



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

MAESTRÍA EN QUÍMICA

TESIS

**ESTUDIO ESTRUCTURAL DE COMPUESTOS
ORGANOHETEROCÍCLICOS DE ESTAÑO Y ANTIMONIO CON
INTERACCIONES INTRAMOLECULARES DONADOR-ACEPTOR
QUE PROMUEVEN LA HIPERVALENCIA DEL ÁTOMO CENTRAL**

Para obtener el grado de

Maestra en Química

PRESENTA

L.Q. Nayla Guadalupe Duarte León

Director:

Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez

Comité Tutorial:

Dra. Noemí Andrade López

Dra. Susana Rojas Lima

Dr. Diego Martínez Otero

Mineral de la Reforma, Hgo., México, diciembre 2023



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

School of Engineering and Basic Sciences

Área Académica de Química

Department of Chemistry

Número de control: ICBI-AAQ/3118/2023

Asunto: Autorización de impresión

Mtra. Ojuky del Rocío Islas Maldonado
Directora de Administración Escolar
Presente.

El Comité Tutorial de la **Tesis de Maestría** titulada **“ESTUDIO ESTRUCTURAL DE COMPUESTOS ORGANOHETEROCÍCLICOS DE ESTAÑO Y ANTIMONIO CON INTERACCIONES INTRAMOLECULARES DONADOR-ACEPTOR QUE PROMUEVEN LA HIPERVALENCIA DEL ÁTOMO CENTRAL”**, realizada por la sustentante **Nayla Guadalupe Duarte León** con **número de cuenta 278476** perteneciente al programa de **Maestría en Química**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo a lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

Por lo que la sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

Atentamente

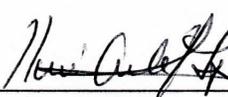
“Amor, Orden y Progreso”

Mineral de la Reforma, Hidalgo a 29 de noviembre de 2023

El Comité Tutorial



Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez
Director de Tesis



Dra. Noemí Andrade López



Dr. Diego Martínez Otero



Dra. Susana Rojas Lima

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



www.uaeh.edu.mx

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

Esta tesis se realizó con el financiamiento del proyecto “Análisis experimental y teórico de densidad de carga electrónica en heterociclos organometálicos estructuralmente diseñados para promover interacciones no-covalentes” Clave: A1-S-12381, aprobado en la convocatoria Ciencia Básica 2017-2018 y con la beca CONACYT (no. de apoyo: 800207; CVU: 1146959).

Parte de esta tesis fue aceptada para su publicación en la revista Pãdi, Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI, con el título “*Reacciones de Grignard: más de cien años de relevancia*” Vol. 11 No. 21 (2023) 24-30.

DOI: <https://doi.org/10.29057/icbi.v11i21.10933>

Dedicatoria y agradecimientos

A mis padres, que siempre han estado a mi lado. Les agradezco profundamente por ayudarme a cumplir mis sueños y quererme.

A mi hermana, que nunca dejará de ser mi mejor amiga.

A mi hermano, por escucharme.

A Alí, por acompañarme.

Al finalizar una etapa más agradezco a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, que me abrió las puertas desde el 2012 y me ha visto crecer, y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada del 2021 al 2023.

Al Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez por su dirección, sus consejos, su apoyo, paciencia, por incluirme en este proyecto y en su grupo de investigación. Hemos logrado mucho. Gracias por hablar de química conmigo.

A mi comité tutorial: las doctoras Susana y Noemí. Gracias por no perder la fe en mí, por sus valiosas revisiones y comentarios, y por todas las cosas que me enseñaron. Han sido muy importantes en mi vida y fundamentales en mi desarrollo profesional. Al Dr. Diego, por el tiempo dedicado, y por el interés en que yo me supere y aprenda cada vez más.

A mis compañeros Jessi, Cris, Esme, Alan, Vale y Sam; pero especialmente a Viridiana. Gracias por los consejos, los buenos momentos y por todo el conocimiento que pudimos compartir.

Contenido

Lista de abreviaturas y símbolos	6
Resumen	7
1. Marco teórico	9
1.1. Compuestos organometálicos.....	9
1.1.1. Compuestos organometálicos de estaño.....	12
1.1.2. Compuestos organometálicos de antimonio	14
1.2. Compuestos hipervalentes.....	17
1.2.1. Compuestos heterocíclicos que promueven enlaces D→A	18
1.3. Compuestos heterocíclicos con ditiocarbamatos.	27
2. Objetivos	32
2.1. Objetivo General	32
2.2. Objetivos Específicos.....	32
3. Metodología.....	34
3.1. Materiales y generalidades	34
3.2. Síntesis de los precursores.....	34
3.2.1. Síntesis del compuesto $\mathbf{O}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{H}\}_2$ (1).....	34
3.2.2. Síntesis del compuesto $\mathbf{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})_2$ (2)	35
3.2.3. Síntesis del compuesto $\mathbf{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br})_2$ (3)	36
3.2.4. Síntesis del compuesto $\mathbf{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{I})_2$ (4).....	37
3.3 Síntesis de heterociclos de organoestaño	38
3.3.1. Síntesis del compuesto $\{[\mathbf{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2]\text{SnI}_2\}$ (5).....	38
3.3.2. Síntesis del compuesto $\{[\mathbf{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2]\text{Sn}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)\text{I}\}$ (6)	39
3.3.3. Síntesis del compuesto $\{[\mathbf{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2]\text{SnCl}_2\}$ (7)	40
3.3.4. Síntesis del compuesto $\{[\mathbf{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2]\text{Sn}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2\}$ (8).....	41
3.4 Síntesis de heterociclos de organoantimonio.....	41
3.4.1. Síntesis del compuesto $\{[\mathbf{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2]\text{SbPh}\}$ (9).....	41

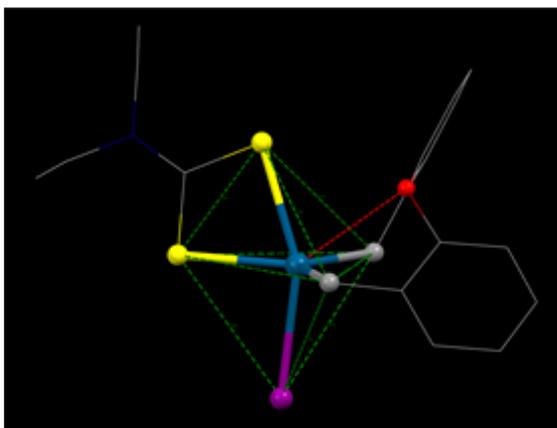
3.4.2. Síntesis del compuesto $[\{\mathbf{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SbMes}]$ (10)	42
3.5 Estudios de difracción de rayos X de monocristal.....	44
4. Resultados y discusión.....	46
4.1. Resonancia magnética nuclear de compuestos de estaño 6 y 8	49
4.2. Espectrometría de masas por técnica de electrospray de compuestos de estaño	56
4.3. Difracción de rayos-X de monocristal de compuestos de estaño.....	60
4.3.1. Estructura molecular y cristalina de $[\{\mathbf{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{Sn}(\text{dte})\text{I}]$	62
4.3.2. Estructura molecular y cristalina de $[\{\mathbf{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{Sn}(\text{dte})_2]$	67
4.4. Resonancia magnética nuclear de compuestos de antimonio	71
5. Conclusiones	75

Lista de abreviaturas y símbolos

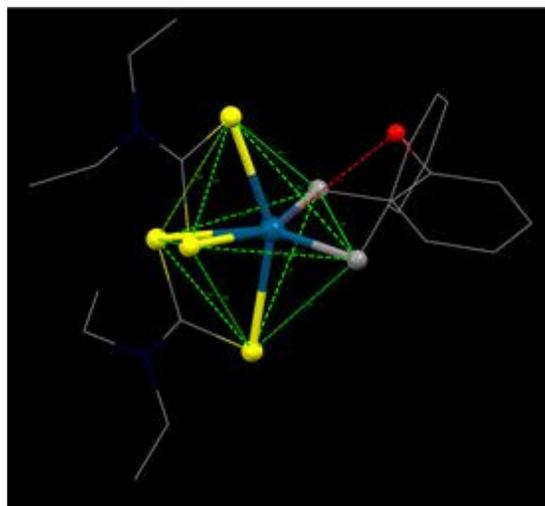
a. C.	antes de Cristo
BPT	Geometría local bipiramidal de base triangular
ψ -BPT	Geometría local bipiramidal de base triangular con una posición ecuatorial vacía
d	señal doble (RMN)
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
DTC	ligante aniónico sin coordinar <i>N,N</i> -dietilditiocarbamato(1-)
dtc	ligante aniónico coordinado <i>N,N</i> -dietilditiocarbamato (1-)
<i>J</i>	constante de acoplamiento
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -butillitio
ppm	partes por millón
q	señal cuádruple (RMN)
RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono desacoplada de protón
RMN de ^1H	Resonancia Magnética Nuclear de protón
RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$	Resonancia Magnética Nuclear de estaño desacoplada de protón
s	señal simple (RMN)
t	señal triple (RMN)
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -tetrametiletilendiamina
V	volumen
Z	número de unidades asimétricas en la celda unitaria
δ	desplazamiento químico
Σr_{cov}	suma de radios covalentes
Σr_{vdW}	suma de radios de van der Waals

Resumen

Los complejos $[\{O(C_6H_4CH_2)_2\}Sn(dtc)I]$ (**6**) y $[\{O(C_6H_4CH_2)_2\}Sn(dtc)_2]$ (**8**) fueron sintetizados por medio de una reacción de sustitución de grupos halogenuros unidos a complejos $[\{O(C_6H_4CH_2)_2\}SnX_2]$ $\{X = Cl$ (**7**), I (**4**)}. Los compuestos organometálicos de estaño fueron caracterizados mediante técnicas de espectrometría de masas, por espectroscopía de RMN de 1H , ^{13}C , $^{119}Sn\{^1H\}$ y por difracción de rayos X de monocristal. La presencia de los ligantes $-S_2CNEt_2$ motivó a la formación de especies hexa- y heptacoordinadas de estaño(IV), en donde se observaron distancias intramoleculares transanulares $Sn \cdots O$ de diferente magnitud. El átomo de estaño no participa en las interacciones intermoleculares pues se encuentra en ambientes altamente congestionados. Los compuestos sintetizados de organoestaño son modelos adecuados para el estudio de la hipervalencia. Las reacciones de formación de compuestos organometálicos de antimonio formaron mezclas complejas difíciles de caracterizar, bajo las condiciones usadas.



6



8

Complejos organometálicos de estaño con ligantes de tipo ditiocarbamato

1

Marco teórico

1. Marco teórico

1.1. Compuestos organometálicos

Los compuestos organometálicos son aquellos que contienen enlaces entre uno o más átomos metálicos y uno o más átomos de carbono; M–C.¹ Debe existir evidencia estructural de estos enlaces, y su naturaleza es variada, pudiendo ser sencillos, dobles o triples. El término “metálico” también incluye a algunos otros elementos semimetálicos menos electronegativos que el carbono, como B, Si, P y As.

Esta disciplina, que se encuentra entre los límites de la química inorgánica y la orgánica, surgió en 1760, en una farmacia en París². Aquí, el óxido de cacodilo (Me₂As)₂O fue obtenido por calentamiento a partir de acetato de potasio y trióxido de arsénico, y este compuesto tiene un olor desagradable, además de que es tóxico. Posteriormente, en 1830 fue descubierta la sal de Zeise, al investigar la reacción entre PtCl₄ y etanol caliente, seguido de la adición de cloruro de potasio, obteniendo cristales amarillos, proponiendo que en esta especie química existía etileno; una idea controversial para su tiempo³. El título del artículo original publicado (en latín) se traduce como “la reacción entre cloruro de platino y alcohol de vino y sobre las nuevas sustancias que resultan de eso”. William Christopher Zeise fue el primer profesor de química en Dinamarca.

Posteriormente, se encontró que en este compuesto, la distancia C=C es 0.038 Å más larga que la observada en el etileno libre. En 1950 se explicó la naturaleza del enlace: la donación de densidad electrónica del orbital π de la molécula del etileno hacia un orbital d vacante en el metal forma un enlace σ (Figura 1.1) en donde, de manera simultánea, ocurre el fenómeno de retrodonación del orbital d metálico lleno

¹ IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*; compilado por A. D. McNaught y A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997. Version online (2019-) creada por S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.

² Astruc, D. *Organometallic Chemistry and Catalysis*; Springer Berlin, 2007. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-46129-6>

³ Cotton, S. (2021). Zeise's salt – Molecule of the Month November 2021 [Archived version]. Figshare. <https://doi.org/10.6084/m9.figshare.15764199.v1>

Marco teórico

hacia un orbital vacío de antienlace de simetría π^* . Es esta ocupación la que debilita la interacción carbono-carbono, causando el aumento en la distancia de enlace.

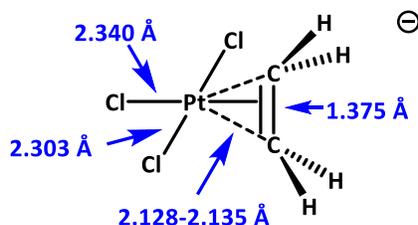


Figura 1.1. Anión organometálico de la sal de Zeise con Pt(II)

El término de compuesto organometálico fue acuñado por Sir Edward Frankland, quien experimentó con zinc metálico y yoduro de etilo, metilo, propilo, butilo y fenilo,⁴ notando que los productos reaccionaban violentamente con el aire, con oxígeno y con agua. Este método de preparación fue el primer ejemplo de la llamada *síntesis directa* de compuestos organometálicos, uno de los procesos más importantes para su obtención.

Al compararlos entre ellos y con otros análogos inorgánicos, afirmó por primera vez sobre el concepto de valencia: los compuestos de nitrógeno, fósforo, antimonio y arsénico muestran la tendencia a formar tres o cinco enlaces con otros elementos, y es en estas proporciones que sus afinidades se cumplen. Este hecho observable es un antecedente directo de la Ley de Periodicidad.

Los reactivos de diorganozinc (R_2Zn) fueron ampliamente utilizados en síntesis durante el siglo XIX, pero fueron desplazados por los reactivos de organomagnesio, que son más fácilmente manejables. De forma resumida, algunos métodos de preparación son⁵:

- Metalación directa: Existen diversos tipos, pero algunos de los más importantes incluyen una desprotonación del enlace C–H con un reactivo de fuerte basicidad (litio, zinc o magnesio). También es posible llevar a cabo

⁴ Thayer, J. S. (1969). Historical origins of organometallic chemistry. Part II, Edward Frankland and diethylzinc. *Journal of Chemical Education*, 46(11), 764.

⁵ Joule, J. A. & Mills, K. *Heterocyclic Chemistry*; Wiley-Blackwell, 2010.

Marco teórico

metalaciones electrofílicas con sales de paladio(II) y mercurio(II), metalaciones neutras con otros metales de transición.

- Intercambio halógeno-metal: La forma más simple de estos procesos es la reacción entre un metal y un halogenuro (análogo a la preparación de un reactivo de Grignard), aunque también ocurre entre un reactivo organometálico (como un alquiliteo) y un halogenuro. Los compuestos de organomagnesio y organozinc han sido estudiados ampliamente en este tipo de intercambios.
- Intercambio metal-metal: Usualmente involucra la reacción de un reactivo organometálico y una fuente electrofílica de un metal, como una sal o un derivado alcóxido. Este método permite la obtención de compuestos organometálicos de boro, estaño, zinc o silicio.

Las propiedades físicas y químicas de los compuestos organometálicos son variadas ya que pueden ser sólidos o líquidos e, incluso, algunos son muy volátiles. También muestran otras características como su estabilidad térmica, inflamabilidad o estado de oxidación⁶. Estas propiedades dependen en gran medida del tipo de enlace metal-carbono que esté involucrado. Algunos son enlaces covalentes, en donde se comparten pares de electrones entre átomos con un rango grande de polaridades (que puede ser explicado por la diferencia en electronegatividad de los átomos involucrados). Otros son enlaces multicéntricos, en donde se involucran a más de dos átomos para explicar el enlace. Existen algunos con enlaces iónicos, en los que el par de electrones de enlace es donado por un solo átomo; y enlaces de tipo donador-aceptor en donde el metal está conectado a hidrocarburos con enlaces múltiples entre átomos de carbono.

⁶ Shriver, D. (24 de Agosto de 2022) *organometallic compound*. *Encyclopedia Britannica*. Obtenido de <https://www.britannica.com/science/organometallic-compound>.

Marco teórico

1.1.1. Compuestos organometálicos de estaño

El uso del cobre en una aleación con el estaño marcó el fin de la Edad de Piedra y marcó el inicio de la Edad del Bronce, cerca de los 3500 a. C. Sin embargo, el primer reporte del aislamiento del Sn metálico ocurrió en el 800 a. C.⁷ Los primeros usos de compuestos de estaño datan del antiguo Egipto: en forma de óxido podía darle un aspecto blanco opaco al vidrio⁸, y era empleado en el proceso de elaboración de algunos pigmentos.

La principal fuente es mineral y los principales países productores son Malasia, Bolivia, Indonesia, Nigeria, Tailandia, República Democrática del Congo y China.

El estaño tiene el mayor número de isótopos estables (10) de entre todos los elementos, además de muchos isótopos inestables con vidas medias que varían desde 2.2 minutos a $\sim 10^5$ años. Pertenece al grupo 14 de la tabla periódica y su número atómico es 50. Su configuración electrónica es $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2$.

Existen compuestos divalentes y tetravalentes de estaño. La mayor parte de los enlaces que puede formar son covalentes σ , aunque puede tener interacciones iónicas o enlaces de coordinación. Existen compuestos polihapto bivalentes con enlaces π . En adición a esto, es notable la diversidad en geometrías estructurales y de redes cristalinas que puede adoptar, derivada de la estabilidad del enlace Sn-C que es de baja polaridad y por lo tanto es relativamente no reactivo.

Los compuestos de organosilicio, organogermanio y organoestaño tienen estructuras tetraédricas con números de coordinación de 4 análogas a las de los compuestos con carbono⁹. A continuación se revisarán algunos aspectos de la preparación de compuestos organometálicos de estaño.

Los compuestos de organoestaño pueden ser obtenidos a partir de la reacción de estaño (metálico, en forma de polvo, varillas, láminas, etc.) con halogenuros orgánicos, aunque normalmente es necesaria la adición de un catalizador o algún

⁷ Smith, P. J. *Chemistry of Tin*; Springer Dordrecht, 1998.

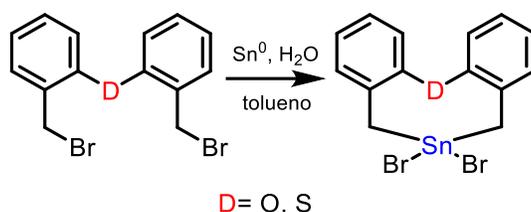
⁸ Lucas, A. (1928). Notes on the early history of Tin and Bronze. *The Journal of Egyptian Archaeology*. 14(1/2), 97.

⁹ Komiya, S. *Synthesis of Organometallic Compounds*; Wiley, 1997.

Marco teórico

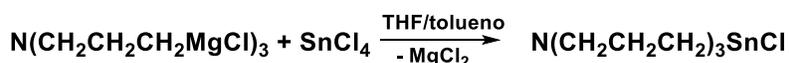
tipo de promotor (otros metales como sodio, magnesio, zinc o cobre; bases de Lewis como aminas, alcoholes o éteres; halogenuros de amonio o de cobre). Este método es conocido como síntesis directa, y el primer reporte de su uso fue dado por Edward Frankland en 1849, quien obtuvo la especie Et_2SnI_2 a partir de yoduro de etilo y estaño elemental.

El orden de reactividad de algunos halogenuros de alquilo es $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCl}$ y, en el caso de grupos alquilo, el orden es $\text{MeX} > \text{EtX} > \text{n-PrX}$. Al ser un proceso de adición oxidativa, existe un aumento en dos unidades en el estado de oxidación, número de coordinación y conteo de electrones del metal. Un ejemplo de este método es el reportado para obtener compuestos heterocíclicos de estaño con interacciones intramoleculares¹⁰ (Esquema 1.1). En este proceso se empleó una gota de agua para activar al estaño.



Esquema 1.1. Síntesis de compuestos organometálicos de estaño con interacciones $\text{D} \rightarrow \text{Sn}$

La segunda categoría de reacciones para obtener compuestos con enlaces C-Sn involucra halogenuros de estaño con alcóxidos o carbaniones como los alquillitos o los reactivos de Grignard¹¹ (Esquema 1.2).



Esquema 1.2. Reacción para la obtención de un estanatrano con una interacción intramolecular $\text{N} \rightarrow \text{Sn}$

¹⁰ Mejia-Rivera, F. J.; Alvarado-Rodríguez, J. G.; Andrade-López, N.; Cruz-Borbolla, J.; & Jancik, V. (2018) Intramolecular interactions Sn-D in organotin heterocyclic compounds $[\{\text{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)\}_2\text{SnBr}_2]$. *Inorganic Chemistry Communications*. 97, 44-48.

¹¹ Jurkschat, K., & Tzschach, A. (1984). 1-aza-5-stanna-5,5-dimethylbicyclo[3.3.0]octan und 1-aza-5-stanna-5-methyltricyclo[3.3.3.0]undecane, pentakoordinierte tetraorganozinnverbindungen. *Journal of Organometallic Chemistry*. 272(1), C13-C16.

Marco teórico

1.1.2. Compuestos organometálicos de antimonio

El antimonio es un elemento del grupo 15. Los demás elementos en el grupo son el nitrógeno, fósforo, arsénico y bismuto.¹² Se conoce de su existencia desde a.C., cuando se usaba el sulfuro de antimonio (sustancia tóxica al ser ingerida y al absorberse a través de la piel) como maquillaje para ojos, cejas y pestañas por los babilonios¹³, aunque hasta el siglo XVI se pensaba que se trataba de otra forma del plomo.

Existen algunos utensilios de cobre cubiertos con una capa delgada de antimonio metálico en Egipto. Plinio el Viejo se refirió al metal como *stibium*, del cual se deriva el símbolo químico (Sb), aunque el nombre de *antimonio* viene de las raíces latinas *anti* y *monos*, y significa “enemigo de la soledad” o “metal que no se encuentra solo”, lo que hace referencia a su naturaleza normalmente como compuesto.

El antimonio no es un elemento abundante, pero se puede encontrar en cantidades pequeñas en más de 100 especies minerales. China produce el 88% del antimonio del mundo. Otros productores importantes son Bolivia, Rusia y Tajikistan.

Se conoce que en compuestos organometálicos el antimonio puede tener los estados de oxidación (III) (SbR_3 , R_2SbX , RSbX_2) o (V) (SbR_5 , por ejemplo y en aniones hexacoordinados $[\text{SbR}_6]^-$).¹⁴ Existen organodiestibinas $\text{R}_2\text{Sb-SbR}_2$, compuestos oligoméricos y poliméricos $(\text{RSb})_n$, e, incluso hay evidencia de un derivado organoantimonio análogo al benceno en el que una de las unidades CH es reemplazada por un átomo de metal, aunque no hay evidencia por estudios de difracción. Se pueden preparar compuestos con enlaces múltiples al escoger ligantes voluminosos, los cuales también pueden modificar su reactividad.

La teoría de enlace-valencia predice que los compuestos trivalentes de antimonio ideales deberían tener estructuras piramidales derivadas del uso los orbitales $5p$,

¹² Norman, N. C. *Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*; Springer Science & Business, 1997.

¹³ Stewart, S. *Toxicology in Antiquity*, 2ª edición; Academic Press, 2019.

¹⁴ Royal Society of Chemistry. (sin fecha). *Antimony - Element information, properties and uses*. Obtenido de <https://www.rsc.org/periodic-table/element/51/antimony>

Marco teórico

con los electrones $5s$ como un par electrónico inerte¹⁵. Sin embargo, la evidencia estructural sugiere que el antimonio actúa con orbitales híbridos sp^3 , con el par inerte ocupando una de las posiciones de un tetraedro.

Los compuestos organometálicos de antimonio contienen por lo menos un enlace σ o π dirigido hacia un sustituyente orgánico¹⁶. Los primeros compuestos sintetizados fueron trimetil- y trietilestibina en 1850, en los laboratorios de Löwig y Frankland.

Existen estibinas terciarias (R_3Sb) con sustituyentes alquilo y arilo, las cuales pueden ser preparadas a través de reacciones de metatesis entre SbX_3 ($X=Cl, Br$) y una especie con un enlace polar $M^{\delta+}-C^{\delta-}$ como un reactivo de Grignard, organolitio, diorganozinc o triorganoaluminio en disolventes etéreos. Algunos elementos más pesados del grupo 14 como Si, Ge, Sn, Pb también pueden usarse en este tipo de transferencias de alquilo.

Los reactivos de Grignard son nucleófilos que se pueden utilizar para preparar una gran cantidad de compuestos diferentes, como alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, tioles o aminas. Su uso fue propuesto por Victor Grignard en su tesis doctoral del año 1901¹⁷.

El éxito de las reacciones de síntesis de reactivos de Grignard depende de muchos factores dentro de los que se incluyen la elección del disolvente, la presencia de agua y oxígeno en el medio, y el método de activación del magnesio. Típicamente, el proceso involucra a un halogenuro de alquilo o arilo RX con magnesio metálico en THF (con la asistencia de una pequeña cantidad de yodo molecular o dibromoetano).

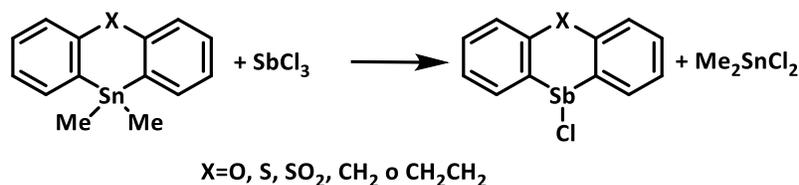
¹⁵ Freedman, L. D.; Doak, G. O.; Long, G. G.; Mahmood, T; & Lindhal, C. B. (2003). Antimony Compounds. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology

¹⁶ Fischer, R. C. (2016). Antimony: Organometallic Chemistry. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*

¹⁷Cintas, P., Palmisano, G., & Cravotto, G. (2011). Power ultrasound in metal-assisted synthesis: From classical Barbier-like reactions to click chemistry. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18, 836-841.

Marco teórico

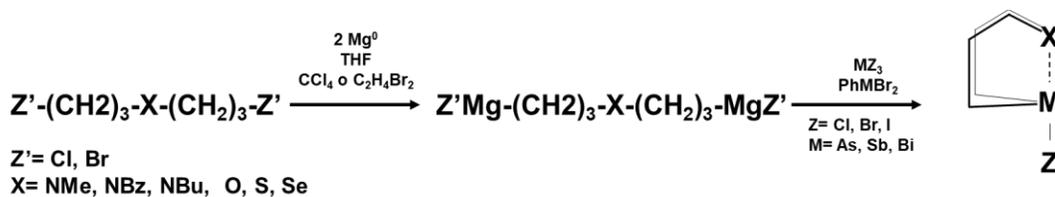
No es común encontrar ejemplos de heterociclos con enlaces C–Sb. La reacción de heterociclos de dimetilestaño(IV) con tricloruro de antimonio da lugar a la correspondiente cloroestibina¹⁸ (Esquema 1.3).



Esquema 1.3. Obtención de cloroestibinas.

De acuerdo con el procedimiento descrito, sólo es necesario juntar cantidades equimolares de ambos reactivos sólidos en ausencia de disolvente, y la reacción procede de manera instantánea, formándose una fase líquida que después de algunos minutos solidifica y es incolora. Para separar el dicloruro de dimetilestaño por sublimación del producto deseado sólo es necesario calentar a 150 °C bajo una presión de 15 mmHg. El producto fue recristalizado a partir de una disolución de tetracloruro de carbono.

En un ejemplo relevante para este trabajo, se utiliza un halogenuro de alquilo con magnesio metálico en THF¹⁹.



Esquema 1.4. Reacción para la obtención de compuestos heterocíclicos

¹⁸ Meinema, H. A.; Romão, C. J. & Noltes, J. G. (1973) Investigations on organoantimony compounds: X. Preparation of some heterocyclic chlorostibines. *Journal of Organometallic Chemistry*, 55(1), 139-141

¹⁹ Bräu, E.; Falke, R.; Ellner, A.; Beuter, M.; Kolb, U., & Dräger, M. (1994). On heterocyclic systems containing bismuth(III) 2.* Eight-membered heterocycles Cl/Br/I-M(CH₂CH₂CH₂)₂X with Lewis Acidic group 15 atoms M=As, Sb, Bi and donor atoms X=NR, S: a contribution to the value of the electronegativity of bismuth(III). *Polyhedron*, 13(3), 365-374.

Marco teórico

Estas reacciones entre los reactivos de Grignard dobles (o di-Grignards) y halogenuros de antimonio(III) se llevaron a cabo bajo una atmósfera de argón; se utilizó THF como disolvente y dibromoetano como iniciador (Esquema 1.4). Los productos pudieron ser recristalizados de metanol, cloroformo o diclorometano. Estos heterociclos formados muestran una interacción 1,5-transanular de tipo donador-aceptor (en donde el antimonio es un ácido de Lewis), análoga a otras moléculas ya reportadas con esta interacción, pero con $M = \text{Sn}$.

También pueden ocurrir reacciones de redistribución con la adición de un exceso estequiométrico de SbX_3 a R_3Sb , para obtener R_2SbX y RSbX_2 ²⁰. Un ejemplo práctico de este caso es el resultado de llevar a cabo una mezcla de Ph_3Sb y SbX_3 (donde $X = \text{Cl}, \text{Br}$) en cantidades 2/1 y 1/2 molar en ausencia de disolvente para obtener Ph_2SbX y PhSbX_2 , respectivamente. Este método de preparación de halogenuros de organoantimonio(III) puede ser facilitada por ácidos de Lewis como AlCl_3 , aunque normalmente procede sin necesidad de un catalizador. Una manera alterna es por medio de la eliminación térmica de RX a partir de compuestos de organoantimonio(V) como R_2SbX_2 o R_3SbX_2 .⁸

1.2. Compuestos hipervalentes

Lewis postuló en 1916 que la mayoría de las moléculas estables tienen enlaces formados por un par de electrones, y que los átomos en ellas tienden a contar con un número par de electrones en su capa más externa, en particular, ocho electrones²¹. Él reconocía que la llamada “regla del octeto” es una regla empírica basada simplemente en las fórmulas conocidas de un gran número de moléculas²².

²⁰ Nunn, M.; Sowerby, D. B.; Wesolek, D. M. (1983) The preparation of phenyl substituted antimony(III) and antimony(V) chlorides and bromides. *Journal of Organometallic Chemistry*, 251(3), c45-c46.

²¹ Lewis, G. N. (1916). The atom and the molecule. *Journal of the American Chemical Society*, 38(4), 762-785

²² Noury, S. (2002). Chemical Bonding in Hypervalent Molecules: Is the Octet Rule Relevant? *Inorganic Chemistry*, 41, 2164-2172.

Marco teórico

Aun así, existen muchos tipos de compuestos que no cumplen con esta regla. Algunas de estas excepciones están representadas por los compuestos hipervalentes.

Así, se clasifican a las moléculas o iones como “hipervalentes” cuando están conformadas por elementos de los grupos V-VIII de la tabla periódica en cualquier valencia mayor a la máxima dada por el grupo.²³ Estos compuestos son comunes y no son menos estables que aquellos que cumplen con la regla del octeto. Si un átomo puede o no tener más de cuatro ligantes o ligantes y pares de electrones libres depende principalmente del tamaño del átomo central.²⁴

Son relativamente comunes para los elementos de los grupos 14-18 del periodo 3 y posteriores. Esto se debe a que los átomos de estos elementos son más grandes, y hay espacio suficiente para enlazar más ligantes alrededor. Por lo tanto, los enlaces en las moléculas hipervalentes no son significativamente diferentes de los enlaces en las moléculas no hipervalentes; y para ambos tipos de moléculas varían desde enlaces polares a no polares.

1.2.1. Compuestos heterocíclicos que promueven enlaces D→A

Estudiar el papel de los heteroátomos en los compuestos heterocíclicos es relevante, ya que pueden variar sus propiedades estructurales, electrónicas y su reactividad. Por ejemplo, se pueden promover estados hipervalentes para elementos que pueden actuar como aceptores (A) si están en las posiciones

²³ Musher, J. I. (1969). The Chemistry of Hypervalent Molecules. *Angewandte Chemie International Edition*, 8, 54-68.

²⁴ Gillespie, R. (2002). The octet rule and hypervalence: two misunderstood concepts. *Coordination Chemistry Reviews*, 233, 53-62.

Marco teórico

adecuadas dentro de una estructura para formar enlaces dativos intermoleculares con átomos donadores (**D**) (Figura 1.2) ^{25, 26, 27, 28}.

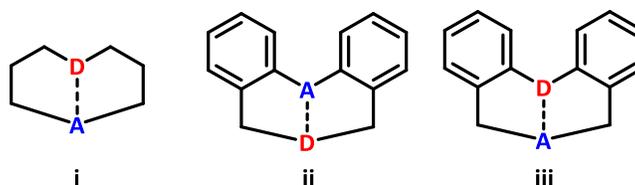


Figura 1.2. Compuestos heterocíclicos organometálicos con interacciones $D \rightarrow A$

En ellos, se ha mostrado que existen interacciones intramoleculares transanulares entre el átomo central **A** ($A = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Te}$ y Bi) y un átomo donador **D**, usualmente oxígeno, azufre o nitrógeno. La presencia de este átomo donador que está localizado estratégicamente en la estructura del ligante favorece la interacción $D \rightarrow A$ y, simultáneamente, debilita a un enlace *trans* **A-L** exocíclico²⁹. Con base en la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM³⁰ por sus siglas en inglés), Durrant³¹ ha propuesto definiciones para la hipervalencia en moléculas cuya elucidación de la estructura ya se realizó por diferentes técnicas experimentales. Hasta ahora existen antecedentes para cuatro tipos de compuestos con diferentes arreglos estructurales que favorecen una interacción $D \rightarrow A$, en donde la interacción

²⁵ Jurkschat, K.; Schilling, C.; Mugge, A.; Tzschach, J.; Meunier-Piret, M.; van Meerssche, M. & Willem, R. (1988). Synthesis, spectroscopic investigations, and molecular structures of 1-elementa-5-stannabicyclo[3.3.0.1,5]octanes, [cyclic] $\text{RR}'\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{E}$ ($\text{E} = \text{NMe}, \text{O}, \text{S}$) *Organometallics*, 7(1) 38-46

²⁶ Jurkschat, K.; Tzschach, A., & Meunier-Piret, J. (1986). Crystal and molecular structure of 1-aza-5-stanna-5-methyltricyclo[3.3.3.0^{1,5}]undecane. Evidence for a transannular donor-acceptor interaction in a tetraorganotin compound. *Journal of Organometallic Chemistry*, 315, 45-49.

²⁷ Jurkschat, K.; Tzschach, A.; Meunier-Piret, J., & Van Meerssche, M. (1985). Crystal and molecular structure of 1-aza-5-stanna-5-chlorotricyclo[3.3.3.0^{1,5}]undecane, A 2,8,9-tricarbastannatrane. *Journal of Organometallic Chemistry*, 290, 285-289.

²⁸ Kolb, U.; Drager, M.; Dargatz, M., & Jurkschat, K. (1995). Unusual hexacoordination in a triorganotin fluoride supported by intermolecular hydrogen bonds. Crystal and molecular structures of 1-aza-5-stanna-5-halogenotriacyclo[3.3.3.0^{1,5}]undecanes $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{SnF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{SnX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). *Organometallics*, 14, 2827-2834.

²⁹ Simidzija, P.; Lecours, M. J.; Marta, R. A.; Steinmetz, V.; McMahon, T. B., & Fillion, E. &. (2016). Changes in Tricarbostannatrane Transannular N-Sn Bonding upon Complexation Reveal Lewis Base Donicities. *Inorganic Chemistry*, 55(19), 9579-9585.

³⁰ Bader, R. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*; Oxford: Oxford University Press, 2003.

³¹ Durrant, M. (2015). A quantitative definition of hypervalency. *Chemical Science*, 6, 6614.

Marco teórico

E–A contribuye en la estabilización de las especies químicas (Figura 1.3). Existe evidencia de que el antimonio puede formar contactos transanulares intermoleculares en compuestos hipervalentes.

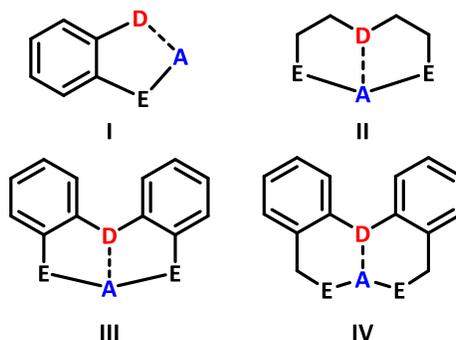


Figura 1.3. Compuestos hipervalentes de elementos pesados representativos (A=Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi; D=O, S, N; E=O, S, N)

Existen dos compuestos organometálicos de particular interés dentro de la amplia gama de posibilidades estructurales que se muestran en la Figura 1.4. Estos compuestos son estructuralmente similares a los del tipo III, con la diferencia evidente de los enlaces covalentes de tipo carbono–aceptor (E = C). Esta diferencia fundamental con los compuestos de la figura 1.3 radica en esta unión carbono–aceptor, siendo C(sp^2)–A en la especie (V) y C(sp^3)–A en la especie (VI), lo cual hace más complicada su preparación en este último caso y, por tanto, su caracterización estructural.

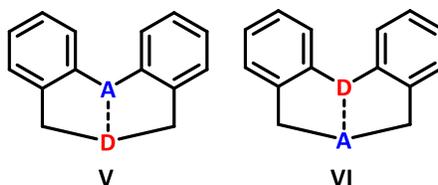


Figura 1.4. Compuestos organometálicos del tipo V y VI.

Hay reportes de compuestos con interacciones transanulares en anillos de ocho miembros, con Sb como átomo aceptor, las cuales tienen influencia en la geometría alrededor de A, así como de las conformaciones adoptadas por cada especie.

Marco teórico

1.2.1.1. Compuestos heterocíclicos de estaño que presentan interacciones transanulares.

Algunos compuestos organoestánicos se han diseñado estructuralmente para promover números de coordinación mayores a los esperados.

A menudo, se utiliza SnCl_4 como precursor. Por ejemplo, se ha cuando a una disolución de tetracloruro de estaño en benceno se le adicionó una solución de benceno de $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SH})_2$ se obtuvo el compuesto $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}\text{SnCl}_2]$ (Figura 1.5).³²

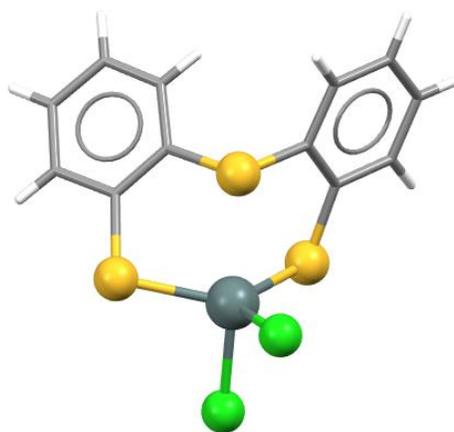


Figura 1.5. Compuesto organometálico heterocíclico de estaño(IV) con enlaces S–Sn y una interacción transanular 1-5 S→Sn.

Se ha sugerido que, al aumentar el número de coordinación de Sn, la señal en RMN de ^{119}Sn se desplaza a frecuencias menores, incluso negativas. En particular, la señal de esta especie aparece en -142.8 ppm (CDCl_3 , 25 °C). Este valor es debido también a que existen dos átomos de cloro en la estructura, que vuelven al aceptor (Sn) más ácido y aumentan su capacidad de interactuar con el átomo donador de la interacción transanular formada.

La celda unitaria de esta especie cristalizada contiene dos moléculas cristalográficamente independientes. Las dos distancias de enlace Sn–Cl son

³² Alvarado-Rodríguez, J. G.; González-Montiel, S.; Andrade-López, N.; Cogordan, J. A., & Lima-Ortiz, L. L. (2010) Hypervalence at tin(IV) by transannular bonding of sulfur in an eight-membered ring: The case of dibenzostannocines $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}\text{Sn}]$. *Polyhedron*, 29(11), 2283-2290.

Marco teórico

diferentes (lo que indica que los entornos químicos también son diferentes), y la de mayor valor es la que se encuentra en posición *trans* a la interacción transanular. Al comparar a esta especie con las del resto del estudio, encontraron que la fuerza de la interacción $S \rightarrow Sn$ disminuye al cambiar los sustituyentes *trans* con una tendencia $Cl > Br > I > Ph$. La geometría local alrededor del Sn(IV) es descrita como bipiramidal de base trigonal distorsionada.

Por otra parte, se ha reportado que la reacción del precursor dibromado correspondiente $D(C_6H_4CH_2Br)_2$ ($D = O, S$) con estaño metálico y unas gotas de agua para activar su superficie da lugar a compuestos como el ilustrado en la Figura 1.6¹⁰.

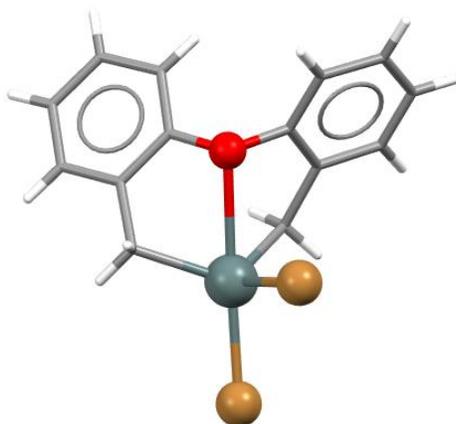


Figura 1.6. Compuesto de estaño obtenido por síntesis directa ($D = O$).

Los espectros de RMN de 1H y $^{13}C\{^1H\}$ confirman que las dos mitades orgánicas ($C_6H_4CH_2$) enlazadas al donador y al aceptor son magnéticamente equivalentes; y concluyeron que el valor de la constante de acoplamiento $^1J(^{13}C-^{117}/^{119}Sn)$ se puede utilizar para describir la esfera de coordinación alrededor del átomo de estaño (471.8/450.9 Hz, comparado con el valor de 349.2/333.6 Hz para la especie dibromuro de dibencilestaño, sin un átomo **D**). El espectro de RMN de $^{119}Sn\{^1H\}$ confirma que sólo se obtuvo una especie de estaño (-6.3 ppm).

La geometría local alrededor de estaño es descrita como una bipirámide de base triangular distorsionada, con un átomo de bromo en una posición ecuatorial y otro en una posición axial: destacando que este enlace axial es ligeramente más largo.

1.2.1.2. *Compuestos heterocíclicos de antimonio que presentan interacciones transanulares.*

Existen reportes de especies organometálicas hipervalentes de antimonio (Figura 1.7) que exhiben interacciones intramoleculares no-covalentes, que pueden ser utilizados como agentes transmetalantes para reacciones de acoplamiento cruzado.^{33, 34, 35, 36, 37, 38} Aquí es importante notar que los enlaces organometálicos son del tipo C(sp²)–Sb.

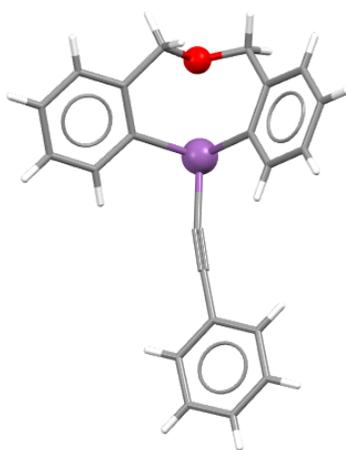


Figura 1.7. Compuesto hipervalente de antimonio.

³³ Kurita, J., & Kakusawa, N. (2006). Hypervalent Organoantimony Compound 12-Aryltetrahydrodibenz[c,f][1,5]azastibocine: New Transmetallating Agent for Palladium-Catalyzed Arylation of Organic Halides. *Heterocycles*, 68(7).

³⁴ Kakusawa, N.; Tobiyasu, Y.; Yasuike, S.; Yamaguchi, K., & Seki, H. &. (2006). Hypervalent organoantimony compounds 12-ethynyl-tetrahydrodibenz[c,f][1,5]azastibocines: Highly efficient new transmetallating agent for organic halides. *Journal of Organometallic Chemistry*, 691, 2953-29968.

³⁵ Shimada, S.; Yamazaki, O.; Tanaka, T.; Rao, M., & Suzuki, Y. &. (2003). 5,6,7,12-Tetrahydrodibenz[c,f][1,5]azabismocines: Highly Reactive and Recoverable Organobismuth Reagents for Cross-Coupling Reactions with Aryl Bromides. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(16), 1845-1848.

³⁶ Kakusawa, N.; Tobiyasu, Y.; Yasuike, S.; Yamaguchi, K.; Seki, H. & Kurita, J. (2003). Remarkable reactivity enhancement with Sb---N inter-coordination of ethynyl-1,5-azastibocines in Pd-catalyzed cross-coupling reactions with organic halides. *Tetrahedron Letters*, 44(47), 8589-8592

³⁷ Riggleman, S. (2003). Application of Silicon-Based Cross-Coupling Technology to Triflates. *The Journal of Organic Chemistry*, 68(21), 8106-8109.

³⁸ Faller, J. (2002). Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Allyl, Phenyl, Alkenyl and Alkynyl Germatranes with Aryl Iodides. *Organometallics*, 21(26), 5911-5918.

Marco teórico

Lei, J. y sus colaboradores³⁹ mostraron evidencia de una interacción transanular 1-5 N→Sb (2.466 Å) (Figura 1.8). En este compuesto se encuentra una geometría local ψ -BPT, con el átomo donador y el halógeno en las posiciones axiales, y dos átomos de carbono en las posiciones ecuatoriales, junto con el par libre de Sb.

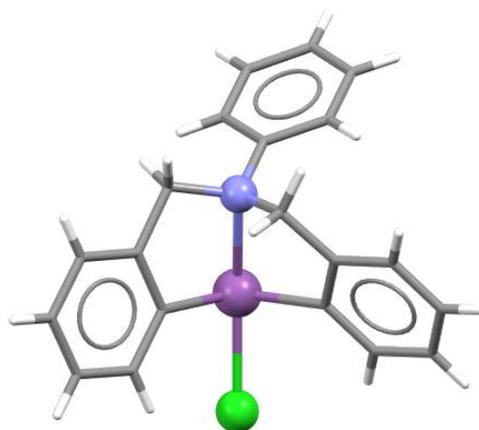


Figura 1.8. Compuesto de antimonio con una interacción transanular N→Sb.

La distancia de enlace N→Sb es ligeramente más larga que la suma de los radios covalentes (2.11 Å) pero mucho más corta que la suma de los radios de van der Waals (3.74 Å). En este trabajo concluyen que la interacción transanular es debilitada con el aumento de la capacidad de abstraer densidad electrónica de los sustituyentes en N. El compuesto se sintetizó mediante una reacción de litiación del precursor orgánico.

El equipo de investigación de Bräu, E. y colaboradores¹⁹ realizó la síntesis de un compuesto organometálico heterocíclico a través de reacciones de Grignard (Esquema 1.2). En contraste con el ejemplo anterior, los átomos unidos a Sb son metilenos.

Este compuesto también tiene una geometría del átomo central de tipo ψ -BPT (Figura 1.9). La distancia de la interacción transanular es de 2.39 Å. La

³⁹ Lei, J.; Liu, Y.; Ou, Y.; Au, C.; & Che, Y. (2019). Organoantimony(III) halide complexes with azastibocine framework as potential antitumor agents: Correlation between cytotoxic activity and Sb←N inter-coordination. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 177, 350-361.

Marco teórico

conformación del anillo es de bote-silla. El orden de enlace formal de esta interacción es de 0.74.

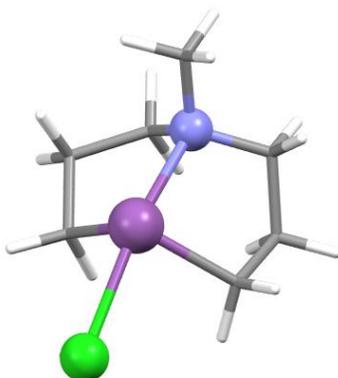


Figura 1.9. Compuesto de antimonio con una interacción transanular, en donde Sb está enlazado a dos metilenos

Debido a la afinidad del antimonio con azufre, existen reportes de especies como la de Alvarado-Rodríguez y sus colaboradores⁴⁰ (Figura 1.10). La distancia de enlace Sb–S de tipo tioéter es de 2.8187 Å y la geometría alrededor de Sb es de tipo ψ -BPT.

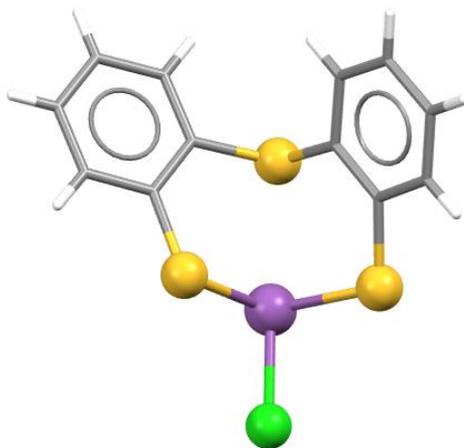


Figura 1.10. Compuesto heterocíclico con enlaces Sb–S.

⁴⁰ Alvarado-Rodríguez, J. G.; Andrade-López, N.; González-Montiel, S.; Merino, G. & Vela A. (2003). Study of the D→Sb (D=O, S) Transannular Interaction in Sb-Monohalogenated Dibenzostibocines- An Experimental and Theoretical Study. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2003(19), 3554-3562

Marco teórico

Este compuesto se sintetizó por medio de la adición de una solución de SbCl_3 a una solución de $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SH})_2$. La conformación de la molécula es descrita como bote-bote.

Guzmán-Percástegui y colaboradores⁴¹ presentaron una serie de compuestos con átomos donadores con interacciones secundarias de tipo donador-aceptor los cuales demostraron ser especies hipervalentes. En este trabajo, concluyen que el efecto electroattractor de los diferentes halógenos exocíclicos es vital para conseguir la hipervalencia y modularla. El compuesto de la Figura 1.11 fue obtenido por medio de la adición de una solución de SbCl_3 a una solución de $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{SH})_2\text{O}$. La distancia $\text{O} \rightarrow \text{Sb}$ es de 2.593 Å, con un orden de enlace formal de 0.222, y la geometría alrededor de Sb es una ψ -BPT con una posición ecuatorial ocupada por su par libre. El anillo central adopta una conformación bote-bote.

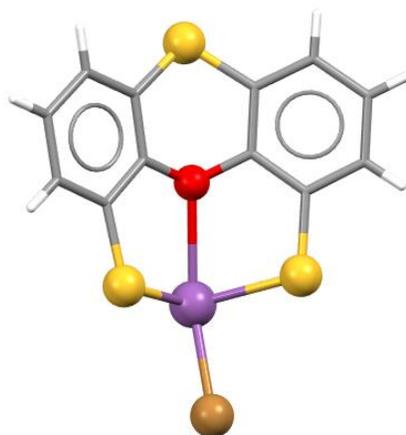


Figura 1.11. Compuesto de antimonio con bromo como ligante exocíclico.

⁴¹ Guzmán-Percástegui, E.; Cruz-Borbolla, J.; Alvarado-Rodríguez, J.; Andrade-López, N.; Pandiyan T. & Rojas-Navarrete, R. (2013). Synthesis, Raman, X-ray diffraction, and density functional studies of antimony(III) heterotetracycles displaying intramolecular transannular interactions $\text{O} \rightarrow \text{Sb}$. *Structural Chemistry*, 24, 1555-1564.

1.3. Compuestos heterocíclicos con ditiocarbamatos.

Dentro de la gama de posibilidades de grupos que se pueden introducir en los compuestos heterocíclicos de manera exocíclica para promover hipervalencia se encuentran a los ditiocarbamatos monoaniónicos, con fórmula general $\{S_2CNR_2\}^-$, los cuales tienen la propiedad de ser capaces de formar compuestos con un gran número de elementos del grupo principal, así como con metales de transición, lantánidos y actínidos⁴². Son sintetizados a partir de la reacción exotérmica del disulfuro de carbono con una amina primaria o secundaria en presencia de una base, que puede producir sales metálicas.

Este tipo de aniones pertenecen al conjunto de los 1,1-ditioalatos, que también incluye a los xantatos $\{S_2COR\}^-$ y a los ditiofosfatos $\{S_2P(OR)_2\}^-$.⁴³

Con respecto a su modo de coordinación, se pueden clasificar en ditiocarbamatos heterocíclicos, ditiocarbamatos simétricos, ditiocarbamatos no simétricos, dialquilditiocarbamatos y monoalquilditiocarbamatos (Figura 1.12). Dependiendo del tipo de ion metálico al que esté unido, y de la relación metal/ligante, se pueden formar complejos con geometría octaédrica, cuadrada o tetraédrica. Para obtener estos compuestos en una simple metátesis, sólo es necesario hacerlos reaccionar con la sal metálica respectiva.

⁴² Adeyemi, J. & Onwudiwe D. (2018). Organotin (IV) dithiocarbamate complexes: Chemistry and biological activity. *Molecules*, 23, 2571

⁴³ Tiekink, E. (2008). Tin dithiocarbamates: applications and structures. *Applied Organometallic Chemistry*, 22(9), 533-550

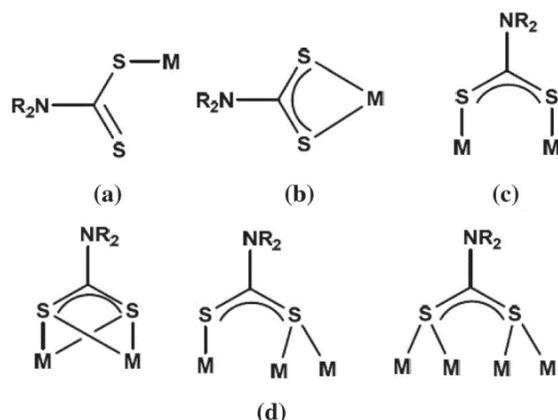


Figura 1.12. Modos de coordinación de los ditiocarbamatos⁴⁴.

Las distancias de enlace azufre-centro metálico, además de los estudios de infrarrojo que pueden mostrar más de una banda C=S, pueden usarse para determinar el modo de coordinación del ligante: monodentado, anisobidentado, isobidentado⁴⁵.

Existen reportes de compuestos heterocíclicos con interacciones transanulares de tipo $D \rightarrow A$ moduladas por la presencia de ditiocarbamatos como ligantes exocíclicos (Figura 1.13). A menudo estos ligantes muestran patrones de coordinación asimétricos hacia elementos pesados del grupo 15, y la diferencia entre las distancias de enlace M–S disminuye en el orden $As > Sb > Bi$.⁴⁶

⁴⁴ Al-Janabi, A. S.; Kadhim, M. M.; Al-Nassiry, A. I. A. & Yousef, T. A. (2020) Antimicrobial, computational, and molecular docking studies of Zn (II) and Pd(II) complexes derived from piperidine dithiocarbamate. *Applied Organometallic Chemistry*. 2020;e6108.

⁴⁵ Heard, P. (2005). Main Group Dithiocarbamate Complexes. *Progress in Inorganic Chemistry*, 53

⁴⁶ Alvarado-Rodríguez, J.; González-Montiel, S.; Andrade-López, N. & López-Feliciano, L. (2007). Pentacoordination at Antimony in dibenzostibocines via D-Sb transannular interactions (D=O, S): A structural study. *Polyhedron*, 26, 2929-2934.

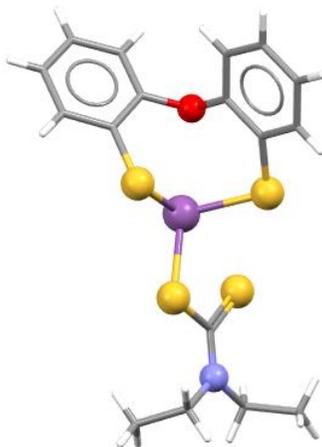


Figura 1.13. Compuesto heterocíclico hipervalente de antimonio y dietilditiocarbamato.

Para preparar este compuesto, se añadió la sal de sodio del dietilditiocarbamato trihidratada a una disolución de diclorometano que contenía al complejo $[\{O(C_6H_4S)_2\}SbCl]$.

Los dos anillos bencénicos así como los dos grupos etilo en el ligante ditiocarbamato enlazado resultaron ser, cada par, magnéticamente equivalentes, de acuerdo con los resultados de los experimentos de RMN. Por estudios de difracción de rayos X de monocristal, se encontró que la interacción transanular puede ser descrita como una interacción secundaria, debido a que su distancia de 2.816(3) Å, 32% es más larga que la suma de los radios covalentes y significativamente más corta que la suma de radios de van der Waals [$\Sigma r_{vdW}(Sb,O)=3.64$ Å]. El conjunto de las distancias de enlace Sb–S con el ditiocarbamato, y las distancias C–S en el compuesto son diferentes, lo cual se usó como evidencia de que se trata de un modo de coordinación bidentado asimétrico. Finalmente, la geometría local de este átomo de antimonio(III) pentacoordinado fue descrita como una piramidal de base pentagonal, tomado como base las interacciones intramoleculares.

En un reporte más reciente⁴⁷ se informa de la síntesis de compuestos en donde el ligante ditiocarbamato es quiral; esto dio lugar a una serie de compuestos que

⁴⁷ Segovia-Pérez, R.; Alvarado-Rodríguez, J. G.; Andrade-López, N.; Jancik, V.; Cruz-Borbolla, J & Cortes-Llamas, S. A. (2022) Synthesis, characterization, and analysis of intermolecular interactions

Marco teórico

crystalizaron en grupos no-centrosimétricos. En la figura 1.14 se muestra al ligante ditiocarbamato que se enlaza de manera anisobidentada, llevando a que el átomo de estaño esté pentacoordinado.

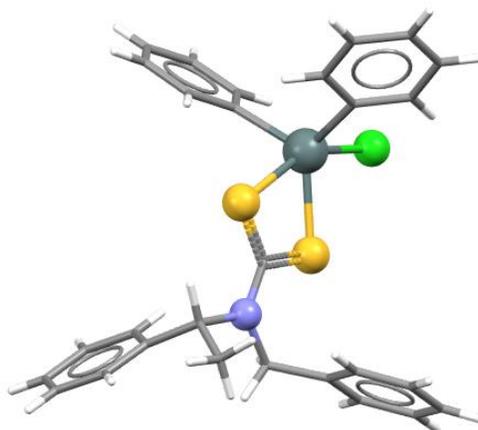


Figura 1.14. Compuesto de estaño, fenilo, cloruro y un ditiocarbamato quiral.

La estabilidad de los compuestos con ditiocarbamatos es reconocida, y explicada por la contribución de la estructura resonante, (Figura 1.15), lo que lo vuelve un dianión como un ligante muy efectivo para metales, y debido a esto es usado como antídoto para remover cobre, contrarrestar la nefrotoxicidad asociada con los tratamientos contra el cáncer basados en platino, además de que es parte del proceso de vulcanización, pesticidas y como precursores para el depósito de nanopartículas de sulfuros metálicos.

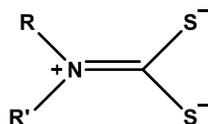


Figura 1.15. Estructura resonante del anión ditiocarbamato

A continuación se describen los objetivos de la presente tesis.

2

Objetivos

2. Objetivos

2.1. Objetivo General

Estudiar las posibles interacciones intramoleculares en compuestos organoheterocíclicos de estaño y antimonio con un núcleo de fórmula general $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{A}]$ ($\text{A} = \text{Sn}, \text{Sb}$) mediante técnicas espectroscópicas y de difracción de rayos X para conocer el papel de los ligantes unidos al átomo aceptor A en la conformación del anillo central

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar y caracterizar a los precursores dihalogenados $\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{X})_2\}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$).
- Sintetizar compuestos organometálicos de estaño $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnX}_2]$ a través de reacciones de adición oxidativa de estaño elemental con los precursores dihalogenados.
- Explorar las reacciones de sustitución de ligantes halogenuro presentes en los complejos $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnX}_2]$ con ligantes del tipo ditiocarbamato.
- Explorar compuestos organometálicos de antimonio $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SbR}]$ a través de reacciones de reactivos de Grignard de los precursores dihalogenados con especies RSbCl_2 .
- Caracterizar a los compuestos organometálicos sintetizados mediante técnicas espectroscópicas como la resonancia magnética nuclear.
- Analizar los parámetros estructurales de los compuestos organoheterocíclicos con un núcleo de fórmula general $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{A}]$ ($\text{A} = \text{Sn}, \text{Sb}$) obtenidos por difracción de rayos X de monocristal.

3

Metodología

3. Metodología

3.1. Materiales y generalidades

Los reactivos utilizados como difeniléter, difeniltioéter, *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina (TMEDA), *N,N*-dimetilformamida (DMF), HCl, HBr, KI, *n*-BuLi, magnesio metálico, estaño metálico, tricloruro de antimonio y bromuro de mesitilo fueron adquiridos de Merck y usados sin purificación adicional. Los compuestos sensibles al aire o la humedad fueron sintetizados bajo atmósfera de nitrógeno usando técnicas estándar de Schlenk. Para la purificación por columna cromatográfica se utilizó Merck Kieselgel 60 (0.063-0.20).

Los puntos de fusión se determinaron en un equipo Mel-Temp II y se reportan sin corregir. Los estudios de espectrometría de masa fueron tomados en un equipo ESI-MS triple quadrupole LC/MS Agilent usando modos de ionización ESI positiva, los analitos fueron disueltos en acetona y acetonitrilo como eluyente. Los espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ se obtuvieron en un equipo Bruker BioSpin GmbH 400 a temperatura ambiente; los desplazamientos químicos (δ) se reportan en ppm utilizando como referencia la señal del disolvente residual. Las síntesis del compuesto diformilo $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COH})_2$, el diol $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})_2$, así como las subsecuentes síntesis de los compuestos dihalogenados $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{X})_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) se llevaron a cabo como se reporta en la literatura.⁴⁸

3.2. Síntesis de los precursores

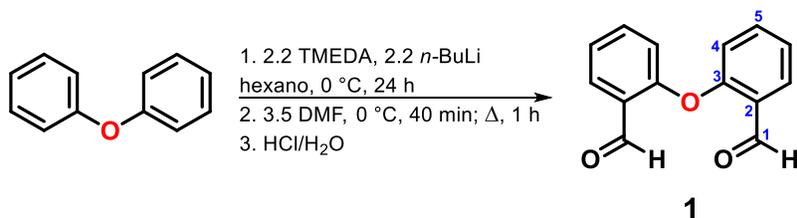
3.2.1. Síntesis del compuesto $\text{O}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{H}\}_2$ (1)

Se midieron 6.5 mL (41 mmol) de difeniléter y se depositaron en un matraz redondo de tres bocas de 250 mL. Posteriormente, se introdujeron 40 mL de hexano seco con una cánula. La mezcla de reacción se enfrió a 0 °C y se mantuvo con flujo de N_2 . Posteriormente, se adicionaron 13.5 mL (90.2 mmol) de TMEDA anhidra y

⁴⁸ A. Osuka, F. Kobayashi, Z. Maruyama. (1991) Synthesis of Strapped, Dimeric, and Trimeric Porphyrins Based on Intramolecular Macrocyclization Reactions. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 64 1213-1225.

Metodología

después de 30 min de agitación se agregaron lentamente 36.1 mL (90.2 mmol) de *n*-butillitio mediante un embudo de adición. El sistema se mantuvo en agitación a 0 °C por 24 h. Trascurrido este tiempo se adicionaron 11.1 mL (143.5 mmol) de DMF y después de 40 min de agitación, el baño a 0 °C se retiró para volver a temperatura ambiente. Después, se colocó un reflujo por 1 hora. El crudo de reacción se acidificó a pH=2 (con una solución de 40 mL de H₂O + 40 mL HCl_{conc}) y el producto se extrajo de la matriz acuosa con 40 mL de cloroformo y 20 mL de H₂O adicional. La fase orgánica se filtró sobre Na₂SO₄ anhidro y el disolvente se evaporó en línea de vacío. Después de un día se obtuvieron cristales de color marrón, y todo el sólido se transfirió a un papel filtro (Esquema 3.1). Rendimiento: 90.6 % (8.40 g). RMN de ¹H (CDCl₃, ppm) δ = 10.38 (s, 2H, H1), 7.88 (d, *J* = 7.80 Hz, 2H, H7), 7.49 (t, *J* = 7.76 Hz, 2H, H5), 7.19 (t, *J* = 7.55 Hz, 2H, H6), 6.86 (d, *J* = 8.31 Hz, 2H, H4). RMN de ¹³C{¹H} (100 MHz, CDCl₃, ppm) δ = 188.6 (C1), 158.8 (C3), 136.0 (C5), 129.2 (C7), 127.0 (C2), 124.6 (C6), 119.1 (C4).



Esquema 3.1. Síntesis del compuesto **1** y esquema de numeración para RMN.

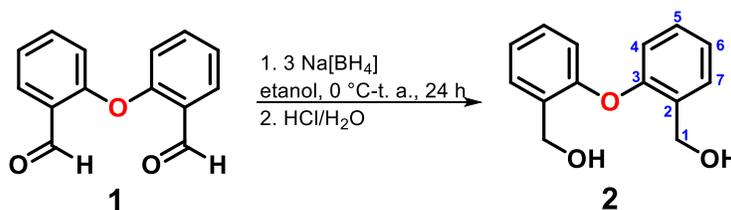
3.2.2. Síntesis del compuesto O(C₆H₄CH₂OH)₂ (**2**)

La obtención del compuesto **2** se realizó siguiendo el procedimiento descrito en la literatura.⁴⁹ Se disolvieron 4.174 g (18.45 mmol) de **1** en 60 mL de etanol. Posteriormente con un embudo de vidrio, se adicionaron 2.094 g (55.35 mmol) de borohidruro de sodio a 0 °C. El sistema se mantuvo en agitación por 24 horas a

⁴⁹D. Martínez-Otero, J. G. Alvarado-Rodríguez, J. Cruz-Borbolla, N. Andrade-López, T. Pandiyan, R. Moreno-Esparza, M. Florez-Alamo, J. Cantillo-Castillo, J. (2012) Study on the intramolecular transannular chalcogen–tin interactions in dithiastannecine compounds. *Polyhedron*. 33 367-377.

Metodología

temperatura ambiente. Posteriormente, el crudo de reacción se acidificó a pH=2 (10 mL de HCl en 10 mL de H₂O). El producto se extrajo de la fase acuosa con 40 mL de diclorometano y 20 mL de H₂O. La fase orgánica se filtró sobre Na₂SO₄ anhidro hacia un matraz previamente pesado y el disolvente se evaporó en línea de vacío. Se obtuvo un sólido blanco, en un rendimiento cuantitativo (4.14 g, 18.0 mmol) (Esquema 3.2). RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ= 7.43 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H, H7), 7.28 (t, *J* = 6.80 Hz, 2H, H5), 7.14 (t, *J*=7.31 Hz, 2H, H6), 6.86 (d, *J* = 8.04 Hz, 2H, H4), 4.71 (s, 4H, H1), 2.68 (s, OH). RMN de ¹³C{¹H} (100 MHz, CDCl₃, ppm) δ = 154.8 (C3), 131.0 (C7), 130.3 (C5), 129.4 (C2), 123.7 (C6), 117.9 (C4), 61.3 (C1).



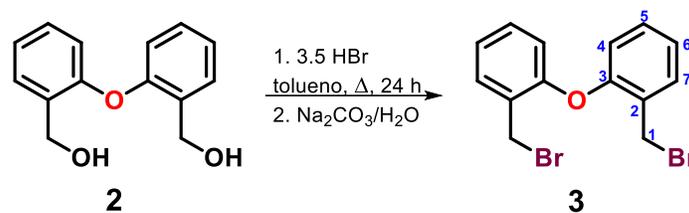
Esquema 3.2. Síntesis del compuesto **2** y esquema de numeración para RMN.

3.2.3. Síntesis del compuesto **O**(C₆H₄CH₂Br)₂ (**3**)

El compuesto **3** se obtuvo siguiendo el procedimiento descrito en la literatura.⁴⁹ 7.25 mL de ácido bromhídrico (63.0 mmol, 3.5 eq) se disolvieron en 40 mL de tolueno y posteriormente se adicionaron al matraz que contiene a **2** (4.14 g, 18.0 mmol). El sistema se mantuvo en reflujo y agitación vigorosa por 24 horas. Posteriormente, el crudo de reacción se neutralizó con 20 mL de una solución saturada de carbonato de sodio. El producto se extrajo de la fase acuosa con 20 mL de cloroformo, y la fase orgánica se filtró sobre una columna de Na₂SO₄. El disolvente se evaporó a un 95% en línea de vacío, y el resto se dejó a evaporar lentamente en la campana de extracción. El sólido blanco se lavó con 15 mL de hexano y 15 mL de etanol frío sobre un embudo Büchner (Esquema 3.3). Rendimiento 40 % (2.6 g). RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃, ppm) δ = 7.50 (d, *J* = 7.54 Hz, 2H, H7), 7.29 (t, *J* = 7.66 Hz, 2H, H5), 7.14 (t, *J* = 7.47 Hz, 2H, H6), 6.86 (d, *J* = 8.19 Hz, 2H, H4), 4.67 (s, 4H, H1).

Metodología

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm) $\delta = 154.8$ (C3), 131.4 (C7), 130.2 (C5), 128.9 (C2), 123.9 (C6), 118.5 (C4), 28.1 (C1).



Esquema 3.3. Síntesis del compuesto **3** y esquema de numeración para RMN.

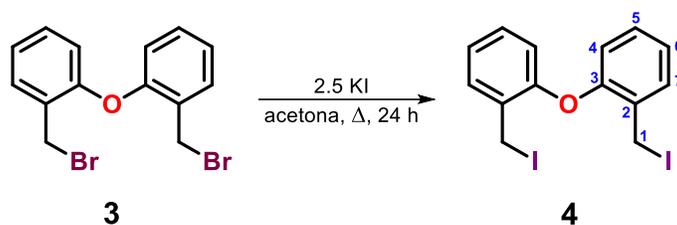
3.2.4. Síntesis del compuesto $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{I})_2$ (**4**)

Se siguieron los métodos informados.^{50,51} 3 g del precursor **3** (8.455 mmol) se colocaron junto con 3.497 g de KI (21.064 mmol) en un matraz redondo de una boca y se disolvieron en 50 mL de acetona. El sistema se mantuvo en reflujo por un día. Terminado este tiempo, el disolvente se evaporó, y el crudo de reacción se redisolvió en 50 mL de diclorometano y se filtró en una columna con sulfato de sodio y celita. Después de que se evaporó el disolvente se obtuvieron cristales amarillos. (Esquema 3.4) Rendimiento 97 % (3.7 g). RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , ppm) $\delta = 7.45$ (dd, $^3J = 7.62$ Hz, $^4J = 1.63$ Hz, 2H, H7), 7.22 (td, $^3J = 7.69$ Hz, $^4J = 1.68$ Hz, 2H, H5), 7.07 (td, $^3J = 7.52$ Hz, $^4J = 0.98$ Hz, 2H, H6), 6.81 (d, $^3J = 8.18$ Hz, 2H, H4), 4.60 (s, 4H, H1). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CDCl_3 , ppm) $\delta = 154.3$ (C3), 131.0 (C2), 130.4 (C7), 129.7 (C5), 124.1 (C6), 118.6 (C4), 0.0 (C1).

⁵⁰T. Kida, A. Kikuzawa, H. Higashimoto, Y. Nakatsuji, M. Akashi., (2005) Synthesis of novel cyclodextrin derivatives by aromatic spacer insertion and their inclusion ability. *Tetrahedron* 61(24) 5763–5768.

⁵¹C. J. McAdam L. R. Hanton, S. C. Moratti, J. Simpson, J. (2015) Crystal structures of two bis-(iodo-meth-yl)benzene derivatives: similarities and differences in the crystal packing. *Acta Crystallographica Section.E: Crystallographic Communications* 71 1505-1509.

Metodología



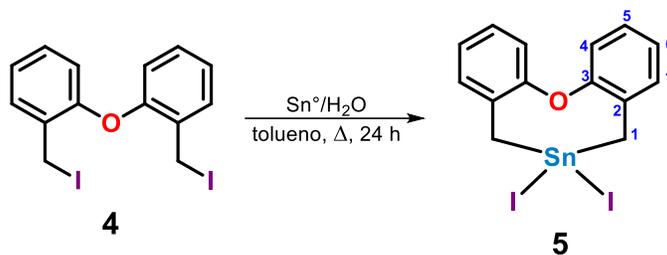
Esquema 3.4. Síntesis del compuesto 4 y esquema de numeración para RMN.

3.3 Síntesis de heterociclos de organoestaño

3.3.1. Síntesis del compuesto $[\{O(C_6H_4CH_2)_2\}SnI_2]$ (5)

1.583 g de estaño elemental en polvo (13.332 mmol) se colocaron en un matraz de tres bocas junto con dos gotas de agua desionizada y se mezclaron con una espátula. Posteriormente, se adicionaron 25 mL de tolueno y se agitó vigorosamente. Se adaptaron un embudo de adición, un condensador, una salida lateral con llave y se sumergió el matraz en un baño de aceite con una temperatura de 107 °C. Se adicionó gota a gota una disolución de 2 g del precursor 4 (4.443 mmol) en 25 mL de tolueno mediante el embudo de adición. El calentamiento se mantuvo por un día, al terminar este tiempo, el crudo de reacción se llevó a temperatura ambiente y se filtró en una columna con sulfato de sodio y celita por medio de una cánula y N_2 (g). El disolvente se evaporó a sequedad El producto es un sólido amarillo. (Esquema 3.5). Rendimiento: 90 % (2.52 g). RMN de 1H (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ = 7.33 (dd, $ortho J$ = 7.52 Hz, $meta J$ = 1.58 Hz, 2H, H4), 7.26 (td, $ortho J$ = 6.44 Hz, $meta J$ = 1.74 Hz, 2H, H5), 7.15 (td, $ortho J$ = 7.56 Hz, $meta J$ = 1.34 Hz, 2H, H6), 7.08 (dd, $ortho J$ = 7.97 Hz, $meta J$ = 1.29 Hz, 2H, H7), 3.10 (s, 4H, $^2J_{H-^{119/117}Sn}$ = 74.16/70.88 Hz, H1). RMN de $^{13}C\{^1H\}$ (100 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ = 152.6 (C3), 130.8 (C4), 129.7 (C2), 128.0 (C5), 125.3 (C6), 119.8 (C7), 27.7 (C1; $^1J_{^{13}C-^{119/117}Sn}$ = 401.2/383.2 Hz). RMN de $^{119}Sn\{^1H\}$ (149 MHz, $CDCl_3$, ppm) δ = -182.2.

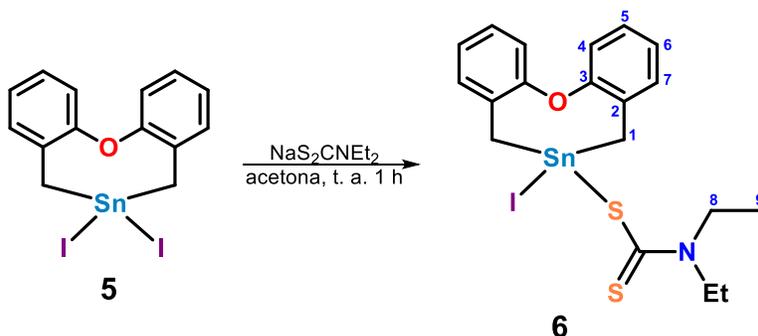
Metodología



Esquema 3.5. Síntesis del compuesto **5** y esquema de numeración para RMN.

3.3.2. Síntesis del compuesto $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{Sn}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)\text{I}]$ (**6**)

El heterociclo diyodado **5** (0.275 g, 0.484 mmol) se disolvió en 15 mL de acetona. A esta disolución se adicionaron 0.104 g de dietilditiocarbamato (0.460 mmol). La reacción se mantuvo en agitación por una hora a temperatura ambiente. Al terminar este tiempo, el crudo de reacción se llevó a sequedad y se redisolvió en 15 mL de tolueno y se filtró con una pipeta Pasteur con algodón, sulfato de sodio anhidro y celita. El producto es un sólido amarillo pálido. (Esquema 3.6). Rendimiento: 80 % (0.226 g). RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , ppm) δ = 7.24 (dd, 2H, H6), 7.11 (ddd, 2H, H5), 7.02 (ddd, 2H, H4), 6.95 (dd, 2H, H3), 3.09 (d, 2H, $^{\text{gem}}J$ = 12.12, $^2J_{\text{H}-^{119/117}\text{Sn}}$ = 88.6 Hz, H^a), 2.89 (d, 2H, $^{\text{gem}}J$ = 12.12, $^2J_{\text{H}-^{119/117}\text{Sn}}$ = 88.4 Hz, H^b), 3.64 (q, 4H, 3J = 7.14, H8), 1.23 (t, 6H, 3J = 7.14, H9). RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (149 MHz, CDCl_3 , ppm) δ = -314.5 ppm.

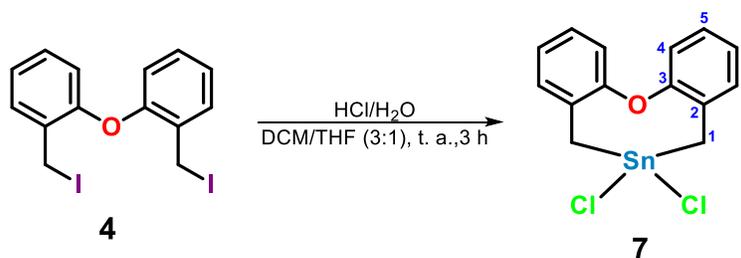


Esquema 3.6. Síntesis del compuesto **6** y esquema de numeración para RMN.

Metodología

3.3.3. Síntesis del compuesto $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnCl}_2]$ (**7**)

Para la síntesis del compuesto **7** se utilizó como referencia el trabajo reportado por Steller B. en 2019.⁵² Se pesaron 0.200 g de **5** (0.5183 mmol) y se disolvieron en 15 mL de una mezcla THF/DCM (1:3). Se adicionaron 15 mL de una disolución de HCl (1.5 mL en 13.5 mL de agua destilada) y la mezcla de reacción se mantuvo en agitación vigorosa por 1.5 h. Se retiró la fase acuosa y se volvió a añadir una nueva disolución de HCl (misma cantidad) y se dejó reaccionar por 90 minutos más. Se retiró la fase acuosa; la fase orgánica se secó con Na_2SO_4 . Se evaporó el disolvente a presión reducida. Se obtuvo un sólido espumoso café claro (Esquema 3.7). Para su purificación se cristalizó el compuesto por medio de difusión líquido en DCM/pentano 1:5. Rendimiento: 70 % (0.1400 g). RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 7.36 (dd, $J_{\text{orto}} = 7.42$ Hz, $J_{\text{meta}} = 1.65$ Hz, 2H, H4), 7.26 (td, $J_{\text{orto}} = 7.85$ Hz, $J_{\text{meta}} = 1.90$ Hz, 2H, H5), 7.18 (td, $J_{\text{orto}} = 7.45$ Hz, $J_{\text{meta}} = 1.36$ Hz, 2H, H6), 7.12 (dd, $J_{\text{orto}} = 8.11$ Hz, $J_{\text{meta}} = 1.40$ Hz, 2H, H7), 2.84 (s, 4H, $^2J_{\text{H}-^{119}\text{Sn}} = 89.8/86.0$ Hz, H1). RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CDCl_3) δ ppm: 153.2 (C3), 131.4 (C4), 128.2 (C5), 127.8 (C2), 125.6 (C6), 119.3 (C7), 25.7 (C1; $^1J_{^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}} = 520.0/496.9$ Hz). RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (149 MHz, CDCl_3) δ ppm: 48.81.



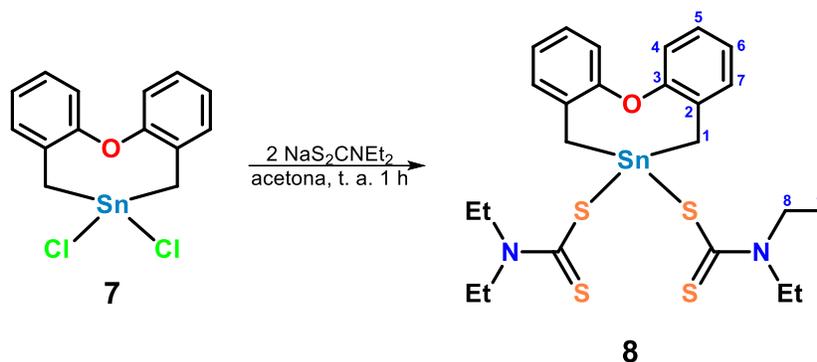
Esquema 3.7. Síntesis del compuesto **7** y esquema de numeración para RMN.

⁵²B. Steller, R. Fischer. (2019) Selective Preparation of Sterically Encumbered Diaryltin Dihalides from Grignard Reagents via Salt Metathesis and Halide Exchange *European Journal of Inorganic Chemistry* 21 2591–2597.

Metodología

3.3.4. Síntesis del compuesto $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{Sn}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ (**8**)

El heterociclo diclorado **7** (0.2259 g, 0.5854 mmol) se disolvió en 15 mL de acetona. A esta disolución se adicionaron 0.2902 g de dietilditiocarbamato (1.2880 mmol). La reacción se mantuvo en agitación por una hora a temperatura ambiente. Al terminar este tiempo, el crudo de reacción se llevó a sequedad y se redisolvió en 15 mL de tolueno y se filtró en una pipeta Pasteur con algodón, sulfato de sodio anhidro y celita. El sólido resultante es amarillo (Esquema 3.8). Rendimiento: 60% (0.215 g). RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , ppm) $\delta = 7.23$ a 6.96 ppm (m, 8H, H3, H4, H5, H6), 2.68 (s, 2H, $^2J_{\text{H}-^{119}\text{Sn}} = 81.8$ Hz, H1), 3.74 (q, 4H, $^3J = 7.09$, H8), 1.24 (t, 6H, $^3J = 7.09$, H9). RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (149 MHz, CDCl_3 , ppm) $\delta = -371.5$ ppm.



Esquema 3.8. Síntesis del compuesto **8** y esquema de numeración para RMN.

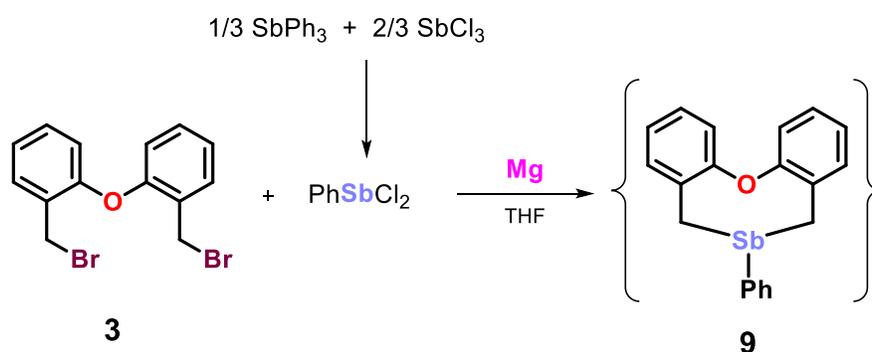
3.4 Síntesis de heterociclos de organoantimonio

3.4.1. Síntesis del compuesto $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SbPh}]$ (**9**)

Para la obtención del compuesto $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SbPh}]$ (**9**) se requirió obtener en una primera etapa el compuesto PhSbCl_2 acorde a la metodología reportada en la literatura¹⁹. Así, 1.1274 g de SbCl_3 (4.9426 mmol) y 0.8724 g de SbPh_3 (2.4712 mmol) se colocaron en un matraz Schlenk, y la reacción se mantuvo en agitación por 3 h sin disolvente. Transcurrido este tiempo, el crudo de reacción se recristalizó con ácido acético glacial. Sin embargo, no se logró obtener evidencia contundente de su síntesis, ya que existe una dificultad agregada para el proceso de análisis posterior de la muestra debida a su inestabilidad en el aire. Posteriormente, el

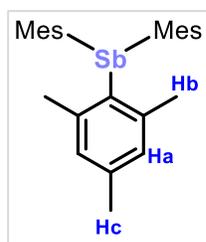
Metodología

compuesto PhSbCl_2 obtenido se hizo reaccionar con SbCl_3 para intentar obtener el compuesto **9**. Se colocaron 0.2092 g (8.6073 mmol) de Mg en un matraz Schlenk en la estufa. Al día siguiente, se adicionaron 1.0215 g (2.8691 mmol) del precursor **3** y 20 mL de THF anhidro, y el sistema se llevó a ultrasonido por 45 min. El producto de este proceso fue transferido con una cánula a través de tapones de septa hacia un matraz que contenía el resultado de la reacción entre SbPh_3 y SbCl_3 (Esquema 3.9). Los espectros de resonancia magnética nuclear muestran la presencia de mezclas complejas de productos.



Esquema 3.9. Ruta sintética propuesta para la obtención del compuesto **9**.

3.4.2. Síntesis del compuesto $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SbMes}]$ (**10**)



Para la obtención del compuesto $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SbMes}]$ (**10**) se requirió obtener en una primera etapa el compuesto SbMes_3 acorde a la metodología descrita previamente⁵³. Así, 0.0959 g de Mg (3.9453 mmol) junto con 50 mg de yodo se colocaron en un matraz de tres bocas equipado con un condensador y un embudo de adición. Posteriormente, se adicionaron 0.6037 mL de MesBr (3.9453 mmol) en el embudo de adición y se disolvieron en 10 mL de THF anhidro. Para iniciar la reacción de Grignard, una pequeña cantidad de la disolución se añadió al magnesio

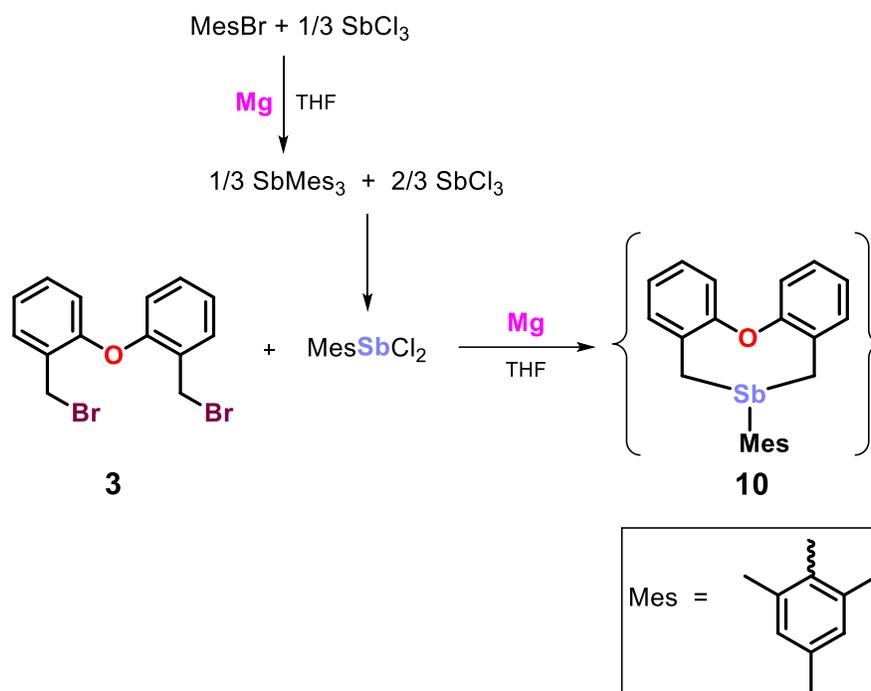
⁵³ Chalmers, B. A.; Bühl, M.; Athukorala Arachchige, K. S.; Slawin, A. M. Z. & Kilian, P. (2015) Structural, Spectroscopic and Computational Examination of the Dative Interaction in Constrained Phosphine–Stibines and Phosphine–Stiboranes. *Chemistry – A European Journal*, 21(20) 7520-7531

Metodología

metálico en agitación. El resto de la disolución se agregó al sistema y se llevó a reflujo por una hora. Terminado ese tiempo, el sistema se dejó alcanzar la temperatura ambiente y se añadió gota a gota una disolución de 0.3 g de SbCl_3 recién sublimado (1.3151 mmol) en THF seco y nuevamente se llevó a reflujo por una hora. Al término de este proceso, el disolvente fue evaporado, se adicionaron 30 mL de éter y 10 mL de agua. Después de una vigorosa agitación, la fase orgánica fue filtrada a través de una columna con sulfato de sodio anhidro y celita y el disolvente se evaporó. Se obtuvo un líquido viscoso amarillo el cual después de unos días cristalizó. Los cristales pueden ser lavados con pequeñas cantidades de etanol para purificarlos. La obtención de este compuesto se corroboró por difracción de rayos X y por RMN al comparar las señales observadas con las reportadas por la literatura. RMN de ^1H (CDCl_3 , ppm) δ = 6.81 (s, 2H, Ha), 2.28 (s, 6H, Hb), 2.25 (s, 3H, Hc).

El siguiente paso de la reacción es mezclarlo con SbCl_3 , para obtener MesSbCl_2 . Siguiendo la metodología reportada, trimesitilestibina y tricloruro de antimonio recién sublimado en una proporción 1:2.25 mol se combinaron y se calentaron a 40 °C por 3.5 horas. El producto se extrajo del crudo de reacción con una mezcla de pentano/cloroformo 1:1 caliente. Así, se transfirió por medio de un filtro cánula hacia otro matraz que se mantenía en refrigeración. Sin embargo, este es un producto que aparenta descomponerse al exponerse a la atmósfera, y los espectros de resonancia tampoco demostraron resultados concluyentes de su síntesis, por lo que este producto no se hizo reaccionar con **3** para obtener el compuesto **10** (Esquema 3.10).

Metodología



Esquema 3.10. Ruta sintética propuesta para la obtención del compuesto **10**.

3.5 Estudios de difracción de rayos X de monocristal

Los estudios de difracción de rayos X de monocristal de **6** y **7** fueron realizados con un difractómetro de rayos X Gemini Oxford CCD con doble fuente de irradiación (Cu y Mo) a 295 K o con un equipo Bruker APEX DUO con un detector Apex II CCD con radiación $\text{MoK}\alpha$ mediante una microfuelle Incoatec a 100 K. Los datos fueron integrados, escalados y promediados mediante el programa CrysAlis para **6** y SAINT para **8**. La solución inicial fue resuelta con el programa ShelXT y refinada con el programa ShelXL usando una minimización de mínimos cuadrados en F2, programas que fueron usados a través del paquete modular Olex2. Los parámetros de desplazamientos anisotrópicos para los átomos no hidrogenoides fueron refinados. Las posiciones de los átomos de hidrógenos fueron fijadas con un parámetro isotrópico común.

4

Resultados y discusión

4. Resultados y discusión

Se prepararon los compuestos precursores dihalogenados **3** y **4** mediante una síntesis lineal (Esquema 4). De forma global, se partió de la formilación doble de difeniléter mediante la litiación regioselectiva doble para dar **1**, seguida de la reducción de sus grupos $-\text{CHO}$ a los grupos $-\text{CH}_2\text{OH}$, lo que dio lugar al compuesto **2**. La reacción de este diol con HBr permitió la obtención del precursor **3**. Finalmente, al intercambiar los átomos de bromo en **3** por átomos de yodo utilizando KI permitió la síntesis del compuesto **4**.

Los compuestos organoestánicos **6** y **8** fueron preparados mediante la sustitución de uno o dos grupos halógeno por el ligante aniónico *N,N*-dietilditiocarbamato(1-) (DTC o dtc, según esté sin coordinar o coordinado), usando los compuestos organometálicos como materias primas $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnI}_2]$ (**5**) o $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{SnCl}_2]$ (**7**), respectivamente.

Con respecto a los compuestos de organoantimonio, inicialmente se preparó el compuesto SbMes_3 a partir de la reacción de bromuro de mesitilo, SbCl_3 recién sublimado y magnesio metálico activado con yodo molecular en THF anhidro a reflujo en atmósfera de nitrógeno. Este compuesto es estable y fue caracterizado por difracción de rayos X de monocristal; los datos coinciden con lo informado en la literatura. Las reacciones de intercambio para preparar a los compuestos precursores PhSbCl_2 y MesSbCl_2 fueron realizadas con base en lo informado en la literatura⁵³. La reacción entre SbPh_3 y SbCl_3 recién sublimado dio lugar a una mezcla compleja que no pudo ser separada, aunque había indicios de la formación. Con esta mezcla, se realizó un intento para preparar al compuesto de organoantimonio **9**, a través de condiciones usuales de síntesis de reactivos de Grignard, sin embargo, los espectros de protón no mostraron ninguna señal asociada a un enlace $\text{Sb}-\text{CH}_2$. Por otra parte, se intentó una reacción de redistribución entre los sólidos SbMes_3 y SbCl_3 recién sublimado, para dar lugar a MesSbCl_2 . Así, se obtuvo un crudo de reacción que fue muy reactivo al aire y a la humedad y su espectro de ^1H fue muy complejo, por lo que la reacción para preparar el compuesto deseado **10** no pudo realizarse.

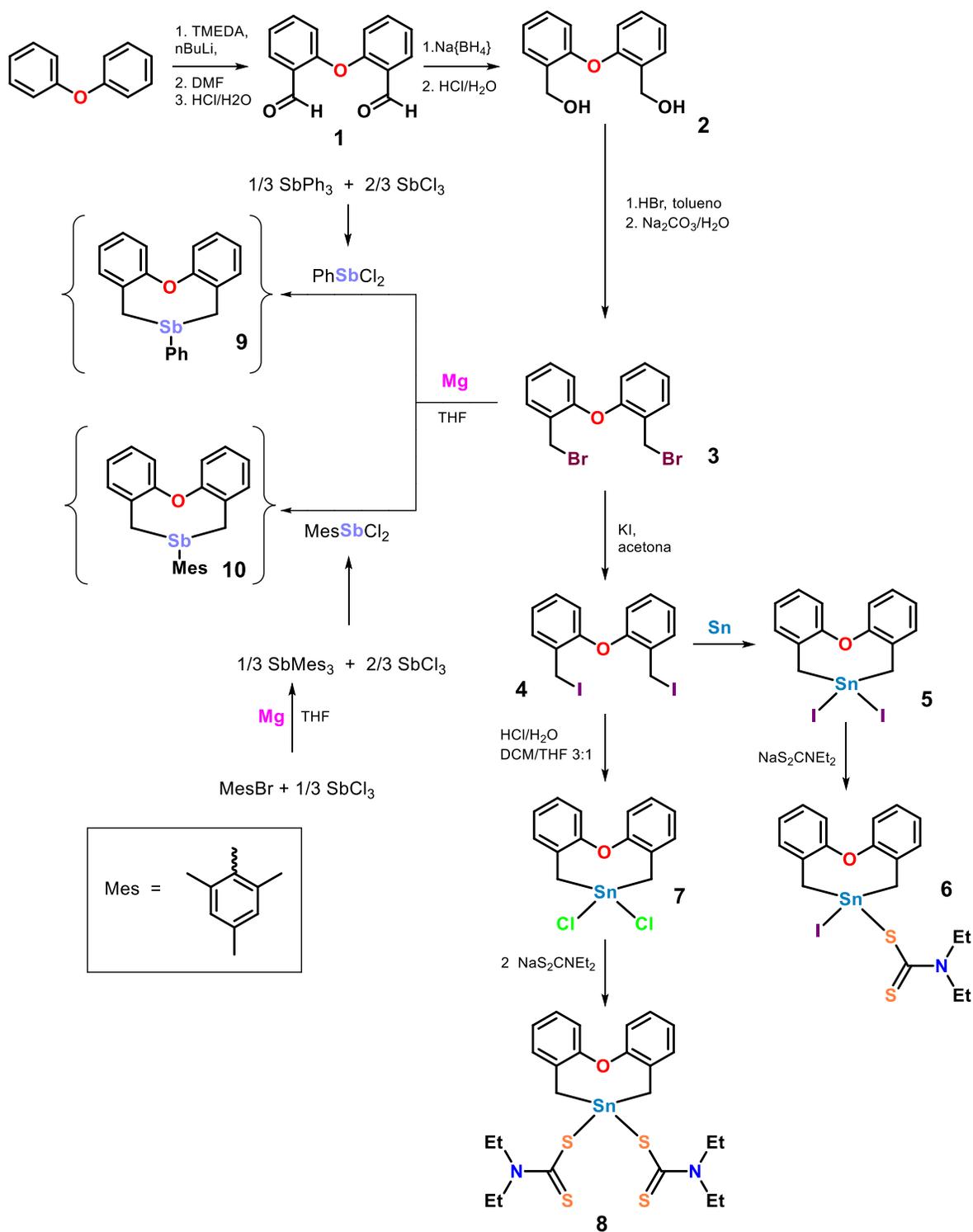
Resultados y discusión

Los compuestos **1-4** así como los compuestos **5** y **7** ya han sido reportados y estructuralmente discutidos en el grupo de trabajo e informados en diferentes tesis y artículos.⁵⁴ Los datos espectroscópicos de RMN de los compuestos preparados se presentan en la parte experimental.

A continuación se presentan los resultados obtenidos por diferentes técnicas analíticas y se discute la caracterización estructural de los compuestos sintetizados **6, 8, 9** y **10**.

⁵⁴ C. G. Guerra-Poot Análisis estructural de heterociclos organometálicos de estaño(IV) diseñados para promover interacciones no-covalentes donador-aceptor (2023) Tesis. UAEH, México

Resultados y discusión



Esquema 4. Síntesis de compuestos organoheterocíclicos de estaño y antimonio (*entre llaves se muestran los compuestos de antimonio deseados pero no obtenidos bajo las condiciones usadas*)

4.1. Resonancia magnética nuclear de compuestos de estaño 6 y 8

Los datos de desplazamiento químico del compuesto organometálico $[\{O(C_6H_4CH_2)_2\}SnI_2]$ (**5**) utilizado como materia de partida ya han sido reportados en el grupo de trabajo.⁵⁵ Para fines comparativos, se retomarán los datos de 1H y de $^{119}Sn\{^1H\}$, ambos corridos en solución de $CDCl_3$.

Un aspecto general de los compuestos organoestánicos **5-8** es que en todos se observan cuatro grupos de señales en la zona de protones aromáticos con intensidades relativas 1:1:1:1, debidas a un sistema ABCD; la asignación se muestra en la Figura 4.1.

La presencia del fragmento $-CH_2-Sn$ es muy importante para monitorear cambios debidos al entorno del átomo metálico central en los compuestos bajo estudio. Así, en el compuesto **5**, los protones metilénicos **H1** se observaron como una señal simple en 3.10 ppm que, adicionalmente, presentó señales satélites debidas al acoplamiento del protón con los isótopos ^{119}Sn y ^{117}Sn , con un valor de $^2J(^1H-^{119/117}Sn) = 74.2/70.9$ Hz.

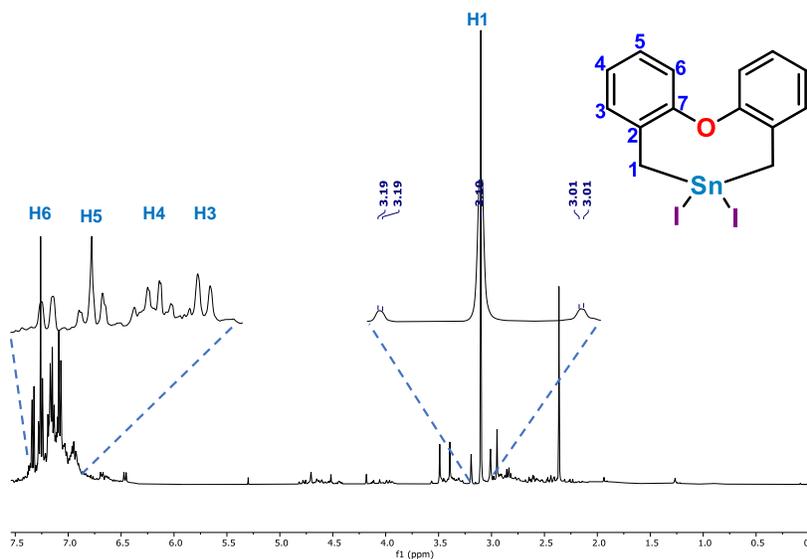


Figura 4.1. Espectro de RMN de 1H del compuesto $[\{O(C_6H_4CH_2)_2\}SnI_2]$ (**5**) (400 MHz, $CDCl_3$).

⁵⁵ Guerra-Poot, C.G. Análisis estructural de heterociclos organometálicos de estaño(IV) diseñados para promover interacciones no-covalentes donador-aceptor (2023) Tesis, UAEH, México.

Resultados y discusión

En la figura 4.2 se muestra el espectro de ^1H del compuesto $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{dtc})\text{I}]$. Como se comentó, se observa en el intervalo 7.25 a 6.94 ppm el sistema de protones aromáticos ABCD (protones H3-H6). En 3.64 ppm se observa como una señal con multiplicidad de cuarteto a los protones H8 del grupo metileno y en 1.23 ppm al grupo metilo, ambos del grupo etilo del ligante dtc, con una $^3J_{\text{H-H}} = 7.14 \text{ Hz}$

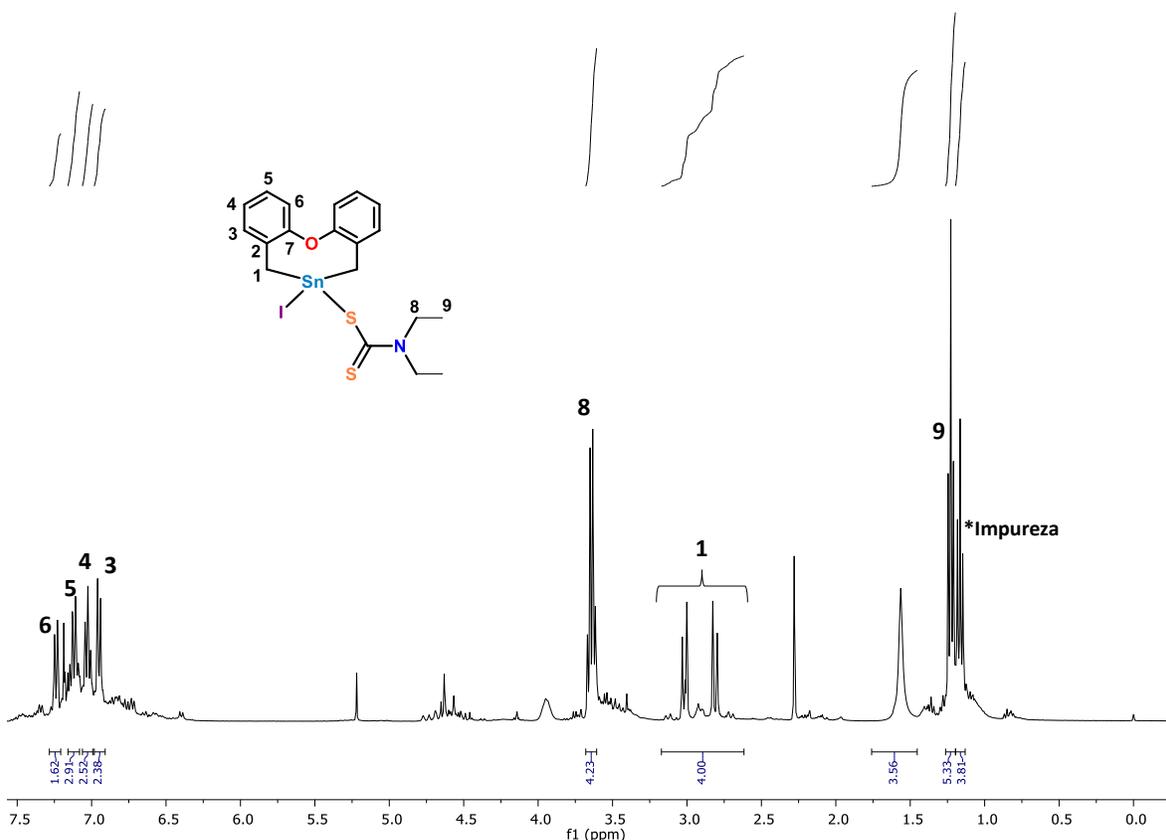


Figura 4.2. Espectro de RMN de ^1H del compuesto $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{dtc})\text{I}]$ (**6**) (400 MHz, CDCl_3).

En este compuesto **6** fue muy interesante la presencia de dos señales dobles asignadas a los protones H1. Estas señales se interpretaron como debidas a acoplamiento geminales de protones diastereotópicos de un sistema AB, etiquetados como H^a y H^b , con un valor promedio de la constante de acoplamiento $^{\text{gem}}J = 12.12 \text{ Hz}$ (las cuales se leen directamente del espectro). Los valores observados del desplazamiento químico de los hidrógenos H^a y H^b son 3.09 y 2.89 ppm,

Resultados y discusión

respectivamente; ellos fueron calculados con base en las ecuaciones 1-3 informadas, y que está mostrado en la Figura 4.3⁵⁶:

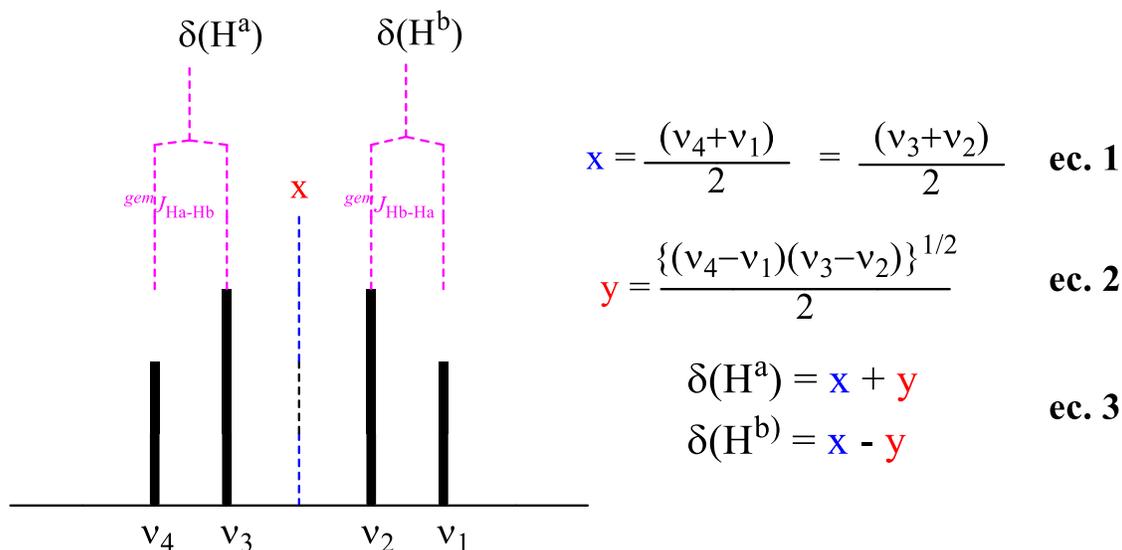


Figura 4.3. Ecuaciones para señales que muestran acoplamientos geminales.

El valor de la constante geminal es similar a otros informados en la literatura para grupos $-\text{CH}_2-$. Además, se aprecian señales satélites asociadas con cada protón geminal ocasionadas por el acoplamiento con el núcleo de estaño, con constantes de acoplamiento promedio de ${}^2J_{(H^{a/b}-{}^{119/117}\text{Sn})} = 88.6$ y 84.4 Hz (Figura 4.4). Estos valores diferentes son claramente indicativos de ambientes desiguales, lo cual debe estar relacionado con la conformación que adopta el anillo central de ocho miembros, resaltado en color rosa en la figura, y las distintas posiciones que deben adoptar los ligantes $-\text{I}$ y $-\text{S}_2\text{CNEt}_2$ con respecto a los protones H^a/H^b . No se hizo ningún experimento para identificar claramente a los protones geminales.

⁵⁶ Joseph-Nathan, P.; Díaz T., E. Introducción a la Resonancia Magnética Nuclear (1970) LIMUSA-Wiley, México, p. 37-38

Resultados y discusión

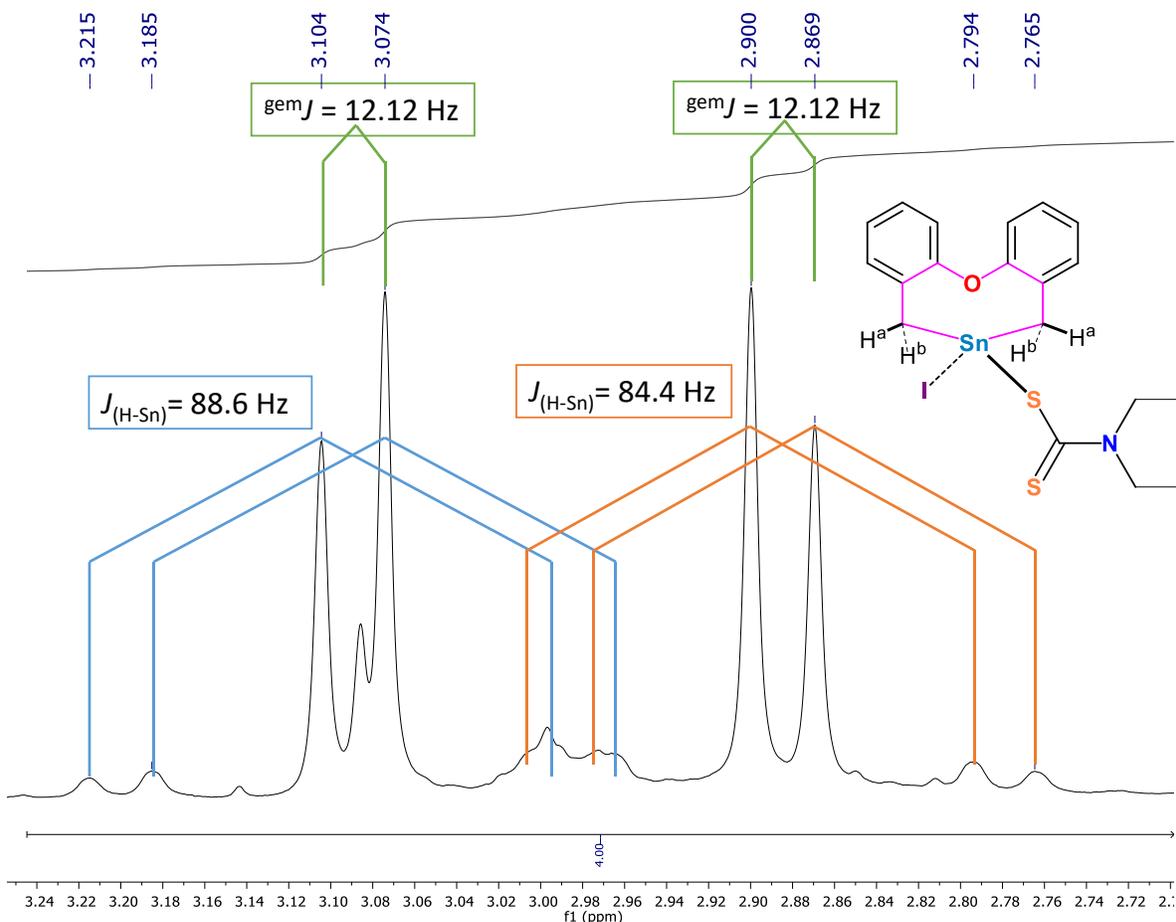


Figura 4.4. Ampliación de la zona asignada al fragmento $-\text{CH}_2-\text{Sn}$ en el espectro de RMN de ^1H del compuesto $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{dte})\text{I}\}]$ (**6**) (400 MHz, CDCl_3).

En la figura 4.5 se muestra el espectro de ^1H del compuesto $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{dte})_2\}]$. Al igual que en los compuestos **5** y **6**, se observa en el intervalo 7.23 a 6.96 ppm a un sistema de protones aromáticos ABCD (protones H3-H6). En 3.74 ppm se observa como una señal con multiplicidad de cuarteto a los protones H8 del grupo metileno y en 1.24 ppm al grupo metilo, ambos fragmentos de los grupos etilo de los dos ligantes dte, con una $^3J_{\text{H-H}} = 7.09$ Hz. Aquí es notable que los desplazamientos químicos asociados a ambos ligantes son equivalentes en los tiempos de RMN, posiblemente debido a un equilibrio conformacional muy rápido. Así mismo, la presencia de dos ligantes dte de la misma naturaleza afectó a la señal asociada a los grupos $-\text{CH}_2-$, ya que se observó como un sistema A_2 , es decir, una señal sencilla en 2.68 ppm, al igual que lo observado en el compuesto **5** con dos ligantes yodo unidos al Sn(IV), que mostró también una situación similar.

Resultados y discusión

Esta señal presentó señales satélites asociadas, debidas por el acoplamiento con el núcleo de estaño, con una constante de acoplamiento ${}^2J({}^1\text{H}-{}^{119/117}\text{Sn}) = 81.8 \text{ Hz}$ (Figura 4.5, recuadro en color morado).

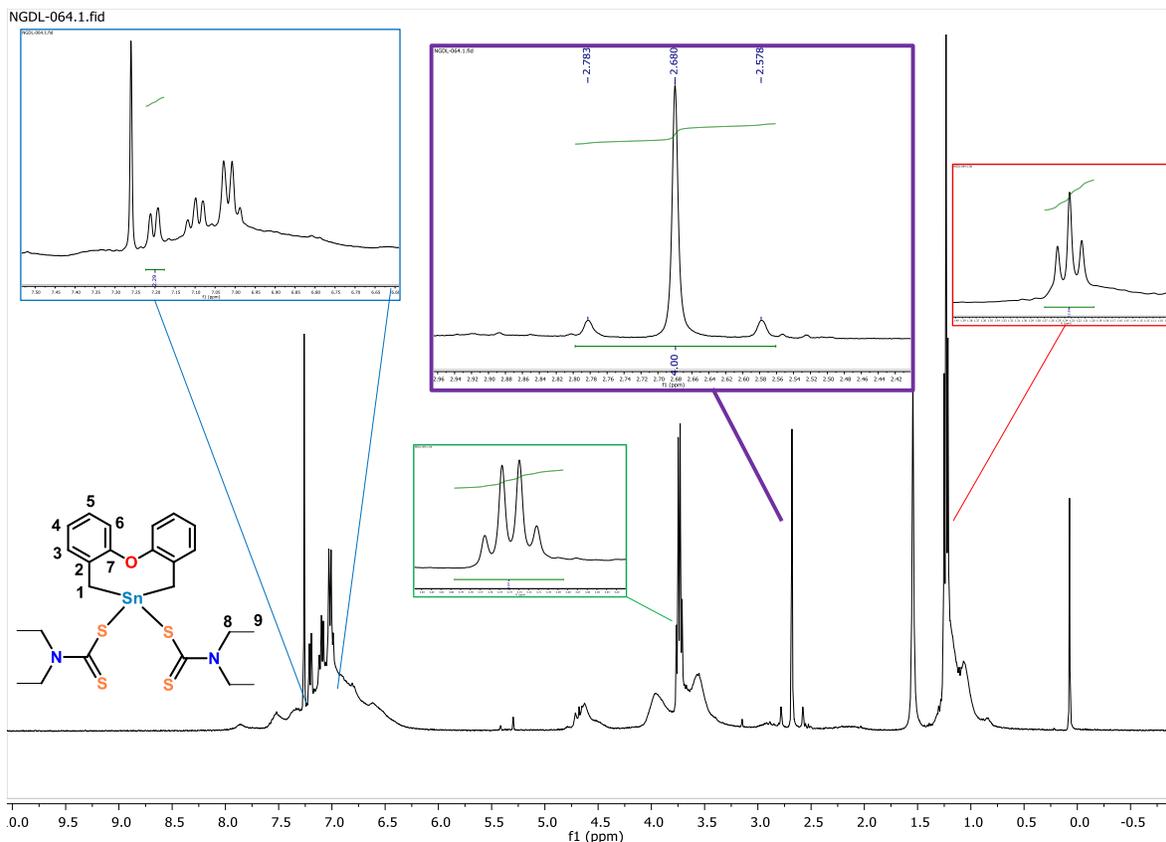


Figura 4.5. Espectro de RMN de ${}^1\text{H}$ del compuesto $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{dtc})_2]$ (**8**) (400 MHz, CDCl_3).

Los espectros de RMN de ${}^{119}\text{Sn}\{{}^1\text{H}\}$ de los compuestos de organoestaño se corrieron en disolución de CDCl_3 a temperatura ambiente. En todos los espectros de ${}^{119}\text{Sn}\{{}^1\text{H}\}$ obtenidos se observó una única señal de estaño presente, con esto se puede confirmar la formación de una sola especie. Con fines de comparación se apilaron los espectros de los tres compuestos organoheterocíclicos **5**⁵⁴, **6** y **8**, mostrados en la figura 4.6.

Resultados y discusión

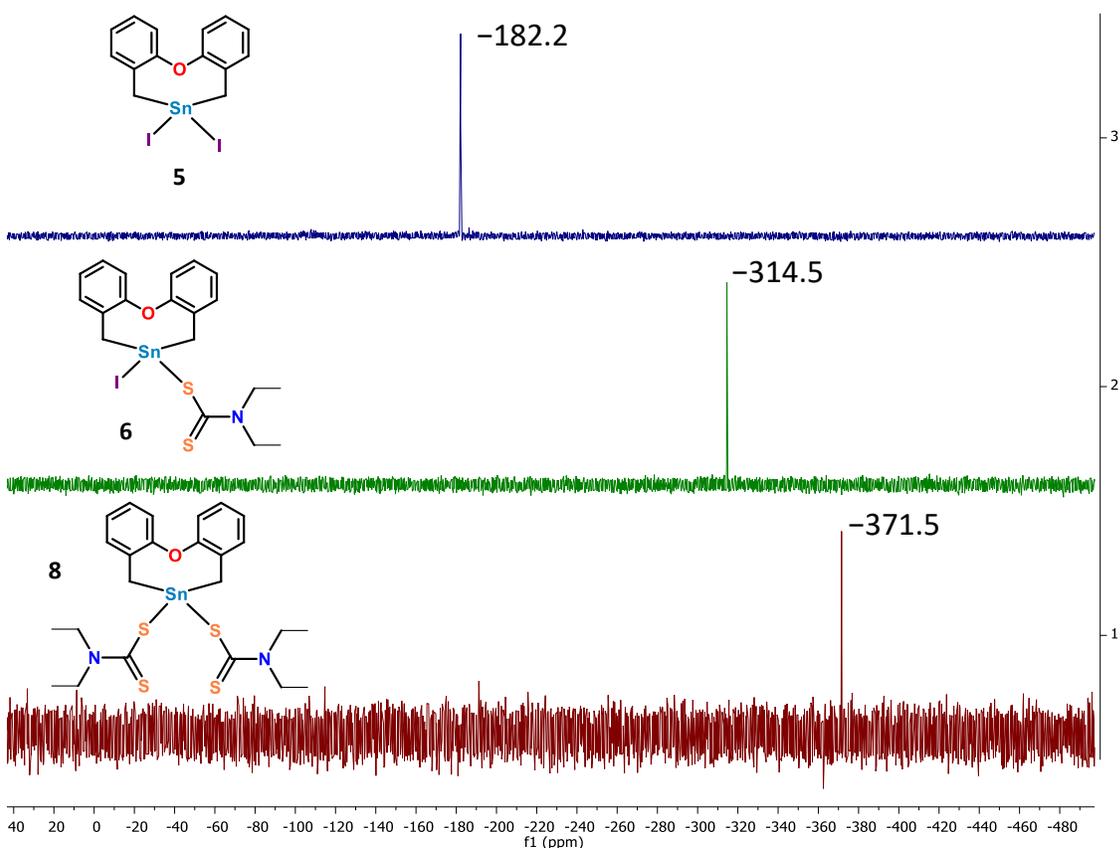


Figura 4.6. Espectros de RMN de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{Sn}(\text{dtc})_n\text{I}_{2-n}]$ ($n = 0$, **5**; $n = 1$, **6**; $n = 2$, **8**;) (149.2 MHz, CDCl_3).

El efecto global de sustituir átomos de yodo unidos al Sn(IV) en los complejos $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{Sn}(\text{dtc})_n\text{I}_{2-n}]$ ($n = 0$, **5**; $n = 1$, **6**; $n = 2$, **8**;) implicó un desplazamiento hacia frecuencias menores. Esto se asocia usualmente a un aumento en el número de coordinación del átomo de estaño. Por ejemplo, se ha reportado que al aumentar el número de coordinación alrededor del Sn(IV), el desplazamiento químico se desplaza a frecuencias bajas; el intervalo para los compuestos tetracoordinados es de $+152.8$ a -60.9 ppm para compuestos pentacoordinados es de -90 a -190 ppm, hexacoordinados -200 a -400 y heptacoordinados menores a -400 ppm.^{57,58}

⁵⁷ J. Otera, T. Hinoishi, R. Okawara. (1980) ^{119}Sn chemical shifts in seven-coordinate organotin compounds. *Journal of Organometallic Chemistry*, 202, C93.

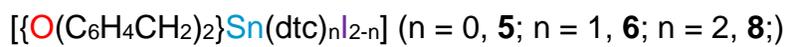
⁵⁸ J. Otera, (1981) ^{119}Sn Chemical Shifts in five- and six-coordinate organotin chelates *Journal of Organometallic Chemistry*, 221, 57.

Resultados y discusión

Los valores obtenidos implicarían que el compuesto **5** fuera pentacoordinado en solución, mientras que los compuestos **6** y **8** presentan valores en el intervalo de compuestos hexacoordinados, sin embargo, la presencia de yodo desplaza hacia frecuencias más bajas en comparación con, por ejemplo, especies cloradas y bromadas. Este desplazamiento es atribuido a el efecto del átomo pesado debido a la naturaleza menos electronegativa del átomo de yodo. Lo que es un hecho es que los dos ligantes dtc presentes en **8** influyen en el desplazamiento mayor hacia frecuencias bajas, debido a su capacidad quelante.

A manera de resumen, se enlistan en la tabla 4.1 los hallazgos más relevantes en los estudios de resonancia magnética nuclear de los tres compuestos organoheterocíclicos **5**, **6** y **8**.

Tabla 4.1. Información obtenida los espectros de RMN de los compuestos



	$[\{O(C_6H_4CH_2)_2\}SnI_2]$ 5	$[\{O(C_6H_4CH_2)_2\}Sn(dtc)I]$ 6	$[\{O(C_6H_4CH_2)_2\}Sn(dtc)_2]$ 8
δ/ppm para $-CH_2-$	3.10	3.09 y 2.89	2.68
Sistema de espines para $-CH_2-$	A_2	AB	A_2
$^2J_{(H-Sn)}/Hz$ *	74.2/70.9	88.6 y 84.4	81.8
δ/ppm para ^{119}Sn	-182.2	-314.5	-371.5
Número de coordinación del $Sn(IV)$ en solución	cinco	seis	seis

* En **5** se observaron las constantes de acoplamiento del protón con los núcleos $^{119}Sn/^{117}Sn$; en **6** y **8** no se resolvieron estos acoplamientos

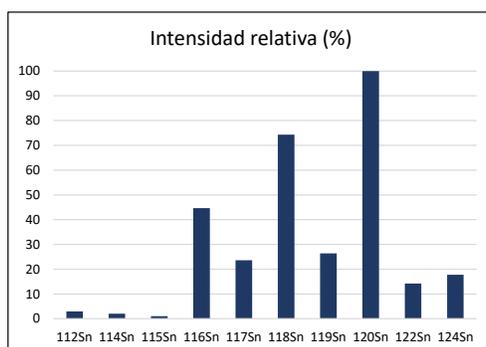
Finalmente, es conveniente resaltar que las constantes de acoplamiento $^2J_{(H-Sn)}$ son mayores cuando el estaño, como átomo central, aumenta su número de coordinación.

4.2. Espectrometría de masas por técnica de electrospray de compuestos de estaño

La diversidad de técnicas analíticas para la caracterización estructural de los compuestos es enorme. Una muy importante es la técnica de espectrometría de masas, la cual ofrece la ventaja de que, al trabajar con compuestos que contienen estaño, puedan ser fácilmente monitoreados mediante esta técnica, debido a la abundancia natural que presentan sus diferentes isótopos. En la Tabla 4.2 se muestran estas abundancias y se resaltan en negrita los isótopos naturalmente más abundantes, mientras que en la gráfica se presentan las intensidades relativas para mostrar el patrón isotópico del estaño.

Tabla 4.2. Abundancia de los isótopos naturales del estaño e intensidad relativa

Isótopo	Masa	Abundancia natural (%)
¹¹² Sn	111.904826(5)	0.97(1)
¹¹⁴ Sn	113.902784(4)	0.66(1)
¹¹⁵ Sn	114.903348(3)	0.34(1)
¹¹⁶Sn	115.901747(3)	14.54(9)
¹¹⁷ Sn	116.902956(3)	7.68(7)
¹¹⁸Sn	117.901609(3)	24.22(9)
¹¹⁹ Sn	118.903311(3)	8.59(4)
¹²⁰Sn	119.9021991(29)	32.58(9)
¹²² Sn	121.9034404(30)	4.63(3)
¹²⁴ Sn	123.9052743(17)	5.79(5)



Así, para los complejos $[\{O(C_6H_4CH_2)_2\}Sn(dtc)I]$ (**6**) y $[\{O(C_6H_4CH_2)_2\}Sn(dtc)_2]$ (**8**) se corrieron experimentos ESI en modo ion positivo; en la figura 4.7 y 4.8 se muestran

Resultados y discusión

los cromatogramas así como los espectros de masas. En ambos espectros se observan fragmentos con relaciones m/z fragmentos similares y solamente se muestran ampliaciones, así como la discusión para el complejo $[(O(C_6H_4CH_2)_2)Sn(dtc)_2]$.

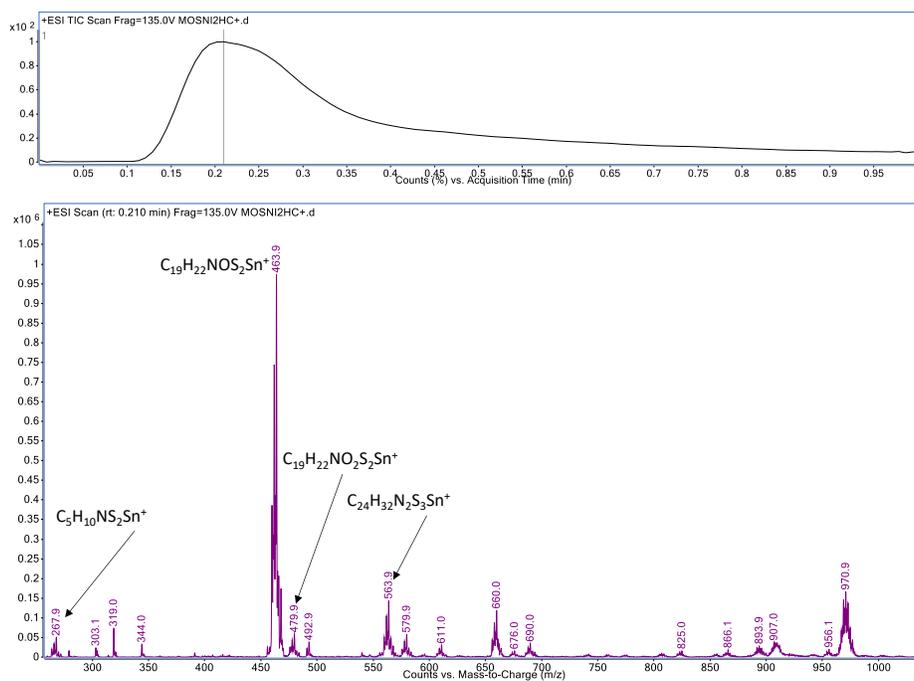


Figura 4.7. Espectro de masas para el complejo $[(O(C_6H_4CH_2)_2)Sn(dtc)]$ (6)

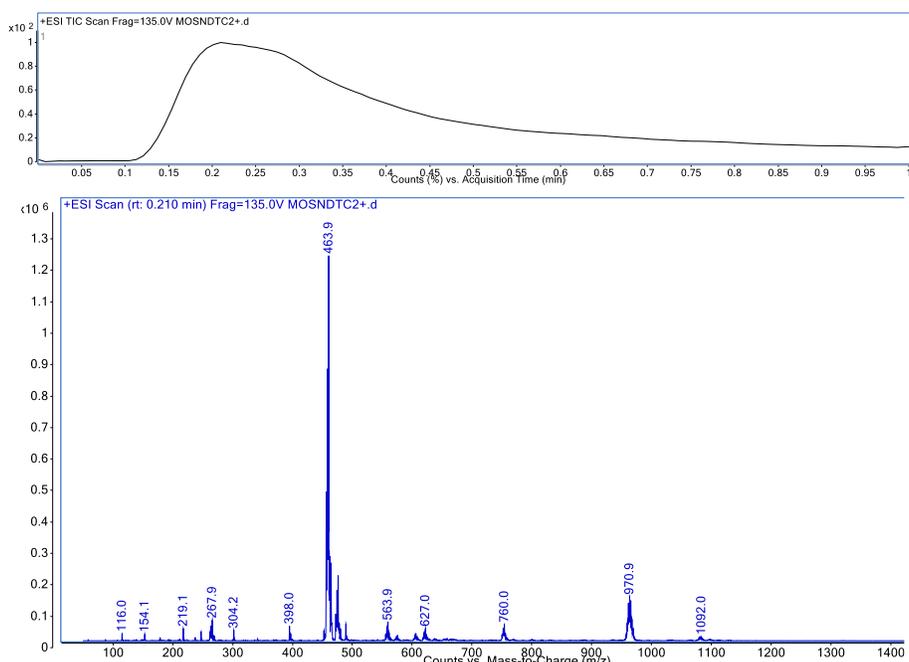


Figura 4.8. Espectro de masas para el complejo $[(O(C_6H_4CH_2)_2)Sn(dtc)_2]$ (8)

Resultados y discusión

En el espectro de masas del complejo **8** se observa que se encontró un pico de muy alta abundancia (pico base) y otros picos de menor intensidad. En particular, los picos con una relación masa carga $m/z = 611$ y 463 y que poseen el patrón isotópico para $M^{+}-1$ y $M^{+}-dtc$, respectivamente, indican la presencia de un átomo de estaño (los otros átomos no contribuyen de forma significativa al patrón isotópico, debido a su abundancia natural). Lo anterior se muestra en la Figura 4.9. Se observaron también otros fragmentos que contienen estaño. Las barras de color rosa son para el espectro calculado, tomando como base las fórmulas mostradas.

Así, por esta técnica se pudo corroborar la preparación del compuesto $[\{O(C_6H_4CH_2)_2\}Sn(dtc)I]$ a través de la observación del ion molecular M^{+} ; desafortunadamente, no se pudo ver el ion molecular correspondiente al complejo $[\{O(C_6H_4CH_2)_2\}Sn(dtc)_2]$. En ambos casos se pudo observar que el fragmento $[\{O(C_6H_4CH_2)_2\}Sn(dtc)]^{+}$ es estable, al menos en fase gaseosa, ya que fue el pico base al correr los experimentos para ambos complejos.

Resultados y discusión

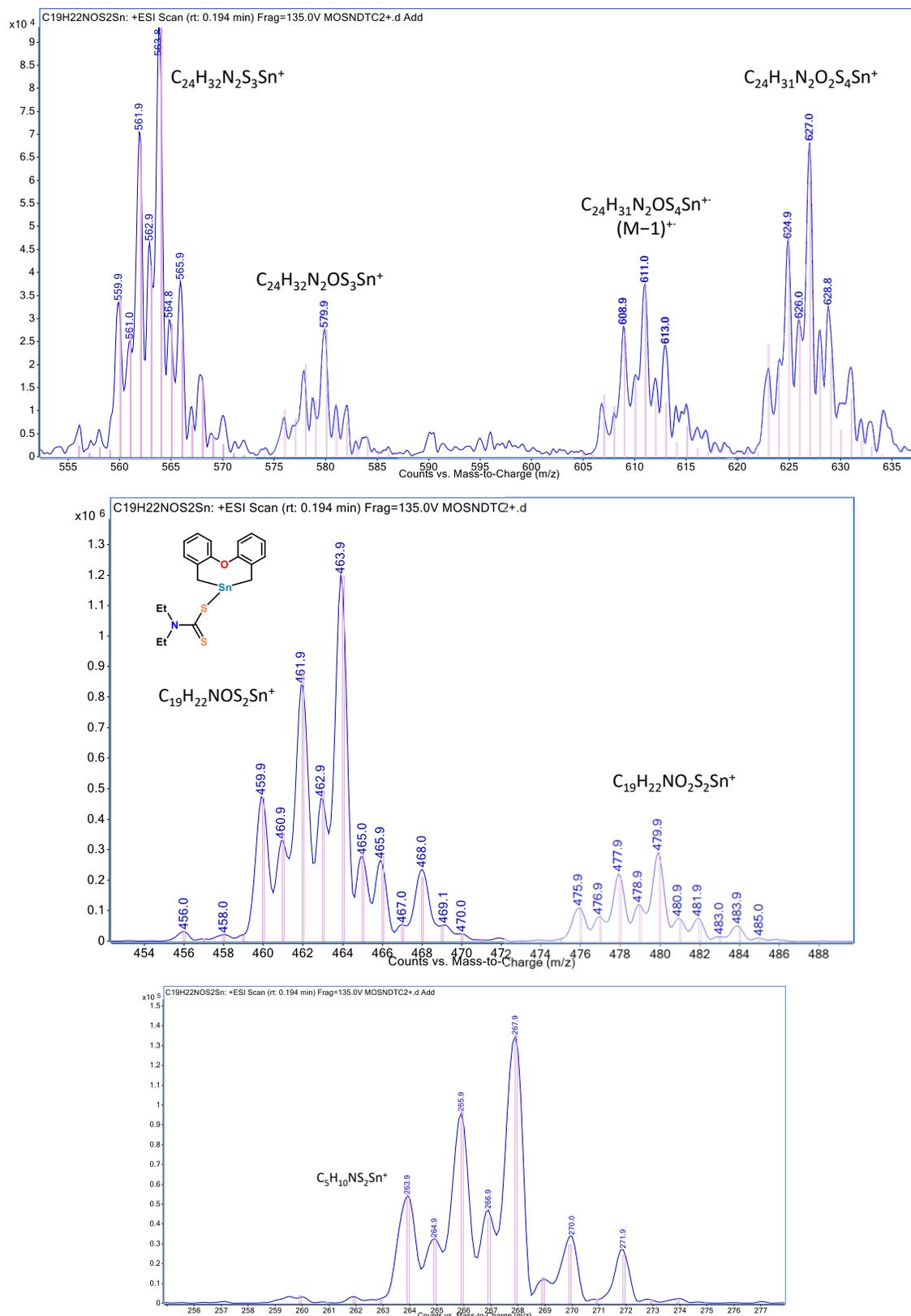


Figura 4.9. Ampliaciones del espectro de masas para el complejo $[(O(C_6H_4CH_2)_2)_2Sn(dtc)_2]$ (**8**) y fragmentos observados.

4.3. Difracción de rayos-X de monocristal de compuestos de estaño

Las técnicas más relevantes para conocer la posición de los átomos con una gran precisión se basan en fenómenos de difracción. Así, se obtuvieron cristales de los compuestos $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{dte})\text{I}]\text{ (6)}$ y $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{dte})_2\text{ (8)}$ adecuados para su estudio por difracción de rayos X de monocristal. Los compuestos cristalizaron de una disolución en diclorometano por evaporación lenta a temperatura ambiente. El compuesto **8** mostró a un grupo $-\text{NEt}_2$ con desorden de posición, con ocupaciones fraccionarias para las dos componentes de 0.78(2) y 0.22(2). En la Tabla 4.3 se resumen los datos cristalográficos más importantes de los compuestos organometálicos de estaño con ligantes ditiocarbamatos. En la Tabla 4.4 se enlistan los parámetros estructurales más relevantes encontrados de los experimentos de difracción de rayos X.

Resultados y discusión

Tabla 4.3. Datos cristalográficos de los compuestos [$\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{Sn}(\text{dte})\text{I}$] (**6**) y [$\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{Sn}(\text{dte})_2$] (**8**)

	6	8
Fórmula	$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{INOS}_2\text{Sn}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{OS}_4\text{Sn}$
Peso [g/mol]	590.08	611.44
Temperatura/K	295	100
Tamaño/mm ³	0.4 × 0.3 × 0.2	0.2 × 0.2 × 0.1
Radiación	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a/Å	20.5621(6)	17.7379(7)
b/Å	9.5258(3)	8.8786(4)
c/Å	10.9683(2)	18.1851(8)
$\beta/^\circ$	98.233(2)	108.2213(9)
Volumen/Å ³	2126.22(10)	2720.3(2)
Z	4	4
Densidad _{calc} [g/cm ³]	1.843	1.493
Coefficiente de absorción [mm ⁻¹]	2.857	1.265
F(000)	1144.0	1248
Intervalo $\theta/^\circ$	2.93 a 29.73	2.29 a 27.45
Intervalos índices de Miller	-28 ≤ h ≤ 28 -13 ≤ k ≤ 13 -15 ≤ l ≤ 15	-23 ≤ h ≤ 23 -11 ≤ k ≤ 11 -23 ≤ l ≤ 23
Reflexiones colectadas	184693	27618
Reflexiones únicas	5880 [R _{int} = 0.0647]	6219 [R _{int} = 0.0568]
Método de solución	Ajuste de fase intrínseco	Ajuste de fase intrínseco
Datos/restricciones/parámetros	5880/0/228	6219/188/341
Bondad de ajuste	1.023	1.038
R1; wR ₂ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0353, 0.0657	0.0314, 0.0707
R1; wR ₂ [Todos los datos]	0.0641/0.0770	0.0387, 0.0748
Densidad residual máx/mín /e Å ⁻³	1.08/-1.21	1.19/-0.52

Resultados y discusión

Tabla 4.4. Parámetros estructurales más relevantes de los compuestos $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{dtc})\text{I}]$ (**6**) y $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{dtc})_2]$ (**8**) (distancias en Å; ángulos en °).

	6	8
Sn...O	2.901(2)	3.1353(18)
Sn-I	2.8738(4)	No aplica
Sn-C	2.153(4); 2.156(4)	2.184(3); 2.195(3)
Sn-S	2.4859(10)	2.5674(7); 2.6179(7)
Sn...S(=C)	2.6398(10)	2.7017(7); 2.6483(7)
C-S	1.737(4)	1.733(3); 1.734(3)
C=S	1.709(4)	1.720(3); 1.722(3)
C-Sn-C	115.63(15)	104.54(9)
S-Sn...S(=C)	69.77(3)	68.23(2); 68.33(2)
S-C=S	116.8(2)	117.81(16); 117.69(15)
I-Sn...O	134.31(5)	No aplica

4.3.1. Estructura molecular y cristalina de $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{dtc})\text{I}]$

En la figura 4.10 se muestra la estructura molecular del complejo $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{dtc})\text{I}]$ (**6**).

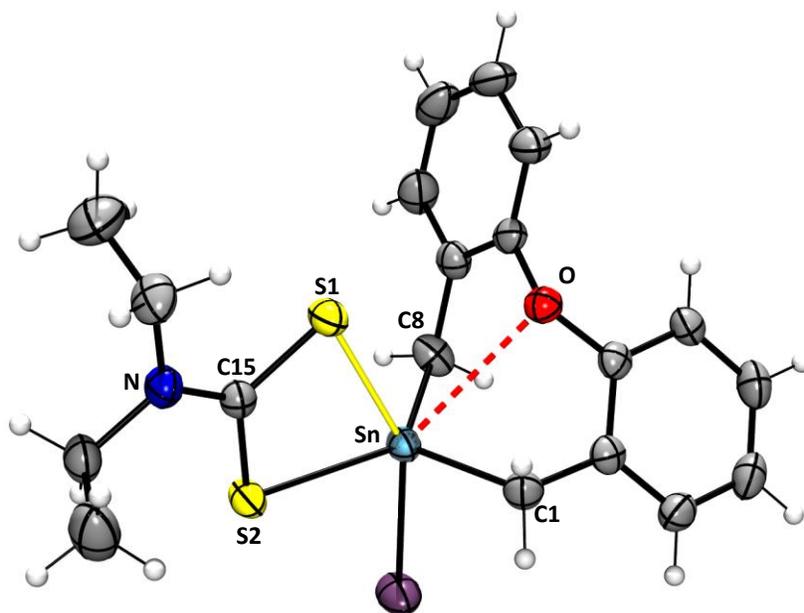


Figura 4.10. Estructura molecular de $[\{O(C_6H_4CH_2)_2\}Sn(dtc)I]$ (ORTEP al 40%).

Los estudios de difracción de rayos X de monocristal corroboraron la identidad del compuesto heteroléptico **6**, el cual contiene al sistema heterocíclico organometálico $[\{O(C_6H_4CH_2)_2\}Sn]^{2+}$ y a dos ligantes exocíclicos; un ligante es el yodo mientras que el otro es el ligante *N,N*-dietilditiocarbamato(1⁻) (dtc). En primer lugar se analiza el entorno químico del átomo de estaño(IV). Así, las distancias de enlace de los átomos unidos directamente al átomo Sn(IV) son cercanas a la suma estimada de los radios covalentes⁵⁹. Por ejemplo, las distancias Sn–C son 2.153(4) y 2.156(4) Å, ambas ligeramente menores a la suma de los radios covalentes $[\Sigma r_{cov}(Sn, C) = 2.18 \text{ Å}]$. La distancia Sn–I es 2.8738(4) Å, que es mayor a la estimada $[\Sigma r_{cov}(Sn, I) = 2.74 \text{ Å}]$. Por último, se observaron dos distancias significativamente diferentes Sn–S; una de ellas es la observada para el enlace Sn–S2, con un valor de 2.4859(10) Å, mientras que la segunda es 2.6398(10) Å, observada para el enlace Sn–S1, representada en color amarillo en la estructura molecular. La primera es cercana a la estimada para enlaces covalentes mientras que la segunda es ligeramente mayor

⁵⁹ Porterfield W.W., *Inorganic Chemistry: A Unified Approach*, 2a ed., Academic Press, San Diego, Cal, 1993 (p. 214).

Resultados y discusión

$[\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{S}) = 2.43 \text{ \AA}]$. Estas distancias correlacionan, a su vez, con las distancias carbono-azufre del ligante dtc, es decir, la distancia C=S1 es de 1.709(4) Å mientras que la otra C-S2 es de 1.737(4) Å. Ambas son menores a la suma de los radios covalentes de tipo sencillo $[\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{S}) = 1.79 \text{ \AA}]$. Hasta este punto, se podría considerar que el centro metálico tiene un ambiente pentacoordinado. No obstante, existe una distancia transanular entre el átomo de oxígeno del anillo central del sistema $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{Sn}\}^{2+}]$ con el Sn(IV) cuyo valor es 2.901(2) Å; esta distancia es mayor a la suma de los radios covalentes $[\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{O}) = 2.14 \text{ \AA}]$ pero menor a la suma de los radios de van der Waals $[\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Sn}, \text{O}) = 3.69 \text{ \AA}]$, sumas usadas para describir interacciones no-covalentes. Con esta distancia intermedia entre ambas cotas, es posible describir el entorno del átomo de Sn(IV) como hexacoordinado, aunque la geometría no puede ser descrita como octaédrica ideal. Así mismo, esta interacción no-covalente se encuentra a 134.3°, que si bien no está a 180°, sí afecta al enlace estaño-yodo que está en posición opuesta (*trans*), haciendo que su distancia se aleje de la estimada para un enlace covalente Sn-I, como se mencionó antes.

Respecto a la descripción de la geometría local alrededor del estaño es posible proponer que dicha descripción puede ser basada en los ángulos observados. Así, hay un conjunto en donde los tres ángulos C1-Sn-C8, C1-Sn-S2 y C8-Sn-S2 son prácticamente coplanares (suma de ángulos = 359.9°) y cercanos cada uno a 120°. Hay otro conjunto de ángulos I-Sn-C1, I-Sn-C8 y I-Sn-S2 cercanos a 90° y un tercer conjunto que se aleja de 90°, debido a la naturaleza anisobidentada del ligante dtc con un ángulo de mordida pequeño igual a 69.77(3)°. Este alejamiento puede ser entendido si se propone que la interacción Sn-O entra por la cara formada por los átomos C1/C8/S1 haciendo que el oxígeno esté en una posición apical, llevando globalmente a describir la geometría del átomo de estaño hexacoordinado como bipiramidal de base triangular distorsionada monoapicada (Figura 4.11).

Resultados y discusión

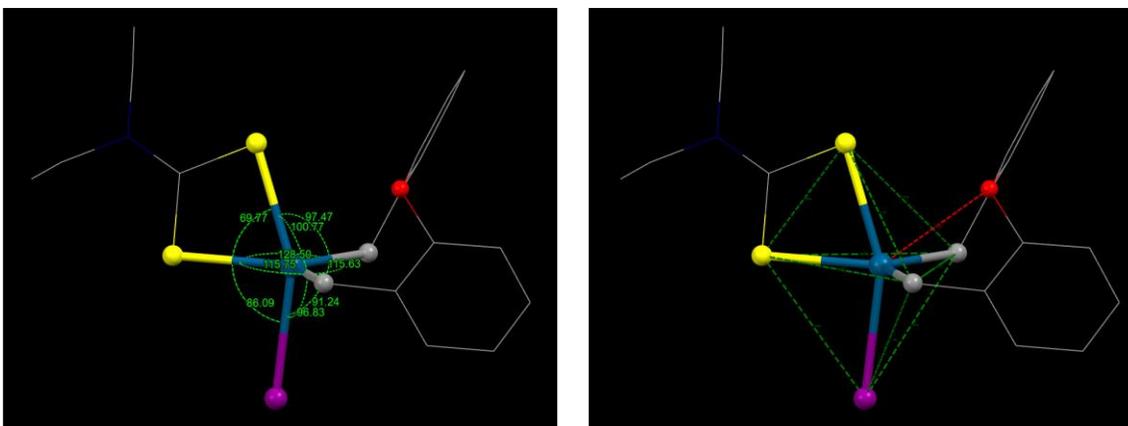


Figura 4.11. Datos y arreglo poliédrico para la geometría local del átomo de estaño en el complejo $[(\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2)_2\text{Sn}(\text{dtc})\text{I}]$ (**6**).

Otro aspecto para resaltar es la geometría alrededor del átomo de nitrógeno en el ligante dtc; en este fragmento la suma de los ángulos de enlace C–N–C es $122.6^\circ + 121.8^\circ + 115.6^\circ = 360.0^\circ$, lo que indica un ambiente plano triangular alrededor del nitrógeno. Esto indica que el par de electrones del nitrógeno está deslocalizado hacia el sistema $-\text{CS}_2$, como se mostró en la estructura resonante de la Figura 1.12, en donde hay un patrón de coordinación de tipo anisobidentado del ligante dtc hacia el Sn(IV).

En la estructura cristalina del compuesto **6** se observaron principalmente contactos intermoleculares débiles de los tipos C–H...I, C–H...S y C–H... π ; en las figuras 4.12 y 4.13 se muestran estos contactos. Usualmente, se comparan las distancias asociadas a estos contactos intermoleculares con las sumas de los radios de van der Waals de los átomos no-hidrogenoides correspondientes, ya que no es tan sencillo asignar un r_{vdW} al átomo de hidrógeno. No obstante, se presentan también las sumas de los radios de van der Waals para los pares I/H, S/H y C/H. Al comparar estas distancias, se observa que son ligeramente mayores a las correspondientes Σr_{vdW} , de ahí su naturaleza débil. Los datos para estas sumas son: $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{C}, \text{I}) = 3.66 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{C}, \text{S}) = 3.50 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{C}, \text{C}) = 2.94 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{S}, \text{H}) = 3.00 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{I}, \text{H}) = 3.16 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{C}, \text{H}) = 2.90 \text{ \AA}$.

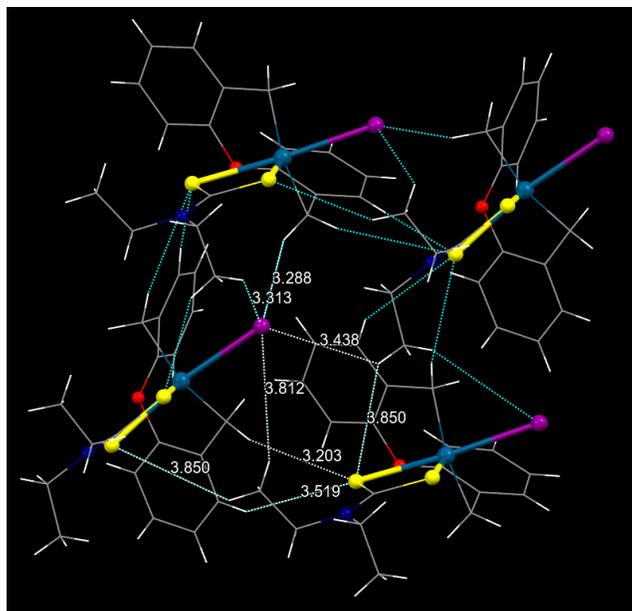


Figura 4.12. Contactos intermoleculares C–H...I y C–H...S presentes en la red cristalina del complejo **6** (distancias en Å)

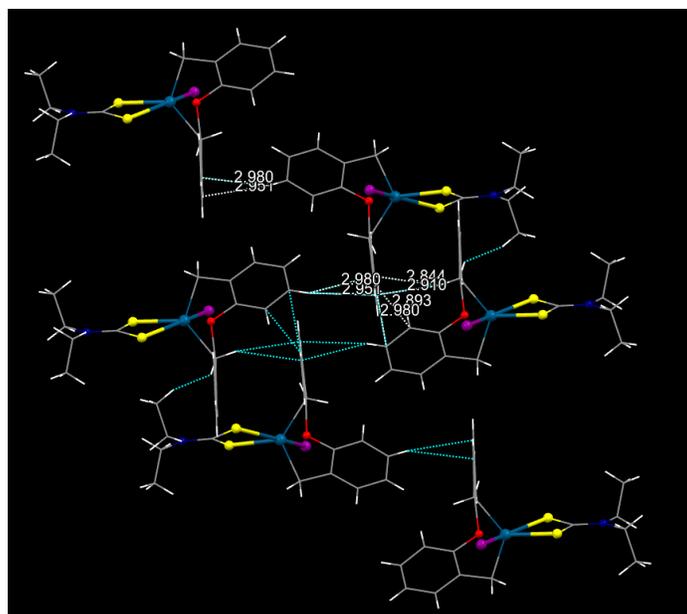


Figura 4.13. Contactos intermoleculares C–H... π presentes en la red cristalina del complejo **6**.

Resultados y discusión

4.3.2. Estructura molecular y cristalina de $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{dtc})_2]$

En la figura 4.14 se muestra la estructura molecular del complejo $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{dtc})_2]$ (**8**).

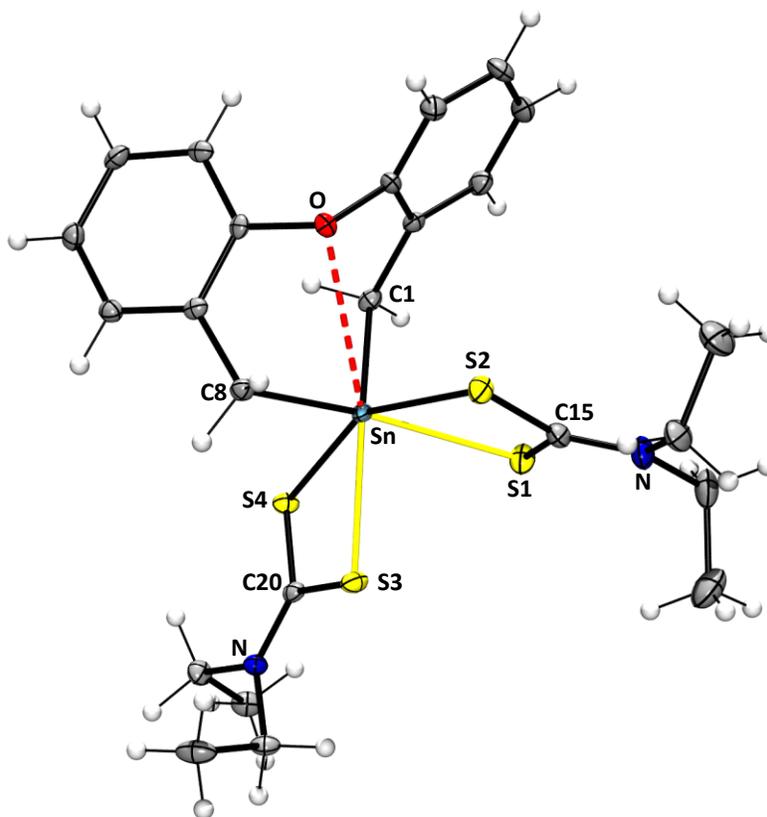


Figura 4.14. Estructura molecular de $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{dtc})_2]$ (ORTEP al 40%; solo se muestra la componente mayoritaria del desorden 0.78/0.22).

Los estudios de difracción de rayos X de monocristal corroboraron la identidad del compuesto heteroléptico **8**, el cual contiene al sistema heterocíclico organometálico $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{Sn}]^{2+}$ y a dos ligantes exocíclicos de tipo *N,N*-dietilditiocarbamato(1-) (dtc). Las distancias Sn–C son 2.184(3) y 2.195(3) Å, ambas similares a la suma de los radios covalentes [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{C}) = 2.18 \text{ Å}$]. Al comparar estas distancias observadas en el compuesto **8** cuyo cristal fue difractado a 100 K con las del compuesto **6** obtenidas a temperatura ambiente, se observa que son mayores. Normalmente, cuando se comparan estudios de difracción de rayos

Resultados y discusión

X de monocristal, las distancias a temperatura ambiente suelen ser mayores por la mayor vibración térmica de los átomos, la cual disminuye a temperaturas inferiores. Lo anterior indica que en **8** debe haber un ambiente más apiñado alrededor del Sn(IV) en comparación al observado en el compuesto **6**. Lo anterior se debe a la presencia de los dos ligantes dtc. Este apiñamiento afecta incluso al ángulo C–Sn–C, que es más cerrado en **8** en comparación con el observado en **6** [104.5° vs. 115.6°, Tabla 4.3.2].

En esta estructura se observaron dos conjuntos de distancias diferentes Sn–S; unas distancias significativamente más cortas (2.5674 y 2.6179 Å) y otras largas (2.7017 y 2.6483 Å), representadas en color amarillo en la estructura molecular. Todas estas distancias son mayores a la estimada para enlaces covalentes [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{S}) = 2.43$ Å].

Tomando en consideración las distancias anteriores, se podría describir el entorno del Sn(IV) como hexacoordinado. Sin embargo, y de forma similar a lo observado en el complejo **6**, hay una distancia transanular entre el átomo de oxígeno del anillo central del sistema [$\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\}\text{Sn}\}^{2+}$ con el Sn(IV) cuyo valor es 3.1353(18) Å. Esta distancia es mayor tanto a la observada en **6** como a la suma de los radios covalentes [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{O}) = 2.14$ Å], pero menor a la suma de los radios de van der Waals [$\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Sn}, \text{O}) = 3.69$ Å]. Con esta distancia intermedia entre ambos valores de las sumas mencionadas, es posible describir el entorno del átomo de Sn(IV) como heptacoordinado. Al analizar los ángulos de enlace en torno al átomo central, se observa que haya algunos cercanos a 90°, mientras que la cara triangular formada por los átomos de carbono y azufre se observan más abiertos, y es debido a que en esta región se encuentra la interacción no-covalente Sn–O (mostrada como línea discontinua en color rojo). Así, la descripción de la geometría local alrededor del Sn(IV) puede ser descrita como octaédrica monoapicada distorsionada (Figura 4.15).

Resultados y discusión

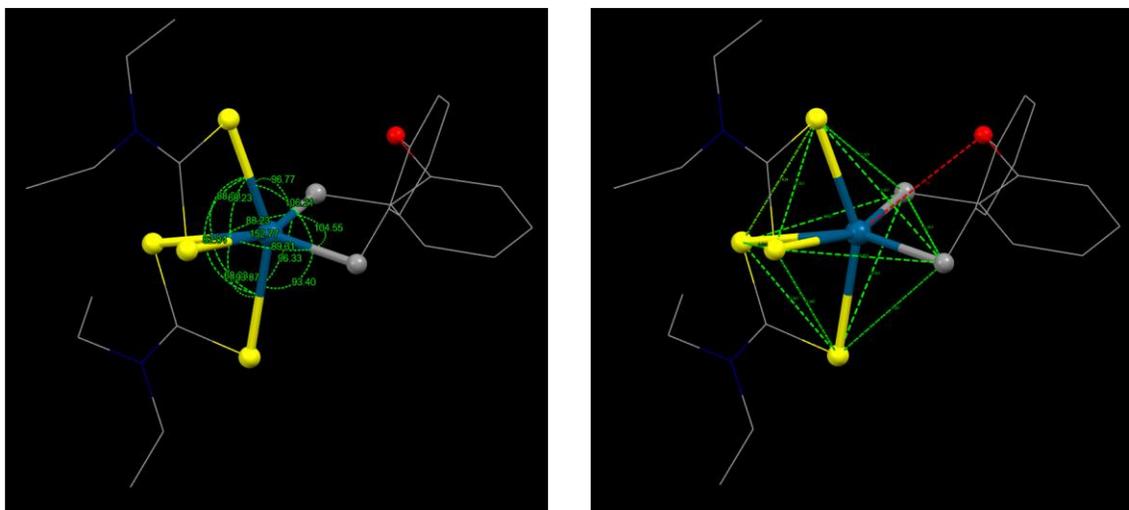


Figura 4.15. Datos y arreglo poliédrico para la geometría local del átomo de estaño en el complejo $[\{O(C_6H_4CH_2)_2\}Sn(dtc)_2]$ (**8**).

En la estructura cristalina del compuesto **8** se observaron principalmente contactos intermoleculares débiles de los tipos C–H...S y C–H... π ; en las figuras 4.16 y 4.17 se muestran estos contactos.

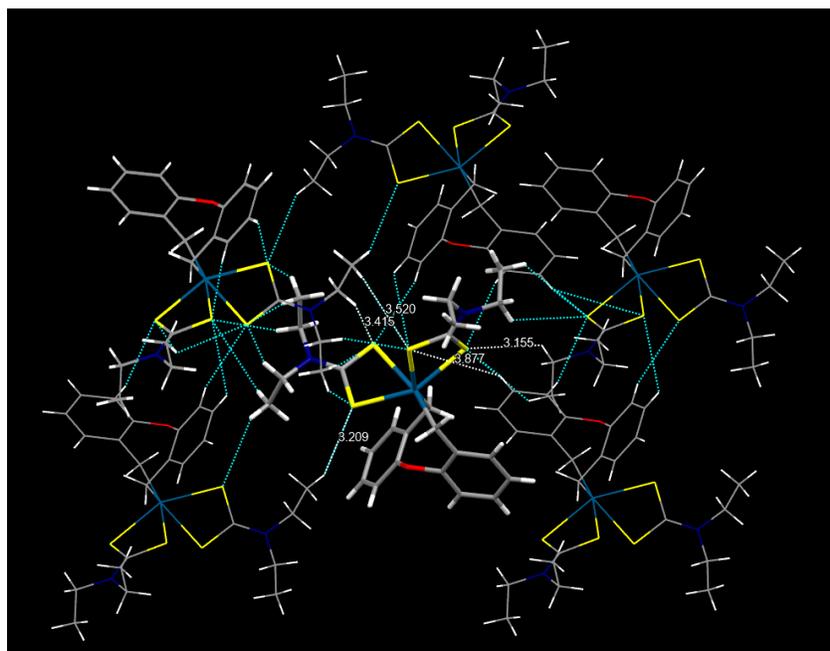


Figura 4.16. Contactos intermoleculares C–H...S presentes en la red cristalina del complejo **8** (distancias en Å)

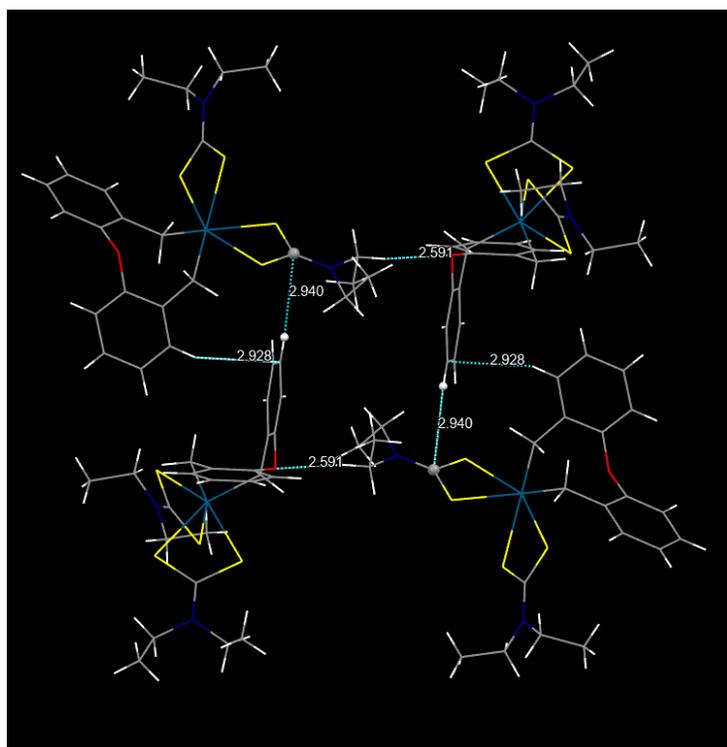


Figura 4.17. Contactos intermoleculares C–H... π presentes en la red cristalina del complejo **8**.

Aquí se debe resaltar una interacción muy interesante $C^{\text{aromatico}}\text{--H}\dots\text{CS}_2^{\text{dtc}}$ que podría interpretarse como una interacción π , pues existe una deslocalización de carga en el fragmento CS_2 , debido a la donación del par libre del nitrógeno del ligante dtc, similar a lo comentado en el compuesto **6**.

4.4. Resonancia magnética nuclear de compuestos de antimonio

El primer paso para obtener el compuesto **9** implicaba la obtención de difenildicloroantimonio(III), mediante la reacción de redistribución siguiente:



Así, la comparación del espectro de la materia prima (SbPh_3) con el espectro del crudo de reacción que se obtuvo (Figura 4.18), indicó que se obtuvo una mezcla compleja con especies diferentes a los precursores. De la mezcla de reacción se obtuvieron algunos cristales lo suficientemente adecuados para su estudio de difracción de rayos X de monocristal. De esta forma, se obtuvo un modelo de conectividad que permitió confirmar la presencia de un compuesto diferente al esperado (PhSbCl_2), que resultó en un complejo organometálico de antimonio(V) pentacoordinado, con fórmula $[\text{Sb}(\text{H}_2\text{O})\text{Ph}_2\text{Cl}_3]$, mostrado en la figura 4.19. Este resultado permitió ver que sí se llevó a cabo una redistribución de los grupos Ph y Cl, sin embargo, el átomo de antimonio experimentó una oxidación, probablemente debido a que la purificación se realizó en un sistema abierto a la atmósfera.

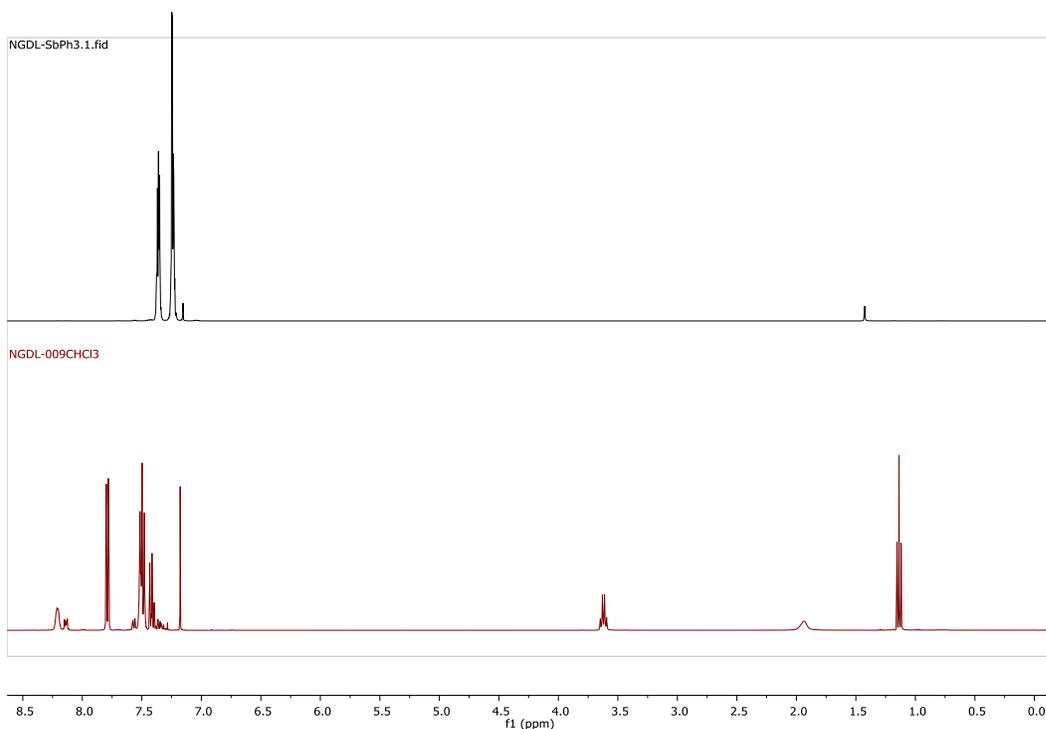


Figura 4.18. Espectro de RMN de ^1H a 400 MHz en CDCl_3 de la materia de partida SbPh_3 (superior) y de la mezcla de reacción.

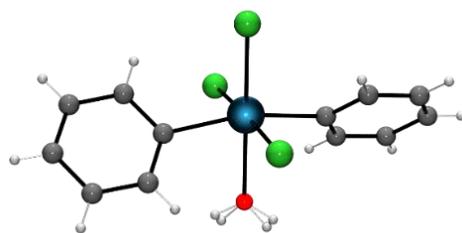
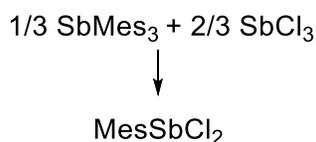
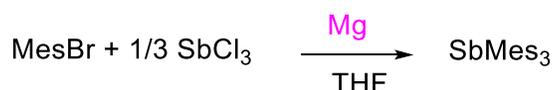


Figura 4.19. Modelo de conectividad del producto de oxidación obtenido de la reacción entre SbPh_3 y SbCl_3 .

Para preparar el compuesto **10** se requería de la obtención del compuesto MesSbCl_2 , el cual se prepararía con base en la siguiente reacción:



En primera instancia, la estrategia seleccionada para la obtención de MesSbCl_2 fue por medio de una litiación. Sin embargo, los resultados no fueron satisfactorios, y se optó por adaptar una estrategia por medio de reactivos de Grignard que rindió al SbMes_3 , de acuerdo con la reacción:



La preparación de SbMes_3 fue confirmada por la obtención de algunos cristales que fueron estudiados por difracción de rayos X de monocristal y por RMN (Figura 4.20), en rendimientos cuantitativos. En el espectro de RMN de ^1H a 400 MHz se observa en 6.81 ppm la señal correspondiente al protón aromático en posición *meta* al antimonio. En 2.27 ppm se encuentra el metilo en posición *orto* al antimonio, y el metilo más alejado está asociado a la señal de 2.25 ppm.

Resultados y discusión

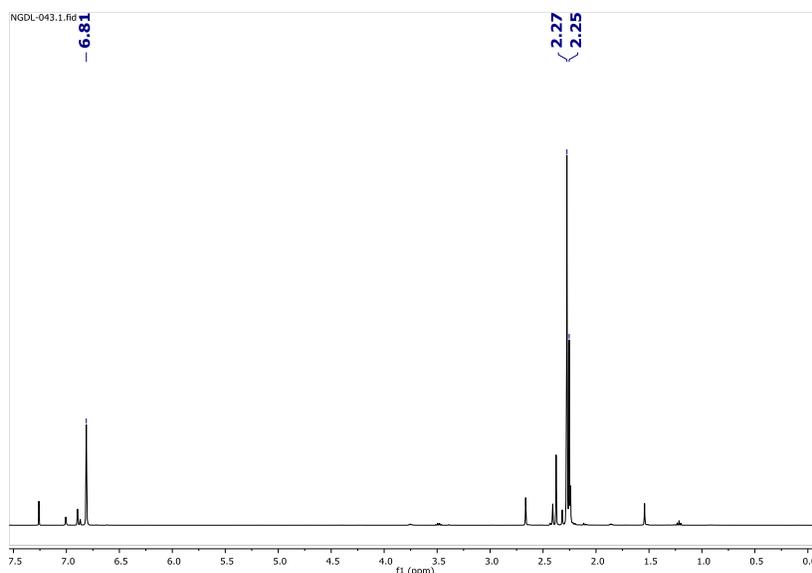


Figura 4.20. Espectro de RMN de ^1H a 400 MHz en CDCl_3 del resultado de la reacción entre MesBr y SbCl_3 .

La siguiente parte del proceso, en la que se combinan SbMes_3 y SbCl_3 no rindió un producto lo suficiente estable para ser aislado. Las señales que aparecen en el espectro de RMN de ^{13}C no coinciden con aquellas reportadas en la literatura. De hecho, el patrón se asemeja más al que se esperaría para mesitileno libre (Figura 4.21). En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observaron tres señales; una señal en 138.4 ppm (carbono *ipso*), en 127.5 ppm (C-H) y otra en 21.7 ppm (Me).

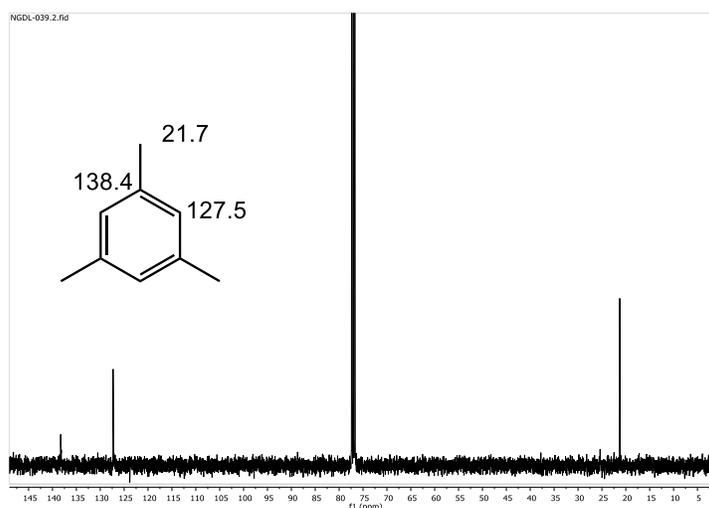


Figura 4.21. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a 100 MHz en CDCl_3 del resultado de la reacción entre SbCl_3 y SbMes_3 .

5

Conclusiones

5. Conclusiones

Las conclusiones alcanzadas con la realización del presente trabajo de tesis son:

- Se sintetizaron los precursores $\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br})_2\}$ (**3**) y $\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{I})_2\}$ (**4**) mediante una síntesis lineal, partiendo de difeniléter.
- Se sintetizaron los compuestos organometálicos de estaño $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{SnX}_2]$ (**5**) a través de una reacción de adición oxidativa del precursor diyodado (**4**) a estaño metálico y $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{SnCl}_2]$ (**7**) a través del intercambio de halógeno utilizando ácido clorhídrico acuoso.
- Se sintetizaron los compuestos organometálicos $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{dte})\text{I}]$ (**6**) y $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{dte})_2]$ (**8**) mediante reacciones de sustitución de uno o dos halógenos unidos al estaño, respectivamente. Estos compuestos fueron caracterizados por técnicas de ionización por electroespray, RMN de ^1H y $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ así como por estudios de difracción de rayos X de monocristal.
- Con base en los valores de desplazamiento químico de $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ se propone que los compuestos **6** y **8** presentan al átomo de estaño(IV) en un ambiente hexacoordinado en solución.
- En estado sólido, los compuestos **6** y **8** muestran que el estaño(IV) se encuentra en ambiente hexa- y heptacoordinado debido a la presencia de la formación de enlaces covalentes Sn–C y Sn–S y de interacciones no-covalentes Sn...S y Sn...O. Esta interacción con el átomo donador oxígeno es del tipo transanular, y es más débil en el caso del compuesto heptacoordinado **8**, considerando que presenta la mayor distancia Sn...O.
- La geometría que presenta el átomo de estaño(IV) en **6** se describe como bipiramidal de base triangular distorsionada monoapicada, mientras que en **8** es octaédrica monoapicada distorsionada.
- Las estructuras cristalinas están estabilizadas principalmente por interacciones no-covalentes C–H...S; en el caso de **6**, también por interacciones C–H...I.

Conclusiones

- El átomo de estaño no participa en las interacciones intermoleculares ya que se encuentra en un ambiente altamente congestionado, en núcleos de coordinación $[\text{Sn}^{\text{IV}}\text{C}_2\text{S}_2\text{O}]$ en el caso de **6**, y $[\text{Sn}^{\text{IV}}\text{C}_2\text{S}_4\text{O}]$ en el caso de **8**.
- Los compuestos de antimonio precursores resultaron ser muy sensibles a las condiciones de trabajo seguidas; solamente se obtuvieron otros productos no esperados.
- Los compuestos sintetizados de organoestaño son modelos adecuados para el estudio de la hipervalencia alrededor del átomo central Sn(IV), ya que se observó que el número de ligantes quelantes como los ditiocarbamatos afectan directamente a la distancia transanular intramolecular Sn...O, siendo mayor cuando hay dos ligantes dtc.