P.f. 70 °C.

RMN de ^1H (CDCl_3 , ppm) δ = 7.47 (dd, 2H, H-7, ^3J = 7.33 Hz, ^4J = 1.40 Hz), 7.27 (td, 2H, H-6, ^3J = 7.33 Hz, ^4J = 1.40 Hz), 7.22 (td, 2H, H-5, ^3J = 7.33 Hz, ^4J = 1.40 Hz), 7.16 (dd, 2H, H-4, ^3J = 7.33 Hz, ^4J = 1.40 Hz), 4.71 (s, 2H, H-1). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , ppm) δ = 138.5 (C-3), 135.2 (C-2), 133.1 (C-4), 131.2 (C-7), 129.7 (C-5), 128.2 (C-6), 31.8 (C-1).



Esquema 4.4. Síntesis de **2b** y esquema de numeración para RMN.

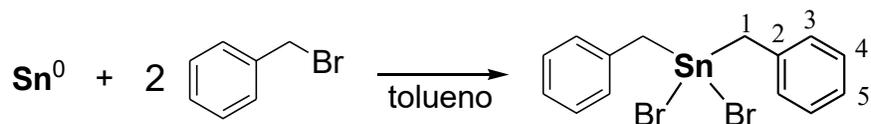
4.3 Síntesis de compuestos organometálicos de estaño

4.3.1. Síntesis del compuesto $[\text{Bn}_2\text{SnBr}_2]$

Es importante resaltar que durante el desarrollo de la investigación doctoral, y como parte de un estudio preliminar, se evaluó la síntesis directa de compuestos organometálicos por medio de la oxidación de estaño metálico, usando como molécula modelo el bromuro de bencilo para obtener al compuesto dibromado $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{SnBr}_2]$ que de aquí en adelante será formulado como $[\text{Bn}_2\text{SnBr}_2]$, donde $\text{Bn} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$. La preparación se detalla en esta sección.

Se pesaron 0.45 g (3.79 mmol) de estaño metálico en polvo y, posteriormente, fue tratado con agua (5% del peso de Sn empleado en 20 mL de tolueno). A esta mezcla se adicionaron gota a gota 0.6 mL (5 mmol) de $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{Br}$. La mezcla se reflujo por 24 h (Esquema 4.1). Al término de la reacción se removió el disolvente a presión reducida. El compuesto se obtuvo como un sólido blanco que se cristalizó en cloroformo. Rendimiento total: 0.97 g (84%). RMN de ^1H (CDCl_3 , ppm)

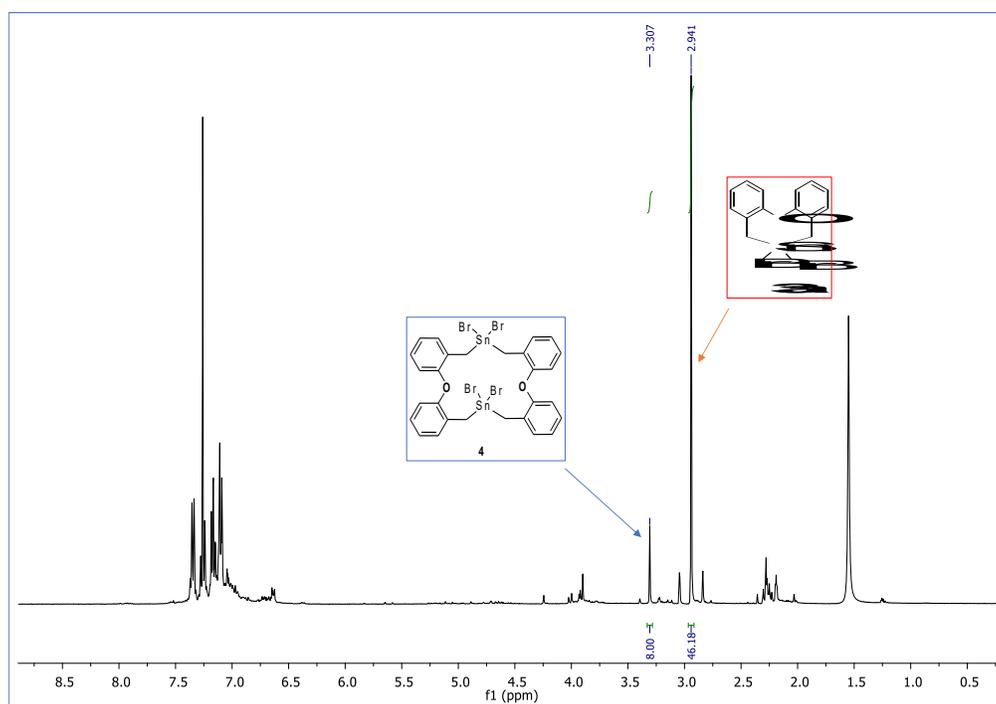
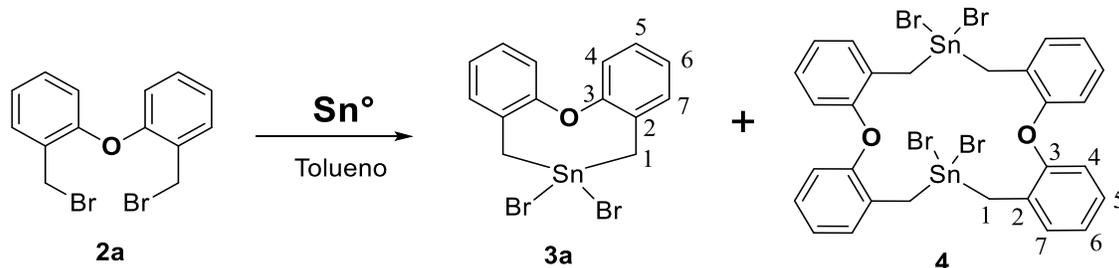
$\delta = 7.28$ (t, 2H, H-4, $^3J = 7.20$ Hz), 7.21 (d, 1H, H-5, $^3J = 7.20$ Hz), 7.07 (d, 2H, H-3, $^3J = 7.20$ Hz), 3.26 (s, 4H, H-1). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , ppm) $\delta = 135.0$ (C-2), 129.0 (C-4), 128.0 (C-3), 126.0 (C-5), 33.0 (C-1). RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , ppm) $\delta = -0.5$.



Esquema 4.5. Síntesis de $[\text{Bn}_2\text{SnBr}_2]$ y esquema de numeración para RMN

4.3.2 Síntesis del complejo mononuclear $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnBr}_2]$ (**3a**) y dinuclear $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnBr}_2]_2$ (**4**)

Se pesaron 0.15 g (1.26 mmol) de estaño metálico en polvo que fue tratado con agua (5% del peso de Sn empleado) en tolueno. Posteriormente, se adicionó gota a gota una solución de $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2$ (0.3 g, 0.84 mmol) disuelto en tolueno. La mezcla se reflujoó por 24 h. Los compuestos se obtuvieron como un aceite en una proporción de 11.55:1.00 (datos basados en las integrales de los hidrógenos metilénicos en ^1H RMN). Los compuestos fueron recristalizados en tolueno. Masa recuperada total (0.210 g). Un lavado con éter (3 mL) permitió la disolución de **3a**, dejando los cristales de **4** sin disolver; estos fueron separados por filtración a gravedad. Mononuclear (**3a**): Rendimiento 47.8 % (0.193 g). P.f. 140°C . RMN de ^1H (CDCl_3 , ppm) $\delta = 7.35$ (dd, 2H, H-7, $^3J = 7.50$ Hz, $^4J = 1.50$ Hz), 7.26 (td, 2H, H-5, $^3J = 7.50$ Hz, $^4J = 1.50$ Hz), 7.16 (td, 2H, H-6, $^3J = 7.50$ Hz, $^4J = 1.20$ Hz), 7.10 (dd, 2H, H-4, $^3J = 7.50$ Hz, $^4J = 1.20$ Hz), 2.94 (s, 2H, H-1). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , ppm) $\delta = 153.4$ (C-3), 131.2 (C-7), 128.4 (C-2), 128.2 (C-5), 125.5 (C-6), 119.5 (C-4), 27.2 (C-1). Dinuclear (**4**): Rendimiento 4.2 % (0.017 g). P.f. 158°C . RMN de ^1H (CDCl_3 , ppm) $\delta = 7.36$ (m, 4H, H-7), 7.11 (m, 4H, H-5), 7.10 (m, 4H, H-6), 7.10 (m, 4H, H-4), 3.30 (s, 8H, H-1). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , ppm) $\delta = 153.4$ (C-3), 131.2 (C-7), 128.5 (C-2), 127.1 (C-5), 124.5 (C-6), 117.9 (C-4), 30.1 (C-1).

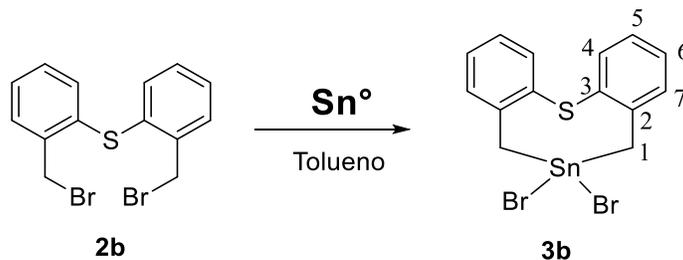


Esquema 4.6. Síntesis de los compuestos organometálicos mononuclear (**3a**) y dinuclear (**4**), esquema de numeración para RMN y espectro del crudo de reacción.

4.3.3 Síntesis de $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)\}_2\text{SnBr}_2]$ (**3b**)

Se pesaron 0.15 g (1.21 mmol) de estaño metálico en polvo que fue tratado con agua (5% del peso de Sn empleado) en tolueno. Posteriormente, se adicionó gota a gota una solución de 0.3 g (0.80 mmol) de $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br})_2$ disuelto en tolueno. La mezcla se mantuvo en agitación a reflujo por 24 h. El compuesto se obtuvo como un sólido amarillo muy tenue. Rendimiento: 51% (0.20 g). P.f. 155 °C. RMN de ^1H (CDCl_3 , ppm) δ = 7.55 (dd, 2H, H-4, ^3J = 7.50 Hz, ^4J = 1.40 Hz), 7.40 (d, 2H, H-7, ^3J = 7.50 Hz, ^4J = 1.40 Hz), 7.33 (t, 2H, H-6 ^3J = 7.50 Hz, ^4J = 1.40 Hz), 7.24 (t, 2H,

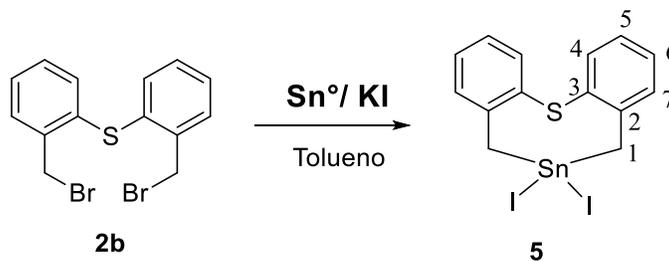
H-5, $^3J = 7.50$ Hz, $^4J = 1.40$ Hz), 2.99 (s, 4H, H-1). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , ppm) $\delta = 141$ (C-2), 134 (C-4), 132 (C-3), 131 (C-7), 130 (C-6), 128 (C-5), 34.6 (C-1).



Esquema 4.7. Síntesis de **3b** y esquema de numeración para RMN.

4.3.4 Síntesis de $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)\}_2\text{SnI}_2]$ (**5**)

Se pesaron 0.15 g (1.21 mmol) de estaño metálico en polvo que fue tratado con agua (5% del peso de Sn empleado) en tolueno. Enseguida se adicionó gota a gota una solución de 0.3 g (0.80 mmol) de $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br})_2$ disuelto en tolueno y 0.53 g (3.2 mmol) de yoduro de potasio. La mezcla se mantuvo en agitación a reflujo por 24 h. El compuesto se obtuvo como un sólido amarillo muy tenue. Rendimiento: 45% (0.21 g). No fue posible caracterizar este compuesto por métodos espectroscópicos debido a su baja solubilidad; sí se pudieron obtener cristales de calidad suficiente de las aguas madres para obtener un modelo de conectividad mediante la técnica de difracción de rayos X.



Esquema 4.8. Síntesis de **5**

4.4 Estudios de difracción de rayos X de monocristal

Los estudios de difracción de rayos X de monocristal de los compuestos **3a**, **3b** y **5** fueron realizados con un difractómetro de rayos X de monocristal Gemini Oxford CCD con doble fuente de irradiación (Cu y Mo) a temperatura ambiente. Los datos de los compuestos **3b'** y **4** fueron colectados en un equipo Bruker APEX DUO con un detector Apex II CCD con radiación MoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) o CuK α ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$; HL) mediante una microfuelle Incoatec I μ S y monocromadores con óptica multicapa a 100 K. Los datos fueron integrados, escalados y promediados mediante el programa CrysAlis (para **3a**, **3b** y **5**) y SAINT [50] (para **3b'** y **4**). La solución inicial fue resuelta con el programa ShelXT [51] y refinada con el programa ShelXL [52] usando una minimización de mínimos cuadrados en F^2 , programas que fueron usados a través del paquete modular OLEX2 [53]. Los parámetros de desplazamiento anisotrópico para los átomos no hidrogenoides fueron refinados. Las posiciones de los átomos de hidrógeno fueron fijadas con un parámetro isotrópico común.

[50] SAINT and SADABS, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, (2007)

[51] G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.* (2015), A71, 3-8.

[52] G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.* (2008), A64, 112.

[53] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.*, 42 (2009) 339.

4.5 Estudios teóricos

Los cálculos a nivel de la teoría de funcionales de la densidad (DFT) para analizar los parámetros estructurales y electrónicos de los complejos $\{[D(C_6H_4CH_2)_2]SnHal_2\}$ [$D = O, S$ y $Hal = F, Cl, Br, I$] fueron realizados mediante el programa Gaussian-09 [54]. Las estructuras fueron completamente optimizadas mediante el uso del funcional B3LYP [55] con la base orbital DGZVP [56], con una relajación total todos los átomos. Para todos los sistemas se calcularon las frecuencias de los modos de vibración para corroborar que las geometrías correspondieran a un mínimo de la superficie de energía total.

Se llevó a cabo también el cálculo de los puntos críticos de enlace (BCPs, por sus siglas en inglés) para determinar la naturaleza del enlace químico en términos de la topología de la densidad electrónica $[\rho(r)]$, su laplaciana ($L = \nabla^2\rho$) usando el software AIM2000 [57], [58], [59] empleando la función de onda generada en el mismo nivel de la teoría.

[54] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski y D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

[55] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648

[56] C. Sosa, J. Andzelm, B. C. Elkin, E. Wimmer, K. D. Dobbs, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 6630.

[57] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Clarendon Press, Oxford, 1990.

[58] F. B. König, J. Schönbohm, D. Bayles, *J. Comp. Chem.*, 22 (2001) 545.

[59] F. B. König, T. T. N. Dang, Y. Tal, R.F.W. Bader, *J. Phys. B*, 14 (1981) 2739.

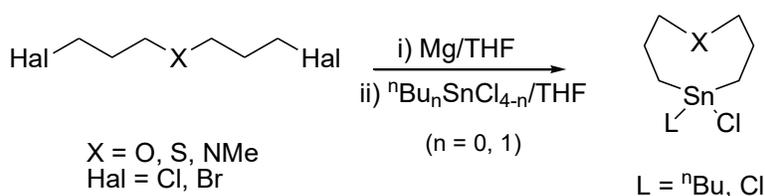
5. Resultados y Discusión

En esta sección se describe la síntesis de los compuestos organometálicos de estaño(IV), su caracterización estructural así como los resultados de los estudios de densidad electrónica; para fines del presente trabajo se consideró adecuado presentar también la caracterización espectroscópica del complejo $[\text{Bn}_2\text{SnBr}_2]$ que sirvió como molécula modelo para evaluar la síntesis directa de compuestos organometálicos por medio de la oxidación de estaño metálico y los ligantes dibromados $\text{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br})_2$ $\text{D} = \text{O}$ y S que sirvieron como materia prima.

5.1 Experimentos preliminares para preparar a los complejos organometálicos de estaño

5.1.1 Experimentos vía reactivos de Grignard doble

Los primeros experimentos que fueron realizados en esta investigación doctoral para preparar a los complejos organometálicos de estaño $[\{\text{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnHal}_2]$ estuvieron basados en reportes previos de compuestos del tipo metalocano (Esquema 5.1) [60] en los que se utilizaron reactivos de Grignard dobles preparados *in situ*:



Esquema 5.1. Síntesis de compuestos organometálicos de estaño tipo estanocano

Así, se realizaron diversos experimentos para llevar a cabo la formación de los complejos de interés para el presente proyecto. Para la síntesis del reactivo de Grignard doble se hicieron pruebas con el compuesto $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br})_2$ (**2a**),

[60] M. Beuter, U. Kolb, A. Zickgraf, E. Brau, M. Bletz, M. Dräger, *Polyhedron* 16 (1997) 4005.

empleando dietiléter y THF como disolventes, y como agentes activadores de magnesio se emplearon yodo o 1,2-dibromoetano. En la Tabla 5.1 se muestran algunas de las condiciones utilizadas.

Tabla 5.1. Condiciones para la síntesis del reactivo $[O(C_6H_4CH_2MgBr)_2]$

Disolvente	Activador	Observación	Resultado
Éter	Yodo	Sólo se mezclaron los reactivos (no hubo reacción)	No se activó el Mg
Éter	Yodo	Se sublimó el yodo y se adicionó rápidamente el dihalogenado	No se activó el Mg
Éter	Yodo	Se sublimó el yodo se adicionó lentamente el dihalogenado	No se activó el Mg
Éter	Yodo	Se sublimó el yodo y la reacción se llevó a cabo en alta dilución	No se activó el Mg
Éter	yodo/1,2-dibromoetano	La reacción se llevó a cabo en alta dilución	No se activó el Mg
Éter/THF	yodo/1,2-dibromoetano	La reacción se llevó a cabo en alta dilución	No se activó el Mg
Éter	1,2-dibromoetano	La reacción se llevó a cabo en alta dilución	No se activó el Mg
THF	Yodo	Sólo se mezclaron los reactivos	No se activó el Mg
THF	1,2-dibromoetano	La reacción se llevó a cabo en alta dilución	No se activó el Mg
THF	1,2-dibromoetano	La reacción se llevó a cabo en alta dilución	Se degradó un 20% de Mg empleado
THF	1,2-dibromoetano	La reacción se llevó a cabo en baja dilución	Se degradó un 90% de Mg empleado

El seguimiento de la reacción fue mediante la desaparición del magnesio metálico. Así, a la mezcla de reacción obtenida usando las condiciones mostradas en el último renglón de la Tabla 5.1, se le adicionó $nBuSnCl_3$. La reacción se mantuvo a reflujo por seis horas y se evaporó el disolvente a presión reducida, obteniendo un sólido blanco el cual fue analizado por resonancia magnética nuclear ya que sí fue soluble en cloroformo deuterado (Figura 5.1).

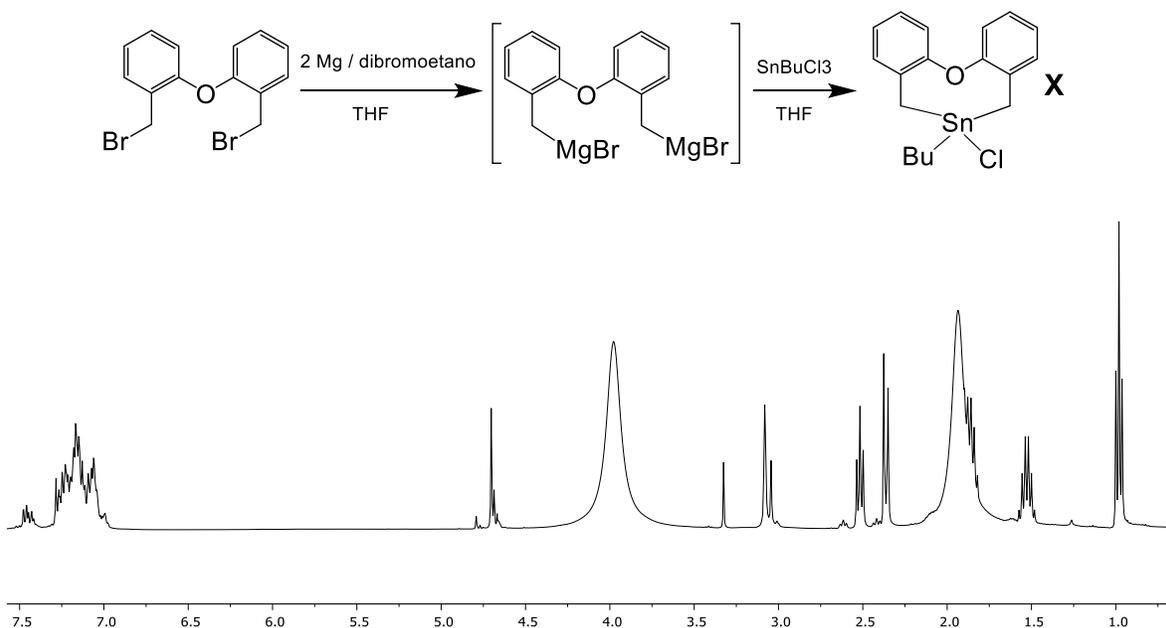
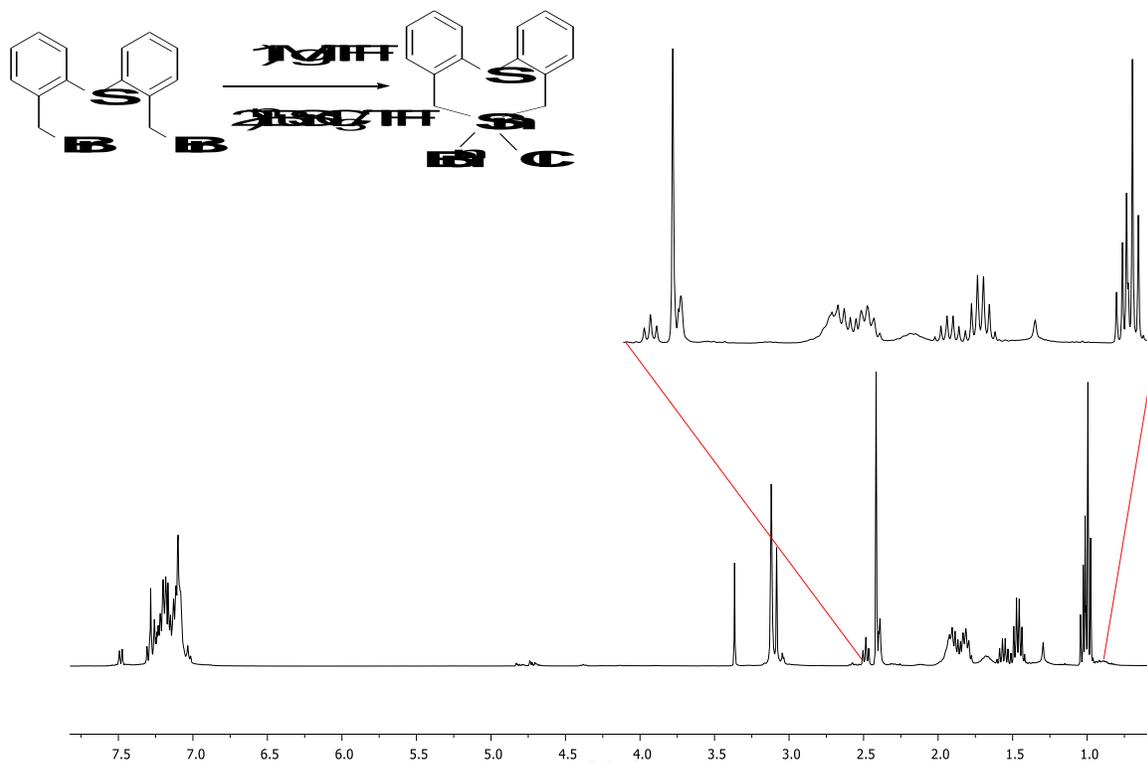


Figura 5.1. Espectro de RMN de ^1H del producto sólido obtenido de la reacción mostrada en la parte superior vía reactivo de Grignard (CDCl_3 , 400 MHz, T_{amb}).

A pesar de que sí se observan las señales del grupo *n*-butilo en ca. 2.5, 1.8, 1.5 y 1.0 ppm, la señal que debería funcionar como monitor de éxito es la correspondiente al grupo metilénico unido a estaño, pues ella debe mostrar señales satelitales muy claras. Al no observarlas, se concluyó que no se había obtenido el compuesto organometálico deseado. Además, se observó la señal correspondiente al $-\text{CH}_2$ del compuesto dibromado **2a** en 4.66 ppm. (Ver más adelante)

Por otra parte, se ensayó con el compuesto $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br})_2$ (**2b**) esperando tener mejores resultados debido a una posible interacción transanular $\text{Sn} \cdots \text{S}$ más fuerte. Los resultados fueron similares a los obtenidos con el dibromado **2a** (Figura 5.2).



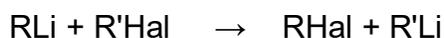
28/08/2018

Figura 5.2. Espectro de RMN de ^1H del producto sólido obtenido de la reacción mostrada en la parte superior vía reactivo de Grignard (CDCl_3 , 400 MHz, T_{amb}).

De nueva cuenta, se observan señales del grupo *n*-butilo unido a estaño, aunque no hay evidencia de la señal del grupo $-\text{CH}_2\text{Sn}$. La ausencia de resultados positivos motivó a buscar otras alternativas de síntesis (ver a continuación).

5.1.2 Experimentos vía reactivos organodilitados

Para preparar los compuestos organometálicos de estaño [$\{\text{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnHal}_2$] se tomaron como base informes previos de reacciones de intercambio de halógeno por litio [61]:



[61] Alwyn G. D. (2004) Organotin Chemistry, Weinheim, Wiley

De esta manera, se hicieron ensayos como el siguiente: El compuesto **2b** disuelto en THF fue enfriado a $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se adicionaron lentamente 2 eq. de ${}^n\text{BuLi}$; la solución se mantuvo en agitación por 2 h. Posteriormente, se adicionó la materia prima ${}^n\text{BuSnCl}_3$; la reacción se mantuvo en agitación a $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 h más. Terminado el tiempo se permitió que la reacción alcanzara temperatura ambiente. Finalmente, el disolvente fue removido a presión reducida, obteniendo un sólido blanco que fue analizado por resonancia magnética nuclear (Figura 5.3).

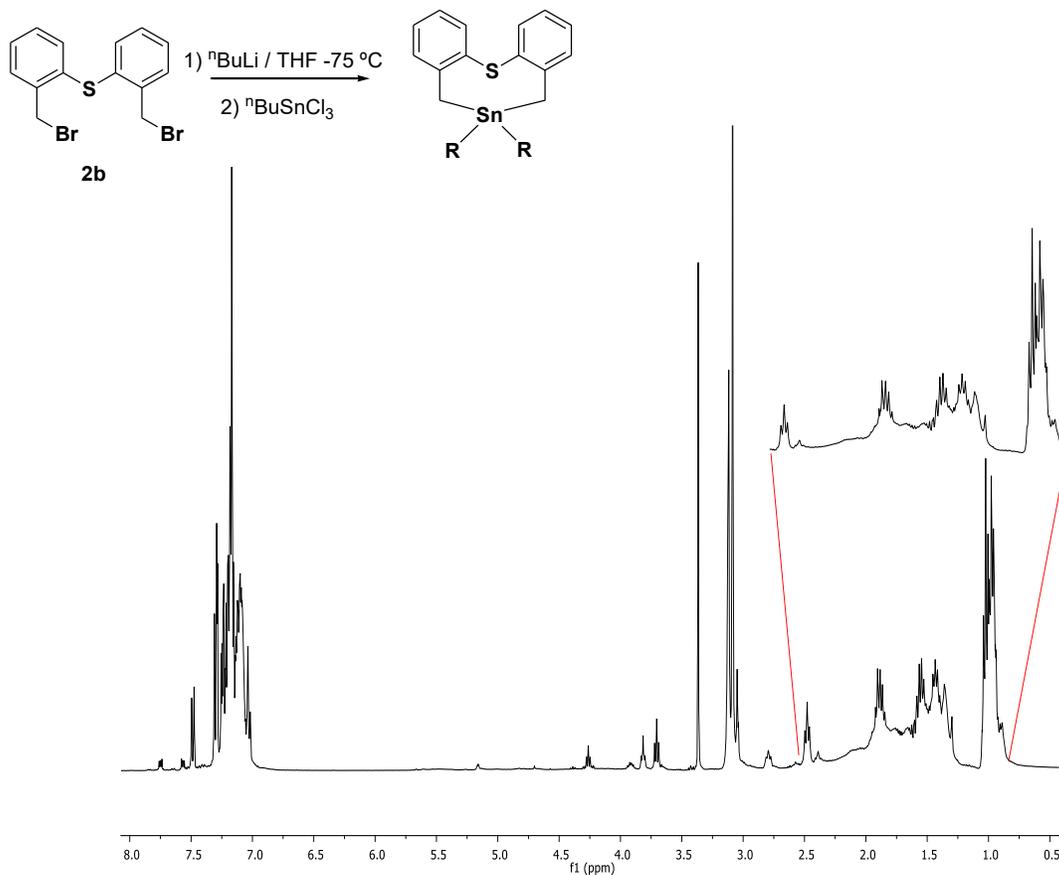
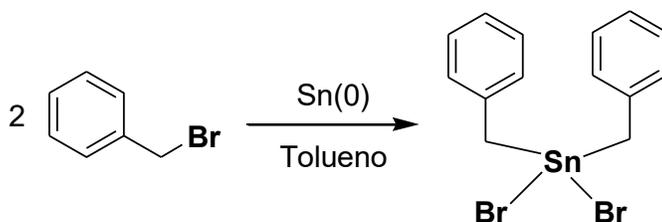


Figura 5.3. Espectro de RMN de ${}^1\text{H}$ del producto sólido obtenido de la reacción mostrada en la parte superior vía organolitiados (CDCl_3 , 400 MHz, T_{amb}).

Los resultados tampoco fueron los esperados. Se buscó otra ruta alterna que sí produjo los compuestos esperados; a continuación, se detallan dichos resultados, así como su discusión.

5.2 Síntesis de los compuestos $[\{D(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2]$ ($D = O, S$; Hal = Br, I).

La nueva ruta de síntesis de los compuestos $[\{D(C_6H_4CH_2)_2\}SnHal_2]$ se basó en informes previos de reacciones de adición oxidativa a estaño en polvo [35, 36]. Así, con la finalidad de conocer las condiciones más adecuadas para llevar a cabo la adición oxidativa sobre el estaño, se realizaron pruebas con un halogenuro comercial como el bromuro de bencilo como materia de partida, (Esquema 5.2). La elección de este compuesto fue porque es similar a los compuestos $[\{D(C_6H_4CH_2)_2\}SnHal_2]$ con la excepción de que no posee el átomo donador D que es puente de dos anillos bencénicos.

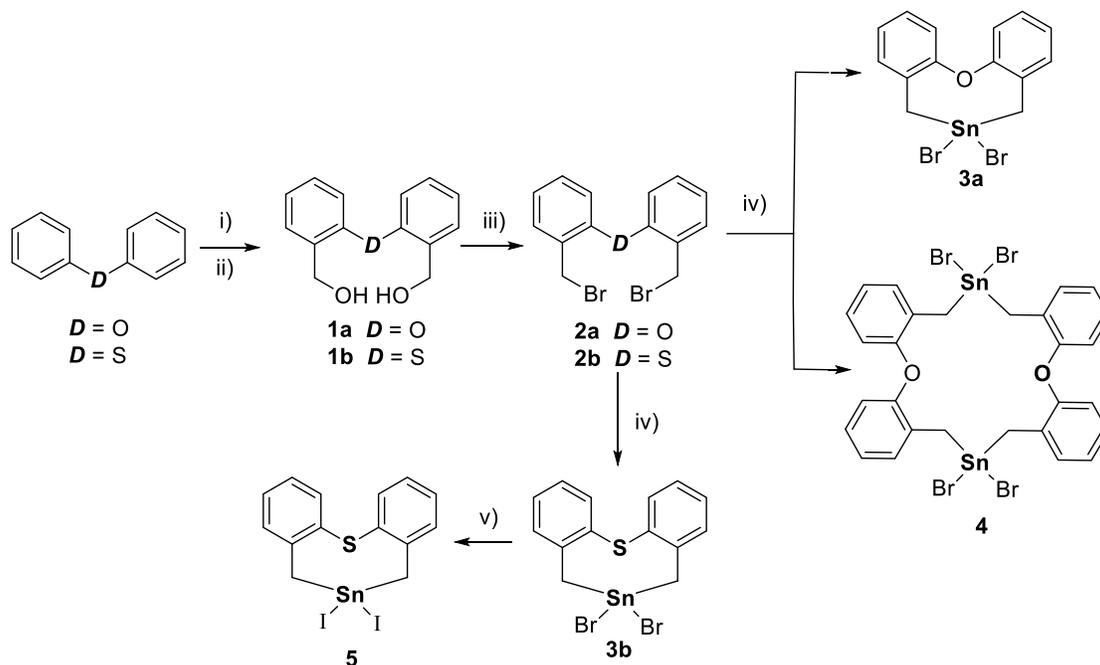


Esquema 5.2. Reacción de adición oxidativa a estaño metálico para preparar $[Bn_2SnBr_2]$

Este compuesto fue caracterizado por RMN de 1H , $^{13}C\{^1H\}$ y $^{119}Sn\{^1H\}$ y por difracción de rayos X de monocristal; más adelante se detallan los resultados ya que fueron de gran utilidad para llevar a cabo comparaciones estructurales y electrónicas.

Con las condiciones encontradas para preparar $[Bn_2SnBr_2]$, se sintetizaron los complejos $[\{D(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2]$ a partir de los correspondientes dibromados $D(C_6H_4CH_2Br)_2$, mediante reacciones de adición oxidativa a estaño. En el caso del compuesto $[\{S(C_6H_4CH_2)_2\}SnI_2]$ (**5**), se sintetizó mediante una serie de reacciones sucesivas de adición oxidativa a estaño e intercambio de halógeno (bromo por yodo; Esquema 5.3). Los compuestos son solubles en $CHCl_3$ y fueron

caracterizados por RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ con excepción de (**5**) que no fue caracterizado por esta técnica debido a su baja solubilidad.



i) *n*-BuLi/hexano. ii) Paraformaldehído/HCl, reflujo. iii) HBr/Tolueno, reflujo.

iv) Sn (15% H_2O)/Tolueno, reflujo. v) KI/Tolueno, reflujo

Esquema 5.3. Mapa general de síntesis

5.3 Resonancia Magnética Nuclear de ^1H

Los espectros de RMN de ^1H de todos los compuestos se obtuvieron en CDCl_3 a temperatura ambiente; los desplazamientos químicos son relativos al TMS. En todos los sistemas tanto los desplazamientos químicos como las constantes de acoplamiento se midieron directamente en el espectro dado que son de primer orden, excepto en el caso de **4** cuyo espectro se mostró como de orden superior.

5.3.1 RMN de ^1H de $[\text{Bn}_2\text{SnBr}_2]$

El espectro de RMN de ^1H del compuesto $[\text{Bn}_2\text{SnBr}_2]$ muestra cuatro señales con intensidades relativas 1:2:2:4, donde tres de las señales corresponden a los protones de los anillos aromáticos con un patrón **AB₂C₂** (Figura 5.4). Los protones de los metilenos (H1) se observan como una señal simple en 3.26 ppm con satélites debidas al acoplamiento de H1 con el átomo de estaño, con una constante de acoplamiento $^2J_{\text{H}-^{119}\text{Sn}} = 71.9$ Hz.

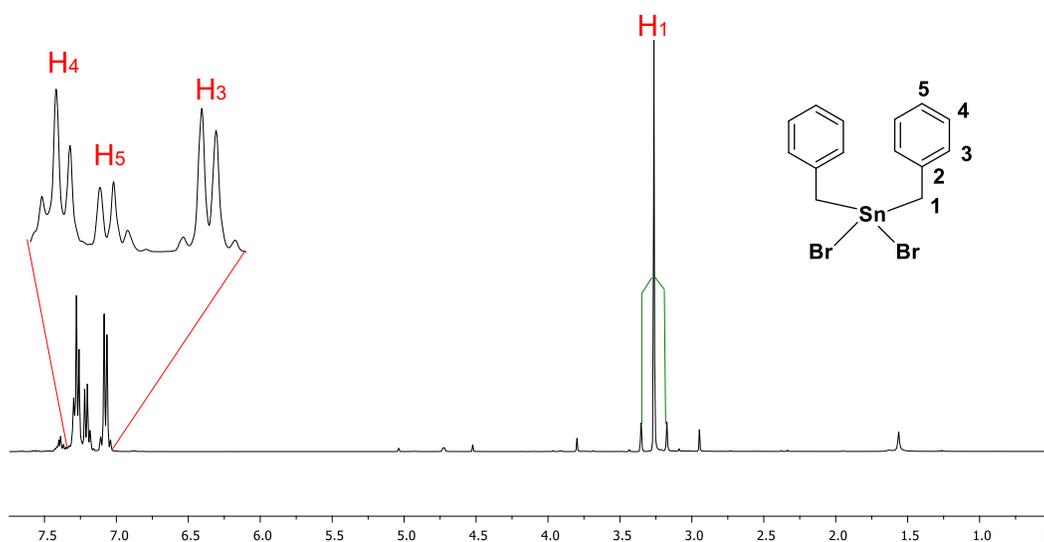


Figura 5.4. Espectro de ^1H para el compuesto $[\text{Bn}_2\text{SnBr}_2]$
(400 MHz, 20 °C en CDCl_3)

5.3.2 RMN de ^1H de $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br})_2$ (2a)

El espectro de RMN de ^1H muestra cinco grupos de señales, con intensidades relativas 1:1:1:1:2, donde cuatro de las señales corresponden a los protones de los anillos aromáticos los cuales presentan un patrón **AXX'A'** (Figura 5.5). Hay dos señales observadas como doble de dobles para H7 en 7.48 ppm y para H4 en 6.85 ppm, y dos señales descritas como triple de dobles para H5 en 7.27 ppm y

H6 en 7.12 ppm, con constantes de acoplamiento (J) de ${}^3J = 7.60$ Hz y ${}^4J = 1.40$ Hz. Los protones de los metilenos (H1) se observan como una señal simple en 4.66 ppm. Los patrones de acoplamiento y la relación de intensidades de los hidrógenos aromáticos y alifáticos son similares tanto en el compuesto dibromado como en el alcohol de partida con un ligero desplazamiento hacia campos más altos en el caso del diol.

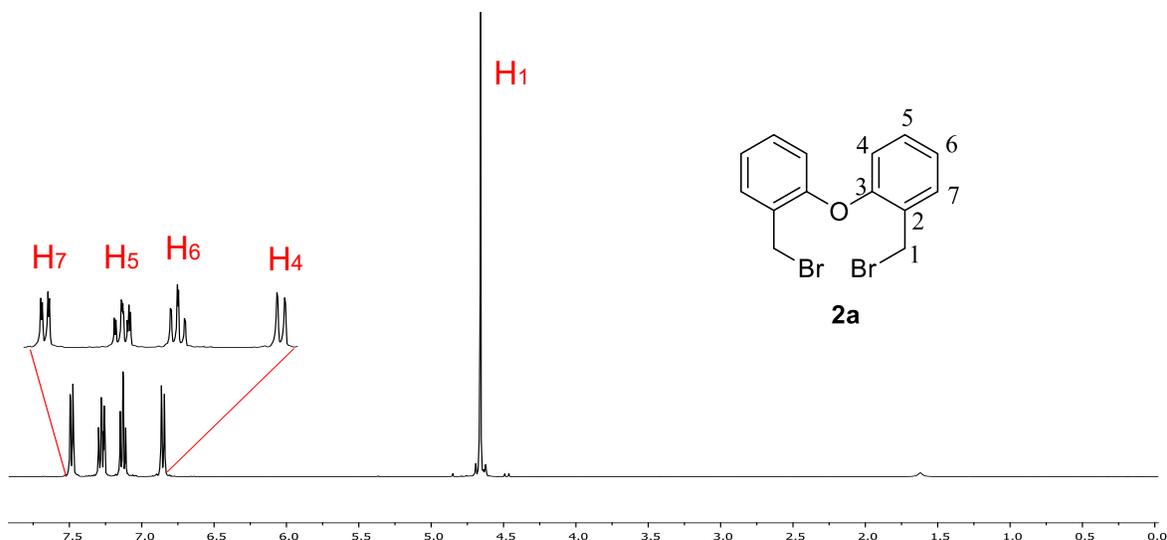


Figura 5.5. Espectro de ${}^1\text{H}$ para el compuesto $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br})_2$ (400 MHz, 20 °C en CDCl_3)

5.3.3 RMN de ${}^1\text{H}$ de los complejos de $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnBr}_2]$ mononuclear (**3a**) y dinuclear (**4**).

Los compuestos mono- y dinuclear se obtienen de la misma reacción; fue posible separarlos por medio de lavados con éter, lo cual permitió llevar a cabo la caracterización completa por RMN.

El espectro de RMN de ${}^1\text{H}$ del compuesto mononuclear **3a** muestra cinco grupos de señales con intensidades relativas 1:1:1:1:2, donde cuatro de las señales correspondientes a los protones de los anillos aromáticos presentan un patrón

AXX'A' (Figura 5.6). Las dos señales observadas como doble de dobles son asignadas para H7 en 7.35 ppm y para H4 en 7.10 ppm y dos señales triples de dobles para H5 en 7.26 ppm y H6 en 7.16 ppm, con constante de acoplamiento $^3J = 7.50$ Hz, $^4J = 1.50$ Hz y $^4J = 1.20$ Hz. Los protones de los metilenos H1 se observan como una señal simple en 2.94 ppm. Los patrones de acoplamiento y la relación de intensidades de los hidrógenos aromáticos son similares en el compuesto organometálico de estaño y en la materia dibromada de partida, con pequeños cambios de desplazamiento; sin embargo, los hidrógenos del metileno H1 presentan un cambio importante en el desplazamiento, al pasar de 4.66 ppm en **2a** a 2.94 ppm en el complejo **3a**, en donde los hidrógenos H1 han experimentado una protección debido a la unión con estaño. Además, la señal simple que corresponde a los metilenos presenta señales satélite debidas al acoplamiento de H1 con el átomo de estaño, con una constante de acoplamiento $^2J_{\text{H-Sn}} = 83.3$ Hz.

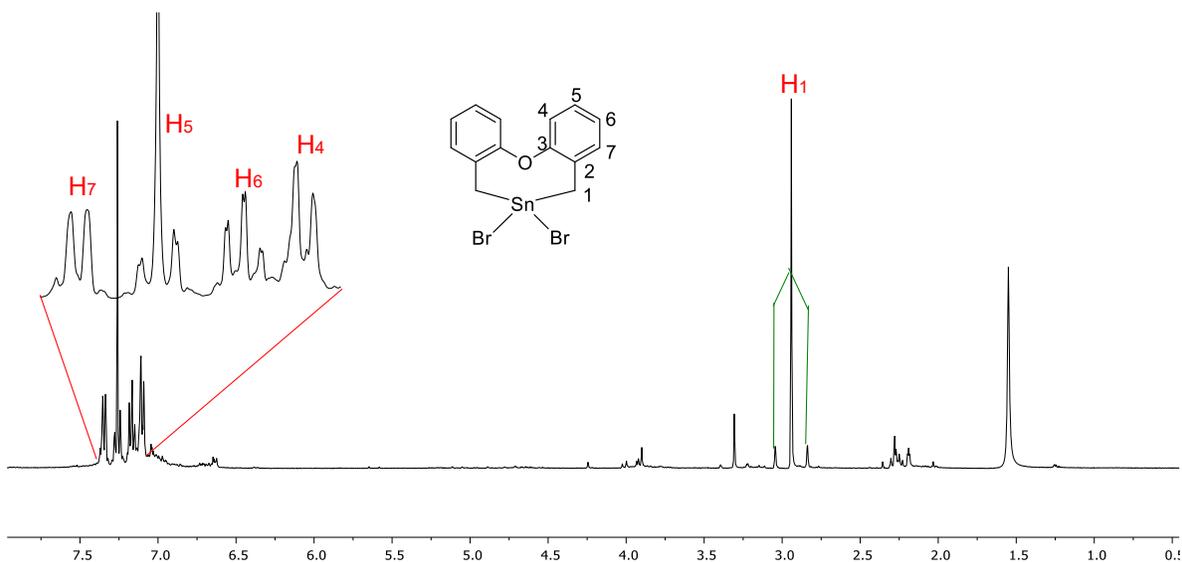


Figura 5.6. Espectro de ^1H para el compuesto $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnBr}_2]$ (**3a**) (400 MHz, 20 °C en CDCl_3)

El espectro de RMN de ^1H del compuesto dinuclear **4** muestra, a diferencia de **3a**, cuatro grupos de señales con intensidades relativas 1:2:1:2, donde tres de las señales corresponden a los protones de los anillos aromáticos con un patrón

ABCD (Figura 5.7). Las tres señales en la región de aromáticos son observadas como múltiples debido a que el espectro es de orden superior. Las señales se asignan para H7 en 7.36 ppm, para H5 y H6 en 7.11 ppm y para H4 en 6.63 ppm. Los protones de los metilenos H1 se observan como una señal simple en 3.30 ppm. Las señales de los hidrógenos aromáticos H7 y H6 en el complejo dinuclear **4** no muestran un desplazamiento apreciable al compararlos con los de los hidrógenos respectivos del mononuclear **3a**. Por otra parte, H5 y H4 sí están desplazados hacia frecuencias menores en el complejo dinuclear **4**. Adicionalmente, los hidrógenos H1 de **4** presentan una diferencia notable en su desplazamiento químico comparado con los de **3a** (3.30 vs. 2.94 ppm para **4** y **3a**, respectivamente). La constante de acoplamiento observada para **4** ${}^2J_{{}^1\text{H}-{}^{117/119}\text{Sn}} = 71.0/68.6$ Hz resultó ser menor a la encontrada para el complejo mononuclear **3a** (83.3 Hz).

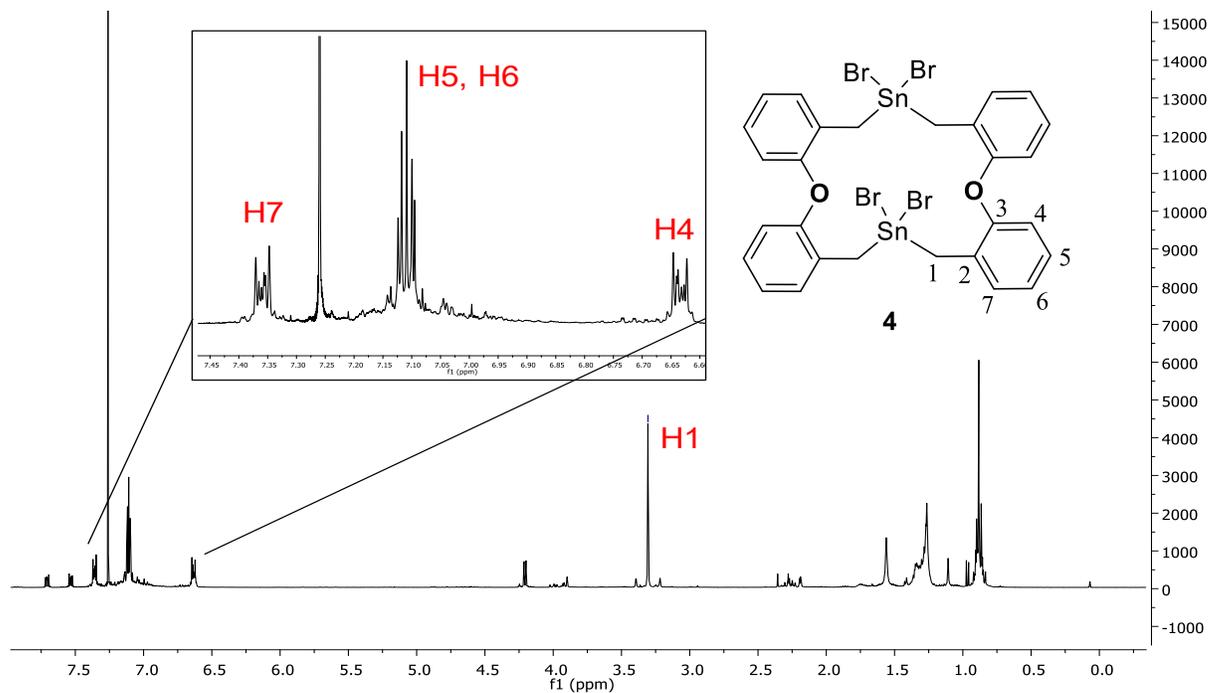


Figura 5.7. Espectro de ${}^1\text{H}$ para el compuesto $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnBr}_2]_2$ (**4**) (400 MHz, 20 °C en CDCl_3)

5.3.4 RMN de ^1H de $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br})_2$ (**2b**)

El espectro de RMN de ^1H para **2b** muestra cinco grupos de señales con intensidades relativas 1:1:1:1:2, donde cuatro de las señales son correspondientes a los protones de los anillos aromáticos con un patrón **AXX'A'** (Figura 5.8). Las señales observadas como doble de dobles para H7 están en 7.47 ppm y para H4 en 7.16 ppm y dos señales descritas como triple de dobles para H6 en 7.27 ppm y H5 en 7.22 ppm, con constantes de acoplamiento de $^3J = 7.33$ Hz y $^4J = 1.40$ Hz. Los protones H1 de los metilenos se observan como una señal simple en 4.71 ppm.

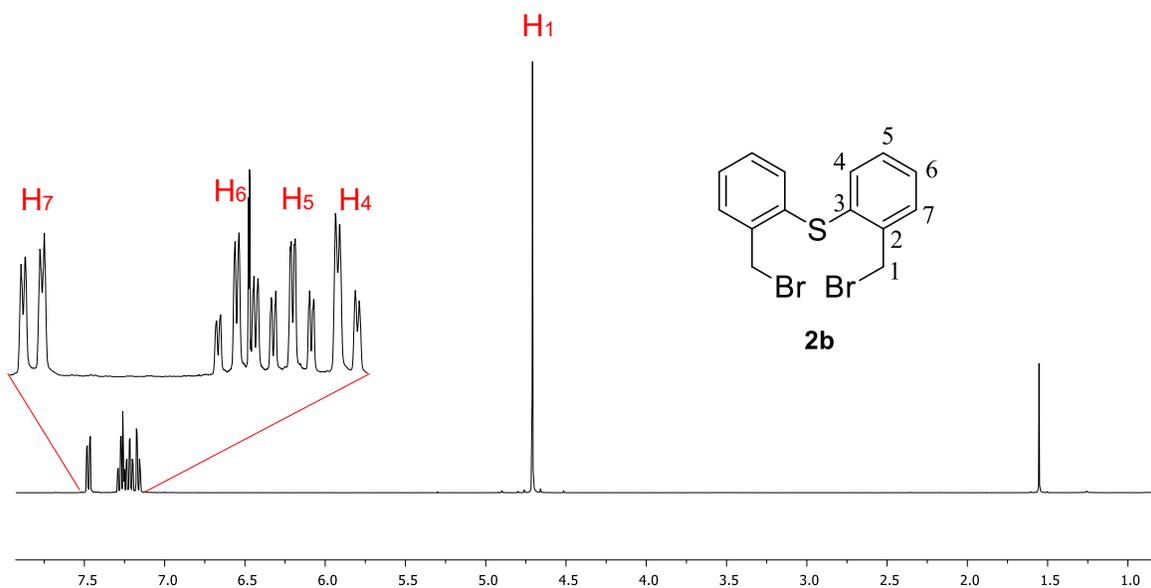


Figura 5.8. Espectro de ^1H para el compuesto $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br})_2$ (**2b**) (400 MHz, 20 °C en CDCl_3)

5.3.5 RMN de ^1H del complejo $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnBr}_2]$ (**3b**)

El espectro de RMN de ^1H (Figura 5.9) muestra cinco grupos de señales con intensidades relativas 1:1:1:1:2, donde cuatro de las señales son correspondientes a los protones de los anillos aromáticos; ellas presentan un patrón **AXX'A'**, dando

origen a dos señales observadas como doble de dobles para H4 en 7.55 ppm y H7 en 7.40 ppm y dos señales triples de dobles para H6 en 7.33 ppm y H5 en 7.24 ppm y dos, con constantes de acoplamiento de $^3J = 7.50$ Hz y $^4J = 1.40$. Los protones de los metilenos H1 se observan como una señal simple en 2.99 ppm. Un cambio muy importante se presenta en el desplazamiento de los hidrógenos H1 del metileno al pasar de 4.70 ppm en el compuesto dibromado **2b** a 2.99 ppm en el complejo **3b**. Esa señal simple que corresponde a los metilenos presenta satélites debidas a los acoplamientos con los isotopos de estaño (^{119}Sn y ^{117}Sn) activos en resonancia, con constantes de acoplamiento $^2J_{\text{H}-^{117/119}\text{Sn}} = 83.5/81.2$ Hz.

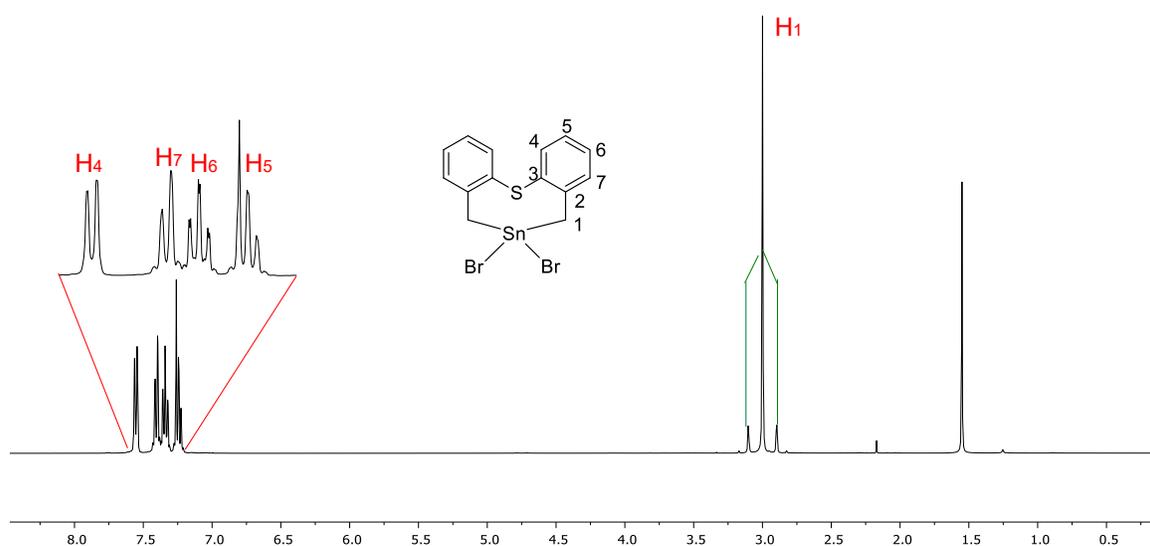


Figura 5.9. Espectro de ^1H para el compuesto $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnBr}_2]$ (**3b**) (400 MHz, 20 °C en CDCl_3)

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

Los espectros de RMN de ^{13}C de todos los compuestos se obtuvo en CDCl_3 a temperatura ambiente; los desplazamientos químicos son relativos al TMS. En todos los sistemas los desplazamientos químicos se midieron directamente en el espectro y las constantes de acoplamiento de las satélites de los complejos de estaño también.

5.4.1 RMN de ^{13}C de $[\text{Bn}_2\text{SnBr}_2]$

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{Bn}_2\text{SnBr}_2]$ se muestra en la Figura 5.10 con fines comparativos. En el espectro se observan cinco señales, donde cuatro corresponden a los carbonos de los anillos aromáticos. Los carbonos de los metilenos (C1) se observan como una señal simple en 33.1 ppm, con señales satélites debidas a los acoplamientos con los isotopos de estaño (^{119}Sn y ^{117}Sn) activos en resonancia, con constantes de acoplamiento $^1J_{^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}} = 349.2/333.6$ Hz lo cual evidencia la presencia del enlace entre los átomos de carbono y estaño.

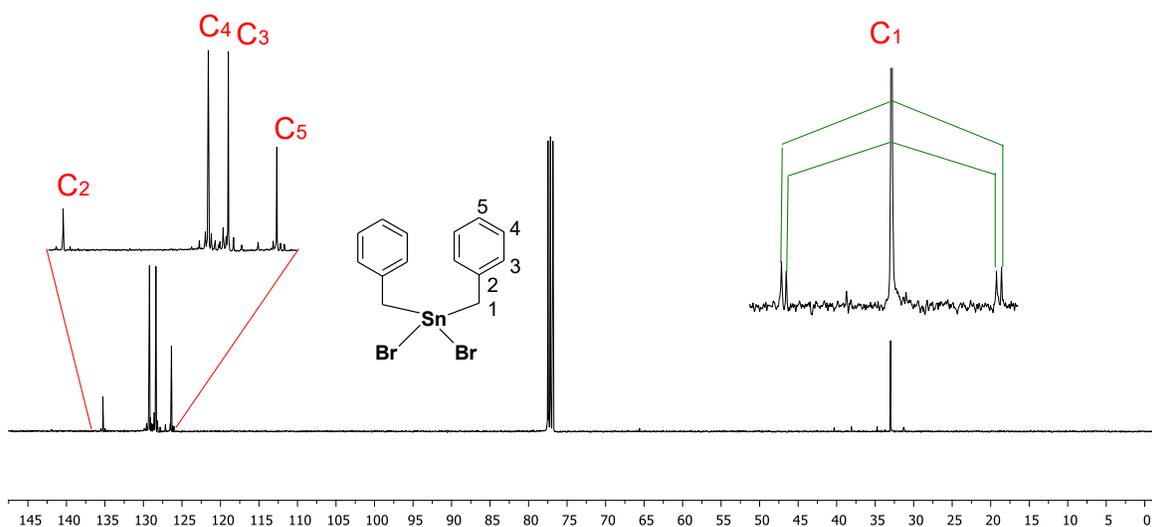


Figura 5.10. Espectro de ^{13}C para el compuesto $[\text{Bn}_2\text{SnBr}_2]$ (100 MHz, 20 °C en CDCl_3)

5.4.2 RMN de ^{13}C de $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br})_2$

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br})_2$ es mostrado en la Figura 5.11. En el espectro se observan siete señales, seis de ellas corresponden a los carbonos de los anillos aromáticos. Los carbonos de los metilenos (C1) se observan como una señal simple en 28.2 ppm. El cambio en este desplazamiento

con respecto al de los metilenos C1 en el diol (61.4 ppm) se debe a que la electronegatividad decrece de O a Br.

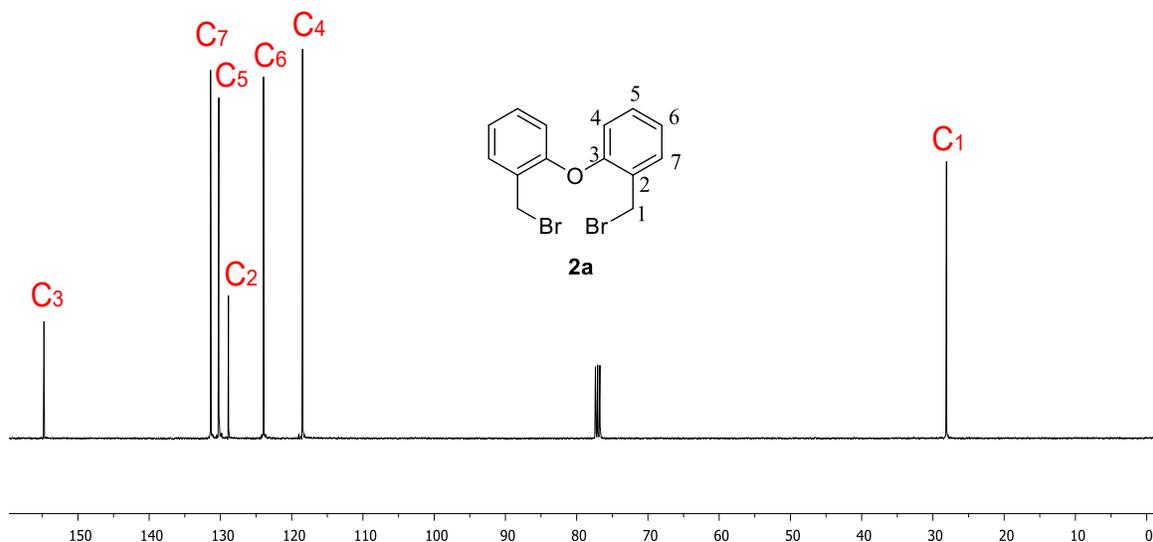


Figura 5.11. Espectro de ^{13}C para el compuesto $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br})_2$ (100 MHz, 20 °C en CDCl_3)

5.4.3 RMN de ^{13}C de $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnBr}_2]$ mononuclear (3a) y dinuclear (4)

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnBr}_2]$ (3a) se muestra en la Figura 5.12. Los carbonos de los metilenos (C1) se observan como una señal simple en 27.2 ppm con satélites debidas a los acoplamiento con los isotopos de estaño (^{119}Sn y ^{117}Sn) activos en resonancia con constantes de acoplamiento $^1J_{^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}} = 471.8/450.9$ Hz, siendo evidencia de la unión entre los átomos de carbono y estaño.

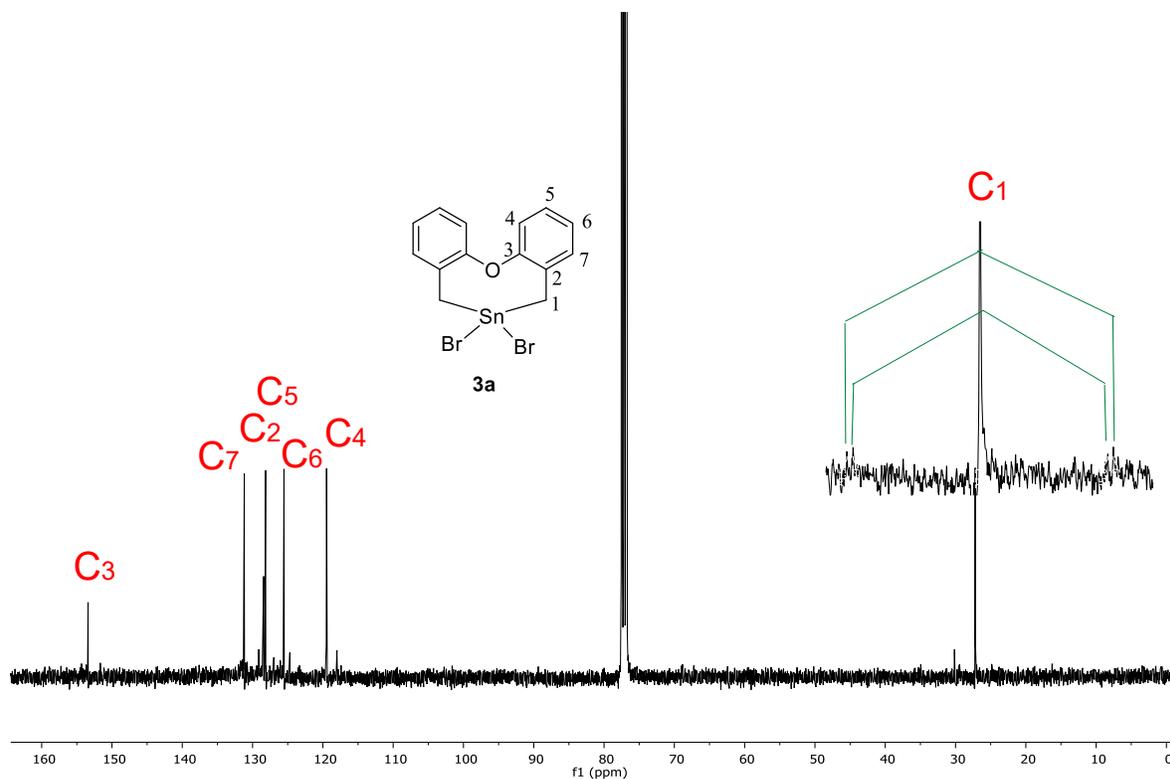


Figura 5.12. Espectro de ^{13}C para el compuesto $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnBr}_2]$ (**3a**) (100 MHz, 20 °C en CDCl_3)

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnBr}_2]_2$ (**4**) mostrado en la Figura 5.13 presenta siete señales; seis de ellas se asignaron a los carbonos de los anillos aromáticos, C3 en 153.4 ppm, C7 en 131.2 ppm, C2 en 128.5 ppm, C5 en 127.1 ppm, C6 en 124.5 ppm y C4 en 117.5 ppm. Los carbonos de los metilenos (C1) se observan como una señal simple en 30.1 ppm y no fue posible observar las señales satélites debido a su baja solubilidad.

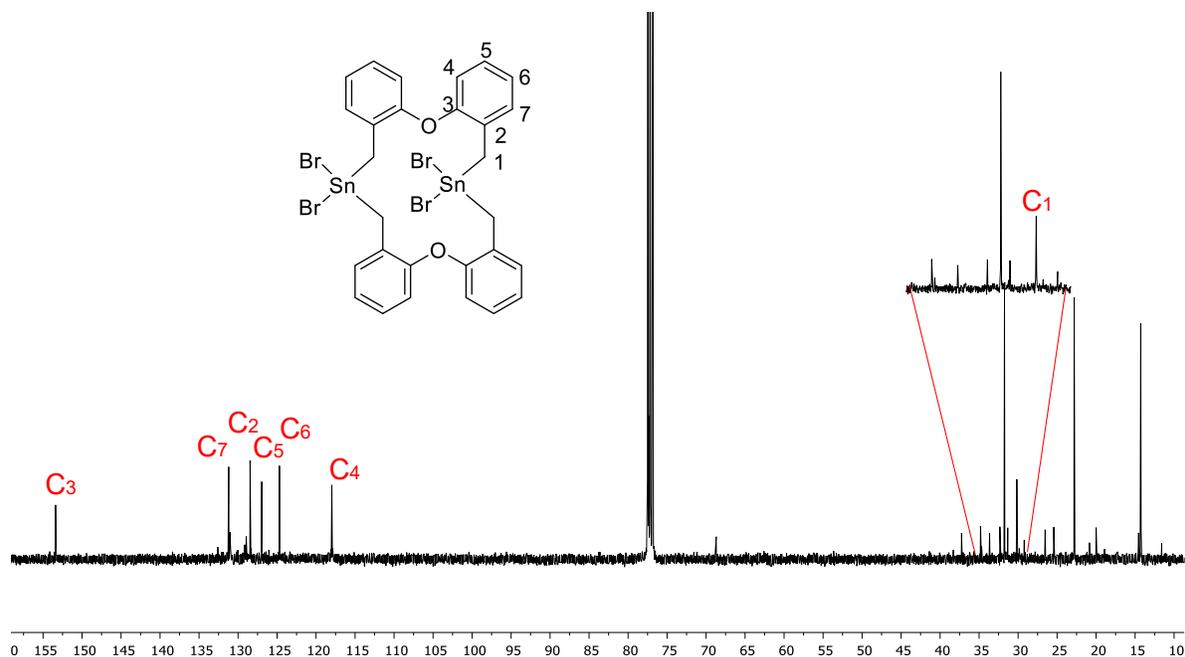


Figura 5.13. Espectro de ^{13}C para el compuesto $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnBr}_2]_2$ (**4**) (100 MHz, 20 °C en CDCl_3)

5.4.4 RMN de ^{13}C de $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br})_2$

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br})_2$ (Figura 5.14) muestra siete señales; seis de ellas pertenecen al anillo aromático. Los carbonos de los metilenos (C1) se observan como una señal simple en 31.8 ppm.

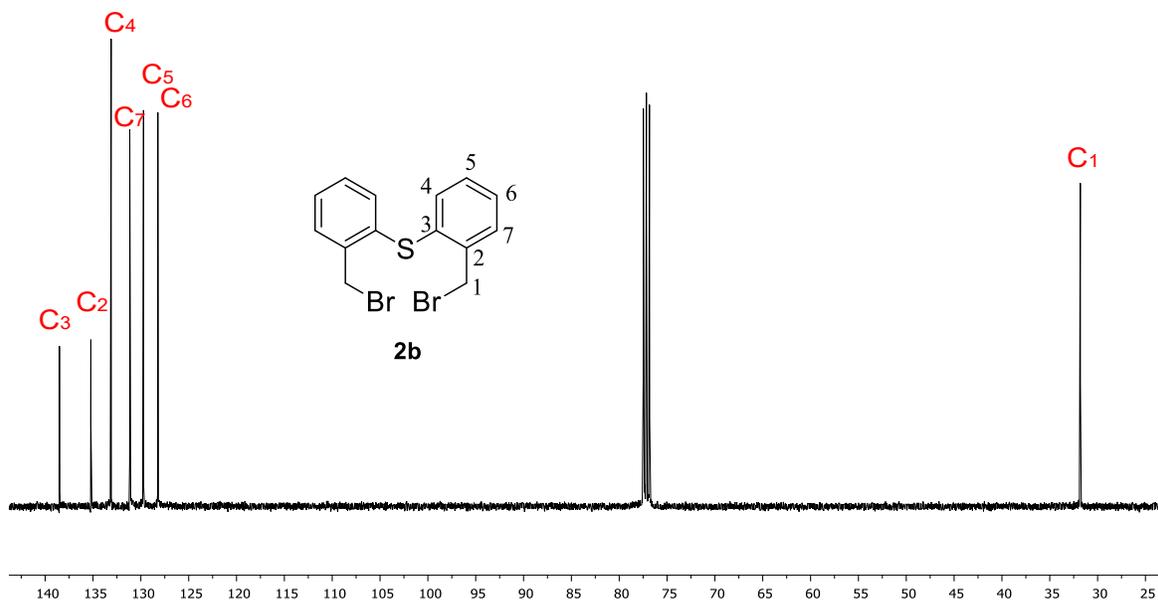


Figura 5.14 Espectro de ^{13}C para el compuesto $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br})_2$ (100 MHz, 20 °C en CDCl_3)

5.4.5 RMN de ^{13}C de $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnBr}_2]$ (**3b**)

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnBr}_2]$ muestra, al igual que el compuesto dibromado precursor, siete señales, donde seis son asignadas a los carbonos de los anillos aromáticos. Los carbonos de los metilenos (C1) se observan como una señal simple en 34.6 ppm (Figura 5.15) con satélites debidas a los acoplamiento con los isotopos de estaño (^{119}Sn y ^{117}Sn) activos en resonancia con constantes de acoplamiento $^1J_{^{13}\text{C}-^{117/119}\text{Sn}} = 493.5/471.6$ Hz evidenciando la unión entre los átomos de carbono y estaño.

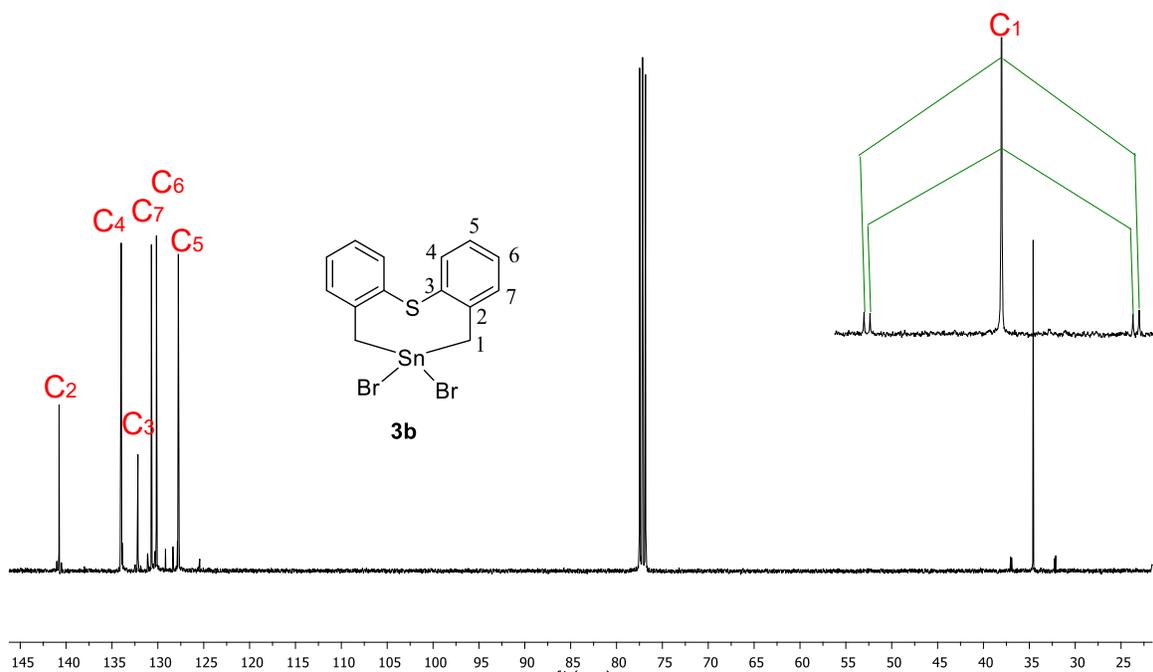


Figura 5.15. Espectro de ^{13}C para el compuesto $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnBr}_2]$ (100 MHz, 20 °C en CDCl_3)

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

Los espectros de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Bn}_2\text{SnBr}_2]$ y los complejos **3a**, **4** y **3b** se obtuvieron en solución de CDCl_3 a temperatura ambiente. Con fines comparativos, se insertaron todos los desplazamientos químicos de los espectros individuales en un solo espectro (Figura 5.16).

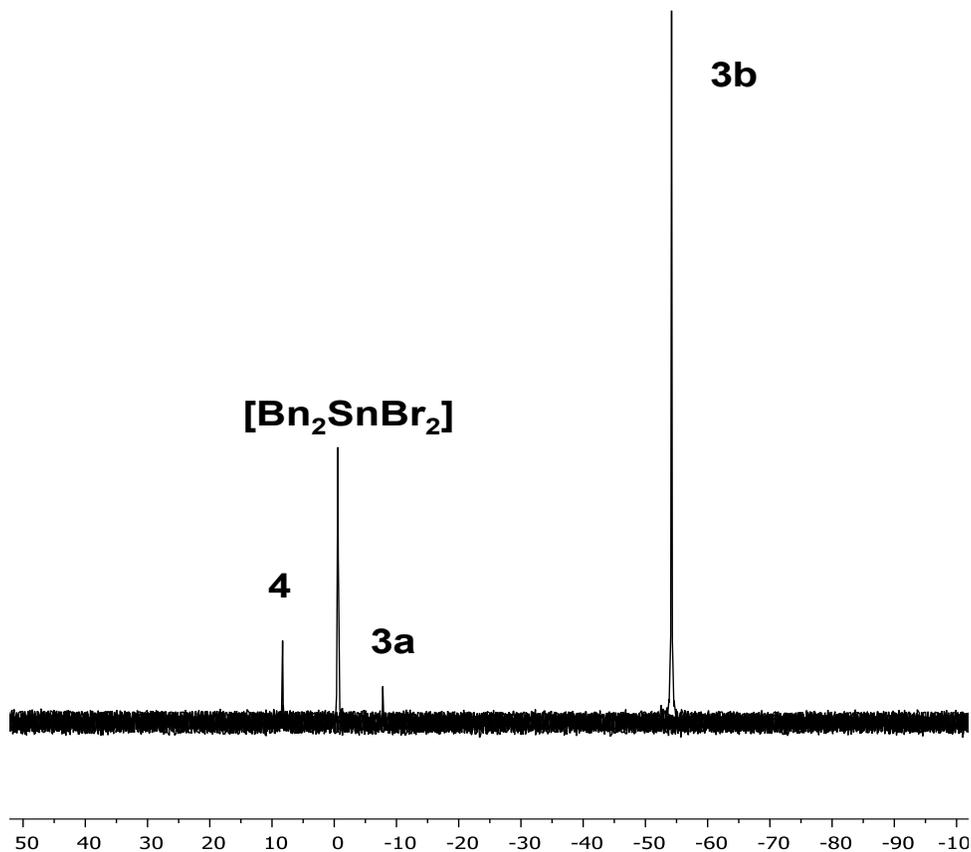


Figura 5.16. Desplazamientos químicos de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos $[\text{Bn}_2\text{SnBr}_2]$, **3a**, **4** y **3b** (400 MHz, 20 °C y CDCl_3) agrupados en un solo espectro para fines comparativos.

Los desplazamientos químicos de los compuestos sintetizados se encuentran en el intervalo de 11 a -55 ppm. En la literatura [62] se ha descrito que los desplazamientos químicos de ^{119}Sn tetracoordinado se encuentran en el intervalo de 200 a -60 ppm, mientras que para compuestos de estaño pentacoordinado se encuentran en el intervalo de -90 a -190 ppm y para compuestos de estaño en un ambiente hexacoordinado, el intervalo se encuentra entre -210 y -400 ppm. Si se consideran estos intervalos como referencia se puede señalar que el número de

[62] Otero, D. M. (2012). Diseño, síntesis y evaluación de la capacidad coordinante de ligantes calcogenados promotores de interacciones intramoleculares donado-aceptor en dibenzometalocinas y debenzometalecinas. (Tesis doctoral). Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Hgo., México.

coordinación del átomo de Sn en todos los casos es cuatro. No obstante lo anterior, es importante realizar una comparación con otros compuestos para proponer una explicación a estos valores de desplazamiento. Esto se presenta en la sección siguiente.

5.6 Comparación con otros compuestos organometálicos de estaño conteniendo el fragmento $-\text{CH}_2-\text{Sn}^{\text{IV}}$

Los cambios en desplazamientos químicos mostrados por los compuestos **3a**, **3b**, **4** y por el compuesto $[\text{Bn}_2\text{SnBr}_2]$ así como las constantes de acoplamiento H–Sn y C–Sn a dos y a un enlace, respectivamente, requieren de un análisis más detallado. Este análisis fue realizado mediante la comparación con otros compuestos organometálicos de estaño con entornos similares, es decir, que contienen fragmentos $-\text{CH}_2-\text{Sn}^{\text{IV}}$. En la Tabla 5.2 se tabulan estos datos.

En primer lugar, es conveniente clasificar a los compuestos con base en sus características estructurales para promover (o evitar) estados hipervalentes del átomo de estaño. En la Figura 5.17 se muestran las estructuras generales de esta clasificación.

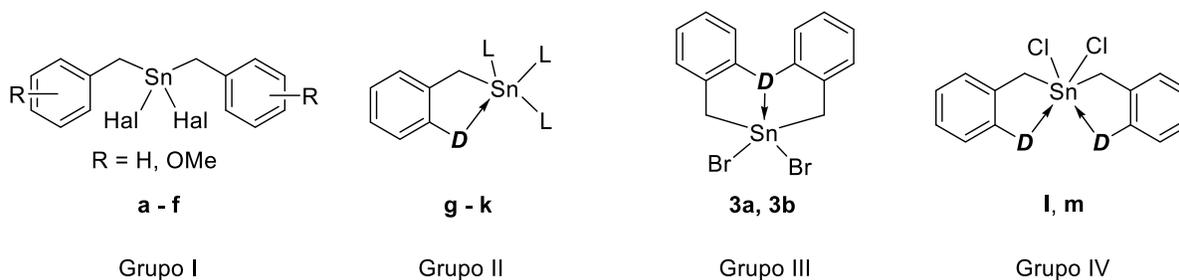


Figura 5.17. Clasificación de compuestos organometálicos de estaño de acuerdo a su capacidad para promover estados hipervalentes del átomo central

Así, en los compuestos del grupo **I** no se puede promover la hipervalencia en el átomo de estaño de forma intramolecular debido a que:

- i. Carecen de átomos donadores **D** (compuestos **a–d**), o
- ii. Los átomos donadores están en posiciones inadecuadas para formar enlaces $\text{Sn} \leftarrow \text{D}$. (compuestos **e** y **f**).

Para los grupos restantes, en los compuestos sí se puede promover la formación de enlaces $\text{Sn} \leftarrow \text{D}$. Por sus características topológicas; los compuestos de los grupos **II** y **III** pueden promover pentacoordinación alrededor de Sn^{IV} mientras que los del grupo **IV** pueden presentar compuestos hexacoordinados.

5.6.1 Discusión basada en desplazamientos químicos (δ)

Los desplazamientos químicos observados de los hidrógenos H1 para los compuestos listados en la Tabla 5.2 están en el intervalo 2.93–3.96 ppm. Esta diferencia de aproximadamente una ppm en los desplazamientos difícilmente podría ser utilizada como un indicador para, por ejemplo, establecer un número de coordinación en el átomo de estaño. No obstante, se pueden apreciar algunos rasgos:

- i. En los compuestos $[\text{Bn}_2\text{SnHal}_2]$ (Hal = Cl, Br, I), conforme disminuye la electronegatividad del halógeno, el valor de δ se observa en frecuencias mayores. Esto es opuesto a lo esperado para la tendencia de los halógenos sobre el valor de δ .
- ii. En los compuestos **g**, **h** y **i**, conforme aumenta el número de grupos cloro, el valor de δ se desplaza por efecto inductivo hacia frecuencias mayores.

Dicho de otra manera, al aumentar el número de grupos fenilo, el valor de δ se desplaza hacia frecuencias menores. Esta protección se ha asociado a la nube π del anillo aromático.

- iii. El cambio de un donador duro (O) por uno blando (S) ocasiona una desprotección; esto se observa en los pares de compuestos (**h, j**), (**i, k**), (**l, m**) y (**3a, 3b**).

Con respecto a los valores de desplazamiento químico de ^{13}C , cuyos valores oscilan entre 16.1 y 41.8 ppm, se puede decir que:

- iv. La protección observada en **g, h** e **i** está asociada al aumento de grupos fenilo comentada en el punto ii).
- v. El cambio de átomo donador de duro a blando ocasiona una desprotección, esto se ve en los pares de compuestos (**h, j**), (**i, k**), (**l, m**) y (**3a, 3b**).

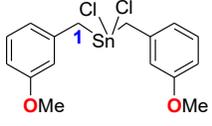
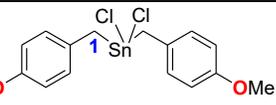
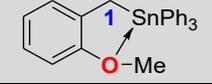
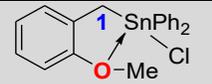
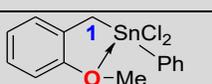
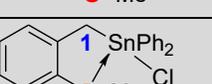
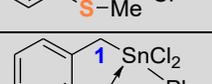
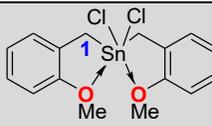
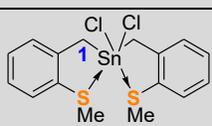
Por último, al considerar los valores de desplazamiento químico de ^{119}Sn que están en el intervalo 32.2 a -130.8 ppm, se puede decir que:

- vi. En los compuestos $[\text{Bn}_2\text{SnHal}_2]$ (Hal = Cl, Br, I), conforme disminuye la electronegatividad del halógeno, el valor de δ se observa en frecuencias menores. Esto se ha observado en otros compuestos halogenados de estaño [63].
- vii. Los valores del δ en ^{119}Sn RMN también siguen las tendencias comentadas en los puntos iv) y v).

[63] E. Guzmán-Percástegui, C. A. Reyes-Mata, D. Martínez-Otero, N. Andrade-López, J. G. Alvarado-Rodríguez, *Polyhedron* 50 (2013) 418

- viii. Los valores observados para el δ en ^{119}Sn RMN indicaría que todos los compuestos son tetracoordinados en disolución, algo que no empata con lo observado en estado sólido por estudios de difracción de rayos X de monocristal.
- ix. Si se comparan los compuestos **a**, **e**, **f**, **l** y **m** de los grupos **I** y **IV** que comparten una similitud importante ya que todos pueden ser formulados como $[\text{Sn}\{\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{5-n}(\text{DMe})_n\}\text{Cl}_2]$, donde **D** = O, S y $n = 0$ (**a**) o $n = 1$ (**j**, **k**, **l** y **m**), se encuentra que los compuestos del grupo **I** (**a**, **e** y **f**) presentan los valores de δ desplazados hacia frecuencias mayores (32.2 – 30.7 ppm). Por otra parte, los compuestos del grupo **IV** muestran valores en frecuencias bajas (-35.9 ppm para **l** y -54.7 ppm para **m**). Esto debe ser un reflejo de un aumento en el número de coordinación en disolución debido a una interacción transanular $\text{Sn}\leftarrow\text{D}$. Los compuestos **3a** y **3b** del grupo **III** si bien no empatan con los compuestos diclorados $[\text{Sn}\{\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{5-n}(\text{DMe})_n\}\text{Cl}_2]$, sí pueden ser comparados de forma similar con el compuesto dibromado **b**. La presencia del átomo donador **D** y, por tanto, la interacción $\text{Sn}\leftarrow\text{D}$ en los compuestos **3a** y **3b** motiva a que sus desplazamientos químicos de ^{119}Sn se desplacen hacia frecuencias bajas. El compuesto **4** que presenta un macrociclo de 16 miembros exhibe un valor cercano a los del grupo **I** y es debido a que es poco probable que, en disolución, presente una interacción $\text{Sn}\leftarrow\text{D}$, haciendo que el ambiente del Sn sea tetracoordinado. Eso fue confirmado en estado sólido por el modelo molecular obtenido por difracción de rayos X.

Tabla 5.2. Datos de RMN para compuestos organometálicos de estaño
(Desplazamientos químicos en ppm; constantes de acoplamiento en Hz).

Grupo	Compuesto	$\delta^1\text{H}$ (H1)	$\delta^{13}\text{C}$ (C1)	$\delta^{119}\text{Sn}$	$^2J_{\text{H-Sn}}$	$^1J_{\text{C-Sn}}$	Ref
I	a [Bn ₂ SnCl ₂]	3.15	32.5	32.2	79.6	390.6	[64]
	b [Bn ₂ SnBr ₂]	3.27	33.0	0.2	71.9	349.2/333.6	[65]
	c [Bn ₂ SnI ₂]	3.39	32.3	-130.8	63.2/61.5	298.3/285.3	[51], [65]
	d [(MesCH ₂) ₂ SnBr ₂]	3.17	nr	12.9	nr	nr	[66]
	e 	3.08	32.4	31.8	48.8/41.2	nr	[25]
	f 	3.08	31.6	30.7	48.8/41.2	nr	[25]
II	g 	2.93	16.1	-114.8	32.5/13.2	179.1/171.1	[29]
	h 	3.05	20.1	-41.4	42.1/19.9	231.0/219.5	[29]
	i 	3.17	27.3	-32.7	41.4/15.8	240/215	[29]
	j 	3.16	29.3	-46.3	79.8	nr	[29]
	k 	3.30	35.7	-48.5	nr	nr	[29]
III	3a	2.94	27.2	-6.3	83.3	471.8/450.9	
	3b	2.99	34.6	-54.7	83.5/81.2	493.5/471.6	
IV	l 	3.66	31.1	-35.9	48.8/20.6	564.3/539.3	[25]
	m 	3.96	41.8	-54.7	33.0/13.0	566.3/541.1	[25]
	4	3.30	30.1	10.5	71.0/68.6	-	

x. nr: dato no registrado en el artículo

[64] J. Holecek, A. Lycka, K. Handlir, M. Nadvornik, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 55 (1990) 1193

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

[66] V. Chandrasekhar, R. Thirumoorthi, *J. Chem. Sci.*, 122 (2010) 687

5.6.2 Discusión basada en constantes de acoplamiento

La teoría sugiere, y el experimento confirma, que las constantes de acoplamiento pueden ser relacionadas con diversos parámetros electrónicos y estructurales. Entre los más destacados están la hibridación de los átomos, los ángulos de enlace y los diedrales, además de la electronegatividad de los sustituyentes [67].

Los valores de las constantes de acoplamiento a dos enlaces ${}^2J_{\text{H-Sn}}$ están en un intervalo muy amplio (83.5-13.0) y sin ninguna relación aparente. Los valores de los compuestos **3a**, **3b** y **4** así como los de los derivados bencilados [$\text{Bn}_2\text{SnHal}_2$] son de los mayores en la serie mostrada.

Los valores de las constantes de acoplamiento a un enlace ${}^1J_{\text{C-Sn}}$ presentan algunas características interesantes:

- xi. En los casos en que fue posible observar las señales satelitales debidas a los acoplamientos con los isótopos de ${}^{117}\text{Sn}$ y de ${}^{119}\text{Sn}$ (compuestos **b**, **c**, **g**, **h**, **i**, **3a**, **3b**, **l** y **m**), los dobletes internos con menor valor de J están asociados al isótopo ligero, cuya constante giromagnética es $\gamma = -9.58879 \times 10^7 \text{ radT}^{-1}\text{s}^{-1}$. Por otra parte, los dobletes externos lo están con el isótopo más pesado ${}^{119}\text{Sn}$ que tiene una constante mayor ($\gamma = -10.0317 \times 10^7 \text{ radT}^{-1}\text{s}^{-1}$). Esto es relevante ya que está documentado que los cocientes ${}^1J_{\text{C-}^{119}\text{Sn}}/{}^1J_{\text{C-}^{117}\text{Sn}}$ son iguales (o casi) al cociente de las constantes giromagnéticas, con un valor calculado igual a $\gamma({}^{119}\text{Sn})/\gamma({}^{117}\text{Sn}) = 1.04619$. Lo anterior se cumple para todos los compuestos mencionados.

[67] Becker, E. D. (2000). *High Resolution NMR: Theory and Chemical Applications*. Florida, California, Academic Press

- xii. Las constantes $^1J_{C-Sn}$ para el grupo **I** (285-390 Hz) son menores que las del grupo **III** (450-493 Hz); estas, a su vez, son menores a las del grupo **IV** (539-566 Hz). Es de resaltar que los números de coordinación esperados para estaño en esos grupos aumentan de forma paralela, es decir, de acuerdo a la estructura de los compuestos organometálicos, se esperan especies de estaño tetra-, penta- y hexacoordinadas para los grupos **I**, **III** y **IV**, respectivamente.
- xiii. Los compuestos del grupo **II** no se ajustan a estos intervalos; lo anterior se debe probablemente a que en ellos solamente se forma un anillo de tipo quelato de cinco miembros con mayor libertad conformacional, a diferencia de los de los grupos **III** y **IV** que presentan dos anillos de tipo quelato.

5.7 Espectrometría de masas de $[\{D(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2]$ [**D** = O, S]

Se obtuvieron los espectros de masas de los compuestos $[\{D(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2]$ [**D** = O, S] en un equipo Shimadzu GCMS-QP2010 Plus mediante la técnica de impacto electrónico a una temperatura de 300° C, encontrando buena correlación entre los espectros experimentales y los calculados para ambos casos (Figuras 5.18 y 5.19). Los dos compuestos muestran picos análogos, aunque con abundancias ligeramente diferentes. En la Figura 5.20 se muestran algunos fragmentos observados, así como los valores m/z.

En los espectros de masas de los compuestos $[\{D(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2]$ **D** = O (**3a**), S (**3b**) se observó un pico que corresponde al ion molecular (M^{+}) con el patrón isotópico esperado (m/z = 474 para **3a**; m/z = 490 para **3b**). Se observó también un pico con la distribución isotópica correcta que corresponde al fragmento en

donde el ion molecular experimentó la pérdida de un átomo de bromo ($M-\text{Br})^+$ ($m/z = 395$ para **3a**; $m/z = 411$ para **3b**). Los fragmentos $(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{D})^+$ y $(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{D})^+$ corresponden a los picos de mayor abundancia, incluido el pico base, debidos a la pérdida del grupo SnBr_2 desprotonado y protonado, respectivamente. Otro pico que es notable para este tipo de compuestos con grupos aromáticos que tienen unido a un grupo metileno es el observado en $m/z = 91$; este pico corresponde al catión tropilio $(\text{C}_7\text{H}_7)^+$. Otros picos también fueron observados, sin embargo, los arriba discutidos fueron considerados los más relevantes.

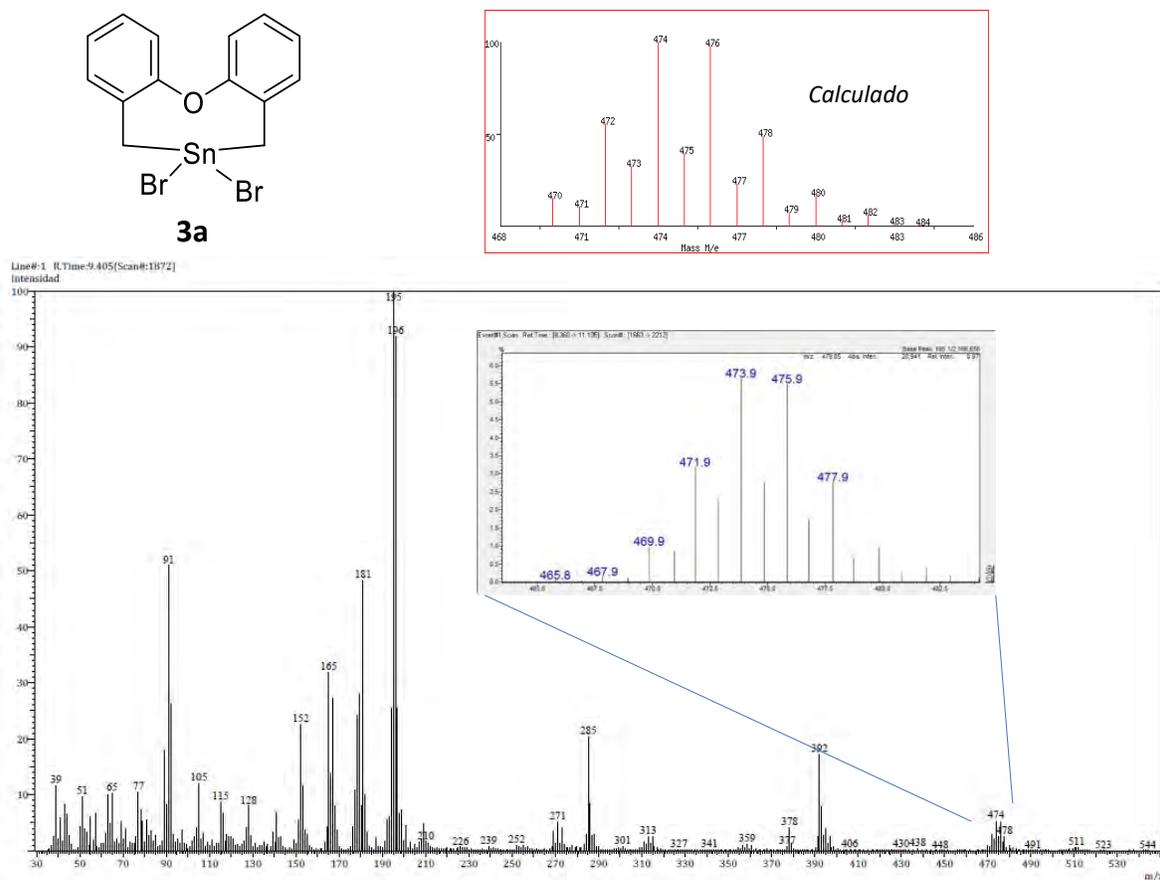


Figura 5.18. Espectro de masas del compuesto $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnBr}_2]$ (**3a**)

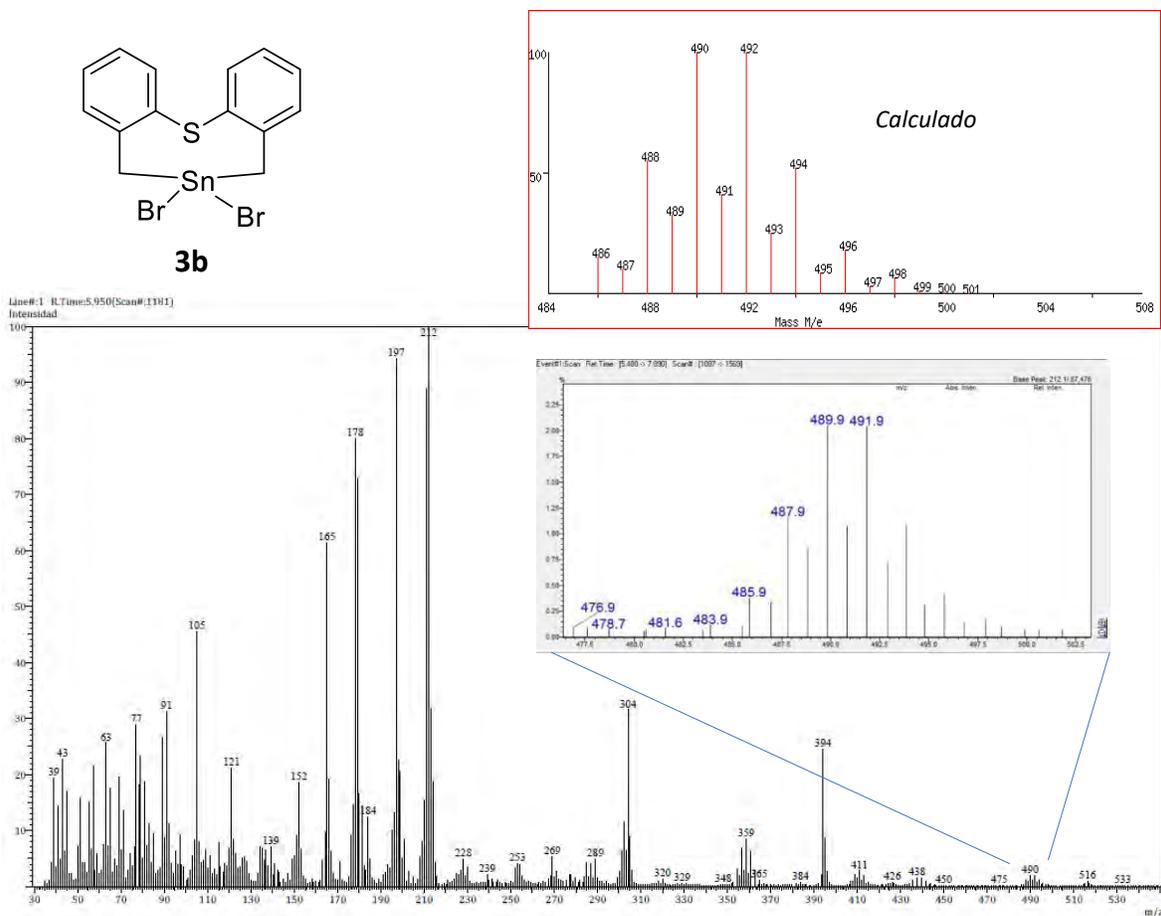


Figura 5.19 Espectro de masas del compuesto $[\{S(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2]$ (**3b**)

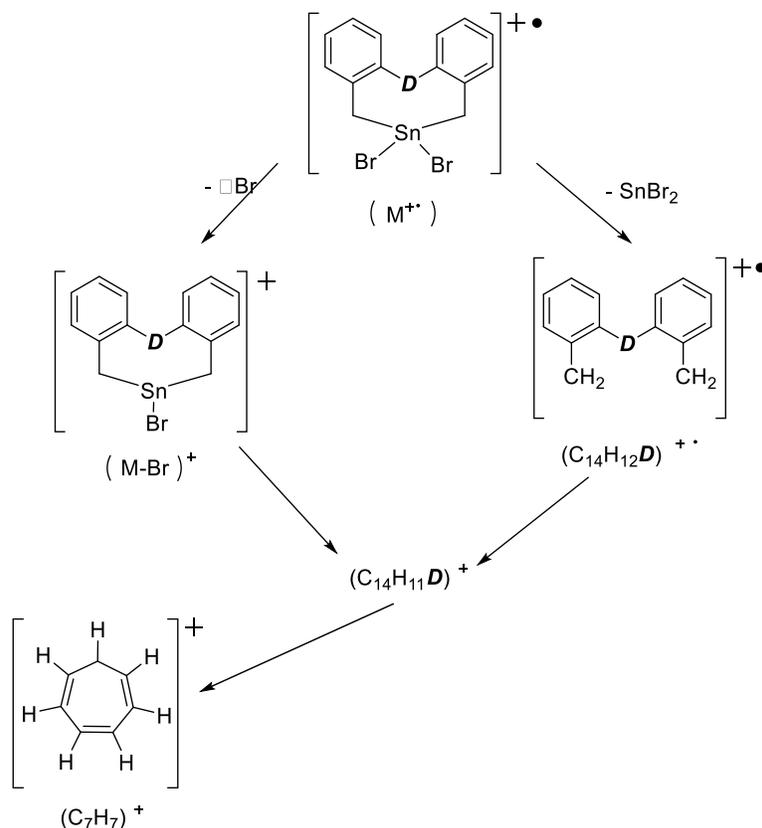


Figura 5.20. Fragmentos observados para los compuestos $[\{\text{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnBr}_2]$ **3a** y **3b**.

5.8 Estudios de difracción de rayos X de monocristal

Se obtuvieron cristales de los compuestos $[\{\text{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnHal}_2]$ ($\text{D} = \text{O}, \text{S}$ y $\text{Hal} = \text{Br}, \text{I}$) adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. Los compuestos fueron cristalizados en solución de tolueno a temperatura ambiente. Los cristales del compuesto **4** fueron de calidad suficiente para obtener un modelo de conectividad (modelo parcialmente anisotrópico). El compuesto **3b'** fue cristalizado de una solución de **3b** en tolueno a -10°C y resultó ser un polimorfo, con el grupo espacial $P2_1/n$. En la Tabla 5.3 se resumen los datos cristalográficos más importantes de los compuestos y Tabla 5.4 se presentan los parámetros estructurales más relevantes encontrados de los experimentos de difracción de rayos X.

Tabla 5.3. Datos cristalográficos de **3a**, **3b**, **3b'**, **4** y **5**

	3^a	4[*]	3b	3b'	5[*]
Fórmula	C ₁₄ H ₁₂ OBr ₂ Sn	C ₂₈ Br ₄ O ₂ Sn ₂	C ₁₄ H ₁₂ Br ₂ SnS	C ₁₄ H ₁₂ Br ₂ SSn	C ₁₄ H ₁₂ SSn I _{1.11} Br _{0.89}
Peso [g/mol]	474.75	474.96	490.81	490.81	543.07
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrómbico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P2₁/c</i>	<i>Pna2₁</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>
a [Å]	14.5639(7)	9.7983(3)	9.0161(3)	7.48027(7)	7.6708(3)
b [Å]	8.8960(4)	12.3941(4)	17.7800(5)	11.09308(11)	11.2179(4)
c [Å]	12.0889(7)	24.6090(11)	10.4884(4)	17.91617(19)	18.5870(7)
β [°]	109.102(6)	90	109.561(4)	95.9800(5)	96.324(4)
Volumen [Å ³]	1480.00(14)	2988.54(19)	1584.32(10)	1478.58(3)	1589.68(11)
Z	4	8	4	4	4
δ _{calculada} [mg/m ³]	2.131	2.111	2.058	2.205	2.269
Coefficiente de absorción [mm ⁻¹]	7.111	16.735	19.803	7.253	33.422
F(000)	896.0	1864.0	928.0	928.0	1008.0
Dimensiones [mm]	0.30 x 0.20 x 0.10	0.10 x 0.12 x 0.15	0.4 x 0.3 x 0.2	0.32 x 0.18 x 0.16	0.53 x 0.42 x 0.31
Reflexiones colectadas	53220	20223	7319	14538	6568
Reflexiones únicas	3020	5105	3224	3033	2914
Método de solución	Ajuste de Fase intrínseco	Ajuste de Fase intrínseco	Ajuste de Fase intrínseco	Ajuste de Fase intrínseco	Ajuste de Fase intrínseco
R _{int}	0.0436	0.0550	0.0556	0.0200	0.1095
Bondad de ajuste	1.055	2.282	1.023	1.126	1.090
R1; wR2 [>2σ(I)]	0.0226, 0.0503	0.1149, 0.2911	0.0545, 0.1447	0.0153, 0.0367	0.1012, 0.2367
R1; wR2 [Todos los datos]	0.0320, 0.0547	0.1184, 0.2932	0.0624, 0.1550	0.0159, 0.0369	0.1191, 0.2686

* Refinamiento anisotrópico parcial (átomos de Sn y Br).

Tabla 5.3. Distancias de enlace (Å) y ángulos (en grados) seleccionados para los complejos organometálicos de estaño.

	3a <i>D</i> = O; Hal = Br	4 <i>D</i> = O; Hal = Br	3b <i>D</i> = S; Hal = Br	3b' <i>D</i> = S; Hal = Br	5 <i>D</i> = S; Hal = I
Sn-Hal1	2.5104(4)	2.522(3)	2.5363(10)	2.5608(2)	2.72(14)
Sn-Hal2	2.4978(4)	2.525(3)	2.4859(9)	2.5048(2)	2.693(4)
Sn-C1	2.141(3)	2.17(4)	2.137(7)	2.1379(19)	2.15(10)
Sn-C8	2.142(3)	2.13(4)	2.134(7)	2.148(2)	2.14(12)
Sn--- <i>D</i>	2.679(2)	-	2.9379(18)	2.8170(5)	2.849(3)
C1-Sn-C8	117.48(13)	133.2(12)	120.6(3)	131.61(8)	130.2(5)
Hal1-Sn-Hal2	95.823(15)	96.02(10)	100.78(4)	98.897(8)	99.5(8)
C1-Sn-Hal1	110.61(9)	104.5(8)	97.6(2)	96.42(5)	96.8(8)
C1-Sn-Hal2	109.16(9)	108.5(8)	116.2(2)	113.43(6)	114.6(3)
C8-Sn-Hal1	112.99(9)	100.3(10)	103.0(2)	102.57(5)	102.4(9)
C8-Sn-Hal2	108.52(9)	107.6(11)	113.6(2)	107.02(6)	107.0(4)
<i>D</i> ---Sn-Hal1	176.72(5)		165.31(4)	173.083(12)	171.8(8)
<i>D</i> ---Sn-Hal2	80.89(5)		93.91(4)	87.994(11)	88.6(10)
<i>D</i> ---Sn-C1	70.68(10)		75.4(2)	80.16(5)	79.0(3)
<i>D</i> ---Sn-C8	68.35(10)		70.9(2)	75.76(5)	75.7(4)
OE	0.1738		0.1922	0.2847	0.2566
% BPT	65.23 %	-	67.0 %	74.9 %	72.8 %

En la siguiente sección se describe también la estructura molecular y cristalina del compuesto $[\text{Bn}_2\text{SnBr}_2]$ [65] cuyos datos serán de utilidad para la comparación con los compuestos discutidos en esta tesis.

5.8.1 Estructura molecular y cristalina de $[(C_6H_4CH_2)_2SnBr_2]$

El compuesto $[(Bn_2SnBr_2)]$ cristalizó en el grupo espacial monoclinico $P2_1/c$; en la Figura 5.21 se muestra la estructura molecular y en la Tabla 5.4 se presentan valores selectos de distancias de enlace (Å) y de ángulos de enlace ($^\circ$).

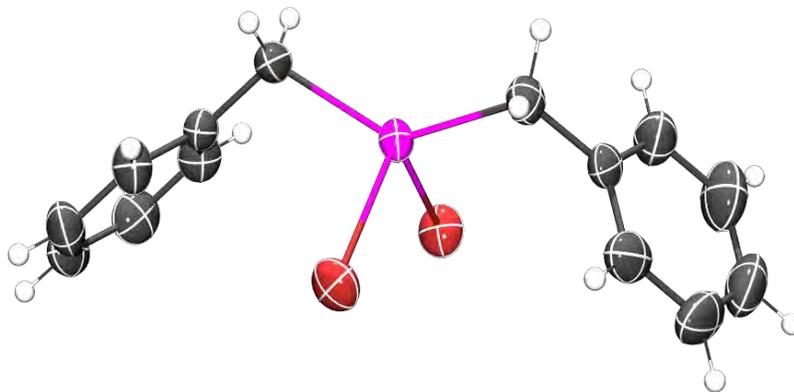


Figura 5.21. Estructura molecular de $[(Bn_2SnBr_2)]$ (ORTEP al 50 %).

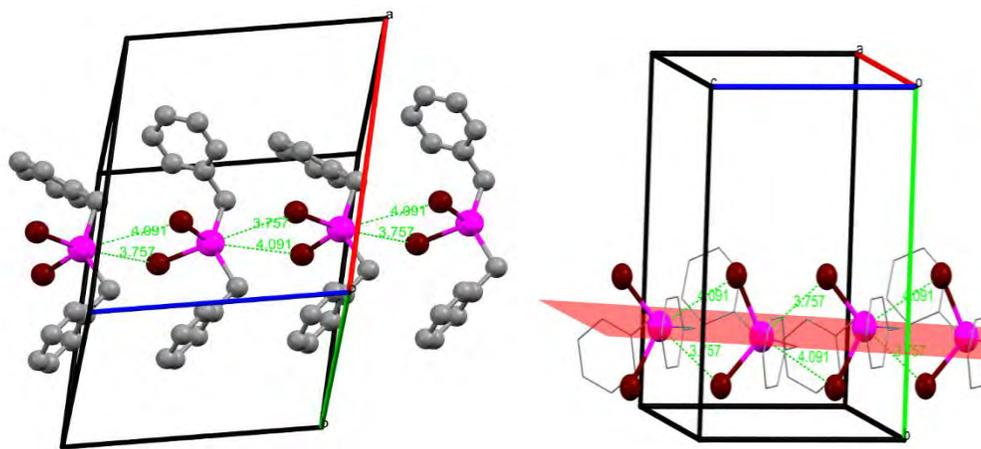
En el compuesto $[Bn_2SnBr_2]$ el átomo de estaño tiene un ambiente tetracoordinado mediante la unión con dos átomos de carbono y dos ligantes bromo. Las distancias Sn–C y Sn–Br concuerdan con las sumas de los radios covalentes [$\Sigma r_{cov}(Sn, C) = 2.18 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{cov}(Sn, Br) = 2.55 \text{ \AA}$]. Considerando como único parámetro la cantidad de átomos unidos a estaño se podría asumir que su geometría local es esencialmente tetraédrica, sin embargo, no es posible asociar los ángulos formados por los átomos en torno al metal en un único conjunto, ya que se pueden separar en diversos conjuntos ya que los ángulos entrono al átomo metálico vanean en un rango de 100 a 134 $^\circ$.

Tabla 5.4 Valores de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para $[(\text{Bn}_2\text{SnBr}_2)]$

	Distancia (Å)	Ángulos de enlace (°)	
Sn–C(1)	2.155(4)	C(1)–Sn(1)–C(8)	134.74(15)
Sn(1)–C(8)	2.164(4)	C(1)–Sn(1)–Br(1)	104.92(13)
Sn(1)–Br(1)	2.4909(4)	C(8)–Sn(1)–Br(1)	106.93(11)
Sn(1)–Br(2)	2.5349(5)	C(1)–Sn(1)–Br(2)	104.38(12)
		C(8)–Sn(1)–Br(2)	100.38(12)
		Br(1)–Sn(1)–Br(2)	100.68(2)

Una explicación a la desviación de los ángulos en torno al estaño está basada en el análisis de las interacciones intermoleculares.

En la celda unitaria de $[(\text{Bn}_2\text{SnBr}_2)]$ se encontró que las distancias entre el estaño y los átomos de bromo con valores de 3.757 y 4.091 Å son cercanas a la suma de los radios de van der Waals [$\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Sn}, \text{Br}) = 4.02 \text{ Å}$]. Aún más relevante es la orientación de estas interacciones Sn---Br ya que hacen que el ángulo C–Sn–C experimente una apertura respecto al ángulo tetraédrico ideal (134.6°) (Figura 5.22). Estas interacciones intramoleculares, relacionadas por un plano de deslizamiento perpendicular el eje **c**, permiten describir a la geometría local del estaño como una tetraédrica biapicada ya que su número de coordinación es 6.

Figura 5.22. Interacciones intermoleculares en el compuesto $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{SnBr}_2]$

5.8.2 Estructura molecular de $[\{O(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2]$ (**3a**)

El compuesto $[\{O(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2]$ cristalizó en el grupo espacial monoclinico $P2_1/c$; en la Figura 5.23 se muestra la estructura molecular y en la Tabla 5.3 se presentan valores selectos de las distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) para Sn con los átomos que se encuentran adyacentes a él en la molécula.

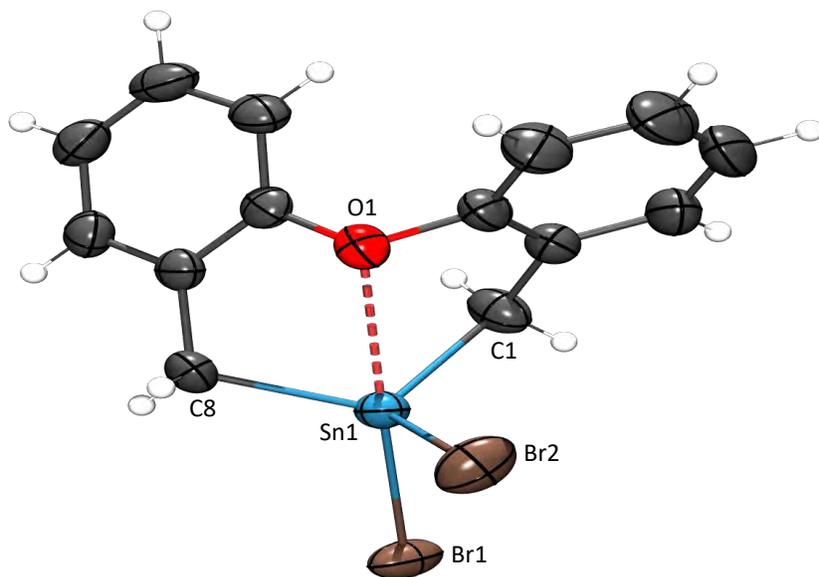


Figura 5.23. Estructura molecular de $[\{O(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2]$ (**3a**) (ORTEP al 50 %).

En la Figura 5.23 se puede observar que en el compuesto $[\{O(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2]$ (**3a**) el átomo de estaño tiene un ambiente pentacoordinado mediante la unión con dos átomos de carbono, dos átomos de bromo y un átomo de oxígeno.

Las distancias Sn–Br, Sn–C son similares a las sumas de los radios covalentes [$\Sigma r_{cov}(Sn, C) = 2.18 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{cov}(Sn, Br) = 2.55 \text{ \AA}$]. La distancia de enlace Sn–O observada en **3a** [$2.679(2) \text{ \AA}$] es ligeramente mayor a la suma de los radios covalentes [$\Sigma r_{cov}(Sn, O) = 2.14 \text{ \AA}$]. Los diez ángulos de enlace en torno a estaño

pueden agruparse en tres conjuntos: el primer conjunto comprende al ángulo Br(1)–Sn(1)–O(1) con un valor de $176.72(5)^\circ$; el segundo conjunto comprende a los tres ángulos C(8)–Sn(1)–Br(2), C(1)–Sn(1)–Br(2) y C(1)–Sn(1)–C(8) que van de $108.52(9)$ a $117.48(13)^\circ$ y el tercero comprende a los ángulos restantes que van de $68.35(10)$ a $112.99(9)^\circ$. Estos ángulos son cercanos a la descripción de una bipirámide de base triangular, en donde los ángulos para los tres conjuntos correspondientes son 180 , 120 y 90° .

Con base en los resultados obtenidos se observa que los ángulos alrededor del átomo de estaño describen mejor una geometría local pentacoordinada (BPT) que una tetracoordinada (T_d); esto fue apoyado mediante el cálculo del grado de distorsión que presenta la molécula haciendo uso del método de correlación lineal. Con este método se encontró que la molécula tiene una distorsión hacia una geometría de BPT del 65 %. En la Figura 5.24 se muestra esta correlación de forma gráfica.

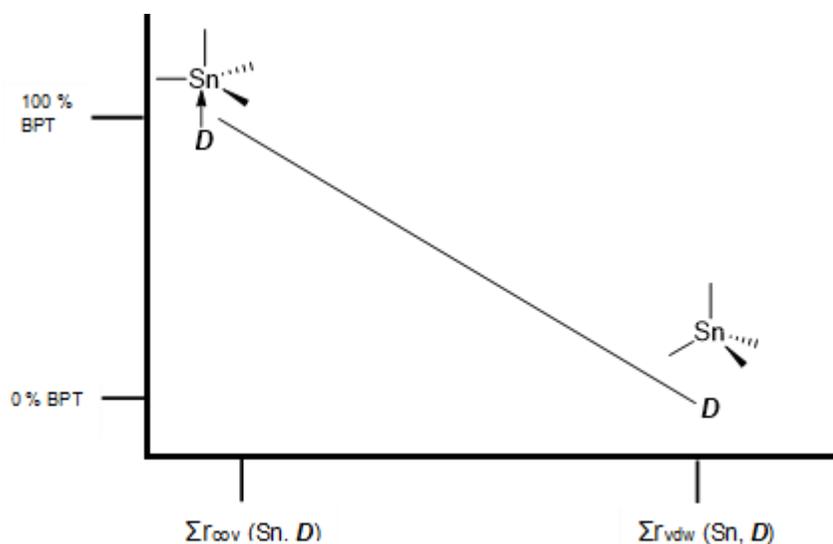


Figura 5.24. Correlación lineal entre T_d y BPT de forma gráfica.

En la celda unitaria de **3a** se encontró que las distancias entre los átomos de bromo tienen un valor de 3.685 \AA , valor que es cercano a la suma de los radios de van der Waals [$\Sigma r_{vdW}(\text{Br}, \text{Br}) = 3.70 \text{ \AA}$] (Figura 5.25). Estas interacciones

intermoleculares Br---Br están relacionadas por un plano de deslizamiento sobre el eje *c*.

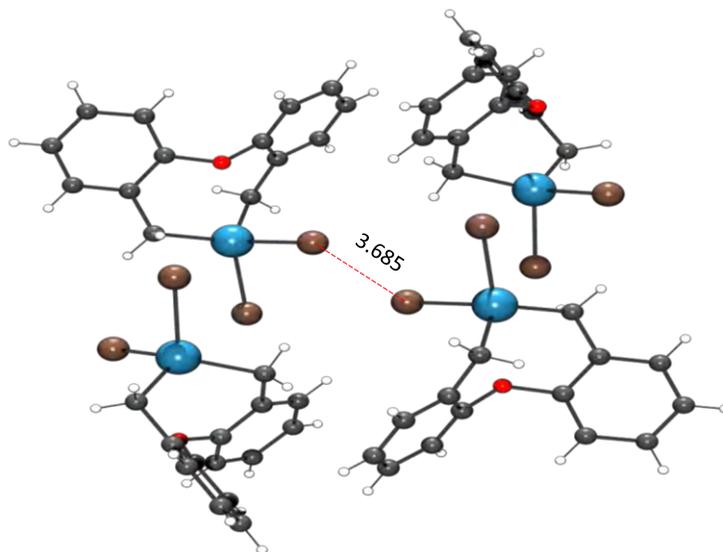


Figura 5.25. Interacciones intermoleculares Br---Br en $[\{O(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2]$ (**3a**)

5.8.3 Estructura molecular de $[\{O(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2]_2$ (**4**)

El compuesto $[(C_6H_4CH_2)_2SnBr_2]_2$ (**4**) cristalizó en el grupo espacial monoclinico $Pna2_1$; en la Figura 5.26 se muestra la estructura molecular y en la Tabla 5.3 se presentan valores selectos de las distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) para ambos átomos de Sn con los átomos que se encuentran adyacentes a él en la molécula.

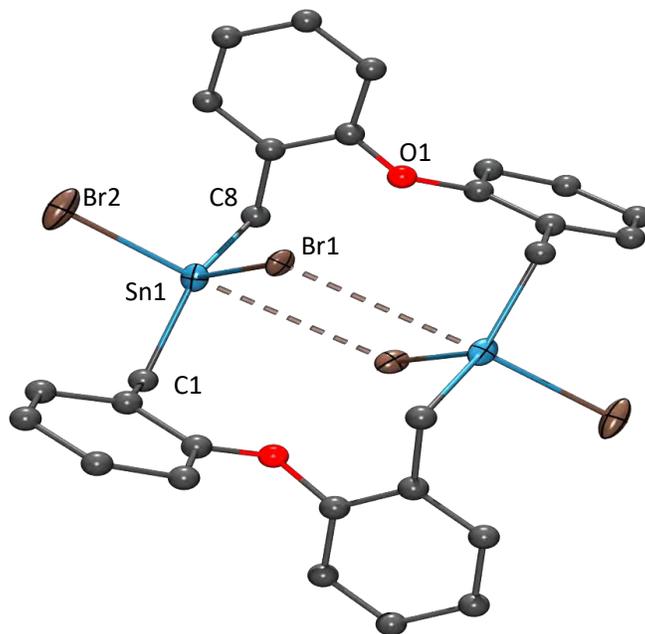


Figura 5.26 Modelo molecular de $[\{O(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2]_2$ (**4**)

En la Figura 5.26 se puede observar que en el compuesto dinuclear $[\{O(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2]_2$ (**4**) cada átomo de estaño tiene un ambiente tetracoordinado mediante la unión con dos átomos de carbono y dos átomos de bromo. Las distancias Sn–C y Sn–Br concuerdan con las sumas de los radios covalentes [$\Sigma r_{cov}(Sn, C) = 2.18 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{cov}(Sn, Br) = 2.55 \text{ \AA}$]. Considerando como único parámetro la cantidad de átomos directamente unidos a estaño, se podría asumir que el compuesto es esencialmente tetraédrico; sin embargo, hay dos factores adicionales que deben ser considerados:

- i. Existen distancias transanulares Sn---Br que son menores a la suma de los radios de van der Waals [3.54 \AA vs. $\Sigma r_{vdW}(Sn, Br) = 4.02 \text{ \AA}$].
- ii. El ángulo C–Sn–C es sustancialmente mayor al tetraédrico ideal (131.6 vs 109.5°).

Los aspectos estructurales del punto i) indican que el átomo de estaño podría ser considerado como pentacoordinado en estado sólido, lo cual no fue observado en disolución.

Respecto a la información del punto ii), la desviación de los ángulos en torno al estaño puede ser explicada con base en el análisis de las interacciones intermoleculares como ocurre en el compuesto $[\text{Bn}_2\text{SnBr}_2]$.

En la celda unitaria de **4** se encontró que las distancias entre el estaño y los átomos de bromo con valores de 3.920 y 3.988 Å son cercanas a la suma de los radios de van der Waals [$\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Sn}, \text{Br}) = 4.02 \text{ Å}$]. La orientación de estas interacciones Sn---Br hacen que el ángulo C–Sn–C experimente una apertura respecto al ángulo tetraédrico ideal (109.5°) (Figura 5.27). Globalmente, el átomo de estaño en el compuesto dinuclear **4** en el estado sólido tiene cuatro enlaces covalentes y tres interacciones secundarias, dando lugar a una heptacoordinación; la geometría es próxima a una bipiramidal de base pentagonal distorsionada.

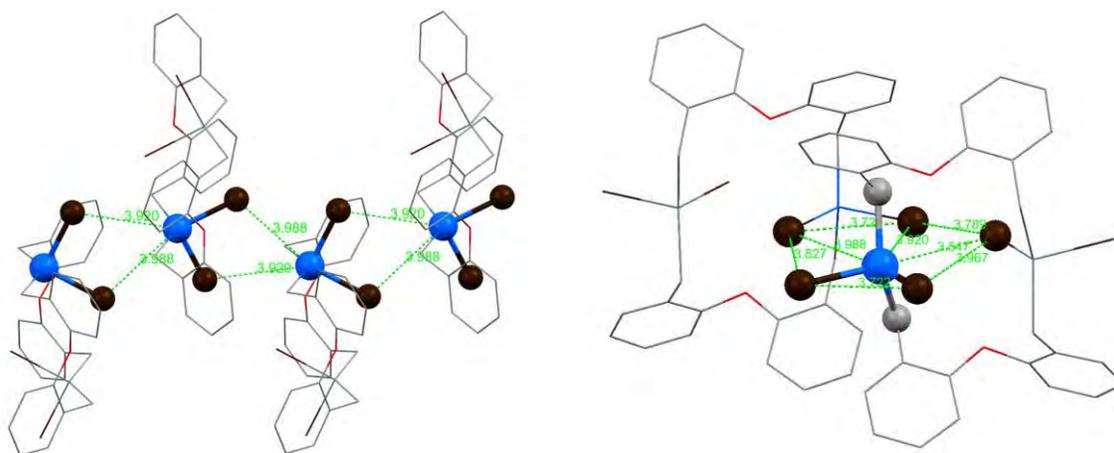


Figura 5.27 Celda unitaria del complejo $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnBr}_2]$ (**4**). Izquierda: interacciones intermoleculares. Derecha: Geometría local del Sn^{IV}

5.8.4 Estructuras moleculares de $[\{S(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2]$ (**3b** y **3b'**)

El compuesto $[\{S(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2]$ (**3b**) cristalizó en el grupo espacial monoclinico $P2_1/c$ a temperatura ambiente; en la Figura 5.28 se muestra la estructura molecular y en la Tabla 5.3 se presentan valores selectos de las distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) para Sn con los átomos que se encuentran adyacentes a él en la molécula.

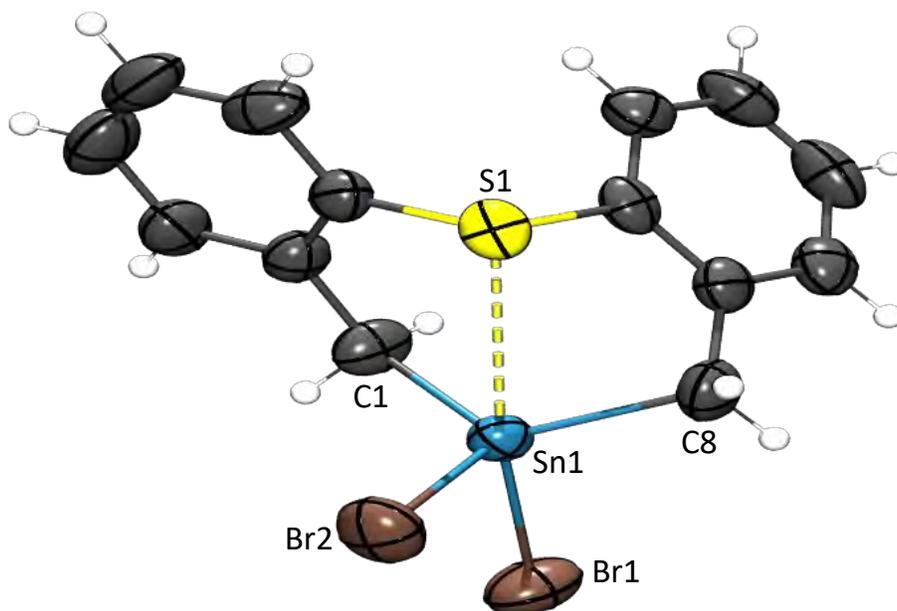


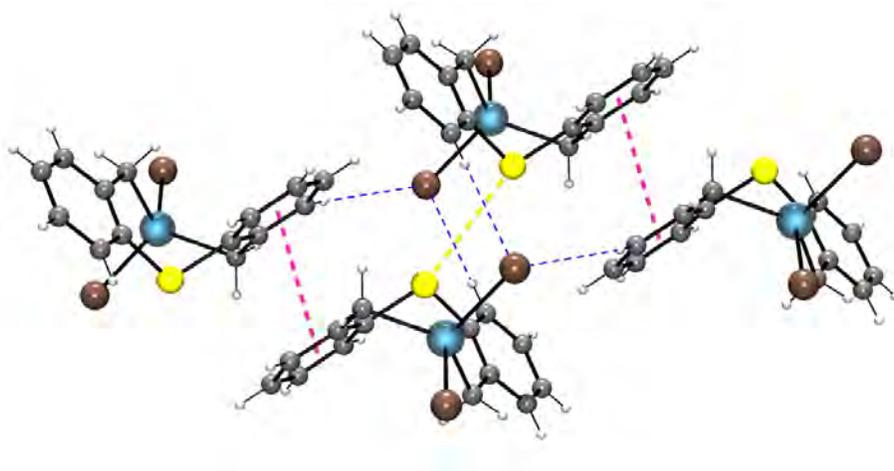
Figura 5.28 Estructura molecular de $[\{S(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2]$ (**3b**). (ORTEP al 50 %).

En la Figura 5.28 se puede observar que en el compuesto $[\{S(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2]$ (**3b**) el átomo de estaño tiene un ambiente pentacoordinado mediante la unión con dos átomos de carbono, dos átomos de bromo y un átomo de azufre. Las distancias Sn–Br y Sn–C son similares a las sumas de los radios covalentes [$\Sigma r_{cov}(Sn, C) = 2.18$ Å; $\Sigma r_{cov}(Sn, Br) = 2.55$ Å]. La distancia de enlace Sn–S observada en **3b** [2.9379(18) Å] es ligeramente mayor a la suma de los radios covalentes [$\Sigma r_{cov}(Sn, S) = 2.43$ Å]. Los diez ángulos de enlace en torno a estaño pueden agruparse en tres conjuntos: el primer conjunto comprende al ángulo Br(1)–Sn(1)–S(1) con un valor de $165.31(4)^\circ$; el segundo conjunto comprende a

los tres ángulos C(8)–Sn(1)–Br(2), C(1)–Sn(1)–Br(2) y C(1)–Sn(1)–C(8) que van de 108.52(9) a 120.6(3)° y el tercero comprende a los ángulos restantes que van de 70.9(2) a 103.0(2)°. Estos ángulos son cercanos a la descripción de una bipirámide de base triangular, en donde los ángulos para los tres conjuntos correspondientes son 180, 120 y 90 °.

Con base en los resultados obtenidos se observa que los ángulos alrededor del átomo de estaño describen mejor una geometría local pentacoordinada (BPT) que una tetraordinada (T_d). Lo anterior fue confirmado por el grado de distorsión que presenta la molécula haciendo uso del método de correlación lineal con lo que se obtuvo que la molécula tenía una geometría local del 67.0 % hacia una BPT.

En el compuesto (**3b**) se encontró que la distancia entre los átomos de bromo es 3.653 Å, la cual es cercana a la suma de los radios de van der Waals [$\Sigma r_{vdW}(\text{Br}, \text{Br}) = 3.70 \text{ \AA}$] (Figura 5.29). Estas interacciones intermoleculares dipolo-dipolo Br---Br son de gran importancia para mantener el orden interno en el cristal. Se encontraron también interacciones S---S, C-H---Br, π --- π y C-H--- π que contribuyen a la cohesión en el cristal.



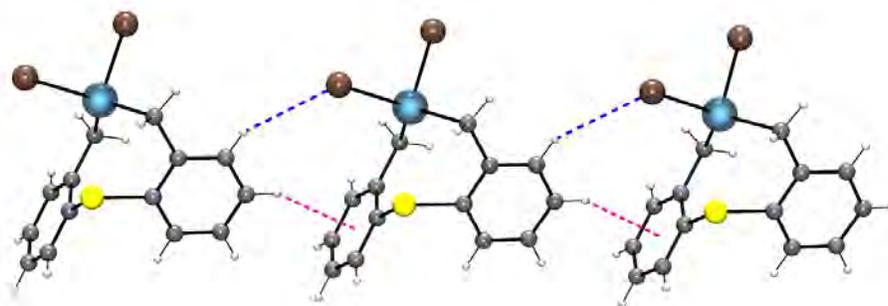


Figura 5.29. Interacciones intermoleculares en $[\{S(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2]$ (**3b**).

El compuesto $[\{S(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2]$ (**3b'**) es una estructura polimórfica de **3b** que cristalizó en el grupo espacial monoclinico $P2_1/n$ de una solución de tolueno enfriada a $-10\text{ }^\circ\text{C}$. En la Figura 5.30 se muestra la estructura molecular y en la Tabla 5.3 se presentan valores selectos de las distancias de enlace (\AA) y ángulos de enlace ($^\circ$) para Sn con los átomos que se encuentran adyacentes a él en la molécula.

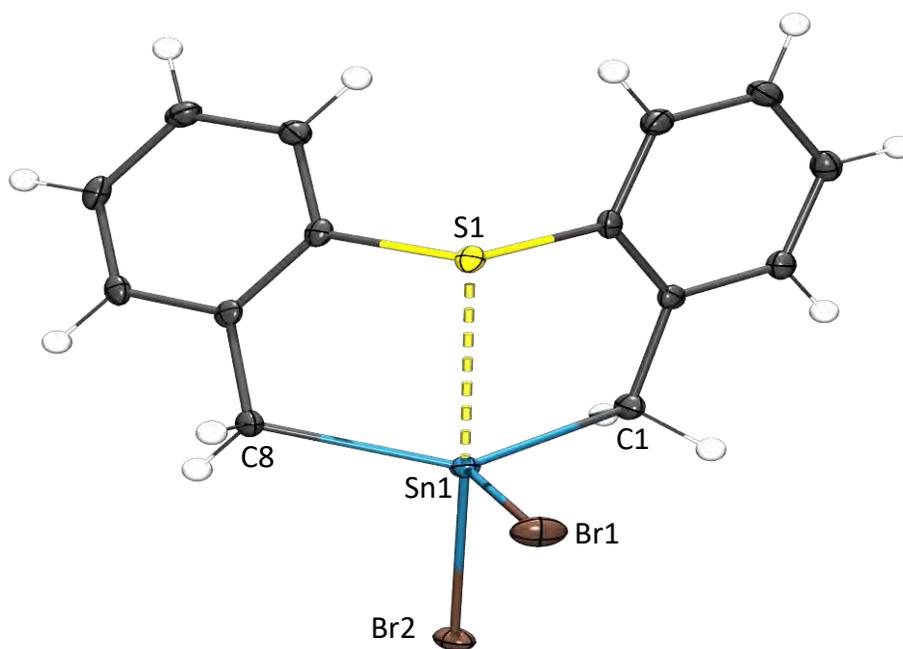


Figura 5.30 Estructura molecular de $[\{S(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2]$ (**3b'**)

En la Figura 5.30 se puede observar que en el compuesto **3b'** el átomo de estaño también presenta un ambiente pentacoordinado mediante la unión con dos átomos de carbono, dos átomos de bromo y un átomo de azufre como en el caso de **3a**. Las distancias Sn-Br, Sn-C son similares a las sumas de los radios covalentes [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{C}) = 2.18 \text{ \AA}$]; $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{Br}) = 2.55 \text{ \AA}$]. La distancia Sn---S observada en **3b'** [2.8170(5) Å] es significativamente menor a la distancia observada en **3b** [2.9379(18) Å]. Los diez ángulos de enlace en torno a estaño se agruparon en tres conjuntos: el primero comprende al ángulo Br(1)–Sn(1)–S(1) con un valor de 173.083(12)° ; el segundo conjunto comprende a los tres ángulos C(8)–Sn(1)–Br(2), C(1)–Sn(1)–Br(2) y C(1)–Sn(1)–C(8) que van de 107.02(6) a 131.61(8)° y el tercero comprende a los ángulos restantes que van de 75.76(5) a 102.57(5)°. Con base en los resultados obtenidos se observa que los ángulos alrededor del átomo de estaño describen mejor una geometría local pentacoordinada (BPT). El cálculo del grado de distorsión es 74.9 % hacia una BPT. En el compuesto **3b'** no se observaron las interacciones intermoleculares Br---Br como en el compuesto **3b**, aunque sí se observaron otro tipo de interacciones como C-H---Br (Figura 5.31).

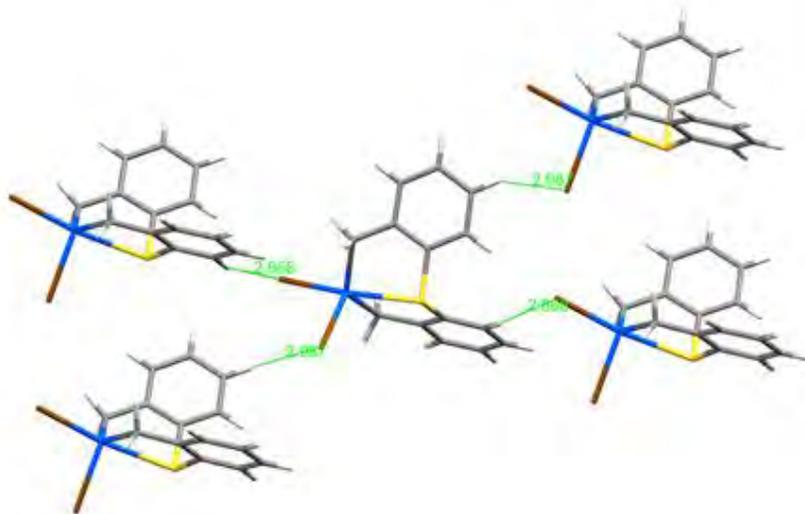


Figura 5.31. Interacciones intermoleculares en el polimorfo **3b'**.

5.8.5 Estructura molecular de $[\{S(C_6H_4CH_2)_2\}SnI_2]$ (**5**)

El compuesto $[\{S(C_6H_4CH_2)_2\}SnI_2]$ cristalizó en el grupo espacial monoclinico $P2_1/n$; el refinamiento del modelo indica que hay un desorden de ocupación entre los átomos de bromo y yodo. El desorden puede ser descrito de acuerdo a la posición del halógeno: La posición axial está ocupada por el bromo en un 61.8 % y por yodo en un 38.2 %. La posición ecuatorial tiene las ocupaciones de 73.0 % para yodo y de 27.0 para bromo. En la Figura 5.32 se muestra un modelo molecular y en la Tabla 5.3 se presentan valores selectos de las distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) para Sn con los átomos que se encuentran adyacentes a él en la molécula.

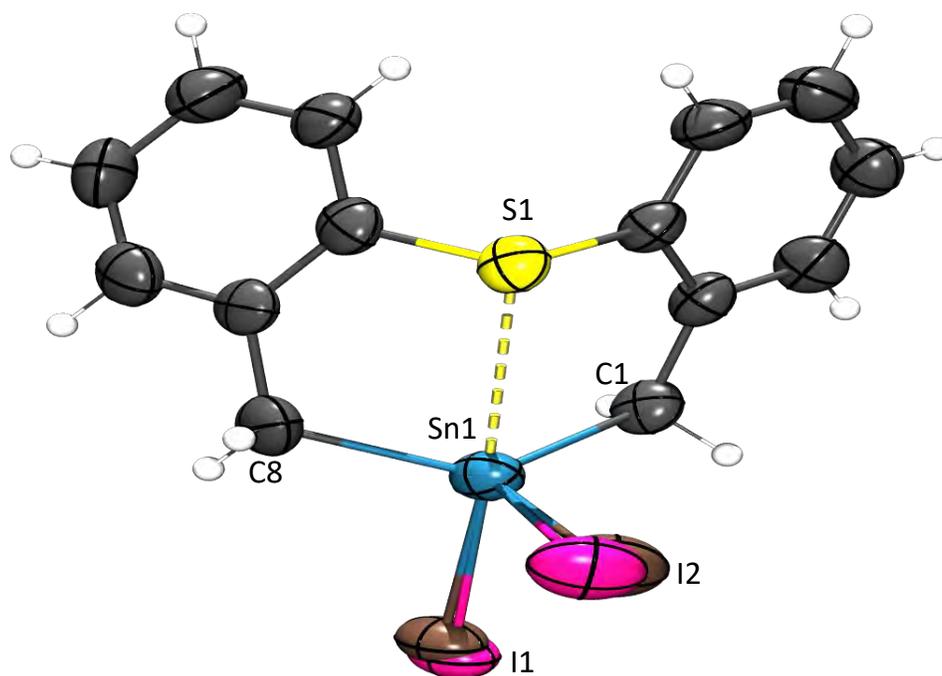


Figura 5.32 Estructura molecular de $[\{S(C_6H_4CH_2)_2\}SnI_2]$ (**5**). Se muestran ambas componentes del desorden de ocupación.

En la Figura 5.32 se puede observar que en el compuesto **5** el átomo de estaño tiene un ambiente pentacoordinado mediante la unión con dos átomos de carbono,

dos átomos de yodo y un átomo de azufre. Las distancias Sn–I, Sn–C son similares a las sumas de los radios covalentes [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{C}) = 2.18 \text{ \AA}$]; $\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{I}) = 2.74 \text{ \AA}$]. La distancia de enlace Sn–S observada en **5** [2.849(3) Å] es ligeramente mayor a la suma de los radios covalentes [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{S}) = 2.43 \text{ \AA}$]. Los diez ángulos de enlace en torno a estaño pueden agruparse también en tres conjuntos: el primer conjunto comprende al ángulo I(1)–Sn(1)–S(1) con un valor de 171.8(8)° ; el segundo conjunto comprende a los tres ángulos C(8)–Sn(1)–I(2), C(1)–Sn(1)–I(2) y C(1)–Sn(1)–C(8) que van de 107.0(4) a 130.2(5)° y el tercero comprende a los ángulos restantes que van de 75.7(4) a 102.4(9). Estos ángulos son cercanos a la descripción de una bipirámide de base triangular, en donde los ángulos para los tres conjuntos correspondientes son 180, 120 y 90 °. De acuerdo a los resultados obtenidos la geometría local pentacoordinada tiene un 72.8 % de distorsión hacia BPT.

A nivel del volumen de la celda unitaria, se observó una diferencia de los volúmenes entre los compuestos isomórficos **3b'** y **5** que cristalizaron en el grupo espacial $P2_1/n$. En estos compuestos la única diferencia es el cambio de halógenos (bromo por yodo). El volumen de **3b'** es de 1478.58 Å³ mientras que el de **5** es 1569.8 Å³. En la literatura se describen correlaciones importantes basadas en el cambio de volumen en compuesto análogos que cristalizan en el mismo grupo espacial y cuya única diferencia es el intercambio de los halógenos; un ejemplo son los compuestos heterocíclicos [$\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}\text{SnPhHal}$] (Hal = Cl, Br, I) en donde las diferencias observadas en el volumen al pasar de Cl a Br es de 40 Å³ y de Br a I es de 60 Å³ [68]. Así, los compuestos **3b'** y **5** isomórficos presentan una diferencia de volumen de 111.1 Å³. Tomando en cuenta que se llevó a cabo un intercambio doble, se puede decir que cada halógeno contribuye con aproximadamente 55 Å³ en el incremento, este valor es cercano con lo observado en el análisis anterior donde solo se llevó a cabo un intercambio.

[68] J. G. Alvarado-Rodríguez, S. González-Montiel, N. Andrade-López, J. A. Cogordan, L. L. Lima-Ortiz, *Polyhedron* 29 (2010) 2283.

5.9 Estudios de química computacional de $[\{D(C_6H_4CH_2)_2\}SnHal_2]$ [$D = O, S$ y $Hal = F, Cl, Br$ y I]

5.9.1 Análisis estructural a nivel teórico

Se realizaron cálculos computacionales a los compuestos $[\{D(C_6H_4CH_2)_2\}SnHal_2]$ [$D = O, S$ y $Hal = F, Cl, Br, I$] con el funcional B3LYP [69] y con la base orbital DGZVP [70], con una relajación total en todos los átomos. Esto permitió realizar una comparación entre los resultados obtenidos en los cálculos realizados y los resultados obtenidos de forma experimental.

Del análisis de los parámetros geométricos, en la Tabla 5.5 se presentan valores selectos de las distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) teóricos para el átomo de Sn con los átomos que se encuentran adyacentes a él en cada molécula de los sistemas $[\{D(C_6H_4CH_2)_2\}SnHal_2]$ [$D = O$ (**3a**), S (**3b**) y $Hal = F$ (**3^F**), Cl (**3^{Cl}**), Br (**3^{Br}**), I (**3^I**)] Figura 5.33, se determinó que la geometría en torno al átomo de estaño es más próxima a una bipirámide de base triangular (BPT) que a una geometría tetraédrica (Td), debido a la presencia de una interacción entre el átomo donador D y el estaño.

[69] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648

[70] C. Sosa, J. Andzelm, B. C. Elkin, E. Wimmer, K. D. Dobbs, y D. A. Dixon, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 6630.

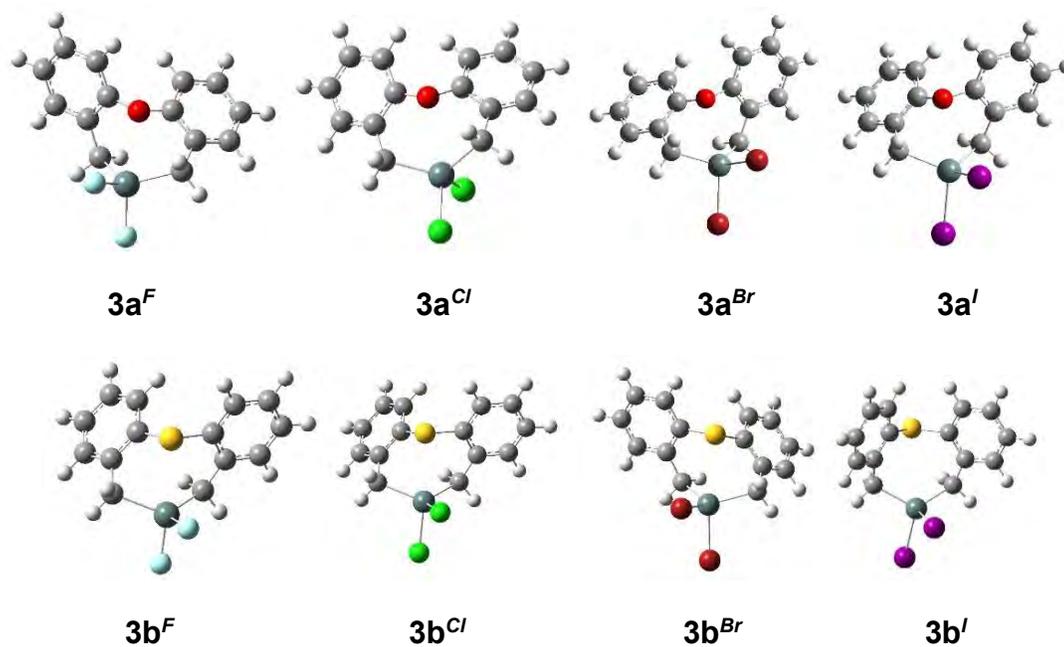


Figura 5.33. Estructuras de los sistemas $[\{D(C_6H_4CH_2)_2\}SnHal_2]$ [$D = O$ (**3a**), S (**3b**) y Hal = F (**3^F**), Cl (**3^{Cl}**), Br (**3^{Br}**), I (**3^I**)]

Tabla 5.5 Valores de distancias (Å) y ángulos de enlace (°) teóricas para $[\{D(C_6H_4CH_2)_2\}SnHal_2]$ [$D = O$ (**3a**), S (**3b**) y Hal = F (**3^F**), Cl (**3^{Cl}**), Br (**3^{Br}**), I (**3^I**)]

	3a^F	3a^{Cl}	3a^{Br}	3a^I	3b^F	3b^{Cl}	3b^{Br}	3b^I
D	O	O	O	O	S	S	S	S
Hal	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I
Sn-C1	2.181	2.189	2.198 <i>2.141(3)</i>	2.205	2.188	2.198	2.205 <i>2.137(7)</i>	2.201
Sn-C8	2.179	2.181	2.198 <i>2.142(3)</i>	2.206	2.185	2.195	2.201 <i>2.134(7)</i>	2.201
Sn-Hal _{ax}	1.985	2.408	2.550 <i>2.5104(4)</i>	2.779	1.990	2.423	2.571 <i>2.5363(10)</i>	2.774
Sn-Hal _{ecuat}	1.972	2.394	2.535 <i>2.4978(4)</i>	2.759	1.972	2.391	2.537 <i>2.4859(9)</i>	2.761
Sn--- D	2.730	2.913	2.87 <i>2.679(2)</i>	2.928	2.954	3.031	3.075 <i>2.9379(18)</i>	3.656
C-Sn-C	121.56	122.82	116.24 <i>117.48(13)</i>	114.53	118.24	116.34	114.41 <i>120.6(3)</i>	117.87
D ---Sn-Hal _{ax}	165.41	146.63	159.50 <i>176.72(5)</i>	157.47	171.88	167.34	165.77 <i>165.31(4)</i>	132.61

Los valores en itálicas son los obtenidos experimentalmente

Como método de validación para los resultados obtenidos en los cálculos se llevó a cabo un análisis comparativo de los parámetros estructurales teóricos y experimentales del compuesto $[\{D(C_6H_4CH_2)_2\}SnBr_2]$ (**3a**, **3b**), los parámetros estructurales correlacionan adecuadamente presentando una desviación promedio del 3 % entre las distancias y 10 % entre los ángulos para **3a** y del 2.9 % entre las distancias y 3.2 % entre los ángulos para **3b**.

5.9.2 Estudio de la naturaleza del enlace

Para comprender un poco más acerca de la naturaleza de la interacción $D\cdots Sn$ en los compuestos de estaño, se usó la teoría de átomos en moléculas (AIM, por sus siglas en inglés). Así, del análisis de los puntos críticos se obtuvo el gráfico de las moléculas de los sistemas $[\{D(C_6H_4CH_2)_2\}SnHal_2]$ Figura 5.34.

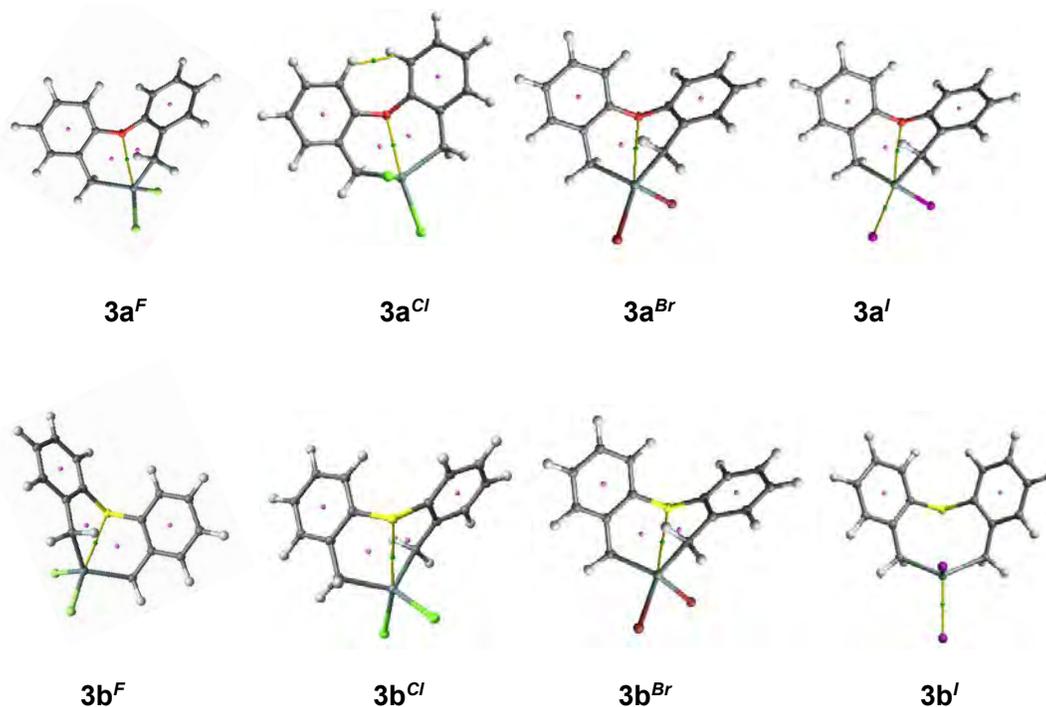


Figura 5.34. Puntos críticos de los sistemas $[\{D(C_6H_4CH_2)_2\}SnHal_2]$ [$D = O$ (**3a**), S (**3b**) y $Hal = F$ (**3^F**), Cl (**3^{Cl}**), Br (**3^{Br}**), I (**3^I**)]

Para fines del análisis, es importante mencionar que se han descrito cuatro tipos de puntos críticos [71]:

1. (3, +3) que se refieren a puntos críticos de jaula.
2. (3, +1) que indican puntos críticos de anillo.
3. (3, -1) que se encuentran en la trayectoria de una unión química o punto crítico de enlace.
4. (3, -3) que indican la presencia de atractores nucleares.

La presencia de un punto crítico (3,-1) a lo largo de la trayectoria entre el átomo donador y el átomo de estaño indica la presencia de densidad electrónica y por lo tanto de unión química, la fuerza de esta unión química está reflejada en la densidad de carga presente en el punto crítico $\rho(r)$, el incremento en el valor de $\rho(r)$ indicará que existe una mayor interacción entre dos átomos o bien un mayor orden de enlace. Cremer [72] ha descrito que para que un enlace covalente exista es necesaria la existencia de un punto crítico (3, -1) y que el valor de la energía electrónica local (H_e) sea negativo, independientemente del signo observado en el laplaciano de densidad electrónica [$\nabla^2(\rho)$].

En la tabla 5.6 se presentan los datos correspondientes al análisis topológico de la densidad electrónica en función de los parámetros de la densidad electrónica [$\rho(r)$] y su laplaciana [$\nabla^2\rho$]

[71] R.F.W. Bader . "Atoms In Molecules". A quantum Theory" Clarendon Press. Oxford Science Publications. (1990).

[72] D. Cremer; E. Kraka; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 627.

Tabla 5.6. Análisis topológico de $[\{D(C_6H_4CH_2)_2\}SnHal_2]$ [$D = O$ (**3a**), S (**3b**) y Hal = F (**3^F**), Cl (**3^{Cl}**), Br (**3^{Br}**), I (**3^I**)]

	3a^F	3a^{Cl}	3a^{Br}	3a^I	3b^F	3b^{Cl}	3b^{Br}	3b^I
D	O	O	O	O	S	S	S	S
X	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I
$\rho(r)$								
D → Sn	0.0240	0.0181	0.0188	0.0173	0.0295	0.0259	0.0241	-
Sn – X_{axial}	0.0955	0.0710	0.0651	0.0562	0.0946	0.0691	0.0634	0.0566
Sn – X_{ecu}	0.0988	0.0732	0.0677	0.0582	0.0987	0.0734	0.0675	0.0579
Sn – C	0.0970	0.0969	0.0942	0.0930	0.0957	0.0943	0.0931	0.0932
$\nabla^2\rho$								
D → Sn	0.0784	0.0556	0.0592	0.0533	0.0583	0.0527	0.0490	-
Sn – X_{axial}	0.5468	0.1499	0.0934	0.0448	0.5389	0.1453	0.0916	0.0446
Sn – X_{ecu}	0.5705	0.1524	0.0937	0.0428	0.5679	0.1516	0.0923	0.0437
Sn – C	0.0948	0.0922	0.0803	0.0827	0.0965	0.0893	0.0859	0.0792

El planteamiento de la teoría de átomos en moléculas de Bader es un modelo químico cuántico que caracteriza el enlace químico de un sistema basándose en la topología de la densidad de carga electrónica negativa, y propone que valores numéricos bajos de ρ indica que hay poca densidad electrónica compartida entre dos átomos. Por otra parte, los valores numéricos mayores a cero y positivos de $1/4\nabla^2\rho$ indican que la densidad electrónica de un enlace está más localizada en uno de los átomos contribuyentes. De lo anterior se deduce que la densidad electrónica en la interacción **D**---Sn para todos los casos, está poco compartida entre los átomos y localizada sobre uno de ellos, lo cual es consistente con una interacción no covalente.

Todos los compuestos de estaño presentan en su estructura átomos de donadores **D** con pares de electrones libres que podrían coordinarse al centro metálico. Para conocer la distribución de la densidad electrónica, se realizó un cálculo de la función de localización electrónica (ELF, por sus siglas en inglés) a los compuestos **3a^{Br}** y **3b^{Br}**.

El análisis de ELF para las moléculas $3a^{Br}$ y $3b^{Br}$ (Figura 5.35) mostró la formación del enlace $D \rightarrow Sn$ debido a que la densidad electrónica de los átomos D se encuentran dirigidos hacia el átomo de Sn en los complejos.

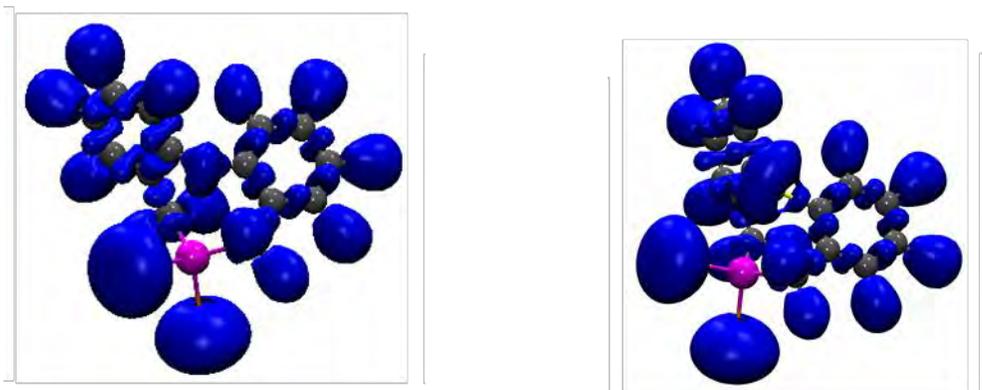


Figure 5.35 Función de localización electrónica (ELF) de $3a^{Br}$ (izquierda) y $3b^{Br}$ (derecha). La isosuperficie fue graficada a un valor de 0.75

5.9.2 Estudio de las superficies de Hirshfeld

En las estructuras cristalinas de los compuestos organometálicos de estaño se encontraron diversos tipos de interacciones intermoleculares. Una forma alterna de abordar la participación de estas interacciones es mediante el análisis de superficies de Hirshfeld [73].

Las superficies moleculares de Hirshfeld en la estructura cristalina son constructos basados en la distribución de la densidad electrónica calculada a partir de la suma de las densidades electrónicas atómicas esféricas (promolécula), la cual domina la suma correspondiente en el cristal (procrystal). Lo anterior da un valor de 0.5 para el cociente promolécula/procrystal. Las superficies de Hirshfeld mapeadas con d_{norm} y gráficos 2D (usados como huellas dactilares) son generadas con el programa Crystal Explorer 3.1 [74] (Alta resolución). Estas superficies fueron

[73] P. A. Wood, J. J. McKinnon, S. Parsons, E. Pidcock, M. A. Spackman, *Cryst. Eng. Comm.*, 10 (2008) 368.

[74] S. K. Wolff, D. J. Grimwood; J. J. McKinnon, M. J. Turner, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *Crystal Explorer (Version 3.1)*, University of Western Australia, 2012.

mapeadas usando una escala de colores fijos Rojo:Blanco:Azul, donde rojo destaca contactos menores a la suma de los radios de van der Waals mientras que blancos indican contactos alrededor de esta suma y, por último, azules que indican contactos mayores a dicha suma (Figura 5.36).

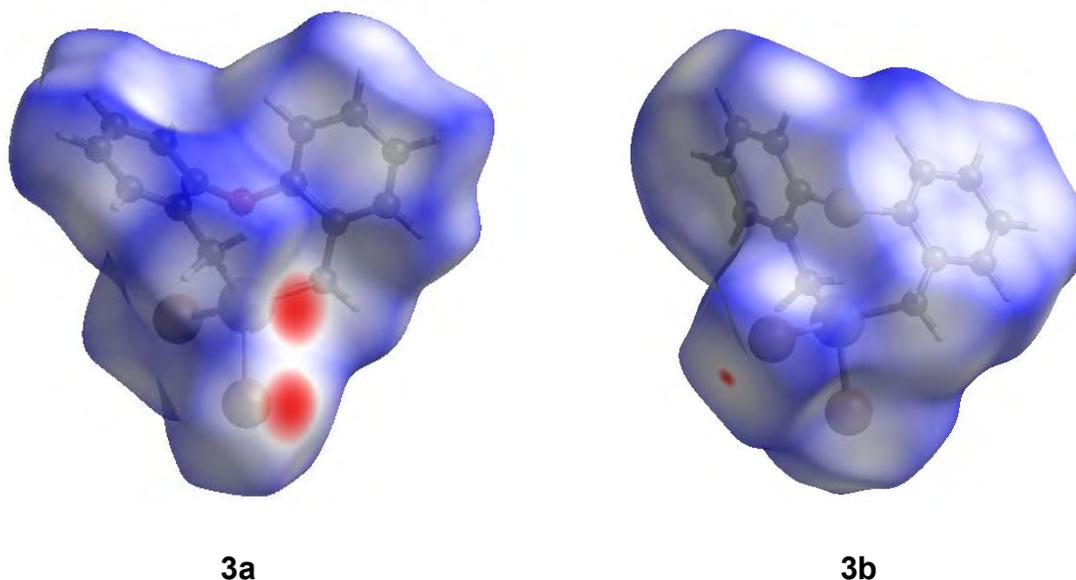


Figura 5.36 Superficies de Hirshfeld de las moléculas **3a** y **3b**

Así, del análisis de las superficies de Hirshfeld para **3a**, **3b**, **3b'** y **5** (Figura 5.37) se determinó que las interacciones intermoleculares de mayor contribución porcentual son las interacciones hidrógeno-hidrógeno, aunque en el mapeo de las superficies las interacciones que involucran a los átomos de halógeno son de mayor intensidad, lo que demuestra que dichas interacciones proporcionan cohesión y rigen el orden de las moléculas en el cristal pese a que las interacciones con los halógenos son, comparativamente, menores.

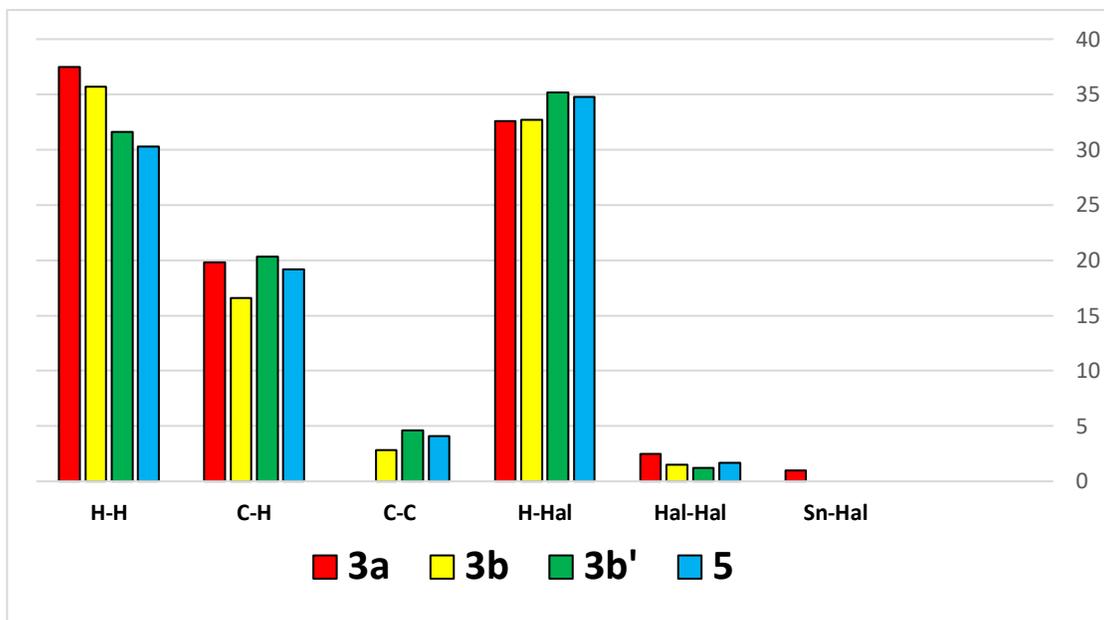


Figura 5.37 Histograma de interacciones intermoleculares de 3a, 3b, 3b' y 5

6. Conclusiones

Las conclusiones alcanzadas con la realización del presente trabajo son:

- Se sintetizaron los precursores dibromados $\{D(C_6H_4CH_2Br)_2\}$ ($D = O, S$) mediante la bromación de los dioles correspondientes con buenos rendimientos (90%) y se caracterizaron por medio de la espectroscopía de RMN de 1H y ^{13}C .
- No fue posible sintetizar compuestos organometálicos de estaño a través de reacciones de transmetalación con los precursores dihalogenados $\{D(C_6H_4CH_2Br)_2\}$ ($D = O, S$) mediante el uso de reactivos de Grignard o litados.
- En general es viable obtener compuestos organometálicos mediante el método de síntesis directa a través de la adición oxidativa de los derivados dibromados al estaño metálico.
- Con base en los valores de desplazamiento químico y de las constantes de acoplamiento observados en los espectros de RMN de 1H , ^{13}C , ^{119}Sn se propone que los compuestos **3a**, **3b** y **5** presentan un ambiente pentacoordinado en solución mientras que **4** está en un ambiente tetracoordinado en solución.
- En todos los complejos mononucleares se obtuvieron especies de estaño en un ambiente pentacoordinado debido a la interacción con el átomo donador D (compuestos **3a**, **3b** y **5**) y un ambiente heptacoordinado en la estructura del complejo dinuclear **4** en estado sólido.

- La geometría en torno al átomo de estaño es mejor descrita por una bipirámide de base triangular (BPT), con un grado de distorsiones estimado de 65.23 % BPT para **3a**, 67.0 % BPT para **3b**, 74.9 % BPT para **3b'** y 72.8 % BPT para **5**.
- Con base en el análisis topológico de la densidad se determinó que la interacción entre los átomos donadores sistemas [$D(C_6H_4CH_2)_2$]SnHal₂ [$D = O$ (**3a**), S (**3b**) y Hal = F (D^F), Cl (D^{Cl}), Br (D^{Br}), I (D^I)] es iónica.
- El análisis de la función de localización electrónica (ELF) mostró que la densidad electrónica en el enlace $D \rightarrow Sn$ se encuentra localizada en el átomo donador (D) y dirigido hacia el átomo de Sn en los complejos **3a**^{Br} y **3b**^{Br}.
- Del análisis de las superficies de Hirshfeld se determinó que las principales interacciones en los compuestos **3a**, **3b**, **3b'** y **5** son las interacciones H---H y H---Hal. Estas interacciones son las que dan cohesión a los cristales.
- Finalmente, estos compuestos son modelos adecuados para estudiar el fenómeno de la hipervalencia de estaño(IV).