

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE HIDALGO**

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

**“Estudio de la capacidad coordinante del ligante
calcantrénico $S(C_6H_3CH_2SH)_2O$ hacia $Sn(IV)$.**

**Efecto de la rigidez del heterociclo en la promoción de
interacciones secundarias donador–aceptor en estanecinas”**

T E S I S

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
QUÍMICO**

Presenta:

Enrique González Jiménez

Director de tesis:

Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez

Co-director de tesis:

M. en Q. Diego Martínez Otero

La presente tesis se realizó bajo la dirección del **Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez** y el asesoramiento del **M. en Q. Diego Martínez Otero** 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: "Estudio de la capacidad coordinante de ligantes poliheterocíclicos tricalcogenados promotores de interacciones secundarias donador-aceptor en compuestos que contienen elementos pesados de los grupos 13 y 14" apoyado por CONACYT (Ref; 83157).

Agradecimientos

A mis padres por alentarme a conseguir lo que me propongo, por apoyarme siempre, por preocuparse por mis estudios y estar atentos de lo que me sucedía. Porque sin ustedes no sería lo que soy.

Al doctor José Guadalupe por aceptarme en su grupo de trabajo. Por estar siempre atento al trabajo que realizaba aunque no tuviera mucho tiempo

A Diego por toda su ayuda para la realización de este trabajo así como por todos los programas que me pasó y por todo lo que aportó para mi formación profesional

A mis sinodales por haberse hecho el tiempo para revisar mi tesis tan rápido y por sus comentarios y correcciones sobre esta.

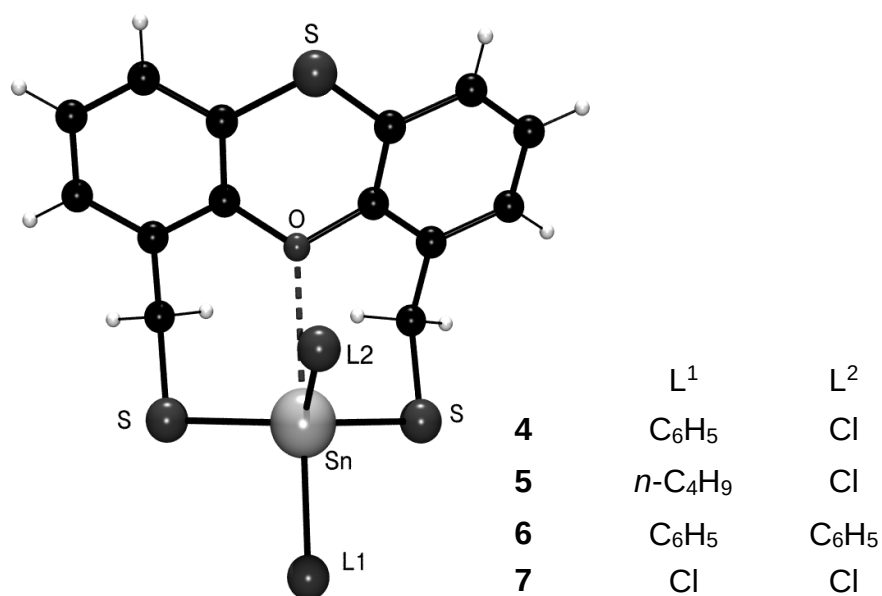
A mis compañeros de laboratorio Diego, Edmundo, Roberto, Gaby, Ubaldo, Jaime, etc. Por todo el tiempo que pasamos juntos, los chistes, videos y juegos que sirvieron para relajarse en algunos momentos de estrés.

A CONACYT por haberme otorgado la beca que me permitió realizar esta tesis, beca otorgada por el proyecto "Estudio de la capacidad coordinante de ligantes poliheterocíclicos tricalcogenados promotores de interacciones secundarias donador-aceptor en compuestos que contienen elementos pesados de los grupos 13 y 14" No. de becario 15516.

Resumen

En el presente trabajo, se explica la síntesis lineal del ligante $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{SH})_2\text{O}$ así como la síntesis de cuatro compuestos de estaño(IV). Se presentan y discuten los resultados de los análisis de las espectroscopías de Infrarrojo, Raman y RMN de ^1H y ^{13}C .

Los compuestos **5** y **7** fueron analizados mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal; los resultados de estos estudios indican que el ligante $\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{S})_2\text{O}\}^{2-}$ actúa como tridentado en su coordinación hacia $\text{Sn}(\text{IV})$, formando un anillo central de diez miembros; la presencia de interacciones de tipo transanular $\text{O} \cdots \text{Sn}$ en su estructura molecular provocan un cambio en la geometría del átomo de estaño. La geometría local del estaño puede ser descrita como bipirámide de base triangular. La magnitud de la interacción es mayor a la encontrada en el compuesto espirocíclico $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_2\}_2\text{Sn}]$ ya informado que contiene también un anillo central de diez miembros.



Compuestos de estaño del tipo $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{S})_2\text{O}\}\text{SnL}^1\text{L}^2]$

Índice

1 Generalidades	2
1.1 Hipervalencia.....	2
1.2 Estaño	4
1.3 Nomenclatura de heterociclos	5
1.4 Distorsión de geometrías ideales.....	12
1.4.1 Método de desplazamiento de geometría tetraédrica a bipirámide de base triangular mediante el uso de seis ángulos	13
1.4.2 Método de correlación de estructura	14
1.4.3 Correlación lineal	15
1.5 Referencias	17
2 Antecedentes	19
2.1 Introducción.....	19
2.2 Compuestos heterocíclicos.....	20
2.3 Metalocanos.....	22
2.3.1 Estanocanos	23
2.4 Dibenzometalocinas	24
2.4.1 Dibenzoestanocinas.....	25
2.5 Homociclos de diez miembros.....	27
2.6 Heterociclos de diez miembros.....	27
2.7 Referencias	30
3. Objetivos.....	33
3.1 Objetivo general	33
3.2 Objetivos particulares	33
4 Parte experimental.....	35
4.1 Material y equipo	35
4.2 Síntesis de $S(C_6H_3CH_2OH)_2O$ (1).	36
4.3 Síntesis de $S(C_6H_3CH_2Br)_2O$ (2).	36
4.4 Síntesis de $S(C_6H_3CH_2SH)_2O$ (3).....	37
4.5 Síntesis general de $[S(C_6H_3CH_2SH)_2O]SnL^{1,2}]$	37
4.5.1 Síntesis de $[S(C_6H_3CH_2SH)_2O]SnPhCl]$ (4).....	38
4.5.2 Síntesis de $[S(C_6H_3CH_2SH)_2O]SnBu^nCl]$ (5).....	38
4.5.3 Síntesis de $[S(C_6H_3CH_2SH)_2O]SnPh_2]$ (6).	39

4.5.4 Síntesis de $[\{S(C_6H_3CH_2SH)_2O\}SnCl_2]$ (7).	39
4.6 Referencias	40
5 Resultados y discusión.....	42
5.1 Síntesis de los precursores y de los complejos.	42
5.1.1 Síntesis del ligante $S(C_6H_3CH_2SH)_2O$ (3).....	42
5.1.2 Síntesis de los compuestos $[\{S(C_6H_3CH_2S)_2O\}SnL^{1,2}]$ (4–7)	43
5.2 Espectroscopía infrarroja.....	44
5.2.1 $S(C_6H_3CH_2Br)_2O$ (2).	45
5.2.2 $[\{S(C_6H_3CH_2S)_2O\}SnPhCl]$ (4).	46
5.2.3 $[\{S(C_6H_3CH_2S)_2O\}SnBu^nCl]$ (5).	47
5.2.4 $[\{S(C_6H_3CH_2S)_2O\}SnPh_2]$ (6).	48
5.2.5 $[\{S(C_6H_3CH_2S)_2O\}SnCl_2]$ (7).	49
5.3 Espectroscopía Raman	50
5.3.1 $[\{S(C_6H_3CH_2S)_2O\}SnPhCl]$ (4).	50
5.3.2 $[\{S(C_6H_3CH_2S)_2O\}SnBu^nCl]$ (5).	51
5.3.3 $[\{S(C_6H_3CH_2S)_2O\}SnPh_2]$ (6).	52
5.3.4 $[\{S(C_6H_3CH_2S)_2O\}SnCl_2]$ (7).	53
5.4 Resonancia magnética nuclear de 1H	54
5.4.1 RMN 1H de $S(C_6H_3CH_2Br)_2O$ (2).	54
5.4.2 RMN 1H de $S(C_6H_3CH_2SH)_2O$ (3).	56
5.4.3 RMN de 1H de $[\{S(C_6H_3CH_2S)_2O\}SnPhCl]$ (4).	57
5.4.4 RMN de 1H de $[\{S(C_6H_3CH_2S)_2O\}SnBu^nCl]$ (5)	58
5.4.5 RMN de 1H de $[\{S(C_6H_3CH_2S)_2O\}SnPh_2]$ (6)	60
5.4.6 RMN de 1H de $[\{S(C_6H_3CH_2S)_2O\}SnCl_2]$ (7)	61
5.5 Resonancia magnética nuclear de $^{13}C\{^1H\}$	64
5.5.1 RMN de $^{13}C\{^1H\}$ de $S(C_6H_3CH_2Br)_2O$ (2)	64
5.5.2 RMN de $^{13}C\{^1H\}$ de $S(C_6H_3CH_2SH)_2O$ (3).	65
5.5.3 RMN de $^{13}C\{^1H\}$ de $[\{S(C_6H_3CH_2S)_2O\}SnPhCl]$ (4)	66
5.5.4 RMN de $^{13}C\{^1H\}$ de $[\{S(C_6H_3CH_2S)_2O\}SnBu^nCl]$ (5).	67
5.5.5 RMN de $^{13}C\{^1H\}$ de $[\{S(C_6H_3CH_2S)_2O\}SnPh_2]$ (6)	69
5.6 Estudios de difracción de rayos X de monocristal de los compuestos 5 y 7	71
5.7 Referencias	79
6. Conclusiones	81

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

Å	Angstrom (10^{-10} m)
Bu	Grupo butilo
HETCOR [$^{13}\text{C}-^1\text{H}$]	En RMN, Correlación de desplazamiento químico heteronuclear (por sus siglas en inglés, Heteronuclear Chemical Shift Correlation)
Hz	Hertz
IR	Infrarrojo
oe	Orden de enlace
ORTEP	Siglas en inglés, Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
Ph	Grupo fenilo
pm	Picómetro
ppm	Partes por millón
RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono desacoplado de protón
RMN de ^1H	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
THF	Tetrahidrofurano
TMEDA	Tetrametiletilendiamina
V	Volumen
Z	Número de unidades asimétricas en la celda unitaria
δ	Desplazamiento químico
ρ_{cal}	Densidad calculada
Σ_{rcov}	Suma de radios covalentes
Σ_{rvdW}	Suma de radios de van der Waals

Generalidades

1 Generalidades

1.1 Hipervalencia

En la década de 1920 se suscitó un gran debate sobre este tema entre Lewis e Irving Langmuir, debido a la expansión del octeto y la dominación del enlace de 2 centros 2 electrones y de la regla del octeto, lo cual requiere asumir que el enlace en las especies hipervalentes es más de carácter iónico que covalente. El concepto de hipervalencia es propuesto por Musher en 1969 para describir compuestos de los elementos de los grupos 15-18 que poseen más de 8 electrones en su capa de valencia, que violan totalmente la regla del octeto de Lewis, como PF_5 y SF_6 .¹

Los compuestos hipervalentes son de gran interés dadas sus propiedades inusuales de enlace así como su capacidad de participar en reacciones de sustitución electrofílica y nucleofílica. El carbono presenta este tipo de enlaces en las reacciones $\text{S}_{\text{N}}2$, en las cuales el átomo de carbono excede su valencia de cuatro, dando lugar a una especie pentacoordinada con geometría de bipirámide de base triangular, en donde los grupos entrante y saliente se encuentran en posiciones axiales.²

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

1.- El modelo de enlace valencia en el cual se propone la participación de orbitales d en el enlace; en este modelo se asume que el átomo central combina 5 orbitales atómicos adecuados para dar lugar a 5 orbitales híbridos con características sp^3d , lo cual permite la formación de 5 enlaces. Aunque se ha aceptado que la participación de los orbitales d en átomos del grupo principal es mínima esta sigue

siendo útil ya que no existe un modelo simple que explique las geometrías y distancias de enlace en moléculas hipervalentes.^{1,3}

2.- El modelo de orbitales moleculares compuesto por Musher y Rundle en el que los átomos centrales de las moléculas hipervalentes forman dos tipos de enlaces (covalente y secundario) con los ligantes unidos a él. Los enlaces covalentes son formados por orbitales híbridos sp^2 , mientras que los 2 enlaces restantes en compuestos pentavalentes se unen mediante un enlace de 3 centros 4 electrones, en donde el orbital atómico restante del átomo central forma un ángulo de 180° con los ligantes, cuya distancia es mayor a la suma de los radios covalentes pero menor a la suma de los radios de van der Waals.³

El segundo modelo presenta una gran flexibilidad al considerar el enlace no sólo como iónico o covalente sino como un enlace intermedio entre estos para cada caso, además, da una buena explicación del enlace hipervalente y, en general, concuerda bien con los datos experimentales.

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

1.- Este tipo de enlaces puede ser formado cuando existen ligantes donadores que son más electronegativos que el átomo aceptor.

2.- Los sustituyentes más electronegativos que participan en un enlace hipervalente tienden a ocupar las posiciones apicales en una bipirámide de base

triangular y los sustituyentes más electropositivos, así como los pares de electrones libres ocupan las posiciones ecuatoriales.

3.- Los compuestos penta y hexa coordinados presentan distancias de enlaces mayores a las presentadas por compuestos tetraédricos similares.³

1.2 Estaño

El estaño es uno de los metales más antiguos conocidos por el hombre, tanto así que es mencionado en los primeros libros del viejo testamento. El símbolo químico de este proviene de su nombre en latín *stannum*. El estaño es estable al aire y al agua. El metal sufre reacciones en ácidos débiles para dar Sn^{+2} y H_2 , así mismo sufre reacciones en bases fuertes para dar HSnO_2^- y H_2 . Los productos de estas reacciones están sujetos a la oxidación del aire. El estaño se quema en presencia de O_2 para dar SnO_2 . Aunque existen dos óxidos de estaño SnO y SnO_2 este metal no forma enlaces dobles, por lo cual, cualquiera de estas especies será polimérica y no se podrá encontrar como tal en forma libre. La principal fuente de este metal desde tiempos remotos es la casiterita (SnO_2), la cual se calienta con carbón vegetal para liberar el metal.^{5,6}

El estaño tiene dos alótropos: α y β los cuales presentan características diferentes. El alótropo α es estable a temperatura ambiente, es de color blanco y presenta una estructura tetragonal, mientras que el alótropo β es estable por debajo de los 13.2°C , este es de color gris y presenta una estructura cúbica tipo diamante.⁶

El estaño es el elemento con más isótopos estables, de los cuales destacan ^{119}Sn , ^{117}Sn y ^{115}Sn por tener espín apropiado para RMN, sin embargo la abundancia isotópica de cada uno de ellos es: $^{119}\text{Sn}= 8.58\%$, $^{117}\text{Sn}= 7.61\%$ y $^{115}\text{Sn}= 0.35\%$;

por lo cual los isótopos más viables para RMN son el ^{119}Sn y ^{117}Sn ya que son más sensibles a ella. En comparación con el carbono, estos isótopos presentan factores de 25.7 y 19.2 respectivamente, por lo cual el isótopo más utilizado es ^{119}Sn .^{5, 6, 7}

1.3 Nomenclatura de heterociclos

Existen diversos sistemas de nomenclatura para los heterociclos, la nomenclatura más sistemática que se ha diseñado es la que toma como base el nombre del hidrocarburo análogo, en el cual se sustituyen uno o más carbonos por heteroátomos y estos se indican con prefijos.

El sistema Hantzsch-Widman es el sistema de uso más común, en especial para los heterociclos aromáticos, es un híbrido de nombres triviales y sistemáticos que utiliza prefijos y sufijos estándar. Los prefijos se utilizan para nombrar los heteroátomos presentes en el compuesto y los sufijos se utilizan para indicar el tamaño del anillo y si está o no saturado. Los prefijos que hacen referencia a este trabajo son oxa, tio y estana, los cuales hacen referencia a átomos de oxígeno, azufre y estaño respectivamente, así como los sufijos ecina y ecano, los cuales hacen referencia a ciclos de diez miembros insaturados y saturados respectivamente.⁸

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

heteroátomos. Cuando el heterociclo contiene dos o más heteroátomos distintos la numeración se realiza comenzando por el átomo más electronegativo.

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

Cuando los heterociclos no contienen el número máximo de insaturaciones no acumulativas posibles se puede nombrar de dos formas. La primera consiste en adicionar los prefijos dihidro-, tetrahidro-, etc., al nombre que indica el número máximo de enlaces dobles no acumulativos. La segunda forma menos empleada consiste en adicionar los prefijos didehidro-, tetradehidro-, etc., al nombre que indica una estructura saturada. Para determinar donde se empieza a numerar estos compuestos así como la dirección de la numeración, se da preferencia a los heteroátomos y a los hidrógenos sobre los prefijos hidro ó dehidro, ³ ejemplos (figura 1.1)

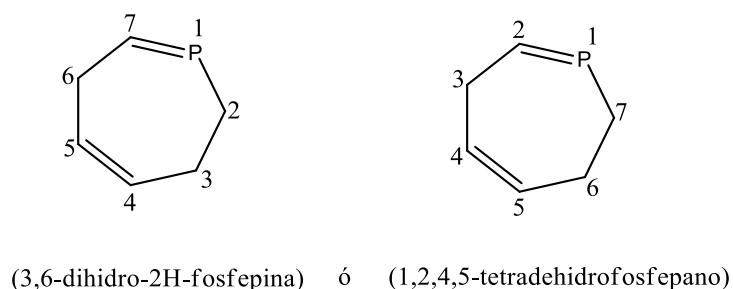
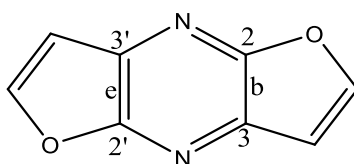
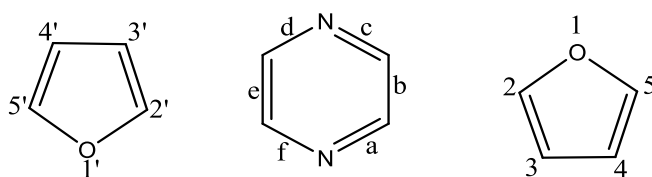
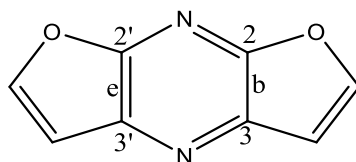


Figura 1.1. Ejemplos nomenclatura de Heterociclos

Cuando el heterociclo está fusionado con otros ciclos se utiliza como nombre base el del heterociclo y se le adicionan prefijos como benzo-, furo-, o nafto- para indicar que el heterociclo está unido a otros ciclos como el benceno, furano o naftaleno. Además ya que es necesario indicar en qué posiciones están unidos los anillos, se le asignan letras alfabéticamente a los enlaces del heterociclo comenzando en el enlace 1-2, y en caso de que el heterociclo esté unido a anillos en los que no todos los enlaces son iguales es necesario numerar dichos anillos para distinguir estructuras isómeras, ³ ejemplos (figura 1.2).



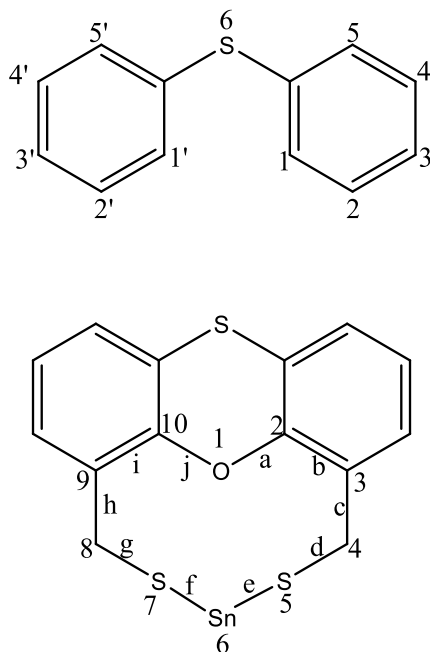
difuro[3,2-b:3',2'-e]pirazina



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

Figura 1.2. Ejemplos de nomenclatura para heterociclos fusionados

Con base en las reglas antes mencionadas y tomando en cuenta que no pueden existir más enlaces dobles en el heterociclo debido a la naturaleza de los heteroátomos; en la figura 1.3 se muestra el nombre general propuesto para los compuestos preparados.



Difeniltioéter-[1,2-b:1',2'-i]4H, 8H-[1,5,7,6]-oxaditiaestanecina

Figura 1.3. Nombre general de los compuestos **4-7**

Dicho sistema se ha utilizado más ampliamente para nombrar compuestos heterocíclicos como los que se presentan en la figura 1.4.

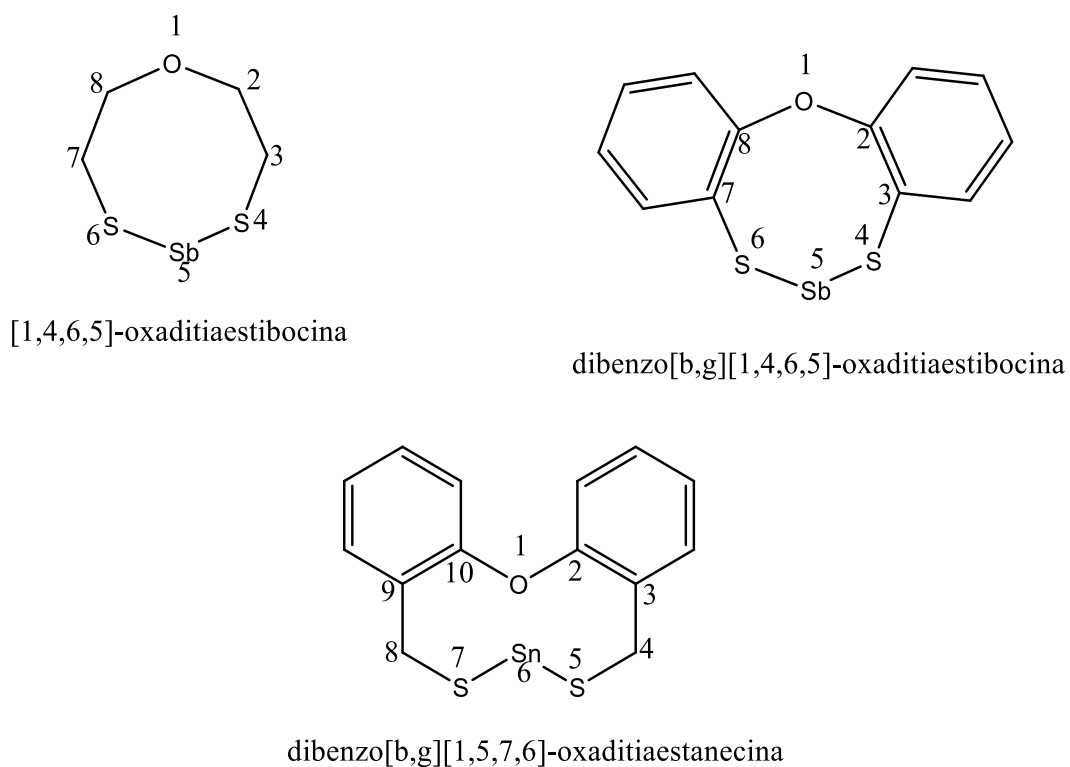
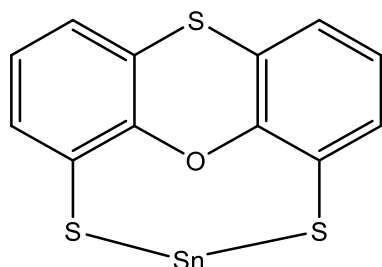
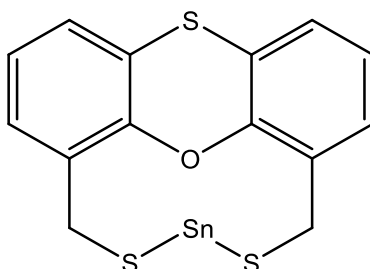


Figura 1.4. Sistemas heterocíclicos nombrados con el sistema Hantzsch-Widman

Para sistemas más complejos (figura 1.5), en los cuales el sistema Hantzsch-Widman es difícil de utilizar dadas las uniones en los anillos y lo complicado del nombre resultante, se ha estudiado el sistema de nomenclatura Stock.



Difeniltioéter-[1,2-b:1',2'-i][1,4,6,5]-oxaditiaestanocina



Difeniltioéter-[1,2-b:1',2'-i]4H, 8H-[1,5,7,6]-oxaditiaestanecina

Figura 1.5. Sistemas complejos para nomenclatura Hantzsch-Widman

El sistema más sencillo para nombrar este tipo de compuestos es el sistema Stock. En el cual las especies no iónicas se identifican por una sola palabra, el metal se identifica por su nombre seguido del número de oxidación formal en números romanos entre paréntesis; los ligantes se escriben precediendo el nombre del metal. Los ligantes neutros reciben el mismo nombre que la molécula progenitora y lo mismo sucede con ligantes negativos como sulfato, nitrito, solo aquellos aniones con terminación *-uro* o *-ido* se acorta a la terminación *-o*.

Los ligantes se colocan en orden alfabético, si hay ligantes del mismo tipo se utilizan los prefijo di-, tri-, tetra-, penta- para dos, tres, cuatro y cinco respectivamente. Si hay varios ligantes cuyos nombres ya contienen prefijos numéricos, los prefijos que se usan para nombrar a estos son: bis-, tris- y tetrakis para dos, tres y cuatro respectivamente.

Para los sustituyentes derivados de la fenoxatiina se nombran tomando a esta como referencia, figura 1.6.

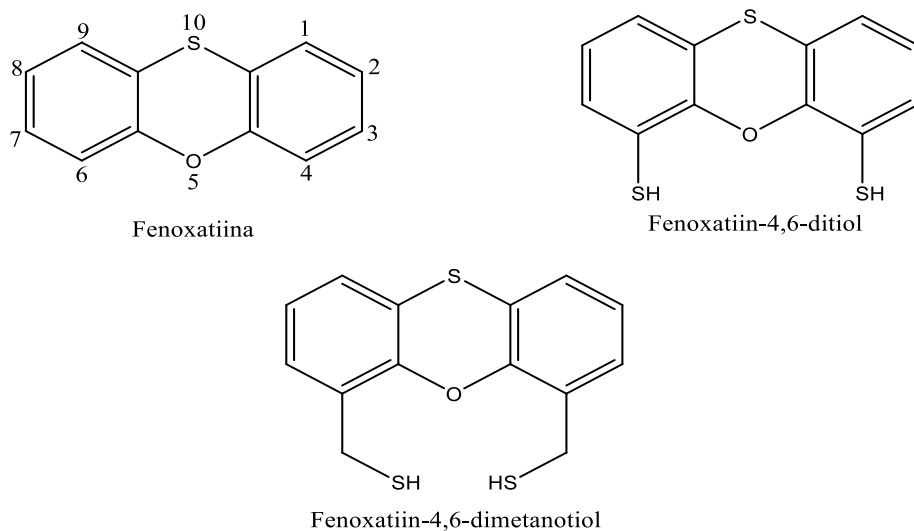


Figura 1.6. Derivados de fenoxatiina

Para nombrar los complejos derivados de estos ligantes se procede a nombrar primero los ligantes exocíclicos unidos al metal y posteriormente se procede a nombrar a la fenoxatiina como ligante y por último se nombra al metal y su estado de oxidación, este último entre paréntesis y en número romano. A continuación se presenta un ejemplo de dicho sistema (figura 1.7).

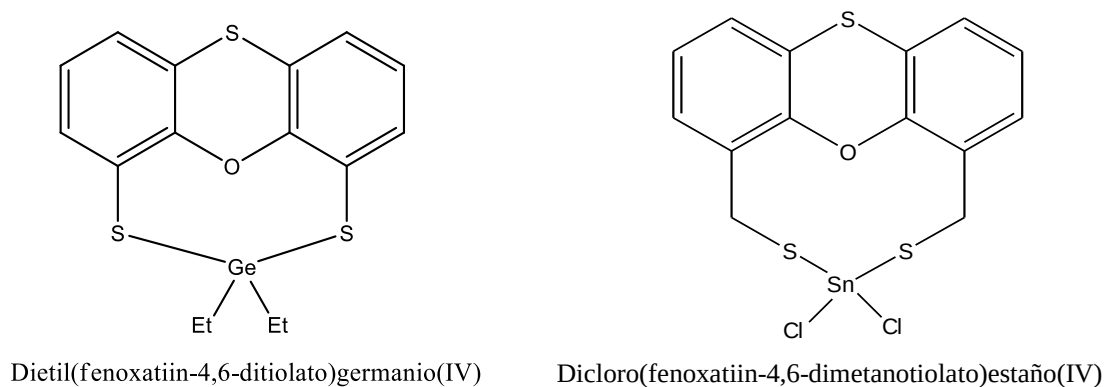
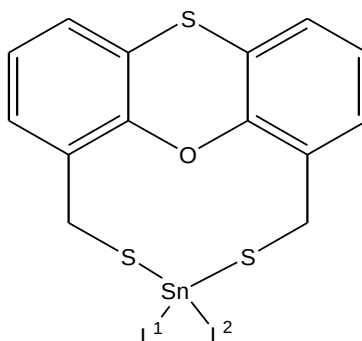


Figura 1.7. Ejemplos de nomenclatura Stock

Con base en las reglas anteriores a continuación se presenta el nombre general propuesto para estos compuestos (figura 1.8)



L^1, L^2 -(Fenoxatiin-4,6-dimetanotiolato)estaño(IV)

Figura 1.8. Nombre general de los compuestos **4-7**.

1.4 Distorsión de geometrías ideales.

En los compuestos hipervalentes de los metales del grupo 14 con estado de oxidación IV, es muy común observar el desplazamiento de una geometría ideal tetraédrica a una intermedia entre tetraédrica y bipirámide trigonal, por lo cual se han propuesto varios métodos para la cuantificación de esta distorsión a la idealidad.

1.4.1 Método de desplazamiento de geometría tetraédrica a bipirámide de base triangular mediante el uso de seis ángulos

Este método fue propuesto por Dräger *et al*^{9,10,11}, el cual consiste en la medición de los seis ángulos de un tetraedro (figura 1.4). Este método considera que la suma de los tres ángulos L_2AL_3 , L_3AL_4 y L_4AL_2 cuyo valor en la geometría tetraédrica es igual a 328.5° aumentará su valor a 360° al pasar a una geometría de bipirámide de base triangular ($\sum\theta_{eq}$). Por otra parte, la suma de los tres ángulos L_1AL_2 , L_1AL_3 y L_1AL_4 en la geometría tetraédrica es igual también a 328.5° y disminuirá su valor a 270° al pasar a una geometría de BPT ($\sum\theta_{ax}$). Por lo tanto el valor de la diferencia entre ($\sum\theta_{eq}$) y ($\sum\theta_{ax}$) es igual a 0° para un tetraedro y es igual a 90° para una BPT; de este modo se propone que cuando la diferencia entre ($\sum\theta_{eq}$) y ($\sum\theta_{ax}$) es igual o cercana a 0° la geometría predominante es tetraédrica y cuando la diferencia entre ($\sum\theta_{eq}$) y ($\sum\theta_{ax}$) es cercana o igual a 90° la geometría predominante es de BPT. Con lo que se puede calcular un porcentaje de desplazamiento hacia cualquiera de las geometrías tomando estos parámetros como base. Los datos anteriores se pueden obtener a partir de la siguiente ecuación (figura 1.9)

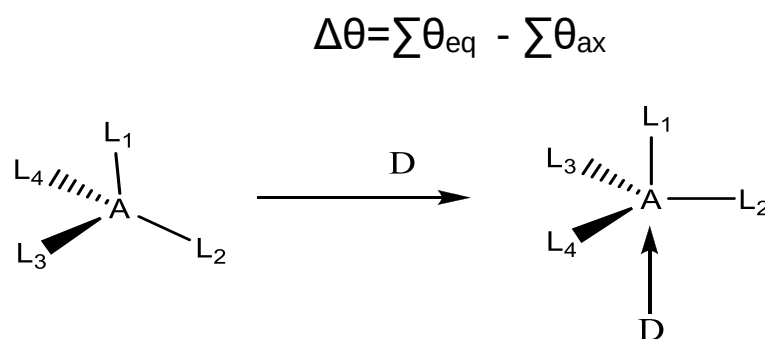


Figura 1.9. Desplazamiento de la geometría de tetraedro a la geometría de bipirámide de base triangular

1.4.2 Método de correlación de estructura

Dräger *et al*¹¹ propusieron un método que se basa en el método de correlación estructural propuesto por Bürgi¹² y Dunitz¹³ para poder determinar el grado de desplazamiento de una geometría tetraédrica (T_d) a una geometría de bipirámide trigonal a través de la medida de la medida de la distancia del átomo central ($\text{\AA}$) con respecto al plano formado por las tres posiciones ecuatoriales (figura 1.10). Basándose en las siguientes consideraciones, para un tetraedro, la distancia encontrada entre el átomo aceptor A y el plano formado por los ligantes ecuatoriales es de 0.71 Å mientras que para una BPT es de 0 Å.

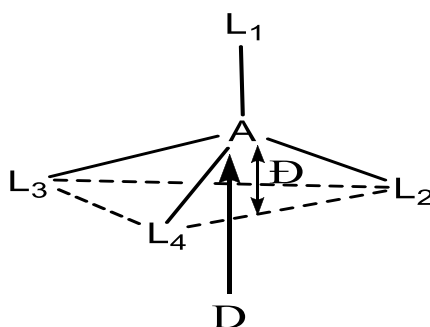
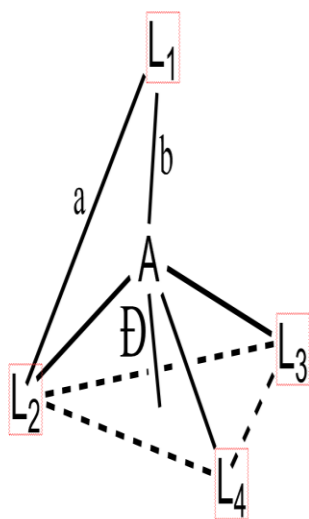


Figura 1.10. Gráfico de desplazamiento de geometría T_d a BPT mediante el método de incremento de la distancia ($\text{\AA}$) entre el plano formado por las posiciones ecuatoriales y el átomo aceptor.

La estimación del valor $\text{\AA}$ en un tetraedro ideal, puede ser calculada de acuerdo a la siguiente deducción:



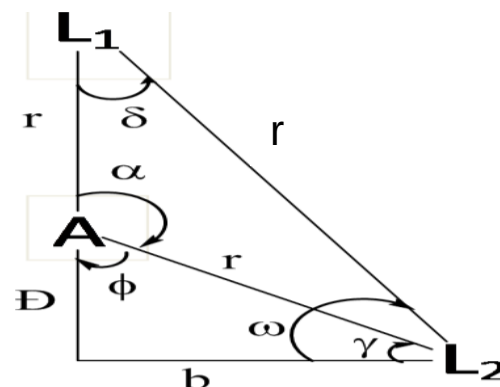
$$\alpha = 109.5^\circ$$

$$\phi = 70.5^\circ$$

$$\delta = 35.25^\circ$$

$$\gamma = 19.5^\circ$$

$$\omega = \gamma + \delta$$



Sea **a** la distancia entre dos ligantes,

sea **b** la distancia entre el centro del triángulo y un ligante,

sea **r** la distancia entre un ligante (L^i) y A y

sea **Đ** la distancia entre el plano formado por tres ligantes y A.

Considerando lo anterior

$$\text{Sen } \omega = (r + \text{Đ}) / a \dots \text{ecuación 1}$$

$$\text{Cos } \delta = a / 2r \quad \text{despejando} \quad a = 2r \text{Cos } \delta \dots \text{ecuación 2}$$

Sustituyendo la ecuación 2 en la ecuación 1

$$\text{Sen } \omega = (r + \text{Đ}) / 2r \text{Cos } \delta$$

$$r + \text{Đ} = 2r \text{Cos } \delta \text{ Sen } \omega$$

$$\text{Đ} = 2r \text{Cos } \delta \text{ Sen } \omega - r$$

$$\text{Đ} = r (2 \text{Cos } \delta \text{ Sen } \omega - 1)$$

$$\text{Đ} = 1/3 r$$

El valor de Đ en un complejo homoléptico tetraédrico depende directamente del valor de la distancia comprendida entre A y un ligante L^i .

1.4.3 Correlación lineal

Este método fue propuesto por Holmes *et al*^{14,15,16,17}, para determinar el grado de desplazamiento de una geometría local ideal. En este método se considera la distancia de la interacción intermolecular D---A para poder determinar el grado de desplazamiento de una geometría local tetraédrica a BPT y de piramidal a Ψ -BPT para compuestos donde el átomo aceptor es un elemento del grupo 14 o 15, respectivamente. El grado de desplazamiento de la geometría tetraédrica a BPT y de piramidal a Ψ -BPT se cuantifica por interpolación lineal entre la suma de los radios de van der Waals y la correspondiente a los radios covalentes de los átomos donador y aceptor. Lo anterior se ilustra en el gráfico de la figura 1.11.

De la gráfica se deduce el siguiente análisis:

- Si la distancia $D \rightarrow A$ se acerca más a la suma de los radios covalentes de los átomos involucrados, el número de coordinación aumenta de cuatro a cinco llevando a un porcentaje de carácter de distorsión cercano a una geometría BPT o de tres a cuatro aproximándose a una geometría Ψ -BPT (es decir, el porcentaje de carácter tetraédrico o piramidal disminuye, respectivamente)
- Si la distancia $D \rightarrow A$ se acerca más a la suma de los radios de van der Waals, la geometría local tetracoordinada (tetraédrica) o la geometría tricoordinada (piramidal) no experimenta distorsión alguna (cero por ciento de BPT o Ψ -BPT).

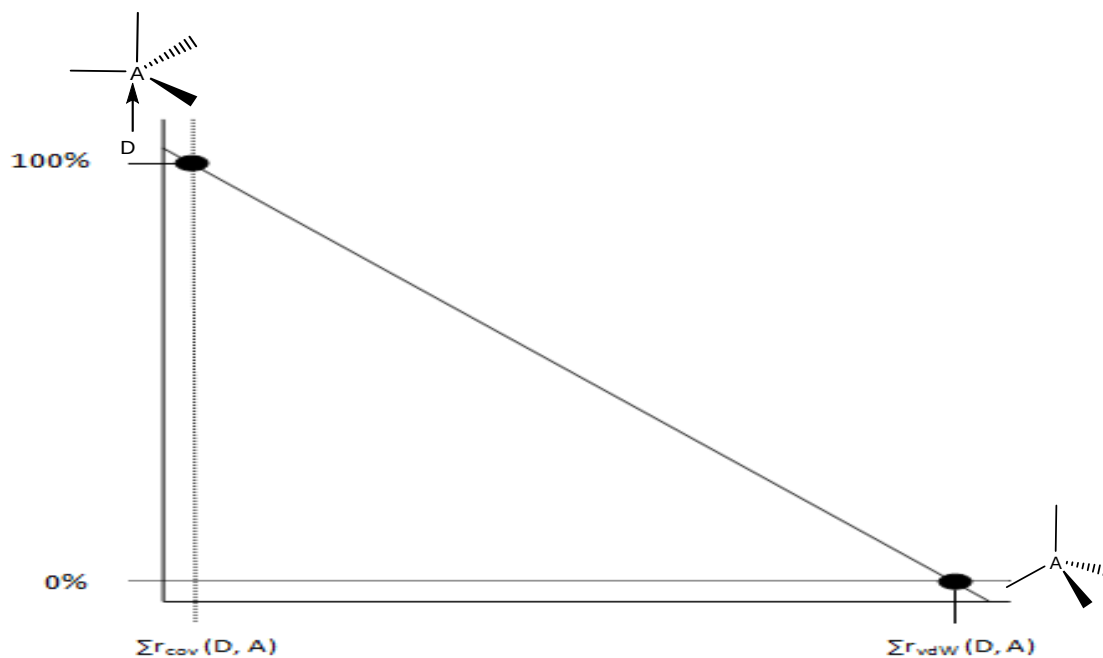


Figura 1.11. Gráfico de desplazamiento de geometría tetraédrica a bipirámide trigonal

1.5 Referencias

- ¹ R. Rojas Navarrete, Síntesis y caracterización de complejos $[Sb\{S(C_6H_3S)_2O\}L]$ con ligantes mono y bidentados, Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, (2008).
- ² J. McMurry, Química orgánica, 5ª edición, Internacional Thompson editores, 2003, México, capítulo 11.
- ³ J. Cantillo Castillo, Estudio de la capacidad coordinante del ligante tricalcogenado $O(C_6H_4CH_2SH)_2$ hacia estaño IV. Efecto del tamaño del heterociclo en la promoción de interacciones secundarias donador-aceptor en dibenzoestanecinas, Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, (2009).
- ⁴ L. B. López Feliciano, Hipervalencia en dibenzometalocinas vía interacciones donador-aceptor. Un estudio estructural, Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, (2007).
- ⁵ G. K. Schweitzer y L. L. Pesterfield, The Aqueous Chemistry of the Elements, Oxford University press, 2010, New York, capítulo 8.
- ⁶ N. N. Greenwood y A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, 2ª edición, Butterworth Heinemann, 1998 Gran Bretaña, capítulo 10.
- ⁷ B. Wrackmeyer, Modern Magnetic Resonance, Graham A. Webb, 2008, 461-463pp.
- ⁸ T. L. Gilchrist, Química heterocíclica, 2ª edición, Addison-Wesley Iberoamericana, 1995 EUA, capítulo 11.
- ⁹ U.Kolb, M.Draeger, B.Jousseau, *Organometallics*, (1991), 10, 2737.
- ¹⁰ U.Kolb, M.Beuter, M.Gerner, M.Draeger, *Organometallics*, (1994), 13, 4413.
- ¹¹ U.Kolb, M.Beuter, M.Draeger, *Inorg. Chem.*, (1994), 13, 4522.
- ¹² H.B.Bürgi, *Inorg. Chem.*, 1973, 12, 1973.
- ¹³ D.Britton, J.D.Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* (1981), 103, 2971
- ¹⁴ D.J.Sherlock, A.Chandrasekaran, R.O.Day, R.R.Holmes, *Inorg. Chem.* (1997), 36, 5082
- ¹⁵ N.V.Timosheva, A.Chandrasekaran, R.O.Day, R.R.Holmes, *Inorg. Chem.* (1998), 37, 3862
- ¹⁶ A.Chandrasekaran, P.Sood, R.O.Day, R.R.Holmes, *Inorg. Chem.* (1999), 38, 3369
- ¹⁷ A. Chandrasekaran, Roberta O. Day, Robert R. Holmes, *Organometallics*, (1996), 15, 3189

Antecedentes

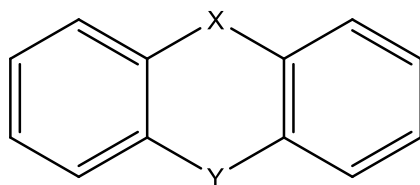
2 Antecedentes

2.1 Introducción

Los elementos pesados del grupo 14 tales como estaño (Sn) y plomo (Pb) han sido objeto de estudio debido a su relevancia toxicológica y ambiental; respecto a su química estructural son de interés por presentar diversos números de coordinación y estructuras supramoleculares inusuales.

Por otra parte, diversos tipos de ligantes ditiolados conteniendo estaño y plomo han sido estudiados debido a que en ellos se logra promover el incremento del número de coordinación del metal. Algunos de los compuestos formados por Sn y Pb han dado lugar a la formación de ciclos de cuatro, cinco, seis, siete y ocho miembros. En estos últimos es común encontrar una interacción donador-aceptor. En este tipo de compuestos se ha propuesto que la interacción puede ser modulada por los ligantes exocíclicos unidos al átomo aceptor.

Una parte importante de los ligantes ditiolados estudiados consiste en la elección de la estructura base; tal es el caso de ligantes que contienen como base a sistemas pseudoantracénicos. Así, los sistemas calcantrénicos (figura 2.1) han sido estudiados, entre otros factores, debido a su estabilidad térmica y su capacidad potencial para formar nuevos materiales híbridos inorgánicos-orgánicos que prometen una nueva gama de materiales para el futuro. Además la variedad de los complejos calcantrénicos hace que estos sean importantes como materiales electroactivos o magnéticos.^{1, 2}



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

Figura 2.1. Sistemas calcantrénicos

Dentro de los sistemas calcantrénicos cabe destacar a la fenoxatiina (figura 2.2) que ha sido estudiada para formar nuevos compuestos derivados que han mostrado tener actividad antiviral³ y como antidepresivos⁴. Así como los derivados de los dibenzofuranos ($X=Y=O$) y de tiantrenos ($X=Y=S$), la fenoxatiina presenta también actividad bacteriana.²

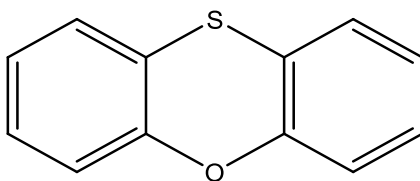


Figura 2.2. Estructura molecular de la fenoxatiina

2.2 Compuestos heterocíclicos

Diversos estudios realizados al ciclooctano y sus derivados han dado a conocer la existencia de por lo menos 10 conformaciones estables, las cuales pueden ser divididas en cuatro familias dependiendo de su estabilidad. Las familias son las siguientes (Figura 2.3):^{5, 6}

1^a. La familia que contiene las conformaciones energéticamente más estables: bote-silla (B-S) y bote torcido-silla (BT-S), de las cuales la primera presenta la menor energía.

2^a. La familia generada por la interconversión de las conformaciones anteriores, lo cual da lugar a las conformaciones: corona (C), silla-silla (S-S) y silla torcida-silla (ST-S). Dichas transformaciones requieren una energía de activación de 11Kcal/mol.

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

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

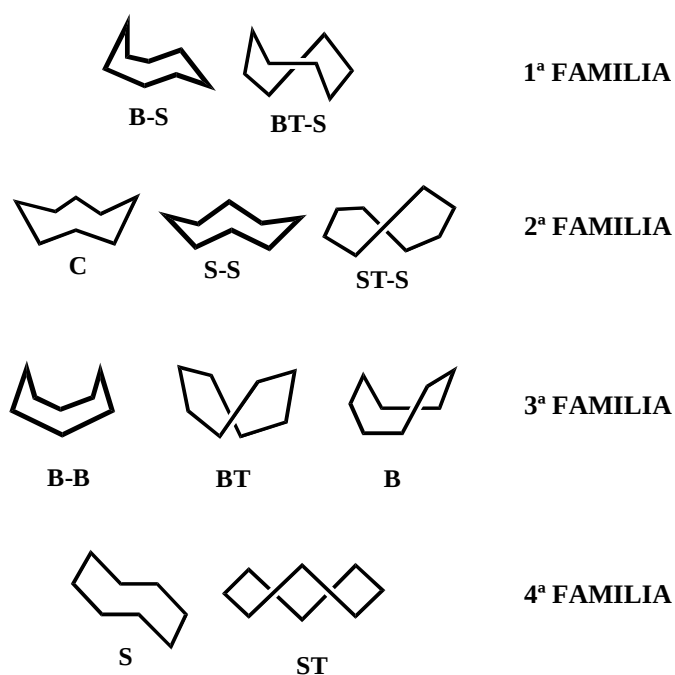


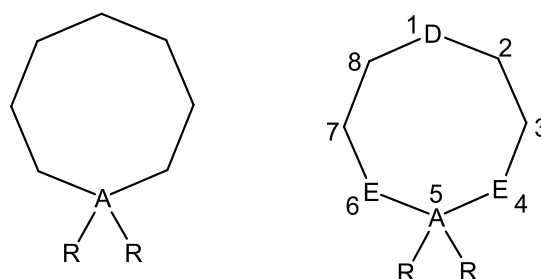
Figura 2.3 Conformaciones de anillos de ocho miembros

El número de conformaciones puede aumentar si se sustituyen algunos grupos CH_2 por heteroátomos con características donadoras (O, S, NR o Se) y/o

aceptoras (Ge, Sn, Pb, Bi, Sb, As), en posiciones que favorezcan interacciones donador-aceptor, y disminuyen cuando se le proporciona mayor rigidez al anillo a través de grupos voluminosos o insaturaciones.^{2, 7} A continuación se revisarán algunos de los heterociclos que han sido estructuralmente estudiados.

2.3 Metalocanos

Los metalocanos son ciclos saturados de ocho miembros en los que está presente un átomo aceptor con características de ácido de Lewis, por ejemplo puede ser un átomo del los grupos 14–15⁸; además contienen átomos donadores como oxígeno, azufre y nitrógeno en posiciones especiales (figura 2.4) que promueven la interacción entre los átomos aceptor y donador. Este tipo de sistemas ha sido ampliamente estudiado dado que la sustitución de átomos de carbono por heteroátomos modifica la conformación del ciclo de ocho miembros; los análisis de estos compuestos han demostrado la existencia de una interacción D---A, que es la que da lugar a la modificación de la conformación del ciclo y modifica el número de coordinación y geometría del átomo aceptor.



R= halógeno, alquilo, arilo ó par de electrones
A= metal del bloque p (grupos 14 y 15) y metales de transición
D= NR, O, S ó Se
E= O ó S

Figura 2.4. Estructura general de los metalocanos (izquierda) y de los heterometalocanos sustituidos en posiciones relativas 1,4 y 6 (derecha).

Los estudios de análisis conformacional han revelado que este tipo de compuestos exhiben un equilibrio en solución entre las diferentes conformaciones, mientras que en estado sólido no presentan una tendencia, pero se ha observado que la conformación del anillo de ocho miembros está determinada por la magnitud de la interacción entre el átomo donador (D) y el aceptor (A), ya que si la interacción secundaria es lo suficientemente fuerte, la conformación adoptada es bote-bote, pero si la interacción decrece, la conformación favorecida es bote-silla ó silla-silla.

2.3.1 Estanocanos

Para distinguir a los metalocanos en función del átomo metálico que posea el anillo de ocho miembros, se sustituye el prefijo metalo- por otro que haga referencia al átomo metálico en el ciclo; en este caso el prefijo estana- es el que hace referencia al átomo de estaño, por lo cual los metalocanos que contienen como átomo metálico al estaño reciben el nombre de estanocanos. Los estanocanos más estudiados son los que tienen como fórmula molecular $[D(CH_2CH_2E)_2]_nSnR_2$ ^{9,10} (E= S, O, CH₂; D= O, S, NR, PR; R= halógeno, alquilo, arilo) en los cuales se observa al átomo de estaño pentacoordinado, resultado de la interacción transanular del tipo donador aceptor D---Sn. A continuación se presenta una tabla con la conformación de algunos estanocanos.

Tabla 2.1. Conformación del anillo central en estanocinas

Compuesto	Conformación (anillo central)	Referencia
$[O(CH_2CH_2S)_2]_2SnCl_2$	Silla-Silla	9
$[S(CH_2CH_2S)_2]_2SnCl_2$	Bote-Silla	9
$[CH_3N(CH_2CH_2CH_2)_2]_2SnCl_2$	Bote-Silla	10
$[O(CH_2CH_2CH_2)_2]_2SnCl_2$	Silla-Silla	10

En diversos estudios se ha observado que la geometría adoptada alrededor del átomo de estaño es bipiramidal de base triangular. La electronegatividad de los átomos E y D es determinante en la posición que ocupa en dicho arreglo geométrico, es decir, si E es más electronegativo que D, entonces E ocupa posiciones axiales y D posiciones ecuatoriales y viceversa.

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

2.4 Dibenzometalocinas

Las dibenzometalocinas son variantes de los metalocanos en los cuales los cuatro átomos de carbono en el ciclo provienen de dos anillos aromáticos. En dichos compuestos se ha podido promover la hipervalencia del átomo metálico por medio de interacciones transanulares con átomos potencialmente donadores (S, O) en posiciones adecuadas. Debido a la presencia de anillos aromáticos en este tipo de compuestos, las conformaciones tomadas por el ciclo central son menores que las tomadas por los metalocanos, lo cual disminuye la influencia de la interacción transanular para la conformación del ciclo dado, se ha observado en algunos de estos compuestos que la conformación preferida es la de bote torcido sin importar el átomo donador o los sustituyentes.

2.4.1 Dibenzoestanocinas

Las dibenzoestanocinas forman parte de las dibenzometalocinas en las cuales el átomo metálico es exclusivamente estaño. Ejemplo de estos compuestos son los reportados por González¹¹ y Guzmán¹², en los cuales se estudió la estructura de los compuestos por medio de difracción de rayos X de monocristal. En dichos trabajos se encontró una interacción transanular entre el estaño y el átomo donador (O ó S), lo cual modificó el número de coordinación del estaño así como su geometría. Dichos compuesto presentaron una geometría de bote torcido en el ciclo de ocho miembros. Además reportaron la estructura de una dibenzoestanocina que contiene el ligante $-S_2CNEt_2$ actuando como un ligante bidentado hacia el átomo de estaño a través de una interacción secundaria; la cual genera un aumento en el número de coordinación del estaño a seis. Dicho número de coordinación también fue observado en el compuesto espirocíclico $[(\{O(C_6H_4S)_2\}_2)Sn]$. Para efectos de esta tesis en la figura 2.5 y en la tabla 2.2 se muestran algunos datos estructurales de la interacción $S---Sn$ en estos compuestos.

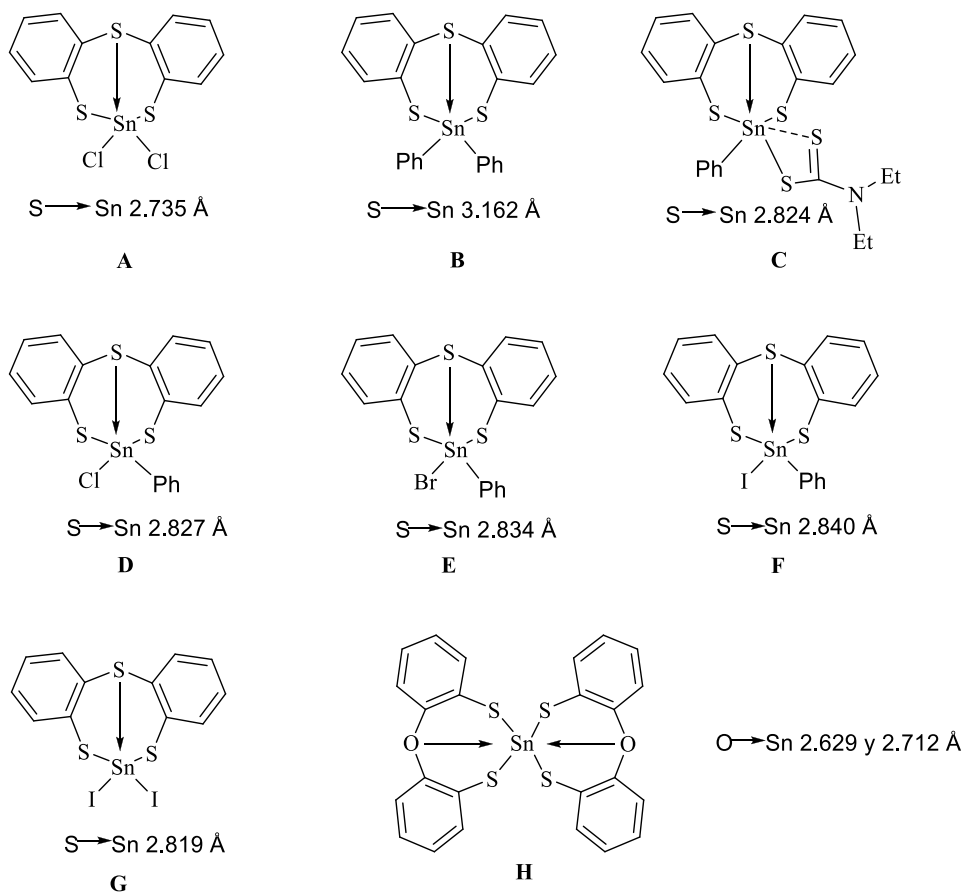


Figura 2.5. Dibenzoestanocinas caracterizadas por difracción de rayos X y su respectiva distancia S→Sn (Å)¹¹

Tabla 2.2. Datos estructurales de los compuestos en la figura 2.5

Compuesto	Conformación del anillo central	No. de coord. de Sn	Ref.
$[\{S(C_6H_4S)_2\}Sn(Cl)(Ph)]$ D	Bote torcido	5	11
$[\{S(C_6H_4S)_2\}Sn(Br)(Ph)]$ E	Bote torcido	5	11
$[\{S(C_6H_4S)_2\}SnPh_2]$ B	Bote torcido	5	11
$[\{S(C_6H_4S)_2\}Sn(I)(Ph)]$ F	Bote torcido	5	11
$[\{S(C_6H_4S)_2\}SnCl_2]$ A	Bote torcido	5	11
$[\{S(C_6H_4S)_2\}Sn(Ph)(S_2CNEt_2)]$ C	Bote torcido	6	11
$[\{S(C_6H_4S)_2\}SnI_2]$ G	Bote torcido	5	12
$[\{O(C_6H_4S)_2\}_2Sn]$ H	Bote torcido	6	12

2.5 Homociclos de diez miembros

Hendrickson informó en 1967¹³ una clasificación de las conformaciones del ciclodecano, de acuerdo a la cual existen 12 conformaciones para el ciclodecano y sus derivados sustituidos, siendo la conformación denominada bote-silla-bote la obtenida experimentalmente en la mayoría de los cristales. Por medio de cálculos de la energía de tensión también fue encontrada esta conformación como la más estable, además de que se encontró que las conformaciones bote torcido-silla BT-S y bote torcido-silla-silla BT-S-S tienen energías muy cercanas a la conformación de bote-silla-bote B-S-B. Las interconversiones entre las diferentes conformaciones han sido estudiadas por métodos de mecánica molecular y de Monte Carlo.¹⁴

2.6 Heterociclos de diez miembros

La síntesis de complejos que involucran la formación de heterociclos de diez miembros que contienen en su estructura un átomo donador y un átomo aceptor posiciones relativas 1, 6 ha sido recientemente estudiada. Holmes reporta que en compuestos de este tipo se presentan interacciones de tipo transanular entre el átomo donador y el átomo aceptor más cortas que la suma de los radios de van der Waals.^{15,16}

Los heterociclos de diez miembros más abundantes que presentan interacciones transanulares entre átomos donadores y aceptores en posiciones relativas 1,6 son complejos derivados de aminas terciarias (figura 2.6), las cuales se enlazan para formar anillos tricíclicos de seis miembros vía la interacción del nitrógeno hacia el centro metálico (figura 2.6 a) ó con dos grupos para formar anillos bicíclicos de

seis miembros y dejando el tercer grupo para enlazarse a otros átomos aceptores (figura 2.6 b)

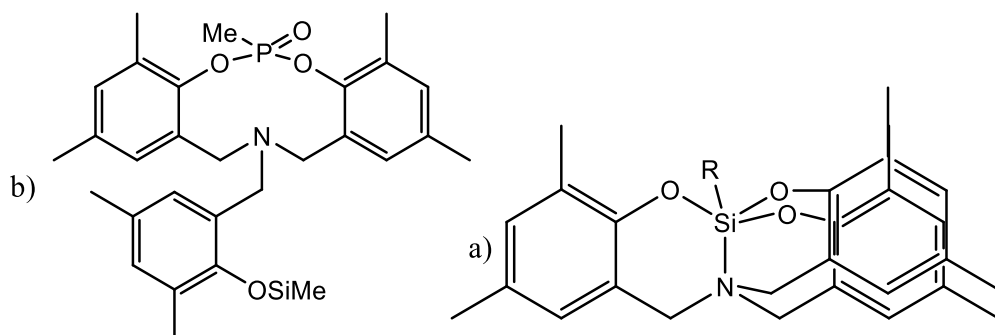


Figura 2.6. Heterociclos de diez miembros con interacciones donador-aceptor

Agapie et al¹⁷ han reportado compuestos de furano, tiofeno o piridina disustituídos con grupos fenolato y formando complejos derivados de tántalo. Como se muestra en la figura 2.7.

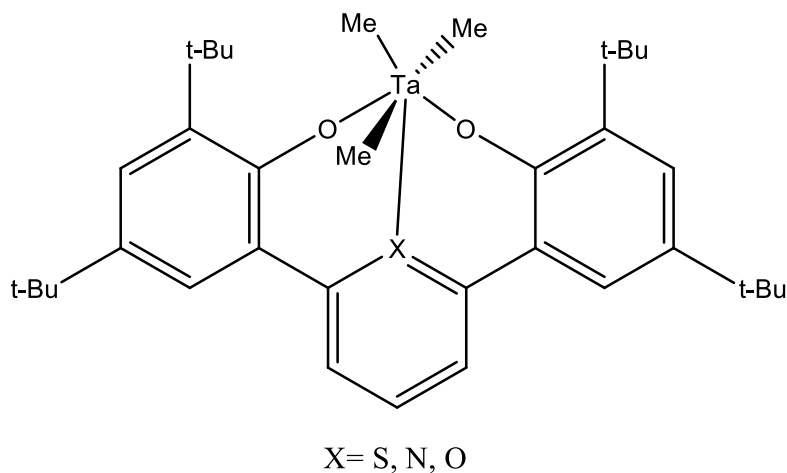


Figura 2.7. Compuestos Heterocíclicos de tántalo

En nuestro grupo de investigación se ha llevado a cabo la síntesis de dibenzoestanecinas⁷, las cuales son compuestos del tipo mostrado en la figura 2.8, en los que se forman ciclos de diez miembros. Un estudio de difracción de Rayos X del compuesto espirocíclico (figura 2.8, derecha) permitió establecer que existe una interacción por parte de los dos átomos donadores hacia el átomo de estaño con un distancias de 3.3110 Å y 3.3474 Å que son valores mayores a la suma de radios covalentes [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{O}) = 2.14 \text{ Å}$]¹⁸ y menores a la suma de los radios de van der Waals [$\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Sn}, \text{O}) = 3.69 \text{ Å}$]¹⁸, por lo que se propuso que los átomos de oxígeno forman enlaces secundarios con el átomo de estaño vía interacciones transanulares del tipo donador-aceptor, con lo cual se puede decir que el modo de coordinación del ligante $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SH})_2$ es tridentado hacia el átomo de estaño. En dicho compuesto la conformación del ciclo de diez miembros se describe como bote torcido-silla.

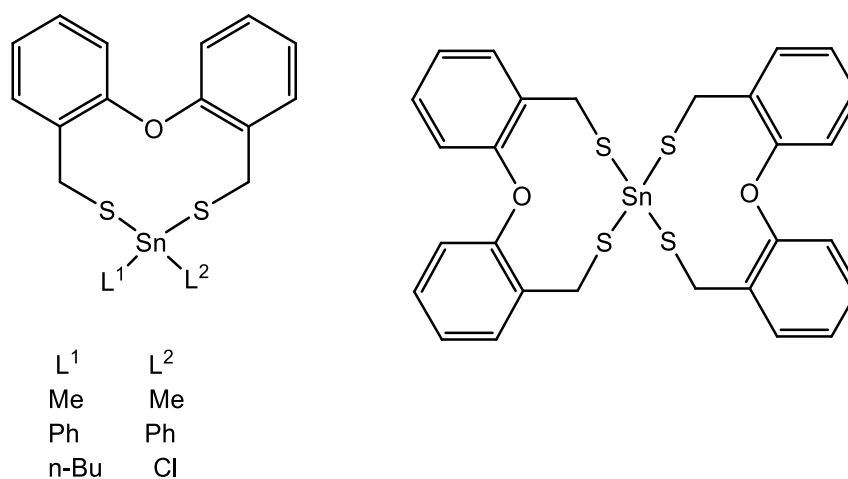


Figura 2.8. Dibenzoestanecinas

Como se mencionó, hay pocos trabajos con ligantes que pueden formar anillos de diez miembros, por lo que en este trabajo se decidió estudiar ligantes flexibles que pudiesen promover una interacción transanular. Así, se sintetizó un ligante basado

en el sistema fenoxatiínico en principio más rígido que el estudiado por Cantillo. Muy pocos compuestos de este tipo han sido estudiados; uno de ellos es el que comprende a compuestos conteniendo aluminio y que han sido estudiados por medio de difracción de rayos X¹⁹, en estos se ha observado la formación de dos anillos quelato de seis miembros donde se observa una interacción Al---O (Figura 2.9).

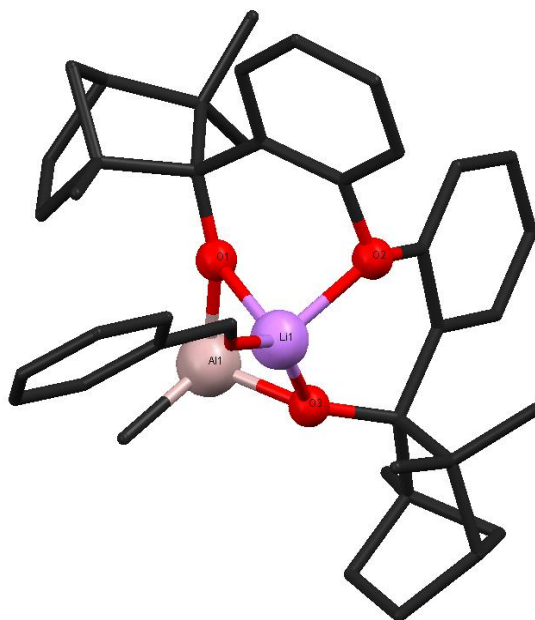


Figura 2.9. Complejo de aluminio con interacciones transanulares

(Los átomos de hidrógenos han sido omitidos)

2.7 Referencias

¹M. E. Amato, A. Grassi, K. J. Irgolic, G. C. Pappalardo, y L. Radicss, *Organometallics* (1993),12, 775.

² E. Aquino Torres, Estudio de la capacidad coordinante del ligante tricíclico S(C₆H₃SH)₂O hacia Ge^{IV}, Sn^{IV} y Ni^{II}. Un ligante tridentado altamente flexible diseñado para la formación de sistemas planos, Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, (2007).

³ <http://www.sumobrain.com/patents/us/Antiviral-compositions-containing-bis-basic/US3882231.html>. Acceso enero de 2010.

-
- ⁴ <http://www.sumobrain.com/patents/wipo/1-substituted-phenoxathiin-derivatives-as/WO1992004897.html>. Acceso Enero de 2011.
- ⁵ J. E. Anderson, E. S. Glazer, D. L. Griffith, R. Knorr y J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* (1969), 12, 1386
- ⁶ L. B. López Feliciano, Hipervalencia en dibenzometalocinas vía interacciones donador-aceptor. Un estudio estructural, Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, (2007).
- ⁷ J. Cantillo Castillo, Estudio de la capacidad coordinante del ligante tricalcogenado $O(C_6H_4CH_2SH)_2$ hacia estaño IV. Efecto del tamaño del heterociclo en la promoción de interacciones secundarias donador-aceptor en dibenzoestanecinas, Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, (2009).
- ⁸ Una revisión extensa se encuentra en R. Cea Olivares, V. García Montalvo, M. M. Moya Cabrera, *Coord. Chem. Rev.* (2005), 249, 859.
- ⁹ U. Kolb, M. Beuter y M. Dräger, *Inorg. Chem.* (1994), 33, 4522.
- ¹⁰ K. Jurkschat, J. Schilling, C. Mäger y A. Tzschach, *Organometallics*. (1994), 7, 38.
- ¹¹ S. González, Estudio estructural de dibenzometalocinas conteniendo elementos de los grupos 14 y 15: Efectos estructurales ocasionados por una interacción intramolecular transanular Donador-Aceptor, Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, (2007).
- ¹² E. Guzmán Percástegui, Hipervalencia en dibenzoestanocinas vía interacciones D—S (D=O, S). Un estudio estructural, Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, (2007).
- ¹³ J. B. Hendrickson *JACS* (1967), 89, 7036.
- ¹⁴ I. Kolossviry, W. C. Guida *J. Am. Chem. Soc.* (1993), 115, 2107.
- ¹⁵ A. Chandrasekaran, R. O. Day y R. R. Holmes, *Inorg. Chem.*, (2000), 39, 5683.
- ¹⁶ N. V. Timosheva, A. Chandrasekaran y R. R. Holmes, *Inorg. Chem.*, (2004), 43, 7403.
- ¹⁷ T. Agapie, M. W. Day y J. E. Bercaw, *Organometallics*, (2008), 27, 6123
- ¹⁸ W. W. Porterfield, *Inorganic Chemistry A Unified Approach*, 2a edición, Academic press, Inc, 1993, p 214.
- ¹⁹ F. Soki, J. M. Neudörfl, B. Goldfuss, *J. Organomet. Chem.*, (2008), 693, 2139.

Objetivos

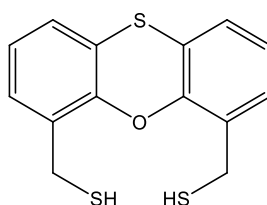
3. Objetivos

3.1 Objetivo general

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

3.2 Objetivos particulares

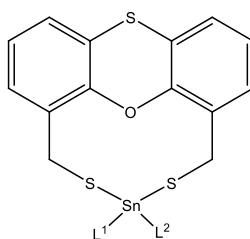
3.2.1 Sintetizar ligantes calcantrénicos del tipo



Fenoxatiin-4,6-dimetanol

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

3.2.2 Realizar reacciones entre ligantes calcantrénicos con diversos compuestos de estaño para obtener compuestos del tipo



L^1, L^2 -(Fenoxatiin-4,6-dimetanolato)estaño(IV)

en donde se puede presentar una interacción transanular 1,6.

3.2.3 Estudiar el efecto de los sustituyentes sobre las propiedades estructurales de las estanecinas.

Parte experimental

4 Parte experimental

4.1 Material y equipo

Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de dinitrógeno mediante el uso de técnicas Schlenk. Los disolventes fueron secados y destilados antes de su uso por técnicas convencionales. Los compuestos organometálicos de estaño fueron adquiridos de Aldrich y fueron utilizados sin ninguna purificación adicional. La fenoxatiina $S(C_6H_4)_2O$ fue preparada a partir de difeniléter y azufre elemental de acuerdo al procedimiento informado.¹ Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Mel temp II y se informan sin corregir. Los espectros se obtuvieron con los siguientes equipos: los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un equipo FT-IR 200 Perkin Elmer spectrophotometer en el intervalo $4000-400\text{ cm}^{-1}$, en solución de $CHCl_3$ en película de CsI para el compuesto **2** y en pastilla de KBr para los compuestos **4–7**. Los espectros Raman fueron obtenidos en un equipo Perkin-Elmer Spectrum GX NIR FT-RAMAN spectrometer con una resolución de 4 cm^{-1} en el intervalo de $3600\text{ a }100\text{ cm}^{-1}$ con potencias de 370 mW para el compuesto **4**, 330 mW para el compuesto **5**, 220 mW para el compuesto **6** y 370 mW para el compuesto **7**. Los espectros de RMN de 1H y $^{13}C\{^1H\}$ se obtuvieron en un espectrofotómetro JEOL Eclipse 400 a una frecuencia de 1H ; 399.78 y $^{13}C\{^1H\}$; 100.53 MHz. Los desplazamientos químicos están dados en ppm, utilizando como referencia la frecuencia del TMS para 1H y $^{13}C\{^1H\}$.

Cristales de buena calidad de los compuestos **5** y **7** fueron crecidos por evaporación lenta de una solución de cloroformo y fueron analizados por difracción de rayos X de monocristal. Los datos fueron colectados a 141 K en un equipo Oxford Diffraction Xcalibur 3 CCD usando una radiación de Mo- $K\alpha$ ($\lambda = 0.71073\text{ Å}$, monocromador de grafito). Los datos fueron integrados, ordenados y promediados mediante el programa CrysAlis². Los datos obtenidos fueron tratados utilizando el

paquete de software SHELXTL NT versión 6.14 utilizando refinamiento de mínimos cuadrados $F^{2.3}$. Los parámetros de desplazamiento de átomos no hidrogenoides fueron refinados anisotrópicamente. Las posiciones de los átomos de hidrógeno fueron fijadas con un parámetro isotrópico común.

4.2 Síntesis de $S(C_6H_3CH_2OH)_2O$ (1).

A una solución de fenoxatiina, $S(C_6H_4)_2O$, (5.0 g, 24.98 mmol) en 75 mL de hexano bajo flujo de dinitrógeno se le adicionó por medio de un embudo de adición de presión compensada N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (11.6 mL, 72.31 mmol). La mezcla se enfrió a 0°C y agitó para posteriormente adicionar muy lentamente una solución de *n*-BuLi en hexano 2.5 M (26 mL, 65 mmol). La reacción se mantuvo a 0°C y en agitación hasta completar 24h; posteriormente, se adicionó paraformaldehído (10.5 g, 350 mmol). La solución se mantuvo en agitación durante 12 h a esa temperatura y posteriormente se reflujo durante 2 h. Al término del tiempo se acidificó la mezcla, se extrajo con diclorometano y se dejó evaporar. El crudo de reacción se sometió a un tratamiento de bromación (*vide infra*).

4.3 Síntesis de $S(C_6H_3CH_2Br)_2O$ (2).

A una solución de ca. 4.2 g (16.3 mmol) de $S(C_6H_3CH_2OH)_2O$ (1) en 50 mL de tolueno se le adicionaron 12.3 mL de HBr al 48% y se mantuvo a reflujo durante 24 h, posteriormente se separaron las dos fases y se dejó evaporar la solución. El residuo se lavó con acetona y se obtuvieron 4 g de un sólido café claro. IR: (película de CsI): ν : 2925, 1586, 1435, 1222, 1211, 1184, 1075, 969, 735, cm^{-1} . RMN: 1H ($CDCl_3$) δ = 7.16 dd [1H, H-5, $^3J_{H5-H4}$ = 7.4 Hz, $^4J_{H5-H3}$ = 1.8 Hz], δ = 7.03 dd [1H, H-3, $^3J_{H3-H4}$ = 7.8 Hz, $^4J_{H3-H5}$ = 1.8 Hz], δ = 6.98 t [1H, H-4, $^3J_{H4-H3}$ = 7.61 Hz,

$^3J_{H4-H5} = 7.54$ Hz], $\delta = 4.73$ s [1H, H-1]; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): $\delta = 149.4$ (C7), 129.4 (C2), 127.4 (C3), 127.1 (C4), 124.8 (C5), 120.2 (C6), 28.0 (C1).

4.4 Síntesis de $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{SH})_2\text{O}$ (3).

A una solución de 4.0 g de **2** (10.36 mmol) en 50 mL de acetona se le adicionaron 3.8 g de tiourea (63.22 mmol) y se mantuvo a reflujo durante 24 h; posteriormente se filtró la solución obteniéndose 2.5 g de la sal de tiourea del compuesto. Esta sal fue disuelta en 50 mL de agua y posteriormente se le agregaron 1.6 g de hidróxido de potasio; la reacción se mantuvo a reflujo durante 24 h, después de lo cual se procedió a acidificar la solución y extraer el compuesto con diclorometano. La solución se dejó evaporar y se obtuvieron 1.5 g de un sólido amarillo claro. RMN: ^1H (CDCl_3) $\delta = 7.1$ dd [1H, H-5, $^3J_{H5-H4} = 6.57$ Hz, $^4J_{H5-H3} = 2.57$ Hz], $\delta = 7.0$ m [2H, H4, H5] $\delta = 4.0$ d [1H, H1, $^3J_{H1-SH} = 7.64$ Hz] $\delta = 2.0$ t [1H, SH, $^3J_{SH-H1} = 7.64$ Hz]; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): $\delta = 149.0$ (C7), 130.2 (C2), 128.1 (C3), 125.8 (C4), 124.7 (C5), 120.2 (C6), 23.7 (C1).

4.5 Síntesis general de $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{SH})_2\text{O}\}\text{SnL}^1\text{L}^2]$

A una solución de **3** en cloroformo se le adiciona el derivado de estaño correspondiente y 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano; la solución se agita durante 24 h. Al término del tiempo la solución se filtra y evapora lentamente para obtener el compuesto $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{SH})_2\text{O}\}\text{SnL}^1\text{L}^2]$ correspondiente.

4.5.1 Síntesis de $[\{S(C_6H_3CH_2SH)_2O\}SnPhCl]$ (4).

3 (0.30 g, 1.02 mmol) en 15 mL de cloroformo. $PhSnCl_3$ (0.17 mL, 1.02 mmol) y 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (0.092 g 0.82 mmol). Rendimiento: 0.19 g (35%). El producto de la reacción descompone a 156°C. Análisis elemental: calculado C = 46.05%, H = 2.9%, experimental: C = 45.47%, H = 2.79%. IR (KBr): ν : 3047, 2955, 2923, 2851, 1585, 1462, 1435, 1234, 1210, 1180, 1068, 914, 692 cm^{-1} . Raman ν : 3063, 2940, 1559, 1219, 1073, 328 cm^{-1} . RMN: 1H ($CDCl_3$) δ = 7.4 m [1H, H9] δ = 7.2 t [1H, H10, $^3J_{H10-H9}$ = 7.70 Hz, $^3J_{H10-H11}$ = 7.70 Hz], δ = 7.1 m [2H, H11, H5], δ = 7.0 t [1H, H4, $^3J_{H4-H3}$ =7.68 Hz, $^3J_{H4-H5}$ =7.68 Hz], δ = 6.8 dd [1H, H3, $^3J_{H3-H4}$ = 7.78 Hz, $^4J_{H3-H5}$ =1.56 Hz], δ = 4.5 d [1H, H1a, $^2J_{H1a-H1b}$ =13.52 Hz], δ = 3.7 d [1H, H1b, $^2J_{H1b-H1a}$ =13.53 Hz]; $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$): δ =146.1 (C7), 141.1 (C8), 133.3 (C9), 130.9 (C2), 130.5 (C11), 129.3 (C10), 127.9 (C3), 125.8 (C4), 125.7 (C5), 119.8 (C6), 28.1 (C1).

4.5.2 Síntesis de $[\{S(C_6H_3CH_2SH)_2O\}SnBu^nCl]$ (5).

3 (0.30 g, 1.02 mmol) en 15 mL de cloroformo, Bu^nSnCl_3 (0.17 mL, 1.02 mmol) y de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (0.092 g, 0.82 mmol). Rendimiento: 0.45 g (87%). El producto de la reacción tiene un punto de fusión que se encuentra en el intervalo de 120-125°C. Análisis elemental: calculado C = 43.09%, H = 3.82%, experimental: C = 43.46%, H = 3.66%. IR (KBr): ν : 3054, 2926, 2854, 1712, 1459, 1435, 1232, 1209, 1176, 1076, 705 cm^{-1} . Raman: ν : 3056, 2966, 2929, 1606, 1217, 1070, 334 cm^{-1} . RMN: 1H ($CDCl_3$) δ =7.1 m [1H, H5], δ =7.1 m [2H, H3, H4], δ =4.5 d [1H, H1a, $^2J_{H1a-H1b}$ =13.53 Hz], δ = 3.7 d [1H, H1b, $^2J_{H1b-H1a}$ =13.57 Hz], δ =1.9 m [1H, H8], δ =1.5 m [1H, H9], δ =1.2 m [1H, H10], δ =0.7 t [1H, H11, $^3J_{H11-H10}$ =7.31 Hz]; $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$): δ =147.3 (C7), 131.8 (C2), 128.3 (C3), 126.3 (C4), 126.3 (C5), 120.3 (C6), 31.6 (C8), 28.4 (C1), 27.6 (C9), 25.7 (C11), 13.5 (C10).

4.5.3 Síntesis de $[\{S(C_6H_3CH_2SH)_2O\}SnPh_2]$ (6).

3 (0.20 g, 0.68 mmol) en 15 mL de cloroformo, Ph_2SnCl_2 (0.23 g, 0.67 mmol) y 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (0.061 g, 0.54 mmol). Rendimiento: 0.22 g (57%). El producto de la reacción tiene un punto de fusión que se encuentra en el intervalo de 145-150°C. Análisis elemental: calculado C = 55.43%, H = 3.58%, experimental: C = 55.52%, H = 3.49%. IR (KBr): ν : 3051, 3018, 2984, 2918, 1586, 1455, 1436, 1234, 1217, 1180, 1073, 997, 697 cm^{-1} . Raman: ν : 3039, 2939, 1609, 1573, 1266, 1225, 1074, 328 cm^{-1} . RMN: 1H ($CDCl_3$) δ =7.3 m [1H, H9], δ =7.2 m [2H, H10, H11], δ =7.1 dd [1H, H5, $^3J_{H5-H4}$ =7.95 Hz, $^4J_{H5-H3}$ =1.38 Hz], δ =6.9 t [1H, H4, $^3J_{H4-H5}$ =7.67 Hz, $^3J_{H4-H3}$ =7.67 Hz], δ =6.7 dd [1H, H3, $^3J_{H3-H4}$ =7.71 Hz, $^4J_{H3-H5}$ =1.57 Hz], δ = 4.1 s [1H, H1]; $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$): δ =147.3 (C7), 138.3 (C8), 135.2 (C9), 130.3 (C2), 129.7 (C11), 128.8 (C10), 128.7 (C3), 125.4 (C4), 124.7 (C5), 119.2 (C6), 25.9 (C1).

4.5.4 Síntesis de $[\{S(C_6H_3CH_2SH)_2O\}SnCl_2]$ (7).

3 (0.20 g, 0.68 mmol) en 15 mL de cloroformo, $SnCl_4$ (0.08 mL, 0.68 mmol) y 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (0.061 g, 0.54 mmol). El producto de la reacción descompone a los 146°C. Análisis elemental: calculado C = 35.03%, H = 2.10%, experimental: C = 35.05%, H = 2.03%. IR (KBr): ν : 2920, 2850, 1585, 1459, 1451, 1435, 1226, 1206, 1172, 1155, 1076, 1058, 967, 675, cm^{-1} . Raman: ν : 3069, 2939, 1609, 1218, 1073, 328 cm^{-1} . RMN: 1H ($CDCl_3$) δ =7.1 s [3H, H3, H4, H5], δ =4.2 s [1H, H1].

4.6 Referencias

¹ Organic Syntheses, Coll. Vol. 2, p.485 (1943); Vol. 18, p.64 (1938).

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

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

Resultados y discusión

5 Resultados y discusión

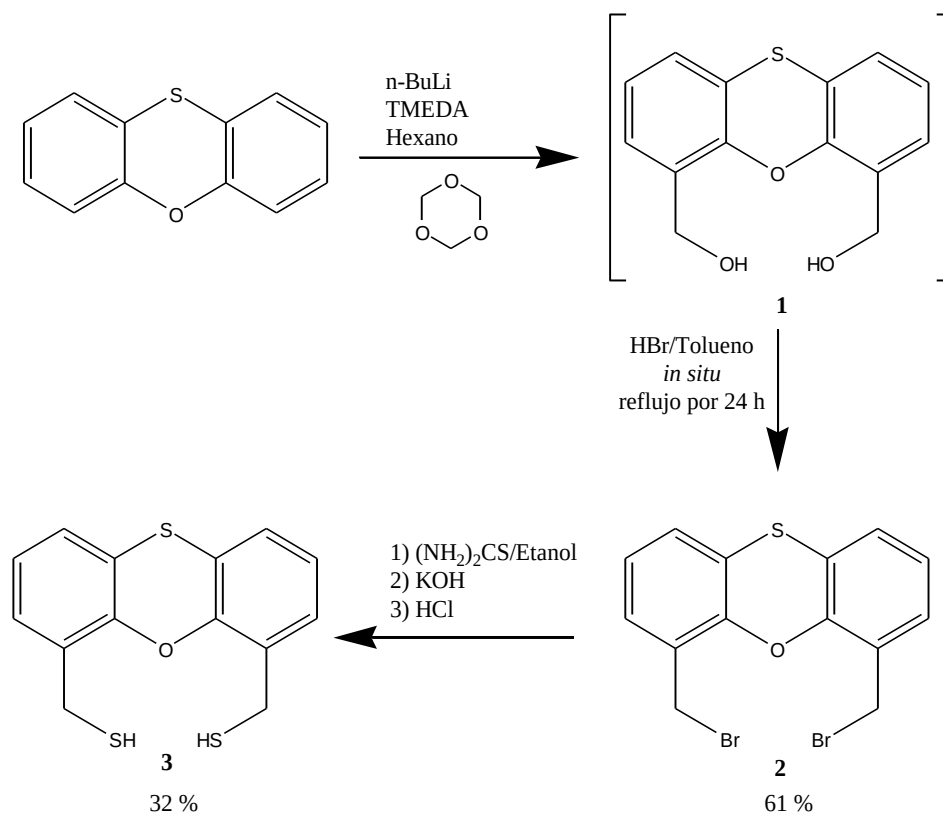
5.1 Síntesis de los precursores y de los complejos.

5.1.1 Síntesis del ligante $S(C_6H_3CH_2SH)_2O$ (**3**)

La síntesis del ligante **3** se describe brevemente a continuación. La primera parte del proceso consiste en preparar el diol **1**, para lo cual se hace reaccionar una solución de fenoxatiina en hexano con $nBuLi$ en presencia de TMEDA a $0\text{ }^{\circ}C$ y con agitación vigorosa, ya que se forma un intermediario ortodilitado de la fenoxatiina. Después se adiciona paraformaldehído $(CH_2O)_n$ en pequeñas porciones y la solución es sometida a una agitación vigorosa durante 12 h; en este paso de la reacción el intermediario formado anteriormente actúa como una base que ataca al polímero de paraformaldehído, lo cual da como resultado la formación de unidades monoméricas de formaldehído que experimentan un ataque nucleofílico al carbonilo por parte del intermediario litiado, originando el alcóxido de litio que es hidrolizado posteriormente con una solución de ácido clorhídrico para reemplazar los átomos de litio por átomos de hidrógeno, con lo cual se obtiene el diol (esquema 5.1).

La síntesis de **2** se llevó a cabo mediante la adición de ácido bromhídrico a una solución de **1** en tolueno. El sistema se sometió a reflujo por 24 h obteniéndose el **2** que fue purificado con etanol para producir un polvo café. La síntesis del compuesto **3** se llevó a cabo a partir de **2**, el cual se hizo reaccionar en solución de etanol con tiourea a reflujo y con agitación vigorosa durante 24 h; en esta parte de la reacción el azufre de la tiourea se une al carbón del metileno, vía una deslocalización del par de electrones libres de uno de los átomos de nitrógeno hacia el átomo de carbono generando una carga negativa en el átomo de azufre que ataca al carbono del metileno desplazando al bromo y este a su vez estabiliza

la carga positiva generada en el nitrógeno; después mediante una hidrólisis básica con una solución de hidróxido de potasio se rompe el enlace de azufre y carbono de tiourea, obteniéndose un tiolato de potasio, el cual se acidifica con una solución de ácido clorhídrico para producir el compuesto **3** como un sólido amarillo.

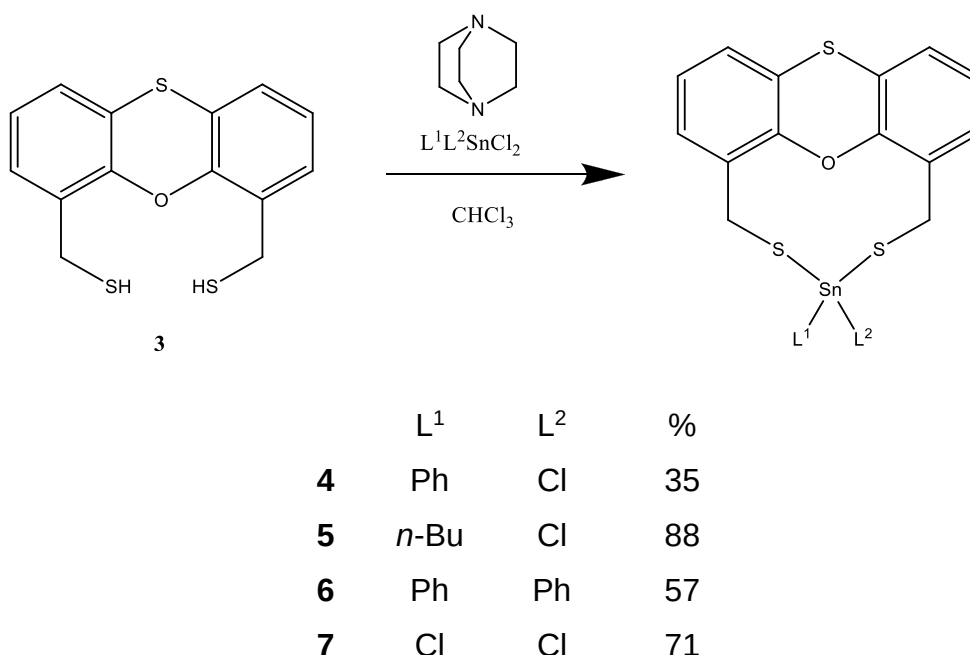


Esquema 5.1. Síntesis del ligante **3**

5.1.2 Síntesis de los compuestos $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{S})_2\text{O}\}\text{SnL}^1\text{L}^2]$ (**4–7**)

Para la síntesis de los compuestos **4–7** se hicieron reaccionar soluciones del compuesto **3** en cloroformo en presencia de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) con butiltricloroestaño, feniltricloroestaño, difenildicloroestaño y tetracloruro de estaño en una relación estequiométrica 1:1, a temperatura

ambiente y con agitación vigorosa durante 24h. En todos los casos el DABCO fue utilizado para desprotonar a los grupos SH de **3** generando cargas negativas en los átomos de azufre, que se comportan como bases blandas y atacan al centro metálico, formándose los compuestos correspondientes (**4-7**); el clorhidrato de DABCO es separado. Los productos de reacción **4-7** fueron purificados con carbón activado y pasados por una columna de sulfato de sodio anhidro. Después de que el cloroformo se evaporó lentamente se obtuvieron los compuestos **4** y **6** como sólidos blancos y los compuestos **5** y **7** como cristales incoloros y amarillos respectivamente (Esquema 5.2).



Esquema 5.2. Síntesis de los compuestos $[\{S(C_6H_3CH_2S)_2O\}SnL^1L^2]$

5.2 Espectroscopía infrarroja

La asignación de las bandas en los espectros de infrarrojo fueron asignadas por comparación con compuestos similares preparados en el grupo de investigación.

5.2.1 $S(C_6H_3CH_2Br)_2O$ (2).

El espectro del compuesto **2** fue obtenido en solución en película de CsI y muestra una banda con intensidad débil en 2925 cm^{-1} la cual fue asignada a la tensión del enlace C-H del metileno del ligante; la banda en 1586 cm^{-1} con intensidad débil y la banda en 1435 cm^{-1} con intensidad fuerte fueron asignadas a la tensión C=C en el anillo aromático; las bandas en 1222 y 1211 cm^{-1} con intensidad fuerte así como la banda en 1184 cm^{-1} con intensidad media fueron asignadas a la tensión simétrica del sistema C-O-C; la banda en 1075 cm^{-1} con intensidad media y la banda en 969 cm^{-1} con intensidad débil fueron asignadas a la tensión asimétrica del sistema C-O-C; la banda en 735 cm^{-1} con intensidad media fue asignada a la tensión S-C¹ (Figura 5.1).

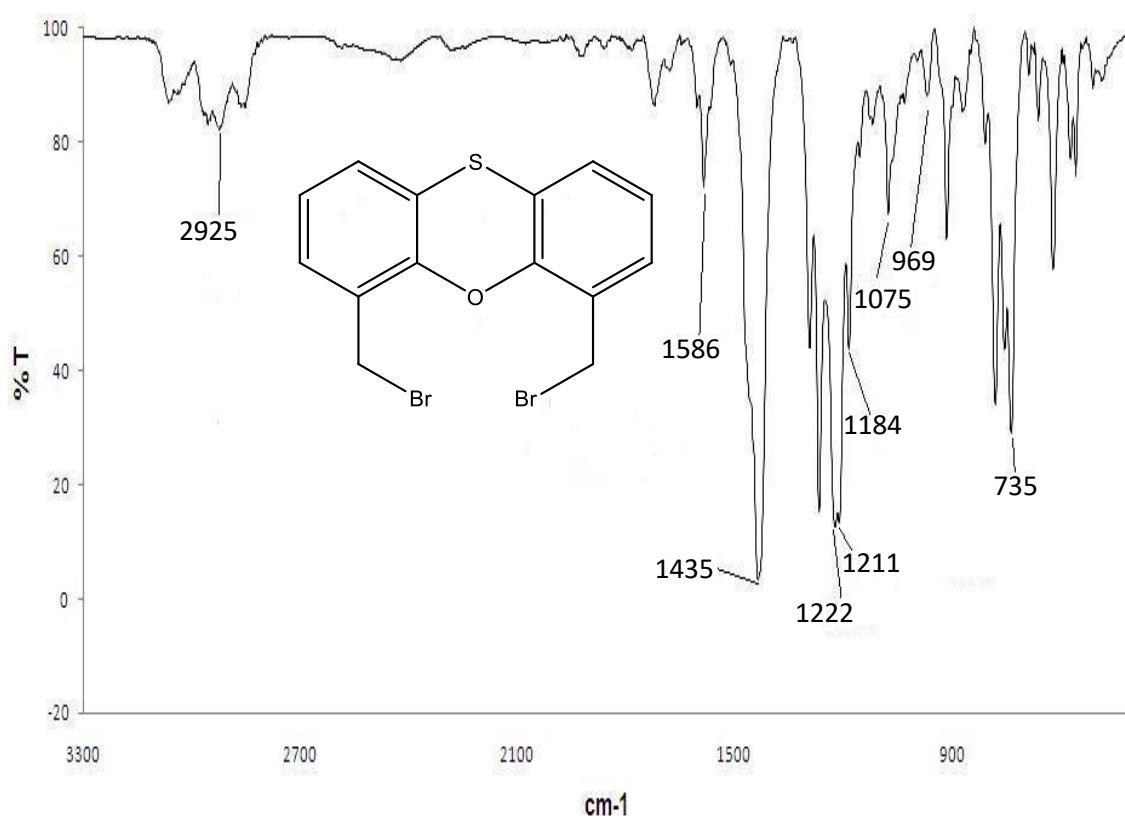


Figura 5.1 Espectro de infrarrojo del compuesto **2**

5.2.2 [$\{S(C_6H_3CH_2S)_2O\}SnPhCl$] (**4**).

El espectro del compuesto **4** obtenido en pastilla de KBr muestra una banda débil en 3047 cm^{-1} , la cual fue asignada a la tensión del enlace C-H del anillo aromático del sustituyente fenilo; también muestra tres bandas con intensidad fuerte en 2955 , 2923 y 2851 cm^{-1} , las cuales fueron asignadas a la tensión del enlace C-H del metileno del ligante; la banda en 1585 cm^{-1} con intensidad débil, así como las bandas en 1462 y 1435 cm^{-1} con intensidad fuerte fueron asignadas para la tensión C=C en el anillo aromático; las bandas en 1234 , 1210 y 1180 cm^{-1} con intensidad fuerte fueron asignadas a la tensión simétrica del sistema C-O-C; las bandas en 1068 y 914 cm^{-1} con intensidad media, fueron asignadas a la tensión asimétrica del sistema C-O-C; la banda en 692 cm^{-1} con intensidad media fue asignada a la tensión del enlace S-C del ligante (Figura 5.2). La ausencia de la banda esperada en $2,560\text{ cm}^{-1}$ es indicativa de la unión del **3** hacia el estaño.

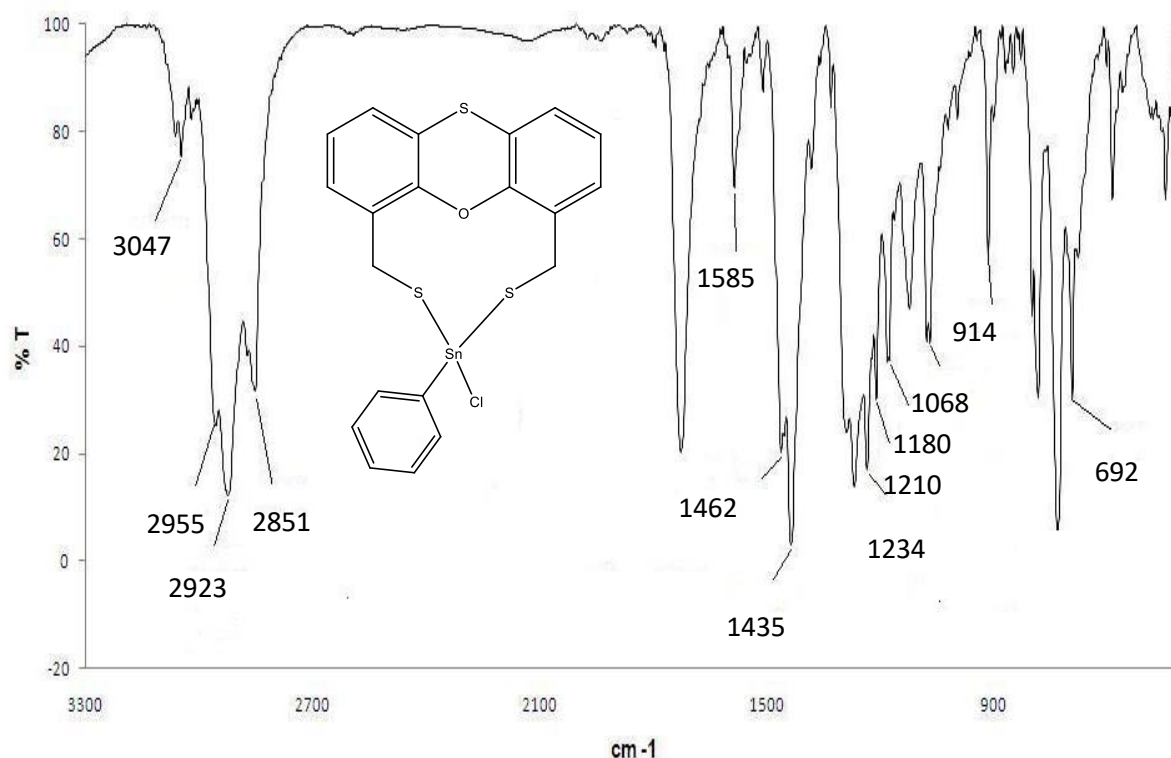


Figura 5.2 Espectro de infrarrojo del compuesto **4**

5.2.3 [$\{S(C_6H_3CH_2S)_2O\}SnBu^nCl$] (**5**).

El espectro del compuesto **5** obtenido en pastilla de KBr muestra una banda débil en 3054 cm^{-1} , la cual fue asignada a la tensión del enlace C-H del anillo aromático; también muestra dos bandas con intensidad débil en 2926 y 2854 cm^{-1} las cuales fueron asignadas a las tensiones de los enlaces C-H del grupo butilo y el metileno del ligante; la banda en 1718 cm^{-1} con intensidad débil, así como las bandas en 1459 y 1435 cm^{-1} con intensidad media fueron asignadas para la tensión C=C en el anillo aromático; las bandas en 1232 , 1209 y 1176 cm^{-1} con intensidad media fueron asignadas a la tensión simétrica del sistema C-O-C; la banda en 1076 cm^{-1} con intensidad débil fue asignada a la tensión asimétrica del sistema C-O-C; la banda en 705 cm^{-1} con intensidad media fue asignada a la tensión del enlace S-C del ligante (Figura 5.3). La ausencia de la banda esperada en $2,560\text{ cm}^{-1}$ es indicativa de la unión del 3 hacia el estaño.

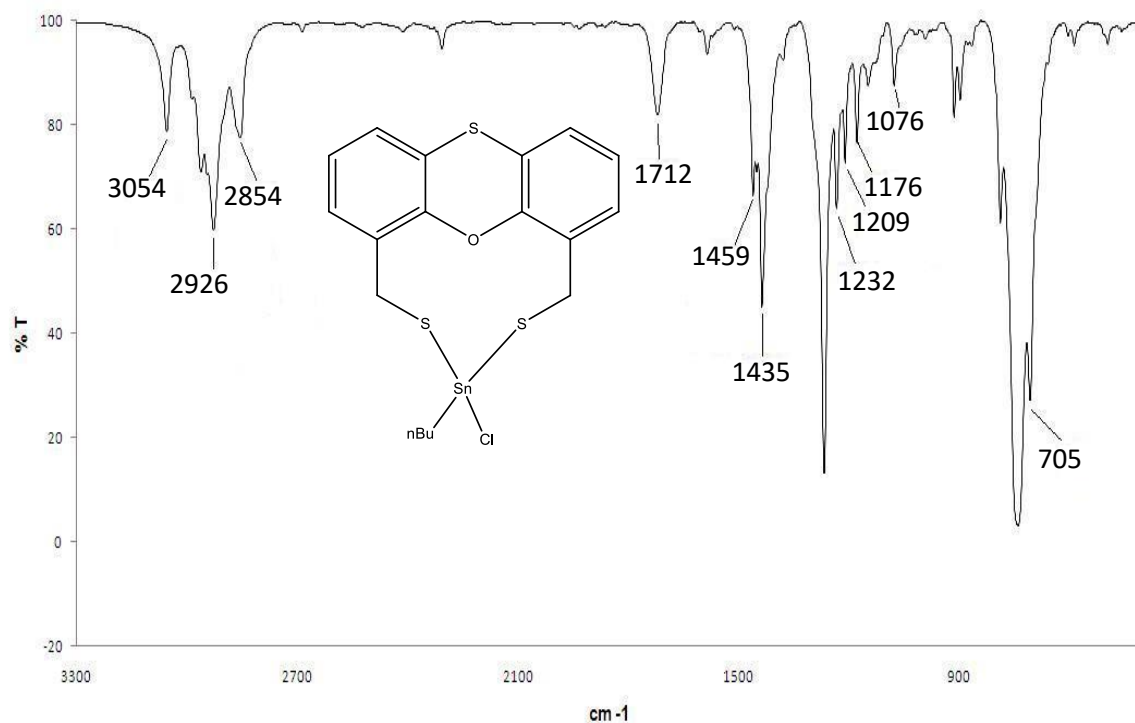


Figura 5.3 Espectro de infrarrojo del compuesto **5**

5.2.4 [$\{S(C_6H_3CH_2S)_2O\}SnPh_2$] (6).

El espectro del compuesto **6** obtenido en pastilla de KBr muestra dos bandas con intensidad débil en 3051 y 3018 cm^{-1} las cuales fueron asignadas a la tensión del enlace C-H de los grupos aromáticos tanto del ligante como de los sustituyentes fenilo; la banda en 2984 cm^{-1} con intensidad débil y la banda en 2918 cm^{-1} con intensidad media fueron asignadas a la tensión C-H del metileno del ligante; la banda con intensidad débil en 1586 cm^{-1} , la banda con intensidad media en 1455 cm^{-1} y la banda con intensidad fuerte en 1436 cm^{-1} fueron asignadas a la tensión C=C en el anillo aromático; la banda en 1234 cm^{-1} con intensidad fuerte y las bandas en 1217 y 1180 cm^{-1} con intensidad media fueron asignadas a la tensión simétrica del sistema C-O-C; la banda en 1073 cm^{-1} con intensidad media y la banda en 997 cm^{-1} con intensidad débil fueron asignadas a la tensión asimétrica del sistema C-O-C; la banda en 697 cm^{-1} con intensidad fuerte fue asignada a la tensión en el enlace S-C del ligante (Figura 5.4). La ausencia de la banda esperada en 2, 560 cm^{-1} es indicativa de la unión del 3 hacia el estaño.

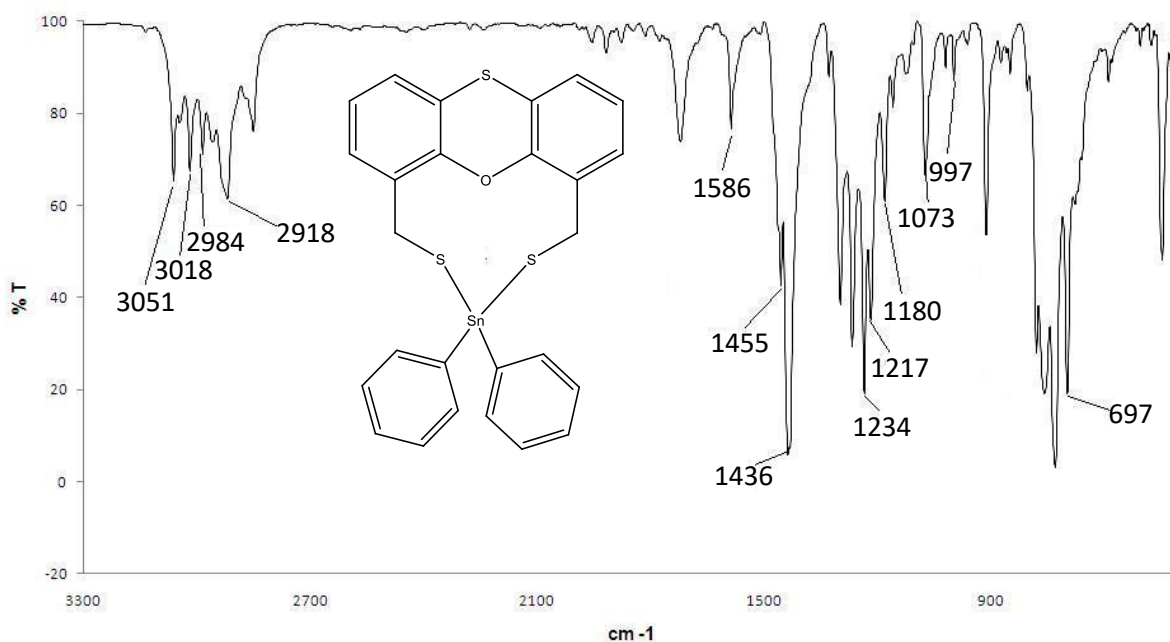


Figura 5.4 Espectro de infrarrojo del compuesto **6**

5.2.5 [$\{S(C_6H_3CH_2S)_2O\}SnCl_2$] (7).

El espectro de IR del compuesto **7** obtenido en pastilla de KBr se observan dos bandas con intensidad media en 2920 y 2850 cm^{-1} , las cuales fueron asignadas a la tensión C-H del metileno del ligante. Las bandas esperadas para la vibración C-H del sistema aromático no fueron observadas posiblemente debido a que el bromuro de potasio tenía una cantidad de humedad significativa. La banda en 1585 cm^{-1} con intensidad débil y las bandas en 1459 , 1451 y 1435 cm^{-1} con intensidad fuerte fueron asignadas a la tensión C=C del anillo aromático; las bandas en 1226 , 1206 y 1172 cm^{-1} con intensidad fuerte, así como la banda en 1155 cm^{-1} con intensidad media fueron asignadas a la tensión simétrica del sistema C-O-C; la banda en 1076 cm^{-1} con intensidad media fue asignada a la tensión asimétrica del sistema C-O-C; la banda en 675 cm^{-1} con intensidad media fue asignada a la tensión S-C del ligante (Figura 5.5). La ausencia de la banda esperada en $2,560\text{ cm}^{-1}$ es indicativa de la unión del 3 hacia el estaño.

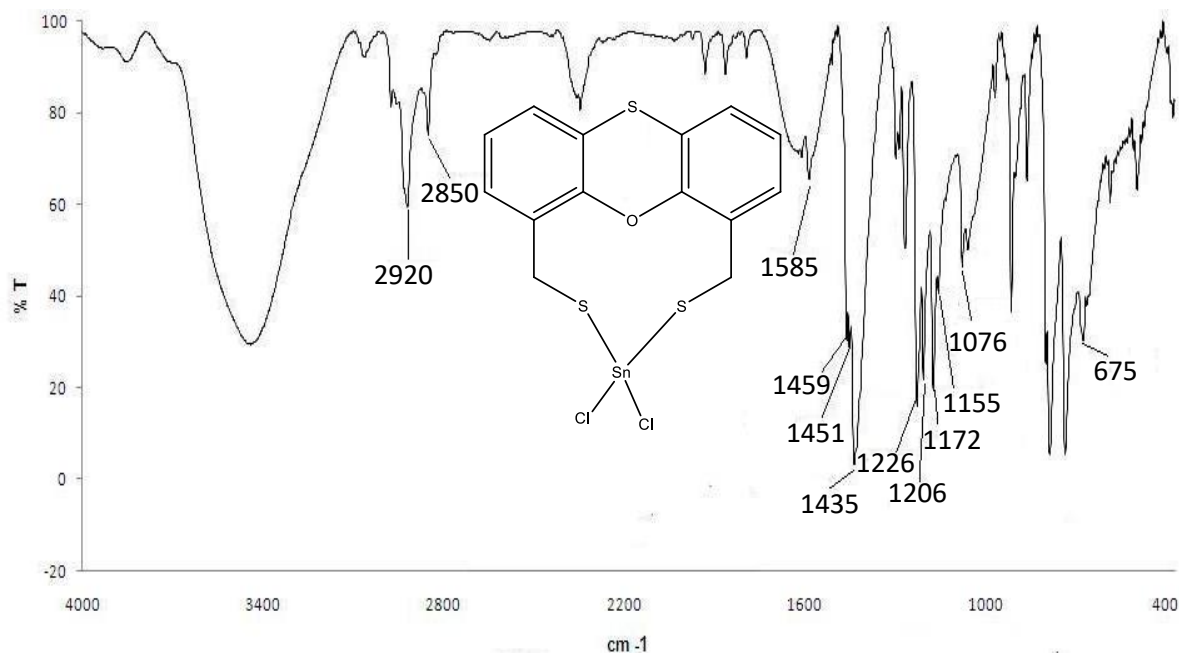


Figura 5.5 Espectro de infrarrojo del compuesto **7**

5.3 Espectroscopía Raman

5.3.1 $[\{S(C_6H_3CH_2S)_2O\}SnPhCl]$ (4).

El espectro del compuesto **4** muestra una banda en 3063 cm^{-1} , la cual es asignada para la tensión C-H del anillo aromático; en 2940 cm^{-1} se observa una banda, la cual fue asignada a la tensión C-H del metileno del ligante; en 1559 cm^{-1} se observa una banda, la cual fue asignada a la tensión C=C del sistema aromático; en 1219 cm^{-1} se observa una banda, la cual fue asignada a la tensión asimétrica del sistema C-O-C; en 1073 cm^{-1} se observa una banda, la cual fue asignada para la tensión simétrica del sistema C-O-C; en 328 cm^{-1} se observa una banda la cual fue asignada a la tensión S-Sn de acuerdo a la literatura^{2,3} se encuentra en el intervalo de $320\text{ a }370\text{ cm}^{-1}$. (Figura 5.6).

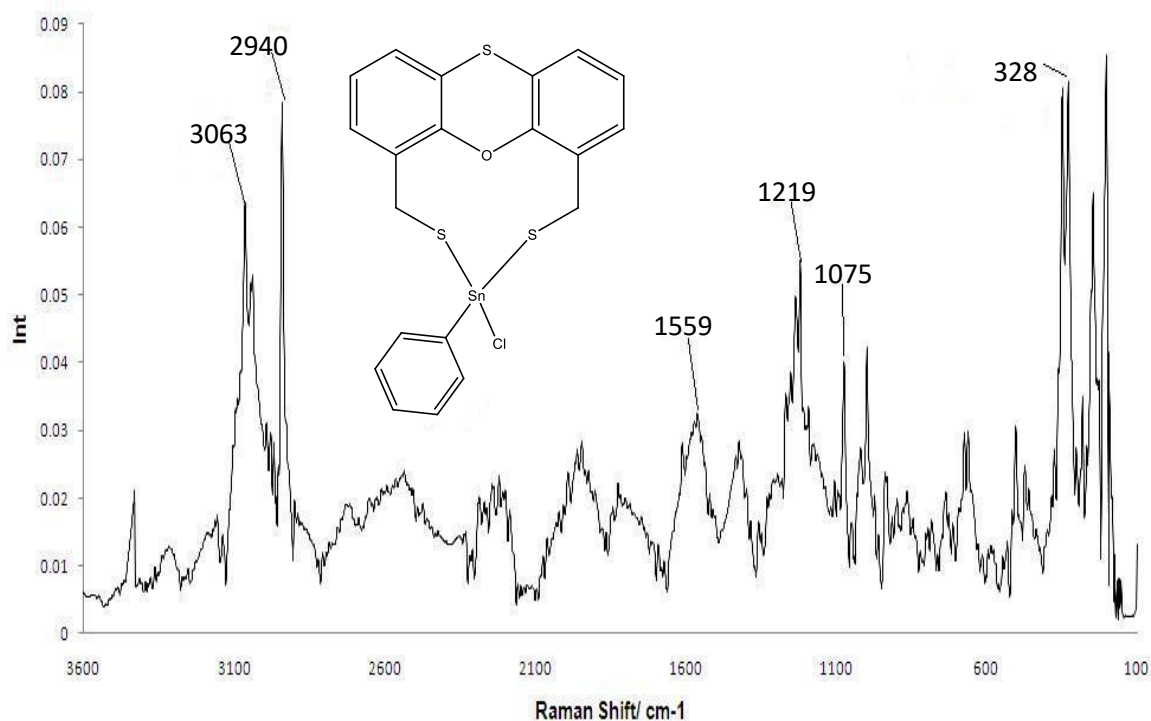


Figura 5.6 Espectro Raman del compuesto **4**

5.3.2 $[\{S(C_6H_3CH_2S)_2O\}SnBu^nCl]$ (5).

El espectro del compuesto **5** muestra una banda en 3056 cm^{-1} , la cual es asignada para la tensión C-H del sistema aromático; en 2966 y 2929 cm^{-1} se observan dos bandas, las cuales fueron asignadas para las tensiones C-H del metileno del ligante como las del grupo butilo; en 1606 cm^{-1} se observa una banda, la cual fue asignada a la tensión C=C del sistema aromático; en 1217 cm^{-1} se observa una banda, la cual fue asignada a la tensión asimétrica del sistema C-O-C; en 1070 cm^{-1} se observa una banda, la cual es asignada a la tensión simétrica del sistema C-O-C; en 334 cm^{-1} se observa una banda, la cual es asignada a la tensión S-Sn (Figura 5.7).

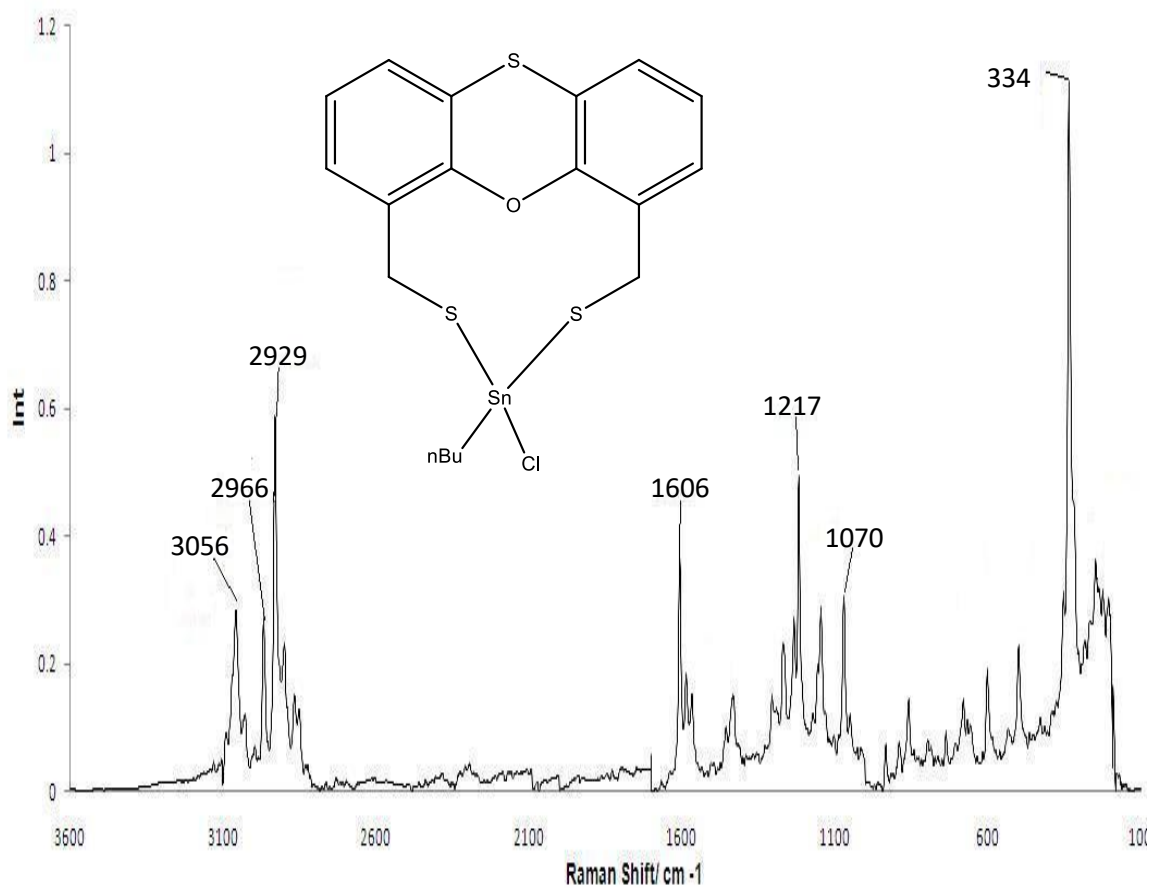


Figura 5.7 Espectro Raman del compuesto **5**

5.3.3 [$\{S(C_6H_3CH_2S)_2O\}SnPh_2$] (**6**).

El espectro del compuesto **6** muestra una banda en 3039 cm^{-1} , la cual es asignada a la tensión C-H del sistema aromático del ligante y de los sustituyentes; en 2939 cm^{-1} se observa otra banda, la cual fue asignada a la tensión C-H del metileno del ligante; en 1609 y 1573 cm^{-1} se observan dos bandas, las cuales fueron asignadas a la tensión C=C del sistema aromático del ligante y los sustituyentes; en 1266 y 1225 cm^{-1} se observan dos bandas, las cuales fueron asignadas a la tensión asimétrica del sistema C-O-C; en 1074 cm^{-1} se observa una banda, la cual fue asignada a la tensión simétrica del sistema C-O-C; en 328 se observa una banda, la cual es asignada a la tensión S-Sn (Figura 5.8).

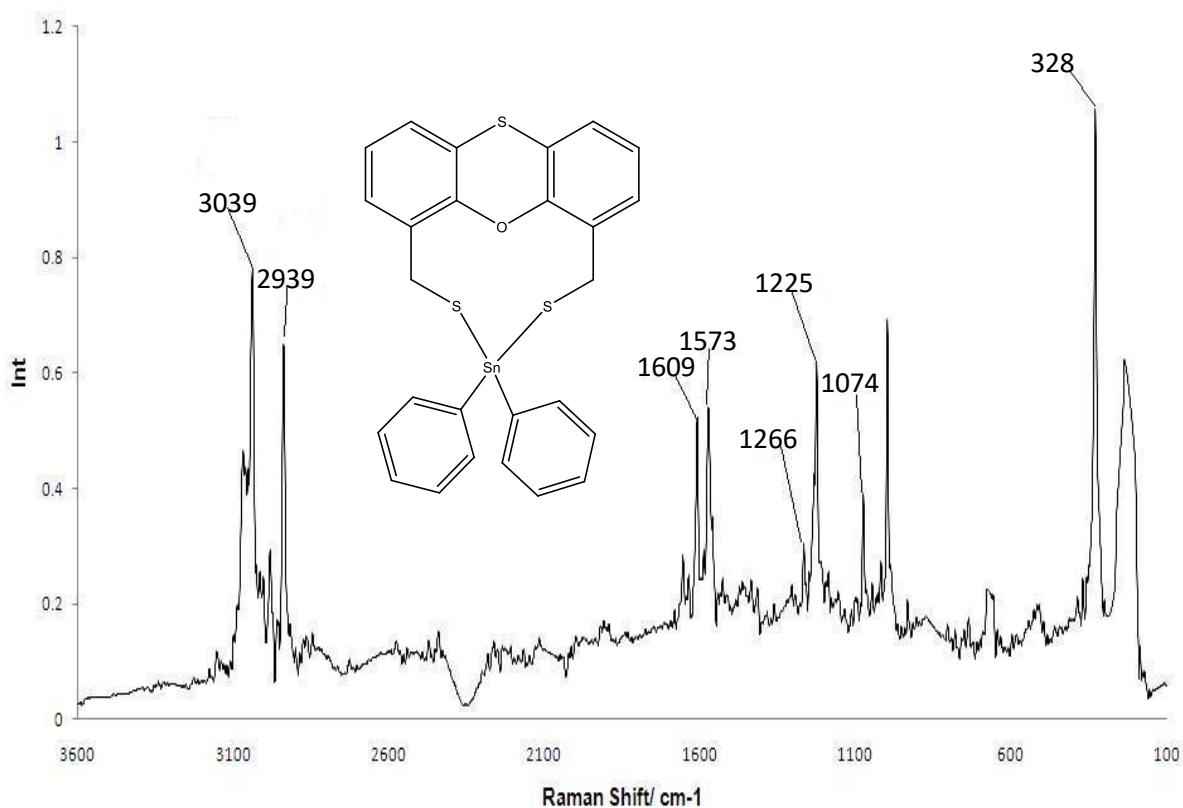


Figura 5.8 Espectro Raman del compuesto **6**

5.3.4 [$\{S(C_6H_3CH_2S)_2O\}SnCl_2$] (7).

El espectro del compuesto **7** muestra una banda en 3069 cm^{-1} , la cual fue asignada a la tensión C-H del sistema aromático; en 1935 cm^{-1} se observa otra banda, la cual es asignada a la tensión C-H del metileno del ligante; en 1609 cm^{-1} se observa una banda, la cual fue asignada a la tensión C=C del sistema aromático; en 1218 cm^{-1} se observa una banda, la cual fue asignada a la tensión asimétrica del sistema C-O-C; en 1073 cm^{-1} se observa una banda, la cual fue asignada a la tensión simétrica del sistema C-O-C; en 334 cm^{-1} se observa una banda, la cual es asignada para la tensión S-Sn (Figura 5.9).

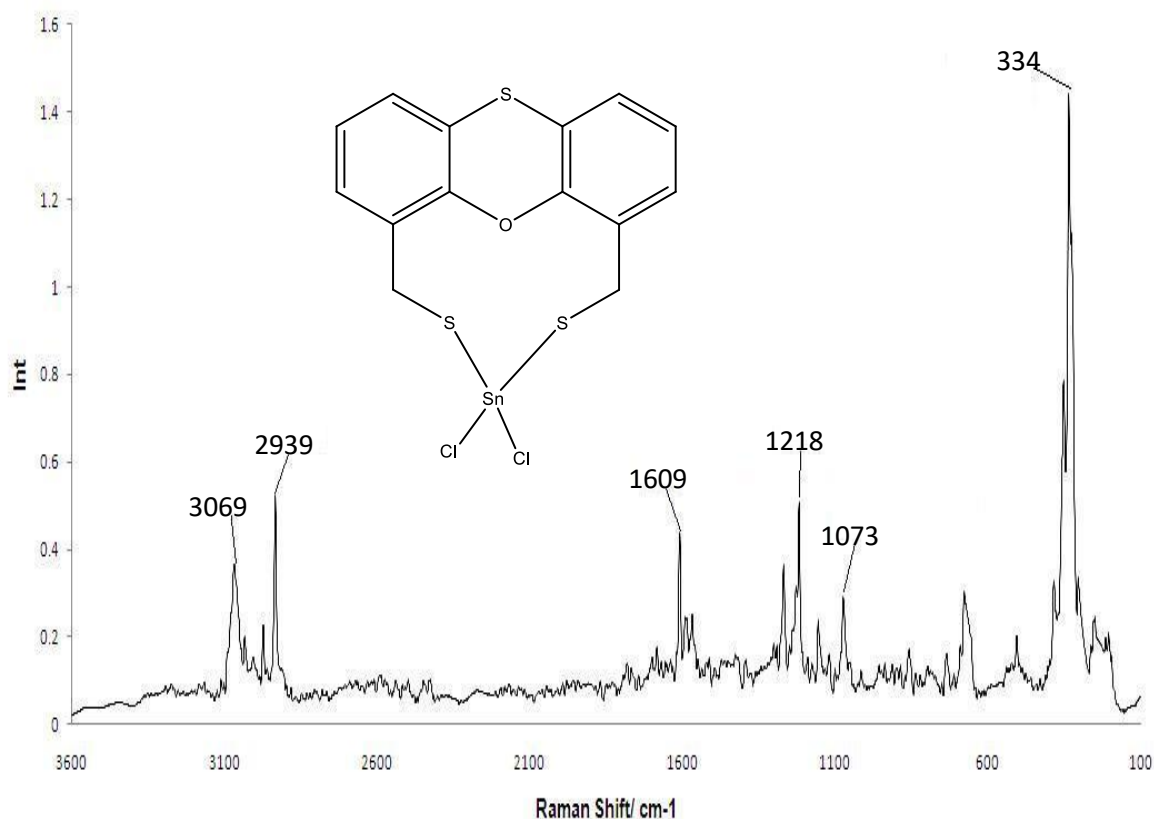
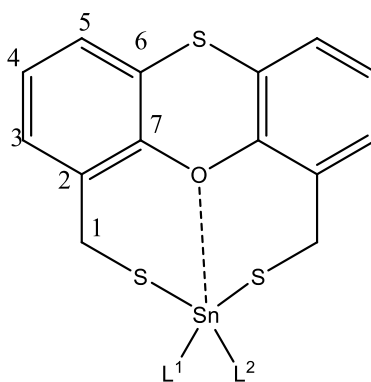


Figura 5.9 Espectro Raman del compuesto **7**

5.4 Resonancia magnética nuclear de ^1H

Para realizar el análisis conjunto de los espectros una vez que fueron resueltos y poder hacer comparaciones del sistema de protones y carbonos en común de los compuestos que aquí se informan, se presenta a continuación un modelo general del sistema de moléculas estudiado con la numeración empleada.



5.4.1 RMN ^1H de $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{Br})_2\text{O}$ (**2**).

El espectro de RMN de ^1H del compuesto **2** obtenido en CDCl_3 a temperatura ambiente muestra tres señales para un sistema *ortodisustituido* en la zona de aromáticos, indicando que los fragmentos $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2$ son equivalentes en disolución. El protón H3 debido a que se encuentra en posición *meta* al átomo de oxígeno experimenta un efecto de desprotección por este átomo y efectos de protección por parte del azufre en posición *para* y por parte del grupo CH_2Br en posición *orto*, por tal motivo el hidrógeno es desplazado a frecuencias más altas que las otras señales y se observa como doble de dobles en 7.16 ppm. La siguiente señal se asignó a H5 en 7.03 ppm como doble de dobles y presenta el mismo efecto por parte de los tres grupos; la decisión de asignar de esta manera

los protones se debió a la consideración de la mayor protección del hidrógeno *meta* al azufre. En 6.98 ppm se encuentra la última señal asignada para H4 como una triple, la cual se encuentra protegida por el átomo de oxígeno y desprotegida por los átomos de azufre y metilo. En la zona de alifáticos se encuentra una señal simple en 4.73 ppm la cual pertenece a los hidrógenos H1. Las bandas laterales a esta señal se deben a un problema de homogeneidad del campo magnético (Figura 5.10).

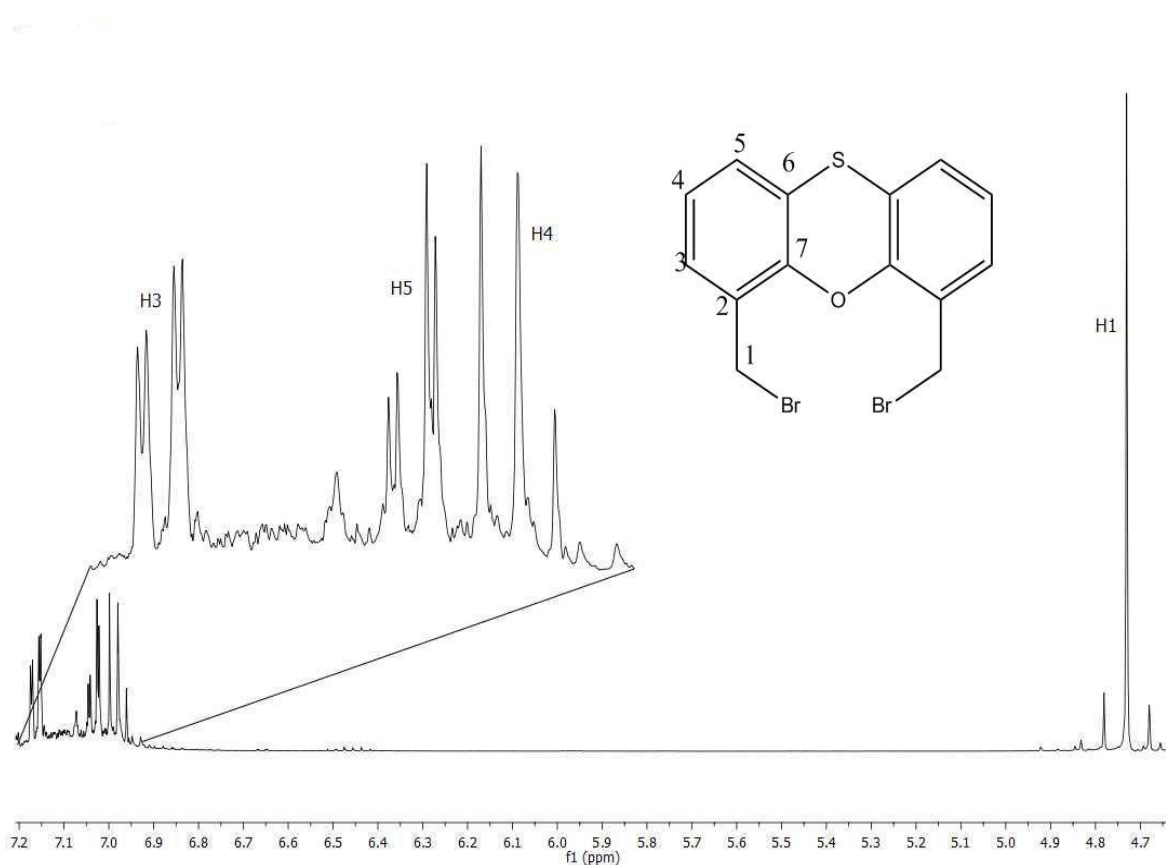


Figura 5.10 Espectro de RMN de ^1H del compuesto **2** en CDCl_3 a temperatura ambiente

5.4.2 RMN ^1H de $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{SH})_2\text{O}$ (**3**).

El espectro de RMN de ^1H del compuesto **3** obtenido en CDCl_3 a temperatura ambiente muestra tres señales para un sistema *orto* disustituido en la zona de aromáticos; la señal a frecuencias más altas es asignada a H3 y se observa como doble de dobles en 7.12 ppm. El multiplete en 6.98 ppm fue asignado a los protones H4 y H5. En la zona de alifáticos se observa una señal doble en 3.89 ppm para H1 con una constante de acoplamiento de 7.6 Hz y en 1.99 ppm se observa una señal triple para el protón del grupo SH debido al acoplamiento con los protones del metileno (Figura 5.11).

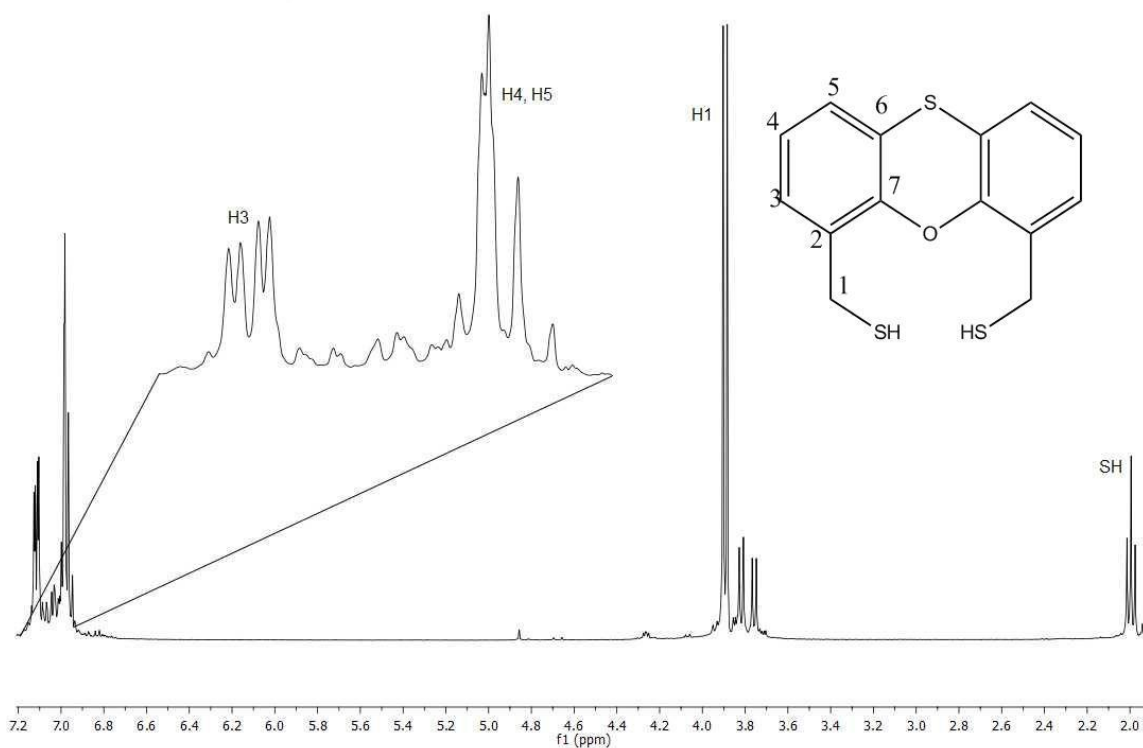


Figura 5.11 Espectro de RMN de ^1H del compuesto **3** en CDCl_3 a temperatura ambiente

5.4.3 RMN de ^1H de $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{S})_2\text{O}\}\text{SnPhCl}]$ (4).

El espectro de RMN de ^1H del compuesto **4** obtenido en CDCl_3 a temperatura ambiente muestra seis señales en la zona de aromáticos, de las cuales tres corresponden al sistema aromático del ligante y las tres restantes al grupo fenilo unido al átomo de estaño. La señal a frecuencia más alta es asignada a H11 y se observa una señal múltiple ancha en 7.38 ppm, la señal triple en 7.20 ppm se asignó a H10; en 7.11 ppm se observa una señal doble de dobles la cual es asignada a H3; en 7.10 ppm se observa una señal doble de dobles que es asignada a H9; en 6.98 ppm se observó una señal triple asignada a H4; en 6.77 ppm se observa una señal doble de dobles la cual se asignó a H5. En la zona de alifáticos se encuentran dos señales una en 4.45 ppm como una doble la cual es asignada a H1_a, en 3.70 ppm se encuentra otra señal doble la cual es asignada a H1_b, lo cual muestra que los protones H1 no son equivalentes en solución, ambas señales muestran señales satélite por el acoplamiento con el átomo de estaño ($^3J_{\text{H1a-}^{119}\text{Sn}}=19\text{ Hz}$) y ($^3J_{\text{H1b-}^{119}\text{Sn}}=147\text{ Hz}$) respectivamente (Figura 5.12). En todos los espectros de RMN de ^1H la asignación de H1_a y H1_b es arbitraria y solo se uso para reportar desplazamientos y constantes de acoplamiento

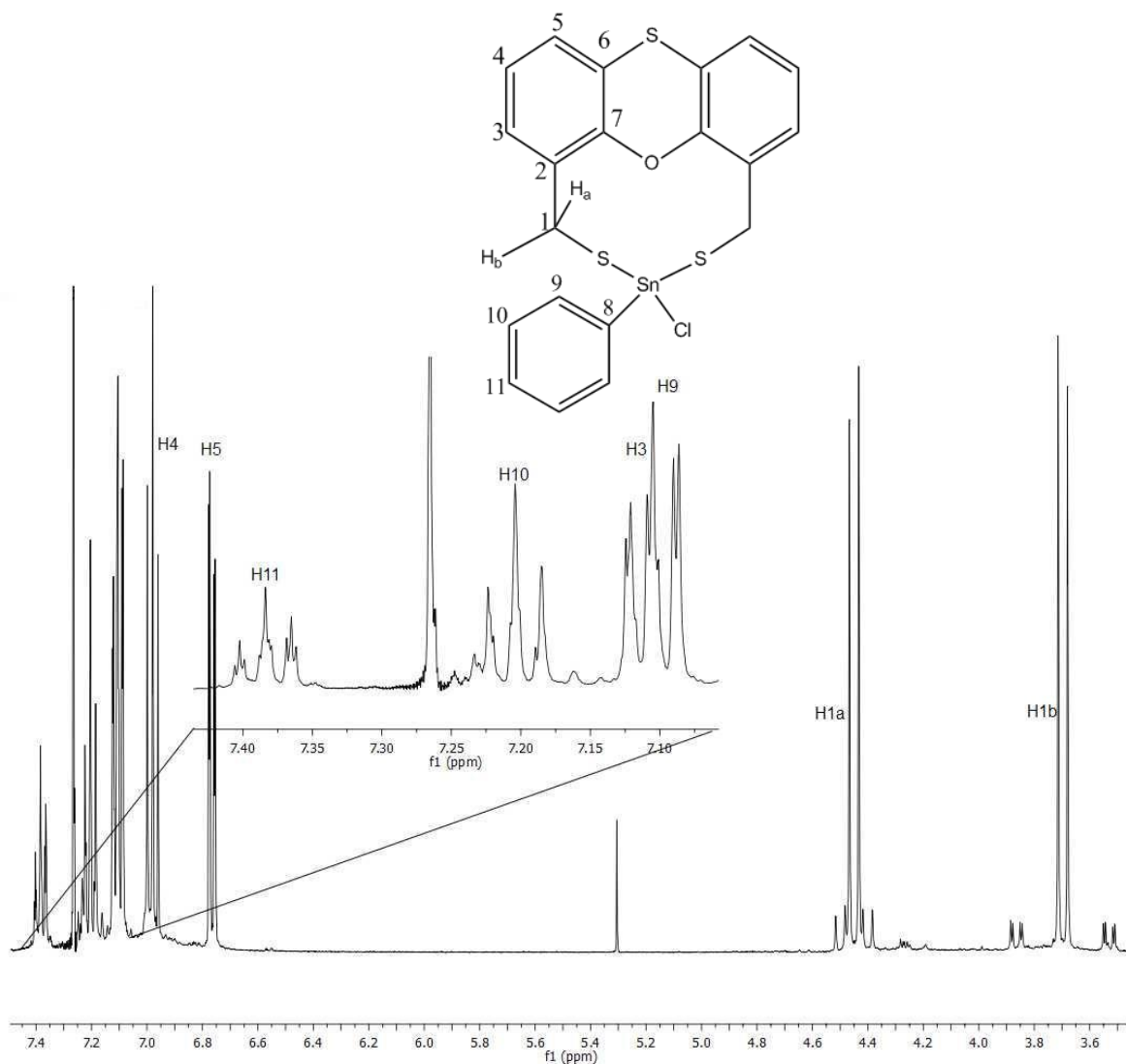


Figura 5.12 Espectro de RMN de ^1H del compuesto **4** en CDCl_3 a temperatura ambiente

5.4.4 RMN de ^1H de $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{S})_2\text{O}\}\text{SnBu}^n\text{Cl}]$ (**5**)

El espectro de RMN de ^1H del compuesto **5** obtenido en CDCl_3 a temperatura ambiente muestra tres señales en la zona de aromáticos, las cuales corresponden al sistema aromático del ligante; la señal a frecuencia más alta es asignada a H4 se observa como triple en 7.13 ppm, la señal doble en 7.09 ppm se asignó a H3, la señal doble en 7.08 ppm se asignó a H5. En la zona de alifáticos se observan seis

señales, dos de las cuales corresponden a los hidrógenos metilénicos del ligante, la señal doble en 4.46 ppm es asignada para H1_a, la siguiente señal se observa como una doble en 3.65 ppm la cual es asignada para H1_b, esto demuestra que H1_a y H1_b no son equivalentes en solución, además, las señales en 3.65 y 4.46 ppm presenta señales satélite por el acoplamiento con el átomo de estaño ($^3J_{H1a-119Sn}=18$ Hz) y ($^3J_{H1b-119Sn}=130$ Hz) respectivamente, la siguiente señal en 1,88 ppm se observa como triple y es asignada a H8 esta señal presenta un acoplamiento con estaño ($^2J_{H8-119Sn}=32$ Hz), la señal en 1.45 ppm se observa como una doble de doble de dobles y es asignada a H9, la siguiente señal en 1.24 ppm se observa como doble de triples y es asignada a H10, la señal en 0.75 ppm se observa como una triple la cual es asignada a H11 (Figura 5.13).

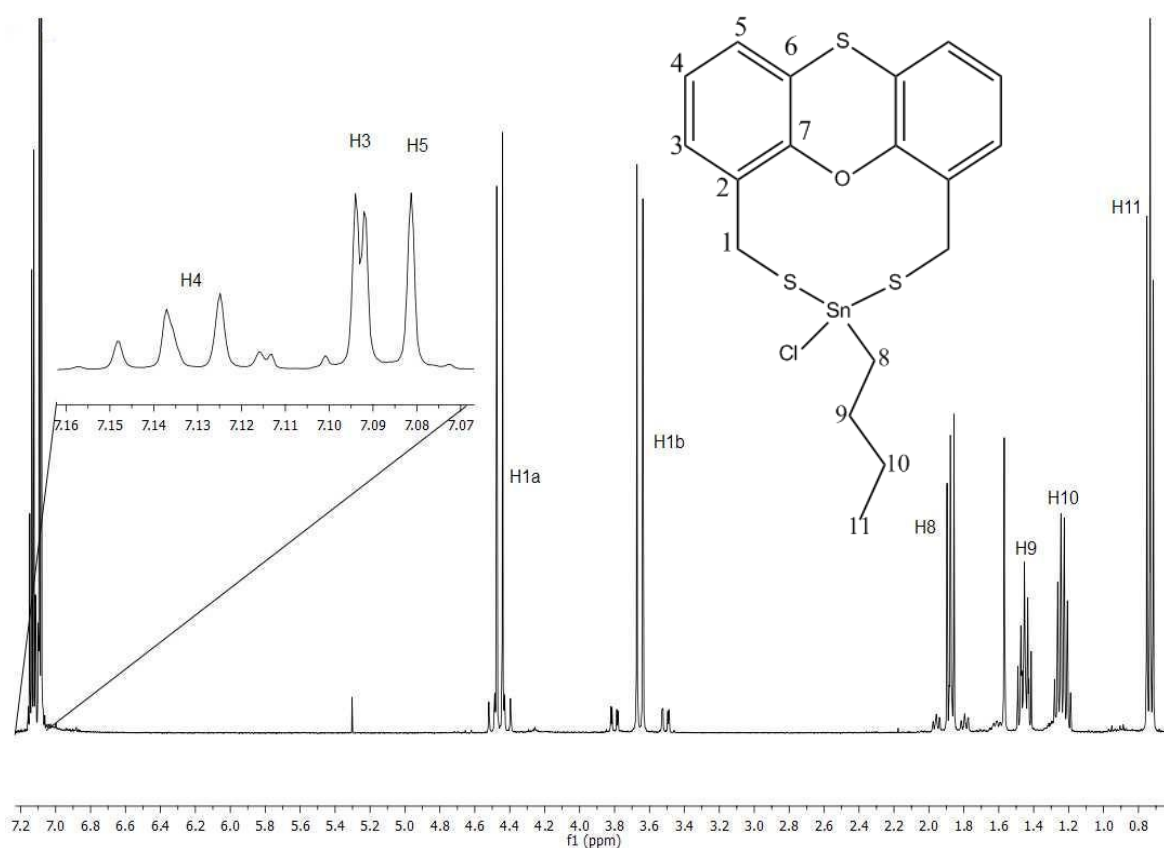


Figura 5.13 Espectro de RMN de 1H del compuesto **5** en $CDCl_3$ a temperatura ambiente

5.4.5 RMN de ^1H de $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{S})_2\text{O}\}\text{SnPh}_2]$ (**6**)

El espectro de RMN de ^1H del compuesto **6** obtenido en CDCl_3 a temperatura ambiente muestra cinco señales en la zona de aromáticos, de las cuales dos corresponden al sistema aromático del ligante, dos para el sistema aromático de los sustituyentes fenilo y en una de ellas se encuentran un protón del ligante y uno del sustituyente. La señal a frecuencias más altas es asignada a H11, la cual se observa como una señal múltiple en 7.26 ppm, la siguiente señal se observa en 7.15 ppm como una señal múltiple la cual integra para dos protones y es asignada a H10 y H3, la siguiente señal se observa como una doble de dobles en 7.08 ppm y es asignada para H9, la siguiente señal se observa como una triple en 6.93 ppm y es asignada a H4, la señal en 6.67 ppm se observa como una doble de dobles y es asignada a H5, en la zona de alifáticos se observa una señal en 4.14 ppm la cual se observa como un singulete y es asignada a H1a y H1b lo cual, a diferencia de lo observado en los espectros de los complejos anteriores, indica que los protones H1 son equivalentes en solución y presentan un acoplamiento con estaño ($^3J_{\text{H1-119Sn}}=29\text{ Hz}$) (Figura 5.14).

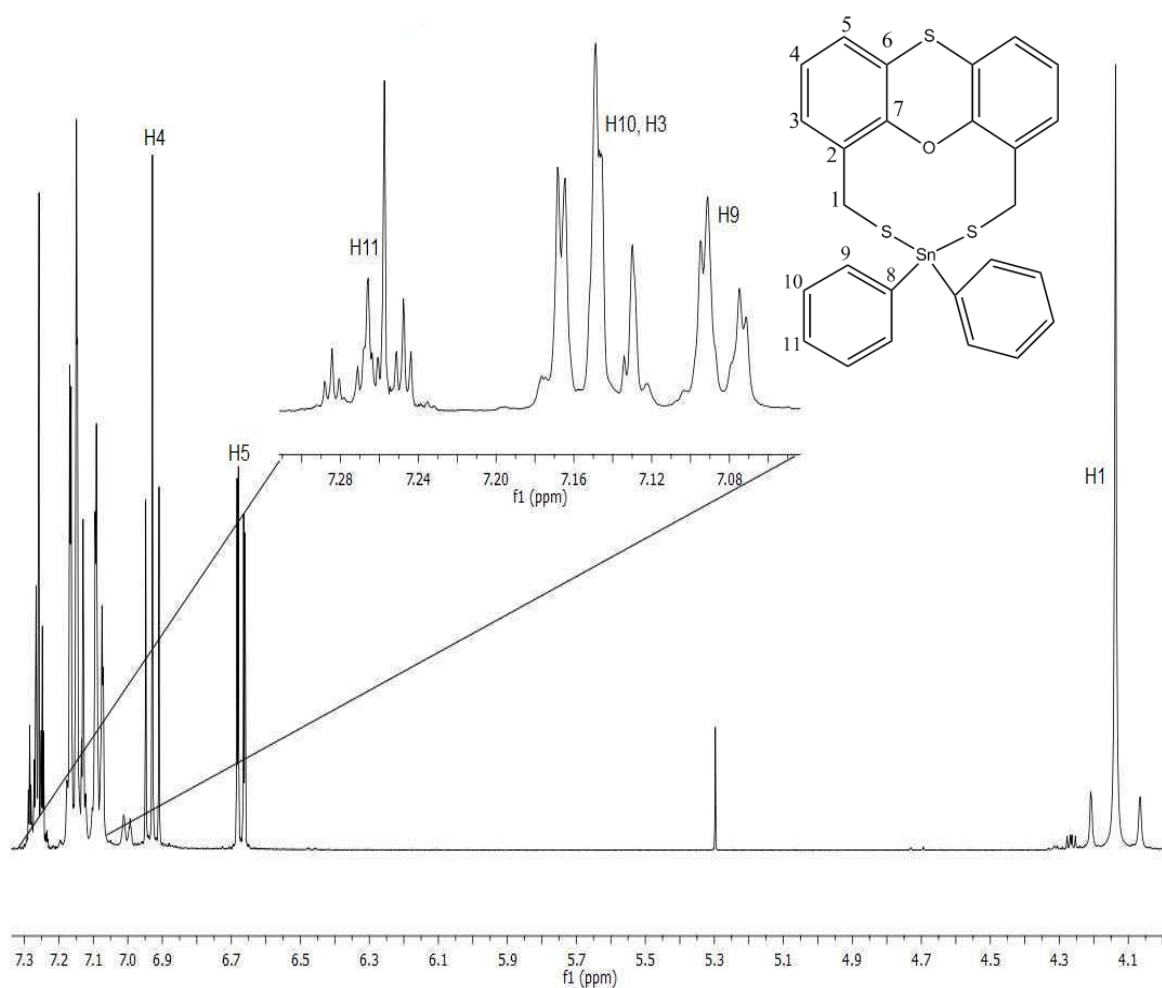


Figura 5.14 Espectro de RMN de ^1H del compuesto **6** en CDCl_3 a temperatura ambiente

5.4.6 RMN de ^1H de $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{S})_2\text{O}\}\text{SnCl}_2]$ (**7**)

El espectro de RMN de ^1H del compuesto **7** obtenido en CDCl_3 a temperatura ambiente muestra una señal en la zona de aromáticos la cual es asignada a los protones del sistema aromático del ligante, esta señal se encuentra en 7.1 ppm y

se observa como singulete esta señal es asignada a los protones H3, H4 y H5, en la zona de alifáticos se encuentra una señal simple en 4.19 ppm la cual es asignada a H1, lo cual demuestra la equivalencia de H1a y H1b en solución para este compuesto (Figura 5.15).

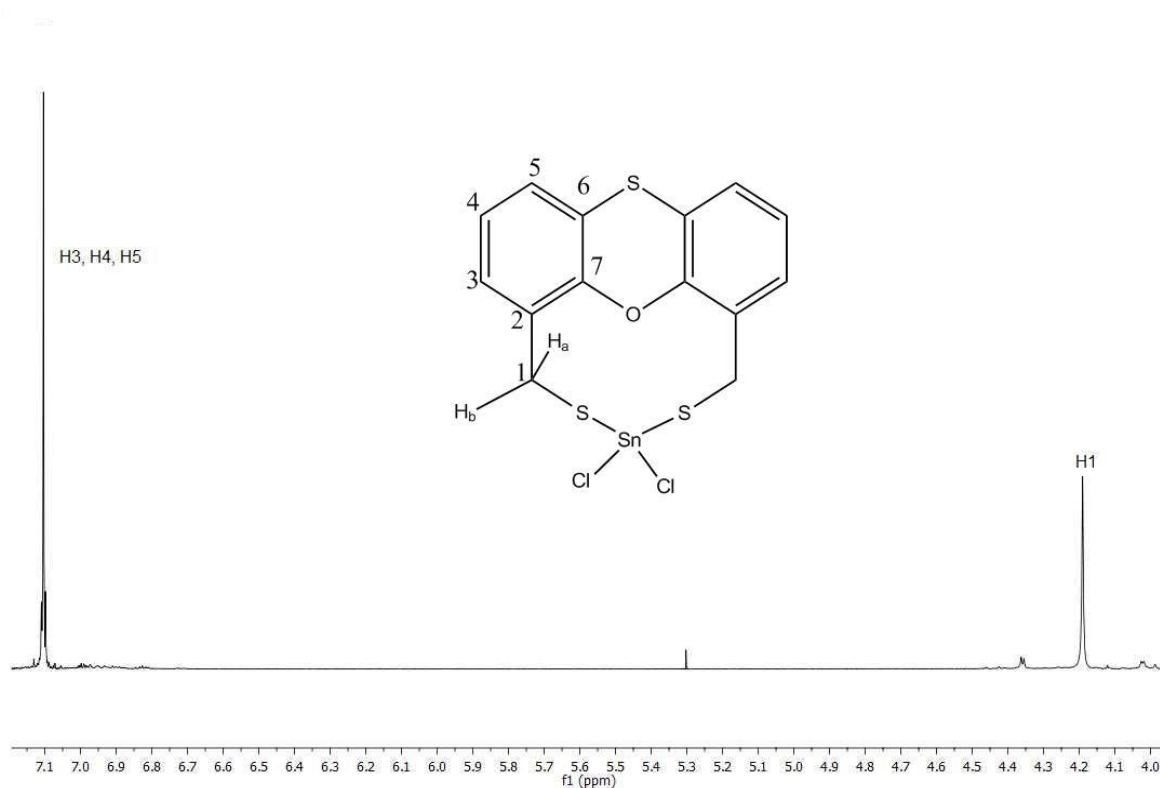


Figura 5.15 Espectro de RMN de ^1H del compuesto **7** en CDCl_3 a temperatura ambiente

En la tabla 5.1 se presentan los desplazamientos químicos de los hidrógenos 1, 3, 4 y 5 en los compuestos **2-7** y en la figura 5.16 se muestra una comparación entre diferentes materias primas en donde se observa los cambios más significativos en el desplazamiento de los hidrógenos metilénicos.

Tabla 5.1. Desplazamientos químicos (ppm) de los hidrógenos 1, 3, 4 y 5 en los compuestos **2-7**.

Compuesto	H1		H3	H4	H5
	a	b			
S(C₆H₃CH₂Br)₂O (2)	4.73		7.16	6.98	7.03
S(C₆H₃CH₂SH)₂O (3)	3.89		7.12	6.98	6.98
[{S(C₆H₃CH₂S)₂O}SnPhCl] (4)	4.45	3.70	7.11	6.98	6.77
[{S(C₆H₃CH₂S)₂O}SnBuⁿCl] (5)	4.46	3.65	7.09	7.13	7.08
[{S(C₆H₃CH₂S)₂O}SnPh₂] (6)	4.14		7.15	6.93	6.67
[{S(C₆H₃CH₂S)₂O}SnCl₂] (7)	4.19		7.1	7.1	7.1

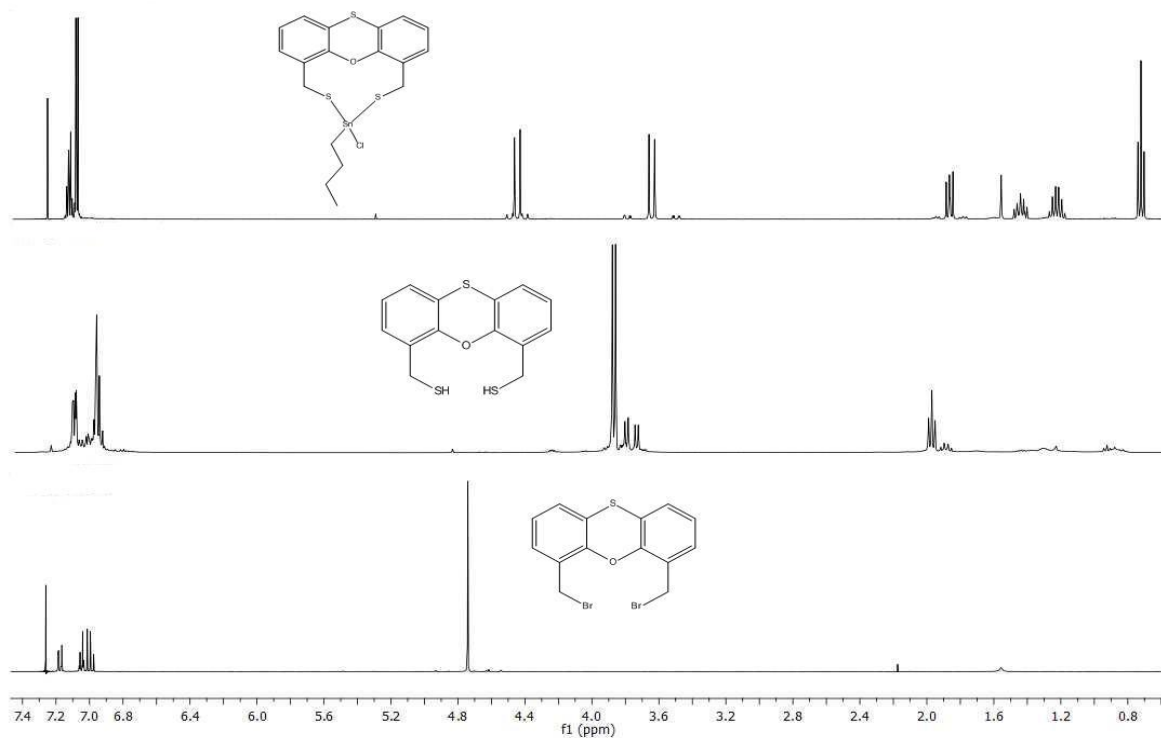


Figura 5.16. Comparación gráfica de los desplazamientos de ¹H de los hidrógenos metilénicos en los compuestos **5**, **3** y **2**

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

El compuesto **7** fue muy poco soluble y no fue posible determinar su espectro de ^{13}C .

5.5.1 RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{Br})_2\text{O}$ (**2**)

El espectro del compuesto **2** obtenido en CDCl_3 a temperatura ambiente muestra seis señales en la zona de aromáticos debido a la equivalencia en solución de los fragmentos ($\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{Br}$). El C7 se encuentra desplazado a 149.4 ppm debido a la desprotección que ejerce el átomo de oxígeno; C2 está desprotegido por el fragmento CH_2Br y se desplaza a 129.4 ppm, C3 sufre el efecto de desprotección por el átomo de oxígeno y la protección por el fragmento CH_2Br lo cual lo desplaza a 127.4 ppm; C4 sufre efectos de desprotección por parte del azufre y del fragmento CH_2Br , así como el efecto de protección del átomo de oxígeno y es desplazado a 127.1 ppm; C5 sufre dos efectos primarios: el de desprotección del oxígeno y el de protección del azufre por lo cual se desplaza a 124.8 ppm. C6 sufre el efecto de desprotección del azufre y el efecto de protección del oxígeno por lo cual se desplaza a 120.2 ppm; C1 se encuentra en la zona de carbonos alifáticos y se encuentra desplazado a 28.0 ppm por el efecto de desprotección del bromo (Figura 5.17).

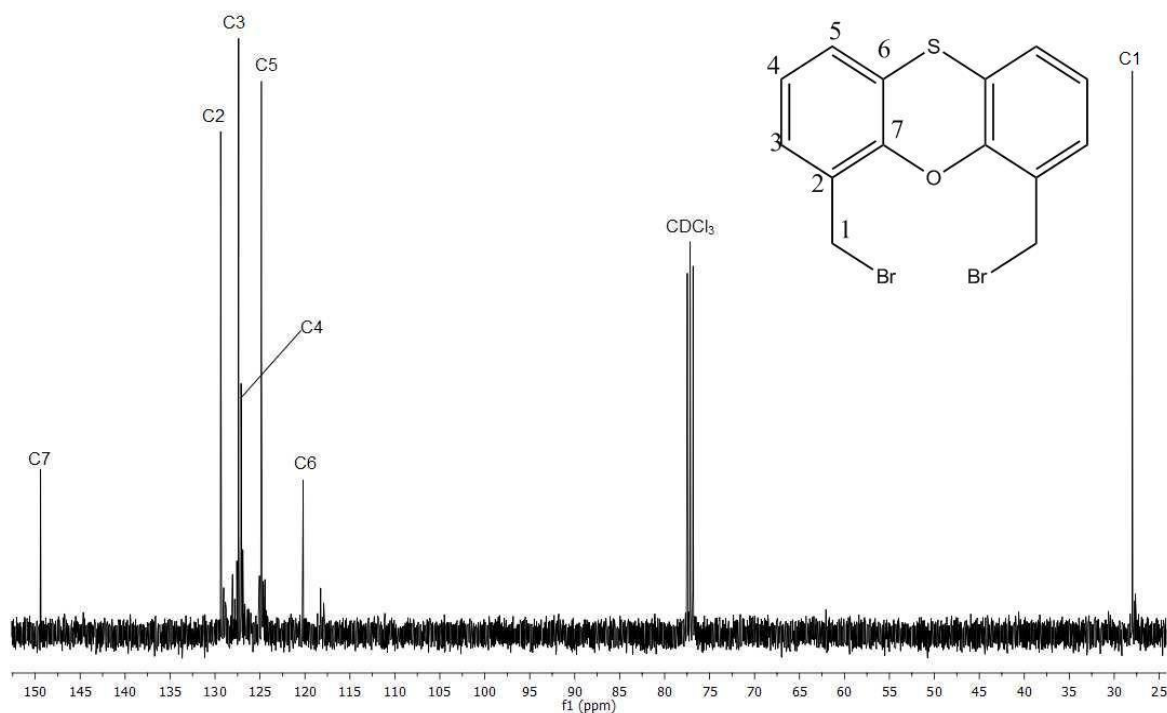


Figura 5.17 Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **2** en CDCl_3 a temperatura ambiente

5.5.2 RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{SH})_2\text{O}$ (**3**)

El espectro del compuesto **3** obtenido en CDCl_3 a temperatura ambiente muestra seis señales en la zona de aromáticos debido a la equivalencia en disolución de los fragmentos ($\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{SH}$). Los carbonos sufren los mismos efectos que en el compuesto anterior por lo que sólo se hará la asignación sin la discusión de los efectos. C7 se encuentra desplazado a frecuencias más altas en 149.0 ppm; C2 se encuentra en 130.2 ppm, C3 se encuentra en 128.1 ppm, C4 se encuentra en 125.8 ppm, C5 se encuentra en 124.7 ppm y C6 se encuentra a frecuencias más bajas en 120.2 ppm. En la zona de alifáticos se observa una señal que es asignada a C1 y se encuentra en 23.7 ppm (Figura 5.18).

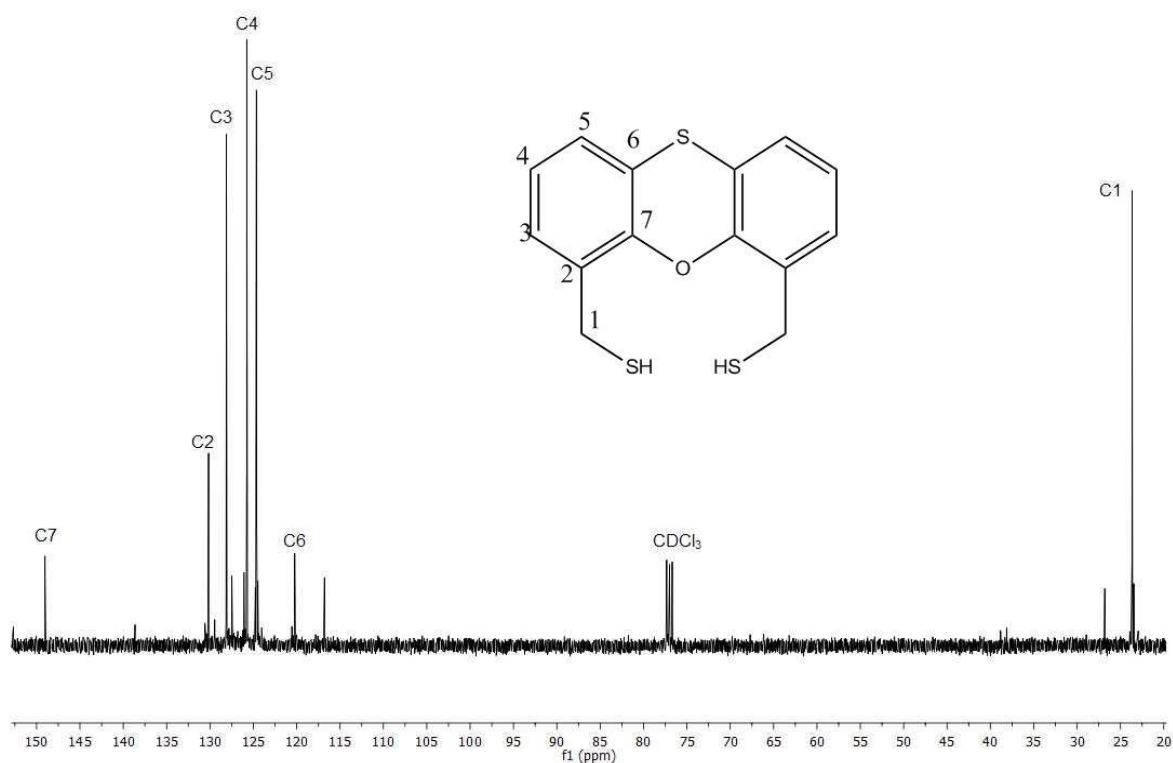


Figura 5.18 Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **3** en CDCl_3 a temperatura ambiente

5.5.3 RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{S})_2\text{O}\}\text{SnPhCl}]$ (**4**)

El espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **4** obtenido en CDCl_3 a temperatura ambiente muestra diez señales en la zona de aromáticos, de las cuales seis son del sistema aromático del ligante y los cuatro restantes se deben al sustituyente fenilo del estaño. C7 es el más desplazado por el efecto desprotector del átomo de oxígeno y se encuentra en 146.1 ppm; C8 se encuentra desplazado a 141.1 ppm; C9 se encuentra desplazado a 133.3 ppm; C11 se encuentra desplazado a 130.9 ppm; C2 se encuentra desplazado a 130.5 ppm; C10 se encuentra desplazado a 129.3 ppm; C4 se encuentra desplazado a 127.9 ppm; C3 se encuentra desplazado a 125.8 ppm; C5 se encuentra desplazado a 125.7 ppm; C6 se

encuentra desplazado a 119.8 ppm. En la zona de alifáticos se encuentra una señal asignada a C1 y se encuentra en 28.1 ppm (Figura 5.19).

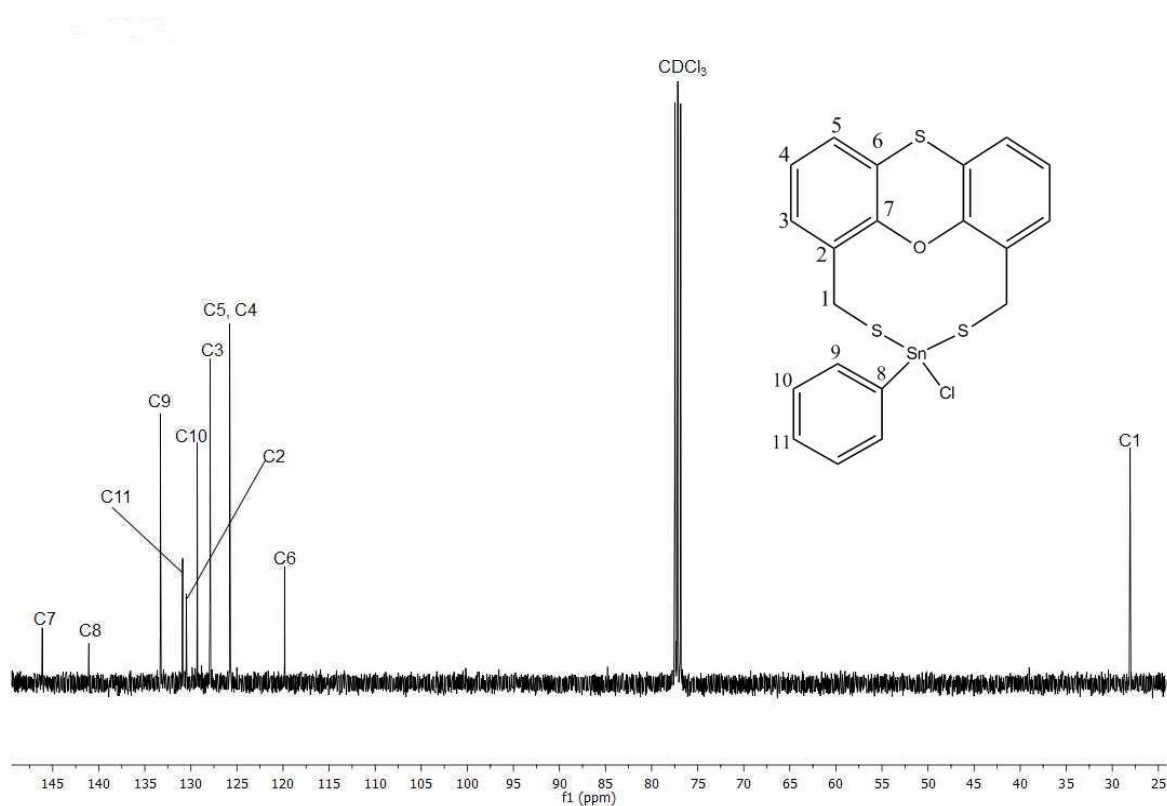


Figura 5.19 Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **4** en CDCl_3 a temperatura ambiente

5.5.4 RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{S})_2\text{O}\}\text{SnBu}^n\text{Cl}]$ (**5**)

El espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **5** obtenido en CDCl_3 a temperatura ambiente muestra seis señales en la zona de aromáticos, las cuales corresponden al sistema aromático del ligante. C7 se encuentra desplazado a frecuencias altas en 147.3 ppm; C2 se encuentra desplazado a 131.8 ppm; C4 se encuentra desplazado a 128.3 ppm; C3 se encuentra desplazado a 126.3 ppm; C5 se

encuentra desplazado a 126.3 ppm; C6 es el más desplazado a frecuencias bajas en esta zona y se encuentra en 120.3 ppm. En la zona de alifáticos se encuentran cinco señales, cuatro de las cuales pertenecen al sustituyente n-butilo del átomo de estaño y la restante corresponde al carbono metilénico del ligante. C8 se encuentra desplazado a frecuencias más altas en 31.6 ppm; C1 se encuentra desplazado a 28.4 ppm; C9 se encuentra desplazado a 27.6 ppm; C10 se encuentra desplazado a 25.7 ppm; C11 se encuentra desplazado a 13.5 ppm. (Figura 5.20). Dichas asignaciones fueron corroboradas por medio de un experimento de correlación heteronuclear (HETCOR)

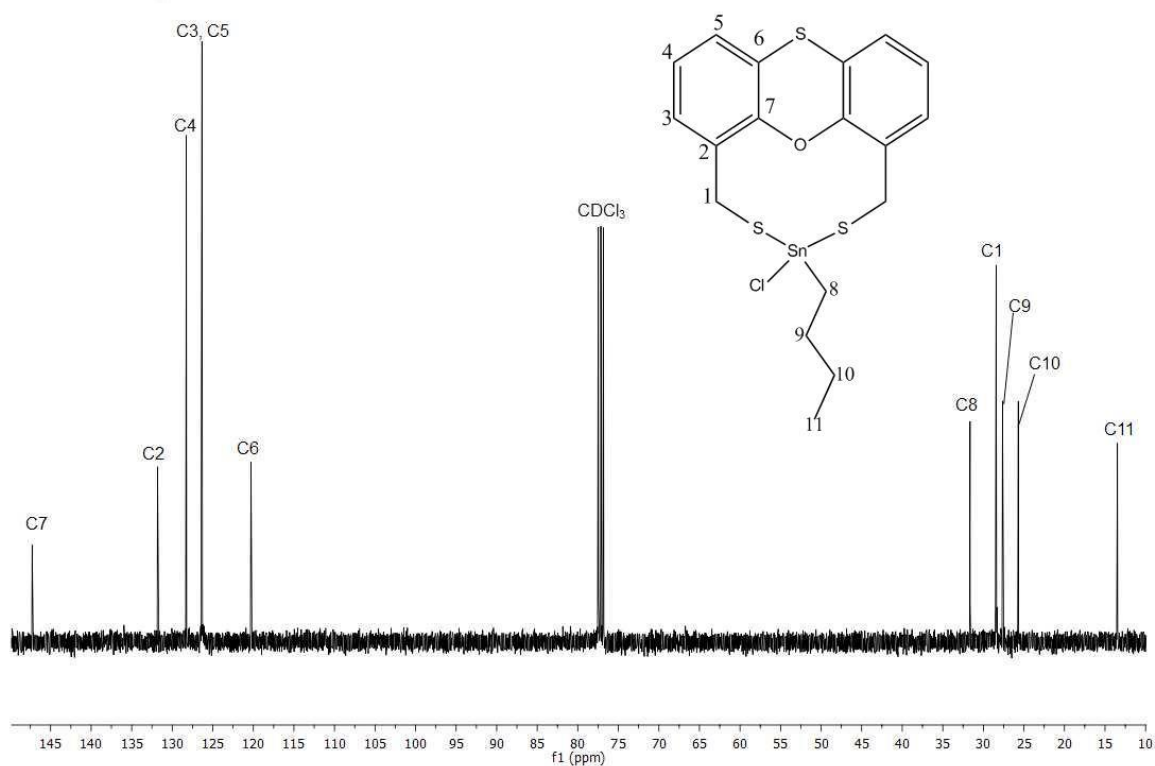


Figura 5.20 Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **5** en CDCl_3 a temperatura ambiente

5.5.5 RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{S})_2\text{O}\}\text{SnPh}_2]$ (**6**)

El espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **6** obtenido en CDCl_3 a temperatura ambiente muestra diez señales en la zona de aromáticos, de las cuales seis pertenecen a los carbonos aromáticos del sistema del ligante y las cuatro restantes a los sustituyentes fenilo del átomo de estaño, lo cual demuestra la equivalencia en solución de ambos grupos. C7 se encuentra desplazado a frecuencias más altas en 147.3 ppm; C8 se encuentra desplazado a 138.3 ppm; C9 se encuentra desplazado a 135.2 ppm; C11 se encuentra desplazado a 130.3 ppm; C2 se encuentra desplazado a 129.7 ppm; C10 se encuentra desplazado a 128.8 ppm; C3 se encuentra desplazado a 128.7 ppm; C5 se encuentra desplazado a 125.4 ppm; C4 se encuentra desplazado a 124.7 ppm; C6 es el menos desplazado de esta zona y se encuentra en 119.2 ppm. En la zona de alifáticos se encuentra una señal que es asignada a C1 y se encuentra en 25.9 ppm (Figura 5.21). Dichas asignaciones fueron corroboradas por medio de un experimento de correlación heteronuclear (HETCOR, Figura 5.22).

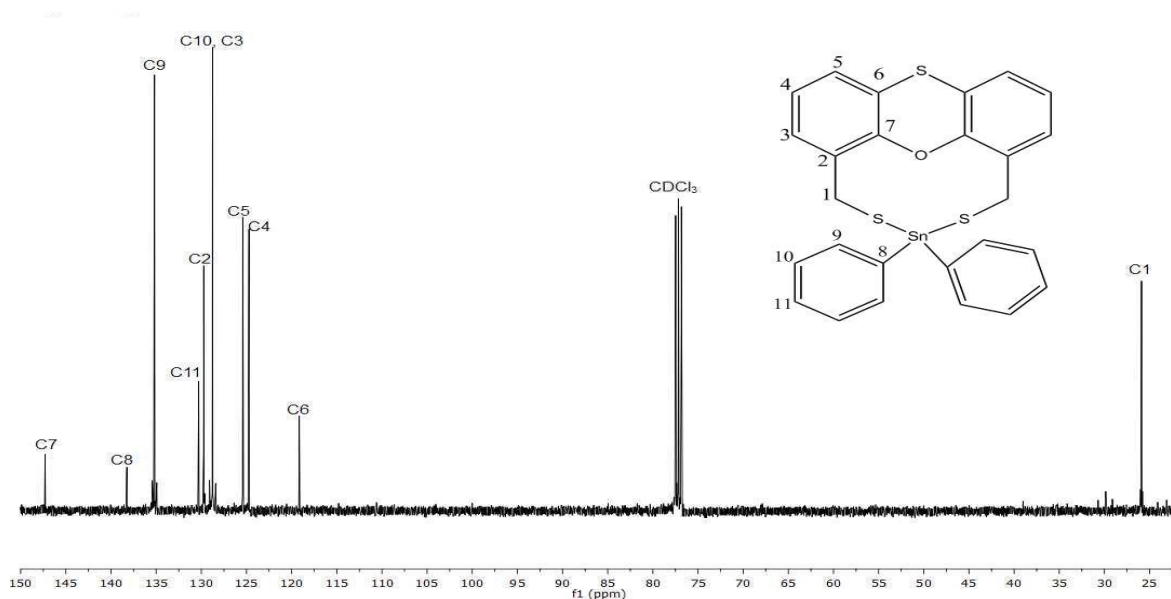


Figura 5.21 Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **6** en CDCl_3 a temperatura ambiente

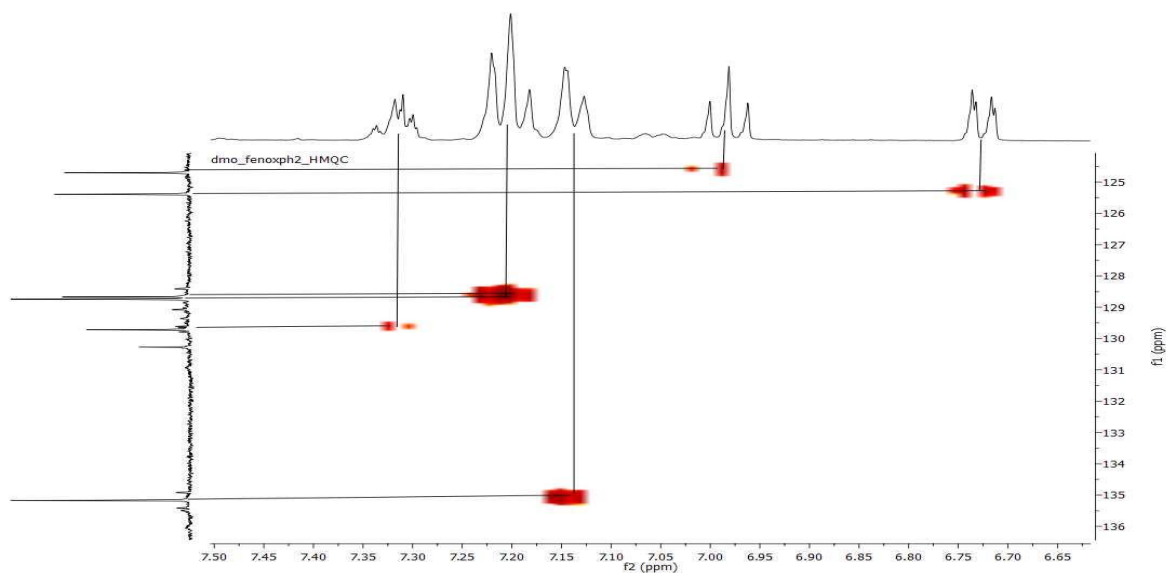


Figura 5.22 Espectro de correlación HETCOR del compuesto **6** en CDCl_3 a temperatura ambiente

A continuación se presenta una tabla con los desplazamientos químicos de los carbonos 1-7 de los compuestos **2-6** (Tabla 5.2) y en la figura 5.23 se muestra una comparación entre diferentes materias primas y el compuesto **5** en donde se muestran los desplazamientos de los carbonos 1-7.

Tabla 5.2. Desplazamientos químicos (ppm) de ^{13}C en los compuestos **2-6**.

Compuesto	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
$\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{Br})_2\text{O}$ (2)	28	129.4	127.4	127.1	124.8	120.2	149.4
$\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{SH})_2\text{O}$ (3)	23.7	130.2	128.1	125.8	124.7	120.2	149
$[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{S})_2\text{O}\}\text{SnPhCl}]$ (4)	28.1	130.5	127.9	125.7	125.8	119.8	146.1
$[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{S})_2\text{O}\}\text{SnBu}^n\text{Cl}]$ (5)	28.4	131.8	126.3	128.3	126.3	120.3	147.3
$[\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{S})_2\text{O}\}\text{SnPh}_2]$ (6)	25.9	129.7	128.7	124.7	125.4	119.2	147.3

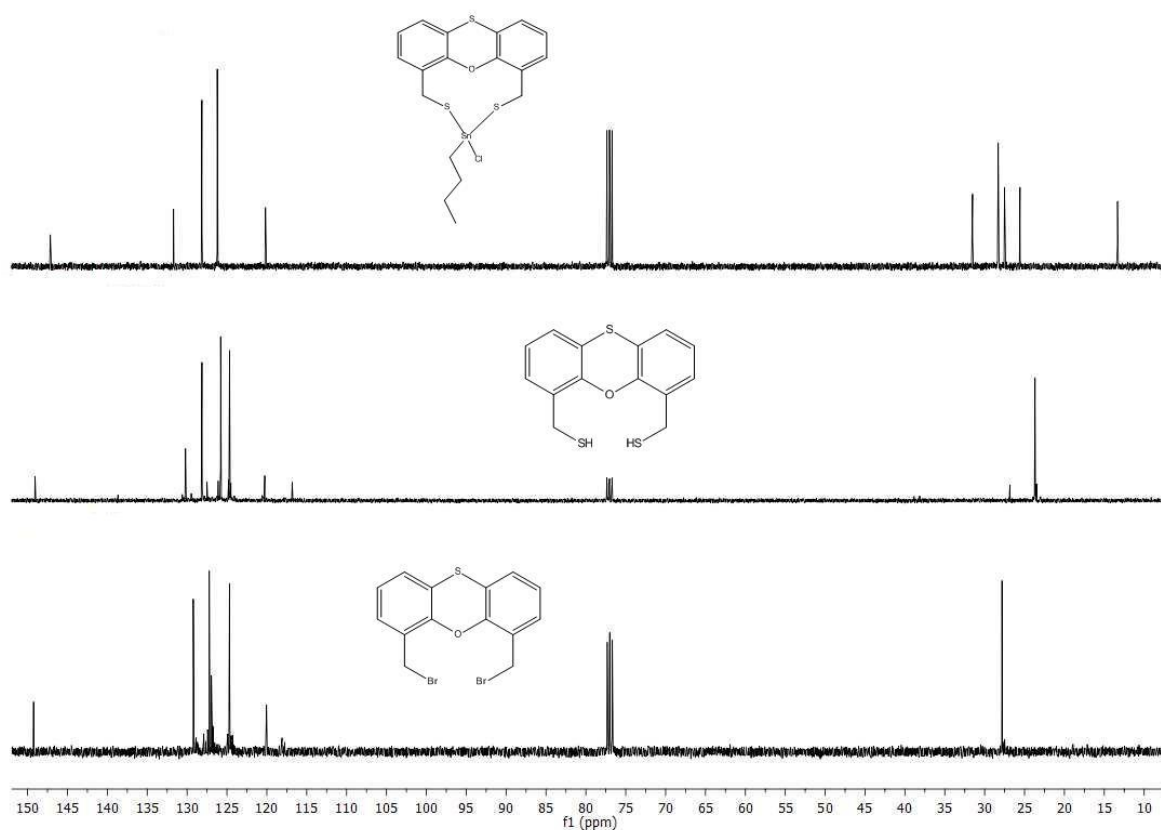


Figura 5.23 Comparación gráfica de los desplazamientos de ^{13}C de los átomos de carbono en los compuestos **5**, **3** y **2**

5.6 Estudios de difracción de rayos X de monocristal de los compuestos **5** y **7**

La estructura molecular de los compuestos **5** y **7** fue confirmada utilizando la difracción de rayos X de monocristal. A continuación se presentan los datos cristalográficos de la estructura así como las distancias y ángulos de enlace más relevantes de los compuestos.

Tabla 5.3. Datos cristalográficos correspondientes a la estructura de los compuestos **5** y **7**.

Compuesto	5	7
Fórmula	C ₁₈ H ₁₉ ClOS ₃ Sn	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ OS ₃ Sn
M[g/mol]	501.65	479.99
Tamaño del cristal	0.38 x 0.26 x 0.10	0.59 x 0.52 x 0.23
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
a/Å	9.2062(2)	8.4276(3)
b/Å	15.4747(4)	14.2829(3)
c/Å	13.0972(3)	13.8622(4)
β/°	94.090(2)	104.585(3)
V/Å ³	1861.12(9)	1614.84(8)
Z	4	4
Densidad calc (mg/m ³)	1.79	1.974
μ/mm ⁻¹	1.856	2.294
F(000)	1000	936
Reflexiones colectadas	13675	10939
Reflexiones únicas, R _{int}	3670, 0.0254	3190, 0.0410
Índice final de R	R1 = 0.0187	R1 = 0.0301
[I>2σI]	wR2 = 0.0449	wR2 = 0.0769
Índice R (todos los datos)	R1 = 0.0242	R1 = 0.0358
	wR2 = 0.0461	wR2 = 0.0794
Método de solución	Mínimos cuadrados	Mínimos cuadrados

Tabla 5.4. Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace y de torsión (°) más relevantes del compuesto **5**.

Enlace (Å)		Ángulo (°)		Ángulo de torsión (°)	
Sn(1)-C(15)	2.1331(19)	C(15)-Sn(1)-Cl(1)	102.49(6)	C(15)-Sn(1)-S(1)-C(1)	84.55(9)
Sn(1)-Cl(1)	2.3645(5)	C(15)-Sn(1)-S(2)	116.91(5)	Cl(1)-Sn(1)-S(1)-C(1)	-164.40(7)
Sn(1)-S(2)	2.4032(5)	Cl(1)-Sn(1)-S(2)	94.668(19)	S(2)-Sn(1)-S(1)-C(1)	-63.83(7)
Sn(1)-S(1)	2.4108(5)	C(15)-Sn(1)-S(1)	119.45(6)	O(1)-Sn(1)-S(1)-C(1)	13.06(8)
Sn(1)-O(1)	2.7560(13)	Cl(1)-Sn(1)-S(1)	100.673(18)	C(15)-Sn(1)-S(2)-C(8)	-76.68(10)
S(1)-C(1)	1.844(2)	S(2)-Sn(1)-S(1)	115.87(2)	Cl(1)-Sn(1)-S(2)-C(8)	176.78(7)
S(2)-C(8)	1.842(2)	C(15)-Sn(1)-O(1)	77.76(6)	S(1)-Sn(1)-S(2)-C(8)	72.53(7)
S(3)-C(13)	1.763(2)	Cl(1)-Sn(1)-O(1)	175.77(3)	O(1)-Sn(1)-S(2)-C(8)	-5.10(7)
S(3)-C(6)	1.7652(19)	S(2)-Sn(1)-O(1)	81.53(3)	C(15)-Sn(1)-O(1)-C(7)	-76.89(13)
O(1)-C(7)	1.395(2)	S(1)-Sn(1)-O(1)	82.73(3)	Cl(1)-Sn(1)-O(1)-C(7)	-170.7(4)
O(1)-C(14)	1.405(2)	C(1)-S(1)-Sn(1)	104.29(6)		
		C(8)-S(2)-Sn(1)	106.99(7)		
		C(13)-S(3)-C(6)	99.95(9)		
		C(7)-O(1)-C(14)	120.47(15)		
		C(7)-O(1)-Sn(1)	115.19(10)		
		C(14)-O(1)-Sn(1)	112.49(11)		

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

Enlace (Å)		Ángulo (°)		Ángulo de torsión (°)	
Sn(1)-Cl(2)	2.3360(8)	Cl(2)-Sn(1)-Cl(1)	99.26(3)	Cl(2)-Sn(1)-O(1)-C(7)	-72.64(19)
Sn(1)-Cl(1)	2.3399(8)	Cl(2)-Sn(1)-S(1)	113.96(3)	Cl(1)-Sn(1)-O(1)-C(7)	-64.0(8)
Sn(1)-S(1)	2.3617(8)	Cl(1)-Sn(1)-S(1)	99.03(3)	S(1)-Sn(1)-O(1)-C(7)	44.31(19)
Sn(1)-S(2)	2.3621(9)	Cl(2)-Sn(1)-S(2)	115.07(3)	S(2)-Sn(1)-O(1)-C(7)	169.63(19)
Sn(1)-O(1)	2.7426(19)	Cl(1)-Sn(1)-S(2)	98.95(3)	Cl(2)-Sn(1)-O(1)-C(14)	75.57(19)
O(1)-C(7)	1.390(4)	S(1)-Sn(1)-S(2)	123.61(3)	Cl(1)-Sn(1)-O(1)-C(14)	84.2(8)
O(1)-C(14)	1.404(3)	Cl(2)-Sn(1)-O(1)	76.72(5)	S(1)-Sn(1)-O(1)-C(14)	-167.5(2)
S(1)-C(1)	1.842(3)	Cl(1)-Sn(1)-O(1)	175.94(5)	S(2)-Sn(1)-O(1)-C(14)	-42.16(19)
S(2)-C(8)	1.845(3)	S(1)-Sn(1)-O(1)	82.22(5)	Cl(2)-Sn(1)-S(1)-C(1)	85.21(12)
S(3)-C(13)	1.747(4)	S(2)-Sn(1)-O(1)	83.44(5)	Cl(1)-Sn(1)-S(1)-C(1)	-170.38(12)
S(3)-C(6)	1.756(3)	C(7)-O(1)-C(14)	120.0(2)		
		C(7)-O(1)-Sn(1)	116.46(15)		
		C(14)-O(1)-Sn(1)	115.06(17)		
		C(1)-S(1)-Sn(1)	106.24(10)		
		C(8)-S(2)-Sn(1)	104.64(12)		
		C(13)-S(3)-C(6)	99.62(16)		

En la estructura molecular del compuesto **5** se observa que el átomo de estaño está unido a los dos átomos de azufre y a los dos sustituyentes Buⁿ y Cl (Figura 5.24).

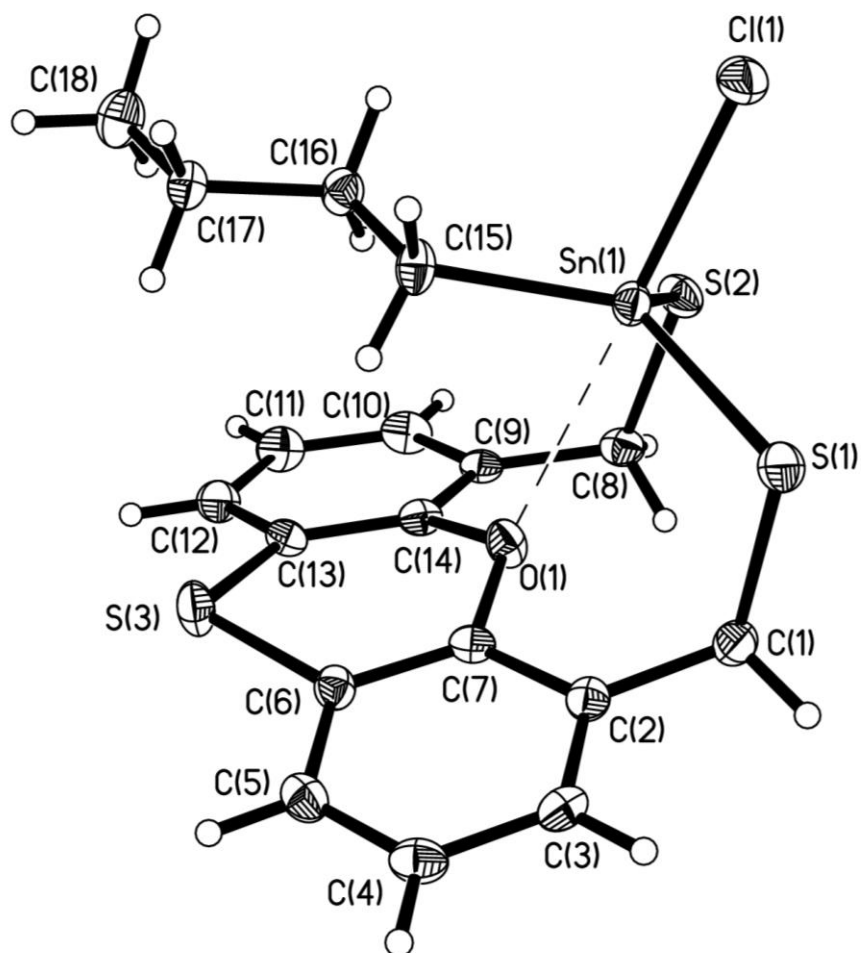


Figura 5.24. Estructura molecular del compuesto **5**
(ORTEP al 50 % de probabilidad)

Las distancias Sn-S tienen valores de 2.4032(5) Å y 2.4108(5) Å las cuales tienen magnitudes menores a la suma de los radios covalentes [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{S}) = 2.43 \text{ Å}$]⁴.

Los datos de los ángulos alrededor del átomo de estaño sugiere que los dos átomos de azufre, así como los dos sustituyentes (Buⁿ y Cl) están distribuidos en un arreglo tetraédrico distorsionado ya que los ángulos entre ellos está en el intervalo de 94.5° a 119.5°, valores alejados a 109.5° en una distribución tetraédrica ideal. Dicha distorsión puede ser explicada de la siguiente manera:

En la estructura molecular de **5**, el átomo de oxígeno se encuentra interactuando con el átomo de estaño a una distancia de 2.7560 (13) Å, que es un valor mayor a la suma de los radios covalentes [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{O}) = 2.14 \text{ Å}$]⁴ y menor a la suma de los radios de van der Waals [$\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Sn}, \text{O}) = 3.69 \text{ Å}$]⁴, por lo que se propone la existencia de una interacción secundaria por parte del átomo de oxígeno hacia el átomo de estaño vía interacciones donador-aceptor, siendo el átomo de oxígeno el átomo donador, con lo cual se puede decir que el modo de coordinación del ligante es tridentado hacia el átomo de estaño. Al analizar los ángulos entre el átomo de oxígeno y los demás átomos unidos al estaño, se puede observar que tres de estos se encuentran en el intervalo de 77.76° a 82.73°, mientras el ángulo restante tiene un valor de 175.77°, lo cual corresponde a dos átomos en posiciones axiales en una bipirámide de base triangular; los átomos en posiciones axiales son O y Cl, mientras que los átomos en posiciones ecuatoriales son S1, S2 y C15. Al considerar estas uniones se puede describir a la geometría adoptada por el átomo de estaño como bipiramidal de base triangular distorsionada

Para determinar la magnitud de la interacción transanular en el compuesto **5** se utilizó como parámetro el orden de enlace el cual se calcula de la siguiente forma:

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

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

El orden de enlace encontrado para esta interacción es de 0.1353.

Para determinar el grado de desplazamiento de la geometría ideal se hizo uso del método de seis ángulos ^{5,6,7}. En este método se encuentra que $\Sigma\theta_{eq}= 352.2^\circ$ y $\Sigma\theta_{ax}= 297.8^\circ$; con lo cual se tiene que $\Delta\theta= 54.4^\circ$, lo que da un 60% de carácter BPT. Si tomamos en cuenta el método de correlación lineal este nos da un valor de 60% de carácter BPT.

En el compuesto **7** se observa que el átomo de estaño está unido a los dos átomos de azufre y a los dos sustituyentes cloro (Figura 5.25)

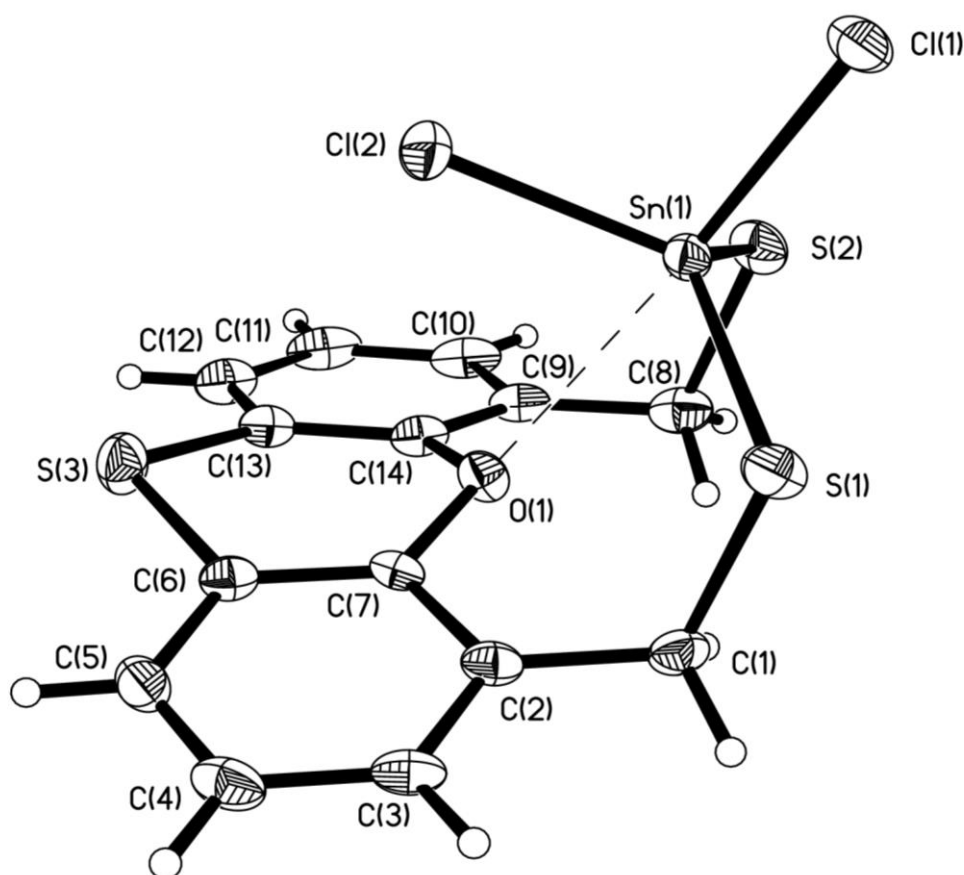


Figura 5.25. Estructura molecular del compuesto **7**
(ORTEP al 50 % de probabilidad)

Las distancias Sn-S tienen valores de 2.3617(8) Å y 2.3621(9) Å, los cuales tienen magnitudes menores a la suma de los radios covalentes [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{S}) = 2.43 \text{ Å}$]⁴.

Los datos de los ángulos alrededor del átomo de estaño sugiere que los dos átomos de azufre, así como los dos sustituyentes cloro están distribuidos en un arreglo tetraédrico distorsionado ya que los ángulos entre ellos está en el intervalo de 98.9° a 123.6°, valores lejanos a 109.5° en una distribución tetraédrica ideal. Dicha distorsión puede ser explicada de la siguiente manera:

En la estructura molecular de **7**, el átomo de oxígeno se encuentra interactuando con el átomo de estaño a una distancia de 2.7426 Å, que es un valor mayor a la suma de los radios covalentes [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{O}) = 2.14 \text{ Å}$]⁴ y menor a la suma de los radios de van der Waals [$\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Sn}, \text{O}) = 3.69 \text{ Å}$]⁴, por lo que se propone la existencia de una interacción secundaria por parte del átomo de oxígeno hacia el átomo de estaño vía interacciones donador-aceptor, siendo el átomo de oxígeno el átomo donador, con lo cual se puede decir que el modo de coordinación del ligante es tridentado hacia el átomo de estaño. Al analizar los ángulos entre el átomo de oxígeno y los demás átomos unidos al estaño, se puede observar que tres de estos se encuentran en el intervalo de 76.72° a 83.44°, mientras el ángulo restante tiene un valor de 175.94°, lo cual corresponde a dos átomos en posiciones axiales en una bipirámide de base triangular; los átomos en posiciones axiales son O y Cl1, mientras que los átomos en posiciones ecuatoriales son S1, S2 y Cl2. Así, se puede describir a la geometría adoptada por el átomo de estaño como BPT distorsionada. Para determinar el grado de desplazamiento de la geometría ideal se implemento el sistema mediante el uso de seis ángulos^{5,6,7}. En donde $\Sigma \theta_{\text{eq}} = 352.6^\circ$ y $\Sigma \theta_{\text{ax}} = 297.2^\circ$; con lo cual se tiene que $\Delta \theta = 55.4^\circ$, lo que da un 62 % de BPT. Si tomamos en cuenta el método de correlación lineal este nos da un valor de 61% de carácter BPT

Para determinar la magnitud de la interacción transanular en el compuesto **7** se utilizó como parámetro también el orden de enlace; el valor encontrado para esta interacción es de 0.1414. Este valor refleja la mayor acidez del átomo de estaño rodeado de dos grupos electronegativos.

Los órdenes de enlace encontrados para **5** y para **7** son 0.1353 y 0.1414 respectivamente. Estos valores son mayores que los encontrados para el compuesto espirocíclico $[\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_2]_2\text{Sn}$ (0.0223 y 0.0198) para las dos interacciones O1---Sn y O2---Sn presentes. La diferencia en la rigidez del sistema fenoxatiínico y su topología permitió que los átomos de oxígeno donadores se pudieran acercar más al átomo de estaño aceptor. Por otra parte, los órdenes de enlace calculados para **5** y **7** son menores a los informados para las interacciones O---Sn en el compuesto espirocíclico $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}_2\text{Sn}]$ (0.3240 y 0.1561)⁸ que difiere del compuesto espirocíclico $[\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_2]_2\text{Sn}$ por carecer de los grupos metileno, formando ciclos de ocho en lugar de ciclos de diez.

La diferencia en los órdenes de enlace en estos compuestos indica que las interacciones transanulares O---Sn son más fuertes en el compuesto $[\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}_2\text{Sn}]$ que en el compuesto $[\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{S})_2]_2\text{Sn}$ ya que aún cuando los grupos metileno le dan una flexibilidad adicional para que los átomos de O y Sn interactúen, esta flexibilidad no es suficiente para compensar la diferencia de distancias entre O---Sn en los ciclos de ocho y diez miembros presentes en los compuestos, sin embargo, la topología del sistema fenoxatiínico ayudó a lograr un mayor acercamiento (mayor interacción) entre los átomos de oxígeno donador y estaño aceptor. En la figura 5.26 se presentan las estructuras de los compuestos que se están comparando, haciendo énfasis en los tamaños de anillos centrales y en la rigidez del ligante.

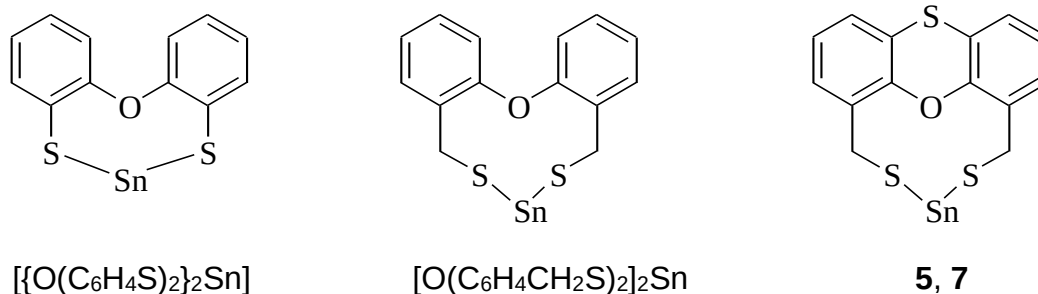


Figura 5.26. Estructura de ligantes y tamaño de anillos centrales en compuesto análogos con interacciones O---Sn.

5.7 Referencias

- ¹ R. T. Conley, *Infrared spectroscopy*, Editorial Alhambra, S. A., España, (1993).
- ² R. Cea Olivares, V. García Montalvo, R. A. Toscano, A. Gómez Ortiz, R. Ferrari Zijlstra, P. García y García, A. M. Coterio Villegas, M. López Cardoso, *Rev. Soc. Quím. Méx.* (2000), 44, 176.
- ³ A. G. Davies, *Organotin Chemistry*, Segunda edición, WILEY-VCH, Germany, (2004)
- ⁴ W. W. Porterfield, *Inorganic Chemistry A Unified Approach*, 2a edición, Academic press, Inc, 1993, p 214.
- ⁵ U. Kolb, M. Draeger, B. Jousseume, *Organometallics*, 1991, 10, 2737.
- ⁶ U. Kolb, M. Beuter, M. Gerner, M. Draeger, *Organometallics*, 1994, 13, 4413.
- ⁷ U. Kolb, M. Beuter, M. Draeger, *Inorg. Chem.*, 1994, 13, 4522.
- ⁸ E. Guzmán Percástegui, Hipervalencia en dibenzoestanocinas vía interacciones D---Sn (D=O, S). Un estudio estructural Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, (2007).

Conclusiones

6. Conclusiones

En el presente trabajo se sintetizaron cuatro nuevos compuestos de estaño del tipo $[\{S(C_6H_3CH_2S)_2O\}SnL^1L^2]$. Dichos compuestos fueron caracterizados por espectroscopía de infrarrojo, Raman y resonancia magnética nuclear. Además para los compuestos **5** y **7** se obtuvieron cristales de buena calidad los cuales fueron analizados por difracción de rayos X de monocristal, en los cuales se pudo observar la distorsión de la geometría del átomo de estaño lo que permitió proponer la hipervalencia del estaño por medio de la formación de cuatro enlaces covalentes; dos provenientes de los sustituyentes y los dos restantes provenientes de los átomos de azufre del ligante, así como una interacción secundaria donador-aceptor proveniente del oxígeno en el heterociclo formado.

6.1 Se realizó la síntesis del ligante $S(C_6H_3CH_2SH)_2O$ por medio de las transformaciones secuenciales:



Los compuestos preparados tienen una pureza aceptable, según lo observado por los análisis de resonancia magnética nuclear de 1H y ^{13}C realizados.

6.2 Se probó la capacidad del ligante para formar anillos de diez miembros mediante la reacción de **3** con un equivalente de los derivados de estaño $PhSnCl_3$, Bu^nSnCl_3 , Ph_2SnCl_2 y $SnCl_4$ obteniéndose la formación de los respectivos complejos de estaño $[\{S(C_6H_3CH_2S)_2O\}SnL^1L^2]$ ($L^1=Ph$, $L^2=Cl$, **4**; $L^1=Bu^n$, $L^2=Cl$, **5**; $L^1=L^2=Ph$, **6**; $L^1=L^2=Cl$, **7**). El estudio de difracción de rayos X de monocristal de los compuestos **5** y **7** mostraron que las distancias O---Sn son menores a la suma de los radios de van der Waals, por lo que se propone que existe una interacción débil O---Sn, dando lugar a una geometría de coordinación BPT distorsionada. El

compuesto diclorado **7** presenta el orden de enlace mayor para la interacción O---Sn y el mayor grado de desplazamiento hacia una BPT, debido a la mayor acidez que ejercen los dos grupos electronegativos.

6.3 Al analizar las estructuras de rayos X de los compuestos **5** y **7** y comparar las distancias de enlace O---Sn con las reportadas en el compuesto espirocíclico $[\{O(C_6H_4CH_2S)_2\}_2Sn]$ se observa una diferencia significativa en dichas distancias, así como en los órdenes de enlace. En los compuestos **5** y **7** las distancias (y órdenes de enlace) son 2.7560 Å (oe=0.1353) y 2.7426 Å (oe=0.1414) mientras que en el compuesto espirocíclico las distancias son 3.3110 Å (oe=0.0223) y 3.3474 Å (oe=0.0198). Comparando estos datos estructurales se observa que la rigidez en el heterociclo proporciona una mayor interacción del átomo de oxígeno con el átomo de estaño. Es importante mencionar que los arreglos moleculares de **5** y **7** son novedosos debido a la rigidez del sistema fenoxatiínico.