

17
24



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

"Nuevos compuestos organometálicos de estaño conteniendo
al heterociclo inorgánico tetrafenildiselenoimidodifosfinato".

T E S I S

PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C A

P R E S E N T A

LETICIA FLORES SANTOS



México, D. F.

1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado Asignado:

Presidente: Prof Ruiz Azuara Lena
Vocal: Prof Moreno Esparza Rafael
Secretario: Prof. Cea Olivares Raymundo
1er. Suplente: Prof. Gómez Lara Jacobo
2do. Suplente: Prof. Sosa Fernández Plinio

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 2-3
Instituto de Química
UNAM

Asesor del Tema:



Dr. Raymundo Cea Olivares

Sustentante:



Leticia Flores Santos

Agradecimientos

Es difícil dar un reconocimiento, en tan pocas palabras al gran apoyo que he recibido; porque aunque parezca exagerado o presuntuoso, me considero una persona afortunada, ya que siempre ha habido alguien a mi lado, que me anime, me ayude y me acompañe en todas mis actividades, mis proyectos y mis sueños. Quiero que sepan, las personas motivo de esta dedicatoria, lo mucho que las quiero y les agradezco todo lo que han hecho por mi.

Antes que nada, como parte obligada en la mayoría los agradecimientos en las tesis, quiero agradecer a mis padres, aunque no lo hago por obligación, sino porque es algo justo y sincero. Ellos siempre me han proporcionado todo lo necesario para ser lo que ahora soy, creo que me han dado mucho mas de lo que una hija puede pedir, me han dado todo. Dentro de mi familia, un especial reconocimiento para mi abuelita Angelita, que siempre estuvo a mi lado en mi infancia, y hasta la fecha, siempre ha sido muy linda conmigo. A mi tía Chelo y Rosi, que siempre han sido un amor. Y ¿por que no?, creo que mi hermano Helio me ha ayudado a no olvidar al niño que todos llevamos dentro (bueno, en este caso a la niña), y a ver la vida de una manera mas "relajada".

De las personas que no son mis familiares, creo que les debo mucho, ya que sin tener una obligación moral conmigo, siempre han estado a mi lado. Naturalmente, debo agradecer a Lino, que desde hace ya tantos años me hace sonreír; además de su cariño, le debo muchos momentos de alegría y de tranquilidad. Somos tan diferentes, que siempre aprendo algo de él. También quiero agradecer a mis amigas, casi hermanas, Rosana y Adriana, quienes desde el

primer semestre me han acompañado y ayudado a llevar de una manera mas agradable esta carrera de locos, porque cuando uno voltea la cara a otro lado, se da cuenta de esto, de que los químicos somos muy diferentes, ¡gracias a Dios!

Finalmente quiero agradecer a todos mis buenos maestros, que siempre los recuerdo con cariño, a Cesar Rincón, a Adela, a Mayo, a Laura, a Baeza, a Fernando Colmenares, y a tantos mas ... ya que de todos aprendí mucho. A a mi asesor, Raymundo, por ayudarme siempre. A mi jurado, al Güero por corregirme tan minuciosamente este trabajo, y a Lena por darle a mi trabajo una mejor presentación. A mis padres (si, otra vez), porque además de darme clases en la carrera, fueron mis primeros maestros y me enseñaron a querer a la Química. También, aunque suene raro, quiero agradecer a mis malos maestros, porque dan un muy buen ejemplo de lo que uno debe evitar.

A la UNAM, por haberme dado de manera casi gratuita una formación como profesionista, y otra vez a la UNAM que a través del programa de Becas para tesis de Licenciatura en proyectos de investigación me ayudaron a realizar esta tesis.

Desearía incluir a otras personas, pero este capítulo se alargaría demasiado.

Índice

Capítulo	Página
I Objetivo. _____	1
II La química heterocíclica inorgánica.	
Los quelatos metaloheterocíclicos carentes de átomos de carbono. _____	3
Definición de un anillo inorgánico. _____	3
Clasificación de los anillos inorgánicos. _____	4
Los metalociclos. _____	4
Representación gráfica. _____	6
III La química organometálica del estaño (IV), geometrías y estudios de RMN multinuclear. _____	8
Aspectos generales. _____	8
Resonancia Magnética Multinuclear. _____	11
IV Los complejos conteniendo a los ligantes $R_2P(X)NP(X)R_2$ (R = O, S, Se) y sus geometrías. Aplicaciones bioinorgánicas de los compuestos de estaño. _____	14
Nomenclatura. _____	14
1) [M:NN](=PNP). _____	14
2) [M:OO](=PNP). _____	16
3) [M:SS](=PNP). _____	20
4) [M:OS](=PNP). _____	22
5) [M:SeSe](=PNP). _____	22
Geometrías de los compuestos derivados de los anillos [M:SS](=PNP) y [M:SS](=PNP) _____	23
Aplicaciones Bioinorgánicas de los compuestos de estaño _____	26
V Síntesis del ligante tetrafenildiselenoimidodifosfinato y de los complejos organometálicos de estaño (IV) con este ligante. _____	28
Síntesis del ligante. _____	28
Síntesis de dppa. _____	29
Síntesis de LH. _____	29
Síntesis de LK. _____	29
Síntesis de los complejos organometálicos de estaño. _____	29

Capítulo	Página
VI Caracterización espectroscópica de los complejos obtenidos. _____	34
Espectroscopía de Infrarrojo. _____	34
Espectroscopía de Masas _____	36
Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear. _____	37
RMN de ^1H _____	37
RMN de ^{13}C _____	38
RMN de ^{31}P _____	40
RMN de ^{77}Se _____	41
RMN de ^{119}Sn _____	41
VII Determinaciones estructurales y moleculares por	
Difracción de Rayos-X de los compuestos obtenidos. _____	43
Distancias y ángulos. _____	43
Tendencias observadas en distancia. _____	47
M-X. _____	47
M-halógeno. _____	49
M-C. _____	50
X-P. _____	50
P-N. _____	50
P-C. _____	50
X-X. _____	51
P-P. _____	51
X1-P2, X2-P1, etc. _____	51
Tendencias observadas en ángulos. _____	52
(L,X)-M-(L,X). _____	52
M-X-P. _____	55
X-P-N. _____	55
VIII Conclusiones. _____	56
Breve Discusión. _____	56
Conclusiones. _____	59
Anexo I. _____	60
IX Bibliografía. _____	79

I

Objetivo

Se han citado en la literatura compuestos de estaño con los ligantes Imidotetrafenildifosfinato, *figura 1b*, e Imidotetrafenilditiodifosfinato, *figura 1c*, los cuales, como se observa en la *figura 1a*, se coordinan a través de oxígeno y azufre. Debido a que el selenio se encuentra en el mismo grupo que el oxígeno y el azufre, resulta interesante sintetizar y caracterizar nuevos compuestos organometálicos de estaño que contengan al ligante imidotetrafenildiselenodifosfinato, *figura 1d*, para observar el efecto de utilizar un elemento mas pesado pero del mismo grupo, a través de la comparación de sus propiedades espectroscópicas y cristalográficas. De acuerdo a los datos reportados sobre estos sistemas, se observa una gran flexibilidad en este tipo de ligantes, reflejada en novedosos e inesperados arreglos de enlaces alrededor del átomo central.

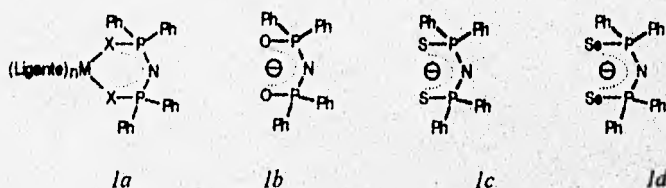


Figura 1¹ . Fórmula general de un compuesto organometálico con un ligante Imidotetrafenildiequisdifosfinato ($X=O, S, \text{ o } Se$) . Analogía entre los ligantes Imidotetrafenildifosfinato (a), Imidotetrafenilditiodifosfinato (b), e Imidotetrafenildiselenodifosfinato (c)

¹ A lo largo del documento se utilizarán las siguientes convenciones: Me=CH₃, nBu=CH₃-CH₂-CH₂-CH₂, MeOH=CH₃-OH, Ph=C₆H₅, L={SeP(Ph)₂}}₂N⁻, LH={SeP(Ph)₂}}₂NH, LK={SeP(Ph)₂}}₂NK.

En esta tesis, básicamente se plantea la síntesis de cinco compuestos organometálicos de estaño con el ligante imidotetrafenildiselenodifosfinato:

1.- Me_3SnL

2.- Me_2SnL_2

3.- $(\text{Ph})_2\text{SnL}_2$

4.- $n\text{Bu}_2\text{SnL}_2$

5.- $(\text{Ph})_1\text{SnL}$

II

La química heterocíclica inorgánica. Los quelatos metaloheterocíclicos carentes de átomos de carbono.

Definición de un anillo inorgánico. [66]

Las estructuras cíclicas, que consisten en cadenas cerradas de átomos de carbono, son la base de una vasta área de la química orgánica. El reemplazo parcial del carbono por átomos diferentes al carbono, llamados heteroátomos, da lugar a un extenso grupo de sistemas cíclicos llamados heterociclos. La capacidad de otros elementos, principalmente no metálicos para reproducir la variedad estructural de la química orgánica con átomos diferentes al carbono es un tema menos conocido. Los anillos inorgánicos (sin carbono) fueron descritos en la literatura hace muchos años y se conocen representantes para cada uno de los no metales (a excepción de los gases nobles) y de muchos metales. Sin embargo, el desarrollo de la química de anillos inorgánicos ocurrió a la sombra de otros más espectaculares (por ejemplo los compuestos organometálicos y de coordinación) y por muchos años pasó casi desapercibida por la mayor parte de la comunidad científica. A diferencia de los anillos orgánicos, los anillos inorgánicos fueron estudiados más intensamente en relación a la química de elementos específicos (por ejemplo azufre, fósforo, silicio, boro); recientemente se ha intentado dar una visión integrada y un tratamiento como sistema a la química de anillos inorgánicos.

Al definir el área de la química de anillos inorgánicos, se han encontrado algunas dificultades, relacionadas al definir en donde se encuentra la frontera entre esta área y la química orgánica, así como con otras áreas de la química inorgánica. Estas fronteras no son barreras, sino más bien, puentes que conectan, y que son un tanto arbitrarios o por lo menos altamente subjetivos.

Una manera conveniente de definir el área de la química de anillos inorgánicos es considerar como anillos inorgánicos sólo a aquellos libres de carbono, ya que al incluir aunque fuera a aquellos con un átomo de carbono se tendrían que estudiar un gran número de anillos adicionales. Además, la síntesis de heterociclos con tan solo un átomo de carbono se lleva a cabo partiendo de compuestos orgánicos utilizando reacciones típicamente orgánicas.

Clasificación de los anillos inorgánicos

Los anillos inorgánicos pueden ser clasificados de acuerdo a su composición y estructura en los siguientes tipos:

- a) homociclos: son anillos que contienen átomos iguales.
- b) heterociclos: formados por la inserción de un heteroátomo en un sistema homocíclico padre (pero manteniendo algunos enlaces entre átomos iguales).
- c) heterociclos formados por dos elementos diferentes alternados (también llamados "pseudo-heterociclos", debido a la presencia de unidades que se repiten o pares de átomos).
- d) heterociclos mixtos, en los cuales se perturba la alternación regular al introducir un tercer elemento.

Los metalociclos

Los anillos quelato inorgánicos unen dos áreas, la de los sistemas de anillos inorgánicos tradicionales o heterociclos (construidos principalmente de elementos representativos no metálicos) y la química de coordinación (que trata principalmente de elementos de transición).

Una manera conveniente de definir el área de la química de anillos inorgánicos es considerar como anillos inorgánicos sólo a aquellos libres de carbono, ya que al incluir aunque fuera a aquellos con un átomo de carbono se tendrían que estudiar un gran número de anillos adicionales. Además, la síntesis de heterociclos con tan solo un átomo de carbono se lleva a cabo partiendo de compuestos orgánicos utilizando reacciones típicamente orgánicas.

Clasificación de los anillos inorgánicos

Los anillos inorgánicos pueden ser clasificados de acuerdo a su composición y estructura en los siguientes tipos:

- a) homociclos: son anillos que contienen átomos iguales.
- b) heterociclos: formados por la inserción de un heteroátomo en un sistema homocíclico padre (pero manteniendo algunos enlaces entre átomos iguales).
- c) heterociclos formados por dos elementos diferentes alternados (también llamados "pseudo-heterociclos", debido a la presencia de unidades que se repiten o pares de átomos).
- d) heterociclos mixtos, en los cuales se perturba la alternación regular al introducir un tercer elemento.


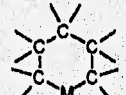
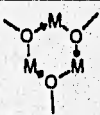
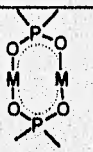
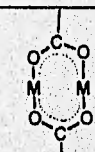
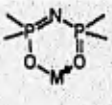
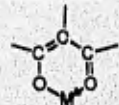

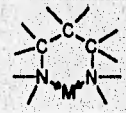
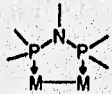
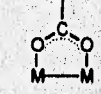
Los metalociclos

Los anillos quelato inorgánicos unen dos áreas, la de los sistemas de anillos inorgánicos tradicionales o heterociclos (construidos principalmente de elementos representativos no metálicos) y la química de coordinación (que trata principalmente de elementos de transición).

Los quelatos inorgánicos también pueden ser considerados como parte de una familia grande de anillos, los metalociclos, que comprenden heterociclos que contienen metales ya sea en un anillo orgánico o inorgánico. Los metalociclos pueden considerarse orgánicos o inorgánicos, dependiendo de la presencia o ausencia de carbono en el anillo y pueden clasificarse de la siguiente manera [63]:

Tabla 1

Clasificación de los metalociclos

Tipo de anillo	Ejemplos	
	Inorgánico	Orgánico
a) Heterociclos verdaderos		
b) Heterociclos coordinativos, en los que se alternan enlaces metal ligante covalentes con covalente coordinados.		
c) Dimeros cíclicos con ligantes puente		
d) Quelatos metálicos de ligantes aniónicos		
e) Quelatos metálicos de ligantes neutros		
f) Heterociclos con unión metal-metal y ligantes puente.		

Representación gráfica

A lo largo de este trabajo se utilizarán representaciones gráficas de estructuras químicas, debido a que no siempre se cuenta con una estructura de difracción de Rayos-X y los datos que claramente nos indiquen ángulos y distancias entre los átomos. Para lograr una interpretación correcta de dichas formas gráficas conviene adoptar ciertas convenciones, que den una interpretación química a un esquema. A continuación se presentan dichas convenciones.

Una estructura cíclica puede representarse por una gráfica cíclica, *figura 2a*, es decir un arreglo cerrado de puntos conectados llamados nodos. Al reemplazar los nodos con símbolos de átomos, la gráfica abstracta se transforma en una gráfica química, *figura 2b*. Una gráfica química muestra únicamente los átomos que forman una estructura dada, sin proveer mucha información acerca de los estados de oxidación y valencia de los átomos, solo representa a los enlaces σ . Utilizando la misma gráfica química, podemos representar a diferentes anillos quelato, al dibujar fórmulas químicas estructurales, *figura 2c*, agregando dobles enlaces (para indicar la participación de un orbital π), flechas (para indicar enlace donador-aceptor) y signos mas y menos (para indicar la carga eléctrica).

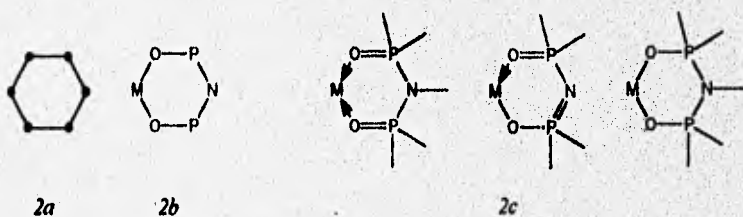


Figura 2. La relación entre una gráfica cíclica abstracta (2a), gráfica química (2b), y tres fórmulas químicas estructurales (2c)

En los casos que las distancias interatómicas sugieren que los enlaces tienen un carácter que está entre un enlace simple y doble se utiliza una fórmula deslocalizada, como se muestra en la *figura 3*.

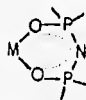


Figura 3. Fórmula deslocalizada.

En este caso las distancias O-P y P-N se encuentran entre un enlace simple y doble

En un anillo quelato inorgánico se pueden distinguir los siguientes componentes: a) el átomo metálico coordinado, b) los sitios donadores, es decir los átomos unidos directamente al metal, c) la cadena de átomos que unen a los sitios donadores, los cuales pueden ser representados, como se mencionó anteriormente por una fórmula química estructural o una fórmula deslocalizada. Otra forma de representar a un anillo quelato, de manera compacta, es a través de una fórmula lineal. Esta representación consta de el llamado "cromóforo" seguido de paréntesis. El "cromóforo" se encierra en paréntesis cuadrados y nos indica qué elemento es el átomo central, así como a los elementos que se encuentran en los sitios donadores. Dentro del paréntesis se indican los otros átomos presentes en la cadena quelato. Por ejemplo, la fórmula lineal para el ligante imidodifosfinato unido a un metal "M" es: $[M:OO](\rightarrow PNP)$.

III

La química organometálica del estaño (IV), geometrías y estudios de RMN multinuclear.

Aspectos Generales [84, 85]

Ya que el estaño ocupará el lugar de átomo central en las moléculas de interés para esta tesis, en este capítulo, se abordarán algunas características generales del estaño, y en algunos casos, se incluirán datos de los elementos de su mismo grupo, con el fin de dar una visión global de las propiedades químicas de este elemento.

La configuración electrónica del estaño es: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$.

Los casos de átomos tetravalentes de estaño tetraédricos se pueden explicar empleando una hibridación sp^3 , como en los casos de tetraalquilestano. En caso de tener ligandos más electronegativos en el estaño, se observa más comúnmente una bipirámide trigonal, o una geometría octaédrica, lo que requiere de una hibridación sp^3d y sp^3d^2 respectivamente [85].

El radio covalente del átomo de estaño es de 1.4Å . En los compuestos de organoestaño, la distancia de enlace es generalmente igual a la suma de los radios covalentes, y es sorprendentemente independiente de la naturaleza de los ligandos. Solamente cuando hay una acumulación de ligandos muy electronegativos alrededor del estaño, se observa una disminución en la distancia de enlace; tal como se muestra en la tabla 2, al comparar los valores de la distancia de enlace estaño-cloro en clorotrimetilestano y tetracloruro de estaño.

²Obtenida por difracción de Rayos-X. [84].

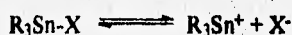
Tabla 2

Distancias de enlace estaño cloro y estaño carbono en compuestos de estaño.

Compuesto	Distancia Sn-Cl (Å)	Distancia Sn-C (Å)
Me ₄ Sn	-	2.18±0.03 ^a
Me ₃ SnCl	2.37±0.03 ^a	2.19±0.03 ^a
MeSnCl ₃	2.32±0.03 ^a	2.19±0.03 ^a
SnCl ₄	2.30±0.03 ^a	-

a. Determinada por difracción de electrones [84].

En algunas moléculas, la polaridad producida por la diferencia de electronegatividades en los enlaces estaño-halógeno, da como lugar enlaces polarizables, hasta el límite de provocarse la disociación iónica en disolventes polares:



El grado de disociación es generalmente muy bajo; por ejemplo, la conductividad específica del Et₃SnCl es de $1.8 \cdot 10^{-9} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ en benceno [84], que tiene una constante dieléctrica de 2.274³ y sólo aumenta a $1 \cdot 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ en nitrobenceno [84], que tiene una constante dieléctrica de 34.82³. Debido a lo anterior, aunque los mecanismos de reacción de intercambio disociativo son conocidos en la química de organoestaño, no son tan dominantes como en los casos de silicio y germanio. Las reacciones por intercambio asociativo, por otra parte, son comunes en el estaño.

Dentro del grupo catorce, las distancias de enlace a carbono aumentan considerablemente: C-C 1.54Å, C-Si 1.94Å, C-Ge 1.99Å, C-Sn 2.17Å, C-Pb 2.29Å [85]. Este aumento de la distancia de enlace para el caso de estaño, es la causa de la baja estabilidad térmica de los compuestos de alquil estaño comparados con sus análogos de C-

³a 25°C, 1 atmósfera. Lange Handbook of Chemistry 10th. Ed. Mc Graw-Hill. pg 1222

, Si- y Ge-. Los enlaces largos, tienen , naturalmente una menor fuerza de enlace y también disminuyen el apantallamiento del átomo central por los ligantes, de manera que pueden ser atacados fácilmente por otros reactivos.

Respecto a las energías de disociación catorceno-carbono, los valores promedio relativos son: C-C: 87 kcal/mol, C-Si :70 kcal/mol, C-Ge: 60 kcal/mol, C-Sn: 50 kcal/mol, C-Pb: 31-37 kcal/mol.

Estos valores dependen de la naturaleza del grupo alquilo unido a estaño. Algunos de estos valores se muestran a continuación:

Tabla 3

Energías de disociación (kcal/mol), para enlaces Sn-R en Me₃SnR [97]

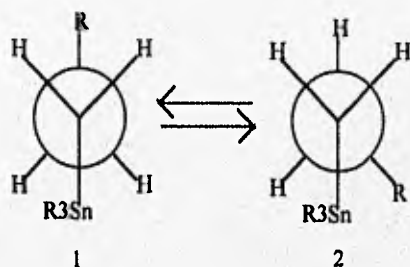
R	ΔH° (Kcal/mol)
Me	52, 56*
Et	46
Pr	47
Bu	47
Ph	61

* Medido en el compuesto MeSn(Me)Cl₂ [84]

El momento dipolar para el caso de tetrametilestaño es cero, pero para los tetraorganoestaños mayores hay una compensación incompleta de los dipolos de enlace; por ejemplo, el tetra(n-butil)estaño muestra un momento dipolar de 1 Debye.

La isomería de rotación no se debe esperar solo en el enlace Sn-C, sino también en los enlaces vecinos C-C, como se puede observar en las bandas de IR de 500 y 600 cm⁻¹.

El último valor corresponde a la conformación *trans* (1, *esquema 1*), y existe a baja temperatura y en estado sólido. El primero, corresponde a la conformación *gauche* (2, *esquema 1*) cuya proporción aumenta al aumentar la temperatura.



Esquema 1

Conformaciones trans (1) y gauche(2) en un compuesto organometálico de estaño.

Resonancia Magnética Multinuclear

A continuación se abordará otra de las propiedades más importantes de el estaño, su espín nuclear, que nos abre las puertas para analizar a los compuestos de estaño a través de la Resonancia Magnética Nuclear.

De los diez núcleos de estaño presentes en la naturaleza, tres de ellos, ^{115}Sn , ^{117}Sn y ^{119}Sn exhiben un espín nuclear diferente de cero y pueden observarse con NMR, tabla 4.

Los compuestos de organoestaño tienen ciertas ventajas que permiten estudiarlos con espectroscopía de NMR. La abundancia natural del ^{117}Sn (7.61%) y del isótopo ^{119}Sn (8.58%) aunado a su receptividad⁴ hacen de la espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear una técnica sensible. El isótopo más utilizado, es el ^{119}Sn , por lo que la mayoría

⁴ Para dar una idea de la magnitud de la receptividad, la receptividad del ^{13}C es 0.015 y la de ^{31}P es de 0.066

de la investigación de NMR se basa en este núcleo. La referencia usualmente empleada es el $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ (TMT).

Tabla 4

Parámetros de NMR para los núcleos de estaño[86]

Núcleo	Abundancia	receptividad (Relativa a ^1H)	Espin	radio magnetogrico	frecuencia de NMR (MHz)
^{115}Sn	0.35	0.0350	1/2	-8.7475	32.864
^{117}Sn	7.61	0.0452	1/2	-9.5301	35.656
^{119}Sn	8.58	0.0518	1/2	-9.9707	37.292

Los valores de la constante de acoplamiento (J) estaño-protón, pueden ser medidos a partir de los satélites de estaño de las señales de resonancia magnética nuclear de hidrógeno y proveen información acerca del enlace al centro de estaño. En el caso de la resonancia de estaño, se han obtenido ecuaciones empíricas que relacionan la constante de acoplamiento estaño-carbono o estaño-hidrógeno, con el ángulo que guardan dos carbonos unidos a estaño. Utilizando los valores de los ángulos obtenidos por difracción de Rayos-X y su respectivo valor de constante de acoplamiento, se ajusta una curva que relacione ambos valores. Algunas de estas ecuaciones se muestran en la tabla 5.

Tabla 5

Algunas ecuaciones que relacionan la constante de acoplamiento estaño-hidrógeno o estaño-carbono con el ángulo θ que guardan dos ligantes unidos por el carbono al estaño.

Ecuación	Tipo de compuestos en los que se aplica la ecuación	Referencia
$ ^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 11.4\theta - 875$	Compuestos de metil estaño (IV)	[87]
$\theta = 0.0161 ^2J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) ^2 - 1.32 ^2J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) + 133.4$	Compuestos de metil estaño (menos los cuatro del siguiente renglón)	[88]
$\theta = 0.0105 ^2J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) ^2 - 0.799 ^2J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) + 122.4$	Me_2Br_2 y Me_2Cl_2 en hexano, CD_3CN , acetona, DMF y Me_2SO	[88]
$ ^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = 10.7\theta - 770$	Compuestos de metil estaño	[89]
$\theta = 2.28 ^2J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) - 46.4$	Compuestos octaédricos de dialquilestaño	[87, 90]
$\theta = 0.178 ^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) + 14.74$	Compuestos octaédricos de dialquilestaño	[87, 90]
$ ^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) = (9.99 \pm 0.73) \theta - (746 \pm 100)$	Compuestos de n-butil estaño	[87, 89]

IV

Los complejos conteniendo a ligantes
 $R_2P(X)NP(X)R_2$ ($R = O, S, Se$) y sus geometrías.
Aplicaciones bioinorgánicas de los compuestos de
estaño.

Nomenclatura

En la tabla 6 se muestra la nomenclatura propuesta por Ionel Haiduc [63] correspondiente a los anillos de interés para esta tesis. A lo largo de este capítulo, se hará una revisión de los compuestos mostrados en esta tabla, con el fin de mostrar la gran variedad de los mismos, sobre todo para el caso de los ligantes imidotetrafenildifosfinato e imidotetrafenilditiodifosfinato.

La fórmula lineal y el número que la precede en la tabla 6, se utilizarán como subtítulos.

1) $[M:NN](\sigma PNP)$

Han sido sintetizado pocos compuestos de este tipo, de hecho, solo se han reportado derivados de Ni [1,25], Cu[1,2,23], Co[25], Au[51], Mo[69], debido a lo cual, resulta difícil hacer un estudio mas detallado sobre los mismos.

Tabla 6

Nomenclatura de los anillos análogos al imidotetrafenildiselenodifosfinato

Notación lineal	Gráfica química	Anillo quelato	Nomenclatura
1) [M:NN](≡PNP)			Quelato Triamidodifosfinato ^{a, *}
2) [M:OO](≡PNP)			Quelato Bis(oxofosfino)amina
			Quelato Amidodifosfinato
3) [M:SS](≡PNP)			Quelato Bis(tiofosfinil)amido
			Quelato Amidoditiofosfinato
4) [M:OS](≡PNP)			Quelato (Tiodifosfinil)amido *
5) [M:SeSe](≡PNP)			Quelato Amidodiselenofosfinato *

a. Se incluye la revisión de los compuestos existentes con nitrógeno, para completar el esquema de estos anillos, pero estos no se abordarán con detalle en este trabajo.

* Debido a la poca cantidad de estructuras reportadas no se extiende la clasificación a

el Bis (... fosfino) amina

NOTA: Se debe hacer notar, que la nomenclatura utilizada en la literatura mas reciente utiliza el término "imido", en vez de amido.

2) $[M:OO](\rightleftharpoons PNP)$

A diferencia de los compuestos $[M:NN](\rightleftharpoons PNP)$, se han sintetizado una gran variedad de compuestos que contienen al ligante imidotetrafenildifosfinato, por lo que a continuación se hará una revisión mas detallada de los compuestos citados en la literatura que contienen a este ligante.

Bajo esta clasificación, se tienen a dos tipos de anillos quelato, *4a* y *4b*, mostrados en la *figura 4*.

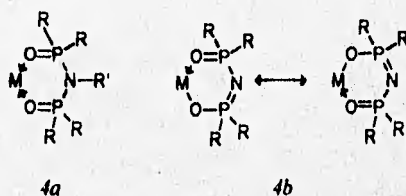
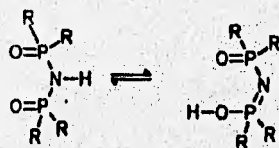


Figura 4. Anillos quelato del tipo $[M:OO](\rightleftharpoons PNP)$

El ligante en *4a* cuando $R'=H$ se encuentra en relación tautomérica, (*Esquema 2*), pero esto no es posible si R' =aril o alquil.



Esquema 2. Relación tautomérica presentada por

*el ligante tipo *4a* (*Figura 4*) cuando $R'=H$*

Ambos tipos de quelato (*4a* y *4b*) pueden obtenerse de imidodifosfinatos, y existen interconversiones cuando $R'=H$. En el caso de los complejos de estaño de tetrafenilimidodifosfinato ($R=Ph$) al hacer reaccionar al ligante libre con SnX_4 ($X=Cl, Br$) se obtiene un derivado del tipo *4a*, X_4SnL , el cual al calentarlo en presencia de $2HX$ se convierte a un quelato del tipo *4b*, SnX_2L_2 . [3,4].

El ligante mostrado en el esquema 2, con $R=NMe_2$, se puede desprotonar utilizando metóxido de sodio en metanol, formando la sal de sodio que puede reaccionar con los cloruros de lantanoides [5]. El nonametilimidodifosforamida es un ligante neutro bidentado muy fuerte [6,7], y se observó que al sustituir los grupos NMe_2 del ligante con $-O-$ o $-CH_2-$ la estabilidad de los complejos casi no se afecta [8]. El número de anillos quelato en el complejo depende del número de coordinación del metal. En el caso de el complejo de dioxouranio $[UO_2(NIPA)_3](ClO_4)_2$, la ^{31}P NMR muestra un arreglo pentacoordinado de 2 ligantes NIPA bidentados y uno monodentado alrededor del UO_2^{2+} central, con un intercambio intramolecular rápido, dando una equivalencia de todos los átomos de P a $30^\circ C$ [9]. En el caso de $UO_2(NIPA)_2(EtOH)(ClO_4)_2$, la difracción de rayos-X establece que los dos ligantes NIPA son bidentados [10]. Este ligante también es excelente para los iones de lantanoides [11]. Además de los NIPA, otros imidofosforamidas $R'_N\{P(O)(NMe_2)_2\}_2$ ($R'=n-C_6H_{13}$, CH_2Ph , $n-C_{12}H_{25}$) también exhiben propiedades de donador fuerte y pueden ser utilizados para la extracción en disolventes de varios cationes metálicos, debido a que forma quelatos neutros del tipo *4a* [15].

Otro tipo de ligantes buenos quelatos son los imidodifosfato tetraésteres, $(RO)_2P(O)NHP(O)(OR)_2$ [16]. El tetrafenil éster desprotonado forma quelatos ($R=OPh$) con varios elementos [17, 18 y 19]. Un estudio por difracción de

Rayos-X del quelato con iterbio (R=O⁺Ph, M=Yb³⁺) muestra que contiene un metal hexacoordinado con tres ligantes bidentados [20, 21].

El tetrafenilimidodifosfinato forma anillos quelato tipo 4b (R=Ph) con varios metales. Se pueden formar sistemas bicíclicos que contienen dos anillos quelato [M:OO] (=PNP) teniendo una coordinación tridentada de la amida N-dodecametil-bis-imidotrifosforica (TRIPA, figura 5) que forma complejos con muchos metales de transición y cationes de lantanoides [26-29].

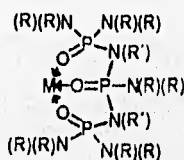


Figura 5. El anillo quelato amida N-dodecametil-bis-imidotrifosforica (TRIPA), es del tipo [M:OO] (=PNP) y presenta una coordinación tridentada de

Con el fin de presentar de una manera compacta los compuestos que se han sintetizados con este ligante, se empleará a la tabla 7, que los clasifica en compuestos del tipo 4a y 4b (figura 4), así como de acuerdo a el tipo de sustituyente R presente en los átomos de fósforo y R', presentes en los átomos de nitrógeno de los ligantes tipo 4a. En cada columna, se muestra el metal (M) al cual se une este ligante.

Tabla 7

Compuestos reportados en la literatura que contienen al ligante imidotetrafenildifosfato

Tipo 4a (Figura 4, esta tesis)		Tipo 4b (Figura 4, esta tesis)	
R=Me, R'=Me (NIPA)	R=OPh, R'=H	R=NMe ₂	R=Ph
M ^a Mg, Ca, Sr [6,7], Ba, Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Hg, To, U [6]	M: Ba, Ca, Cu, Fe. [16,17]	M: Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho. [5]	M: Na[55,69], Li[50], K[70] Be [22]
[M ^m (NIPA) ₂](ClO ₄) _n : [Cu(NIPA) ₂](ClO ₄) ₂	varios Ln [18, 19], Yb [20, 21]		La[58, 71], Pr[71,72], Nd y Er [71], otros Ln [73], U [26]
[M ^m (NIPA) ₃](ClO ₄) _n : Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Al ³⁺ , Mn ²⁺ , Fe ³⁺ , Co ³⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Hg ²⁺ . [6], U [9, 10]			Ti[50] V[69] Cr[74], Mo [59]
[Ln(NIPA) ₃](NCS) ₃ *: Ce, Pr, Nd, Sm, Eu			Mn [26], Re [60, 65] Co [25, 26]
[Ln(NIPA) ₃](NCS) ₂ o [Ln(NIPA) ₂](NCS) ₄ : Er, Tm, Lu [11]			Ni [25, 26] Cu [2] Zn [23], Cd y Hg [26]
Ln(NIPA) ₂ (EtOH) _n (NO ₃) ₃ : n=1, :La, Ce, Pr, Nd, Sm n=2 : Eu, Gd, Tb, Dy, Er [12, 13]			Al [26], In[53] Si [4], Ge [4], Sn [3, 4, 55, 56], Pb[70]
[Ln(NIPA) ₂](NCS) ₃ : Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Er, Tm, Lu[14]			Sb [57], Bi [24]
biciclo: R=NMe ₂ , R'=Me [27, 28, 29]			

* Ln: elementos lantanoides , ^a M= meta)

3) $[M:SS](\supset PNP)$

Nuevamente, al igual que en el caso de los anillos $[M:OO](\supset PNP)$, encontramos una gran variedad de compuestos que contienen al anillo $[M:SS](\supset PNP)$. Al igual que los anillos $[M:OO](\supset PNP)$, podemos clasificar a estos anillos en dos tipos (*6a* y *6b*), siendo la mayoría derivados del tipo *6b*, figura 6.

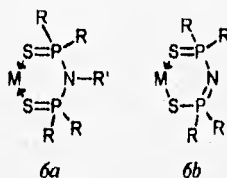


Figura 6. Anillos quelato del tipo $[M:SS](\supset PNP)$

Ambos tipos de anillos derivan de los ácidos tetraalquil(aril)ditioimidodifosfínicos, $[R_2P(S)]_2NH$ (generalmente $R=Me, Ph$) [30]. Los quelatos del tipo *6a* se obtienen de la forma protonada del ligante ($R' = H$). Los derivados fenilados tipo *6a*, $R=Ph$, se forman al hacer reaccionar perclorato de cobalto(II), halogenuros de zinc(II), bromuro de cobre(I) y bromuro de paladio(II) con el ligante en condiciones suaves formando: $\{Co[(Ph_2PS)_2NH]\}_2(ClO_4)_4$, $\{ZnCl_2[(Ph_2PS)_2NH]\}$, $\{CuBr[(Ph_2PS)_2NH]\}$ y $\{PdBr_2[(Ph_2PS)_2NH]\}$, respectivamente. Al calentar, se forma el quelato desprotonado, *6b*, [32]. Probablemente los aductos de tetrahalogenuro de titanio $\{TiX_4[(Me_2PS)_2NH]\}$ ($X=Cl, Br$), también son complejos del tipo *6a* del ligante protonado ($R'=H$) [33].

Existen muchos compuestos derivados del anillo tipo *6b* (a comparación de los compuestos derivados del anillo *6a*). Estos pueden contener metales de transición o del grupo de elementos representativos, así como lantanoides. Se han sintetizado compuestos tipo jaula, como los de cobre, el cual forma complejos

polinucleares Cu, en el cual el ligante L simultáneamente coordina y puentea, dentro de estos, la especie $[Cu_3L_3]^+$ fue estudiada por difracción de Rayos-X [43, 44]. También se han sintetizado quelatos con ésteres de tetrafenilo del ácido imidoditiofosfórico $[(PhO)_2P(S)_2]NH_2$, utilizando varios metales. Estos compuestos pueden ser utilizados para la extracción en disolventes de los metales citados [47].

Debido a la gran variedad de compuestos derivados de los anillos tipo $[M:SS](\Rightarrow PNP)$. Se presenta de una manera compacta, a los compuestos que se han sintetizados con este ligante en la tabla 8, mostrándolos de acuerdo a la clasificación dada en la figura 6, en compuestos del tipo 6a y 6b, así como al tipo de sustituyente R presente en los átomos de fósforo. En cada columna, se muestra el metal (M) al cual se une este ligante.

tabla 8

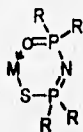
Compuestos reportados en la literatura que contienen al ligante imidotetrafenilditiodifosfinato

Tipo 6a (Figura 6, esta tesis)	Tipo 6b (Figura 6, esta tesis)		
R=Ph	R=OPh	R=Me	M:
M: Co ^{II} , Zn ^{II} , Cu ^I , Pd ^{II} , Ti ^{IV}	M: Sc, Yb, Hf, Pd, Ag, Au, Hg, [47]	Fe ^{II} [37,79,82] Ni ^{II} [39,40] Zn[25], Co[25, 36], Ni[25], Fe[25], Pd[25], Pt[25] Ti[33]	U [26], Mn (II)[26, 34* , 35 , 36], Re [65] Fe(II)[25 , 30], Co(II) [25 , 26 , 32 , 30] Ni(II) [1 , 25 , 26 , 62], Pd(II)[25 , 32 , 62], Pt(II)[25 , 32 , 62], Cu(I y II) [32 , 36 , 38 , 41-44], Ag(I) [51], Au(I) [51, 52, 70 , 80 , 82] Zn(II) [25 , 32], Cd(II) [23 , 26 , 32], Hg(II) [26 , 32] Al [26], In[53], Sn [49 , 62 , 75 , 76], Pb [54] Bi (III) [24 , 45 , 48], Se [61], Te(II) [46 , 77]

*las citas con negritas son R=Ph

4) [M:OS](=PNP)

A pesar de que se han sintetizado una gran variedad de derivados de los anillos [M:OO](=PNP) y [M:SS](=PNP), hay muy pocos ejemplos de anillos quelatos de seis miembros con dos átomos donadores diferentes. El único quelato de este tipo que se puede citar es el anillo tipo 7a, del cual se citan en la literatura, derivados con los siguientes metales: cobre (II) y níquel (II) con R=Ph[41]. Recientemente fue publicado un artículo con plomo, R=Ph [68]



7a

figura 7. Anillos quelato del tipo [M:OS](=PNP)

5) [M:SeSe](=PNP)

Finalmente, llegamos al anillo de mayor interés para esta tesis, el que contiene al ligante Imidotetrafenildiselenodifosfinato. En la literatura, se encuentran citados derivados de únicamente los siguientes metales: Pd, Pt [62, 67], K[67], Re [64, 65]. La causa de la escasez de estos compuestos, es parte del motivo para realizar esta tesis, y se aclarará al abordar el siguiente capítulo.

Geometrías de los compuestos derivados de
los anillos [M:SS](\rightarrow PNP) y [M:OO](\rightarrow PNP)

El predecir la geometría de estos compuestos, resulta bastante complicado, ya que una de las características más importantes de estos ligantes es el hecho de que presentan arreglos novedosos alrededor del átomo central, para ejemplificar este comportamiento se abordarán algunos de casos específicos a continuación:

Los quelatos de Ni(II) monoméricos y estéricamente no aglomerados con átomos donadores (N, S, O) son planos, mientras que aquellos aglomerados estéricamente son tetraédricos o se encuentran envueltos en un equilibrio plano \rightleftharpoons tetraédrico en solución. Hasta 1971 solo se habían sintetizado quelatos de Ni(II) con cuatro azufres coordinados diamagnéticos y planos (por estudios cristalográficos o de sus espectros).[40]. Pero en ese año, se sintetizó al compuesto $\{Ni[N(Me_2PS)_2]_2\}$ [40], primer ejemplo de un complejo tetraédrico Ni(II) d^8 con un centro NiS_4 . En este compuesto, las distancias Ni-S no son iguales. Se debe enfatizar que la estereoquímica tetraédrica alrededor de Ni(II) no se debe al congestionamiento estérico. El hecho de que L_2Ni sea tetraédrico en vez de cuadrado no se comprende.

En el caso del complejo de hierro: $\{Fe[N(Me_2PS)_2]_2\}$ [63], se encontró que el complejo es tetraédrico, siendo el primer informe de un complejo sintético de Fe(II) tetraédrico coordinado a 4S, ya que únicamente se conocía a la proteína no hemo rubredoxina tiene un Fe "altamente distorsionado tetraédrico" y su geometría no cambia mucho entre la forma oxidada y la reducida por lo que esta molécula puede servir de modelo estructural.

En los complejos de Se y Te, se había observado una preferencia por una estructura trapezoide, para el caso de ligante de mordida chica [91]. Sin embargo, al sintetizar al compuesto $\{\text{Se}[\text{N}(\text{Ph}_2\text{PS})_2]_2\}$ [61] se observa que tiene una geometría trapezoidal, correspondiente al tipo I (figura 8). En cambio el compuesto $\{\text{Te}[\text{N}(\text{Ph}_2\text{PS})_2]_2\}$ [46], muestra dos estructuras cristalográficamente independientes, pero ambas, son un cuadrado casi perfecto, es decir tipo V (figura 8).

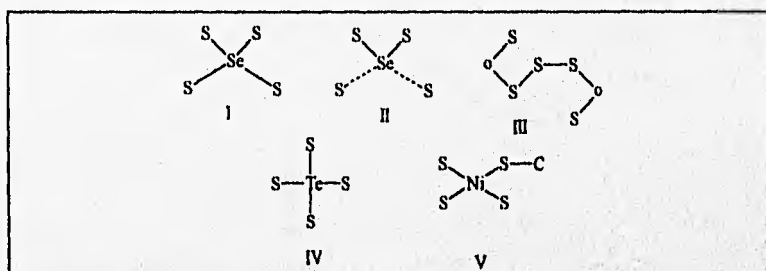


Figura 8.

Al estudiar S, Se y Te divalentes con ligantes bidentados, se han encontrado varias clases de estructuras [91]: I. Complejo plano trapezoide tetracoordinado, en el cual las uniones del átomo central son todas intramoleculares II. Estructura plana trapezoide basada en dos uniones intramoleculares y dos uniones intermoleculares muy débiles al átomo central. III Estructura tricalcogénida. IV Trans cuadrada V Estructura cuadrada.

Casi todos los ditiofosfatos y fosfinatos de diorganoestaño estudiados por difracción de Rayos-X exhiben una geometría intermedia entre tetraédro y octaédro con enlaces cortos y largos Sn-S (figura 9) y muestran que el ligante es anisobidentado, coordinado por el metal de manera asimétrica. La única excepción en compuestos de organoestaño era, hasta 1993, el difenil estaño

bis(diisopropilditiofosfato) ($R=Ph$, $R'=OPr$), que exhibe una estructura simétrica octaédrica y enlaces Sn-S idénticos. En 1993 se sintetizó a el compuesto $\{Me_2Sn [N(Ph_2PS)_2]_2\}$, [49] con el fin de compararlo con los ditiofosfatos y ditiofosfinados de estaño, obteniendo una estructura simétrica, al igual que en el complejo $\{R_2Sn[OPPh_2]_2N\}_2$ ($R= n-Bu$) [56], que muestra ligantes isobidentados con distancias Sn-O iguales y P-O también.

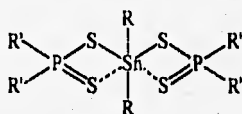


Figura 9. Estructura general de un ditiofosfato o ditiofosfinato, mostrando una coordinación asimétrica.

El complejo $\{Pb[N(Ph_2PS)_2]_2\}$ muestra al átomo de Pb coordinado a los S con un arreglo de bipiramide trigonal con una vacante en la posición ecuatorial. A primera vista este espacio vacío podría ser interpretado como indicativo de la presencia de un par electrónico estereoquímicamente activo. Al observar la posición de los fenilos, se observa estos anillos guardan una distancia del Pb al centro del fenilo de 3.59 Å, ligeramente menor que la suma de los radios de Van der Waals ($C_{arom} = 1.77 \text{ \AA}$). Si estos contactos se consideran, la esfera de coordinación del Pb puede ser descrita como octaedro distorsionado, aunque las interacciones de los fenilos parecen ser débiles, se han observado contactos similares en $\{Pb[S_2P(OPh)_2]_2\}$.

Aplicaciones Bioinorgánicas
de los compuestos de estaño.

El efecto del estaño en el organismo humano ha sido estudiado desde el invento de las latas de estaño en el siglo **IXX**, para la preservación de alimentos [98]. El primer trabajo sobre las propiedades biológicas de los compuestos de trigorganoestaño, fue llevado a cabo a principios de los 50's, en el Instituto de Química Orgánica TNO, Utrecht, Holanda, por van der Kerk y Luijten, quienes descubrieron la gran actividad de los compuestos tributil- y trifenilestaño, como fungicidas [85].

En cualquier miembro de la serie de organoestaño R_nSnX_{4-n} , al sustituir progresivamente los grupos orgánicos sobre el estaño, se produce un máximo de actividad biológica cuando $n=3$, es decir para los triorganoestaño. Aunque los radicales inorgánicos X tienen poco efecto en la toxicidad, la naturaleza del grupo orgánico es de gran importancia para determinar en que especie es más tóxica el compuesto, como se muestra en la tabla 9.

Tabla 9

Importancia del grupo orgánico R en la actividad biológica de los compuestos tipo R_3SnX

Especie	R en el compuesto mas activo R_3SnX
Insectos y mamíferos	Me
Mamíferos	Ei
Bacteria gram-negativa	Pr
bacteria gram-positiva, peces, hongos y moluscos	Bu
Peces, hongos y moluscos	Ph

Los compuestos de dialquilestaño parecen combinarse con coenzimas o enzimas que poseen grupos ditiol. Se han desarrollado trabajos recientes que despiertan la posibilidad de que algunos compuestos de dialquilestaño tengan un papel en la quimioterapia del cáncer. Los complejos de diclorodiorganoestaño con un donador N bidentado, conteniendo grupos orgánicos trans y cis halogenos, que tienen una semejanza estructural al cis platino, *10b*, son activos *in vivo* ante el tumor de leucemia linfocítico P388 en los ratones, particularmente cuando R=Et y el ligante es 1,10 fenantrolina, *10a* [85].

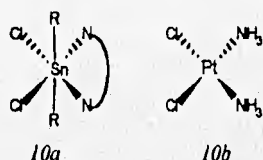


figura 10. Analogía entre el cis platino y el (dialquil)(dicloro)(1,10-fenantrolina)estaño

El dicloro dibutilestaño exhibe una acción citotóxica selectiva en los linfocitos T y puede ser por lo tanto un agente anti tumoral de células T. En contraste, no ha habido reportes de organoestaños que muestren propiedades carcinogénicas y los resultados de bioensayos de una serie de posibles compuestos carcinogénicos (Ph_3SnOH , $\text{Ph}_3\text{SnOCOMe}$, Bu_3SnF y $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCOMe})_2$) fueron negativas.

Actualmente la única aplicación comercial de los dialquilestaño que involucra propiedades biológicas, es como antihelmíntico: es decir, matan gusanos parásitos en gallinas y pavos sin lastimar a las aves infectadas [85].

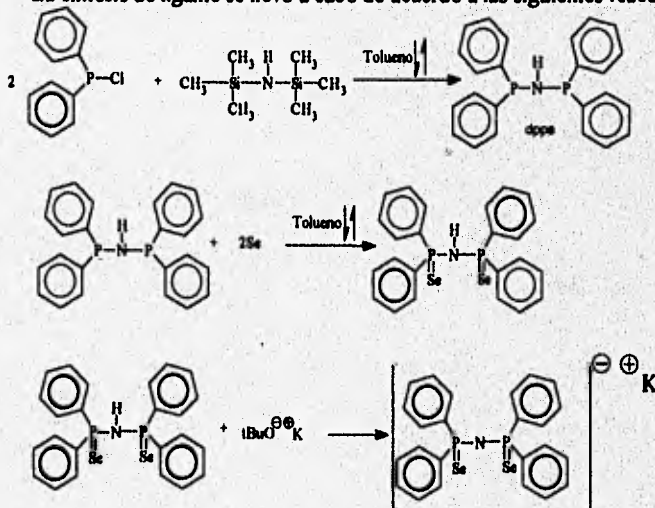
V

Síntesis del ligante tetrafenildiselenoimidodifosfínato y de los complejos organometálicos de estaño (IV) con este ligante.

Síntesis del ligante.

Como se observa en el capítulo IV el complejo con selenio ha sido muy poco estudiado. Una razón por la cual este ligante no fue utilizado durante muchos años fue el informe en el artículo de Wang et.al. en 1978 [30], que indicaba que este ligante no podía prepararse por reacción de adición oxidativa de selenio sobre difenilfosfinoamina. Contrario a esto, en 1995, Woollins et.al. [62, 67] publicaron la síntesis del ligante con selenio por adición oxidativa, demostrando que este proceso si es factible

La síntesis de ligante se llevó a cabo de acuerdo a las siguientes reacciones:



Metodología:

Síntesis de dppa. Se lleva a cabo de acuerdo a la referencia [30].

Síntesis de LH. La síntesis es prácticamente igual a la reportada recientemente en la referencia [67]. La única diferencia es que en la referencia 67, se deja solidificar el producto a temperatura ambiente, y en este caso se refrigeró. Se obtuvo un rendimiento de 83%, prácticamente igual a la reportada de 84%. Debido a la familiaridad con el ligante⁴, bastó con identificarlo con espectroscopía de IR

Síntesis de LK. En este caso la síntesis es idéntica a la reportada en la referencia [67]. Se obtuvo un rendimiento de 97.6%, mejor al reportado de 95%. El producto se identificó a través de su punto de fusión (315°C, experimental), Espectroscopía de IR, y RMN (³¹P y ⁷⁷Se).

Síntesis de los complejos organometálicos de estaño

La síntesis de los compuestos propuestos en la sección de objetivos fue intentada en distintas condiciones de reacción y con diferentes reactivos. En todos los casos se manejaron cantidades menores o iguales a 0.3g de LK o LH y se utilizó un exceso de 5% de LK o LH sobre la estequiometría de la reacción con el compuesto organometálico de estaño, con el fin de hacer reaccionar a todo el compuesto organometálico de estaño.

Debido a la gran cantidad de experimentos realizados, se presenta a continuación, de manera resumida, en forma de tablas⁵, a cada uno de dichos experimentos, indicando el método de identificación. Sin embargo, será hasta el

⁴ En el grupo de trabajo del Dr. Raymundo Cea, se ha sintetizado en varias ocasiones.

⁵ No se incluirá el título de cada tabla, debido a que cada una representa un experimento diferente, cuyas características se encuentran contenidas en la tabla, simplemente se mostrarán utilizando letras en orden alfabético, con el fin de indicar que en cada cambio inciso, represente a un nuevo (grupo de) experimento(s).

siguiente capítulo en el que se aborden detalladamente los resultados obtenidos a través de las diversas espectroscopias.

a)

organometálico de estaño	clorado		
disolvente	CH ₂ Cl ₂		
forma del ligante	sal de potasio		
condiciones de reacción	reflujo		
reacción general:	$R_nSn(Cl)_m + m L^{OG} K \xrightarrow{CH_2Cl_2} R_nSnL_m + m KCl$		
Compuesto deseado	Producto obtenido	tiempo de reacción:	método de identificación:
1.- Me ₃ SnL	LH	6 h.	IR RMN ³¹ P, ¹ H Masas.
2.- Me ₂ SnL ₂	no hubo reacción	6 h.	IR, Masas
3.- Ph ₂ SnL ₂	LH	6 h.	IR RMN ³¹ P

b)

organometálico de estaño	clorado	
forma del ligante	ligante libre (LH)	
condiciones de reacción	temperatura de fusión del organometálico clorado de estaño	
reacción general:	$R_nSn(Cl)_m + m LH \longrightarrow R_nSnL_m + m HCl$	
Compuesto deseado	Producto obtenido	método de identificación:
2.- Me ₂ SnL ₂	no hubo reacción.	el compuesto de estaño sublima.

c)

organometálico de estaño		clorado		
disolvente		MeOH		
forma del ligante		sal de potasio		
condiciones de reacción		agitación		
reacción general:		$R_nSn(C)_m + mL^{\ominus}K \xrightarrow{MeOH} R_nSnL_m + m KCl$		
Compuesto deseado	Producto obtenido	Tiempo de reacción	rendimiento y punto de fusión del producto	método de identificación:
2.- Me_2SnL_2 **	LH	45 min	-----	IR masas
3.- Ph_2SnL_2	Ph_2ClSnL	45 min	86.4% 185.5-486.8°C [▲]	IR masas RMN ¹ H, ³¹ P, ⁷⁷ Se, ¹¹⁹ Sn, ¹³ C Rayos-X
4.- nBu_2SnL_2	nBu_2SnL_2	45 min	86.11% 205-206°C [▲]	IR masas RMN ¹ H, ³¹ P, ⁷⁷ Se, ¹¹⁹ Sn, ¹³ C Rayos-X
5.- tBu_2SnL_2	no hubo reacción	45 min +2.5h a reflujo	-----	se observa la formación de Se ⁰
6.- Ph_3SnL	Ph_3SnL	10 días	18.303% 173-174°C [▲]	IR masas RMN ³¹ P [•]

▲ valores sin corregir.

*El compuesto es muy inestable, ya que es extremadamente sensible al aire y humedad. Considerado que tiempo de reacción hace poco viable esta ruta de síntesis se continuó buscando condiciones de reacción que permitieran mejorar el rendimiento de la reacción.

** También se intentó la síntesis utilizando exceso de ligante en un caso y metanol anhidro, de manera que el equilibrio se desplazara hacia productos, pero aun así no se obtuvo el producto deseado (se obtiene una mezcla de productos insolubles; ambos se analizaron por IR y el que contenía exceso de ligante se analizó por masas)

d)

organometálico de estaño	clorado		
disolvente	benceno		
forma del ligante	sal de potasio		
condiciones de reacción	reflujo		
reacción general:	$R_nSn(Cl)_m + m L^{\ominus} K \xrightarrow{\text{benceno}} R_nSnL_m + m KCl$		
Compuesto desecado	Producto obtenido	t. de reacción	método de identificación:
2.- Me_2SnL_2	varios, de descomposición, L.H	6 h.	IR, formación de Se^*

e)

organometálico de estaño	hidroxilado		
disolvente	MeOH		
forma del ligante	ligante libre (LH)		
condiciones de reacción	agitación		
reacción general:	$R_nSn(OH)_m + mLH \xrightarrow{MeOH} R_nSnL_m + mH_2O$		
Compuesto desecado	Producto obtenido	t. de reacción	método de identificación:
2.- Me_3SnL	varios productos	45 min	IR, masas, NMR ^{31}P , ^{119}Sn , ^{13}C
6.- Ph_3SnL	productos de descomposición	45 min	se observan compuestos coloridos

f)

organometálico de estaño	clorado			
disolvente	MeOH			
forma del ligante	ligante libre			
condiciones de reacción	agitación			
reacción general:	$R_nSn(Cl)_m + mLH \xrightarrow{MeOH} R_nSnL_m + mHCl$			
Compuesto desecado	Producto obtenido	t. de reacción	rendimiento y punto de fusión	método de identificación:
6.- $(C_6H_5)_3SnL$	varios masas de desecado*	45 min	-----	masas

*en el proceso de cristalización para purificarlo se descompuso.

g)

organometálico de estaño	clorado			
disolvente	N, N'-dimetilformamida			
forma del ligante	sal de potasio			
condiciones de reacción	agitación			
reacción general:	$R_nSn(Cl)_m + mL \cdot K \xrightarrow{DMF} R_nSnL_m + mKCl$			
Compuesto deseado	Producto obtenido	t. de reacción	rendimiento y punto de fusión	método de identificación:
1.- Me ₃ SnL	no hubo reacción	6 h	-----	punto de fusión y aspecto general

h)

organometálico de estaño	clorado			
disolvente	THF anhidro			
forma del ligante	sal de potasio			
condiciones de reacción	agitación			
reacción general:	$R_nSn(Cl)_m + mL \cdot K \xrightarrow{NaOH} R_nSnL_m + mKCl$			
Compuesto deseado	Producto obtenido	t. de reacción	método de identificación:	
2.- Me ₂ SnL ₂	compuesto insoluble	5h 40 min.	IR	

i)

organometálico de estaño	clorado			
disolvente	THF anhidro			
forma del ligante	sal de potasio			
condiciones de reacción	reflujo			
reacción general:	$R_nSn(Cl)_m + mL \cdot K \xrightarrow{THF \Delta} R_nSnL_m + mKCl$			
Compuesto deseado	Producto obtenido	t. de reacción	método de identificación:	
1.-Me ₃ SnL	mezcla de productos insolubles	1h	IR, masas, análisis elemental	
2.- Me ₂ SnL ₂	mezcla de productos insolubles	7 h	IR, masas, análisis elemental	
6.- Ph ₃ SnL	mezcla de productos insolubles	6h	IR, masas, análisis elemental	

VI

Caracterización espectroscópica de los complejos obtenidos.

Espectroscopía de Infrarrojo

Las señales mas importantes de los compuestos sintetizados se muestran en la tabla 10. En el caso de las reacciones que dieron como producto ligante libre, el infrarrojo resultó de gran utilidad, ya que de manera rápida se identificaban por su banda en 2623cm^{-1} , la cual corresponde a un sobretono de la flexión NH, ya que la vibración de estiramiento solo se detecta a -180°C , como una banda muy débil en 3250 cm^{-1} [32].

Las vibraciones del anillo de fenilo unido a los fósforos (C-C, C-H y C_2P), son prácticamente iguales en el ligante libre (LH), la sal de potasio (LK) y los compuestos organometálicos sintetizados (ML).

La vibración del sistema P_2N , se ve alterada al pasar del ligante libre, a la sal de potasio, pues la carga se deslocaliza en todo el sistema, haciendo mas fuerte a la unión P-N. Es muy interesante lo que muestra el espectro de infrarrojo para el caso del compuesto Ph_2ClSnL , ya que al aparecer la vibración a menor número de onda, indica que se desprovee de densidad electrónica al sistema P_2N , posiblemente por la presencia del cloro en la molécula, el cual atrae densidad electrónica del estaño. Este efecto fortalece al enlace P-Se, ya que la banda de vibración $\nu(\text{P-Se})$ aparece a mayor número de onda que la vibración $\nu(\text{P-Se})$ de la sal de potasio del ligante.

Tabla 10 (ver anexo I)

Señales mas importantes observadas en los espectros de Infrarrojo

de los compuestos sintetizados (cm^{-1})

Compuesto Señal en IR	LH (IRLH)	LK (IRO)	Bu2SnL2 (IR1)	Ph ₂ CISnL (IR2)
$\delta(\text{NH})$	2623d [92]			
$\nu(\text{C-C})$	1585md[92] 1436f[92]	1475d[92] 1435d[92]	1478d[92] 1436d[92]	1478d[92] 1436d[92]
Anillo (p)	998d[92]	997d[92]		997d[92]
$\nu_{\text{as}}(\text{P}_2\text{N})$	935d [62] 918mf[62,92]	1213a,f [92]	1234f[56]	1171a,f[92]
$\nu(\text{C-H})$	750m[92] 736f[92] 687f[92]	749m[92] 738m[92]	743m[92]	750m[92]
$\nu_s(\text{P-Se})$	593f[62] 546f[62]	553f[92] 506f[92]	532f[92] 506f[92]	543f[92] 508f[92]
$\nu(\text{PC}_2)$	703[56]	700[56]	690f[56]	691f[56]

d= débil, f= fuerte, m=mediana, a=ancha, mf=muy fuerte, md=muy débil.

Si bien es cierto, la espectroscopia de IR resulta útil, en muchas ocasiones no permite distinguir la presencia de productos de descomposición, ya que estos muestran bandas muy similares a las del producto deseado.

Espectroscopía de Masas

En muchos casos de las síntesis realizadas, se observaba la señal del ion molecular, pero al analizar el producto por resonancia magnética nuclear de ^{31}P , se observaba la existencia de muchísimas señales, indicando la presencia de muchos productos.

En los dos compuestos analizados se observa una distribución isotópica correspondiente al estaño, y con efecto de incluir la distribución del selenio, se trazó una distribución teórica (Anexo I MT1 y MT2), y se comparó con las señales de ambos espectros. Esta técnica resulta complementaria al IR, pero al igual que esta, no nos permite detectar la presencia de otros productos además del deseado.

Debido al alto peso molecular de los compuestos sintetizados se utilizó la técnica de FAB+. En la siguiente tabla se muestran algunos datos obtenidos:

tabla 11 (ver anexo I)

Resultados obtenidos en los espectros de masas

posible segmento correspondiente	$n\text{Bu}_2\text{SnL}_2$ (M1)	posible segmento correspondiente	Ph_2ClSnL (M2)
$(n\text{Bu})(\text{CH}_2)\text{SnSeP}(\text{Ph}_2)\text{NP}(\text{Ph})$	576	L	544
$(n\text{Bu})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SnL}$	760	L ₂ Sn	662
$(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{L}_2\text{SnSeP}(\text{Ph}_2)\text{NP}(\text{Ph})\text{Se}$	1135	PhSnClL	774
		Ph_2SnL	816
		$\text{Ph}_2\text{ClSnL}_2$	852

Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

A continuación se presentan los resultados obtenidos en resonancia magnética nuclear. Además de los compuestos sintetizados, se presentan los datos de compuestos análogos reportados en la literatura, con fines comparativos.

Los disolventes utilizados fueron MeOD para I.K, CDCl_3 para Bu_2SnL_2 y CD_2Cl_2 para Ph_2ClSnL . Los desplazamientos químicos se expresan en partes por millón, y los acoplamientos (J) en Hz.

RMN de ^1H

Como se puede observar, en la tabla 12, la diferencia entre ambos compuestos de dibutil estaño es mínima, apareciendo la mayor diferencia en desplazamiento, para el caso del carbono unido a estaño, lo cual es razonable, ya que es este el que más resiente el cambio en el ambiente químico que rodea al estaño. Con respecto a los compuestos de difenil estaño, también se observa la misma tendencia, hacia desplazamientos mayores, tanto en los fenilos unidos a fósforo como en los fenilos unidos a estaño, pero en este último caso los anillos se ven afectados, tanto por la presencia de un halógeno, como por el cambio de oxígeno a selenio en el anillo.

tabla 12 (ver anexo I)

Resultados obtenidos en los espectros de RMN de ^1H

Bu_2SnL_2 (E1H) 299.948 MHz,	$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OPPh}_2\text{NPPh}_2\text{O})_2$ 300 MHz [56]
$\delta:$	$\delta:$
0.75 (6H, $\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$)	0.17 (6H, $\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$)
0.9 (4H, $\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)	0.55 (4H, $\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)
1.6 (4H, $\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)	1.19 (4H, $\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)
2.2 (4H, $\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)	1.34 (4H, $\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)
7.35 (24H, meta+para, $\text{P-C}_6\text{H}_5$)	7.3 (24H, meta+para, $\text{P-C}_6\text{H}_5$)
8.1 (16 H, orto, $\text{P-C}_6\text{H}_5$)	7.86 (16 H, orto, $\text{P-C}_6\text{H}_5$)
Ph_2ClSnL (E2H) 299.948 MHz	$\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{OPPh}_2\text{NPPh}_2\text{O})_2$ 300 MHz[56]
$\delta:$	$\delta:$
7-7.4 (18H, meta+para, $\text{P-C}_6\text{H}_5$, meta+para, $\text{Sn-C}_6\text{H}_5$)	7.10 (24H, meta+para, $\text{P-C}_6\text{H}_5$)
7.6 (8H, orto, $\text{P-C}_6\text{H}_5$)	7.25 (6H, meta+para, $\text{Sn-C}_6\text{H}_5$)
7.8... (4H, orto $\text{Sn-C}_6\text{H}_5$)	7.43 (16H, orto, $\text{P-C}_6\text{H}_5$)
	7.68... (4H, orto $\text{Sn-C}_6\text{H}_5$)

RMN de ^{13}C

Como se puede observar, en la tabla 13, los dos compuestos con anillos inorgánicos muestran un patrón muy similar en cuanto a sus desplazamientos, aunque curiosamente, el desplazamiento de los carbonos beta y gama son mayores para el caso del ligante con oxígeno, situación inversa al caso de la resonancia de protón. Al comparar los sistemas de anillos inorgánicos con el sistema de carbono, tabla 14, se aprecia que aun

cuando los átomos donadores sean oxígeno, el desplazamiento en el carbono alfa se afecta por el anillo presente, y aumenta su desplazamiento en el caso del sistema PNP. Esto se debe probablemente, a que el anillo inorgánico es más electronegativo (Las electronegatividades de Pauling son [96]: N 3.04, P 2.19, C 2.55) que el de carbonos, desprotegiendo al estaño, lo cual se refleja en el desplazamiento del carbono alfa.

La resonancia de carbono 13, no fue realizada para el caso de Ph_2CISnL , debido a problemas de solubilidad.

Tabla 13 (ver anexo I)

Resultados obtenidos en los espectros de RMN de ^{13}C

Bu_2SnL_2 (E1C)				$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OPPh}_2\text{NPPH}_2\text{O})_2$			
a 75.429 MHz				75 MHz [56]			
C_α	C_β	C_γ	C_δ	C_α	C_β	C_γ	C_δ
$\delta=47.429$	$\delta=30.2$	$\delta=23.58$	$\delta=13.61$	$\delta=47.429$	$\delta=37.06$	$\delta=28.12$	$\delta=13.15$
$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_\alpha)$ no se observa				$^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}_\alpha)=1017.4$			
$\text{Cm } \delta=131.1$ ($^2J(^{31}\text{P},^{13}\text{C})=12.64$),				$\text{Cm } \delta=131.04$ ($^2J(^{31}\text{P},^{13}\text{C})=10.6$),			
$\text{Cp } \delta=130.6$,				$\text{Cp } \delta=130.25$,			
$\text{Co } \delta=127.9$ ($^2J(^{31}\text{P},^{13}\text{C})=13.74$)				$\text{Co } \delta=127.7$ ($^2J(^{31}\text{P},^{13}\text{C})=13.1$)			
$\text{Ci } \delta=138.235$				$\text{Ci } \delta=137.81$			
$^1J(^{31}\text{P},^{13}\text{C})=98.3$ Hz.				$^1J(^{31}\text{P},^{13}\text{C})=135.6$ Hz			

Tabla 14

Resultados obtenidos en los espectros de RMN de ^{13}C para un anillo quelato orgánico.

$\text{Bu}_2\text{SnAcac}_2$ [92]			
75 MHz			
C_α	C_β	C_γ	C_δ
$\delta=27.7$ ppm	$\delta=27.4$ ppm	$\delta=26.5$ ppm	$\delta=13.9$ ppm

RMN de ^{31}P

Como se observa en la tabla 15, la constante de acoplamiento fósforo-selenio es menor en el compuesto $\text{Ph}_2\text{ClSnL}_2$, que en el ligante libre que indicando una reducción del orden de enlace.

Los desplazamientos obtenidos, son positivos, tal como se espera para compuestos pentacovalentes y hexacovalentes, en los cuales el fósforo utiliza sus orbitales d para formar en laes σ , [95]. Los desplazamientos químicos en los compuestos organometálicos sintetizados y la sal de potasio del ligante son muy similares, pero ambos son mucho menores al desplazamiento del ligante libre, lo cual se debe a que existe una deslocalización electrónica en el anillo, que "protege" a los fósforos presentes en el mismo.

Para el caso de los compuestos $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OPPh}_2\text{NPPh}_2\text{O})_2$ y $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{OPPh}_2\text{NPPh}_2\text{O})_2$ [56], los desplazamientos observados son de 19 y 22.7 ppm respectivamente. Por lo que la tendencia es la misma que en el caso de resonancia de protones, y de carbono, observando un corrimiento a mayores partes por millón de las señales.

tabla 15 (ver anexo I)

Resultados obtenidos en los espectros de RMN de ^{31}P

LH[67] (en CDCl_3)	LK (EOP) a 121.424 MHz (en MeOD)	Bu_2SnL_2 (EIP) a 121.424 MHz (en CDCl_3)	Ph_2ClSnL (E2P) a 121.421 MHz (en CD_2Cl_2)
$\delta=53.25$	$\delta=32.556$ (en la ref 67 se obtuvo $\delta=28.5$) *	$\delta=28.287$ ancha	$\delta=31.875$ ppm
$^1J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})=786\text{Hz}$	$^1J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$ no observada (en la ref. 67 obtienen $^1J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})=687\text{Hz}$)	$^1J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$, no observada	$^1J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})=511.8\text{ Hz}$

*en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$

RMN de ^{77}Se

Hay pocos ejemplos en la literatura, de compuestos analizados por RMN de selenio, por lo que resulta difícil comparar a los resultados con el desplazamiento en otros compuestos. La constante de acoplamiento selenio-fósforo, mostrada en la tabla 16, que no fue observada en RMN de ^{31}P , pudo ser claramente observada en esta resonancia, mostrando como, el orden de enlace P-Se disminuye al pasar de la sal de potasio al compuesto organometálico, debido a que en este último caso, el selenio interactúa con el metal, además de hacerlo con el fósforo. Al comparar estas constantes, con las obtenidas en la resonancia de fósforo se observa la siguiente tendencia: $^1J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})_{\text{LK}} > ^1J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})_{\text{LR}} > ^1J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})_{\text{Bu}_2\text{SnL}_2} > ^1J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})_{\text{Ph}_2\text{ClSnL}}$.

Para el compuesto Ph_2ClSnL , nuevamente no fue realizada la RMN de ^{77}Se , por problemas de solubilidad.

tabla 16 (ver anexo I)

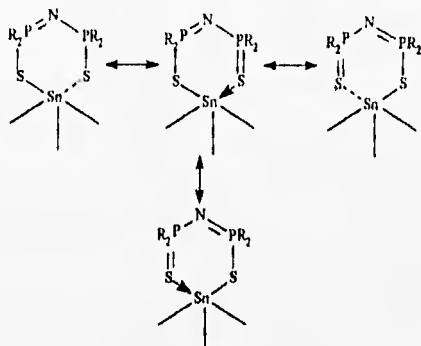
Resultados obtenidos en los espectros de RMN de ^{77}Se

LK (E0Se)	Bu_2SnL_2 (E1Se)
57.220 MHz	57.220 MHz
$\delta = -106.575$ ppm	$\delta = -50.76$ ppm
$^1J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se}) = 653.94\text{Hz}$	$^1J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se}) = 584.42\text{Hz}$

RMN de ^{119}Sn

Se ha encontrado que la relación entre el desplazamiento químico del estaño y el número de coordinación, es más o menos la siguiente [94]: $\delta = -30$ para tetracoordinados, $\delta = -160$ ppm para pentacoordinados, $\delta = -360$ para hexacoordinados. Por lo que el compuesto de dibutil estaño cae entre la zona penta y hexa coordinación (tabla 17). En

solución, la forma de union de los ligantes a estaño, puede ser representada por las formas resonantes del tipo:



que disminuyen el número de coordinación en solución.

En el caso del compuesto con cloro, su desplazamiento es difícil de evaluar, ya que en general, la presencia de un fenilo desplaza a menores partes por millon, por ejemplo, al pasar de metilo a fenilo en los compuestos tipo R_3SnCl se observa un cambio de desplazamiento químico de $\delta=+164$ a $\delta=-48$ ppm. [85], al igual que la presencia de cloro, por ejemplo: $Ph_3Sn(SPNPS)$ $\delta=-74.5$ [76], pero para $(OPPh_2NPPh_2O)_2SnCl_2$ $\delta=-713$ [55].

tabla 17

Resultados obtenidos en los espectros de RMN de ^{119}Sn

Bu_3SnL_2 a 111.852 MHz	Ph_2ClSnL a 111.804MHz
$\delta= - 195.943$ ppm	$\delta= - 289$ ppm
no se observa acoplamiento	$J(^{119}Sn-^31P) = 64.1$ Hz

VII

Determinaciones estructurales y moleculares por Difracción de Rayos-X de los compuestos obtenidos.

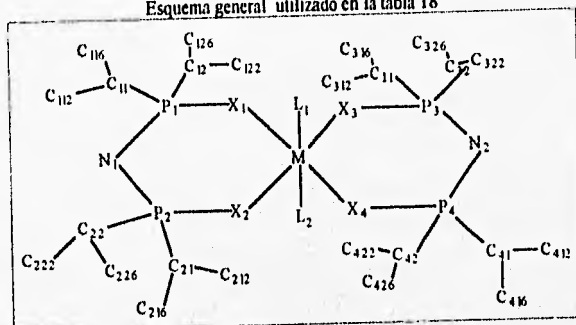
Distancias y ángulos

A continuación se presenta, la determinación de la estructura cristalina y molecular de los compuestos Bu_2SnL_2 y Ph_2ClSnL , cuyos datos de distancia y ángulos se presentan en la tabla 18, junto con los datos de otros 5 compuestos con centros metálicos de estaño, y el ligante libre de selenio, que servirán con fin comparativo.

Datos cristalográficos:

Compuesto	Bu_2SnL_2	Ph_2ClSnL
Fórmula Empírica	$\text{C}_{36}\text{H}_{39}\text{N}_7\text{P}_4\text{Se}_4\text{Sn}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{NP}_2\text{ClSe}_2\text{Sn}$
Color, hábito	amarillo claro, prismas	Prisma incoloro
tamaño del cristal (mm)	0.4*0.34*0.26	0.4*0.26*0.08
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$	$P2_1/c$
Dimensiones de la celda unitaria:	$a=9.21140(10) \text{ \AA}$ $b=15.3910(10) \text{ \AA}$ $c=19.8170(10) \text{ \AA}$ $\beta=97.980(10)^\circ$	$a=9.675(1) \text{ \AA}$ $b=21.763(3) \text{ \AA}$ $c=16.965(1) \text{ \AA}$ $\beta=92.34(1)^\circ$
Volumen	$2783.2(4) \text{ \AA}^3$	$3568.9(7) \text{ \AA}^3$
Z	2	4

Esquema general utilizado en la tabla 18



L1 y L2 pueden ser halógenos, alquil o aril.

Tabla 18. Distancias y Ángulos determinados por difracción de Rayos-X de varios compuestos

referencia:	[55]	[62]	[75]	[55]	[55]	[49]	[55]
sustituyente	X=O	X=Se	X=S	X=O	X=O	X=O	X=S
Fórmula	Sn(lig) ₁	LH	Me ₂ Sn(lig)	Me ₂ Sn(lig) ₂	Me ₂ Sn(lig) ₂	Me ₂ Sn(lig) ₂	Me ₂ Sn(lig) ₂
geometría aproximada	tetraedro	trans	bipirámide trigonal	bipirámide trigonal	octaedro	octaedro	octaedro
M	Sn(II)		Sn(IV)	Sn(IV)	Sn(IV)	Sn(IV)	Sn(IV)
M-X1	2.317	-	2.517(4)	2.300(1)	2.082	2.204	2.73
M-X2	2.134	-	-	2.082(1)	2.071	2.202	2.74
M-X3	2.128	-	-	-	2.069	-	2.73
M-X4	2.382	-	-	-	2.073	-	2.737
M-L1 (Cl o I)	-	-	2.104(7)	2.300(2)	2.7451	2.121	2.1118
M-L2 (I)	-	-	2.129(7)	2.130(7)	2.7598	-	2.0093
M-L3	-	-	2.103(7)	2.300(2)	-	-	-
X1-P1	1.515	2.101	2.048(3)	2.170(2)	1.544	1.52	2.0093
X2-P2	1.528	2.085	1.972(3)	2.170(2)	1.536	1.527	2.0193
X3-P3	1.529	-	-	-	1.545	-	?
X4-P4	1.513	-	-	-	1.537	-	?
P1-N1	1.591	1.678	1.572(5)	1.611(7)	1.597	1.598	1.5827
P2-N1	1.582	1.686	1.605(5)	1.608(7)	1.577	1.573	1.5826
P3-N2	1.58	-	-	-	1.581	-	?
P4-N2	1.596	-	-	-	1.572	-	?

Tabla 18. (continuación).

referencia:	[55]	[62]	[75]	esta tesis	[55]	*	[49]	tesis
sustituyente	X=O	X=Se	X=S	X=Se	X=O	X=O	X=S	X=Se
Fórmula	Sn(lig) ₂	LH	Me ₂ Sn(lig)	Ph ₂ CISnL	I ₂ Sn(lig) ₂	Bu ₂ Sn(lig) ₂	Me ₂ Sn(lig) ₂	Bu ₂ SnL
geometría	tetraedro	trans	bipirámide	bipirámide	octaedro	octaedro	octaedro	octaedro
aproximada			trigonal	trigonal				
M	Sn(II)		Sn(IV)	Sn(IV)	Sn(IV)	Sn(IV)	Sn(IV)	Sn(IV)
P1-C11	?	1.811	1.815(6)	1.812(9)	?	1.808	1.8159	1.811(9)
P1-C12	?	1.809	1.810(6)	1.803(9)	?	1.809	1.8098	1.8062(8)
P2-C21	?	1.804	1.822(6)	1.795(8)	?	1.804	1.8178	1.814(8)
P2-C22	?	1.809	1.813(6)	1.809(8)	?	1.808	1.7979	1.804(7)
X1-X2	3.031	5.955	?	4.059	2.928	3.073	?	4.035
X3-X4	3.067	-	-	-	2.912	-	?	-
P1-P2	2.852	3.076	?	2.849	2.793	2.878	?	2.941
P3-P4	2.822	-	-	-	2.852	-	?	-
X1-P2	3.262	4.524	?	3.663	3.222	3.337	?	3.999
X2-P1	3.326	4.103	?	3.839	3.263	3.338	?	4.117
X3-P4	3.252	-	-	-	3.262	-	?	-
X4-P3	3.348	-	-	-	3.272	-	?	-
M-N1	3.804	-	?	4.347	3.565	3.744	?	3.996
M-N2	3.753	-	-	-	3.64	-	?	-
X1-M-X2	85.74	-	-	95.7(1)	89.7	88.5	97.81	98.3(1)
X1-M-X3	84	-	-	-	79.89	91.5	82.2	89.7(1)
X1-M-X4	171.5	-	-	-	164.61	180	180.01	180(1)
X2-M-X3	88.2	-	-	-	85.6	180	180.01	180(1)
X2-M-X4	88.9	-	-	-	84.5	91.5	90.12	88.9(1)
X3-M-X4	85.55	-	-	-	89.4	88.5	97.81	88.8(1)
L1-M-L2	-	-	114.6(4)	99.2(2)	93.69	180	180	100(1)
L2-M-L3	-	-	117.7(3)	121.2(2)	-	-	-	-
L1-M-L3	-	-	117.0(4)	91.8(2)	-	-	-	-
L1-M-X1	-	-	102.4(3)	174.8(1)	92.9	90.3	86.3	88.4(1)
L1-M-X2	-	-	-	78.5(1)	88	87.7	89.9	84.3(2)
L1-M-X3	-	-	-	-	172.9	92.3	90.1	94.3(2)
L1-M-X4	-	-	-	-	93.1	89.7	93.7	88.8(2)

Tabla 18. (continuación).

referencia:	[55]	[62]	[75]	esta tesis	[55]	*	[49]	tesis
sustituyente	X=O	X=Se	X=S	X=Se	X=O	X=O	X=S	X=Se
Fórmula	Sn(lig) ₂	LH	Me ₂ Sn(lig)	Ph ₂ C(SnL)	L ₂ Sn(lig) ₂	Bu ₂ Sn(lig) ₂	Me ₂ Sn(lig) ₂	Bu ₂ SnL ₂
geometría aproximada	tetredro	trans	bipirámide trigonal	bipirámide trigonal	octaedro	octaedro	octaedro	octaedro
M	Sn(II)		Sn(IV)	Sn(IV)	Sn(IV)	Sn(IV)	Sn(IV)	Sn(IV)
L2-M-X1	-	-	93.8(2)	88.4(2)	92.5	92.3	93.7	95.0(3)
L2-M-X2	-	-	-	119.0(2)	177.2	87.7	90.1	94.3(2)
L2-M-X3	-	-	-	-	92.8	90.3	89.9	85.7(2)
L2-M-X4	-	-	-	-	93.1	-	86.3	85.0(3)
L3-M-X1	-	-	106.5(3)	92.3(2)				
L3-M-X2								
M-X1-P1	130.1	-	107.3(1)	102.2(1)	128.8	129.7	106.1	104.2(1)
M-X2-P2	134.1	-	-	106.8(1)	130.3	131.4	106	106.4(1)
M-X3-P3	134.3	-	-	-	131.1	-	?	-
M-X4-P4	126.7	-	-	-	132.1	-	?	-
X1-P1-N1	117.3	114.5	116.9(2)	116.8(3)	115.9	117.6	118.5	119.3(3)
X2-P2-N1	118.3	116.1	120.0(2)	117.1(3)	115.2	118.4	118.8	119.5(2)
X3-P3-N2	116.9	-	-	-	116	-	?	-
X4-P4-N2	117.1	-	-	-	116.5	-	?	-
P1-N1-P2	128	132.3	133.4(2)	126.3(3)	123.2	130.4	136	134.1(5)
P3-N2-P4	129.5	-	-	-	125.4	-	?	-
X1-P1-C11	?	112.1	102.5(2)	108.1(3)	?	107.3	111.1	106.9(3)
X1-P1-C12	?	111.4	108.4(2)	110.0(3)	?	108.5	106.8	106.2(3)
N1-P1-C11	?	103.9	114.6(3)	108.1(3)	?	109.4	106.4	106.7(4)
N1-P1-C12	?	106.3	106.4(3)	110.4(3)	?	108.9	109.5	112.8(3)
C11-P1-C12	?	108.1	107.6(3)	105.2(3)	?	104.3	103.5	104.2(4)
X2-P2-C21	?	113.8	110.8(2)	108.8(3)	?	107.6	106.2	109.6(3)
X2-P2-C22	?	113.1	111.0(2)	107.9(3)	?	108.2	109.6	105.7(3)
N1-P2-C21	?	105.5	107.2(3)	107.8(4)	?	110	104.5	103.8(4)
N1-P2-C22	?	99.5	103.8(3)	113.7(4)	?	108.3	112.3	111.0(3)
C21-P2-C22	?	107.6	102.4(3)	105.6(4)	?	103.1	104	105.9(3)

Tabla 18. (continuación).

referencia:	[55]	[62]	[75]	esta tesis	[55]	*	[49]	tesis
sustituyente	X=O	X=Se	X=S	X=Se	X=O	X=O	X=S	X=Se
Fórmula	Sn(lig) ₂	LH	Me ₂ Sn(lig)	Ph ₂ ClSnL	I ₂ Sn(lig) ₂	Bu ₂ Sn(lig) ₂	Me ₂ Sn(lig) ₂	Bu ₂ SnL ₂
geometría aproximada	tetraedro	trans	bipirámide trigonal	bipirámide trigonal	octaedro	octaedro	octaedro	octaedro
M	Sn(II)		Sn(IV)	Sn(IV)	Sn(IV)	Sn(IV)	Sn(IV)	Sn(IV)
P1-C11-C112	?	121.3	?	120.7(7)	?	?	120.9	122.6(6)
P1-C11-C116	?	120.1	?	120.1(7)	?	?	120.9	118.9(6)
P1-C12-C122	?	121.6	?	120.5(7)	?	?	121.7	121.6(7)
P1-C12-C126	?	118.3	?	120.6(7)	?	?	120.2	120.7(7)
P2-C21-C212	?	120.6	?	121.7(7)	?	?	120.4	120.6(7)
P2-C21-C216	?	120	?	119.7(7)	?	?	120.5	120.1(9)
P2-C22-C222	?	123.1	?	118.4(7)	?	?	119.4	120.4(9)
P2-C22-C226	?	117.5	?	122.0(7)	?	?	123	121.8(7)

* Datos no publicados, comunicación personal, Dr. Raymundo Cea.

NOTAS: Las distancias se encuentran en Å, y los ángulos en grados. La notación lig, se refiere a un ligante del tipo XPh₂NPh₂X. En los casos de dibutil estaño, no se muestran algunas distancias y ángulos referentes a los ligantes con X3 y X4, debido a que estas se pueden generar por simetría. El caso de Me₂Sn(OPPh₂NPh₂O) se debe abordar con precaución, ya que el ligante se comportó como monodentado, pero el azufre no unido, se encuentra a una distancia menor que la suma de los radios de van der Waals de otro estaño vecino. Logrando que cada estaño tenga un número de coordinación de 5.

Tendencias observadas en distancia

M-X

Un aspecto, que salta a la vista al observar la tabla anterior, es el hecho de que en los casos octaédricos las distancias M-X1 y M-X2 son muy similares, y en el caso tetraédrico o de bipirámide trigonal, son bastante diferentes.

En general, la tendencia es un aumento marcado de esta distancia al pasar de oxígeno a azufre, y un aumento menor al pasar a selenio, lo cual es congruente con el tamaño de cada átomo (los radios covalentes son 0.73, 1.02 y 1.17Å para O, S y Se respectivamente,[96]).

En el caso de M-O, para el sistema tetraédrico, las dos distancias mas cortas son iguales a la suma de los radios covalentes, y el promedio de todas las distancias es 2.24Å. Lo cual corresponde aproximadamente a las distancias encontradas en el compuesto con dibutilestaño. Sin embargo, en el caso del diyodado las distancias son menores, debido a la presencia de un sustituyente electronegativo.

Para M-S, en ambos casos la distancia es mayor que su suma de radios covalentes. La distancia mas corta se da en el caso de $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{lig})$, ya que el ligante tiene mayor carácter de monodentado.

De los compuestos sintetizados, ambos presentan una distancia mayor a la suma de los radios covalentes, lo cual se debe, al igual que en azufre, a la presencia de dos átomos muy voluminosos, originando un traslape pobre entre sus orbitales. Nuevamente, al encontrarse presente un átomo electronegativo la distancia promedio de ambos enlaces M-Se (2.73) es menor que la distancia encontrada en el Bu_2SnL_2 .

A continuación se muestra, en la tabla 19, cual es el porcentaje en que sobrepasan algunas distancias a la suma de radios covalentes ([96]). En los casos en que este porcentaje es mayor a 5%, se propone considerarlo como una interacción secundaria.

Tabla 19

Porcentaje por el cual difieren algunas distancias a la suma de radios covalentes ([96])

	X=O		X=S, Me3		X=Se,	
	Sn(lig)2		Me3Sn(lig)		Ph2ClSnL	
	tetraedro		bipiramide		bipiramide	
			trigonal		trigonal	
M	Sn(II)		Sn(IV)		Sn(IV)	
M-X1	2.317	+8.8%	2.517(4)	+7%	2.868(1)	+11.6%
M-X2	2.134	+6.18%	-		2.603(1)	+1.3%
M-X3	2.128	-8.8%	-		-	
M-X4	2.382	+11.8%	-		-	

	x=O		X=O		X=S,		X=Se	
	I2Sn(lig)2		Bu2Sn(lig)2		Me2Sn(lig)2		Bu2SnL2	
	octaedro		octaedro		octaedro		octaedro	
M	Sn(IV)		Sn(IV)		Sn(IV)		Sn(IV)	
M-X1	2.082	-2.8%	2.204	+2.4%	2.73	+12.8%	2.842(1)	+16.2%
M-X2	2.071	-2.7%	2.202	+2.38%	2.74	+13.18%	2.847(1)	+16.7%
M-X3	2.069	-2.8%	-		2.73	+12.8%	-	
M-X4	2.073	-2.7%	-		2.737	+12.9%	-	

Porcentaje en que difieren las distancias de la columna izquierda inmediata,

con respecto a la suma de los radios covalentes (Sn, X)

M-halógeno

De los dos casos con un halógeno unido a estaño, se observa que la distancia Sn-Cl es bastante mas grande que la suma de radios covalentes (radio covalente de Sn=1.40, Cl=0.99 Å, [96]), por lo que la excede en 16% y se

propone considerarla como una interacción secundaria), a diferencia del caso diyodado ($I_2Sn(OPPh_2NPPPh_2O)_2$) que es casi igual a la suma de estos radios.

M-C

Las diferencias en estos enlaces son pequeñas en cada compuesto, ya que casi todos se encuentran en el orden de centésimas. La única excepción es el caso de $Me_2Sn(SPh_2NPPPh_2S)_2$, que presenta una distancia notablemente pequeña.

X-P

La tendencia general es igual al caso de M-X, es decir, la distancia aumenta conforme descendemos en la tabla periódica en el grupo XVI. En los casos que presentan ligantes anisobidentados, si la distancia M-X2 es "corta", la distancia X2-P2 es "larga".

La influencia de un sustituyente electronegativo en el estaño, se refleja, nuevamente en estas distancias, ya que en el caso de $CIPh_2SnL$, la distancia promedio Se-P es mayor que la encontrada en el compuesto Bu_2SnL_2 . Ambas distancias son mayores al caso LH, que tiene un enlace doble selenio-fósforo.

P-N

En este enlace se sigue la tendencia de alternar enlaces largos con cortos. El proceso de pasar del ligante libre a un ligante aniónico provoca un aumento de orden de enlace, el cual es observado claramente.

P-C

Las distancias son prácticamente independientes del sustituyente X en el ligante

X-X

Lamentablemente no se cuenta con los datos de azufre de esta distancia, pero se espera que su tamaño de mordida sea intermedio a los casos O-O y Se-Se, cuyas distancias indican un aumento de tamaño de mordida conforme aumenta el número atómico en el grupo VI.

P-P

La distancia en general no varía en los casos mostrados, por lo que se forma un trapecio cuyo lado menor es P-P y cuyo lado mayor es X-X. La excepción más marcada la representa el caso de Bu_2SnL_2 presenta una distancia mayor; algo similar sucede, pero menos marcado, con el caso de $Bu_2Sn(OPPh_2NPPh_2O)_2$, figura 11.

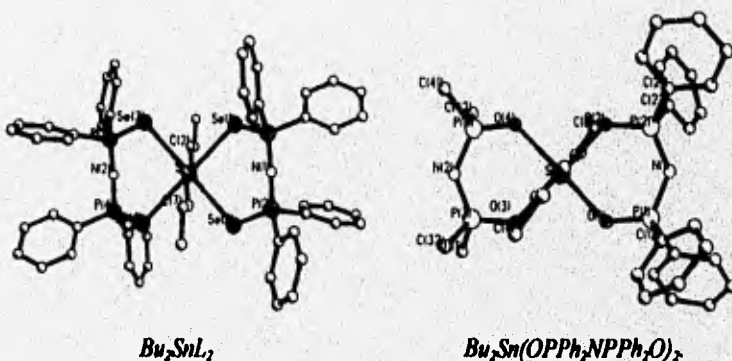


figura 11, comparación entre las formas trapezoidales de los anillos $XP(Ph)_2NP(Ph)_2$, en los complejos Bu_2SnL_2 y $Bu_2Sn(OPPh_2NPPh_2O)_2$.

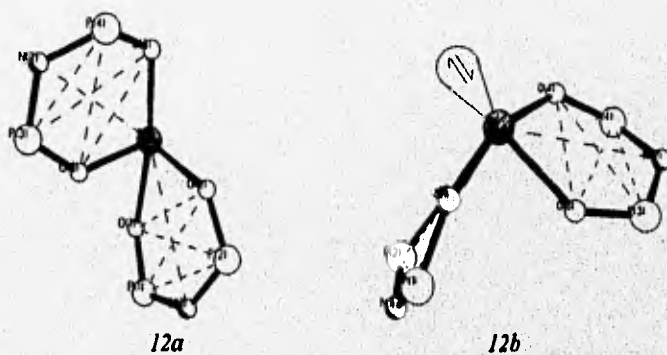
X1-P2, X2-P1, etc.

Las distancias cruzadas X-P, son simplemente un parámetro más para observar que tan distorsionado es el trapecio formado.

Tendencias observadas en ángulos

(L,X)-M-(X,L)

Al analizar al sistema $\text{Sn}(\text{OPPh}_2\text{NPPh}_2\text{O})_2$, nos damos cuenta de que este sistema es un tetraedro muy distorsionado, *12a*, con ángulos muy alejados del valor ideal de 109° . Este fenómeno es explicado por los autores por la presencia de un par electrónico, lo cual nos cambiaría el esquema de un tetraedro al de una bipirámide trigonal, *12b*.



*figura 12. Dos formas de visualizar al compuesto $\text{Sn}(\text{OPPh}_2\text{NPPh}_2\text{O})_2$, como un tetraedro distorsionado, *12a*, o como una bipirámide trigonal con un par electrónico (dibujado sobre la estructura de difracción de Rayos-X).*

La bipirámide trigonal $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{SPh}_2\text{NPPh}_2\text{S})$, se encuentra bastante alejada de los valores esperados, al mostrar un sistema ecuatorial SnC_3 (que debería presentar ángulos de 90° con respecto a X1), con ángulos que van de 94 - 106° . A diferencia de este, el compuesto sintetizado Ph_2ClSnL , se encuentran muy cerca de lo esperado, con el único valor marcadamente desviado de 78.5° entre Cl, Sn y Se(2), lo cual se debe a la forma torcida del anillo quelato (figura 13).

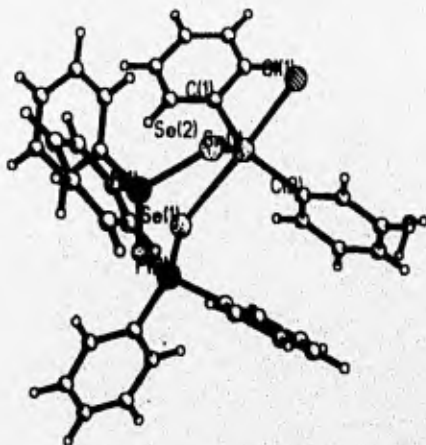


figura 13, Estructura obtenida por difracción de Rayos-X del compuesto Ph_2ClSnL .

Para los hexacoordinados, la geometría alrededor del átomo central de el compuesto sintetizado es casi un octaedro perfecto, de no ser porqué su eje C-Sn-C se inclina ligeramente con respecto al plano SnSe_2 , a diferencia del caso $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OPPh}_2\text{NPPh}_2\text{O})_2$. Al analizar su estructura de rayos X, se observa que los ligantes se encuentran en diferente conformación para cada caso; en el caso del compuesto de selenio, se tiene una forma de bote, en la cual los anillos de fenilo axiales se aproximan fuertemente a la cadena de butilo (figura 14 a y b), en

cambio, en el caso del ligante de oxígeno, el ligante muestra una conformación mucho mas plana (figura 15 a y b), que aleja a los fenilos de la cadena de butilo.

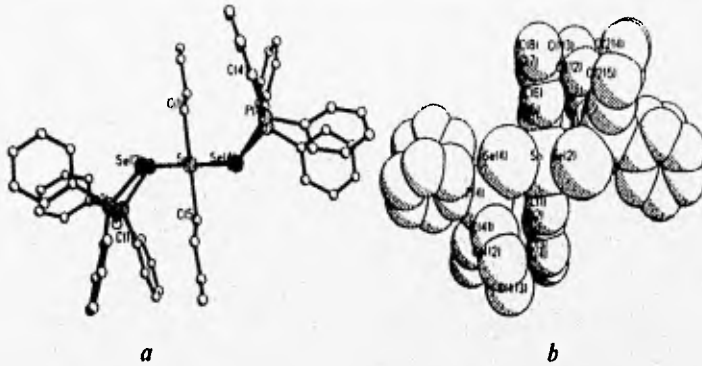


figura 14. Estructuras obtenidas por difracción de Rayos-X para el compuesto Bu_2SnL_2 .

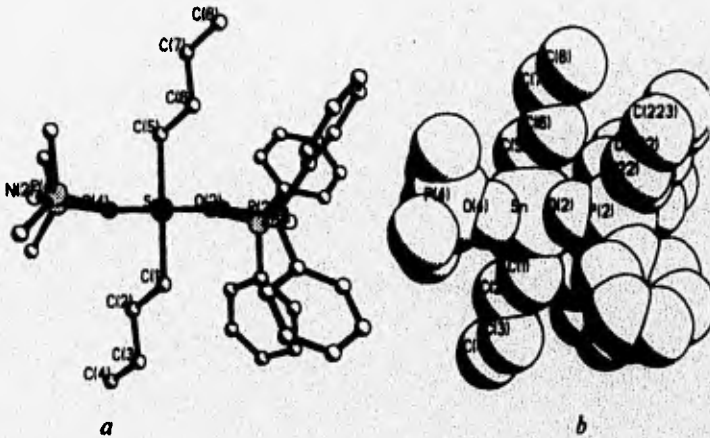


figura 15 Estructuras obtenidas por difracción de Rayos-X para el compuesto $Bu_2Sn(OPPh_2NPPh_2O)_2$.

Las distancias del C412-Cl en el compuesto de selenio es de 3.78Å, y la de C412-C2 es de 4.23Å, mientras que para el compuesto con oxígeno, la distancia

C126-C1 es de 3.94Å y la distancia C125-C2 es de 4.42Å. Debido a que la distancia es menor a la suma de radios de van der Waals (el radio de van der Waals para carbono es 1.70 Å [96]), la desviación observada se puede atribuir a una repulsión causada por la conformación del anillo inorgánico. Los otros dos casos hexacoordinados están mas distorsionados.

M-X-P

La tendencia es a aumentar este ángulo al pasar de Se a S a O, lo cual es congruente con la tendencia observada en la mordida de ligante.

X-P-N

Prácticamente no se observa variación en este ángulo al pasar de un ligante a otro.

A continuación se presenta, en la tabla 20 las tendencias generales.

Tabla 20

Tendencias generales observadas en las estructuras obtenidas difracción de Rayos-X

Ángulos:	Distancias:
M-X-P: O>S>Se	M-X: O<<S<Se
X-P-N: O=S=Se	M-L: O=S=Se
C-P-C: O=S=Se	X-P: O<<S<Se
X-M-X: varía dependiendo del sistema	P-N: O=S=Se
	P-C: O=S=Se
	X-X: O<<Se
	P-P: O=S=Se

VIII

Conclusiones.

Breve Discusión

Sin duda, es esta sección del trabajo de tesis, la que resulta mas interesante, ya que es el momento en el cual, se racionalizan los resultados globales, expuestos en capítulos anteriores, se confrontan con lo esperado y se plantean "razones químicas" por las cuales se obtuvieron o no ciertos resultados.

Durante el curso de los experimentos, se trató por varios métodos de sintetizar a los compuestos Me_3SnL , Me_2SnL_2 , $(\text{Ph})_2\text{SnL}_2$ y $(\text{Ph})_3\text{SnL}$. Primero se sospechó que el tipo de disolvente era el problema, por lo que se probó en una variedad de disolventes. También se supuso que la presencia de agua en el disolvente podría afectar a la reacción, por lo que se probaron condiciones anhidras, dando como resultado una mezcla de productos insolubles. En los casos en que se utilizó un disolvente no anhidro, se observa la presencia de LH como subproducto, por lo que es posible que sal de potasio del ligante, que es una base fuerte⁶, hidrolice al agua presente en el medio. En aquellos casos en que el medio es anhidro, se obtienen generalmente mezcla de compuestos insolubles, por lo que quizá el ligante forma una variedad de polimeros y productos de descomposición. Aun cuando los compuestos con este ligante son bastante novedosos y poco ejemplificados, no es la primera ocasión en que se tienen problemas en la síntesis,

⁶ Para obtener a la sal de potasio del ligante, fue necesario utilizar t-BuOK.

cuando Woollins [62] sintetizó los compuestos de paladio y platino con este ligante, también intentó sintetizar al derivado de níquel, pero tal como lo indica en su publicación, no lo logró, además de que el compuesto de platino no es estable en el aire y en solución pasa a platino y selenio.

Otro aspecto que resulta interesante es el hecho de haber obtenido el compuesto Ph_2ClSnL en vez del totalmente sustituido Ph_2SnL_2 , que era el esperado. Nuevamente, aun cuando la sustitución parcial, no fue reportada en los ligantes de oxígeno y azufre, cuando Rossi [64] hizo reaccionar a $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ o $[\text{AsPh}_4][\text{ReOCl}_4]$ con la sal de potasio del ligante de selenio se obtiene el compuesto disustituido y poco estable en solución, LReOCl , sin importar la estequiometría utilizada y el compuesto monosustituido nunca fue observado aun en una estequiometría 1:1, a temperatura ambiente. Este fenómeno es racionalizado por los autores Rossi R., Marchi A., et. al., en un artículo posterior [65], en el que nuevamente obtienen un compuesto parcialmente sustituido (en este caso con un core ReN , pero mas estable que el de core ReO), como un efecto del "core" $[\text{Re}=\text{O}]^{+3}$ con carácter duro, que desfavorece la coordinación a un ligante blando de selenio.

Al examinar las estructuras de Rayos-X, se puede plantear que la cadena de butilo en el caso del dibutil estaño bisimidotetrafenildiselenodifosfinato, sufre una repulsión debida a la forma conformacional del anillo inorgánico, que modifica el ángulo del n -butilo con respecto al plano SnS_4 . Esta repulsión se refleja en la resonancia de protón y de carbono. En el caso de la resonancia de proton la diferencia entre ambos compuestos de dibutil estaño es mínima, apareciendo la mayor diferencia en desplazamiento, para el caso de los hidrógenos α , lo cual es razonable, ya que es este el que mas resiente el cambio en el ambiente químico que

rodea al estaño. Las menores diferencias en desplazamiento se muestran en los protones intermedios de la cadena de butilo. Sin embargo para el caso de la resonancia de carbono, las diferencias en desplazamiento químico de los carbonos beta y gama son las mayores, lo cual se debe, probablemente a que en el caso del ligante con selenio, existe un acercamiento mayor de los anillos de fenilo a la cadena de butilo, que "protege" a estos carbonos, dando un menor desplazamiento químico que en el caso de oxígeno.

Un hecho que es interesante es el gran tamaño de mordida que presenta este ligante, lo cual podría tener alguna influencia en su "reactividad selectiva" en cuanto al tipo de molécula (metal y ligantes) al cual se unirá, al tipo de disolvente en el cual se llevará a cabo la reacción y finalmente al tipo de sustitución (total o parcial) que se llevará a cabo.

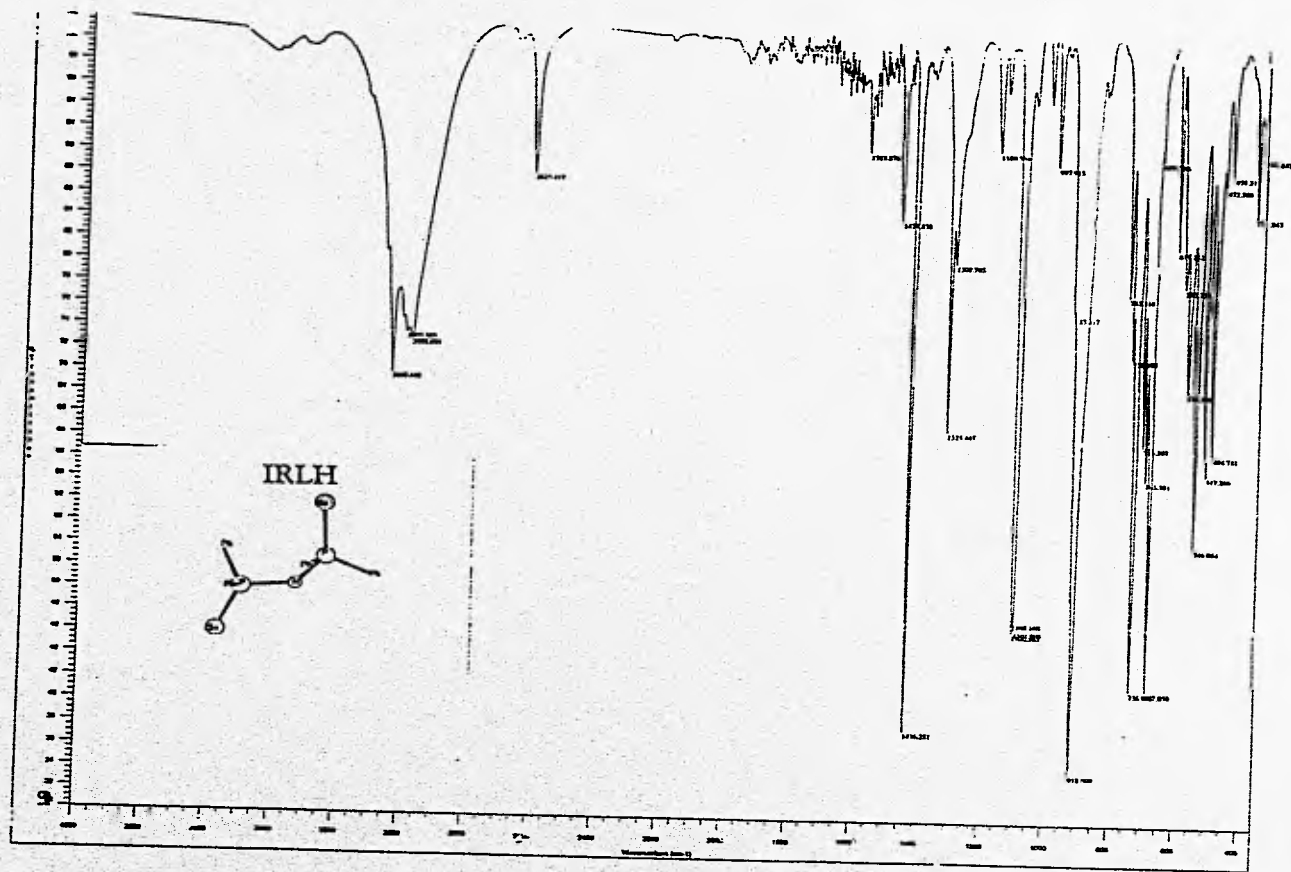
Es importante hacer notar, que debido a la poca ejemplificación de compuestos organometálicos o de coordinación con el ligante imidotetrafenildiselenodifosfinato, el hacer generalizaciones resulta muy arriesgado, por lo que las conclusiones versarán mas sobre la descripción de un comportamiento observado que sobre la explicación del mismo.

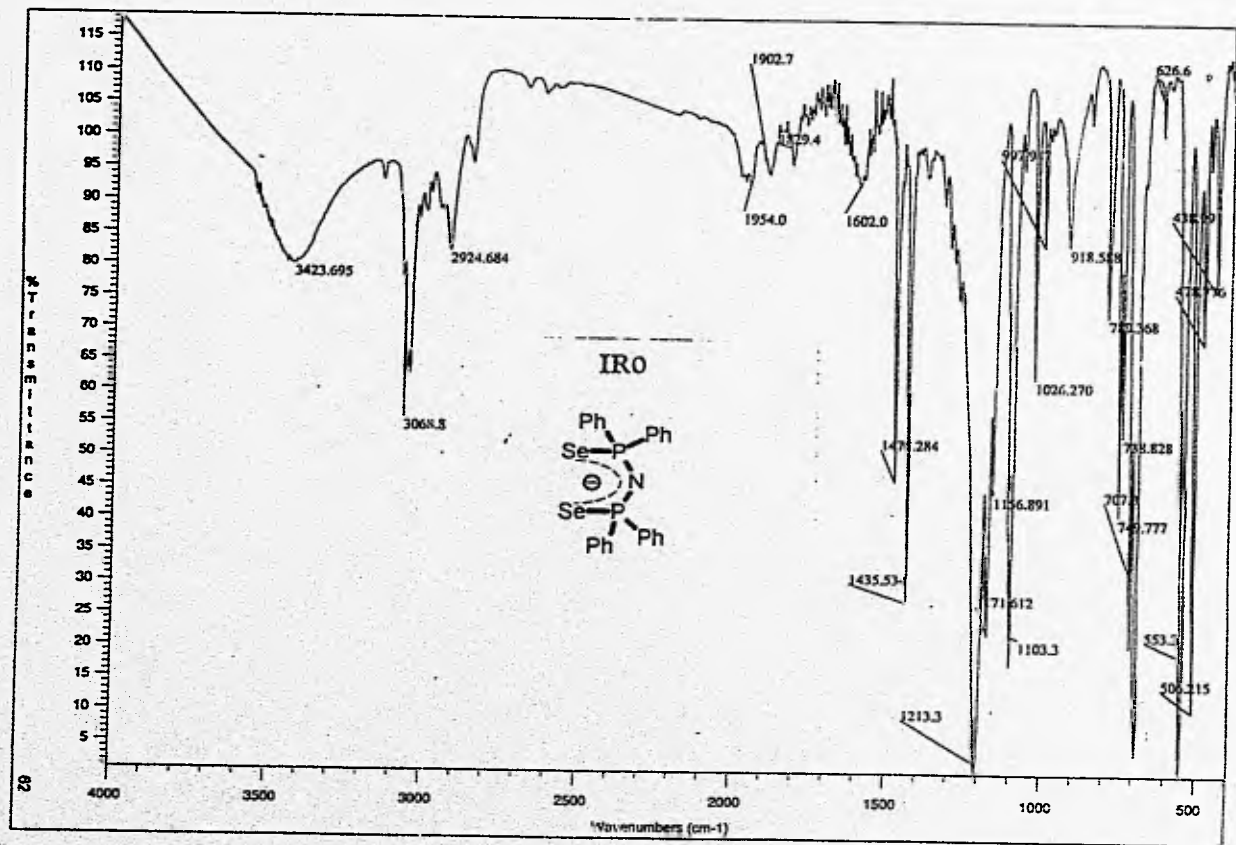
Conclusiones

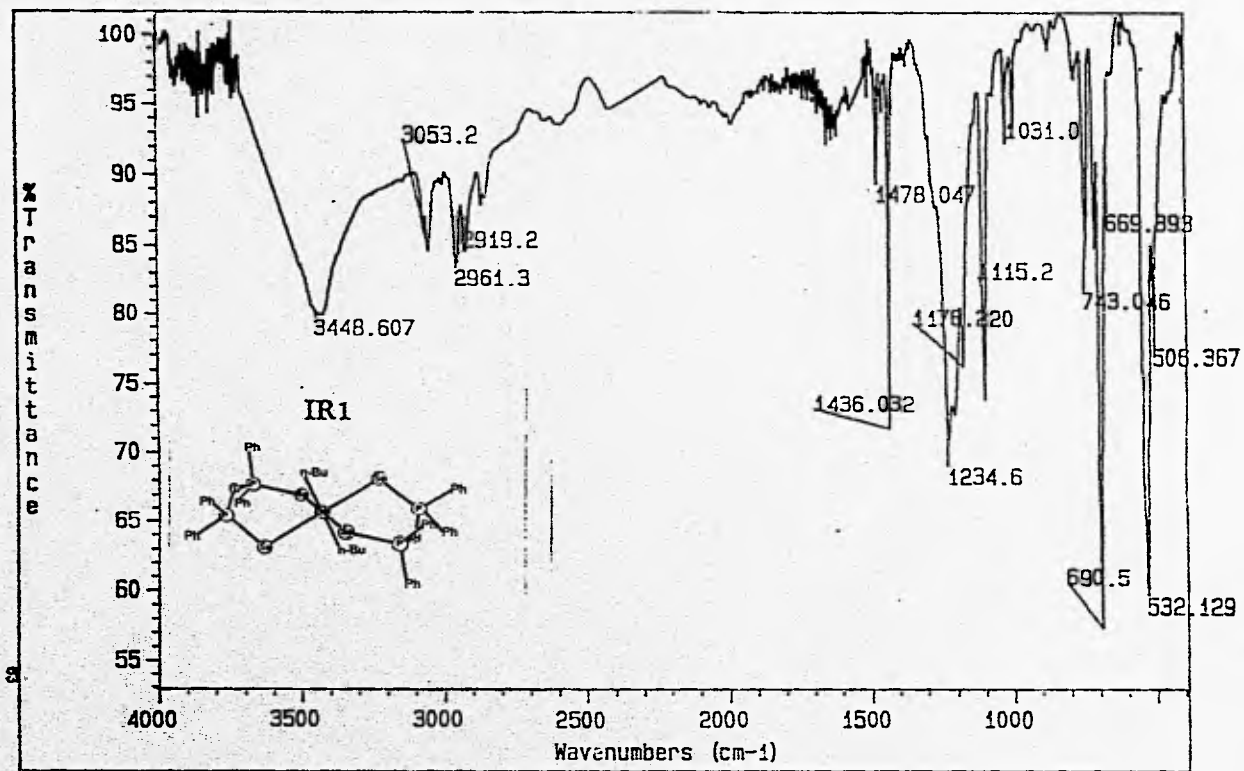
Se observa que al sintetizar compuestos organometálicos de estaño que contienen al ligante imidotetrafenil diselenodifosfinato, resulta de vital importancia la elección del disolvente, ya que los reactivos son muy sensibles a este medio. Al llevar a cabo síntesis con este ligante, puede no obtenerse el producto esperado de acuerdo a la estequiometría utilizada, ya que con ciertos metales centrales y ambientes químicos muestra preferencias por una sustitución parcial. Estos casos de sustitución parcial resultan muy interesantes, pues muestran geometrías inesperadas, y sobre todo porque abren las puertas hacia una nueva área de la química⁷, al posibilitar la formación de derivados por medio de reacciones de sustitución (en este caso del cloro).

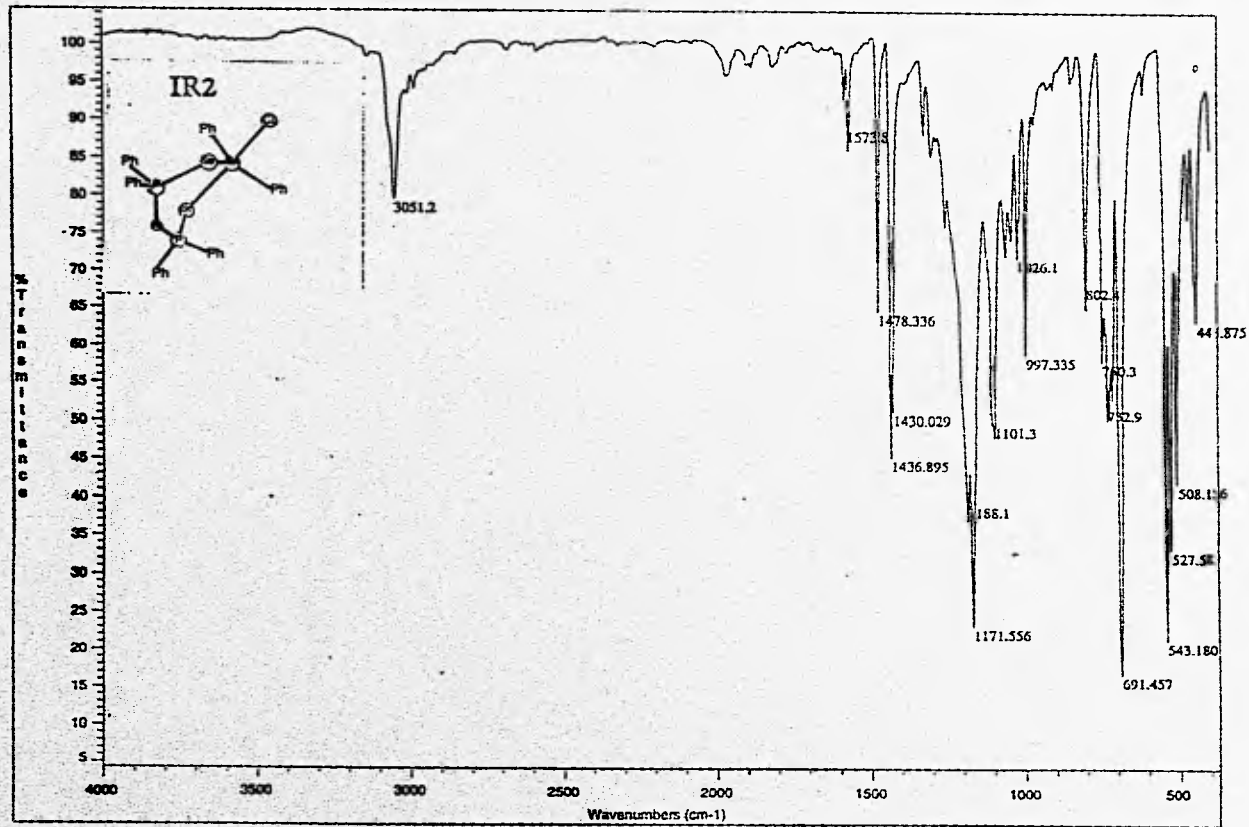
⁷ No solo de compuestos de estaño y renio, ya que por ejemplo, recientemente (comunicación personal) Novosad sintetizó a partir de InCl_3 y LK al compuesto ClInL_2 , que al igual que el sintetizado en esta tesis, muestra una sustitución parcial, permitiendo, el realizar reacciones de sustitución posteriores.

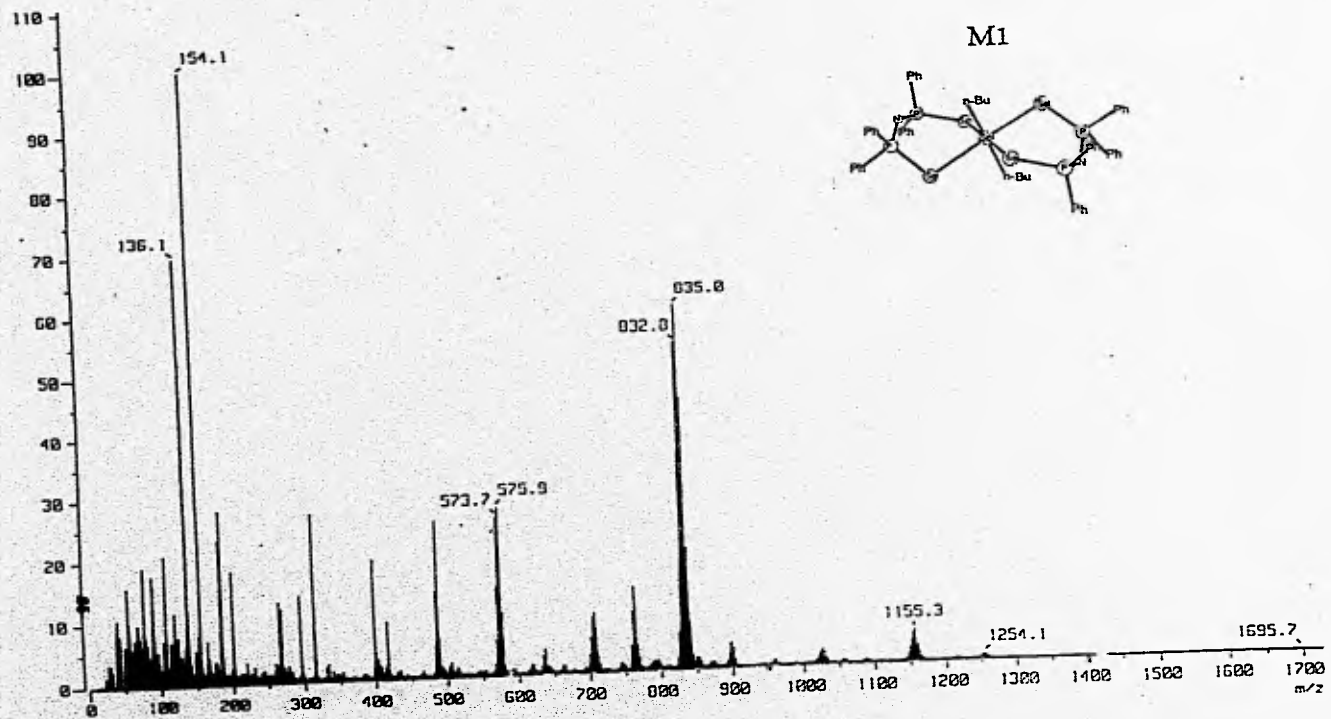
Anexo I

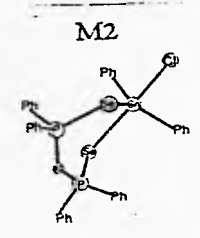
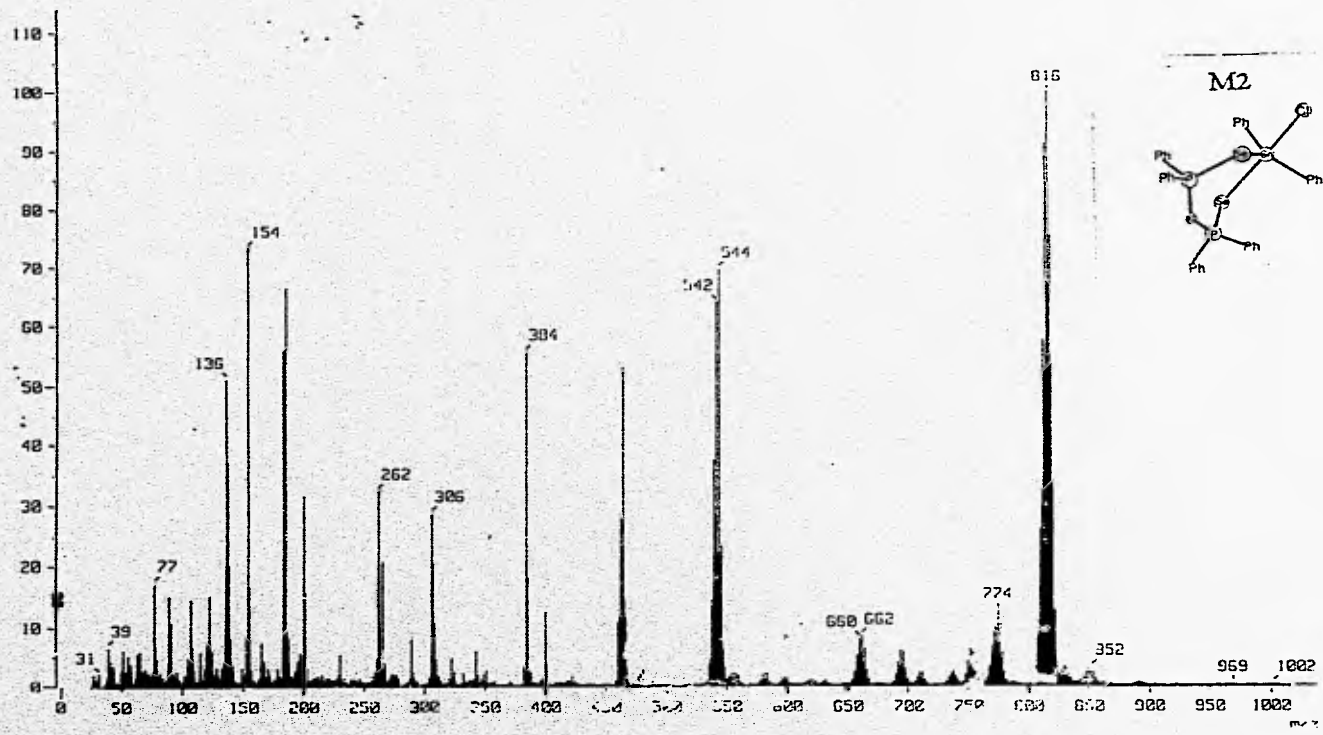












49

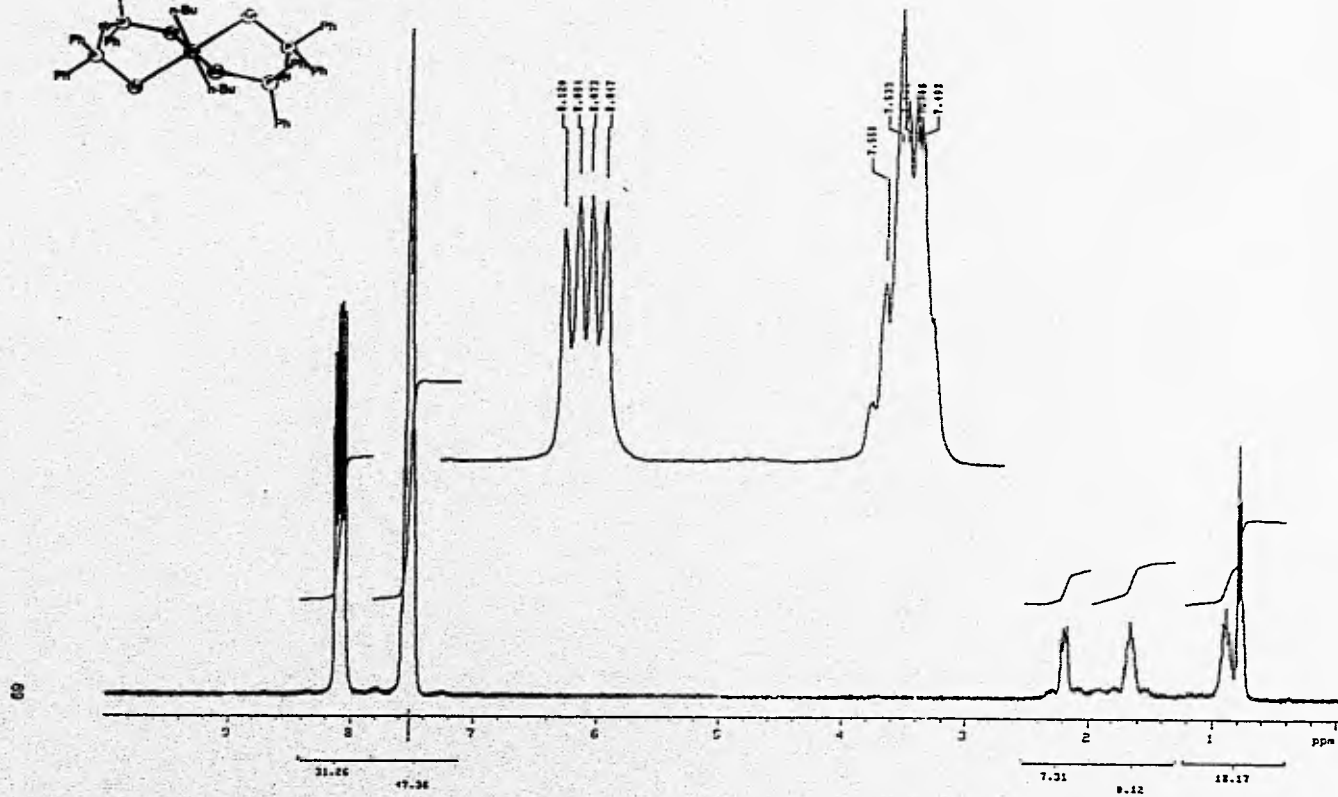
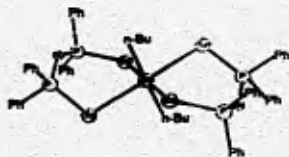
m/z	INT.
643.8569	0.0004
644.8602	0.0001
645.8537	0.0080
646.8550	0.0089
647.8513	0.0720
648.8520	0.0949
649.8499	0.4634
650.8508	0.5225
651.8483	2.1728 *
652.8491	2.8276 **
653.8471	8.8167 *****
654.8479	9.9728 *****
655.8459	25.9743 *****
656.8468	27.0960 *****
657.8449	57.1374 *****
658.8461	46.9673 *****
659.8441	90.6308 *****
660.8456	59.8924 *****
661.8436	100.0000 *****
662.8456	46.0730 *****
663.8435	76.8686 *****
664.8462	26.2845 *****
665.8444	33.7716 *****
666.8472	9.2567 *****
667.8455	13.0069 *****
668.8484	3.3216 **
669.8463	3.2255 **
670.8491	0.8010
671.8477	0.3437
672.8498	0.0745
673.8527	0.0092
674.8559	0.0008

MT1
 Distribución iónica teórica
 Fórmula molecular:
 C24 H20 Se2 P2 Sn N

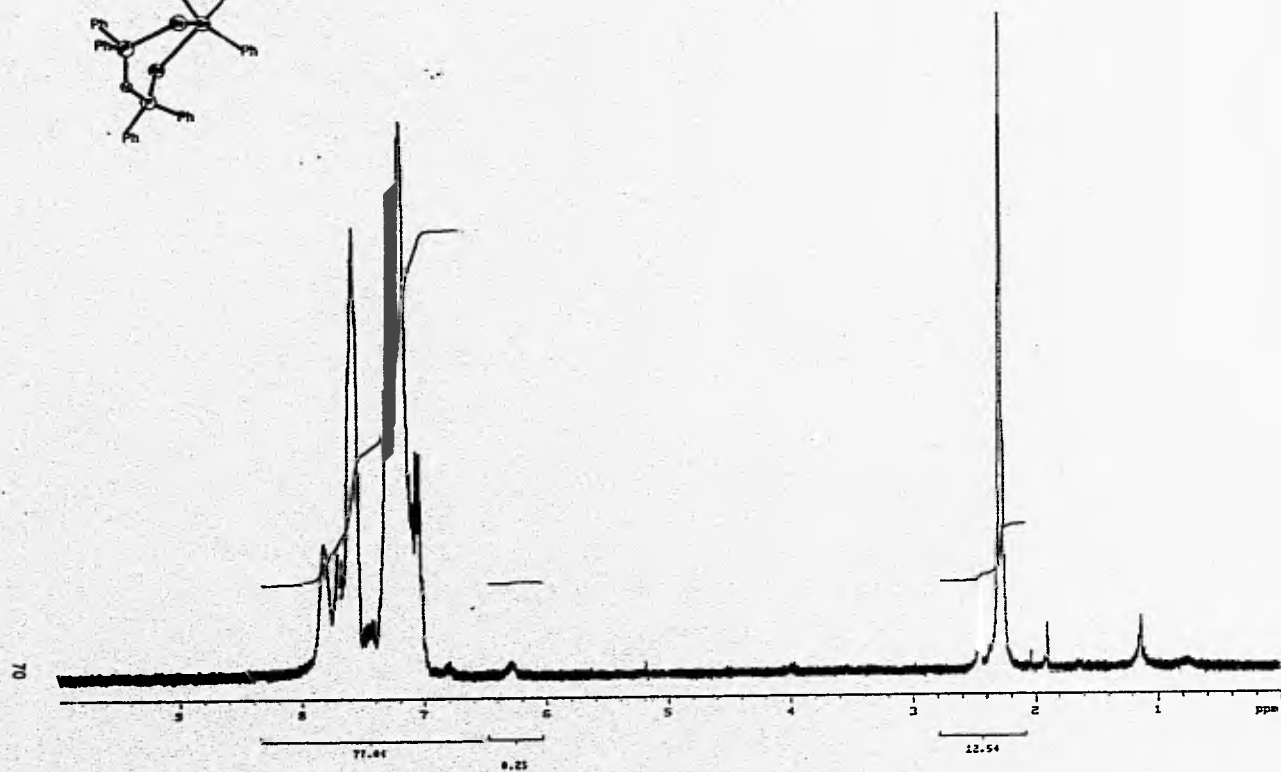
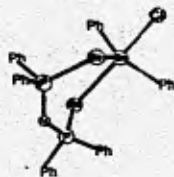
m/z	INT.
797.6934	0.0004
798.6937	0.0007
799.6914	0.0034
800.6916	0.0062
801.6895	0.0234
802.6897	0.0411
803.6879	0.1289
804.6881	0.2159
805.6864	0.5905
806.6865	0.9330
807.6849	2.2440
808.6851	3.2795
809.6835	7.0598
810.6838	9.3836
811.6822	18.1696
812.6826	21.6336
813.6810	38.2970
814.6815	40.0519
815.6799	65.4133
816.6806	59.0835
817.6790	90.5767
818.6800	68.3229
819.6782	100.0000
820.6796	61.4841
821.6776	87.0650
822.6796	41.6970
823.6775	58.1770
824.6798	22.1795
825.6778	28.8870
826.6804	9.0853
827.6784	11.2184
828.6812	3.0626
829.6790	3.3264
830.6818	0.8447
831.6797	0.6718
832.6823	0.1630
833.6806	0.0812
834.6829	0.0183
835.6822	0.0050
836.6838	0.0009
837.6865	0.0001

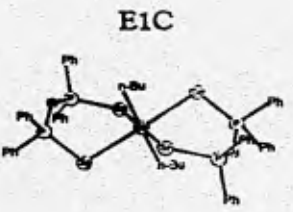
MT2
Distribución iónica teórica
Fórmula molecular:
C24 H20 Se4 P2 Sn N

E1H

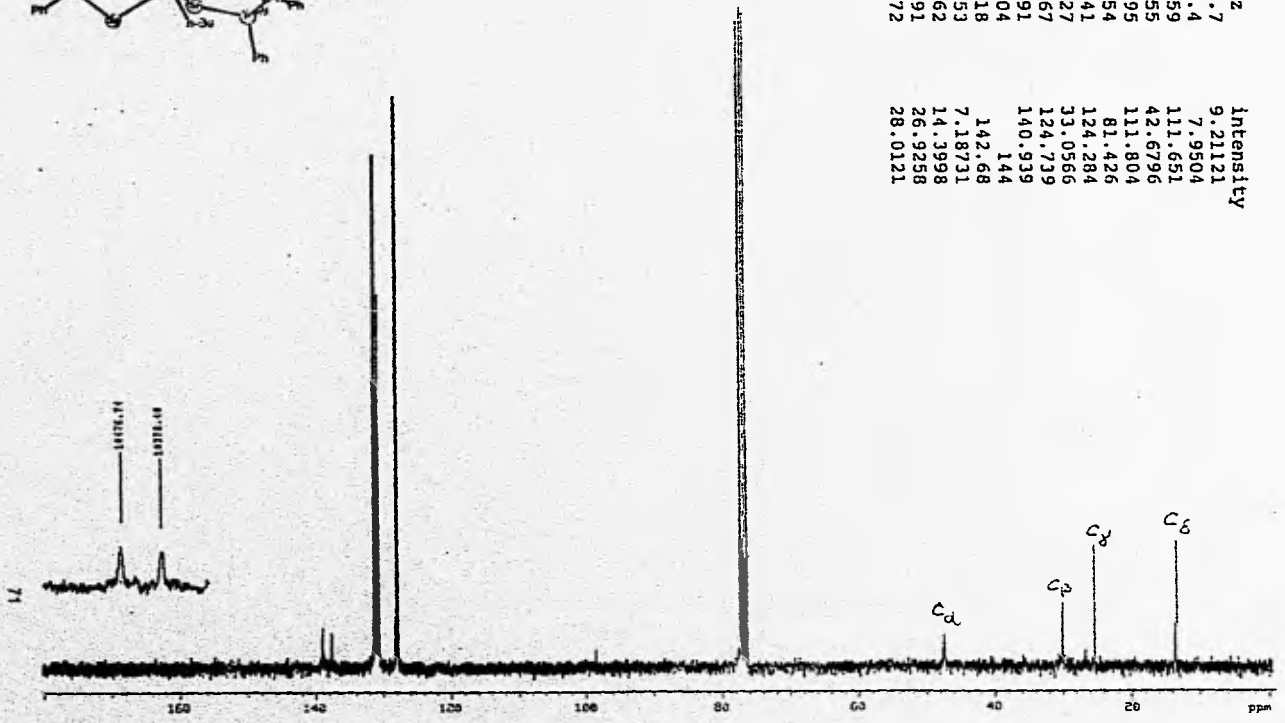


E2H

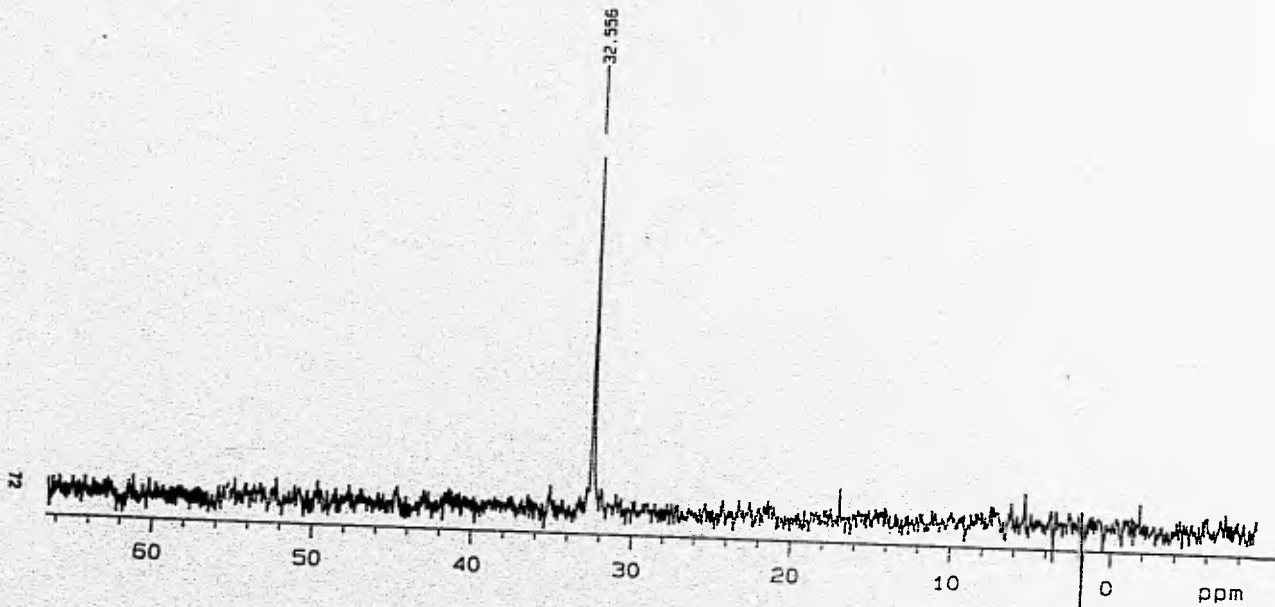
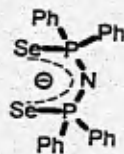




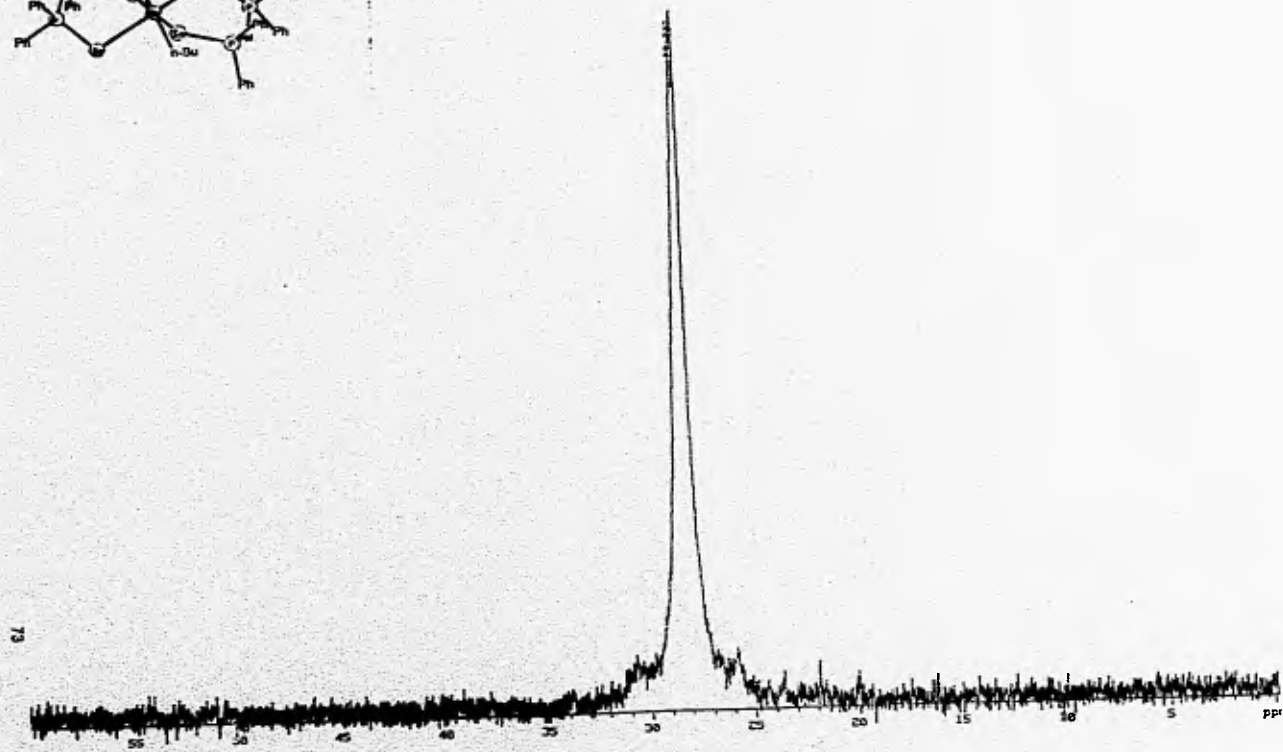
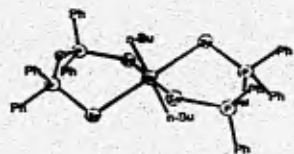
Index	freq Hz	Intensity
1	10476.7	9.21121
2	10378.4	7.9504
3	9896.59	111.651
4	9890.55	42.6796
5	9883.95	111.804
6	9851.54	81.426
7	9655.41	124.284
8	9648.27	33.0566
9	9641.67	124.739
10	5839.91	140.939
11	5808.04	144
12	5776.18	142.68
13	3577.53	7.18731
14	2282.62	14.3998
15	1929.91	26.9258
16	1026.72	28.0121

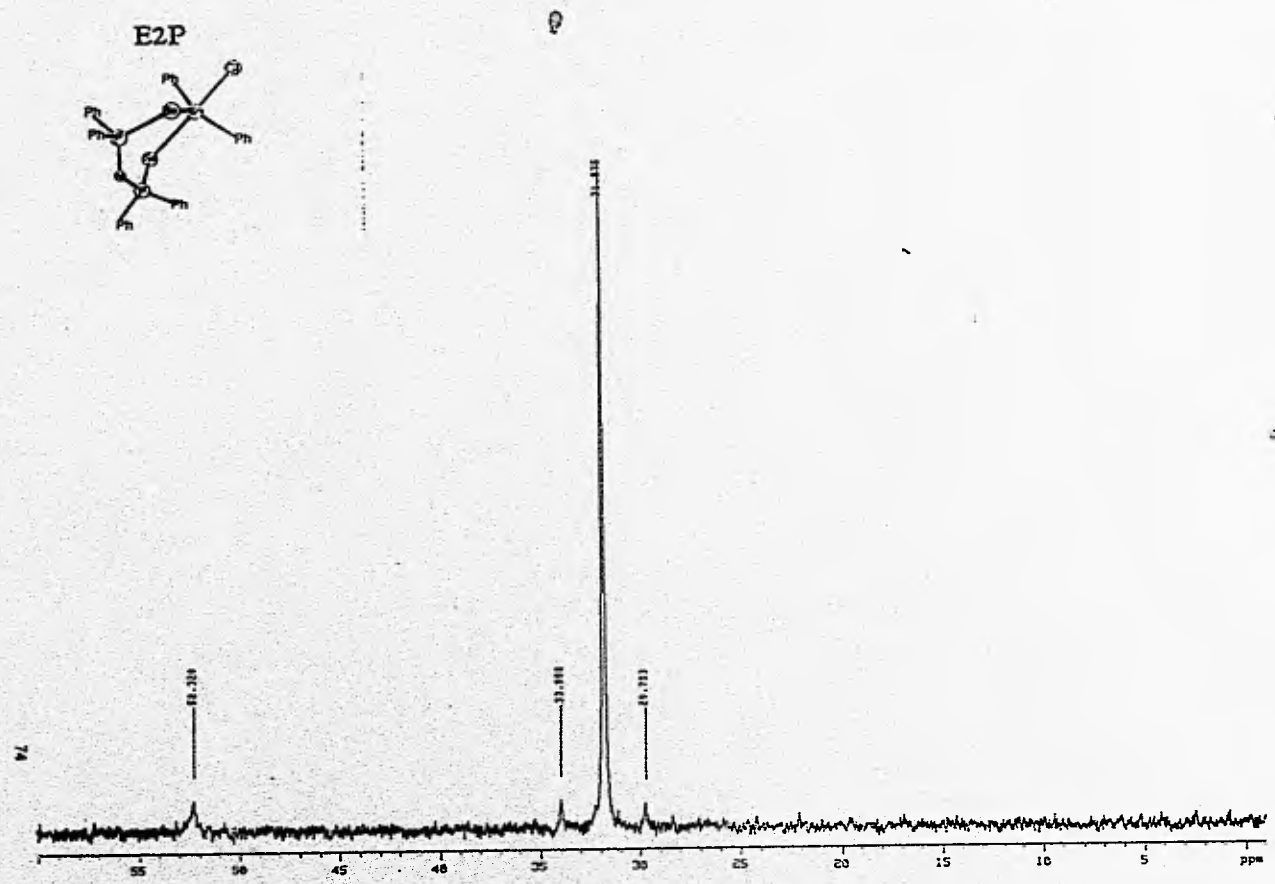
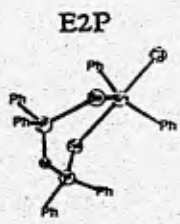


EOP

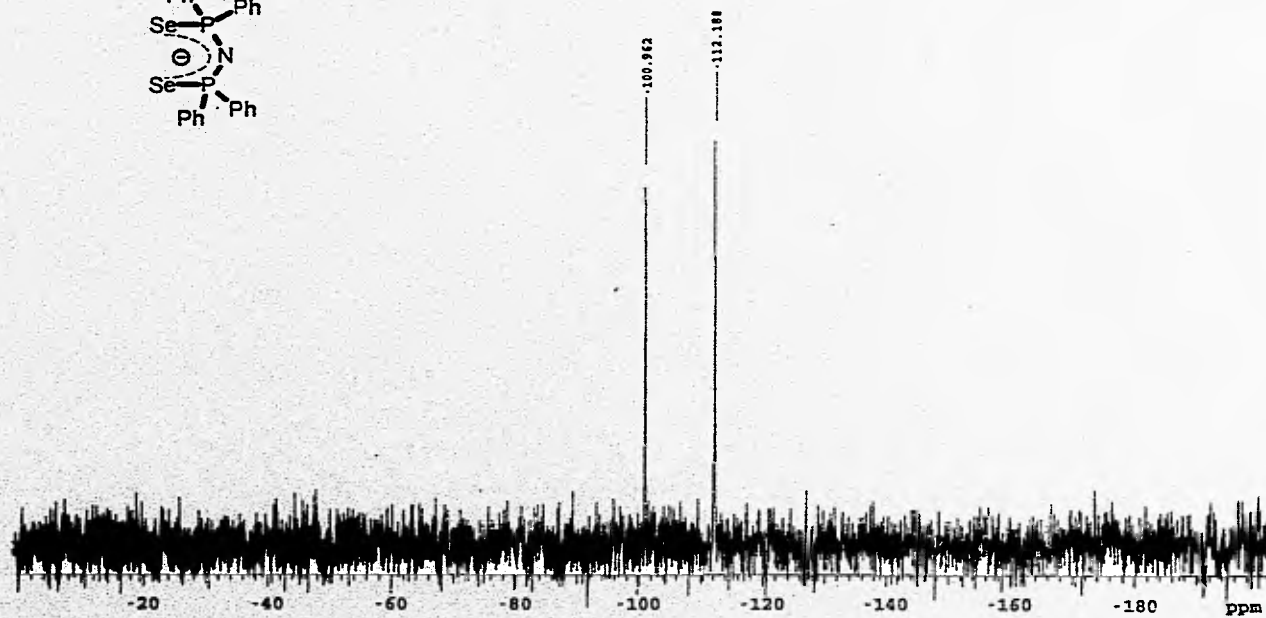
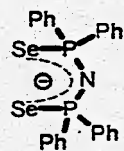


E1P

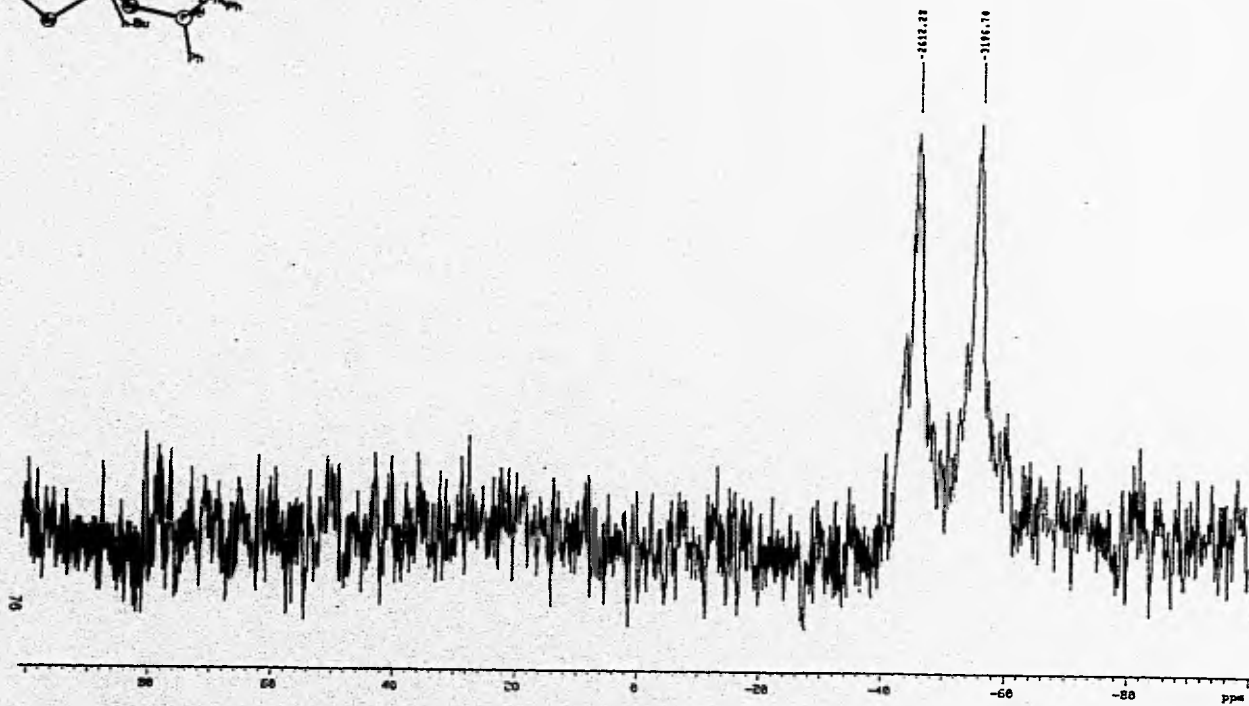
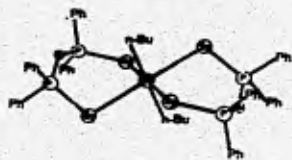




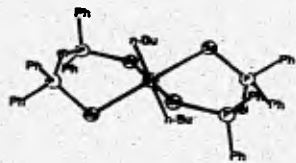
E0Se



E1Se



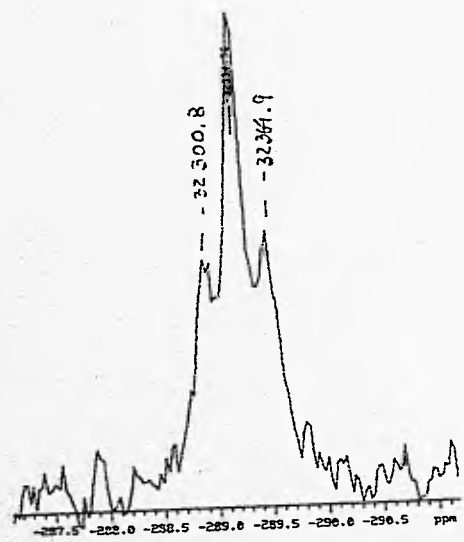
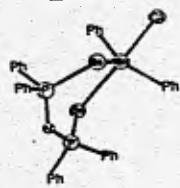
E1Sn



77



E2Sn



78



IX Referencias Bibliográficas.

- 1 A. Schmidpeter, R. Böhm and H. Groeger, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 860.
- 2 H.J. Keller and A. Schmidpeter, *Z., Naturforsch., Teil B*, 22 (1967) 232.
- 3 A. Schmidpeter and K. Stoll, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 242.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 252.
- 4 A. Schmidpeter and K. Stoll, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 549.
- 5 A.S. Tryashin and Yu. V. Kosov, *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR, Ser B: Geol., Khim. Biol. Nauki*, (1983), 49.
- 6 K.P. Lannert and M.D. Joesten, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 2048.
- 7 P.R. Rubini, L. Rodehuser and J.J. Delpuech, *Techn. Appl. Fast React. Solut. Proc. NATO Adv. Study Inst., Aberystwyth*, (1978), Dordrecht, 1979, p 373.
- 8 K.P. Lannert and M.D. Joesten, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1775.
- 9 K. Bokolo, J.J. Delpuech, L. Rodehuser and P.R. Rubini, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 992.
- 10 K. Bokolo, A. Coutois, J.J. Delpuech, E. Elkaim, J. Protas, D. Rinaldi, L. Rodehuser and P. Rubini, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 6333.
- 11 A. S. Tryashin, L.A. Klunnik and V.V. Skopenko, *Ukr. Khim. Zh.*, 45 (1979) 695; *Chem. Abstr.*, 91(1979) 203521x.
- 12 G.V. Tsintsadze, V.V. Skopenko, T.M. Kublashvili and L.B. Kereselidze, *Ukr. Khim. Zh.*, 46 (1980) 363; *Chem. Abstr.*, 93 (1980) 36112x.
- 13 L.B. Kereselidze and T.M. Kublashvili, *Nauch. Tr. Gruz. Politekh. Inst. Im. V.I. Lenina*, (1980), 9; *Chem Abstr.*, 96(1982) 192356x.
- 14 V.V. Skopenko, L.A. Klunnik and A.S. Tryashin, *Ukr. Khim. Zh.*, 46 (1980) 904; *Chem. Abstr.*, 93 (1980) 249217x.
- 15 P. Rubini, Z. Poaty, J.C. Boubel, L. Rodehuser and J.J. Delpuech, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 1295.
- 16 L. Meznik and A. Marecek, *Z. Chem.*, 21 (1981) 294.
- 17 H. Richter, E. Fluck, H. Riffel and H. Hess, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 496 (1983) 109.
- 18 E. Herrmann and D. Scheller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 496 (1983) 134.
- 19 E. Herrmann, Hoang Ba Nang and R. Dreyer, *Z. Chem.*, 19 (1979) 187.
- 20 S. Kulpe, I. Seidel and E. Herrmann, *Z. Chem.*, 21 (1981) 333.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

- 21 S. Kulpe, I. Seidel, K. Szulzensky and G. Kretschner, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 38 (1982) 2813.
- 22 K.L. Paciorek and R.H. Kratzer, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 538.
- 23 A. Schmidpeter, R. Böhm and H. Groeger, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 860. *Ed intV3* (1964) 704
- 24 D.J. Williams, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 16 (1980) 189.
- 25 A. Davidson and E.S. Switkes, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 837.
- 26 I. Haiduc, V.P. Botha and A. Ziegler, *1er Symposium International de Chimie Hétérocyclique Minérale, Besançon, 16-19 Juin 1975 (Proceedings)* p 437.
- 27 M.W.G. De Bolster, J. Den Heijer and W.L. Groeneveld, *Z. Naturforsch., Teil B*, 27 (1972) 1324.
- 28 R.P. Scholer, *Inorg. Chim. Acta*, 35 (1979) 79.
- 29 J.C.P.M. Lapidaire and W.L. Groeneveld, *Z. Naturforsch., Teil B*, 35 (1980) 607.
- 30 F.T. Wang, J. Najdzionek, K.L. Leneker, H. Wasserman and D. M. Braitish, *Synth. React. Inorg. Met-Org Chem.*, 8 (1978) 119, and references cited therein.
- 31 P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, I. Silaghi-Dumitrescu and I. Haiduc, *Inorg. Chim. Acta*, 96 (1985) 77.
- 32 G.P.M. Mc. Quillan and I.A. Oxtan, *Inorg. Chim. Acta*, 29 (1978) 69.
- 33 I. Cuadraro and M. Moran, *Transition Met. Chem. (Weinheim)*, 9 (1984) 96.
- 34 O. Siimann, M. Wrighton and H.B. Gray, *J. Coord. Chem.*, 2 (1972) 159.
- 35 O. Siimann and H.B. Gray, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1185.
- 36 O. Siimann, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2285.
- 37 M.R. Churchill and J. Wormald, *Inorg. Chem.*, 10, 8 (1971) 1778.
- 38 R. Czernuszewicz, E. Maslowsky and K. Nakamoto, *Inorg. Chim. Acta*, 40 (1980) 199.
- 39 M.R. Churchill, J. Cooke, J. Wormald, A. Davidson and E.S. Switkes, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 6518.
- 40 M.R. Churchill, J. Cooke, J. P. Fennessey and J. Wormald. *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1031.
- 41 O. Siimann and J. Vetuskey, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 1672.
- 42 R.D. Bereman, F.T. Wang, J. Najdzionek and D.M. Braitish, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 7266.
- 43 O. Siimann, C.P. Huber and M. L. Post, *Inorg. Chim. Acta Lett.*, 25 (1977) L 11.

- 44 C.P. Huber, M.L. Post and O. Siimann, *Acta Crystallogr., Sect B*, 34 (1978) 2629.
- 45 D.J. Williams, C.O. Quicksal and K.M. Barkigia, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 2097.
- 46 S.Bjornevag, S. Husebye and K. Maartmann-Moe, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, 36 (1982) 195; *Acta Crystallogr., Sect. A*, 37 (1981) C 240
- 47 O. Navratil, M. Fofana and J. Smola, *Z. Chem.*, 24 (1984) 30
- 48 D. J. Williams, J. B. Travis and K.L. Bergbauer, *J. Coord. Chem.* (1987) 16, 315.
- 49 Haiduc Ionel, Silvestru Cristian. *Polyhedron* 12, 1 (1993) 69-75.
- 50 Roesky H.W. Liebermann J. Gosink H.-J. Mazzah A.. *Chem. Ber*, 124, (1991) 753.
- 51 R. Uson, A. Laguna and M. Concepción Gimeno, *J. Chem. Soc. dalton Trans.* (1989) 1883
- 52 A. Laguna, M. Laguna, A. Rojo and M.N. Fraile, *J. Organomet. Chem.* (1986) 315, 269.
- 53 R. Cea Olivares, R. A. Toscano, G. Carreón and J. Valdés-Martínez, *Monatsch. Chem.* (1992) 123, 391
- 54 Casas J., Casti,eiras A., Haiduc I., Sanchez A., Sordo J. and Vazquez-Lopez E. *J. Chem.Soc. Dalton Trans.* (1993) 723-729
- 55 Day Roberta O., Holmes Robert R. Schmidpeter Alfred, Stoll Karl, Howe Lori *Chem. Ber.* 124, (1991), 2443-2448
- 56 Silvestru Cristian, Haiduc Ionel, Cea-Olivares Raymundo, Zimbron Alfredo *Polyhedron*, 13, 23, (1994), 3159-3195
- 57 A. Schmidpeter, K. Stoll, unpublished results
- 58 I. Rodriguez, C. Alvarez, J. Gómez-Lara, R. A. Toscano, N. Platzer, C. Mulheim, H. Rudler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1987), 1502.
- 59 M. Rietzel., H.W. Roesky, K.V. Katti, H.-G. Schmidt, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, G.M. Sheldrick, M.C.R. Symons, A. Abu-Raqabah, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1990), 2387
- 60 R. Rossi, A. Marchi, L. Magon, U. Casellato, S. Tamburini, R. Graziani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1991), 263.
- 61 Husebye Steinar, Maartmann-Moe Knut. *Acta Chem. Scand A37*, (1983) 219.
- 62 Bhattacharyya P., Novosad J., Phillips J., Slawin A., Williams D. and Woollins D. *J. Chem.Soc.Dalton Trans.*, (1995) 1607.
- 63 *Coordination Chemistry Reviews*, 74 (1986), 127-270.

- 64 Rossi R., Marchi A., Marvelli L., Peruzzini M., Casellato U., Graziani R. J. Chem.Soc.Dalton Trans. (1992) 435.
- 65 Rossi R., Marchi A., Marvelli L., Magon L. Peruzzini M., Casellato U., Graziani R. J. Chem.Soc.Dalton Trans. (1993) 723.
- 67 Bhattacharyya Pravat, Slawin Alexandra, Williams D.J. Woollins Derek J. J. Chem. Soc. Dalton. Trans. (1995) 2489.
- 68 García-Montalvo Verónica, Cea-Olivares Raymundo and Espinosa-Pérez Georgina . Polyhedron 15, 6, (1996) 829.
- 69 M. Rietzel, H.W. Roesky. Chem. Soc. Dalton Trans. 1991, 1285.
- 70 Diss. Abstr. Int. B. 1975, 35, 4819; Chem. Abstr 1975, 8390105
- 71 Rodríguez, C. Alvarez, J. Gomez-Lara & R. Cea Olivares. Lanthanide, Actinide Res. 1986, 1, 253; Chem. Abstr, 1987, 106, 42884
- 72 Alvarez, Barkaovi, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1989, 1507.
- 73 A.O. Gudima E. O. Berezhoni & V.A. Kali. Koord Khim 1990.
- 74 J.P. King. Gout. Rep. Announce 1973, 73, (17), 55. Chem. Abstr 1973, 121364
- 75 Haiduc, Silvestru, Molloy. Polyhedron 1995 Vol 14, No 9, 1169.
- 76 Rösler, Silvestru. Main Group Met. Chem. 1993, 16, 435.
- 77 Husebye, K. Maatmann-Moe & O. Mikalsen. Acta Chem-Scand 1990, 44., 802.
- 78 M.C. Gimeno, A. Laguna, M. Laguna, F. Sanmartin and P.G. Jones. Organometallics (1993) 12, 3984.
- 79 J.T. Hoggins and H. Steinfink, Inorg. Chem. 15 (1976), 1682.
- 80 A. Laguna, M. Laguna, M.N. Fraile, E. Fernández and P.G. Jones, Inorg. Chim. Acta, 150 (1988) 233.
- 81 H.W. Chen., C. Paporizos and J. P. Fackler, Jr., Inorg. Chim. Acta, 96 (1985) 137.
- 82 W.M. Reiff I.E. Grey, A. Fan, Z. Eliezer and H. Steinfink. J. Solid State Chem 16, 117 (1976).
- 83 Husebye Steinar and Maartmann Moe Knut . Acta Chem. Scand A37, 5, 1983, 439.
- 84 Newman, Wilhem, Paul The Organic Chemistry of tin London Interscience Pubs. a division of John wiley and Sons. 1970.
- 85 Wilkinson, Stone, Abel. Comprehensive Organometallic Chemistry. The Synthesis, Reactions and Structure of Organometallic Compounds. V.2. Pergamon 1982.

- 86 Coordination Chemistry Reviews, 44(1982) 229. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.
- 87 Holecek Jaroslav, Inorganica Chimica Acta, 118, , 1986, L15-L16
- 88 Lockhart T. P. and Manders W. F., Inorganic Chemistry, 25, , 1986, 892-895
- 89 Wilkinson, Stone, Abel. Comprehensive Organometallic Chemistry II. A review of the Literature. 1982-1994. V2. Silicon Group, Arsenic, Antimony and Bismuth. Pergamon.
- 90 Howard Wilmont F, Crecey Roger W. Nelson Willfred H., Inorg. Chem., 24, , 1985, 2204-2208.
- 91 Husebye Steinar, Brondmo Nils Johan, Esperas Steinar, Acta Chem. Scand., A29, 1, 1975, 94-104.
- 92 Mc Quillan G. P. and I.A. Oxton, Inorganica Chimica Acta, 29, , 1978, 69-75
- 93 Terence N. Mitchell, Journal of Organomet. Chem., 59, , 1973, 189-197
- 94 R. Hani and R.A. Geangel, Coord. Chem. Rev., 44, , 1982, 229-247
- 95 Klayman, Günther. Organic Selenium Compounds. Their Chemistry and Biology. Wiley Interscience. Ser. The Chemistry of Organometallic compounds. pg 363
- 96 Huheey James, Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad. 2a. ed. Editorial Harla, 1981.
- 97 Skinner, H.A., Adv. Organomet. Chem., 2, 49 (1964)
- 98 Teresa Mancilla Percino Compuestos Orgánicos de Estaño. Posibles Agentes Antitumorales
IV Coloquio "La Química Inorgánica en el tratamiento del Cáncer",
Diciembre 5 y 6 de 1994. Academia Mexicana de Química Inorgánica, A.C.
Facultad de Química, UNAM.