

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE HIDALGO**

**Instituto de Ciencias Básicas e Ingenierías
Centro de Investigaciones Químicas**

**Estudio de la interacción transanular D---Sn en compuestos espirocíclicos
isoestructurales $[\text{Sn}\{\text{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}_2]$ (D = O, S).**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA**

Presenta:

Martha Patricia Falcón León

Asesor:

Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez

Pachuca de Soto, Hidalgo

2008



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
LICENCIATURA EN QUÍMICA**

**M. en C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO,
DIRECTOR DE CONTROL ESCOLAR
DE LA U.A.E.H.,
Presente:**

Por este conducto le comunico que el Jurado asignado a la pasante de Licenciatura en Química **Martha Patricia Falcón León**, quien presenta el trabajo de titulación **“Estudio de la interacción transanular D--Sn en compuestos espirocíclicos isoestructurales [Sn{D(C₆H₄S)₂]₂ (D = O, S)”** después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del Jurado:

| | | |
|-------------------|--|--|
| PRESIDENTE: | M. en C. Araceli Sierra Zenteno | |
| PRIMER VOCAL: | Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez | |
| SEGUNDO VOCAL: | Dr. Carlos Andrés Galán Vidal | |
| TERCER VOCAL: | Dra. Noemí Andrade López | |
| SECRETARIO: | Dr. Antonio Rafael Tapia Benavides | |
| PRIMER SUPLENTE: | Dra. Verónica Salazar Pereda | |
| SEGUNDO SUPLENTE: | M. en C. Benito Flores Chávez | |

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

ATENTAMENTE **UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE HIDALGO**
 “Amor, Orden y Progreso”
 Mineral de la Reforma, Hidalgo a 26 de noviembre de 2007.

Dra. Claudia Coronel Olivares.
 Coordinadora Adjunta de la Lic. en Química



CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS
 Ciudad Universitaria Carretera Pachuca—Tulancingo Km. 4.5 C.P. 42076
 Col. Carboneras Mineral de la Reforma Hidalgo.
 Tel. 017717172000 Ext. 6501 Fax ext. 6502
 ccoronel@uaeh.reduaeh.mx

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

Esta tesis se realizó gracias a la Beca 9122 otorgada por el proyecto CONACYT 2004-2007 (Ref; 44009-Q), del proyecto “Estudio de la expansión de la valencia de elementos pesados del grupo 14 contenidos en dibenzometalocinas”.

Agradecimientos

A mis padres el señor **Porfirio Falcón León** y a la señora **Paula León Hernández** por su apoyo y ejemplo diario que me ha permitido crecer como persona y sobre todo por el amor que me brindan.

A mi inspiración de escasos 15 meses por quien me despierto con las ganas de superarme para ofrecerle algo mejor. A ti hijo **Sebastián**.

A mi esposo **Gigamesh** por el amor y apoyo incondicional.

A mis hermanos **Reyna, V. David, Hortencia, Silvia y M. Antonio** por su cariño y comprensión.

Al Dr. **José Guadalupe Alvarado Rodríguez** por darme la oportunidad de formar parte de su grupo de investigación, que sin duda me dejó un gran aprendizaje.

A la Dra. **Noemí Andrade López** por sus consejos y su apoyo en todo momento.

A mis compañeros que no dudaron en apoyarme durante mi estancia en el laboratorio **Diego, Benito, Paco, Lili, Ely, Chely, Edmundo, Sandra y Simplicio**.

A las Orgánicas **Mayra e Imelda** que me han regalado parte de su tiempo para cotorrear.

Índice General

| | |
|---|----------|
| Índice de figuras | i |
| Índice de tablas | iii |
| Lista de abreviaturas | iv |
| Resumen | vi |
| | |
| 1 Generalidades | 1 |
| 1.1. Introducción | 2 |
| 1.2. Hipervalencia | 2 |
| 1.3. Enlace Secundario | 3 |
| 1.4. Orden de Enlace | 4 |
| 1.5. Bibliografía | 6 |
| | |
| 2 Antecedentes | 7 |
| | |
| 2.1. Introducción. | 8 |
| 2.2. Dibenzometalocinas | 9 |
| 2.3. Nomenclatura | 10 |
| 2.4. Síntesis | 11 |
| 2.5. Ejemplos de dibenzometalocinas [A{D(C ₆ H ₄ E) ₂ }] | 12 |
| 2.5.1. <i>Dibenzodioxatiafosfocinas</i> | 12 |
| 2.5.2. <i>Dibenzodioxatiasilocinas</i> | 13 |
| 2.5.3. <i>Dibenzodioxaselenagermocinas</i> | 14 |
| 2.5.4. <i>Dibenzoditioestibocinas</i> | 14 |
| 2.6. Espirocompuestos | 15 |
| 2.6.1 Espirogermocanos | 16 |
| 2.6.2. Espirocompuestos con el ligante D(C ₆ H ₂ ^t Bu ₂ O) ₂ ²⁻ (D= S, Se) | 16 |
| 2.6.3. Espirocompuestos con el ligante PhP(C ₆ H ₂ O) ₂ ²⁻ | 17 |
| 2.7. Bibliografía | 18 |

| | | |
|----------|--|----|
| 3 | Objetivos | 19 |
| 3.1. | Objetivo General | 20 |
| 3.2. | Objetivos Particulares | 20 |
| 4 | Parte experimental | 21 |
| 4.1. | Consideraciones Generales | 22 |
| 4.2. | Síntesis del espirociclo dibenzo[d,g][1,3,6,2]tritiaestanocina. (2) | 22 |
| 4.3. | Síntesis del espirocompuesto dibenzo[b,g][1,4,6,5]oxaditiaestanocina. (3) | 23 |
| 4.4. | Bibliografía | 23 |
| 5 | Resultados y discusión | 24 |
| 5.1. | Síntesis de los espirocompuestos $[\text{Sn}\{\text{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}_2]$, D = S, (2) O (3) | 25 |
| 5.1.1. | <i>Síntesis del espirocompuesto dibenzo[d,g][1,3,6,2]tritiaestanocina. (2)</i> | 25 |
| 5.1.2. | <i>Síntesis del espirocompuesto dibenzo[b,g][1,4,6,5]oxaditiaestanocina. (3)</i> | 26 |
| 5.2. | Espectrometría de masas del compuesto 3 | 27 |
| 5.3. | Resonancia Magnética Nuclear | 28 |
| 5.3.1 | <i>RMN de dibenzo [d,g][1,3,6,2]tritiaestanocina</i> | 28 |
| 5.3.2 | <i>RMN de dibenzo [b,g][1,4,6,5]oxaditiaestanocina</i> | 33 |
| 5.4. | Estructura molecular de $[\text{Sn}\{\text{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}_2]$ (D =S, 2 ; D = O, 3) | 38 |
| 5.4.1 | <i>Estructura molecular del espirocompuesto $[\text{Sn}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}_2]$2</i> | 39 |
| 5.4.1 | <i>Estructura molecular del espirocompuesto $[\text{Sn}\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}_2]\cdot\text{CHCl}_3$ 3$\cdot\text{CHCl}_3$</i> | 44 |
| 5.5. | Bibliografía | 49 |
| 6 | Conclusiones | 50 |

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1.1 Diagrama de orbitales moleculares para el enlace de 3c-4e en PF ₅ | 3 |
| Figura 1.2 Arreglo lineal en un sistema D---A-L. | 4 |
| Figura 1.3 Orden de enlace vs longitud de enlace (A). | 5 |
| Figura 2.1 Conformaciones en anillos de ocho miembros. | 8 |
| Figura 2.2 Dibenzometalocinas. | 9 |
| Figura 2.3 Equilibrios conformacionales para metalocanos. | 10 |
| Figura 2.4 Nomenclatura de dibenzometalocinas. | 11 |
| Figura 2.5 Ejemplo de de una dibenzodioxatiafosfocina derivada de la tetraoxifosforanos. | 13 |
| Figura 2.6 Ejemplo de dibenzodioxatiasilocina. | 14 |
| Figura 2.7 Ejemplo de de dibenzodioxaselenogermocina. | 14 |
| Figura 2.8 Dibenzoestibocinas. | 15 |
| Figura 2.9 Espirogermocanos simétricos y asimétricos. | 16 |
| Figura 2.10 Espirocompuesto dibenzo[d,g][1,3,6,2]-dioxaselenogermocina. | 17 |
| Figura 2.11 Espirocompuesto dibenzo[d,g][1,3,6,2]-ditiafosfagermocina. | 17 |
| Figura 5.1. Espectro de masas (EM-IE) del compuesto [O(C ₆ H ₄ S) ₂] ₂ Sn 3 . | 27 |
| Figura 5.2. Comparación entre el espectro de masas por impacto electrónico de 3 experimental (a) y el calculado (b) por las abundancias isotópicas relativas del fragmento [O(C ₆ H ₄ S) ₂] ₂ Sn ⁺ . | 28 |
| Figura 5.3 Espectro de ¹ H del compuesto 2 en solución de DMSO-d ₆ a 90°C | 30 |
| Figura 5.4 Espectro de ¹³ C { ¹ H} del compuesto 2 en solución de DMSO-d ₆ a 90°C. | 31 |
| Figura 5.5 Espectro APT del compuesto 2 en solución de DMSO-d ₆ a 90°C. | 32 |
| Figura 5.6 Espectro heteronuclear de dos dimensiones HETCOR [¹ H- ¹³ C] del compuesto 2 en solución de DMSO-d ₆ a 90°C. | 33 |
| Figura 5.7 Espectro de RMN de ¹ H del compuesto 3 en solución de CDCl ₃ a temperatura ambiente. | 34 |
| Figura 5.8 Espectro de ¹³ C { ¹ H} del compuesto 3 en solución de CDCl ₃ a temperatura ambiente. | 35 |
| Figura 5.9 Espectro heteronuclear de dos dimensiones HETCOR [¹ H- ¹³ C] del | 36 |

compuesto **3** en solución de CDCl_3 a temperatura ambiente.

Figura 5.10 Espectro APT del compuesto **3** en solución de CDCl_3 a temperatura ambiente. 37

Figura 5.11 Estructura molecular del espirociclo **2** (ORTEP al 40% de probabilidad). 40

Figura 5.12 Conformaciones que adopta el anillo de ocho miembros en **2**. 43

Figura 5.13 Celda unitaria del compuesto $[\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2]_2\text{Sn}$ (**1**). 44

Figura 5.14 Estructura molecular del compuesto **3** (ORTEP al 40% de probabilidad; la molécula de cloroformo desordenada ha sido omitida). 45

Figura 5.15 Conformaciones que adopta el anillo de ocho miembros en **3**. 47

Figura 5.16. Celda unitaria del compuesto $[\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2]_2\text{Sn}\cdot\text{CHCl}_3$. (**2**· CHCl_3) 48

Figura 5.17. Arreglo de anillos bencénicos presente en $[\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2]_2\text{Sn}\cdot\text{CHCl}_3$. 49

Índice de tablas

| | |
|--|----|
| Tabla 2.1 Prefijos empleados en el sistema Hantzsch-Widman para elementos del bloque p. | 11 |
| Tabla 2.2. Ejemplos de dibenzometalocinas. | 12 |
| Tabla 5.1. Espirociclos 2 y 3 . | 26 |
| Tabla 5.2. Desplazamientos químicos de ^1H (δ) en ppm para los espirociclos 2 en $\text{DMSO-}d_6$ a 90°C y 3 , en CDCl_3 a temperatura ambiente y de los ligantes libres en CDCl_3 . | 28 |
| Tabla 5.3. Desplazamientos químicos de ^{13}C y ^{119}Sn (δ) en ppm para los espirociclos 2 en $\text{DMSO-}d_6$ a 90°C y 3 , en CDCl_3 a temperatura ambiente y de los ligantes libres en CDCl_3 a temperatura ambiente. | 29 |
| Tabla 5.4. Datos cristalográficos correspondientes a las estructuras 2 y 3 · CHCl_3 . | 38 |
| Tabla 5.5. Distancias de enlace (Å), ángulos de enlace ($^\circ$) y ángulos de torsión ($^\circ$) más relevantes para los compuestos 2 y 3 . | 39 |
| Tabla 5.6. Distancias (en Å) y ángulos de enlace y ángulos de torsión (en grados) de dibenzoestanocinas ⁷ . | 41 |

Lista de abreviaturas y símbolos

| | |
|--|--|
| Å | Ángstrom (10^{-10} m) |
| APT | Siglas en inglés, Attached Proton Test |
| B | Bote |
| B-B | Bote-Bote |
| B-S | Bote-Silla |
| BT | Bote torcido |
| BT-S | Bote torcido-Silla |
| BPT | Geometría bipirámide trigonal |
| ψ -BPT | Pseudo bipirámide de base triangular |
| C | Corona |
| °C | Grados centígrados |
| ° | Grado sexagesimal |
| CDCl ₃ | Cloroformo deuterado |
| d | Señal doble |
| dd | Señal doble de doble |
| ddd | Señal doble de doble de doble |
| δ | Desplazamiento químico |
| EM-IE | Espectrometría de Masas por impacto electrónico |
| eV | Electrón-voltio |
| HETCOR | Siglas en inglés, Heteronuclear Chemical Shift Correlation |
| m/z | Relación masa-carga |
| MRPECV | Modelo de Repulsión de los Pares de Electrones en la Capa de Valencia. |
| ORTEP | Siglas en inglés, Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot |
| <i>oe</i> | Orden de enlace |
| ppm | Partes por millón |
| p.f. | Punto de Fusión |
| π | Enlace del tipo pi |
| RMN de ¹³ C { ¹ H} | Resonancia Magnética Nuclear de Carbono desacoplado de protón |
| RMN de ¹ H | Resonancia Magnética Nuclear de Protón |

| | |
|--------------------------|--|
| RMN de ^{119}Sn | Resonancia Magnética Nuclear de Estaño |
| s | Señal simple |
| S | Silla |
| S-S | Silla-Silla |
| S-T | Silla torcida |
| ST-S | Silla torcida-Silla |
| TMS | Tetrametilsilano |
| Σr_{cov} | Suma de los radios covalentes |
| Σr_{vdw} | Suma de los radios de van der Waals |

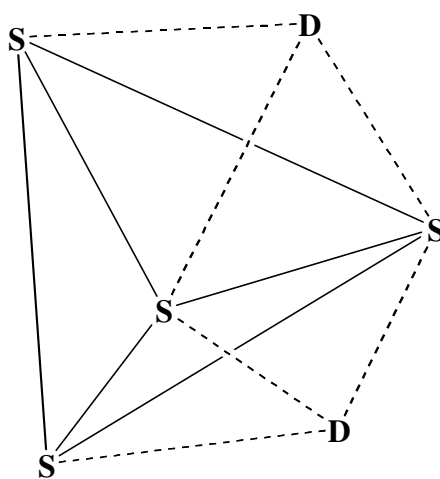
Resumen

En este trabajo de tesis se llevó a cabo la síntesis de dos espirociclos $[\text{Sn}\{\text{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}_2]$ ($\text{D} = \text{S}$, **2** y $\text{D} = \text{O}$, **3**) partiendo de $[\text{Sn}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}\text{PhCl}]$ (**1**) con 2-mercaptopiridina en cloroformo y del ligante libre $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2$ con tetracloruro de estaño en tolueno respectivamente.

Ambos compuestos se caracterizaron por diferentes métodos espectroscópicos: difracción de rayos X de monocristal, RMN de ^1H , ^{13}C , ^{119}Sn , HETCOR, APT y espectrometría de masas en el caso de **3**.

Mediante el análisis de difracción de rayos X de monocristal, se determinó que ambos espirociclos presentan interacciones transanulares $\text{D}\cdots\text{Sn}$, por lo que la geometría local adoptada por el átomo de estaño puede ser descrita por un arreglo poliédrico de tetraedro doblemente apicado (Figura I) con cuatro enlaces covalentes Sn-S y dos interacciones transanulares $\text{D}\cdots\text{Sn}$, en donde el átomo de estaño se encuentra en el centro del tetraedro, el cual por razones de claridad se ha omitido.

Con el análisis del orden de enlace, se encontró que el átomo de azufre es mejor donador que el átomo de oxígeno hacia estaño.



I

1

Generalidades

1.1. Introducción.

El propósito del presente capítulo es revisar conceptos tales como hipervalencia, orden de enlace y enlace secundario, los cuales serán esenciales para realizar la discusión de los aspectos estructurales de los compuestos que han dado origen al desarrollo de este trabajo de tesis; compuestos que son espirociclos formados por un heterociclo de ocho miembros fusionado a dos anillos aromáticos y que pueden presentar una o dos posibles interacciones intramoleculares transanulares D---Sn (D = O, S).

1.2. Hipervalencia

Para entender este término es preciso conocer un poco de su origen.¹ En 1920 algunos modelos ya describían a las moléculas hipervalentes basándose en las propiedades de sus enlaces, como el modelo de puntos de G. N. Lewis quien propuso que el octeto se podría expandir. Por otra parte, Irving Langmuir sugirió que prevalecía la regla del octeto y que el enlace se basaba en interacciones iónicas.

En 1950 Rundle y Pimentel introducen el concepto de enlace tricéntrico 3c-4e, el cual describe hipervalencia desde el punto de vista de la teoría de orbitales moleculares.^{2,3} El enlace de 3c-4e lo denominaron también como enlace hipervalente; éste se obtiene por la combinación de un orbital *p* del átomo central y 2 orbitales *p* de los ligantes axiales, resultando un orbital de enlace lleno, un orbital de no enlace lleno y un orbital de antienlace vacío.^{4,5,6,7} Las moléculas PF₅ y SF₄ se pueden describir de acuerdo a este modelo (Figura 1.1).

En 1969 Jeremy Musher¹ definió el concepto de hipervalencia para compuestos que contienen elementos de los grupos 15-18 y que poseen más de ocho electrones en su capa de valencia. Posteriormente Akiba^{8,9} propuso que los compuestos con elementos del grupo principal (elementos de los grupos 1, 2, 13-18) que tienen un número N de electrones mayor a ocho en su capa de valencia y que están directamente asociados a un átomo central (A) el cual se encuentra enlazado a un número L de ligantes, se consideran compuestos hipervalentes.

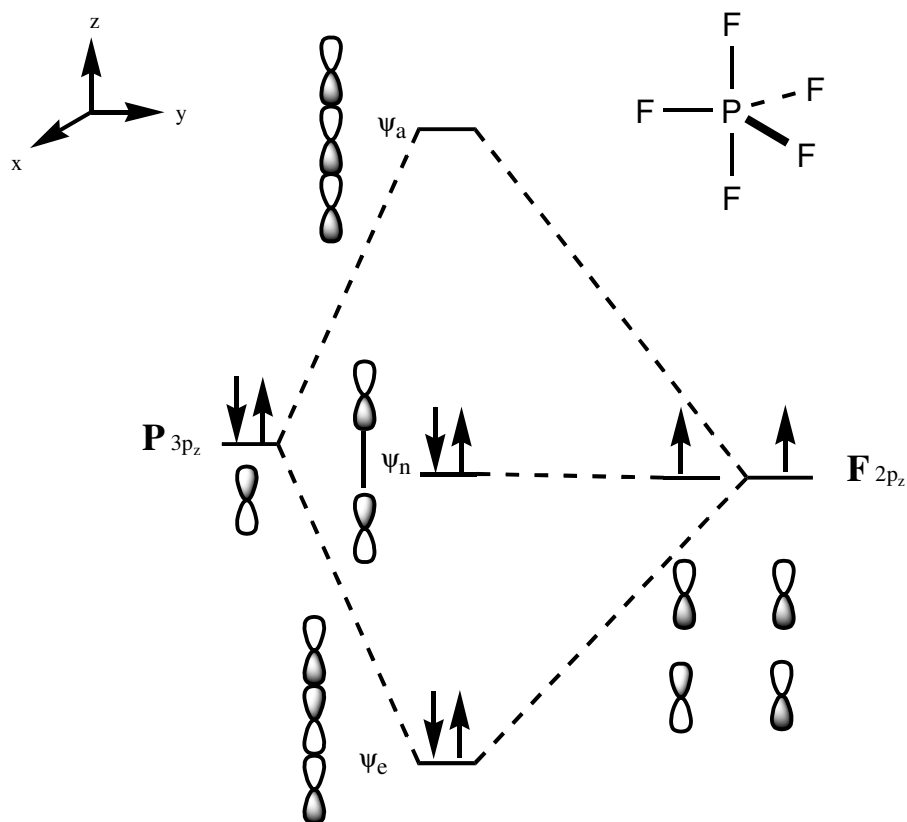


Figura 1.1 Diagrama de orbitales moleculares para el enlace de 3c-4e en PF₅.

1.3. Enlace Secundario

Este término se usa para describir enlaces débiles entre un átomo pesado del bloque p (átomo aceptor, A que es un ácido de Lewis) y un átomo donador de pares de electrones D que es una base de Lewis (generalmente O, N ó S). Alcock¹⁰ ha descrito a las interacciones intermoleculares del tipo D---A-L como enlaces secundarios en compuestos que presentan moléculas cercanas entre sí. Estos enlaces secundarios tienen como característica principal que la distancia de enlace D---A es mayor que la suma de los radios covalentes (Σr_{cov}) pero menor a la suma de los radios de van der Waals (Σr_{vdW}) de los átomos involucrados D y A. Para la explicación de este tipo de enlace Alcock¹⁰ al igual que Musher¹ se basa en la teoría de orbitales

moleculares y acepta el criterio de enlace multicéntrico de 3c-4e. Alcock¹⁰ propone una serie de reglas que gobiernan la geometría de un enlace secundario:

- 1.- La geometría de los enlaces primarios de una molécula está determinada por la aplicación del modelo de repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia (MRPECV).
- 2.- El enlace secundario puede formarse en posición *lineal* con el enlace primario.
- 3.- El enlace secundario no se puede formar en la misma dirección que se encuentra el par libre del átomo aceptor cuando éste tiene pares de electrones libres.

Con base en el arreglo lineal del sistema D---A-L, para poder determinar la presencia de un enlace secundario han sido propuestas algunas restricciones estructurales de acuerdo con la figura 1.2

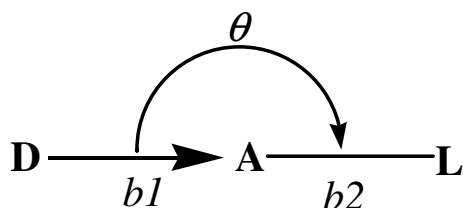


Figura 1.2 Arreglo lineal en un sistema D---A-L.

En el arreglo D---A, b2 debe ser un enlace covalente, b1 puede ser cualquier enlace del tipo inter o intramolecular cuya longitud es menor a la suma de los radios de van der Waals de los átomos D y A y θ debe ser igual o cercano a 180°.

1.4. Orden de Enlace

Se define como el número de pares de electrones compartidos entre átomos que forman enlaces covalentes. El orden de enlace indica la fuerza que puede presentar un enlace.^{11,12} De acuerdo a la teoría de orbitales moleculares, el orden de enlace se define como la diferencia entre el número de electrones de enlace y el número de electrones de antienlace, dividido a dos.

Para determinar la fuerza de enlace en una interacción intramolecular D---A, se ha empleado ampliamente el concepto de orden de enlace propuesto por Pauling.^{13,14} La dependencia del orden de enlace con respecto a la longitud de enlace es logarítmica (figura 1.3) y la ecuación que mejor ajusta los datos es la siguiente:

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

donde

oe es el orden de enlace

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

Σr_{cov} = suma de los radios covalentes

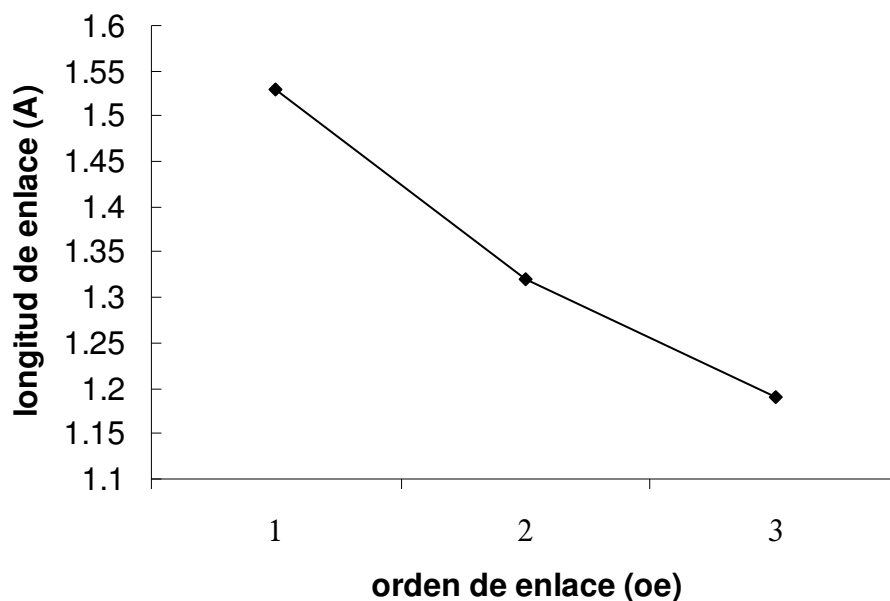


Figura 1.3 Orden de enlace vs longitud de enlace (Å).

1.5 Bibliografía

- ¹ Jensen, William B. J. *Chem. Educ.*, **2006**, 83, 1751.
- ² Musher, J. I. *Angew. Chem.. Int. Edit.*, **1969**, 8, 54.
- ³ Gillespie R., J., Robinson, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 978-979.
- ⁴ Pimentel, G. C., *J. Chem. Phys.*, **1951**, 19, 446-448.
- ⁵ Rundle, R.E., *J. Chem. Phys.*, **1949**, 17, 671-675.
- ⁶ Kolb U., Beuter M. y Draeger M., *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 4522.
- ⁷ Cea-Olivares R., García-Montalvo V., Moya-Cabreara M., *Chem. Reviews.*, **2005**, 249, 659-872.
- ⁸ K. Y. Akiba, *Chemistry of Hypervalent Compounds*, Cap. 1, (Ed. K. Y. Akiba), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- ⁹ Patai S., *The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds*. Volumen 2, (Ed. Zvi Rappaport), John Wiley & Sons, Ltd, **2002**.
- ¹⁰ a).- Alcock N. W. , *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1972**, 15, 1. b).- Alcock N. W., *Bonding and Structure, Structural Principles in Inorganic and Organic Chemistry*, (Ed. Ellis Horwood), Primera Edición, Gran Bretaña, **1999**. c).- Starbuck J., Norman N. C., Guy Orpen A., *New, J. Chem.*, **1999**, 23, 968.
- ¹¹ Kolb U., Draeger M, Jousseume B., *Organometallics*, **1994**, 13, 4413.
- ¹² Kolb U., Beuter M, Gerner M., Draeger M., *Organometallics.*, **1994**, 33, 4522
- ¹³ González Montiel S., Tesis de Doctorado “Estudio estructural de dibenzometalocinas conteniendo elementos del grupo 14 y 15: Efectos estructurales ocasionados por una interacción intramolecular transanular Donado-Aceptor” UAEH, Pachuca, Hidalgo. (2007).
- ¹⁴ Pauling L., *The Nature of the Chemical Bond*, Tercera Edición, Cornell University, Ithaca, 1960, Cap. 7

2

Antecedentes

2.1. Introducción

Los compuestos tricíclicos que son objeto del presente estudio, están constituidos por un ciclo de ocho miembros el cual está fusionado a dos grupos fenilos. La riqueza conformacional en estos compuestos se restringe al ciclo de ocho miembros.

El ciclooctano como tal presenta diez diferentes conformaciones clasificadas en cuatro familias (figura 2.1):

1. Es la más estable y las conformaciones que presenta son la de bote-silla (**B-S**) y bote torcido-silla (**BT-S**).
2. Esta familia se deriva de la interconversión de las conformaciones bote-silla y bote torcido-silla, dando lugar a conformaciones de corona (**C**), silla-silla (**S-S**) y silla torcida-silla (**ST-S**).
3. Corresponde a la de bote (**B**), bote torcido (**BT**) y la de bote-bote (**B-B**).
4. Comprende a las conformaciones silla (**S**) y silla torcida (**ST**).

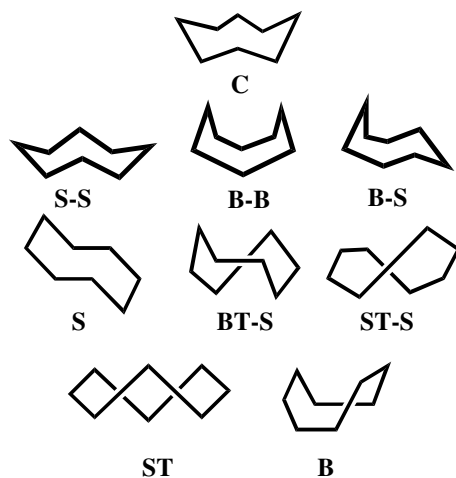


Figura 2.1 Conformaciones en anillos de ocho miembros.

Si se sustituye en el homociclo de ocho miembros a los átomos de carbono por átomos diferentes, se generan compuestos con una diversidad conformacional aún mayor, como ocurre en los metalocanos.¹

Cuando el ciclo se hace más rígido como en los compuestos del tipo I (figura 2.2), también se ve afectado el número de conformaciones. Los compuestos del tipo I pueden exhibir una interacción intramolecular transanular, ya que tienen en posiciones adecuadas átomos con características electrónicasceptoras A y átomos donadores D; a estos sistemas se les denominará en lo sucesivo dibenzometalocinas. Así pues, en este capítulo se revisarán los antecedentes generales de los compuestos tricíclicos del tipo dibenzometalocinas.

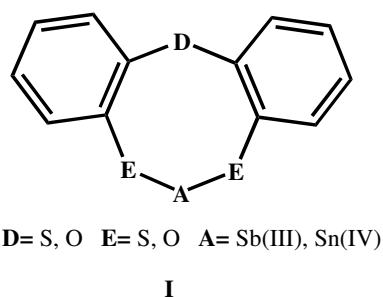


Figura 2.2 Dibenzometalocinas.

2.2. Dibenzometalocinas

Como se mencionó los metalocanos son altamente flexibles ya que en su estructura tienen grupos $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, por lo que su número de conformaciones aumenta respecto a las del ciclooctano (figura 2.3).^{2,3} Los metalocanos al igual que las dibenzometalocinas presentan una interacción intramolecular transanular

Las dibenzometalocinas se caracterizan por mostrar una interacción transanular fuerte en posiciones relativas 1,5 entre el átomo donador D y el átomo aceptor A presentes en el anillo central. La fuerza de la interacción transanular D---A puede ser afectada por la basicidad del átomo (D) o el heteroátomo (E) unido al átomo aceptor, la acidez del átomo aceptor (A) y la electronegatividad de los sustituyentes exocíclicos (L^1 , L^2) unidos al átomo aceptor. El empleo de ligantes como halogenuros (Cl^- , Br^- , I^-), ditiolfosfatos [$\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2$] y ditiocarbamatos (S_2CNR_2) son

determinantes en la fuerza de la interacción transanular D---A y en la conformación del anillo de ocho miembros. Además, el empleo de ligandos potencialmente bidentados (como son los ditiofosfatos y ditiocarbamatos) lleva a alcanzar estados hipercoordinados al átomo metálico.^{4,5}

Es importante mencionar que estos compuestos presentan una relación estrecha entre las interacciones intramoleculares transanulares y la conformación que adopta el ciclo central de ocho miembros.

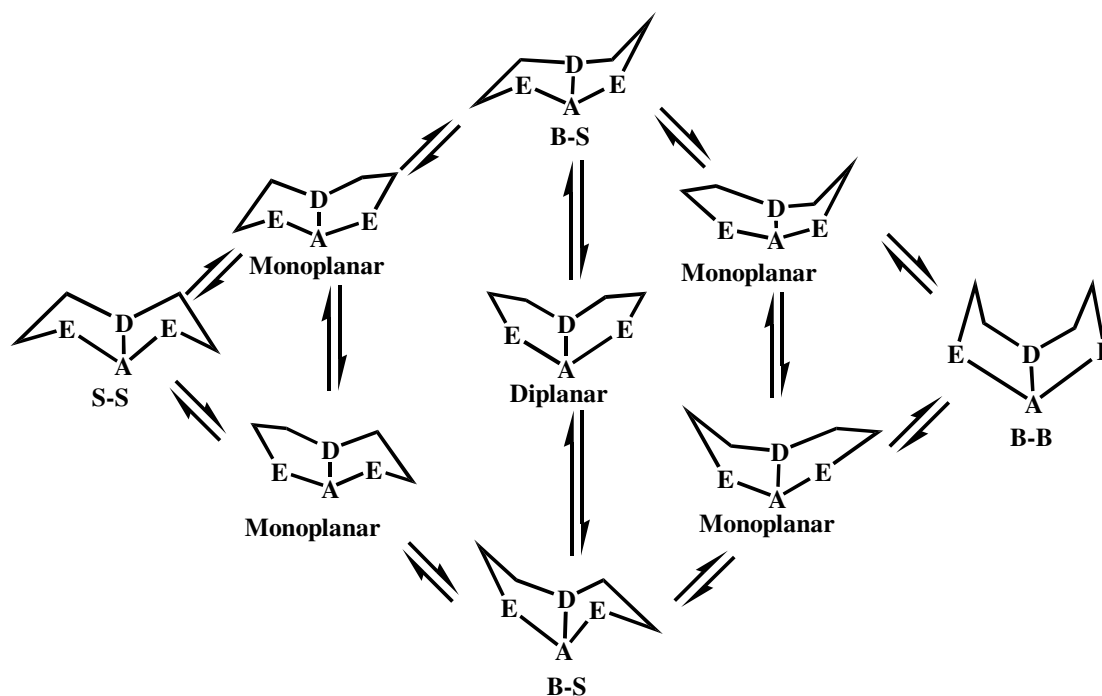


Figura 2.3 Equilibrios conformacionales para metalocanos.

2.3. Nomenclatura

La nomenclatura empleada para nombrar a las dibenzometalocinas sigue el sistema Hantzsch-Widman⁶, donde al anillo central de ocho miembros se le asigna la terminación *-ocina*. Esta terminación denota la presencia de anillos de ocho miembros insaturados. Para indicar la presencia de los heteroátomos se utilizan los prefijos listados en la tabla 2.1

Tabla 2.1 Prefijos empleados en el sistema Hantzsch-Widman para elementos del bloque p.

| Elemento | Prefijo | Elemento | Prefijo |
|-----------|---------|----------|---------|
| Silicio | Sila- | Oxígeno | Oxa- |
| Germanio | Germa- | Azufre | Tia- |
| Estaño | Estana- | Selenio | Selena- |
| Plomo | Plumba- | Telurio | Telura- |
| Nitrógeno | Aza- | Flúor | Fluora- |
| Fósforo | Fosfa- | Cloro | Clora- |
| Arsénico | Arsa- | Bromo | Broma- |
| Antimonio | Estiba- | Yodo | Yoda- |
| Bismuto | Bisma- | | |

Si el compuesto contiene en su estructura oxígeno y azufre, se numera primero el oxígeno y si contiene sólo átomos de azufre se empieza a numerar por cualquiera de los átomos de azufre que se encuentran unido al metal. Mediante letras se indica la unión de los anillos laterales (fusionados), asignando la letra **a** al enlace entre los átomos uno y dos del anillo de ocho miembros, como se presenta en la figura 2.4

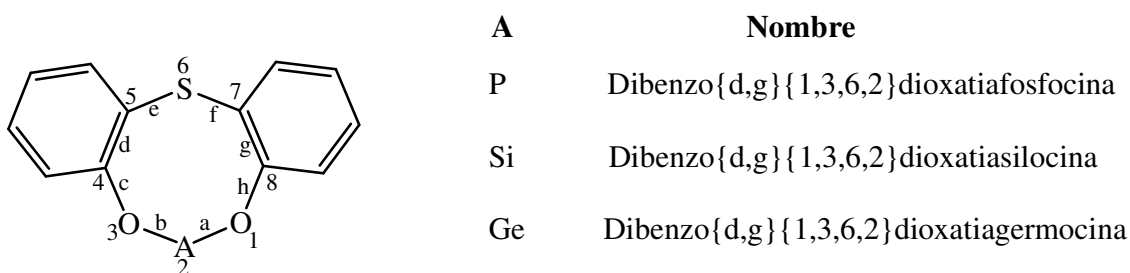
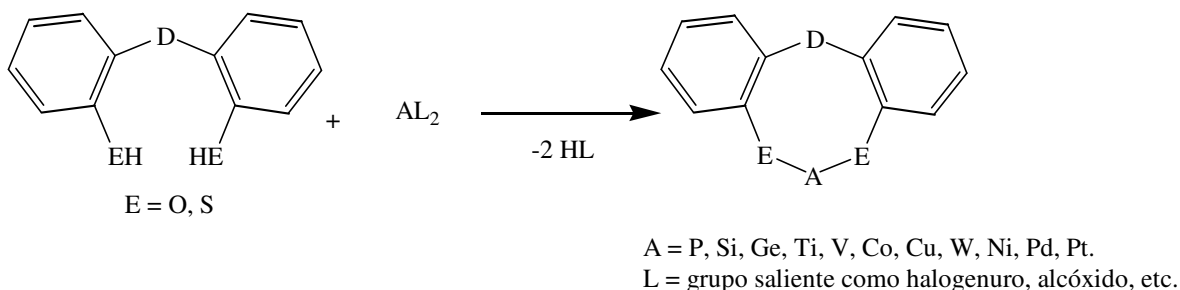


Figura 2.4 Nomenclatura de dibenzometalocinas.

2.4. Síntesis

Los compuestos dibenzometalocínicos pueden ser preparados mediante la reacción entre un ligante $D(C_6H_4EH)_2$, ($D= S$ y $E= O$, S) y un sustrato adecuado que contenga al átomo aceptor A que puede ser un halenuro o alcóxido de acuerdo al esquema 2.1.



Esquema 2.1 Síntesis de compuestos dibenzometalocénicos.

2.5. Ejemplos de dibenzometalocinas [A{D(C₆H₄E)₂}]

De acuerdo a la naturaleza donadora o aceptora de los átomos E, las dibenzometalocinas se pueden clasificar en seis grupos (tabla 2.2).

Tabla 2.2. Ejemplos de dibenzometalocinas[A{D(C₆H₄E)₂}].

| Grupos | A | D | E | Ref. |
|--------|------------------|------|---|------|
| a | Ti, V, Co, Cu, W | S | O | 7,8 |
| b | P, Si, Ge | S | O | 9 |
| c | Ge | Se | O | 10 |
| d | Ge | P | S | 11 |
| e | As, Sb, Ge | O, S | S | 12 |
| f | Fe, Ni, Pd, Pt | S | S | 13 |

Por ser de particular interés, se describirán en esta sección algunos aspectos estructurales relevantes de compuestos de los grupos b, c y e.

2.5.1. Dibenzodioxatiafosfocinas

En estos compuestos se ha encontrado que la presencia de una interacción transanular S---P le proporciona estabilidad al compuesto y lleva al átomo de fósforo a estados hipercoordinados. Holmes¹⁴ ha propuesto que el átomo de azufre le confiere una gran flexibilidad al anillo de ocho miembros propiciando una gran variedad de conformaciones (como las de **B-B**, **BT**, **B-S**). Con

respecto a las geometrías locales que presenta el átomo aceptor cuando existe una interacción transanular, se pueden señalar las siguientes: ψ -BPT, BPT, pirámide de base cuadrada, pirámide de base triangular y octaédrica.

Los estudios de difracción de rayos X muestran que la longitud de enlace S---P se encuentra en el intervalo de la suma de radios covalentes y la suma de radios de van der Waals de los átomos involucrados en derivados tetraoxifosforanos, pentaoxifosforanos [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{S}, \text{P}) = 2.12 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{S}, \text{P}) = 3.65 \text{ \AA}$]. (Figura 2.5)

Es importante mencionar que para describir la conformación del anillo en estos compuestos, deben tener las siguientes características: la conformación del anillo se describe como simétrica (*syn*) cuando el anillo central presenta un plano de simetría el cual contenga al eje S---P y asimétrica (*anti*) cuando no presenta un plano de simetría. Por lo que tendríamos las siguientes conformaciones: *syn* bote-bote, *syn* bote-silla, *anti* bote-bote y *anti* bote-silla.¹⁵

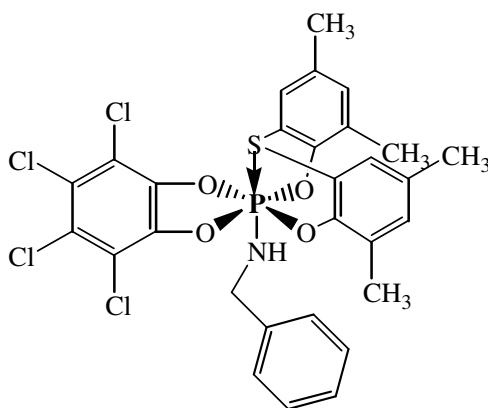


Figura 2.5 Ejemplo de una dibenzodioxatiasilocina derivada de la tetraoxifosforanos.

2.5.2. Dibenzodioxatiasilocinas

La conformación que adopta el anillo de ocho miembros se puede determinar de la siguiente manera, cuando la distancia de S---Si se acerca más a la $\Sigma r_{\text{cov}} = 2.20 \text{ \AA}$, entonces la conformación será bote-bote (**B-B**), y cuando la distancia de S---Si $\Sigma r_{\text{vdW}} = 3.90 \text{ \AA}$, la conformación adoptada será de bote-silla (**B-S**).¹⁶ En la figura 2.6 se muestran una dibenzodioxatiasilocina en donde el átomo de silicio pasa de un número de coordinación de cuatro a cinco.

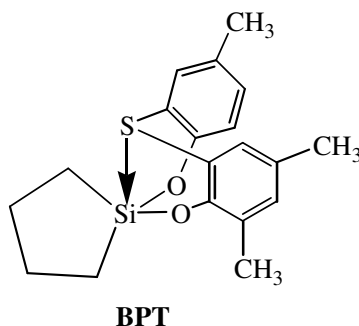


Figura 2.6 Ejemplo de dibenzodioxatiasilocina.

2.5.3. Dibenzodioxaselenagermocinas

Mediante estudios de difracción de rayos X se ha elucidado la presencia de una interacción intramolecular transanular entre los átomos de Se y Ge en el compuesto 2,2-dimetildibenzo[d,g][1,3,6,2]-dioxaselenagermocina.¹⁷ La estructura de esta dibenzodioxaselenagermocina se muestra en la figura 2.7, en donde se observa que el átomo de Ge se encuentra pentacoordinado y la longitud del enlace Se---Ge es de 3.11 Å, este enlace cumple con las características de un enlace secundario. Por otra parte, se ha propuesto que la diversidad conformacional para el anillo de ocho miembros en este sistema es muy variada y puede ser descrita de acuerdo a lo siguiente: **B-S** (simetría C_s), **B-B** (simetría C_s), **BT** (simetría C_1) y **T** (simetría C_2). El compuesto de la figura 2.7 presentó la conformación **B-B**.

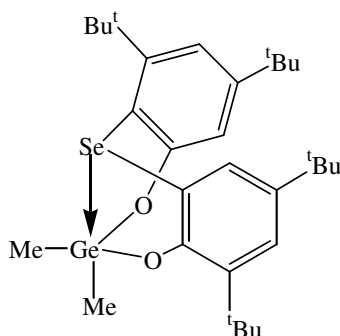


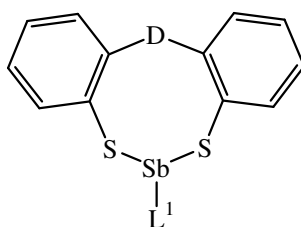
Figura 2.7 Ejemplo de dibenzodioxaselenagermocina.

2.5.4. Dibenzoditioestibocinas

El átomo de antimonio en estos compuestos pasa de un número de coordinación tricoordinado a tetra o pentacoordinado, la geometría que presentan estos compuestos cuando tienen como ligante

exocíclico a un monohalogenuro es de ψ -BPT y de ψ -BPT monoapicado cuando es un ligante bidentado (ditiofosfato y dietilditiocarbamato).

La estructura molecular muestra la evidencia de una interacción intramolecular transanular D---Sb y cumple con las características de un enlace secundario. La conformación que presentan las dibenzoestibocinas (Figura 2.8) es de **BT** cuando la interacción D---Sb se aleja a la suma de los radios covalentes y **B-B** cuando se acerca a la suma de los radios covalentes.¹⁸



D = S, O

L¹ = Hal, S₂P(OR)₂, S₂CNR₂

Figura 2.8 Dibenzoestibocinas.

2.6. Espirocompuestos

Un espirocompuesto es un biciclo, cuyos anillos se encuentran compartiendo un sólo átomo. El átomo conector es llamado espiroátomo y puede ser un centro de quiralidad. En el caso de los espirocompuestos con átomos aceptor y donador en posiciones adecuadas relativas 1-5, se ha observado la presencia de interacciones intramoleculares D---A. Cabe señalar también que los estudios estructurales informados son escasos. En esta sección se hablará de espirocompuestos de germanio y fósforo.

La nomenclatura que se sigue en este tipo de compuestos fue propuesta en 1900 por Adolf von Bayer,¹⁹ Para los espirociclos derivados de dibenzometalocinas la nomenclatura utilizada es la misma que para las dibenzometalocinas anteponiendo la palabra espiro.

2.6.1. Espirogermocanos

Se ha informado de dos tipos de espirogermocanos: asimétricos, los cuales tienen sólo una unidad de germocano y los espirogermocanos simétricos llamados también como espirobisgermocanos que están constituidos por dos unidades de germocano. El átomo de germanio en los sistemas asimétricos se encuentra pentacoordinado y en el espirogermocanos simétricos el átomo de germanio está hexacoordinado debido a las dos interacciones intramoleculares transanulares presentes (figura 2.9). La distancia de la interacción D---A se analizó por difracción de rayos X de monocristal y se concluyó que la distancia es mayor a la suma de los radios covalentes pero significativamente menor a la suma de los radios de van der Waals. La geometría que presenta el átomo de germanio en los espirobisgermocanos se describe como un tetraedrobiapicado.^{10,11}

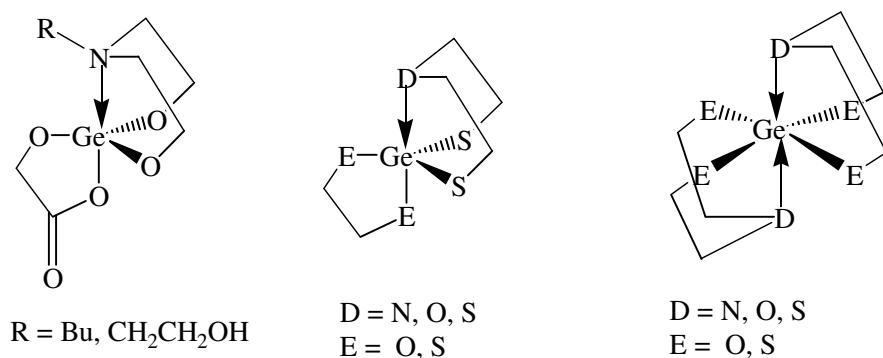


Figura 2.9 Espirogermocanos simétricos y asimétricos.

2.6.2. Espirocompuestos con el ligante $\text{D}(\text{C}_6\text{H}_2^t\text{Bu}_2\text{O})_2^{2-}$ (D= S, Se)

Para el espirocompuesto dibenzo[d,g][1,3,6,2]-dioxaselenagermocina, se ha evidenciado la presencia de una interacción intramolecular transanular Se---Ge, mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal. El átomo de germanio se encuentra hexacoordinado con una geometría de octaedro distorsionado y con una conformación *syn* bote-bote. (Figura 2.10) El compuesto con azufre presenta básicamente la misma estructura molecular.^{10,11}

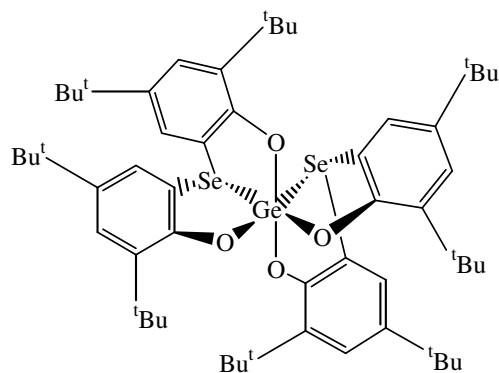


Figura 2.10 Espirocompuesto dibenzo[d,g][1,3,6,2]-dioxaselenagermocina.

2.6.3. Espirocompuestos con el ligante $\text{PhP}(\text{C}_6\text{H}_2\text{O})_2^{2-}$

El espirocompuesto dibenzo[d,g][1,3,6,2]-dioxafosfagermocina presenta una conformación de bote torcido y al igual que los espirocompuestos anteriores el átomo de germanio se encuentra hexacoordinado.^{10,11} La longitud de enlace P---Ge de 2.4152(11) Å esta distancia es más larga que la suma de los radios covalentes [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{P}, \text{Ge}) = 2.28 \text{ \AA}$] (figura 2.11)

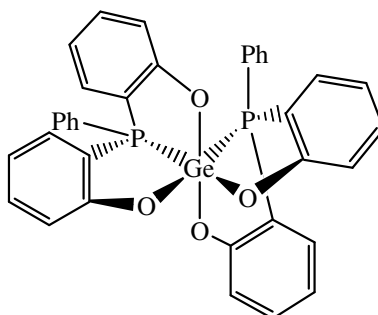


Figura 2.11 Espirocompuesto dibenzo[d,g][1,3,6,2]-dioxafosfagermocina.

2.7 Bibliografía.

- ¹ Cea Olivares R., M. R. Estrada, Espinosa-Pérez G., Haiduc I., García P. y García, M. López Cardoso, López Vaca M., *Main Group Chem.*, **1995**, 159.
- ² Draeger M., *Z. anorg. allg. Chem.*, **1976**, 424,183.
- ³ Kolb U., Draeger M., Jousseau B., *Organometallics*, **1991**, 10, 2737.
- ⁴ Kolb U., Beuter M., Gerner M., Draeger M., *Organometallics*, **1994**, 13, 4413.
- ⁵ Cea Olivares R., García Montalvo V., Moya Cabrera M., *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, 249, 859.
- ⁶ <http://www.chem.qmw.ac.uk/iupac/hetero/HW.html> (acceso el 25 de octubre, 2007)
- ⁷ Muller H., Holzmann A., Hinrichs W., Klar G., *Z. Naturforsch.*, Teilh B, **1905**, 37, 341.
- ⁸ Cornman C.R., Geiser-Bush K.M., Kampf J.W., *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 4303.
- ⁹ Holmes R. R., *Chem Rev* **1996**, 96, 927.
- ¹⁰ Thompson T., D. Pastor S. y Rihs G., *Inorg. Chem.*, **1999**, 38,4163.
- ¹¹ D. Pastor S., Huang V., NabiRahni D., , *Inorg. Chem.*, **1997**, 36,5966-5968.
- ¹² Alvarado Rodríguez J.G., Andrade López N., González Montiel S., Merino G. y Vela A., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 3554-3562.
- ¹³ Sellmann D., Haussinger D., Heinemann Frank W., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 1715.
- ¹⁴ Day R. O., Prakasha T.K., Holmes R. R., *Phosphorus, Sulfur, and Silicon.*, **1995**, 100, 211.
- ¹⁵ Sood P., Chandrasekaran A., Holmes R. R., *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 459.
- ¹⁶ Holmes R. R., Sherlock David J., Chandrasekaran A., Day R. O., *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 5082.
- ¹⁷ Sood P., Chandrasekaran A., Day R.O., Holmes R. R., *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 3747.
- ¹⁸ González Montiel S. Tesis de Doctorado “Estudio estructural de dibenzometalocinas conteniendo elementos del grupo 14 y 15: Efectos estructurales ocasionados por una interacción intramolecular transanular Donado-Aceptor” UAEH, Pachuca, Hidalgo. (2007).
- ¹⁹ Porterfield W. W., *Inorganic Chemistry: A Unified Approach*, Segunda Edición, Academic Press, Inc. USA **1993**, p. 214.

3

Objetivos

Los objetivos que se plantearon en este trabajo de tesis son los siguientes:

3.1. Objetivo General

Investigar la capacidad coordinante del ligante $D(C_6H_4SH_2)_2$ ($D = O, S$) hacia la obtención de espirociclos derivados de dibenzoestanocinas, para promover la existencia de interacciones intramoleculares transanulares $D---Sn$, ($D=O, S$) y lograr así una expansión de la valencia en el átomo aceptor de estaño.

3.2. Objetivos Particulares

- 3.2.1. Sintetizar y caracterizar estructuralmente un espirociclo de estaño con el ligante bis-(2-mercaptofenil)tioéter $S(C_6H_4SH_2)_2$.
- 3.2.2. Sintetizar y caracterizar estructuralmente un espirociclo de estaño con el ligante bis-(2-mercaptofenil)éter $O(C_6H_4SH_2)_2$.
- 3.2.3. Comparar las capacidades donadoras de los ligantes $S(C_6H_4SH_2)_2$ ($D = O, S$) hacia el átomo aceptor de estaño(IV), mediante parámetros geométricos como el grado de distorsión de la geometría tetraédrica ideal del Sn(IV) y del orden de enlace.

4

Parte Experimental

4.1. Consideraciones Generales

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 métodos convencionales.¹ Los ligandos $S(C_6H_4SH)_2$ y $O(C_6H_4SH)_2$ fueron preparados de acuerdo a los métodos informados.^{2,3} Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Mel-Temp II y se reportan sin corregir. Los espectros de masas se registraron mediante la técnica de impacto electrónico en un equipo JEOL JMS-AX505HA. Los espectros de RMN de 1H , $^{13}C\{^1H\}$ y ^{119}Sn se obtuvieron en un espectrofotómetro JEOL Eclipse 400 a una frecuencia de 1H 399.78 MHz, $^{13}C\{^1H\}$; 100.53 MHz, ^{119}Sn 149.03 MHz respectivamente. Los desplazamientos químicos están dados en ppm, utilizando como referencia la frecuencia del TMS para 1H y $^{13}C\{^1H\}$.

Cristales de buena calidad del compuesto **3** fueron crecidos por evaporación lenta de una solución de cloroformo y los cristales del compuesto **2** en una solución de tolueno, y fueron analizados por difracción de rayos X de monocristal. Los datos fueron colectados a temperatura ambiente en un difractómetro CCD Smart 6000 usando una radiación de Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, monocromador de grafito). Los datos obtenidos fueron tratados utilizando el paquete de software SHELXTL NT Version 5.10 utilizando refinamiento de mínimos cuadrados F².⁴ Se aplicó corrección por absorción mediante el uso del programa SADABS.⁵ 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 del espirociclo dibenzo[d,g][1,3,6,2]tritiaestanocina. (2)

Una solución de $S(C_6H_4SH)_2$ ^{1,2} (0.5000g, 2.0000 mmol) en 15 mL de tolueno se dejó en agitación durante media hora, posteriormente se le adicionó Ph_2SnCl_2 (0.6800g, 1.9777mmol) y se llevó a reflujo. La solución tomó un color amarillo intenso después de 2h. El reflujo se dejó hasta completar 24 h. La solución amarilla obtenida se filtró en caliente y se dejó evaporar el disolvente. Al evaporarse el disolvente se obtuvieron cristales color naranja (**1**). Una vez obtenido el compuesto, se puso a reaccionar con 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (0.0175g, 1560mmol) en cloroformo, se agitó esta solución naranja durante 20 minutos y posteriormente se le adicionó lentamente 2-mercaptopiridina (0.0347g, 0.3373mmol), una vez

terminada la adición se dejó en agitación hasta completar 12h. Cumplido este tiempo la reacción se calentó durante 4h en reflujo y se obtuvo una solución amarilla. La solución se filtró a gravedad en caliente y se dejó evaporar el disolvente obteniendo un líquido aceitoso el cual se sometió a varias recristalizaciones en disolventes como: diclorometano y tolueno, obteniendo cristales amarillos. El rendimiento de reacción fue del 52%. P.f. = mayor a 250 °C. RMN ^1H (DMSO- d_6): δ = 7.58 m [1H,4H C₆H₄], 7.37 s [2H, C₆H₄], 7.29 s [3H, C₆H₄]. RMN ^{13}C { ^1H } (DMSO- d_6): δ = C3=128.0,C2= 130.7,C4= 132.9,C4a= 134.0,C1= 134.3,C1a= 141.2. $\delta^{119}\text{Sn}$ = -65.8. El compuesto también se pudo preparar siguiendo un método similar al informado para el compuesto **3** de una manera dirigida.

4.3. Síntesis del espirocompuesto dibenzo[b,g][1,4,6,5]oxaditiaestancina. (3)

A una solución de O(C₆H₄SH)₂ (0.6700g, 2.8632mmol) en 15 mL de tolueno se le adicionó SnCl₄ (0.3794g, 1.4564mmol). La solución ámbar obtenida se dejó en agitación por 12h sin observar la presencia de precipitado, después se llevó a reflujo durante 24 h. Se filtró la solución ámbar y por evaporación lenta del tolueno se obtuvo un aceite el cual se redisolvió en cloroformo y se dejó evaporar, al no cristalizar óptimamente se recristalizó en isopropanol y en benceno hasta obtener cristales color amarillo. Esta reacción se llevó a cabo en condiciones inertes. El rendimiento de reacción fue de 24%. Espectro de masas m/z (% de intensidad) [fragmento]: 584 (15%)[Sn{O(C₆H₄S)₂}₂]⁺, 352 (11%)[SnO(C₆H₄S)₂]⁺, 200(100%) [O(C₆H₄S)₂₂]⁺. P.f. = 202-206 °C. RMN ^1H (CDCl₃): δ = 7.10 ddd [2H, C₆H₄], 7.20 ddd [3H, C₆H₄], 7.05 dd [4H, C₆H₄], 7.47 dd [1H, C₆H₄]. RMN ^{13}C { ^1H } (CDCl₃): δ C4=119.5,C2= 125.6,C1a= 126.1,C3= 127.6,C1= 133.5, C4a=153.2. $\delta^{119}\text{Sn}$ = 27.0

4.4. Bibliografía

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

² Sellmann D., Haussinger D., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 1715.

³ Alvarado Rodríguez J. G., Andrade López N., González Montiel S., Merino G. y Vela A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3554.

⁴ SHELXTL 5.10 Bruker AXS, Inc. Madison. WI. USA, **1998**.

⁵ SADABS: Area-Detector Absorption Correction, Siemens Industrial Automation, Inc. Madison, WI, **1996**.

5

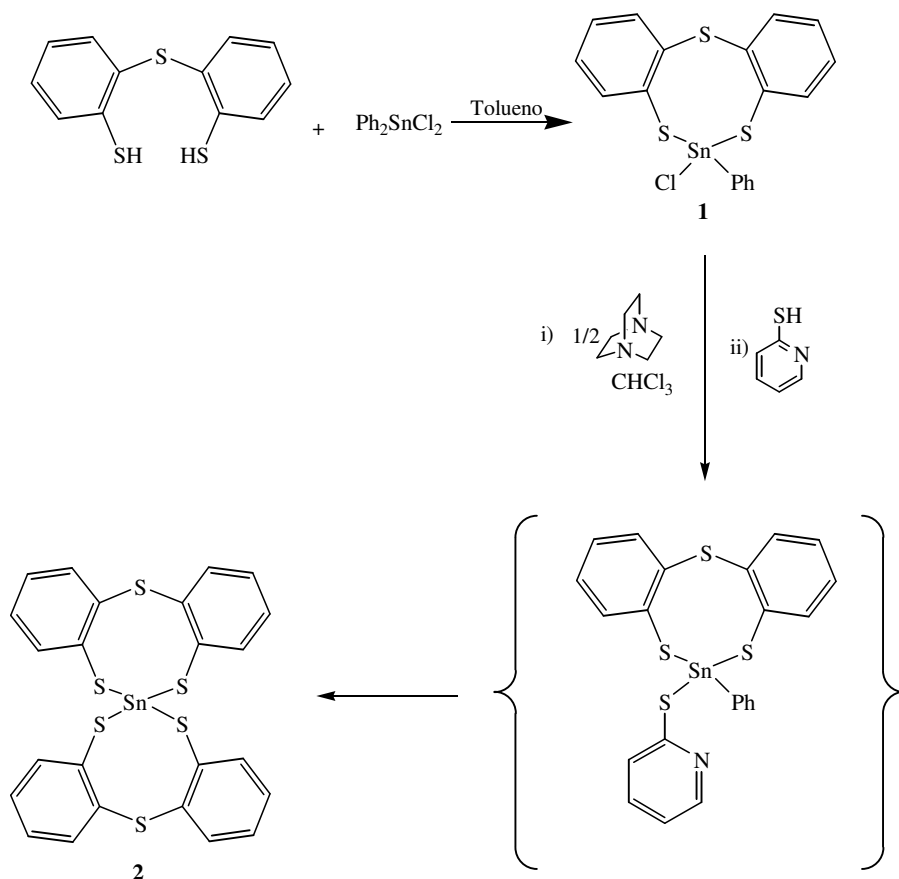
Resultados y Discusión

Los compuestos que se sintetizaron para la discusión de este trabajo se describen a continuación:

5.1. Síntesis de los espirocompuestos $[\text{Sn}\{\text{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}_2]$, $\text{D} = \text{S}$, (2) O (3)

5.1.1. Síntesis del espirocompuesto dibenzo[d,g][1,3,6,2]tritiaestanocina. (2)

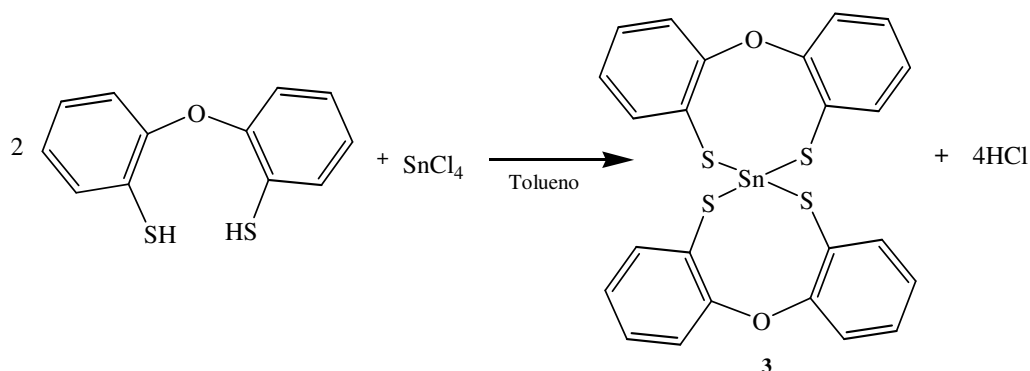
El ligante bis-(2-mercaptofenil)tioéter $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SH})_2$ se sintetizó mediante los métodos ya informados^{1,2} Con este ligante se preparó el compuesto $[\text{Sn}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}\text{PhCl}]$ **1** para realizar reacciones de sustitución del ligante cloro. Así, una vez obtenido el compuesto **1** se intentó inicialmente la síntesis del compuesto de sustitución del cloro por un ligante mercaptopiridínico. Sin embargo, este compuesto no se aisló y en su lugar se obtuvo el espirocompuesto **2** como producto principal de la reacción (ver detalles en la parte experimental). En el esquema 5.1 se esboza la síntesis del espirocompuesto **2**.



Esquema 5.1 Síntesis del espirocompuesto dibenzo[d,g][1,3,6,2]tritiaestanocina (2).

5.1.2. Síntesis del espirocompuesto dibenzo[b,g][1,4,6,5]oxaditiaestanocina. (3)

El ligante bis-(2-mercaptofenil)éter se obtuvo por los métodos ya informados^{1,2} El espirocompuesto **3** se obtuvo de una reacción de $O(C_6H_4SH)_2$ en tolueno con $SnCl_4$. En el esquema 5.2 se ilustra la ruta de síntesis del espirocompuesto **3**.

Esquema 5.2 Síntesis del espirocompuesto **3**.Tabla 5.1. Espirociclos **2** y **3**.

| | D | A | L | P. f. (°C) | Nombre |
|----------|----------|----------|-----------------|----------------------|---|
| 2 | S | Sn | $S(C_6H_4SH)_2$ | <250 | dibenzo[d,g][1,3,6,2]tritiaestanocina |
| 3 | O | Sn | $O(C_6H_4SH)_2$ | 202-6 | dibenzo[b,g][1,4,6,5]oxaditiaestanocina |

La caracterización estructural de estos compuestos fue realizada a través de estudios de resonancia magnética nuclear de 1H , ^{13}C y ^{119}Sn , y difracción de rayos X de monocristal. Para el compuesto **3** también se presentan los resultados obtenidos de la técnica de espectrometría de masas.

A continuación se discuten los resultados obtenidos para cada uno de los complejos:

5. 2. Espectrometría de masas del compuesto 3

El espectro de masas para el compuesto **3** fue obtenido por el método de impacto electrónico, usando una energía de 70 eV. En la figura 5.1 se muestra el espectro de masas del compuesto **3**.

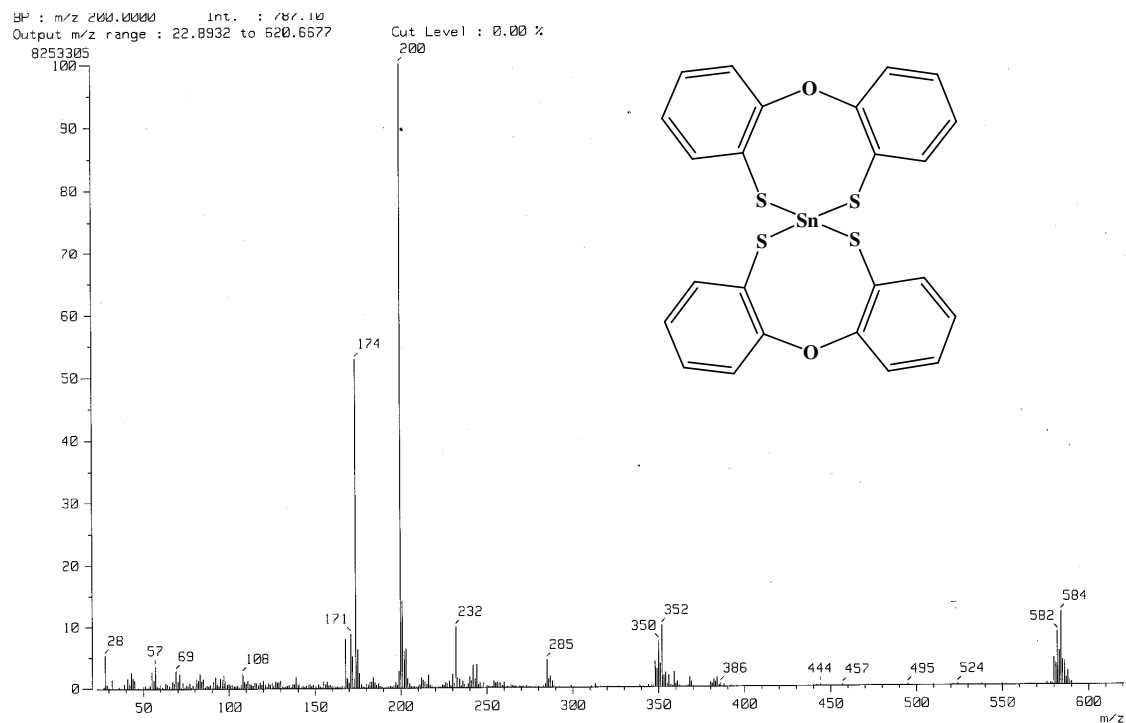


Figura 5.1. Espectro de masas (EM-IE) del compuesto $[\text{Sn}\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}_2]$ **3**.

En el espectro del espirocompuesto **3** se observó un cúmulo de picos centrado en $m/z = 584$ (15%) que corresponde al catión radical $[\text{Sn}\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}_2]^+$. Este cúmulo se comparó con el calculado mediante el análisis de abundancia de isótopos de ese fragmento, corroborándose la existencia de **3** por las distribuciones isotópicas (figura 5.2).

En el espectro se encontró además un cúmulo de picos centrado en $m/z = 352$ (11%) que corresponde a la pérdida de una unidad de ligante. El pico base encontrado en $m/z = 200$ (100%) fue para el fragmento $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{SO}^+$. No pudieron ser asignados más picos.

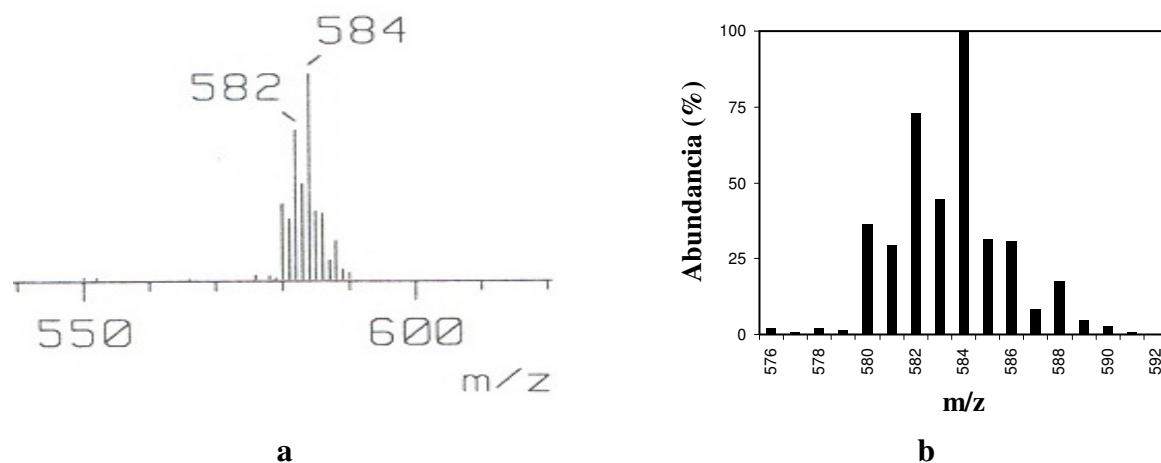


Figura 5.2. Comparación entre el espectro de masas por impacto electrónico de **3** experimental (a) y el calculado (b) por las abundancias isotópicas relativas del fragmento $[\text{Sn}\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}_2]^+$.

5.3. Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de RMN de los espirociclos **2** y **3** fueron obtenidos en solución de CDCl_3 a temperatura ambiente.

5.3.1. RMN de dibenzo $[d,g][1,3,6,2]$ tritiaestanocina

Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C de los compuestos **2** y **3** se determinaron a temperatura ambiente en solución de CDCl_3 (Tablas 5.1 y 5.2). Debido a la baja solubilidad de **2** y para realizar la completa caracterización de este compuesto, sus espectros también fueron obtenidos en solución de $\text{DMSO-}d_6$ a 90°C

Tabla 5.2. Desplazamientos químicos de ^1H (δ) en ppm para los espirociclos **2** en $\text{DMSO-}d_6$ a 90°C y **3**, en CDCl_3 a temperatura ambiente y de los ligantes libres en CDCl_3 .

| | H1 | H2 | H3 | H4 |
|---|-----------|----------|----------|----------|
| 2 | 7.58 | 7.37 | 7.29 | 7.58 |
| 3 | 7.46 | 7.10 | 7.20 | 7.05 |
| $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SH})_2$ | 7.45-7.35 | 7.25-7.0 | 7.25-7.0 | 7.25-7.0 |
| $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2$ | 7.09 | 7.04 | 7.36 | 6.82 |

Tabla 5.3. Desplazamientos químicos de ^{13}C y ^{119}Sn (δ) en ppm para los espirociclos **2** en $\text{DMSO-}d_6$ a 90°C y **3**, en CDCl_3 a temperatura ambiente y de los ligantes libres en CDCl_3 a temperatura ambiente.

| | C1 | C1a | C2 | C3 | C4 | C4a |
|---|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|------------|
| 2 | 134.3 | 141.2 | 130.7 | 128.0 | 132.9 | 134.0 |
| 3 | 133.5 | 126.1 | 125.6 | 127.6 | 119.5 | 153.2 |
| S(C₆H₄SH) | 132.4 | 135.0 | 128.3 | 126.6 | 130.2 | 132.5 |
| ² O(C₆H₄S)₂ | 126.7 | 123.7 | 124.5 | 130.2 | 118.6 | 152.1 |

En solución de CDCl_3 a temperatura ambiente, en el espectro de ^1H del compuesto **2** se observaron a los protones **H1-H4** como un multiplete en la región de 7.16 a 7.57 ppm; mientras que en el espectro de ^{13}C se observaron cinco señales en el intervalo de 126.9 a 134.1 ppm, que se asignaron a los carbonos **C1, C2, C3, C4 y C4a**. El carbono **C1a** no fue observado, debido a la baja solubilidad de este compuesto.

En el espectro de ^1H de **2** en solución de $\text{DMSO-}d_6$ a 90°C se observaron a los protones **H1** y **H4** en 7.58 ppm (figura 5.3); mientras que los protones **H2** y **H3** se observaron en 7.37 y 7.29 ppm, respectivamente, tabla 5.1.

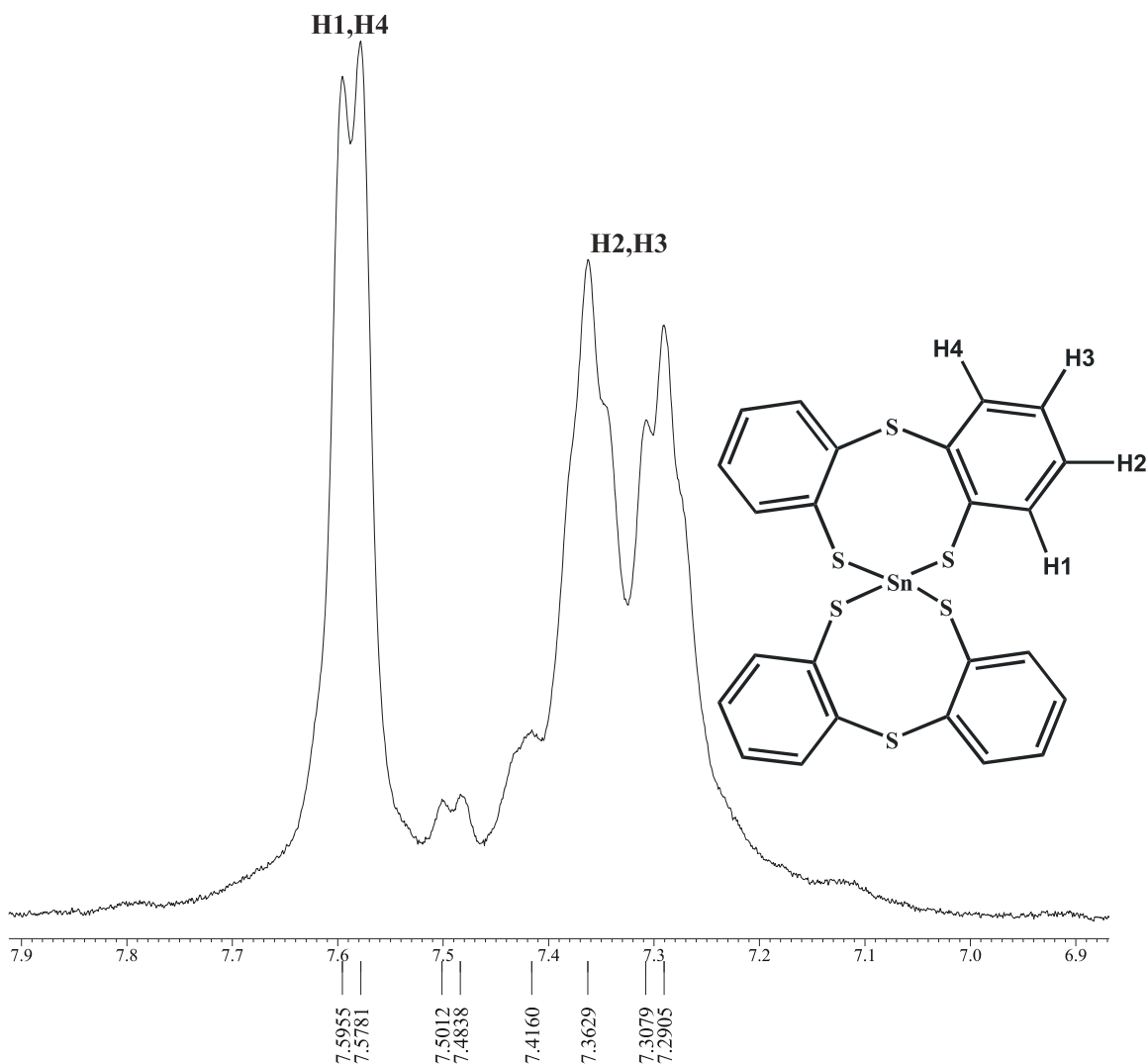


Figura 5.3 Espectro de ^1H del compuesto **2** en solución de $\text{DMSO-}d_6$ a 90°C .

En el espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ de **2** en $\text{DMSO-}d_6$ a 90°C se observaron seis señales en la región de carbonos aromáticos. Los carbonos **C1a**, **C1** y **C4a** se observaron hacia frecuencias mayores en 141.2, 134.3 y 134.0 ppm, respectivamente. Los carbonos **C4**, **C2** y **C3** se observaron hacia frecuencias bajas en 132.9, 130.7 y 128.0 ppm, ver tabla 5.2 (figura 5.4).

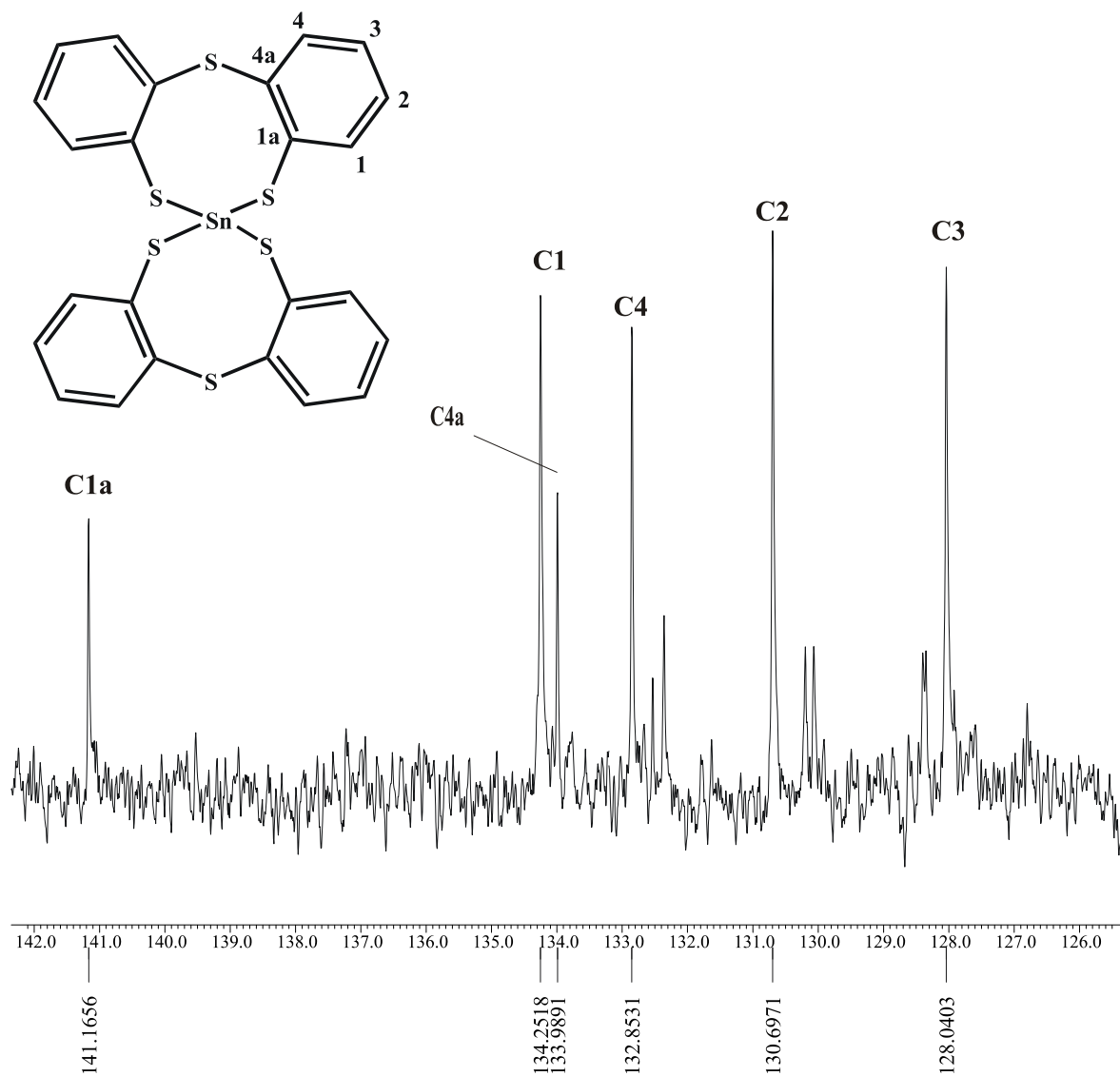


Figura 5.4 Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ del compuesto **2** en solución de $\text{DMSO-}d_6$ a 90°C .

La asignación inequívoca de los carbonos cuaternarios **C1a** y **C4a** y la de los carbonos terciarios **C1-C4** fue realizada con un experimento APT que también fue obtenido en $\text{DMSO-}d_6$ a 90°C Figura 5.5

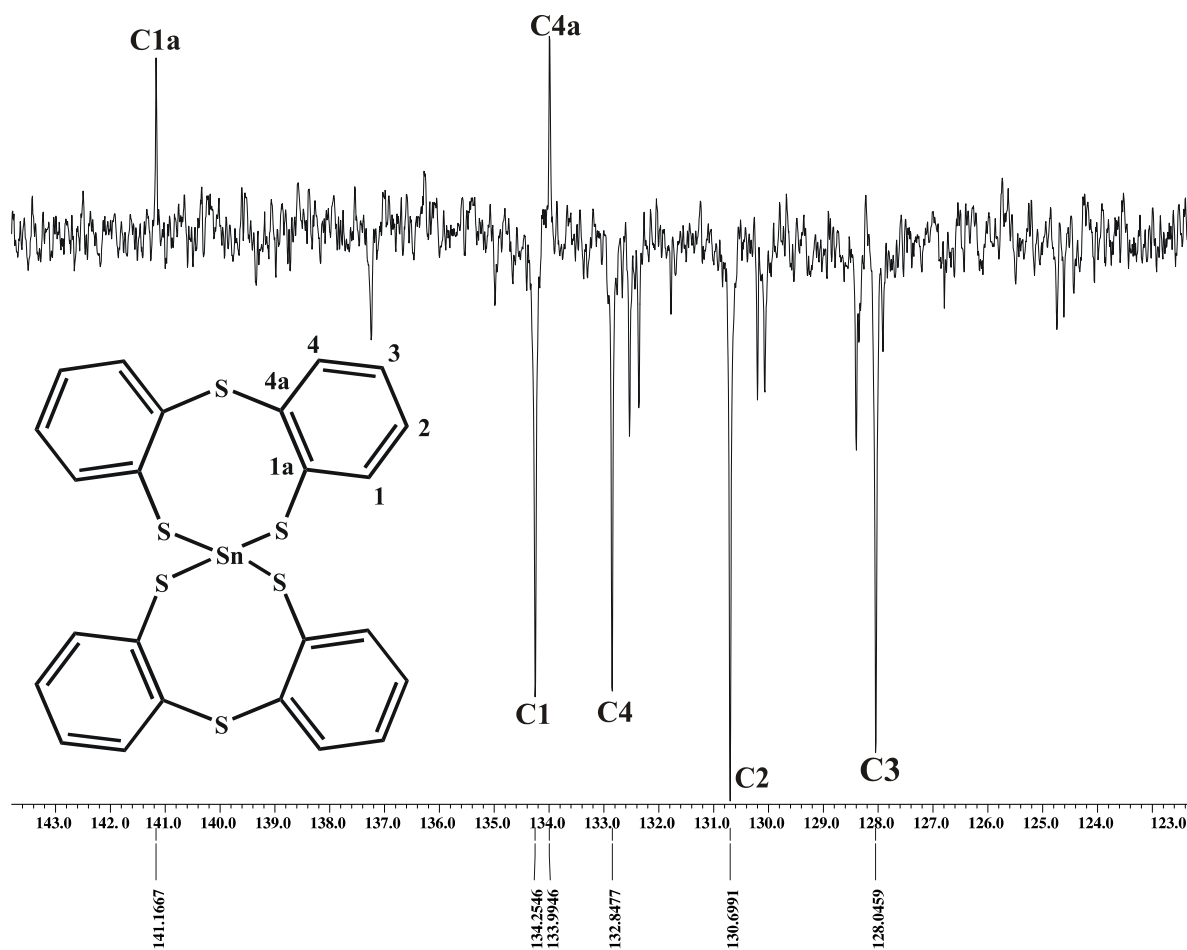


Figura 5.5 Espectro APT del compuesto **2** en solución de DMSO-*d*₆ a 90°C.

La asignación de los protones y carbonos del compuesto **2** fue comprobado con un experimento de correlación heteronuclear ¹H-¹³C (HETCOR). Figura 5.6

En el espectro de ¹¹⁹Sn se observó una sola señal en -65.8 ppm, indicando la presencia de un sólo compuesto de estaño.

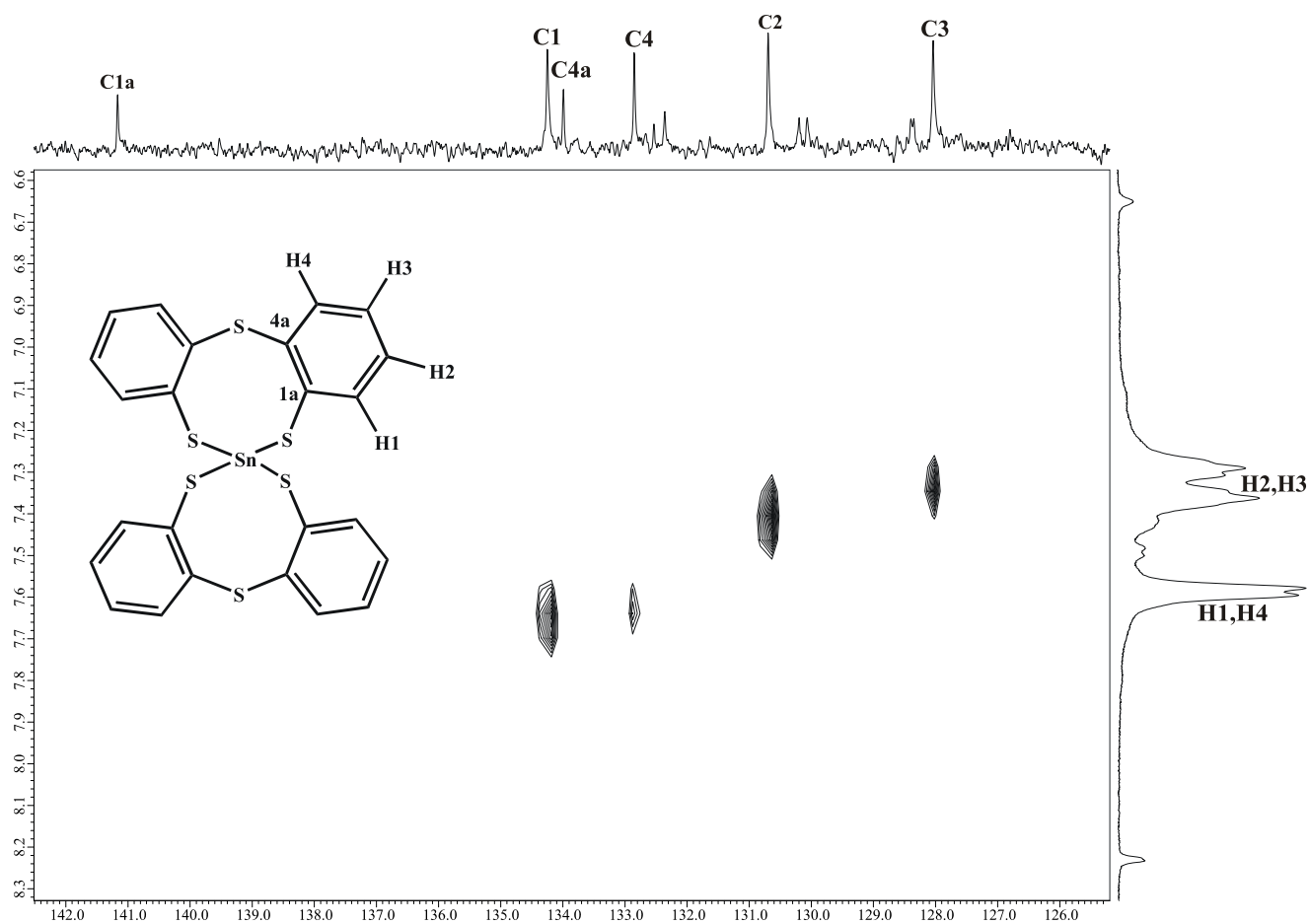


Figura 5.6 Espectro heteronuclear de dos dimensiones HETCOR [^1H - ^{13}C] del compuesto **2** en solución de $\text{DMSO-}d_6$ a 90°C .

5.3.1 RMN de dibenzo [b,g][1,4,6,5]oxaditiaestanocina

Los espectros de ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn del compuesto **3** se obtuvieron en solución de CDCl_3 a temperatura ambiente y su asignación inequívoca se obtuvo con espectros de correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C (HETCOR).

En el espectro de RMN de ^1H del compuesto **3** en CDCl_3 (Figura 5.7) se observó en la región de protones aromáticos cuatro señales, una señal doble de doble en 7.47 ppm que se asignó a **H1** ($J = 7.68, 1.64$ Hz), una señal doble de doble de dobles en 7.20 ppm que se asignó a **H3** ($J = 7.92, 7.52, 1.64$ Hz), una señal doble de doble de dobles en 7.10 ppm que se asignó a **H2** ($J = 7.68, 7.52, 1.48$ Hz) y una señal doble de dobles en 7.05 ppm que se asignó a **H4** ($J = 7.92, 1.48$ Hz).

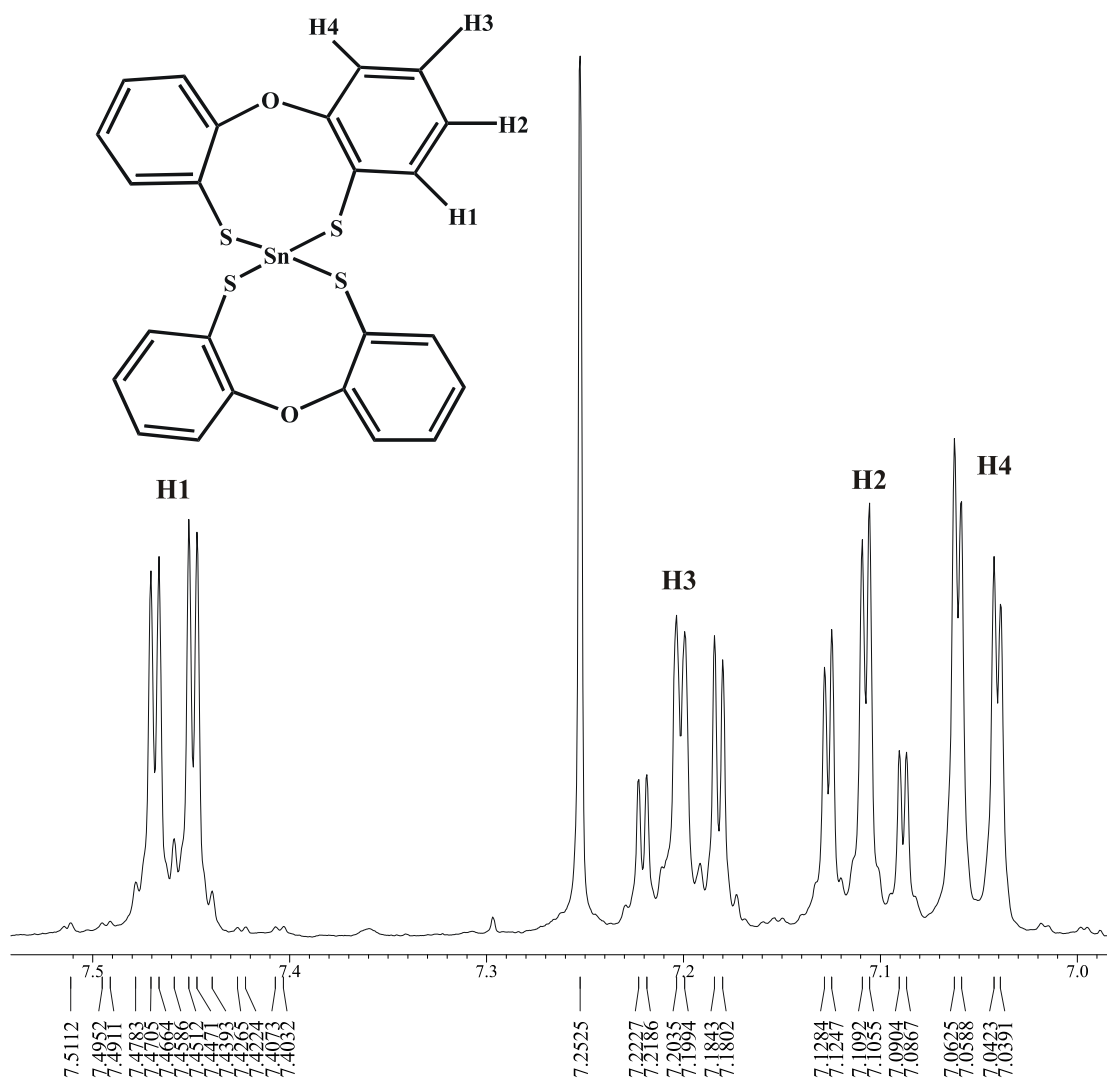


Figura 5.7 Espectro de RMN de ^1H del compuesto **3** en solución de CDCl_3 a temperatura ambiente.

A partir del espectro de RMN de ^1H ya asignado y con ayuda del espectro de correlación HETCOR, se asignaron las señales de los carbonos **C1**, **C2**, **C3** y **C4** en 133.5, 125.6, 127.6 y 119.5 ppm respectivamente (figura 5.8 y 5.9).

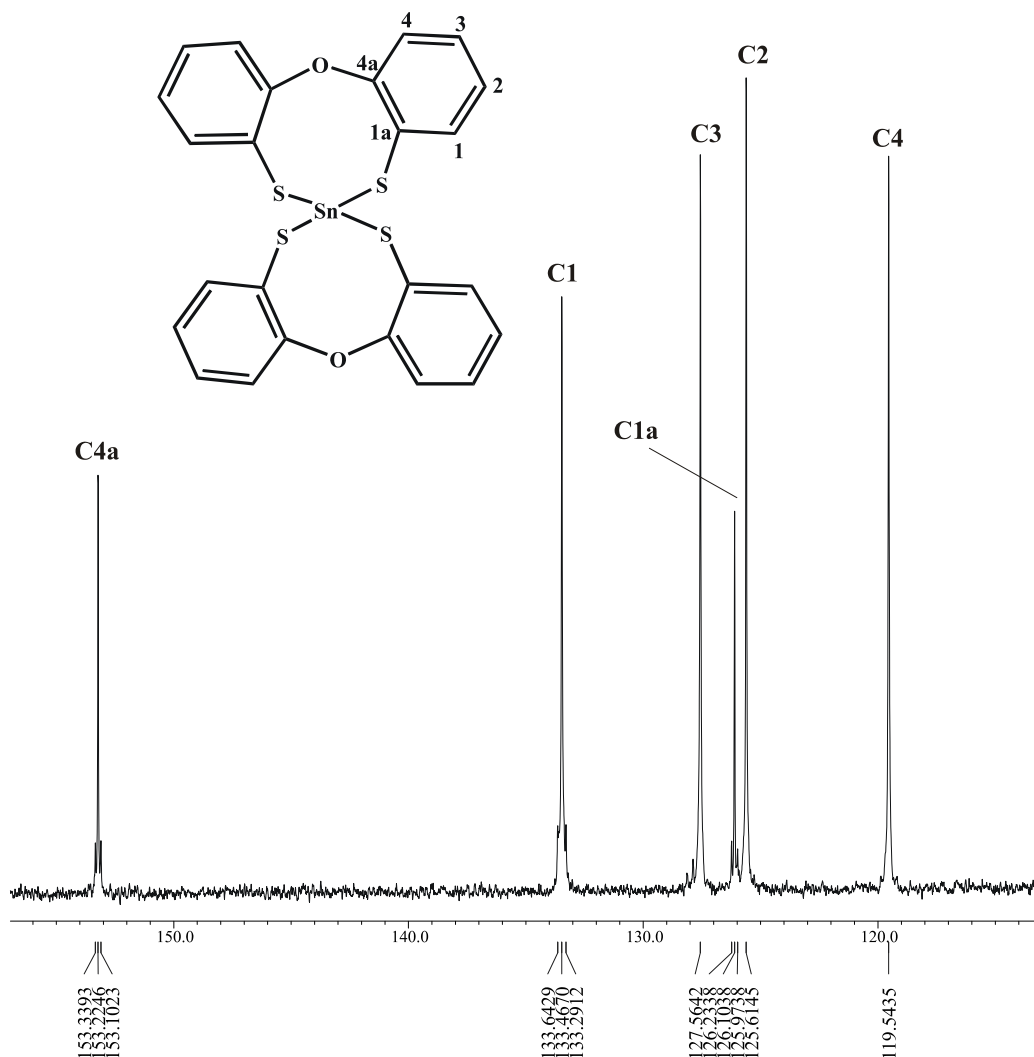


Figura 5.8 Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ del compuesto **3** en solución de CDCl_3 a temperatura ambiente.

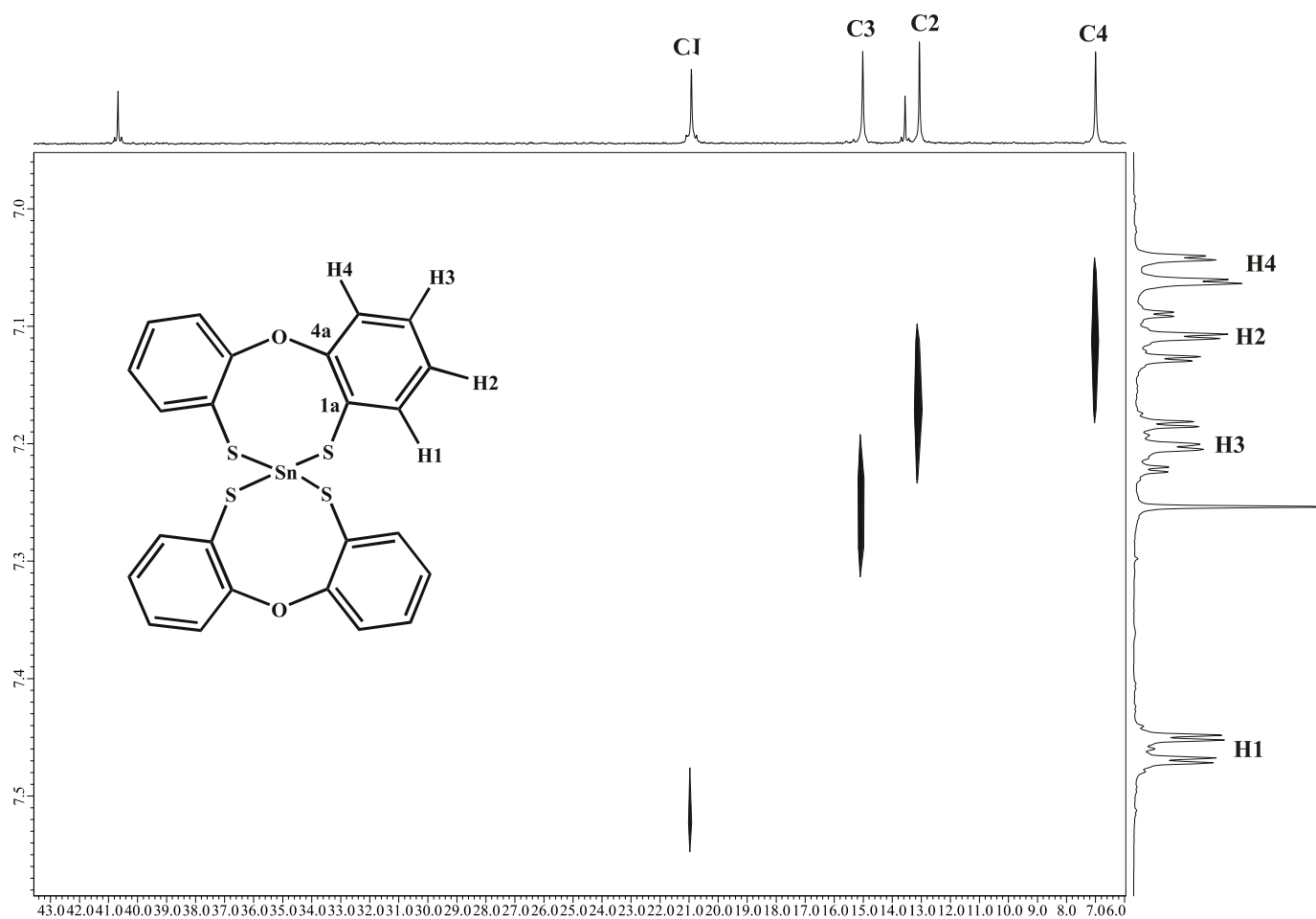


Figura 5.9 Espectro heteronuclear de dos dimensiones HETCOR [^1H - ^{13}C] del compuesto **3** en solución de CDCl_3 a temperatura ambiente.

Las señales para los carbonos cuaternarios **C1a** y **C4a** se diferenciaron mediante un experimento APT (figura 5.10) por lo que la señal en 153.2 ppm se asignó a **C4a** y la señal en 126.1 a ppm se asignó a **C1a**. La señal del carbono **C4a** se observó hacia frecuencias mayores debido a la desprotección generada por el átomo de oxígeno, mientras que la señal del carbono **C1a** se observó hacia frecuencias menores por el efecto protector del átomo de azufre.

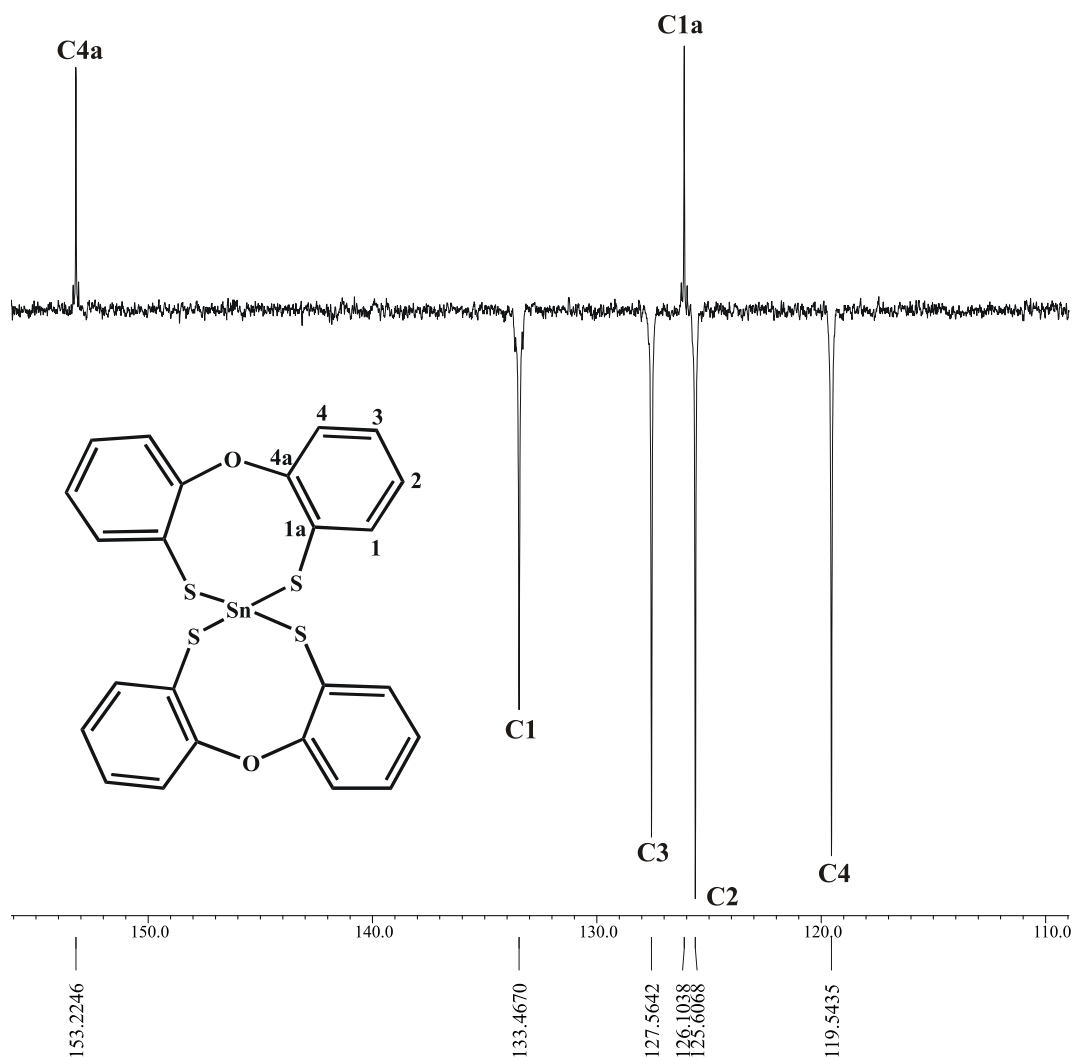


Figura 5.10 Espectro APT del compuesto **3** en solución de CDCl_3 a temperatura ambiente.

En el espectro de ^{119}Sn se observó una sola señal en 27.0 ppm, indicando la presencia de un sólo compuesto de estaño. Este valor es consistente para un átomo de estaño que en solución es tetracoordinado.^{4,5} Esta propuesta es con base en los intervalos de desplazamiento químico propuestos para sistemas con diferentes números de coordinación, en donde el desplazamiento químico de ^{119}Sn de +120 a -145 ppm ha sido atribuido a átomos de estaño tetracoordinados; valores de -150 a -250 ppm se han asignado a átomos de estaño pentacoordinados, mientras que valores de -300 a -500 ppm se han atribuido a átomos de estaño hexacoordinados.^{4,5}

5.4. Estructura cristalina de $[\text{Sn}\{\text{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}_2]$ ($\text{D} = \text{S}$, **2**; $\text{D} = \text{O}$, **3**)

Las estructuras moleculares y cristalinas en estado sólido de los compuestos **2** y **3** fueron determinadas por difracción de rayos X de monocristal. El compuesto **3** cristalizó en forma de solvato con una molécula de cloroformo desordenada. Los datos cristalográficos y de solución correspondientes se muestran en la tabla 5.3. En la tabla 5.4 se presentan los valores de las distancias de enlace (Å), ángulos de enlace ($^\circ$) y ángulos de torsión ($^\circ$) más relevantes.

Tabla 5.4. Datos cristalográficos correspondientes a las estructuras **2** y **3**·CHCl₃.

| Compuesto | 2 | 3 ·CHCl ₃ |
|--|---|--|
| Fórmula | C ₂₄ H ₁₆ S ₆ Sn | C ₂₅ H ₁₇ Cl ₃ O ₂ S ₄ Sn |
| M g/mol | 615.42 | 702.67 |
| Tamaño del cristal/mm | 0.17 x 0.15 x 0.13 | 0.60 x 0.04 x 0.03 |
| Sistema cristalino | Monoclínico | Triclínico |
| Grupo espacial | P2(1)/c | P-1 |
| a/Å | 7.9010(7) | 10.2371(8) |
| b/Å | 15.7274(14) | 10.5882(9) |
| c/Å | 19.4015(18) | 13.9418(11) |
| α / $^\circ$ | 90 | 90.887(2) |
| β / $^\circ$ | 97.150(2) | 106.528(2) |
| γ / $^\circ$ | 90 | 107.521(2) |
| V/Å ³ | 862.87(18) | 1372.97(19) |
| Z | 4 | 2 |
| ρ_{cal} (mg/m ³) | 1.709 | 1.700 |
| μ /mm ⁻¹ | 1.603 | 1.549 |
| F(000) | 1224 | 696 |
| Reflexiones colectadas | 14461 | 15477 |
| Reflexiones únicas, R _{int} | 4213, 0.0759 | 4836, 0.0263 |
| Índice final de R | R1 = 0.0425 | R1 = 0.0353 |
| [I>2 σ I] | wR2 = 0.0864 | wR2 = 0.0922 |
| Índice R (todos los datos) | R1 = 0.0839 wR2 = 0.1011 | R1 = 0.0434 wR2 = 0.1011 |
| Método de solución | Directos | Patterson |

Tabla 5.5. Distancias de enlace (Å), ángulos de enlace (°) y ángulos de torsión (°) más relevantes para los compuestos **2** y **3**·CHCl₃.

| Compuesto | 2 | 3 ·CHCl ₃ |
|----------------|------------|-----------------------------|
| | D1 = S5 | D1 = O1 |
| | D2 = S6 | D2 = O2 |
| D1→Sn | 2.8790(16) | 2.689(3) |
| D2→Sn | 3.0050(16) | 2.731(3) |
| Sn-S1 | 2.4231(16) | 2.4245(11) |
| Sn-S2 | 2.4488(17) | 2.4159(11) |
| Sn-S3 | 2.4143(17) | 2.4330(11) |
| Sn-S4 | 2.4591(16) | 2.4135(11) |
| C6-D1 | 1.775(6) | 1.404(5) |
| C7-D1 | 1.784(7) | 1.410(5) |
| C18-D2 | 1.778(6) | 1.397(4) |
| C19-D2 | 1.781(6) | 1.407(5) |
| S1-Sn-S2 | 112.99(6) | 114.17(4) |
| S1-Sn-S3 | 118.52(6) | 96.31(4) |
| S1-Sn-S4 | 112.89(6) | 109.45(4) |
| S2-Sn-S3 | 114.38(6) | 109.00(4) |
| S2-Sn-S4 | 86.29(6) | 113.64(4) |
| S3-Sn-S4 | 107.05(6) | 113.08(4) |
| C6-D1-C7 | 101.9(3) | 117.4(3) |
| C18-D2-C19 | 102.3(3) | 118.1(3) |
| C7-D1-C6-C1 | 135.1(5) | 152.9(3) |
| C6-D1-C7-C12 | -73.5(6) | -90.2(4) |
| C19-D2-C18-C13 | 127.8(5) | 151.9(3) |
| C18-D2-C19-C24 | -66.4(5) | -88.7(4) |
| S2-Sn-S1-C1 | -26.5(2) | -28.22(15) |
| S1-Sn-S2-C12 | 94.5(2) | 94.39(14) |
| S4-Sn-S3-C13 | -22.0(2) | -26.92(14) |
| S3-Sn-S4-C24 | 101.1(2) | 94.19(13) |

5.4.1 Estructura molecular del espirocompuesto [Sn{S(C₆H₄S)₂}]₂ **2**

La figura 5.11 muestra la estructura molecular del compuesto **2** señalando la numeración empleada.

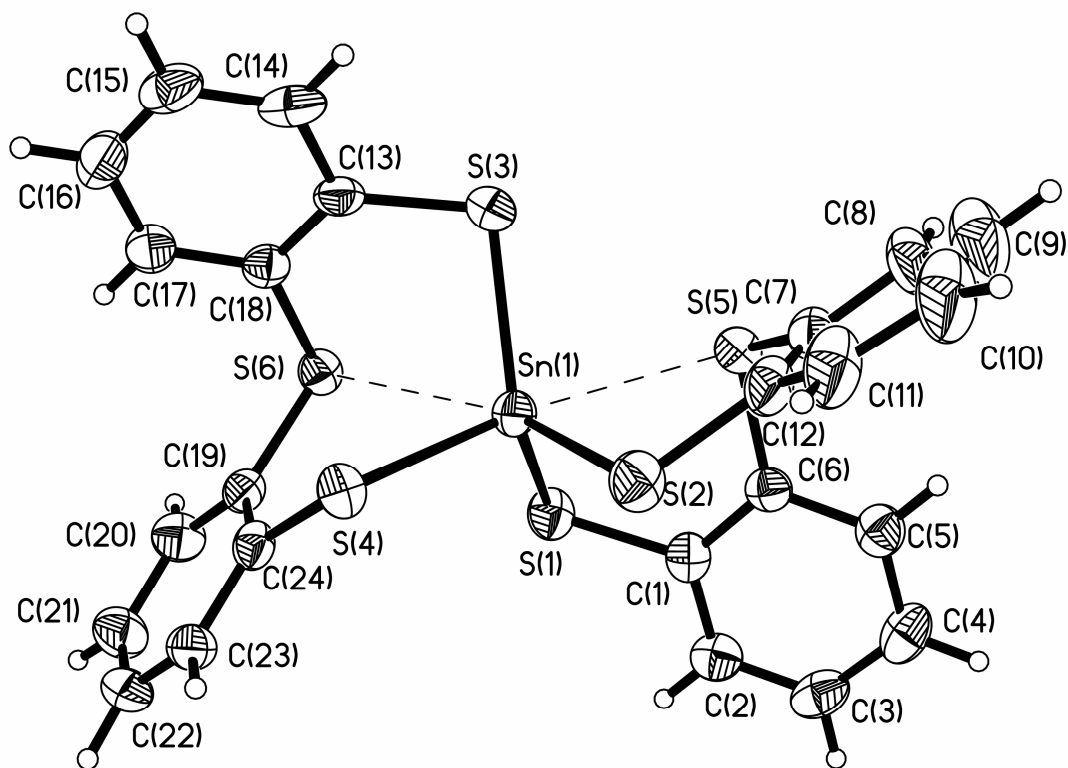
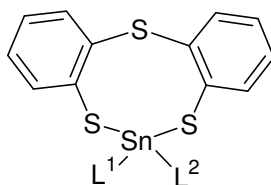


Figura 5.11 Estructura molecular del espirociclo **2** (ORTEP al 40% de probabilidad).

Para poder describir la geometría local del átomo de estaño en el compuesto **2** es importante analizar primero su entorno considerando al estaño (IV) como tetravalente, de acuerdo a su posición en la tabla periódica.

Las cuatro distancias Sn-S en el compuesto **2** están en el intervalo 2.4143(17) a 2.4591(16) Å y son en general ligeramente mayores a las informadas para las dibenzoestanocinas listadas en la tabla 5.5 que presentan enlaces covalentes.³ Estas distancias son similares a la suma de los radios covalentes [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{S}) = 2.43 \text{ Å}$].

Tabla 5.6. Distancias (en Å) y ángulos de enlace y ángulos de torsión (en grados) de dibenzoestanocinas.



| Compuesto | 1 | 2 | 3 | 4 | 5a | 5b |
|-----------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| L ¹ | Cl | Br | I | Ph | Cl | Cl |
| L ² | Ph | Ph | Ph | Ph | Cl | Cl |
| S→Sn | 2.827(1) | 2.834(2) | 2.840(1) | 3.1615(9) | 2.735(2) | 2.725(2) |
| Sn-S(L) ^[a] | 2.407(1) | 2.416(2) | 2.415(1) | 2.4373(9) | 2.394(2) | 2.398(3) |
| Sn-S(L) ^[a] | 2.404(1) | 2.409(2) | 2.405(1) | 2.4254(9) | 2.399(3) | 2.396(2) |
| S(L)-Sn-S(L) | 112.75(4) | 112.25(7) | 111.55(5) | 111.00(3) | 122.4(1) | 127.5(1) |
| S→Sn-L ¹ | 166.93(4) | 167.92(5) | 168.98(3) | 164.65(8) | 176.3(1) | 175.3(1) |
| S→Sn-L ² | 91.6(1) | 90.7(2) | 89.7(1) | 83.96(8) | 86.0(1) | 88.1(1) |
| L ¹ -Sn-S(L) | 98.48(4) | 98.81(5) | 99.35(3) | 104.3(1) | 97.4(1) | 98.4(1) |
| L ¹ -Sn-S(L) | 91.52(4) | 91.87(5) | 92.57(3) | 99.08(9) | 97.8(1) | 95.0(1) |
| L ¹ -Sn-L ² | 101.0(1) | 100.9(2) | 100.9(1) | 111.3(1) | 97.4(1) | 96.6(1) |
| C-S-C | 101.9(2) | 102.0(3) | 102.7(2) | 102.8(1) | 106.2(5) | 103.8(4) |
| S(L)-Sn-S(L)-C ^[b] | 98.4(1) | 98.3(2) | 98.9(2) | 92.6(1) | -96.4(3) | 85.4(3) |
| S(L)-Sn-S(L)-C ^[b] | -31.8(2) | -33.3(3) | -34.2(2) | -9.9(1) | 36.4(5) | -37.4(4) |
| C-C-S-C ^[c] | 130.1(3) | 128.9(6) | 127.5(4) | 132.0(2) | -135.4(8) | 136.4(7) |
| C-C-S-C ^[c] | -73.6(4) | -74.8(6) | -75.5(4) | -65.2(3) | 81.3(9) | -87.3(8) |

[a] S(L) = Cada átomo de azufre de tipo tiolato en el ligante $S(C_6H_4S)_2^{2-}$. [b] Ángulos de torsión en el anillo central de ocho miembros conteniendo los dos azufres de tipo tiolato, estaño y un átomo de carbono. [c] Ángulos de torsión en el anillo central de ocho miembros conteniendo el azufre donador de tipo tioéter tres y tres carbonos bencénicos.

Tomando en consideración únicamente los enlaces covalentes, el átomo de estaño (IV) se encuentra tetracoordinado con una geometría que puede ser descrita de acuerdo al modelo RPECV como tetraédrica. Sin embargo, es importante revisar con más detalle los datos geométricos de distancias y ángulos de enlace en torno al átomo de estaño.

Las cuatro distancias de enlace covalente Sn-S en el compuesto **2** no son equivalentes y se pueden separar en dos conjuntos: el primero de ellos contempla a las distancias Sn-S más cortas (2.4143 Å y 2.4231 Å) y el segundo a las más largas (2.4488 Å y 2.4591 Å). Las distancias más

cortas son significativamente diferentes a las más largas. Por otra parte, Los ángulos de enlace en torno al átomo de estaño están en el intervalo de $86.29(6)$ a $118.52(6)^\circ$ valores que están muy alejados de los esperados para un estaño tetravalente con ángulos ideales tetraédricos (109.5°).

En adición a los enlaces covalentes Sn-S del tipo tiolato se observan dos interacciones intramoleculares entre el Sn y un átomo de azufre de tipo tioéter [$\text{Sn} \cdots \text{S5} = 2.8790(16)$ y $\text{Sn} \cdots \text{S6} = 3.0050(16)$ Å]. Estas interacciones tienen como característica principal que son 18 a 23 % más largas que la suma de los radios covalentes [$\Sigma r_{\text{cov}} = (\text{Sn}, \text{S}) = 2.43$ Å] pero menores que la suma de los radios de van der Waals [$\Sigma r_{\text{vdw}} (\text{Sn}, \text{S}) = 3.97$ Å]. Estas distancias de la interacción cumplen con la característica de enlace secundario.

Estas interacciones son muy importantes e influyen en las distancias de enlace Sn-S covalentes. De hecho, las dos distancias Sn-S más largas tienen en posición aproximadamente *trans* a las interacciones transanulares Sn \cdots S (ángulos S4-Sn-S5 y S2-Sn-S6 iguales a 163.19 y 160.75° respectivamente).

Ahora, si se consideran a los cuatro enlaces covalentes y las dos interacciones secundarias transanulares, el átomo de estaño en el espirociclo **2** presenta una hexacoordinación y su geometría local puede ser descrita a través del poliedro que une seis vértices y es, en consecuencia descrita como tetraédrica doblemente apicada.

Al comparar las interacciones intramoleculares transanulares Sn \cdots S encontradas en el espirociclo **2** con las dibenzoestanocinas informadas $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\text{SnL}^1\text{L}^2$ se encuentra que son más largas que las encontradas en los derivados halogenados pero más cortas que la encontrada en el derivado doblemente fenilado (ver tabla 5.5).

Para comparar la magnitud de la interacción *trans*-anular en **2** se calculó el orden de enlace (*oe*) según el método de Pauling. El orden de enlace fue calculado de acuerdo a la expresión:

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

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

Así, el orden de enlace para cada una de las dos interacciones presentes en **2** es 0.2328 y 0.1546. Estos valores indican las interacciones no son iguales; esto se refleja también en los valores de las distancias covalentes Sn-S, siendo la mayor de éstas la que se encuentra *trans* a la interacción Sn---S con mayor orden de enlace.

En lo que respecta a la conformación que adopta el anillo central de ocho miembros (figura 5.12), se puede deducir de los valores de ángulos de torsión muy diferentes listados en la tabla 5.6. Que se encuentra altamente distorsionado. Esta distorsión puede ser atribuida a la menor interacción transanular presente en el compuesto **2** respecto a los derivados halogenados de dibenzoestanocinas. La gran distorsión denota a su vez la gran flexibilidad que muestra el ligante $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2^{2-}$ cuando se coordinan hacia diferentes centros metálicos, siendo incluso casi planos en el caso de compuestos con metales de transición.⁴

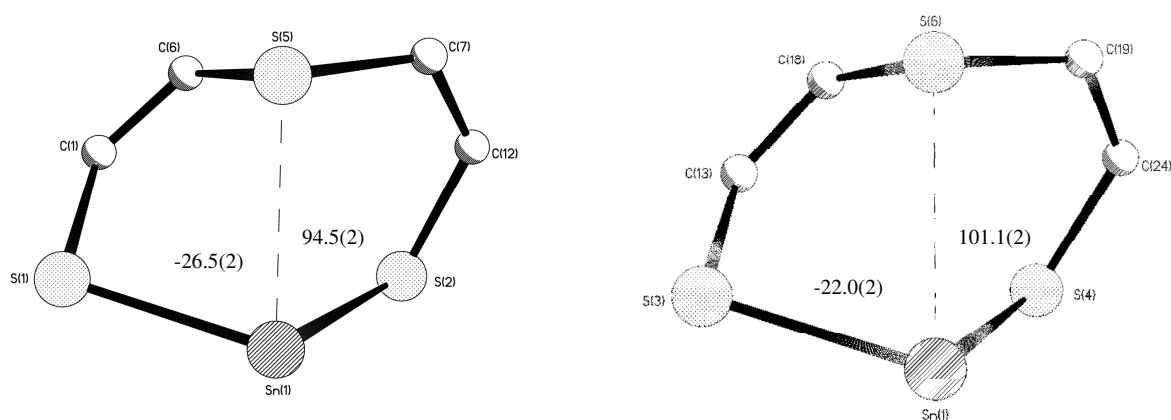


Figura 5.12 Conformaciones que adopta el anillo de ocho miembros en **2**.

En la celda cristalina, el compuesto **2** no presenta interacciones intermoleculares entre átomos diferentes a hidrógeno menores a las suma de los radios de van der Waals, por lo que su arreglo es esencialmente monomérico (figura 5.13)

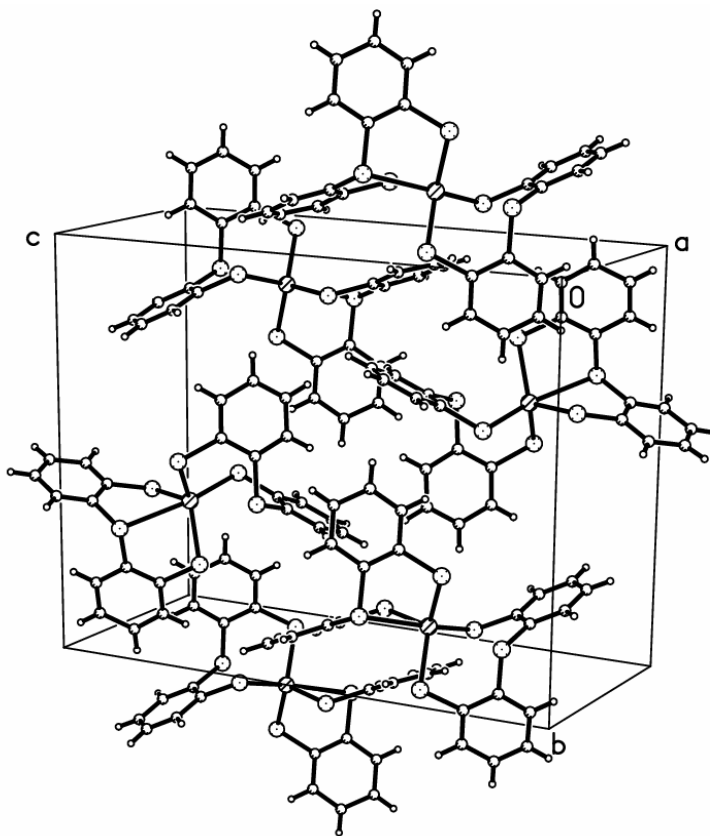


Figura 5.13 Celda unitaria del compuesto $[\text{Sn}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}_2]$ (**2**).

5.4.2 Estructura molecular del espirocompuesto $[\text{Sn}\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}_2] \cdot \text{CHCl}_3$ **3**· CHCl_3

La figura 5.14 muestra la estructura molecular del compuesto **3** señalando la numeración empleada.

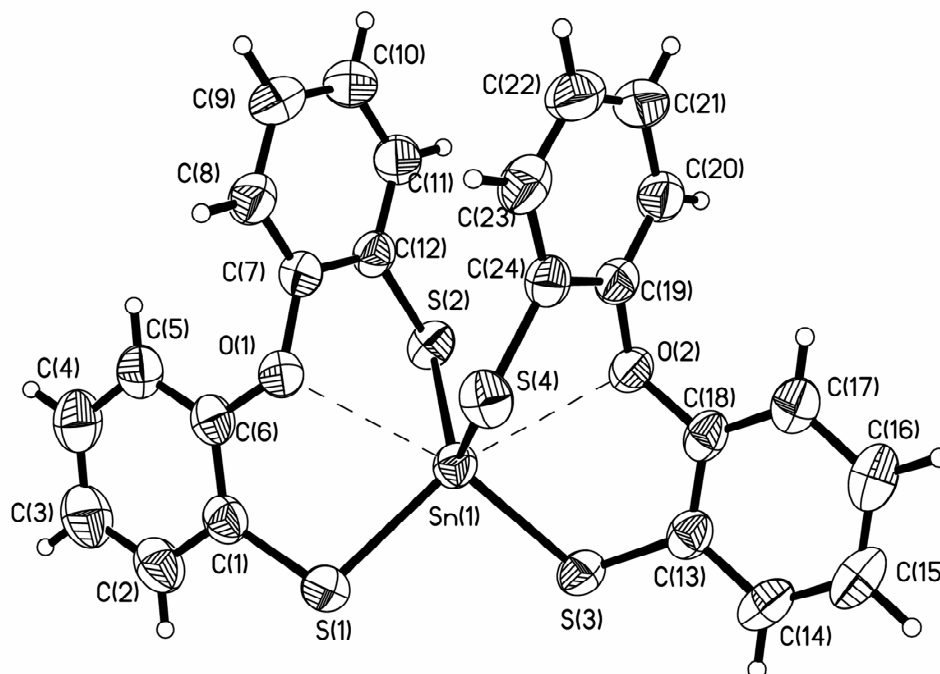


Figura 5.14 Estructura molecular del compuesto **3** (ORTEP al 40% de probabilidad; la molécula de cloroformo desordenada ha sido omitida).

El análisis de la geometría local para el espirociclo **3** se llevó a cabo de la misma forma que para el compuesto **2**.

Los valores para las cuatro distancias Sn-S en el compuesto **3** están en el intervalo de 2.4135(11) a 2.4330(11) Å y son relativamente similares a las informadas para las dibenzoestibocinas listadas en la tabla 5.5 que presentan enlaces covalentes. Estas distancias son menores a la suma de los radios covalentes [$\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn}, \text{S}) = 2.43 \text{ Å}$].

La geometría entorno al átomo de estaño (IV) es considerada como tetraédrica de acuerdo al MRPECV, es decir que únicamente se han considerado los enlaces covalentes. No obstante es de gran relevancia revisar con más detalle los datos geométricos de distancias y ángulos de enlace alrededor del átomo de estaño.

En el compuesto **3** las cuatro distancias de enlace covalente Sn-S se pueden separar en dos conjuntos, ya que no son equivalentes. El primer conjunto lo compone las distancias Sn-S más cortas (2.4135 y 2.4159 Å) y el segundo a las más largas (2.4245 Å y 2.4330Å). Los ángulos de enlace encontrados en torno al átomo de estaño están en el intervalo de 96.31(4) a 114.17(4)° los cuales están ligeramente alejados a los esperados para un átomo de estaño tetravalente con ángulos de 109.5°.

También en el compuesto **3** se observan dos interacciones intramoleculares entre el Sn y un átomo de oxígeno [Sn---O1 = 2.689(3) y Sn---O2 = 2.731(3) Å]. Estas interacciones tienen como característica principal que son 26 a 28 % más largas que la suma de los radios covalentes [$\Sigma r_{\text{cov}} = (\text{Sn}, \text{O}) = 2.14 \text{ Å}$] pero menores que la suma de los radios de van der Waals [$\Sigma r_{\text{vdw}} (\text{Sn}, \text{O}) = 3.90 \text{ Å}$]. Estas distancias de la interacción cumplen con la característica de enlace secundario.

La importancia de estas interacciones radica principalmente en la influencia que tiene sobre la geometría del átomo de estaño y la conformación que presenta el ciclo de ocho miembros (figura 5.13), por otro lado la influencia en las distancias de enlaces covalentes Sn-S es menor que la encontrada en el compuesto **2**. De esta forma las interacciones trans-anulares Sn---O (ángulos S3-Sn-O1 y S1-Sn-O2 iguales a 165.7 y 164.7° respectivamente), se encuentran *trans* a las distancias más largas Sn-S.

Una vez realizado el análisis de distancia de enlace y ángulos de enlace, la geometría local que presenta el estaño se describe como tetraédrica doblemente apicada, es decir que el estaño se encuentra hexacoordinado (cuatro enlaces covalentes y dos interacciones transanulares).

Estas distancias transanulares Sn---O no pueden ser comparadas directamente con otras dibenzoxaditioestanocinas ya que **3** es el primer ejemplo de un derivado de dibenzoestanocina con ligantes $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2^{2-}$ caracterizado estructuralmente por difracción de rayos X.

Para comparar la magnitud de la interacción transanular en **2** con las encontradas en el compuesto **3** se calculó el orden de enlace (*oe*) según el método de Pauling.

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

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

Así, el orden de enlace para cada una de las dos interacciones Sn---O presentes en **3** es 0.1682 y 0.1468, valores muy similares a los encontrados en el compuesto **2**.

En lo que respecta a la conformación que adopta el anillo central de ocho miembros que se encuentra altamente distorsionado, como se puede deducir de los valores de ángulos de torsión diferentes listados en la tabla 5.4. La gran distorsión denota a su vez la gran flexibilidad que muestra el ligante $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2^{2-}$ cuando se coordinan hacia diferentes centros metálicos. Figura 5.15.

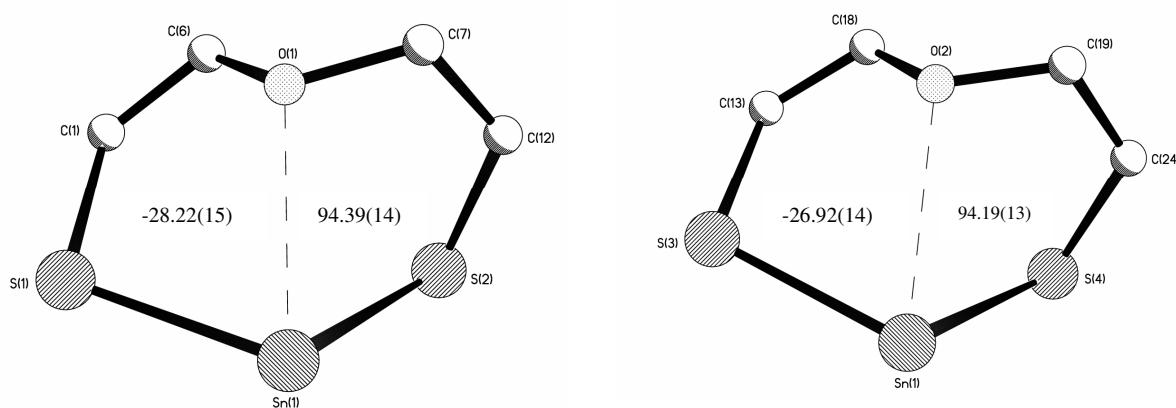


Figura 5.15 Conformaciones que adopta el anillo de ocho miembros en **3**.

En la celda cristalina, el compuesto **3** no presenta interacciones intermoleculares entre átomos diferentes a hidrógeno menores a las suma de los radios de van der Waals, por lo que su arreglo es esencialmente monomérico (figura 5.16)

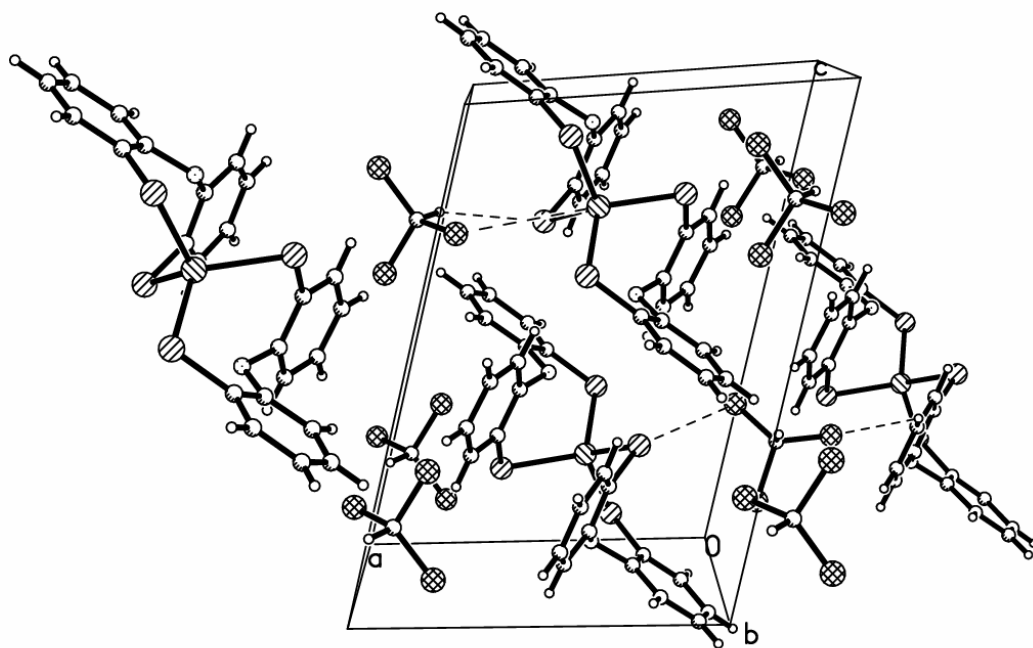


Figura 5.16. Celda unitaria del compuesto $[\text{Sn}\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}_2]\cdot\text{CHCl}_3$. ($\mathbf{3}\cdot\text{CHCl}_3$).

Por último, es importante destacar que a pesar de que los compuestos espirocíclicos $[[\text{Sn}\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}_2]$ ($\text{D} = \text{S}$, $\mathbf{2}$ y $\text{D} = \text{O}$, $\mathbf{3}$) se esperaría que fueran isoestructurales, las conformaciones adoptadas por ellos no son similares. La presencia de la molécula de cloroformo en la celda cristalina de $\mathbf{3}$ puede generar cambios importantes en la conformación que adopta debido a la alta flexibilidad del ligante $\text{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2^{2-}$. La conformación que adopta el compuesto $\mathbf{3}$ permite observar una interacción entre un anillo bencénico de una mitad del espirociclo con un anillo de la otra mitad. Esto se muestra en la figura 5.17.

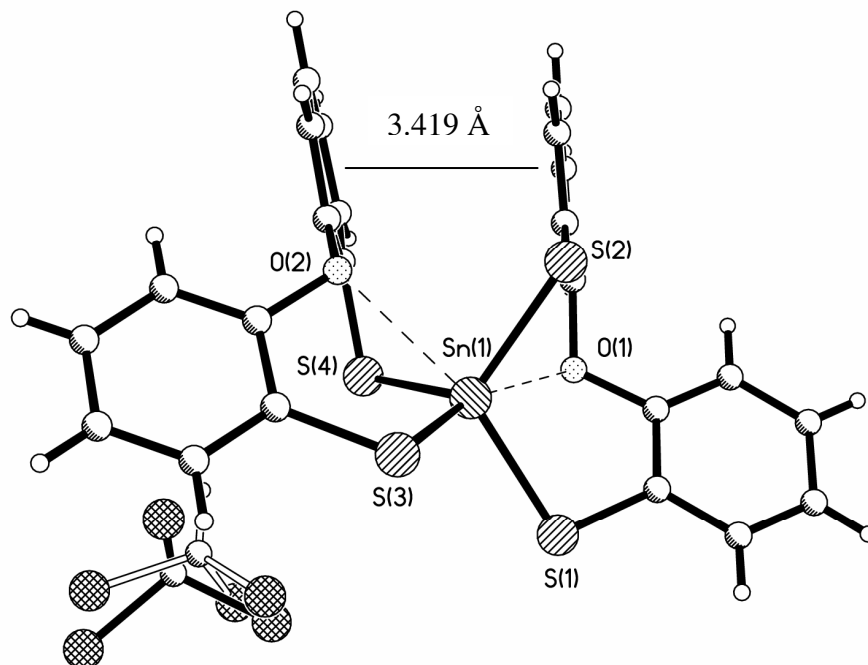


Figura 5.17. Arreglo de anillos bencénicos presente en $[\text{Sn}\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}_2]\cdot\text{CHCl}_3$.

La distancia entre los dos anillos es de 3.419 Å, valor similar al encontrado entre los planos de las láminas del grafito (3.4 Å). Estas distancias son típicas de interacciones no covalentes del tipo π .

5. 5 Bibliografía

¹ D. Sellmann, D. Haussinger y F. W. Heinemann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 36, 1715

² José G. Alvarado Rodríguez, Noemí Andrade López, Simplicio González Montiel, Gabriel Merino y Alberto Vela, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 3554-3562.

³ Simplicio González Montiel. Tesis de Doctorado “*Estudio estructural de dibenzometalocinas conteniendo elementos del grupo 14 y 15: Efectos estructurales ocasionados por una interacción intramolecular transanular Donado-Aceptor*” UAEH, Pachuca, Hidalgo. (2007).

Conclusiones

- 6.1. El compuesto espirocíclico $[\text{Sn}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}_2]$ (**2**) se obtuvo como producto principal de la reacción entre el compuesto $[\text{Sn}\{\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}\text{PhCl}]$ (**1**) y la 2-mercaptopiridina. El compuesto **2** se caracterizó por diferentes métodos espectroscópicos, incluida la difracción de rayos X de monocristal. Este compuesto se puede preparar de una forma dirigida a partir del ligante libre $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SH})_2$ y tetracloruro de estaño.
- 6.1.1. En solución de $\text{DMSO-}d_6$ se encontró que el átomo de estaño se encuentra tetracoordinado ($\delta = -65.8$ ppm), sugiriendo que las interacciones transanulares S---Sn son débiles o no existen.
- 6.1.2. El análisis de la estructura molecular mostró a **2** como esencialmente monomérico y al átomo de estaño hexacoordinado con cuatro enlaces covalentes Sn-S y dos interacciones secundarias transanulares Sn---S. Su geometría local en el entorno perazufrado puede ser descrita a través del poliedro que une seis vértices como tetraédrica doblemente apicada
- 6.2. El compuesto espirocíclico $[\text{Sn}\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}_2]$ (**3**) se preparó a partir del ligante libre $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SH})_2$ y tetracloruro de estaño. El compuesto **3** se caracterizó por diferentes métodos espectroscópicos, incluida la difracción de rayos X de monocristal.
- 6.2.1. En solución de CDCl_3 se encontró que el átomo de estaño presente en **3**, al igual que el compuesto **2**, es tetracoordinado ($\delta = 27.0$ ppm), sugiriendo que las interacciones transanulares O---Sn son débiles o no existen.
- 6.2.2. El análisis de la estructura molecular de **3** en su forma de solvato ($\text{3}\cdot\text{CHCl}_3$) lo mostró como esencialmente monomérico y al átomo de estaño hexacoordinado con cuatro enlaces covalentes y dos interacciones secundarias transanulares. Su geometría local puede ser descrita a través del poliedro que une seis vértices como tetraédrica doblemente apicada.

- 6.2.3. Se encontró que el compuesto **3** presenta interacciones π - π entre los anillos bencénicos, en particular entre un anillo bencénico de una mitad del espirociclo con un anillo de la otra mitad.
- 6.3. Las interacciones intramoleculares transanulares S---Sn observadas en **2** tienen asociados órdenes de enlace iguales a 0.2328 y 0.1546, mientras que las interacciones O---Sn observadas en **3** son iguales a 0.1682 y 0.1468. Con base en el análisis de los órdenes de enlace, se concluye que en los espirociclos $[\text{Sn}\{\text{D}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S})_2\}_2]$ la interacción azufre-estaño es más fuerte que oxígeno-estaño, acorde a sus propiedades de interacción de base blanda con ácido blando.