



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE HIDALGO**

**Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Área Académica de Química**

**“Estudio de la capacidad coordinante del ligante
tricalcogenado $O(C_6H_4CH_2SH)_2$ hacia estaño IV. Efecto del
tamaño del heterociclo en la promoción de interacciones
secundarias donador-aceptor en dibenzoestanecinas”**

T E S I S

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

Presenta:

P. D. Q. Jesús Cantillo Castillo

Director de tesis:

Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez

Co-director de tesis:

M. en Q. Diego Martínez Otero

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

Esta tesis se realizó con el financiamiento de CONACyT de los proyectos:

“Estudio de la capacidad coordinante de ligantes poliheterocíclicos tricalcogenados promotores de interacciones secundarias Donador-Aceptor en compuestos que contienen elementos pesados de los grupos 13 y 14.” (Ref; 83157).

“Obtención de aminoderivados y su aplicación en la síntesis de complejos metálicos de los grupos 8-12 con potencial actividad catalítica en transformaciones orgánicas selectas” (Ref; 84453).

Agradezco al CONACYT la Beca otorgada para la realización de esta tesis (Beca ID 11823).

Índice

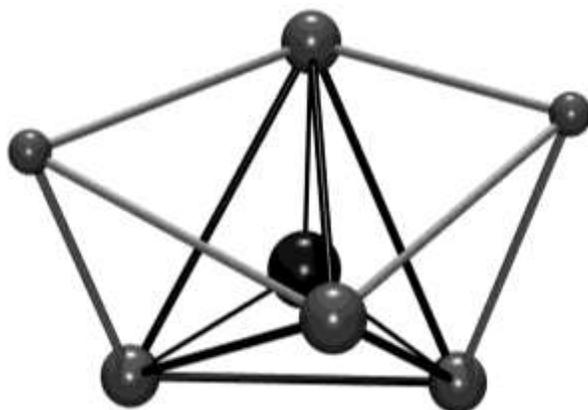
1. Generalidades	2
1.1 Hipervalencia	2
1.2 Estaño	4
1.3 Resonancia magnética nuclear de ^{119}Sn	6
1.4 Nomenclatura de heterociclos	7
1.5 Referencias	10
2. Antecedentes	12
2.1 Ciclos de ocho miembros	12
2.2 Metalocanos	13
2.2.1 Metalocanos de estaño (IV)	14
2.3 Dibenzometalocinas	16
2.3.1 Dibenzoestanocinas	17
2.4 Homociclos de diez miembros	19
2.5 Heterociclos de 10 miembros con átomos donadores y aceptores en posiciones relativas 1,6	20
2.6 Referencias	21
3. Objetivos	24
3.1 Objetivo general	24
3.2 Objetivos particulares	24
4 Parte experimental	26
4.1 Material y equipo	26
4.2 Síntesis de $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})_2$ (1)	27
4.3 Síntesis de $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br})_2$ (2)	27
4.4 Síntesis de $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SH})_2$ (3)	28
4.5 Síntesis de $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_2\}_2\text{SnMe}_2]$ (4).	29
4.6 Síntesis de $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_2\}_2\text{SnPh}_2]$ (5).	29
4.7 Síntesis de $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_2\}_2\text{SnBu}^n\text{Cl}]$ (6).	30
4.8 Síntesis de $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_2\}_2\text{Sn}]$ (7).	31
4.9 Referencias	31
5 Resultados y discusión	33
5.1 Síntesis	33
5.1.1 Síntesis del ligante $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SH})_2$ (3).	33
5.1.2 Síntesis de los compuestos $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_2\}_2\text{SnR}^1\text{R}^2]$ (4-7).	34
5.2 Espectroscopía infrarroja.	36

5.2.1	$O(C_6H_4CH_2OH)_2$ (1).	36
5.2.2	$O(C_6H_4CH_2Br)_2$ (2).	37
5.2.	$O(C_6H_4CH_2SH)_2$ (3).	38
5.2.4	$\{O(C_6H_4CH_2S)_2\}SnMe_2$ (4).	39
5.2.5	$\{O(C_6H_4CH_2S)_2\}SnPh_2$ (5).	40
5.2.6	$\{O(C_6H_4CH_2S)_2\}SnBu^nCl$ (6).	41
5.2.7	$\{O(C_6H_4CH_2S)_2\}_2Sn$ (7).	42
5.3	Espectroscopía Raman	43
5.3.1	$O(C_6H_4CH_2OH)_2$ (1).	43
5.3.2	$O(C_6H_4CH_2Br)_2$ (2).	44
5.3.3	$O(C_6H_4CH_2SH)_2$ (3).	45
5.3.4	$\{O(C_6H_4CH_2S)_2\}SnMe_2$ (4).	46
5.3.5	$\{O(C_6H_4CH_2S)_2\}SnPh_2$ (5).	47
5.3.6	$\{O(C_6H_4CH_2S)_2\}SnBu^nCl$ (6).	48
5.3.7	$\{O(C_6H_4CH_2S)_2\}_2Sn$ (7).	49
5.4	Espectrometría de masas	50
5.4.1	$O(C_6H_4CH_2OH)_2$ (1).	50
5.4.2	$O(C_6H_4CH_2Br)_2$ (2).	51
5.4.3	$O(C_6H_4CH_2SH)_2$ (3).	52
5.4.4	$\{O(C_6H_4CH_2S)_2\}SnMe_2$ (4).	53
5.4.5	$\{O(C_6H_4CH_2S)_2\}SnPh_2$ (5).	54
5.4.6	$\{O(C_6H_4CH_2S)_2\}SnBu^nCl$ (6).	55
5.4.7	$\{O(C_6H_4CH_2S)_2\}_2Sn$ (7).	56
5.5	Resonancia magnética nuclear de 1H	57
5.5.1	RMN 1H de $O(C_6H_4CH_2OH)_2$ (1).	58
5.5.2	RMN 1H de $O(C_6H_4CH_2Br)_2$ (2).	60
5.5.3	RMN 1H de $O(C_6H_4CH_2SH)_2$ (3).	61
5.5.4	RMN 1H de $\{O(C_6H_4CH_2S)_2\}SnMe_2$ (4).	62
5.5.5	RMN 1H de $\{O(C_6H_4CH_2S)_2\}SnPh_2$ (5).	63
5.5.6	RMN 1H de $\{O(C_6H_4CH_2S)_2\}SnBu^nCl$ (6).	64
5.5.7	RMN 1H de $\{O(C_6H_4CH_2S)_2\}_2Sn$ (7).	66
5.6	Resonancia magnética nuclear de $^{13}C\{^1H\}$	67
5.6.1	Resonancia magnética nuclear de $^{13}C\{^1H\}$ de 1-3	67
5.6.2	Resonancia magnética nuclear de $^{13}C\{^1H\}$ de 4-7	71
5.7	Resonancia magnética nuclear de ^{119}Sn de los compuestos 4 a 7	75
5.8	Estudio de difracción de rayos X de monocristal del compuesto 7	77
5.9	Referencias	83
6	Conclusiones	85
6.1	Conclusión	85
6.2	Comentarios particulares	85

Resumen

En el presente trabajo, se explica la síntesis de los compuestos $[\{O(C_6H_4CH_2S)_2\}SnMe_2]$, $[\{O(C_6H_4CH_2S)_2\}SnPh_2]$ y $[\{O(C_6H_4CH_2S)_2\}SnBu^nCl]$, y se presentan y discuten los resultados de los análisis de las espectroscopías de infrarrojo, Raman, RMN de 1H , ^{13}C y ^{119}Sn así como los resultados de espectrometría de masas que se les realizaron.

Se presenta también la síntesis del compuesto espirocíclico $[\{O(C_6H_4CH_2S)_2\}_2Sn]$, el cual además de ser analizado por las mismas técnicas espectroscópicas que los compuestos arriba mencionados, fue analizado mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal; los resultados de estos estudios indican la presencia de dos interacciones de tipo transanular en su estructura molecular que provocan un cambio en la geometría y valencia del átomo de estaño. La geometría local del estaño puede ser descrita como tetraédrica doblemente apicada con cada átomo donador sobresaliendo del centro de una cara del tetraedro (ver figura). Este hecho lleva a proponer que la geometría local del estaño en compuestos espirocíclicos es independiente tanto del tamaño del ciclo (ocho o diez miembros) como de la magnitud de las interacciones secundarias D---Sn, si bien son más débiles cuando el tamaño del ciclo es mayor.



Generalidades

1. Generalidades

1.1 Hipervalencia

En 1969, Musher¹ propuso el concepto de hipervalencia para describir compuestos de los elementos de los grupos 15-18 que poseen más de ocho electrones en su capa de valencia. Los compuestos hipervalentes son de interés no solo por sus propiedades inusuales de enlace, sino también por su papel importante como intermediarios en reacciones de sustitución nucleofílica y electrofílica. Por ejemplo, en las reacciones de sustitución de halogenuros de alquilo primarios que proceden vía mecanismos de reacción S_N2 , se proponen especies transitorias en donde el átomo de carbono excede su valencia de cuatro dando lugar a un arreglo pentacoordinado con geometría de bipirámide de base triangular en donde los grupos saliente y entrante ocupan las posiciones axiales².

Para la descripción del enlace hipervalente se han descrito en la literatura dos modelos:

1.- Un modelo de enlace valencia en el que participan los orbitales d en el enlace; en este modelo se asume que el átomo central combina cinco orbitales atómicos adecuados que dan lugar a cinco orbitales híbridos con características sp^3d , que permiten la formación de cinco enlaces¹.

2.- El modelo de orbitales moleculares propuesto por Musher y Rundle en el que los átomos centrales de las moléculas hipervalentes forman dos tipos diferentes de enlaces (covalente y secundarios) con los ligantes unidos a él. Los enlaces covalentes son formados por orbitales híbridos sp^2 (3 enlaces), mientras que los dos ligantes restantes en compuestos pentavalentes se unen mediante un enlace de tres centros cuatro electrones (figura 1.1). Este arreglo consta de dos enlaces polarizados hacia los ligantes con el orbital atómico p del átomo central, formando un ángulo de 180° y cuya distancia de enlace es mayor a la suma de los radios covalentes, pero menor a la suma de los radios de van der Waals¹.

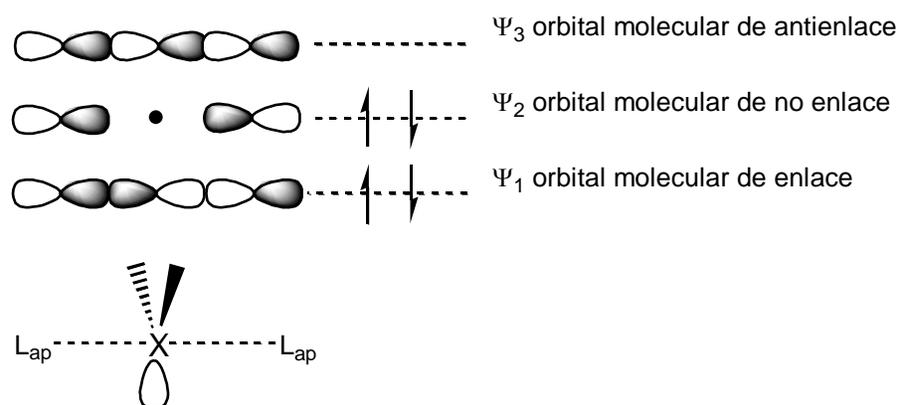


Figura 1.1. Modelo de orbitales moleculares para el enlace de tres centros-cuatro electrones

El segundo modelo da una explicación cualitativamente satisfactoria para el enlace hipervalente y, en general, concuerda bien con los datos experimentales.

Un enlace hipervalente se puede describir como del tipo donador-aceptor, donde D es una base de Lewis (donador) y A es un ácido de Lewis (aceptor); para que pueda existir la formación de un enlace hipervalente han sido sugeridas las siguientes condiciones:^{3,4}

- 1.- Este tipo de enlace puede ser formado cuando los ligandos donadores son más electronegativos que el átomo aceptor.
- 2.- Los sustituyentes más electronegativos que participan en un enlace hipervalente tienden a ocupar las posiciones apicales en una bipirámide de base triangular, es decir, ocupan posiciones diametralmente opuestas, y los sustituyentes más electropositivos así como también los pares de electrones libres ocupan las posiciones ecuatoriales (figura 1.2).
- 3.- Las longitudes de los enlaces en compuestos penta- y hexacoordinados son más largas que las que se presentan en moléculas tetraédricas similares.^{3,4}

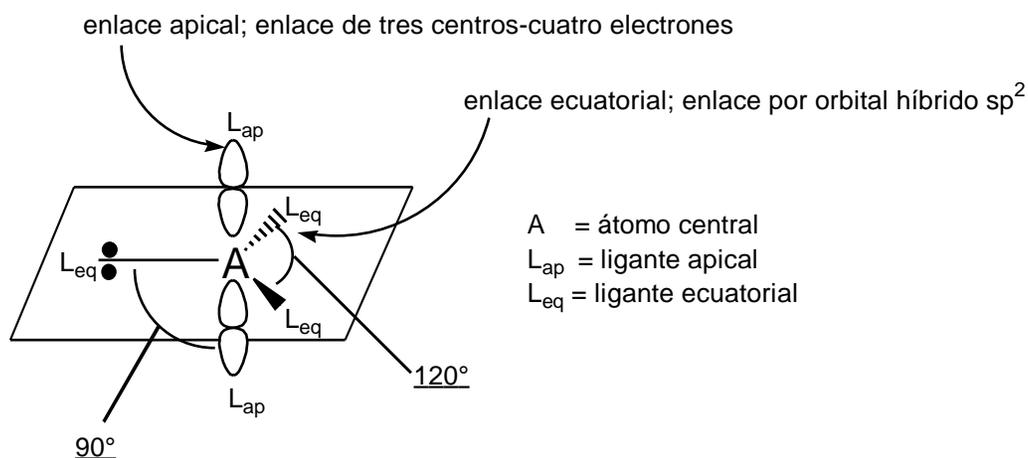


Figura 1.2. Distribución de los ligantes alrededor del átomo aceptor en una bipirámide de base triangular

1.2 Estaño

El estaño es un elemento del grupo 14 con número atómico 50 y configuración electrónica $[Kr]4d^{10}5s^25p^2$. Tiene tres alótropos: estaño α o “estaño gris” (estructura de diamante); estaño β o “estaño blanco”; y estaño γ . Los dos últimos son metálicos con estructuras compactas. El estaño también tiene diversos isótopos, entre los que destacan ^{117}Sn y ^{119}Sn por tener espines apropiados para resonancia magnética nuclear (RMN).^{5,6}

El estaño se conoce desde la edad del bronce y se encuentra naturalmente en forma de SnO_2 (casiterita), que se somete a un tratamiento de lavado, tostado, reducción por carbón y refinado para obtener el estaño blanco, que es maleable, poco tenaz, con una densidad de 7.3g/ml y funde a los 231°C. Además, tiene una estructura fibrosa cristalina que se pone de manifiesto cuando, al doblar un trozo, emite un ruido particular que se conoce como grito del estaño.^{5,6}

Dada la resistencia que tiene a la corrosión, se usa para proteger el hierro y el cobre así como para la elaboración de envases ligeros. Aleado con el hierro forma la hojalata,

empleada en la industria de la conservación, y con el antimonio y el plomo constituye el metal tipográfico en el que se funden los caracteres de imprenta. Sirve también para la fabricación y reparación de utensilios domésticos, y como componente de soldaduras especiales.^{5,6}

No se oxida a temperatura ambiente, pero arde al rojo vivo y se transforma en dióxido (SnO_2). Los álcalis lo disuelven en caliente, y el óxido, al combinarse con estos, da estannatos. El ácido nítrico lo ataca a temperatura ambiente, mientras que el sulfúrico lo hace en caliente y con lentitud, por último, se combina con los halógenos en frío.^{5,6}

El estaño forma predominantemente enlaces covalentes con otros elementos pero estos enlaces exhiben un alto grado de carácter iónico, con el estaño actuando usualmente como el miembro electropositivo. El enlace carbono-estaño es estable al agua y al oxígeno atmosféricos a temperatura ambiente y es bastante estable al calor, pero los ácidos fuertes, halógenos y otros agentes electrofílicos lo rompen.^{5,6}

En los hidróxidos de triorganoestaño, el estaño actúa anfotéricamente, ya que generalmente se comportan como bases inorgánicas, pero las bases fuertes remueven el protón en ciertos hidróxidos de triorganoestaño. El enlace doble estaño oxígeno no existe por lo que SnO_2 o cualquier óxido de estaño orgánico son compuestos poliméricos. Los halogenuros de organoestaño son compuestos reactivos y a causa de su carácter iónico rápidamente experimentan reacciones de metátesis. A diferencia del carbono, el estaño muestra mucho menos tendencia a formar cadenas de átomos de estaño enlazados directamente, aunque se conocen algunos compuestos con enlaces estaño-estaño (por ejemplo hexaorganodiastaño) el enlace estaño- estaño se rompe con facilidad por oxígeno, halógenos y ácidos.⁷

1.3 Resonancia magnética nuclear de ^{119}Sn

La resonancia magnética nuclear es uno de los métodos físicos para obtener información estructural y para el estudio de interacciones intra- e intermoleculares; por tal motivo, la RMN de ^{13}C y ^1H han sido empleadas para la elucidación estructural de compuestos organoestaño mediante los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento de las señales satélite observadas en espectros de ^1H y ^{13}C .⁷

La resonancia magnética nuclear de estaño 119 (RMN de ^{119}Sn) es una técnica espectroscópica sensible para determinar el ambiente de coordinación en solución del átomo de estaño en muchos de sus compuestos; esta sensibilidad ha llevado a establecer que la señal del átomo de estaño tiende a desplazarse entre 150 y 200 ppm hacia frecuencias bajas al aumentar en uno el número de coordinación en el átomo de estaño.^{8,9} Así, no obstante que los desplazamientos dependen en parte de la naturaleza de los sustituyentes en el átomo de estaño, los intervalos siguientes han sido propuestos para algunos complejos de estaño (IV) con diferente número de coordinación: +120 a -145 ppm para compuestos tetracoordinados, -150 a -250 ppm para compuestos pentacoordinados, -300 a -500 para compuestos hexacoordinados, y -700 a -800 para compuesto heptacoordinados.^{8,10}

Otro aspecto relevante en el análisis de los espectros de RMN de ^{119}Sn es el acoplamiento entre éste y otros núcleos. Así, por ejemplo, la magnitud de la constante de acoplamiento (J) aumenta con el incremento de la densidad de electrones s en el enlace carbono-estaño. Lo anterior se puede relacionar con el número de enlaces que forma el estaño de acuerdo al modelo de Enlace-Valencia. Así, la constante de acoplamiento a un enlace de un átomo de carbono con un átomo de estaño hexacoordinado octaédrico (hibridación sp) es mayor que la constante de acoplamiento carbono-estaño pentacoordinado con geometría de bipirámide de base triangular (hibridación sp^2) y ésta a la vez es mayor que la constante de acoplamiento carbono-estaño tetracoordinado tetraédrico con hibridación sp^3 , siendo posible en esta forma

predecir en base a la constante de acoplamiento el número de coordinación del átomo de estaño.^{7,11,12,13}

R. William y colaboradores han concluido que compuestos trialkylestano tetracoordinados exhiben valores de las constantes de acoplamiento a un enlace en el intervalo de 500-650 Hz y compuestos trialkylestano pentacoordinados exhiben acoplamientos en el intervalo de 650-850 Hz, y adicionalmente observaron que una constante de acoplamiento en este último intervalo es característica para una geometría de una bipirámide trigonal alrededor del átomo de estaño.⁷

Holecek y colaboradores observaron que la magnitud de la constante de acoplamiento a un enlace carbono-estaño [$^1J_{13C-119Sn}$] está en función del número de coordinación de compuestos triorganoestaño, siendo compuestos tetracoordinados si la constante de acoplamiento se encuentra en el rango de 327 a 387 Hz o pentacoordinados si la constante se encuentra entre 442 y 509 Hz.¹⁴ Holecek y colaboradores también reportaron que compuestos de trifenilestano tetracoordinados exhiben constantes de acoplamiento [$^1J_{13C-119Sn}$] en el rango de 550-650 Hz y sus análogos pentacoordinados en el rango de 750-850 Hz.¹⁵

1.4 Nomenclatura de heterociclos

El sistema de nomenclatura aceptado por la IUPAC empleado para nombrar monociclos de 3 a 10 miembros saturados ó insaturados, conteniendo mercurio, boro y algunos heteroátomos de los grupos principales 4-7, fue introducido independientemente por Hantzsch en 1887 y Widman en 1888, y se basa en mencionar a los heteroátomos mediante el uso de prefijos y al tamaño del ciclo con sufijos, los cuales varían dependiendo si el ciclo es saturado ó insaturado. Para fines de este trabajo de tesis, es relevante enfocarse en los prefijos oxa-, tia- y estana- que hacen referencia a los heteroátomos oxígeno, azufre y estaño respectivamente, así como los sufijos -ecina y -ecano para ciclos de diez miembros insaturados y saturados respectivamente.

Para indicar que hay dos o más heteroátomos del mismo elemento se agrega un prefijo numérico apropiado como “di”, “tri”, etc., al prefijo del heteroátomo, y para indicar sus posiciones se numera el ciclo comenzando en uno de los heteroátomos y siguiendo en dirección que dé el número más bajo a los otros heteroátomos.

Cuando el heteromonociclo contiene dos o más heteroátomos distintos la numeración se realiza como se ha indicado, iniciando con el heteroátomo más electronegativo; por ejemplo, cuando el heterociclo contiene oxígeno y azufre la numeración inicia en el átomo de oxígeno.

Cuando hay átomos en el ciclo unidos sólo por enlaces sencillos, los hidrógenos en estos átomos se mencionan en el nombre mediante el número que ocupa el átomo al que están unidos dentro del anillo y la letra H.

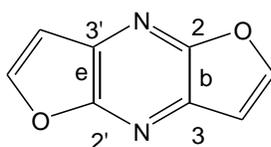
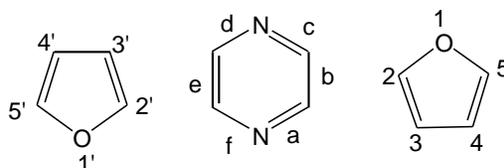
Cuando los heterociclos no contienen el número máximo de insaturaciones no acumulativas posibles, se pueden nombrar de dos formas. La primera consiste en adicionar los prefijos “dihidro”, “tetrahidro”, etc., al nombre que indica el número máximo de enlaces dobles no acumulativos. La segunda forma menos empleada consiste en adicionar los prefijos “didehidro”, “tetradehidro”, etc., al nombre que indica una estructura saturada. Por último, para determinar por donde se empieza a numerar estos compuestos así como la dirección en que se lleva a cabo se da preferencia a los heteroátomos y a los hidrógenos sobre los prefijo hidro ó dehidro,¹⁶ ejemplo:



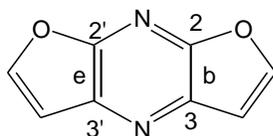
(3,6-dihidro-2H-fosfepina) ó (1,2,4,5-tetradehidrofosfepano).

Cuando el heterociclo está fusionado con otros ciclos se utiliza como nombre base el del heterociclo y se le adicionan prefijos como benzo-, furo-, o nafto-, para indicar que el heterociclo está unido a otros ciclos como el benceno, furano o naftaleno. Además ya

que es necesario indicar en que posición están unidos los anillos, se le asignan las letras a, b, c, etc., a los enlaces del heterociclo, comenzando en el enlace 1-2, y en caso de que el heterociclo esté unido a anillos en los que a diferencia del benceno no todos los enlaces son iguales es necesario numerar dicho anillos para distinguir estructuras isómeras,¹⁷ ejemplo:

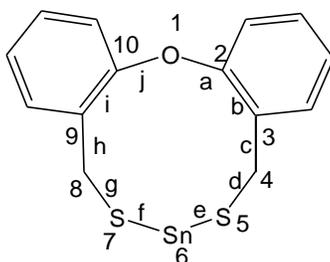


difuro[2,3-b:2'.3'-e]pirazina



difuro[2,3-b:3'.2'-e]pirazina

Con base en las reglas mencionadas, y considerando que no pueden existir más enlaces dobles en el heterociclo debido a la naturaleza de los heteroátomos; el nombre general propuesto para los complejos preparados es:



Dibenzo-[b,i]-4H,8H-[1,5,7,6]-oxaditiaestanecina.

1.5 Referencias

-
- ¹ J. I. Musher, *Angew. Chem. Int. Edit.*, (1969), 8, 54-59
 - ² Francis E. Carey *Organic Chemistry* 4^a Ed. Mc Graw-Hill ,2001 EUA, capítulo 8.
 - ³ S. González Montiel, Estudio estructural de dibenzometalocinas conteniendo elementos de los grupos 14 y 15: efectos estructurales ocasionados por una interacción intramolecular transanular donador-aceptor, Tesis de doctorado, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, (2007).
 - ⁴ Katsutishi Kobayashi, *Synthesis and Characterization of Unusual Valent Organocationic Chalcogen Species*, Tesis de Doctorado, University of Tsukuba, (2000).
 - ⁵ J. Daintith, *Diccionario especializado de química*, grupo editorial norma, México, (2005).
 - ⁶ R. G. Pelayo y G., *enciclopedia metódica Larousse en color tomo 6*, segunda edición, Ediciones Larousse, S.A. de C.V., México, (1988).
 - ⁷ Wajid Rehman Gora, *Synthesis and Characterization of Organotin(IV) Complexes with Donor Ligands*, Tesis de Doctorado, Gomal University, (2005).
 - ⁸ D. Dakternieks, J. H. Zhu, D. Masi, C. Mealli, *Inorg. Chem.*, (1992), 31, 3601.
 - ⁹ J. C. Lindon, G. E. Tranter, J. L. Holmes, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, three volume set (volume 1-3), Elsevier, (2000).
 - ¹⁰ L. B. López Feliciano, *Hipervalencia en Dibenzometalocinas vía interacciones donador-aceptor. Un estudio estructural*. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, (2007).
 - ¹¹ Umme Salma, *Synthesis and Characterization of Biologically Active Organotin Compounds Containing Silicon and Germanium*, Tesis de Doctorado, Quaid-i-Azam University, (2003).
 - ¹² B. Wrackmeyer and G. A. Webb (Ed.), "Annual Reports on NMR Spectroscopy", ¹¹⁹Sn NMR parameters, Vol. 16, Academic press, Londres, 73 (1985).
 - ¹³ A. G. Davies, P. J. Smith, in G. Wilkinson (Ed.), "Comprehensive Organometallic Chemistry", The Synthesis, Reactions and Structures of Organotin Compounds, Vol. 2, Pergamon, New York, 519 (1982).
 - ¹⁴ X. Q. Song, X. N. Fang, Q. L. Xie, J. Li, *Chinese Chemical Letters*, (1999), 10, 285. y referencias ahí citadas.
 - ¹⁵ L. L. Yeap, S. G. Teoh, *J. Coord. Chem.*,(2003), 56, 701. y referencias ahí citadas.
 - ¹⁶ W. H. Powell, *Pure & appl. Chem.*, (1983), 55, 409.
 - ¹⁷ L. A. Paquete, *Fundamentos de química heterocíclica*, editorial Limusa, S.A. de C.V. México, (2006).

Antecedentes

2. Antecedentes

2.1 Ciclos de ocho miembros

Diversos estudios realizados para el ciclooctano y sus derivados sustituidos han mostrado mediante difracción de rayos X y cálculos teóricos que existen por lo menos diez conformaciones estables (figura 2.1) y con base en esta estabilidad, las conformaciones se han clasificado en cuatro familias diferentes que son:^{1,2}

1^a. La familia que contiene las conformaciones energéticamente más estables: bote-silla (B-S) y bote torcido-silla (BT-S).

2^a. La familia que comprende las conformaciones resultantes de la interconversión entre las conformaciones bote-silla y bote torcido-silla: corona (C), silla-silla (S-S) y silla torcida-silla (ST-S).

3^a. La familia en que se agrupan las conformaciones bote (B), bote torcido (BT) y bote-bote (B-B).

4^a. La última familia que incluye las conformaciones silla (S) y silla torcida (ST).

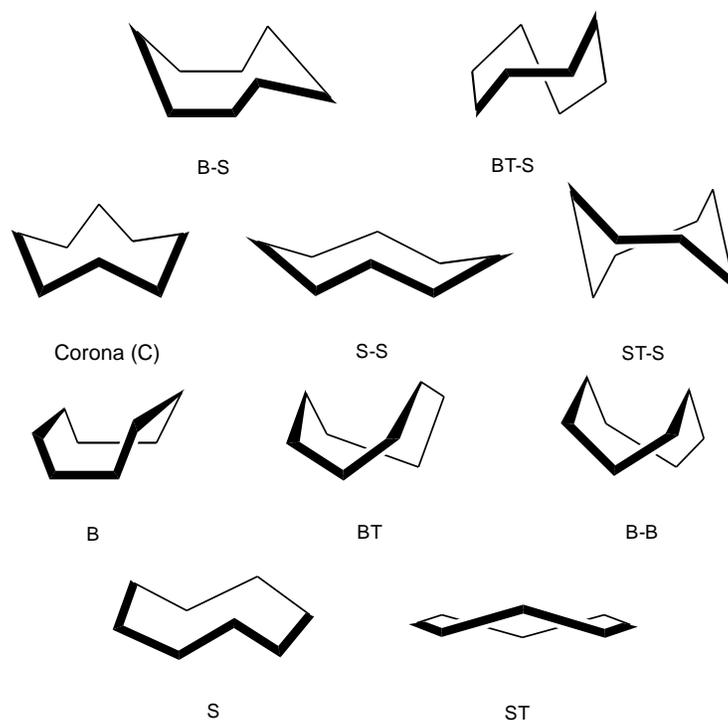


Figura 2.1. Conformaciones de anillos de ocho miembros.

El número de conformaciones aumenta cuando se sustituyen algunos grupos CH_2 del ciclooctano por heteroátomos con características donadoras (NR, O, S o Se) y/o aceptoras (Ge, Sn, Pb, As, Bi o Sb), en posiciones que favorecen interacciones donador-aceptor, o disminuye cuando se le proporciona mayor rigidez al anillo a través de grupos voluminosos o insaturaciones.¹

2.2 Metalocanos

Los metalocanos son ciclos saturados de ocho miembros en los que está presente un átomo aceptor de los grupos 14 ó 15 y además contienen átomos donadores como oxígeno, azufre y nitrógeno en posiciones especiales (figura 2.2) que hacen que la conformación tomada por el ciclo se modifique, motivo por el cual este tipo de compuestos ha sido objeto de numerosos estudios en solución por RMN de ^1H y en estado sólido por difracción de rayos X de monocristal. Estos estudios han demostrado la presencia de una interacción transanular donador-aceptor (D---A) que además de ser la que da lugar a que la conformación del ciclo se modifique, también propicia cambios en el número y en la geometría de coordinación de A.

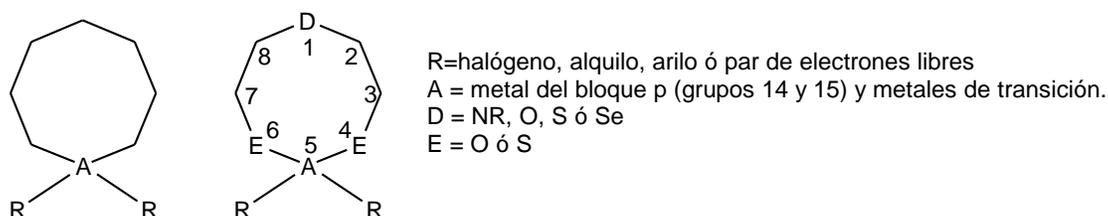


Figura 2.2. Estructura general de los metalocanos (izquierda) y de los metalocanos sustituidos en las posiciones 1, 4 y 6 (derecha).

Los estudios de análisis conformacional, han revelado que los metalocanos exhiben en solución un equilibrio dinámico entre las diferentes posibilidades conformacionales (silla-silla, bote-silla y su enantiómero y bote-bote), mientras que en estado sólido no hay tendencia pero se ha observado que la conformación del anillo de ocho miembros está determinada por la magnitud de la interacción transanular entre A y D que conduce a un aumento en el número de coordinación de A, ya que si la interacción secundaria es lo suficientemente fuerte la conformación adoptada es bote-bote como en

$[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}(\text{SCH}_2)_2]^3$ ó $[\{\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\}\text{As}][\text{GaCl}_4]^4$, pero si la interacción decrece, la conformación favorecida es de bote-silla ó silla-silla.⁵ Como se observa en los trabajos sobre metalocanos con A= Ge y Sb del tipo $[\{\text{D}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\}\text{ARR}']$ reportados por Draeger⁶ donde si D = O, el ciclo exhibe una conformación silla-silla y cuando D = S una conformación bote-silla.

2.2.1 Metalocanos de estaño (IV)

Para distinguir a los metalocanos en función del átomo metálico que posea el anillo de ocho miembros, se sustituye el prefijo “metalo” por otro que haga referencia específicamente a cada metal, de tal manera, que siendo el prefijo “estana” el que hace referencia al átomo de estaño, los metalocanos que tienen como átomo metálico al estaño son llamados estanocanos. Dentro de los estanocanos sustituidos, los que tienen fórmula molecular $[\{\text{D}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\}\text{SnR}_2]$ (E=O, S, CH₂; D=O, S, NR, PR; R = halógeno, alquilo, arilo) constituyen uno de los grupos de compuestos de organoestaño más estudiados por tener al átomo de estaño pentacoordinado, resultado de una interacción transanular del tipo donador-aceptor D---Sn (figura 2.3), llegando a existir reportes de series completas de estanocanos como las hechas por Cea⁵ ó Jurkschat,⁷ quienes han logrado cristalizar algunos compuestos y determinar la conformación de su ciclo de ocho miembros, tabla 2.1.

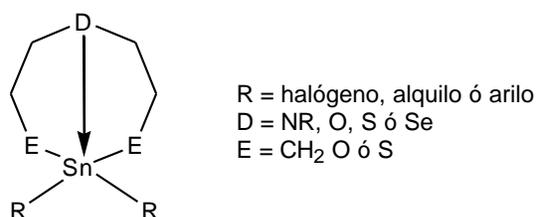


Figura 2.3. Interacción transanular D---Sn en estanocanos.

Tabla 2.1. Conformaciones de los ciclos de ocho miembros en los estanocanos sintetizados por Cea o Jurkschat.

Compuesto	Conformación (anillo central)	Referencia
$[\{O(CH_2CH_2S)_2\}Sn(^nBu)(S_2CNC_4H_8)]$	Bote-Silla	4
$[(MeN\{(CH_2)_3\}_2)SnCl_2]$	Bote-Silla	6
$[(O\{(CH_2)_3\}_2)SnCl_2]$	Silla-Silla	6
$[(S\{(CH_2)_3\}_2)SnCl_2]$	Bote-Bote	6

En diversos estudios se ha observado que la geometría adoptada alrededor del átomo de estaño es bipiramidal de base triangular. La electronegatividad de los átomos E y D es determinante en la posición que ocupan en dicho arreglo geométrico, es decir, si E es más electronegativo que D, entonces E ocupa posiciones axiales y D posiciones ecuatoriales y viceversa; en estos arreglos también influye la naturaleza del ligante R (figura 2.4).

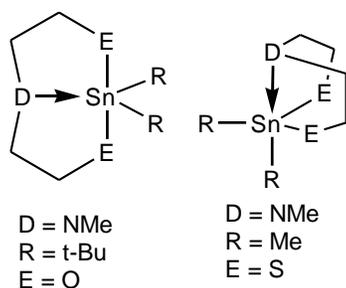


Figura 2.4. Distribución de E y D alrededor del átomo de estaño con arreglo de bipirámide de base triangular en función de la electronegatividad.

La electronegatividad de D también determina la magnitud de la interacción donador-aceptor y la conformación adoptada por el anillo de ocho miembros en estos compuestos, ya que si la electronegatividad de E es grande su interacción con Sn suele ser fuerte y la conformación del ciclo generalmente es silla-silla (cuando E=O) y si la electronegatividad de E disminuye, la interacción de E con Sn se debilita y la conformación tomada por el ciclo es bote-silla (cuando E=S).^{5,7}

2.3 Dibenzometalocinas

Las dibenzometalocinas son una variante de los metalocanos en las que el ciclo de ocho miembros está formado por cuatro átomos de carbono provenientes de dos anillos aromáticos, un centro metálico y tres átomos más que generalmente son carbono, nitrógeno ó calcógenos (principalmente oxígeno y azufre). De todas las posibles dibenzometalocinas son de especial interés las que presentan esos heteroátomos ya que debido a su carácter donador promueven la hipervalencia del centro metálico cuando se encuentran en posiciones opuestas a éste (posiciones 1 y 5) mediante una interacción de tipo donador-aceptor (figura 2.5). Además, la preparación y estudio de estos compuestos también es de interés biológico ya que algunos estudios comparan su actividad con la de metaloproteínas y metaloenzimas.^{1,8, 9, 10,11}

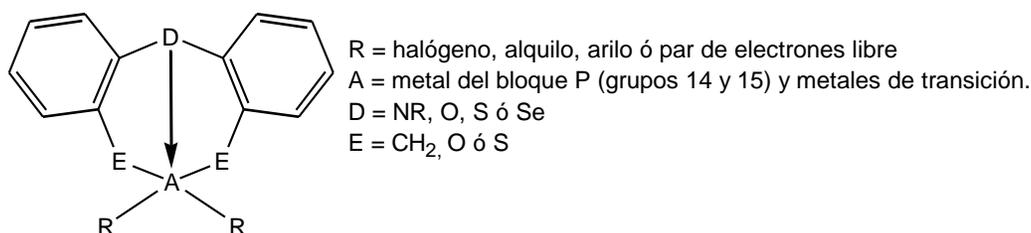


Figura 2.5. Estructura general de dibenzometalocinas con interacción transanular 1,5.

Algunos ejemplos de estos compuestos son los trabajos realizados con As(III),¹² Sb(III)¹⁵ y Ge(IV)¹³ con E = S y D = S ó O, en los que se estudió por medio de difracción de rayos X y cálculos teóricos la influencia de los ligantes exocíclicos observándose que cuando se trata de halogenuros, la interacción D---A es fuerte y se debilita cuando son sustituidos por grupos orgánicos.

Debido a la presencia de los anillos aromáticos, el heterociclo tiene mayor rigidez y el número de conformaciones que puede adoptar es menor que en los metalocanos, restándole influencia a la interacción transanular sobre dicha conformación, pues como se ha observado en las dibenzometalocinas de Ge¹³ y Pb¹⁴ (tabla 2.2) la conformación bote torcido es preferida en todos los casos sin importar que el átomo donador sea oxígeno o azufre y los ligantes exocíclicos de naturaleza orgánica o halogenuros. Así, la interacción donador-aceptor hace que el ciclo de ocho miembros en las

dibenzometalocinas adquiera arreglos diferentes a los del ciclooctano, y por lo tanto puede ser usada como herramienta para controlar estabilidades y conformaciones.¹⁵

Tabla 2.2. Conformación del anillo central en dibenzometalocinas de Ge y Pb.

Compuesto	Conformación del anillo central	Referencia
$[\{S(C_6H_4S)_2\}Ge(Cl)(Ph)]$	Bote torcido	12
$[\{S(C_6H_4S)_2\}Ge(Br)(Ph)]$	Bote torcido	12
$[\{S(C_6H_4S)_2\}GePh_2]$	Bote torcido	12
$[\{O(C_6H_4S)_2\}Ge(Cl)(Et)]$	Bote torcido	12
$[\{O(C_6H_4S)_2\}GePh_2]$	Bote torcido	12
$[\{S(C_6H_4S)_2\}PbPh_2]$	Bote torcido	13
$[\{O(C_6H_4S)_2\}PbPh_2]$	Bote torcido	13

2.3.1 Dibenzoestanocinas

Este tipo de dibenzometalocinas que tienen como átomo metálico al estaño, al igual que los estanocanos, se mencionan en un subapartado del tema principal dibenzometalocinas por ser ambos sistemáticamente semejantes a los compuestos de estaño que se describen en este trabajo ya que difieren sólo en el tamaño del heterociclo (figura 2.6).

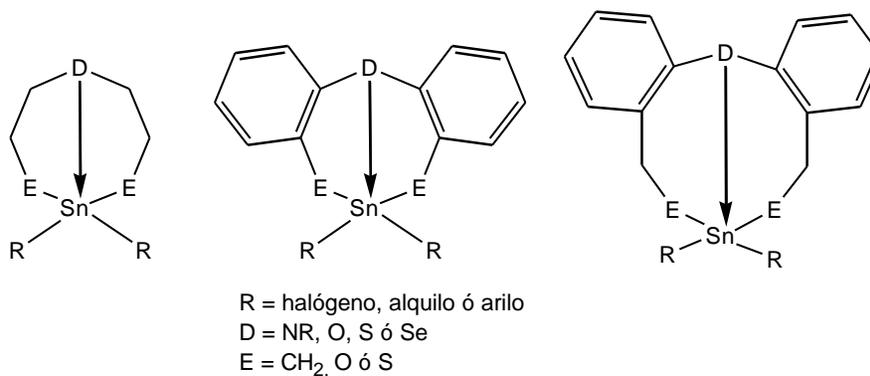


Figura 2.6. Estructuras generales de los estanocanos (izquierda), dibenzoestanocinas (centro) y compuestos de estaño descritos en este trabajo (derecha).

Como ejemplo de este tipo de compuestos se tienen a los reportados por González¹⁴ y Guzmán,¹ quienes lograron cristalizar algunos compuestos y realizaron estudios de difracción de rayos X de monocristal. Los resultados mostraron que se encuentra presente la interacción transanular 1,5 entre el estaño y el átomo donador (O ó S) modificando el número de coordinación del átomo de estaño de 4 a 5 y distorsionando su geometría de coordinación en diferente grado (dependiendo de su magnitud, se distorsiona de tetraédrica a bipirámide de base triangular). También, de acuerdo a la relación entre los ángulos de torsión en el ciclo de ocho,² se observa que la conformación adoptada por dicho ciclo es, en todos los casos, del tipo bote torcido con simetría C_1 . Además, informaron la estructura de una dibenzoestanocina que contiene al ligante diazufrado $-S_2CNEt_2$ actuando como ligante bidentado hacia el átomo de estaño a través de una segunda interacción secundaria; esta coordinación genera un aumento del número de coordinación a 6. Esta hexacoordinación se ha observado también en el compuesto espirocíclico de fórmula molecular $[\{(O(C_6H_4S)_2)_2\}Sn]$ en el que el estaño tiene una geometría tetraédrica doblemente apicada (tabla 2.3).

Tabla 2.3. Dibenzoestanocinas reportadas por González y Guzmán.

Compuesto	Conformación del anillo central	# De coord. de Sn	Ref
$[\{S(C_6H_4S)_2\}Sn(Cl)(Ph)]$	Bote torcido	5	13
$[\{S(C_6H_4S)_2\}Sn(Br)(Ph)]$	Bote torcido	5	13
$[\{S(C_6H_4S)_2\}SnPh_2]$	Bote torcido	5	13
$[\{S(C_6H_4S)_2\}Sn(I)(Ph)]$	Bote torcido	5	13
$[\{S(C_6H_4S)_2\}SnCl_2]$	Bote torcido	5	13
$[\{S(C_6H_4S)_2\}Sn(Ph)(S_2CNEt_2)]$	Bote torcido	6	13
$[\{S(C_6H_4S)_2\}SnI_2]$	Bote torcido	5	1
$[\{(O(C_6H_4S)_2)_2\}Sn]$	-----	6	1

2.4 Homociclos de diez miembros

Hendrickson informó en 1967 una clasificación de las conformaciones del ciclodecano, de acuerdo a la cual existen 12 conformaciones para el ciclodecano y sus derivados sustituidos (figura 2.7), siendo la conformación denominada bote-silla-bote la obtenida experimentalmente en la mayoría de los cristales. una evidencia más en favor de la preferencia por la conformación bote-silla-bote B-S-B, fue obtenida a partir de cálculos de la energía de tensión, observándose que las conformaciones bote torcido-silla BT-S y bote torcido-silla-silla BT-S-S están muy cercanas en energía a la forma B-S-B; ya se han encontrado compuestos con estas conformaciones como es el caso del ácido 1,1,5,5-tetrametilciclodecano-8-carboxílico que presenta ambas conformaciones en proporciones 80% BT-S y 20 % BT-S-S.^{16,17}

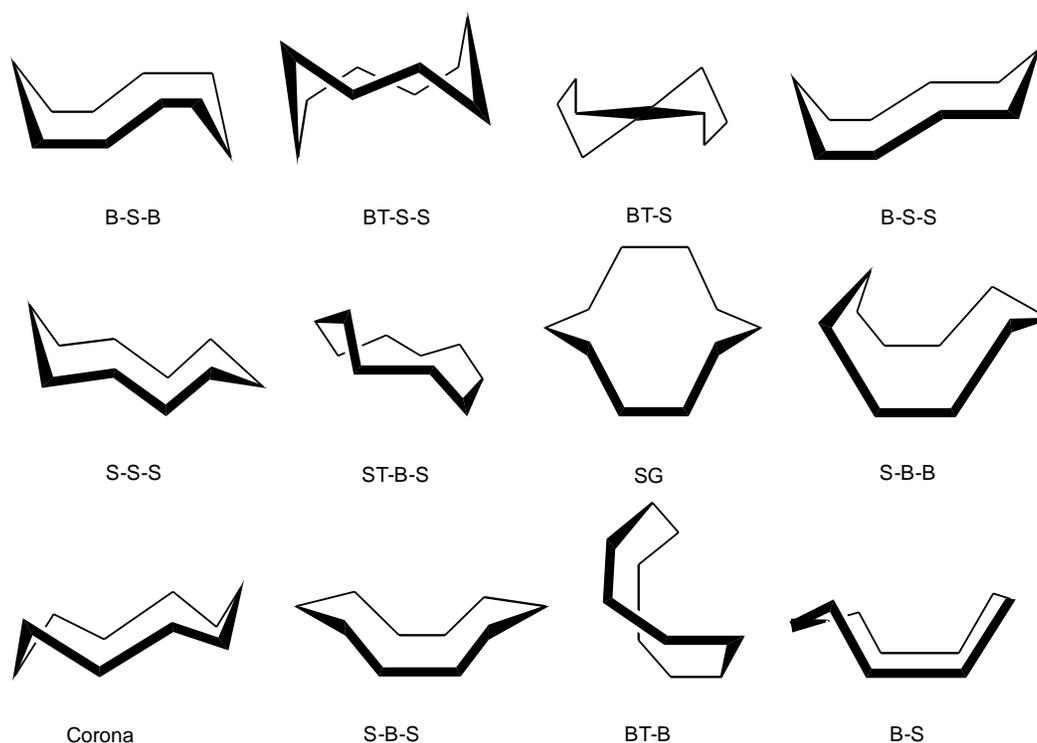


Figura 2.7. Conformaciones de anillos de diez miembros.

La preferencia de los ciclos de diez miembros para la conformación B-S-B parece estar presente también en ciclos análogos que están constituidos por más de un tipo de átomo, como se observa en el trabajo reportado por Santillán¹⁸ quien sintetizó una serie

de sistemas cíclicos de diez miembros formados por dos unidades boronato, en los que la conformación adoptada por el anillo es bote-silla-bote.

De acuerdo a lo observado con los anillos de ocho miembros, se puede esperar que el número de conformaciones cambie al sustituir algunos grupos CH₂ del ciclodecano por heteroátomos con características donadoras (NR, O, S o Se) yceptoras (Ge, Sn, Pb, As, Bi o Sb) en posiciones que favorezcan interacciones donador-ceptor, o cuando se le proporciona mayor rigidez al anillo a través de grupos voluminosos o insaturaciones.^{1,5,7,14}

2.5 Heterociclos de 10 miembros con átomos donadores y aceptores en posiciones relativas 1,6

La síntesis de complejos que involucra la formación de heterociclos de diez miembros que contienen en su estructura un átomo donador D y un átomo aceptor A en posiciones relativas 1,6 ha sido recientemente estudiada.¹⁹ Holmes reporta que en compuestos de este tipo se presentan interacciones de tipo transanular entre el átomo donador y el átomo aceptor más cortas que la suma de los radios de van der Waals.

En general se puede mencionar que de los heterociclos de diez miembros conocidos que presentan interacción transanular entre átomos donadores y aceptores en posiciones relativas 1,6 los más abundantes, son complejos derivados de aminas terciarias N(R)₃ (R = CH₂CH₂CH₂EH o CH₂C₆H_{4-n}R_nEH) (n = 0, 1, 2; E = O, S) que se enlazan al centro metálico con los tres grupos E para formar anillos tricíclicos de seis miembros vía la interacción transanular del nitrógeno (D) hacia el centro metálico (A) o con dos grupos para formar anillos bicíclicos de seis miembros, dejando libre el tercer grupo o utilizándolo para enlazarse a otros átomos aceptores (Si,^{19,20,21,22} P,^{19,23} B,²⁴ Sn,²⁵ Ga,²⁶ In²⁶) (figura 2.8).

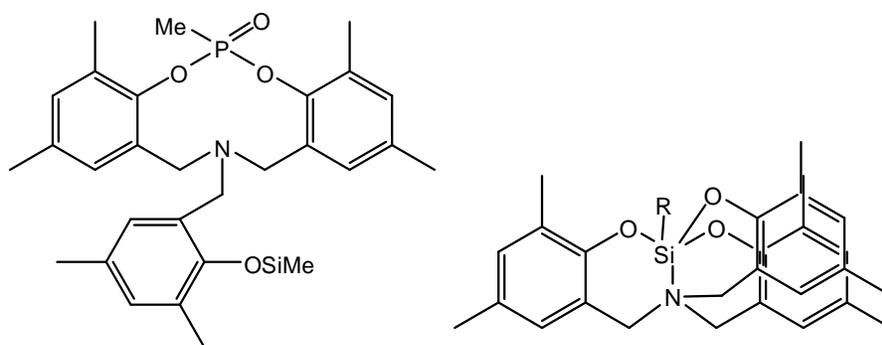


Figura 2.8. Ejemplos de las formas en las que se enlazan las aminas terciarias al centro aceptor.

También Agapie,^{27,28} ha reportado compuestos de furano, tiofeno o piridina disustituidos con grupos fenolato ($C_6H_2R_2OH$) siendo O, S o N el átomo donador respectivamente y formando complejos derivados de tántalo, zirconio y titanio (figura 2.9).

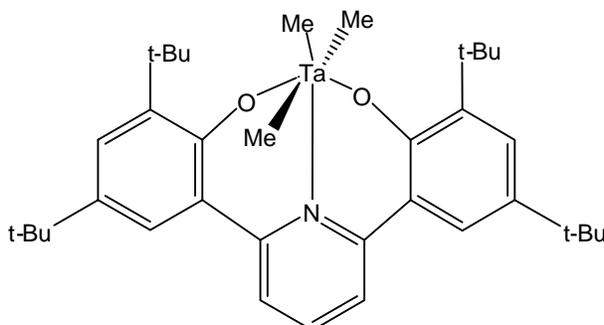


Figura 2.9. Ejemplo de heterociclos de diez miembros que presentan interacción donador-aceptor entre los átomos 1,6, en los que el átomo donador proviene de un compuesto aromático.

2.6 Referencias

- ¹ E. Guzmán Percástegui, Hipervalencia en dibenzoestanocinas vía interacciones D---Sn (D=O, S). Un estudio estructural, Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, (2007).
- ² J. E. Anderson, E. S. Glazer, D. L. Griffith, R. Knorr, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* (1969), 91, 1386.
- ³ Z. J. Jun, D. W. Xin, H. S. Min, X. S. Qing, W. L. Sheng, W. X. Tao, *Inorg. Chem. Commun.* (2003), 6, 387.
- ⁴ N. Burford, T.M. Parks, P.K. Bakashi, T.S. Cameron, *Angew. Chem. Int. Ed.* (1994), 33, 1267.
- ⁵ R. Cea Olivares, V. García Montalvo, R. A. Toscano, A. Gómez Ortiz, R. Ferrari Zijlstra, P. García y García, A. M. Cotero Villegas, M. López Cardoso, *Rev. Soc. Quím. Méx.* (2000), 44, 176.
- ⁶ a) Dräguer, M. Z. *Anorg. Allg. Chem.* (1979), 423, 53. b) Dräguer, M.;Engler, R, *Chem. Ber.* (1975), 108, 17. c) Dräguer, M. Z. *Anorg. Allg. Chem.* (1974), 405, 183.

-
- ⁷ K. Jurkschat, J. Schilling, C. Muegge, A. Tzschach, J. M. Piret, M. V. Meerssche, M. Gielen, R Willem, *Organometallics*, (1988), 7, 38.
- ⁸ D. Martínez Otero, Estudio de la capacidad coordinante de ligantes tricalcogenados promotores de interacciones D---A en heterociclos de ocho miembros (D=O, S; A=Te^{II}, Al^{III}, Ga^{III}, In^{III}). Un estudio estructural, Tesis de Maestría, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, (2008).
- ⁹ D. Sellman, D. Haussinger y F. W. Heinemann. *Eur. J. Inorg. Chem.*, (1999), 36, 1715.
- ¹⁰ D. Sellman, K. P. Peters, R. M. Molina y F. W. Heinemann. *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2003), 903.
- ¹¹ D. Sellman, K. Engj, F. W. Heinemann y J. Sieler. *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2000), 1079.
- ¹² S. González, N. Andrade, J. G. Alvarado Rodriguez, *Eur. J. Inorg. Chem.*(2006), 3762.
- ¹³ S. González, N. Andrade, V. G. Montalvo, J. A. Cogordan, J. G. Alvarado Rodriguez, *Eur. J. Inorg. Chem.*(2006), 4752.
- ¹⁴ S. González, Estudio Estructural de Dibenzometalocinas Conteniendo Elementos de los Grupos 14 y 15: Efectos Estructurales Ocasionados por una Interacción Intramolecular Transanular Donador-Aceptor, Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, (2007).
- ¹⁵ J. G. Alvarado Rodríguez, N. Andrade, S. González, G. Merino y A. Vela, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003), 3554.
- ¹⁶ R. L. Hilderbrandt, J. D. Wieser, L. K. Montgomery, *J. Am. Chem. Soc.* (1973), 95, 8598.
- ¹⁷ E. A. Noe, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* (1972), 94, 2020.
- ¹⁸ H. Hölpfl, M. Sánchez, V. Barba, N. Farfán, S. Rojas, R. Santillan, *Inorg. Chem.* (1998), 37, 1679.
- ¹⁹ A. Chandrasekaran, R. O. Day, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.*, (2000), 39, 5683.
- ²⁰ N. V. Timosheva, A. Chandrasekaran, R. O. Day, R. R. Holmes, *Organometallics*, (2001), 20, 2331.
- ²¹ A. Chandrasekaran, R. O. Day, R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.*, (2000), 122, 1066.
- ²² A. Chandrasekaran, R. O. Day, R. R. Holmes, *Organometallics*, (1998), 17, 5114.
- ²³ N. V. Timosheva, A. Chandrasekaran, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.*, (2004), 43, 7403.
- ²⁴ A. Mitra, L. J. DePue, J. E. Struss, B. P. Patel, S. Parkin, D. A. Atwood, *Inorg. Chem.*, (2006), 45, 9213.
- ²⁵ F. E. Hahn, A. D. Klingemann, T. Lügger, *Z. Naturforsch.*, (2003), 58b, 1030.
- ²⁶ R. J. Motekaitis, A. E. Martell, S. A. Koch, J. Hwang, D. A. Quarless, Jr., M. J. Welch, *Inorg. Chem.*, (1998), 37, 5902.
- ²⁷ T. Agapie, M. W. Day, J. E. Bercaw, *Organometallics*, (2008), 27, 6123.
- ²⁸ T. Agapie, L. M. Henling, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, J. E. Bercaw, *Organometallics*, (2008), 27, 6245.

Objetivos

3. Objetivos

3.1 Objetivo general

Realizar un estudio de hipervalencia en compuestos de estaño que contienen ligantes tricalcogenados capaces de formar anillos heterocíclicos de diez miembros, en los que puede estar presente una interacción donador-aceptor.

3.2 Objetivos particulares

3.2.1 Sintetizar ligantes calcogenados que contengan un átomo donador D en posición adecuada y que permitan la formación de anillos de diez miembros.

3.2.2 Realizar reacciones entre ligantes tricalcogenados con diversos compuestos de estaño para obtener compuestos del tipo dibenzoestanecinas, en donde se puede presentar una interacción transanular 1,6.

3.2.3 Estudiar el efecto de los sustituyentes (R) sobre las propiedades estructurales de las dibenzoestanecinas.

3.2.4 Comparar los resultados obtenidos de los estudios estructurales de las dibenzoestanecinas con compuestos del tipo dibenzoestanocinas, en los que está presente un anillo heterocíclico de menor tamaño (ocho miembros).

Parte experimental

4 Parte experimental

4.1 Material y equipo

Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de dinitrógeno mediante el uso de técnicas de Schlenk.¹ Los disolventes fueron secados y destilados antes de su uso por métodos convencionales. Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Mel-Temp II y se informan sin corregir. Los espectros se obtuvieron de los siguientes equipos: Los espectros de IR se obtuvieron en el intervalo 4000-400 cm^{-1} en solución de CHCl_3 en película de CsI y los espectros Raman fueron obtenidos en el intervalo de 3600 a 100 cm^{-1} con resolución de 4 cm^{-1} y potencias de 420 mW para el compuesto **1**, 60 mW para el compuesto **2**, 420 mW para el compuesto **3**, 450 mW para el compuesto **4**, 360 mW para el compuesto **5**, 420 mW para el compuesto **6** y 420 mW para el compuesto **7**, en un espectrofotómetro FT-IR Perkin-Elmer System 2000. Todos los espectros de masas fueron obtenidos mediante ionización por impacto electrónico. Los espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y ^{119}Sn se obtuvieron en un espectrofotómetro JEOL Eclipse 400 a una frecuencia de ^1H ; 399.78, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$; 100.53 MHz y ^{119}Sn 149.03 MHz. Los desplazamientos químicos están dados en ppm, utilizando como referencia la frecuencia del TMS para ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y ^{119}Sn .

Cristales de buena calidad del compuesto **7** fueron crecidos por evaporación lenta de una solución de cloroformo y fueron analizados por difracción de rayos X de monocristal. Los datos fueron colectados a 141 K en un equipo Oxford Diffraction Xcalibur 3 CCD usando una radiación de Mo- $K\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, monocromador de grafito). Los datos fueron integrados, ordenados y promediados mediante el programa CrysAlis². Los datos obtenidos fueron tratados utilizando el paquete de software SHELXTL NT versión 6.14 utilizando refinamiento de mínimos cuadrados F^2 .³ Los parámetros de desplazamiento de átomos no hidrogenoides fueron refinados anisotrópicamente. Las posiciones de los átomos de hidrógeno fueron fijadas con un parámetro isotrópico común.

4.2 Síntesis de $O(C_6H_4CH_2OH)_2$ (1)

A una solución de $O(C_6H_5)_2$ (difeniléter) (7.6 mL, 47.77 mmol) en 15 mL de hexano bajo flujo de dinitrógeno se le adicionó por medio de un embudo de adición de presión compensada N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (20.9 mL, 139.29 mmol). La mezcla se enfrió a 0°C y agitó para posteriormente adicionar muy lentamente una solución de n-BuLi en hexano 2.5 M (50 mL, 125 mmol). La reacción se mantuvo a 0°C y en agitación hasta completar 24 h, posteriormente, se adicionó paraformaldehído (20.10 g, 670 mmol de formaldehído), y se llevó a reflujo hasta completar 48 h. Transcurrido el tiempo se acidificó, se extrajo con cloroformo y se paso la fase orgánica por una columna de sulfato de sodio anhidro. Se dejó evaporar lentamente, obteniéndose un sólido blanco, que después de lavar con una mezcla de hexano-acetato de etilo se obtuvieron 5.23 g del producto con un rendimiento del 47.5% en base a $O(C_6H_5)_2$ cuyo punto de fusión se encuentra en el intervalo de 90 a 92°C. Análisis elemental; calculado C = 73.03%, H = 6.13%, experimental C = 73.01%, H = 6.06%. IR (Csl): ν : 3342(OH), 3065, 3039, 2932, 2878, 1603, 1581, 1485, 1452, 1234, 1190, 1112, 1039, 1012, 882, 795, 752 cm^{-1} . Raman (420 mW) ν : 3066, 2887, 1604, 1212, 1448, 1212, 1160, 1038, 790, 751 cm^{-1} . RMN: 1H ($CDCl_3$) δ = 7.35 dd [1H, H-1, $^3J_{H1-H2}$ = 7.50 Hz, $^4J_{H1-H3}$ = 1.49 Hz], δ = 7.23 td [1H, H-3, $^3J_{H3-H2}$ = 7.59 Hz, $^3J_{H3-H4}$ = 8.06 Hz, $^4J_{H3-H1}$ = 1.49 Hz], δ = 7.08 td [1H, H-2, $^3J_{H2-H1}$ = 7.50 Hz, $^3J_{H2-H3}$ = 7.59 Hz, $^4J_{H2-H4}$ = 0.97 Hz] δ = 6.81 dd [1H, H-4, $^3J_{H4-H3}$ = 8.06 Hz, $^4J_{H4-H2}$ = 0.97 Hz], δ = 4.61 s [1H, H-5], δ = 3.54 s [1H, OH]; $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$): δ = 154.8 (C4a), 131.3 (C1a), 130.2 (C1), 129.4 (C3), 123.7 (C2), 117.9 (C4), 61.4 (C5). Espectrometria de masas IE: m/z (% intensidad) 230 (10) $[M]^{+}$, 212 (90) $[O(C_6H_4CH_2)_2O]^{+}$, 195 (90) $[C_{14}H_{11}O]^{+}$, 181 (100) $[C_{13}H_9O]^{+}$.

4.3 Síntesis de $O(C_6H_4CH_2Br)_2$ (2)

A una solución de 1.00 g de $O(C_6H_4CH_2OH)_2$ (1) (4.34mmol) en 15 mL de tolueno se le adicionaron 1.5 mL de HBr al 48% (13.04 mmol) y se mantuvo a reflujo durante 24 h, posteriormente se extrajo con cloroformo y la fase orgánica se paso a través de una columna de sulfato de sodio anhidro e inmediatamente se evapora a temperatura ambiente, obteniendo un sólido café, el cual se lava con etanol, obteniéndose 1.40 g de

cristales blancos con rendimiento del 91%. El producto dibromado tiene un punto de fusión que se encuentra en el intervalo de 77 a 78 °C. Análisis elemental: calculado C = 47.23%, H = 3.40%, experimental C = 47.48 %, H = 3.31%. IR (Csl): ν : 3036, 2981, 1579, 1486, 1450, 1241, 1220, 1185, 1086, 899, 755, 605 cm^{-1} . Raman (60 mW) ν : 3058, 2983, 1608, 1225, 1158, 1039, 797, 602 cm^{-1} . RMN: ^1H (CDCl_3) δ = 7.47 dd [1H, H-1, $^3J_{\text{H1-H2}} = 7.33$ Hz, $^4J_{\text{H1-H3}} = 1.65$ Hz], δ = 7.26 td [1H, H-3, $^3J_{\text{H3-H2}} = 7.51$ Hz, $^3J_{\text{H3-H4}} = 8.06$ Hz, $^4J_{\text{H3-H1}} = 1.65$ Hz], δ = 7.11 t [1H, H-2, $^3J_{\text{H2-H1}} = 7.33$ Hz, $^3J_{\text{H2-H3}} = 7.51$ Hz] δ = 6.83 d [1H, H-4, $^3J_{\text{H4-H3}} = 8.06$ Hz], δ = 4.64 s [1H, H-5]; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ = 154.8 (C4a), 131.5 (C1), 130.3 (C3), 129.0 (C1a), 124.0 (C2), 118.6 (C4), 28.1 (C5). Espectrometría de Masas IE: m/z (% intensidad) 355 (5) $[\text{M}]^+ -1$, 275 (40) $[\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{OBr}]^+$, 195 (100) $[\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}]^+$, 181 (30) $[\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}]^+$.

4.4 Síntesis de $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SH})_2$ (3)

A una solución de 1.50 g de $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br})_2$ (4.16 mmol) en 30 mL de EtOH se le adicionaron 0.70 g de tiourea $[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]$ (9.19 mmol). La solución se llevó a reflujo hasta completar 24 h; posteriormente se dejó enfriar obteniéndose un precipitado blanco. El disolvente se filtró y el sólido blanco se volvió a disolver en 30 mL de EtOH junto con 0.90 g de KOH (16.66 mmol), ésta solución se llevó a reflujo durante 4 h; pasado el tiempo se enfrió, se acidificó, se extrajo con cloroformo y la fase orgánica se paso a través de una columna de sulfato de sodio anhidro y se dejó evaporar lentamente, obteniéndose 0.83 g de un aceite amarillo (75 %). IR (Csl): ν : 3090, 3035, 2937, 2554(SH), 1578, 1484, 1451, 1236, 1186, 1103, 792, 752 cm^{-1} . Raman (420 mW) ν : 3060, 2938, 2569(SH), 1606, 1249, 1216, 1157, 1039, 785, 680 cm^{-1} . RMN: ^1H (CDCl_3) δ = 7.39 dd [1H, H-1, $^3J_{\text{H1-H2}} = 7.32$ Hz, $^4J_{\text{H1-H3}} = 1.55$ Hz], δ = 7.20 td [1H, H-3, $^3J_{\text{H3-H2}} = 7.60$ Hz, $^3J_{\text{H3-H4}} = 8.06$ Hz, $^4J_{\text{H3-H1}} = 1.55$ Hz], δ = 7.09 t [1H, H-2, $^3J_{\text{H2-H1}} = 7.32$ Hz, $^3J_{\text{H2-H3}} = 7.60$ Hz] δ = 6.80 d [1H, H-4, $^3J_{\text{H4-H3}} = 8.06$ Hz], δ = 3.83 d [1H, H-5, $^3J_{\text{H5-SH}} = 8.06$ Hz], δ = 1.99 t [1H, SH, $^3J_{\text{SH-H5}} = 8.06$ Hz]; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ = 154.4 (C4a), 132.3 (C1a), 130.3 (C1), 128.8 (C3), 124.0 (C2), 118.3 (C4), 23.9 (C5). Espectrometría de Masas IE: m/z (% intensidad) 262 (30) $[\text{M}]^+$, 228 (55) $[\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{S}]^{++}$, 195 (100) $[\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}]^+$, 183 (70) $[\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}]^+$, 181 (53) $[\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}]^+$.

4.5 Síntesis de $[\{O(C_6H_4CH_2S)_2\}SnMe_2]$ (4).

A una solución de $O(C_6H_4CH_2SH)_2$ (**3**) 0.30 g (1.16 mmol) en 15 mL de cloroformo se le adicionaron 0.26 g de Me_2SnCl_2 (1.18 mmol) y 0.13 g de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (1.19 mmol); la solución se agitó por 24 h obteniéndose un sólido blanco que al terminar el periodo de agitación se filtra. La evaporación lenta del disolvente produjo 0.24 g de un aceite amarillo (50%). Análisis elemental: calculado C = 46.97%, H = 4.43%, experimental C = 50.14 %, H = 4.57%. IR (Csl): ν : 3057, 2930, 1578, 1484, 1451, 1237, 1185, 1096, 900, 793, 754, 670 cm^{-1} . Raman (450 mW) ν : 3065, 2965, 2931, 1603, 1232, 1214, 1155, 1186, 1038, 680, 338 (C-Sn) cm^{-1} . RMN: 1H ($CDCl_3$) δ = 7.37 dd [1H, H-1, $^3J_{H1-H2}$ = 7.32 Hz, $^4J_{H1-H3}$ = 1.33 Hz], δ = 7.19 td [1H, H3, $^3J_{H3-H2}$ = 7.55 Hz, $^3J_{H3-H4}$ = 8.06 Hz, $^4J_{H3-H1}$ = 1.33 Hz], δ = 7.10 td [1H, H-2, $^3J_{H2-H1}$ = 7.32 Hz, $^3J_{H2-H3}$ = 7.55 Hz, $^4J_{H2-H4}$ = 0.92 Hz] δ = 6.72 d [1H, H-4, $^3J_{H4-H3}$ = 8.06 Hz, $^4J_{H4-H2}$ = 0.92 Hz], δ = 3.86 t [1H, H-5, $^3J_{H5-119Sn}$ = 50.02 Hz], δ = 0.67 t [1H, H6, $^2J_{H6-119Sn}$ = 58.59 Hz]; $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$): δ = 153.5 (C4a), 133.5 (C1a), 130.7 (C1), 128.7 (C3), 124.4 (C2), 117.9 (C4), 26.81 [C5, $^2J_{C5-119Sn}$ = 19.22 Hz], -0.88 [C6, $^2J_{H6-119Sn}$ = 395.13 Hz]; ^{119}Sn ($CDCl_3$): δ = 139.7 [$^1J_{119Sn-C6}$ = 396.29 Hz]. Espectrometria de Masas IE: m/z (% intensidad) 410 (5) $[M]^+$, 395 (100) $[C_{15}H_{15}OS_2Sn]^+$, 289 (10) $[C_7H_5OS_2Sn]^+$, 227 (20) $[C_{14}H_{11}OS]^+$, 195 (95) $[C_{14}H_{11}O]^+$, 181 (28) $[C_{13}H_9O]^+$.

4.6 Síntesis de $[\{O(C_6H_4CH_2S)_2\}SnPh_2]$ (5).

A una solución de $O(C_6H_4CH_2SH)_2$ (**3**) 0.31 g (1.19 mmol) en 15 mL de cloroformo se le adicionaron 0.42 g de Ph_2SnCl_2 (1.21 mmol) y 0.15 g de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (1.32 mmol); la solución se agitó por 24 h obteniéndose un sólido blanco que al terminar el periodo de agitación fue filtrado. Por evaporación lenta del disolvente se obtuvieron 0.25 g de sólido amarillo (40%). El complejo difenilado tiene un punto de fusión que se encuentra en el intervalo de 62 a 64°C. Análisis elemental: calculado C = 58.56%, H = 4.16%, experimental C = 59.40 %, H = 4.28%. IR (Csl): ν : 3065, 3017, 2917, 2849, 1485, 1453, 1430, 1241, 1216, 1187, 755, 697, 667 cm^{-1} . Raman (360 mW) ν : 3052, 2933, 1603, 1577, 1235, 1216, 1156, 1038, 997, 758, 666, 342 (C-Sn) cm^{-1} . RMN: 1H

(CDCl₃) δ = 7.51 dd [1H, H-7, $^3J_{H7-H8}$ = 7.32 Hz, $^4J_{H7-H9}$ = 1.83 Hz], δ = 7.44 dd [1H, H-1, $^3J_{H1-H2}$ = 7.32 Hz, $^4J_{H1-H3}$ = 1.46 Hz], δ = 7.37 m [2H, H-8, H-9], δ = 7.20 t [1H, H-3, $^3J_{H3-H2}$ = 7.51 Hz, $^3J_{H3-H4}$ = 8.06 Hz, $^4J_{H3-H1}$ = 1.46 Hz], δ = 7.14 t [1H, H-2, $^3J_{H2-H1}$ = 7.32 Hz, $^3J_{H2-H3}$ = 7.51 Hz, $^4J_{H2-H4}$ = 1.34 Hz], δ = 6.60 d [1H, H-4, $^3J_{H4-H3}$ = 8.06 Hz, $^4J_{H4-H2}$ = 1.34 Hz], δ = 4.03 t [1H, H-5, $^3J_{H5-119Sn}$ = 61.15 Hz]; $^{13}C\{^1H\}$ (CDCl₃): δ = 153.7 (C4a), 139.1 (C6), 135.9 [C7, $^2J_{C7-119Sn}$ = 47.66 Hz], 133.3 (C1a), 130.7 (C1), 130.0 [C9, $^4J_{C9-119Sn}$ = 13.84 Hz], 128.9 (C8), 128.6 (C3), 124.3 (C2), 117.9 (C4), 27.0 [C5, $^2J_{C5-119Sn}$ = 19.22 Hz]; ^{119}Sn (CDCl₃): δ = 33.5 [$^3J_{119Sn-H7}$ = 606 Hz]. Espectrometría de Masas IE: m/z (% intensidad) 534 (3) [M]⁺, 457 (5) [C₂₀H₁₇OS₂Sn]⁺, 260 (15) [C₁₄H₁₂OS₂]⁺, 227 (40) [C₁₄H₁₁OS]⁺, 195 (100) [C₁₄H₁₁O]⁺, 181 (27) [C₁₃H₉O]⁺.

4.7 Síntesis de $[O(C_6H_4CH_2S)_2]SnBu^nCl$ (6).

A una solución de O(C₆H₄CH₂SH)₂ (3) 0.50 g (1.90 mmol) en 15 mL de cloroformo se le adicionaron 0.3 mL de BuⁿSnCl₃ (2.09 mmol) y 0.21 g de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (1.90 mmol). La solución se agitó por 24 h obteniéndose un sólido blanco, este se filtra, y por evaporación lenta del disolvente se obtuvieron 0.36 g de un aceite amarillo (41%). Análisis elemental: calculado, C = 45.84%, H = 4.49%, experimental, C = 45.61%, H = 4.62%. IR (Csl): ν : 3090, 2958, 2927, 2870, 1579, 1485, 1453, 1229, 1181, 1097, 900, 795, 755, 668 cm⁻¹. Raman (420 mW) ν : 3061, 2962, 2933, 1605, 1234, 1215, 1154, 1036, 679, 596, 350 (C-Sn) cm⁻¹. RMN: 1H (CDCl₃) δ = 7.38 d [1H, H-1, $^3J_{H1-H2}$ = 7.69 Hz], δ = 7.25 t [1H, H-3, $^3J_{H3-H2}$ = 7.60 Hz, $^3J_{H3-H4}$ = 8.06 Hz], δ = 7.17 t [1H, H-2, $^3J_{H2-H1}$ = 7.69 Hz, $^3J_{H2-H3}$ = 7.60 Hz], δ = 6.71 d [1H, H-4, $^3J_{H4-H3}$ = 8.06 Hz], δ = 3.92 t [1H, H-5, $^3J_{H5-119Sn}$ = 83.12 Hz], δ = 1.90 tt [1H, H-6, $^3J_{H6-H7}$ = 7.87 Hz, $^2J_{H6-119Sn}$ = 78.72 Hz], δ = 1.50 q [1H, H-7, $^3J_{H7-H6}$ = 7.87 Hz, $^3J_{H7-H8}$ = 7.51 Hz, $^3J_{H7-119Sn}$ = 121.92 Hz], δ = 1.27 sex [1H, H-8, $^3J_{H8-H7}$ = 7.51 Hz, $^3J_{H8-H9}$ = 7.32 Hz], δ = 0.79 t [1H, H-9, $^3J_{H9-H8}$ = 7.32 Hz]; $^{13}C\{^1H\}$ (CDCl₃): δ = 152.9 (C4a), 133.2 (C1a), 130.6 (C1), 129.5 (C3), 125.3 (C2), 117.9 (C4), 27.8 [C5, $^2J_{C5-119Sn}$ = 16.14 Hz], 27.0 [C7, $^2J_{C7-119Sn}$ = 42.28 Hz], 26.1 (C6), 25.6 (C8), 13.6 (C9); ^{119}Sn (CDCl₃): δ = 75.54, Espectrometría de Masas IE: m/z (% intensidad) 472 (3) [M]⁺, 437 (7) [C₁₈H₂₁OS₂Sn]⁺, 415 (8) [C₁₄H₁₂OS₂SnCl]⁺, 379 (5)

$[C_{14}H_{11}OS_2Sn]^+$, 260 (15) $[C_{14}H_{12}OS_2]^{++}$, 227 (40) $[C_{14}H_{11}OS]^+$, 195 (100) $[C_{14}H_{11}O]^+$, 181 (35) $[C_{13}H_9O]^+$.

4.8 Síntesis de $[O(C_6H_4CH_2S)_2]_2Sn$ (7).

A una solución de 0.30 g (3) de $O(C_6H_4CH_2SH)_2$ (1.14 mmol) en cloroformo se le adicionaron 0.06 mL de $SnCl_4$ (0.56 mmol). La mezcla se sometió a reflujo hasta completar 24 horas, obteniéndose un sólido blanco. Se filtró a gravedad y por evaporación lenta de disolvente se obtuvieron 0.33 g de cristales blancos (45%), el producto descompone a 174 °C. Análisis elemental: calculado, C = 52.59%, H = 3.78%, experimental C = 52.32 %, H = 3.73%. IR (Csl): ν : 3090, 2917, 2848, 1579, 1483, 1452, 1235, 1184, 1097, 900, 794, 752, 666 cm^{-1} . Raman (420 mW) ν : 3067, 3048, 2952, 2926, 1603, 1236, 1217, 1152, 1035, 667, 332 (C-Sn) cm^{-1} . RMN: 1H ($CDCl_3$) δ = 7.28 dd [1H, H-1, $^3J_{H1-H2}$ = 7.32 Hz, $^4J_{H1-H3}$ = 1.46 Hz], δ = 7.18 td [1H, H-3, $^3J_{H3-H2}$ = 7.51 Hz, $^3J_{H3-H4}$ = 8.06 Hz, $^4J_{H3-H1}$ = 1.46 Hz], δ = 7.05 t [1H, H-2, $^3J_{H2-H1}$ = 7.32 Hz, $^3J_{H2-H3}$ = 7.51 Hz], δ = 6.73 d [1H, H-4, $^3J_{H4-H3}$ = 8.06 Hz], δ = 3.92 t [1H, H-5, $^3J_{H5-119Sn}$ = 85.68 Hz]; $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$): δ = 153.5 (C4a), 132.5 (C1a), 130.5 (C1), 128.7 (C3), 124.2 (C2), 117.9 (C4), 28.2 [C5, $^2J_{C5-119Sn}$ = 23.06 Hz]; ^{119}Sn ($CDCl_3$): δ = 124.90, Espectrometría de Masas IE: m/z (% intensidad) 640 (1) $[M]^{++}$, 260 (15) $[C_{14}H_{12}OS_2]^{++}$, 228 (35) $[C_{14}H_{12}OS]^+$, 195 (100) $[C_{14}H_{11}O]^+$, 181 (35) $[C_{13}H_9O]^+$.

4.9 Referencias

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

² Oxford Diffraction (2009) CrysAlis software system, version 1.171.33.31. Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, UK

³ SHELXTL 6.14 Bruker AXS, Inc. Madison. WI. USA, 2006.

Resultados y Discusión

5 Resultados y discusión

5.1 Síntesis

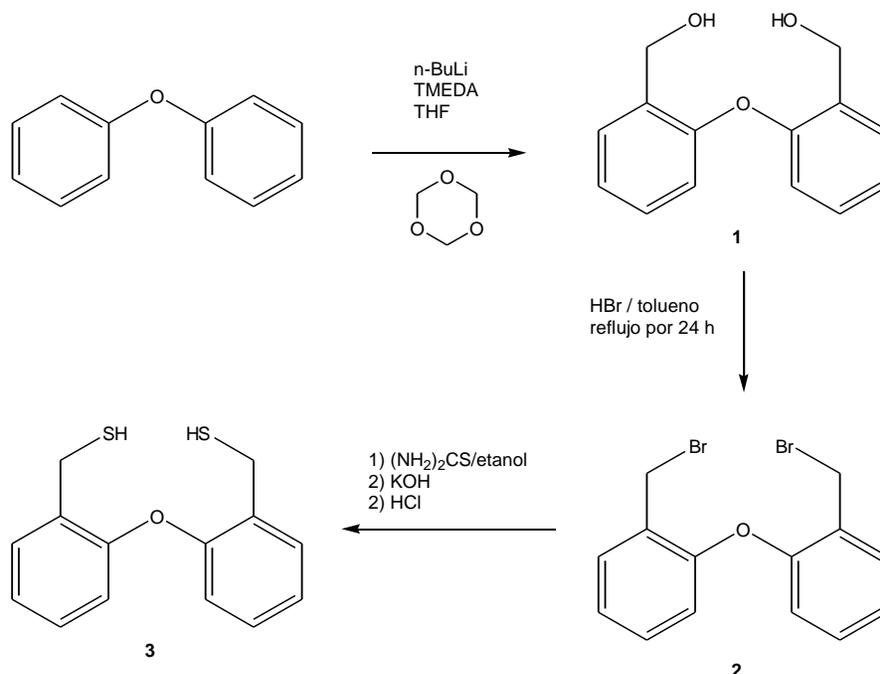
5.1.1 Síntesis del ligante $O(C_6H_4CH_2SH)_2$ (**3**).

La síntesis del ligante **3** se describe brevemente a continuación (esquema 5.1). La primera parte del proceso consiste en preparar el diol **1**, para lo cual se hace reaccionar una solución de difeniléter en hexano con n-BuLi en presencia de TMEDA a 0° C y con agitación vigorosa, ya que en esta parte de la reacción se forma un intermediario ortodilitado del difeniléter. Después se adiciona paraformaldehído $(CH_2O)_n$ en pequeñas porciones y la suspensión es sometida a reflujo durante 24 h; en esta parte de la reacción el intermediario dilitiado actúa como una base fuerte que ataca al polímero de paraformaldehído dando como resultado el desprendimiento de unidades monoméricas de formaldehído los cuales experimentan un ataque nucleofílico al carbonilo por parte del intermediario litiado, originando el alcóxido de litio que es hidrolizado posteriormente con una solución de ácido clorhídrico para reemplazar los átomos de litio por átomos de hidrógeno. El compuesto **1** obtenido se recrystaliza con una mezcla de acetato de etilo-hexano a temperatura ambiente produciendo cristales blancos.

La síntesis de **2** se llevó a cabo mediante la adición de ácido bromhídrico a una solución de **1** en tolueno. El sistema se sometió a reflujo por 24 h obteniéndose el compuesto **2** que al purificarse con etanol a temperatura ambiente produce un polvo blanco.

La síntesis del compuesto **3** se efectuó partiendo del compuesto **2** haciéndolo reaccionar en solución de etanol con tiourea a reflujo y con agitación vigorosa durante 24 horas; en esta parte de la reacción el azufre se une de la tiourea al carbono del metileno, vía una deslocalización del par de electrones libres de uno de los átomos de nitrógeno hacia el átomo de carbono generando una carga negativa en el átomo de azufre que ataca al carbono del metileno desplazando al bromo y éste a su vez

estabiliza la carga positiva generada en el nitrógeno, después mediante una hidrólisis básica con una solución de hidróxido de potasio se rompe el enlace de azufre y carbono de tiourea, obteniéndose un tiolato de potasio el cual a través de una acidificación con una solución de ácido clorhídrico produce el compuesto **3** como un aceite amarillo.

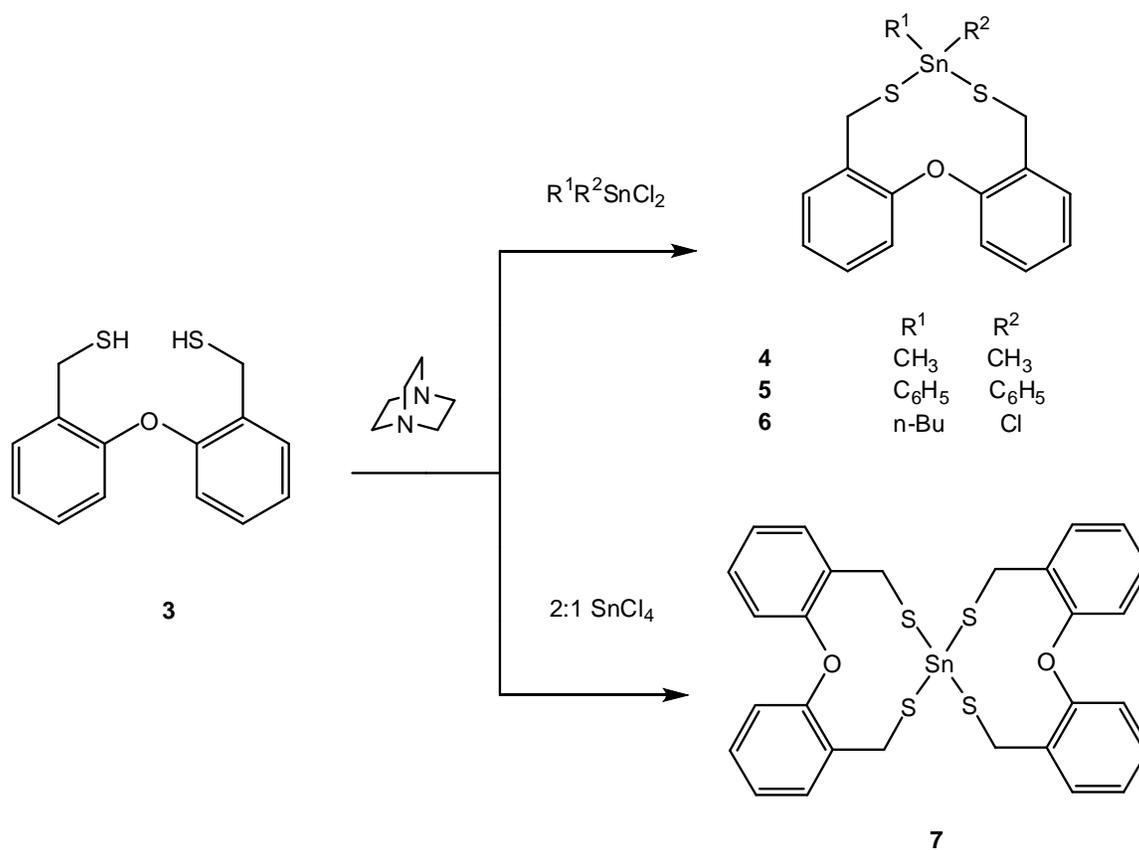


Esquema 5.1. Síntesis del ligante **3**

5.1.2 Síntesis de los compuestos $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_2\}\text{SnR}^1\text{R}^2]$ (**4-7**).

Para la síntesis de los complejos se hicieron reaccionar soluciones del compuesto **3** en cloroformo y en presencia de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) con dimetildicloroestaño, butiltricloroestaño y difenildicloroestaño en una relación estequiométrica uno a uno a temperatura ambiente y con agitación vigorosa durante 24 h para obtener a los compuestos **4** a **6** respectivamente. **3** se hizo reaccionar también con tetracloruro de estaño en relación dos a uno a reflujo durante 24 h para obtener al compuesto **7**. En todos los casos la base DABCO se utilizó para desprotonar a los

grupos SH de **3** generando cargas negativas en los átomos de azufre, que se comportan como bases blandas y atacan al centro metálico, formándose los compuestos correspondientes; el clorhidrato de DABCO es separado. Después que el cloroformo se evaporó lentamente se obtuvieron los compuestos **4** y **6** como aceites amarillos, el complejo **5** como sólido amarillo y el complejo **7** en forma de cristales blancos, (esquema 5.2).



Esquema 5.2. Síntesis de compuestos $[O(C_6H_4CH_2S)_2]SnR^1R^2$

5.2 Espectroscopía infrarroja.

5.2.1 $O(C_6H_4CH_2OH)_2$ (1).

En el espectro de IR de **1** (figura 5.1): se observa en 3342 cm^{-1} la banda de tensión del enlace O-H; en 2932 y 2878 cm^{-1} bandas de tensión del enlace C-H de los grupos aromáticos y del metileno de intensidad fuerte, respectivamente. En 1485 y 1452 cm^{-1} se observan bandas de tensión del enlace C=C del anillo aromático con intensidad fuerte; en 1234 cm^{-1} se observa una banda de intensidad fuerte que se asignó a la tensión asimétrica del sistema C-O-C y en 1012 cm^{-1} se observó una banda de intensidad fuerte perteneciente a la tensión del enlace C-O del alcohol primario. Por último, en 752 cm^{-1} se observó la banda de flexión fuera del plano del anillo aromático.

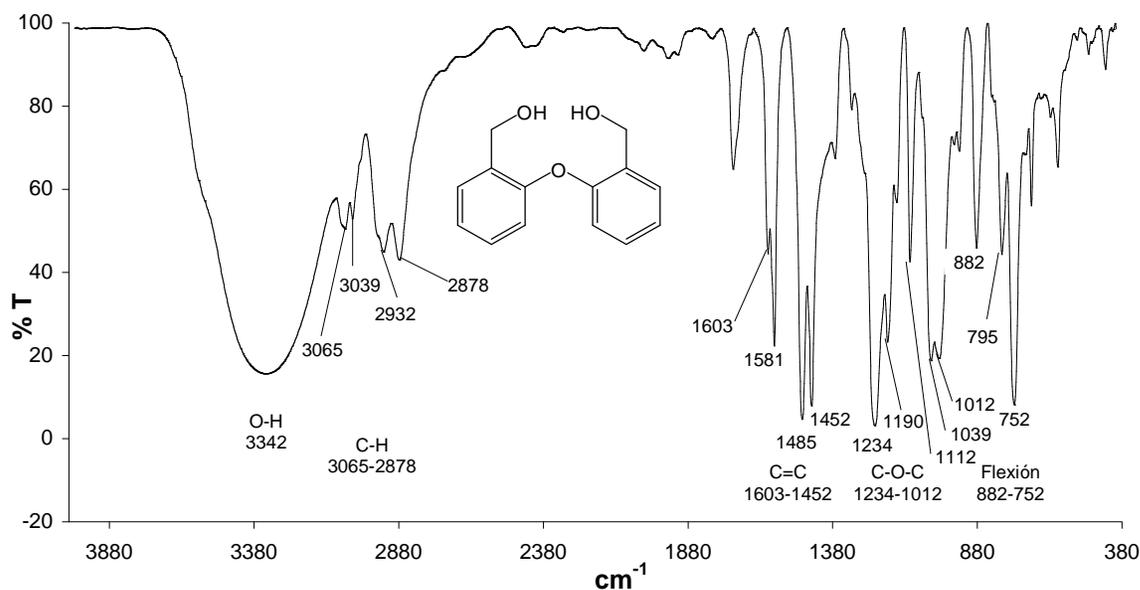


Figura 5.1. Espectro de IR del compuesto **1**

5.2.2 O(C₆H₄CH₂Br)₂ (2).

En el espectro del compuesto **2** puro (figura 5.2) se observaron bandas de vibración de tensión del enlace C-H en el anillo aromático en 3036 cm⁻¹ con intensidad débil y bandas de tensión del enlace C-H del metileno en 2981 cm⁻¹ con intensidad débil; en 1579, 1486 y 1450 cm⁻¹ se observaron bandas de tensión en el enlace C=C del anillo aromático con intensidad fuerte. En 1241 y 1220 cm⁻¹ se observaron bandas de intensidad fuerte que se asignaron a la tensión asimétrica del sistema C-O-C y en 1086 cm⁻¹ se observa una banda de intensidad media asignable a la tensión simétrica del sistema C-O-C. En 755 y 899 cm⁻¹ se observaron las bandas de flexión fuera del plano del anillo aromático con intensidad fuerte y en 605 cm⁻¹ se observó una banda de intensidad media asignable a la tensión del enlace C-Br.¹

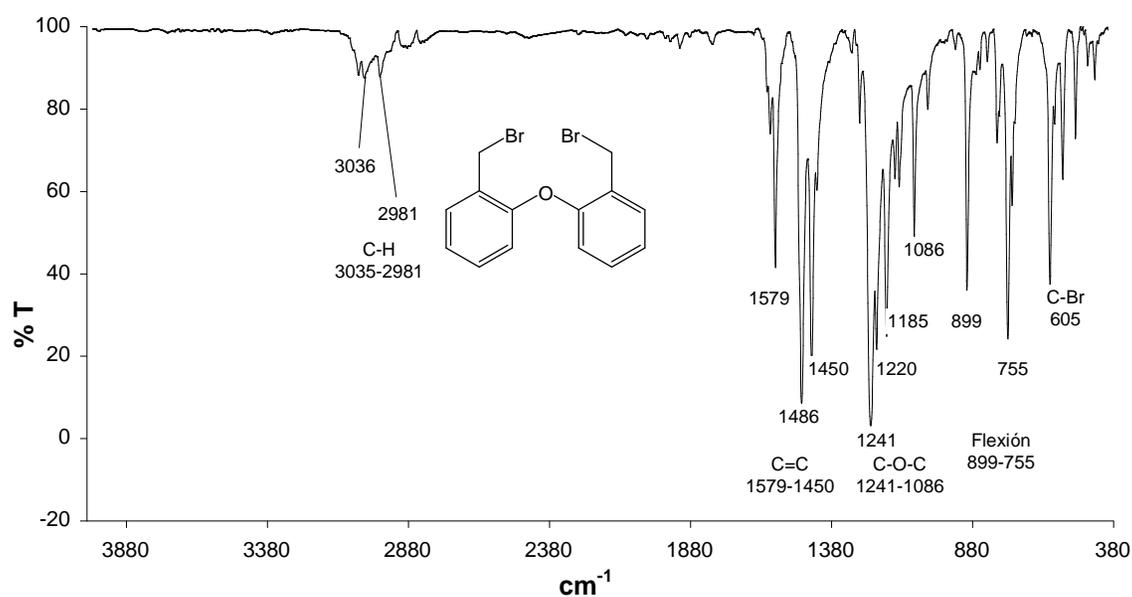


Figura 5.2. Espectro de IR del compuesto **2**

5.2. $O(C_6H_4CH_2SH)_2$ (**3**).

En el espectro de IR de **3** (figura 5.3) se observó en 3090 cm^{-1} una banda de intensidad débil que corresponde a la tensión del enlace C-H en el anillo aromático; en 2938 cm^{-1} se observó una banda de intensidad débil que fue asignada a la tensión del enlace C-H del metileno y en 2554 cm^{-1} la banda de tensión del enlace S-H con intensidad débil. En 1578 , 1484 y 1451 cm^{-1} se observaron las bandas de tensión en el enlace C=C del anillo aromático con intensidad fuerte; en 1236 se observa una banda de tensión asimétrica del sistema C-O-C con intensidad fuerte y en 1103 se observa la banda de tensión simétrica del sistema C-O-C con intensidad débil. En 752 cm^{-1} se observó una banda de intensidad fuerte y en 674 y 890 cm^{-1} bandas de intensidad media que se asignaron a la flexión fuera del plano del anillo aromático.

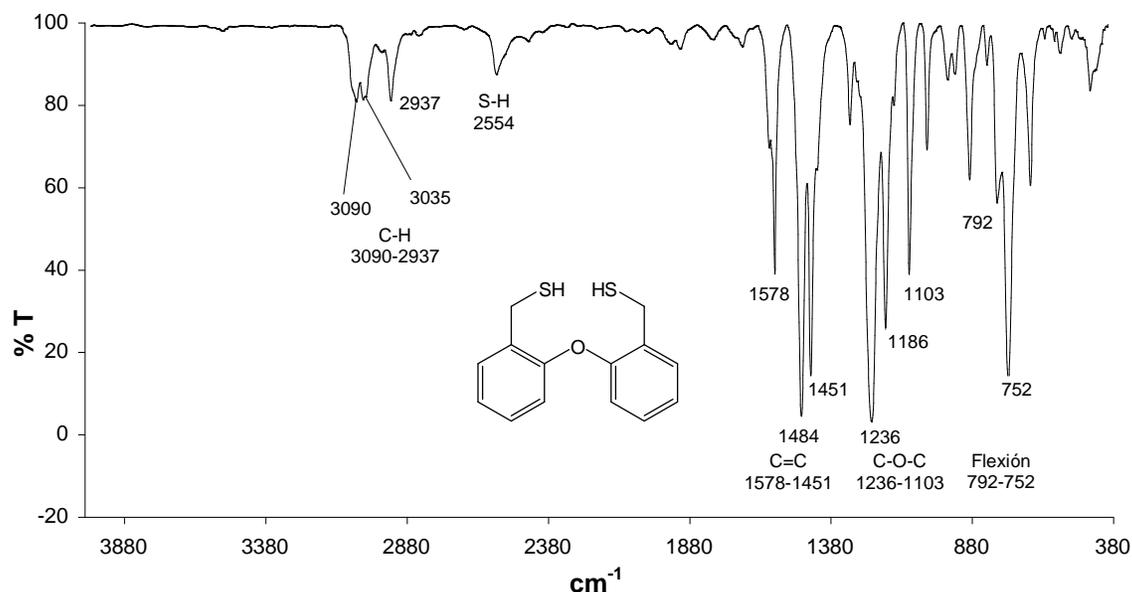


Figura 5.3. Espectro de IR del compuesto **3**

5.2.4 [$\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_2\}\text{SnMe}_2$] (4).

En el espectro del compuesto **4** (figura 5.4) no se observó la banda del grupo SH del ligante **3**. Sí se observaron las bandas que se describen a continuación: en 3057 cm^{-1} la banda de tensión del enlace C-H en el anillo aromático con intensidad débil y en 2930 la banda de tensión del enlace C-H del metileno con intensidad débil. En 1578 , 1484 y 1451 cm^{-1} se observaron bandas de tensión para los enlaces C=C del anillo aromático mientras que en 1231 y 1185 cm^{-1} se observaron bandas con intensidad fuerte correspondientes a la vibración asimétrica del sistema C-O-C y en 1096 cm^{-1} la banda de tensión simétrica del sistema C-O-C con intensidad media. En 754 cm^{-1} se observó una banda de intensidad fuerte y en 670 y 900 cm^{-1} bandas de intensidad media que se asignaron a la flexión fuera del plano del anillo aromático.

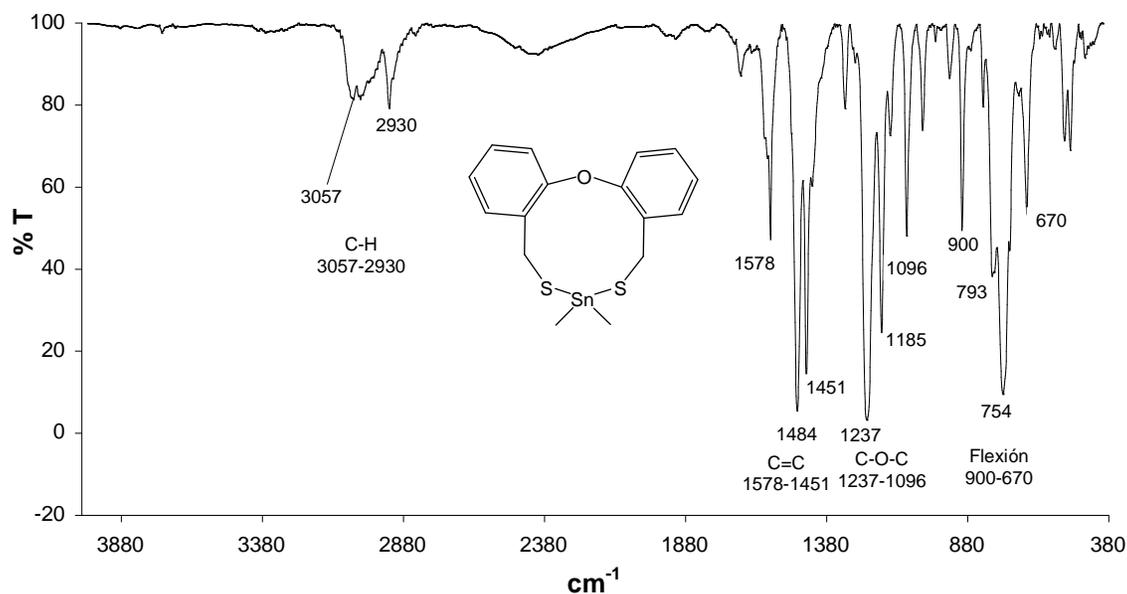


Figura 5.4. Espectro de IR del compuesto **4**

5.2.5 $[\{O(C_6H_4CH_2S)_2\}SnPh_2]$ (5).

En el espectro del compuesto **5** puro (figura 5.5) se observaron en 3065 y 3017 las bandas del enlace C-H en el anillo aromático con intensidad débil y en 2913 cm^{-1} la banda de tensión del enlace C-H del metileno con intensidad débil. En 1485 y 1453 cm^{-1} se observaron bandas de tensión para los enlaces C=C del anillo aromático mientras que se observaron en 1241, 1216 cm^{-1} bandas con intensidad fuerte y en 1187 cm^{-1} una banda de intensidad media, todas ellas correspondiente a las vibraciones asimétricas del sistema C-O-C. En 755 cm^{-1} se observó una banda con intensidad fuerte y en 697 y 667 cm^{-1} bandas con intensidad media que se asignaron a la flexión fuera del plano del anillo aromático.

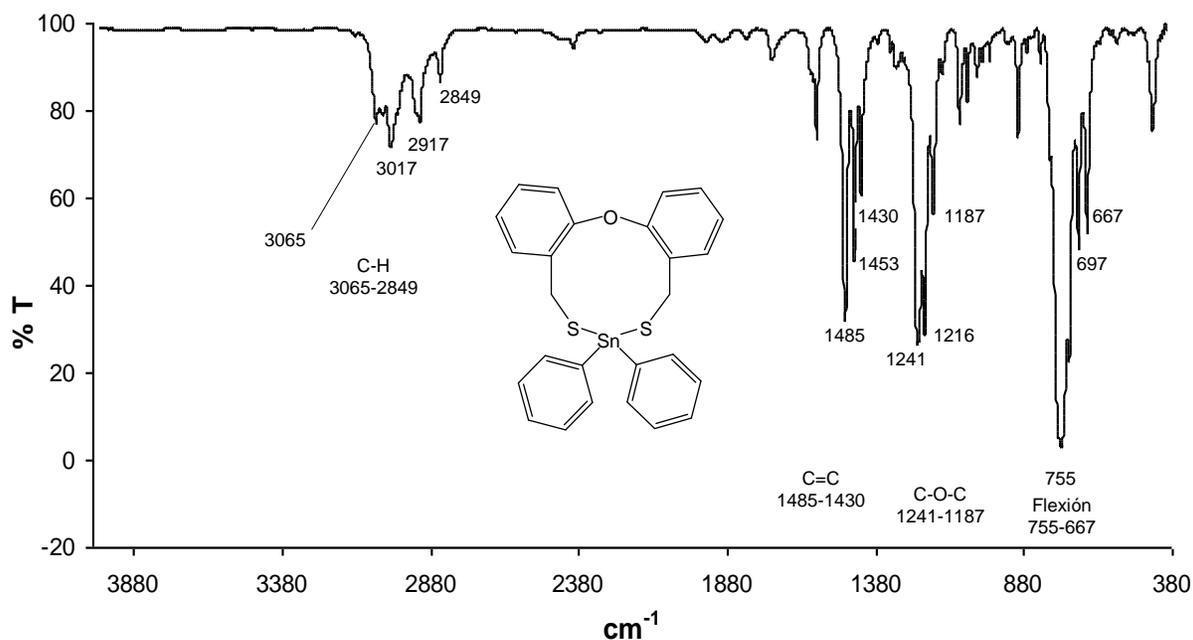


Figura 5.5. Espectro de IR del compuesto **5**

5.2.6 $[\{O(C_6H_4CH_2S)_2\}SnBu^nCl]$ (6).

En el espectro del compuesto **6** puro (figura 5.6) se observó en 3090 cm^{-1} la banda del enlace C-H en el anillo aromático con intensidad débil y en la región de $2958 - 2870\text{ cm}^{-1}$ las banda del enlace C-H de los metilenos y metilo del grupo n-butilo y el metileno del ligante. En 1579 cm^{-1} se observó una banda de intensidad media y en 1485 y 1453 cm^{-1} se observaron bandas de intensidad fuerte para la tensión del enlace C=C del anillo aromático. En 1229 y 1181 cm^{-1} se observaron bandas de tensión simétrica del sistema C-O-C con intensidad fuerte y en 1097 cm^{-1} la banda de tensión asimétrica del sistema C-O-C con intensidad fuerte. Por último, en 900 , 795 , 755 y 668 cm^{-1} se observaron bandas de flexión fuera del plano del anillo aromático con intensidad fuerte.

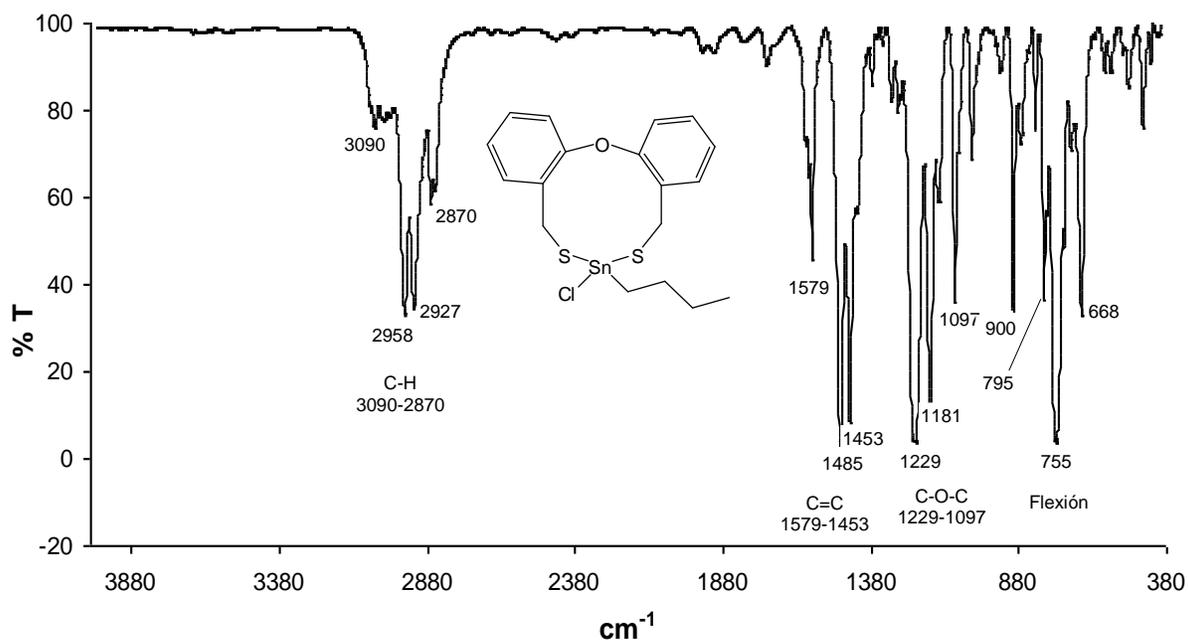


Figura 5.6. Espectro de IR del compuesto **6**

5.2.7 $[\{O(C_6H_4CH_2S)_2\}_2Sn]$ (7).

En el espectro de IR de **7** puro (figura 5.7) se observó en 3090cm^{-1} una banda de intensidad débil que corresponde a la tensión del enlace C-H en el anillo aromático y en 2917 cm^{-1} una banda de intensidad débil que fue asignada a la tensión del enlace C-H del metileno. En 1579 , 1483 y 1452 cm^{-1} se observaron las bandas de tensión en el enlace C=C del anillo aromático con intensidad fuerte mientras que en 1235 y 1184 cm^{-1} se observaron las bandas de tensión asimétrica del sistema C-O-C con intensidad fuerte y en 1097 cm^{-1} se observó la banda de tensión simétrica del sistema C-O-C con intensidad débil. Por último, en 752 cm^{-1} se observó una banda de intensidad fuerte y en 666 y 900 cm^{-1} bandas de intensidad media que se asignaron a la flexión fuera del plano del anillo aromático.

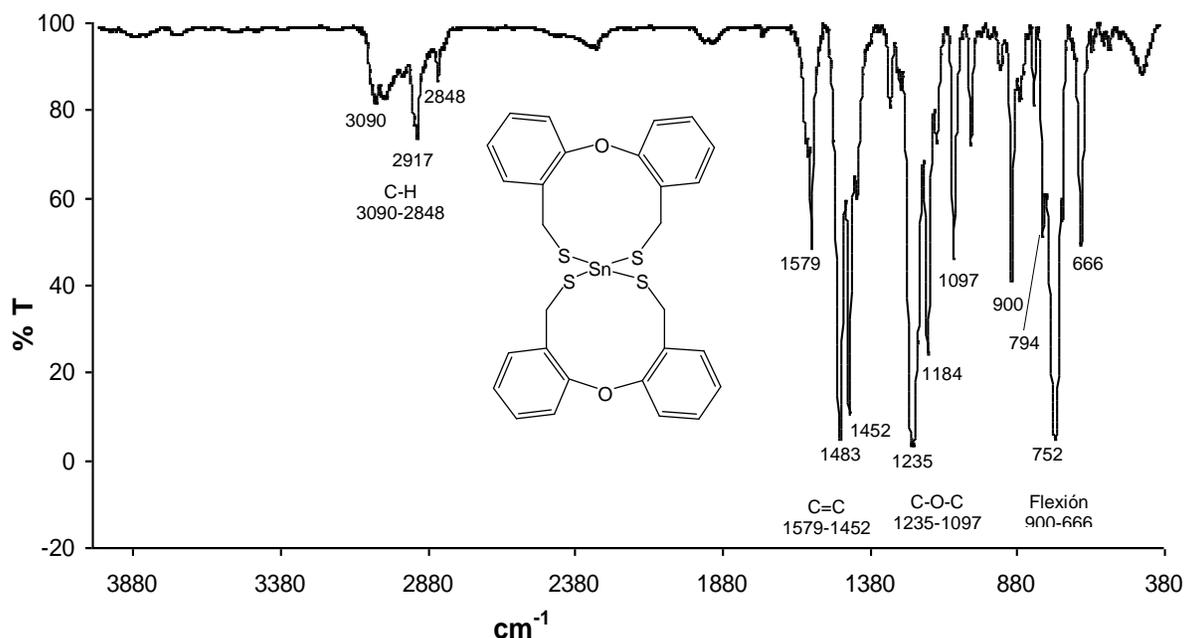


Figura 5.7. Espectro de IR del compuesto **7**

5.3 Espectroscopía Raman

5.3.1 $O(C_6H_4CH_2OH)_2$ (1).

En el espectro Raman de **1** están presentes bandas que concuerdan con las encontradas en infrarrojo y se muestran en el espectro de la figura 5.8.

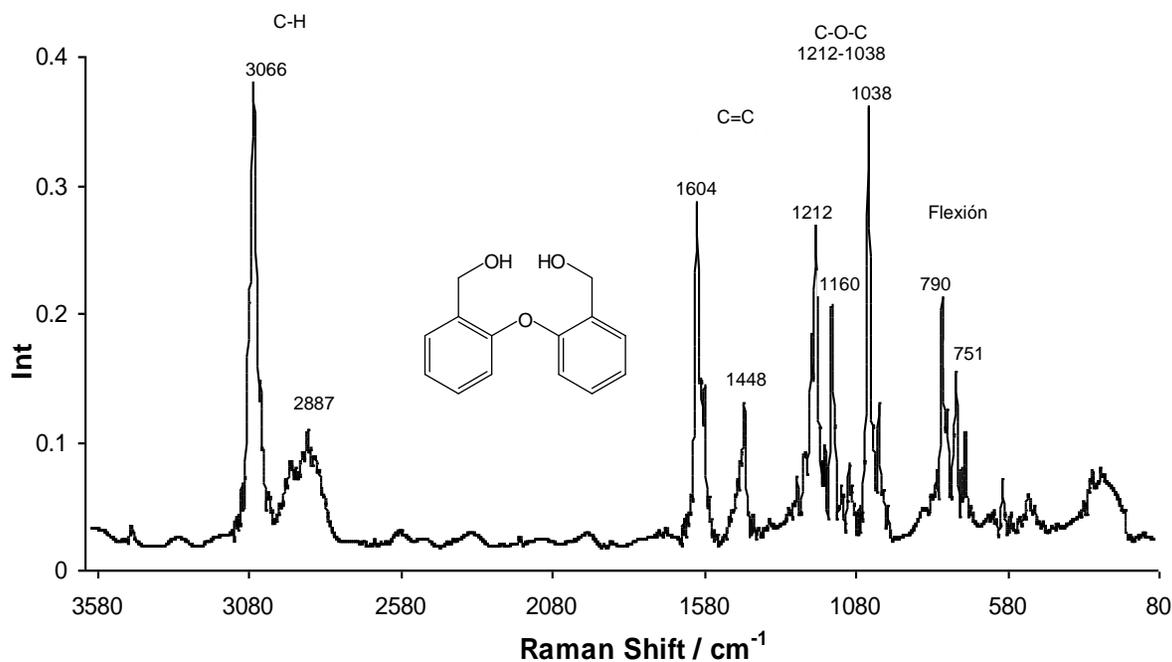


Figura 5.8. Espectro Raman del compuesto **1**

5.3.2 O(C₆H₄CH₂Br)₂ (2).

Las señales más importantes del espectro Raman de **2** (figura 5.9) se describen a continuación: en 3058 se encontró la banda de tensión del enlace C-H del anillo aromático y en 1608 cm⁻¹ se observó la banda de los enlaces C=C del anillo aromático. En 1225 cm⁻¹ se observó la banda de tensión simétrica y en 1039 cm⁻¹ la banda de tensión asimétrica del sistema C-O-C. Por último, en 602 cm⁻¹ se observó la banda de tensión del enlace C-Br.

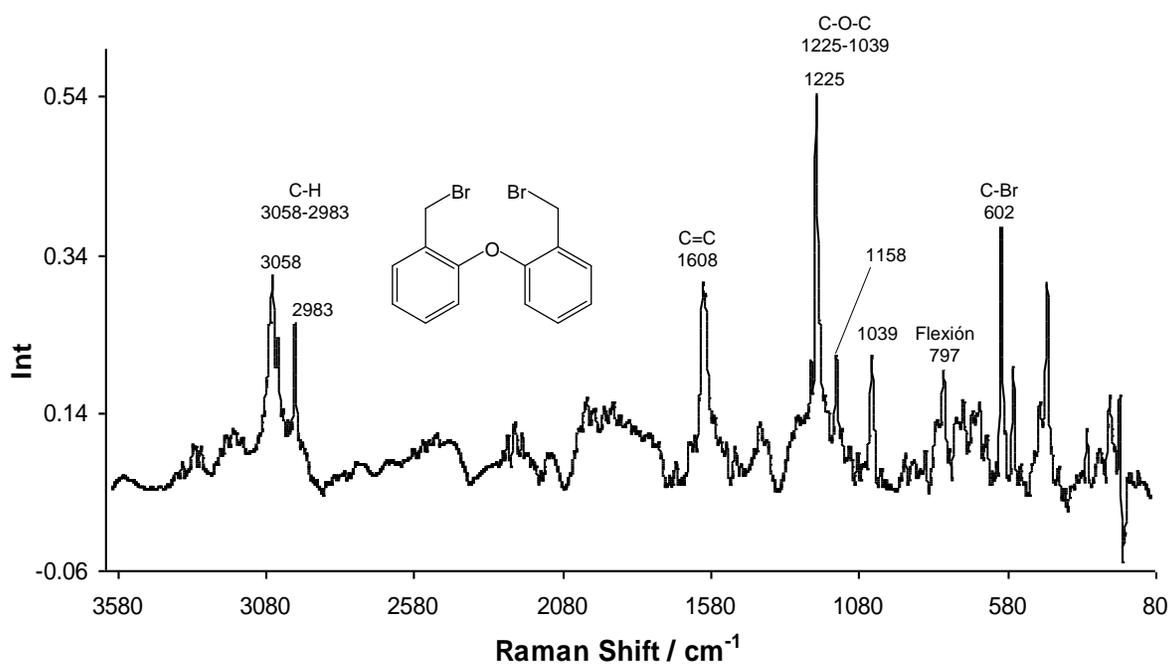


Figura 5.9. Espectro Raman del compuesto **2**

5.3.3 O(C₆H₄CH₂SH)₂ (3).

En el espectro Raman de **3** (figura 5.10) aparecieron las bandas que se describen a continuación: en 3060 cm⁻¹ apareció la banda debida a la tensión del enlace C-H del anillo aromático y en 2938 cm⁻¹ se observó la banda de tensión del enlace C-H del grupo metileno; la banda de tensión del enlace S-H apareció en 2569 cm⁻¹. En 1606 cm⁻¹ aparecieron las bandas de tensión de los enlaces C=C del anillo aromático mientras que en 1216 cm⁻¹ apareció la banda de tensión asimétrica y en 1039 cm⁻¹ apareció la banda de tensión simétrica del sistema C-O-C.

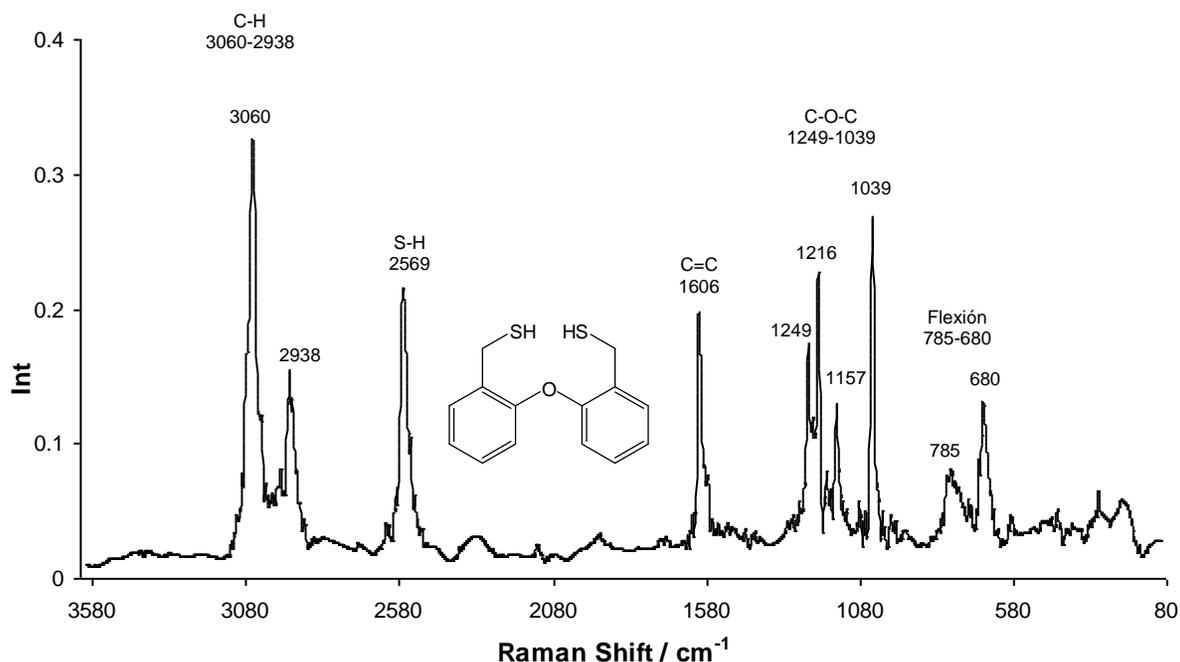


Figura 5.10. Espectro Raman del compuesto **3**

5.3.4 [$\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_2\text{SnMe}_2$] (**4**).

En el espectro Raman de **4** (figura 5.11) se observó en 3065 cm^{-1} la banda de tensión del enlace C-H del anillo aromático y en 2965 cm^{-1} apareció la banda de tensión del enlace C-H del grupo metilo mientras que en 2931 cm^{-1} se observó la banda de tensión del enlace C-H del grupo metileno. En 1603 cm^{-1} apareció la banda de tensión de los enlaces C=C del anillo aromático y en 1232 y 1214 cm^{-1} se observaron bandas de tensión asimétrica del sistema C-O-C; en 1038 cm^{-1} se observó la banda de tensión simétrica del sistema C-O-C. Por último, en 338 cm^{-1} se observó la banda de tensión del enlace S-Sn que de acuerdo a la literatura^{2,3} se encuentra en el intervalo de 320 a 370 cm^{-1} .

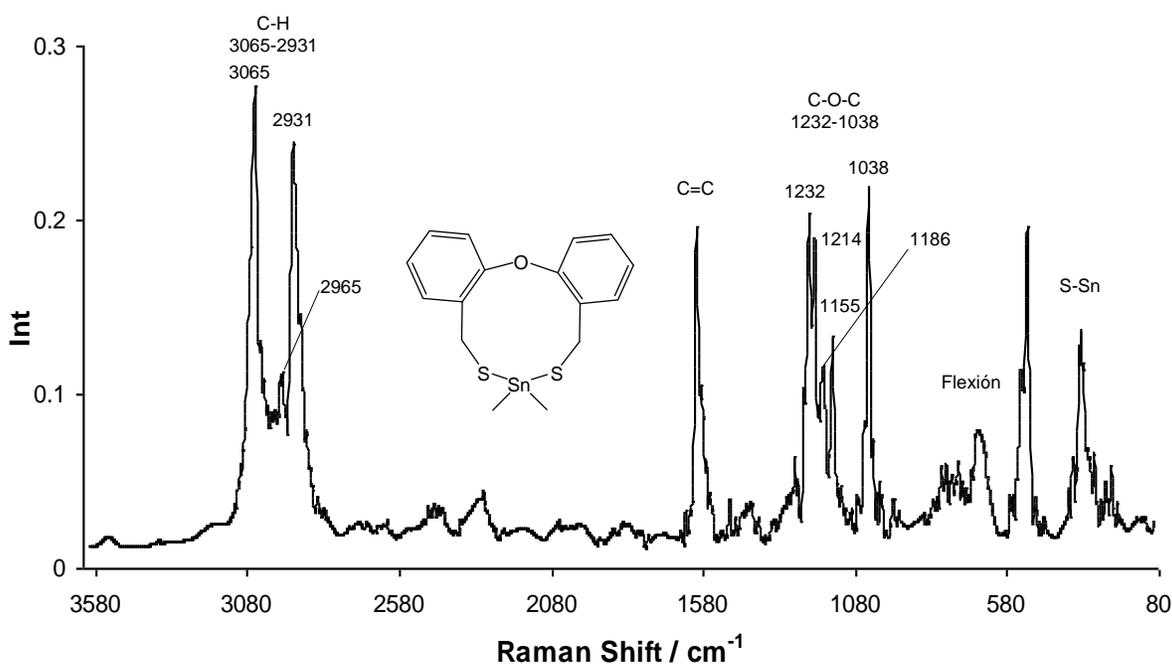


Figura 5.11. Espectro Raman del compuesto **4**

5.3.5 [$\{O(C_6H_4CH_2S)_2\}SnPh_2$] (5).

En el espectro Raman del compuesto **5** (figura 5.12) se observó en 3052 cm^{-1} a banda de tensión del enlace C-H del anillo aromático y en 2933 cm^{-1} la banda de tensión del enlace C-H del grupo metileno. En 1603 y 1577 cm^{-1} se observaron las bandas de tensión de los enlaces C=C del anillo aromático mientras que en 1235 y 1216 cm^{-1} se observan bandas de tensión asimétrica del sistema C-O-C; en 1038 cm^{-1} se observó la banda de tensión simétrica del sistema C-O-C. Por último, en 342 cm^{-1} aparece la banda de tensión del enlace S-Sn.

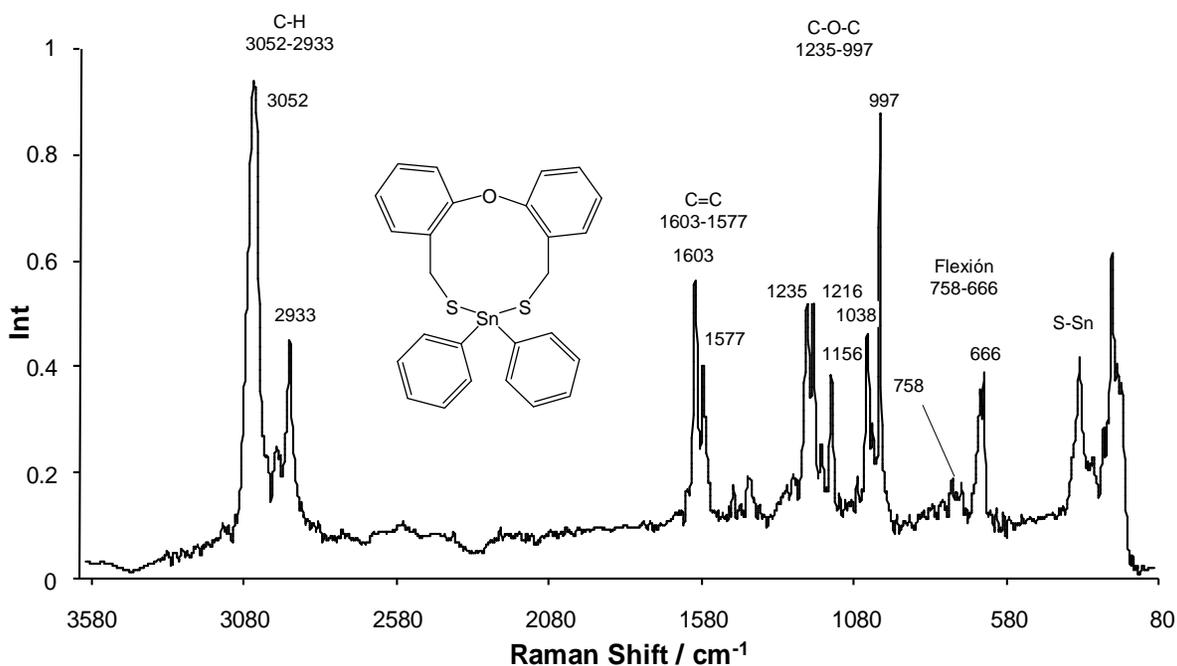


Figura 5.12. Espectro Raman del compuesto **5**

5.3.6 $[\{O(C_6H_4CH_2S)_2\}SnBu^nCl]$ (6).

A continuación se describen las bandas más importantes observadas en el espectro Raman del compuesto **6** (figura 5.13): en 3061 cm^{-1} se observó la banda de tensión del enlace C-H del anillo aromático y en 2962 cm^{-1} la banda de tensión del enlace C-H del grupo metilo; en 2933 cm^{-1} se observó la banda de tensión del enlace C-H del grupo metileno. En 1605 cm^{-1} se observó la banda de tensión de los enlaces C=C del anillo aromático. En 1234 y 1215 cm^{-1} se observaron las bandas de tensión asimétrica del sistema C-O-C mientras que en 1036 cm^{-1} se observó la banda de tensión simétrica del sistema C-O-C. Por último, en 350 cm^{-1} se muestra la banda de tensión del enlace S-Sn.

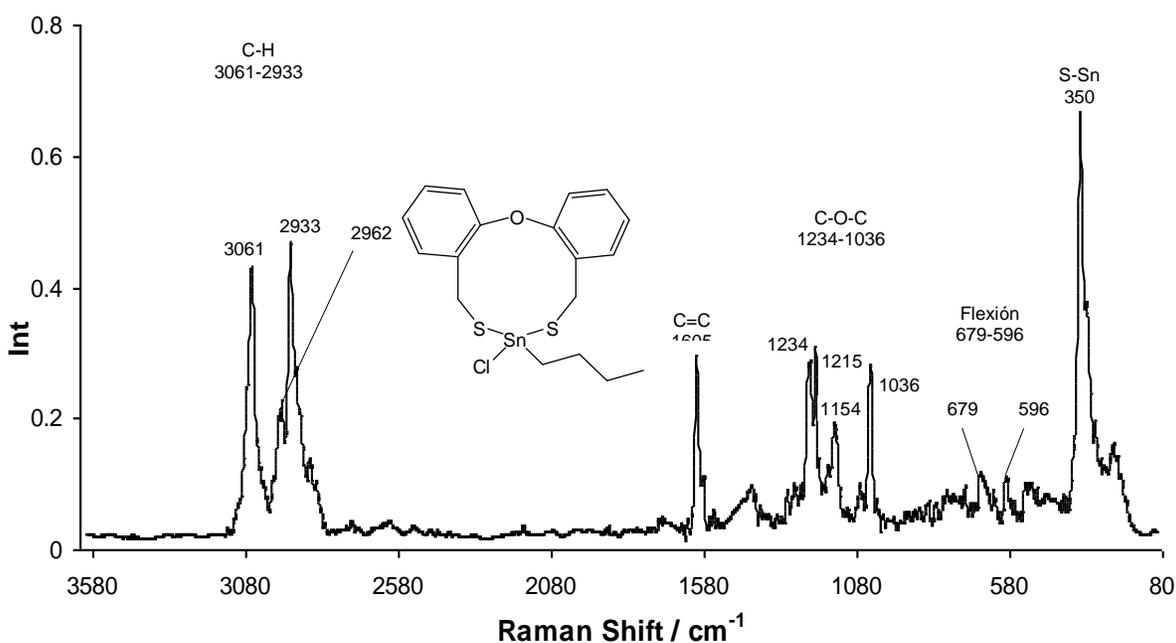


Figura 5.13. Espectro Raman del compuesto **6**

5.3.7 $[\{O(C_6H_4CH_2S)_2\}_2Sn]$ (7).

En el espectro Raman de **7** (figura 5.14) aparecieron las bandas que se describen a continuación: en 3067 y 3048 cm^{-1} aparecieron las bandas debidas a la tensión del enlace C-H del anillo aromático; en 2952 y 2926 cm^{-1} se observaron las bandas de tensión del enlace C-H del grupo metileno. En 1603 cm^{-1} aparecieron las bandas de tensión de los enlaces C=C del anillo aromático mientras que en 1236 y 1217 cm^{-1} las bandas de tensión asimétrica y en 1042 y 1035 cm^{-1} las bandas de tensión simétrica del sistema C-O-C. Por último, en 332 cm^{-1} se observó la banda de tensión del enlace S-Sn.

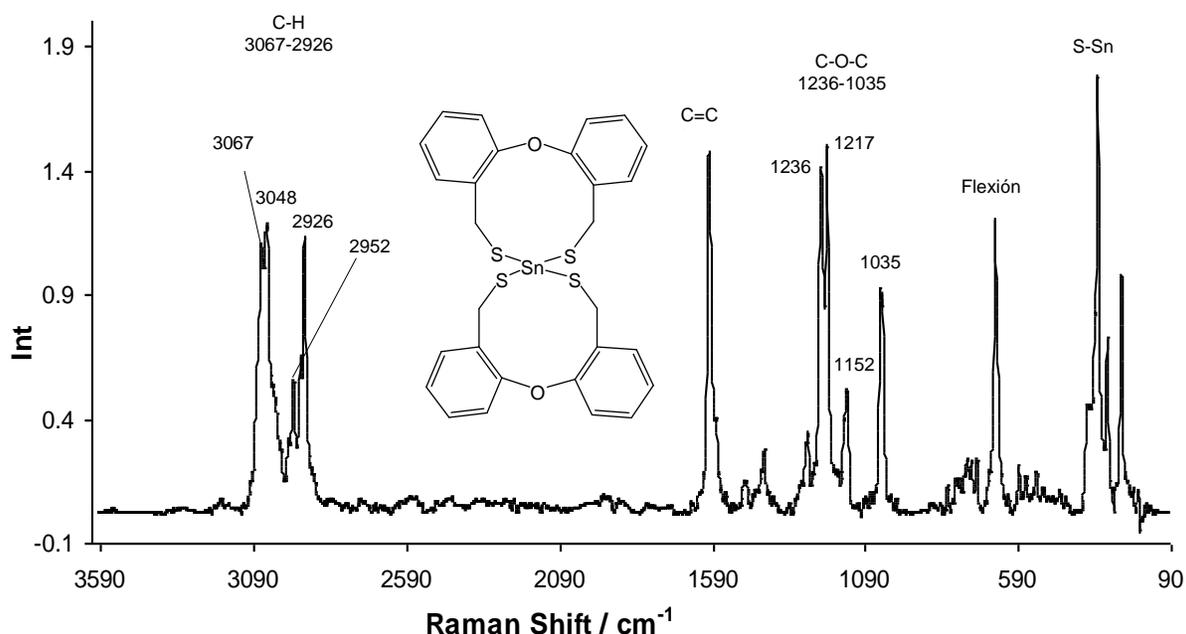


Figura 5.14. Espectro Raman del compuesto **7**

5.4 Espectrometría de masas

5.4.1 $O(C_6H_4CH_2OH)_2$ (1).

El espectro de masas del compuesto **1** (figura 5.15) muestra en una relación m/z de 230 el pico con el patrón isotópico correspondiente al ión molecular $[O(C_6H_4CH_2OH)_2]^{+}$; se observa otro pico en 212 m/z asignado a la pérdida de una molécula de agua, en 195 m/z se observó un pico por el desprendimiento de un grupo OH, en 181 m/z el pico base correspondiente a la pérdida de un grupo CH_2 fue observado.

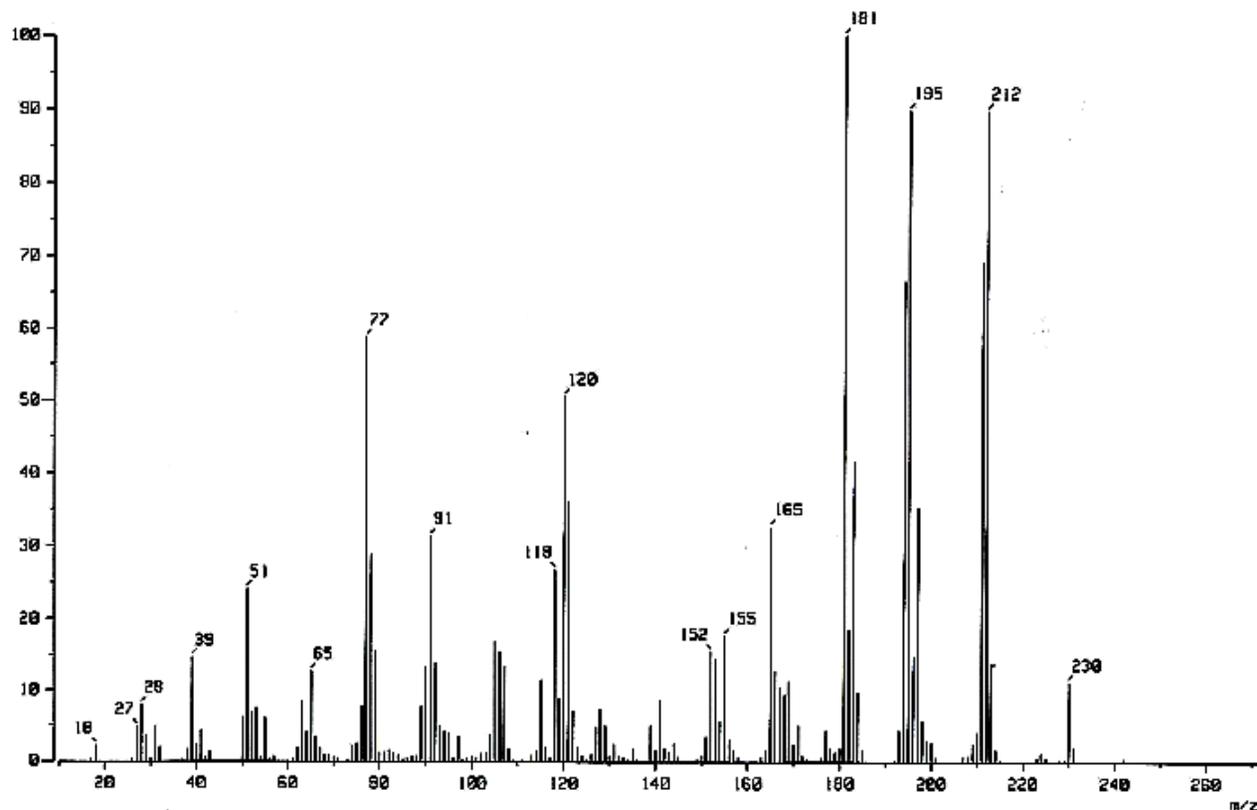


Figura 5.15. Espectro de masas del compuesto **1**

5.4.2 O(C₆H₄CH₂Br)₂ (2)

En el espectro de masas del compuesto **2** (figura 5.16) se observó un pico en una relación m/z de 355 con el patrón isotópico del ión molecular [O(C₆H₄CH₂Br)₂]⁺; se observó otro pico en 275 m/z por la pérdida de Br, en m/z=195 apareció el pico base por el desprendimiento de HBr, en 181 m/z se observó un pico correspondiente a la pérdida de un grupo CH₂.

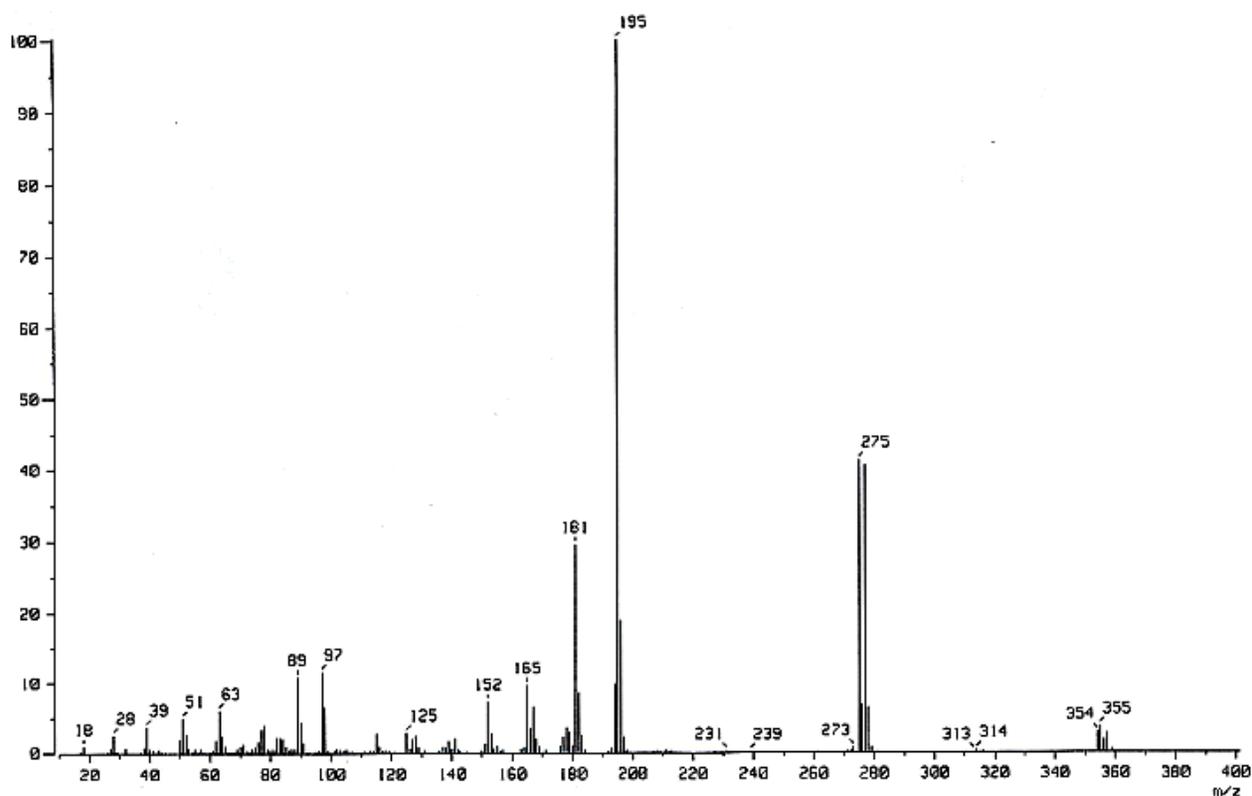


Figura 5.16. Espectro de masas del compuesto **2**

5.4.3 O(C₆H₄CH₂SH)₂ (3).

El espectro de masas del compuesto **3** (figura 5.17) mostró una relación m/z de 262 al pico con el patrón isotópico correspondiente al ión molecular O(C₆H₄CH₂SH)₂⁺; se observó otro pico en 228 m/z, asignado a la pérdida de una molécula de H₂S, en 195 m/z apareció el pico base por el desprendimiento del grupo SH, en 181 m/z se observó un pico correspondiente a la pérdida de un grupo CH₂.

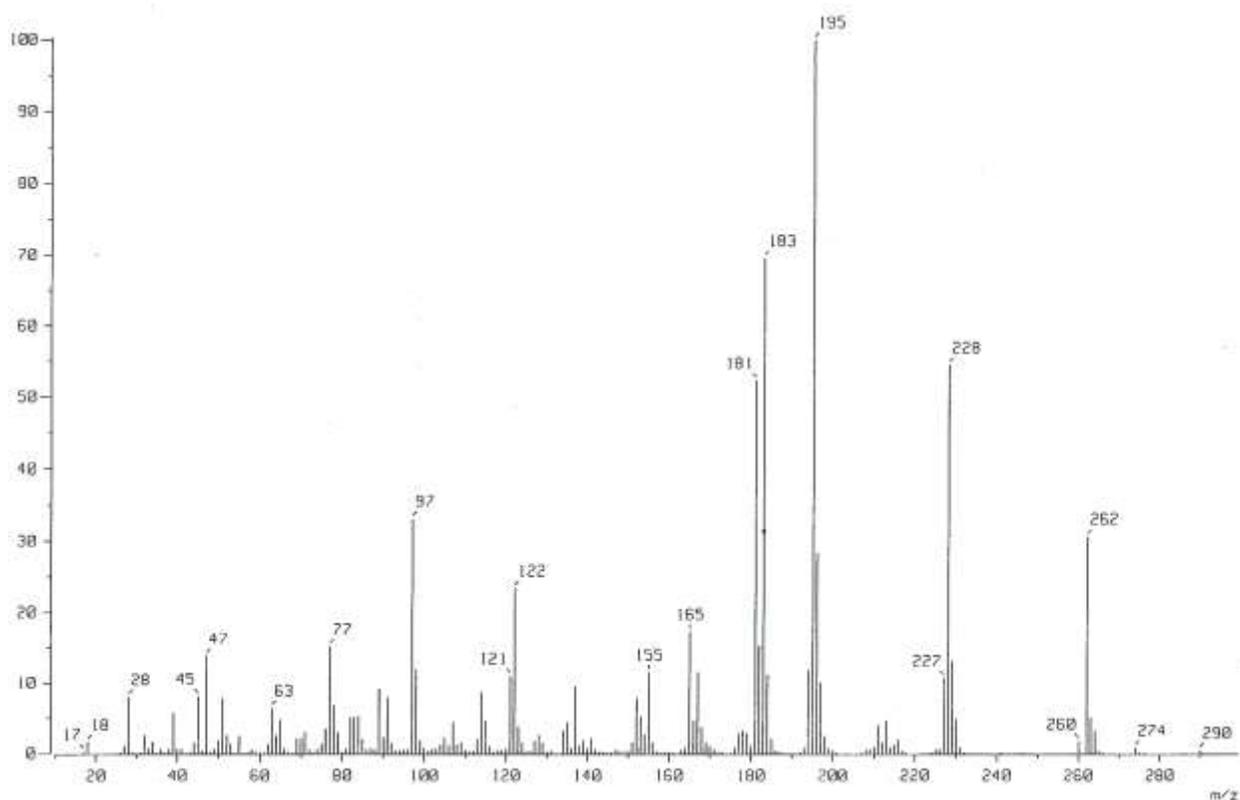


Figura 5.17. Espectro de masas del compuesto **3**

5.4.4 [$\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_2\text{SnMe}_2$] (4).

En el espectro de masas del compuesto **4** (figura 5.18) apareció en 410 m/z el pico con patrón isotópico corresponde al ión molecular $[\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_2\text{SnMe}_2]^+$; en 395 m/z se observó el pico base por la pérdida de un grupo CH_3 , se observó otro pico en 289 para el ion $[\text{C}_7\text{H}_5\text{OS}_2\text{Sn}]^+$, se observó un pico en 227 m/z, asignado a $[\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{OS}]^+$, en 195 m/z apareció otro pico correspondiente a $[\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}]^+$, en 181 m/z se observó un pico asignado a $[\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}]^+$.

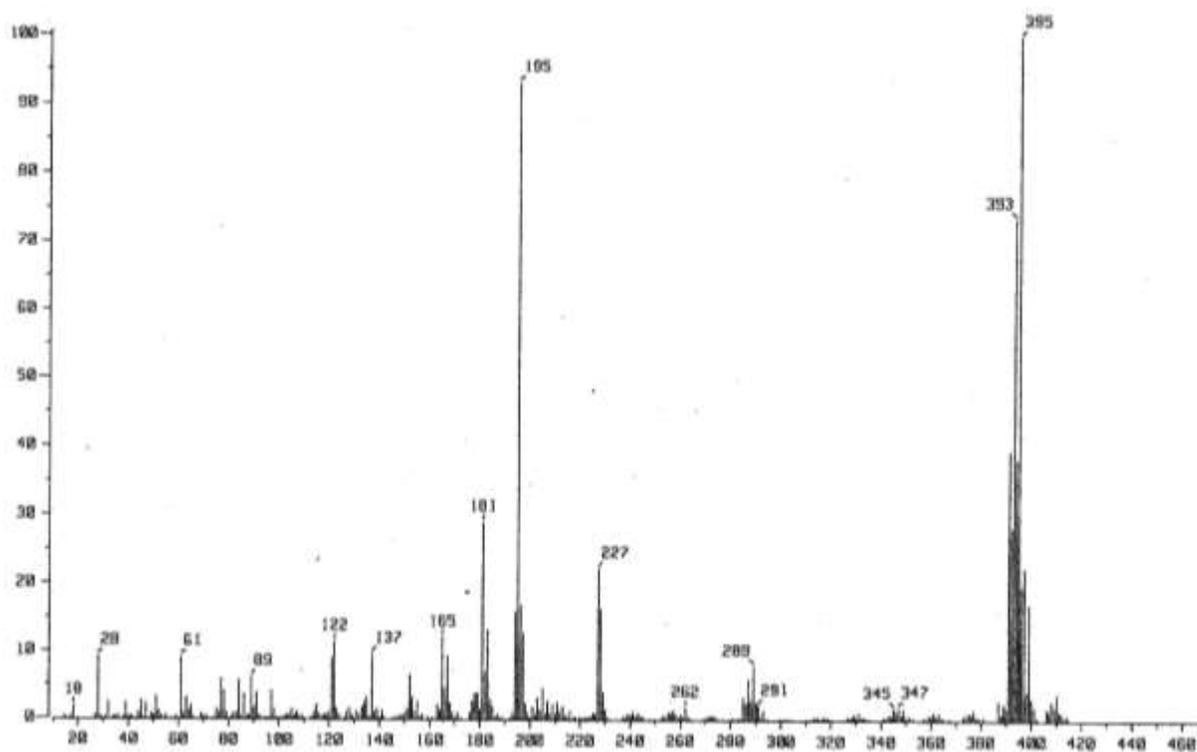


Figura 5.18. Espectro de masas del compuesto **4**

5.4.5 [$\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_2\}\text{SnPh}_2$] (5).

En el espectro de masas del compuesto **5** (figura 5.19) apareció un pico en 534 m/z; con el patrón isotópico correspondiente al ión molecular $[\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_2\text{SnPh}_2]^+$; en 457 m/z se observa un pico por la pérdida de un grupo C_6H_5 , se observa un pico asignable a $[\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_2]^+$ en 260 m/z; se observa otro pico en 227 m/z asignado a $[\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{OS}]^+$, en 195 m/z apareció el pico base para $[\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}]^+$ y por último en 181 m/z se observó un pico para $[\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}]^+$.

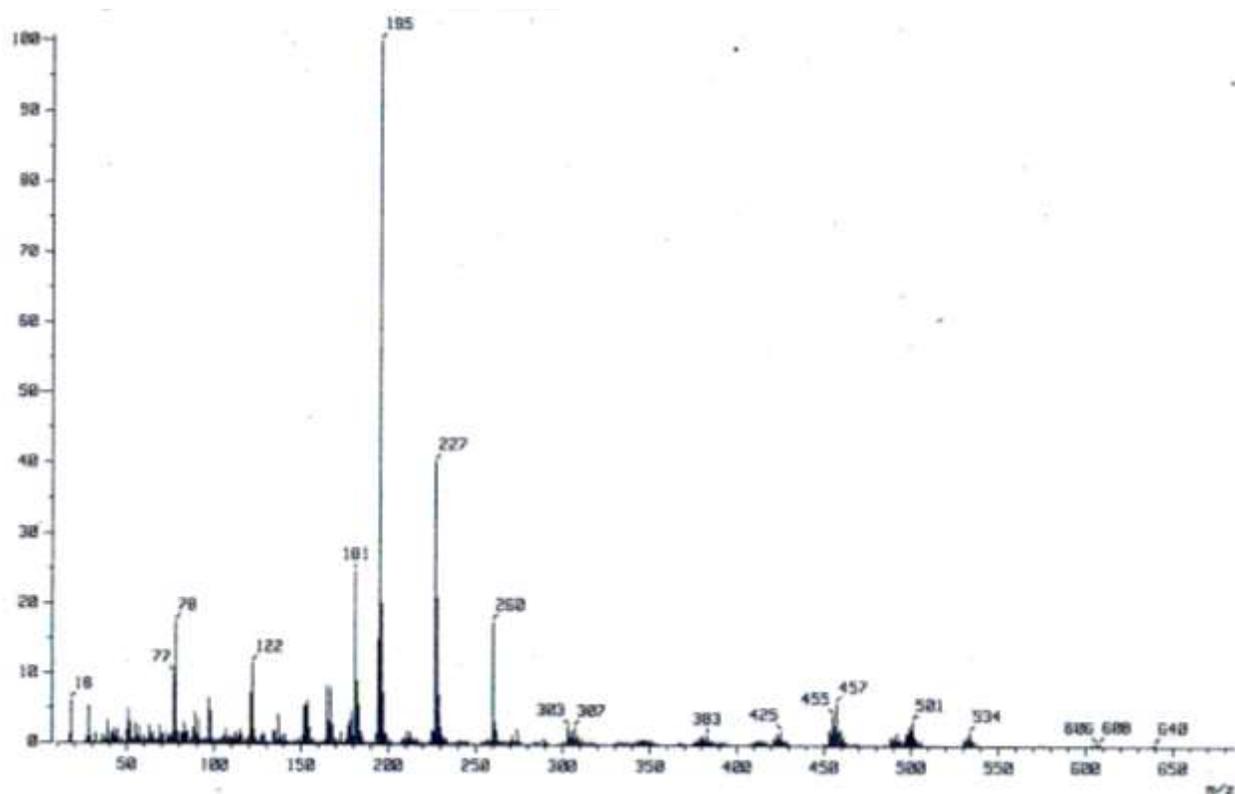


Figura 5.19. Espectro de masas del compuesto **5**

5.4.6 $[\{O(C_6H_4CH_2S)_2\}SnBu^nCl] (6)$.

En el espectro de masas del compuesto **6** (figura 5.20) apareció en una relación m/z de 472 el pico con un patrón isotópico que concuerda con el del ión molecular $[O(C_6H_4CH_2S)_2SnBuCl]^{++}$; se observó otro pico en 437 m/z por la pérdida de Cl, se observó en 415 el pio de $[C_{14}H_{12}OS_2SnCl]^+$, en $m/z=379$ apareció otro pico por el fragmento $[C_{14}H_{11}OS_2Sn]^+$; se observa un pico asignable a $[O(C_6H_4CH_2S)_2]^{++}$ en 260 m/z ; se observa otro pico en 227 m/z , asignado a $[C_{14}H_{11}OS]^+$, en 195 m/z aparece el pico base por $[C_{14}H_{11}O]^+$, por ultimo, en 181 m/z se observa un grupo correspondiente a $[C_{13}H_9O]^+$.

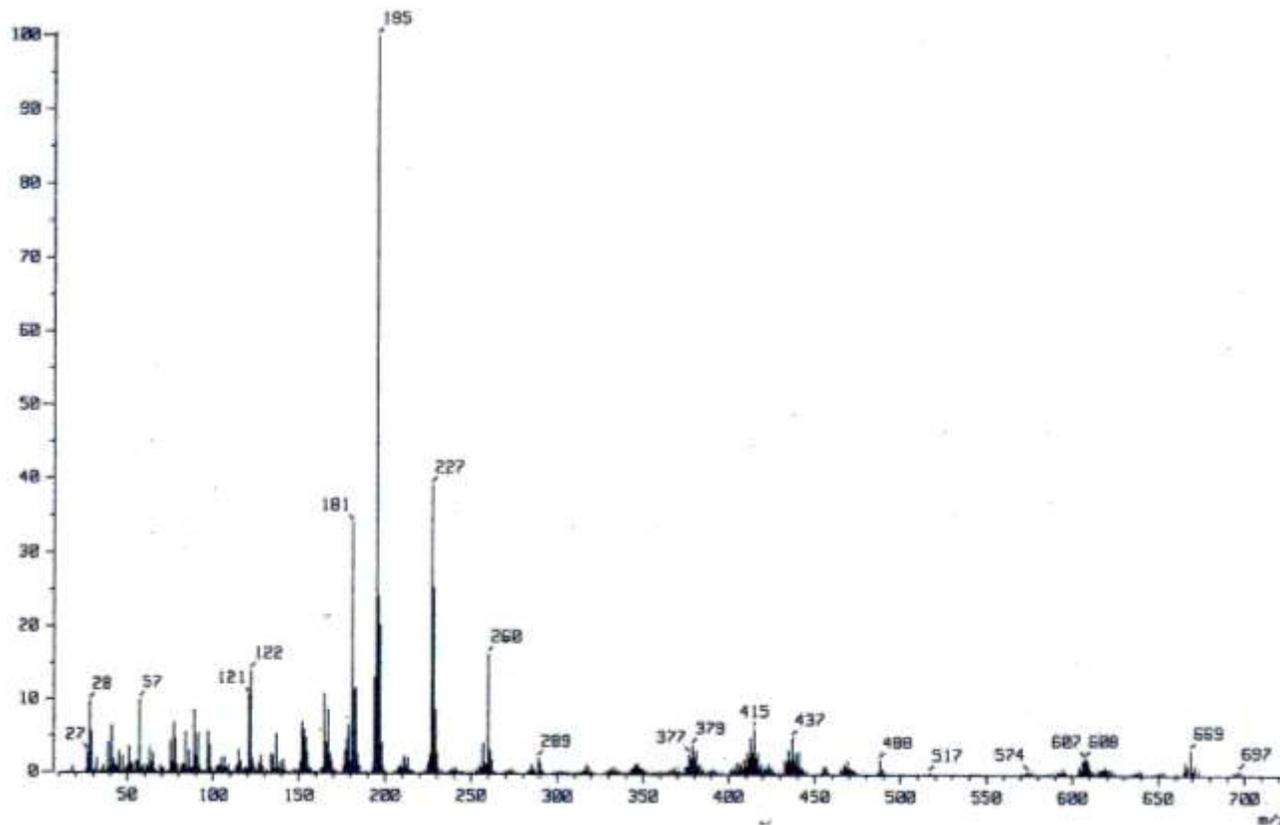


Figura 5.20. Espectro de masas del compuesto **6**

5.4.7 [$\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_2\}_2\text{Sn}$] (7).

En el espectro de masas del compuesto 7 (figura 5.21) apareció un pico en una relación m/z de 640 y el patrón isotópico de los picos concuerda con el del ión molecular [$\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_2\}_2\text{Sn}$] $^{2+}$; se observó otro assignable a [$\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_2$] $^{+}$ en 260 m/z ; se observó otro pico en 228 m/z , asignado a [$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{OS}$] $^{+}$, en 195 m/z apareció el pico base por [$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}$] $^{+}$, en 181 m/z se observa un pico correspondiente a [$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}$] $^{+}$.

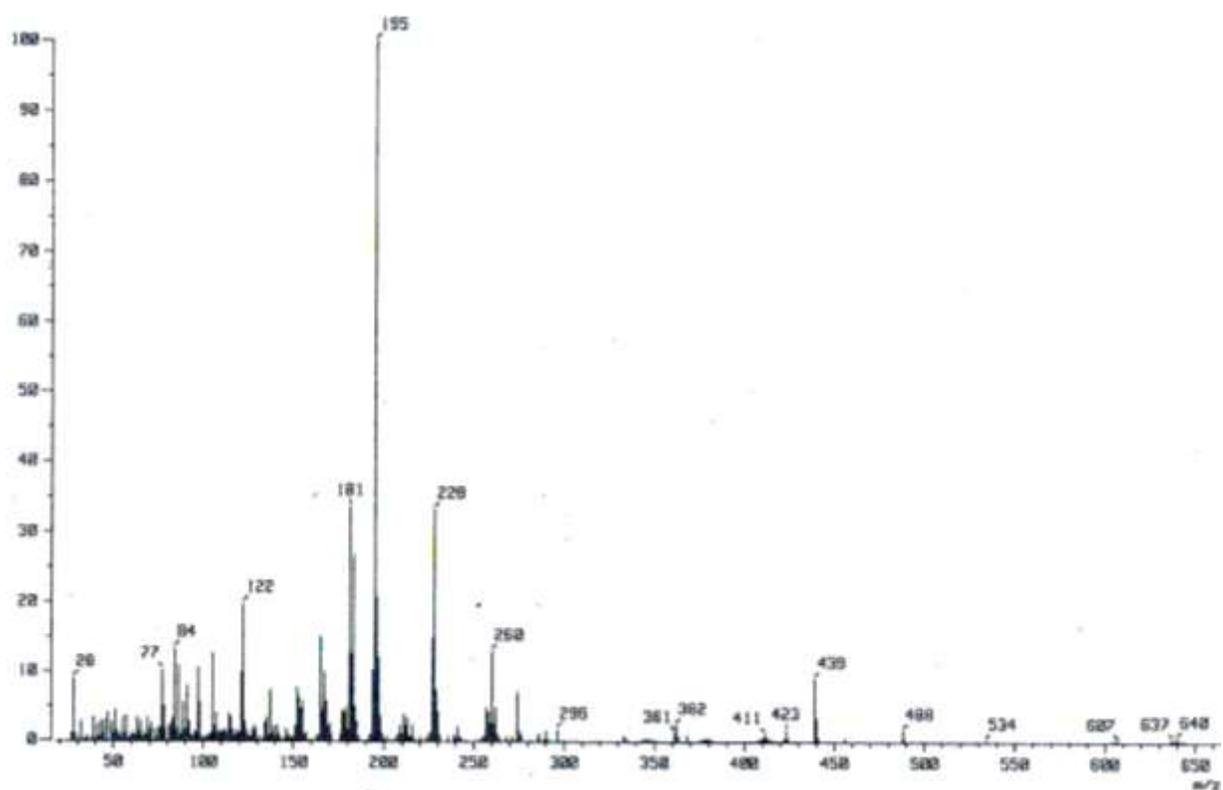


Figura 5.21. Espectro de masas del compuesto 7

5.5 Resonancia magnética nuclear de ^1H

Para facilitar el análisis de los espectros en conjunto una vez que fueron resueltos y poder hacer comparaciones del sistema de protones y carbonos que tienen en común todos los compuestos que aquí se informan, a continuación se presenta en un modelo general del sistema de moléculas estudiado, el patrón de numeración empleado: tomando como base a los protones (figura 5.22):

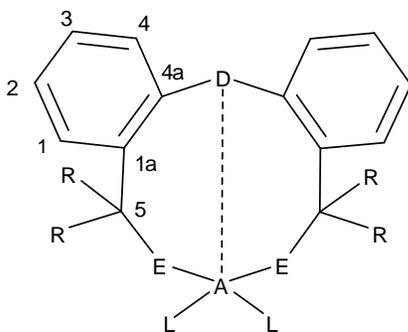


Figura 5.22. Modelo general de numeración para los compuestos estudiados

La numeración correspondiente a los átomos de hidrogeno y carbono de los ligantes L, inicia en la posición 6 para el carbono unido directamente a A, así como para los protones unidos a dicho carbono en caso de haberlos, y continúa con C7, H7, C8, H8, etc., dependiendo el grupo del que se trate.

5.5.1 RMN ^1H de $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})_2$ (1).

El espectro de RMN de ^1H del compuesto **1** (figura 5.23) obtenido en CDCl_3 a temperatura ambiente muestra cuatro señales para un sistema *orto* sustituido en la zona de aromáticos, indicando que los fragmentos $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ son equivalentes en solución. El protón H1 debido a que se encuentra en posición *meta* al átomo de oxígeno de tipo éter sufre un efecto de desprotección y es desplazado a frecuencias más altas respecto a las otras tres señales, observándose como doble de dobles en 7.35 ppm. La siguiente señal se asignó a H3 en 7.23 ppm como triple de dobles, ya que presenta el mismo efecto de desprotección por parte del oxígeno que H1, pero está menos desplazado por el efecto de protección que el grupo metileno ejerce sobre él ya que dicho grupo, al igual que el oxígeno, protege las posiciones *orto* y *para* y desprotege las posiciones *meta*. En 7.08 ppm está otra señal triple de dobles asignada para H2 y en 6.81 ppm se observa una señal doble para H4. Aplicando los patrones de protección y desprotección de oxígeno y de metileno ya mencionados se puede decir que los protones H2 y H4 están protegidos por el oxígeno y desprotegidos por el grupo metileno; lo que corrobora la generalización de que el efecto de protección o desprotección que sufren los protones es mayor por parte del átomo de oxígeno que por parte del grupo metileno. Para explicar la diferencia en los desplazamientos químicos de H2 y H4 se toma en cuenta la posición en la que se encuentran respecto a oxígeno. De tal forma que el H4, que está en posición *orto* respecto al oxígeno, está ligeramente más protegido y aparece a frecuencias más bajas que H2 que se encuentra en posición *para* al oxígeno. En la zona de alifáticos se observa una señal simple en 4.61 ppm para H5 y en 3.54 ppm aparece otra señal simple para el protón del grupo OH, y debido a que la forma de las señales en la zona de aromáticos fue consistente con la forma de las señales esperadas para cada protón se puede decir que el espectro es de primer orden.

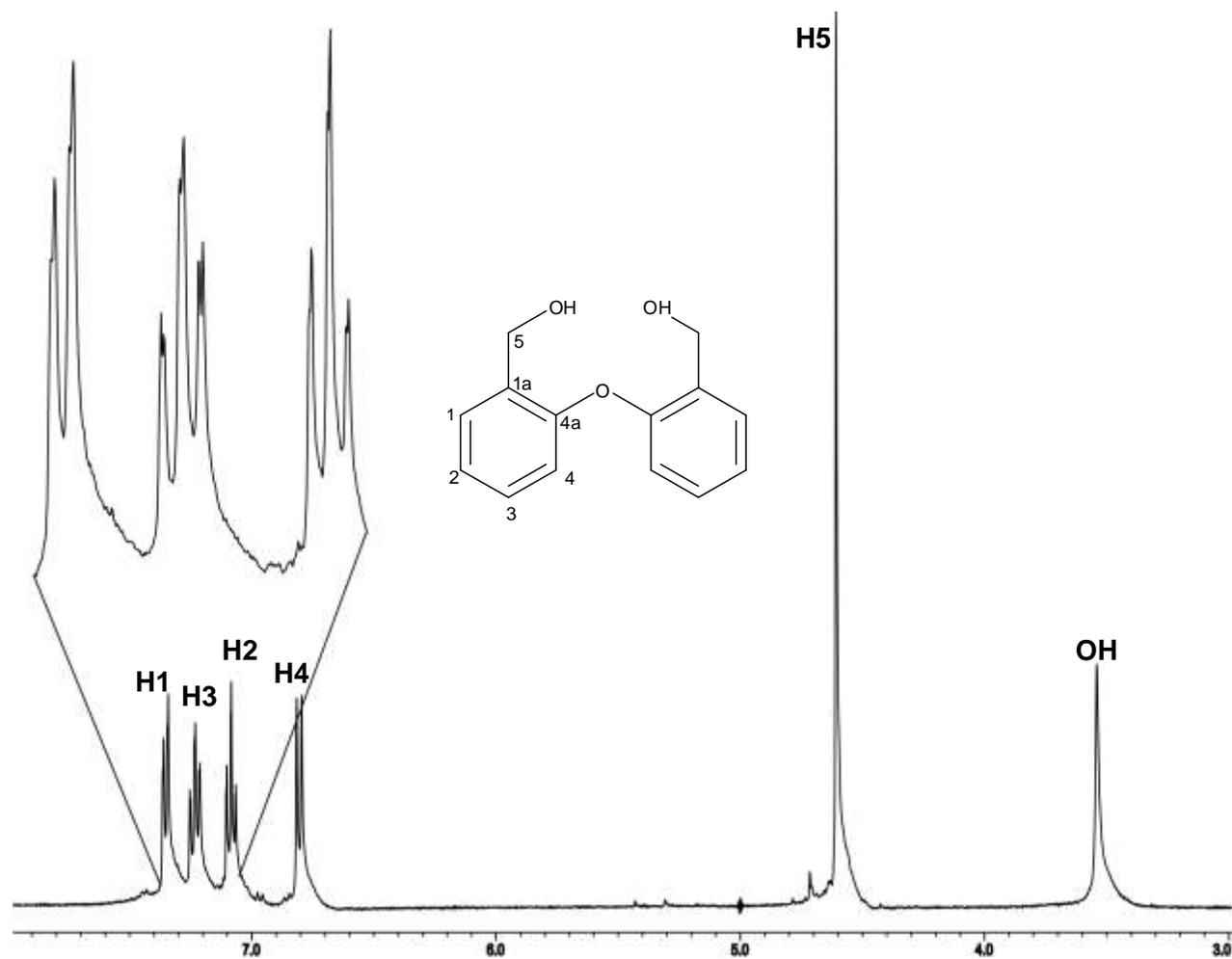


Figura 5.23. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **1** en CDCl_3 a temperatura ambiente

Debido a que se utilizó el mismo razonamiento para la asignación de los protones H1 a H4 en los espectros de RMN ^1H de los demás compuestos y a que esta región del sistema no sufre modificaciones, se omitirá la discusión de la asignación de estos protones para los compuestos restantes.

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

El espectro de RMN de ^1H del compuesto **2** (figura 5.24) obtenido en CDCl_3 a temperatura ambiente muestra cuatro señales para un sistema *orto* sustituido en la zona de aromáticos, la señal a frecuencias más altas es asignada a H1 y se observa como doble de dobles en 7.47 ppm, la señal triple de dobles en 7.26 ppm se asignó a H3, en 7.11 ppm esta otra señal triple para H2 y en 6.83 ppm se observa una señal doble para H4; en la zona de alifáticos se observa una señal simple en 4.64 para H5. Aunque los patrones de las señales para los protones H1 a H5 no cambian respecto al compuesto **1**, la ausencia de la señal para el protón unido a oxígeno y el cambio en los desplazamientos químicos confirman el cambio del grupo OH por bromo.

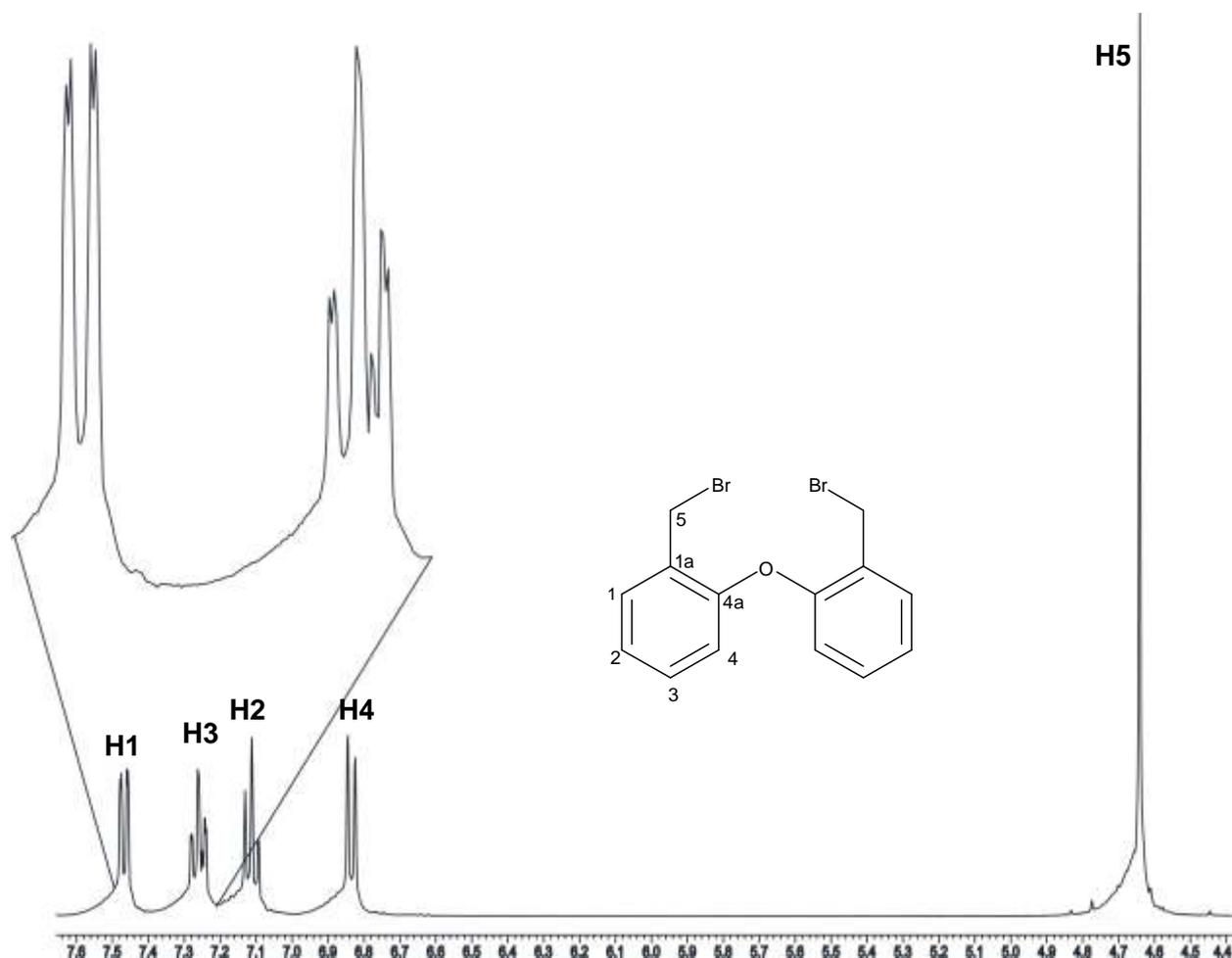


Figura 5.24. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **2** en CDCl_3 a temperatura ambiente

5.5.3 RMN ^1H de $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SH})_2$ (**3**).

El espectro de RMN de ^1H del compuesto **3** (figura 5.25) obtenido en CDCl_3 a temperatura ambiente muestra cuatro señales para un sistema *orto* sustituido en la zona de aromáticos; la señal a frecuencias más altas es asignada a H1 y se observa como doble de dobles en 7.39 ppm. La señal triple de dobles en 7.20 ppm se asignó a H3, en 7.09 ppm está otra señal triple para H2 y en 6.80 ppm se observa una señal doble para H4; en la zona de alifáticos se observa una señal doble en 3.83 ppm para H5 y en 1.99 ppm aparece otra señal triple para el protón del grupo SH debido al acoplamiento con el metileno. La aparición de la señal para el protón unido a azufre y los cambios en los desplazamientos químicos de los protones H1 a H5 indican la sustitución del átomo de bromo por el grupo SH.

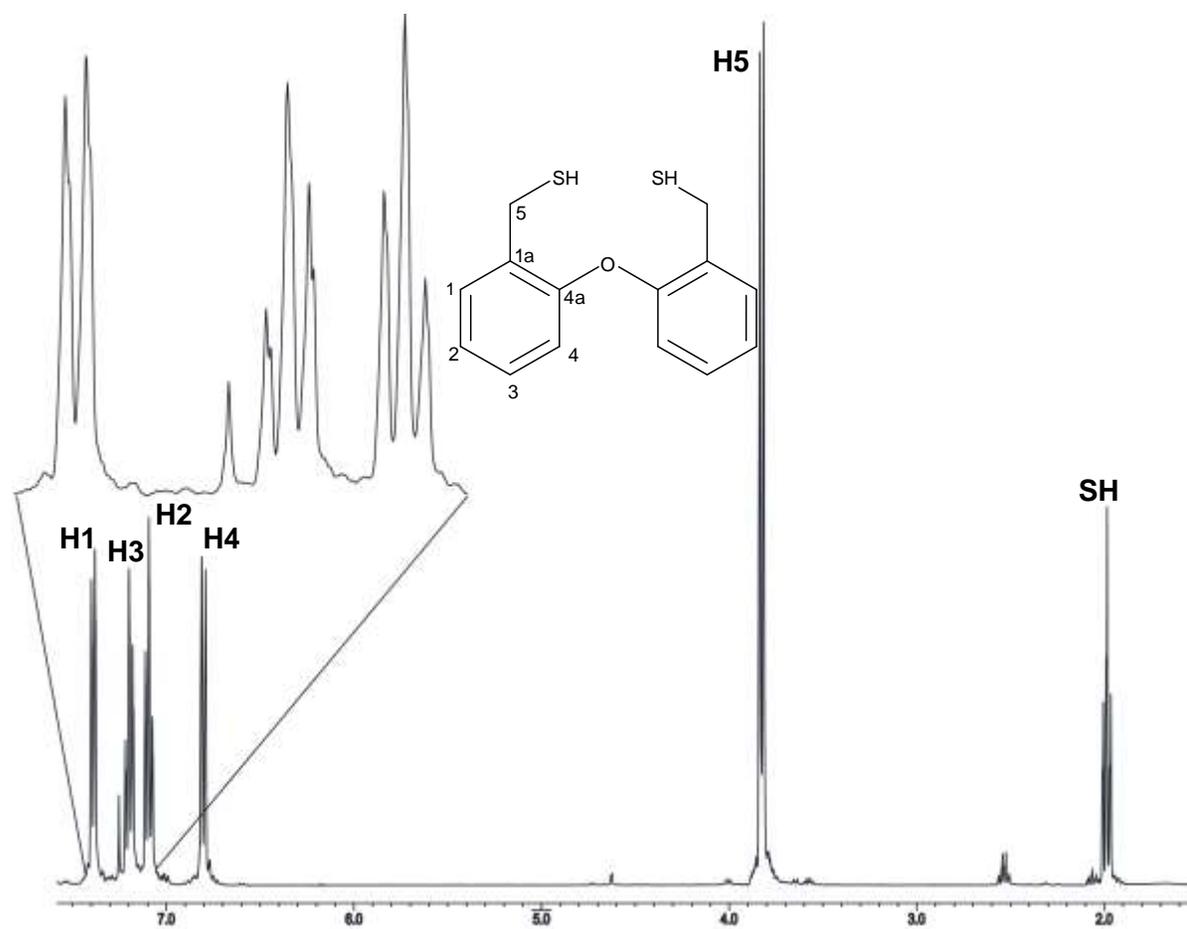


Figura 5.25. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **3** en CDCl_3 a temperatura ambiente

5.5.4 RMN ^1H de $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_2\}\text{SnMe}_2]$ (**4**).

El espectro de RMN de ^1H del compuesto **4** (figura 5.26) obtenido en CDCl_3 a temperatura ambiente muestra cuatro señales para un sistema *orto* sustituido en la zona de aromáticos, la señal a frecuencias más altas es asignada a H1 y se observa como doble de dobles en 7.37 ppm, la señal triple de dobles en 7.19 ppm se asignó a H3, en 7.10 ppm está otra señal triple de dobles para H2 y en 6.72 ppm se observa una señal doble para H4. En la zona de alifáticos se observa la señal para H5 en 3.86 ppm como una señal simple con señales satélite por el acoplamiento con el átomo de estaño [$^3J_{\text{H}5-^{119}\text{Sn}} = 56.02 \text{ Hz}$] y en 0.67 ppm se observa una señal simple del grupo metilo con presencia de satélites debido al acoplamiento con el núcleo de estaño para H6 [$^2J_{\text{C}6-^{119}\text{Sn}} = 58.59 \text{ Hz}$].

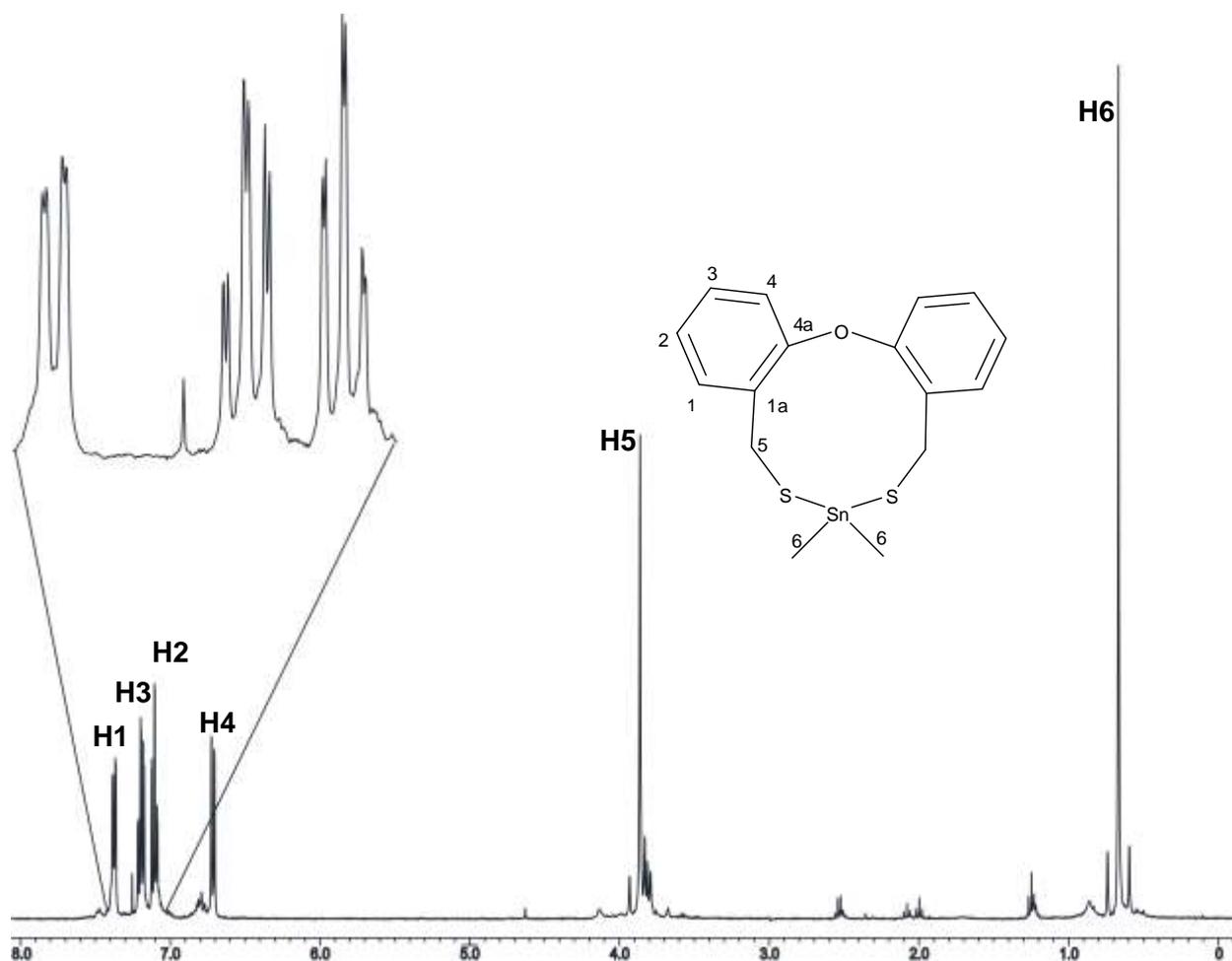


Figura 5.26 espectro de RMN de ^1H del compuesto **4** en CDCl_3 a temperatura ambiente

5.5.5 RMN ^1H de $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_2\}\text{SnPh}_2]$ (**5**).

El espectro de RMN de ^1H del compuesto **5** (figura 5.27) obtenido en CDCl_3 a temperatura ambiente muestra seis señales en la zona de aromáticos, de las cuales cuatro corresponden al sistema aromático del ligante y las dos restantes a los grupos fenilo unidos al átomo de estaño, la señal a frecuencias más altas es asignada a H7 y se observa como doble de dobles en 7.51 ppm, la señal doble de dobles en 7.44 ppm se asignó a H1 en 7.37 ppm se traslapan las señales para los protones H8 y H9 observándose como una señal múltiple, la señal triple en 7.20 ppm se asignó a H3, en 7.14 ppm está otra señal triple para H2 y en 6.60 ppm se observa una señal doble para H4; en la zona de alifáticos se observa la señal para H5 en 4.03 ppm como una señal simple con satélites por el acoplamiento con el átomo de estaño ($^3J_{\text{H5-}^{119}\text{Sn}} = 61.15 \text{ Hz}$). La distinción entre los protones aromáticos pertenecientes al fenilo unido a estaño y los pertenecientes al sistema del ligante fueron hechas con base en los patrones observados en los espectros de los demás compuestos. La señal múltiple en 7.37 ppm corresponde a los protones H8 y H9 cuyas señales se encuentran traslapadas. La distinción entre las señales correspondientes a los átomos de hidrogeno H7 y H1, que son los más desprotegidos y su señal aparece como doble de dobles, fue hecha en base a la integral de la señal, ya que al ser un sistema simétrico, la señal en 7.51 ppm integra para cuatro protones H7 y la señal en 7.44 ppm integra para dos protones H1.

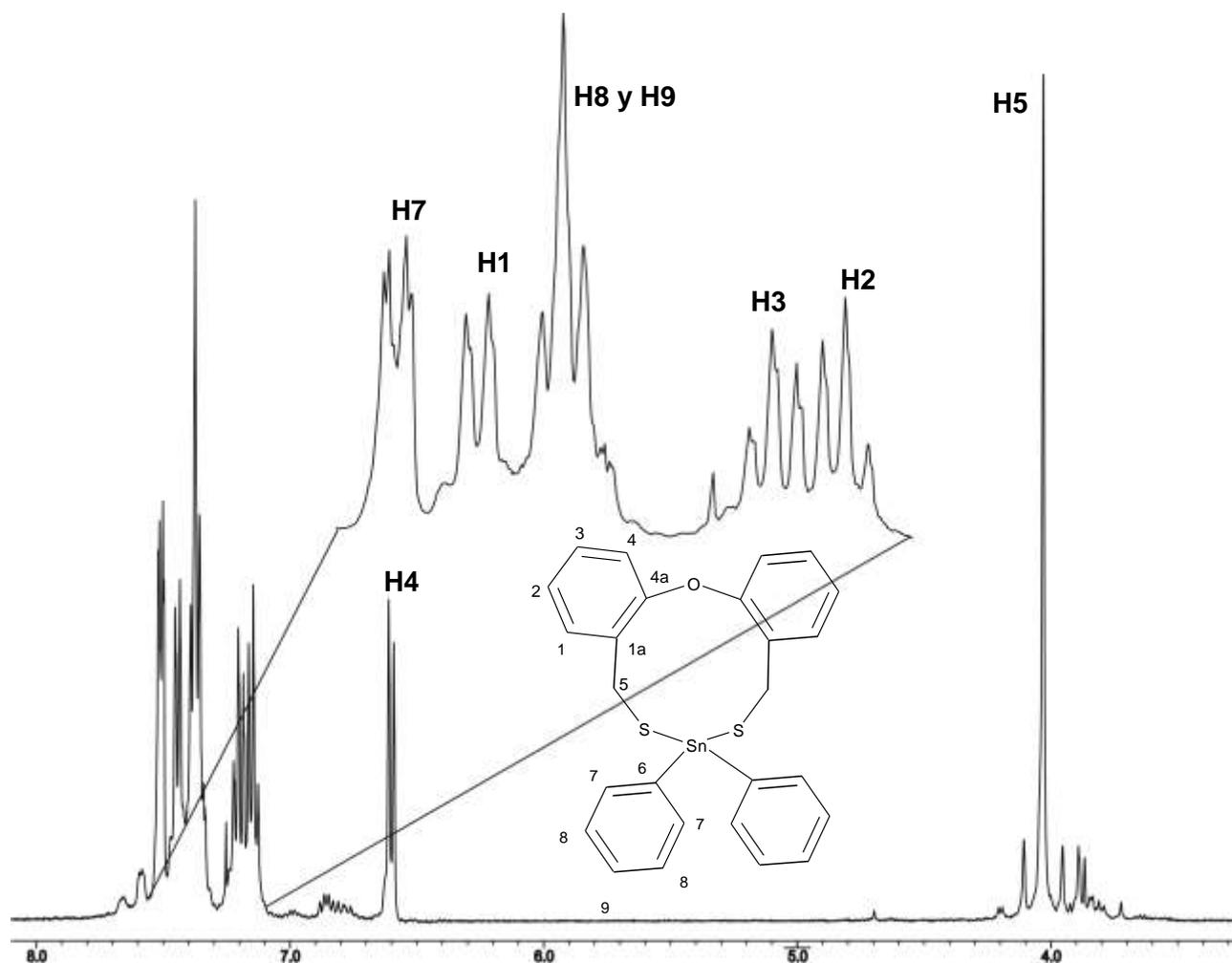


Figura 5.27. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **5** en CDCl_3 a temperatura ambiente

5.5.6 RMN ^1H de $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_2\}\text{SnBu}^n\text{Cl}]$ (**6**).

El espectro de RMN de ^1H del compuesto **6** (figura 5.28) obtenido en CDCl_3 a temperatura ambiente muestra cuatro señales para un sistema *orto* sustituido en la zona de aromáticos, la señal doble a frecuencias más altas en 7.38 ppm es asignada a H1, la señal triple en 7.25 ppm se asignó a H3, en 7.17 ppm está otra señal triple para H2 y en 6.71 ppm se observa una señal doble para H4; en la zona de alifáticos se observan cinco señales, de las cuales cuatro pertenecen al grupo butilo y la señal en

3.92 es para H5, es una señal triple por el acoplamiento con el átomo de estaño ($^3J_{H5-^{119}Sn} = 83.12$ Hz) en 1.90 ppm se observa una señal triple de triples para H6 por acoplamiento con el átomo de estaño ($^2J_{H6-^{119}Sn} = 78.72$ Hz). La señal quintuple en 1.50 ppm corresponde a H7 y presenta satélites con ^{119}Sn ($^3J_{H7-^{119}Sn} = 121.92$ Hz). Debido a que una de las señales satélite está traslapada por la señal de H8 y no se alcanza a ver completamente; el valor de la constante de acoplamiento $^3J_{H7-^{119}Sn}$ fue estimado al multiplicar por dos el valor de la constante de acoplamiento que existe desde el pico central del quintuplete hasta el centro de la señal satélite que no está traslapada. En 1.27 ppm se observa la señal para H8 como séxtuple y en 0.79 ppm se observa la señal para H9 como triple.

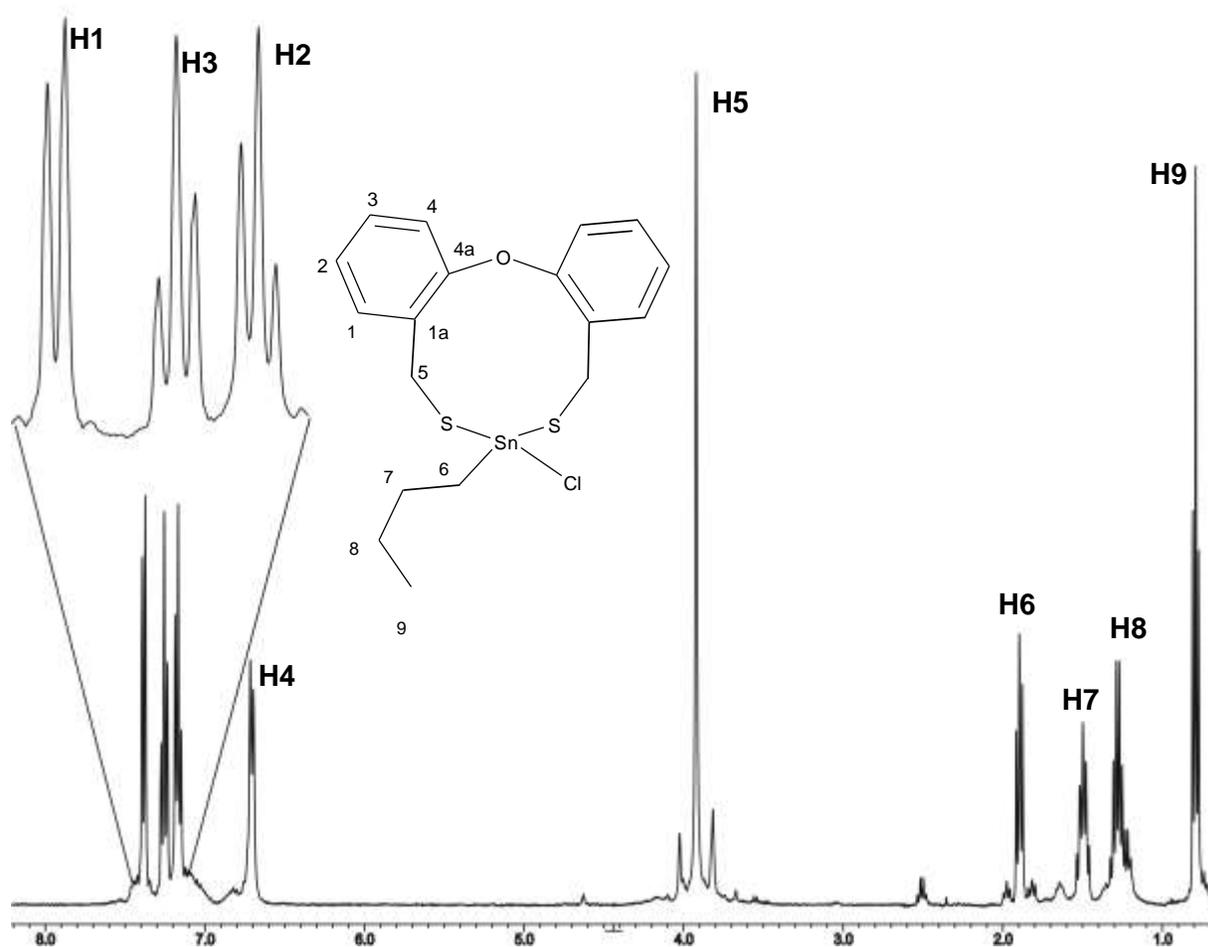


Figura 5.28. Espectro de RMN de 1H del compuesto **6** en $CDCl_3$ a temperatura ambiente

5.5.7 RMN ^1H de $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_2\}_2\text{Sn}]$ (7).

El espectro de RMN de ^1H del compuesto **7** (figura 5.29) obtenido en CDCl_3 a temperatura ambiente muestra cuatro señales para un sistema *orto* sustituido en la zona de aromáticos, la señal doble de dobles a frecuencias más altas en 7.28 ppm es asignada a H1, la señal triple de dobles en 7.18 ppm se asignó a H3, en 7.05 ppm está otra señal triple para H2 y en 6.73 ppm se observa una señal doble para H4; en la zona de alifáticos se observa la señal para H5 en 3.92 ppm como una señal triple por el acoplamiento con el átomo de estaño ($^3J_{\text{H5-}^{119}\text{Sn}} = 85.68 \text{ Hz}$).

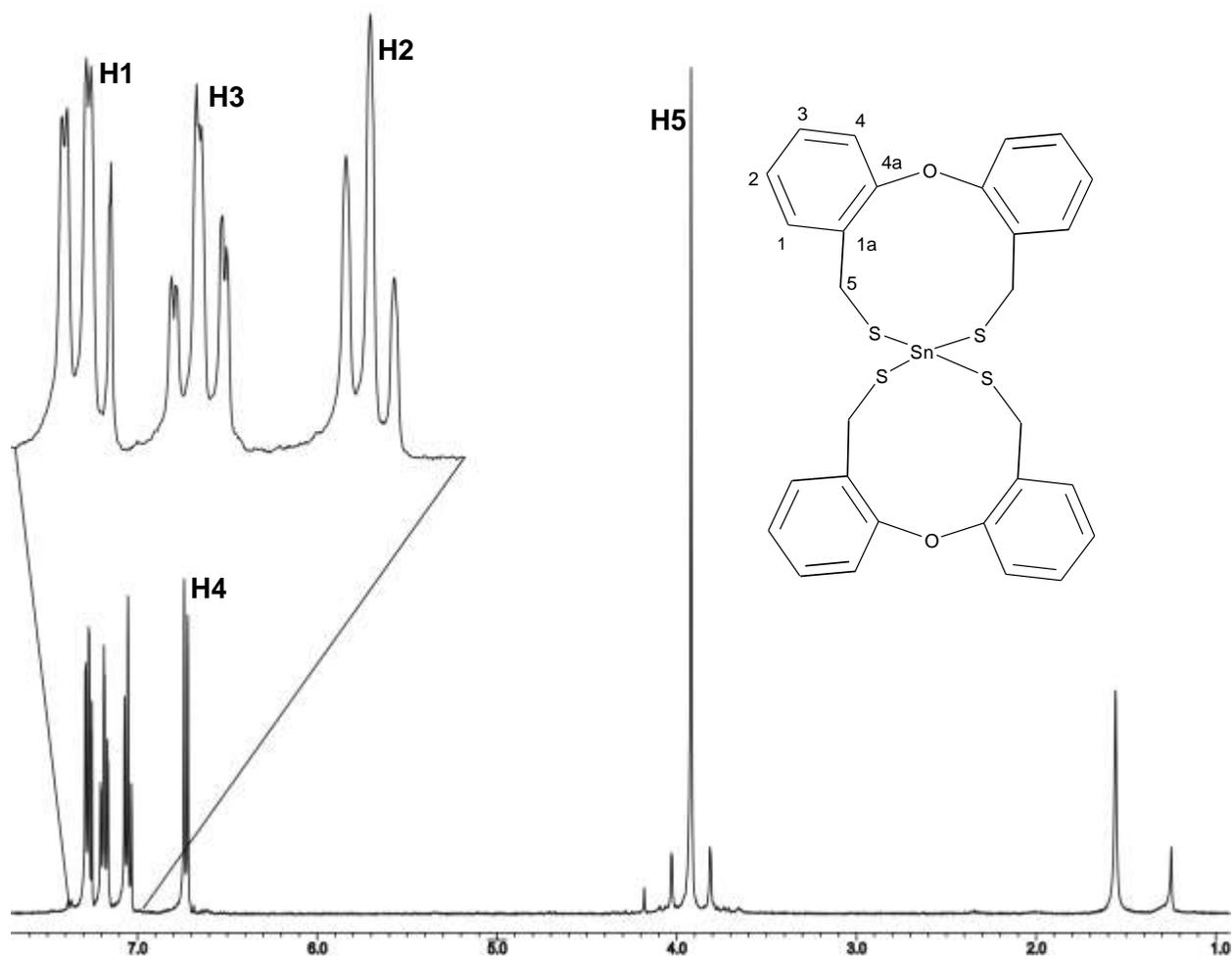


Figura 5.29. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **7** en CDCl_3 a temperatura ambiente

La tabla 5.1 muestra los desplazamientos químicos de ^1H de las señales obtenidas para los compuestos 1-7.

Tabla 5.1 δ ppm de ^1H obtenidos en CDCl_3 para H1 a H5 en los compuestos 1 a 7

Compuesto	H1	H2	H3	H4	H5
$\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})_2$	7.35	7.08	7.23	6.81	4.61
$\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br})_2$	7.47	7.11	7.26	6.83	4.64
$\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SH})_2$	7.39	7.09	7.2	6.8	3.83
$\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SH})_2\text{SnMe}_2$	7.37	7.1	7.19	6.72	3.86
$\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SH})_2\text{SnPh}_2$	7.44	7.14	7.2	6.6	4.03
$\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SH})_2\text{SnBu}^n\text{Cl}$	7.38	7.17	7.25	6.71	3.92
$[\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SH})_2]_2\text{Sn}$	7.28	7.05	7.18	6.73	3.92

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

5.6.1 Resonancia magnética nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de 1-3

El espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de 1 (figura 5.30) obtenido en CDCl_3 muestra seis señales en la zona de carbonos aromáticos, debido a la equivalencia en solución de los fragmentos ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$). El C4a está desplazado a 154.8 ppm debido a la desprotección por parte del átomo de oxígeno; C1a está desprotegido por el fragmento CH_2OH y se desplaza a 131.3 ppm. Los cuatro carbonos aromáticos restantes fueron asignados por el efecto combinado del oxígeno de tipo éter y del fragmento CH_2OH dependiendo la posición que ocupen en el anillo respecto a éstos; en el caso de los carbonos uno y tres que están en posición *meta* respecto al oxígeno el efecto del grupo CH_2OH unido a C1a determino sus desplazamientos, mientras que para los carbonos dos y cuatro que están en posición *meta* respecto al fragmento CH_2OH fue el oxígeno el que determino su desplazamiento, por lo que la asignación quedó de la siguiente manera: en 130.2 ppm se observa la señal para C1, en 129.4 ppm aparece C3. C2 se encuentra en 123.7 ppm y C4, que está en posición *orto* a C4a, aparece en 117.9 ppm. La señal para C5

aparece en 61.4 ppm que es zona de frecuencias altas para alifáticos por la desprotección del oxígeno de tipo alcohol al que está unido.

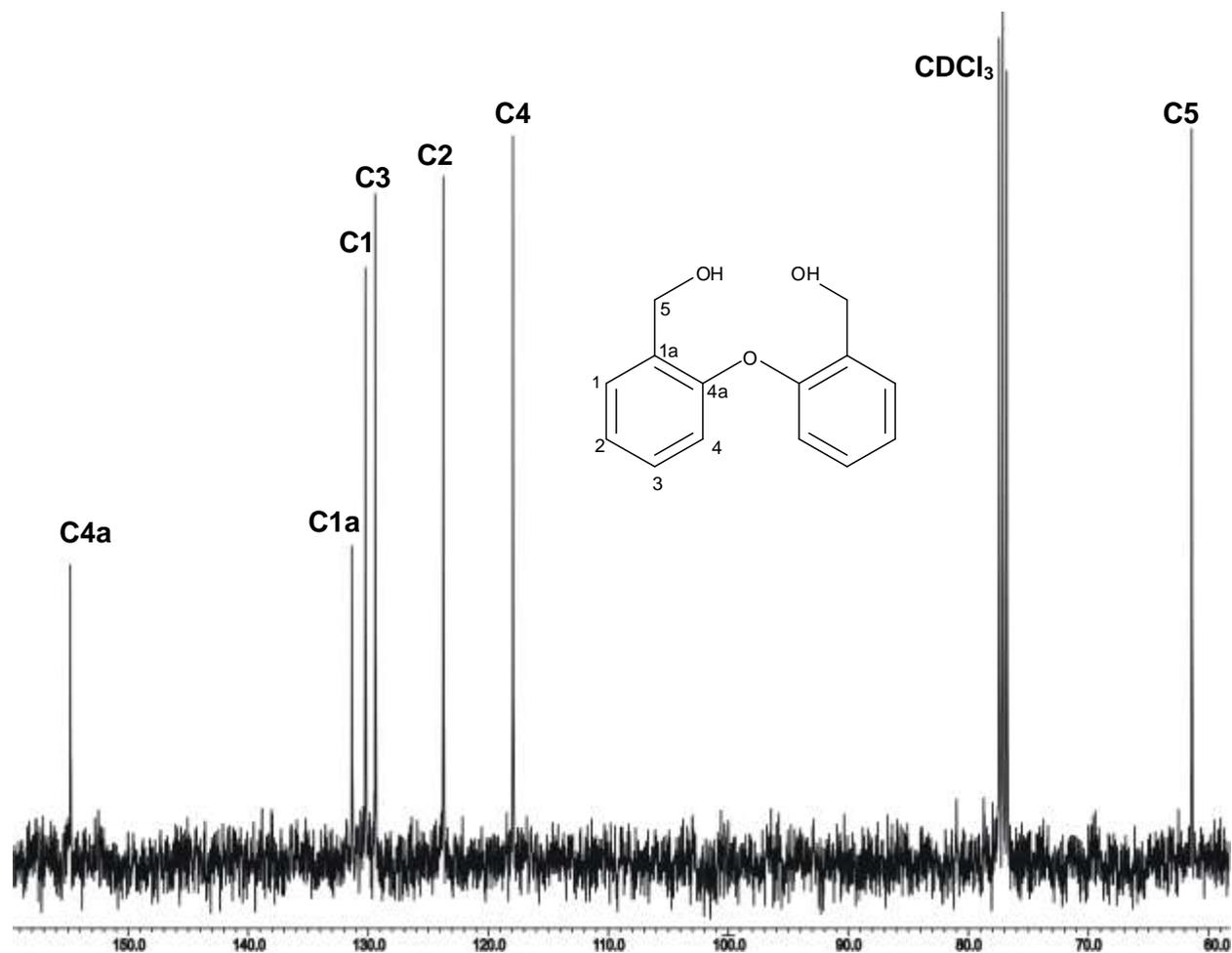


Figura 5.30. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 1 en CDCl_3 a temperatura ambiente

Para los compuestos **2** (figura 5.31) y **3** (figura 5.32) se observaron seis señales en la zona de aromáticos, con patrones de desplazamiento de los carbonos en el compuesto **3** iguales a los encontrados para el compuesto **1**, mientras que en **2**, el carbono C1a se desplaza a frecuencias bajas, cambiando el orden de aparición de los carbonos aromáticos. La señal para C5 cambia significativamente y se desplaza a frecuencias más bajas por la menor desprotección de bromo y azufre de tipo tiol frente a la ocasionada por el oxígeno de tipo alcohol.

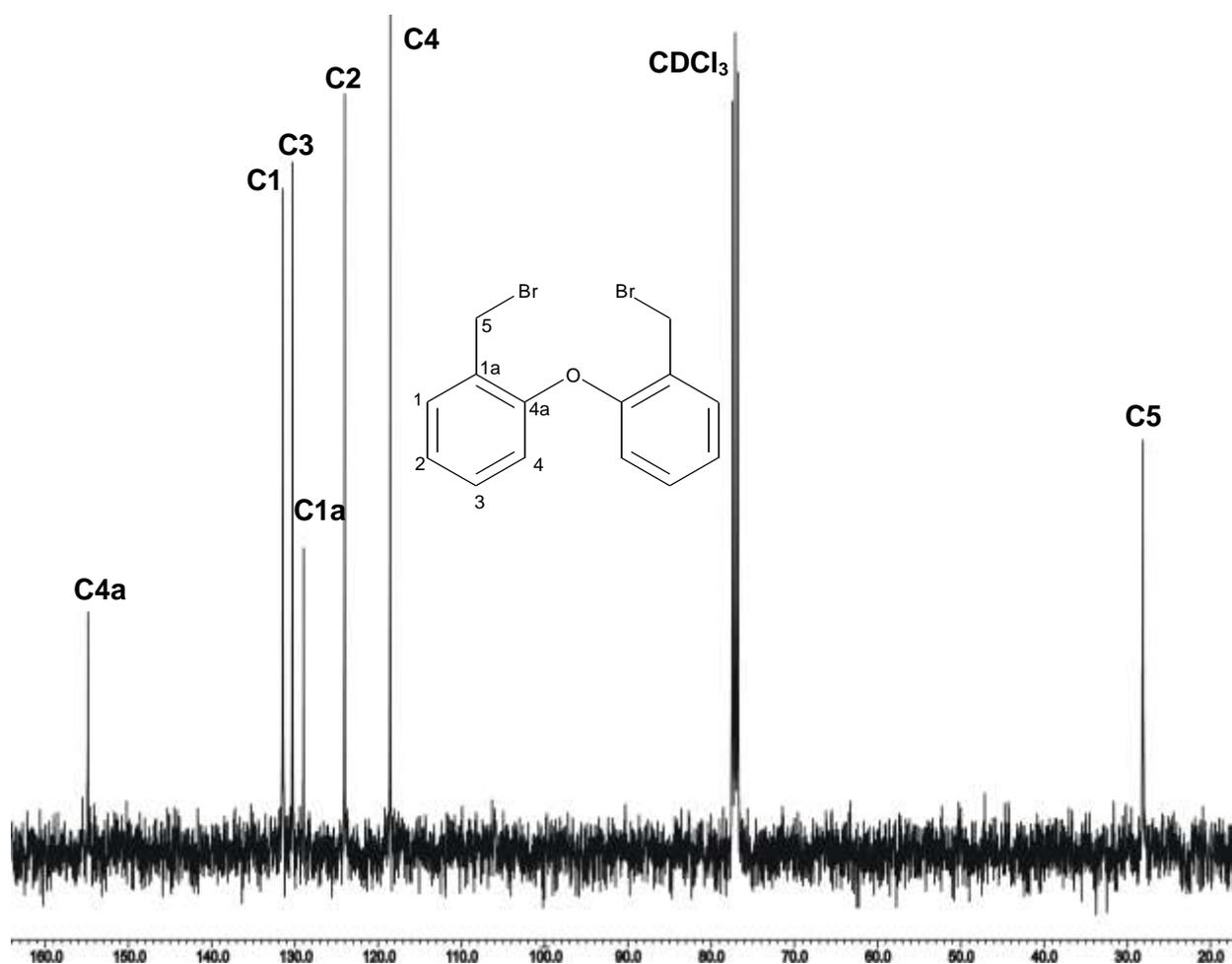


Figura 5.31. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **2** en CDCl_3 a temperatura ambiente

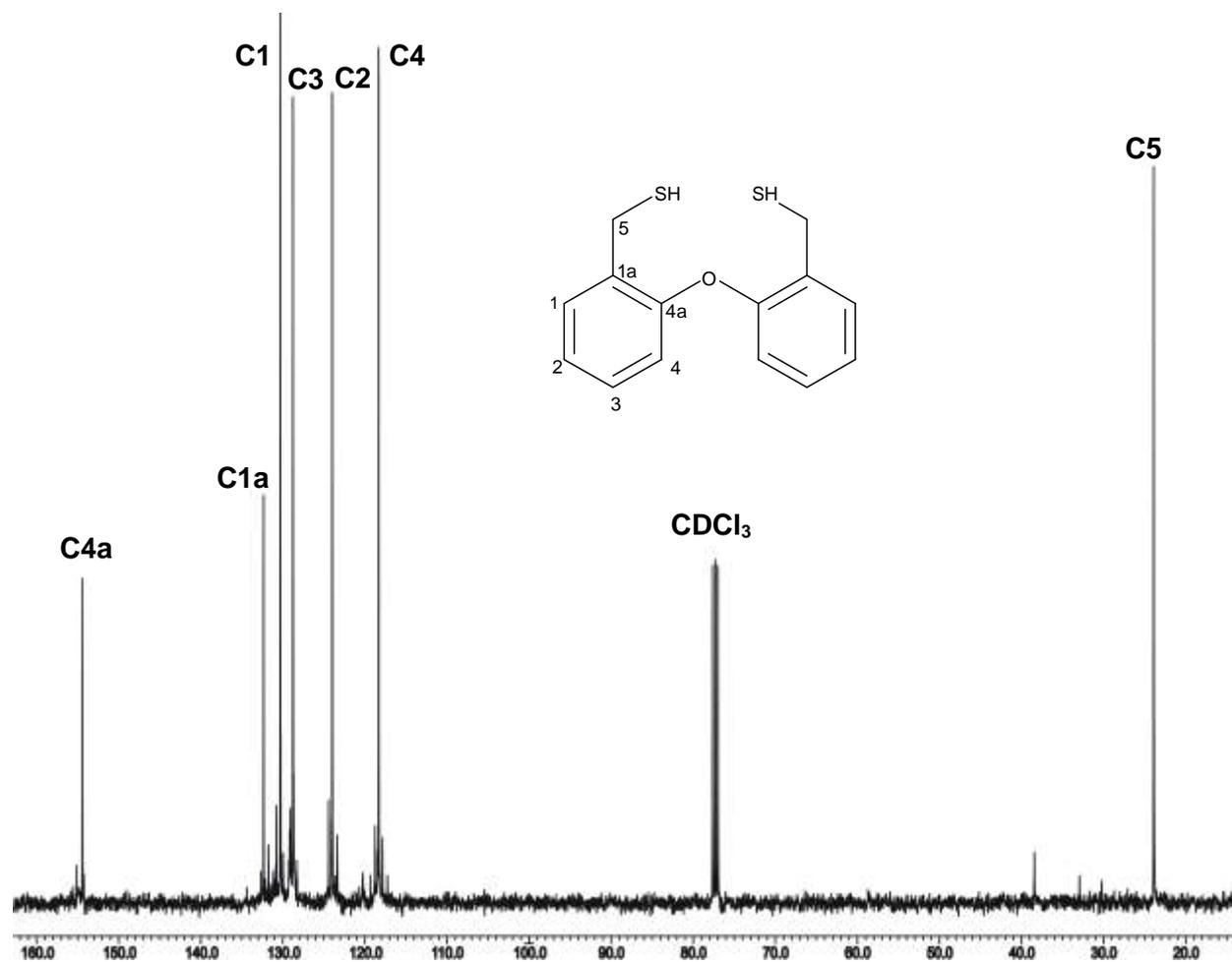


Figura 5.32. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **3** en CDCl_3 a temperatura ambiente

La tabla 5.2 muestra los desplazamientos químicos de las señales obtenidas para los compuestos **1** y **3**.

Tabla 5.2. δ (ppm) de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ obtenidos en CDCl_3 para **1** - **3**

Compuesto	C4a	C1a	C1	C2	C3	C4	C5
$\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})_2$	154.8	131.3	130.2	123.7	129.4	117.9	61.4
$\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br})_2$	154.8	129.0	131.5	124.0	130.3	118.6	28.1
$\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SH})_2$	154.4	132.3	130.3	124.0	128.8	118.3	23.9

5.6.2 Resonancia magnética nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de 4-7

Los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **4-7** (figuras 5.33-5.36) muestran las siete señales observadas en el ligante **3** con cambios de su posición original en el intervalo de 4.26 a 0.02 ppm para C5 y C3 del compuesto **7** respectivamente. Se observa una tendencia que muestra que a frecuencias mayores respecto al ligante **3**, se encuentran C1a, C1, C2, y C5 y a frecuencias menores se observan C4a y C4. En el caso de C3, no hay un cambio significativo. Adicionalmente, los compuestos **4-6** presentan señales a causa de los grupos metilo, fenilo y n-butilo unidos respectivamente al átomo de estaño, haciendo necesario en el caso del compuesto **5**, específicamente de los carbonos C7 y C8 la realización de un experimento de correlación HETCOR, para asignarlos correctamente ya que en el espectro de RMN del compuesto **5** su asignación era confusa. Al interpretar los espectro obtenido de los experimento HETCOR del compuesto **5** así como los espectros de RMN ^{13}C de los compuestos **4** y **6** dichas señales adicionales fueron asignadas a: C6 [-0.88ppm (**4**), 139.09 ppm (**5**), 26.16 ppm (**6**)], C7 [135.98 ppm (**5**), 27.06 ppm (**6**)], C8 [128.96 ppm (**5**), 25.67 ppm (**6**)] y C9 [130.02 ppm (**5**), 13.58 ppm (**6**)]. También se realizó un experimento de correlación HETCOR para el compuesto **6** (figura 5.37), para verificar la asignación de las señales, ya que mientras que en los demás compuestos, C4 aparece como una señal intensa, en **6** aparece como una señal ancha y poco intensa.

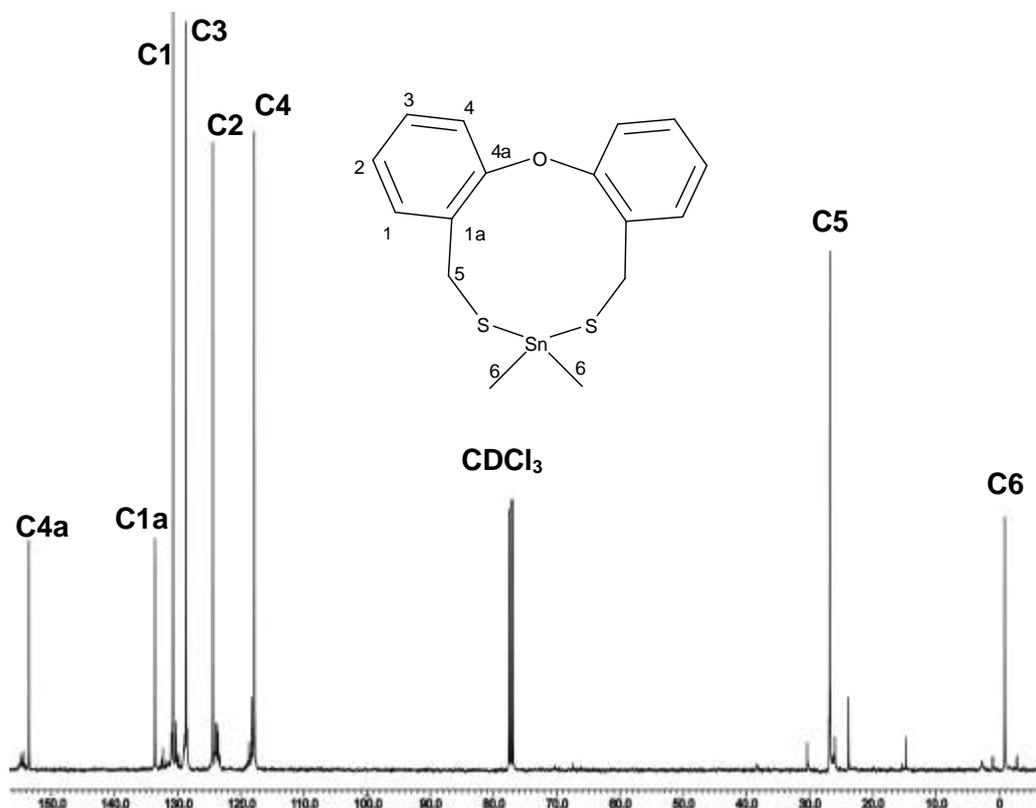


Figura 5.33. Espectro de RMN de ¹³C del compuesto 4 en CDCl₃ a temperatura ambiente

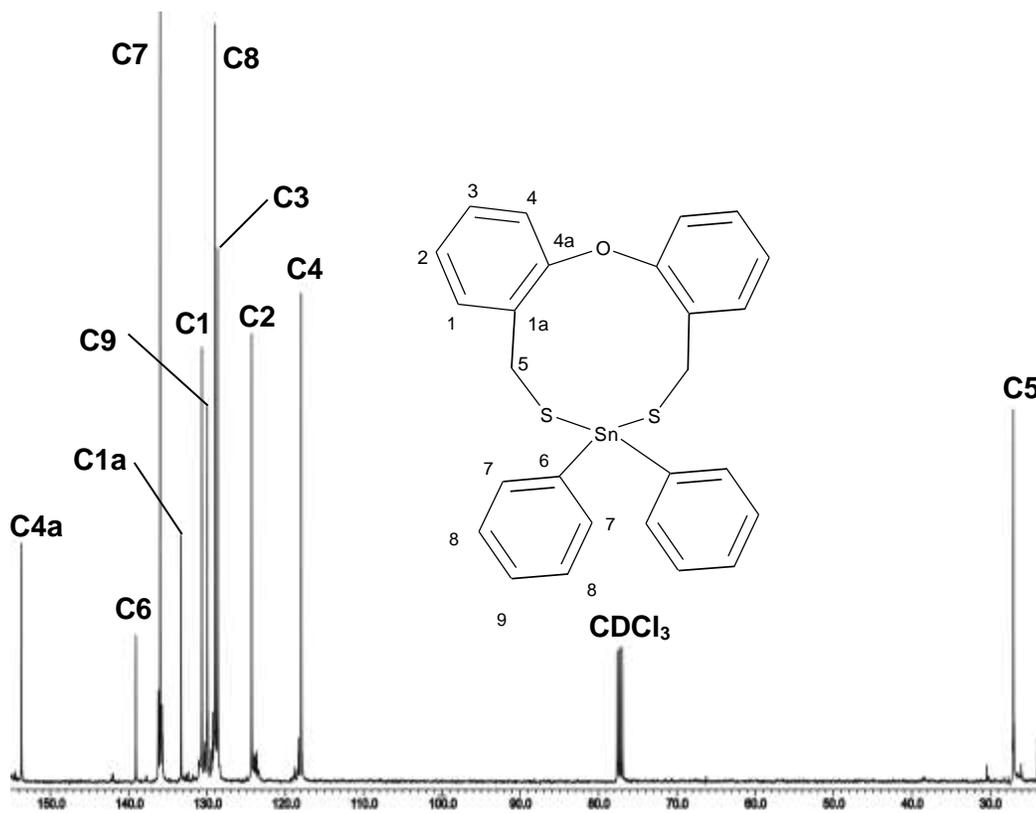


Figura 5.34. Espectro de RMN de ¹³C del compuesto 5 en CDCl₃ a temperatura ambiente

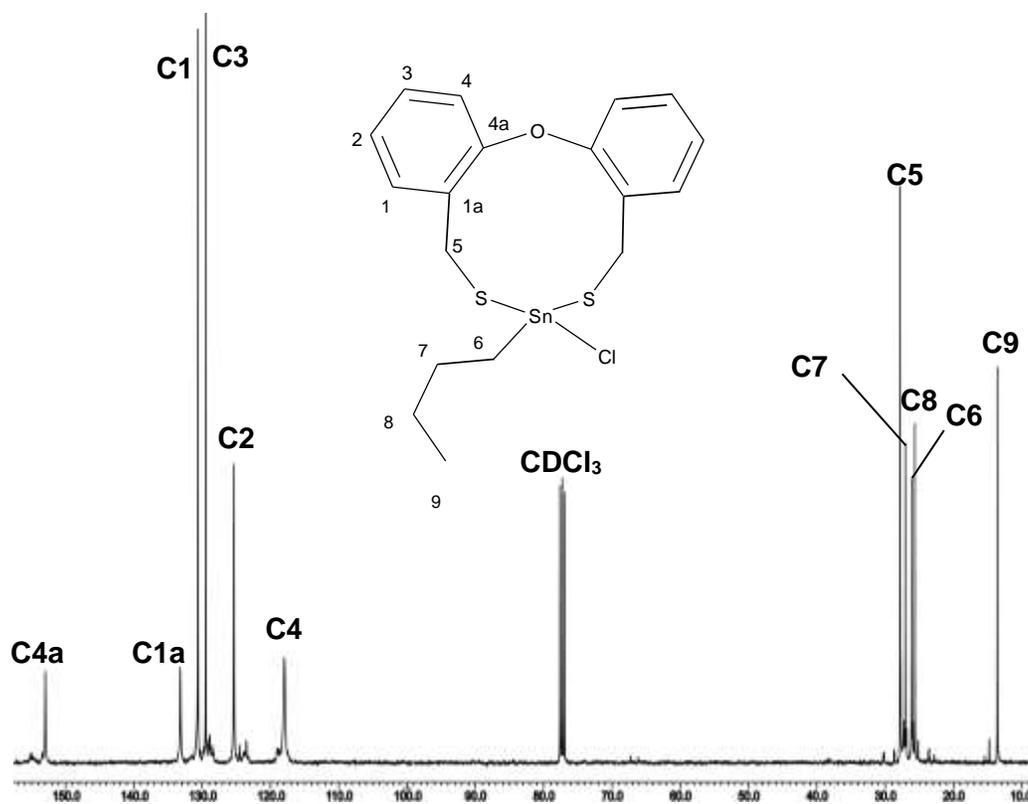


Figura 5.35. Espectro de RMN de ¹³C del compuesto 6 en CDCl₃ a temperatura ambiente

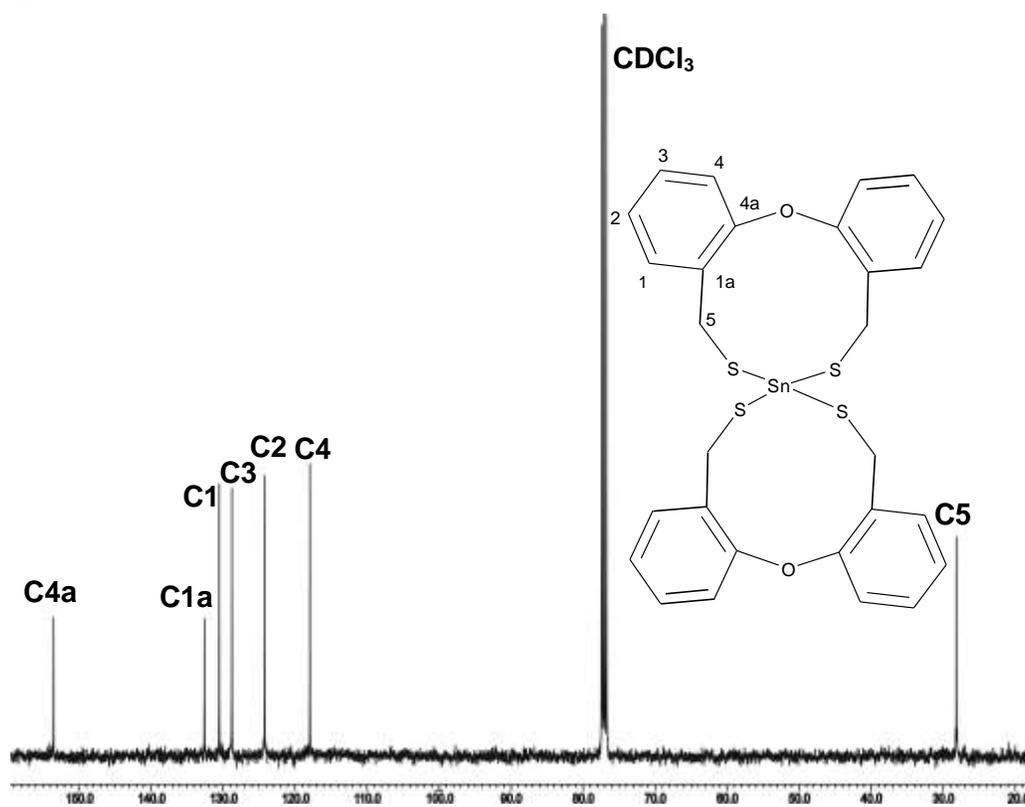


Figura 5.36. Espectro de RMN de ¹³C del compuesto 7 en CDCl₃ a temperatura ambiente

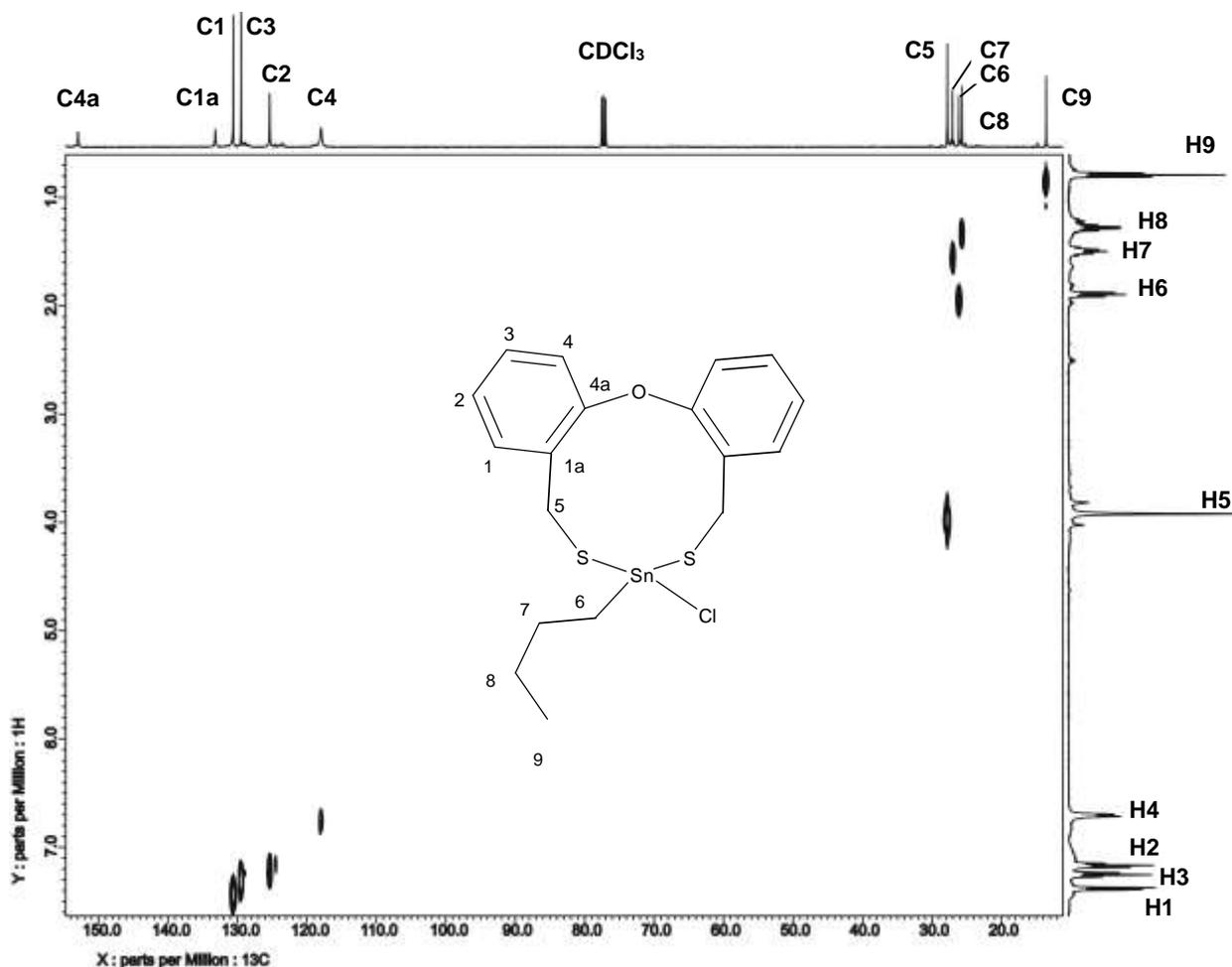


Figura 5.37. Espectro de correlación HETCOR para **6** en CDCl_3 a $25\text{ }^\circ\text{C}$

La tabla 5.3 muestra los desplazamientos químicos de las señales obtenidas para los carbonos C4a a C5 de los compuestos **1** a **7**.

Tabla 5.3 δ (ppm) de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ obtenidos en CDCl_3 para C4a a C5 de los compuestos **1-7**

Compuesto	C4a	C1a	C1	C2	C3	C4	C5
$\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})_2$	154.8	131.3	130.2	123.7	129.4	117.9	61.4
$\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br})_2$	154.8	129.0	131.5	124.0	130.3	118.6	28.1
$\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SH})_2$	154.4	132.3	130.3	124.0	128.8	118.3	23.9
$\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SH})_2\text{SnMe}_2$	153.5	133.6	130.7	124.4	128.7	117.9	26.8
$\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SH})_2\text{SnPh}_2$	153.7	133.3	130.7	124.3	128.6	118.0	27.1
$\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SH})_2\text{SnBu}^n\text{Cl}$	153.0	133.2	130.6	125.3	129.5	118.0	27.8
$[\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SH})_2]_2\text{Sn}$	153.5	132.6	130.5	124.2	128.7	117.9	28.2

Debido a la presencia del átomo de estaño en los compuestos **4** a **7** se aprecian señales satélite a los costados de las señales de C5 [${}^2J_{C5-119Sn} = 19.22$ Hz] y C6 [${}^1J_{C6-119Sn} = 395.13$ Hz] para el compuesto **4**, en el compuesto **5** los carbonos con señales satélite son C5 [${}^2J_{C5-119Sn} = 19.22$ Hz], C7 [${}^2J_{C7-119Sn} = 47.66$ Hz] y C9 [${}^4J_{C9-119Sn} = 13.84$ Hz]. El compuesto **6** presenta señales satélite en C5 [${}^2J_{C5-119Sn} = 16.14$ Hz] y C7 [${}^2J_{C7-119Sn} = 42.28$ Hz], y en el caso del compuesto **7** C5 [${}^2J_{C5-119Sn} = 23.06$ Hz] es el único en el que se observan señales satélite.

5.7 Resonancia magnética nuclear de ${}^{119}Sn$ de los compuestos 4 a 7

En los espectros de RMN de ${}^{119}Sn$ en $CDCl_3$ de los compuestos **4** a **7** (figura 5.38) aparece sólo una señal lo que indica que está presente un solo tipo de átomo de estaño en el compuesto propuesto. En la figura 5.39 se muestran los valores del desplazamiento químico de ${}^{119}Sn$ de los compuestos **4** a **7** y se comparan con los desplazamientos de estaño en las materias primas. La señal para el compuesto **4** aparece en 139.9 ppm y presenta señales satélite [${}^2J_{119Sn-H6} = 396.29$ Hz], para el compuesto **5** la señal aparece en 33.6 ppm y también presenta señales satélite [${}^3J_{119Sn-H7} = 606$ Hz], el compuesto **6** presenta la señal en 75.1 ppm y en este caso no se distinguen las señales satélite, por último, el espectro de RMN de ${}^{119}Sn$ del compuesto **7** muestra la señal en 125.0 ppm y al igual que el espectro de **6** no muestra señales satélite. De acuerdo a los desplazamientos químicos de la señal de estaño, éstas caen en frecuencias correspondientes a compuestos de estaño tetraédricos⁴, por lo que se puede decir que, en solución los compuestos no presentan la interacción deseada entre el átomo de oxígeno y el átomo de estaño, lo cual podría ser ocasionado por la conformación adoptada por el ciclo de diez miembros.

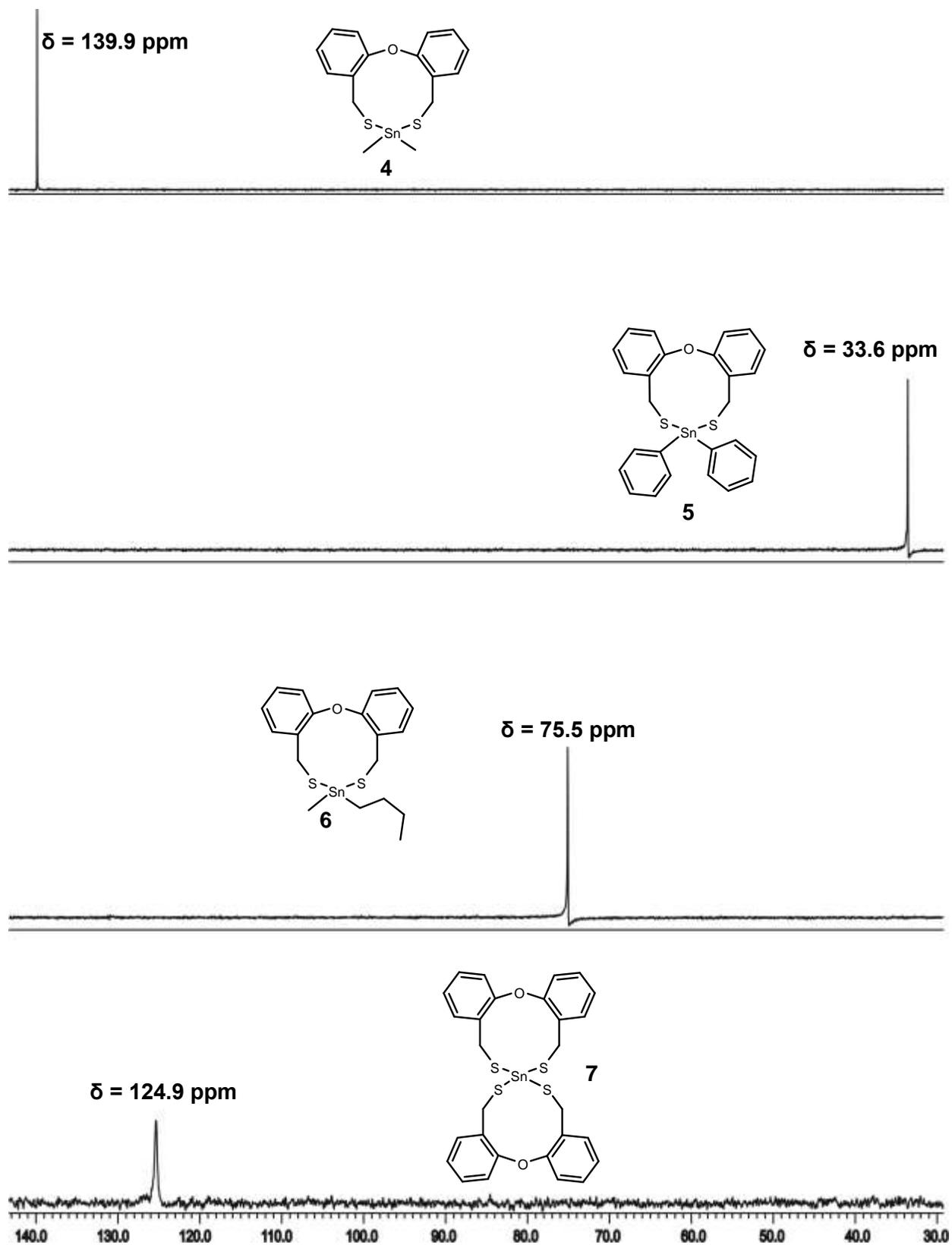


Figura 5.38. Espectros de RMN de ^{119}Sn de los compuestos 4 a 7.

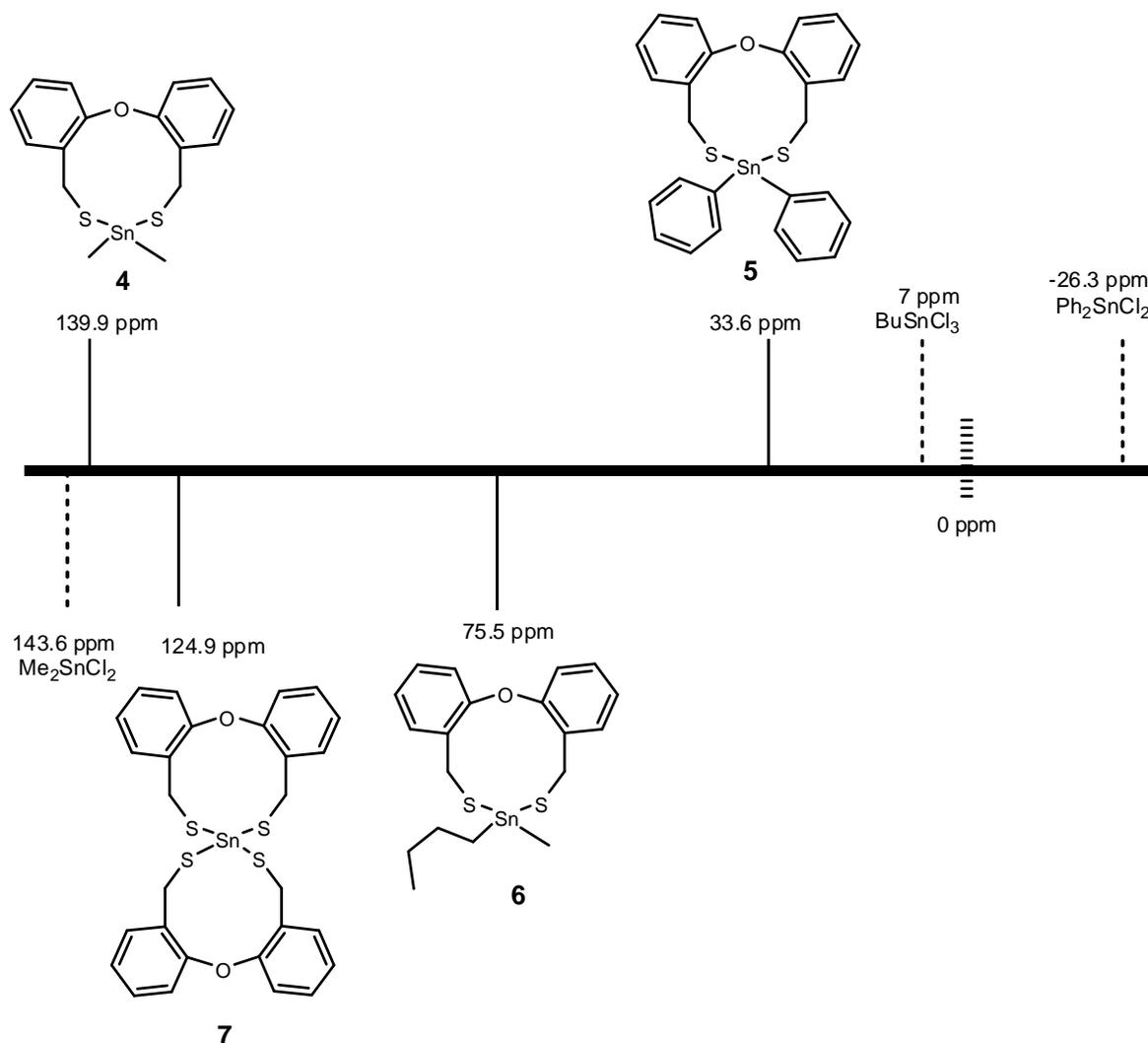


Figura 5.39. Desplazamientos químicos de ^{119}Sn para los compuestos **4-7** y comparación con las materias primas (CDCl_3 , $T_{\text{amb.}}$).

5.8 Estudio de difracción de rayos X de monocristal del compuesto **7**

La estructura del compuesto **7** fue determinada empleando la difracción de rayos X de monocristal; los datos cristalográficos correspondientes a la estructura se muestran en la tabla 5.4. El compuesto **7** cristalizó en el grupo espacial $P2_1/n$ y su sistema cristalino fue monoclinico.

La estructura molecular del compuesto **7** se muestra en la figura 5.40 y en la tabla 5.5 se presentan las distancias y los ángulos de enlace más relevantes, se observa que el

átomo de estaño se encuentra unido a los cuatro átomos de azufre y los dos átomos de oxígeno adoptando una geometría conocida como tetraédrica doblemente apicada, ésta geometría ha sido estudiada por Hoffmann para establecer la ruta de distorsión que sigue a partir de la geometría octaédrica (que es la que generalmente se obtiene en sistema hexacoordinados)⁵.

Tabla 5.4. Datos cristalográficos correspondientes a la estructura del compuesto **7**

Compuesto	7
Fórmula	C ₂₈ H ₂₄ O ₂ S ₄ Sn
M[g/mol]	639.4
Tamaño del cristal/mm	0.51 x 0.40 x 0.35
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n
a/Å	10.3756(3)
b/Å	15.9807(5)
c/Å	16.6493(5)
β/°	107.803(3)
V/Å ³	2628.43(14)
Z	4
ρ _{cal} (mg/m ³)	1.616
μ/mm ⁻¹	1.315
F(000)	1288
Reflexiones colectadas	9227
Reflexiones únicas, R _{int}	5033, 0.0203
Índice final de R	R1 = 0.0254
[I>2σI]	wR2 = 0.0610
Índice R (todos los datos)	R1 = 0.0349
	wR2 = 0.0634
Método de solución	Patterson

Tabla 5.5. Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace y de torsión (°) más relevantes del compuesto 7.

Enlace (Å)		Ángulo (°)		Ángulo de torsión (°)	
Sn(1)-S(3)	2.3915(7)	S(3)-Sn(1)-S(4)	114.46(2)	O(1)-C(4)-C(5)-C(6)	2.7(3)
Sn(1)-S(4)	2.3945(7)	S(3)-Sn(1)-S(2)	110.95(2)	C(4)-C(5)-C(6)-S(2)	76.4(3)
Sn(1)-S(2)	2.3988(6)	S(4)-Sn(1)-S(2)	111.27(2)	C(5)-C(6)-S(2)-Sn(1)	-109.6
Sn(1)-S(1)	2.4011(7)	S(3)-Sn(1)-S(1)	100.21(2)	C(6)-S(2)-Sn(1)-S(1)	115.67
Sn(1)-O(1)	3.3110(17)	S(4)-Sn(1)-S(1)	111.95(2)	S(2)-Sn(1)-S(1)-C(1)	-39.12(9)
Sn(1)-O(2)	3.3473(17)	S(2)-Sn(1)-S(1)	107.30(2)	Sn(1)-S(1)-C(1)-C(2)	-89.77(18)
S(1)-C(1)	1.845(3)	S(3)-Sn(1)-O(1)	178.66(3)	S(1)-C(1)-C(2)-C(3)	88.41
S(2)-C(6)	1.850(3)	S(4)-Sn(1)-O(1)	66.09(3)	C(1)-C(2)-C(3)-O(1)	4.7(4)
S(3)-C(1)	1.852(3)	S(2)-Sn(1)-O(1)	69.70(3)	C(2)-C(3)-O(1)-C(4)	93.78
S(4)-C(20)	1.843(3)	S(1)-Sn(1)-O(1)	78.46(3)	C(3)-O(1)-C(4)-C(5)	-172.79
O(1)-C(4)	1.388(3)	S(3)-Sn(1)-O(2)	69.55(3)		
O(1)-C(3)	1.405(3)	S(4)-Sn(1)-O(2)	77.64(3)		
O(2)-C(17)	1.389(3)	S(2)-Sn(1)-O(2)	73.24(3)		
O(2)-C(18)	1.406(3)	S(1)-Sn(1)-O(2)	168.66(3)		
		O(1)-Sn(1)-O(2)	111.78(4)		
		C(4)-O(1)-C(3)	117.54(19)		
		C(17)-O(2)-C(18)	116.38(19)		

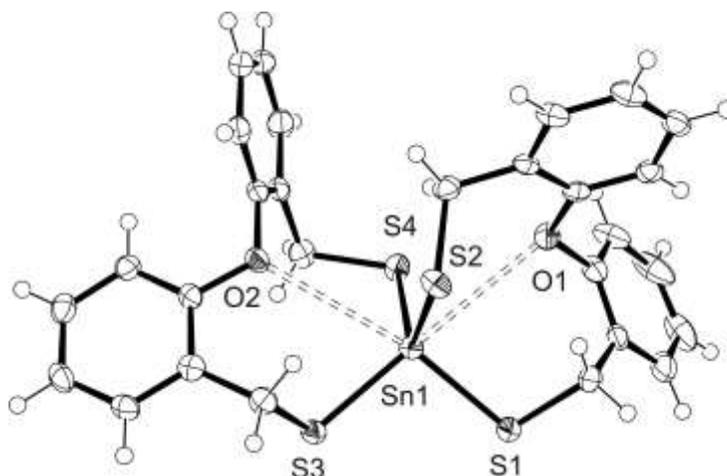


Figura 5.40 Estructura molecular del compuesto 7 (ORTEP al 50 % de probabilidad)

Las distancias Sn-S se encuentran en el intervalo de 2.3915(7) Å y 2.4011(7) Å, magnitud menor a la suma de los radios covalentes [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{S}) = 2.43 \text{ Å}$].

Los datos de los ángulos alrededor del átomo de estaño sugieren que los cuatro átomos de azufre están distribuidos en un arreglo tetraédrico distorsionado ya que todos los ángulos S-Sn-S se encuentran en el intervalo de 100.21° a 114.46°, valores cercanos a 109.5° en una distribución tetraédrica ideal. Esta distorsión puede ser explicada de la siguiente manera.

En la estructura molecular de **7**, los átomos de oxígeno se encuentran interactuando con el átomo de estaño a distancias de 3.3110 Å (O1) y 3.3474 Å (O2) que son valores mayores a la suma de radios covalentes [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{O}) = 2.14 \text{ Å}$]⁶ y menores a la suma de los radios de van der Waals [$\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Sn}, \text{O}) = 3.69 \text{ Å}$]⁶, por lo que se propone que los átomos de oxígeno forman enlaces secundarios con el átomo de estaño vía interacciones transanulares de tipo donador-aceptor, siendo el átomo de oxígeno el átomo donador, con lo cual se puede decir que el modo de coordinación del ligante O(C₆H₄CH₂SH)₂ es tridentado hacia el átomo de estaño. Por otra parte, al analizar los valores de los ángulos O-Sn-S, se observa que seis de esos ángulos se encuentran en el intervalo de 66.09° a 77.64°, mientras los dos ángulos restantes tienen valores de 178.66° y 168.66°, muy cerca de 180° que corresponderían a ángulos entre un átomo en el ápice de una cara, el átomo central y el átomo diametralmente opuesto al ápice. De acuerdo a esto, el átomo O1 se encuentra prácticamente en una posición apical de la cara del tetraedro formada por los átomos S1, S2 y S4, y el átomo O2 prácticamente en el ápice de la pirámide cuya base está formada por los átomos S2, S3 y S4, por lo que se propone que la geometría de este compuesto es descrita como tetraédrica doblemente apicada.

Para determinar la magnitud de la interacción transanular en el compuesto **7** se utilizó como parámetro el orden de enlace (oe) y se calcula con la siguiente fórmula:

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

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

Los órdenes de enlace encontrados son 0.0223, 0.0198 para las interacciones O1---Sn y O2---Sn respectivamente, valores menores a los informados para las interacciones O---Sn en el compuesto espirocíclico $[\{O(C_6H_4S)_2\}_2Sn]$ (0.3240 y 0.1561),⁷ que difiere del compuesto **7** por carecer de los grupos metileno, formando ciclos de ocho en lugar de ciclos de diez. La diferencia en los órdenes de enlace en estos compuestos indica que las interacciones transanulares O---Sn son más fuertes en el compuesto $[\{O(C_6H_4S)_2\}_2Sn]$ que en el compuesto **7** ya que aún cuando los grupos metileno le dan una flexibilidad adicional para que los átomos de O y Sn interactúen, esta flexibilidad no es suficiente para compensar la diferencia de distancias entre O---Sn en los ciclos de ocho y diez miembros presentes en los compuestos $[Sn\{O(C_6H_4S)_2\}_2]$ y **7** respectivamente.

La conformación del anillo de diez miembros en el compuesto **7** puede ser descrita como bote torcido – silla (BT-S, figura 5.41) por comparación con las conformaciones de los homociclos de diez miembros presentadas en la sección 2.6. Aunque a diferencia de ellos este no es simétrico por lo que la relación de signos de los ángulos de torsión entre los átomos del heterociclo no coincidió con ninguna de las descritas para cada una de las doce posibles conformaciones reportadas y no se pudo usar para asignar una conformación. Debido a esto la comparación consistió sólo en observar al ciclo desde varias perspectivas buscando semejanzas con las conformaciones reportadas y de esta forma se encontró que observando en perspectiva a través del átomo de oxígeno la conformación del ciclo era semejante a la conformación Bote torcido-Silla.

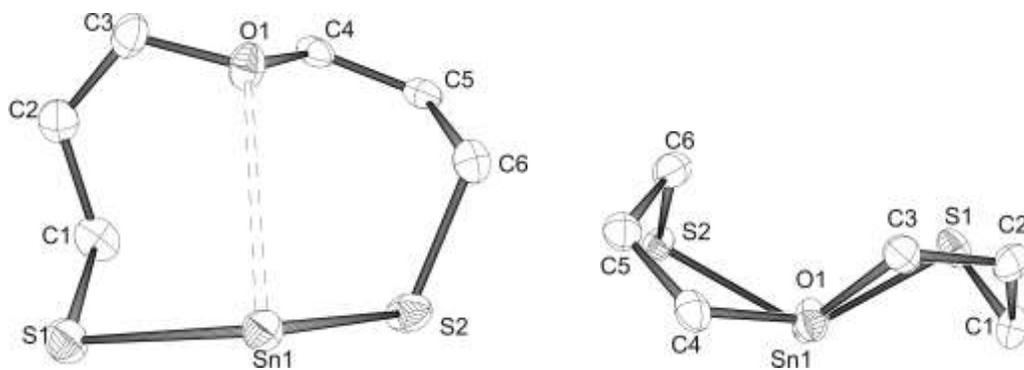


Figura 5.41. Conformación del anillo de 10 miembros del compuesto **7**.

La estructura cristalina del compuesto **7** indica que dentro de cada celda unitaria se encuentran empaquetadas cuatro moléculas que se estabilizan por interacciones intermoleculares débiles, siendo las más importantes las que se dan a 2.878 y 3.128 Å entre centroides y protones de los anillos aromáticos conocidas como T inclinada,⁸ ya que el hidrógeno está orientado horizontalmente hacia el centroide; estas interacciones son importantes ya que como se muestra en la figuras 5.42 y 5.43, un solo anillo aromático del ligante $O(C_6H_4CH_2SH)_2$ en una molécula puede estabilizar a los dos anillos aromáticos del ligante $O(C_6H_4CH_2SH)_2$, de una molécula adyacente a través de su centroide y de uno de sus protones, siempre que la orientación de los mismos favorezca las interacciones.

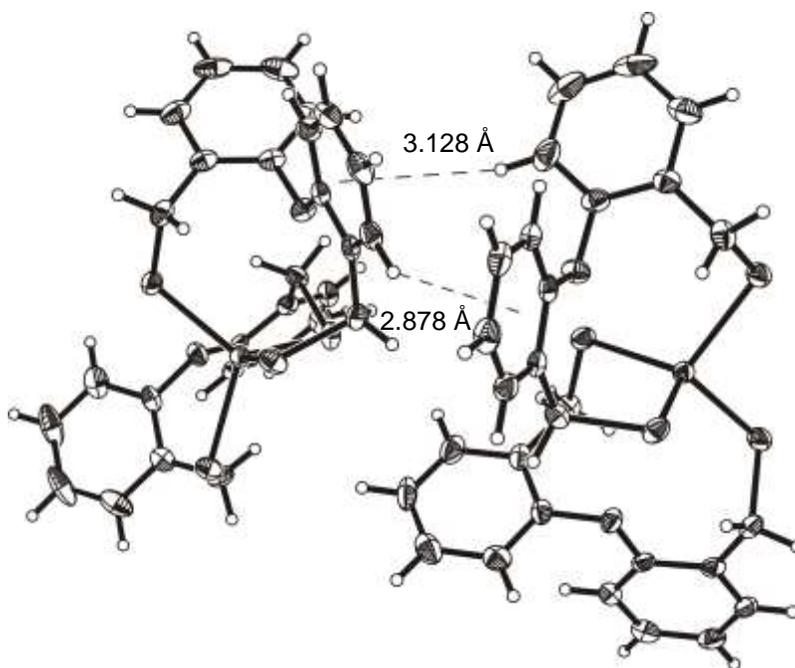


Figura 5.42. Interacciones del tipo T inclinada entre centroides y protones de los anillos aromáticos en el compuesto **7**

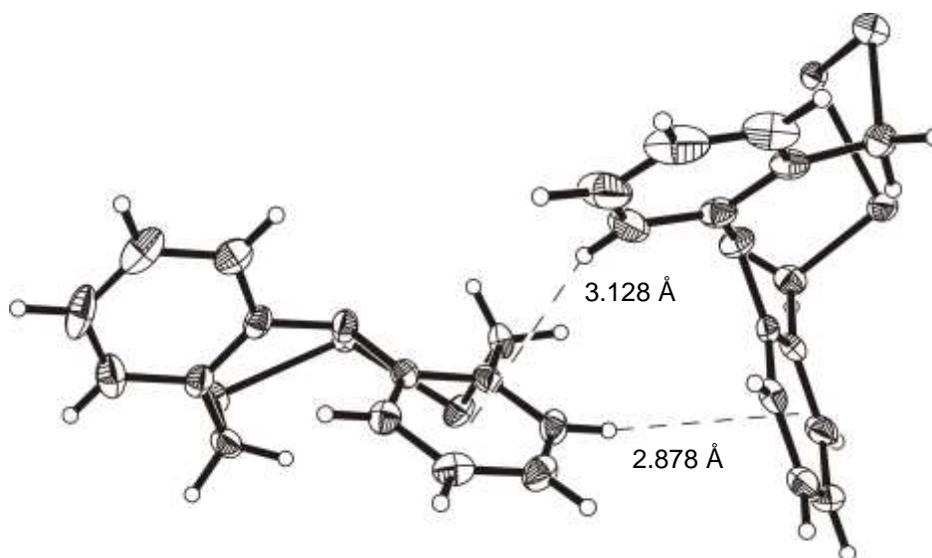


Figura 5.43. Fragmentos del compuesto **7** en que tienen lugar las interacciones del tipo T inclinada (se omite una mitad del espirociclo para una mejor vista).

5.9 Referencias

- ¹ R. T. Conley, *Infrared spectroscopy*, editorial alambra, S. A., España, (1993).
- ² R. Cea Olivares, V. García Montalvo, R. A. Toscano, A. Gómez Ortiz, R. Ferrari Zijlstra, P. García y García, A. M. Coto Villegas, M. López Cardoso, *Rev. Soc. Quím. Méx.* (2000), 44, 176.
- ³ A. G. Davies, *Organotin Chemistry*, Segunda edición, WILEY-VCH, Germany, (2004)
- ⁴ D. Dakternieks, J. H. Zhu, D. Masi, C. Mealli, *Inorg. Chem.*, (1992), 31, 3601.
- ⁵ R. Hoffmann, J. M. Howell, A. R. Rossi. *J. Am. Chem. Soc.* (1976) 98 2484.
- ⁶ W. W. Porterfield, *Inorganic Chemistry A Unified Approach*, second Edition, Academic press, Inc, 1993, p 214.
- ⁷ E. Guzmán Percástegui, *Hipervalencia en dibenzoestanocinas vía interacciones D---Sn (D=O, S)*. Un estudio estructural Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, (2007).
- ⁸ W. B. Jennings, B. M. Farrell, J. F. Malone. *Acc. Chem. Res.* (2001) 34 885.

Conclusiones

6 Conclusiones

6.1 Conclusión

En el presente trabajo de tesis se sintetizaron tres nuevos compuestos de estaño de tipo dibenzo[*i*,*b*]-4*H*,8*H*,[1,5,7,6]-oxaditiaestanecina y un compuesto espirocíclico del tipo $[\{O(C_6H_4CH_2S)_2\}_2Sn]$. Los compuestos nuevos fueron caracterizados mediante espectroscopía de infrarrojo y Raman, espectrometría de masas y resonancia magnética nuclear de 1H , ^{13}C y ^{119}Sn . Además, para el compuesto espirocíclico se obtuvieron cristales que se analizaron mediante difracción de rayos X de monocristal. El análisis de la estructura molecular de **7** comprobó la formación de heterociclos de diez miembros, así como un arreglo geométrico en torno al átomo aceptor que permitió proponer la hipervalencia del átomo de estaño, ya que se observó que se encuentra hexacoordinado a través de los tres átomos calcógenos presentes en cada ligante vía cuatro enlaces covalentes y dos interacciones secundarias débiles donador-aceptor.

6.2 Comentarios particulares

6.2.1 Se logró sintetizar el ligante $O(C_6H_4CH_2SH)_2$ **3** a partir de las transformaciones secuenciales:



con una pureza aceptable, según lo observado por medio del análisis de los espectros de infrarrojo, Raman, masas y de RMN de 1H y ^{13}C que se realizaron.

6.2.2 Se probó la capacidad del ligante $O(C_6H_4CH_2SH)_2$ **3** para formar anillos de diez miembros mediante la reacción de **3** con un equivalente de los derivados organometálicos de estaño Me_2SnCl_2 , Ph_2SnCl_2 y Bu^nSnCl_3 , obteniendo como resultado la formación de los respectivos complejos de estaño $[\{O(C_6H_4CH_2S)_2\}_2SnR^1R^2]$ ($R^1 = R^2 = Me$, **4**; $R^1 = R^2 = Ph$, **5** y $R^1 = Bu^n$, $R^2 = Cl$, **6**) así como la reacción de **3** con medio equivalente de $SnCl_4$ para obtener el compuesto espirocíclico $[\{O(C_6H_4CH_2S)_2\}_2Sn]$ **7**. Los compuestos **4** - **7** se caracterizaron por resonancia magnética nuclear de 1H , ^{13}C y

^{119}Sn ; el análisis de los espectros indica que la interacción entre el átomo donador de oxígeno y el átomo donador de estaño es prácticamente nula en solución. En el estado sólido, el análisis de difracción de rayos X de monocristal del compuesto espirocíclico **7** mostró que las distancias de enlace O - Sn son menores a la suma de los radios de van der Waals, por lo que se propone que existe una interacción débil O---Sn, dando lugar a una geometría de coordinación tetraédrica doblemente apicada.

6.2.3 Los resultados de los estudios de RMN de ^{119}Sn mostraron que los desplazamientos químicos son consistentes con la presencia de estaño en ambiente tetracoordinados, con una interacción O---Sn débil o nula en solución. Para los estudios en estado sólido, sólo se lograron obtener cristales de buena calidad para el compuesto espirocíclico $[\{(\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_2)_2\}_2\text{Sn}]$, motivo por el cual no se pudo analizar la magnitud del enlace secundario con respecto a los diferentes ligantes exocíclicos.

6.2.4 Al analizar la estructura de rayos X del compuesto espirocíclico $[\{(\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_2)_2\}_2\text{Sn}]$ y compararla con la de compuestos espirocíclicos similares que presentan anillos de ocho miembros, como el compuesto $[\{(\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2)_2\}_2\text{Sn}]$, se observa cierta semejanza en la geometría local que presenta el átomo de estaño; ésta puede describirse como tetraédrica doblemente apicada con cada átomo donador sobresaliendo del centro de una cara del tetraedro. Este hecho lleva a proponer que la geometría local del estaño en compuestos espirocíclicos es independiente tanto del tamaño del ciclo (ocho o diez miembros) como de la magnitud de las interacciones secundarias D---Sn, si bien son más débiles cuando el tamaño del ciclo es mayor. Otro aspecto que tienen en común estos espirociclos es que la conformación de sus ciclos es afectada por la presencia del átomo metálico, dando como resultado que sea distinta a la preferida por los ciclos que tienen únicamente carbono y oxígeno. Como ejemplo de lo anterior, en homociclos de ocho miembros las conformaciones más estables son del tipo bote silla o bote torcido silla, pero la conformación de los anillos del compuesto espirocíclico $[\{(\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2)_2\}_2\text{Sn}]$ fue descrita como bote torcido. De igual manera, en los homociclos de diez miembros la conformación bote-silla-bote es adoptada en la mayoría de los casos, a diferencia de la conformación de los anillos del compuesto espirocíclico $[\{(\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_2)_2\}_2\text{Sn}]$ (**7**) que fue identificada como bote torcido-silla.