



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

INFLUENCIA DE LOS ENLACES TRANSANULARES Ge-O Y Ge-S EN GERMANOCANOS

TESIS MANCOMUNADA

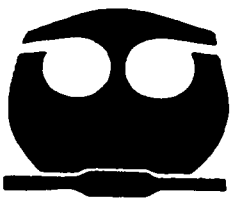
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O S

P R E S E N T A N :

SANDRA GONZALEZ GALLARDO

ALFREDO AUGUSTO GUEVARA GARCIA



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

MEXICO. D- F.

EXAMENES PROFESIONALES FACULTAD DE QUIMICA

2002



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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:**

<b>Presidente</b>	<b>Prof. Martha Rodríguez Pérez</b>
<b>Vocal</b>	<b>Prof. Mercedes Meijueiro Morosini</b>
<b>Secretario</b>	<b>Prof. Verónica García Montalvo</b>
<b>1er. Suplente</b>	<b>Prof. Martha García Reyes</b>
<b>2do. Suplente</b>	<b>Prof. Raymundo Cea Olivares</b>

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

**Laboratorio 6 de Química Inorgánica, Instituto de Química, U.N.A.M.**



---

**Dra. Verónica García Montalvo**  
**Asesor del Tema**



---

**Sandra González Gallardo**



---

**Alfredo Augusto Guevara García**

*A mis Padres*

**A.A.G.G.**

*A mi familia*

S.G.G.

**Agradecemos las becas otorgadas por el proyecto DGAPA-PAPIIT IN102300**

## ABREVIATURAS

IR	Espectroscopía de Infrarrojo
MS	Espectrometría de Masas
NMR	Resonancia Magnética Nuclear
GeO	5,5-dicloro-1-oxa-4,6-ditia-5-germanocano
GeOOO	5-germaespiro-1,4,9-trioxa-6,12-ditia-[4,7]dodecano
GeOOS	5-germaespiro-1,9-dioxa-4,6,12-tritia-[4,7]dodecano
GeOSS	5-germaespiro-9-oxa-1,4,6,12-tetratia-[4,7]dodecano
GeS	2,2-dicloro-1,3,6-tritia-2-germanocano
GeSOO	5-germaespiro-1,4-dioxa-6,9,12-tritia-[4,7]dodecano
GeSOS	5-germaespiro-1-oxa-4,6,9,12-tetratia-[4,7]dodecano
GeSS	5-germaespiro-1,4,6,9-tetratia-[4,4]nonano
GeSSS	5-germaespiro-1,4,6,9,12-pentatia-[4,7]dodecano
SnO	5,5-dicloro-1-oxa-4,6-ditia-5-estanocano
SnS	2,2-dicloro-1,3,6-tritia-2-estanocano
SnOSS	5-estanaespiro-9-oxa-1,4,6,12-tetratia-[4,7]dodecano
BS	Conformación bote-silla
SS	Conformación silla-silla
BB	Conformación bote-bote
OE	Orden de Enlace
X-Y	Enlace primario entre X y Y
X...Y	Enlace secundario entre X y Y

## Índice

Objetivos.....	1
Introducción.....	2
Antecedentes.....	3
Desarrollo Experimental.....	11
Resultados y Discusión.....	16
a) Síntesis.....	18
b) Espectroscopia de Infrarrojo.....	19
c) Espectrometría de masas.....	21
d) Resonancia Magnética Nuclear.....	25
e) Análisis Elemental.....	29
f) Cristalografía de Rayos X.....	30
g) Análisis Estructural.....	38
g.1. Geometría alrededor del átomo de Ge.....	40
g.2. Conformación del anillo de ocho miembros.....	45
g.3. Conformación del anillo de cinco miembros.....	47
g.4. Estructura cristalina de GeSS.....	48
h) Cálculos Teóricos.....	51
Conclusiones.....	56
Referencias.....	58
Apéndice A: Parámetros Estructurales Calculados.....	61
Apéndice B: Espectros.....	79



## OBJETIVOS

- Sintetizar y caracterizar los compuestos espirocíclicos:  $[(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})\text{Ge}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}]$  (GeSSS),  $[(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{Ge}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}]$  (GeSOS),  $[(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})\text{Ge}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}]$  (GeOSS),  $[(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{Ge}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}]$  (GeOOS) y  $[(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{Ge}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}]$  (GeSOO).
- Realizar cálculos ab-initio de los compuestos anteriores para obtener mayor información acerca de los mismos.
- Analizar la influencia de las interacciones transanulares Ge-O y Ge-S en sistemas oxidita- y tritigermanocanos.

## INTRODUCCIÓN

Se conoce una variedad de azaditia, oxaditia- y tritiametalocanos de elementos del grupo 14, en los cuales se ha observado la existencia de una interacción transanular 1,5 (en posición relativa) que actúa como un factor estabilizador. Participan en dicha interacción, un átomo aceptor ( $M = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ) y un átomo donador ( $X = \text{NR}, \text{O}, \text{S}$ ). La presencia de este enlace secundario tiene como consecuencia el aumento del número de coordinación del metal. Las tendencias observadas a través de las determinaciones estructurales han llevado a suponer que existe una relación entre la fuerza de dicha interacción transanular y el tipo de conformación adoptada por el anillo de ocho miembros.

Con el fin de analizar la influencia de las interacciones transanulares Ge-O y Ge-S en sistemas oxaditia- y tritigermanocanos, se sintetizaron cinco compuestos espirocíclicos:  $\{(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})\text{Ge}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}\}$  (GeSSS),  $\{(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{Ge}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}\}$  (GeSOS),  $\{(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})\text{Ge}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}\}$  (GeOSS),  $\{(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{Ge}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}\}$  (GeOOS) y  $\{(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{Ge}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}\}$  (GeSOO).

Se obtuvieron estructuras cristalinas por difracción de rayos X para tres de estos compuestos: GeOOS, GeOSS, GeSOS. De los datos obtenidos, se analizó la geometría alrededor del átomo de germanio y la conformación de los anillos de ocho miembros en cada sistema. Asimismo, se hizo una comparación de la fuerza de los enlaces transanulares presentes en cada uno de estos sistemas.

Para estudiar mejor esta interacción secundaria, se realizaron cálculos ab-initio (Hartree-Fock restringido) para obtener las tres conformaciones extremas (bote-bote, silla-silla y bote-silla) de los compuestos antes mencionados y del  $\{(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{Ge}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}\}$  (GeOOO), que no fue posible sintetizar.

## ANTECEDENTES

En este trabajo se hará referencia a dos tipos de sistemas: los heterociclos y los espirociclos. A continuación se presenta un breve resumen de la nomenclatura aplicable a dichos sistemas, según las recomendaciones de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada.<sup>1,2</sup>

### a. Heterociclos

Para nombrar este tipo de compuestos se utilizará el sistema Hantzsch-Widman<sup>1</sup>, el cual es útil para heterociclos de diez miembros o menos, en los cuales los heteroátomos se encuentran en sus estados de valencia estándar. Los heteroátomos contenidos en el anillo se indican utilizando el prefijo correspondiente. En el caso de este trabajo los heteroátomos que nos interesan son germanio, oxígeno y azufre, cuyos prefijos son *germa-*, *oxa-* y *tia-*, respectivamente.

El sufijo utilizado sirve para indicar el tamaño del anillo, así como si es o no saturado, siendo el sufijo *-ocano*, el que corresponde a los anillos saturados de ocho miembros.

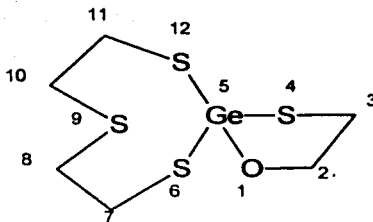
### b. Espirociclos

Un espiro-compuesto es aquél que posee dos o tres anillos con un solo átomo en común. Dichos anillos no deben estar unidos a través de puente alguno y pueden formar parte de otro sistema cíclico. El átomo en común a los anillos se conoce como el átomo espiro y la unión que forma recibe el nombre de unión espiro. De acuerdo al número de átomos espiro presentes, los compuestos se designan como sistemas cíclicos monoespiro, diespiro, triespiro, etc.

De acuerdo con las recomendaciones de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada<sup>2</sup>, los espirociclos que contienen únicamente dos anillos monocíclicos deben nombrarse utilizando el prefijo *espiro*, e indicando el número de átomos unidos al átomo espiro en cada uno de los anillos, siguiendo un orden ascendente. Finalmente debe indicarse el nombre del hidrocarburo correspondiente al número total de átomos que forman el esqueleto del compuesto.

La numeración de los átomos debe iniciarse por el anillo más pequeño (figura 1), comenzando en uno de los átomos vecinos al átomo espiro, continuando alrededor del anillo más pequeño y pasando por el átomo espiro, hasta finalizar alrededor del anillo de mayor tamaño.

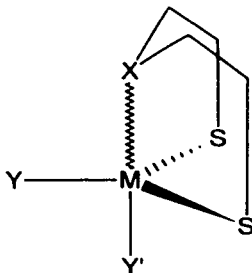
Los heteroátomos deben indicarse utilizando los prefijos adecuados.<sup>3,4</sup> En nuestro caso se utilizará el prefijo *germa-* para indicar que el átomo de germanio es el átomo espiro.



**Figura 1.** Numeración para el 5-germaespiro-1-oxa-4,6,9,12-tetraia-[4,7]dodecano

### Metalocanos

Se conoce una variedad de azaditia<sup>6</sup>, oxaditia- y tritiametalocanos de elementos del grupo 14<sup>5,6,7,8</sup> (ver Figura 2). En distintos estudios de estos sistemas se ha encontrado que los 1-aza-4,6-ditia, 1-oxa-4,6-ditia y 1,3,6-tritiametalocanos poseen una fuerte interacción transanular 1,5 (en posición relativa) a través de un átomo aceptor ( $M = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ) y un átomo donador ( $X = \text{NR}, \text{O}, \text{S}$ )<sup>9,8</sup>. Este enlace intramolecular 1,5 es secundario y actúa como un factor estabilizador.



$X = \text{NR}, \text{O}, \text{S}$

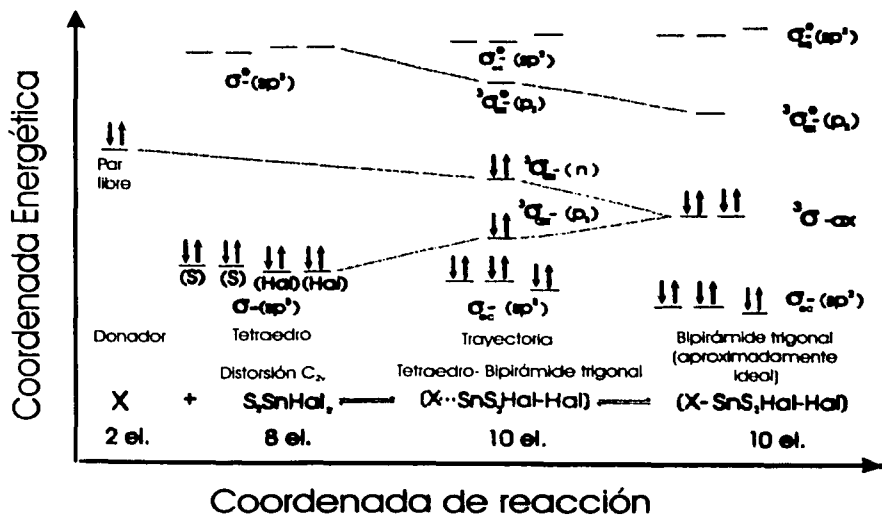
$M = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$

$Y, Y' = \text{Halógeno}, \text{alquilo}, \text{arilo}, \text{ligante ditiolato}, \text{ligantes quelatos bidentados}$

**Figura 2.** Estructura general de los metalocanos  $M[(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{X}]YY'$

La interacción transanular presente lleva a un aumento en el número de coordinación del metal.<sup>7</sup> Para los estanoanos dihalogenados  $\text{Cl}_2/\text{Br}_2/\text{I}_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{X}$  ( $X = \text{O}, \text{S}$ ) se ha observado que el átomo de estaño es pentacoordinado, con una geometría aproximada de bipirámide trigonal, donde las posiciones ecuatoriales son ocupadas por dos átomos de azufre y un halógeno. Las posiciones axiales corresponden al otro enlace  $\text{Sn}$ -halógeno y al enlace transanular secundario  $\text{Sn} \cdots \text{X}$ .

Estas interacciones  $X \cdots Sn-Hal$  axial se han descrito a través de un modelo de enlace de tres centros, cuatro electrones. (Ver Esquema 1). El átomo donador X (interactúa a través del orbital del par solitario) con la entidad tetraédrica  $S_2SnHal$  (formada por cuatro orbitales  $\sigma$  ( $sp^3$ ) y cuatro orbitales  $\sigma^*$ ). Esto conduce a una trayectoria de geometría tetraédrica hacia una de bipirámide trigonal. En esta última geometría participan tres orbitales ecuatoriales enlazantes  $\sigma$  ( $sp^2$ ) y tres orbitales ecuatoriales anti-enlazantes  $\sigma^*$ . Además, participan tres orbitales axiales  $^3\sigma$  para la interacción de tres centros. Uno de estos tres orbitales tiene un fuerte carácter enlazante  $^3\sigma(p_z)$ , el segundo tiene un carácter enlazante débil  $^3\sigma(p_z)$  HOMO, y el último de ellos tiene un carácter anti-enlazante  $^3\sigma(p_z)$  LUMO. En la trayectoria de geometría tetraédrica a bipirámide trigonal, los dos orbitales enlazantes  $^3\sigma$  se acercan entre sí y el orbital anti-enlazante  $^3\sigma^*$  LUMO baja progresivamente en energía. Al mismo tiempo, ocurre un fortalecimiento de los tres enlaces ecuatoriales.



Esquema 1. Trayectoria tetraedro-bipirámide trigonal

De acuerdo a los resultados reportados por Dräger et al.<sup>7,8</sup>, esta trayectoria está controlada por cuatro factores electrónicos:

- (a) La capacidad donadora del átomo X (X=N,O,S)
- (b) La electronegatividad del halógeno en posición axial
- (c) La interacción del par libre del halógeno en posición axial
- (d) El tipo de ligante ecuatorial

Para los sistemas  $\text{Cl}_2/\text{Br}_2/\text{I}_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{X}$  (X=O,S) se ha observado que la fuerza de la interacción transanular al variar X sigue el orden  $\text{NMe} > \text{O} > \text{S}$  en el estado sólido, mientras que en disolución la tendencia es  $\text{NMe} > \text{O} > \text{S}$ .

Se conocen también los diclorogermanocanos  $\text{Cl}_2\text{Ge}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{X}$  (X=O,S)<sup>9,10,11</sup> y su determinación estructural revela una pentacoordinación como aquella observada en el caso de los estanocanos. La interacción transanular  $\text{M} \cdots \text{X}$  en los germanocanos es más débil que la que se encuentra en los estanocanos. Esta observación se ha confirmado con la realización de cálculos semi-empíricos de orbitales moleculares (Hückel extendido) para los sistemas  $\text{Hal}_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{X}$  (X=N,O,S). Dichos cálculos han mostrado que existe una disminución en la energía del orbital LUMO al aumentar el número atómico del metal central.<sup>13</sup> Esta disminución energética del orbital LUMO favorece la interacción con el orbital HOMO del nucleófilo (átomo donador), ya que posee una energía menor que aquella que tendría en la conformación tetraédrica.

Recientemente se han sintetizado otros compuestos que forman anillos heterocíclicos de ocho miembros que contienen un átomo de germanio y algún átomo donador que posibilita la existencia de una interacción transanular 1,5. Como ejemplos de este tipo de compuestos se encuentran los heterociclos del tipo  $\text{L}_x\text{Ph}_y\text{GeCl}_z$  (x=1-4, y=0-3, z=0-2), donde L es el ligante  $\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3$ , el cual es un donador intramolecular potencial.<sup>13</sup> Para estos compuestos no ha sido posible obtener evidencia experimental que confirme la existencia de una pentacoordinación para el átomo de germanio.

También se han sintetizado sistemas espirocíclicos de Ge que contienen heterociclos de ocho miembros, en los cuales se ha observado nuevamente la existencia de una interacción transanular 1,5 para átomos donadores como N<sup>13</sup>, O, S<sup>16,17</sup> y Se<sup>18</sup>.

Chen<sup>16</sup> reportó la síntesis y caracterización de los sistemas  $\text{Ge}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{S}]_2$  y  $\text{Ge}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{O}]_2$  (Figura 3). En ambos casos, la geometría alrededor del germanio fue descrita como un tetraedro distorsionado.

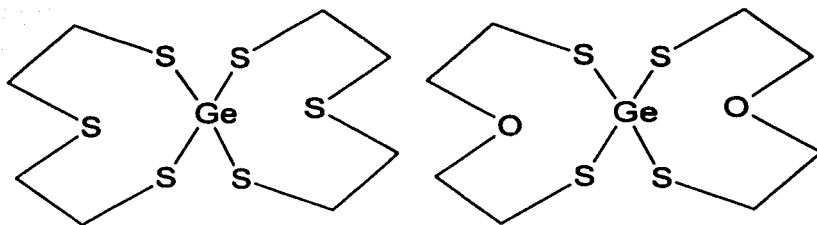


Figura 3. Estructura de los metalocanos  $\text{Ge}\{(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{S}\}_2$  y  $\text{Ge}\{(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{O}\}_2$

Dicho tetraedro está definido por los enlaces entre el átomo de germanio y los cuatro átomos de azufre de dos ligantes bidentados. La distorsión que se observa fue atribuida a la formación de los anillos de ocho miembros, así como a las interacciones secundarias entre el metal central y los átomos de azufre. ( $\text{Ge}\cdots\text{S}$  3.45 Å, OE 0.021 y 3.23 Å, OE 0.043)<sup>a</sup> Para el espirociclo con donador oxígeno se observan dos moléculas cristalográficamente independientes, cuyas distancias  $\text{Ge}\cdots\text{O}$  son distintas. Los dos enlaces  $\text{Ge}\cdots\text{O}$  en una de las moléculas son distintos, ( $\text{Ge}\cdots\text{O}$  2.91 Å, OE 0.035, 3.04 Å, OE 0.023), mientras que para la otra molécula, ambas distancias  $\text{Ge}\cdots\text{O}$  son iguales (2.95 Å, OE 0.031). La conformación de los anillos de ocho miembros es bote-silla en todos los casos.

Para el sistema  $[2,2'\text{-S}(4,6\text{-}^i\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{Ge}^{17}$  (Figura 4) se ha observado que el átomo de germanio es hexacoordinado, con una geometría aproximadamente octaédrica. Esta geometría está determinada por cuatro enlaces  $\text{Ge}-\text{O}$  (1.862 Å y 1.799 Å, OE 1.060 y 1.300, respectivamente) y dos interacciones transanulares  $\text{Ge}\cdots\text{S}$  (2.477 Å, OE 0.494) en el anillo de ocho miembros. Los parámetros de enlace para ambos anillos de ocho miembros son idénticos, y se intercambian a través de una operación de simetría  $C_2$ , adoptando la conformación bote-bote. En estos sistemas se observa que los enlaces  $\text{Ge}-\text{O}$  *trans* a un átomo de oxígeno, son más largos que aquéllos que se encuentran en posición *trans* a un átomo de azufre.

<sup>a</sup> Orden de enlace de Pauling:  $\text{OE} = 10^{-1.41(\Delta d)}$ ,  $\Delta d = d_{\text{enlace}} - d_{\text{std}}$ ;  $d_{\text{std}} = \Sigma r_{\text{cov}}$ ;  $d_{\text{std}} \text{ Ge}-\text{O}=1.88 \text{ Å}$ ,  $\text{Ge}-\text{S}=2.26 \text{ Å}$ ,  $\text{Ge}-\text{Se}=2.39 \text{ Å}$ ;  $\Sigma r_{\text{v w}}$ :  $\text{Ge}-\text{O}=3.47 \text{ Å}$ ,  $\text{Ge}-\text{S}=3.92 \text{ Å}$ .

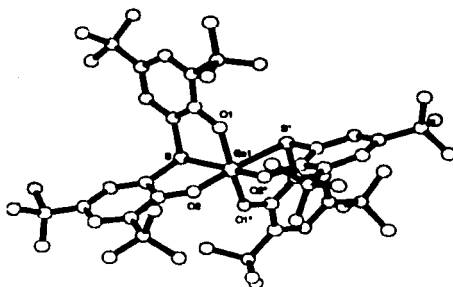


Figura 4. Estructura de  $[2,2'\text{-S}(4,6\text{-}^1\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{Ge}$

Pastor<sup>18</sup> reportó la síntesis y caracterización de un sistema cíclico de ocho miembros, que contiene germanio y selenio, el cual presenta un gran impedimento estérico. Para el compuesto  $[2,2'\text{-Se}(4,6\text{-di-}^1\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O})_2]\text{GeMe}_2$  (Figura 5) se obtuvo evidencia cristalográfica de una conformación bote-bote del anillo de ocho miembros, con presencia de una interacción transanular  $\text{Ge}\cdots\text{Se}$  (3.099 Å, OE 0.066). De este modo, la geometría alrededor del átomo de germanio es aproximadamente de bipirámide trigonal.

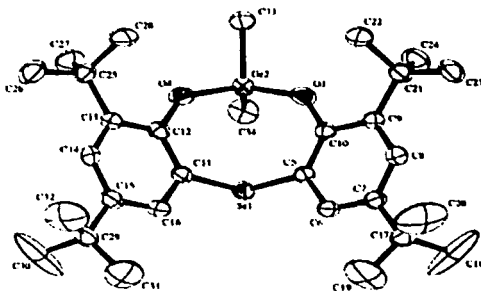


Figura 5. Estructura de  $[2,2'\text{-Se}(4,6\text{-di-}^1\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O})_2]\text{GeMe}_2$

Para el sistema espirocíclico  $[2,2'\text{-Se}(4,6\text{-di-}^1\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O})_2]\text{Ge}$  (Figura 6) se observó que el átomo de germanio es hexacoordinado, con una geometría aproximadamente octaédrica. Esta geometría está determinada por cuatro enlaces  $\text{Ge-O}$  (1.792 Å y 1.849 Å, OE 1.331 y 1.106, respectivamente)



dos enlaces secundarios debidos a la interacción transanular Ge··Se (2.5959 Å, OE 0.512). Los anillos de ocho miembros adoptan la conformación bote-bote.

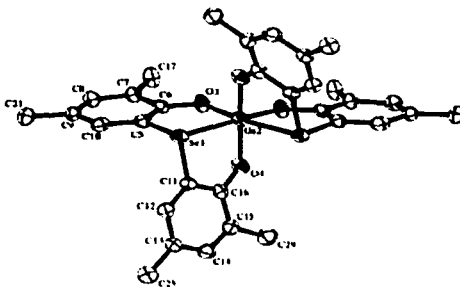


Figura 6. Estructura de  $[2,2'\text{-Se}(4,6\text{-di-}^1\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{Ge}$

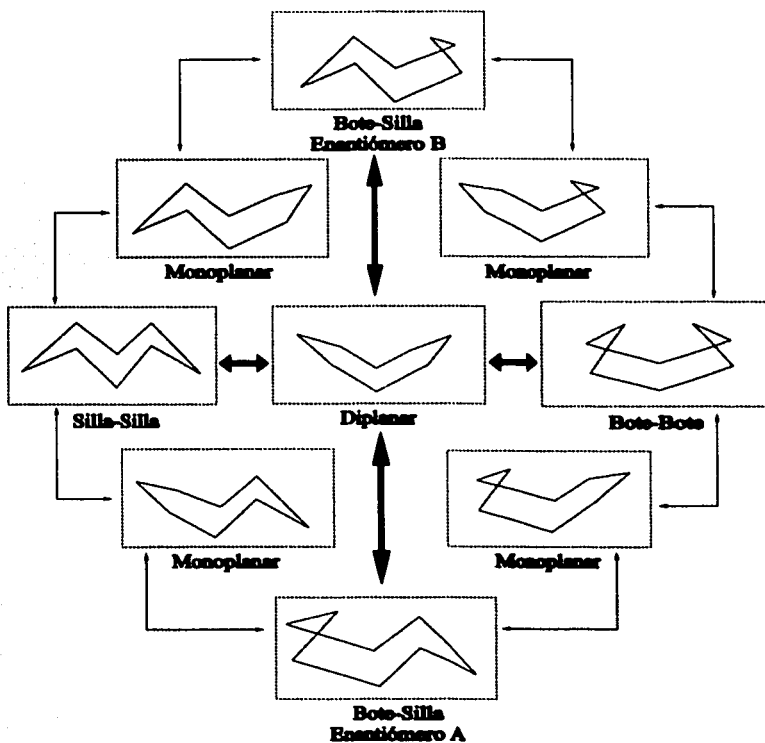
En el caso del plomo, se conoce el oxa-plumbocano  $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2^{10}$ , el cual cristaliza de manera dimórfica; de éter/etanol en el sistema ortorrómbico (a), mientras que de éter/metanol cristaliza como paralelepípedos triclinicos (b). Ambas modificaciones contienen cuatro moléculas cristalográficamente independientes. Tres de ellas presentan una conformación de silla-silla, mientras que la otra muestra una conformación de bote-silla. Existe en este sistema una interacción intermolecular  $\text{Pb}\cdots\text{S}$  adicional, entre el átomo de plomo y un átomo de azufre de una molécula vecina (3.93 Å, 56% más largo que un enlace primario  $\text{Pb-S}$ ). La geometría alrededor del átomo de plomo puede describirse como un tetraedro con doble capucha, con los dos enlaces secundarios ( $\text{PbO}$  y  $\text{PbS}$ ) ocupando las posiciones de capucha.

Las tendencias observadas a través de las determinaciones estructurales han llevado a suponer que existe una relación entre la fuerza de la interacción transanular y el tipo de conformación adoptada por el anillo de ocho miembros. Existen tres conformaciones extremas para este tipo de anillos: silla-silla, bote-silla y bote-bote. Sin embargo, existen varias conformaciones intermedias, las cuales se muestran en el Esquema 2.

En numerosas determinaciones estructurales de metalocanos del grupo 14 se ha encontrado que cuando el átomo donador es azufre, se prefiere la conformación bote-silla, mientras que si es oxígeno, la conformación observada es de silla-silla. Algunos oxa-metalocanos muestran la conformación de bote-silla o poseen ambas conformaciones en la misma celda unitaria. Para

compuestos donde el átomo donador es nitrógeno, no existen determinaciones estructurales que permitan definir una tendencia en la conformación de estos compuestos en estado sólido.

Los espectros de resonancia magnética nuclear  $^1\text{H}$  de los tritio- y oxaditio-estanocanos sintetizados por Engler<sup>20</sup> muestran que es posible que a temperatura ambiente exista un equilibrio entre las tres conformaciones extremas del anillo en disolución. También para los tritio- y oxaditio-germanocanos reportados por Dräger<sup>11</sup> se encontró que en disolución existe un equilibrio entre las conformaciones bote-silla y silla-silla.



Esquema 2. Conformaciones

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

### Consideraciones Generales

Los reactivos utilizados fueron comerciales y se utilizaron sin purificaciones. Los disolventes utilizados se secaron utilizando técnicas ya conocidas.<sup>21</sup>

Los puntos de fusión fueron determinados en un aparato Melt-Temp con termoregistrador digital Fluke 51 K/J y no están corregidos.

Los espectros de IR<sup>1</sup> fueron determinados en la región de 4000-400 cm<sup>-1</sup>, en un espectrofotómetro FT-IR Nicolet Magna 750, empleando la técnica de pastilla de KBr.

Los espectros de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C\* se determinaron en un espectrómetro Jeol Eclipse 300, utilizando como disolvente CDCl<sub>3</sub> a una frecuencia observada de 300 MHz y 75.5 MHz, respectivamente. El estándar utilizado fue tetrametilsilano (TMS).

Los espectros de masas\* se obtuvieron en un aparato Hewlett Packard MS/GC 598 por impacto electrónico a 70 eV.

Se obtuvieron las estructuras cristalinas por difracción de rayos X. Las intensidades de haces difractados fueron colectadas en un difractómetro Siemens P4/PC, utilizando radiación Mo-K $\alpha$  ( $\lambda=0.71073$  Å).

Los análisis elementales se llevaron a cabo en los Laboratorios Galbraith, Knoxville, Tennessee.

---

\* Los espectros obtenidos se presentan en el Apéndice B

## Síntesis de las Materias Primas

### 1. Síntesis de 5,5-dicloro-1-oxa-4,6-ditía-5-germanocano (GeO)

Esta síntesis debe llevarse a cabo en atmósfera inerte. A una disolución de  $\text{GeCl}_4$  (0.0175 mol) en benceno (100 mL), se agrega gota a gota y con agitación, una disolución de bis(2-mercaptoetil)éter (0.0175 mol) en benceno (50 mL). La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 10 horas. Una vez que se ha enfriado la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente, se evapora el disolvente al vacío. El residuo se lava con agua y posteriormente con etanol hasta la precipitación de un sólido incoloro (p.f.=119-120°C), el cual se filtra al vacío. El rendimiento de la reacción es de 41%.

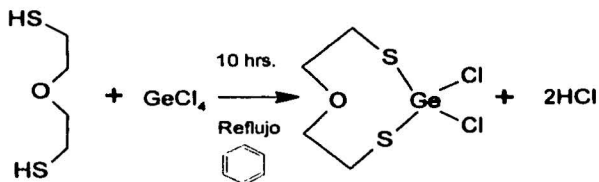


Figura 7. Síntesis de 5,5-dicloro-1-oxa-4,6-ditía-5-germanocano (GeO)

### 2. Síntesis de 2,2-dicloro-1,3,6-tritía-2-germanocano (GeS)

Esta síntesis debe llevarse a cabo en atmósfera inerte. A una disolución de  $\text{GeCl}_4$  (0.0175 mol) en benceno (100 mL), se agrega gota a gota y con agitación, una disolución de bis(2-mercaptoetil)tioéter (0.0175 mol) en benceno (50 mL). La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 10 horas. Una vez que se ha enfriado la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente, se evapora el disolvente al vacío. El residuo se lava con agua y posteriormente con etanol hasta la precipitación de un sólido incoloro (p.f.=114°C), el cual se filtra al vacío. El rendimiento de la reacción es de 58%.

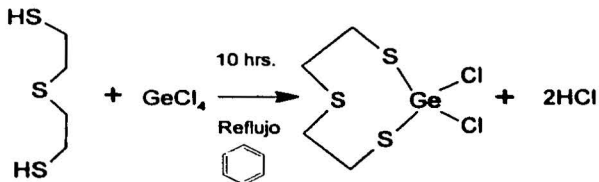


Figura 8. Síntesis de 2,2-dicloro-1,3,6-tritía-2-germanocano (GeS)

## Síntesis de los Compuestos Espirocíclicos

### 3. Síntesis de 5-germaespiro-1,4,6,9,12-pentatia-[4,7]dodecano (GeSSS)

A una disolución de 1,2-etanditíol (1.69 mmol) en benceno (50 mL) se le agrega sodio metálico (3.38 mmol) y se agita hasta que se ha consumido todo el sodio. Posteriormente se agrega el precursor 2,2-dicloro-1,3,6-tritia-2-germanocano (1.69 mmol). La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante una hora. Una vez que se ha enfriado la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente, se evapora el disolvente al vacío. El residuo se lava con agua y posteriormente con etanol hasta la precipitación de un sólido incoloro (p.f.=139°C), el cual se filtra al vacío. El rendimiento de la reacción es de 32%.

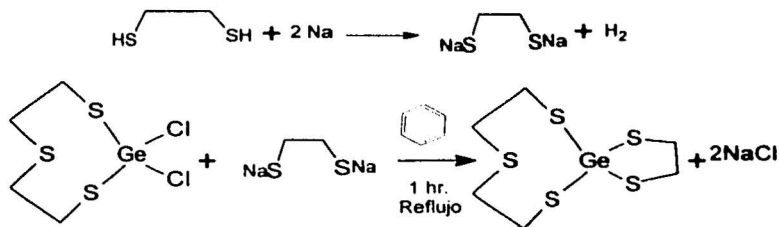


Figura 9. Síntesis de 5-germaespiro-1,4,6,9,12-pentatia-[4,7]dodecano (GeSSS)

### 4. Síntesis de 5-germaespiro-1-oxa-4,6,9,12-tetratia-[4,7]dodecano (GeSOS)

A una disolución de 2-mercaptoetanol (1.69 mmol) en benceno (50 mL) se le agrega sodio metálico (3.38 mmol) y se agita hasta que se ha consumido todo el sodio. Posteriormente se agrega el precursor 2,2-dicloro-1,3,6-tritia-2-germanocano (1.69 mmol). La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante una hora. Una vez que se ha enfriado la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente, se evapora el disolvente al vacío. El residuo se lava con agua y posteriormente con etanol hasta la precipitación de un sólido incoloro (p.f.=146°C), el cual se filtra al vacío. El rendimiento de la reacción es de 31%.

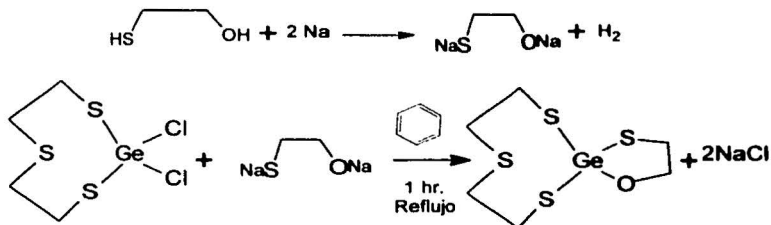


Figura 10. Síntesis de 5-germaespiro-1-oxa-4,6,9,12-tetratia-[4,7]dodecano (GeSOS)

### 5. Síntesis de 5-germaespiro-9-oxa-1,4,6,12-tetratía-[4,7]dodecano (GeOSS)

A una disolución de 1,2-etandiol (1.79 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL) se le agrega trietilamina (3.58 mmol) y el precursor 5,5-dicloro-1-oxa-4,6-ditía-5-germanocano (1.79 mmol). La mezcla de reacción se agita durante dos horas y se evapora el disolvente al vacío. El residuo se lava con agua y posteriormente con etanol hasta la precipitación de un sólido incoloro (p.f.=104°C), el cual se filtra al vacío. El rendimiento de la reacción es de 83%.

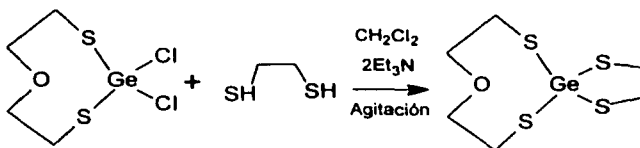


Figura 11. Síntesis de 5-germaespiro-9-oxa-1,4,6,12-tetratía-[4,7]dodecano (GeOSS)

### 6. Síntesis de 5-germaespiro-1,9-dioxa-4,6,12-tritía-[4,7]dodecano (GeOOS)

A una disolución de 2-mercaptoetanol (1.79 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL) se le agrega trietilamina (3.58 mmol) y el precursor 5,5-dicloro-1-oxa-4,6-ditía-5-germanocano (1.79 mmol). La mezcla de reacción se agita durante una hora y se evapora el disolvente al vacío. El residuo se lava con agua y posteriormente con etanol hasta la precipitación de un sólido incoloro (p.f.=114-115°C), el cual se filtra al vacío. El rendimiento de la reacción es de 36%.

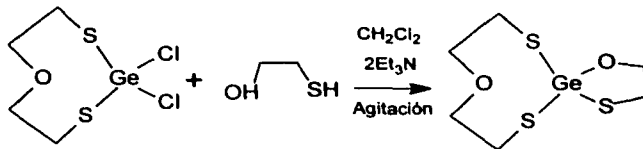


Figura 12. Síntesis de 5-germaespiro-1,9-dioxa-4,6,12-tritía-[4,7]dodecano (GeOOS)

### 7. Síntesis de 5-germaespiro-1,4-dioxa-6,9,12-tritia-[4,7]dodecano (GeSOO)

Se agregó un exceso de litio metálico (7.2 mmol) al etilenglicol (1.8 mmol) y se calentó directamente en la parrilla hasta observar la precipitación de un sólido amarillento que es la sal de litio del etilenglicol. Esta sal se suspendió en tetrahidrofurano (10 mL) y se eliminó el exceso de litio. La sal de litio del etilenglicol se agregó a una suspensión de 2,2-dicloro-1,3,6-tritia-2-germanocano (1.70 mmol) en THF (50 mL). La mezcla de reacción se dejó en agitación hasta observar la formación de un sólido blanco. En este momento se agregó  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL) y se continuó con la agitación durante 4 horas, hasta que se observó la completa disolución del sólido blanco formado. El disolvente se evaporó al vacío y el residuo se lavó con agua hasta la precipitación de un sólido incoloro (desc.  $210^\circ\text{C}$ ), el cual se filtra al vacío. El rendimiento de la reacción es de 30%.

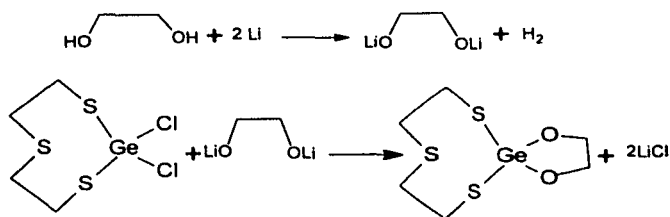


Figura 13. Síntesis de 5-germaespiro-1,4-dioxa-6,9,12-tritia-[4,7]dodecano (GeSOO)

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### a) Síntesis

#### Síntesis de las Materias Primas

La síntesis de las materias primas se llevó a cabo de acuerdo con lo reportado por Dräger<sup>11</sup> y según la siguiente reacción general:

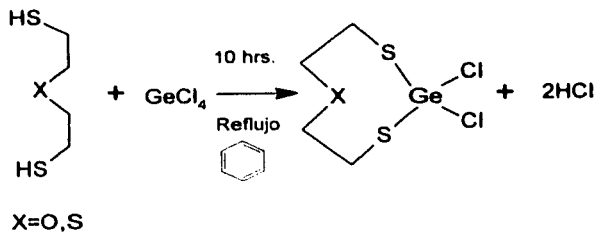


Figura 14. Reacción general para la síntesis de GeO y GeS

#### Síntesis de los Compuestos Espirocíclicos

Para los compuestos GeSSS y GeSOS se utilizó la sal de sodio correspondiente y el precursor GeS, de acuerdo con las siguientes reacciones:

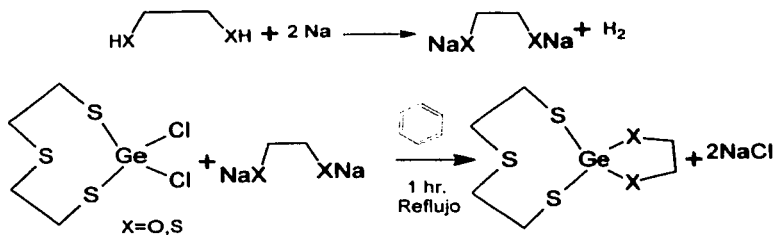


Figura 15. Reacción de síntesis de GeSSS y GeSOS



Para la síntesis de los compuestos GeOSS y GeOOS se modificó el método de síntesis, de modo que la sal correspondiente no se obtuvo a través de la adición de sodio metálico, sino utilizando trietilamina.

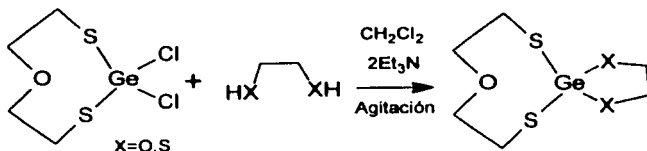


Figura 16. Reacción de síntesis de GeOSS y GeOOS

Esta modificación se hizo debido a que no se obtenía el producto deseado (Figura 17), al seguir el mismo método de síntesis que para los compuestos GeSSS y GeSOS.

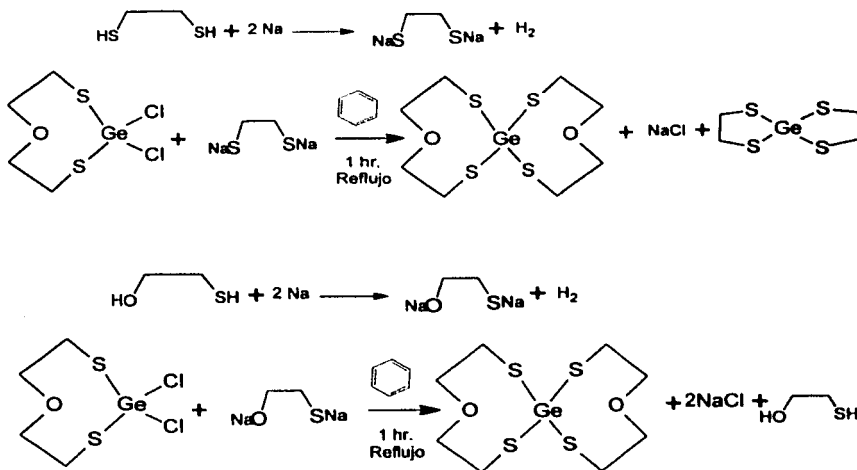


Figura 17. Síntesis fallidas de GeOSS y GeOOS

En el caso del compuesto GeOOS, se obtuvo varias veces el compuesto  $Ge[(CH_2CH_2S)_2O]_2$  ya reportado. Para el compuesto GeOSS se obtuvieron mezclas de este mismo compuesto con el 5-gemaespiro-1,4,6,9-tetratia-[4,4]nonano (GeSS), del cual incluso se obtuvieron cristales adecuados para la determinación de su estructura por difracción de rayos X.

Finalmente, la síntesis del compuesto  $\text{GeSOO}$  se intentó varias veces, utilizando tanto la sal de sodio del etilenglicol, como la sal de trietilamonio. En ambos casos se obtuvo  $\text{Ge}((\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{S})_2$  ya reportado.

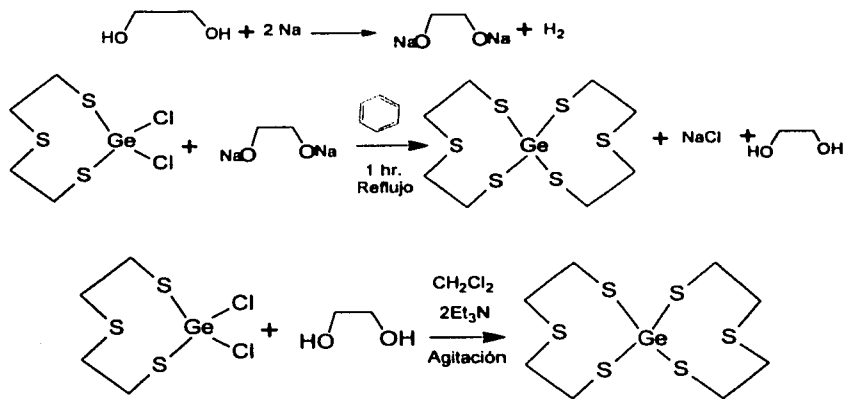


Figura 18. Síntesis fallidas de  $\text{GeSOO}$

Debido a estos resultados, se modificó el método de síntesis, formando previamente la sal de litio del etilenglicol, y adicionándola posteriormente en suspensión al precursor  $\text{GeS}$ .

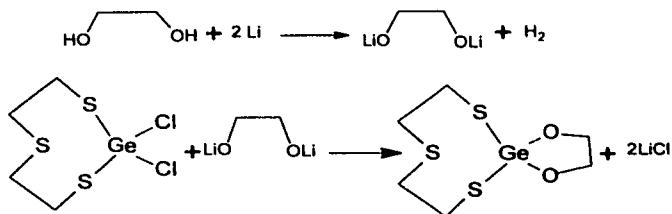


Figura 19. Reacción de síntesis de  $\text{GeSOO}$

### **b) Espectroscopía de Infrarrojo<sup>12</sup>**

Cualquier compuesto que contenga enlaces covalentes, absorberá radiación electromagnética en la frecuencia del infrarrojo. La región infrarroja del espectro electromagnético se encuentra a longitudes de onda mayores que aquellas asociadas con la luz visible, la cual incluye longitudes de onda desde aproximadamente 400 a 800 nm, pero a longitudes de onda menores a las asociadas con las ondas de radio. Para propósitos químicos, nos interesa la porción vibracional de la región infrarroja. Esta porción está definida como aquella que incluye la radiación con longitudes de onda entre 2.5 y 1.5  $\mu\text{m}$ .

Al igual que con otros tipos de absorción de energía, las moléculas se excitan a un estado de energía más alto cuando absorben radiación infrarroja. La absorción de esta radiación es, como otros procesos de absorción, un proceso cuantizado. Únicamente ciertas frecuencias (energías) de la radiación infrarroja son absorbidas por una molécula. La absorción de radiación infrarroja corresponde al intervalo de las frecuencias de elongación y flexión de los enlaces de la mayoría de las moléculas covalentes. En el proceso de absorción, aquellas frecuencias de radiación infrarroja que corresponden a las frecuencias vibracionales naturales de la molécula en cuestión son absorbidas, y la energía absorbida aumenta la amplitud de los movimientos vibracionales de los enlaces en la molécula.

Ya que cada tipo de enlace posee una frecuencia natural de vibración distinta, y porque el mismo tipo de enlace en dos compuestos distintos se encuentra en un entorno ligeramente distinto, no existen dos moléculas de estructura diferente que tengan exactamente el mismo patrón de absorción infrarroja o espectro de infrarrojo. Aún cuando algunas de las frecuencias absorbidas en los dos casos sean las mismas, no existen casos en que dos moléculas distintas que tengan idénticos patrones de absorción. Así, al comparar los espectros infrarrojos de dos sustancias puede establecerse si son la misma o no.

Una segunda y más importante aplicación de los espectros de infrarrojo, es que nos da información estructural de una molécula. Las absorciones de cada tipo de enlace se encuentran regularmente dentro de intervalos pequeños de la región vibracional infrarroja. Un pequeño intervalo de absorción puede definirse para cada tipo de enlace. Fuera de dicho intervalo, las absorciones se deberán a algún otro tipo de enlace. Así, por ejemplo, cualquier absorción en el intervalo de  $3000 \pm 150 \text{ cm}^{-1}$  se deberá siempre a la presencia de un enlace C-H en la molécula.

Existen dos tipos, o modos, de movimiento vibracional en una molécula que es activa en infrarrojo, es decir, que genera absorciones, los cuales son los modos de elongación y flexión. En cualquier

grupo de tres o más átomos, existen dos modos de elongación o flexión: el modo simétrico y el modo antisimétrico, cada uno de los cuales provoca una absorción.

Las bandas más relevantes de los espectros de infrarrojo para todos los compuestos fueron asignadas por comparación con datos reportados en la literatura<sup>11,14,22</sup> y se muestran en la Tabla 1.

Banda	Reportada	GeS	GeO	GeSSS	GeSOS	GeSOO	GeOSS	GeOOS
$\nu_{as}CH$	2920	2918.51	2941.82	2955.08	2943.44	2938.60	2928.8	2924.30
$\nu_sCH$	2860		2880.29	2907.79	2841.85	2907.80	2869.3	2856.20
$dSCH_2$	1440	1413.81	1456.19	1412.13	1416.16	1411.00	1461.0	1466.9
	1414		1418.80					1415.4
$SCH_2$	1280	1283.99	1285.65	1279.86	1275.25	1263.30	1282.3	1284.20
$\nu CSC, \nu SCC$	660	656.65	663.51	663.23	668.07	659.10	657.8	667.50
$\nu CS$	1095	1134.12	1097.54	1093.74	901.78	922.80	1079.8	1078.3
	905	902.01		~915			950.0	938.3
$\nu_{as}Ge-O$	819-1010	-	1014.64	-	845.59	876.10	857.2	843.70
$\nu_sGe-O$	617-689	-	-	-	668.07	689.20	657.8	667.50
$\nu_{as}Ge-S$	430-469	407.01	442.36	454.67	414.04	-	490.5	474.60

Tabla 1. Asignación de las bandas ( $cm^{-1}$ ) observadas en los espectros de infrarrojo

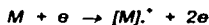
### c) Espectrometría de masas<sup>15</sup>

La espectrometría de masas se basa en el principio de que es posible determinar la masa de un ion en fase gaseosa. El espectro de masas consiste entonces de un gráfico de masas de iones contra su abundancia relativa. Estrictamente, solo es posible obtener la relación masa/carga ( $m/z$ ), pero ya que los iones multicargados son mucho menos abundantes que aquellos con carga electrónica sencilla ( $z=1$ ),  $m/z$  es para todos los fines prácticos, igual a la masa del ion,  $m$ .

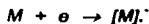
Los principales problemas experimentales consisten en la volatilización de la sustancia, para lo cual se necesita alto vacío, y la ionización de las moléculas neutras.

#### a. Procesos de ionización

El método más común es el de *impacto electrónico* y existen dos secuencias generales de eventos que siguen a la colisión de una molécula  $M$  con un electrón  $e$ . El evento más probable consiste en la liberación del electrón, para formar un catión radical con una carga impar positiva  $[M]^+$ , el cual tendrá la misma masa que la molécula inicial  $M$ .



Este catión radical se conoce como *ion molecular* y su masa proporciona una medida directa de la masa molecular de una sustancia. Un proceso alternativo, aunque menos probable, también puede llevarse a cabo e involucra la captura de un electrón para formar un anión radical negativo,  $[M]^-$ .



Los espectrómetros de masas de impacto electrónico generalmente detectan solamente iones positivos, pero también es posible hacer espectrometría de masas de iones negativos.

El método de ionización más importante, además del impacto electrónico, es la *ionización química* donde una sustancia intermediaria (generalmente metano) se introduce a una concentración más alta que la del analito. El gas acarreador se ioniza por impacto electrónico y entonces el analito es ionizado por colisiones con estos iones.

La energía del electrón responsable del proceso de ionización puede variarse. Esta energía debería ser suficiente para extraer un electrón y este umbral se encuentra típicamente alrededor de 10-12 eV. En la práctica se utilizan energías mucho mayores (~70 eV), ya que este exceso provoca una fragmentación sucesiva del ion molecular.

Existen dos tipos de fragmentación:



Ya que solamente se detectan las especies con carga positiva, el espectro de masas mostrará señales tanto para  $[M]^+$  como para  $A^+$  y  $C^{\cdot}$ , además para fragmentos provenientes de ellos.

#### b. Datos en el espectro de masas

La masa de los iones puede determinarse fácilmente. La posición de  $[M]^+$  proporciona una medida directa de la masa molecular. El uso de *enfoque doble* permite determinar la masa de cualquier ion hasta  $\pm 0.0001$  de unidad de masa. Así, también es posible obtener, mediante el análisis de un espectro de masas a suficiente resolución, la composición de cada ion. De este modo, la composición de  $[M]^+$  proporciona la fórmula molecular del compuesto.

Ya que la mayoría de los elementos existe como una mezcla de isótopos, prácticamente todas las señales de iones están acompañadas por señales satélite. Es particularmente fácil localizar picos a masas mayores que el ion padre  $[M]^+$ , ya que no es posible confundirlos con picos debidos a fragmentos.

En principio es posible calcular la fórmula molecular de un compuesto a partir de las proporciones exactas de abundancia de  $[M]^+$ ,  $[M+1]^+$ ,  $[M+2]^+$ , etc., ya que la contribución de los isótopos más pesados es distinta para cada elemento. En la práctica, esto no se utiliza, pero la presencia de aquellos elementos que contienen proporciones significativas ( $\geq 1\%$ ) de isótopos menores puede demostrarse por inspección.

El espectro de masas consiste, además de la señal del ion molecular, de un número determinado de señales a un valor de masa menor. Los principios que determinan el modo de fragmentación son conocidos, y por lo tanto es posible obtener información estructural a partir del patrón de fragmentación. En primer lugar, la apariencia de las señales más prominentes a determinados valores de masa puede correlacionarse empíricamente con ciertos elementos estructurales.

Esta información puede obtenerse a través de la diferencia entre la masa correspondiente a dos señales. Así, un fragmento prominente que se encuentra a 15 unidades de masa menos que el ion molecular, sugiere que se ha perdido un grupo metilo y que, por lo tanto, un grupo metilo se encontraba presente en la molécula del analito.

En segundo lugar, el conocimiento de los principios que gobiernan el modo de fragmentación de los iones hace posible la confirmación de la estructura asignada a un compuesto, y frecuentemente, determinar el cambio de posición de los fragmentos estructurales y así distinguir entre sustancias isoméricas.

Los factores que determinan los procesos de fragmentación son:

1. Los enlaces más débiles tienden a romperse
2. Los fragmentos más estables (iones, radicales y moléculas) tienden a formarse más fácilmente.
3. Algunos procesos de fragmentación dependen de la capacidad de las moléculas para formar estados de transición cíclicos.

Los procesos de fragmentación favorables ocurren naturalmente con mayor frecuencia, por lo que los iones así formados generan picos prominentes en el espectro de masas.

Ésta es una técnica destructiva para la muestra, al ser ésta ionizada y fragmentada. Entre las capacidades de esta técnica destacan:

- Identificación
- Análisis cualitativo y cuantitativo
- Sensibilidad
- Información estructural
- Información isotópica

En la Tabla 2 se muestra un resumen de las señales observadas en los espectros de masas, obtenidos por impacto electrónico. Dichas señales presentan el patrón isotópico esperado. En todos los casos se observa la señal debida al ion molecular, además de que se observan los fragmentos característicos al anillo de ocho miembros del germanocano correspondiente ( $\text{Ge}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{S}$  y  $\text{Ge}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{O}$ ). Igualmente, se observaron fragmentos que pueden asignarse al anillo de cinco miembros de los sistemas espirocíclicos ( $\text{Ge}(\text{CH}_2)_2\text{S}_2$  y  $\text{Ge}(\text{CH}_2)_2\text{SO}$ ).

Fragmento	Compuestos							
	GeS	GeO	GeSSS	GeSOS	GeSOO	GeOSS	GeOOS	GeSS
M <sup>+</sup>	296	280	318	302	285	302	286	258
(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Ge <sup>+</sup>			290					
(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> S <sub>3</sub> OGe <sup>+</sup>				272		269		
(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> S <sub>3</sub> ClGe <sup>+</sup>	261							
(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> S <sub>4</sub> Ge <sup>+</sup>			259	258				
(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> S <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Ge <sup>+</sup>					259			
(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> S <sub>3</sub> OGe <sup>+</sup>							256	
(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> S <sub>2</sub> OClGe <sup>+</sup>		245						
(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> S <sub>3</sub> OGe <sup>+</sup>				243		243	242	
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Ge <sup>+</sup>								230
(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Ge <sup>+</sup>						227		
(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> S <sub>3</sub> Ge <sup>+</sup>			226	226	226			
(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> S <sub>2</sub> OGe <sup>+</sup>				212		212	210	
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>3</sub> Ge <sup>+</sup>			199	198				199
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Ge <sup>+</sup>					199	199		
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> OGe <sup>+</sup>				183		183	182	
GeS <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup>	173							
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Ge <sup>+</sup>					167		167	
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Ge <sup>+</sup>			165	165		166		166
(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> S <sub>3</sub> <sup>+</sup>	152		152	152	152		153	
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SOGe <sup>+</sup>							149	
GeS <sub>2</sub> <sup>+</sup>	138		138	138	138	138	138	138
(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> S <sub>2</sub> O <sup>+</sup>		136				136		
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>3</sub> <sup>+</sup>	124		124	124	124	124		124
CH <sub>2</sub> Sge <sup>+</sup>			120	120	120	120	120	
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub> <sup>+</sup>			106	106	106			
(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sup>+</sup>						103	103	
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> <sup>+</sup>	92		92	92	92		91	92
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> SO <sup>+</sup>		90				89	89	
(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> S <sup>+</sup>			87	87	87			
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S <sup>+</sup>	60	60	60	61	60	61	61	59

Tabla 2. Espectrometría de masas



#### d) Resonancia Magnética Nuclear<sup>12</sup>

La Resonancia Magnética Nuclear es una técnica instrumental que permite determinar el número, tipo y posiciones relativas de determinados átomos en una molécula. Este tipo de espectroscopia se aplica solamente a aquellos átomos que poseen un momento magnético nuclear, debido a sus propiedades nucleares de espín.

Los núcleos de los átomos activos en RMN colocados en un campo magnético pueden concebirse como pequeños magnetos. Para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  existen dos estados permitidos para el espín nuclear ( $+\frac{1}{2}$  y  $-\frac{1}{2}$ ), de modo que los núcleos de cada átomo puede estar alineado con el campo magnético ( $+\frac{1}{2}$ ) o en contra del mismo ( $-\frac{1}{2}$ ). La mayoría de los núcleos se encontrarán alineados con el campo magnético, ya que esta orientación de espín constituye un estado de menor energía. Si se aplican ondas de radio frecuencia de energía apropiada, los núcleos alineados con el campo pueden absorber la radiación y modificar su orientación, de modo que el espín se oponga al campo magnético aplicado.

La frecuencia de la radiación requerida para inducir esta reorientación es una función directa de la fuerza del campo magnético aplicado. Cuando un núcleo de hidrógeno se coloca en un campo magnético, el núcleo precesa con una frecuencia angular  $\omega$ . La frecuencia angular de precesión nuclear  $\omega$  aumenta al aumentar la intensidad del campo magnético aplicado. La radiación que debe aplicarse para inducir la reorientación de espín para este núcleo de hidrógeno de espín  $+\frac{1}{2}$  debe tener una frecuencia que corresponda la frecuencia de precesión angular  $\omega$ . Esto se conoce como condición de resonancia, y a la conversión del espín se le llama proceso de resonancia.

Para el protón promedio, si se aplica un campo magnético de aproximadamente 14,000 gauss, se requiere una radiación de radiofrecuencia de 60 MHz para inducir una transición de espín. Afortunadamente, la intensidad de campo magnético requerida para inducir la absorción por parte de los distintos protones en una molécula, varía de protón a protón en ella y es una función sensible al entorno electrónico inmediato de cada protón. Un espectrómetro de resonancia magnética nuclear de protón proporciona una radiofrecuencia básica de 60 MHz a la muestra y va aumentando la intensidad de campo magnético aplicado. Al aumentar el campo, varios protones entran en resonancia y una señal es generada para cada protón. Un espectro de RMN es un gráfico de la intensidad de campo magnético contra la intensidad de las absorciones.

Las diferencias en la intensidad del campo magnético aplicado al que los distintos protones en una molécula absorben la radiación de 60 MHz es muy pequeña. Las distintas posiciones de absorción difieren en apenas unas partes por millón (ppm) en la intensidad de campo magnético. Ya que es difícil medir precisamente la intensidad de campo a la que cada protón absorbe, se ha desarrollado

una técnica para medir directamente la diferencia entre la posición de dos absorciones. Para realizar esta medición se utiliza una sustancia como referencia, y las posiciones de las absorciones del resto de los protones se mide en relación a los valores correspondientes a la referencia. La referencia utilizada universalmente es tetrametilsilano (TMS). Las resonancias de los protones de esta molécula aparecen a campo más alto que las resonancias de protón de la mayoría de las moléculas, y todos los protones del TMS presentan resonancia a la misma intensidad de campo.

Para asignar una medida cuantitativa de la posición de la absorción de un protón, se ha definido un parámetro llamado *desplazamiento químico* ( $\delta$ ). Una unidad  $\delta$  corresponde a un cambio de 1 ppm en la intensidad de campo magnético. Para determinar el valor del desplazamiento químico para los distintos protones en una molécula, debe determinarse el espectro RMN de la molécula con una pequeña cantidad de TMS presente en la muestra. Así, ambos espectros son determinados simultáneamente. La absorción de TMS se ajusta de modo que corresponda a  $\delta=0$ , de modo que los valores de  $\delta$  correspondientes al resto de las señales de absorción están asignadas con relación a ella.

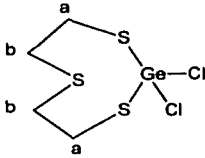
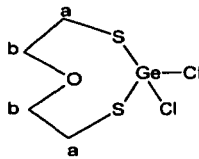
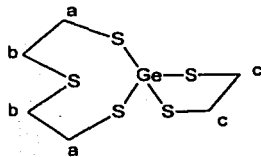
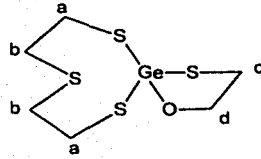
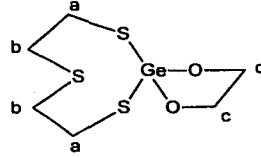
No solamente los distintos tipos de protones presentan distintos desplazamientos químicos, también tienen un valor de desplazamiento químico que los caracteriza. Cada tipo de protón tiene un intervalo limitado de valores de  $\delta$  en el cual presenta resonancia. Así, el valor numérico correspondiente al desplazamiento químico de un protón, indica el tipo de protón que origina la señal.

La tendencia observada para los desplazamientos químicos puede explicarse considerando los valores de electronegatividad de los átomos que se encuentran en el entorno inmediato del protón cuya señal se analiza. El desplazamiento químico aumenta al aumentar la electronegatividad de los átomos vecinos. Este efecto se debe al efecto de inducción electrónica que los átomos electronegativos generan, ya que reducen la densidad electrónica alrededor de los protones. Los electrones a su alrededor *protegen* al protón del campo magnético aplicado. Este efecto se conoce como *apantallamiento diamagnético local*, y ocurre porque el campo magnético aplicado induce a los electrones de valencia a circular y por lo tanto, generan un campo magnético inducido, el cual se opone al campo aplicado. Cuando existen sustituyentes electronegativos alrededor, se reduce el apantallamiento diamagnético local, ya que la densidad electrónica alrededor de los protones disminuye. Entre más grande sea la electronegatividad del sustituyente, mayor será la desprotección de los protones, y por lo tanto, mayor será el desplazamiento químico de los mismos.

En la Tabla 3 se muestran los desplazamientos químicos observados en los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ -NMR, así como la asignación de cada una de las señales. Asimismo, se presentan la integración de las señales correspondientes a los espectros de  $^1\text{H}$ -NMR. Los espectros de  $^1\text{H}$ -NMR de todos los compuestos muestran señales características para el anillo de ocho miembros. En todos los compuestos se presentan señales de un sistema de protones de tipo AA'BB', el cual corresponde al fragmento  $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{X}$  del anillo de ocho miembros. Este tipo de sistema se encuentra en moléculas que contienen dos pares de protones, los cuales tienen la posibilidad de intercambiar posiciones a través de la rotación alrededor de un eje o plano de simetría. Los espectros de este tipo de sistemas son difíciles de interpretar, ya que también dependen de la diferencia en desplazamiento químico  $\Delta\nu = \nu_A - \nu_B$ , y de la magnitud y signo de las constantes de acoplamiento  $J_{AA'}$  y  $J_{BB'}$ .<sup>23</sup> Cabe señalar que no fue posible determinar las constantes de acoplamiento en todos los casos, debido a la complejidad del sistema ya mencionado. La equivalencia de los dos fragmentos  $-\text{CH}_2\text{CH}_2$  respalda la hipótesis de la existencia de un equilibrio dinámico entre las posibles conformaciones, lo cual es confirmado por la presencia de solo dos señales en los espectros de  $^{13}\text{C}$ -NMR para el anillo de ocho miembros.

Dräger y Ross, reportaron el análisis de  $^1\text{H}$ -NMR para los compuestos GeO y GeS.<sup>11</sup> Dichos espectros fueron determinados a temperatura ambiente, utilizando  $\text{CDCl}_3$  como disolvente. Para GeS se observa claramente un sistema AA'BB', debido a la pequeña diferencia en desplazamiento químico entre los protones A y B. Las constantes de acoplamiento geminales no pudieron ser determinadas. El espectro de  $^1\text{H}$ -NMR para este sistema no se ve modificado al determinarlo en el intervalo de temperatura entre  $-20$  y  $120^\circ\text{C}$ . El espectro de GeO es muy similar al de GeS a temperatura ambiente. El sistema AA'BB' no se ve modificado en el intervalo de temperaturas entre  $-30$  y  $60^\circ\text{C}$ . A una temperatura menor de  $-60^\circ\text{C}$  se observan señales definidas correspondientes al sistema ABCD que se esperaría para este tipo de sistemas, donde los protones no son equivalentes debido a la posición en que se encuentran, según la conformación adoptada por el anillo de ocho miembros.

El hecho de que se observe un sistema AA'BB' nos habla de que a temperatura ambiente, estos compuestos en solución se encuentran en una o más conformaciones distintas. Entre estas conformaciones existe un equilibrio dinámico, el cual es muy rápido y por lo tanto no puede detectarse en la escala de tiempo de la técnica de NMR. Cada una de las conformaciones estáticas de este tipo de compuestos debería generar un sistema de espines ABCD.

Compuesto	Núcleo	Desplazamiento (ppm)
	$^1\text{H}$  $^{13}\text{C}$	2.9203 (Hb), 4H 3.1758 (Ha), 4H  32.2046 (Ca) 37.9299 (Cb)
	$^1\text{H}$  $^{13}\text{C}$	3.1947 (Ha), 4H 3.8027 (Hb), 4H  31.3298 (Ca) 69.4115 (Cb)
	$^1\text{H}$  $^{13}\text{C}$	2.8764 (Hb), 4H 3.1166 (Ha), 4H 3.2040 (Hc), 4H  31.3038 (Ca) 37.1055 (Cb) 39.3651 (Cc)
	$^1\text{H}$  $^{13}\text{C}$	2.6176 (Hc), 2H 2.9768 (Hb), 4H 3.1382 (Ha), 4H 4.1285 (Hd), 2H  30.3301 (Cc) 34.7885 (Ca) 39.6439 (Cb) 67.1881 (Cd)
	$^1\text{H}$  $^{13}\text{C}$	2.8323 (Hb), 4H 3.1193 (Ha), 4H 5.0541 (Hc), 4H  31.6092 (Ca) 38.9223 (Cb) 65.5183 (Cc)

Compuesto	Núcleo	Desplazamiento (ppm)
	$^1\text{H}$  $^{13}\text{C}$	3.0334 (Hc), 4H 3.1762 (Ha), 4H 3.7773 (Hb), 4H  30.4183 (Ca) 36.6780 (Cc) 71.3658 (Cb)
	$^1\text{H}$  $^{13}\text{C}$	3.0052 (Ha, Hc), 6H 3.5134 (Hd), 2H 4.0023 (Hb), 4H  29.3038 (Cc) 33.8688 (Ca) 66.8924 (Cd) 70.8620 (Cb)

Tabla 3. Desplazamientos químicos y asignación para R.M.N.  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$

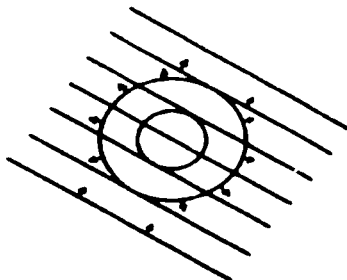
#### e) Análisis Elemental

GeSSS	%C: 23.29% (calc. 22.72%), %H: 3.99% (calc. 3.79%).
GeSOS	%C: 24.92% (calc. 23.93%), %H: 4.21% (calc. 3.99%).
GeOSS	%C: 24.47% (calc. 23.93%), %H: 4.14% (calc. 3.99%).
GeOOS	%C: 27.77% (calc. 25.28%), %H: 5.38% (calc. 4.21%).

### f) Cristalografía de Rayos X<sup>24</sup>

La cristalografía de rayos X es una técnica experimental que aprovecha el hecho de que los rayos X sean difractados por los cristales. Los rayos X tienen la longitud de onda adecuada ( $\sim 10^{-8}$  cm.) para ser dispersados por la nube electrónica de un átomo de tamaño comparable. Basados en el patrón de difracción obtenido de la dispersión de los rayos X por el arreglo periódico de átomos o moléculas en un cristal, puede reconstruirse la densidad electrónica. Utilizando estos datos se construye un modelo basado en la densidad electrónica determinada experimentalmente, y se refina de modo que se obtiene finalmente una estructura molecular exacta.

Examinaremos sucesivamente qué pasa cuando un fotón de rayos X golpea un átomo, cuando un frente de onda plano golpea una línea de átomos, cuando un haz de rayos X golpea una red bidimensional de átomos y finalmente una red tridimensional de átomos.



**Figura 20.** Interacción de los rayos X con un átomo

Cuando un frente de onda de rayos X golpea un átomo, los electrones en ese átomo interactúan con los rayos X e inmediatamente reemiten la radiación X, normalmente sin cambio en la longitud de onda, y la radiación X que es emitida por el átomo es emitida como un frente de onda esférico (Ver Figura 20). Esto, desde luego, es una situación ideal que no podemos observar en la práctica. Se considera una línea de átomos idénticos separados una distancia  $a$ , sobre la que incide un haz de longitud de onda  $\lambda$  a un ángulo  $\mu$ . Cada uno de esos átomos emitirá radiación en forma de frentes de onda esféricos (Figura 21). Al observar la radiación dispersada en el plano del haz incidente y recorrer todos los ángulos posibles, el requerimiento para ver un haz de intensidad aumentada es que la diferencia en la longitud de las trayectorias entre los frentes de onda incidente que avanzan y el frente de onda difractada que avanza debe ser un número entero de longitudes de onda.

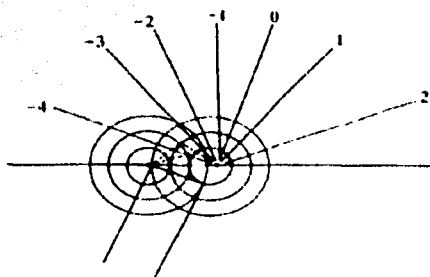


Figura 21. Emisión de radiación por un átomo

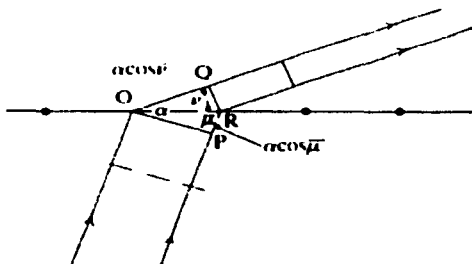


Figura 22. Radiación dispersada

Considere la Figura 22. La longitud  $PR-OQ$  debe ser igual a  $n\lambda$ . Si esa situación se mantiene, entonces el observador que se encuentra viendo a lo largo de las líneas de las flechas verá que la radiación dispersada es muy intensa a esos ángulos: existe una interferencia constructiva. Si el observador se mueve de ese ángulo particular no habrá radiación dispersada de intensidad aumentada. Es importante notar que, mientras el diagrama es bidimensional, cada átomo emite una onda esférica de radiación. La dirección de dispersión entonces constituye la superficie de una serie de conos (Ver Figura 23). El mayor ángulo de cono corresponde a una diferencia de una longitud de onda entre la radiación incidente y la difractada. El ángulo de desviación se incrementa y el ángulo del cono disminuye conforme el entero se vuelve 1, 2, 3 y números mayores. Puede observarse que para  $\cos \phi = 1$ ,  $\alpha = n\lambda$ . Esta condición indica el máximo número de conos que se observarán desde una línea de átomos espaciados a una distancia  $d$  para una radiación de longitud de onda  $\lambda$ . Ahora se agrega una segunda línea de átomos a cierto ángulo de la primera línea: una red bidimensional. Considere la segunda línea de átomos independiente de la primera,

de modo que al irradiarla con rayos X generará una serie de conos también obedeciendo los mismos criterios. Entonces, la red bidimensional se comportará como si fuera simplemente dos líneas de átomos y produce dos familias de conos que se cruzan. Para dos conos con un origen común pero con ejes no colineales, la intersección consistirá en una serie de líneas. Así, para una red bidimensional, se observará interferencia constructiva muy fuerte sólo a lo largo de ciertas direcciones bien definidas en el espacio, y no en cualquier otra parte a lo largo de la superficie de los conos como era el caso para una línea de átomos (ver Figura 24).

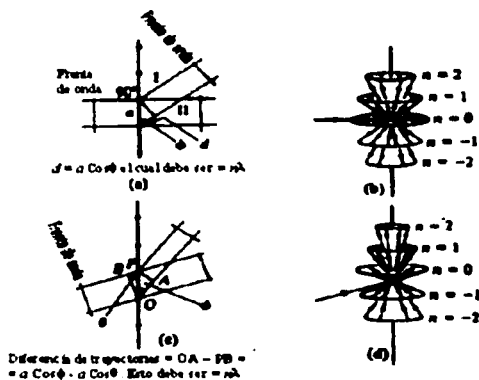


Figura 23. Direcciones de radiación dispersada

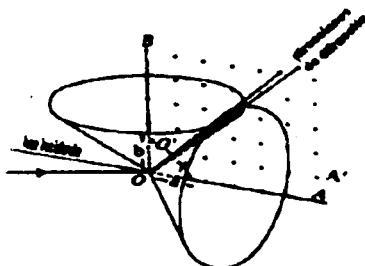


Figura 24. Intersecciones de las direcciones de difracción

Para extender esta idea a tres dimensiones, se adiciona otra línea de átomos no coplanar con la primera red. Análogamente, al irradiar esta línea de átomos con un haz de rayos X, se forma una



serie de conos. Esta familia sólo puede tener una línea de intersección común con los primeros dos bajo la condición especial que  $UV$  y  $W$  sean coincidentes (Ver Fig. 25). El resultado es que, para una red tridimensional de átomos irradiada con radiación X, sólo ocurrirá interferencia constructiva fuerte en direcciones específicas y para condiciones específicas de incidencia. En otras palabras, uno no observará interferencia constructiva a menos que uno se coloque en el lugar correcto en el espacio. Este tipo de construcción fue hecho por Laue, alrededor de 1912. A pesar de ser matemáticamente muy sencillo, es muy difícil dibujar en tres dimensiones lo que está ocurriendo.

En 1913, Bragg observó que las condiciones para la interferencia constructiva de los rayos X eran equivalentes a aquellas para un plano simple reflejando radiación de rayos X con la condición de que el plano pudiera ser descrito por una tripleta de índices de Miller. Puede tomarse cualquier plano ( $hkl$ ) en el cristal y considerar los espaciamentos entre los planos, en vez de los espaciamentos entre los átomos o puntos de la red.

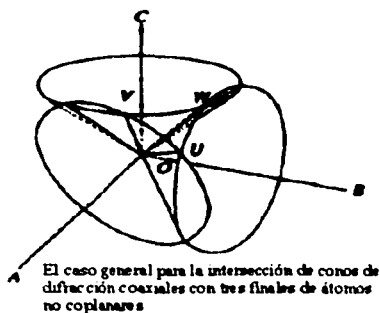


Figura 25. Intersección de conos de difracción (tridimensional)

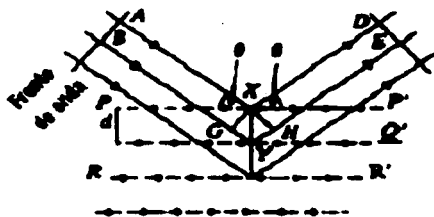


Figura 26. Reflexión de los rayos X por los planos en la celda cristalina

Según la Figura 26, la radiación X incidente golpea el plano  $(hkl)$  a un ángulo  $\theta$ . El espaciamiento entre estos planos es  $d$ . Los rayos X se reflejan de modo que los haces reflejados dejan el plano a un ángulo  $\theta$ . La condición para observar una interferencia constructiva es que la diferencia de trayectorias entre los haces que llegan y salen sea igual a  $n\lambda$ . La diferencia de trayectorias es entonces  $n\lambda = 2d \sin \theta$ . Esto se conoce como la Ley de Bragg. El valor máximo que puede tener  $\sin \theta = 1$ . Para  $\sin \theta = 1$ ,  $\theta = 90^\circ$  y los rayos X inciden en forma perpendicular sobre la cara del cristal y son reflejados hacia atrás a lo largo de la misma trayectoria. En este caso,  $n\lambda = 2d$ ; el espaciamiento mínimo  $d$  que puede observarse con los rayos X en cualquier cristal será igual a  $\lambda/2$ .

En la ecuación de Bragg, el ángulo  $\theta$  es una variable, ya que es el ángulo que puede fijarse al rotar el cristal con relación al haz de rayos X. La longitud de onda  $\lambda$  tiene un valor fijo y  $d$  está determinado por el tamaño de la celda unitaria y los índices de Miller. Al escribir la ecuación como  $\lambda/d = 2 \sin \theta$  y tener  $\lambda$  fija, se observa que el valor experimental de  $\sin \theta$  es una medida del recíproco del espaciamiento entre los planos  $d$ .

Debe tenerse en cuenta que la observación se lleva a cabo en líneas perpendiculares a los planos del cristal, ya que el espaciamiento  $d$  es la distancia perpendicular entre ellos. Por esta razón, Edwald (1912) construyó lo que se conoce como red recíproca, que es una construcción que consiste de perpendiculares trazadas hacia todos los planos posibles de la red cuyos índices son  $(hkl)$ . Estas normales irradian desde un origen común  $(0,0,0$  en la celda unitaria) y cada normal termina a una distancia proporcional al recíproco del espaciamiento  $d$  del plano  $(hkl)$ . De acuerdo con la Figura 27, cada familia de planos cuyos índices de Miller son  $(hkl)$  se encuentra descrita por un solo punto en la red recíproca.

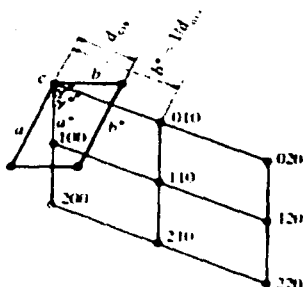


Figura 27. Relación entre la red directa y la red recíproca

Así, cualquier conjunto de planos en un cristal causará una reflexión del haz de rayos X si el conjunto de planos es colocado en el ángulo correcto con respecto al haz incidente. La intensidad del haz reflejado será proporcional al producto de las intensidades del haz incidente y de la concentración o densidad de electrones en el plano que está reflejando el haz. De acuerdo con esto, si se conoce el tamaño de la celda unitaria y la localización de los átomos en la misma, así como su número atómico, puede calcularse la concentración de electrones en cada plano con índices de Miller ( $hkl$ ). Es decir, si se conoce la estructura de la celda unitaria, puede calcularse la intensidad con la que cualquier plano seleccionado en ella dispersará los rayos X. El nombre que se da a este valor calculado es *factor de estructura*.

Inversamente, si se conoce el tamaño de la celda unitaria y puede determinarse la intensidad de las reflexiones de todos los planos, es posible calcular la posición de los átomos en la celda unitaria y el número relativo de electrones por átomo. El procedimiento de calcular donde se encuentran los átomos dentro de la celda unitaria a partir de los espaciamientos  $d$  y las intensidades de las reflexiones se conoce como *resolución de una estructura cristalina*.

En la Tabla 4 (página 37) se presenta un resumen de los principales parámetros de la determinación estructural de los compuestos GeOOS, GeOSS, GeSOS y GeSS. Se obtuvieron cristales adecuados para la difracción de rayos X por evaporación lenta del disolvente ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Las intensidades de haces difractados fueron colectadas (barridos en  $\omega$ ) en un difractómetro Siemens P4/PC, utilizando radiación Mo-K $\alpha$  ( $\lambda=0.71073$  Å). Las estructuras fueron determinadas por métodos directos y refinadas mediante un procedimiento de cuadrados mínimos. Todos los átomos diferentes a H fueron refinados utilizando factores de temperatura anisotrópicos. Las

posiciones de los átomos de hidrógeno fueron calculadas al final de cada ciclo de refinamiento y sus contribuciones incluidas en el cálculo de los factores de estructura.

También se obtuvieron cristales de GeSSS por el método de difusión (cloroformo/hexano) y por evaporación lenta de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Estos cristales no se pudieron resolver debido a que eran gemelos.

	<b>GeSOS</b>	<b>GeOSS</b>	<b>GeOOS</b>	<b>GeSS</b>
<b>Fórmula</b>	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{GeOS}_4$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{GeOS}_4$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{GeO}_2\text{S}_4$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{GeS}_4$
<b>Peso Molecular</b>	300.99 g/mol	300.99 g/mol	284.93 g/mol	256.93 g/mol
<b>Grupo espacial</b>	$P2_1/c$	$Pbca$	$P2_1/c$	$P2_1/n$
<b>Sistema cristalino</b>	Monoclínico	Ortorrómbico	Monoclínico	Monoclínico
<b>Tamaño del cristal (mm)</b>	0.22x0.21x0.20	0.28x0.24x0.09	0.36x0.24x0.20	0.13x0.12x0.05
<b>A</b>	a = 8.266(1) Å	a = 8.3570(4) Å	a = 8.3394(12) Å	a = 8.265(1) Å
<b>b</b>	b = 9.065(1) Å	b = 12.9616(7) Å	b = 8.4301(10) Å	b = 12.988(1) Å
<b>c</b>	c = 15.284(1) Å	c = 21.1955(11) Å	c = 15.519(2) Å	c = 17.810(1) Å
<b><math>\alpha</math></b>	$\alpha = 90^\circ$	$\alpha = 90^\circ$	$\alpha = 90^\circ$	$\alpha = 90^\circ$
<b><math>\beta</math></b>	$\beta = 98.724(1)^\circ$	$\beta = 90^\circ$	$\beta = 97.028(10)^\circ$	$\beta = 103.42(1)^\circ$
<b><math>\gamma</math></b>	$\gamma = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
<b>Volumen de celda</b>	1131.8(1) Å <sup>3</sup>	2295.9(2) Å <sup>3</sup>	1082.8(2) Å <sup>3</sup>	1859.6(3) Å <sup>3</sup>
<b>Z</b>	4	8	4	8
<b><math>D_{\text{calc}}</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1.766	1.742	1.748	1.835 g/cm <sup>3</sup>
<b><math>\mu</math></b>	3.399	3.351	3.368	4.112
<b>Corrección de absorción</b>	Ninguna	Integración	Integración	Asignación de índices y medición de caras del cristal
<b>Tipo de scan</b>	$\omega$	$\omega$	$\omega$	$\omega$
<b>Intervalo de <math>\theta</math></b>	2.49-25.00°	1.92-25.00°	2.46-25.01°	1.96-24.98°
<b>Reflexiones colectadas</b>	9050	17503	2035	14821
<b>Reflexiones independientes</b>	1993	2019	1896	3269
<b>Temperatura</b>	293(2) K	291(2) K	291(2) K	293(2) K
<b>Mínimo y máximo de transmisión</b>	-	0.7521, 0.4340	0.5876, 0.4457	0.81583, 0.54944
<b>R, <math>R_w</math> (%)</b>	2.74, 5.03	2.65, 6.15	3.52, 7.39	4.83, 14.27
<b>GOF</b>	1.022	0.957	0.874	1.185
<b>Picos en mapa D (eÅ<sup>-3</sup>)</b>	-0.225-0.481	-0.250-0.443	-0.386-0.713	-0.324-1.159

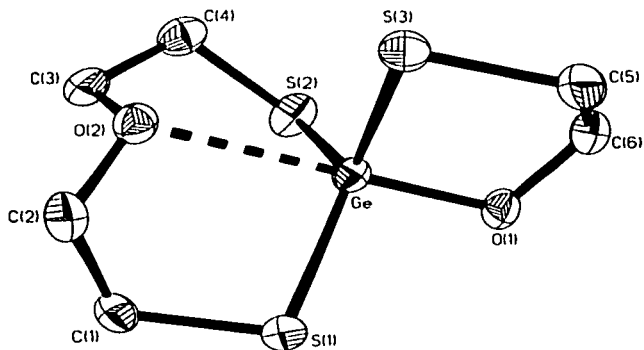
Tabla 4. Parámetros de la determinación estructural

En la Tabla 5 se muestra un resumen de las distancias y ángulos de enlace determinados para los compuestos GeOOS, GeOSS y GeSOS (Ver figura 2).

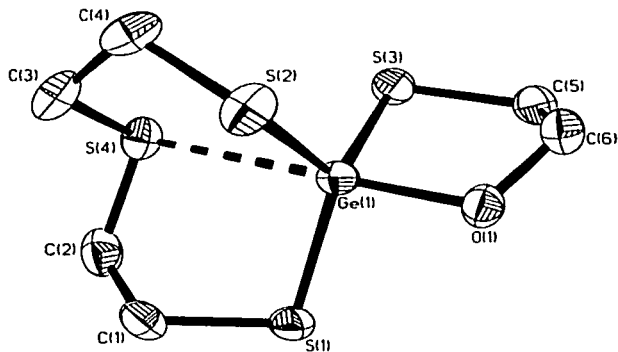
<b>Tabla 5.</b>	<b>GeOOS</b>	<b>GeSOS</b>	<b>GeOSS</b>
<b>(a) Poliedros de coordinación</b>			
<b>Distancias de enlace (Å)</b>			
Ge-Y(ax)	1.796(3)	1.8066(19)	2.2261(8)
Ge-S(1)	2.2059(13)	2.2079(8)	2.2075(8)
Ge-S(2)	2.2134(14)	2.2179(8)	2.2080(8)
Ge-S(3)	2.2047(13)	2.2015(8)	2.2161(7)
Ge-X	2.492(3)	2.8421(9)	2.6169(18)
<b>Ángulos de enlace (°)</b>			
Y(ax)-Ge-X	176.20(14)	174.96(7)	173.41(4)
Y(ax)-Ge-S(1)	98.22(12)	96.51(7)	100.54(3)
Y(ax)-Ge-S(2)	103.13(12)	100.97(7)	107.55(3)
Y(ax)-Ge-S(3)	95.37(12)	94.00(7)	97.64(3)
X-Ge-S(1)	81.65(9)	83.25(3)	79.59(4)
X-Ge-S(2)	80.20(9)	83.65(3)	78.19(4)
X-Ge-S(3)	81.49(8)	81.95(3)	76.80(4)
S(1)-Ge-S(2)	117.97(6)	114.90(4)	114.06(3)
S(2)-Ge-S(3)	114.70(6)	118.17(4)	113.64(3)
S(1)-Ge-S(3)	120.31(5)	122.43(3)	120.04(3)
<b>(b) Anillo de ocho miembros</b>			
<b>Distancias de enlace (Å)</b>			
S(1)-C(1)	1.810(5)	1.809(3)	1.808(3)
C(1)-C(2)	1.499(7)	1.503(4)	1.499(4)
C(2)-X	1.432(6)	1.796(3)	1.429(3)
X-C(3)	1.434(6)	1.804(3)	1.428(3)
C(3)-C(4)	1.493(7)	1.500(4)	1.510(4)
C(4)-S(2)	1.815(5)	1.806(3)	1.793(3)
<b>Ángulos de enlace (°)</b>			
Ge-S(1)-C(1)	101.65(17)	102.13(11)	103.25(10)
S(1)-C(1)-C(2)	112.3(3)	114.2(2)	112.18(19)
C(1)-C(2)-X	110.8(4)	113.5(2)	110.8(2)
C(2)-X-C(3)	113.3(4)	102.66(16)	114.9(2)
X-C(3)-C(4)	107.1(4)	110.1(2)	106.6(2)
C(3)-C(4)-S(2)	111.5(4)	114.1(2)	113.1(2)
C(4)-S(2)-Ge	99.5(2)	104.26(11)	100.29(10)
<b>(c) Anillo de cinco miembros</b>			
<b>Distancias de enlace (Å)</b>			
Y(ax)-C(6)	1.430(6)	1.409(3)	1.806(3)
C(5)-C(6)	1.512(8)	1.510(4)	1.498(4)
C(5)-S(3)	1.824(5)	1.815(3)	1.818(3)
<b>Ángulos de enlace (°)</b>			
Ge-Y(ax)-C(6)	111.4(3)	112.19(18)	93.77(10)
Y(ax)-C(6)-C(5)	111.1(4)	111.9(3)	112.9(2)
C(6)-C(5)-S(3)	110.2(4)	109.9(2)	113.7(2)
C(5)-S(3)-Ge	91.53(18)	92.83(11)	96.85(10)

**g) Análisis estructural**

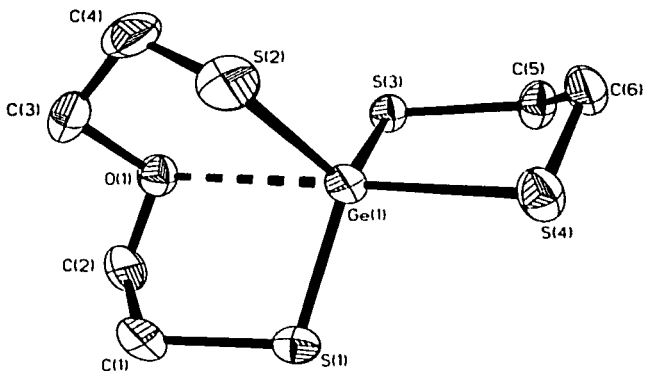
Se obtuvieron las estructuras cristalinas de los sistemas espirocíclicos GeOOS, GeOSS y GeSOS, cuyos parámetros se analizan a continuación.



**Figura 28.** Estructura cristalina del compuesto GeOOS



**Figura 29.** Estructura cristalina del compuesto GeSOS



**Figura 30.** Estructura cristalina del compuesto GeOSS

### g.1. Geometría alrededor del átomo de Ge

Para los tres compuestos  $\text{GeOOS}$ ,  $\text{GeOSS}$  y  $\text{GeSOS}$  se observa que el número de coordinación para el átomo de germanio es de cinco, y la geometría corresponde aproximadamente a una bipirámide trigonal. A continuación se presentan esquemas de los poliedros de coordinación correspondientes a cada compuesto.

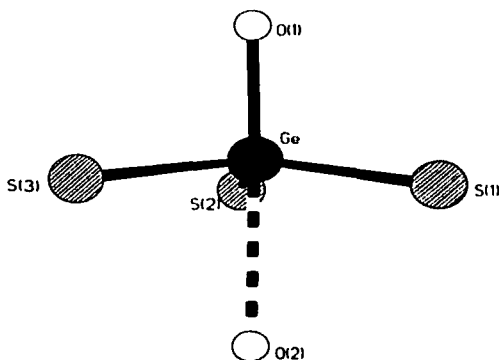


Figura 31. Geometría alrededor del átomo de Ge en  $\text{GeOOS}$

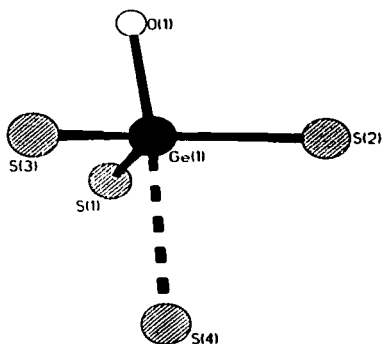
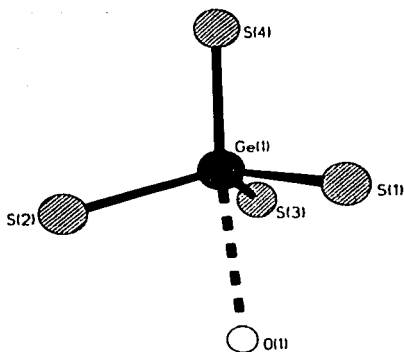


Figura 32. Geometría alrededor del átomo de Ge en  $\text{GeSOS}$





**Figura 33.** Geometría alrededor del átomo de Ge en GeOSS

Con el fin de poder comparar la fuerza de los enlaces de interés, se calculó el orden de enlace de Pauling<sup>25</sup> para todas las distancias entre los átomos (Ver Figura 2). Estos datos se encuentran resumidos en la Tabla 6.

Clave	$d(\text{Ge} \cdots \text{X})$	$d(\text{Ge}-\text{Y}_{ax})$	$\text{OE}(\text{Ge} \cdots \text{X})^a$	$\text{OE}(\text{Ge}-\text{Y}_{ax})^a$
GeOOS	2.492(3)	1.796(3)	0.1371	1.3135
GeSOS	2.8421(9)	1.8066(19)	0.1511	1.2691
GeOSS	2.6169(18)	2.2261(8)	0.0914	1.1163

<sup>a</sup> = Orden de Enlace de Pauling:  $10^{1.2110(d_{ax}-d_{co})}$ ,  $d_{ax} = \Delta r_{co}$ ;  $d_{co}(\text{Ge}-\text{O}) = 1.88 \text{ \AA}$ ,  $d_{co}(\text{Ge}-\text{S}) = 2.26 \text{ \AA}$

**Tabla 6.** Distancias y orden de enlace alrededor del átomo de Ge

De acuerdo a los datos presentados, se observa claramente que para el mismo átomo donador, ( $\text{X}=\text{O}$ ), la fuerza del enlace transanular es mayor cuando el ligante axial es oxígeno. Esta observación coincide con la tendencia señalada por Dräger et. al.<sup>6</sup> de que al aumentar la electronegatividad del ligante axial, el ataque nucleofílico sobre el metal se ve favorecido.

Si comparamos ahora la fuerza del enlace transanular al variar el átomo donador X, manteniendo el mismo ligante axial ( $\text{X}=\text{O}$ ), observamos que el enlace es más fuerte cuando el átomo donador es azufre, que cuando es oxígeno. Esta tendencia ejemplifica uno de los factores que controlan el paso de geometría tetraédrica a bipirámide trigonal, que es la capacidad donadora del átomo X. De este modo podemos concluir que el azufre es un donador más fuerte que el oxígeno. Esta

observación coincide con la tendencia en sus propiedades como la electronegatividad de Pauling y la polarizabilidad. Sin embargo, para los precursores GeS y GeO no se observa esta tendencia. Para el sistema GeS, la distancia de enlace  $\text{Ge}\cdots\text{S}$  es de 3.005Å (OE 0.0890), mientras que para GeO, la distancia  $\text{Ge}\cdots\text{O}$  es de 2.37Å (OE 0.2038). En ambos casos, la distancia  $\text{Ge}-\text{Cl}_{ax}$  es de 2.21Å, por lo que no se considera que la fuerza de este enlace, y por lo tanto, la electronegatividad del halógeno, sea un factor que afecte la fuerza del enlace transanular.

Al observar la tendencia en el orden de enlace para  $\text{Ge}-\text{Y}_{ax}$ , observamos que entre mayor sea su orden de enlace, mayor es también el orden de enlace para  $\text{Ge}\cdots\text{X}$ . Esta tendencia contradice el criterio aceptado generalmente, de que un acortamiento en el enlace  $\text{Ge}-\text{Y}_{ax}$  tendría como consecuencia un aumento en la distancia de enlace  $\text{Ge}\cdots\text{X}$  (efecto *trans*). Este tipo de inversión ya se ha observado para compuestos con estaño<sup>26</sup>.

Como se mencionó en los antecedentes de este trabajo, el enlace  $\text{X}\cdots\text{Ge}-\text{Y}_{ax}$  puede describirse utilizando un modelo de enlace de tres centros, cuatro electrones<sup>6</sup>, en el cual existe un paso de geometría tetraédrica (hibridación  $sp^3$ ), a una geometría de bipirámide trigonal (hibridación  $sp^2(\sigma_{ax}) + p_z (\sigma_{ax}) + n(\sigma_{ax})$ ). De acuerdo con este modelo, los orbitales participantes en el enlace  $\text{X}\cdots\text{Ge}-\text{Y}_{ax}$  son el orbital  $p_z$  del átomo de Ge, y un orbital  $n$  del átomo donador X, de modo que, idealmente, el ángulo  $\text{Y}_{ax}-\text{Ge}-\text{X}$  sería de 180°. La tendencia observada para el ángulo  $\text{X}\cdots\text{Ge}-\text{Y}_{ax}$  es  $\text{GeOOS}$  (176.20°) >  $\text{GeSOS}$  (174.96°) >  $\text{GeOSS}$  (173.41°). Esta tendencia es consistente con aquella observada para la fuerza del enlace  $\text{Ge}-\text{Y}_{ax}$ , lo cual nos lleva a suponer que la naturaleza del ligante axial es determinante para la formación y fuerza del enlace transanular, al favorecer la transición de geometría tetraédrica a bipirámide trigonal.

Se realiza una comparación de la magnitud de los enlaces transanulares  $\text{Ge}\cdots\text{X}$  en nuestros sistemas, con la magnitud de los enlaces transanulares observados en los sistemas  $\text{Ge}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{S}]_2$  y  $\text{Ge}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{O}]_2$ . Se observa que para el enlace  $\text{Ge}\cdots\text{O}$ , el OE es mayor en  $\text{GeOOS}$  (0.1317) y en  $\text{GeOSS}$  (0.0914), que aquel observado en  $\text{Ge}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{O}]_2$  (0.031, 0.035 y 0.023). El OE para  $\text{Ge}\cdots\text{S}$  en  $\text{GeSOS}$  (0.1511) es mucho mayor al OE para  $\text{Ge}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{S}]_2$  (0.021 y 0.043). De acuerdo al modelo propuesto para las interacciones transanulares, es lógico suponer que la magnitud de dichas interacciones sea menor cuando existen dos de ellas ( $\text{Ge}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{S}]_2$  y  $\text{Ge}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{O}]_2$ ), que cuando sólo puede haber una, como es el caso de los compuestos  $\text{GeSOS}$ ,  $\text{GeOOS}$  y  $\text{GeOSS}$ .

Se ha sintetizado el compuesto  $(\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}^{26}$ , análogo a GeOSS, el cual nos permite comparar el efecto del metal central sobre la magnitud de la interacción transanular  $\text{M}\cdots\text{O}$ . Para el compuesto SnOSS, la interacción transanular  $\text{Sn}\cdots\text{O}$  (2.4514Å, OE 0.2806) es más fuerte que  $\text{Ge}\cdots\text{O}$  en GeOSS (2.6169Å, OE 0.0914). Esta tendencia se observa en general para compuestos análogos con metales centrales Sn y Ge y se atribuye a una disminución en la energía del orbital LUMO al aumentar el número atómico del metal central.<sup>13</sup> Esta disminución energética del orbital LUMO facilita el ataque por parte del orbital HOMO del nucleófilo. La conformación del anillo de ocho miembros para SnOSS es BS, al igual que para GeOSS.

Con el fin de tener un parámetro cuantitativo que nos permita comparar las geometrías observadas alrededor del átomo de germanio con la geometría ideal de bipirámide trigonal, se presentan a continuación (Tabla 7) los datos de sumas de ángulos  $\Delta\Sigma(\theta)$ .

Clave	GeOOS	GeSOS	GeOSS
Ángulos ecuatoriales	117.97°	114.90°	114.06°
	114.70°	118.17°	113.64°
	120.31°	122.43°	120.04°
$\Sigma\theta_{ec}$	<b>352.98°</b>	<b>355.50°</b>	<b>347.74°</b>
Ángulos axiales	98.22°	96.51°	100.54°
	103.13°	100.97°	107.55°
	95.37°	94.00°	97.64°
$\Sigma\theta_{ax}$	<b>296.72°</b>	<b>291.48°</b>	<b>305.73°</b>
$\Delta\Sigma(\theta)^*$	56.26°	64.02°	42.01°

\*  $\Delta\Sigma(\theta) = \Sigma\theta_{ec} - \Sigma\theta_{ax}$ ;  $\Delta\Sigma(\theta)=0^\circ$  para un tetraedro perfecto,  $\Delta\Sigma(\theta)=90^\circ$  para una bipirámide trigonal

**Tabla 7.** Distorsión de la geometría ideal de bipirámide trigonal

De acuerdo con estos datos, la geometría que presenta el átomo de germanio en el compuesto GeSOS es la que más se acerca a la geometría de bipirámide trigonal ideal, seguida por la observada en el compuesto GeOOS y finalmente aquella que presenta el compuesto GeOSS. Esta tendencia concuerda con la observada para el orden de enlace de  $\text{Ge}\cdots\text{X}$ , de modo que la evidencia experimental está de acuerdo con el modelo de 3c-4e para la interacción  $\text{X}\cdots\text{Ge}-\text{Y}_{ax}$ . Además de los factores electrónicos mencionados en este modelo, también debe tomarse en cuenta que el átomo de azufre posee una mayor flexibilidad que el oxígeno, lo cual favorece el acercamiento a la geometría de bipirámide trigonal ideal.

Los compuestos precursores GeO y GeS también presentan una geometría de bipirámide trigonal alrededor del átomo de germanio. Para GeS la suma de los ángulos es  $\Delta\Sigma(\theta)=54.2^\circ$ , mientras que para GeO es de  $62.7^\circ$ . De acuerdo a estos datos, la geometría en GeO se acerca más a la

bipirámide trigonal ideal, lo cual está de acuerdo con el hecho de que el enlace transanular  $\text{Ge}\cdots\text{O}$  (OE 0.2038) sea más fuerte que el enlace  $\text{Ge}\cdots\text{S}$  (OE 0.0890). Para estos compuestos, se mantiene la tendencia de que al aumentar el orden del enlace transanular, la geometría se acerca a la bipirámide trigonal ideal. Sin embargo, en este caso, el orden de enlace es mayor para  $\text{Ge}\cdots\text{O}$  que para  $\text{Ge}\cdots\text{S}$ , contrario a la tendencia observada para los sistemas espirocíclicos que se estudian en este trabajo.

### g. 2. Conformación del anillo de ocho miembros

Para los tres germanocanos cuya estructura cristalina fue determinada (GeOOS, GeOSS y GeSOS) se observa que el anillo de ocho miembros adopta una conformación de bote-silla.

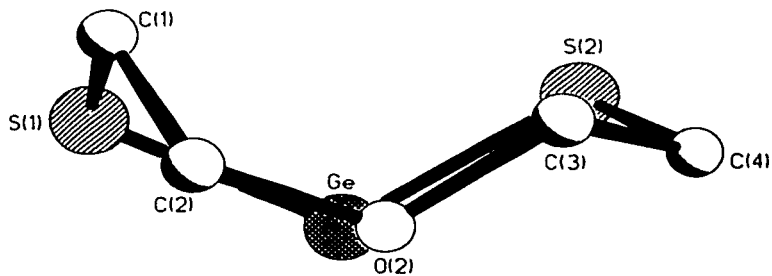


Figura 34. Conformación del anillo de ocho miembros en GeOOS

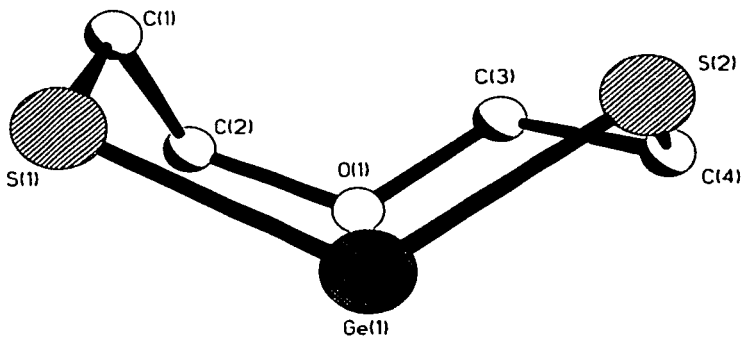


Figura 35. Conformación del anillo de ocho miembros en GeOSS

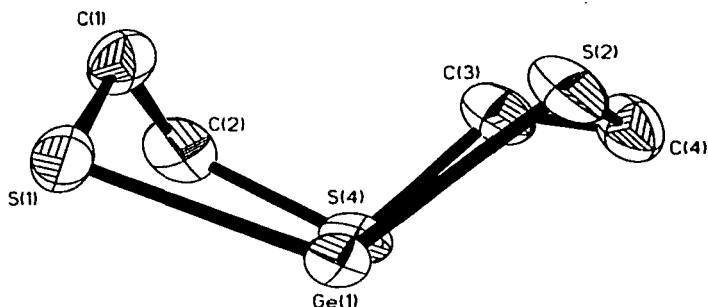


Figura 36. Conformación del anillo de ocho miembros en GeSOS

La Tabla 8 presenta los ángulos de torsión correspondientes a los tres compuestos ya mencionados.

Fragmento	GeOOS	Fragmento	GeOSS	Fragmento	GeSOS
S(2)-Ge-S(1)-C(1)	-55.5°	S(2)-Ge-S(1)-C(1)	52.2°	S(2)-Ge-S(1)-C(1)	48.5°
S(1)-Ge-S(2)-C(4)	98.9°	S(1)-Ge-S(2)-C(4)	-99.2°	S(1)-Ge-S(2)-C(4)	-101.1°
Ge-S(1)-C(1)-C(2)	-47.3°	Ge-S(1)-C(1)-C(2)	50.2°	Ge-S(1)-C(1)-C(2)	63.1°
Ge-S(2)-C(4)-C(3)	-56.2°	Ge-S(2)-C(4)-C(3)	60.0°	C(3)-C(4)-S(2)-Ge	58.1°
C(3)-O(2)-C(2)-C(1)	85.8°	C(3)-O(1)-C(2)-C(1)	-84.1°	C(1)-C(2)-S(4)-C(3)	-71.5°
S(1)-C(1)-C(2)-O(2)	58.0°	S(1)-C(1)-C(2)-O(1)	-60.7°	S(1)-C(1)-C(2)-S(4)	-59.9°
C(2)-O(2)-C(3)-C(4)	-156.7°	C(2)-O(1)-C(3)-C(4)	151.0°	C(2)-S(4)-C(3)-C(4)	133.5°
S(2)-C(4)-C(3)-O(2)	62.7°	S(2)-C(4)-C(3)-O(1)	-62.3°	S(4)-C(3)-C(4)-S(2)	-67.4°

Tabla 8. Ángulos de torsión

Todos los compuestos sintetizados presentan una conformación BS para el anillo de ocho miembros. Esta tendencia se observa en todos los compuestos análogos ( $\text{Ge}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{O}]_2$ ,  $\text{Ge}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{S}]_2$ ,  $\text{GeO}$  y  $\text{GeS}$ ) reportados en la literatura. Esta tendencia se observa también en los compuestos análogos de estaño,  $\text{Sn}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{O}]_2$  (0.1037 y 0.0654) y  $\text{Sn}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{S}]_2$  (0.1277, 0.0745). Sin embargo, para el compuesto  $\text{SnO}$  se observa una conformación SS, mientras que  $\text{SnS}$  adopta la conformación BS. Esta tendencia no puede explicarse a través de la magnitud de la interacción transanular  $\text{Sn}\cdots\text{X}$ , donde  $\text{OE Sn}\cdots\text{S}$  (0.31) es igual al  $\text{OE}$  calculado para  $\text{Sn}\cdots\text{O}$  (0.31).

### g.3. Conformación del anillo de cinco miembros

En todos los casos se observa que el anillo de cinco miembros adopta una conformación de sobre.

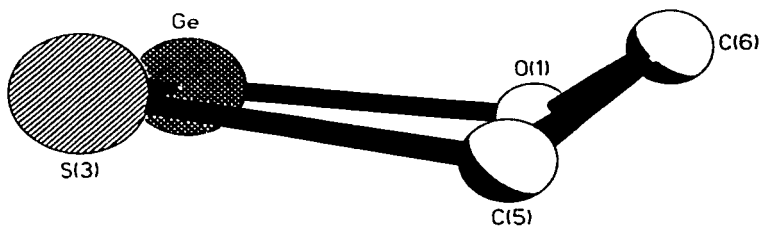


Figura 37. Anillo de cinco miembros en GeOOS

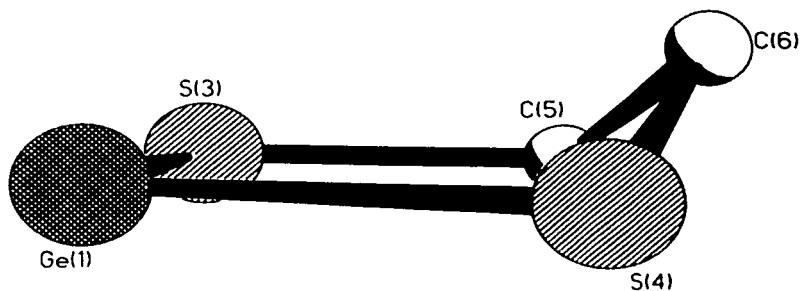


Figura 38. Anillo de cinco miembros en GeOSS

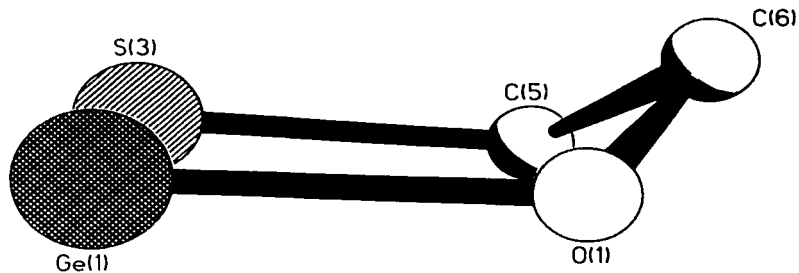


Figura 39. Anillo de cinco miembros en GeSOS

#### g.4. Estructura cristalina de GeSS

La Tabla 9 contiene las distancias y ángulos de enlace para la estructura cristalina de este compuesto. En la celda cristalina de este compuesto se observa la presencia de interacciones intermoleculares entre dos átomos de azufre de dos moléculas vecinas.

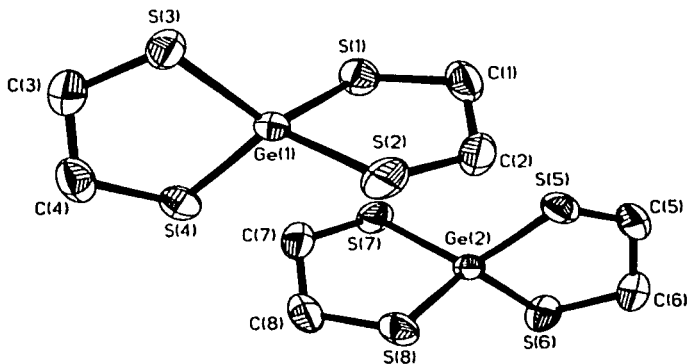


Figura 40. Estructura cristalina del compuesto GeSS

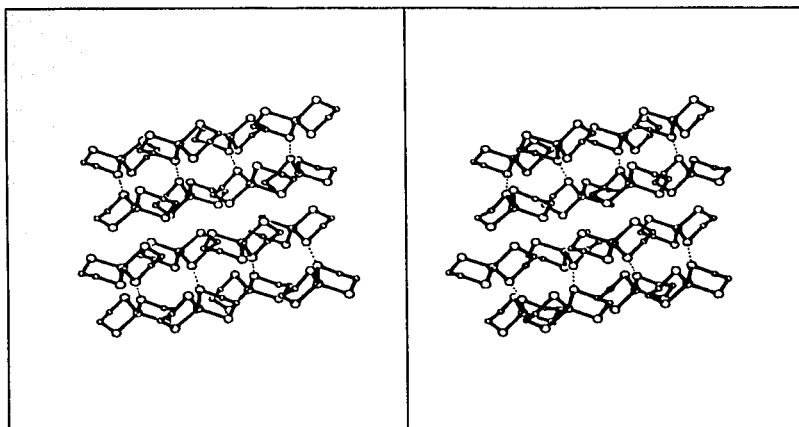


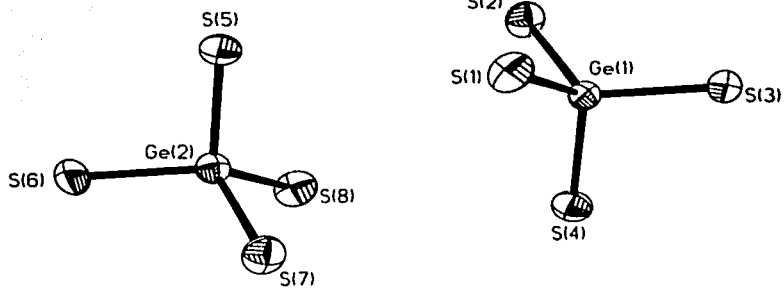
Figura 41. Celda cristalina del compuesto GeSS



<b>GeSS</b>			
<b>(a) Poliedros de coordinación</b>			
<b>Distancias de enlace (Å)</b>			
Ge(1)-S(1)	2.193(2)	Ge(2)-S(6)	2.206(2)
Ge(1)-S(2)	2.200(3)	Ge(2)-S(5)	2.194(2)
Ge(1)-S(3)	2.202(2)	Ge(2)-S(8)	2.188(2)
Ge(1)-S(4)	2.192(3)	Ge(2)-S(7)	2.198(3)
<b>Ángulos de enlace (°)</b>			
S(1)-Ge-S(2)	98.58(10)	S(6)-Ge-S(5)	98.49(10)
S(1)-Ge-S(3)	119.66(10)	S(6)-Ge-S(8)	120.29(11)
S(1)-Ge-S(4)	109.15(11)	S(6)-Ge-S(7)	111.36(11)
S(2)-Ge-S(3)	112.60(10)	S(5)-Ge-S(8)	108.87(11)
S(2)-Ge-S(4)	118.80(11)	S(5)-Ge-S(7)	120.14(11)
S(3)-Ge-S(4)	99.23(10)	S(8)-Ge-S(7)	99.06(10)
<b>(c) Anillo de cinco miembros</b>			
<b>Distancias de enlace (Å)</b>			
S(1)-C(1)	1.815(10)	S(6)-C(6)	1.816(9)
C(1)-C(2)	1.461(13)	C(6)-C(5)	1.510(12)
C(2)-S(2)	1.823(10)	C(5)-S(5)	1.801(9)
S(3)-C(3)	1.797(9)	S(8)-C(8)	1.798(10)
C(3)-C(4)	1.492(13)	C(8)-C(7)	1.514(13)
C(4)-S(4)	1.845(10)	C(7)-S(7)	1.807(9)
<b>Ángulos de enlace (°)</b>			
Ge(1)-S(1)-C(1)	95.8(3)	Ge(2)-S(6)-C(6)	94.8(3)
S(1)-C(1)-C(2)	112.7(7)	S(6)-C(6)-C(5)	112.7(6)
C(1)-C(2)-S(2)	115.0(7)	C(6)-C(5)-S(5)	111.2(6)
C(2)-S(2)-Ge(1)	95.4(3)	C(5)-S(5)-Ge(2)	96.0(3)
Ge(1)-S(3)-C(3)	95.6(3)	Ge(2)-S(8)-C(8)	95.3(3)
S(3)-C(3)-C(4)	113.5(7)	S(8)-C(8)-C(7)	111.7(7)
C(3)-C(4)-S(4)	111.7(7)	C(8)-C(7)-S(7)	112.6(6)
C(4)-S(4)-Ge(1)	94.3(3)	C(7)-S(7)-Ge(2)	94.8(3)

**Tabla 9.** Distancias y ángulos de enlace para GeSS

La geometría alrededor del átomo de germanio es tetraédrica ( $\Delta\Sigma(9)=3.24^\circ$  y  $3.21^\circ$ ) para ambas moléculas, ya que las longitudes y ángulos de enlace en ellas no son significativamente distintos. En este compuesto también se observa que los anillos de cinco miembros adoptan una conformación de sobre.



**Figura 42.** Coordinación alrededor del átomo de Ge en GeSS

## h) CÁLCULOS TEÓRICOS<sup>28</sup>

Cualquier problema de estructura electrónica de la materia (sin correcciones relativistas) consiste en resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \quad (1)$$

donde  $\hbar$  es la constante de Planck entre  $2\pi$ .

En el caso de sistemas que no presentan interacciones dependientes del tiempo, el problema se reduce a resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Para un sistema aislado atómico o molecular de N-electrones en la aproximación de Born-Oppenheimer, es decir cuando consideramos que los núcleos están fijos (no se mueven), es la siguiente:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2)$$

donde E es la energía electrónica total,  $\Psi = \Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N)$  es la función de onda y  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano (en unidades atómicas),

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^N v(r_i) + \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3)$$

en donde

$$v(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (4)$$

es el potencial externo actuando sobre el electrón i, debido a los núcleos con carga  $Z_{\alpha}$ . Las coordenadas  $x_i$  del electrón i comprenden las coordenadas espaciales  $r_i$  y las coordenadas de espín  $s_i$ . La energía total del sistema es la energía electrónica más la energía de repulsión núcleo-núcleo

$$V_{nn} = \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (5)$$

en donde R es la distancia entre los núcleos, por lo tanto

$$\text{Energía}_T = W = E + V_{nn} \quad (6)$$

La ecuación (2) se debe resolver sujeto a ciertas condiciones a la frontera apropiadas. La  $\Psi$  debe ser "bien portada", es decir debe ser cuadrado integrable y doblemente diferenciable. Además  $\Psi$  al describir un sistema de electrones que son fermiones, debe ser antisimétrica ante el intercambio de dos electrones para cumplir con el principio de antisimetría de Pauli.

$$\Psi(1,2,3,\dots,N) = -\Psi(2,1,3,\dots,N) \quad (7)$$

Existen muchas soluciones independientes aceptables de (2) para un sistema: eigenfunciones  $\Psi_k$  con sus correspondientes eigenvalores  $E_k$ . Este conjunto es completo y además se debe tomar ortogonal y normalizado.

$$\int \Psi_k^* \Psi_l dx = \delta_{kl} \quad (8)$$

Los valores esperados de los observables se calculan con la expresión:

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{A} \Psi dx}{\int \Psi^* \Psi dx} = \frac{\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (9)$$

donde  $\hat{A}$  es el operador lineal hermitiano para el observable A.

Para la mayoría de los sistemas, la ecuación (2) no se puede resolver exactamente. Según el principio variacional, para un hamiltoniano exacto, cualquier función de prueba que cumpla con las características ya antes mencionadas, dará un valor de energía mayor o igual a la energía del estado basal ( $E_0$ ), cumpliéndose la igualdad solo cuando la función de prueba sea igual a la función que describe el estado basal

$$E_0 \leq \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi dx}{\int \Psi^* \Psi dx} = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (10)$$

Supongamos que proponemos una función de onda que sea un producto antisimétrico de N espín-orbitales ortonormales  $\psi_i(x)$ , cada uno de los cuales es un producto de un orbital espacial y una función de espín, el determinante de Slater será:

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_1) & \cdots & \psi_N(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) & \cdots & \psi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(x_N) & \psi_2(x_N) & \cdots & \psi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (11)$$

La aproximación de Hartree-Fock es el método por el cual se encuentra el conjunto de  $\psi_i(x)$  que minimiza (10) para esta función de onda determinantal (11).

La energía esta dada por:

$$E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (12)$$

donde

$$H_i = \int \psi_i^*(x) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(x) \right] \psi_i(x) dx \quad (13)$$

$$J_{ij} = \iint \psi_i(x_1) \psi_i^*(x_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^*(x_2) \psi_j(x_2) dx_1 dx_2 \quad (14)$$

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(x_1) \psi_j(x_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(x_2) \psi_j^*(x_2) dx_1 dx_2 \quad (15)$$

Todas las integrales son reales y  $J_{ij} \geq K_{ij} \geq 0$ . Las  $J_{ij}$  se llaman integrales coulombicas y las  $K_{ij}$  son las integrales de intercambio.

Cuando el átomo o la molécula en estudio tiene número par de electrones y es de capa cerrada, los N orbitales de (11) se fijan para que N/2 de ellos tengan un orbital espacial  $k$  y espín  $\alpha$  y N/2 de ellos tengan un orbital espacial  $k$  y espín  $\beta$ . Esto reduce el número de integrales a evaluar. A esta aproximación se le conoce como RHF (Hartree-Fock Restringido).

La implementación actual de la teoría de Hartree-Fock usualmente ocupa un conjunto fijo de funciones base para expresar los orbitales y expresar funciones de onda multielectrónicas.

Los cálculos se realizaron con el programa GAMESS<sup>29</sup> versión 6.2 optimizada para Pentium II / Win32. Se llevó acabo la optimización de cada una de las conformaciones sin restricciones de simetría. El método de cálculo empleado fue RHF (Hartree-Fock restringido). La base empleada para Ge fue BC(2d)<sup>30</sup> y para todos los demás elementos fue 6-31G(2d) <sup>31,32,33</sup>. Los exponentes de polarización utilizados fueron los denominados en el programa como de Dunning. Todos los demás parámetros utilizados que no se mencionaron, son los preestablecidos por el programa con excepción del tiempo total de la corrida, número de iteraciones en cada ciclo y el número total de conformaciones para encontrar un mínimo durante la optimización.

La numeración empleada en los cálculos se muestra en la figura 1, los átomos en las posiciones 1 y 9 siempre ocupan las posiciones axiales. En el Apéndice A se presentan las coordenadas cartesianas, una figura y algunos ángulos de enlace de las conformaciones (optimizadas) bote-bote, bote-silla y silla-silla de los siguientes compuestos: GeOOO, GeOOS, GeOSS, GeSOO, GeSOS y GeSSS

En la Tablas 10 y 11 se presentan las energías totales y relativas (E=0 para la conformación con menor energía) para cada una de las conformaciones calculadas.

Compuesto	BS	SS	BB
GeOSS	-3972.708522	-3972.707342	-3972.702911
GeOOS	-3650.051251	-3650.051013	-3650.045499
GeOOO	-3327.391016	-3327.386366	-3327.38663
GeSSS	-4295.364153	-4295.357876	-4295.35689
GeSOS	-3972.706646	-3972.701819	-3972.69967
GeSOO	-3650.046077	-3650.0349	-3650.037434

Tabla 10. Energías de los 6 Compuestos (Hartrees)

Compuesto	BS	SS	BB
GeOSS	0	0.74	3.52
GeOOS	0	0.15	3.61
GeOOO	0	2.92	2.75
GeSSS	0	3.94	4.56
GeSOS	0	3.03	4.38
GeSOO	0	7.01	5.42

Tabla 11. Energías Relativas(kcal/mol)

En los resultados anteriores se observa que la conformación más estable en todos los casos es la BS, pero la diferencia en energías no nos garantiza que pueda ser la única conformación observada experimentalmente.

En la Tabla 12 se muestran las distancias transanulares junto con el OE<sup>23</sup> respectivo.

	BS Ge5-X9	BS OE	SS Ge5-X9	SS OE	BB Ge5-X9	BB OE
GeOSS	2.84	0.04429962	2.774	0.0548858	2.72	0.06540335
GeOOS	2.704	0.06889061	2.658	0.07998711	2.598	0.09718965
GeOOO	2.668	0.07743191	2.602	0.09593565	2.503	0.13230309
GeSSS	3.407	0.0241396	3.374	0.02686953	3.219	0.04444368
GeSOS	3.301	0.03405571	3.246	0.04071365	3.132	0.05894948
GeSOO	3.289	0.0354087	3.112	0.06290425	3.062	0.07399119

**Tabla 12.** Distancias transanulares 1-5(Å) y OE

Como se puede observar en la tabla anterior la interacción transanular más fuerte siempre la presenta la conformación BB y la más pequeña la BS. Se observa la tendencia de que para un mismo átomo donador, la interacción transanular aumenta cuando el ligante en posición axial (trans) es más electronegativo, como se observa experimentalmente. También se observa que la interacción transanular Ge-O es más fuerte que la Ge-S para todos los análogos, lo que contradice lo observado experimentalmente.

La base empleada para Ge en el cálculo es la base más grande para ese átomo en el programa. Para los demás átomos se escogió una base que se sabe da buenos resultados<sup>34</sup>. El método de cálculo empleado se escogió por ser la mejor aproximación de acuerdo a los recursos computacionales con los que contábamos, aunque se sabe que este método no toma en cuenta la correlación, que es necesaria para una óptima descripción del enlace. Debido a lo anterior y a que los cálculos presentan resultados contradictorios a los resultados experimentales, no se tomarán en cuenta para las conclusiones finales del trabajo.

## CONCLUSIONES

- Se llevó a cabo la síntesis y caracterización de cinco compuestos espirocíclicos: GeOOS, GeOSS, GeSOO, GeSOS, y GeSSS. Adicionalmente se obtuvo el compuesto GeSS como subproducto, identificado por difracción de rayos X y espectrometría de masas.
- Se obtuvieron estructuras cristalinas para los compuestos GeOOS, GeOSS y GeSOS. En todos los compuestos se observa una geometría de bipirámide trigonal alrededor del átomo de germanio. Dicha geometría está definida por los enlaces ecuatoriales a S(1), S(2) y S(3) y los enlaces axiales  $\text{Ge}\cdots\text{X}$  ( $\text{X}=\text{O}, \text{S}$ ) y  $\text{Ge}-\text{Y}_{\text{ax}}$  ( $\text{Y}_{\text{ax}}=\text{O}, \text{S}$ ).
- Los anillos de ocho miembros en los compuestos GeOOS, GeOSS y GeSOS adoptan una conformación de bote-silla. Los anillos de cinco miembros adoptan una conformación de sobre.
- La electronegatividad del átomo en posición axial ( $\text{Y}_{\text{ax}}$ ), ya sea O ó S, es un factor determinante de la magnitud del enlace transanular. Esta observación está de acuerdo con el modelo propuesto para estas interacciones (3c-4e).
- Para el mismo átomo en posición axial, la fuerza del enlace transanular está determinada por la capacidad donadora del átomo en posición  $\eta$  ( $\text{X}=\text{O}, \text{S}$ ). Así, hemos observado que la magnitud del enlace transanular es mayor cuando el átomo donador es azufre, que cuando es oxígeno.
- De acuerdo al modelo de enlace propuesto, la existencia del enlace transanular  $\text{Ge}\cdots\text{X}$  y del enlace  $\text{Ge}-\text{Y}$  axial promueven la pentacoordinación del átomo de germanio. De este modo, mientras mayor sea el orden de enlace para ambas interacciones, más cercana es la geometría alrededor del germanio a una bipirámide trigonal.
- La magnitud del enlace transanular  $\text{Ge}\cdots\text{O}$  en el compuesto GeOSS es menor que la observada en el sistema análogo SnOSS que contiene interacción  $\text{Sn}\cdots\text{O}$ . Esta observación está de acuerdo con la tendencia observada para otros sistemas que contienen una interacción transanular del mismo tipo. Esta tendencia se atribuye a una disminución en la energía del orbital LUMO al aumentar el número atómico del metal central, lo cual facilita el ataque por parte del orbital HOMO del nucleófilo X.
- No puede decirse que la magnitud del enlace transanular sea un factor determinante para la conformación adoptada por el anillo de ocho miembros.



- **Estos sistemas no pueden ser modelados correctamente mediante el método de Hartree-Fock Restringido.**

## REFERENCIAS

1. Moss, G.P., *Pure. Appl. Chem.*, 1999, **71**, 531-538
2. Powell, W.H., *Pure. Appl. Chem.*, 1983, **55**, 409-416.
3. IUPAC, *Nomenclature of Organic Chemistry, Sections A, B, C, D, E, F and H*, 1979, Pergamon Press, Oxford, 1979.
4. IUPAC, *A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds, Recommendations 1993*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1993.
5. Cea-Olivares, R., García-Montalvo, V., Muñoz-Hernández, M.A., Jiménez-Sandoval, O., *Main Group Chem. News.*, 1996, **4**, 20
6. Kolb, U., Beuter, M., Dräger, M., *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 4522
7. Guttman, H.J., Dräger, M., *J. Organomet. Chem.* 1981, **212**, 171
8. Kolb, U., Beuter, M., Gerner, M., Dräger, M., *Organometallics*, 1994, **13**, 4413
9. Dräger, M., *Z. anorg. allg. Chem.*, 1976, **423**, 53
10. Dräger, M., *Z. anorg. allg. Chem.*, 1977, **428**, 243
11. Dräger, M., *Chem. Ber.*, 1975, **108**, 1712
12. Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S., Engel, R.G., *Organic Laboratory Techniques, A Microscale Approach.*, Saunders Collage Publishing., U.S.A., 1995. p.p. 852-854, 871-878.
13. Zickgraf, A., Beuter, M., Kolb, U., Dräger, M., *Inorg. Chim. Acta*, 1998, **275-276**, 203
14. Chen, D.H., Chiang, H.C., *Polyhedron*, 1995, **14**, 687
15. Sternhell, S., Kalman, J.R., *Organic Structures from Spectra.*, John Wiley & Sons, L.T.D., Great Britain, 1988. p.p. 19-27.
16. Chen, D.H., Chiang, H.C., *Inorg. Chim. Acta*, 1993, **208**, 99
17. Pastor, S.D., Huang, V., Nabi Rahni, D., Koch, S.A., Hsu, H.F., *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 5966
18. Thompson, T., Pastor, S.D., Rihs, G., *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 4163
19. Dräger, M., *Z. anorg. allg. Chem.*, 1985, **522**, 48
20. Dräger, M., Engler, R., *Chem. Ber.*, 1975, **108**, 17
21. Jolly, W.L. *The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds.*, Prentice-Hall, U.S.A., 1970. p.p. 114-121.
22. Breiteringer, D.K., Grützner, T., *J. Molec. Structure.*, 1997, **408/409**, 383
23. Friebolin, H., *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy.*, Wiley-VCH, Germany., 1998. p.p. 124,125.
24. Ladd, M.F.C., *Structure determination by x-ray crystallography.*, Plenum Press, U.S.A., 1993
25. Pauling, L., *The Nature of the Chemical Bond.*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 3ra. ed., 1960. Capitulo 7.

26. Beuter, M., Kolb, U., Zickgraf, A., Bräu, E., Bletz, M., Dräger, M., *Polyhedron* 1997, **16**, 4005-4015.
27. Cea-Olivares, R., et. al., resultados no publicados.
28. Parr, G., Yang W., *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, U.S.A., 1998, Capítulo 1
29. M.W. Schmidt, K. K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su., T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* 1993, **14**, 1347-1363
30. P. Blaudeau, M.P. McGrath, L.A. Curtiss, L. Radom, *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**, 5016-5021
31. Ditchfield, W.J. Hehre, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1971, **54**, 724-728
32. J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, 2257-2261
33. M. M. Francl, W. J. Pietro, W. H. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**, 3654-3665
34. Levine, I., *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, U.S.A., 5ta. ed., 2000, Capítulo 17

## **Apéndices**

### **Apéndice A: Parámetros Estructurales Calculados**

### **Apéndice B: Espectros**

### Apéndice A. Parámetros Estructurales Calculados

GeOOO

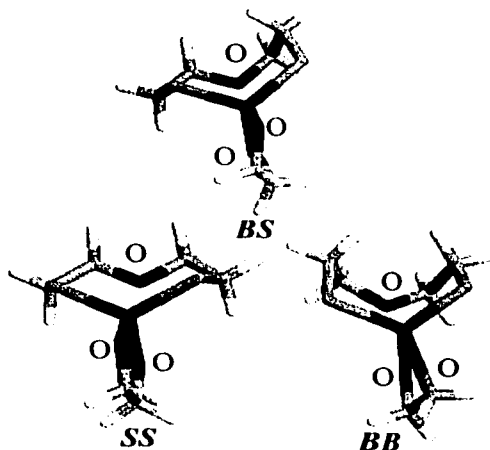


Figura 43. Conformaciones optimizadas del GeOOO

X1=O1, X4=O4, X9=O9

Átomo	x	y	z
Ge5	5.6059159438	1.7144372995	9.3232228309
S6	7.6033120255	2.4550495064	9.8785979453
S12	3.9762416740	1.9897044735	10.7904229961
O4	5.0410731818	1.9362424292	7.6666826021
O1	5.8916579149	-0.0148659266	9.0877412120
O9	5.2171515726	4.3533856837	9.2686113615
C7	7.2397166672	4.1204509368	10.5415743371
C11	3.1845946707	3.4895510780	10.0957174679
C8	6.4400112694	4.9690265582	9.5698398370
C10	4.1256332538	4.6744013094	10.0867898645
C2	5.2611514338	-0.4248491949	7.9009823082
C3	5.2771371852	0.7580821113	6.9313992225
H7A	6.7257134502	4.0176308034	11.4905626020
H7B	8.2050270317	4.5781782884	10.7320992806
H11A	2.8316930722	3.2749343667	9.0948568382
H11B	2.3278555633	3.6963197278	10.7278524618
H8A	6.2706885313	5.9620024891	9.9833258306
H8B	6.9755402979	5.0769906645	8.6345898533
H10A	3.6210628013	5.5534093612	9.6868587217
H10B	4.4518930054	4.8974898189	11.0990998173
H2A	4.2364815951	-0.7257101628	8.1149914355
H2B	5.7914472932	-1.2797953207	7.4933871039
H3A	4.5109914105	0.6598402435	6.1686125539
H3B	6.2456499252	0.8296340252	6.4394137758

Tabla 13. Coordenadas cartesianas (Å) para GeOOO-BS

Átomo	X	y	z
Ge5	-0.5874768636	-0.0586478715	-0.3556033909
O1	-2.2311153495	-0.2583248968	-0.9600425133
O4	-1.0704835465	-0.1456833227	1.3306032031
S12	0.4925208537	-1.8520534961	-1.0737639384
S6	0.0074003210	1.9712316735	-1.0071094776
C2	-3.1610626807	-0.3933982364	0.0788583352
C3	-2.4594162512	-0.3227036690	1.4673363601
C11	1.7109538418	-2.0764625950	0.2762248962
C7	1.1160785755	2.4482939675	0.3715128307
C8	2.2873792533	1.5024223348	0.5137239268
C10	2.5991532969	-0.8653399906	0.4513333083
O9	1.7640182144	0.2228359224	0.7211140224
H7A	0.5428397007	2.4857700504	1.2897116501
H7B	1.4662335015	3.4489505447	0.1436422200
H8A	2.9093545247	1.7921099898	1.3605193530
H8B	2.8964008909	1.5171287555	-0.3867005410
H11A	2.3039739668	-2.9426829114	0.0043196106
H11B	1.1829828339	-2.2963511132	1.1959462765
H10A	3.1730121112	-0.6821935107	-0.4537493640
H10B	3.2916094359	-1.0183951355	1.2790907961
H2A	-3.6749681833	-1.3437695821	-0.0335024151
H2B	-3.8997690815	0.3982318705	-0.0085977735
H3A	-2.8540973582	0.5052645265	2.0488189885
H3B	-2.6339872997	-1.2373848061	2.0261901642

Tabla 14. Coordenadas cartesianas (Å) para GeOO-SB

Átomo	X	y	z
Ge5	-0.5327120549	-0.1922898027	-0.1498239320
O1	-2.1547853069	-0.2687493371	-0.8592586245
O4	-1.1772511474	0.1337963245	1.4609342335
S12	0.3230996064	-2.1808195156	-0.5664885168
S6	0.4024694971	1.5441802682	-1.1604927087
C2	-3.0907994706	0.2477477115	0.0500158445
C3	-2.5736361717	-0.0323519364	1.4614129751
C11	2.1019984144	-1.7994238551	-0.4002726369
C7	2.0515659832	1.7068532800	-0.3816804394
C8	2.0689165496	1.2425640364	1.0625182908
C10	2.4254071355	-1.1510628093	0.9358203124
O9	1.5732233890	-0.0627300172	1.1964915783
H7A	2.3045809906	2.7609768598	-0.4264456335
H7B	2.7799385538	1.1697041276	-0.9778977078
H8A	1.4193632131	1.8656768738	1.6640263145
H8B	3.0771273421	1.3021809816	1.4674022599
H11A	2.4069730278	-1.1785399594	-1.2341128372
H11B	2.6261037204	-2.7457769061	-0.4831029687
H10A	3.4640158864	-0.8277863999	0.9578307852
H10B	2.2718482834	-1.8643483756	1.7369949978
H2A	-4.0537160835	-0.2234744988	-0.1209780860
H2B	-3.2017172452	1.3200381303	-0.1064619900
H3A	-3.0105432730	0.6462643937	2.1876368660
H3B	-2.8143273787	-1.0526660056	1.7564034121

Tabla 15. Coordenadas cartesianas (Å) para GeOO-BB

	BS	SS	BB
Ge5-X1	1.768	1.763	1.772
X1-C2	1.405	1.401	1.403
C2-C3	1.530	1.557	1.529
C3-X4	1.409	1.407	1.406
Ge5-X4	1.764	1.756	1.765
Ge5-S6	2.201	2.213	2.216
Ge5-S12	2.210	2.213	2.205
S12-C11	1.833	1.832	1.827
C10-C11	1.513	1.512	1.520
X9-C10	1.401	1.398	1.407
X9-C8	1.402	1.398	1.403
C8-C7	1.518	1.512	1.517
C7-S6	1.829	1.832	1.831
Ge5-X9	2.668	2.602	2.503
X1-Ge5-X4	92.85	93.85	92.24
S12-Ge5-X4	111.82	113.93	118.74
S12-Ge5-S6	117.36	121.10	117.18
S6-Ge5-X1	102.47	104.69	103.74
X9-Ge5-X1	171.12	175.61	171.03
X9-Ge5-X4	79.03	81.75	78.86
X9-Ge5-S12	77.46	77.34	79.73
X9-Ge5-S6	78.73	77.27	81.36
Ge5-X1-C2	108.98	112.06	109.59
X1-C2-C3	107.76	110.96	107.76
X4-C3-C2	108.31	111.34	108.29
Ge5-X4-C3	109.35	111.78	109.94
C11-S12-Ge5	99.72	100.64	99.93
C7-S6-Ge5	102.56	100.37	104.81
C10-C11-S12	111.99	112.20	112.10
C8-C7-S6	112.44	112.12	112.83
X9-C10-C11	107.97	107.15	111.35
C7-C8-X9	110.59	107.25	111.82
C8-X9-C10	116.96	117.40	119.22

**Tabla 16.** Distancias(Å) y ángulos de enlace(°) para GeOOO

GeOOS

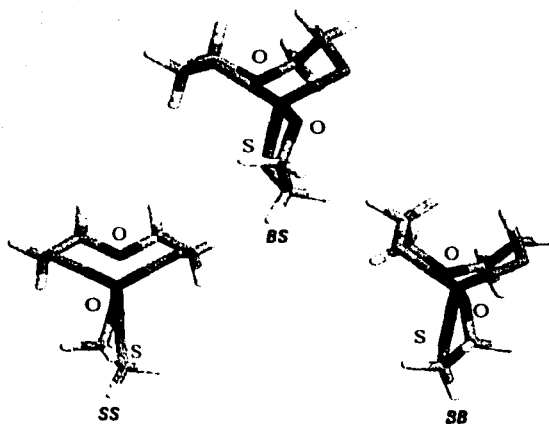


Figura 44. Conformaciones optimizadas del GeOOS

X1=O1, X4=S4, X9=O9

Atomo	x	y	z
Ge5	5.5908934113	1.8105541598	9.2280756238
S6	7.5850631376	2.5181619512	9.8650348971
S12	3.9911437320	2.0164855401	10.7532731872
S4	4.9343802090	2.1649793024	7.1465792388
O1	5.8805050176	0.0754749876	9.0096105751
O9	5.1802146679	4.4809231079	9.3265534778
C7	7.2142373245	4.1618363246	10.5765038951
C11	3.1820658903	3.5594264692	10.1933886028
C8	6.4236973507	5.0534794633	9.6353408067
C10	4.1246714718	4.7438186488	10.2123915531
C2	5.2382049599	-0.4781721952	7.8979962936
C3	5.3762353673	0.4364918779	6.6845444025
H7A	6.6967683188	4.0282615832	11.5195343232
H7B	8.1795846710	4.6108520011	10.7873213491
H11A	2.7720957701	3.4098548915	9.2018368772
H11B	2.3591660889	3.7302841218	10.8792370468
H8A	6.2823468627	6.0389230197	10.0771729908
H8B	6.9512866066	5.1738203972	8.6972853200
H10A	3.6036322124	5.6452435722	9.8916461651
H10B	4.4965424033	4.9045705630	11.2202320467
H2A	4.1846721288	-0.6469857959	8.1142763573
H2B	5.6989717170	-1.4390520486	7.6869182183
H3A	4.7147177884	0.1279618842	5.8829451339
H3B	6.3965436620	0.4343467429	6.3195338779

Tabla 17. Coordenadas cartesianas (Å) para GeOOS-BS



Atomo	X	y	z
Ge5	-0.4865993335	0.0854300815	-0.4143709841
O1	-2.0504969449	0.0782401234	-1.2524515678
S4	-1.3252742212	-0.1715214411	1.6147589877
S12	0.5591317404	-1.7040792256	-1.2129029199
S6	0.3299174014	2.0911056112	-0.8867506168
C2	-3.0879875342	-0.4789761655	-0.4992354865
C3	-3.0348164904	0.0159327452	0.9440255073
C11	1.6274770696	-2.1444687836	0.2066756399
C7	1.3805477286	2.3901846760	0.5839448385
C8	2.4625907041	1.3455744841	0.7514275568
C10	2.5929158922	-1.0353417909	0.5648409188
O9	1.8368446575	0.1002428403	0.8770884712
H7A	0.7528460942	2.4370186610	1.4655570455
H7B	1.8281953093	3.3666453462	0.4332702259
H8A	3.0547037197	1.5555841163	1.6420748471
H8B	3.1225400223	1.3467649598	-0.1119398163
H11A	2.1747652679	-3.0315982459	-0.0932636911
H11B	1.0044705828	-2.4018187568	1.0551009003
H10A	3.2512189550	-0.8271626521	-0.2743194241
H10B	3.2017442003	-1.3235504363	1.4216366333
H2A	-3.0286322511	-1.5659145390	-0.5171707074
H2B	-4.0303696813	-0.1833731281	-0.9517317591
H3A	-3.3059098553	1.0632864768	0.9993717391
H3B	-3.7011772785	-0.5565663359	1.5793417641

Tabla 18. Coordenadas cartesianas (A) para GeOOS-SS

Atomo	X	y	z
Ge5	-0.4367637857	-0.1435166830	-0.2370685214
O1	-1.9515198803	-0.2377992768	-1.1573072816
S4	-1.4339711930	0.1785057830	1.7120699278
S12	0.5027853142	-2.1118208175	-0.6154641889
S6	0.5817861809	1.5982435938	-1.1724915851
C2	-3.0776699708	0.2669954466	-0.5010437293
C3	-3.0840675258	-0.1485365736	0.9664220179
C11	2.2517450268	-1.7634519209	-0.2169015112
C7	2.2314213473	1.6837762215	-0.3857772909
C8	2.2241103614	1.2958331786	1.0814163097
C10	2.4354436219	-1.1180741809	1.1474272635
O9	1.6477250557	0.0360297503	1.3029968626
H7A	2.5478948948	2.7178298288	-0.4778244131
H7B	2.9285358686	1.0799700121	-0.9534571081
H8A	1.6235396858	1.9989236637	1.6453642255
H8B	3.2373449257	1.3157890107	1.4787992032
H11A	2.6823789060	-1.1644441752	-1.0093242197
H11B	2.7529255548	-2.7262080381	-0.2253931102
H10A	3.4844792764	-0.8766618497	1.3091176851
H10B	2.1209737583	-1.8067606256	1.9222399432
H2A	-3.9606177457	-0.1254429629	-0.9979609493
H2B	-3.1018488747	1.3530306832	-0.5744743495
H3A	-3.8215444078	0.4131073201	1.5285729293
H3B	-3.2994326004	-1.2063176516	1.0644460758

Tabla 19. Coordenadas cartesianas (A) para GeOOS-BB

	BS	SS	BB	BS(exp)
Ge5-X1	1.773	1.774	1.775	1.796
X1-C2	1.398	1.398	1.398	1.430
C2-C3	1.526	1.527	1.525	1.512
C3-X4	1.843	1.846	1.840	1.824
Ge5-X4	2.211	2.211	2.213	2.2047
Ge5-S6	2.210	2.216	2.224	2.2059
Ge5-S12	2.220	2.221	2.214	2.2134
S12-C11	1.830	1.830	1.827	1.815
C10-C11	1.514	1.513	1.520	1.493
X9-C10	1.403	1.400	1.406	1.434
X9-C8	1.403	1.399	1.403	1.432
C8-C7	1.518	1.513	1.518	1.499
C7-S6	1.829	1.832	1.830	1.810
Ge5-X9	2.704	2.658	2.598	2.492
X1-Ge5-X4	95.13	95.66	94.58	95.37
S12-Ge5-X4	114.70	114.52	118.11	114.70
S12-Ge5-S6	115.00	118.62	115.47	117.97
S6-Ge5-X1	101.63	103.16	102.38	98.22
X9-Ge5-X1	174.95	179.12	174.75	176.20
X9-Ge5-X4	80.26	83.47	80.18	81.49
X9-Ge5-S12	76.93	76.56	79.76	80.20
X9-Ge5-S6	79.06	77.09	80.08	81.65
Ge5-X1-C2	114.24	113.66	115.15	111.4
X1-C2-C3	110.69	110.75	110.90	111.1
X4-C3-C2	109.95	110.05	109.74	110.2
Ge5-X4-C3	90.83	90.35	91.22	91.53
C11-S12-Ge5	100.76	100.94	101.50	99.5
C7-S6-Ge5	102.53	100.83	105.59	101.5
C10-C11-S12	112.37	112.30	113.10	111.5
C8-C7-S6	113.09	112.72	113.54	112.3
X9-C10-C11	108.30	107.63	112.34	107.1
C7-C8-X9	110.98	107.73	112.59	110.8
C8-X9-C10	116.83	117.42	119.30	113.3

**Tabla 20.** Distancias(A) y ángulos de enlace(\*) para GeOOS

GeOSS

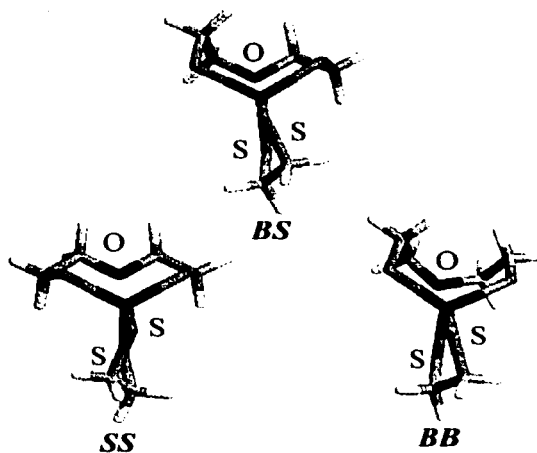


Figura 45. Conformaciones optimizadas del GeOSS

X1=S1, X4=S4, X9=O9

Átomo	x	y	z
Ge5	4.2539861625	1.9799704236	13.1779456783
S6	5.6320218771	1.7132048950	11.4592823180
S12	5.2091417322	1.6359479288	15.1603942119
S4	2.2451824039	1.0435840116	13.0393802963
S1	3.6444620270	4.1104611541	13.0351744858
O9	4.8506215936	-0.7956151439	13.2432978110
C7	6.5803104129	0.2118581490	11.8973702014
C8	5.7032861440	-1.0018376690	12.1510677037
C10	5.3721498753	-1.0756325654	14.5132441748
C11	4.7673979053	-0.1062446944	15.5057439427
C3	1.3226226126	2.6041659307	12.7427593894
C2	1.9009051371	3.7872423521	13.5053626889
H7A	7.2267296261	0.0264170964	11.0450357589
H7B	7.2113221160	0.4301290517	12.7509928536
H8A	5.0696679895	-1.1926355630	11.2937184544
H8B	6.3229131428	-1.8825438672	12.3180454103
H10A	6.4544615045	-0.9829677455	14.5185661373
H10B	5.1168904491	-2.0988429262	14.7884758960
H11A	5.1460953599	-0.3106000183	16.5019519980
H11B	3.6886612154	-0.2037219333	15.5279352653
H3A	1.3164529143	2.8051138830	11.6787276248
H3B	0.3034785260	2.4142528735	13.0648574239
H2A	1.8433111888	3.6255084105	14.5751364920
H2B	1.3505967841	4.6909030862	13.2633939335

Tabla 21. Coordenadas cartesianas (Å) para GeOSS-BS

Atomo	X	y	z
Ge5	-0.3238558517	0.1751748534	-0.4404051216
S1	-2.3864734111	0.3024360753	-1.2725416103
S4	-0.8224700148	-0.0020077486	1.7148312598
S12	0.5358733903	-1.7096200265	-1.2660025977
S6	0.6636036178	2.0890344486	-1.0078410747
C2	-3.1602677315	-0.4252703603	0.2254796496
C3	-2.6357234769	0.2168480699	1.5017514711
C11	1.7534012025	-2.1983946683	0.0106400548
C7	1.8752833268	2.3199833837	0.3466202934
C8	2.9066202898	1.2147208950	0.4091557828
C10	2.8421414464	-1.1677179894	0.2130320327
O9	2.2279353361	0.0145462249	0.6342415340
H7A	1.3436547917	2.4034973342	1.2866577950
H7B	2.3582206031	3.2700865315	0.1434457655
H8A	3.6112030273	1.4036882832	1.2195867073
H8B	3.4600652612	1.1661136733	-0.5249808506
H11A	2.1834755235	-3.1315909314	-0.3379442539
H11B	1.2333200907	-2.3926716312	0.9411301723
H10A	3.3808382026	-1.0026928390	-0.7165111603
H10B	3.5506053066	-1.5113112794	0.9674291539
H2A	-2.9926173361	-1.4956517533	0.2315851180
H2B	-4.2262082784	-0.2444180507	0.1300631947
H7A	-2.8607424879	1.2757641325	1.5152987209
H7B	-3.0940661819	-0.2473925289	2.3695792031

Tabla 22. Coordenadas cartesianas (A) para GeOSS-SS

Atomo	X	y	z
Ge5	-0.3648616683	-0.2632164813	-0.1814430414
S1	-2.3202348067	-0.4656021240	-1.2218390861
S4	-1.1327496168	0.1836981324	1.8552822361
S12	0.6518076043	-2.2179913645	-0.4558479881
S6	0.6304574136	1.4401159039	-1.2250356763
C2	-3.2907360335	0.3858050098	0.0811712914
C3	-2.9067107550	-0.0883833578	1.4745377612
C11	2.4105233204	-1.7519120788	-0.2892170748
C7	2.2958880574	1.6443698392	-0.4896392018
C8	2.3734874063	1.3126909446	0.9893185154
C10	2.7305409064	-1.0749164245	1.0352171580
O9	1.9031900786	0.0293284315	1.2903942319
H7A	2.5450440885	2.6917334166	-0.6287347434
H7B	3.0082407531	1.0651745524	-1.0640776594
H8A	1.7490244975	1.9943683726	1.5535529562
H8B	3.3999447552	1.4247123086	1.3369715767
H11A	2.6937564235	-1.1439104824	-1.1385079793
H11B	2.9648829173	-2.6831091752	-0.3549205041
H10A	3.7767865239	-0.7719695314	1.0535537404
H10B	2.5662717554	-1.7732965859	1.8472601826
H2A	-4.3320178908	0.1531918410	-0.1181353728
H2B	-3.1531975144	1.4559934233	-0.0151037540
H3A	-3.4628010216	0.4673337915	2.2232440050
H3B	-3.1301784210	-1.1416091575	1.5918987200

Tabla 23. Coordenadas cartesianas (A) para GeOSS-BB

	BS	SS	BB	BS(exp)
Ge5-X1	2.221	2.228	2.224	2.227
X1-C2	1.835	1.836	1.834	1.806
C2-C3	1.522	1.522	1.521	1.499
C3-X4	1.837	1.839	1.835	1.818
Ge5-X4	2.221	2.219	2.222	2.216
Ge5-S6	2.219	2.227	2.232	2.208
Ge5-S12	2.227	2.230	2.220	2.208
S12-C11	1.830	1.831	1.827	1.793
C10-C11	1.513	1.513	1.521	1.509
X9-C10	1.401	1.397	1.403	1.428
X9-C8	1.401	1.397	1.400	1.430
C8-C7	1.519	1.513	1.518	1.499
C7-S6	1.829	1.832	1.832	1.808
Ge5-X9	2.840	2.774	2.720	2.617
X1-Ge5-X4	98.76	99.17	98.24	97.62
S12-Ge5-X4	112.23	112.25	116.65	113.66
S12-Ge5-S6	113.86	117.45	114.20	114.06
S6-Ge5-X1	103.65	105.44	104.05	100.52
X9-Ge5-X1	175.50	179.13	174.97	173.36
X9-Ge5-X4	77.25	79.97	76.73	76.79
X9-Ge5-S12	74.84	74.92	77.27	78.23
X9-Ge5-S6	76.69	74.96	78.41	79.58
Ge5-X1-C2	94.32	93.60	95.20	93.75
X1-C2-C3	111.70	111.82	111.87	112.85
X4-C3-C2	112.87	112.76	112.83	113.67
Ge5-X4-C3	96.09	95.71	96.55	96.87
C11-S12-Ge5	102.21	102.94	101.82	100.22
C7-S6-Ge5	103.60	102.31	107.63	103.24
C10-C11-S12	112.93	112.96	113.29	113.13
C8-C7-S6	113.37	112.91	114.41	112.18
X9-C10-C11	108.52	107.48	112.61	106.57
C7-C8-X9	111.35	107.64	113.13	110.81
C8-X9-C10	116.79	117.70	118.97	114.97

**Tabla 24.** Distancias(Å) y ángulos de enlace(°) para GeOSS

GeSOO

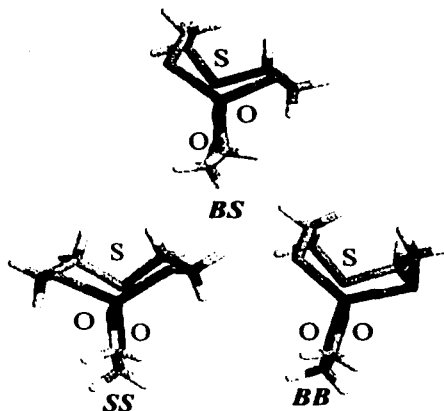


Figura 46. Conformaciones optimizadas del GeSOO

X1=O1, X4=O4, X9=S9

Atomo	X	y	z
O1	2.8138999808	8.9889406102	1.4335948958
C2	2.0869936920	9.5552118536	0.3721235735
C3	1.9221208074	8.4817136833	-0.7046834489
O4	1.7000674858	7.2448294677	-0.0657876295
Ge5	2.4459946866	7.2654419047	1.5315371102
S6	4.3984474817	6.3042910855	1.8600483363
C7	3.9596553214	4.8142056749	2.8268833276
C8	3.3627299815	3.6722895441	2.0136022480
S9	1.8376908980	4.0609243268	1.1075333379
C10	0.5618376800	4.1823358907	2.4073393232
C11	-0.0840685436	5.5621210408	2.4558958256
S12	0.9750882389	6.8919563019	3.1413293266
H2A	2.6254051591	10.4184699800	-0.0058688549
H2B	1.1131952865	9.8859818048	0.7301178792
H3A	2.8219419350	8.4130233433	-1.3129923481
H3B	1.0814010858	8.6964904973	-1.3565887145
H7A	4.8988849229	4.4841506513	3.2607582125
H7B	3.3113482510	5.1044634823	3.6432821222
H8A	3.1877125075	2.8141329718	2.6563218256
H8B	4.0573117778	3.3642089938	1.2393138279
H10A	-0.2010225986	3.4443881852	2.1788810765
H10B	0.9973383102	3.9238470808	3.3650982620
H11A	-0.9401454787	5.5361620551	3.1235734423
H11B	-0.4379761607	5.8619100702	1.4772645310

Tabla 25. Coordenadas cartesianas (Å) para GeSOO-BS

Átomo	X	y	z
Ge5	-0.7668557843	-0.0324631685	-0.1878380428
O1	-2.4016653831	-0.1202322774	-0.8427792172
O4	-1.3124102372	-0.0693430536	1.4792222611
S12	0.1403526071	-1.8882811290	-0.9961626426
S6	-0.0614515950	1.9202293292	-0.9689268184
C2	-3.3736215262	-0.1791414335	0.1637074590
C3	-2.7140247425	-0.1562074615	1.5731657115
C11	1.5155195506	-2.3417323011	0.1188468425
C7	1.2347922057	2.5108979193	0.1760355755
C8	2.4432542831	1.5962297556	0.3093776164
C10	2.6064486612	-1.2909636280	0.2614931750
S9	1.9870836886	0.1061465427	1.2549819357
H7A	0.7909563489	2.7119271059	1.1442844340
H7B	1.5461802831	3.4625128614	-0.2440228291
H8A	3.2367321802	2.1115187357	0.8403896229
H8B	2.8132735000	1.3029025073	-0.6644661372
H11A	1.9339134473	-3.2389194533	-0.3272588361
H11B	1.1125858165	-2.6167266613	1.0867968984
H10A	2.9210385552	-0.9288298351	-0.7086153591
H10B	3.4651164009	-1.7199895531	0.7672117395
H2A	-3.9543616467	-1.0882052111	0.0358364105
H2B	-4.0464380982	0.6659793494	0.0497465677
H3A	-3.0702326591	0.6954042692	2.1448325635
H3B	-2.9633795264	-1.0583240731	2.1236836281

Tabla 26. Coordenadas cartesianas (A) para GeSOO-SS

Átomo	X	y	z
Ge5	0.7611622586	0.0063567461	-0.2396982189
O1	2.3545199778	0.0167055044	-0.9951257649
O4	1.4497758338	-0.0026378333	1.3784985706
S12	-0.1348352312	1.9182769028	-0.9025285637
S6	-0.1235737030	-1.9051954992	-0.9199160981
C2	3.4056748161	0.0061234353	-0.0714761964
C3	2.8518273423	0.0060225181	1.3804953798
C11	-1.9470990536	1.7382234953	-0.7680995303
C7	-1.9371034112	-1.7521208865	-0.7666798860
C8	-2.4749451390	-1.4519232933	0.6291963060
C10	-2.4925656743	1.4292276259	0.6230659099
S9	-1.7769971047	-0.0053377031	1.4726226108
H7A	-2.3059818111	-2.7267289161	-1.0729999508
H7B	-2.2982753059	-1.0429940120	-1.4968173702
H8A	-2.2384007251	-2.2746205327	1.2957069804
H8B	-3.5571046485	-1.3599969884	0.5931055090
H11A	-2.2896731152	1.0235908002	-1.5018610235
H11B	-2.3281649953	2.7069776178	-1.0778643890
H10A	-3.5726675282	1.3189071205	0.5779739013
H10B	-2.2756692598	2.2561082462	1.2910209129
H2A	4.0283678507	0.8802270440	-0.2407103352
H2B	4.0161009763	-0.8755323691	-0.2460530683
H3A	3.2015531709	-0.8690848917	1.9206958831
H3B	3.1910539301	0.8873323293	1.9174131209

Tabla 27. Coordenadas cartesianas (A) para GeSOO-BB

	BS	SS	BB
Ge5-X1	1.765	1.763	1.763
X1-C2	1.406	1.400	1.399
C2-C3	1.529	1.556	1.554
C3-X4	1.410	1.407	1.402
Ge5-X4	1.763	1.754	1.759
Ge5-S6	2.201	2.218	2.213
Ge5-S12	2.212	2.218	2.213
S12-C11	1.833	1.828	1.826
C10-C11	1.524	1.521	1.526
X9-C10	1.825	1.823	1.814
X9-C8	1.816	1.823	1.814
C8-C7	1.524	1.521	1.526
C7-S6	1.830	1.828	1.826
Ge5-X9	3.289	3.112	3.062
X1-Ge5-X4	92.83	93.65	92.32
S12-Ge5-X4	112.08	117.12	116.01
S12-Ge5-S6	114.05	118.56	119.49
S6-Ge5-X1	104.47	102.00	103.57
X9-Ge5-X1	169.33	174.18	171.36
X9-Ge5-X4	78.09	80.54	79.05
X9-Ge5-S12	78.84	81.04	80.51
X9-Ge5-S6	75.99	80.95	80.63
Ge5-X1-C2	109.12	112.25	113.32
X1-C2-C3	107.74	110.86	110.43
X4-C3-C2	108.28	111.26	110.80
Ge5-X4-C3	109.49	111.99	113.13
C11-S12-Ge5	103.57	107.04	107.13
C7-S6-Ge5	102.81	106.83	107.38
C10-C11-S12	115.07	115.18	116.22
C8-C7-S6	114.99	115.09	116.31
X9-C10-C11	112.28	109.68	116.49
C7-C8-X9	115.78	109.76	116.53
C8-X9-C10	104.24	105.00	105.13

**Tabla 28.** Distancias(Å) y ángulos de enlace(°) para GeSOO



GeSOS

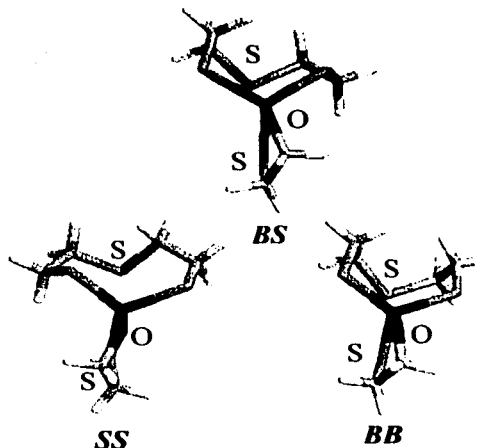


Figura 47. Conformaciones optimizadas del GeSOS

X1=O1, X4=S4, X9=S9

Átomo	X	Y	Z
O1	2.8024557128	8.8760758489	1.3413108119
C2	2.0571369826	9.5857693439	0.3950452153
C3	2.0099709007	8.8299014096	-0.9294816361
S4	1.5715823440	7.0634873805	-0.6331254783
GE5	2.4339221009	7.1449997719	1.4002229591
S6	4.3925947803	6.2110098395	1.8158426624
C7	3.9496920742	4.7723143218	2.8535599320
C8	3.3535000820	3.5907471431	2.0994993377
S9	1.7992892406	3.9105870887	1.2132148578
C10	0.5613010226	4.1150844191	2.5395495795
C11	-0.0880683436	5.4939300408	2.5203888512
S12	0.9875511806	6.8689453487	3.0653034294
H2A	2.5313247206	10.5521063061	0.2498703696
H2B	1.0449379158	9.7549987240	0.7586762787
H3A	2.9752493426	8.8569848145	-1.4207302751
H3B	1.2641337640	9.2494180593	-1.5950599420
H7A	4.8892286222	4.4612967233	3.3014739558
H7B	3.3034885313	5.1019144289	3.6565936652
H8A	3.2022184925	2.7574160320	2.7799256322
H8B	4.0352470571	3.2603437787	1.3229913252
H10A	-0.2041896659	3.3612647075	2.3829008976
H10B	1.0285428089	3.9196877040	3.4972193590
H11A	-0.9161090192	5.5099759883	3.2230419974
H11B	-0.4891480113	5.7232312770	1.5401437026

Tabla 29. Coordenadas cartesianas (Å) para GeSOS-BS

Atomo	X	y	z
GE5	-0.6149326573	0.2758625071	-0.2033647443
O1	-2.2412219401	0.3766281270	-0.9024332886
S4	-1.2945326013	-0.2987416436	1.8181078041
S12	0.4239874870	-1.3235355409	-1.3516687411
S6	0.0689734833	2.3362057970	-0.6271555660
C2	-3.2164270029	-0.3090265693	-0.1729390031
C3	-3.0537712580	-0.0473632209	1.3215186090
C11	1.3951101035	-2.2095262099	-0.0824521912
C7	1.7502762512	2.5403588953	0.0739763808
C8	2.6950802236	1.3553055098	-0.0677530996
C10	2.6547256110	-1.4841984494	0.3726223804
S9	2.3052196384	0.0998524069	1.2021846645
H7A	1.6576316335	2.8375879463	1.1123315081
H7B	2.1562998824	3.3868738722	-0.4700693062
H8A	3.7161253603	1.6890231275	0.0851295821
H8B	2.6158845194	0.9104410942	-1.0506930547
H11A	1.6713656107	-3.1500155116	-0.5505877498
H11B	0.7535179391	-2.4396047827	0.7594288982
H10A	3.3263592720	-1.3020407244	-0.4573575458
H10B	3.1822548854	-2.0994793877	1.0951585397
H2A	-3.1545651220	-1.3782018562	-0.3687125780
H2B	-4.1909681178	0.0402738881	-0.5019683641
H3A	-3.3275286505	0.9724620628	1.5638243482
H3B	-3.6612658984	-0.7261879083	1.9093552012

Tabla 30. Coordenadas cartesianas (A) para GeSOS-SS

Atomo	X	y	z
Ge5	-0.6278935845	-0.1084636103	-0.2335606905
O1	-2.1803359826	-0.1875083620	-1.0901832639
S4	-1.5581335364	0.1533419645	1.7607237110
S12	0.2808816045	-2.0822295836	-0.6784340860
S6	0.3122616350	1.6939528113	-1.1426632755
C2	-3.2909408526	0.2684036524	-0.3750025919
C3	-3.2279145205	-0.1937231785	1.0763790692
C11	2.0818655851	-1.7873590051	-0.7113227392
C7	2.1178180428	1.6695806992	-0.8622307729
C8	2.5978929336	1.5024181940	0.5737797867
C10	2.7183630359	-1.3810137364	0.6161924335
S9	1.9937358897	0.0483043742	1.4724931172
H7A	2.4396351386	2.6451370706	-1.2158718268
H7B	2.5735436179	0.9414060833	-1.5167900984
H8A	2.2553133025	2.3353023298	1.1790802040
H8B	3.6844139829	1.5069038599	0.5927802868
H11A	2.3102669823	-1.0908027862	-1.5040121354
H11B	2.5005940441	-2.7446106268	-1.0087343832
H10A	3.7827964923	-1.2094655058	0.4789698169
H10B	2.6077649869	-2.1887670012	1.3316195265
H2A	-4.1833587620	-0.1293706088	-0.8502187016
H2B	-3.3434666976	1.3552786519	-0.4122212209
H3A	-3.9531157325	0.3311158280	1.6879534808
H3B	-3.4142179738	-1.2591156766	1.1482744373

Tabla 31. Coordenadas cartesianas (A) para GeSOS-BB

	BS	SS	BB	BS(exp)
Ge5-X1	1.771	1.773	1.775	1.807
X1-C2	1.398	1.398	1.397	1.408
C2-C3	1.526	1.526	1.524	1.509
C3-X4	1.844	1.845	1.839	1.814
Ge5-X4	2.210	2.209	2.215	2.201
Ge5-S6	2.209	2.212	2.227	2.208
Ge5-S12	2.223	2.226	2.218	2.218
S12-C11	1.829	1.827	1.825	1.806
C10-C11	1.524	1.523	1.527	1.501
X9-C10	1.826	1.822	1.817	1.803
X9-C8	1.818	1.828	1.813	1.796
C8-C7	1.523	1.522	1.523	1.503
C7-S6	1.828	1.833	1.827	1.809
Ge5-X9	3.301	3.246	3.132	2.842
X1-Ge5-X4	94.97	95.36	94.20	94.01
S12-Ge5-X4	115.51	115.39	117.22	118.19
S12-Ge5-S6	112.55	115.22	117.74	114.86
S6-Ge5-X1	103.59	98.92	102.02	96.50
X9-Ge5-X1	174.77	177.56	175.83	175.00
X9-Ge5-X4	80.60	82.32	81.63	81.96
X9-Ge5-S12	78.21	76.38	79.10	83.64
X9-Ge5-S6	76.52	81.68	80.12	83.27
Ge5-X1-C2	114.07	113.97	115.70	112.16
X1-C2-C3	110.64	110.65	110.82	111.95
X4-C3-C2	110.02	109.99	109.55	109.88
Ge5-X4-C3	91.13	90.66	91.35	92.83
C11-S12-Ge5	104.65	103.77	105.32	104.24
C7-S6-Ge5	102.98	108.30	110.10	102.13
C10-C11-S12	115.20	114.59	116.01	114.04
C8-C7-S6	115.10	116.55	117.23	114.22
X9-C10-C11	112.40	113.04	116.92	110.11
C7-C8-X9	116.08	109.73	116.76	113.51
C8-X9-C10	104.20	103.88	105.33	102.65

**Tabla 32.** Distancias(Å) y ángulos de enlace(°) para GeSOS

GeSSS

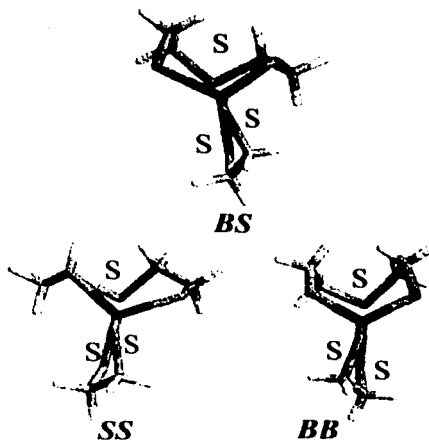


Figura 48. Conformaciones optimizadas del GeSSS

X1=S1, X4=S4, X9=S9

Atomo	X	y	z
S1	3.1146889825	9.3194457971	1.5545290407
C2	1.9181887885	9.7894964326	0.2472522652
C3	1.9963022727	8.8480429335	-0.9456138726
S4	1.6560960125	7.0958070499	-0.5053783538
GE5	2.5552367023	7.1726632823	1.5225333390
S6	4.4550188170	6.0829508065	1.8849789816
C7	3.9482966873	4.6418498657	2.8888611536
C8	3.3306488149	3.4925457380	2.1038460963
S9	1.7983884362	3.8663506198	1.2016744059
C10	0.5547268307	4.0963515511	2.5179477200
C11	-0.0345779200	5.5016560738	2.5328967303
S12	1.0714744921	6.8216578243	3.1501561273
H2A	2.1808699853	10.7973685170	-0.0577641219
H2B	0.9187074094	9.8064026551	0.6852404046
H3A	2.9752333882	8.8998030456	-1.4052223490
H3B	1.2502149332	9.1185569327	-1.6861972697
H7A	4.8702873152	4.2941975950	3.3485135721
H7B	3.2994589601	4.9770682324	3.6874133521
H8A	3.1490877897	2.6512978368	2.7667550260
H8B	4.0150586104	3.1575509283	1.3314859786
H10A	-0.2427788114	3.3839006480	2.3294870150
H10B	0.9971019775	3.8494257994	3.4756407493
H11A	-0.8770928200	5.5276425416	3.2182615596
H11B	-0.4047850178	5.7794577935	1.5532799578

Tabla 33. Coordenadas cartesianas (A) para GeSSS-BS

Atomo	X	y	z
Ge5	0.5116870252	-0.1071469421	-0.2610908599
S1	2.5984548771	-0.2658889158	-1.0227446187
S4	0.9408672629	0.7889134708	1.7212377279
S12	-0.6069138724	1.1934901223	-1.6888745217
S6	-0.1580703486	-2.2286053244	-0.2824071951
C2	3.3690039967	-0.0836169903	0.6334269552
C3	2.7371015644	1.0481614184	1.4288210724
C11	-1.6433968095	2.2575994480	-0.6210502794
C7	-1.8397456439	-2.3559503892	0.4353099279
C8	-2.8343819093	-1.2748967820	0.0351388891
C10	-2.9057932830	1.5961019952	-0.0852568177
S9	-2.5767080246	0.2171048983	1.0584347619
H7A	-1.7535796163	-2.4231001809	-1.5138525559
H7B	-2.1940064732	-3.3181351159	0.0789320348
H8A	-3.8437271270	-1.6339987770	0.2067568631
H8B	-2.7298961238	-1.0183709053	-1.0105338724
H11A	-1.9193285442	3.0920543596	-1.2595614679
H11B	-1.0370574520	2.6485662396	0.1861058231
H10A	-3.5372135251	1.2397350600	-0.8902710994
H10B	-3.4760446341	2.3281141769	0.4791731067
H2A	4.4182069810	0.1281069669	0.4533949123
H2B	3.2939514648	-1.0224256227	1.1683139408
H3A	3.1883840300	1.1104303143	2.4144586965
H3B	2.8770018593	1.9952527236	0.9231887789

**Tabla 34.** Coordenadas cartesianas (Å) para GeSSS-SS

Atomo	X	y	z
Ge5	0.5677886573	-0.2540380942	-0.2554102366
S1	2.4967940272	-0.3941512138	-1.3584727736
S4	1.4054101140	0.1029267569	1.7729525559
S12	-0.4244957088	1.5126082866	-1.2015875086
S6	-0.4348602826	-2.2136876300	-0.5805788606
C2	3.5160596760	0.3751488348	-0.0430713567
C3	3.1648841847	-0.1702807787	1.3319841773
C11	-2.1992899771	1.6311140236	-0.7697715038
C7	-2.2079584461	-1.7986259242	-0.7099538031
C8	-2.8885473860	-1.3733647824	0.5911215237
C10	-2.5921534250	1.4950710213	0.6935572166
S9	-2.0993909233	-0.0340437900	1.5335926067
H7A	-2.6734659938	-2.7187065775	-1.0521561162
H7B	-2.3371302416	-1.0735642044	-1.4994443671
H8A	-2.8898750293	-2.2075558733	1.2843750533
H8B	-3.9256921632	-1.1109428565	0.3983069731
H11A	-2.7630632349	0.9470645519	-1.3877177649
H11B	-2.4634424009	2.6322067433	-1.0995504879
H10A	-3.6678479321	1.6206783750	0.7828544579
H10B	-2.1196226249	2.2740434911	1.2831944344
H2A	3.3902232967	1.4505582919	-0.0764018766
H2B	4.5479502121	0.1415341792	-0.2853674161
H3A	3.3776797795	-1.2308334714	1.3866675667
H3B	3.7457874853	0.3381191532	2.0954478897

**Tabla 35.** Coordenadas cartesianas (Å) para GeSSS-BB

	BS	SS	BB
Ge5-X1	2.219	2.227	2.227
X1-C2	1.833	1.836	1.833
C2-C3	1.522	1.521	1.520
C3-X4	1.838	1.838	1.834
Ge5-X4	2.220	2.217	2.223
Ge5-S6	2.220	2.225	2.225
Ge5-S12	2.230	2.232	2.236
S12-C11	1.829	1.829	1.830
C10-C11	1.524	1.523	1.521
X9-C10	1.825	1.822	1.813
X9-C8	1.817	1.827	1.818
C8-C7	1.523	1.523	1.529
C7-S6	1.828	1.833	1.826
Ge5-X9	3.407	3.374	3.219
X1-Ge5-X4	98.56	98.81	97.80
S12-Ge5-X4	113.07	115.68	115.23
S12-Ge5-S6	111.90	113.50	115.72
S6-Ge5-X1	104.88	102.17	105.22
X9-Ge5-X1	175.11	176.61	175.91
X9-Ge5-X4	77.90	77.80	78.12
X9-Ge5-S12	76.60	74.66	79.25
X9-Ge5-S6	74.28	79.62	76.59
Ge5-X1-C2	94.20	94.46	95.73
X1-C2-C3	111.52	111.80	111.71
X4-C3-C2	113.11	112.60	112.68
Ge5-X4-C3	96.36	95.96	96.78
C11-S12-Ge5	105.64	104.45	112.43
C7-S6-Ge5	103.85	109.80	104.35
C10-C11-S12	115.78	114.99	118.13
C8-C7-S6	115.10	116.56	115.81
X9-C10-C11	112.75	113.58	116.81
C7-C8-X9	116.28	109.90	116.93
C8-X9-C10	104.04	103.95	105.26

**Tabla 36.** Distancias(Å) y ángulos de enlace(°) para GeSSS

**Apéndice B: Espectros****Índice****GeO**

- 1) MS
- 2) IR
- 3)  $^1\text{H}$  NMR
- 4)  $^{13}\text{C}$  NMR

**GeS**

- 5) MS
- 6) IR
- 7)  $^1\text{H}$  NMR
- 8)  $^{13}\text{C}$  NMR

**GeOOS**

- 9) MS
- 10) IR
- 11)  $^1\text{H}$  NMR
- 12)  $^{13}\text{C}$  NMR

**GeOSS**

- 13) MS
- 14) IR
- 15)  $^1\text{H}$  NMR
- 16)  $^{13}\text{C}$  NMR

**GeSOS**

- 17) MS
- 18) IR
- 19)  $^1\text{H}$  NMR
- 20)  $^{13}\text{C}$  NMR

**GeSSS**

- 21) MS
- 22) IR
- 23)  $^1\text{H}$  NMR
- 24)  $^{13}\text{C}$  NMR

**GeSOO**

- 25) MS
- 26) IR
- 27)  $^1\text{H}$  NMR
- 28)  $^{13}\text{C}$  NMR

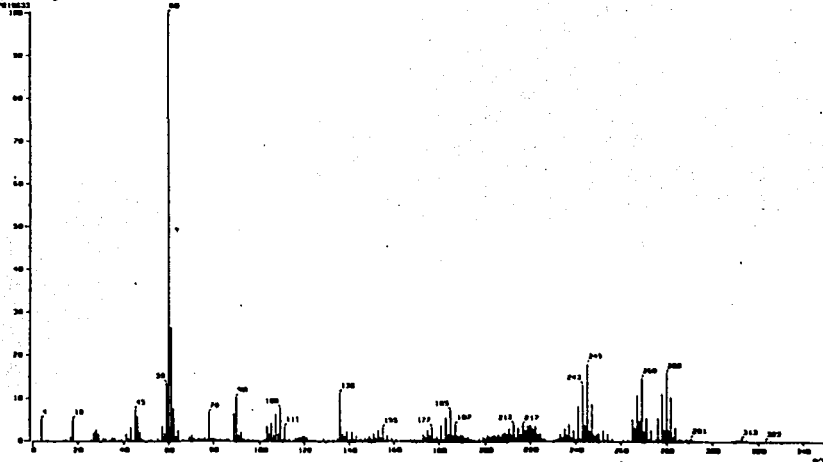
**GeSS**

- 29) MS

**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**

1)

1) Mass Spectrum  
 Date : 21-May-1989 12:46  
 Sample No: 507  
 Name :  
 Inlet : Hevent Ion Mode : EI+  
 Scanrate Type : Normal Scan (20°/linear)  
 RT : 0.06 min Scan# : 22,211-40,161 Temp : 52.0 deg.C  
 SP : 4.0V 80,0000 Int. : P43.50  
 Channel 1's Range : 0.0000 to 300.1407 Gain Level : 0.00 5

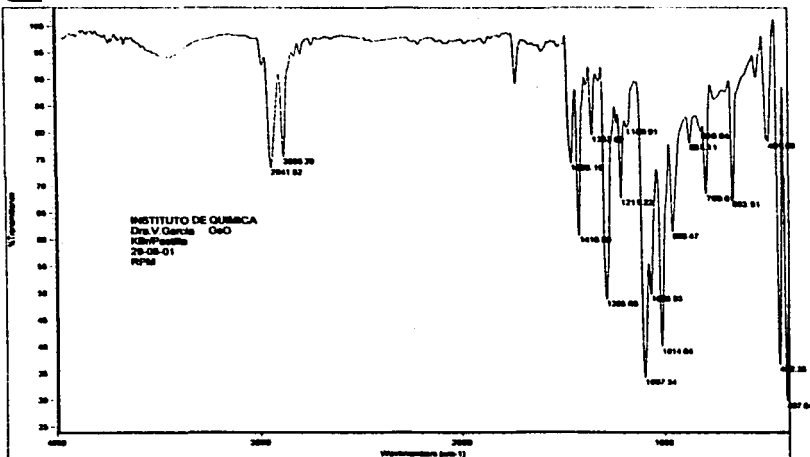


2)



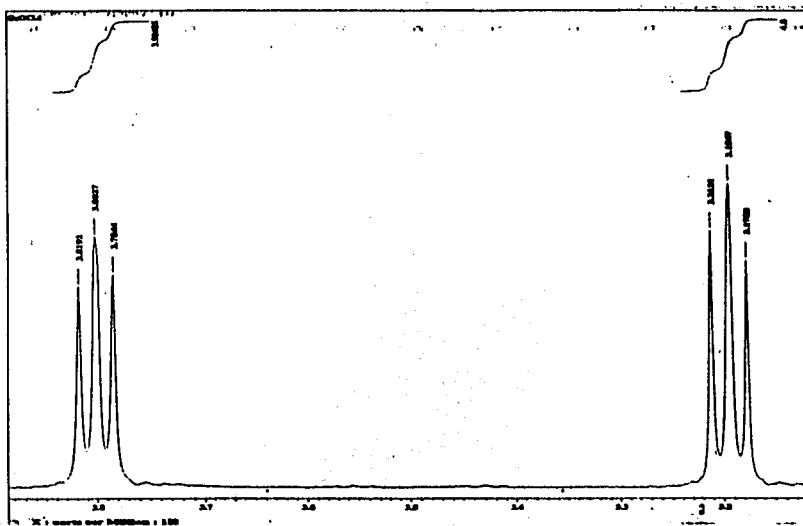
Instituto de Química, UNAM

Laboratorio de Infrarrojo

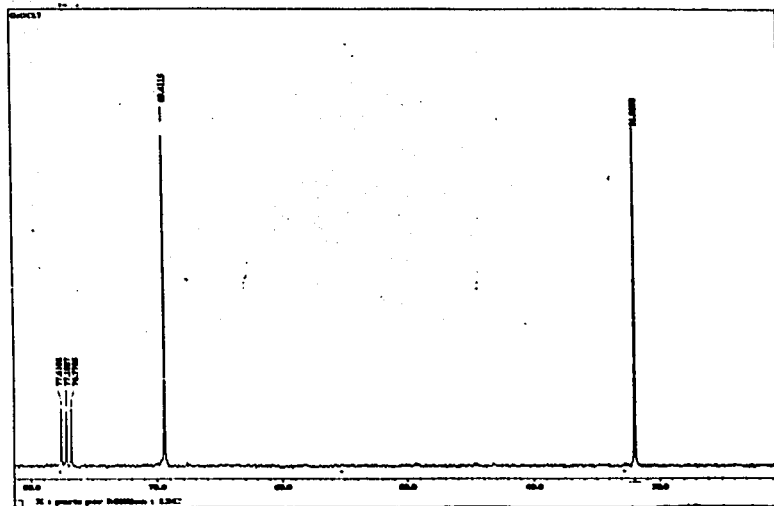




3)

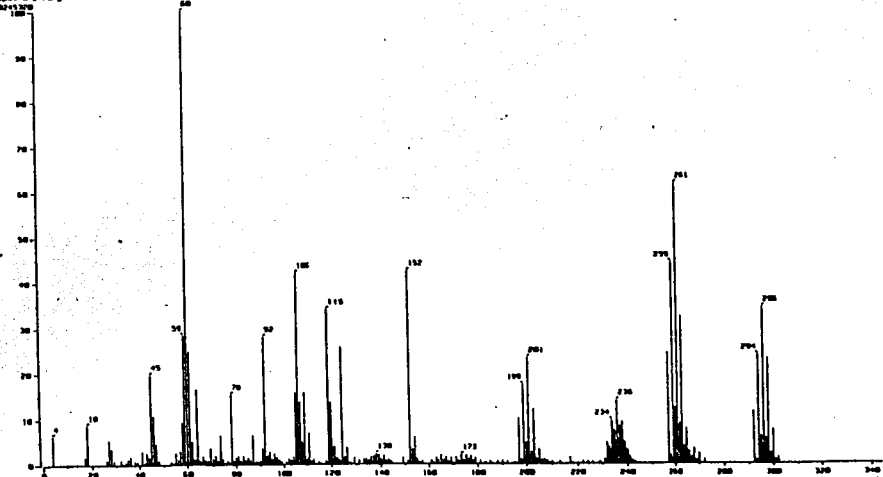


4)



5)

( Mass Spectrum )  
 Date : 10-May-1988 12:20  
 Sample : C-6  
 File : Direct Ion Mode : E10  
 Spectrum Type : Normal Ion (DF-Gambar)  
 RT : 0.00 min Scan : 17,621-17,173 Temp : 52.4 deg.C  
 DF : 0.000000 Int. : 0.000000  
 Output rate range : 0.0000 to 244.2135 Cut Level : 0.00 2

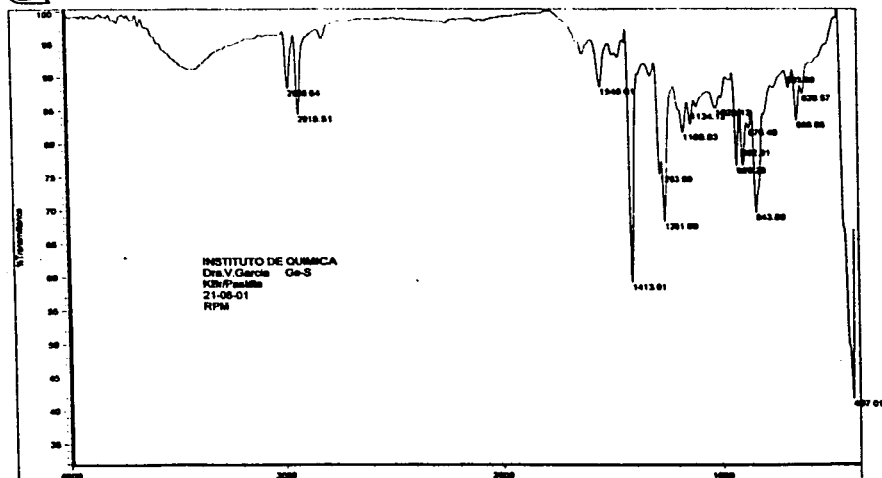


6)

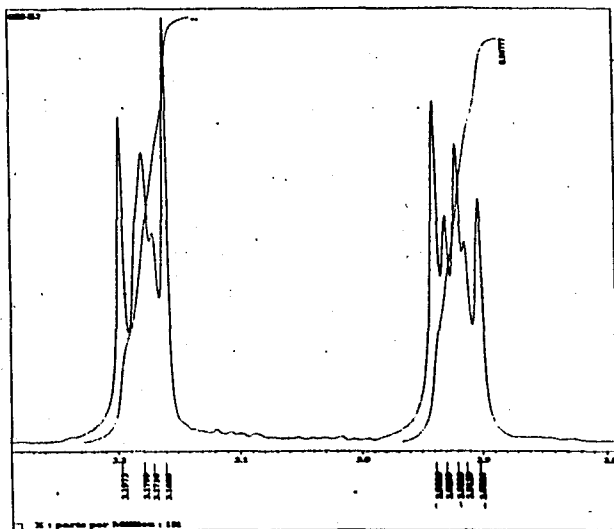


Instituto de Química, UNAM

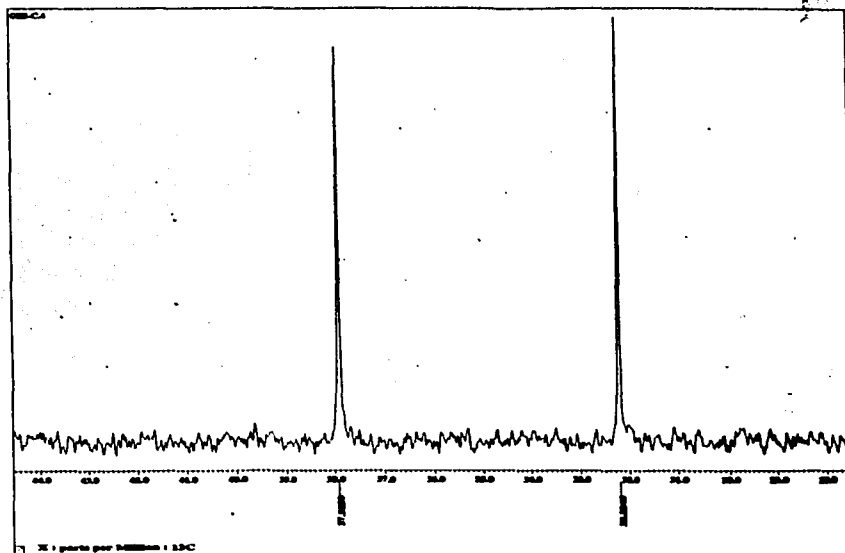
Laboratorio de Infrarrojo



7)

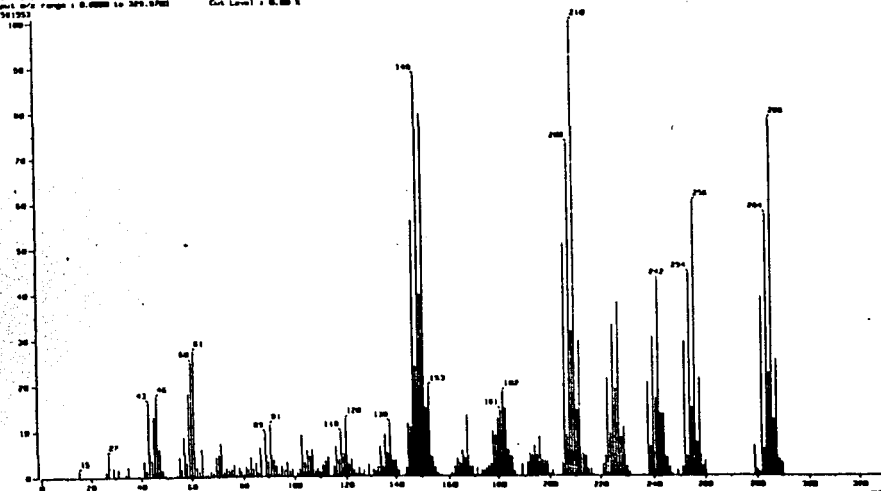


8)



9)

( Mass Spectrum )  
 Data : Dr-Garcia-Vibracion-005 Date : 24-Nov-1981 23:00  
 Sample: C6H5COCl  
 MSID : \*  
 Inlet : Direct Ion Photo : E1+  
 Spectrum Type : Normal Ion (SW-Linear)  
 RT : 0.00 min Speed : 10.00 (10.00, 20) Temp : 73.0 deg.C  
 SP : 0.000000 Int. : 50.00  
 Output rate Range : 0.00000 to 300.00000 Cnt Level : 0.000 %  
 541953

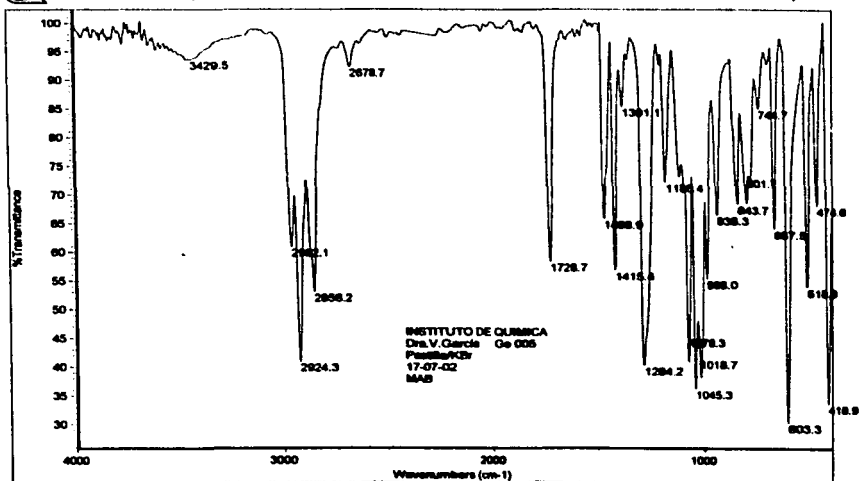


10)

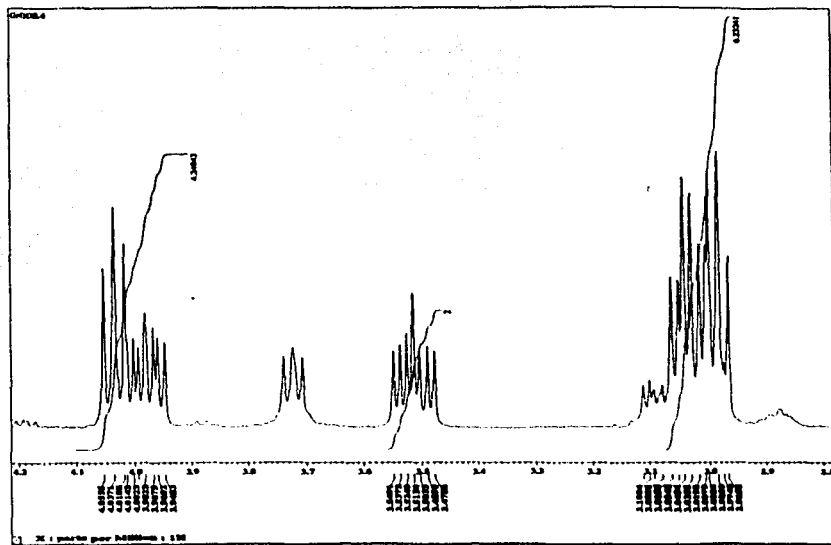


Instituto de Química, UNAM

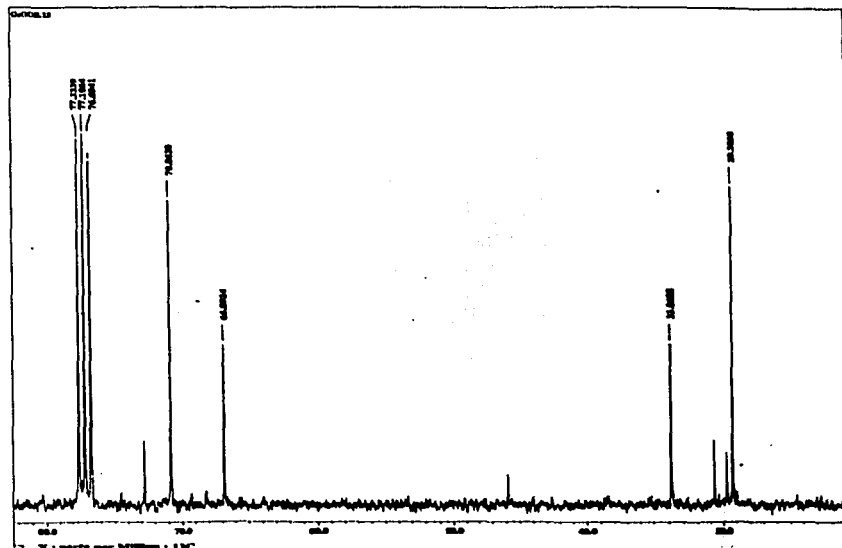
Laboratorio de Infrarrojo



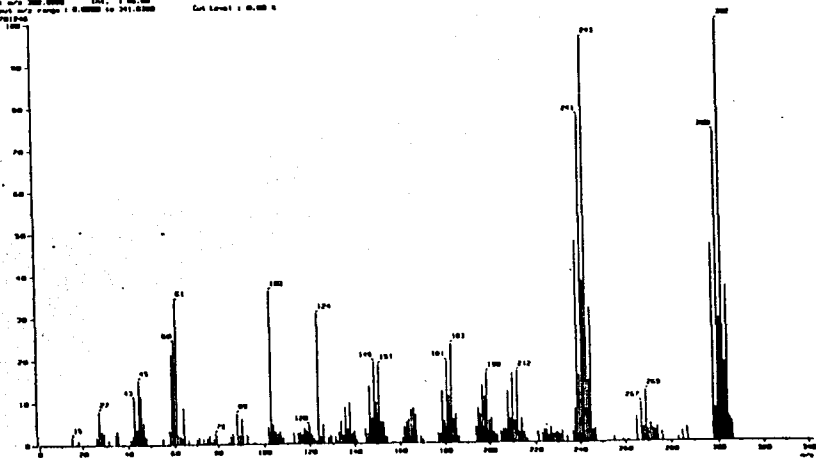
11)



12)



13) [ Mass Spectrum ]  
 Date: 04/06/1991 10:30  
 File: 04-06-1991-10:30  
 Name: C:\MSD\000000  
 Method: Direct Ion Mode: ESI  
 Acquisition Type: Manual Scan (0.0-1000.0)  
 RI: 0.02 min Scan: (11.003-19.121) Temp: 00.0 deg.C  
 SP: 1.00-200.0000 Int.: 0.00-0.00  
 Output File Range: 0.0000 to 341.0000 Cut Level: 0.000 V  
 Plotting

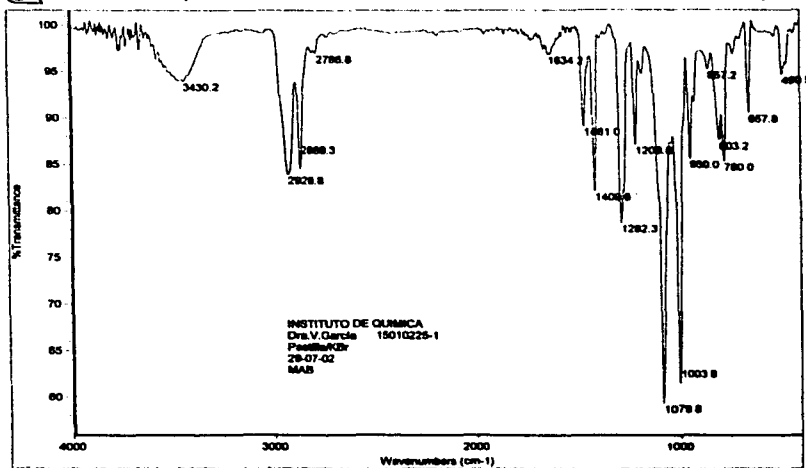


14)

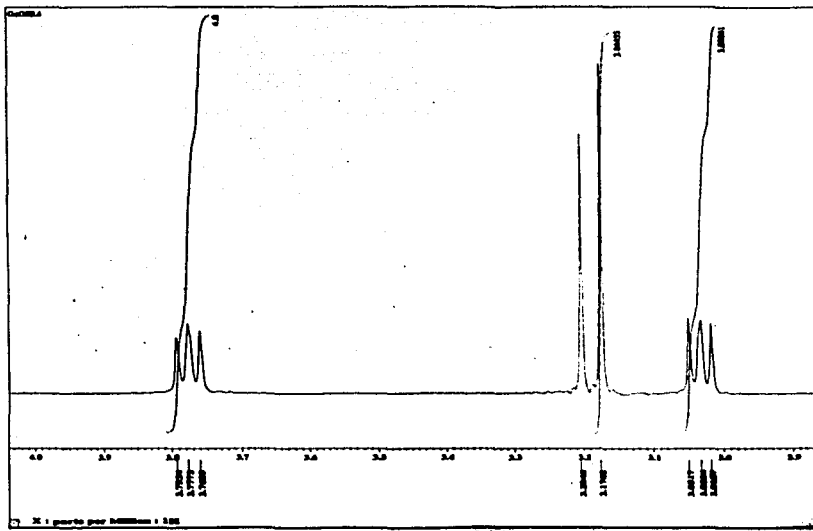


Instituto de Química, UNAM

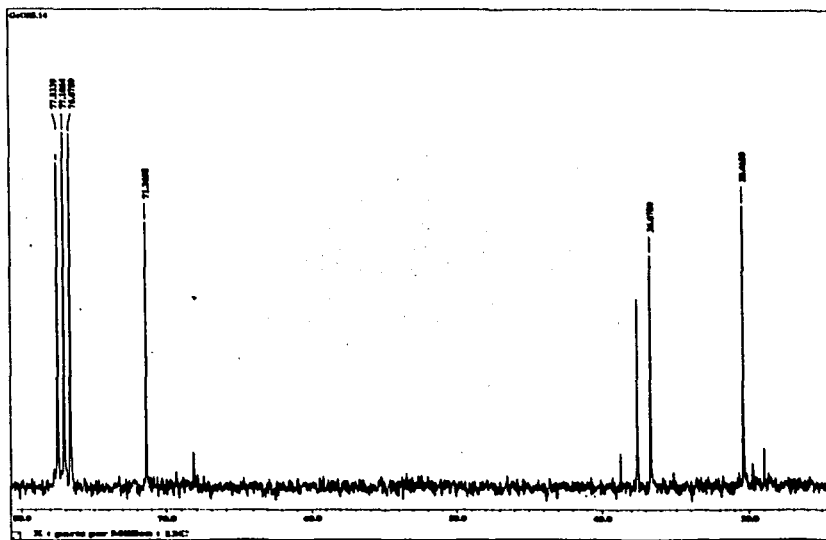
Laboratorio de Infrarrojo



15)

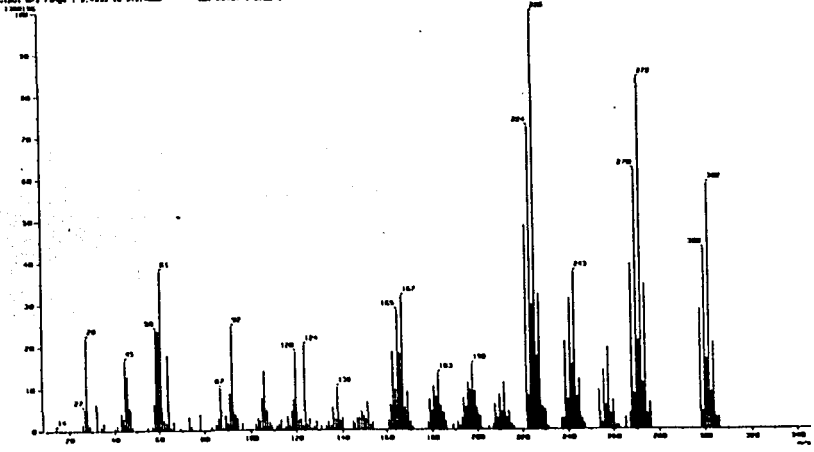


16)



17)

1 Peak Name: 3  
 Date: 10-20-2000 10:30:00  
 Sample: C6H6  
 Note: 1  
 Inlet: 1 Street Ion Mode: ESI  
 Scan: 1000  
 Method: Normal Ion 1000000  
 RT: 0.30 min Scan: 10, 50, 100, 200  
 Temp: 200.0 deg.C  
 SW: 4.00 Hz  
 Int.: 1.00  
 Output: 1000000  
 Gain: 1.00  
 Filter: 0.10 um

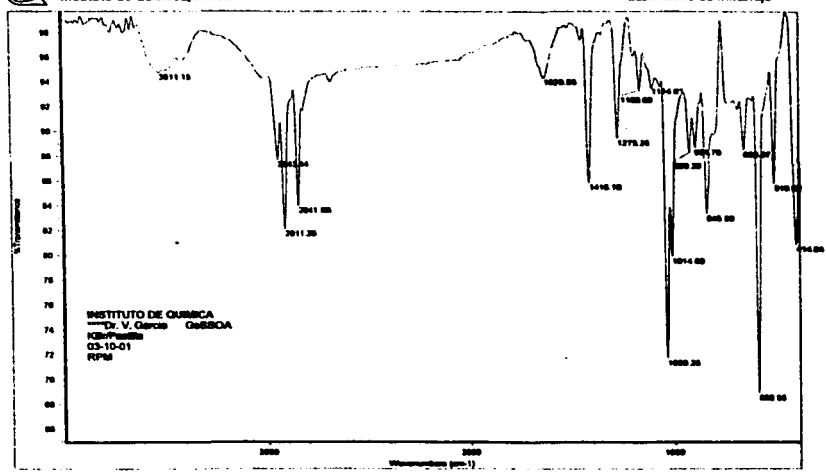


18)



Instituto de Química, UNAM

Laboratorio de Infrarrojo

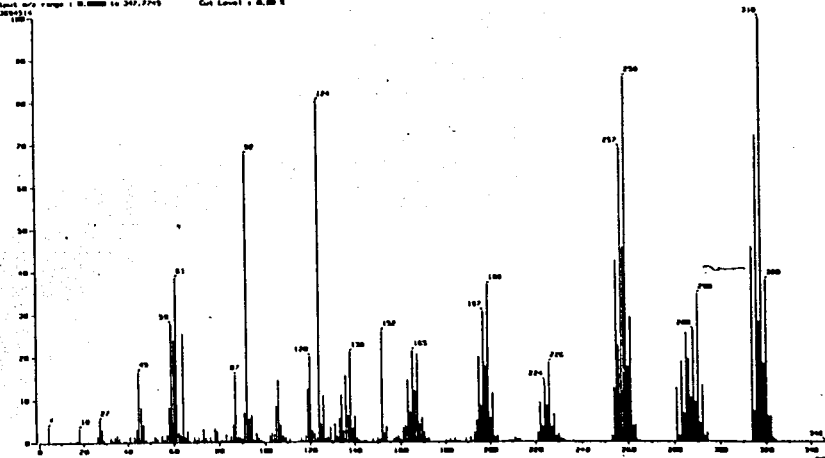






21)

[ Mass Spectrum ]  
 Data : Dr-Garcia-Merced-090 Date : 07-Sep-10 11:29  
 Sample: CuSMC  
 Note :  
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+  
 Spectrum Type : Normal Scan (P-Low) Scan : 1  
 Q1 : 0.04 mm Scan# : 112-113-117,121  
 Q2 : 0.04 mm Scan# : 122-123-127  
 Q3 : 0.04 mm Scan# : 132-133-137  
 Output File Name : 0.0000 to 347.775  
 Cut Level : 0.00 V  
 000010

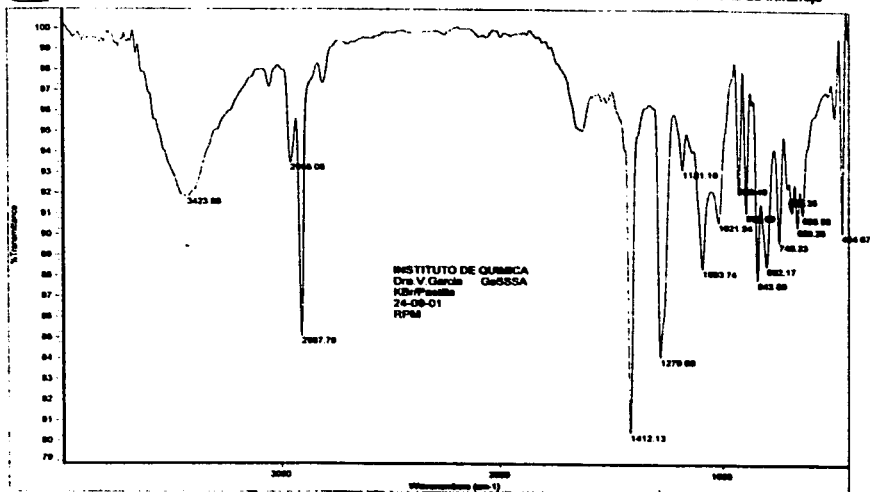


22)



Instituto de Química, UNAM

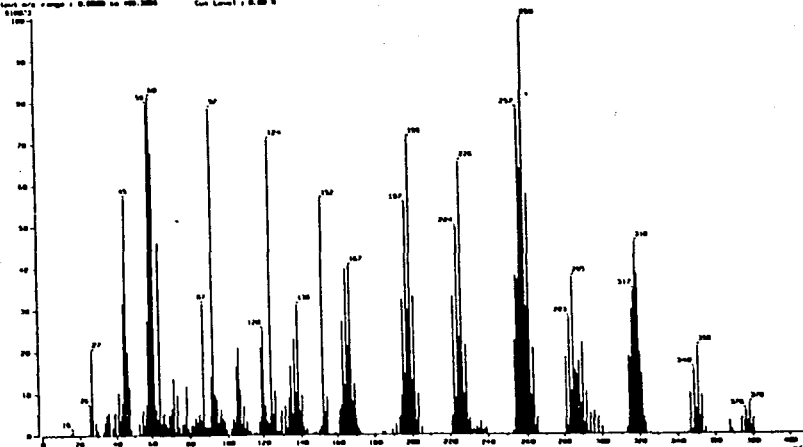
Laboratorio de Infrarrojo





25)

J. Peak Database |  
 Date: 10/04/1993 14:53  
 Sample: C6000  
 Site: Jarama-Perse  
 Inlet: Direct  
 Ion Mode: ESI  
 Scanrate Type: Normal Ion SWP (normal)  
 Temp: 107.0 deg.C  
 RT: 3.00 min  
 Scan#: 119,003-17,003  
 RF: 1.00 VPP 5000 Vpp  
 Int.: 1.00, 100  
 Output File Name: 0.0000 to 00.0000  
 Scan Level: 0.00 V  
 0.0003

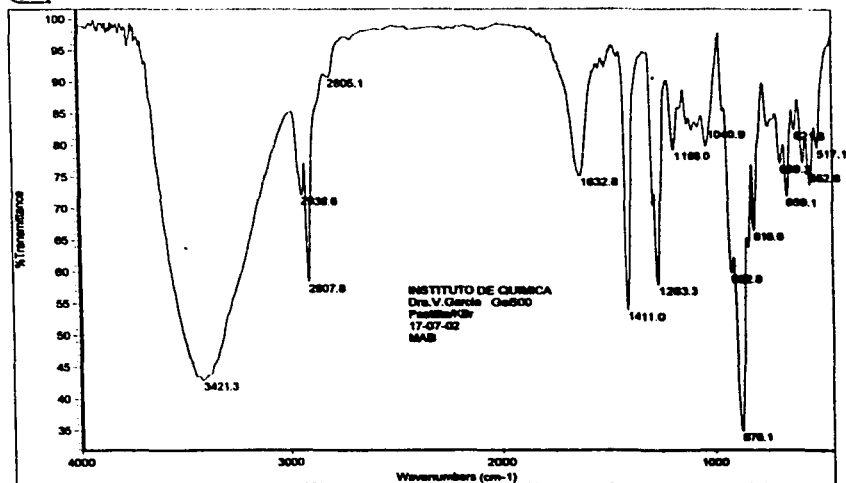


26)

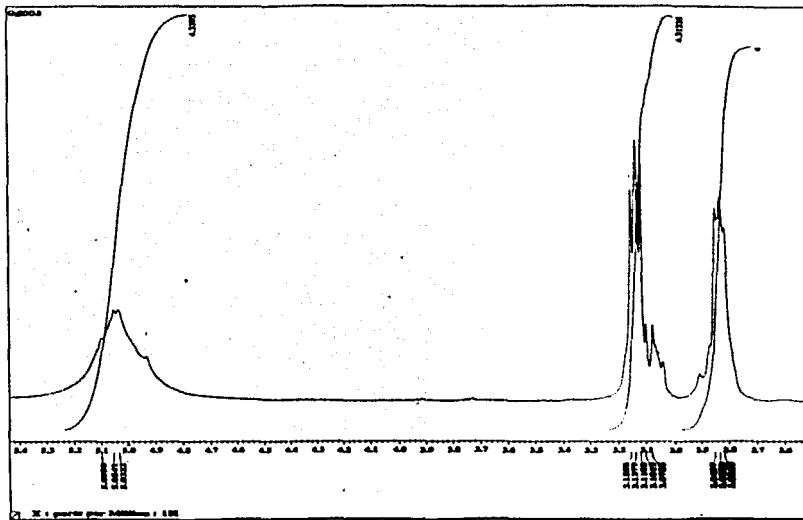


Instituto de Química, UNAM

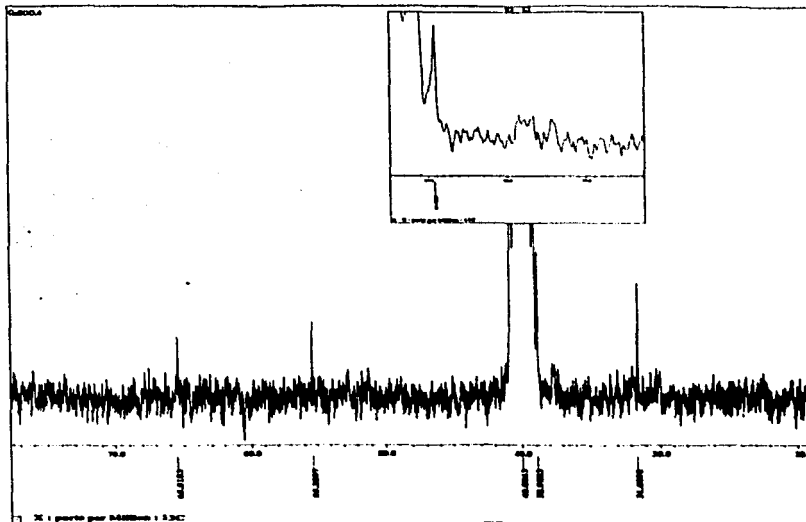
Laboratorio de Infrarrojo



27)



28)



29)

1 Peak Spectrum 2  
Date : 20-Sep-1984 09:45  
Sample :  
File :  
Inlet : Direct  
Spectrum Type : Normal Ion CW-Linear  
Ion Mode : EI+  
RT : 0.70 min Scan : (7,011-14,94)  
SP : 50.00000 Int. : 101.00  
Output m/z range : 0.000 to 312.1000  
Col Level : 0.000 s

