



00582
10

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

TEMA DE TESIS

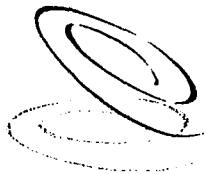
**"METALOCICLOS INORGÁNICOS CON LIGANTES BIDENTADOS ASIMÉTRICOS.
ESTUDIO ESTRUCTURAL Y CONFORMACIONAL"**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. LUZ ADRIANA GÓMEZ ORTIZ



**Ciencias
Químicas**

TUTOR: DR. RAYMUNDO CEA OLIVARES
AÑO: MARZO 2003

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

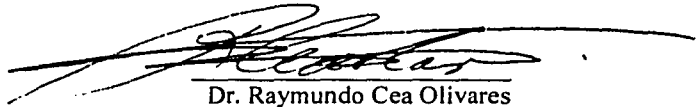
PRESIDENTE	Dr. Antonio Campero Celis
PRIMER VOCAL	Dr. Anatoli Iatsimirsky
SEGUNDO VOCAL	Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez
TERCER VOCAL	Dr. Juan Manuel Fernández González
SECRETARIO	Dr. Hugo Torrens Miquel
PRIMER SUPLENTE	Dra. Silvia Castillo Blum
SEGUNDO SUPLENTE	Dra. Patricia Elvira García y García

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 6 del Departamento de Química Inorgánica del Instituto de Química, UNAM

Asesor del tema:


Dr. Raymundo Cea Olivares

Sustentante:


Q. Luz Adriana Gómez Ortiz

❖ Frutos de este trabajo son los artículos:

- ✓ Formation of a Novel Trinuclear Spirostannoxane Tin(IV) Compound. Crystal and Molecular Structure of $[\text{Sn}(\text{tBu})(\text{Cl})\{(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}(\text{tBu})\}_2]$ and the Stannolane $[(\text{tBu})\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$
Raymundo Cea-Olivares, L. Adriana Gómez-Ortiz, Verónica García-Montalvo, Rubén L. Gaviño-Ramírez and Simón Hernández Ortega
Inorg. Chem. **2000**, *39*, 2448.

- ✓ Dimeric dithiocarbamates of stannolane. An example of the presence of secondary bonds in the formation of an inorganic ring. Molecular and crystal structure of 2-t-butyl-2-(dimethyldithiocarbamate)-1,3,2-oxathia-stannolane and 2-t-butyl-2-(piperidyldithiocarbamate)-1,3,2-oxathia-stannolane.
L. Adriana Gómez-Ortiz, Raymundo Cea-Olivares, Verónica García-Montalvo, Simón Hernández-Ortega
J. of Organomet. Chem. **2002**, *654*, 51.

AGRADECIMIENTOS

A la UNAM por el apoyo otorgado en infraestructura y becas a través de la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP).

Al Instituto de Química por el apoyo prestado para la realización de esta Tesis y en especial a las personas en el Laboratorio 6 de Inorgánica, Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear, al Laboratorio de Difracción de Rayos X, Laboratorio de Espectrometría de Masas y al Laboratorio de Espectroscopia Infrarroja.

Al Dr. Hans Joachim Breunig, por su apoyo y colaboración durante la estancia realizada en la Universidad de Bremen, Alemania.

Agradezco al Dr. Raymundo Cea Olivares por su apoyo y amistad.

Agradezco al Dr. Francisco Esparza Herrada y al Dr. Antonio Campero por compartir conmigo su conocimiento y experiencia.

Dedico este trabajo a María de la Luz Ortiz Hernández, mi madre.

ÍNDICE

	PÁG
ABREVIATURAS	0
INTRODUCCIÓN	1
ANTECEDENTES GENERALES	3
OBJETIVOS	21
DERIVADOS DE ESTAÑO (IV)	
Antecedentes	22
Discusión de resultados	24
Conclusiones	46
Bibliografía	48
DERIVADOS DE ANTIMONIO (III)	
Antecedentes	51
Discusión de resultados	57
Conclusiones	68
Bibliografía	69
DERIVADOS DE ARSÉNICO (III)	
Antecedentes	72
Discusión de resultados	79
Conclusiones	83
Bibliografía	91
CONCLUSIONES FINALES	92
PARTE EXPERIMENTAL	95

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ABREVIATURAS

<i>ABREVIATURA</i>	<i>SIGNIFICADO</i>
Me	Grupo metilo
Et	Grupo etilo
i-Pr	Grupo iso-propilo
n-Bu	Grupo n-butilo
t-Bu	Grupo ter-butilo
Ph	Grupo fenilo
Mes	Grupo mesítilo
MeOH	Alcohol metílico (metanol)
THF	Tetrahidrofurano
DMSO	Dimetilsulfóxido
IR	Infrarrojo
E.M.	Espectrometría de masas
I.E.	Impacto electrónico
FAB	Bombardero rápido de átomos
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
DEPT	Análisis del grado de protonación de ^{13}C (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer)
HETCOR	Correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C de detección directa a un enlace de distancia (Heteronuclear Correlation)
§	Integración
VSEPR	Teoría de Repulsión de Pares Electrónicos en la Capa de Valencia

La intención del Químico normalmente se encuentra centrada en la obtención de correlaciones entre la estructura y la actividad de compuestos o elementos, que en todos los casos, resultan ser válidas en un conjunto bastante restringido y en donde la generalización no aplica.

La resignación implícita de formular una Ley proviene de la obtención sistemática de excepciones a la regla y del número de variables que en algunos casos ni siquiera somos capaces de enumerar de manera completa. A pesar de la falta de Leyes, continuamos con el objetivo de clasificar y ordenar los fenómenos que ocurren a un nivel electrónico y así algún día poder predecir y después diseñar una molécula en función de un comportamiento específico y de acuerdo a nuestra conveniencia.

Dentro del campo de estudio de la Química Inorgánica se encuentra el conjunto de elementos representativos diferentes al primero periodo que son partícipes de una gran cantidad de tendencias periódicas. Estas tendencias pueden ser utilizadas como herramientas a un nivel comparativo para soportar una discusión dado un comportamiento específico del sistema de estudio y sobre todo, sin tener que recurrir a la definición estricta de cada una de las propiedades.

Adicionalmente, en los elementos del periodo 4 y mayores, se puede considerar la presencia de orbitales "d" y por lo tanto hacer una extrapolación del conocimiento generado a partir del estudio de complejos de coordinación de elementos de transición.

Así pues, el estudio de elementos representativos de los periodos 4 y 5 es una oportunidad de contar con una formación académica integral que pone sobre la mesa una gran cantidad de variables, dada la posibilidad de incluir dentro de una discusión tendencias periódicas que se cumplen tan bien en los elementos representativos tales como electronegatividad, tamaño atómico, acidez del centro metálico, y por otro lado el uso de conceptos como valencia, número de coordinación, predicción de geometrías y teoría de orbitales

INTRODUCCIÓN

moleculares, entre otros, fomentándose así la relación entre conceptos y la adquisición del conocimiento en un contexto global.

Nuestra intención a lo largo de este trabajo, es plantear algunos factores considerados, en lo general, como importantes para la formación de interacciones secundarias y discutir su influencia en la formación de enlaces secundarios en los sistemas metalocíclicos de cinco miembros de estaño (IV), antimonio (III) y arsénico (III), con el fin principal de crear un criterio químico de análisis del problema y no sólo de la determinación de tendencias.

Con este propósito, el trabajo se encuentra dividido en cuatro grandes secciones que comprenden el planteamiento general del problema a partir de la definición de objetivos y antecedentes generales, y una sección por cada uno de los elementos estudiados que a su vez contienen los antecedentes y la discusión específica de los derivados de estaño (IV), los derivados de antimonio (III) y los derivados de arsénico (III), para finalmente retomar el contexto general con las conclusiones representativas de los sistemas estudiados.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ANTECEDENTES GENERALES

ANTECEDENTES GENERALES

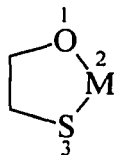
1. Nomenclatura utilizada para anillos inorgánicos

La nomenclatura de sistemas cíclicos inorgánicos¹ es un tema que aun se encuentra en discusión. El primer punto de referencia acerca de este tema es la nomenclatura utilizada por los índices de Chemical Abstracts que se encuentra basada principalmente en un intento por extender las reglas para los anillos orgánicos adaptándolas para los sistemas inorgánicos. A continuación se presenta la nomenclatura utilizada en este trabajo para los anillos inorgánicos en función de las propuestas de reemplazo correspondientes:

- a) El sistema Hantzsch-Widman, que consiste en asignar sufijos que especifican el tamaño del anillo (Tabla I) y con la adaptación a los anillos inorgánicos con la introducción de prefijos que denotan la presencia de elementos diferentes al átomo de carbono. Este es el caso de la nomenclatura utilizada a lo largo de este trabajo para los heterociclos de cinco miembros (Figura 1).

Tabla I
Tabla de sufijos utilizados en el sistema Hantzsch-Widman

Terminación	Número de miembros en el anillo
- eteno, -etano	4
-ola, oleno, olano	5
-in, ino, inano	6
-epano, epino	7
-ocin, ocino, ocano	8



1,3,2-oxatia(metal)olano

donde:

Si $M = Sn$

$M = As$

$M = Sb$

Nomenclatura

1,3,2-oxatiaestanolano

1,3,2-oxatiarsolano

1,3,2-oxatiaestibolano

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 1

Nomenclatura utilizada para heterociclos de cinco miembros en este trabajo

ANTECEDENTES GENERALES

b) El sistema de unidades repetitivas propuesta por Alcock, menciona el número de unidades repetitivas precedida por el prefijo *ciclo*. Esta nomenclatura resulta útil cuando se intenta nombrar heterociclos simétricos y su uso común ha eliminado el prefijo *ciclo* del nombre. Este sistema es el utilizado a lo largo de este trabajo para los anillos de cuatro miembros (Figura 2).

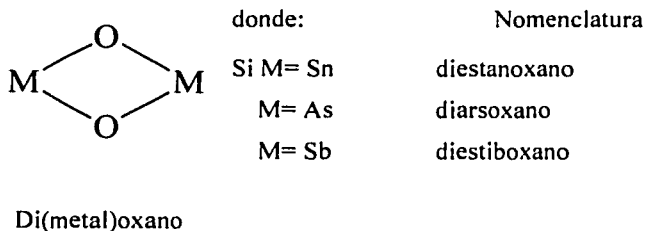
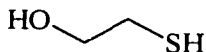


Figura 2
Nomenclatura utilizada para heterociclos de cuatro miembros en este trabajo

2. Patrones de coordinación de ligantes bidentados²

Los ligantes utilizados en este trabajo son:

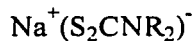


2-mercaptoetanol

Cuyas características son:

Un ligante que puede comportarse como mono- y dianiónico, cuya interacción bidentada hacia el centro metálico conduce a la formación de un anillo de 5 miembros.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



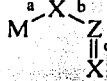

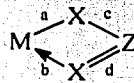
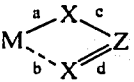
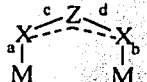
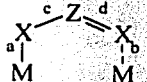
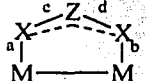
Sal de sodio de ditiocarbamato

Un ligante monoaniónico que puede presentar deslocalización de carga en el sistema S-C-S y, por lo tanto, una gran diversidad de modos de coordinación.

ANTECEDENTES GENERALES

La designación del modo o patrón de coordinación que puede presentarse entre el ligante ditiocarbamato y el o los centros metálicos, está basada en el tipo y número de interacciones presentes como se describe en la siguiente tabla (Tabla 2) para ejemplos donde M= Sn(IV), Sb(III), Bi(III); X=O, S; Z= PR₂, P(OR)₂, CNR₂, C(OR)₂.

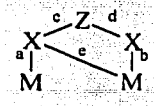

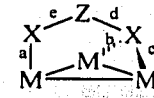

Tabla 2
Patrones de coordinación encontrados en ligantes monoaniónicos con deslocalización de carga.

Patrón de coordinación	Tipo de interacción	Esquema
Monometálico monoconectivo	Monodentado a, b- Enlace covalente sencillo c- Enlace covalente doble	
Monometálico biconectivo	Isobidentado (simétrico) a, b- Enlace covalente sencillo c, d- Carácter parcial de enlace doble	
	Anisobidentado (asimétrico) a, c- Enlace covalente sencillo b- Enlace dativo d- Enlace covalente doble	
	Anisobidentado (asimétrico) a, c- Enlace covalente sencillo b- Enlace secundario d- Enlace covalente doble	
Bimetálico biconectivo	Puente abierto simétrico a, b- Enlace covalente sencillo c, d- Carácter parcial de doble enlace	
	Puente abierto asimétrico a, c- Enlace covalente sencillo b- Enlace secundario d- Carácter parcial de doble enlace	
	Puente cerrado a, b- Enlace covalente sencillo c, d- Carácter parcial de doble enlace	

ANTECEDENTES GENERALES

Continuación tabla 2

Patrones de coordinación encontrados en ligantes monoaniónicos con deslocalización de carga.

Bimetálico triconectivo	Bifurcado a, b- Enlace covalente sencillo e- Enlace dativo o secundario c, d- Carácter parcial de doble enlace o un enlace covalente doble y uno sencillo	
Bimetálico Tetraconectivo	Doblemente bifurcado No hay ejemplos	
Trimetálico triconectivo	a, b, c- Enlaces secundarios d- Enlace covalente sencillo e- Carácter parcial de doble enlace	
Tetrametálico tetraconectivo	No hay ejemplos	

3. Interacciones secundarias

Desde los años 70, la obtención de geometrías no esperadas³ y de arreglos moleculares en estado sólido fueron racionalizados en función de interacciones débiles de tipo electrostático o fuerzas de van der Waals, y por enlaces donador-aceptor entre los que destacan dos tipos específicos, los puentes de hidrógeno y los enlaces secundarios.

El término de enlaces secundarios fue introducido por Alcock⁴ y hace referencia a enlaces débiles entre átomos pesados de elementos representativos, más largos que los enlaces covalentes simples, pero más cortos que las distancias interatómicas de van der Waals. Típicamente, un enlace secundario ocurre básicamente como un sistema lineal Y-A X en donde A-Y es un enlace covalente normal y A X es un enlace secundario. La explicación de esta interacción normalmente es dada en función de la combinación entre interacciones electrostáticas y un enlace dativo el cual puede estar conformado por la donación del par

ANTECEDENTES GENERALES

libre de X a un orbital σ^* A-Y, o como un sistema asimétrico de tres centros cuatro electrones con tres orbitales atómicos simétricos σ en A, X y Y, combinados para formar tres orbitales moleculares correspondientes a un orbital molecular de enlace lleno localizado entre A y Y, un orbital lleno de no enlace o débilmente enlazado localizado entre A y X y un orbital vacío de antienlace⁵.

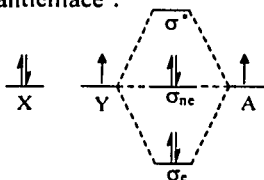


Figura 1

Diagrama de orbitales moleculares para un sistema 3c-4e

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A continuación (Tabla 3) se presentan los valores de los radios covalentes y de van der Waals de átomos cuyos compuestos homobinucleares presentan contactos entre átomos.

Tabla 3
Radios atómicos de enlace covalente sencillo y van der Waals de elementos representativos

Elemento	Radios covalentes (Å)		Radios de van der Waals (Å)	
	Alcock ^a	Glidewell ^b	Alcock, Bondi ^a	Batsanov ^c
B	0.83	0.817	—	—
C	0.767	0.767	1.7	1.7
N	0.702	0.726	1.55	1.6
O	0.659	0.745	1.52	1.5
Al	1.18	1.202	—	—
Si	1.09	1.169	2.1	1.95
P	1.088	1.103	1.8	1.9
S	1.052	1.02	1.8	1.85
Ga	1.25	1.26	—	—
Ge	1.22	1.202	1.95	2.01
As	1.196	1.218	1.85	2.01
Se	1.203	1.163	1.9	1.95
In	1.41	1.47	—	—
Sn	1.39	1.386	2.1	2.2
Sb	1.37	1.336	2.05	2.2
Te	1.391	1.356	2.06	2.15
Tl	—	1.45	—	—
Pb	—	1.42	—	2.3
Bi	—	1.43	2.15	2.4

a) N.W. Alcock, Bonding and Structure, Ellis Horwood, New York, 1993, p 195; b) C. Glidewell, Inorg. Chim. Acta, 20 (1976) 113; c) S.S. Batsanov, Zh. Neorg. Khim., 36 (1991), 301.

ANTECEDENTES GENERALES

Sin embargo, dado que los valores sólo están referidos a la interacción homonuclear y considerándose la debilidad de las fuerzas de van der Waals, es relativamente fácil que exista una variación en la distancia obtenida a partir de la suma de los radios y el valor experimental en complejos M-X por lo que en muchos casos en los cuales se explora la presencia de un enlace secundario, se sugiere seguir un criterio de simple aproximación en lugar de un cálculo preciso tomándose en cuenta que la distancia en un enlace secundario es alrededor de 1.5 \AA^d más larga que la correspondiente a un enlace covalente sencillo.

4. Asociaciones supramoleculares

Los datos correlacionados de varios grupos de investigación⁶ sugieren que, cuando el número de coordinación del centro metálico es más grande que el número de sitios coordinados ocupados por grupos orgánicos y ligantes donadores en compuestos organometálicos e inorgánicos derivados de elementos representativos, pueden ocurrir asociaciones supramoleculares derivadas de una auto-organización, es decir, la asociación de dos o más especies químicas que se mantienen juntas por la acción de fuerzas electrostáticas o enlaces secundarios, comúnmente denominadas fuerzas intermoleculares. De acuerdo a lo anterior, el número de coordinación del centro metálico representa un factor importante en la formación de asociaciones y se discute a continuación:

4.1 Número de coordinación

Este término fue originalmente utilizado para los iones metálicos presentes en los complejos de coordinación, para describir el número de átomos (o grupos) unidos al átomo metálico. Desde entonces, el término se ha extendido a cualquier átomo como una herramienta para determinar el número de vecinos cercanos sin importar el tipo de interacción que se presenta.

^d Valor obtenido de acuerdo a la comparación directa entre los datos reportados de enlace covalente sencillo y radio de van der Waals considerándose interacciones homonucleares.

ANTECEDENTES GENERALES

El intento de predecir el número de coordinación que mostrará un átomo dentro de un compuesto ha llevado a la obtención de correlaciones interesantes para compuestos iónicos como es la regla de relación de radios⁷, en donde, de acuerdo al resultado del cociente r_+/r_- donde r corresponde al valor de radio iónico, se puede predecir el número de coordinación que presentará el catión.

En el caso de compuestos cuya interacción es preferentemente covalente, el intento se ha detenido en enlistar factores que pueden favorecer números de coordinación bajos como:

- a) ligantes blandos con metales en estados de oxidación bajos,
- b) ligantes que presentan impedimento estérico,
- c) presencia de contraiones de baja basicidad;

o los que favorecen los altos números de coordinación que son evidentemente contrarios a los anteriores y son:

- a) altos números de oxidación del metal y ligantes duros,
- b) ligantes con bajo impedimento estérico y
- c) contraiones catiónicos grandes.

De acuerdo a lo anterior, es evidente que el número de coordinación no corresponde con una propiedad de átomo aislado y que no se cuenta con un valor establecido independientemente del entorno que lo rodea, de hecho, tanto las propiedades del metal como la naturaleza de los grupos unidos a él, resultan factores de gran importancia en la determinación del número de coordinación por lo que es necesario considerarlos en la intención de correlacionar la disponibilidad de la formación de asociaciones supramoleculares.

4.2 Centro metálico

4.2.1 Estado de oxidación

El concepto está bien definido en compuestos cuyos elementos presentan diferencias en electronegatividad considerables y los orbitales moleculares resultantes son claramente más parecidos a los orbitales atómicos de un átomo que de otro. Para el caso en donde las

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ANTECEDENTES GENERALES

diferencias de electronegatividad son pequeñas, y especialmente en aquellos casos en donde se propone la interacción entre especies a partir de los orbitales moleculares de no enlace σ de antienlace, la definición resulta muy complicada.

En términos prácticos, se considera la plausibilidad en el número de oxidación de acuerdo al número de electrones presentes en el último orbital ocupado y el número atómico efectivo para poder establecer un conjunto de estados de oxidación comunes para cada uno de los átomos metálicos en la tabla periódica.

De acuerdo a estos argumentos, para el caso de los elementos pesados postransicionales se espera que los metales presenten estados de oxidación correspondientes a la configuración nd^{10} , así tenemos que los elementos indio y talio pueden presentar un estado de oxidación (III), mientras que estaño y plomo (IV) y antimonio y bismuto (V). Los estados de oxidación menores, se obtienen con la presencia de un par libre en un orbital combinado s-p o en un orbital s puro y dar lugar a estados de oxidación dos unidades menores a los antes presentados.

4.2.2 Tamaño del átomo central.

El argumento de tamaño de átomo resulta válido y útil cuando se trata de una comparación entre metales en condiciones comparables de tipo de ligante y ambiente químico en general. Así tenemos que en la siguiente serie de compuestos trisdietilditiocarbamato de As, Sb y Bi (Tabla 4) es posible comparar las distancias de enlace M-S.

Tabla 4
Distancias de enlace M-S encontradas en el estado sólido para compuestos trisdietilditiocarbamato de arsénico(III), antimonio(III) y bismuto(III)

Compuesto	Distancia (Å) M-S(1), M-S(2) donde S(1) y S(2) pertenecen al mismo ligante			Prom. (Å) [M-S(1)- M-S(2)]
	Ligante 1	Ligante 2	Ligante 3	
As[S ₂ CN(CH ₂ CH ₃) ₃] ^e	2.819(4), 2.344(4)	2.812(4), 2.354(4)	2.904(4), 2.350(4)	0.495
Sb[S ₂ CN(CH ₂ CH ₃) ₃] ^f	2.886(4), 2.631(4)	2.965(4), 2.487(4)	2.895(4), 2.626(4)	0.334
Bi[S ₂ CN(CH ₂ CH ₃) ₃] ^f	2.964(4), 2.775(5)	2.956(5), 2.595(5)	2.626(4), 2.730(4)	0.243

^e Raston C.L., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 2425. ^f Raston C. L., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 791.

RECIBO CON
FALLA DE ORIGEN

ANTECEDENTES GENERALES

De la comparación se observa que, al aumentar el tamaño del átomo central, disminuye el promedio de la diferencia entre las dos interacciones M-S de un mismo ligante mostrándose una tendencia hacia un tipo de interacción bidentada de los ligantes conforme hay un incremento en el tamaño del metal.

La presencia de interacciones intermoleculares también es promovida conforme aumenta el tamaño del átomo, ejemplo de esto son los derivados tetrametilados de As(III), Sb(III) y Bi(III) (Tabla 5) que presentan cambio de color respecto a la temperatura (termocromismo) cuando la distancia de contacto entre moléculas (interacción E-E) es menor a la suma de los radios de van der Waals. Del mismo modo, respecto al tamaño del átomo se observa que mientras este aumenta, la distancia intermolecular disminuye⁸.

Tabla 5
Selección de datos estructurales de tetrametil diarsano, diestibano y dibismutano

Compuesto	E-E (Å)	E...E (Å)	$2r_{vdw}$ (Å) ⁸	$[(E...E) - (E-E)]$ (Å)	Termocrómico
As ₂ Me ₄	2.43	3.70	3.70	1.27	No
Sb ₂ Me ₄	2.84	3.68	4.10	0.84	Si
Bi ₂ Me ₄	3.12	3.58	4.30	0.46	Si

⁸ De acuerdo a datos obtenidos de Bondi y Alcock, ver tabla 3.1

Así se tiene que el número de interacciones secundarias tanto intra- como intermoleculares que a su vez producen altos números de coordinación alrededor de la especie metálica, se observan conforme aumenta el tamaño del átomo central.

4.3 Ligantes

Los ligantes se consideran bases de Lewis que donan electrones, comúnmente un par de ellos, hacia un ion metálico el cual actúa como una especie ácida para formar un complejo y cuyo modo de donación de densidad electrónica varía de acuerdo a la capacidad tanto aceptora del centro metálico como donadora del ligante. En nuestro caso, los ligantes utilizados corresponden con donadores tipo sigma (σ) y cada uno de los enlaces formados ocupa un sitio dentro de la esfera de coordinación del metal.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ANTECEDENTES GENERALES

4.3.1 Grupos orgánicos unidos al metal.

La presencia de grupos orgánicos donadores tipo σ dentro de la esfera de coordinación del metal, promueve la formación de interacciones secundarias del metal a partir de la coordinación de cualquier ligante potencialmente bidentado. Estas interacciones pueden ser intramolecular para formar anillos quelato, o intermoleculares que dan lugar a arreglos supramoleculares. La competencia entre ambas interacciones es parte del camino para alcanzar la saturación de coordinación del átomo metálico central y ejemplo de ello es la siguiente serie de compuestos derivados de antimonio en donde la sustitución progresiva de los grupos fenilo por ligantes bidentados favorece la obtención de especies monoméricas y la formación de interacciones intramoleculares.

Tabla 6
Arreglo tridimensional de derivados de antimonio (III) en el estado sólido.

Compuesto ¹	Arreglo tridimensional
$\phi_2\text{Sb}(\text{S}_2\text{PO}(\text{iPr})_2)$	Polímero
$\phi\text{Sb}(\text{S}_2\text{PO}(\text{iPr})_2)_2$	Monómero
$\text{Sb}(\text{S}_2\text{PO}(\text{iPr})_2)_3$	Monómero

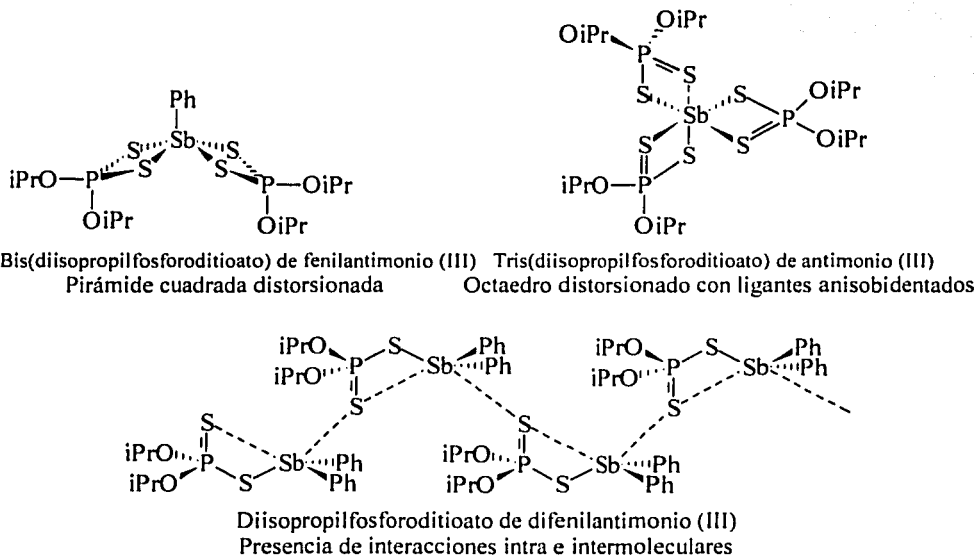


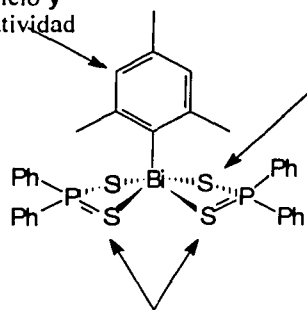
Figura 3. Arreglo estereoquímico en el estado sólido de la serie $\text{R}'_x\text{Sb}(\text{S}_2\text{POR})_{3-x}$ ⁷

ANTECEDENTES GENERALES

En algunos casos, la ausencia de asociaciones intermoleculares ha sido atribuida al efecto estérico ejercido por el grupo orgánico sobre el metal ocasionando números de coordinación bajos, un ejemplo es el derivado bis(difenilditiofosfinato) de mesitilbismuto(III)⁶ (Figura 4) que presenta un arreglo monomérico. Sin embargo, el resultado final no puede ser atribuido solamente al impedimento estérico para todos los derivados del grupo, dado que también debe considerarse la influencia del tamaño del átomo en estructuras de derivados similares de As con grupos donadores por azufre, como el $[(SCH_2CH_2S)AsSC(S)N\{(CH_2CH_2)_2O\}]^9$, que tienden a estabilizar números de coordinación bajos sin contener grupos voluminosos dentro de la esfera de coordinación.

Por otro lado, en un estudio realizado para complejos cíclicos pentacoordinados de fósforo^{10, 11} se enlistan algunos factores (ver Figura 4) que favorecen la geometría de pirámide rectangular sobre la de bipirámide trigonal, que muestran gran correspondencia con las características que presenta el derivado espirocíclico de bismuto antes mencionado.

Presencia de un ligante voluminoso unido al metal, fuera del sistema espirociclo y Y con baja electronegatividad



Introducción de anillos de 4 miembros

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Presencia de dos anillos aumenta estabilidad respecto a la presencia de uno solo

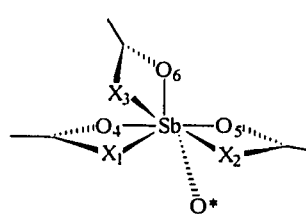
Figura 4
Derivado de bismuto(III) con geometría de pirámide rectangular en el estado sólido

ANTECEDENTES GENERALES

4.3.2 Influencia de los átomos donadores O y S en la acidez de los centros metálicos.

La preferencia de enlace metal-ligante es comúnmente correlacionada al carácter de ácido duro o blando del centro metálico de acuerdo al principio de Pearson. De hecho, existe una gran cantidad de ejemplos de compuestos derivados de elementos representativos que cumplen con esta predicción como es el caso de los complejos de Si(IV), $\{N(CH_2CH_2O)_3\}Si\{O(S)PPh_2\}$ ¹² y Sb(V), $Me_3Sb[O(S)PPh_2]_2$ ¹³ donde el ligante bidentado monotiofosfinato forma enlace preferentemente por el átomo de O, y complejos de Bi(III)¹⁴, $Bi(SCH_2CH_2OH)_2(NO_3)\cdot H_2O$ donde el ligante 2-mercaptoetanol se encuentra unido a través del átomo de S. Sin embargo, es importante considerar que el carácter ácido del átomo central en un compuesto no puede ser aproximado a una propiedad del ion aislado y la presencia de los ligantes alrededor del centro, debe ser considerada en la influencia sobre el carácter ácido del metal; por lo tanto, la definición de la preferencia de enlace M-O vs M-S es una característica del metal dentro del compuesto o en todo caso, a partir de una comparación entre derivados similares donde el único cambio sea el metal.

En los derivados acetato de antimonio ($Sb(O_2CMe)_3$) y el tioacetato de antimonio ($Sb(OSCMe)_3$)¹⁵, se puede observar la influencia de los átomos donadores sobre la variación de las distancias en el enlace secundario Sb-O como un posible efecto de la modificación de la acidez del centro metálico.



	X=O	X=S	
Sb-X1	2.025(9)	2.479(2)	Suma de radios covalentes
Sb-X2	2.059(7)	2.466(2)	
Sb-X3	2.094(6)	2.461(1)	
Sb-O4	2.596(9)	2.763(5)	
Sb-O5	2.643(10)	2.745(5)	
Sb-O6	2.775(8)	2.918(5)	
Sb-O*	2.600(8)	3.043(4)	Sb-O 2.029 - 2.081
			Sb-S 2.356 - 2.422

Figura 5
Selección de distancias de enlace en Å para $[Sb(XOCMe)_3]$ X=O, S

La explicación a este hecho puede ser relacionada con un aumento en la acidez de Lewis del átomo central enlazado a átomos más electronegativos (efecto simbiótico¹⁶)

ANTECEDENTES GENERALES

promoviéndose la aparición de otras interacciones que satisfagan la deficiencia electrónica en el centro, o en contra parte, debido al efecto de disminución de acidez por la interacción de un donador blando, polarizable y voluminoso, que satisface la demanda del centro por densidad electrónica.

En un estudio estructural sistemático informado por Holmes para una serie de compuestos cíclicos penta y hexacoordinados de germanio (IV), estaño (IV) y silicio (IV)¹⁷, se observa que la tendencia a formar enlaces M-O es en el orden establecido de acuerdo a la acidez del centro a lo largo de la familia (Sn < Ge < Si). Por otro lado se encuentra una relación entre el cambio de número de coordinación y la preferencia en la formación de enlaces Sn-O en lugar de enlaces Sn-S, por lo que se concluye una preferencia marcada de interacción metal-azufre para los derivados pentacoordinados y la metal-oxígeno en las especies hexacoordinadas.

4.2.3 Efecto quelato

El efecto quelato se refiere a la estabilidad conferida a un complejo que contiene anillos quelato formados entre la especie metálica y un ligante en comparación con la estabilidad de un sistema similar que no contiene anillos quelato. Este aumento en estabilidad está asociado al aumento en la entropía del sistema al realizarse la formación del complejo partiendo de la sustitución y liberación de especies monodentadas y considerándose que aun y cuando la contribución en la estabilización no siempre tiene un efecto pronunciado, el cambio en la entropía siempre es positivo. Por otro lado, la contribución en la estabilidad del compuesto promovida por la presencia de anillos también tiene una dependencia en la tensión angular. La disminución en estabilidad de un compuesto cíclico está relacionada al traslape deficiente de orbitales atómicos siendo este efecto mayor en átomos pequeños y duros que en los grandes y polarizables dado que estos últimos, confieren una mayor flexibilidad al anillo y pueden contribuir a la estabilización.

Respecto al número de coordinación de la especie metálica, se ha observado que los derivados 1,3,2-ditia, díoxa y oxatiaestanolano 2-R,R sustituidos, son compuestos propicios a incrementar el número de coordinación alrededor del átomo de estaño de 4 a 5 ó 6 en

ANTECEDENTES GENERALES

comparación con los análogos acíclicos¹⁸. La explicación se basa en que puede promoverse una relajación en la tensión del anillo de 5 miembros cuando los átomos por los que se encuentra enlazado el ligante que forma el anillo son voluminosos y permiten una mayor movilidad del ciclo, o por el aumento en el número de coordinación debido a la inclusión de ligantes y la auto-asociación que conducen a un nuevo arreglo de orbitales moleculares y un mejor traslape de densidad electrónica entre el metal y los átomos donadores del anillo.

Así, las diferencias graduales en solubilidad y punto de fusión de los derivados 2,2-di-ⁿbutil-1,3,2-ditia, dioxa y oxatia estanolanos (Tabla 7)¹⁹ se han explicado de acuerdo a:

- la relajación del anillo a partir de la formación de asociaciones intermoleculares para el caso del dioxaestanolano,
- la mayor movilidad del anillo por la introducción de un átomo voluminoso de baja electronegatividad en el ditiaestanolano y que por lo tanto no requiere de la formación de asociaciones intermoleculares para su estabilización, que se refleja en un menor punto de fusión,
- y un efecto combinado de la formación de asociaciones y movilidad del anillo para el derivado oxatiaestanolano, presentando un punto de fusión intermedio.

Tabla 7
Puntos de fusión para (2,2-di-ⁿbutil)-1,3,2-dioxa, 1,3,2-ditia
y 1,3,2-oxatia estanolanos

Compuesto	p.f. (°C)
ⁿ Bu ₂ SnSCH ₂ CH ₂ S	59-60
ⁿ Bu ₂ SnSCH ₂ CH ₂ O	89-90
ⁿ Bu ₂ SnOCH ₂ CH ₂ O	225-228

Los datos de RMN de ¹¹⁹Sn (Tabla 8) refuerzan la idea de interacciones intermoleculares dado que se observa un desplazamiento de las señales a frecuencia baja (campo alto) atribuible a un incremento en el número de coordinación conforme se aumenta la concentración en el derivado 1,3,2-oxatiestanolano, mientras que en el derivado

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ANTECEDENTES GENERALES

dioxaestanolano además se puede obtener la constante de acoplamiento ${}^2J({}^{119}\text{Sn}-{}^{117}\text{Sn})$ que ratifica la presencia de agregados moleculares²⁰.

Tabla 8
Parámetros de RMN de ${}^{119}\text{Sn}$ para (2,2-di-'butil)-1,3,2-dioxa, 1,3,2-ditia y 1,3,2-oxatiaestanolanos

Compuesto	$\delta({}^{119}\text{Sn})$ (ppm)	${}^2J({}^{117}\text{Sn}-{}^{119}\text{Sn})$ (Hz)
${}^t\text{Bu}_2\text{SnSCH}_2\text{CH}_2\text{S}$	+171	
${}^t\text{Bu}_2\text{SnSCH}_2\text{CH}_2\text{O}$	-25(0.45 M), +52(0.02M)	
${}^t\text{Bu}_2\text{SnOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$	-225	206

4.2.4 Efecto del grupo R del ligante

Es cierto que la influencia que puede presentar el grupo R del ligante sobre el ambiente químico alrededor del átomo central es despreciable, sin embargo en lo relativo a la formación de agregados moleculares, en derivados de bismuto(III)⁷ se ha observado el efecto de impedimento estérico ejercido por el grupo R del ligante al interferir con la formación de interacciones débiles y por lo tanto, influyendo en el número de coordinación alrededor del metal.

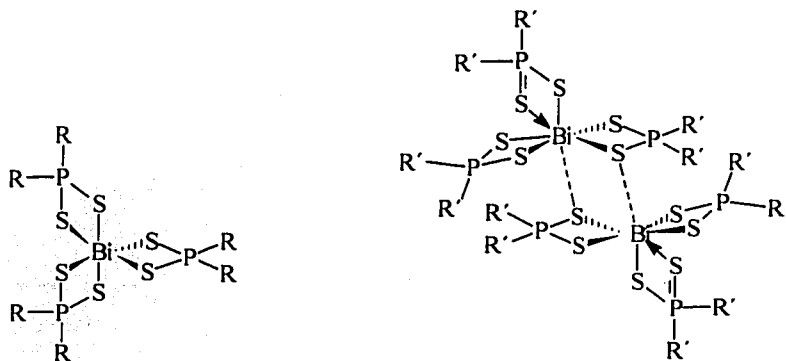


Figura 6
Tris(dialquilditiofosfinatos) de bismuto (III)
con R= Et, R'=Me, Ph

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ANTECEDENTES GENERALES

La discusión de los diferentes factores que afectan tanto el número de coordinación del metal como la formación de enlaces secundarios a lo largo de este capítulo, tiene como idea introducir todas las variables que se deberán tener en consideración al analizar los resultados obtenidos y formular las tendencias de interacción entre los átomos metálicos y los átomos donadores.

BIBLIOGRAFÍA

1. I. Haiduc, *Reviews in Inorg. Chem.* **1980**, *2*, 219.
2. I. Haiduc, *Reviews in Inorg. Chem.* **1981**, *3*, 353.
3. C. P. Brock, *Acta Cryst.* **1977**, *A33*, 193.
4. N. W. Alcock, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1972**, *15*, 1.
5. a) N.W. Alcock, R.M. Countryman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 217. b) N.W. Alcock, J.F. Sawyer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1090.
6. I. Haiduc, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *158*, 325.
7. J. E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, *Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity.* 4a ed., 123-127.
8. H. J. Breunig, *The Chemistry of Organic Arsenic, Antimony and Bismuth compounds.* Cap. 10, **1994**, pp 441. John Wiley & Sons. U.S.A.
9. R. Cea-Olivares, R.A. Toscano, M. López, P. García, *Monatsh. Chem.* **1993**, *124*, 177.
10. R.R. Holmes, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 257-265.
11. R.R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5379.
12. D. S. Uh, Y. Do, J.-H. Lee, L.-H. Suh, *Main Group Metal Chem.* **1993**, *16*, 131.
13. a) Begley, M. J.; Sowerby, D.B.; Wesolek, D.M.; Silvestru, C.; Haiduc, I. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *316*, 281. b) Silvestru, C.; Haiduc, Y.; Ebert, K.H.; Breunig, H.J.; Sowerby, D.B. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *468*, 113.
14. a) Silvestru, A.; Silvestru, C.; Haiduc, I; Drake, J.E.; Yang, J.; Caruso, F. *Polyhedron.* **1997**, *16*, 949. b) Asato, E.; Kamamuta, K.; Akamine, Y.; Fukami, T.; Nukada, R.;

ANTECEDENTES GENERALES

Mikuriya, M.; Deguchi, S.; Yokota, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 639.

15. M. Hall, D.B. Sowerby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 1292.

16. C.K. Jørgensen. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1201.

17. R.R. Holmes, S. Shafieezad, V. Chandrasekhar, A.C. Sau, J.M. Holmes, R.O. Day. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1168.

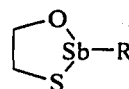
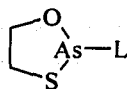
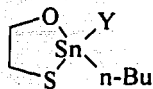
18. P.A. Bates, M.B. Hursthouse, A.G. Davies, S.D. Slater, S.D. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *325*, 129.

19. V.B. Mathiasch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *425*, 249.

20. P.A. Bates, M.B. Hursthouse, A.G. Davies, S.D. Slater, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *363*, 45.

OBJETIVOS

- Obtener y caracterizar los siguientes heterociclos inorgánicos.



donde:

Y= Cl, L

L= $-S_2CN(CH_3)_2$, $-S_2CN(CH_2CH_3)_2$, $-S_2CN(CH_2)_5$

R= Me, Mes, t-Bu

- Estudiar las características estructurales y conformacionales de los compuestos obtenidos en estado sólido y en disolución.
- Determinar la influencia de los ligantes bidentados en la estructura y conformación de los heterociclos de estaño(IV), arsénico(III) y antimonio(III).
- Evaluar el efecto de R con respecto a la presencia de interacciones secundarias a partir de un incremento gradual del volumen del grupo en los tres derivados 2-R-1,3,2-oxatiaestibolano, con R=Me, Mes, t-Bu
- Discutir los resultados obtenidos de acuerdo a los factores reportados en la bibliografía tales como número de coordinación de cada centro metálico y la preferencia de coordinación en la formación de enlaces metal-calcógeno (O, S).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

DERIVADOS DE ESTAÑO (IV)

ANTECEDENTES

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

1. Formación de anillos inorgánicos de cuatro miembros.

La formación de anillos diestanoxano luce como un componente integral en la reacción de hidrólisis de muchos compuestos organoestánicos¹ con la obtención de productos diméricos que presentan un arreglo espacial de escalera, o en la síntesis de compuestos con estructura de caja o cúmulo donde la formación de anillos diestanoxano le confiere una gran estabilidad a la molécula² (Figura 1).

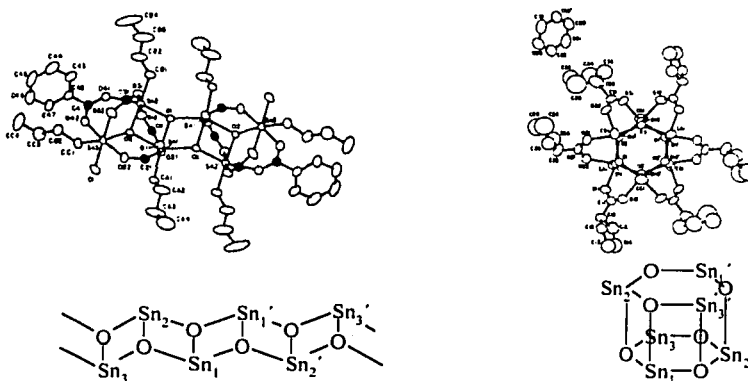


Figura 1

Estructura de escalera y cúmulo en derivados con la unidad Sn-O en el estado sólido

De los datos estructurales de compuestos informados previamente que contiene la unidad estanoxano^{2a,3} (Figura 2), el número de coordinación que exhibe el centro metálico en este tipo de arreglos es siempre mayor a cuatro, con el átomo de oxígeno tricoordinado formando un puente entre ambos átomos metálicos. Los intervalos de los ángulos O-Sn-O y Sn-O-Sn van desde 67.0 a 78.4° y de 101.5 a 127.5° respectivamente, y un intervalo en la distancia Sn-O de 1.98 a 2.54 Å, que puede corresponder o encontrarse muy cercana al valor de la suma de los radios covalentes⁴ Sn-O de 2.14 Å.

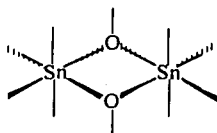


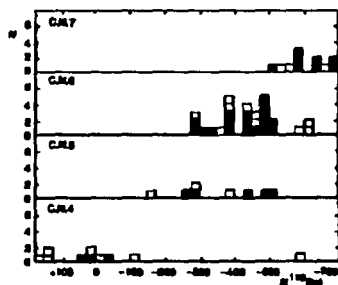
Figura 2
Unidad diestanoxano (Sn₂O₂)

2. Resonancia magnética nuclear de ^{119}Sn .

Aun cuando hay tres isótopos con espín nuclear $\frac{1}{2}$ (^{115}Sn , ^{117}Sn , ^{119}Sn), la mayoría de los estudios informados en la bibliografía se refieren a el isótopo ^{119}Sn por ser el más abundante (8.58%) y con mayor sensibilidad relativa (D^p 4.44×10^{-3} ; D^c 25.2)⁵.

La correlación entre parámetros observados por RMN de ^{119}Sn tales como desplazamiento químico y constantes de acoplamiento en compuestos organometálicos de estaño(IV)^{5,6,7,8}, ha llevado a buenas aproximaciones en la estimación del número de coordinación del centro metálico, incluso cuando se sabe, existen otros factores que afectan este parámetro como interacciones débiles, efectos de disolvente, autoasociaciones y coordinación intramolecular⁷.

Para derivados de mono-n-butilestano(IV)⁹ los intervalos establecidos de acuerdo al número de coordinación se muestran amplios y no totalmente independientes (Figura 3), así tenemos que un centro con desplazamiento químico entre +160 a -120 ppm corresponde con un número de coordinación de 4, los compuestos con número de coordinación 5 se encuentran en un intervalo amplio desde -150 a -530 ppm, los hexacoordinados de -270 a -620 mientras que los de número de coordinación 7 de -500 a -700 ppm.

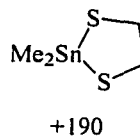
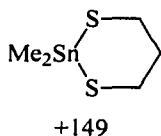
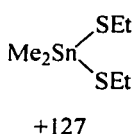


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3
Valores de $\delta(^{119}\text{Sn})$ para derivados mono-n-butilestano(IV)

DERIVADOS DE ESTAÑO (IV)

Si consideramos que el desplazamiento químico del ^{119}Sn corresponde a una propiedad del núcleo que puede ser modificada por el entorno electrónico en el que se encuentra inmerso, no resulta extraño que cambios en los ángulos de enlace se vean reflejados en el valor de desplazamiento químico tal y como se muestra a continuación:



El corrimiento de la señal hacia campo bajo se ha relacionado a la disminución en el ángulo de enlace, que prevalece en disolución, y que contribuye con un menor efecto de apantallamiento de el o los ligandos derivados de azufre hacia el átomo de estaño⁵.

A continuación se discuten los resultados obtenidos para cinco derivados de estaño, y en la sección correspondiente a la RMN de ^{119}Sn , se considera la regularidad con la que puede ser obtenido un anillo inorgánico de cuatro miembros tipo diestanoxano, los intervalos amplios y no discretos de desplazamiento químico descritos para los derivados mono-n-butilestano(IV) y el efecto en este mismo parámetro debido a la presencia de estructuras cíclicas.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

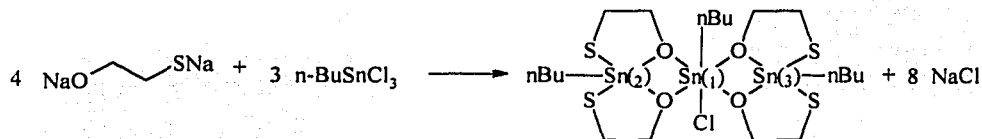
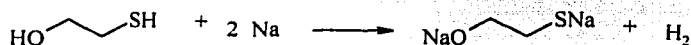
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A lo largo de este capítulo, se observa la presencia de interacciones intermoleculares que conllevan a la formación de anillos inorgánicos de cuatro miembros como el común denominador en los compuestos de estaño(IV) obtenidos en este trabajo. Así también, el arreglo dimérico en los derivados 1,3,2-oxatiaestanolano con ditiocarbamatos y la obtención de un derivado trinuclear estable, son una muestra del número de coordinación alto presente en la serie de compuestos que aquí se presentan y que son estabilizados a partir de la formación de asociaciones supramoleculares. A continuación, se presenta la discusión de la formación de asociaciones supramoleculares en función de los factores que se espera pueden influir en la formación de interacciones secundarias.

DERIVADOS DE ESTAÑO (IV)

1. Compuesto trinuclear de Sn(IV).

El compuesto $[(n\text{Bu})\text{Sn}(\text{Cl})\{(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}(n\text{Bu})\}_2]$ (**1**) fue obtenido a partir de la reacción en cantidades equimolares de *n*-butiltricloroestaño(IV) ($(n\text{Bu})\text{SnCl}_3$) con la sal de sodio del 2-mercaptoetanol ($\text{NaOCH}_2\text{CH}_2\text{SNa}$).



Esquema 1

Esquema de reacción para el compuesto 1

Como características generales, el compuesto es un sólido incoloro cristalino estable al aire y a la humedad, muy soluble en disolventes clorados y éteres. El análisis por espectrometría de masas (FAB+) muestra que el pico base corresponde a un fragmento que contiene 3 átomos de Sn (m/z 831) además de la presencia de otros fragmentos asociados con la presencia de uno y dos átomos de Sn formando una o más unidades del tipo estanolano, todos estos fragmentos fueron asignados en concordancia con el patrón isotópico encontrado y se muestran a continuación (Tabla 1).

Tabla 1
Fragmentos encontrados en E.M. (FAB⁺) para el compuesto 1

Fragmento	m/z	Abundancia
$[\text{M}-\text{Cl}]^+$	831	100
$[\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{S}_3\text{Sn}_2]^+$	581	40
$[\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{S}_3\text{Sn}_2]^+$	523	25
$[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{S}_2\text{Sn}_2]^+$	447	32
$[\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OSSn}]^+$	253	57
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OSSn}]^+$	197	40

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

DERIVADOS DE ESTAÑO (IV)

Los datos obtenidos por RMN de ^1H y ^{13}C muestran un número de señales mayor al esperado respecto al compuesto 2-cloro-2-*n*-butil-1,3,2-oxatiaestanolano.

Estas coinciden con una relación en proporción 3:4 entre el conjunto de señales de los grupos *n*-butilo con respecto a unidades del tipo $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$. La presencia de tres centros metálicos es evidente al analizar el espectro obtenido de ^{119}Sn en donde se observan tres señales acopladas entre sí, sin embargo, el planteamiento de la estructura del compuesto obtenido fue posible gracias al análisis de rayos X de monocristal.

a) RMN de ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn

El grupo de protones correspondiente al fragmento $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$ se muestra como un grupo de 4 señales anchas en el intervalo de 2.8 a 3.9 ppm, la asignación de los protones enlazados al átomo de carbono unido al átomo de azufre u oxígeno se realizó en función del desplazamiento químico e integración obtenida. Así tenemos que para los protones metilénicos $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$ se observa un conjunto de tres señales anchas en el intervalo de 2.8 a 3.25 ppm que juntas integran para 8 protones mientras que para los núcleos $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$ se encuentra una sola señal ancha en 3.9 ppm que contiene a los 8 protones. Con el fin de aumentar la resolución del espectro en esta región, la muestra se lleva a -70°C y se colecta el espectro de ^1H en donde se observa que ambas regiones de 2.8-3.25 y 3.9 ppm comienzan a resolverse en un conjunto de multipletes, sin embargo la resolución no es suficiente para realizar un análisis del espectro (Figura 4). Respecto a la región del espectro asignada a los protones de los grupos *n*-butilo, a 20°C se observa un conjunto de 4 señales que sugieren una equivalencia entre los 3 grupos presentes en el complejo. Al descender en temperatura este conjunto de señales se ensancha, observándose coalescencia entre dos de ellas asignadas a los protones metilénicos de los carbonos α y β en relación al núcleo de Sn.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

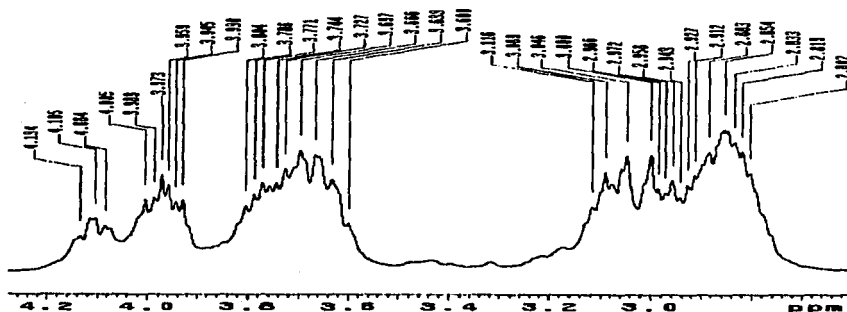


Figura 4
Fragmento del espectro de ^1H a -70°C del compuesto 1

En el espectro de ^{13}C se observan un total de 9 señales; dos a alta frecuencia, asignadas a los átomos de carbono en el anillo ($\delta(\text{ppm})= 62.3 (\text{CH}_2\text{-O})$ y $31.3 (\text{CH}_2\text{-S})$) y siete señales correspondientes a los grupos butilo asignadas a partir de la correlación heteronuclear $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$ (HETCOR, Figura 5). Los átomos de carbono correspondientes a los grupos metilo y metileno son equivalentes para los tres grupos *n*-butilo en el compuesto y aparecen en 26.2 ppm ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$) y 13.3 ppm (CH_3)^a respectivamente, mientras que para los núcleos unidos a uno (α) y dos (β) enlaces de distancia de los átomos de estaño se observa una no equivalencia. Sólo dos átomos de carbono β son magnéticamente equivalentes (δ 27.2 ppm) y han sido asignados a los dos grupos butilo unidos a los átomos de Sn pentacoordinados mientras que para el núcleo de ^{13}C del $\text{C}_\beta\text{-Sn}_{\text{hexa}}$ se obtiene una señal con un desplazamiento en 28.1 ppm. Los tres átomos de carbono adyacentes (α) a los átomos de Sn son no equivalentes, dos señales de resonancia en 25.6 y 25.4 ppm corresponden a los $\text{C}_\alpha\text{-Sn}_{\text{penta}}$ mientras que para $\text{C}_\alpha\text{-Sn}_{\text{hexa}}$ se observa un desplazamiento químico a campo más bajo (28.7 ppm). Este último fue identificado por la constante de acoplamiento con el átomo de Sn $^1J(^{13}\text{C}\text{-}^{119}\text{Sn}/^{117}\text{Sn}) = 1120 \text{ Hz}$ que en concordancia con la magnitud corresponde con un núcleo rodeado de átomos electronegativos y con un alto número de coordinación⁷.

^a Señal asignada anteriormente por medio DEPT.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

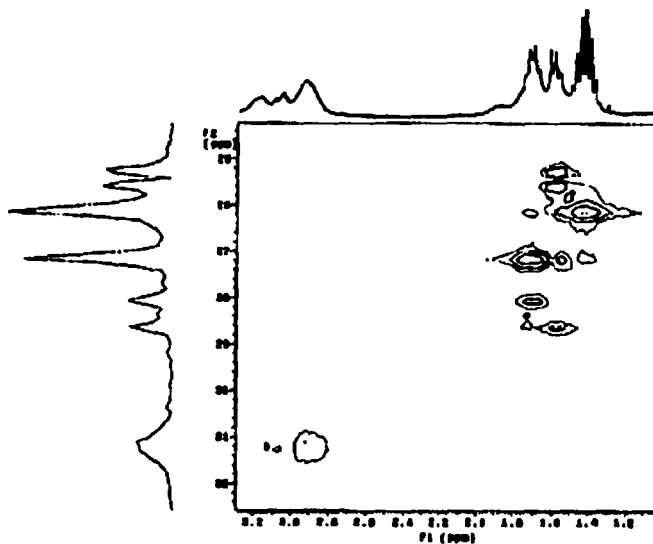


Figura 5
Fragmento del espectro de correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C
para el compuesto 1

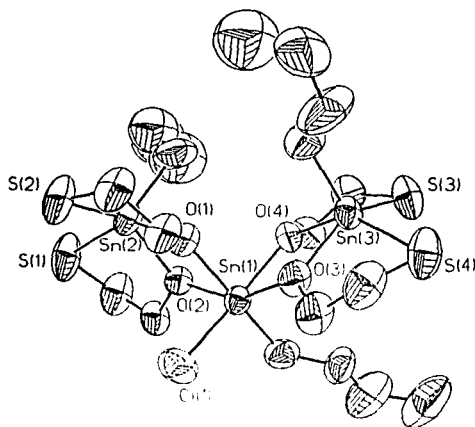
En ^{119}Sn , se observan 3 señales finas con desplazamiento químico en -39.0 ($^2J(^{119}\text{Sn}-^{119/117}\text{Sn})= 173.9$ Hz), -42.6 ($^2J(^{119}\text{Sn}-^{119/117}\text{Sn})= 236.1$ Hz), y -447.0 ppm ($^2J(^{119}\text{Sn}-^{119/117}\text{Sn})= 173.9$ y 236.1 Hz), provenientes de cada uno de los átomos de Sn en el compuesto y que de acuerdo a los intervalos de número de coordinación informados para derivados de monobutilestano, se puede asignar la presencia de un centro penta o hexacoordinado para la señal de estaño a campo alto mientras que para las dos señales alrededor de -40 ppm una tetracoordinación.

Los valores obtenidos de desplazamiento químico a un campo más bajo de lo esperado para los tres núcleos de estaño pueden explicarse dada la presencia de anillos estables en disolución que amortiguan el efecto de apantallamiento, adicional al efecto esperado debido a la alta electronegatividad de los átomos donadores. La coordinación bidentada parcial (coordinación anisobidentada) de los ligantes 2-mercaptoetanol podría sugerir otra posibilidad para explicar los valores de las señales, sin embargo considerándose la estabilidad del compuesto en disolución, la estabilidad debida a la quelatación y la falta de

especies que estabilicen la carga del átomo calcógeno libre o parcialmente coordinado, hacen poco factible esta explicación.

b) Difracción de rayos X

La estructura determinada por difracción de rayos X muestra una molécula discreta que contiene tres átomos de estaño (IV) (Figura 6).

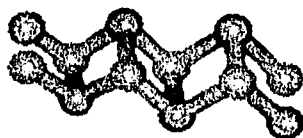


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 6
Representación en ORTEP con elipsoides al 50% de la estructura de Rayos X obtenida para el compuesto 1, los hidrógenos son omitidos.

Dos de los átomos metálicos se encuentran en un ambiente pentacoordinado y el otro es hexacoordinado. Los dos átomos de estaño pentacoordinados [Sn(2) y Sn(3)] se encuentran enlazados a un grupo butilo y dos ligantes $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ formando fragmentos espiroestanolano $[(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}]$ mientras que el átomo de estaño central (Sn(1)) se encuentra enlazado a un grupo butilo, a un átomo de cloro y cuatro átomos de oxígeno formando dos unidades diestanoxano $[\text{Sn}(2)\text{O}_2\text{Sn}(1)\text{O}_2\text{Sn}(3)]$. La formación de dos anillos diestanoxano sobre el átomo de Sn(1) dan lugar a una unidad espiroestanolano que presenta un arreglo totalmente diferente a lo informado previamente para complejos con unidades diestanoxano^{3c,g,h} en los que la unión entre ciclos se presenta sobre la cara Sn-O para obtener arreglos escalonados debido a los ángulos de enlace que van de 100 hasta casi

140° informados para el átomo de oxígeno (Figura 7). En nuestro caso, la unidad espiroestanoxano no presenta estas restricciones por tensión angular y la influencia de la formación de los dos anillos de cuatro miembros sobre la geometría del átomo de Sn se debe a la formación de ángulos agudos alrededor del centro.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 7

Arreglo escalonado para compuestos con unidades diestanoxano unidas por la faz

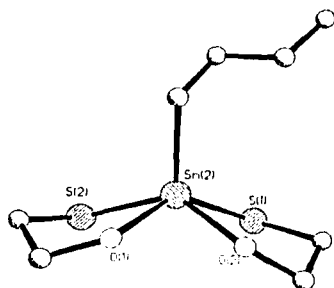
Del análisis de la estructura se obtiene que todas las distancias entre los átomos Sn-S y Sn-O en la molécula se encuentran en el intervalo correspondiente a la suma de los radios covalentes ($\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn-O}) = 2.13 \text{ \AA}$) y ($\Sigma r_{\text{cov}}(\text{Sn-S}) = 2.42 \text{ \AA}^4$). Respecto a las distancias de enlace Sn-O, en promedio se detecta una longitud mayor para las distancias correspondientes a la unidad espiroestanolano (prom. $2.152(16) \text{ \AA}$) en comparación con las distancias presentes en el fragmento diestanoxano (prom. $2.105(20) \text{ \AA}$). Estas diferencias en los valores de distancia Sn-O, pueden relacionarse con la acidez de cada centro en el compuesto dado que se espera que la presencia de átomos de S donadores sobre los átomos de Sn pentacoordinados contribuya a la disminución de la acidez del centro en mayor medida que la donación por átomos de O en el centro hexacoordinado.

Tabla 2
Distancias de enlace Sn-S y Sn-O para el compuesto I

Distancias Sn-S (Å)		Distancias Sn-O (Å) (estanolano)		Distancias Sn-O (Å) (diestanoxano)	
Sn(2)-S(1)	2.419(4)	Sn(2)-O(1)	2.166(8)	Sn(1)-O(1)	2.079(12)
Sn(2)-S(2)	2.407(5)	Sn(2)-O(2)	2.133(12)	Sn(1)-O(2)	2.109(9)
Sn(3)-S(3)	2.415(4)	Sn(3)-O(3)	2.153(10)	Sn(1)-O(3)	2.109(8)
Sn(3)-S(4)	2.417(6)	Sn(3)-O(4)	2.155(8)	Sn(1)-O(4)	2.122(8)

Con respecto a la geometría de los centros metálicos, en los fragmentos espiroestanolano ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S}$)₂Sn(ⁿBu), la geometría alrededor de los centros es de pirámide cuadrada distorsionada con el grupo *n*-butilo ocupando la posición apical y el átomo de estaño fuera del plano (0.603 Å (Sn(2)) y 0.599 Å (Sn(3)) formado por los átomos O(1)-S(1)-O(2)-S(2) (desviación del plano 0.020 Å) y O(3)-S(3)-O(4)-S(4) (desviación 0.39 Å) respectivamente.

El ángulo formado entre los dos anillos estanolano que conforman el espirociclo es 128.2° para Sn(2) y 129.2° para Sn(3) (Figura 8).



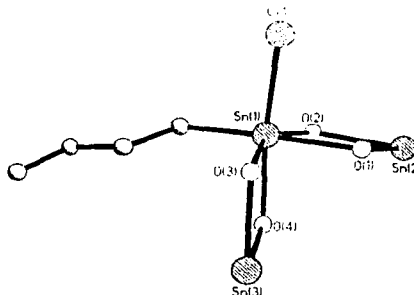
TPCIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 8
Geometría de pirámide cuadrada distorsionada para los centros pentacoordinados de Sn en el compuesto 1

El promedio de longitudes de enlace Sn-O y Sn-S en estas estructuras corresponde con lo encontrado previamente en estructuras estanolano³ (prom. Sn-O = 2.146(106) Å y prom. Sn-S = 2.412(99) Å) así como la conformación de sobre donde los átomos de carbono unidos a los átomos de azufre se encuentran en la solapa, en posición *cis* respecto al grupo *n*-butilo.

El átomo de estaño hexacoordinado Sn(1) presenta una geometría de octaedro distorsionado (Figura 9) causada por la constricción que imponen los anillos de cuatro miembros (unidades diestanoxano) con un promedio de las distancias de enlace Sn-O (2.105(20) Å) y

Figura 9
Geometría de octaedro distorsionado para Sn(1) en el compuesto 1



DERIVADOS DE ESTAÑO (IV)

con un intervalo en el ángulo de enlace O-Sn-O de 70.3 a 82.7°, que corresponden con los valores informados para compuestos similares.

Hasta este punto, los datos correlacionan con una preferencia de enlace Sn-O dada la coordinación del átomo de oxígeno para formar anillos diestanoxano en comparación con una coordinación por átomos de azufre. Sin embargo, al observar los valores promedio del ángulo formado entre los átomos Sn-X-C en el estanolano, el valor es muy cercano a los 90° (93.9(0.8)°) cuando X=S mientras que cuando X=O el ángulo es mayor y corresponde con un valor de 118.15(1.62)°. De acuerdo con la teoría de repulsión de pares electrónicos en la capa de valencia y la consecuente hibridación propuesta para las diferentes geometrías⁹, los ángulos antes encontrados pueden ser asignados con un mayor carácter básico en el átomo de oxígeno por la presencia del par libre en un orbital combinado en comparación con el átomo de azufre en donde el par libre se encuentra en un orbital p puro y por lo tanto, una diferencia sustancial en la capacidad donadora de estos calcógenos. Es decir, lo anterior puede ser consecuencia de un mejor traslape del par libre del orbital híbrido s-p en relación al orbital p y por lo tanto un enlace más fuerte y no debido a una preferencia de enlace del centro metálico hacia alguno de los átomos donadores.

Basado en lo anterior y tomando en cuenta:

- la preferencia de enlace Sn-S en comparación con la formación del enlace Sn-O informada para derivados de Sn(IV) en especies con bajo número de coordinación³¹,
- el impedimento estérico ejercido por los grupos 2-mercaptoetanol monocoordinados,
- el exceso momentáneo de tricloro-ⁿbutilestaño(IV) y
- la formación de la sal de cloruro de sodio en un medio polar no acuoso como una parte importante de la fuerza motriz que promueve la formación del compuesto,

se propone un mecanismo de reacción para la obtención del derivado **1** (Figura 10).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

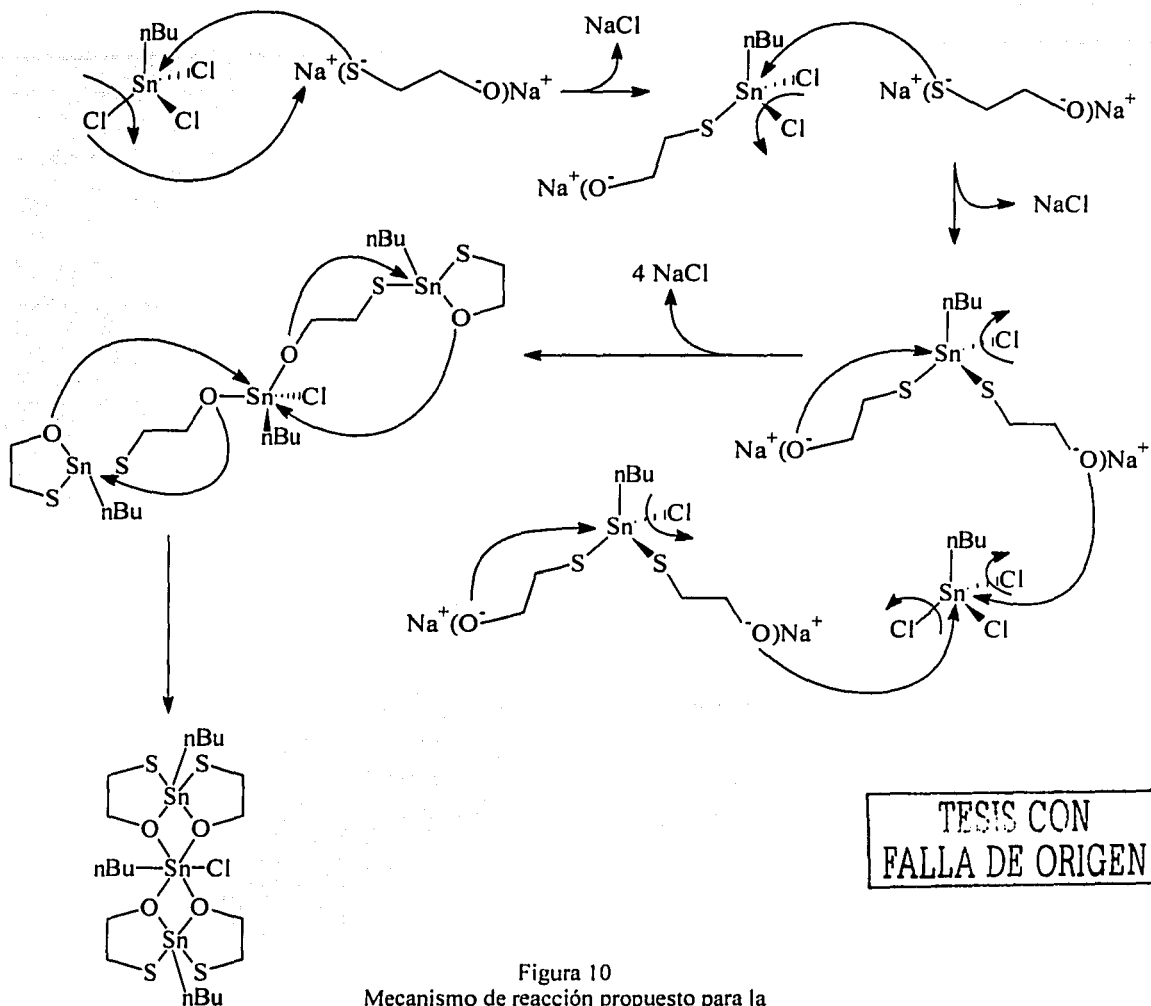
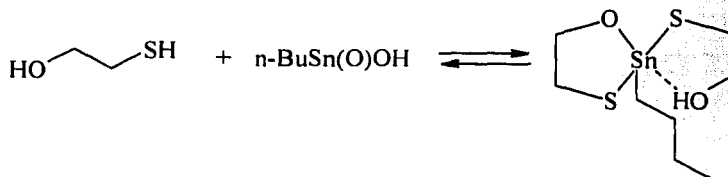


Figura 10
Mecanismo de reacción propuesto para la
formación del complejo trinuclear de Sn(IV)

DERIVADOS DE ESTAÑO (IV)

2. Derivado 2-ⁿbutil-2-(β-hidroxietanotio)-1,3,2-oxatiaestanolano

Obtenido a partir de la reacción entre el ⁿBuSn(O)OH y 2-mercaptoetanol en relación 1:2, es un precipitado color blanco que muestra gran estabilidad al aire, muy soluble en DMSO y poco soluble en CHCl₃ y CH₂Cl₂, (Esquema 2).



Esquema 2
Esquema de reacción para el compuesto 2

El análisis por espectrometría de masas (I.E.+) muestra fragmentos correspondientes al anillo estanolano y a un arreglo dimérico, después observado en estado sólido (rayos X de monocristal). En el espectro de infrarrojo, se observa una señal ancha que es asignada a un grupo hidroxilo en 3398 cm⁻¹, mostrando la presencia de al menos un ligante 2-mercaptoetanol protonado. La presencia de interacciones secundarias intermoleculares en el compuesto es esperada debido a la baja solubilidad observada en disolventes orgánicos como CH₂Cl₂, CHCl₃ y THF y la solubilidad en mezclas de CHCl₃ y DMSO.

a) RMN de ¹H, ¹³C y ¹¹⁹Sn.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las señales observadas en los espectros de RMN de ¹H y ¹³C correspondientes al grupo butilo fueron asignadas de acuerdo al desplazamiento químico, multiplicidad e integración (SnCH₂CH₂CH₂CH₃ ¹H: 0.84 ppm (t) 3H, ¹³C: 14.1 ppm; SnCH₂CH₂CH₂CH₃ ¹H: 1.32 ppm (señal ancha) 2H, ¹³C: 27.8 ppm; SnCH₂CH₂CH₂CH₃ ¹H: 1.6 ppm (señal ancha) 2H, ¹³C: 29.9 ppm; SnCH₂CH₂CH₂CH₃ ¹H: 1.50 ppm (señal ancha) 2H, ¹³C: 26.0 ppm). Para el fragmento -SCH₂CH₂O-, el espectro de protón muestra dos señales anchas entre 2.6-2.9 y 3.4-3.7 ppm correspondientes a los protones de los átomos de carbono adyacentes a azufre y oxígeno respectivamente. Adicionalmente, se observa una señal ancha en 5.95 ppm que se desplaza a baja frecuencia (2.78 ppm) al diluir la muestra al 50%, y desaparece al

DERIVADOS DE ESTAÑO (IV)

agregar D₂O. Esta señal corresponde al protón del grupo hidroxilo, y su corrimiento respecto a la concentración puede relacionarse directamente con la presencia de interacciones intermoleculares de puentes de hidrógeno en disolución concentrada.

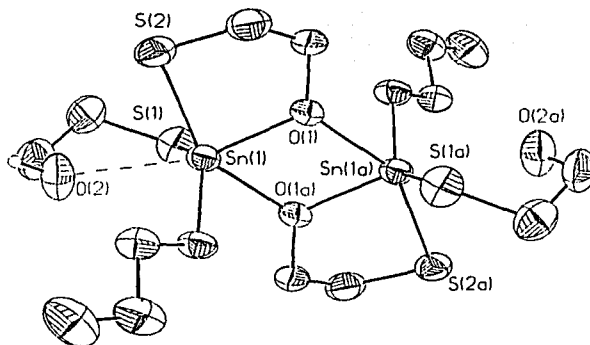
En el espectro de RMN de ¹³C, se observa una señal que se asigna al átomo de carbono unido al azufre en 30.7 ppm y la inequivalencia de los átomos de carbono unidos al oxígeno dado que se observa una señal para cada uno de ellos en 63.4 ppm (-CH₂O-) y 59.9 ppm (-CH₂OH).

La resonancia de ¹¹⁹Sn (CDCl₃/DMSO), muestra una sola señal (+28.7 ppm) que de acuerdo a lo informado para derivados mono-*n*-butilestaño, concuerda con un núcleo en número de coordinación cuatro que puede deberse a una real tetracoordinación obtenida a partir de la coordinación bidentada de una molécula de 2-mercaptoetanol, la coordinación monodentada por azufre de una segunda molécula de este ligante y la presencia del grupo butilo en la esfera de coordinación ó a la coordinación bidentada de ambos ligantes dando un número de coordinación de 5 y un corrimiento de la señal hacia campo bajo debido a la presencia de dos anillos de cinco miembros alrededor del metal. Sin embargo, al comparar los valores obtenidos del compuesto **1** para los núcleos pentacoordinados (alrededor de -40 ppm) con ambientes similares y el desplazamiento observado para este derivado (+28.7 ppm) además de la presencia de un grupo hidroxilo, se concluye un número de coordinación de 4 para este centro.

b) Difracción de rayos X

La estructura de rayos X del compuesto **2** consiste en dos unidades 2-*n*-butil-2-(β-hidroxietanotio)-1,3,2-oxatiaestanolano asociadas para formar un dímero a través de interacciones intermoleculares Sn...O para formar una unidad diestanoxano (Figura 11).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 11
Representación en ORTEP con elipsoides al 50% de probabilidad
del derivado 2-"butil,2-(β -hidroxietanol)-1,3,2-
oxatiaestanolano, compuesto 2, con omisión de los hidrógenos

La esfera de coordinación del átomo de estaño está definida por un grupo *n*-butilo, dos unidades 2-mercaptoetanol con diferente patrón de coordinación y una interacción secundaria Sn(1)-O(1a) (2.327(4) Å) que da lugar a la formación de un anillo diestanoxano.

La interacción de los fragmentos 2-mercaptoetanol con distancias Sn(1)-O(1) 2.081(4)Å, Sn(1)-S(2) 2.473(2) Å, Sn(1)-O(2) 2.679(6) y Sn(1)-S(1) 2.394(2) muestran la presencia de un enlace secundario Sn(1)-O(2), y una distancia Sn(1)-S(2) mayor a la suma de radios covalentes^b producida por la presencia del enlace Sn(1)-O(1a) en posición *trans* al enlace (Sn(1)-S(2)).

Si consideramos la tetracoordinación observada en disolución a partir de: a) la formación de un anillo estanolano, b) la interacción por el átomo de azufre (-SCH₂CH₂OH) de segundo de los fragmento 2-mercaptoetanol y c) el enlace Sn-C del grupo butilo; tanto el enlace secundario Sn(1)-O(2) que da lugar a una segunda unidad estanolano como el enlace secundario Sn(1)-O(1a) que forma parte de la unidad diestanoxano, son interacciones presentes debidas a efectos del empaquetamiento en el estado sólido.

^b $\Sigma_{r, cov}$ Sn-O 2.049-2.131 Å y Sn-S 2.406-2.442 Å

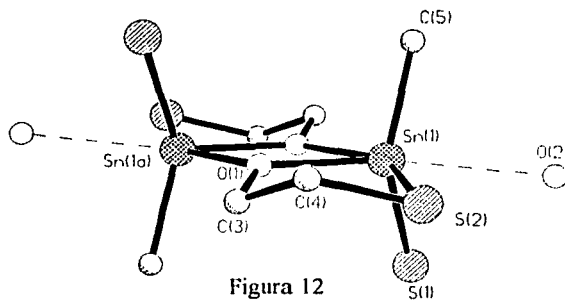


Figura 12
Geometría de octaedro
distorsionado para el compuesto 2

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Considerando las interacciones alrededor del átomo de Sn, el número de coordinación para el centro metálico es de seis con geometría de octaedro distorsionado (Figura 12) con una conformación del anillo estanolano de sobre, donde el átomo de carbono unido al átomo de azufre (C(4)) se encuentra en la solapa *cis* al grupo butilo y el arreglo entre los anillos es casi plano, con un ángulo entre los planos Sn(1)-O(1)-Sn(1a)-O(1a) y C-O(1)-Sn(1)-S(2) de apenas 9.8° (Figura 13) y un promedio de ángulo de enlace para el átomo de oxígeno de $119.1(6.9)^\circ$

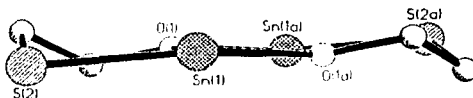


Figura 13
Relación entre anillos en el 2-ºbutil-2-(β-hidroxietiltio)-1,3,2-oxatiaestanolano, compuesto 2.

Adicionalmente, en la red cristalina se observa un arreglo en listones atribuido a una interacción secundaria por puente de hidrógeno entre el átomo de azufre que forma el anillo estanolano y el oxígeno unido por enlace secundario al átomo de estaño dada la distancia S-O de 3.224 \AA (Figura 14) que se presupone se encuentra presente en disolución de acuerdo a los resultados obtenidos por RMN del compuesto a altas concentraciones.

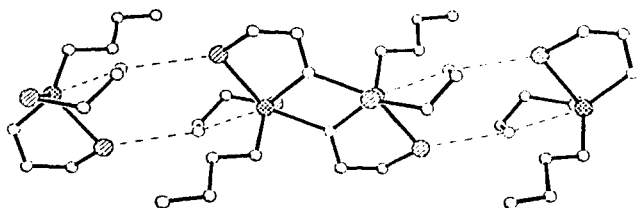


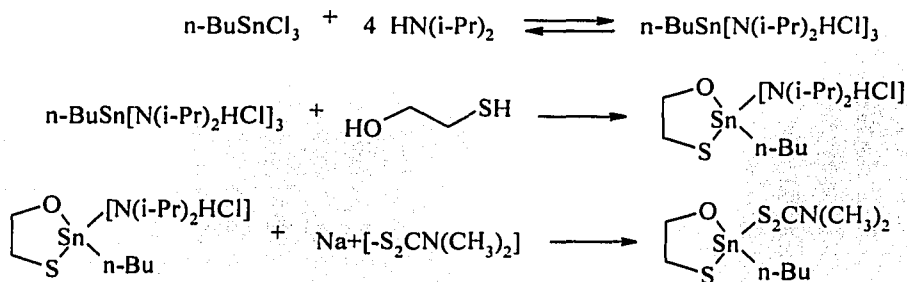
Figura 14
Interacciones secundarias presentes
en el compuesto 2.

DERIVADOS DE ESTAÑO (IV)

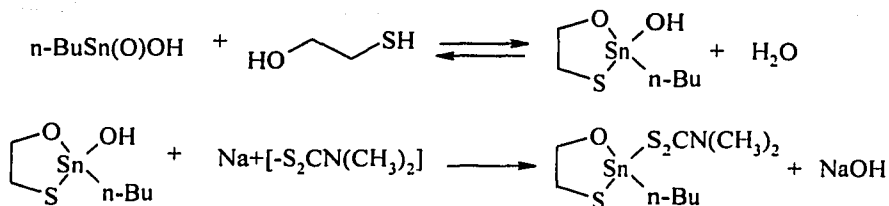
3. Derivados 2-ⁿbutil-2-(alquilditiocarbamato)-1,3,2-oxatíaestanolano.

La síntesis de los tres derivados de ditiocarbamato ($R=-(CH_3)_2$, $-(CH_2CH_3)_2$ y $-(CH_2)_5$) fueron obtenidos por dos rutas sintéticas diferentes, una a partir de $nBuSnCl_3$, 2-mercaptoetanol, diisopropilamina y la introducción de la sal de sodio de ditiocarbamato y la otra utilizando $nBuSn(O)OH$, 2-mercaptoetanol y la sal de sodio de ditiocarbamato. Ambas rutas son ejemplificadas en el esquema 3 utilizando el dimetilditiocarbamato como ejemplo.

RUTA 1



RUTA 2



Esquema 3
Rutas sintéticas para los derivados de ditiocarbamato

Los compuestos son sólidos blancos solubles en disolventes como CH_2Cl_2 y THF y en general, se observa la descomposición moderada de los compuestos hacia los derivados tris-ditiocarbamato cuando éstos se encuentran en disolución a temperatura ambiente.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

DERIVADOS DE ESTAÑO (IV)

La aparición de una banda en el IR alrededor entre $1450-1550\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C-N})$)¹⁰ y los fragmentos similares obtenidos por espectrometría de masas (I.E.⁺) detectados para los tres derivados de ditiocarbamato (Tabla 3), corresponden con la primera evidencia de la formación de los complejos.

Tabla 3
Fragmentos obtenidos por I.E.⁺ para los derivados ditiocarbamato

Fragmento	3a, R=-(CH ₃) ₂	3b, R=-(CH ₂ CH ₃) ₂	3c, R=-(CH ₂) ₅
[M-Bu] ⁺	[C ₅ H ₁₀ NOS ₃ Sn] ⁺ 316	[C ₇ H ₁₄ NOS ₃ Sn] ⁺ 344	[C ₈ H ₁₄ NOS ₃ Sn] ⁺ 356
[SnBudtc] ⁺	[C ₇ H ₁₅ NS ₂ Sn] ⁺ 297	[C ₉ H ₁₉ NS ₂ Sn] ⁺ 325	[C ₁₀ H ₁₉ NS ₂ Sn] ⁺ 337
[Sndtc] ⁺	[C ₃ H ₆ NS ₂ Sn] ⁺ 240	[C ₅ H ₁₀ NS ₂ Sn] ⁺ 268	[C ₆ H ₁₀ NS ₂ Sn] ⁺ 280
[HOCH ₂ CH ₂ SSn] ⁺	197	197	197

a) RMN de ¹H, ¹³C y ¹¹⁹Sn

La asignación de las señales en ¹H y ¹³C se realizó por las técnicas DEPT y HETCOR y los resultados se resumen en la tabla 4. Los desplazamientos químicos de ¹¹⁹Sn obtenidos, corresponden con un número de coordinación de cinco o seis, sin embargo la presencia de interacciones intermoleculares se descarta dado que a diferentes concentraciones el desplazamiento químico para el derivado con R=(CH₃)₂ no varía^c (3a -251.11 ppm, 50 mg; -262.24, 100 mg^d) y no se observa acoplamiento entre núcleos por lo que se concluye una pentacoordinación debido al comportamiento bidentado de ambos ligandos (2-mercaptoetanol y ditiocarbamato) y la interacción con el grupo *n*-butilo.

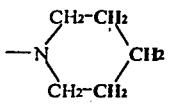
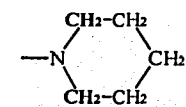
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

^c Los intervalos de corrimiento de la señal de ¹¹⁹Sn informados dentro de la bibliografía⁸ en concordancia con el cambio en el número de coordinación van desde 60 a 150 ppm para un cambio de cuatro a cinco y de 130 a 220 ppm en cambios de 5 a 6.⁶

^d La obtención de valores a concentraciones menores no es posible debido a una pérdida de la señal. En general, los espectros obtenidos de ¹¹⁹Sn para estos compuestos muestran un ensanchamiento y disminución de la señal debido a la contribución significativa de las interacciones dipolo-dipolo Sn-H observada en algunos compuestos organometálicos de estaño y debida al signo negativo de la relación magnetográfica ($\gamma_{119\text{Sn}} = -9.971 \times 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$)⁵.

DERIVADOS DE ESTAÑO (IV)

Tabla 4
 Datos de RMN ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn en ppm para los
 compuestos **3a**, **3b** y **3c**.

Fragmento	3a		3b		3c	
	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C
$\text{Sn}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	0.93 (t) 3H	13.6	0.85 (t) 3H	13.7	0.94 (t) 3H	13.6
$\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1.44 (bs) 2H	26.0	1.35 (m) 2H	26.1	1.45 (q) 2H	26.0
$\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1.77 (bs) 4H	30.8	1.97 (bs) 4H	30.9	1.79 (bs) 4H	30.0
SnCH_2-	1.77 (bs) 4H	27.8	1.97 (bs) 4H	27.9	1.79 (bs) 4H	27.8
$-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$	2.95 (bs) 2H	33.1	2.89 (bs) 2H	33.1	2.94 (bs) 2H	33.4
$-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$	3.98 (bs) 2H	64.5	3.93 (bs) 2H	64.4	3.98 (bs) 2H	64.7
$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	3.40 (s) 6H	45.9				
$-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$			1.22 (t) 6H	12.0		
$-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$			3.67 (q) 4H	50.8		
					1.73 (bs) 6H	25.6 y 22.6
					3.89 (bs) 4H	53.8
$-\text{CS}_2-$		198.4		196.3		195.1
	^{119}Sn		^{119}Sn		^{119}Sn	
Sn	-251.1		-264.3		-230.7	

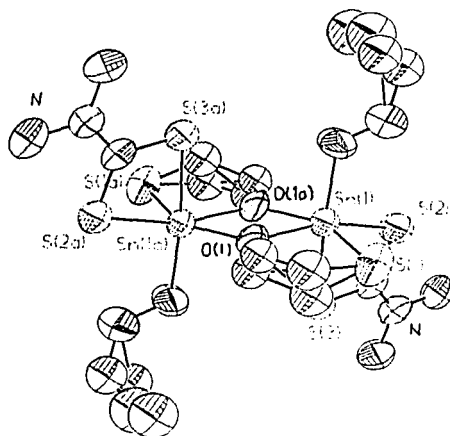
bs: señal ancha; q: cuarteto; s: singulete; t: triplete.

b) Difracción de rayos X

El análisis por difracción de rayos X de monocristal fue posible para los derivados **3a** (2-*n*-butyl-2-(dimetilditiocarbamato)-1,3,2-oxatíaestanolano) (Figura 15) y **3c** (2-*n*-butil-2-(piperidilditiocarbamato)-1,3,2-oxatíaestanolano) (Figura 16). En ambos casos, se observa un enlace secundario $\text{Sn}\cdots\text{O}$ que conlleva a un arreglo dimérico con la formación de un anillo diestanoxano (Sn_2O_2) dando como resultado un número de coordinación de seis para

DERIVADOS DE ESTAÑO (IV)

el átomo metálico en el estado sólido. En la esfera de coordinación se observa la unión del ligante 2-mercaptoetanol para formar una unidad estanolano, un patrón de coordinación bidentado para el ligante ditiocarbamato, una posición más para el grupo n-butilo enlazado y la formación del diestanoxano a partir de la aproximación de las caras Sn-O de dos unidades estanolano. La geometría de octaedro alrededor del átomo de Sn(IV) se encuentra distorsionada debido a la constricción impuesta por los tres sistemas cíclicos de los que forma parte el centro metálico (estanolano, diestanoxano y anillo quelato formado por el ligante ditiocarbamato).



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 15
Representación en ORTEP para el compuesto **3a** con elipsoides de probabilidad al 50%
con omisión de los átomos de hidrógeno

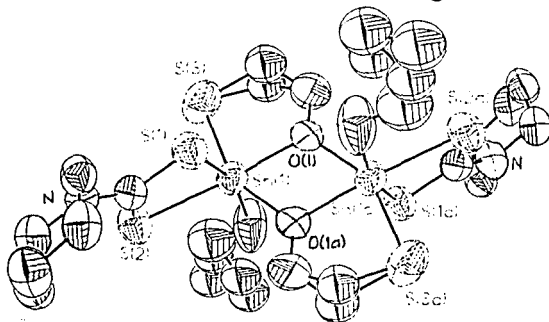


Figura 16
Representación en ORTEP para el compuesto **3c** con elipsoides que muestran 50% de probabilidad,
con omisión de los átomos de hidrógeno

DERIVADOS DE ESTAÑO (IV)

Del análisis de distancias de enlace Sn-S y Sn-O para **3a** se observa la presencia de un enlace covalente Sn(1)-O(1) y una ligera elongación respecto a la suma de los radios covalentes en el enlace Sn(1)-S(1) *trans* a la interacción Sn(1)-O(1a), mientras que para los tres enlaces secundarios Sn(1)-O(1a), Sn(1)-S(2) y Sn(1)-S(3) la interacción a partir del átomo de oxígeno es de mayor fortaleza con respecto a las interacciones Sn-S debidas a la coordinación bidentada asimétrica del ligante ditiocarbamato, lo cual correlaciona directamente con la basicidad asignada a los átomos donadores de acuerdo a los ángulos de enlace encontrados (Tabla 5).

Tabla 5
Selección de distancias y ángulos de enlace
para el compuesto 2-"butil-2-(dimetilditiocarbamato)-1,3,2-oxatiaestanolano

Distancia de enlace	Å	Ángulo de enlace	°
Sn(1)-O(1)	2.111(4)	Sn(1)-O(1)-Sn(1a)	110.4(2)
Sn(1)-O(1a)	2.180(5)	Sn(1)-O(1)-C(2)	114.8(7)
Sn(1)-S(1)	2.466(3)	Sn(1)-S(2)-C(3)	87.3(2)
Sn(1)-S(2)	2.605(2)	Sn(1)-S(3)-C(3)	86.4(2)
Sn(1)-S(3)	2.638(2)		

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Respecto a la conformación, los grupos metileno en el anillo estanolano tienen un equilibrio dinámico entre conformaciones de media-silla (ver ángulos de torsión en la tabla 6 en la siguiente página) con un intervalo de movilidad mayor para el átomo de carbono unido al átomo de azufre con respecto al unido al átomo de oxígeno O(1).

La relación de los anillos estanolano y diestanoxano en el sistema es cercana a la planaridad de acuerdo con los ángulos entre los planos i - ii, $7.26(36)^\circ$ e i - iii, $7.22(36)^\circ$ donde i está definido por Sn(1)-O(1)-Sn(1a)-O(1a) ii S(1)-Sn(1)-O(1)-C(2a) e iii S(1)-Sn(1)-O(1)-C(2b) con desviaciones estándar de 0.0, 0.0968 y 0.0331 Å respectivamente (Figura 17).

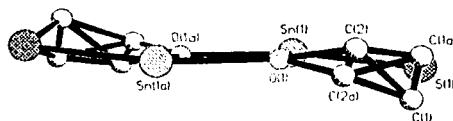


Figura 17
Relación entre planos para el
compuesto **3a**

DERIVADOS DE ESTAÑO (IV)

El derivado de piperidilo **3c**, presenta una coordinación de mayor simetría por parte del ligante ditiocarbamato ($\text{Sn}(1)\text{-S}(2)$ 2.606(2) Å and $\text{Sn}(1)\text{-S}(3)$ 2.615(2) Å) y al igual que para el derivado de metilo, la distancia $\text{Sn}(1)\text{-S}(1)$ 2.479(3) Å *trans* a la interacción $\text{Sn}(1)\text{-O}(1a)$ es ligeramente más larga de la suma de los radios covalentes.

La conformación encontrada para el anillo de 5 miembros es de sobre, al igual que el derivado 2-"butil-2-(β -hidroxietanotio)-1,3,2-oxatiaestanolano, con el átomo de carbono unido al átomo de azufre sobre y bajo el plano formado por los átomos $\text{S}(1)\text{-Sn}(1)\text{-O}(1)\text{-C}(2)$ (desviación estándar, 0.0524 Å, ver tabla 3.4). El ángulo formado entre este plano y anillo diestanoxano es $5.11(27)^\circ$, mostrando un arreglo planar entre los tres anillos fusionados (Figura 18)

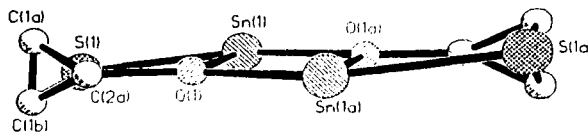


Figura 18
Relación entre planos para el
compuesto **3c**.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 6
Selección de ángulos de torsión para los compuestos **3a** y **3c**.

Fragmento	3a	3c
$\text{S}(1)\text{-Sn}(1)\text{-O}(1)\text{-C}(2a)$	15.99(78)	-9.36(68)
$\text{S}(1)\text{-Sn}(1)\text{-O}(1)\text{-C}(2b)$	-6.48(92)	
$\text{O}(1)\text{-Sn}(1)\text{-S}(1)\text{-C}(1a)$	17.06(69)	24.34(68)
$\text{O}(1)\text{-Sn}(1)\text{-S}(1)\text{-C}(1b)$	-10.30(67)	-5.90(71)

4. Bis(dietilditiocarbamato) de "butilcloroestaño(IV), compuesto 4.

El compuesto **4** (Figura 19) fue obtenido al utilizar un 15% exceso de la sal de dietilditiocarbamato en el segundo paso de la reacción entre el triclorobutilestaño(IV) con 2-mercaptoetanol utilizando una amina secundaria como base auxiliar (ver esquema 3). El desplazamiento del fragmento 2-mercaptoetanol para dar lugar a la formación de dos anillos de 4 miembros muestra que el capacidad quelatante del ligante ditiocarbamato es

mayor y promueve la formación de especies monoméricas estables en estado sólido y en disolución.

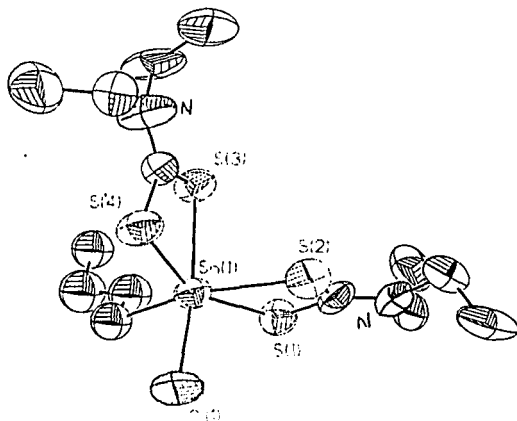


Figura 19

Representación en ORTEP del compuesto 4 con elipsoides que muestran 50% de probabilidad, los hidrógenos fueron omitidos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Contrario a la relación obtenida por Holmes en donde la presencia de enlaces Sn-S favorece la formación de especies pentacoordinadas, el compuesto 4 presenta un número de coordinación de seis debido a dos enlaces cuyas distancias corresponden con la suma de radios covalentes, Sn-C del grupo *n*-butilo (prom Sn(1)-C(11) 2.175(103) Å) que presenta una gran movilidad y Sn-Cl cuya distancia corresponde con 2.462(4)Å, además de cuatro enlaces secundarios formados por los átomos de azufre que rodean el centro metálico (Tabla 7) cuyas distancias muestran una coordinación bidentada simétrica para uno de los ligantes y otra de tipo anisobidentada.

Tabla 7
Distancias de enlace Sn-S en el compuesto 4
Bis(dietilditiocarbamato) de *n*-butilcloroestaño(IV)

Distancias Sn-S	Å
Sn(1)-S(1)	2.596(4)
Sn(1)-S(2)	2.586(5)
Sn(1)-S(3)	2.619(4)
Sn(1)-S(4)	2.558(4)

El centro metálico presenta una geometría octaédrica, distorsionada debido a los ángulos agudos impuestos por los dos anillos quelatos (ángulos S(1)-Sn(1)-S(2)= 69.22(14)° y S(3)-Sn(1)-S(4)= 69.33(13)°) (Figura 20).

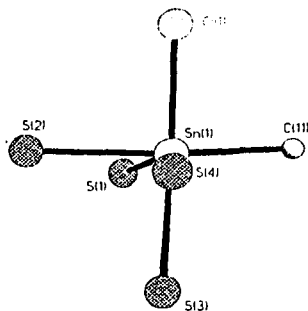


Figura 20

Geometría octaédrica del átomo de estaño en el compuesto 4

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En este ejemplo se observa que, si bien las interacciones formadas entre los átomos de S con el centro metálico se definen como enlaces secundarios, la baja acidez del centro predicha por el ataque de átomos donadores blandos no es restrictiva de un número de coordinación alto, el arreglo espacial provocado por la constricción de los anillos deja el átomo de Sn expuesto para la interacción de otros átomos donadores.

Así también, la ausencia de interacciones intermoleculares puede ser atribuida a la deficiencia de la basicidad del átomo de azufre dada la presencia del par de electrones en un orbital "p puro" (promedio de ángulo de enlace Sn-S-C= 87.8(1.2)°) y no al decremento de acidez del centro metálico como ha sido sugerido en la bibliografía¹¹.

CONCLUSIONES

Unidad diestanoxano

En el compuesto **1**, concluyo que la formación de unidades diestanoxano no corresponde solamente con un efecto de empaquetamiento en el estado sólido dado que, las interacciones observadas Sn-O muestran distancias dentro del intervalo de la suma de radios covalentes y, las tres señales obtenidas en el espectro de RMN ^{119}Sn y el acoplamiento entre ellas, muestra la permanencia de estas interacciones en disolución.

Los derivados **3a**, **3b**, **3c** muestran diferente estabilidad en el estado sólido y en disolución ya que mientras que en disolución se detecta la pérdida del fragmento 2-mercaptoetanol y la formación de derivados ditiocarbamato, en el estado sólido se obtiene un compuesto muy estable en condiciones normales. Esta diferencia en estabilidad se atribuye a la formación de unidades diestanoxano a partir de interacciones secundarias en el estado sólido que satisfacen la esfera de coordinación del centro metálico proporcionándole estabilidad.

Influencia de otros factores

La preferencia de enlace Sn-S y Sn-O no sólo sigue un patrón directo con la acidez y basicidad del centro y los átomos donadores, otros factores como imposición de ángulos agudos alrededor de los centros metálicos y basicidad del átomo donador, deben ser considerados en el establecimiento de criterios de formación interacciones secundarias y altos números de coordinación. Considerando estos factores, podemos concluir que:

- a) En el compuesto trinuclear de Sn(IV) se observa que la hexacoordinación es promovida tanto por el número de interacciones Sn-O que aumentan la acidez del centro promoviendo la obtención de distancias de enlace dentro del intervalo de la suma de radios covalentes, así como la formación de anillos inorgánicos de cuatro miembros que contribuyen con un bajo impedimento estérico por los ángulos agudos formados.

DERIVADOS DE ESTAÑO (IV)

- b) Para el compuesto 2-*n*-butil-2-(β -hidroxietanotio)-1,3,2-oxatiaestanolano se observa una preferencia de enlace covalente Sn-S sobre Sn-O, siendo la acidez del centro metálico un factor insuficiente para promover la formación de un espirociclo con geometría de pirámide cuadrada, informada como preferida para espirociclos con anillos de cinco miembros, en relación a la geometría de bipirámide trigonal encontrada para el compuesto¹².
- c) Para el caso de los derivados ditiocarbamato la formación de especies diméricas es observada en estado sólido con preferencia de enlace Sn \cdots O, mientras que en disolución, se ha propuesto la existencia de una interacción bidentada por parte del ligante ditiocarbamato, que promueve la protección del centro metálico y por lo tanto, un desplazamiento químico de ¹¹⁹Sn en el intervalo de número de coordinación 5 ó 6, sobre la formación de una especie dimérica a partir de la formación de un anillo diestanoxano considerándose así una preferencia de enlace Sn-S a Sn-O en disolución.
- d) Del análisis de las estructuras de rayos X, se observa una preferencia de interacción Sn-O sobre Sn-S que puede explicarse a partir del traslape más eficiente de un orbital combinado de orbitales s y p para el átomo de oxígeno, en comparación con un orbital p puro en el átomo de azufre. Esta hibridación ha sido propuesta en relación a los promedios de ángulo de enlace (Tabla 8) obtenidos para los compuestos **1**, **2**, **3a** y **3c** y muestran que la capacidad de formación de interacciones secundarias intermoleculares es una propiedad del átomo calcógeno y no una preferencia de enlace del centro metálico hacia alguno de los átomos donadores.

Tabla 8
Promedio de ángulos de enlace
alrededor de los átomos de O y S

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Compuesto	Prom. de ángulos alrededor de O (°)	Prom. de ángulos alrededor de S (°)
1	117.79(6.75)	93.88(0.46)
2	119.10(6.86)	97.25(3.25)
3a	121.46(8.21)	90.53(3.77)
3c	119.97(9.28)	90.75(3.31)

DERIVADOS DE ESTAÑO (IV)

- e) El compuesto **4** (bis(dietilditiocarbamato) de ⁿbutilcloroestaño(IV)) muestra un número de coordinación de seis obtenido a partir de la coordinación de ligandos voluminosos no muy electronegativos. Este alto número de coordinación no corresponde con las correlaciones de acidez del centro o del factor estérico ejercido por los grupos, sin embargo, puede ser correlacionado con el bajo impedimento estérico de los ligandos bidentados dada la constricción impuesta por los anillos quelato de cuatro miembros.

Conformación de anillos estanolano

La relación planar entre anillos encontrada en los compuestos **2**, **3a** y **3c** respecto a la conformación de caja o escalera previamente informada para derivados diestanoxano puede ser consecuencia de la gran movilidad que presentan los átomos de carbono en el ciclo como un mecanismo de liberación de la tensión impuesta por la formación de ciclos estanolano.

La formación de la unidad espirodiestanoxano (Figura X) a partir de la conjunción de dos unidades diestanoxano por un átomo de estaño, promueve la obtención de las geometrías esperadas para cada uno de los centros metálicos en el compuesto trinuclear.

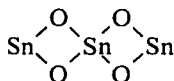


Figura X
Unidad espirodiestanoxano

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

BIBLIOGRAFÍA

1. C. Shioh-Chyn Wang, J. M. Shreeve. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *46*, 271.
2. a) R. R. Holmes, C. G. Schmid, V. Chandrasekhar, R. O. Day, J. M. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1408. b) R.C. Mehrotra, G. Srivastava, E.N. Vasanta. *Inorg. Chim. Acta.* **1980**, *47*, 125.

DERIVADOS DE ESTAÑO (IV)

3. a) S. Sakai, Y. Fujimura, Y. Ishii. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 2344. b) P.J. Smith, R.F.M. White, L. Smith. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *40*, 341. c) P.C. Lecomte, J. Protas, M. Devaud. *Acta Cryst* **1976**, *B32*, 923. d) R.G. Swisher, R.O. Day, R.R. Holmes. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3692. e) V. Chandrasekhar, R.O. Day, R.R. Holmes. *Inorg. Chem* **1985**, *24*, 1970. f) A.G. Davies, A.J. Price, H.M. Dawes, M.B. Hursthouse. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 297. g) V. Chandrasekhar, C.G. Schmid, S.D. Burton, J.M. Holmes, R.O. Day, R.R. Holmes. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1050. h) V. Chandrasekhar, R.O. Day, J.M. Holmes, R.R. Holmes. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 958. i) R.R. Holmes, S. Shafieezad, V. Chandrasekhar, J.M. Holmes, R.O. Day. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1174. j) C.S. Parulekar, V.K. Jain, T.K. Das, A.R. Gupta, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *372*, 193. k) C.S. Palekular, V.K. Jain, T. Kesavadas, T. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *387*, 163. l) E.R.T. Tiekink, M. Gielen, A. Bouhdid, M. Biesemans, R. Willem. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *494*, 247. m) M. Gielen, A. Bouhdid, R. Willem, V.I. Bregadze, L.V. Ermanson, E.R.T. Tiekink. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 227. n) R. Willem, A. Bouhdid, A. Meddour, C. Camacho-Camacho, F. Mercier, M. Gielen, M. Biesemans. *Organometallics*, **1997**, *16*, 4377. ñ) A. Silvestru, C. Silvestru, I. Haiduc, J.E. Drake, J. Yang, F. Caruso. *Polyhedron* **1997**, *16*, 949. o) F. Cervantes-Lee, H.K. Sharma, I. Haiduc, K.H. Pannell. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1. p) P.A. Bates, M.B. Hursthouse, A.G. Davies, S.D. Slater, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *363*, 45-60.
4. I. Haiduc, *Coord. Chem. Reviews* **1997**, *158*, 325.
5. B. Wrackmeyer, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, **1985**, *16*, 73.
6. a) J. Otera. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *221*, 57. b) J. Holecek, A. Lycka. *Inorg. Chim. Acta.* **1986**, *118*, L-15.
7. J. Holecek, M. Nadvornik, K. Handlir, A. Lycka. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, 299.
8. V. Pejchal, J. Holecek, M. Nadvordik. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1995**, *60*, 1492.
9. J. E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, *Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity*. 4a ed. Harper Collins
10. D.A. Brown, W.K. Glass, M.A. Burke. *Spectrochim. Acta*, **1976**, *32A*, 137.
11. C.K. Jørgensen. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1201.
12. R.R. Holmes. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *18*, 433.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

DERIVADOS DE ANTIMONIO (III)

ANTECEDENTES**1. Propiedades físicas de 1,3,2-ditía, díoxa y oxatíaestibolanos****a) Puntos de fusión**

Existe una gran lista de usos para los compuestos derivados de antimonio (III) del tipo 1,3-díoxa, 1,3-ditía y 1,3-oxatíaestibolanos, que van desde catalizadores¹ y agentes de condensación en pre-polímeros² hasta su utilización como antiparásitos, insecticidas y antibacteriales³, sin embargo, son pocos los datos estructurales por difracción de rayos X obtenidos para este tipo de derivados debido a la gran afinidad del centro para formar interacciones intermoleculares que dan lugar a derivados poliméricos.

De acuerdo a las propiedades físicas, tales como punto de fusión y solubilidad, de 1,3,2-ditía, díoxa y oxatíaestibolanos, se ha sugerido una mayor tendencia hacia la formación de enlaces secundarios intermoleculares Sb O respecto a las Sb S. Mientras que los derivados 1,3,2-ditíaestibolanos pueden ser obtenidos como moléculas discretas, los 1,3,2-díoxaestibolanos presentan altos puntos de fusión y baja solubilidad siendo los derivados 1,3,2-oxatíaestibolanos los que se presentan una mayor influencia en sus propiedades físicas de acuerdo al grupo presente en la tercera posición de coordinación del metal (ver figura de la Tabla 1).

En la tabla 1 se muestra que para el conjunto de compuestos formado por un mismo tipo de grupo R y variando los átomos donadores X y Y con X=Y=S, O; se observa un claro incremento en el punto de fusión del compuesto obtenido en el orden X, Y= S,S < O,S < O,O, mientras que con respecto a la variación del grupo presente en la tercera posición, es posible observar una tendencia hacia la obtención de un punto de fusión menor mientras mayor impedimento estérico ejerce el grupo (los derivados marcados con asterisco corresponden a la estructura cíclica tetrametilada y no deben ser comparados directamente con el derivado tetrahidro).

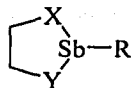


Tabla I
Propiedades físicas de derivados estibolano

X	Y	R	p.f. (°C)
S	S	-CH ₃ ⁴	Aceite
O	S	-CH ₃ ⁴	158°C
O	O	-CH ₃ ⁴	242°C
S	S	-OCH ₂ CH ₃ ⁵	125-127°C
O	S	-OCH ₂ CH ₃ ^b	139-140°C
O*	O	-OCH ₂ CH ₃ ^b	228-229°C
S	S	-C ₆ H ₅ ^b	38-39°C
O	S	-C ₆ H ₅ ^b	160-162°C
O*	O	-C ₆ H ₅ ^b	280°C

*4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaestibolano

b) Estructuras cristalinas

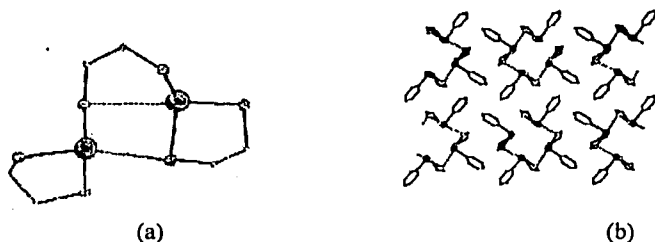
El compendio de estructuras informadas de antimonio (III) que contienen la unidad estibolano formada a partir de átomos donadores de O u S, comprende siete estructuras con cuatro derivados del tipo 1,3,2-ditiaestibolano, dos para el anillo 1,3,2-oxatiaestibolano y ninguno correspondiente a derivados 1,3,2-dioxaestibolano. Para los últimos se informa la obtención de complejos insolubles con alto punto de fusión que sugestivamente presentan estructuras poliméricas.

El primer informe corresponde a la estructura del 2-cloro-1,3,2-ditiaestibolano⁶ cuyas características estructurales corresponden con un compuesto mono molecular en donde el enlace Sb-Cl se encuentra a 99° respecto al plano descrito por el fragmento S-Sb-S del anillo y con una conformación del anillo de sobre, en donde la solapa se encuentra trans al átomo de cloro. Sin embargo, la revisión de los datos estructurales muestra una distancia del átomo de antimonio hacia el átomo de azufre más cercano de la siguiente molécula de 3.494(334)Å^a correspondiente con la presencia de un enlace secundario Sb...S.

^a Dato obtenido de la base de datos de Cambridge de la estructura del 2-cloro-1,3,2-ditiaestibolano.

DERIVADOS DE ANTIMONIO (III)

Se han informado otras cuatro estructuras correspondientes a la unidad 1,3,2-ditiaeestibolano, dos de ellas correspondientes al μ -etanditiolato-bis-(1,3,2-ditiaeestibolano)⁷ que presenta enlaces secundarios intramoleculares de 3.47 y 3.5 Å que promueven la formación de un anillo inorgánico de 4 miembros del tipo Sb-S-Sb-S y el 2-fenil-1,3,2-ditiaeestibolano⁸, cuyo arreglo espacial de hélice α es debido a las interacciones intermoleculares Sb \cdots S de 3.34 y 3.94 Å (Figura 1).



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 1 Diagrama estructural del μ -etanditiolato-bis-(1,3,2-ditiaeestibolano) (a) y 2-fenil-1,3,2-ditiaeestibolano (b).

Los otros dos derivados son el 2-cloro-1,3,2-ditiaeestibolano con 1,10-fenantrolina⁹ y la sal de amonio del bencen-1,2-ditiolato de antimonio (III) $[\text{Sb}(\text{1,2-S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2][\text{NEt}_4]^{10}$ (Figura 2), en donde resalta la ausencia de interacciones secundarias Sb \cdots S debido a la protección que experimenta el átomo central dada la coordinación de los átomos de nitrógeno del grupo 1,10-fenantrolina para el primer compuesto; y la doble coordinación de los ligantes dianiónicos (bencen-1,2-ditiolatos) en el segundo, produciéndose una estabilización en forma de sal de amonio en donde el complejo de Sb(III) soporta una carga negativa.

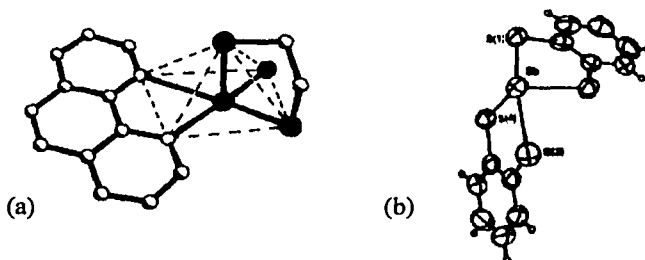


Figura 2. Diagrama estructural del complejo (a) $[\text{Sb}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Cl}][\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_8]$ y (b) $[\text{NEt}_4]^+ [\text{Sb}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^-$

DERIVADOS DE ANTIMONIO (III)

En las dos estructuras informadas correspondientes a la unidad 1,3,2-oxatiaestibolano, cabe resaltar la ausencia de interacciones secundarias intermoleculares del tipo $\text{Sb}^{\text{III}}\text{O}$ y $\text{Sb}^{\text{III}}\text{S}$, lo cual es contrario a lo esperado de acuerdo a las propiedades físicas antes observadas en las series de complejos con X,Y= O, O; O, S y S, S; sin embargo, al analizar más a profundidad los datos estructurales, se observa que el derivado bis(tioglicolato) de antimonio e hidrógeno¹¹ (Figura 3) presenta una estructura tipo aniónica en donde el catión corresponde a un protón situado entre dos grupos carboxilo (propuesto a partir de la distancia corta O...O de 2.43 Å). La naturaleza aniónica del fragmento con antimonio en este complejo parece entonces ser el punto clave de la ausencia de interacciones $\text{Sb}^{\text{III}}\text{O}$ y $\text{Sb}^{\text{III}}\text{S}$ para las que se requiere la presencia de un centro ácido.

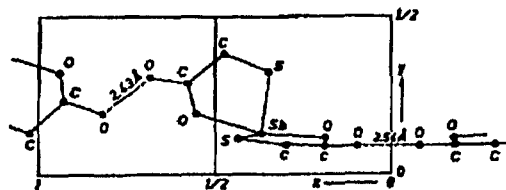


Figura 3
Proyección en un plano de una cadena molecular del
compuesto bis(tioglicolato) de antimonio(III) e
hidrógeno $\text{Sb}(\text{SCH}_2\text{COO})_2\text{H}$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En el caso del derivado 2-(β -hidroxietiltilio)-1,3,2-oxatiaestibolano¹², se encuentra una interacción $\text{Sb}^{\text{III}}\text{O}$ intramolecular preferida respecto a la intermolecular, concordante con la ganancia energética respecto a la formación de un quelato de cinco miembros sobre una interacción secundaria intermolecular (Figura 4).

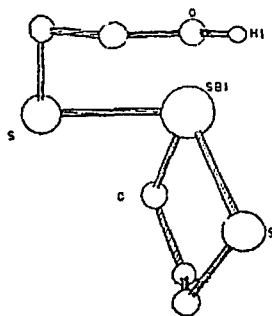


Figura 4
Estructura molecular del
2-(β -hidroxietiltilio)-1,3,2-oxatiaestibolano

Respecto a otras interacciones intermoleculares secundarias en la celda de este mismo compuesto, se observa la presencia de puentes de hidrógeno entre el átomo de oxígeno que forma parte del anillo 1,3,2-oxatiaestibolano y el hidrógeno^b correspondiente al fragmento hidroxilo (Figura 5).

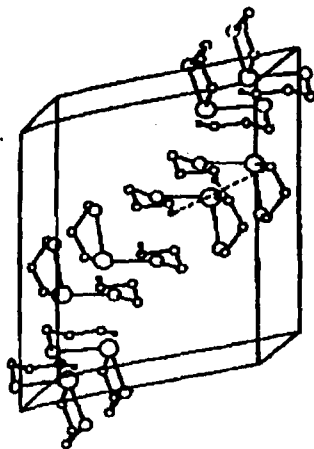


Figura 5
Celda unitaria del derivado 2-(β-
Hidroxietilitio)-1,3,2-oxatiaestibolano
 $\text{Sb}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{H}$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2. Influencia de las interacciones secundarias y la estereoactividad del par libre de electrones en la geometría de derivados de antimonio(III)

Aun cuando la teoría de repulsión de pares electrónicos en la capa de valencia (VSEPR) se ha utilizado ampliamente con la intención de describir y racionalizar los diferentes tipos de geometría de derivados de elementos representativos pesados, esta sólo resulta útil cuando no se consideran los enlaces secundarios y se presupone la presencia de un par estereoquímicamente activo. Con estas consideraciones se obtiene que, para prácticamente todos los derivados de antimonio(III), la geometría alrededor del átomo metálico puede ser descrita como una pirámide trigonal¹³ respecto a los tres enlaces covalentes formados¹⁴ donde la distorsión es debida a la influencia del par libre estereoquímicamente activo.

^b Los átomos de hidrógeno obtenidos por diferencias entre mapas de Fourier fueron refinados isotrópicamente.

Al considerar los enlaces secundarios que normalmente coexisten junto con los enlaces covalentes de elementos representativos pesados, el poliedro de coordinación se puede describir de muchas maneras dependiendo del número de coordinación y la estereoactividad del par libre de electrones, así tenemos que cuando el número de coordinación es cuatro y el par estereoactivo, la geometría corresponde con la de una pseudo-bipirámide trigonal; con un número de coordinación de 5 y el par estereoactivo, se obtiene un pseudo-octaedro.

En un intento por racionalizar la geometría de derivados de metales pesados en función de las características generales, se ha sugerido que:

- La presencia de un par de electrones estereoquímicamente activo decrece conforme aumenta el tamaño del átomo, dentro de la familia 15, es común encontrar estructuras de bismuto en donde el par libre es estereoquímicamente inactivo¹⁵ mientras que para derivados de antimonio, se pueden observar estructuras correspondientes a la presencia del par libre de electrones en estado activo ó inactivo¹⁶.
- La formación de geometrías octaédricas se ve favorecida por átomos centrales grandes y altamente electropositivos que contengan ligantes de baja electronegatividad¹⁵.

Sin embargo, otros factores que no han sido considerados son la formación de ciclos quelato, que disminuyen el efecto estérico respecto a la presencia de dos sustituyentes monodentados que ocupan cada uno un sitio en la esfera de coordinación, y la variabilidad entre la electronegatividad de los ligantes alrededor del centro metálico, que modifican la acidez del centro metálico.

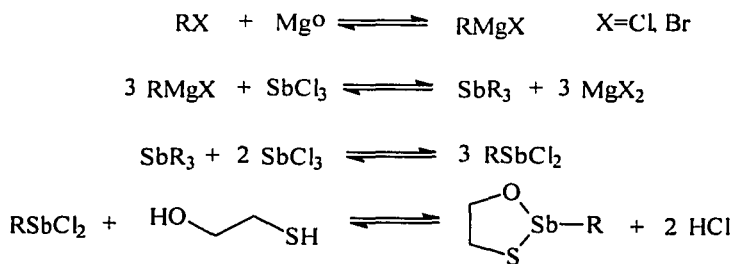
Dado que no resulta fácil poder predecir la geometría que tendrá el centro metálico de antimonio en presencia de interacciones secundarias, es nuestra intención explorar la existencia de este tipo de interacciones, en especial las interacciones intermoleculares del tipo $\text{Sb} \cdots \text{O}$ y $\text{Sb} \cdots \text{S}$, y realizar un análisis estructural de derivados de antimonio (III). En este capítulo se presenta la síntesis y caracterización de los derivados 2-metil, 2-*n*-butil y 2-

DERIVADOS DE ANTIMONIO (III)

mesitil-1,3,2-oxatiaestibolano con el fin de evaluar la formación de interacciones secundarias y la geometría encontrada para el centro metálico de Sb(III) al modificarse la densidad electrónica proveniente del grupo orgánico unido al metal.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

La síntesis de los tres derivados de Sb(III) se realizó a partir de la preparación previa del reactivo de Grignard correspondiente, la reacción directa de sustitución sobre el derivado tricloruro de antimonio (III) y la posterior dismutación del derivado organometálico¹⁷ con SbCl₃. Con el alquildihalógeno de antimonio(III) obtenido, se realiza una reacción de sustitución utilizando 2-mercaptoetanol para obtener los respectivos derivados 2-R-1,3,2-oxatiaestibolano (Esquema 1).



Esquema 1

Pasos para la obtención de los derivados 2-R-1,3,2-oxatiaestibolano

1. Derivado 2-metil-1,3,2-oxatiaestibolano

Aun cuando la reacción de dismutación para la obtención de derivados metildihalógeno de Sb(III) ha sido muy utilizada, la obtención de otros productos es ineludible dentro de la misma reacción debido a la obtención de una mezcla producida por la dismutación consecutiva



DERIVADOS DE ANTIMONIO (III)

ó también debido a reacciones de óxido-reducción que son factibles bajo las mismas condiciones de reacción



Debido a lo anterior, previa síntesis, se realizó la purificación del derivado MeSbBr_2 por destilación fraccionada^c. Durante el proceso se observa una gran tendencia hacia la formación de Sb^0 muy probablemente debido a la reacción alterna de oxidación-reducción.

La consecuente reacción de sustitución de los átomos de bromo por el ligante 2-mercaptoetanol para obtener el derivado 2-metil-1,3,2-oxatiaestibolano se realizó a partir de dos rutas¹⁸: a) utilizando una base auxiliar (trietilamina) en CH_2Cl_2 ó THF y b) a partir de la previa sustitución de los bromuros (Br^-) por metóxidos (CH_3O^-) en metanol.

En ambos casos, se obtienen sólidos blancos insolubles que descomponen alrededor de los 250°C . De la parte soluble, se obtienen los espectros de masas con la siguiente información:

- De la reacción en THF se obtienen dos fragmentos que contienen un átomo de Sb (asignación respecto al patrón isotópico mostrado en el espectro) que pueden ser interpretados en función de la presencia de las especies $[\text{C}_2\text{H}_4\text{OSSb}]^+$ (197 m/z) y $[\text{C}_2\text{H}_4\text{OSSb}(\text{CH}_3)_2]^+$ (227 m/z). Al utilizar CH_2Cl_2 , el producto soluble contiene dos fragmentos asignados a $[\text{Sb}(\text{CH}_3)_4]^+$ (181 m/z) y $[\text{Sb}(\text{CH}_3)_2]^+$ (154 m/z).
- De la reacción con metanol y la previa sustitución de grupos, no se logran observar fragmentos que presenten el átomo de Sb.

La ausencia de señales provenientes del compuesto 2-metil-1,3,2-oxatiaestibolano se puede explicar debido a los efectos combinados de la baja voluminosidad y la capacidad de migración del grupo metilo, que conduce a la formación de especies poliméricas o el reacomodo entre especies ($[\text{C}_2\text{H}_4\text{OSSb}(\text{CH}_3)_2]^+$). Por otro lado, la gran inestabilidad del compuesto MeSbBr_2 en las condiciones de reacción llevadas a cabo, la identificación de la

^c p.f. Me_3Sb = 82°C ; Me_2SbBr (750 mmHg)= $175\text{-}180^\circ\text{C}$; MeSbBr_2 (90 mmHg)= 107°C .

especie tetrametilada (derivada de Sb(V)) en el espectro de masas y la observación de formación de Sb^0 , sugiere la descomposición del complejo organometálico MeSbBr_2 en el seno de la reacción.

2. Derivado 2-^tbutil-1,3,2-oxatiestibolano

La reacción de tBuMgCl con SbCl_3 a -40°C conduce a la formación del derivado tBuSbCl_2 . El rendimiento de la reacción alrededor del 30% muestra la baja conversión en la reacción, sin embargo, el aumento de temperatura con la finalidad de incrementar el rendimiento, puede conducir a la descomposición de la especie formada con la aparición de Sb^0 en el seno de la reacción.

El tBuSbCl_2 obtenido, es muy soluble en disolventes orgánicos comunes e insoluble en agua. Es muy sensible a la descomposición por luz y al aire. De acuerdo a estas propiedades, la reacción de obtención del 2-^tbutil-1,3,2-oxatiestibolano se realiza en atmósfera inerte y evitando las fuentes de radiación de luz, utilizando éter etílico como disolvente y trietilamina como base auxiliar. Durante la reacción, se observa la aparición de un polvo negro con características metálicas. La reacción se filtra y se enfría para obtener un precipitado blanco, soluble en disolventes orgánicos comunes con punto de fusión de 132°C .

El análisis por espectrometría de masas (I.E.) no muestra la presencia de fragmentos correspondientes al ion molecular y del grupo ^tbutilo o derivados. La asignación de fragmentos de acuerdo al patrón isotópico coincide con la formación de la especie bimetalica que contiene tres fragmentos 2-mercaptoetanol (Tabla 2).

Tabla 2
Asignación de fragmentos obtenidos por E.M. (I.E.)

Fragmento	m/z
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}_3\text{Sb}_2^+$	472
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_2\text{Sb}_2\text{SH}^+$	429
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_2\text{Sb}_2\text{OH}^+$	413

Continuación tabla 2
Asignación de fragmentos obtenidos por E.M. (I.E.)

Fragmento	m/z
$C_4H_8O_2S_2Sb_2^+$	396
$C_2H_5O_3SSb_2^+$	353
$C_2H_4O_2SSb_2^+$	336
$OSSb_2^+$	292
$C_2H_4O_2S_2Sb^+$	273
$C_2H_4OSSb^+$	197
SSb^+	153
Sb^+	121

En 1995 se informó la formación del complejo bimetalico $[O(CH_2CH_2S)_2Sb]_2(SCH_2CH_2)_2O$ como subproducto de reacción, obtenido al intentar la cristalización de derivados de ligantes difosforditioatos con estibocanos¹⁹. Este derivado contiene tres ligantes bidentados dispuestos como, dos ligantes monometálicos biconectivos (quelatos) y un ligante bimetalico biconectivo (puente). Este derivado debe su gran estabilidad a la presencia de interacciones intra e intermoleculares a través de enlaces secundarios $Sb \cdots S$ y $Sb \cdots O$ (Figura 6).

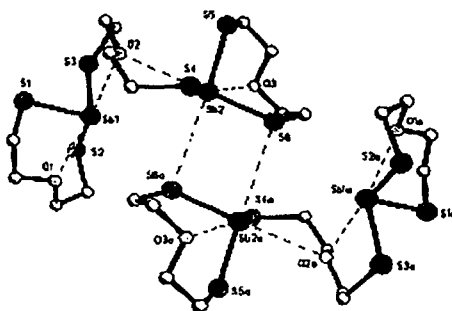
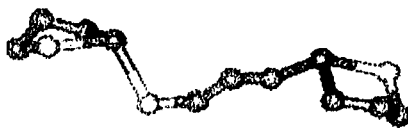


Figura 6. Representación de la estructura de rayos X del derivado $[O(CH_2CH_2S)_2Sb]_2(SCH_2CH_2)_2O$.

Al parecer, el derivado bimetálico se forma debido a la baja estabilidad del derivado fosforoditioato observado como una señal poco intensa en espectrometría de masas (ion molecular, 2%) junto con la presencia de señales más intensas para los fragmentos correspondientes a las especies disociadas (heterociclo $(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S})\text{Sb}^+$, $m/z=197$ con intensidad del 31% y ligante $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}_2^+$, en $m/z=185$ con intensidad del 8%)¹⁸.

En nuestro caso, la eliminación del grupo 'butilo es probable desde el derivado dicloro-*t*-butil-antimonio(III) ($t\text{-BuSbCl}_2$) ya que como se señaló anteriormente, presenta alta sensibilidad a la luz.

La introducción de un ligante bidentado con átomos donadores de menor electronegatividad que el átomo de cloro, puede promover entonces la eliminación del grupo *t*-butilo voluminoso para dar lugar a un derivado bimetálico cuya posible estructura correspondería con la obtenida a partir de la bicoordinación monodentada de dos fragmentos 2-mercaptoetanol y un fragmento con un patrón de coordinación bimetálico biconectivo



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 7

Arreglo estructural propuesto para el derivado $[(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S})\text{Sb}]_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S}$

3. Derivado 2-mesitil-1,3,2-oxatiaestibolano

El derivado 2-mesitil-1,3,2-oxatiaestibolano se obtiene a partir del derivado dicloro-mesitilantimonio(III) (MesSbCl_2)^d y el ligante 2-mercaptoetanol en estequiometría 1:1 y utilizando trietilamina como base auxiliar. La mezcla de reacción se agita durante 24 horas a temperatura ambiente obteniéndose una mezcla homogénea transparente.

^d Referencia; M. Ates, H.J. Breunig, A. Soltani-Neshan, M. Tegeler. *Z. Naturforsch.* 1986, 41b, 321.

DERIVADOS DE ANTIMONIO (III)

Con el fin de evitar la precipitación del compuesto, se elimina sólo la mitad del disolvente presente y se mantiene en refrigeración a -15°C de donde se obtiene un producto cristalino, incoloro y con punto de fusión de 88°C , soluble en disolventes orgánicos como CHCl_3 y THF cuando se encuentra recién sintetizado y cuyo análisis por espectrometría de masas muestra la presencia de fragmentos correspondientes al producto esperado (incluyendo la señal del ion molecular con una intensidad considerable ($316 m/z$, 32%)). La ausencia de señales de peso molecular mayor al del ion molecular y el bajo punto de fusión obtenido para el compuesto, son la primera evidencia de la ausencia de interacciones intermoleculares de enlace que den lugar a especies poliméricas.

La redisolución del producto cristalino en ausencia de disolvente polares como DMSO o DMF promueve la formación de un precipitado blanco, insoluble en disolventes orgánicos comunes. Así también, de la evaporación acelerada del disolvente, se obtiene una mezcla de producto precipitado y el clorhidrato de trietilenamina.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

a) RMN de ^1H y ^{13}C

Debido a las propiedades de solubilidad que presenta el compuesto, los intentos de purificación para eliminar las señales correspondientes a la trietilamina utilizada como agente neutralizante sólo producen compuestos insolubles en medios orgánicos comunes. Sin embargo, las señales correspondientes al compuesto de interés se muestran claras y es posible realizar la asignación de las señales de RMN en disolución ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO}$).

En el espectro de protón se observan tres señales finas correspondientes al grupo mesitilo con intensidades y desplazamientos químicos correspondientes a lo esperado ($\delta_{\text{-CH=}}$ 6.82 ppm, § 2H; $\delta_{\text{-CH}_3\text{-orto}}$ 2.41 ppm, § 6H; $\delta_{\text{-CH}_3\text{-para}}$ 2.23 ppm, § 3H) mientras que para el fragmento cíclico se encuentran tres señales anchas, dos en 4.71 (§ 1H) y 4.08 (§ 1H) ppm y una en 2.82 ppm (§ 2H).

La interpretación correspondiente a este fragmento se da en función de la tensión presente en el anillo de cinco miembros y la flexibilidad promovida por el átomo de azufre

DERIVADOS DE ANTIMONIO (III)

voluminoso, previamente discutida en la bibliografía²⁰. Las dos señales a menor campo se asignan al fragmento $-\text{CH}_2\text{O}-$, mientras que la obtenida en 2.82 ppm y que corresponde a dos protones en un ambiente electrónico muy similar, es asignada al fragmento $-\text{CH}_2\text{S}-$. La diferencia de aproximadamente 0.6 ppm entre los dos protones β al átomo de oxígeno se racionaliza en función de la protección ejercida por el grupo mesitilo sobre el protón *cis* a este grupo (Figura 8). Mientras que para los protones en el carbono α al átomo de azufre, esta diferencia es menor debido a la esperada gran movilidad de esta parte del ciclo que se refleja en dos núcleos con un desplazamiento químico muy similar y la obtención de “una” sola señal.

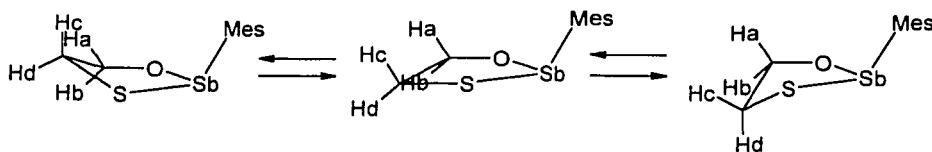


Figura 8
Movilidad del átomo de carbono α al átomo de azufre en el ciclo.

Respecto al espectro de ^{13}C , para el grupo mesitilo se obtienen dos señales en 129.7 y 129.6 ppm para los átomos de carbono aromáticos *meta*, *orto* y *para* al átomo de antimonio y un conjunto de tres señales en 20.64, 20.72 y 20.77 ppm para los sustituyentes metilo. Las señales del fragmento estibolano corresponden con dos señales finas y únicas asignadas a cada uno de los átomos de carbono, una en 62.81 ppm para el grupo $-\text{CH}_2\text{O}-$ y la otra en 33.44 ppm para el grupo $-\text{CH}_2\text{S}-$.

b) Difracción de rayos X

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El derivado 2-mesitil-1,3,2-oxatiaestibolano puede ser descrito como una molécula única en donde la geometría alrededor del átomo de antimonio(III) corresponde con lo predicho por la teoría de repulsión de pares electrónicos en la capa de valencia (VSEPR), es decir, una pirámide trigonal por la presencia del par libre de electrones estereoquímicamente activo.

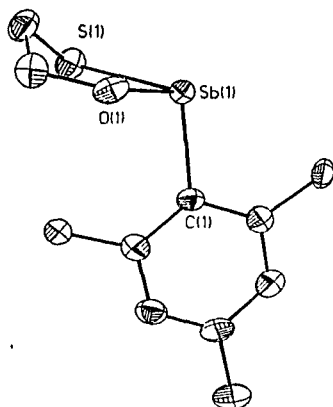


Figura 9
Representación en ORTEP con 50% de probabilidad
del compuesto 2-mesitil-1,3,2-oxatiaestibolano con omisión de hidrógenos

Sin embargo, no es posible explicar de manera simple la diferencia que existe entre los ángulos que forma el átomo de carbono del grupo mesitilo respecto a los dos átomos calcógenos en el ciclo (O(1)-Sb(1)-C(1) 98.5(2)°; O(1)-Sb(1)-S(1) 82.4(1); C(1)-Sb(1)-S(1) 105.5(1)) considerando solamente la predicción de la VSEPR.

Del análisis de la molécula inserta en un empaquetamiento cristalino se obtiene que en la celda del derivado 2-mesitil-1,3,2-oxatiaestibolano, predomina la formación de cadenas a través de interacciones secundarias Sb^{III}O (2.498(4) Å) y Sb^{III}S (3.757(5) Å) con un apilamiento en zig-zag de los grupos mesitilo.

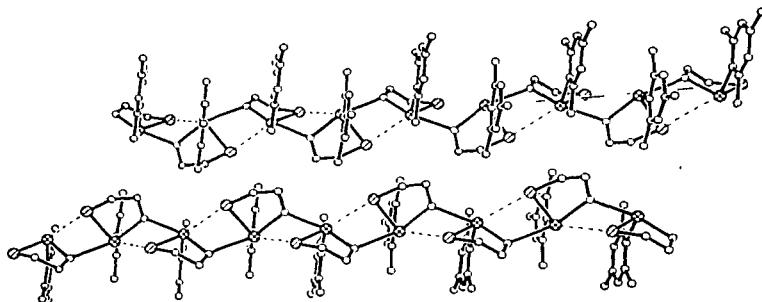


Figura 10
Interacciones secundarias Sb^{III}O y Sb^{III}S
en el 2-mesitil-1,3,2-oxatiaestibolano y apilamiento de los grupos mesitilo

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La formación de un sólo tipo de anillo inorgánico de cuatro miembros, O-Sb-S-Sb es un hecho inesperado sobre la formación de dímeros del tipo dioxaestibolano (Figura 11), sin embargo, tal y como se muestra arriba, el efecto de empaquetamiento de los grupos mesitilo debe tener una gran contribución en la estabilidad y no solamente la formación de interacciones secundarias.



Figura 11
Formación de anillos inorgánicos de 4 miembros

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las distancias de enlace entre el centro metálico Sb(III) con la molécula de 2-mercaptoetanol en el ciclo estibolano (Sb-O(1) 2.138(4) Å, Sb-S(1) 2.430(2) Å) y el grupo mesitilo (Sb-C(1) 2.189(5) Å), son ligeramente más largas que lo establecido por la suma de los radios covalentes²¹, siendo el enlace Sb-S(1), *trans* al espacio ocupado por par de electrones estereoquímicamente activo, el que presenta menor elongación (0.34% respecto a la suma de radios covalentes). Este mismo hecho observado previamente²², ha sido atribuido al efecto estereoquímico ejercido por el par libre de electrones en la esfera de coordinación que provoca la ampliación de las longitudes de enlace de los ligantes más cercanos a este.

Respecto a la coordinación de los átomos calcógenos, se observa una preferencia del átomo de oxígeno hacia la formación de los enlaces secundarios de acuerdo a las distancias encontradas Sb...O (2.498(4) Å) y Sb...S (3.757(5) Å). Este efecto ha sido muy bien estudiado en la coordinación monometálica biconectiva de ligantes acetato y tioacetato²³ mostrándose un efecto muy pronunciado en el acetato hacia la formación de puentes bimetalicos lo que le confiere al ligante un carácter tridentado monometálico.

El número de coordinación del átomo de Sb(III), una vez consideradas las interacciones intermoleculares, es de cinco con una geometría que puede ser descrita como un pseudo-

octaedro (Figura 12) con una posición vacante ocupada por el par libre de electrones estereoquímicamente activo.

Tabla 3
Ángulos de enlace alrededor del centro metálico

Átomos	Ángulo (°)	Átomos	Ángulo (°)
S(1)-Sb(1)-O(1)	82.4(1)	O(1)-Sb(1)-(O1a)	161.4(2)
S(1)-Sb(1)-C(1)	105.5(1)	O(1)-Sb(1)-S(1a)	56.7(2)
S(1)-Sb(1)-O(1a)	79.1(1)	C(1)-Sb(1)-O(1a)	84.5(2)
S(1)-Sb(1)-S(1a)	93.9(2)	C(1)-Sb(1)-S(1a)	146.5(2)
O(1)-Sb(1)-C(1)	98.5(2)	O(1a)-Sb(1)-S(1a)	126.6(2)

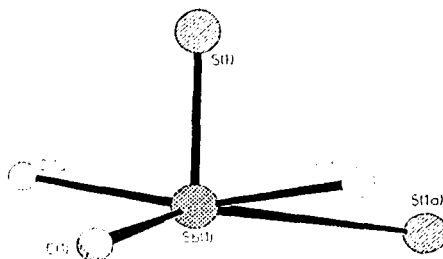


Figura 12
Geometría alrededor del átomo de Sb(III)

Tanto el átomo de S como el de O del ligante 2-mercaptoetanol se encuentran coordinados de manera triconectiva bimetálica para dar lugar a un puente entre dos átomos Sb(III) y la consecuente formación de un anillo de cuatro miembros (Figura 13).

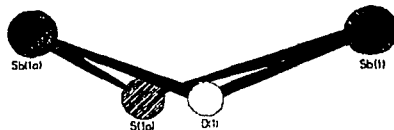


Figura 13
Anillo inorgánico de 4 miembros

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los ángulos $\text{Sb}(1)\text{-O}(1)\text{-Sb}(1a)$ $118.2(2)^\circ$ y $\text{Sb}(1)\text{-S}(1a)\text{-Sb}(1a)$ $76.8(2)^\circ$ manifiestan un mayor carácter básico para el átomo de oxígeno, previamente observado dada la preferencia en la formación de la interacción secundaria $\text{Sb}(1)\text{-O}(1a)$.

Por otro lado, la no planaridad observada en el anillo inorgánico parece una consecuencia debida a la ganancia en estabilidad adquirida por el apilamiento de los grupos mesitilo en la red cristalina y la alternancia del par electrónico estereoquímicamente activo del átomo de antimonio (III) en posición *trans* al átomo de azufre del anillo estibolano (Figura 14).

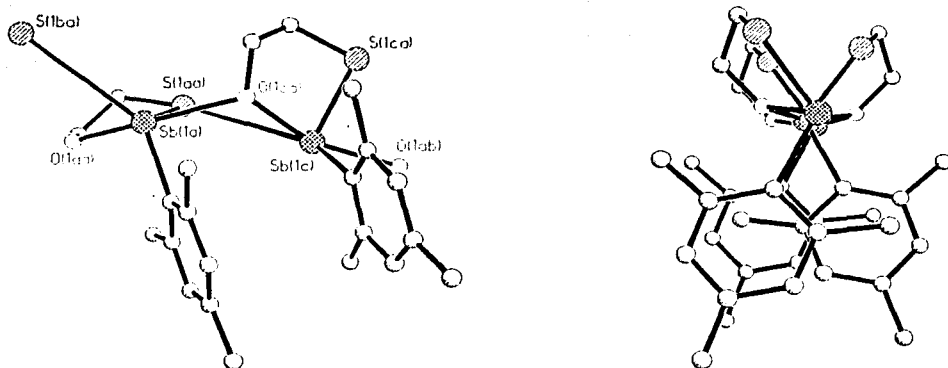


Figura 14
Arreglo tridimensional de los grupos mesitilo

Respecto a la conformación observada en el estado sólido para el anillo 1,3,2-oxatiaestibolano, el átomo de carbono unido al átomo de S(1) se encuentra fuera del plano en posición *trans* al ligante mesitilo para dar lugar a una conformación de sobre (Figura 15).

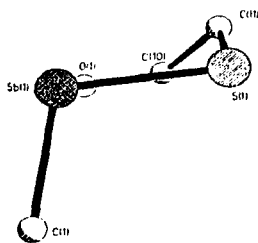


Figura 15
Conformación de sobre del anillo estibolano

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CONCLUSIONES

Al igual que para los derivados de estaño, se observa una preferencia del átomo de oxígeno hacia la formación de interacciones intermoleculares, que a su vez, presenta ángulos cercanos a 115° sugiriéndose un mayor traslape de orbitales dada la combinación de orbitales s y p en comparación con lo observado para el átomo de azufre (ángulos cercanos a 90°).

Incluso cuando el valor de la distancia entre los átomos Sb(1) y S(1a) pudiera ser considerado alto y por lo tanto sin interacción, se encuentran discusiones previas en la literatura con distancias equivalentes para derivados estibocanos^{18, 24} dado que ejercen una influencia en la esfera de coordinación. Al considerar esta interacción y de acuerdo a los ángulos de enlace alrededor del átomo de Sb(III), la geometría se define como un pseudo-octaedro distorsionado con un número de coordinación de cinco para el átomo central y la presencia de un par libre estereoquímicamente activo ocupando la sexta posición del poliedro.

La presencia de un par libre de electrones estereoquímicamente activo no sólo es asignada debido a la posición vacía dentro del poliedro de coordinación sino también por el incremento observado en las distancias de enlace de los átomos ecuatoriales (respecto al par libre) y el bajo porcentaje de elongación que presenta la interacción *trans* al par libre.

El efecto del empaquetamiento cristalino obtenido para el derivado 2-mesitil-1,3,2-oxatíaestibolano debido al apilamiento de los grupos mesitilo y la alternancia en el acomodo del anillo estibolano en la celda resultan ser interacciones de gran importancia que sugieren ser interacciones de mayor jerarquía sobre las interacciones secundarias Sb...S y Sb...O en el arreglo tridimensional del derivado.

La formación de un anillo inorgánico de cuatro miembros con interacciones secundarias del tipo Sb...S y Sb...O resulta ser una interacción menor que no provee de gran estabilidad al compuesto en disolución dado que la redisolución del compuesto es acompañada de un efecto de insolubilidad muy probablemente debido a un reacomodo del derivado.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

DERIVADOS DE ANTIMONIO (III)

Respecto a la influencia del grupo R en la esfera de coordinación, no pudo determinarse debido a la falta de información con otros grupos, sin embargo, en nuestro caso parece tener gran contribución dentro de la estabilización del compuesto en estado sólido dado el apilamiento de los grupos mesitilo.

La conformación de sobre con el átomo de carbono adyacente al átomo de S en la solapa y en posición *trans* al derivado mesitilo, concuerda con la flexibilidad otorgada al anillo de cinco miembros por un átomo voluminoso como es el átomo de azufre y con el efecto de impedimento estérico ejercido por el grupo mesitilo sobre los protones en el ciclo, respectivamente.

BIBLIOGRAFÍA

1. Chemical Abstracts: **84**: P122590x; **92**: I11364r
2. Chemical Abstracts: **76**: P154734y; **63**: P1947g
3. Chemical Abstracts: **95**: 180650e; **59**: P11273c
4. N. Baumann, M. Wieber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *408*, 261.
5. M. Wieber, N. Baumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *402*, 43.
6. M.A. Bush, P.F. Lindley, P. Woodward, *J. Chem Soc. (A)*. **1967**, 221-227.
7. H.M. Hoffmann, M. Dräger, *Z. Naturforsch.* **1986**, *41b*, 1455-1460.
8. H.M. Hoffmann, M. Dräger, *J. of Organomet. Chem.* **1987**, 51-59.
9. C. Silvestru, I. Haiduc, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *147*, 117.
10. G. Bandoli, A. Dolmella, V. Peruzzo, G. Plazzogna, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *204*, 153.
11. I. Hansson, *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22*, 509.
12. A.K.S. Gupta, R. Bohra, R.C. Mehrotra, K. Das, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *170*, 191.
13. R.J. Gillespie, *J. of Chem. Ed.* **1963**, *40*, 295.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

DERIVADOS DE ANTIMONIO (III)

14. J. Wegener, K. Kirschbaum, D.M. Giolando. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1213.
15. V. García-Montalvo, R. Cea-Olivares, D. J. Williams, G. Espinoza-Pérez. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3948.
16. R.A. Wheeler, P.N.V. Pavan Kumar, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4776.
17. H.J. Breunig, M. Denker, K.H. Ebert. *Trends in Organomet. Chem.* **1994**, *1*, 323.
18. a) M. Wieber, N. Baumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *402*, 43. b) N. Baumann, M. Wieber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *408*, 261. c) M. Wieber, N. Baumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *418*, 167.
19. R. Cea-Olivares, M.A. Muñoz-Hernández, S. Hernández-Ortega, C. Silvestru. *Inorg. Chim. Acta.* **1995**, *236*, 31.
20. S.C. Peake, M. Fild, R. Schmutzler, R.K. Harris, J.M. Nichols, R.G. Rees, *J.C.S. Perkin Trans II.* **1972**, 380.
21. I. Haiduc, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *158*, 325.
22. G. Bandoli, A. Dolmella, V. Perruzo, G. Plazzogna, *Inorg. Chim. Acta.* **1993**, *204*, 153.
23. Michael Hall, Bryan Sowerby. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 1292.
24. H. Hoffmann, M. Dräger, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *295*, 33.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

DERIVADOS DE ARSÉNICO (III)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ANTECEDENTES

1. Estructuras de rayos X

Para los derivados de la familia 15 del tipo M(III) (M=As, Sb, Bi), mucho se ha discutido acerca de la influencia del par libre en la estereoquímica del compuesto, sin embargo, se han informado pocas estructuras basadas en la presencia de un anillo arsolano. En especial, la obtención de las estructuras 4-morfolinditiocarbamato-1,3,2-ditiarsolano¹ y 2-(2-aminociclopentan-1'-carbadioato)-1,3,2-ditiarsolano² muestran la ausencia de interacciones secundarias intramoleculares que pueden contribuir a la baja tendencia de estos compuestos a cristalizar. Dentro de los artículos, la descripción de estructuras se basa en la observación de bajo número de coordinación del metal y la sugerencia de ortogonalidad entre los átomos enlazados para inferir una no hibridación de los orbitales del átomo central.

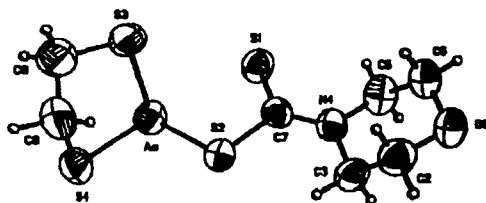
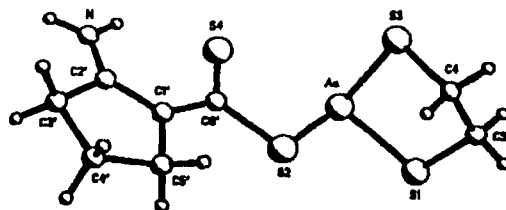


Figura 2
Estructura del
2-(2-aminociclopentan-1'-carbadioato)-
1,3,2-ditiarsolano²



Sin embargo, no es el bajo número de coordinación o la ausencia de interacciones secundarias lo que es discutible en estos sistemas. En el análisis de RMN ¹H de este tipo de sistemas para los cuales se informa la presencia de una señal ancha, se han elaborado una

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 1
Estructura del 4-morfolinditiocarbamato-
1,3,2-ditiarsolano¹

DERIVADOS DE ARSÉNICO (III)

serie de hipótesis en torno a una necesaria equivalencia entre núcleos para explicar el comportamiento observado en anillos 1,3-disustituidos de arsolano.

Es motivo de este capítulo, exponer un poco de las hipótesis planteadas hasta este momento y la discusión respecto a los resultados experimentales obtenidos en este trabajo para los derivados 2-ditiocarbamato-1,3,2-oxatiarsolano.

2. Sistema de espín en anillos 2-sustituidos-1,3,2-oxatiarsolano-4,4',5,5'-sustituidos

Para los compuestos con la fórmula general mostrada en la figura 3, donde M es un elemento metálico cuya geometría no corresponde con la planar, L es cualquier sustituyente X, Y son átomos electronegativos de la familia 16, es de esperarse que los protones de los dos grupos metilénicos en el anillo, presenten diferentes ambientes electrónicos debido a la diferencia de electronegatividad entre los átomos X y Y y la orientación *cis* o *trans* respecto al grupo L.

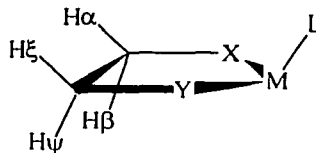
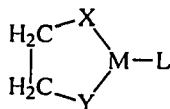


Figura 3
Sistema de espín ABCD

Considerándose al anillo de 5 miembros en una conformación plana, el patrón de espín encontrado para los protones α , β , ξ , ψ puede ser entonces de tipo A_2B_2 si:

- o $X=Y$ y entonces $\alpha=\xi$ y $\beta=\psi$
- o El efecto estereoquímico generado por el grupo L no es lo suficientemente grande, por lo tanto, $\alpha=\beta$ y $\xi=\psi$
- o La inversión del átomo M es suficientemente rápida y el efecto neto del grupo L es nulo con $\alpha=\beta$ y $\xi=\psi$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

DERIVADOS DE ARSÉNICO (III)

En cualquier otra situación, el sistema de espín esperado corresponde con un tipo ABCD ó ABXY dependiendo de la diferencia de electronegatividad de los átomos X y Y.

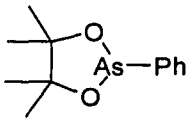
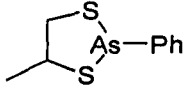
Sin embargo, resultados previos (60 MHz con tetrametilsilano como referencia interna) para derivados de arsolano y estibolano con X=Y, muestran señales únicas correspondientes a todos los protones del anillo (Tabla 1)³.

Tabla 1
Resultados de RMP para derivados arsolano y estibolano

Compuesto	Disolvente	Protones anillo	Otros protones
(OCH ₂ CH ₂ O)AsCl	CCl ₄	5.87(s)	
(SCH ₂ CH ₂ S)AsCl	CCl ₄	6.27(s)	
(SCH ₂ CH ₂ S)AsOMe	CDCl ₃	6.48(s)	6.88(s)
(SCH ₂ CH ₂ S)SbCl	MeOH	6.23(s)	

Inicialmente se planteó que el arreglo tetragonal podría dar el mismo resultado que un arreglo trigonal, lo que correspondería con un sistema de espín A₄ para cuando X=Y, si la velocidad de inversión fuese suficientemente rápida para los átomos de As(III) y Sb(III). La determinación de la estabilidad piramidal de ditiarsolanos y dioxarsolanos muestra que la energía de la barrera de inversión⁴ para estos derivados es siempre mayor a 25 kcal/mol (Tabla 2).

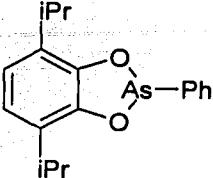
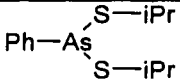
Tabla 2
Energías de activación para la inversión de derivados de arsénico(III)

Compuesto	Disolvente	ΔG^* (kcal/mol)
	CDCl ₃	> 25.1
	CDCl ₃	> 26.6

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

DERIVADOS DE ARSÉNICO (III)

Continuación tabla 2
Energías de activación para la inversión de derivados de arsénico(III)

Compuesto	Disolvente	ΔG^* (kcal/mol)
	$C_6D_5-CD_3$	> 27.5
	$C_6D_5-CD_3$	> 26.7

A partir de estos resultados, y del conocimiento previo⁴ de que la inversión de estibinas siempre requiere de mayor energía que la de arsinas, la inversión del anillo estibolano tampoco resulta factible y por lo tanto, la simplificación del sistema de espín debido a la rápida inversión de los centros resulta inaceptable.

En este punto, surge la hipótesis de una isocronía de los núcleos a partir de un efecto anisotrópico insuficiente del grupo pequeño y de baja electronegatividad unido al átomo de arsénico ó antimonio fuera del ciclo. Sin embargo, en 1972 y con la obtención del espectro del *trans*-2-cloro-4,5-dimetil-1,3,2-dioxarsolano⁵ en benceno a 30°C en donde se muestra un sistema simplificado AA'X₃X₃' en contra del sistema de espín ABX₃Y₃ esperado dado el efecto anisotrópico reconocido del átomo de cloro, se sugiere un mecanismo de inversión del arsénico a partir de un proceso bimolecular (Figura 4) que promueve el intercambio en el ambiente magnético nuclear de los grupos en el anillo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

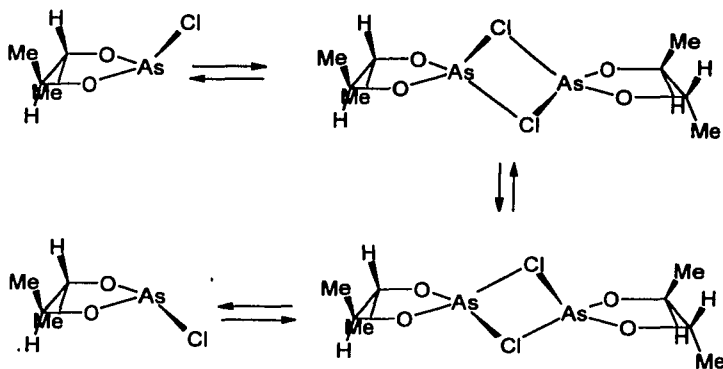


Figura 4
Proceso de intercambio bimolecular

Una publicación posterior realizada por el mismo grupo de investigadores para el derivado *trans*-2-fenil-4,5-dimetil-1,3,2-dioxarsolano⁶, cuyo espectro de protón muestra un patrón AA'X₃X₃', propone que ni la inversión ni el intercambio del grupo fenilo son consideradas explicaciones al tipo de espectro obtenido y se recurre a un fenómeno de flexión del anillo arsolano (Figura 5) que conduce a una accidental equivalencia de grupos.

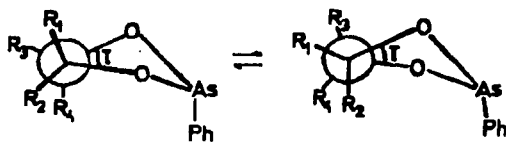


Figura 5
Torsión del anillo que conduce a conformaciones equivalentes de sobre

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Finalmente en 1973⁷ esos investigadores enumeran una serie de conclusiones que corresponden directamente con la naturaleza del sustituyente sobre el átomo de arsénico en donde:

- Si el sustituyente es suficientemente electronegativo para dar lugar a un enlace polarizado, el intercambio bimolecular es el proceso principal, mientras que
- Para el caso de anillos con sustituyentes voluminosos que promueven un efecto anisotrópico y que no presentan disociación del enlace, el anillo presenta una

DERIVADOS DE ARSÉNICO (III)

conformación de sobre que se interconvierte entre al menos dos conformaciones y el espectro de RMN de protón obtenido refleja el promedio entre conformaciones de energía similar.

3. *Conformaciones y energía de rotación en anillos de cinco miembros .*

Desde 1941 Aston, Schumann, Fink y Doty⁸ mostraron que para el anillo de ciclopentano las fuerzas de torsión que relajan la repulsión entre los sustituyentes de los átomos de carbono se encuentran en contraposición a las fuerzas angulares que tienden a promover un arreglo tetraédrico alrededor del átomo de carbono, lo anterior provoca un arreglo en donde los cinco átomos de carbono se definen prácticamente como co-planares con fuerzas de torsión que tienden a plegar el anillo.

Por otro lado, es sabido que para obtener la conformación más estable de una molécula, se deben considerar una serie de combinaciones entre ángulos de enlace, ángulos de giro e incluso de longitudes de enlace que conduzcan a uno o varios arreglos tridimensionales cuyo contenido energético sea el menor posible.

Con el fin de analizar el movimiento de pliegues de los átomos de carbono, se calcularon los valores de energía potencial de varios confórmeros considerando constantes las longitudes de enlace y manteniendo al mínimo la desviación del ángulo C-C-C del valor tetraédrico, la obtención de dos conformaciones equienergéticas con simetría C_2 y C_s sugieren un número indeterminado de arreglos posibles debido a la interconversión entre estos dos confórmeros cuya única restricción es el ángulo de rotación máximo definido por la tensión angular; a este equilibrio entre confórmeros presumiblemente comparables en energía se le ha denominado pseudo-rotación del anillo ciclopentano.

La pseudo-rotación en el anillo de cinco miembros corresponde al proceso dinámico en donde el ángulo diedro ψ_1 , entre el enlace C_1-S y C_2-O varía entre los valores extremos de -40 a $+40^\circ$ mientras que el ángulo diedro ψ_2 definido por los átomos $As-S$ y C_1-C_2 se mantiene positivo para un barrido en el ángulo ψ_1 y negativo para el regreso.

El análisis de la conformación de otros anillos de 5 miembros se basa en la hipótesis que la sustitución de un átomo de carbono del ciclopentano por un heteroátomo, produzca una o más barreras de potencial de torsión que cambien significativamente el equilibrio, provocándose una restricción en la pseudo-rotación. Del cálculo de la energía potencial al realizar la sustitución en la posición 1 de las dos conformaciones simétricas definidas para el ciclopentano (C_s y C_2) se encuentra que, si el sustituyente aumenta el valor de la barrera de potencial adyacente a él ($V_{12}=V_{51}$) la conformación C_s resulta de mayor estabilidad mientras que si el sustituyente logra disminuir la energía potencial en esta misma barrera, la forma simétrica más estable será la conformación C_2 (Figura 6).

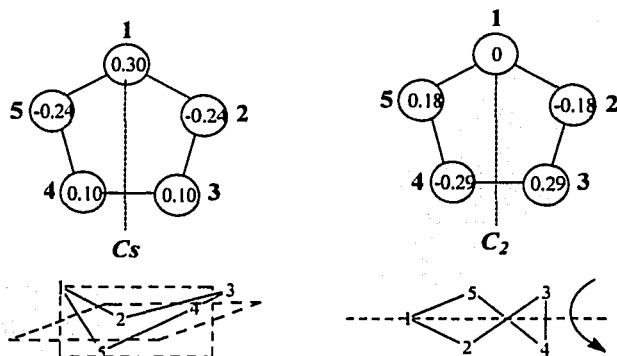


Figura 6
Conformaciones simétricas para el anillo ciclopentano plegado

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En el caso de los 2-sustituidos-1,3,2-oxatíolanos⁹, aún cuando el cálculo energético indica una conformación " C_2 " favorecida sobre el conformero " C_s ", el análisis de RMN de ^1H muestra señales anchas que corresponden con un promedio entre conformaciones. De los cambios en el espectro obtenidos por efecto de la temperatura se deduce que existe una variación en las distribuciones entre los estados pseudorotaméricos, para los cuales se ha calculado una energía de interconversión menor a 5 kcal/mol (Figura 7).

DERIVADOS DE ARSÉNICO (III)

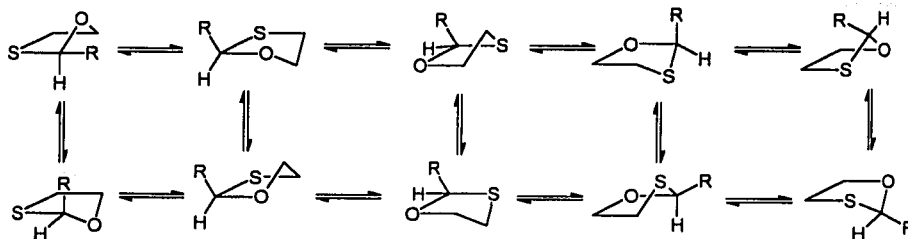


Figura 7
Pseudorotación en el anillo 1,3-oxatiolano
Posibles conformaciones con simetría "C₂"

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Se llevó a cabo la obtención de tres derivados ditiocarbamato de 1,3,2-oxatiarsolano. La síntesis se realiza a partir de la sustitución del átomo de cloro del derivado 2-cloro-1,3,2-oxatiarsolano en baño de hielo seco-acetona dado que la síntesis a temperatura ambiente da lugar a la eliminación del grupo 2-mercaptoetanol y la obtención de derivados ditiocarbamato de arsénico(III).

Los compuestos presentan una alta sensibilidad a la temperatura dado que se observa la descomposición de los productos con un fuerte olor a mercaptoetanol y la aparición de un precipitado blanco insoluble en disolventes orgánicos comunes.

En general, los espectros de infrarrojo para los tres compuestos presentan una banda alrededor de 1500 cm^{-1} asignada a la vibración $\nu(\text{C}::\text{N})$ del derivado ditiocarbamato así como un par de bandas intensas entre 950 y 1050 cm^{-1} debidas a las vibraciones $\text{C}=\text{S}$ y $\text{C}-\text{S}^{10}$, sin embargo, no es posible conocer el patrón de coordinación a partir de estos datos debido a la presencia de la banda $\text{C}-\text{S}$ y $\text{C}-\text{O}$ del ciclo arsolano esperadas en esta región.

De los espectros de masas obtenidos por impacto electrónico de cada uno de los derivados, se observan 4 fragmentos comunes correspondientes a: el ion molecular $[\text{M}^+]$, al fragmento

DERIVADOS DE ARSÉNICO (III)

del metal unido al ditiocarbamato [Asdte⁺], el anillo arsolano [AsOCH₂CH₂S⁺] y el ligante libre [dte⁺]. En todos los espectros se observa la presencia del fragmento correspondiente al 2-cloro-1,3,2-oxatiarsolano, utilizado como materia prima.

a) RMN de ¹H, ¹³C

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Con la intención de eliminar subproductos obtenidos por descomposición del derivado, se realizó una purificación de cada uno de los derivados antes de la adquisición de los espectros de RMN. La purificación se hizo a partir de la redisolución en CH₂Cl₂, filtración bajo atmósfera de nitrógeno y evaporación del disolvente con vacío para cada uno de los compuestos. El semisólido obtenido se lavó varias veces con hexano para eliminar otros productos insolubles en disolventes polares.

El espectro de protón del derivado 2-dimetilditiocarbamato-1,3,2-oxatiarsolano muestra la presencia de una señal en 3.36 ppm asignada a los protones del grupo metilo (Figura 8), una señal ancha en 3.12 ppm correspondiente a los protones β al átomo de azufre en el arsolano y aparentemente ninguna señal que corresponda con los protones del átomo de carbono adyacente al átomo de oxígeno. Sin embargo, al disminuir la temperatura (-55°C), el espectro muestra un cambio significativo en las señales obtenidas mostrándose una colección de al menos 10 señales anchas atribuidas a los protones metilénicos del ciclo, además de la señal correspondiente a los grupos metilo del derivado ditiocarbamato (Figura 9 de la página 83).

En los derivados de etilo y piperidilo de ditiocarbamato (ver figuras 10, 11, 12 y 13) se observan resultados similares dado que las señales correspondientes a la parte alquílica de cada uno de los derivados ditiocarbamato se observan claramente a temperatura ambiente pero las señales de los protones en el anillo arsolano no son claras hasta descender en la temperatura.

En los espectros de ¹³C de los tres derivados ditiocarbamato se obtienen las señales propias del sistema en 36.0 ppm (-SCH₂CH₂O-), 77.4 ppm (-SCH₂CH₂O-) y 43.0 ppm

DERIVADOS DE ARSÉNICO (III)

($-S_2CN(CH_3)_2$) para el derivado dimetilo; en 36.1 ppm ($-SCH_2CH_2O-$), 77.2 ppm ($-SCH_2CH_2O-$), 12.3 ppm ($-S_2CN(CH_2CH_3)_2$) y 48.0 ppm ($-S_2CN(CH_2CH_3)_2$) para el derivado dietilo y en 36.1 ppm ($-SCH_2CH_2O-$), 77.3 ppm ($-SCH_2CH_2O-$), 23.6, 25.8 y 51.5 ppm para los átomos de carbono γ , β , y α al átomo de nitrógeno del grupo piperidilo, además de una señal en 193.9 ppm del átomo de carbono cuaternario ($-S_2CN-$) para este último derivado. Además de estas señales, se detecta la presencia del derivado clorado como una pequeña impureza (figura 14).

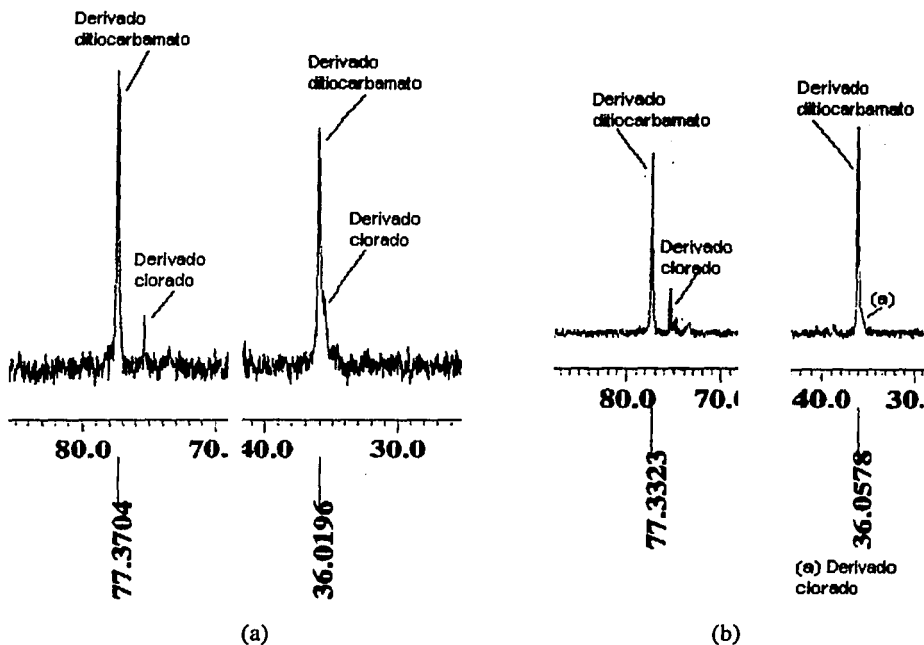


Figura 14
Fragmentos de los espectros de ^{13}C de los derivado
(a) 2-dimetilditiocarbamato-1,3,2-oxatiarsolano y
(b) 2-piperidilditiocarbamato-1,3,2-oxatiarsolano.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Aun con la presencia de la impureza del derivado clorado en los complejos obtenidos, no resulta clara la obtención de bandas anchas en lugar de la definición de señales debidas al sistema de espín correspondiente a este tipo de derivados. La explicación sugiere la consideración de varios hechos:

DERIVADOS DE ARSÉNICO (III)

- Existe una real influencia anisotrópica debida a la presencia de los derivados ditiocarbamato en la tercera posición de coordinación del átomo central.
- El paso de un conformero a otro en este tipo de sistemas a partir del proceso de pseudo-rotación, que presenta una barrera energética menor a 5 kcal/mol, es conocido y se espera ocurra aun en el estudio de RMN de ^1H a baja temperatura.
- Existe un proceso de intercambio tipo Berry debido a la posibilidad de bicoordinación del ligante ditiocarbamato (Figura 15).

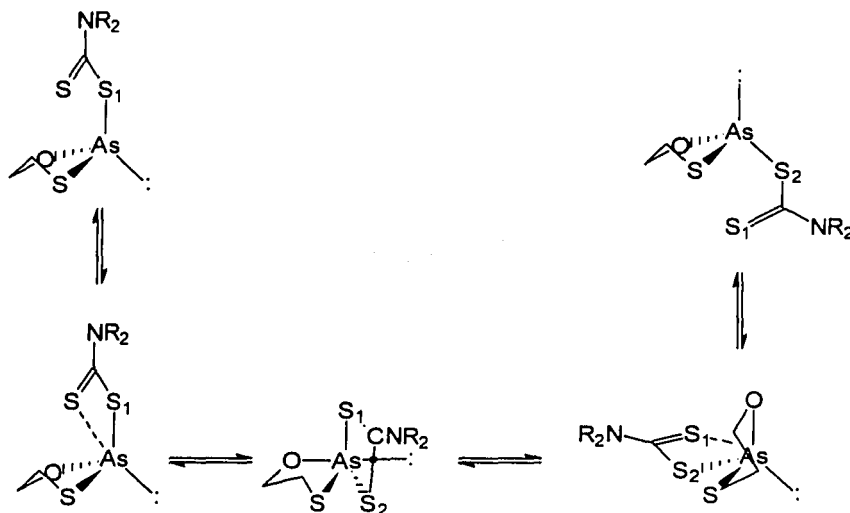


Figura 15
Inversión de la conformación por un intercambio de tipo Berry

A partir de lo anterior, se considera la presencia de más de un conformero promedio que se interconvierten por un equilibrio entre rotámeros y de inversión por un mecanismo tipo Berry, que conduce a la previa conclusión de que no existe una conformación preferida en disolución para los anillos de cinco miembros sustituidos por heteroátomos, siendo un conjunto de las conformaciones promedio lo que se logra observar en los espectros de protón de estos derivados a baja temperatura.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

DERIVADOS DE ARSÉNICO (III)

Las conformaciones promedio posibles, corresponden al equilibrio entre sobre y media silla del anillo arsolano, obtenido a partir del proceso de pseudo-rotación, con la consideración de la inversión en los complejos, a partir del intercambio tipo Berry (figura 16).

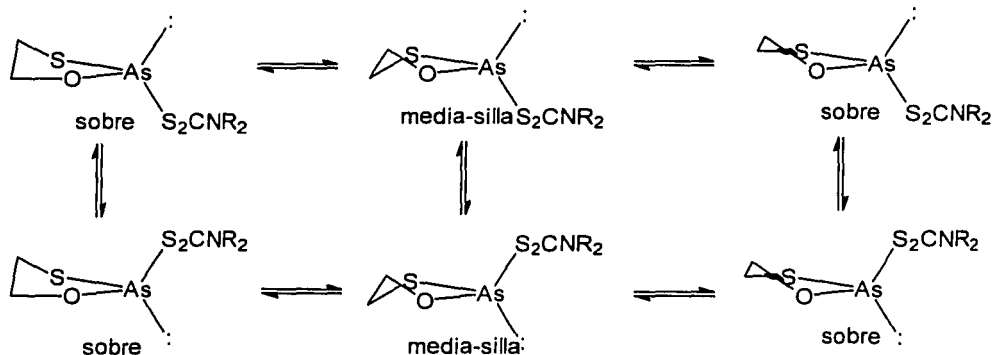


Figura 16
Conformaciones promedio probables para los
derivados 2-ditiocarbamato-1,3,2-oxatiarsolano

Respecto a la forma de los espectros de protón a temperatura ambiente, los resultados sugieren la coalescencia de las señales de los conformeros promedio en estas condiciones, sin embargo, la experimentación incrementando la temperatura para lograr una mejor resolución del espectro no fue posible dado que se observa la descomposición de los derivados.

CONCLUSIONES

La presencia del derivado clorado en todos los compuestos obtenidos se debe a que la utilización de un exceso del ligante ditiocarbamato en la síntesis puede dar lugar a la generación de los derivados clorobisditiocarbamato de arsénico (observables en el espectro de masas al utilizar exceso de la sal) por lo que la síntesis en relación 1:1 fue la que se llevó a cabo con una conversión de reacción de alrededor del 90%.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

DERIVADOS DE ARSÉNICO (III)

El planteamiento de la presencia de más de un conformero promedio como la posible explicación a lo observado para los derivados arsolano se fundamenta en el equilibrio de pseudorotación previamente observado en derivados oxatiolano¹¹ y la capacidad de donación bidentada propia del ligante ditiocarbamato.

A diferencia de la equivalencia fortuita descrita en la literatura como la razón de la obtención de sistemas de espín simplificados (AA'BB' en lugar de ABCD) a partir del equilibrio de pseudo-rotación del anillo arsolano, en nuestro caso, se espera la estabilización momentánea de los conformeros promedio. Cuando la conformación es de sobre con el átomo de carbono en la solapa *trans* al grupo ditiocarbamato, puede ocurrir una coordinación anisobidentada por parte del grupo ditiocarbamato mientras que, cuando la conformación es de sobre con el átomo de carbono en la solapa *cis* al grupo ditiocarbamato, puede existir un efecto de tipo anomérico¹².

La inestabilidad de los derivados arsolano y la incapacidad en la obtención de compuestos sólidos cristalinos son evidencia de la ausencia de interacciones intermoleculares en derivados arsolano. La ausencia de interacciones secundarias fue previamente observada en los derivados similares 4-morfolinditiocarbamato-1,3,2-ditiarsolano¹ y 2-(2-aminociclopentan-1'-carbadiolato)-1,3,2-ditiarsolano², sin embargo, se esperaba que con la presencia de oxígeno en la esfera primaria de coordinación, la acidez del centro se incrementara para dar lugar a interacciones secundarias.

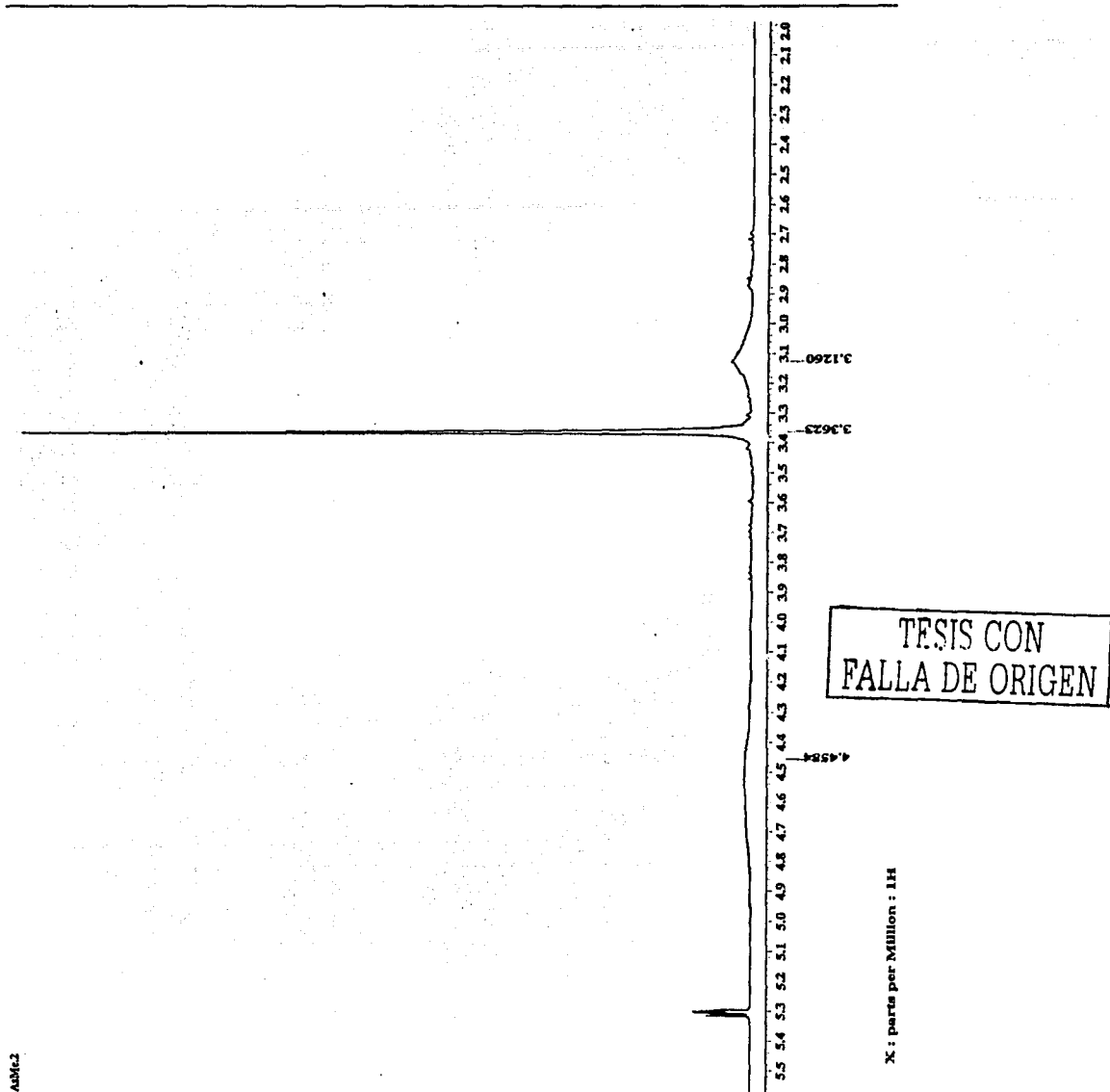


Figura 8
Espectro de RMN de ^1H del derivado 2-(dimetilditiocarbamato)-1,3,2-oxatiarsolano a 25°C en CD_2Cl_2

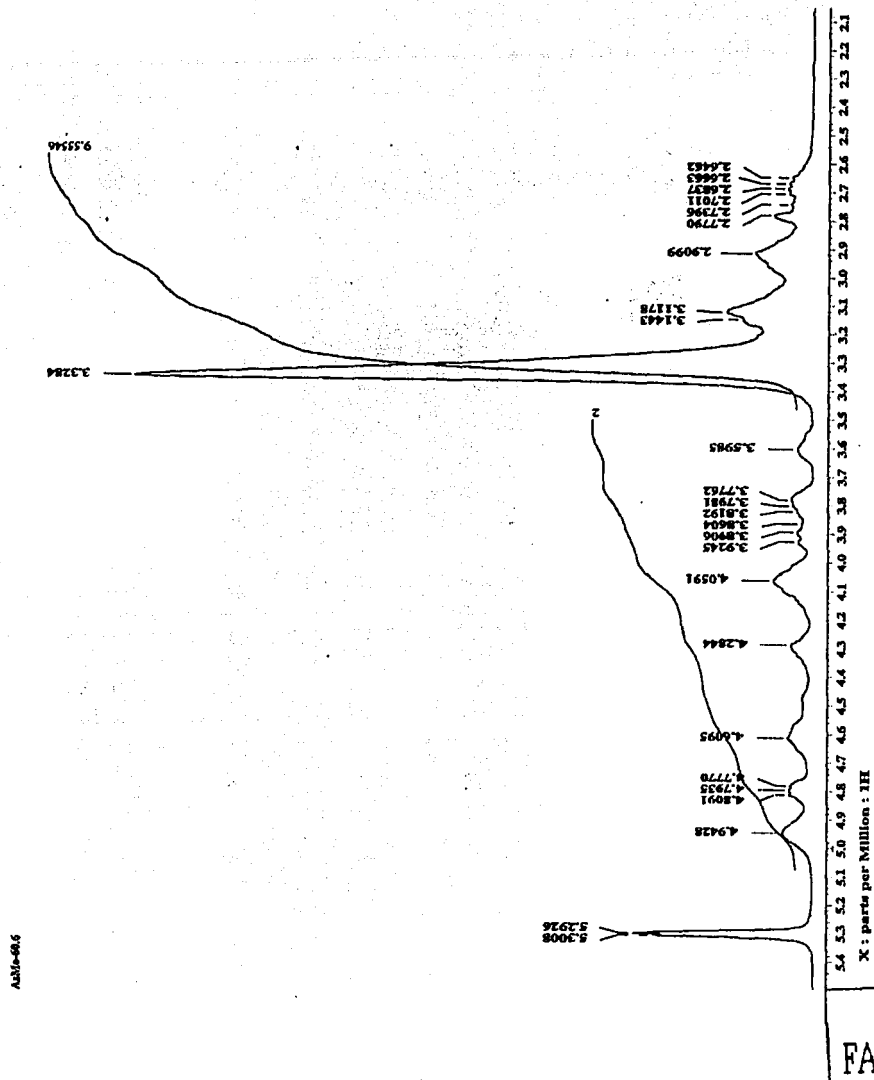
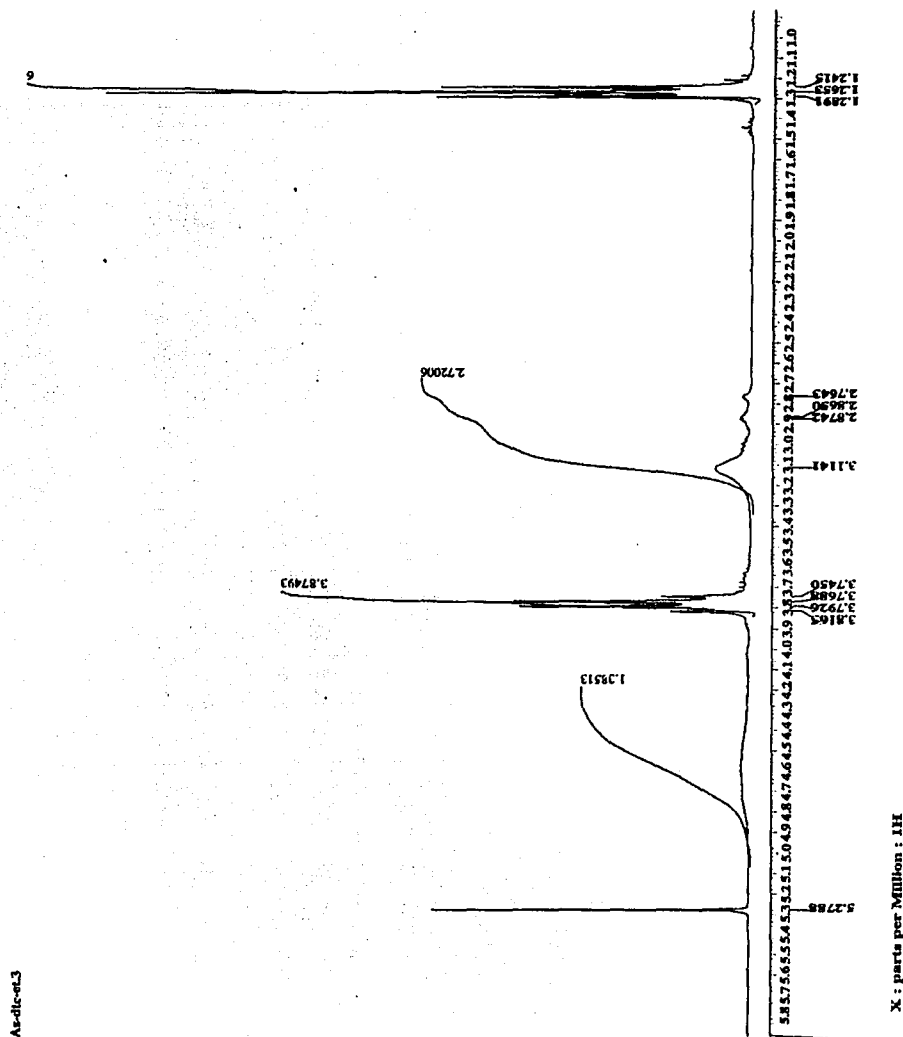


Figura 9
 Espectro de RMN de ^1H del derivado 2-(dimetilditiocarbamato)-1,3,2-oxatiarsolano a -55°C en CD_2Cl_2



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 10
Espectro de RMN de ^1H del derivado 2-(diethylthiocarbamate)-1,3,2-oxathiazolano a 25°C en CD_2Cl_2

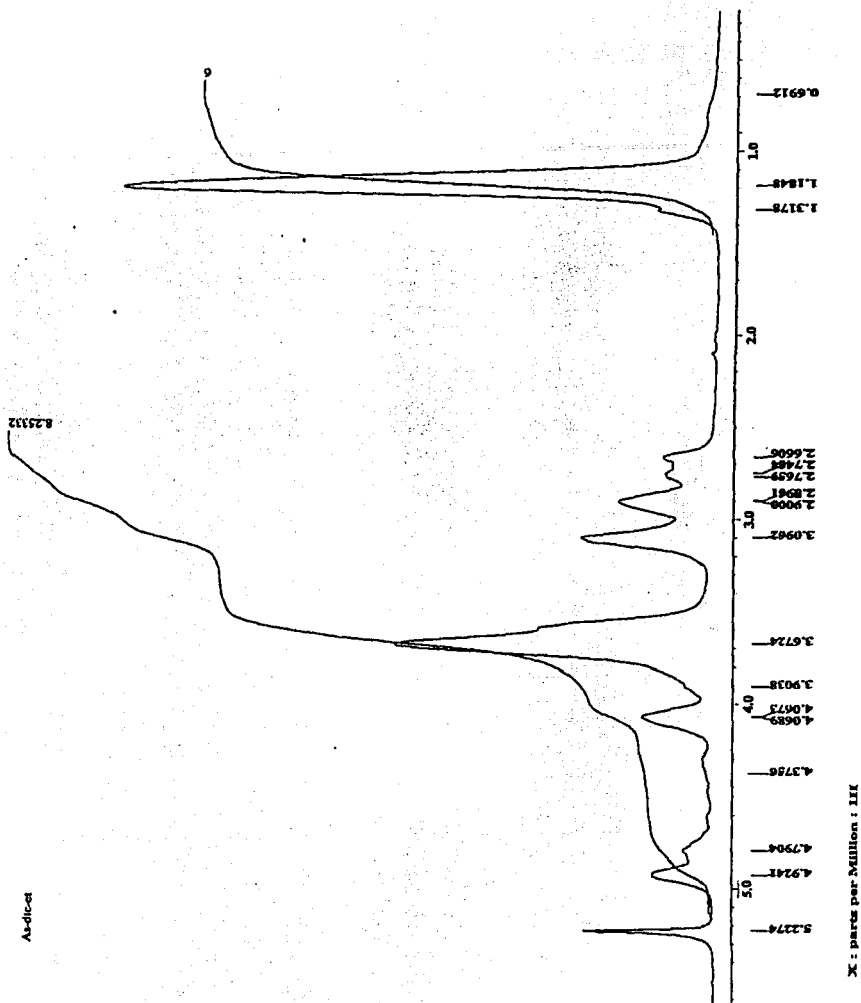


Figura 11
Espectro de RMN de ^1H del derivado 2-(diethylthiocarbamate)-1,3,2-oxathiazolane a -55°C en CD_2Cl_2

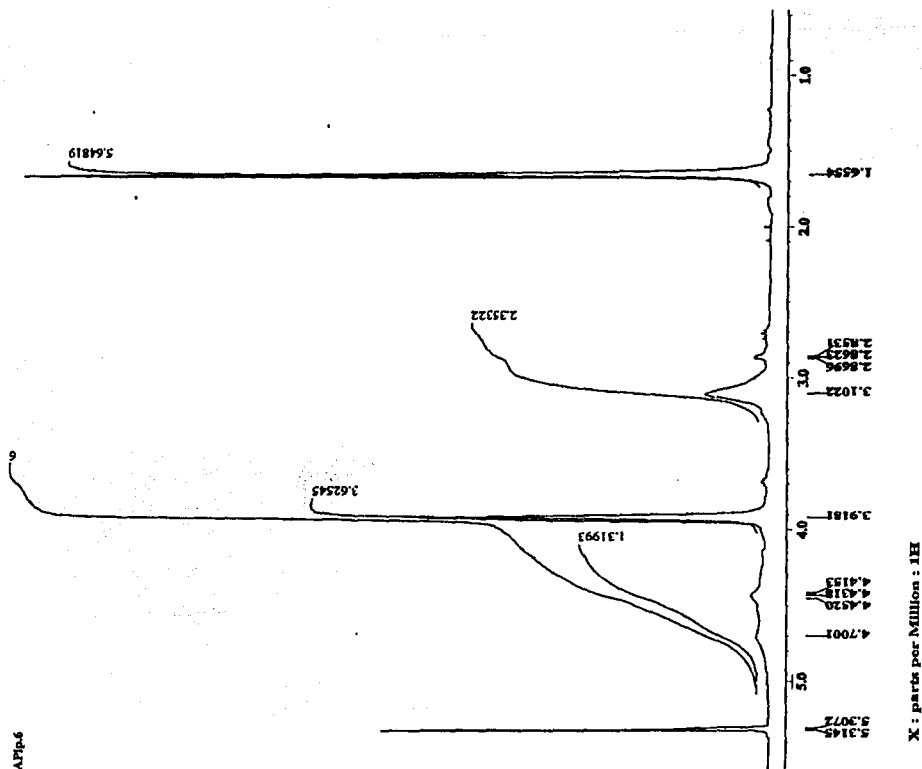


Figura 12
Espectro de RMN de ^1H del derivado 2-(piperidil ditiocarbamato)-1,3,2-oxatiarsolano a 25°C en CD_2Cl_2

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

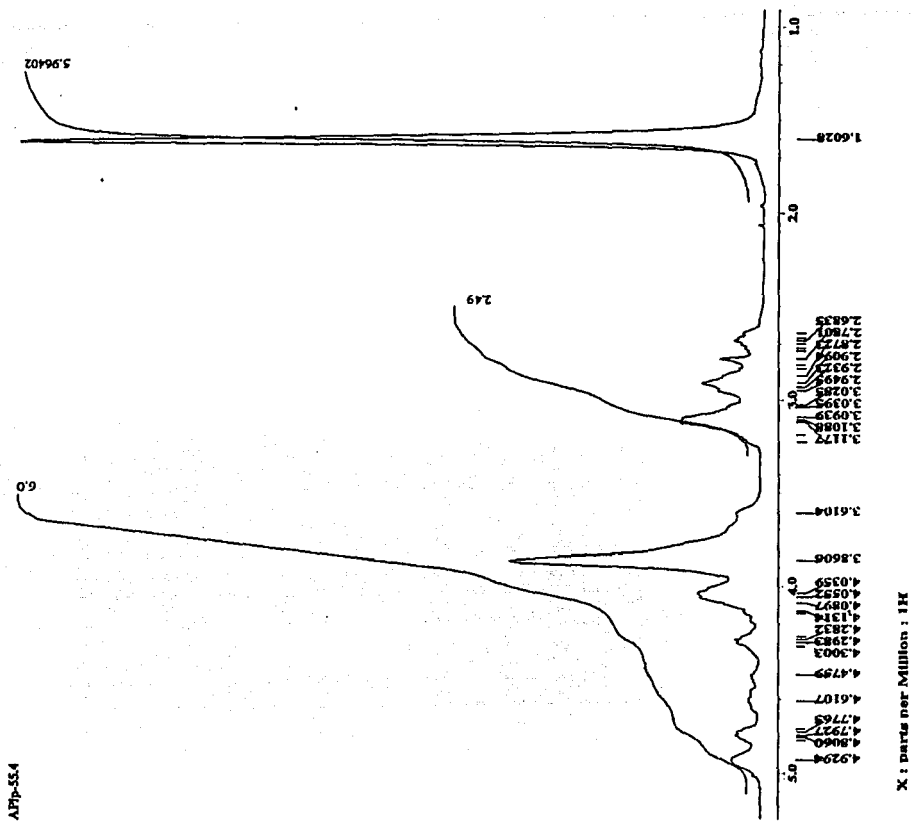


Figura 13
Espectro de RMN de ^1H del derivado 2-(piperidiliditiocarbamato)-1,3,2-oxatiarsolano a -55°C en CD_2Cl_2

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

DERIVADOS DE ARSÉNICO (III)

BIBLIOGRAFÍA

1. R. Cea, R.A. Toscano, M. López, P. García. *Monatsh. Chem.* **1993**, *124*, 177.
2. R. Cea, R.A. Toscano, A. Luna, F. Cervantes, *Main Group Metal Chem.* **1993**, *16*, 121.
3. R. Foster, C.A. Fyfe, *Spectrochim. Acta*, **1965**, *21*, 1785.
4. J.P. Casey, K. Mislow, *Chem. Comm.*, **1970**, 999.
5. D.W. Aksnes, O. Vikane, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26(2)*, 835.
6. D.W. Aksnes, O. Vikane, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26(6)*, 2532.
7. D.W. Aksnes, O. Vikane, *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27(4)*, 1337.
8. K. Spitzer, H.M. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 211. E. Kilpatrick, K.S. Pitzer, R. Spitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2483. K.S. Pitzer, W.E. Donath. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3213.
9. G.E. Wilson, M.G. Huang, F.A. Bovey, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5907.
10. D.A. Brown, W.K. Glass, M.A. Burke, *Spectrochim. Acta.* **1976**, *32A*, 137.
11. G.E. Wilson, M.G. Huang, F.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *92*, 5907.
12. a) G. Cuevas, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 692. b) F. Cortés, J. Tenorio, O. Collera, G. Cuevas, *J. of Org. Chem.* **2001**, *66*, 2918.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CONCLUSIONES FINALES

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CONCLUSIONES FINALES

- Los factores como tamaño del átomo, acidez del centro e impedimento estérico ejercido por los ligantes coordinados, necesariamente influyen en el número de coordinación y la geometría obtenidos para cada uno de los diferentes centros metálicos en los compuestos de estaño(IV) y antimonio(III) analizados por difracción de rayos X. En la mayoría de los compuestos obtenidos no puede definirse la influencia clara de un factor que contribuya de manera aislada en la estabilización.
- Por lo anterior, la definición de una preferencia en la formación de un enlace covalente de cada uno de los metales por el átomo de oxígeno o azufre resulta relativa dada la presencia de otros factores como la formación de interacciones secundarias que afectan tanto ángulos de enlace como distancias.
- La factibilidad de formación de interacciones secundarias se muestra principalmente dependiente de dos factores:
 - el tamaño del átomo central, dada la presencia de estas en los derivados de estaño(IV) y antimonio(III) y no en los de arsénico(III),
 - y la capacidad donadora de los átomos calcógenos, puesto que la formación de interacciones M-O es claramente preferida a la M-S y a la vez corresponde con los ángulos encontrados para cada uno de estos átomos.
- La capacidad donadora del par libre del átomo de oxígeno se manifiesta a lo largo de este trabajo dada la formación consistente de anillos inorgánicos de cuatro miembros en los derivados de estaño(IV).
- La formación del anillo inorgánico Sb-S-Sb-O en el derivado de antimonio parece ser una consecuencia del arreglo de celda promovido por el apilamiento de los grupos mesitilo y la estereoactividad del par libre de electrones del átomo de antimonio(III) y no debido a una interacción secundaria Sb-S.

CONCLUSIONES FINALES

- La presencia de interacciones secundarias proveen de gran estabilidad en el estado sólido a los compuestos que las contienen. Las interacciones observadas en este trabajo fueron interacciones del tipo van der Waals debido al apilamiento de grupos mesitilo, interacción por puentes de hidrógeno y enlaces secundarios que conducen a la formación de anillos inorgánicos de cuatro miembros.
- Del análisis de arsolanos en disolución se observa que no es posible definir un conformero preferencial en disolución. La presencia de señales anchas que no se definen en experimentos de RMN de ^1H a baja temperatura sugiere la presencia de un conjunto de conformeros similares en energía que pueden interconvertirse a partir de un equilibrio entre rotámeros.
- El equilibrio de fuerzas que estabiliza los conformeros promedio observados puede deberse a factores tanto estéricos, que estabilizan el arreglo *trans* del ligante fuera del ciclo respecto al átomo en la solapa del metalolano, como a efectos de interacción electrostática, por la formación de una interacción secundaria entre el átomo de azufre del derivado ditiocarbamato con un átomo de hidrógeno del ciclo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

PARTE EXPERIMENTAL

PARTE EXPERIMENTAL

GENERALIDADES

Los compuestos fueron sintetizados utilizando una línea de vacío y atmósfera de argón ó nitrógeno. Los disolventes, fueron secados por técnicas convencionales y destilados antes de usarse. Los reactivos utilizados fueron grado técnico del proveedor Aldrich.

El estudio cristalográfico por rayos X fue llevado a cabo en un difractor Siemens P4/PC a 293(2)K y 173(2) Kutilizando una fuente monocromática de grafito $M_0-K\alpha$ (0.71073 Å de radiación). Los resultados fueron colectados por el programa XSCANS 2.1 y las estructuras resueltas por el programa SHELXL-97 y refinadas por mínimos cuadrados (full-matriz least-squares F^2).

Los espectro de RMN de 1H , ^{13}C y ^{119}Sn fueron obtenidos en un espectrómetro Varian a 299.94, 75.42 y 111.8 MHz respectivamente. En algunos casos, para la obtención del espectro de ^{119}Sn se utilizó una unidad JEOL a 112.07 MHz. Las referencias externas fueron $Sn(CH_3)_4$ y $Si(CH_3)_4$.

Los espectros de masas por impacto electrónico (EI) fueron colectados en un equipo JEOL JMS-AX505HA a 70 eV. Los espectros obtenidos por bombardeo rápido de átomos (FAB+) fueron llevados a cabo en un JEOL JMS-SX102A operado en modo positivo y con referencia de alcohol 3-nitrobencílico.

Los espectros de IR fueron llevados a cabo en un Perkin-Elmer 283B en soporte de KBr. Los microanálisis fueron llevados a cabo por el laboratorio Galbraith en Knoxville, Texas.

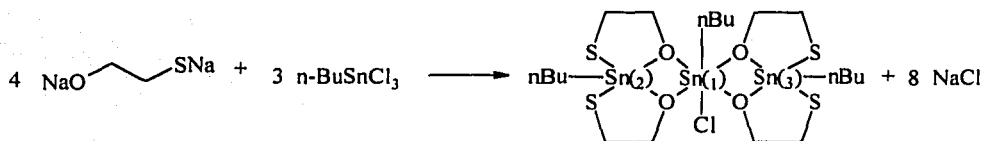
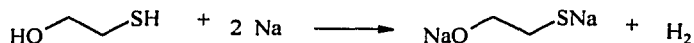
PARTE EXPERIMENTAL

1. Derivados de Sn(IV)

a) Síntesis y caracterización del compuesto trinuclear de Sn(IV)

$[Sn(nBu)(Cl)\{(OCH_2CH_2S)_2Sn(nBu)\}_2]$, compuesto 1.

A partir de la preparación de la sal de sodio de 2-mercaptoetanol ($NaOCH_2CH_2SNa$) y la posterior adición por gota de *n*-butiltricloroestaño ($nBuSnCl_3$), utilizando una proporción estequiométrica 1:1, se obtiene el compuesto 1.



Se mezclan 6.348 g (81.3 mmol) de 2-mercaptoetanol y 3.74 g (162.6 mmol) de sodio metálico en 50 mL de etanol anhidro, la disolución se somete a refluxo por 1 h. Al enfriarse, se agregan por goteo 22.93 g (81.3 mmol) de *n*-butiltricloroestaño (IV) observándose la formación inmediata de un precipitado blanco. La mezcla de reacción se deja en refluxo por 4 h. El sólido se filtra al vacío y se lava con etanol anhidro, posteriormente se agita en agua destilada por alrededor de 1 h. El sólido se filtra y se seca al aire, la recristalización se realiza de CH_2Cl_2 . El monocristal fue obtenido por difusión en el sistema Hexano/Diclorometano.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

PARTE EXPERIMENTAL

Fórmula mínima	$C_{20}H_{43}ClO_4S_4Sn_3$	
Peso molecular	867.3	
Punto de fusión	124°C	
Rendimiento	93%	
Análisis elemental calculado	% C 27.57	% H 5.02
Análisis elemental encontrado	% C 27.69	% H 5.00

Bandas principales de IR (pastilla KBr):

$\nu(\text{cm}^{-1})$: 2956, 2923, 2869, 1460, 1279, 1042, 1005, 941, 845, 669, 589, 437, 411, 358, 327, 203, 183, 176.

Fragmentos obtenidos por espectrometría de masas (FAB⁺, CHCl₃, ¹²⁰Sn):

m/z : 831 [M-Cl]⁺, 581 [C₁₄H₃₁O₃S₃Sn₂]⁺, 523 [C₁₀H₂₁O₃S₃Sn₂]⁺, 447 [C₈H₁₇O₂S₂Sn₂]⁺, 253 [C₆H₁₃OSSn]⁺, 197 [C₂H₅OSSn]⁺.

Resultados de RMN ¹H, ¹³C, ¹¹⁹Sn (CD₂Cl₂):

¹H (-70°C, ppm): -SCH₂CH₂O- 3.17 (m), 2.9 (m), 2.84(m) 8H; -SCH₂CH₂O- 4.11(m), 3.97(m), 3.72(m) 8H; SnCH₂CH₂CH₂CH₃ 0.95(t) 9H, SnCH₂CH₂CH₂CH₃ 1.42 (sex) 6H, SnCH₂CH₂CH₂CH₃ 1.79 (q) 6H, SnCH₂CH₂CH₂CH₃ 1.58(t) 6H.

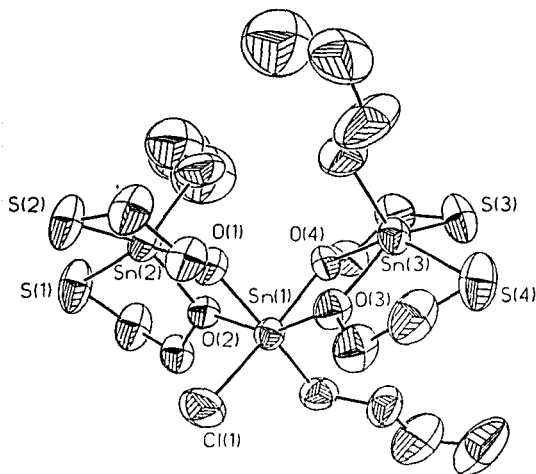
¹³C (ppm): -SCH₂CH₂O- 31.3, -SCH₂CH₂O- 63.2, SnCH₂CH₂CH₂CH₃ 13.3, SnCH₂CH₂CH₂CH₃ 26.2, SnCH₂CH₂CH₂CH₃ 27.2 (Sn 2,3), 28.1 (Sn 1), SnCH₂CH₂CH₂CH₃ 25.6 (Sn 2), 25.2 (Sn 3), 28.7 (Sn 1).

¹¹⁹Sn (ppm): -447 (Sn 1), -42.6, -39 (Sn 2, 3).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

PARTE EXPERIMENTAL

Determinación estructural: $[\text{Sn}(\text{tBu})(\text{Cl})\{(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}(\text{tBu})\}_2]$



Representación en ORTEP con elipsoides al 50% de probabilidad.
Los átomos de hidrógeno fueron omitidos

Datos cristalográficos:

Fórmula empírica	$\text{C}_{20}\text{H}_{43}\text{ClO}_4\text{S}_4\text{Sn}_3$
Peso molecular	897.3
λ , Mo $\text{K}\alpha$ [Å]	0.71073
Temp [K]	293(2)
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	Cc
Dimensiones de la celda unitaria	a [Å] 18.492(3) b [Å] 17.329(2) β [°] 111.88(1) c [Å] 10787(2)
Volumen [Å ³]	3207.7(7)
Z	4
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.796
μ [cm ⁻¹]	26.89
$R_1(F_o)$	0.0374
$wR_2(F_o)$	0.0893
Reflexiones colectadas	3331
Reflexiones indendientes	3103 ($R_{\text{int}} = 2.48\%$)
Goodness-of-fit on F^2	1.16

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

PARTE EXPERIMENTAL

Selección de distancias [Å] y ángulos de enlace[°].

Sn(1)-Cl(1)	2.428(4)	Sn(2)-S(1)	2.419(4)	Sn(3)-S(3)	2.415(4)
Sn(1)-O(1)	2.079(12)	Sn(2)-O(1)	2.166(8)	Sn(3)-O(3)	2.153(10)
Sn(1)-O(2)	2.109(9)	Sn(2)-S(2)	2.407(5)	Sn(3)-O(4)	2.155(8)
Sn(1)-O(3)	2.109(8)	Sn(2)-O(2)	2.133(12)	Sn(3)-S(4)	2.417(6)
Sn(1)-O(4)	2.122(8)	Sn(2)-C(9)	2.139(20)	Sn(3)-C(17)	2.156(30)
Sn(1)-C(13)	2.132(20)				

Cl(1)-Sn(1)-O(1)	88.9(3)	Cl(1)-Sn(1)-O(2)	99.4(2)
Cl(1)-Sn(1)-O(3)	95.6(3)	Cl(1)-Sn(1)-O(4)	165.7(3)
Cl(1)-Sn(1)-C(13)	96.7(4)	O(1)-Sn(1)-O(2)	72.4(4)
O(1)-Sn(1)-O(3)	83.2(4)	O(1)-Sn(1)-O(4)	82.7(4)
O(1)-Sn(1)-C(13)	168.2(5)	O(2)-Sn(1)-O(3)	151.0(5)
O(2)-Sn(1)-O(4)	89.1(3)	O(2)-Sn(1)-C(13)	96.3(5)
O(3)-Sn(1)-O(4)	72.0(3)	O(3)-Sn(1)-C(13)	106.5(6)
O(4)-Sn(1)-C(13)	93.7(5)	O(1)-Sn(1)-C(9)	96.3(7)
O(1)-Sn(2)-O(2)	70.3(4)	S(1)-Sn(2)-O(1)	140.7(3)
O(2)-Sn(2)-C(9)	104.2(8)	S(1)-Sn(2)-S(2)	98.7(2)
S(1)-Sn(2)-O(2)	82.9(3)	S(2)-Sn(2)-O(1)	82.8(3)
S(1)-Sn(2)-C(9)	118.3(7)	S(2)-Sn(2)-C(9)	112.8(8)
S(2)-Sn(2)-O(2)	136.2(3)	O(3)-Sn(3)-C(17)	103.8(6)
O(3)-Sn(3)-O(4)	70.5(3)	S(3)-Sn(3)-O(3)	137.9(4)
O(4)-Sn(3)-C(17)	99.3(6)	S(3)-Sn(3)-S(4)	100.2(2)
S(3)-Sn(3)-O(4)	83.2(2)	S(4)-Sn(3)-O(3)	81.2(3)
S(3)-Sn(3)-C(17)	112.7(6)	S(4)-Sn(3)-C(17)	116.0(5)
S(4)-Sn(3)-O(4)	139.2(4)	Sn(1)-O(2)-Sn(2)	108.7(4)
Sn(1)-O(1)-Sn(2)	108.5(4)	Sn(1)-O(4)-Sn(3)	108.4(3)
Sn(1)-O(3)-Sn(3)	109.0(4)	Sn(2)-O(1)-C(3)	117.8(9)
Sn(2)-S(1)-C(1)	94.6(5)	Sn(2)-O(2)-C(2)	119.3(9)
Sn(2)-S(2)-C(4)	93.3(7)	Sn(3)-O(3)-C(8)	119.5(8)
Sn(3)-S(3)-C(6)	93.8(5)	Sn(3)-O(4)-C(5)	116.0(6)
Sn(3)-S(4)-C(7)	93.8(7)		

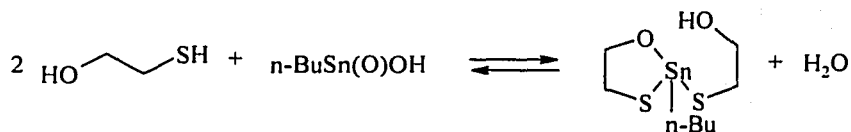
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

PARTE EXPERIMENTAL

b) Síntesis y caracterización de 2-(β-hidroxietanotio)-1,3,2-oxatiaestanolano [(ⁿBu)₂Sn(OCH₂CH₂S)(SCH₂CH₂OH)], compuesto 2.

El compuesto 2 fue primeramente obtenido de la reacción a -78°C , goteando lentamente y con agitación, 0.5 mL de *n*BuMgCl en THF (0.7 M) a 0.303 g (0.35 mmol) del compuesto 1 en 50 mL de THF. La mezcla de reacción fue llevada a temperatura ambiente y el disolvente eliminado con vacío. Se agregan 50 mL de hexano y se mantiene en agitación por 12 h observándose la formación de un precipitado blanco. El producto se redisuelve en CH₂Cl₂ y al eliminar el disolvente, se obtienen cristales incoloros correspondientes al derivado 2-ⁿbutil, 2-(β-hidroxietanotio)-1,3,2-oxatiaestanolano.

La síntesis del compuesto se lleva a cabo goteando 0.277g (3.56 mmol) de 2-mercaptoetanol a una disolución de 0.371 g (1.78 mmol) de oxohidroxio-ⁿbutil-estaño (IV) en 50 mL de tolueno y manteniendo en reflujo la mezcla de reacción por 5 h. El disolvente se elimina con vacío y el residuo se redisuelve en CH₂Cl₂ y se filtra. El compuesto se obtiene al eliminar el disolvente.



Fórmula mínima	C ₈ H ₁₈ O ₂ S ₂ Sn	
Peso molecular	329.0	
Punto de fusión	120°C	
Rendimiento	55.9%	
Análisis elemental calculado	% C 29.20	% H 5.51
Análisis elemental encontrado	% C 29.20	% H 5.62

PARTE EXPERIMENTAL

Bandas principales de IR (pastilla KBr):

$\nu(\text{cm}^{-1})$: 3330, 2956, 2922, 2855, 1458, 1277, 1049, 1009, 939, 844, 670, 564, 456.

Fragmentos obtenidos por espectrometría de masas (FAB⁺, CHCl₃, ¹²⁰Sn):

m/z : 523 [C₁₀H₂₁O₃S₃Sn₂]⁺, 447 [C₈H₁₇O₂S₂Sn₂]⁺, 253 [C₆H₁₃OSSn]⁺, 197 [C₂H₅OSSn]⁺.

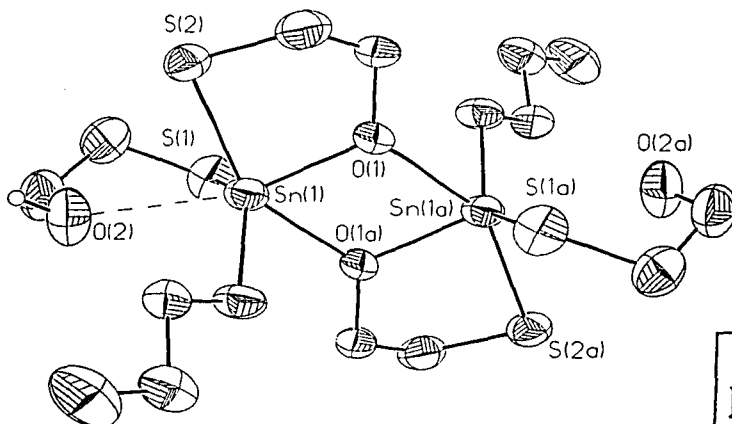
Resultados de RMN ¹H, ¹³C, ¹¹⁹Sn (CDCl₃ – DMSO):

¹H (ppm): -SCH₂CH₂O- 2.85-2.6 (bs) 4H; -SCH₂CH₂O- 3.7-3.4 (bs) 4H; -SCH₂CH₂OH- 5.52 (bs) 1H; SnCH₂CH₂CH₂CH₃ 0.84(t) 3H, SnCH₂CH₂CH₂CH₃ 1.32 (bs) 2H, SnCH₂CH₂CH₂CH₃ 1.5 (bs) 2H, SnCH₂CH₂CH₂CH₃ 1.6(bs) 2H.

¹³C (ppm): -SCH₂CH₂O- 30.7, -SCH₂CH₂O- 63.4, -SCH₂CH₂OH- 59.9, SnCH₂CH₂CH₂CH₃ 14.1, SnCH₂CH₂CH₂CH₃ 27.8, SnCH₂CH₂CH₂CH₃ 29.9, SnCH₂CH₂CH₂CH₃ 26.0.

¹¹⁹Sn (ppm): 28.7 (Sn 1, 2)

Determinación estructural: 2-(β-hidroxietanotio)-1,3,2-oxatiaestanolano



Representación en ORTEP con elipsoides al 50% de probabilidad.
Los átomos de hidrógeno fueron omitidos.

PARTE EXPERIMENTAL

Datos cristalográficos:

Fórmula empírica	C ₁₆ H ₃₆ O ₄ S ₄ Sn ₂
Peso molecular	658.07
λ , Mo K α [Å]	0.71073
Temp [K]	293(2)
Sistema cristalino	Ortorómbico
Grupo espacial	<i>Pbca</i>
Dimensiones de la celda unitaria	a[Å] 14.468(2) b[Å] 10.393(1) c[Å] 16.479(2) α, β, γ [°] 90
Volumen [Å ³]	2477.9(5)
Z	8
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.764
μ [cm ⁻¹]	23.70
R ₁ (Fo)	0.0393
wR ₂ (Fo)	0.0907
Reflexiones colectadas	2601
Reflexiones independientes	2043 (R _{int} = 0.0462)
Goodness-of-fit on F ²	0.910

Selección de distancias [Å] y ángulos de enlace[°].

Sn(1)-O(1)	2.081(4)	O(1)-Sn(1)-C(5)	105.8(2)
Sn(1)-O(1a)	2.327(4)	O(1)-Sn(1)-S(1)	108.1(2)
Sn(1)-S(2)	2.473(2)	C(5)-Sn(1)-S(1)	133.2(2)
Sn(1)-S(1)	2.394(2)	O(1)-Sn(1)-S(2)	82.95(12)
Sn(1)-C(5)	2.149(6)	C(5)-Sn(1)-S(2)	111.1(2)
Sn(1)-O(2)	2.679(6)	S(1)-Sn(1)-S(2)	104.33(7)
		O(1)-Sn(1)-O(1a)	68.7(2)
		S(1)-Sn(1)-O(1a)	78.46(14)
		S(2)-Sn(1)-O(1a)	150.65(10)
		C(5)-Sn(1)-O(1a)	84.9(2)
		Sn(1)-O(1)-Sn(1a)	111.3(2)
		Sn(1)-O(1)-C(3)	118.0(4)
		Sn(1)-S(2)-C(4)	94.0(2)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

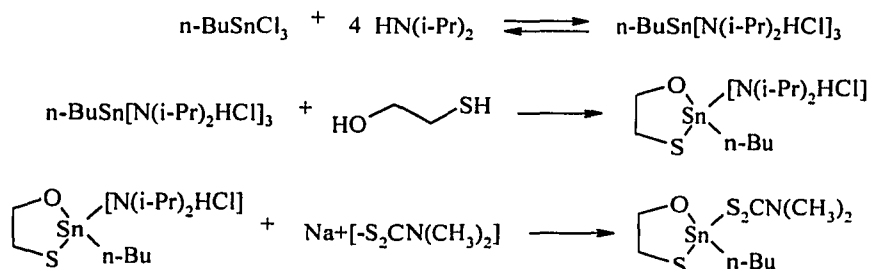
PARTE EXPERIMENTAL

c) *Síntesis y caracterización de los derivados 2-ⁿbutil,2-(alquilditiocarbamato)-1,3,2-oxatiaestanolano, compuestos 3a, 3b, 3c y 4.*

Son obtenidos a partir de dos rutas de síntesis:

- utilizando una base auxiliar (amina), favoreciéndose condiciones suaves de reacción para la obtención del derivado 1,3,2-oxatiaestanolano (ruta 1)
 - por sustitución directa del grupo oxo por el ligante quelato (ruta 2).
- Síntesis de 2-ⁿbutil, 2-(dimetilditiocarbamato)-1,3,2-oxatiaestanolano [(OCH₂CH₂S)Sn(ⁿBu)(S₂CN(CH₃)₂), compuesto 3a.

RUTA 1

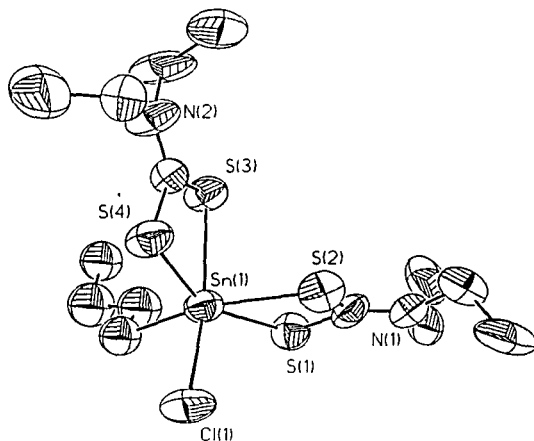


- A partir de la adición de una amina secundaria como base auxiliar. Se agita durante 90 min una disolución con 0.846 g (2.99 mmol) de ⁿBuSnCl₃ con 1.214 g (11.99 mmol) de diisopropilamina en 75 mL de tolueno. Se adiciona por goteo a la disolución anterior 0.244 g (2.99 mmol) de 2-mercaptoetanol y se mantiene la agitación por un período de 4 h. Se agregan 0.429 g (2.99 mmol) de la sal de sodio de dimetilditiocarbamato a la mezcla de reacción, manteniendo la agitación por 12 h más. La mezcla se filtra y se elimina el disolvente con vacío, se agregan 50 mL de hexano y se agita para obtener un polvo blanco. El producto cristaliza por difusión de par de disolventes (hexano/diclorometano).

El uso en exceso de la sal de ditiocarbamato promueve la obtención del derivados bisditiocarbamato (4), como se presenta al intentar la síntesis del derivado de etilo.

PARTE EXPERIMENTAL

Determinación estructural: Bis(dietilditiocarbamato) de "butil-cloro-estaño(IV), (4).



Representación en ORTEP con elipsoides con 50% de probabilidad
Los átomos de hidrógeno fueron omitidos.

Datos cristalográficos:

Fórmula empírica	C ₁₄ H ₂₉ ClN ₂ S ₄ Sn
Peso molecular	475.6
λ, Mo Kα [Å]	0.71073
Temp [K]	293(2)
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	<i>P</i> 1
Dimensiones de la celda unitaria	a[Å] 10.392(2) b[Å] 10.740(2) c[Å] 11.973(2) α [°] 71.00(1) β [°] 64.69(1) γ [°] 72.01(1)
Volumen [Å ³]	1119.5(4)
Z	2
ρ _{calc} [g/cm ³]	1.411
μ [cm ⁻¹]	13.70
R ₁ (F _o)	0.0935
wR ₂ (F _o)	0.2500
Reflexiones colectadas	4136
Reflexiones independientes	3903 (R _{int} = 0.0862)
Goodness-of-fit on F ²	0.978

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

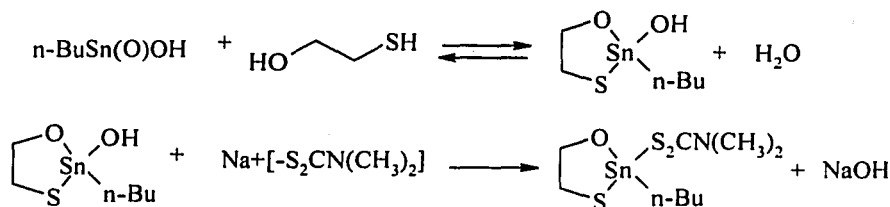
PARTE EXPERIMENTAL

Selección de distancias [Å] y ángulos de enlace[°].

Sn(1)-Cl(1)	2.462(4)	Cl(1)-Sn(1)-S(1)	103.6(2)
Sn(1)-S(1)	2.596(4)	Cl(1)-Sn(1)-S(2)	89.7(2)
Sn(1)-S(2)	2.586(5)	Cl(1)-Sn(1)-S(3)	161.4(2)
Sn(1)-S(3)	2.619(4)	Cl(1)-Sn(1)-S(4)	92.2(2)
Sn(1)-S(4)	2.558(4)	Cl(1)-Sn(1)-C(11)	87.6(9)
Sn(1)-C(11)	2.270(4)	S(1)-Sn(1)-S(2)	69.2(1)
		S(1)-Sn(1)-S(3)	93.0(1)
		S(1)-Sn(1)-S(4)	153.5(2)
		S(1)-Sn(1)-C(11)	96.9(1)
		S(2)-Sn(1)-S(3)	88.2(2)
		S(2)-Sn(1)-S(4)	90.0(2)
Sn(1)-S(1)-C(1)	88.9(2)	S(2)-Sn(1)-C(11)	164.8(1)
Sn(1)-S(2)-C(1)	88.4(2)	S(3)-Sn(1)-S(4)	69.3(1)
Sn(1)-S(3)-C(6)	85.7(2)	S(3)-Sn(1)-C(11)	99.0(1)
Sn(1)-S(4)-C(6)	88.2(2)	S(4)-Sn(1)-C(11)	105.1(1)

- Síntesis de, 2-ⁿbutil-2-(dimetilditiocarbamato)-1,3,2-oxatiaestanolano [(OCH₂CH₂S)Sn(ⁿBu)(S₂CN(CH₃)₂)] (**3a**); 2-ⁿbutil-2-(dietilditiocarbamato)-1,3,2-oxatiaestanolano [(OCH₂CH₂S)Sn(ⁿBu)(S₂CN(CH₂CH₃)₂)] (**3b**) y 2-ⁿbutil-2-(piperidilditiocarbamato)-1,3,2-oxatiaestanolano, [(OCH₂CH₂S)Sn(ⁿBu)(S₂CN(CH₂)₅)] (**3c**).

ruta 2



- b) A una disolución de 0.627 g (2.85 mmol) de oxohidroxo, n-butilestaño (IV) en 25 mL de tolueno se gotea 0.223 g (2.85 mmol) de 2-mercaptoetanol mezclados con 15 mL de tolueno. Al terminar la adición, la mezcla se mantiene en reflujo por 4 h. Al llegar a temperatura ambiente la disolución, se agregan 0.368 g (2.85 mmol) de la sal de sodio de ditiocarbamato y se agita por 1 h más. La mezcla se filtra y el disolvente se extrae con vacío, el semisólido blanquecino solidifica al agitar con 20 mL de hexano.

PARTE EXPERIMENTAL

Derivado de metilo, compuesto (3a).

Fórmula mínima	C ₉ H ₁₉ NOS ₃ Sn	
Peso molecular	373.0	
Punto de fusión	162°C	
Rendimiento	a) 70.5 %	b) 20.1 %
Análisis elemental calculado	% C 29.05	% H 5.15
Análisis elemental encontrado	% C 28.07	% H 5.20

Bandas principales de IR (pastilla KBr)

$\nu(\text{cm}^{-1})$: 2954, 2918, 2851, 1527, 1393, 1277, 1249, 1047, 1010, 978, 571.

Fragmentos obtenidos por espectrometría de masas (I.E.⁺)

m/z : 316 [C₅H₁₀NOS₃Sn]⁺, 297 [C₇H₁₅NS₂Sn]⁺, 240 [C₃H₆NS₂Sn]⁺, 197 [C₂H₅OSSn]⁺.

Resultados de RMN ¹H, ¹³C, ¹¹⁹Sn (CDCl₃).

¹H (ppm): -SCH₂CH₂O- 2.95 (bs) 2H; -SCH₂CH₂O- 3.98 (bs) 2H; SnCH₂CH₂CH₂CH₃ 0.93(t) 3H, SnCH₂CH₂CH₂CH₃ 1.44 (bs) 2H, SnCH₂CH₂CH₂CH₃ 1.77 (bs) 4H, N(CH₃)₂ 3.40 (s) 6H.

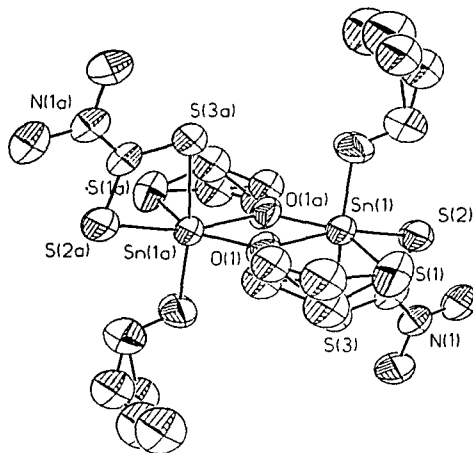
¹³C (ppm): -SCH₂CH₂O- 33.1, -SCH₂CH₂O- 64.5, SnCH₂CH₂CH₂CH₃ 13.6, SnCH₂CH₂CH₂CH₃ 26.0, SnCH₂CH₂CH₂CH₃ 30.8, SnCH₂CH₂CH₂CH₃ 27.8, N(CH₃)₂ 45.9.

¹¹⁹Sn (ppm): -251.1

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

PARTE EXPERIMENTAL

Determinación estructural: 2-ⁿbutil-2-(dimetilditiocarbamato)-1,3,2-oxatiaestanolano.



Representación en ORTEP con elipsoides al 50% de probabilidad del compuesto **3^a**
Los átomos de hidrógeno fueron omitidos.

Datos cristalográficos:

Fórmula empírica	C ₁₈ H ₃₈ N ₂ O ₂ S ₆ Sn ₂
Peso molecular	744.24
λ, Mo Kα [Å]	0.71073
Temp [K]	293(2)
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n
Dimensiones de la celda unitaria	a[Å] 11.613(2) b[Å] 12.279(2) c[Å] 11.693(2) α, γ [°] 90 β [°] 116.42
Volumen [Å ³]	1493.2(4)
Z	2
ρ _{calc} [g/cm ³]	1.655
μ [cm ⁻¹]	21.09
R ₁ (Fo)	0.0408
wR ₂ (Fo)	0.0924
Reflexiones colectadas	2763
Reflexiones independientes	2627 (R _{int} = 0.0425)
Goodness-of-fit on F ²	0.864

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

PARTE EXPERIMENTAL

Selección de distancias [Å] y ángulos de enlace[°].

Sn(1)-O(1)	2.111(4)	O(1)-Sn(1)-S(1)	82.83(15)
Sn(1)-O(1a)	2.180(5)	O(1)-Sn(1)-S(2)	158.61(15)
Sn(1)-S(1)	2.466(3)	O(1)-Sn(1)-S(3)	90.95(14)
Sn(1)-S(2)	2.605(2)	S(1)-Sn(1)-S(2)	101.87(8)
Sn(1)-S(3)	2.638(2)	S(1)-Sn(1)-S(3)	91.51(8)
Sn(1)-C(3)	2.163(7)	S(2)-Sn(1)-S(3)	68.24(6)
		C(3)-Sn(1)-O(1)	103.5(2)
S(1)-Sn(1)-O(1)-C(2a)	15.99(78)	C(3)-Sn(1)-S(1)	102.3(3)
S(1)-Sn(1)-O(1)-C(2b)	-6.48(92)	C(3)-Sn(1)-S(2)	95.9(2)
O(1)-Sn(1)-S(1)-C(1a)	17.06(69)	C(3)-Sn(1)-S(3)	161.1(3)
O(1)-Sn(1)-S(1)-C(1b)	-10.30(67)	O(1a)-Sn(1)-O(1)	69.6(2)
		O(1a)-Sn(1)-S(1)	151.67(13)
		O(1a)-Sn(1)-S(2)	101.65(13)
		O(1a)-Sn(1)-S(3)	82.77(14)
		O(1a)-Sn(1)-C(3)	90.7(3)
		Sn(1)-O(1)-C(2)	114.8(7)
		Sn(1)-S(1)-C(1)	93.1(7)

Transformación de simetría usada para generar los átomos equivalentes: $-x+1, -y, -z+2$

Derivado de etilo, compuesto (3b).

Fórmula mínima	C ₁₁ H ₂₃ NOS ₃ Sn	
Peso molecular	401.0	
Punto de fusión	100°C	
Rendimiento	b) 31.8 %	
Análisis elemental calculado	% C 33.01	% H 5.79
Análisis elemental encontrado	% C 31.77	% H 5.48

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

PARTE EXPERIMENTAL

Bandas principales de IR (pastilla KBr)

$\nu(\text{cm}^{-1})$: 2954, 2913, 2848, 1506, 1432, 1357, 1278, 1205, 1048, 1009, 572.

Fragmentos obtenidos por espectrometría de masas (I.E.⁺)

m/z : 523 $[\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{S}_3\text{Sn}_2]^+$, 473 $[\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{S}_4\text{Sn}]^+$, 416 $[\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4\text{Sn}]^+$, 344 $[\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NOS}_3\text{Sn}]^+$, 325 $[\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NS}_2\text{Sn}]^+$, 268 $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2\text{Sn}]^+$, 197 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OSSn}]^+$.

Resultados de RMN ^1H , ^{13}C , ^{119}Sn (CDCl_3).

^1H (ppm): $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 2.89 (bs) 2H; $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 3.93 (bs) 2H; $\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

0.85(t) 3H, $\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 1.34 (bs) 4H; $\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 1.64 (bs) 2H;

$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 1.25 (t) 6 H; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 3.68 (q) 4H.

^{13}C (ppm): $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 33.1, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 64.4, $\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 13.7,

$\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 26.1, $\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 27.9, $\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 30.9, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$

12.0, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 50.8, CS_2 196.3.

^{119}Sn (ppm): -264.4

Derivado de piperidilo, compuesto (3c).

Fórmula mínima	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NOS}_3\text{Sn}$	
Peso molecular	413	
Punto de fusión	137°C	
Rendimiento	b) 31.9 %	
Análisis elemental calculado	% C 34.96	% H 5.62
Análisis elemental encontrado	% C 34.6	% H 5.7

Bandas principales de IR (pastilla KBr)

$\nu(\text{cm}^{-1})$: 2943, 2918, 2853, 1499, 1441, 1279, 1240, 1047, 1007, 977, 571.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

PARTE EXPERIMENTAL

Fragmentos obtenidos por espectrometría de masas (I.E.⁺)

m/z : 356 [C₈H₁₄NOS₃Sn]⁺, 337 [C₁₀H₁₉NS₂Sn]⁺, 280 [C₆H₁₀NS₂Sn]⁺, 197[C₂H₅OSSn]⁺.

Resultados de RMN ¹H, ¹³C, ¹¹⁹Sn (CDCl₃).

¹H (ppm): -SCH₂CH₂O- 2.94 (bs) 2H; -SCH₂CH₂O- 3.98 (bs) 2H; SnCH₂CH₂CH₂CH₃

0.94(t) 3H; SnCH₂CH₂CH₂CH₃ 1.45 (q) 2H; SnCH₂CH₂CH₂CH₃ 1.79 (bs) 4H;

N[(CH₂)₂(CH₂)₂CH₂] 1.73 (bs) 6H; N[(CH₂)₂(CH₂)₂CH₂] 3.89 (bs) 4H.

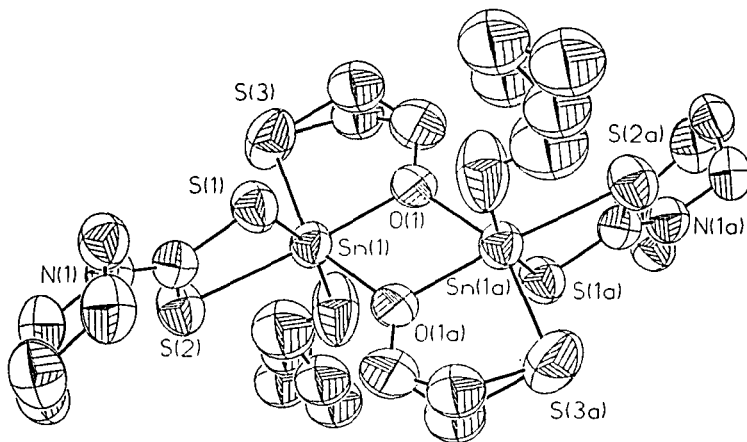
¹³C (ppm): -SCH₂CH₂O- 33.4, -SCH₂CH₂O- 64.7, SnCH₂CH₂CH₂CH₃ 13.6,

SnCH₂CH₂CH₂CH₃ 26.0, SnCH₂CH₂CH₂CH₃ 29.9, SnCH₂CH₂CH₂CH₃ 27.8,

N[(CH₂)₂(CH₂)₂CH₂] 22.7, N[(CH₂)₂(CH₂)₂CH₂] 25.6, N[(CH₂)₂(CH₂)₂CH₂] 195.1.

¹¹⁹Sn (ppm): -230.7

Determinación estructural: 2-ⁿbutil-2-(piperidilditiocarbamato)-1,3,2-oxatiaestanolano



Representación en ORTEP con elipsoides al 50% de probabilidad.

Los átomos de hidrógeno fueron omitidos

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

PARTE EXPERIMENTAL

Datos cristalográficos:

Fórmula empírica	$C_{24}H_{46}N_2O_2S_6Sn_2$
Peso molecular	824.36
λ , Mo K α [Å]	0.71073
Temp [K]	293(2)
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
Dimensiones de la celda unitaria	a [Å] 12.030(3) b [Å] 13.277(3) c [Å] 12.087(5) α , γ [°] 90 β [°] 116.49(2)
Volumen [Å ³]	1727.9(9)
Z	2
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.584
μ [cm ⁻¹]	18.31
$R_1(F_o)$	0.0434
$wR_2(F_o)$	0.0968
Reflexiones colectadas	3195
Reflexiones independientes	3044 ($R_{int} = 0.0700$)
Goodness-of-fit on F^0	0.801

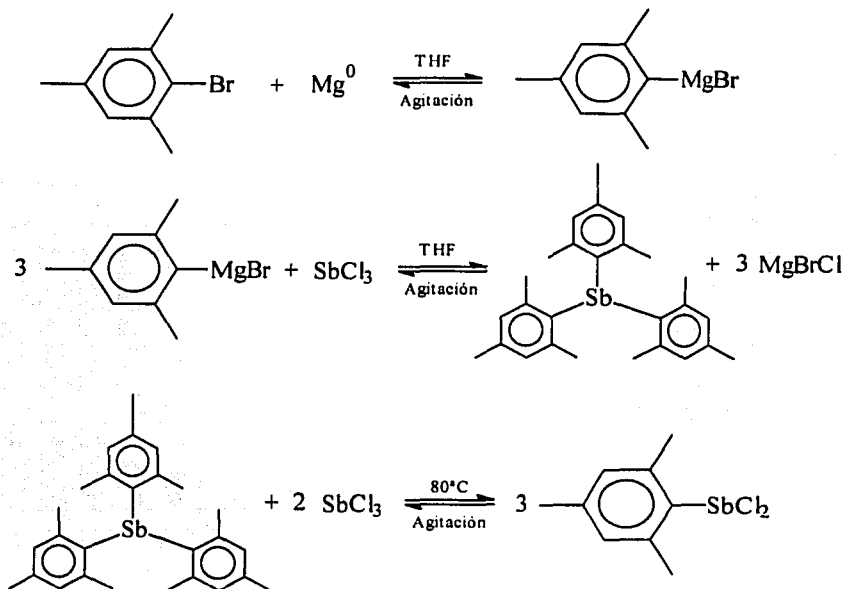
Selección de distancias [Å] y ángulos de enlace[°].

Sn(1)-O(1)	2.117(5)	O(1)-Sn(1)-S(1)	82.35(15)
Sn(1)-O(1a)	2.189(5)	O(1)-Sn(1)-S(2)	92.56(15)
Sn(1)-S(1)	2.479(2)	O(1)-Sn(1)-S(3)	160.50(16)
Sn(1)-S(2)	2.606(2)	S(1)-Sn(1)-S(2)	94.14(9)
Sn(1)-S(3)	2.615(2)	S(1)-Sn(1)-S(3)	101.98(9)
Sn(1)-C(3)	2.152(9)	S(2)-Sn(1)-S(3)	68.29(6)
		C(3)-Sn(1)-O(1)	104.1(3)
S(1)-Sn(1)-O(1)-C(2a)	-9.36(68)	C(3)-Sn(1)-S(1)	103.1(4)
O(1)-Sn(1)-S(1)-C(1a)	24.34(68)	C(3)-Sn(1)-S(2)	157.3(4)
O(1)-Sn(1)-S(1)-C(1b)	-5.90(71)	C(3)-Sn(1)-S(3)	93.5(3)
		O(1a)-Sn(1)-O(1)	70.1(2)
		O(1a)-Sn(1)-S(1)	152.00(15)
		O(1a)-Sn(1)-S(2)	82.32(14)
		O(1a)-Sn(1)-S(3)	102.40(14)
		O(1a)-Sn(1)-C(3)	88.9(4)
		Sn(1)-S(1)-C(1)	93.1(6)
		Sn(1)-O(1)-C(2)	117.7(6)

Transformación de simetría usada para generar los átomos equivalentes: -x, -y, -z+1

2. Derivados de Sb(III)

a) Síntesis de dicloromesitilestibano [$MesSbCl_2$].



A partir de la reacción entre el reactivo de Grignard y tricloruro de antimonio con una reacción posterior de desproporción, se obtiene el dicloromesitilestibano¹.

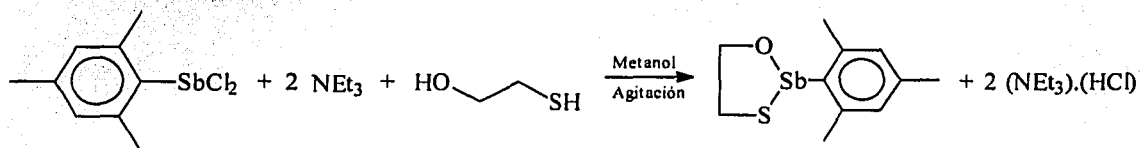
De la reacción de 9.75 g (49 mmol) de bromuro de mesitilo con 1.73 g (71 mmol) de magnesio metálico en 100 mL de THF se obtiene el bromuro de mesitilmagnesio, que es decantado. A la disolución, se adiciona lentamente 3.5 g (15.3 mmol) de tricloruro de antimonio disueltos en 30 mL de THF. La agitación se mantiene durante toda la noche. El disolvente se elimina con vacío y se agregan 80 mL de éter etílico. La mezcla se hidroliza con 20 mL de agua saturada con argón. Se separa la fase etérea y se seca sobre sulfato de sodio anhidro. La disolución se filtra y se elimina el disolvente. El trimetilantimonio obtenido se pesa (6.178 g, 12.9 mmol) y se calienta con 5.88 g (25.8 mmol) de tricloruro de

PARTE EXPERIMENTAL

antimonio a 80°C durante toda la noche. El producto se extrae con una mezcla éter de petróleo/CCl4 (50:50) y cristaliza al enfriar.

Fórmula mínima	C ₉ H ₁₂ Cl ₂ Sb
Peso molecular	311.65
Punto de fusión	69 °C
Rendimiento	69.83 %

b) Síntesis de 2-mesitil-1,3,2-oxatiaestibolano [(OCH₂CH₂S)SbMes], compuesto 5.



A una disolución de 1.926 g (6.147 mmol) de 2-mesitil-1,3,2-oxatiaestibolano en 50 mL de etanol se le agregan 1.244 g (12.3 mmol) de trietilamina, la agitación se realiza durante media hora, terminado el período, se gotea lentamente una disolución de 0.48 g (6.147 mmol) de 2-mercaptoetanol disuelto en 50 mL de etanol. La agitación se continúa durante toda la noche. Los cristales son obtenidos al disminuir el volumen de disolvente a la mitad y enfriando a -15°C. En fresco, el producto es soluble en cloroformo y éter etílico. El precipitado blanco, se redisuelve en metanol caliente.

Fórmula mínima	C ₁₁ H ₁₅ OSSb	
Peso molecular	317.04	
Punto de fusión	88 °C	
Rendimiento	22.58 %	
Análisis elemental calculado	% C 41.67	% H 4.77
Análisis elemental encontrado	% C 40.76	% H 5.03

PARTE EXPERIMENTAL

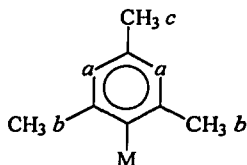
Fragmentos obtenidos por espectrometría de masas (I.E.)

m/z : 316 $[\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{OSSb}]^+$, 271 $[\text{C}_8\text{H}_6\text{OSSb}]^+$, 240 $[\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Sb}]^+$, 197 $[\text{C}_2\text{H}_4\text{OSSb}]^+$, 153 $[\text{SbO}_2]^+$, 119 $[\text{C}_9\text{H}_{11}]^+$.

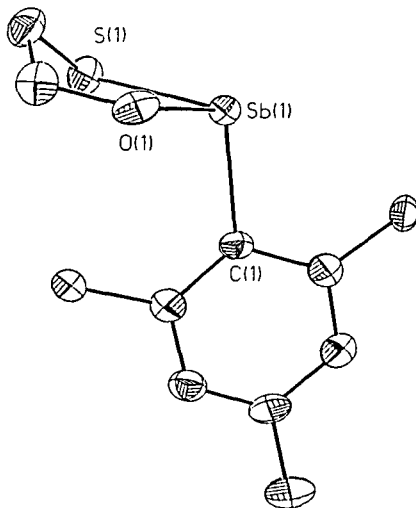
Resultados de RMN ^1H , ^{13}C (CDCl_3).

^1H (ppm): $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 2.82 (bs) 2H, 4.08 (bs) 1H, 4.71 (bs) 1H; a 6.82 (s) 2H; b 2.42 (s) 6H; c 2.23 (s) 3H.

^{13}C (ppm): $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 33.4; $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 62.8; $-\text{CH}_2\text{-aromático}$ 129.6, 129.7; $-\text{CH}_3$ 20.6, 20.7, 20.8.



Determinación estructural: 2-mesitil-1,3,2-oxatiasibolano



Representación en ORTEP con elipsoides al 50% de probabilidad.
Los átomos de hidrógeno fueron omitidos

PARTE EXPERIMENTAL

Datos cristalográficos:

Fórmula empírica	C ₁₁ H ₁₅ OSSb
Peso molecular	317.04
λ , Mo K α [Å]	0.71073
Temp [K]	173(2)
Sistema cristalino	Ortorrómico
Grupo espacial	P2(1)/c
Dimensiones de la celda unitaria	a[Å] 9.921(2) b[Å] 15.042(3) c[Å] 7.945(3) β [°] 97.53(2)
Volumen [Å ³]	1175.4(6)
Z	4
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.792
μ [cm ⁻¹]	24.91
R ₁ (F _o)	0.0446
wR ₂ (F _o)	0.1061
Reflexiones colectadas	5830
Reflexiones independientes	2698 (R _{int} = 0.0472)
Goodness-of-fit on F ²	1.033

Selección de distancias [Å], ángulos de enlace y torsión [°].

Sb(1)-O(1)	2.138(4)
Sb(1)-C(1)	2.189(5)
Sb(1)-S(1)	2.430(2)
Sb(1)-O(1a)	2.498(4)
Sb(1)-S(1a)	3.757(5)

O(1)-Sb(1)-C(1)	98.5(2)	S(1)-Sb(1)-O(1)-C(10)	-2.8(4)
O(1)-Sb(1)-S(1)	82.4(1)	Sb(1)-O(1)-C(10)-C(11)	-25.9(6)
O(1)-Sb(1)-O(1a)	161.4(2)	O(1)-C(10)-C(11)-S(1)	50.0(6)
O(1)-Sb(1)-S(1a)	56.7(2)	Sb(1)-S(1)-C(11)-C(10)	-44.3(4)
S(1)-Sb(1)-O(1a)	79.1(1)	O(1)-Sb(1)-S(1)-C(11)	23.2(2)
S(1)-Sb(1)-S(1a)	93.9(2)		
C(1)-Sb(1)-S(1)	105.5(1)		
C(1)-Sb(1)-O(1a)	84.5(2)		
C(1)-Sb(1)-S(1a)	146.5(2)		
O(1a)-Sb(1)-S(1a)	126.6(2)		
Sb(1)-O(1)-Sb(1a)	118.2(2)		
Sb(1)-S(1a)-Sb(1a)	76.8(2)		
Sb(1)-O(1)-C(10)	119.1(4)		
Sb(1)-S(1)-C(11)	93.7(2)		

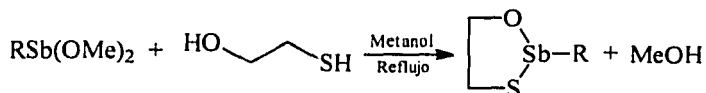
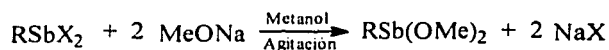
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

PARTE EXPERIMENTAL

c) Síntesis y caracterización de 2-metil-1,3,2-oxatiaestibolano [(OCH₂CH₂S)SbMe], compuesto 6 y 2-^tbutil-1,3,2-oxatiaestibolano [(OCH₂CH₂S)Sb^tBu], compuesto 7.

Los derivados 6 y 7 se intentan obtener por dos rutas sintéticas:

a) Se gotea lentamente una disolución de metóxido de sodio disuelto en metanol en cantidad estequiométrica respecto al estibano dihalogenado^{i,ii} disuelto en 50 mL de metanol. Al terminar la adición, el goteo del 2-mercaptoetanol en 30 mL de metanol comienza. Para el derivado de metilo, la aparición de un precipitado blanco se observa después de calentar la mezcla de reacción por 8 h a 65°C. El derivado de ^tbutilo reacciona al agitar la mezcla por 5 h.



R= Me, X= Br

R= ^tBu, X= Cl

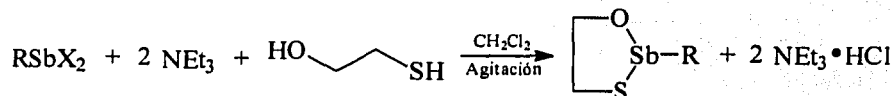
Cantidades adicionadas:

	MeONa	HOCH ₂ CH ₂ SH
MeSbBr ₂ 0.5 g (1.68 mmol)	0.182 g (3.37 mmol)	0.132 g (1.68 mmol)
^t BuSbCl ₂ 2.14 g (8.57 mmol)	0.90 g (16.66 mmol)	0.670 g (8.57 mmol)

TRUCO CON
FALLA DE ORIGEN

PARTE EXPERIMENTAL

- b) Se adiciona la amina a la disolución de estibano en 50 mL de disolvente, 1 h después se adiciona por goteo el 2-mercaptoetanol disuelto en 25 mL de disolvente. La agitación se mantiene por 12 h y la mezcla se calienta por 2 h a 70°C.



Cantidades adicionadas:

	NEt ₃	HOCH ₂ CH ₂ SH
MeSbBr ₂ 0.55 g (1.85 mmol) CH ₂ Cl ₂	0.375 g (3.71 mmol)	0.145 g (1.85 mmol)
t-BuSbCl ₂ 1.55 g (6.2 mmol) MeOH	1.25 g (12.4 mmol)	0.479 g (6.14 mmol)

Del análisis por espectrometría de masas se observa que no se obtienen los derivados deseados dado que para se observa una mezcla de productos de oxidación para el derivado de metilo, mientras que para el derivado de t-butilo se observa una migración del grupo, obteniéndose fragmentos del tipo [SCH₂CH₂OSb]⁺, [(SCH₂CH₂O)₂Sb]⁺ y [{SCH₂CH₂OSb}₂OCH₂CH₂S]⁺.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

PARTE EXPERIMENTAL

Compuestos de As(III)

a) Síntesis de 2-cloro-1,3,2-oxatiarsolano [(OCH₂CH₂S)AsCl].



A 3.88 g (0.214 mmol) de AsCl₃ en 30 mL de CCl₄, se gotean lentamente 1.645 g (0.214 mmol) de 2-mercaptoetanol en 20 mL de CCl₄. La reacción se mantiene a reflujo por 4 h o hasta que no se detecte producción de HCl. Después de enfriarse, se elimina el disolvente con vacío y se agrega hexano a cubrir el aceite obtenido. Se deja en reposo por 12 h y se obtiene un precipitado blanco de bajo punto de fusión.

Fórmula mínima	C ₂ H ₄ AsClOS
Peso molecular	186.58
Punto de fusión	30-31 °C
Rendimiento	74.5 %

Fragmentos obtenidos por espectrometría de masas (I.E.⁺)

m/z: 186 [C₂H₄AsClOS]⁺, 156 [CH₂AsClS]⁺, 151 [C₂H₄AsOS]⁺, 107 [AsS]⁺.

Resultados de RMN ¹H, ¹³C (CDCl₃).

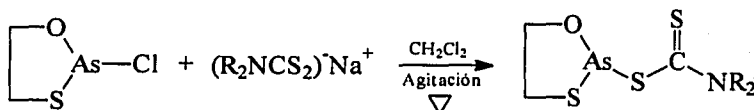
¹H (ppm): -SCH₂CH₂O- 3.3 (t) 2H; -SCH₂CH₂O- 4.6 (t) 2H.

¹³C (ppm): -SCH₂CH₂O- 37.2, -SCH₂CH₂O- 76.9.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

PARTE EXPERIMENTAL

b) Síntesis y caracterización de los derivados 2-(dialquilditiocarbamato)-1,3,2-oxatiarsolano [(OCH₂CH₂S)As(S₂CN(R)₂)] (**8**: R=Metilo, **9**: R=Etilo) y 2-(piperidilditiocarbamato)-1,3,2-oxatiarsolano [(OCH₂CH₂S)As(S₂CN(CH₂CH₃)₂)] (**10**).



La disolución de 2-cloro-1,3,2-oxatiarsolano (**8**: 1.6 mmol, 0.3 g; **9**: 2.77 mmol, 0.52 g; **10**: 0.643 mmol, 0.12 g) disuelto en CH₂Cl₂ se coloca en un baño de hielo seco-acetona y se agregan en cantidad equimolar de la sal de sodio de ditiocarbamato (**8**: 1.6 mmol, 0.315 g; **9**: 2.77 mmol, 0.475 g; **10**: 0.643 mmol, 0.118 g) manteniendo la mezcla de reacción en agitación durante 3 h, durante este tiempo se observa una ligera coloración amarilla en la disolución. La mezcla se lleva a temperatura ambiente, se filtra sobre celita y se elimina el disolvente al vacío. Al agregar hexano, se obtiene un semisólido blanquecino.

*Derivado 2-(dimetilditiocarbamato)-1,3,2-oxatiarsolano (**8**)*

Fórmula mínima	C ₅ H ₁₀ AsNS ₃ O
Peso molecular	271.24
Rendimiento	93.10 %

Bandas principales de IR (película sobre KBr)

$\nu(\text{cm}^{-1})$: 2926, 2860, 1512, 1384, 1246, 1152, 1004, 972, 931, 848, 706, 593, 573, 522.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

PARTE EXPERIMENTAL

Fragmentos obtenidos por espectrometría de masas (I.E.⁺)

m/z : 271 [C₅H₁₀AsNOS₃]⁺, 227 [C₃H₄AsS₃]⁺, 186 [C₂H₄AsClOS]⁺, 156 [CH₂AsClS]⁺, 151 [C₂H₄AsOS]⁺, 120 [C₃H₆NS₂]⁺, 107 [AsS]⁺.

Resultados de RMN ¹H, ¹³C (CD₂Cl₂).

¹H (-60°C, ppm): -SCH₂CH₂O- 2.65-3.14 (bs) 2H; -SCH₂CH₂O- 3.60-4.94 (bs) 2H, -N(CH₃)₂ 3.33 (s) 6H.

¹³C (ppm): -SCH₂CH₂O- 36.0, -SCH₂CH₂O- 77.4, -N(CH₃)₂ 43.0, -CS₂ 196.6

Derivado 2-(dietildimetilditiocarbamato)-1,3,2-oxatiarsolano (9)

Fórmula mínima	C ₇ H ₁₄ AsNS ₃ O
Peso molecular	299.29
Rendimiento	87.45 %

Bandas principales de IR (pastilla KBr)

$\nu(\text{cm}^{-1})$: 2976, 2931, 2866, 1491, 1425, 1357, 1270, 1203, 1144, 1004, 930, 842, 733, 595, 566, 521.

Fragmentos obtenidos por espectrometría de masas (I.E.⁺)

m/z : 299 [C₇H₁₄AsNOS₃]⁺, 223 [C₅H₁₀AsS₃]⁺, 151 [C₂H₄AsOS]⁺, 148 [C₅H₁₀NS₂]⁺.

Resultados de RMN ¹H, ¹³C (CD₂Cl₂).

¹H (-60°C, ppm): -SCH₂CH₂O- 2.66-3.10 (bs) 2H; -SCH₂CH₂O- 4.07-4.92 (bs) 2H; -N(CH₂CH₃)₂ 3.67 (bs) 6H, -N(CH₂CH₃)₂ 1.18 (bs) 4H.

¹³C (ppm): -SCH₂CH₂O- 36.1, -SCH₂CH₂O- 77.3, -N(CH₂CH₃)₂ 12.3, -N(CH₂CH₃)₂ 48.0

TECNO CON
FALLA DE ORIGEN

PARTE EXPERIMENTAL

Derivado 2-(piperidilditiocarbamato)-1,3,2-oxatiarsolano (10)

Fórmula mínima	C ₈ H ₁₄ AsNOS ₃
Peso molecular	311.30
Rendimiento	95.20 %

Bandas principales de IR (pastilla KBr)

$\nu(\text{cm}^{-1})$: 2937, 2857, 1484, 1438, 1237, 1132, 1004, 850, 733, 594, 518.

Fragmentos obtenidos por espectrometría de masas (I.E.⁺)

m/z : 311 [C₈H₁₄AsNOS₃]⁺, 235 [C₆H₁₀AsS₃]⁺, 160 [C₅H₁₀NS₂]⁺, 151 [C₂H₄AsOS]⁺.

Resultados de RMN ¹H, ¹³C (CD₂Cl₂).

¹H (-60°C, ppm): -SCH₂CH₂O- 2.64-3.12 (bs) 2H; -SCH₂CH₂O- 4.04-4.93 (bs) 2H; -

N((CH₂)₂(CH₂)₂CH₂) 1.60 (bs) 6H; -N((CH₂)₂(CH₂)₂CH₂) 3.86 (bs) 2H.

¹³C (ppm): -SCH₂CH₂O- 36.1, -SCH₂CH₂O- 77.3, -N((CH₂)₂(CH₂)₂CH₂) 23.6, -

N((CH₂)₂(CH₂)₂CH₂) 25.8, -N((CH₂)₂(CH₂)₂CH₂) 51.5, -CS₂ 193.9

BIBLIOGRAFÍA

ⁱ H.J. Breunig, M. Denker, K.H. Ebert. *Trends in Organomet. Chem.* 1994, 1, 14.

ⁱⁱ M. Wieber, N. Baumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1975, 418, 167.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN