

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**Estudio de la hipercoordinación y la formación de enlaces transanulares en  
metalocenos que contienen metales del grupo 14**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**QUÍMICO**

PRESENTA

**RAFAEL SÁNCHEZ JIMÉNEZ**

**MÉXICO, D.F.**

**2008**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**Jurado asignado:**

Presidente	Prof. Raymundo Cea Olivares
Vocal	Prof. Noe Zúñiga Villarreal
Secretario	Profa. Verónica García Montalvo
1er. Suplente	Profa. Maria Kenia Zamora Rosete
2º. Suplente	Profa. Marisol Reyes Lezama

Sitio en donde se desarrolló el tema:

**Laboratorio 6 de Química Inorgánica, Instituto de Química, UNAM.**

**Dra. Verónica García Montalvo**  
**Asesora del tema**

**Rafael Sánchez Jiménez**  
**Sustentante**

## **Agradecimientos**

Este proyecto se realizó gracias al apoyo financiero del proyecto PAPIIT- IN212808.

Agradezco la beca que recibí del proyecto PAPIIT- IN212808 para la realización de este trabajo.

Agradezco a la Dra. Verónica García Montalvo por su guía y apoyo para la realización de este trabajo

Al Dr. Leslie William Pineda y al Dr. Simplicio Gonzalez Montiel por sus consejos y ayuda para realizar este trabajo

A los técnicos del Instituto de Química,

Q.F.B. María del Rocío Patiño Maya (IR y Raman),

M. en C. Francisco Javier Pérez Flores ( masas IE),

M en C. Simón Hernández Ortega (Difracción de Rayos X).

Rubén Alfredo Toscano (Difracción de Rayos X).

A mi mamá.

A todos los que hicieron posible esta tesis, mi tios, mis primas y sobre todo a mi papá Leandro.

Por ti perrín.

## INDICE

---

	<b>Pag.</b>
<b>1. Objetivos</b>	1
<b>2. Introducción</b>	2
<b>3. Antecedentes</b>	3
<b>3.1 Heterociclos</b>	3
<b>3.2 Espirociclos</b>	3
<b>3.3 Metalocanos</b>	4
<b>3.4 Otros Anillos de 8 Miembros</b>	12
<b>4. Desarrollo Experimental</b>	15
<b>4.1 Consideraciones Generales</b>	15
<b>4.2 Síntesis de Materias Primas</b>	16
<b>4.2.1 Síntesis GeO y GeS</b>	16
<b>4.2.2 Síntesis SnO y SnS</b>	16
<b>4.3 Síntesis de los Compuestos Espirocíclicos</b>	17
<b>4.3.1 Síntesis GeOSN</b>	17
<b>4.3.2 Síntesis GeSSN</b>	18
<b>4.3.3 Síntesis SnOSN</b>	19
<b>4.3.4 Síntesis SnSSN</b>	19
<b>5. Resultados Y Discusión</b>	21
<b>5.1 Síntesis de Compuestos Espirocíclicos</b>	21
<b>5.2 Espectroscopía IR y Raman</b>	22
<b>5.3 Espectrometría de Masas</b>	23
<b>5.3 Resonancia Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>119</sup>Sn</b>	24
<b>5.5 Cristalografía ( Difracción de rayos-X de monocristal)</b>	28
<b>5.5.1 Estructura molecular</b>	32
<b>5.5.2 Geometría de coordinación alrededor del átomo de Ge</b>	35
<b>5.5.3 Estructura cristalina</b>	38
<b>5.5.4 Conformación del anillo de 8 miembros</b>	39
<b>5.5.5 Conformación del anillo de 5 miembros</b>	40
<b>6. Conclusiones</b>	42
<b>7. Bibliografía</b>	43

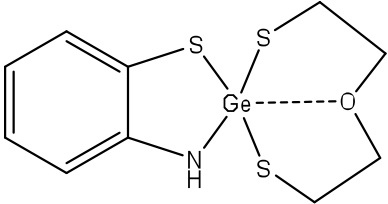
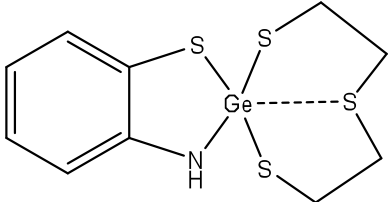
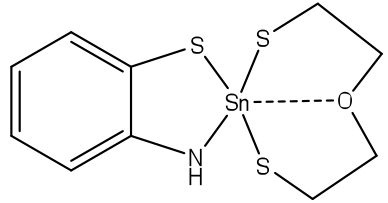
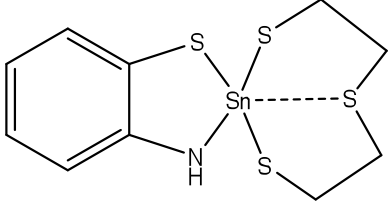
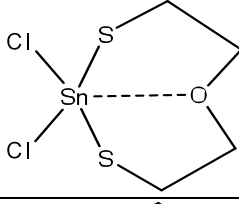
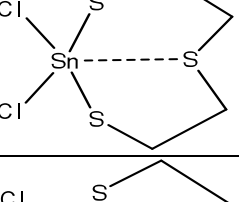
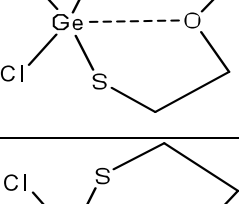
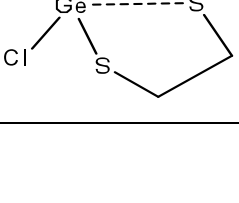
<b>8. Apendice de Espectros</b>	44
<b>8.1</b> Espectros para el compuesto GeOSN	44
<b>8.2</b> Espectros para el compuesto GeSSN	46
<b>8.3</b> Espectros para el compuesto SnOSN	49
<b>8.4</b> Espectros para el compuesto SnSSN	52



## Abreviaturas

<b>ppm</b>	Partes por millon
<b>min</b>	Minutos
<b>h</b>	Horas
<b>HOMO</b>	Orbital molecular ocupado más alto
<b>LUMO</b>	Orbital molecular no ocupado más bajo
<b>v</b>	Elongación en el IR
<b>ar</b>	Arilo
<b>asym</b>	Asimétrico
<b>PM</b>	Peso molecular
<b>OE</b>	Orden de enlace
<b>Rend.</b>	Rendimiento
<b>A.E.</b>	Análisis elemental
<b>p.f.</b>	Punto de fusión
<b>Calc.</b>	Calculado
<b>Exp.</b>	Experimental
<b>o-disust</b>	Orto-disustituido
<b>CC</b>	Silla-Silla
<b>BC</b>	Bote-Silla
<b>Mon.</b>	Monoplanar
<b>Dipl.</b>	Diplanar
<b>mmol</b>	Milimol
<b>EM IE<sup>+</sup></b>	Espectrometría de masas por impacto electrónico
<b>IR</b>	Espectroscopía de infrarrojo
<b>RMN</b>	Resonancia magnetica nuclear
<b>Hal</b>	Halógeno
<b>ax</b>	Axial
<b>ec</b>	Ecuatorial
<b>BPT</b>	Bipirámide trigonal

## Compuestos

<b>GeOSN</b>	5-germanoespiro-Benzo[d]-9-oxa-1,6,2-tritia-4aza - [4,7] dodecano	
<b>GeSSN</b>	5-germanoespiro-Benzo[d]-1,6,9,12-tritia-4aza-[4,7]dodecano	
<b>SnOSN</b>	3H-espiro[benzo[d][1,3,2]tiaazaestanol-2,5'-[1,4,6,5]oxaditiaestanocano]	
<b>SnSSN</b>	3H-espiro[benzo[d][1,3,2]tiaazaestanol -2,2'-[1,3,6,2]tritiaestanocano	
<b>SnO</b>	5,5-dicloro-1-oxa-4,6-ditia-5-estanocano	
<b>SnS</b>	2,2-dicloro-1,3,6-tritio-2-estanocano	
<b>GeO</b>	5,5-dicloro-1-oxa-4,6-ditia-5-germocano	
<b>GeS</b>	2,2-dicloro-1,3,6-tritia-2-germocano	

## 1. Objetivos

- -Sintetizar y caracterizar los metalocanos de tipo espirocíclico de estaño(IV) y germanio(IV):  $[O(CH_2CH_2S)_2GeSNH(C_6H_4)]$  (GeOSN),  $[S(CH_2CH_2S)_2GeSNH(C_6H_4)]$  (GeSSN),  $[O(CH_2CH_2S)_2SnSNH(C_6H_4)]$  (SnOSN) y  $[S(CH_2CH_2S)_2SnSNH(C_6H_4)]$  (SnSSN).
- -Realizar un estudio comparativo de derivados espirocíclicos de germanio(IV) y estaño(IV), a través de la utilización de donadores de diferente dureza con el fin de entender las diferencias entre ambos centros metálicos así como comparar con lo observado con otros sistemas ya conocidos.
- -Analizar la influencia de las interacciones transanulares ( $Ge \cdots O$ ,  $Ge \cdots S$ ,  $Sn \cdots O$  y  $Sn \cdots S$ ) en sistemas oxaditia y tritiametalocanos sobre el aumento del número de coordinación del átomo central aceptor M, lo cual genera a su vez cambios en la geometría alrededor del metal, esta influencia puede ser descrita por medio de parámetros como el orden de enlace y la distorsión entre dos geometrías ideales.

## 2. Introducción

Los sistemas azaditia-, oxaditia y tritiametalocanos,  $[X(CH_2CH_2S)_2MY_2]$ , de elementos pesados del grupo 14 presentan una interacción transanular 1,5 en posición relativa, entre un átomo aceptor ( $M = Ge, Sn, Pb$ ) y un átomo donador ( $X = NR, O, S$ ), que tiene como consecuencia el aumento del número de coordinación del metal. La tendencia observada a través de determinaciones estructurales muestran que este enlace secundario afecta la geometría alrededor del átomo central.

En este trabajo se sintetizaron cuatro compuestos espirocíclicos:  $[O(CH_2CH_2S)_2GeSNH(C_6H_4)]$  (GeOSN),  $[S(CH_2CH_2S)_2GeSNH(C_6H_4)]$  (GeSSN),  $[O(CH_2CH_2S)_2SnSNH(C_6H_4)]$  (SnOSN),  $[S(CH_2CH_2S)_2SnSNH(C_6H_4)]$  (SnSSN) con el fin de analizar la influencia que tiene la disminución de tamaño del centro metálico y la dureza de los átomos donadores presentes tanto en el metalocano como en el anillo exocíclico, sobre la fuerza del enlace transanular y la geometría de coordinación del átomo central a través del análisis de la trayectoria propuesta para el aumento del número de coordinación, tetraedro ↔ bipirámide trigonal. A través de difracción de rayos-X de monocristal de los compuestos de germanio se obtuvieron la estructura cristalina y molecular de los compuestos. De acuerdo con la resta de la suma de los ángulos ecuatoriales y axiales,  $\Delta\Sigma(\theta) = \Sigma\theta_{ec} - \Sigma\theta_{ax}$ , y el valor del ángulo  $X \cdots M - R_{ax}$  la geometría alrededor del átomo central en ambos casos se describe mejor como bipirámide trigonal distorsionada (GeOSN:  $\Delta\Sigma(\theta) = 46.89^\circ$ ,  $X \cdots M - R_{ax} = 168.44^\circ$ ; GeSSN:  $\Delta\Sigma(\theta) = 45.95^\circ$ ,  $X \cdots M - R_{ax} = 166.99^\circ$ ) La fuerza del enlace transanulares  $Ge \cdots X$  es mayor cuando  $X = O$ , además se observa un intercambio del átomo en posición axial, N en el compuesto GeOSN y S en el caso GeSSN, hecho que puede atribuirse a la formación de un puente de hidrógeno intramolecular en el compuesto GeOSN. En el caso de los compuestos de estaño, el desplazamiento químico en RMN de  $^{119}Sn$  muestra que el átomo de estaño es pentacoordinado en ambos derivados por lo que se asume que la interacción transanular se encuentra presente en disolución.

Esta tesis esta dividida en 8 capítulos (objetivos, introducción, antecedentes, desarrollo experimental, resultados y discusión, conclusiones, bibliografía y apéndice de espectros).

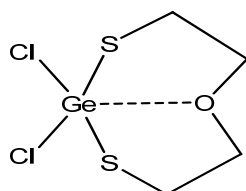
### 3. Antecedentes

El trabajo presente referencia a dos tipos de sistemas: los heterociclos y los espirociclos. A continuación daremos un breve resumen de la nomenclatura aplicable a dichos compuestos, según las recomendaciones de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada.

#### 3.1 Heterociclos

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

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



5,5-dicloro-1-oxa-4,6-ditia-5-germocano

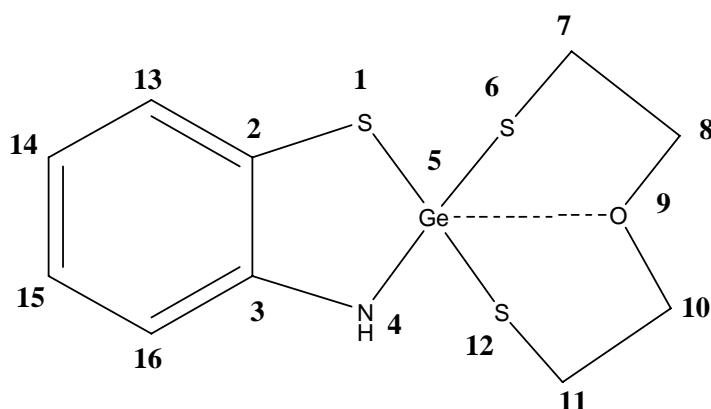
#### 3.2 Espirociclos

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

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

La numeración de los átomos debe iniciarse por el anillo más pequeño (Figura1), comenzando en uno de los átomos vecinos al átomo espiro, continuando alrededor del anillo más pequeño y pasando por el átomo espiro, hasta finalizar alrededor del anillo de mayor tamaño.

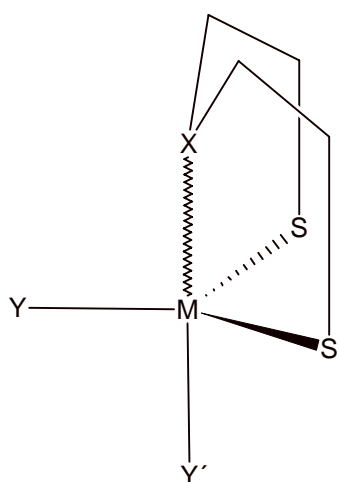
Los heteroátomos deben indicarse utilizando los prefijos adecuados.<sup>3, 4</sup> En nuestro caso se utilizarán los prefijos *germo-* para indicar que el átomo de germanio es el átomo espiro y *estano-* para indicar que el átomo de estaño es el átomo espiro.



**Figura 1.** Numeración para el 5-germanoespiro-Benzo[d]-9-oxa-1,6,2-tritia-4aza - [4,7] dodecano

### 3.3 Metalocanos

Se conoce una variedad de azaditia<sup>6</sup>, oxaditia y tritiametalocanos de elementos de grupo 14<sup>5, 6, 7,8</sup>(ver Figura 2) que poseen una fuerte interacción transanular 1,5 en posición relativa, a través de un átomo aceptor M (Ge, Sn, Pb) y un átomo donador X (NR, O,S)<sup>6,8</sup>. Este enlace intramolecular (M...X) es secundario y actúa como un factor estabilizador.



X = NR, O, S  
M = Ge, Sn, Pb  
Y, Y' = Halógeno, alquilo, arilo, ligante bidentado

**Figura 2.** Estructura general de los metalocanos  $M[(SCH_2CH_2)_2X]YY'$

La interacción transanular lleva a un aumento en el número de coordinación del metal<sup>7</sup>. Para los estanocanos dihalogenados  $Cl_2/Br_2/I_2$   $Sn[(SCH_2CH_2)_2X$  (X= O,S), se ha observado que el átomo de estaño es pentacoordinado, con una geometría aproximada a una pirámide trigonal, donde las posiciones ecuatoriales son ocupadas por dos átomos de azufre y un halógeno. Las posiciones axiales corresponden al otro enlace Sn-halógeno y al enlace transanular secundario  $Sn \cdots X$  ( $X \cdots Sn-Hal_{ax}$ ).

Estas interacciones  $X \cdots Sn-Hal_{ax}$  se han descrito a través de un modelo de enlace de tres centros cuatro electrones<sup>5</sup>. El átomo donador X interactúa a través del orbital del par solitario con la entidad tetraédrica  $S_2SnHal$  (formada por cuatro orbitales  $\sigma$  y cuatro orbitales  $\sigma^*$ ). Esto conduce a una trayectoria de geometría tetraédrica hacia una bipirámide trigonal. En esta última geometría participan tres orbitales ecuatoriales enlazantes  $\sigma$  ( $sp^2$ ) y tres orbitales ecuatoriales anti-enlazantes  $\sigma^*$ . En la trayectoria de geometría tetraédrica a bipirámide trigonal el orbital  $\sigma^*$  LUMO baja progresivamente de energía y ocurre un fortalecimiento de los tres enlaces ecuatoriales. El ángulo de enlace para este enlace tricentrico idealmente será de  $180^\circ$ .

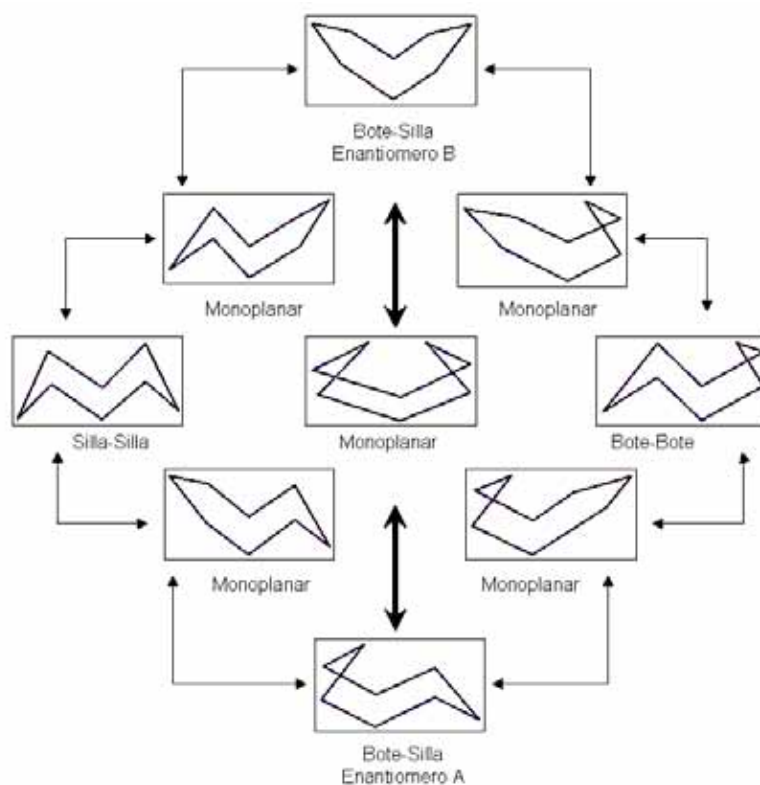
De acuerdo a los resultados reportados por Dräger y colaboradores<sup>7,8</sup>, esta trayectoria está controlada por cuatro factores electrónicos y uno estérico:

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

Estérico:

(e) La flexibilidad geométrica de X

Una de las características de los metalocanos es que los grupos  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  proporcionan al anillo una gran flexibilidad, la cual se ve reflejada en la gran diversidad de isómeros conformacionales que se han encontrado tanto en solución como en estado sólido (Esquema 1)<sup>9</sup>.



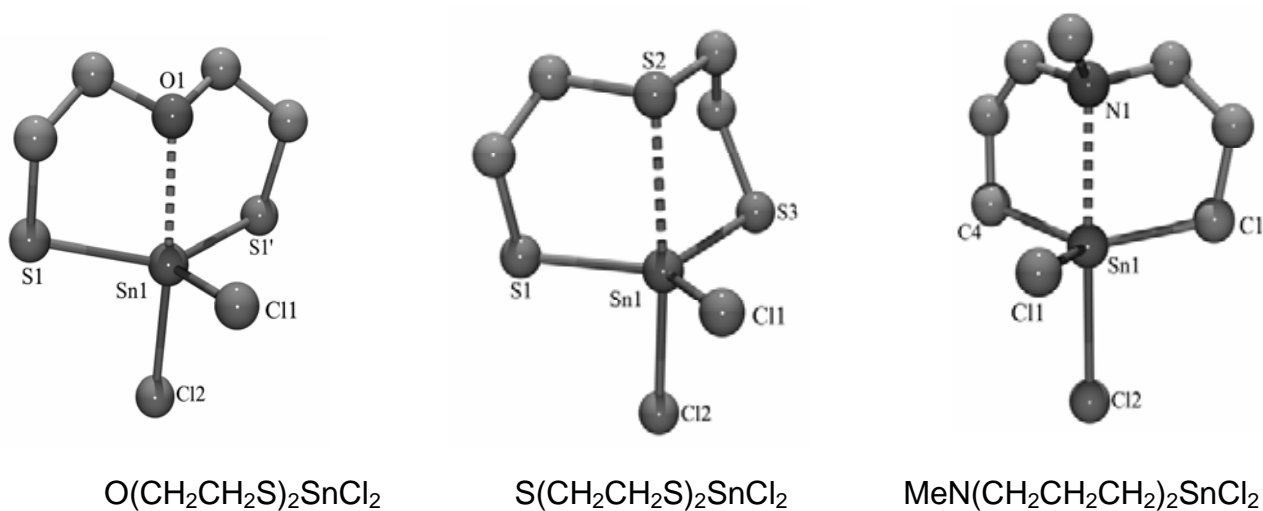
**Esquema 1.** Conformaciones que puede adoptar el anillo de 8 miembros

A los metalocanos que contienen estaño como átomo central se les da el nombre de estanocanos. En este tipo de compuestos el átomo de estaño puede aumentar su número de coordinación de cuatro a cinco, o de cuatro a seis a través de la existencia de una o dos interacciones intramoleculares de un átomo donador (X) hacia el átomo de estaño. La tabla 1 presenta características estructurales y parámetros derivados de ellas de los estanocanos. De la tabla se observa que en todos los estanocanos la distancia de la interacción intramolecular  $\text{Sn}\cdots\text{X}$  ( $\text{X} = \text{RN}, \text{O}, \text{S}$ ) es más larga que la suma de los radios covalentes, pero significativamente más corta que la suma de los radios de van der Waals. La fuerza de la interacción intramolecular  $\text{Sn}\cdots\text{X}$  en los estanocanos disminuye de



acuerdo al siguiente orden:  $X = \text{RN} > \text{S} > \text{O}$  de acuerdo a los parámetros calculados como el OE y el desplazamiento en la trayectoria tetraedro $\leftrightarrow$ bipirámide trigonal.

La interacción  $\text{Sn}\cdots\text{X}$  decrece cuando los grupos Y y Y' son halógenos y se reemplazan parcialmente o totalmente con metilo,  $n$ -butilo, fenilo o ligantes bidentados. En general, la conformación que adoptan los 1-azaestanocanos y los 1-tiaestanocanos es la de bote-silla, mientras que los 1-oxaestanocanos adoptan la de silla-silla. La Figura 3 muestra la estructura molecular de algunos estanocanos<sup>9</sup>



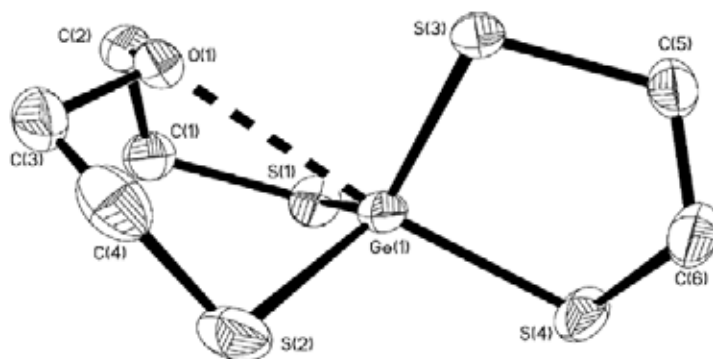
**Figura 3.** Estructura moleculares de algunos estanocanos.

<b>Tabla 1. Parámetros estructurales calculados para la interacción X··M-R<sub>ax</sub> en metalocenos del tipo X(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Y)<sub>2</sub>MRR' (M=Ge, Sn, Pb)<sup>14</sup></b>							
<b>Compuesto</b>	<b>d(M··X) Å</b>	<b>OE<sup>b</sup> M··X</b>	<b>d(M-R<sub>ax</sub>) Å</b>	<b>OE<sup>a,b</sup> M-R<sub>ax</sub></b>	<b>X··M-R<sub>ax</sub> (°)</b>	<b>ΔΣ(θ)<sup>c</sup> (°)</b>	<b>Conf.</b>
O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub> ,	2.359(6)	0.37	2.376(3)	0.95	170.9(2)	60.5	CC
S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub> ,	2.760(3)	0.35	2.392(3)	0.99	165.6(1)	70.1	BC
O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> SnBr <sub>2</sub> ,	2.41(1)	0.32	2.536(2)	0.92	165.8	59.0	CC
S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> SnBr <sub>2</sub> ,	2.767(2)	0.34	2.545(1)	0.9	174.5(1)	69.9	BC
O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> SnI <sub>2</sub> ,	2.431(5)	0.3	2.738(1)	0.83	166.4(1)	51.0	CC
S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> SnI <sub>2</sub> ,	2.779(2)	0.33	2.786(1)	0.71	177.6(1)	70.1	BC
O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> SnMe <sub>2</sub> ,	2.774(5)	0.09	2.183(8)	0.9	163.6(3)	37.4	CC
S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> SnMe <sub>2</sub> ,	3.514(1)	0.03	2.147(3)	1	169.3(1)	55.4*	BC
O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> SnClMe,	2.42(2)	0.31	2.413(1)	0.92	168.3(5)	59.8	CC / BC
S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> SnClMe,	2.863(1)	0.25	2.444(1)	0.84	168.6(3)	72.0	BC
O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> SnBrMe,	2.440(4)	0.29	2.561(1)	0.84	166.5(1)	56.4	CC
S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> SnBrMe,	2.835(2)	0.28	2.582(1)	0.8	168.52(4)	73.3	BC
O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> SnIme,	2.466(3)	0.26	2.762(1)	0.77	167.0(1)	52.8	CC
O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> SnPhMe,	2.677(5)	0.13	2.150(3)	1	167.9(4)	34.4	CC
O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> SnPh <sub>2</sub> ,	2.66(7)	0.14	2.147(7)	1	168.8(3)	35.7	Mon.
S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> SnPh <sub>2</sub> ,	3.246(1)	0.07	2.156(3)	0.98	170.8(1)	31.0	BC
O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> SnClPh,	2.41(1)	0.30	2.453(1)	0.81	167.3(4)	62.7	Dipl.
S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> SnClPh,	2.866(2)	0.30	2.453(1)	0.81	174.2(1)	73.3	BC
O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> SnCl(nBu),	2.409(7)	0.32	2.407(3)	0.95	169.7(2)	62.0	BC
S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> SnCl(nBu),	2.785(1)	0.32	2.446(5)	0.83	170.22(6)	80.9	BC
O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> SnCl(S <sub>2</sub> CNC <sub>4</sub> H <sub>6</sub> ),	2.727(11)	0.05	2.493(1)	0.84	139.01(9) <sup>d</sup> 153.8(1)	86.2	CC
O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> Sn(nBu)(S <sub>2</sub> CNC <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	2.723(4)	0.11	2.490(6)	0.85	158.92(11)	42.1	BC
S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> Sn(nBu)(S <sub>2</sub> CNC <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	3.175(1)	0.09	2.517(2)	0.79	164.44(4)		BC
O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> Sn(S <sub>2</sub> CNC <sub>4</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ,	3.229(5)	0.022	2.612(2)	0.6	141.55(9) <sup>d</sup> (158.54(7))	44.1	BC
O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> Sn(nBu)(S <sub>2</sub> CNC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )	2.763	0.1	2.498(3)	0.83	156.9(7)	41.7	BC
[O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> Sn(nBu)] <sub>2</sub> R, R = (S <sub>2</sub> CNC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NCS <sub>2</sub> )	2.688(3))	0.13	2.509(3)	0.8	159.9(2)	34.3	BC
O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> Sn(nBu)(S <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> Et <sub>2</sub> ),	2.468(8)	0.26	2.509(3)	0.8	163.0(2)	58.1	BC
S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> Sn(nBu)(S <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> Et <sub>2</sub> ),	2.940(7)	0.2	2.538(3)	0.72	166.0(2)	63.7	BC
O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> Sn(nBu)R, R = (S <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> CHMeCH <sub>2</sub> CHMe)	2.555(2)	0.2	2.496(4)	0.83	162.34(5)	52.51	BC
S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> Sn(nBu)R, R = (S <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> CHMeCH <sub>2</sub> CHMe)	2.982(2)	0.17	2.527(2)	0.75	166.75(6)	63.65	BC
S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> Sn(S <sub>2</sub> P(OiPr) <sub>2</sub> (nBu),	3.027(1)	0.15	2.526(1)	0.75	164.5(5)	54.4	BC
O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> Sn(S <sub>2</sub> CNMe <sub>2</sub> )R, R = (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C(O)OMe)	2.625(2)	0.16	2.492(1)	0.84	159.9(1)	49.3	BC

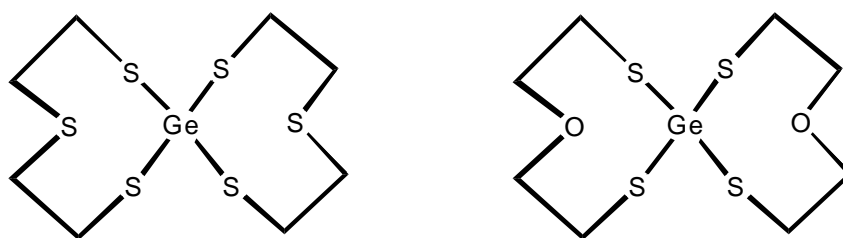
[O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Sn (moleculas a y b)	2.776(4) 2.837(4) 2.758(4) 2.900(4)	0.098 0.08 0.10 0.065	2.412(2) 2.412(2) 2.416(2) 2.403(4)	1.09 1.09 1.08 1.1	165.36(14) 163.62(13) 166.51(12) 164.14(12)	23.6  28.5	BC
[S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Sn	3.074(3) 3.241(3)	0.13 0.07	2.434(2) 2.424(2)	1.021 1.05	170.73(10) 167.78(11)	36.4	BC
O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> Sn(SCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , (moleculas a y b)	2.529(5) 2.454(6)	0.22 0.28	2.412(3) 2.418(3)	1.09 1.08	172.5(2) 174.5(3)	46.9 52.0	BC
S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> Sn(SCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , (moleculas a and b)	2.815(1) 2.840(1)	0.29 0.27	2.444(2) 2.426(2)	0.99 1.05	174.16(8) 173.97(9)	62.23 65.4	BB BC
MeN(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Sn(tBu) <sub>2</sub> , (moleculas a, b, c)	2.33(1) 2.30(1) 2.34(2)	0.47 0.52 0.46	2.05(1) 2.05(1) 2.02(1)	1.03 1.03 1.03	150.1(5) d 150.2(5) 151.3(6)	87.5 84.8 91.8	Doble sobre
MeN(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> SnMe <sub>2</sub> ,	2.566(6)	0.22	2.16(1)	0.97	165.8	55.4	BC
MeN(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Sn(S <sub>2</sub> CNMe)R, R = (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C(O)OEt	2.322(7)	0.48	2.09(1)	1.2	173.5(4)	64.7	BC
[MeN(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> SnPh] <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , ( a y b)	2.651(7) 2.654(7)	0.167 0.165	2.179(8) 2.162(7)	0.91 0.96	166.4(3) 162.8(3)	56.4 48.77	Monop lanar BC
[HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Sn, β α	2.332(10)2. 383(10) 2.33(1)	0.47 0.398 0.473	2.034(10) 2.041(10) 2.01(1)	1.08 1.06 1.1	165.0(3) 164.6(3) 169.5(2)	66.5 67.5 71.1	BC BC BB
O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> GeCl <sub>2</sub> , (moleculas a y b)	2.36(1) 2.39(1)	0.21 0.2	2.212(4) 2.204(4)	0.99 1.02	172.8(3) 169.3(3)	60.8 62.7	CC
S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> GeCl <sub>2</sub> ,	3.01	0.08	2.208(3)	1	182.2	54.2	BC
O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> GeSO(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ),	2.492(3)	0.14	1.806(2)	1.27	176.2(1)	56.26	BC
S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> GeSO(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ),	2.842(1)	0.15	1.796(3)	1.3	174.96(7)	64.02	BC
O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> Ge(SCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ,	2.616(1)	0.09	2.226(8)	1.11	173.41(4)	42.01	BC
[O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Ge, (moleculas a y b)	2.914(3) 3.040(3) 2.955(3) 2.946(3)	0.036 0.023 0.03 0.03	2.218(1) 2.17(1) 2.217(1) 2.222(1)	1.1 1.3 1.3 1.1	169.0(5) 166.7(5) 168.7(5) 168.4(4)	21.4  22.3	BC
[S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Ge,	3.237(3) 3.453(3)	0.042 0.02	2.236(3) 2.210(3)	1.1 1.1	174.5 170.8	27.4	BC
MeN(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Ge(OCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ,	2.159(3)	0.46	1.808(3)	1.2	178.6(4)	75.2	BC
MeN(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> GeO <sub>2</sub> (C(OH)C(P h <sub>2</sub> )),	2.080(4)	0.6	1.870(4)	1.03	178.0(3)	85.2	BC
MeN(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Ge(OH) <sub>2</sub> ,	2.123(4)	0.5	1.793(3)	1.3	177.9(2)	70.6	BC
O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> PbPh <sub>2</sub> , ortorrómbico (molecula a y b) triclinico (moleculas a y b)	2.855(5) 2.888(6) 2.92(1) 3.08(1)	0.09 0.08 0.07 0.04	2.197 2.194 2.21 2.2	0.86 0.86 0.82 0.85	157.8(2) 161.1(3) 158.7(3) 163.2(3)	23.0 20.8 16.0 12.2	CC CC CC BC
<sup>a</sup> Δd = (d <sub>exp</sub> - Σr <sub>Cov</sub> ), d(Ge-N) 1.92, d(Ge-O) 1.88, d(Ge-S) 2.26, d(Ge-Cl) 2.21, d(Sn-N) 2.10, d(Sn-O) 2.06, d(Sn-S) 2.44, d(Sn-Cl) 2.39, d(Sn-Br) 2.51, d(Sn-I) 2.68, d(Sn-C) 2.15, d(Pb-O) 2.11, d(Pb-S) 2.51 Å [31]. <sup>b</sup> OE = 10 <sup>-(1.41Δd)}</sup> . <sup>c</sup> ΔΣ(θ) = Σθ <sub>eq</sub> - Σθ <sub>ax</sub> , (ΔΣ(θ) = 0°) bipirámide trigonal perfecta (ΔΣ(θ) = 90°)							

Los germocanos son metalocanos que contienen germanio y exhiben tendencias semejantes a los estanocanos, sin embargo los datos estructurales son escasos para ellos. Los 1-oxa-4,6-ditia-germocanos exhiben arreglos conformacionales del tipo silla-silla mientras que los 1,3,6-tritia-germocanos exhiben una conformación bote-silla, ambos casos son similares a aquellos observados en estanocanos homólogos. Por otra parte, una considerable disminución en el OE transanular  $\text{Ge}\cdots\text{X}$  ocurre cuando el átomo donador se intercambia de oxígeno a azufre en compuestos  $\text{X}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{GeCl}_2$ , Sin embargo esta tendencia se ve revertida en todos los otros germocanos como se puede ver en la Tabla 1.

La comparación entre los espiro-compuestos homólogos  $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Ge}(\text{SCH}_2)_2$  y  $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}(\text{SCH}_2)_2$  (Figura 4) pone de manifiesto el hecho que el OE de  $\text{M}\cdots\text{O}$  es mayor para el estanocano. Esto puede ser atribuido por la disminución en energía del LUMO, cuando el número atómico se incrementa, similar al observado en los compuestos homólogos  $\text{R}'\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{MRR}'$ . Además el intercambio del ligante en posición axial en los 1-oxa-4,6-ditia-germocanos nos muestra que el OE de  $\text{Ge}\cdots\text{X}$  es mayor cuando el átomo en posición axial es oxígeno en vez de ser azufre como puede ser visto en los compuestos  $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{GeSO}(\text{C}_2\text{H}_4)$  (OE = 0.14) y  $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Ge}(\text{SCH}_2)_2$  (OE = 0.09). En los espiro-germocanos asimétricos el átomo de germanio muestra una pentacoordinación, similar a la exhibida por el átomo de estaño en estanocanos asimétricos. En el caso de los espiro-germocanos simétricos  $[\text{X}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Ge}]_2$  (Figura 5) muestran OE para  $\text{Ge}\cdots\text{X}$  muy débiles en comparación con los análogos de estaño. Los espiro-germocanos simétricos muestran al germanio hexacoordinado con dos enlaces transanulares  $\text{Ge}\cdots\text{X}$ . El arreglo de estos compuestos es mejor descrito como un tetraedro bicapado, con un anillo de ocho miembros mostrando una conformación bote-silla<sup>14</sup>.

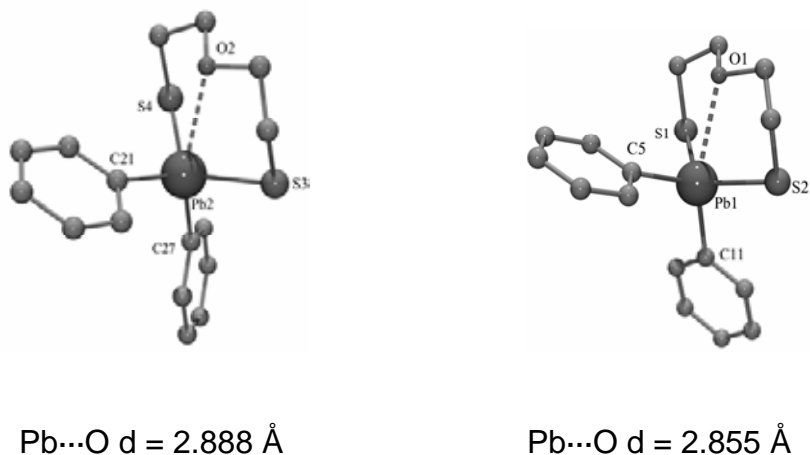


**Fig. 4.** Estructura molecular  $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Ge}(\text{SCH}_2)_2$  (Bote-Silla)

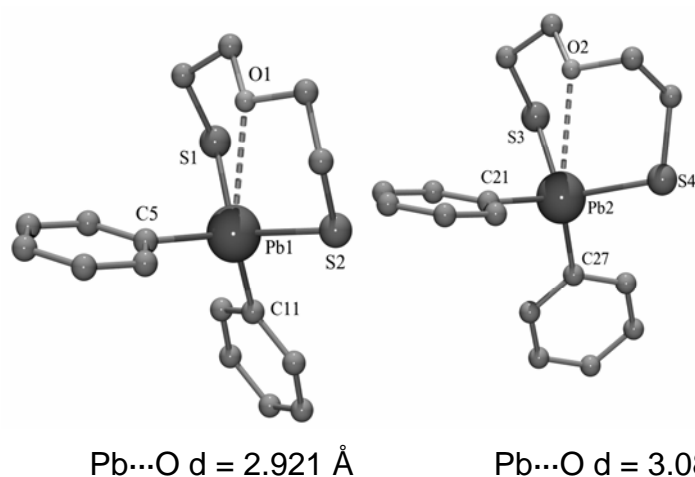


**Figura 5.** Espirogermocanos simétricos,  $\text{Ge}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{S}]_2$  y  $\text{Ge}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{O}]_2$

Los plumbocanos análogos a los germocanos y estanocanos son poco conocidos. Sólo dos del tipo  $\text{X}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{PbPh}_2$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ ) han sido informados<sup>15</sup>. Sin embargo, solamente el compuesto  $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{PbPh}_2$  ha sido caracterizado por difracción de rayos-X de monocristal. El compuesto cristaliza en dos sistemas (ortorrómbico y triclinico); en ambos la celda unitaria presenta dos moléculas cristalográficamente independientes. La interacción intramolecular  $\text{Pb}\cdots\text{O}$  es menor a la suma de los radios de van der Waals [ $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{O}, \text{Pb}) = 3.54 \text{ \AA}$ ]<sup>16,17</sup>. Las distancias encontradas para la interacción  $\text{P}\cdots\text{O}$  en el sistema ortorrómbico son de 2.855 y 2.888  $\text{Å}$  y la conformación que adopta en las dos moléculas es de silla-silla. Las distancias encontradas para la interacción  $\text{Pb}\cdots\text{O}$  en el sistema triclinico son de 2.92 y 3.08  $\text{Å}$  y la conformación que adopta la molécula donde la distancia  $\text{Pb}\cdots\text{O}$  es más corta es de silla-silla y cuando la distancia  $\text{Pb}\cdots\text{O}$  es más larga es de bote-silla. Tomando en consideración la interacción  $\text{Pb}\cdots\text{O}$  en las cuatro moléculas el átomo de plomo se encuentra pentacoordinado con una geometría de tetraedro monoapicado. En la tabla 1 se enlistan las características estructurales para el compuesto  $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{PbPh}_2$  y las Figuras 6 y 7 se ilustra la estructura molecular.



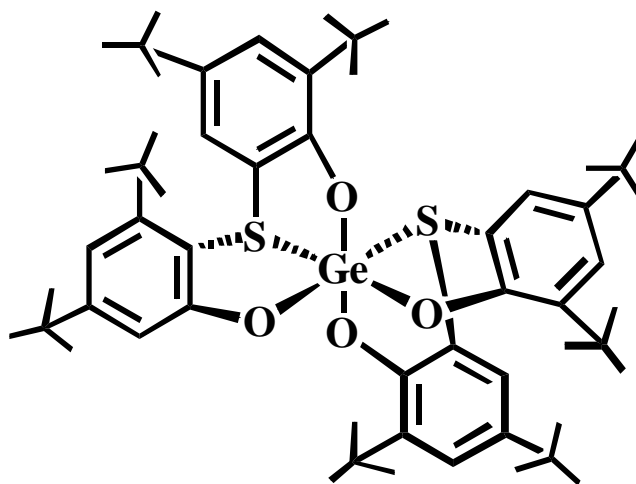
**Figura 6.** Estructura molecular del plumbocano en el sistema cristalino ortorrómbico<sup>9</sup>.



**Figura 7.** Estructura molecular del plumbocano en el sistema cristalino triclinico<sup>9</sup>.

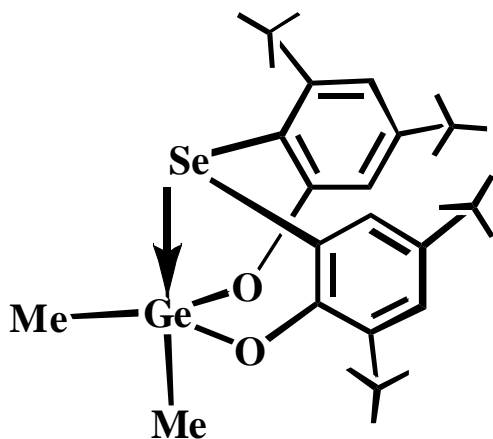
### 3.4 Otros anillos de 8 miembros

Para el sistema espirocíclico simétrico  $[2,2'\text{-S}(6\text{-}^t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{Ge}^{18}$  (Figura 8) se ha observado que el átomo de germanio es hexacoordinado, con una geometría aproximada a un octaedro. Esta geometría está determinada por cuatro enlaces Ge-O (1.862 Å y 1.799 Å) y dos interacciones transanulares Ge...S (2.477 Å, OE 0.463) en el anillo de ocho miembros. Los parámetros de enlace para ambos anillos de ocho miembros son idénticos, y se intercambian a través de una operación de simetría  $C_2$ . En estos sistemas se observa que los enlaces Ge-O *trans* a un átomo de oxígeno, son más largos que aquellos que se encuentran en posición *trans* a un átomo de azufre (influencia antitrans)<sup>5</sup>.



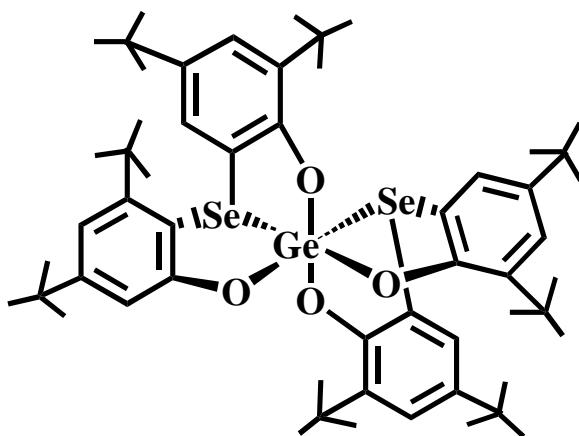
**Figura 8.** Estructura de  $[2,2'\text{-S}(6\text{-}^t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{Ge}$

Pastor<sup>19</sup> reportó la síntesis y caracterización de un sistema cíclico de ocho miembros que contiene germanio y selenio, el cual presenta un gran impedimento estérico. Para el compuesto  $[2,2'\text{-Se}(4,6\text{-di-}6\text{-}^t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{GeMe}_2$  (Figura 9) se obtuvo evidencia cristalográfica de la presencia de una interacción transanular  $\text{Ge}\cdots\text{Se}$  (3.099 Å, OE 0.066). De este modo, la geometría alrededor del átomo de germanio es aproximadamente de bipirámide trigonal.



**Figura 9.** Estructural de  $[2,2'\text{-Se}(4,6\text{-di-}6\text{-}^t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{GeMe}_2$

Para el sistema espirocíclico simétrico  $[2,2'\text{-Se}(4,6\text{-di-}6\text{-}^t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{Ge}$  (Figura 10) se observó que el átomo de germanio es hexacoordinado, con una geometría aproximadamente octaédrica. Esta geometría está determinada por cuatro enlaces  $\text{Ge-O}$  (1.792 Å y 1.849 Å) y dos enlaces secundarios debido a la interacción transanular  $\text{Ge}\cdots\text{Se}$  (2.5959 Å, OE 0.512).



**Figura 10.** Estructura de  $[2,2'\text{-Se}(4,6\text{-di-}6\text{-}^t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{Ge}$

En general estos sistemas contienen distancias más cortas M...X que van de 2.4 Å a 3 Å y ordenes de enlaces ligeramente mas grandes que van de 0.17 a 0.46 para el caso del enlace Ge...S por lo que podemos decir que estos enlaces son mas fuertes que los enlaces de los germocanos. también cabe señalar que las conformaciones en general en estos sistemas de dibenzometalocinas son de bote-bote.



## 4. Desarrollo Experimental

### 4.1 Consideraciones generales

Los reactivos utilizados fueron comerciales. Los disolventes utilizados se secaron utilizando técnicas ya conocidas<sup>20</sup>.

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

Los espectros Raman fueron determinados en la región de 3500-100  $\text{cm}^{-1}$  en un espectrofotómetro Perkin elmer, modelo system 2000 a temperatura ambiente con un láser de Nd-YAG

Los espectros de IR para los compuestos GeSSN, SnOSN y SnSSN fueron determinados en la región de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , en un espectrofotómetro FT-IR Bruker Tensor 27 utilizando la técnica de pastilla de KBr y para el compuesto GeOSN el espectro fue determinado de 4000-210  $\text{cm}^{-1}$  utilizando la técnica de pastilla de CsI en el mismo espectrofotómetro.

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

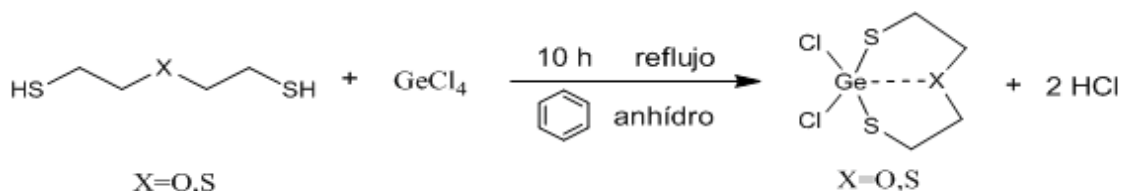
Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{119}\text{Sn}$  se determinaron en espectrómetro Jeol Eclipse 300+, utilizando como disolvente  $\text{CDCl}_3$  y DMSO-D6 a una frecuencia observada de 300 MHz, 75.5 MHz y 112 MHz respectivamente. El estándar utilizado fue tetrametilsilano (TMS) y para  $^{119}\text{Sn}$  fue utilizado  $\text{Me}_4\text{Sn}$ .

Los análisis elementales se llevaron a cabo en los laboratorios Galbraith de Knoxville, Tennessee

Los experimentos de difracción de rayos-X se realizaron en un difractómetro Bruker APEX CCD utilizando radiación  $\text{Mo-K}\alpha$  ( $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ ).

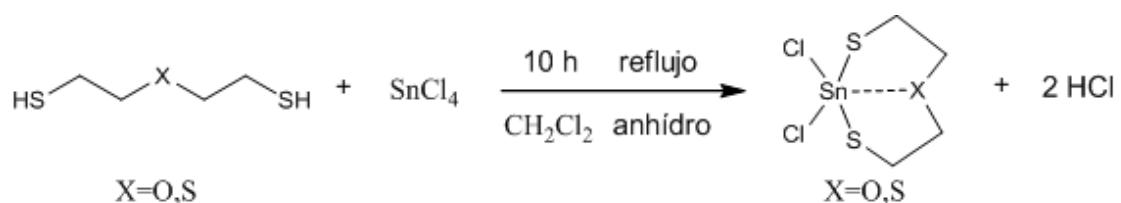
## 4.2 Síntesis de materias primas

### 4.2.1 Síntesis de 5,5-dicloro-1-oxa-4,6-ditia-5-germocano (GeO) y del 2,2-dicloro-1,3,6-tritia-2-germocano (GeS)



La síntesis de cada materia prima se llevo a cabo siguiendo el método reportado (GeO<sup>21</sup> y GeS<sup>21</sup>). Se trabajó bajo atmósfera inerte. En ambos casos se utilizó GeCl<sub>4</sub> (0.0175 mol, 3.75 g) y se disolvió en benceno anhidro (100 mL), posteriormente se añadió gota a gota y con agitación constante, una disolución de bis(2-mercaptoetil)éter (0.0175 mol, 2.26 mL) para GeO y bis(2-mercaptoetil)tioéter (0.0175 mol, 2.27 mL) para GeS, ambas en benceno anhidro (50 mL). La mezcla se calentó a reflujo durante 10 horas para GeO y una hora para GeS. Una vez fría la mezcla se evaporo el disolvente al vacío. El residuo se lavó con etanol hasta la precipitación total de un sólido blanco (GeO p.f.=120°C y GeS p.f.= 114°C) el cual se filtró al vacío. El rendimiento de la reacción fue de 41 % (2g) para GeO y 58 % (3g) para GeS.

### 4.3.3 Síntesis del 1-oxa-4,6-ditio-5-estanocano (SnO) y del 2,2-dicloro-1,3,6-tritio-2-estanocano (SnS)

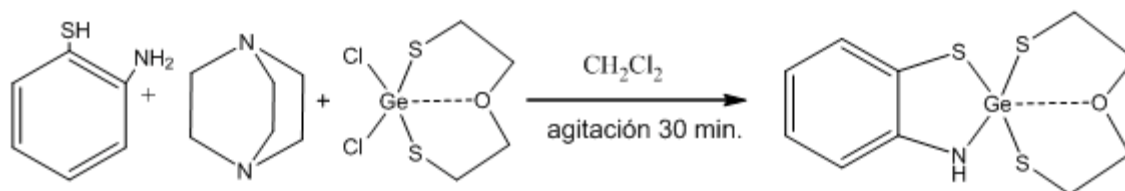


La síntesis de cada materia prima se llevo a cabo siguiendo el método reportado (SnO y SnS)<sup>22</sup>. Se trabajo bajo atmósfera inerte. En ambos casos se utilizo SnCl<sub>4</sub> (0.0175 mol, 2.1 mL) y se disolvió en diclorometano anhidro (35

mL), posteriormente se añadió gota a gota y con agitación constante, una disolución de bis(2-mercaptoetil)éter (0.0175 mol, 2.26 mL) para SnO y bis(2-mercaptoetil)tioéter (0.0175 mol, 2.27 mL) para SnS, ambas en diclorometano anhidro (15 mL). La mezcla se calentó a reflujo durante 12 horas en ambos casos. Una vez fría la mezcla se evaporó el disolvente al vacío. El residuo se lavo con etanol hasta la precipitación total de un sólido blanco (p.f. = 137-140°C SnO y 152-155°C para SnS) el cual se filtró al vacío. El rendimiento de la reacción fue de 90.13% (4.74 g) para SnO y 83.15% (4.97 g) para SnS.

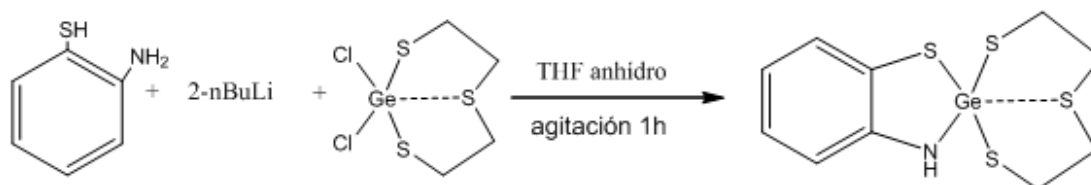
### 4.3 Síntesis de los Compuestos Espirocíclicos.

#### 4.3.1 Síntesis de 5-germanoespiro-Benzo[d]-9-oxa-1,6,12-tritia-4aza-[4,7]dodecano (GeOSN)



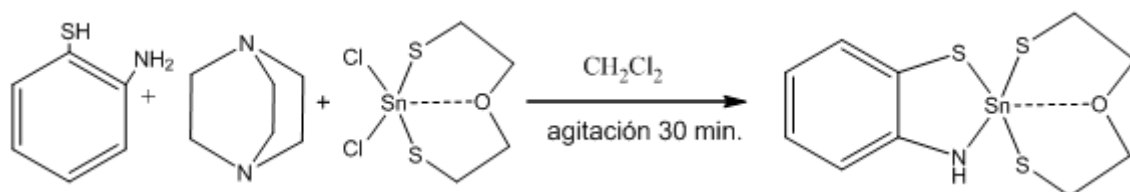
En 30 mL de diclorometano se adiciono el precursor GeO (0.2g, .716 mmol) con agitación constante, tras haberse disuelto este se agregó el 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octano (0.0803 g, 0.716 mmol) y posteriormente se agregó lentamente el 2-aminotiofenol (0.076mL, 0.716mmol). La mezcla de reacción se dejo en agitación durante 30 min. Una vez concluida la reacción se evaporó el disolvente en el rotavapor, se lavo el residuo tres veces con hexano y una vez con etanol hasta la formación de un pp. amarillo (p.f. 38-139°C) el cual se filtró al vacío. El rendimiento de la reacción fue de 54.3% (0.13 g). Se obtuvieron monocristales apropiados por medio de una evaporación lenta de una mezcla de disolventes (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH 50:50). Datos espectroscópicos: EM (IE<sup>+</sup>, m/z), M<sup>+</sup> 333, 273, (Raman cm<sup>-1</sup>): 586 (ν<sub>Ge...O</sub>), 392 y 413 (ν<sub>Ge-S</sub>), 527 (ν<sub>S(CH<sub>2</sub>)S(CH<sub>2</sub>)S</sub>). IR: (Csl, cm<sup>-1</sup>): 2870 y 2930 (ν<sub>C-H</sub>), 3396 (ν<sub>N-H</sub>), 3009 y 3052 (ν<sub>arC-H</sub>), 743 (ν<sub>ar o-disust</sub>), 662 (ν<sub>CSC,SCC</sub>), 934 (ν<sub>C-S</sub>), 1079 y 1117 (ν<sub>asym COC,OCH<sub>2</sub></sub>). RMN ppm (DMSO-d<sub>6</sub>), <sup>1</sup>H: 3.0 (H 8 y 10) 4H, 3.8 (H 7 y 9) 4H, 4.8 (H 11) 1H, 6.6 (H 5 y 3) 2H, 6.8 (H 4) 1H, 7.1 (H6) 1H; <sup>13</sup>C: 29.7 (C 8 y 10),71.7 (C 7 y 9), 112.4 (C3),117.7 (C5), 125.1(C4), 127.0 (C6), 145.5 (C ipso 2).

### 4.3.2 Síntesis de 5-germanoespiro-Benzo[d]-1,6,9,12-tritia-4aza-[4,7]dodecano (GeSSN)



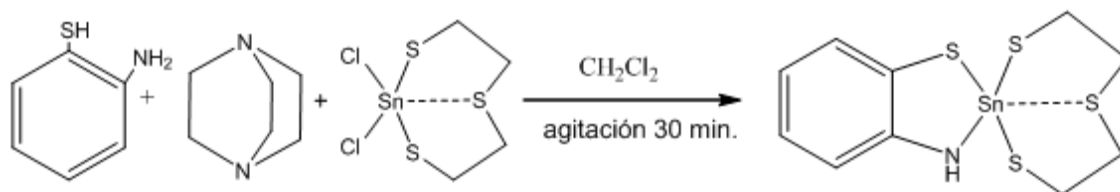
A una disolución de 2-aminotiofenol (0.0766 g, 0.2 mL, 0.716 mmol) en 40 mL de THF anhidro se le agregó n-BuLi (0.572 8mL, 1.43 mmol) lentamente en un baño de hielo. Posteriormente se agregó gota a gota una disolución del precursor GeS (0.2116 g, 0.716 mmol) en 10 mL de THF anhidro. La mezcla de reacción se dejó en agitación por 1 h. El pp. amarillo formado (p.f.=265-270°C) se filtro y se lavo con hexano. El rendimiento de la reacción fue de 43.7% (0.1 g). Se obtuvieron monocristales apropiados por medio de una evaporación lenta de una mezcla de disolventes (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH 50:50). Datos espectroscópicos: EM (IE<sup>+</sup>, m/z), M<sup>+</sup> 349, 289, 229, 197. Raman (cm<sup>-1</sup>): 271 (ν<sub>Ge...S</sub>), 374 y 419 (ν<sub>Ge-S</sub>), 850 y 626 (ν<sub>S(CH<sub>2</sub>)S(CH<sub>2</sub>)S</sub>). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1412 y 1441 (σ<sub>S-CH<sub>2</sub></sub>), 2914 y 2960 (ν<sub>C-H</sub>), 3374(ν<sub>N-H</sub>), 3009 y 3052 (ν<sub>ar C-H</sub>), 751 (ν<sub>ar o-disust</sub>), 656 (ν<sub>CSC,SCC</sub>), 1057 y 922 (ν<sub>C-S</sub>). RMN ppm (DMSO-d<sub>6</sub>), <sup>1</sup>H: 3.0 (H 7, 8, 9 y 10) 8H, 6.4 (H 11) 1H, 6.7 (H 5 y 3) 2H, 7.0 (H 4 y 6) 2H; <sup>13</sup>C: 30.4 (C 8 y 10), 39.1 (C 7 y 9), 112.7 (C3), 116.9 (C5), 125.4 (C4), 126.1 (C6), 147.4 (C ipso).

### 4.3.3 Síntesis de 3H-espiro[Benzo[d][1,3,2] tiazastanol-2,5'- [1,4,6,5] oxaditiazastanocano (SnOSN)



En 30 mL de diclorometano se adiciono el precursor SnO (0.3 g, 0.92 mmol) con agitación constante, tras haberse disuelto este se agregó el 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octano (0.103 g, 0.92 mmol ) y posteriormente se agregó lentamente el 2-aminotiofenol (0.0985 mL, 0.92 mmol). La mezcla de reacción se dejo en agitación durante 30 min. Una vez concluida la reacción se evaporo el disolvente en el rotavapor , se lavo el residuo tres veces con hexano y una vez con etanol hasta la formación de un pp. amarillo (p.f. 168-172°C) el cual se filtro al vacío. El rendimiento de la reacción fue de 68.5% (0.239 g). Datos espectroscópicos: EM (IE<sup>+</sup>, m/z), M<sup>+</sup> 379, 289, 256, 243. Raman (cm<sup>-1</sup>): 540 y 332 (ν<sub>Sn...O</sub>), 356 (ν<sub>Sn-S</sub>), 472 (ν<sub>S(CH<sub>2</sub>)O(CH<sub>2</sub>)S</sub>). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2918 y 2995 (ν<sub>C-H</sub>), 3341(ν<sub>N-H</sub>), 3011 y 3053 (ν<sub>ar C-H</sub>), 754 (ν<sub>ar o-disust</sub>), 1088 y 937 (ν<sub>C-S</sub>), 1088 y 1151 (ν<sub>asym COC, OCH<sub>2</sub></sub>). RMN ppm (DMSO-d<sub>6</sub>), <sup>1</sup>H : 3.0 (H 8 y 10) 4H, 3.7 (H 7 y 9) 4H, 7.0 (H 3, 4, 5 y 6) 4H, 5.7 (H11) 1H; <sup>13</sup>C: 44.5 (C 8 y 10), 71.8 (C 7 y 9), 121.8 (C3), 124.3 (C5), 124.6 (C4), 125.2 (C6), 132.3 (C ipso); <sup>119</sup>Sn: -21.3

### 4.4.4 Síntesis de 3H-espiro[benzo[d][1,3,2] tiazastanol -2,2'- [1,3,6,2]tritiaestancano] (SnSSN)



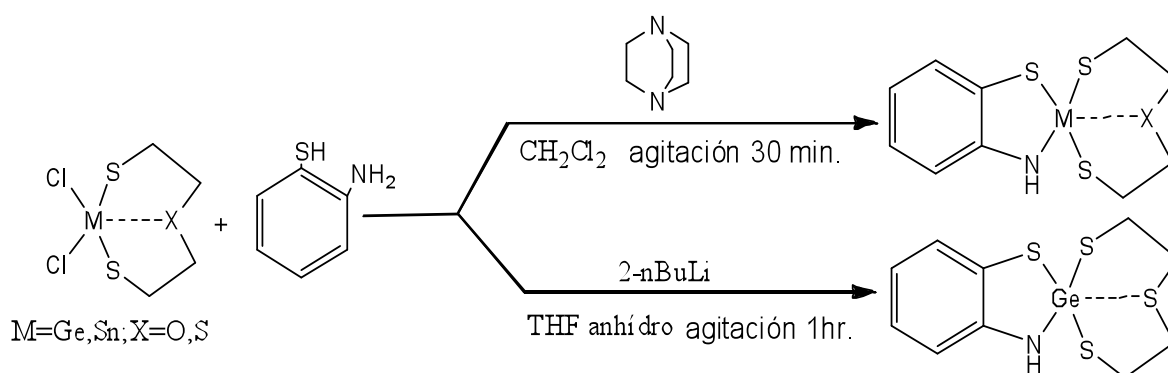
En 30 mL de diclorometano se adiciono el precursor SnO (0.3g, 0.92 mmol) con agitación constante, tras haberse disuelto este se agrego el 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octano (0.103g, 0.92mmol ) y posteriormente se agrego

lentamente el 2-aminotiofenol (0.0985mL, 0.92mmol). La mezcla de reacción se dejó en agitación durante 30 min. Una vez concluida la reacción se evaporó el disolvente en el rotavapor, se lavó el residuo tres veces con hexano y una vez con etanol hasta la formación de un pp. amarillo (p.f. 145-150°C) el cual se filtró al vacío. El rendimiento de la reacción fue de 75.3% (0.27 g). Datos espectroscópicos: EM ( $IE^+$ , m/z),  $M^+$ 395, 303, 272, 243. Raman ( $cm^{-1}$ ): 320 y 205 ( $\nu_{Sn...S}$ ), 350 y 380 ( $\nu_{Sn-S}$ ), 539 y 825 ( $\nu_{S(CH_2)S(CH_2)S}$ ). IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 1412 y 1441 ( $\sigma_{S-CH_2}$ ), 2908 y 2955 ( $\nu_{C-H}$ ), 3345 ( $\nu_{N-H}$ ), 3011 y 3054 ( $\nu_{ar C-H}$ ), 755 ( $\nu_{ar o-disust}$ ), 675 ( $\nu_{CSC,SCC}$ ), 896 y 1053 ( $\nu_{C-S}$ ). RMN ppm (DMSO- $d_6$ ),  $^1H$ : 3.0 (H 7, 8, 9 y 10) 8H, 5.1 (H11), 6.9 (H 3, 4, 5 y 6) 4H,  $^{13}C$ : 28.2 (C 8 y 10), 41.0 (C 7 y 9), 122.1 (C3), 125.4 (C5), 127.0 (C4), 130.3 (C5), 132.5 (C ipso);  $^{119}Sn$ : -18.0

## 5. Resultados y discusión

### 5.1 Síntesis de los Compuestos Espirocíclicos

La síntesis de los metalocanos se llevo a cabo de acuerdo con los siguientes esquemas de reacción:



**Figura 11.** Esquemas de Reacción para la obtención de metalocanos

Los compuestos GeOSN, SnOSN y SnSSN se obtuvieron siguiendo el esquema de reacción con el 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octano en diclorometano. Para la síntesis del compuesto GeSSN se tuvo que seguir la síntesis partiendo de la sal de litio del 2-aminotiofenol. La modificación se hizo ya que con el primer esquema de reacción se obtenía el espirociclo  $\text{Ge}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{S}]_2$ .

En la tabla 2 se encuentran los datos resumidos de p.f., rendimiento y A.E. de los metalocanos sintetizados. El análisis elemental de los cuatro compuestos muestra que para los germocanos el porcentaje es el esperado, pero para los estanocanos es resultado no es tan bueno probablemente debido a que los compuestos no fueron recristalizados

**Tabla 2.** Datos relevantes en la síntesis de los metalocanos

Compuesto	p.f. (°)	Rend. %	% de C calc.	% de C exp.	% de H calc.	% de H exp.
GeOSN	138-139	54.3	36.17	36.12	3.95	3.83
GeSSN	265-270	43.7	34.5	34.35	3.76	3.72
SnOSN	168-172	68.5	31.76	36.51	3.47	4.66
SnSSN	145-150	75.3	30.47	34.08	3.32	3.94

## 5.2 Espectroscopia Infrarrojo y Raman

Se hizo la asignación de las bandas más comunes e importantes para los compuestos tanto en espectroscopia de infrarrojo como Raman. En la Tabla 3 y 4 aparecen enlistadas. En IR podemos encontrar vibraciones para enlaces C-H, C-O, N-H, S-C y enlaces C-C aromáticos para los cuatro compuestos sintetizados. La banda característica para un arilo orto-di sustituido aparece en los cuatro casos ( $735-770\text{ cm}^{-1}$ ), así como la banda asignada a la elongación del enlace N-H que aparece en los cuatro espectros por encima de los  $3300\text{ cm}^{-1}$ . Para los compuestos que contienen oxígeno, tanto con estaño como con germanio, se aprecian las bandas que se asignan a las vibraciones de un éter (C-O-C,  $1085$  y  $1150\text{ cm}^{-1}$ ). Además en los espectros de los cuatro metalocanos sintetizados se pueden apreciar las bandas características para la elongación C-S ( $1095\text{ cm}^{-1}$  y  $905\text{ cm}^{-1}$ ).

**Tabla 3.** Asignación de bandas comunes observadas en los espectros de IR<sup>23</sup>.

Banda	Reportado ( $\text{cm}^{-1}$ )	GeSSN ( $\text{cm}^{-1}$ )	GeOSN ( $\text{cm}^{-1}$ )	SnSSN ( $\text{cm}^{-1}$ )	SnOSN ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu$ C-H	2800-3000	2914 2960	2870 2930	2908 2955	2918 2995
$\nu$ ar-C-H	3000-3100	3052	3009 3052	3011 3054	3011 3053
$\nu$ ar o-disust	735-770	751	743	755	754
$\nu$ asym C-O-C, O-CH <sub>2</sub>	1085 1150	---	1079 1117	---	1088 1151
$\delta$ S-CH <sub>2</sub>	1414 1440	1412 1446	---	1412 1441	---
$\nu$ CSC, $\nu$ SCC	660	656	662	675	---
$\nu$ C-S	1095 905	1057 922	934 1079	896 1053	1088 937
$\nu$ N-H	3300-3450	3374	3396	3345	3341

En la Tabla 4 tenemos las asignaciones de las vibraciones de enlace reportadas en la literatura para Metal-calcógeno en espectroscopia Raman, tanto en enlace transanular como en enlace covalente (M...X y M-X). En los espectros de los cuatro compuestos podemos encontrar prácticamente todas las bandas reportadas en la literatura. Para el caso de la señal de las vibraciones del enlace Ge-N en el espectro del compuesto GeOSN, no se



observa nada debido a que el espectro no es de calidad suficiente. En el caso de las vibraciones de enlace Sn-N encontramos que en la literatura se reportan bandas de intensidad media a fuerte, por lo que se hizo la asignación de las bandas en donde se encontrara la señal cercana más fuerte y por supuesto que no interfiriera con alguna otra banda asignada.

**Tabla 4.** Asignación en Raman<sup>24,29</sup>

Banda	Reportado (cm <sup>-1</sup> )	SnSSN (cm <sup>-1</sup> )	SnOSN (cm <sup>-1</sup> )	GeSSN (cm <sup>-1</sup> )	GeOSN (cm <sup>-1</sup> )
$\nu$ S(CH <sub>2</sub> )X(CH <sub>2</sub> )S	X=S 825-835	825	---	850	---
	X=S 456-627	539	---	626	---
	X=O 467-526	---	472	---	527
$\nu$ Sn...S	224	205	---	---	---
	125-135	---	---	---	---
$\nu$ Sn...O	533	---	540	---	---
	306-335	---	332	---	---
$\nu$ Sn-S	300-400	350	356	---	---
		380			
$\nu$ Ge...S	269	---	---	271	---
$\nu$ Ge...O	554	---	---	---	586
$\nu$ Ge-S	365-449	---	---	374	392
				419	413
$\nu$ Ge-N	578	---	---	465	---
$\nu$ Sn-N	618	678	678	---	---
$\delta$ Sn-N	279	320	332	---	---

### 5.3 Masas

En la Tabla 5 encontramos las señales más importantes que se observaron en los espectros de masas obtenidas por impacto electrónico. En todos los espectros se observa el ión molecular además de que en todos los casos se puede ver el patrón isotópico esperado.

También se puede observar para los cuatro casos las señales que corresponden a la fragmentación del anillo de ocho miembros tanto con oxígeno como con azufre, aunque cabe señalar que sólo en los estanocanos encontramos las correspondientes a la pérdida del aminotiofenol.

**Tabla 5.** Espectrometría de masas.

Fragmento	GeOSN	SnOSN	GeSSN	SnSSN
M <sup>+</sup>	333 (100%)	379 (4%)	349 (100%)	395 (4%)
[M <sup>+</sup> - (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) NH]		289 (5%)		303 (8%)
[M <sup>+</sup> - (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) NHS]		256 (4%)		272 (5%)
[M <sup>+</sup> - CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S]	273 (30%)		289 (15%)	
[M <sup>+</sup> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]			229 (18%)	
[M <sup>+</sup> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> S <sub>3</sub> ]			197 (75%)	243 (18%)
[M <sup>+</sup> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> S <sub>2</sub> O]	197 (50%)	243 (8%)		

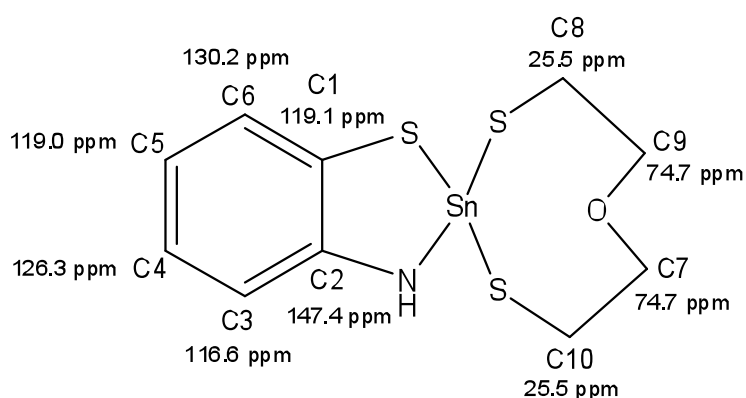
#### 5.4 Resonancia Magnética Nuclear

En la Tabla 6 encontramos las asignaciones de las señales para los espectros de RMN de <sup>13</sup>C y <sup>1</sup>H de los 4 metalocanos sintetizados así como las señales de <sup>119</sup>Sn para los estanocanos. En los compuestos GeSSN y SnSSN es posible apreciar señales para los hidrógenos alifáticos así como para protones aromáticos. En los dos casos la multiplicidad es compleja y es un espectro de segundo orden debido a la pequeña diferencia en desplazamiento químico que tienen entre sí los protones alifáticos así como los hidrógenos aromáticos, por lo que no es posible calcular las constantes de acoplamiento<sup>26</sup>. Para los compuestos GeOSN y SnOSN podemos apreciar que en los espectros de <sup>1</sup>H las señales son identificables para los protones alifáticos debido al efecto de apantallamiento que tiene el O sobre los átomos vecinos en el sistema del anillo de ocho miembros (SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S) pero aún así la multiplicidad en ambos espectros es de segundo orden y por lo tanto no es posible calcular las constantes de acoplamiento. Por medio de la integración así como por el cálculo de los desplazamientos químicos también podemos asignar las señales para cada protón. En los cuatro casos tenemos sistemas de protones de tipo

AA'BB' para el fragmento del anillo (SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>XCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S) lo que nos dice que estos compuestos en disolución, adoptan una o más conformaciones distintas en un equilibrio dinámico<sup>11</sup>.

En los cuatro casos podemos asignar las señales de <sup>13</sup>C tanto para carbonos alifáticos como para carbonos aromáticos. Podemos apreciar una señal en 71 ppm para los compuestos GeOSN y SnOSN que es típica de un carbono unido a oxígeno y se puede asignar fácilmente a los carbonos de metilenos enlazados a oxígeno (CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>). Para los compuestos GeSSN y SnSSN apreciamos la señal de carbono unido a azufre cerca de 40 ppm por lo que se le puede asignar a los metilenos unidos a azufre (CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>). En los cuatro casos sólo observamos dos señales en la zona de carbonos alifáticos, lo que nos indica que los carbonos de las dos cadenas de etilo vecinas al átomo donador X donde X = O, S (SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>XCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S) son equivalentes. Esta equivalencia de las cadenas respalda el hecho de la existencia de un equilibrio dinámico entre diversas conformaciones.

Por medio de la estimación de desplazamientos químicos de acuerdo con las formulas empíricas normalmente empleadas, se asignaron las señales para los carbonos aromáticos. A continuación se muestra un ejemplo de ésta, cabe señalar que después del resultado se hizo la aproximación hacia las señales experimentales.



$$\text{C1} \quad \delta \text{ ppm} : 128.5 (\text{C base benceno}) + 4 (\text{ipso C-S}) - 13.4 (\text{orto C-NH}) = 119.1 \text{ ppm}$$

$$\text{C2} \quad \delta \text{ ppm} : 128.5 (\text{C base benceno}) + 0.7 (\text{orto C-S}) + 18.2 (\text{ipso C-N}) = 147.4 \text{ ppm}$$

C(6)  $\delta$  ppm: 128.5 (C base benceno) + 0.7 (orto C-S) + 0.8 (meta C-N) + 0.2 (correcciones) = 130.2 ppm

C(3)  $\delta$  ppm: 128.5 (C base benceno) + 0.3 (meta C-S) - 13.4 (ortoC-N) + 1.2 (correcciones) = 116.6 ppm

C(5)  $\delta$  ppm : 128.5 (C base benceno) + 0.3 (meta C-S) -10.0 (para C-N) + 0.2 (correcciones) = 119 ppm

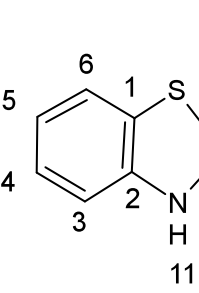
C (4)  $\delta$  ppm : 128.5 (C base benceno) - 3.2 (para C-S) + 0.8 (meta C-N) + 0.2 (correcciones) = 126.3 ppm

C(8 y 10)= -2.3 (C base alifático) + 9.1 1 ( $\alpha$ -C) + 11.9 1 ( $\alpha$ -S) + 10.1 ( $\beta$ -O) + 10.9 ( $\beta$ -Sn) - 2.5 ( $\gamma$ -C) - 5.1 ( $\gamma$ -N) - 7.2 ( $\gamma$ -S) + 0.3 ( $\delta$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) + 0.3 ( $\delta$ -C) = 25.5 ppm

CH2(7 y 9)= -2.3 (C base alifático) + 9.11 ( $\alpha$ -C) + 49.0 1 ( $\alpha$ -O) + 9.41 ( $\beta$ -C) + 11.41 ( $\beta$ -S) - 2.51 ( $\gamma$ -C)+ 1.41 ( $\gamma$ -Sn) + 0.01 ( $\delta$ -N) - 0.8 ( $\delta$ -S) = 74.7 ppm

En la resonancia de <sup>119</sup>Sn encontramos una señal en -21.34 ppm para el compuesto SnOSN y de -18.01 ppm para el compuesto SnSSN lo que es indicativo que los dos compuestos presenten una pentacoordinación, por lo que podemos suponer que la interacción transanular propuesta está presente en ambos casos <sup>2</sup>.

**Tabla 6.** Asignación de desplazamientos químicos de RMN para <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y <sup>119</sup>Sn<sup>25</sup>

Compuesto	Núcleo	Desplazamiento (ppm)
 <p><b>GeOSN</b></p>	<sup>1</sup> H	3.02 (H 8 y 10), 4H 3.81 (H 7 y 9), 4H 4.89 (H 11), 1H 6.69 (H 5 y 3), 2H 6.88 (H 4), 1H 7.19 (H6), 1H
	<sup>13</sup> C	29.76 (C 8 y 10) 71.73 (C 7 y 9) 112.49 (C3) 117.76 (C5) 125.15 (C4) 127.03 (C6) 145.59 (C ipso 2)

<p><b>GeSSN</b></p>	$^{13}\text{C}$	3.03 (H 7, 8, 9 y 10), 8 H 7 6.46 (H 11), 1 H 6.79 (H 5 y 3), 2H 7.05 (H 4 y 6), 2H  30.48 (C 8 y 10) 39.17 (C 7 y 9) 112.73 (C3) 116.97 (C5) 125.49 (C4) 126.16 (C6) 147.45 (C ipso)
<p><b>SnOSN</b></p>	$^{13}\text{C}$ <sup>10</sup>  $^{119}\text{Sn}$	3.08 (H 8 y 10), 4H 3.74 (H 7 y 9), 4H 7.01 (H 3, 4, 5 y 6), 4H 5.73 (H11), 1H  44.54 (C 8 y 10) 71.84 (C 7 y 9) 121.89 (C3) 124.36 (C5) 124.64 (C4) 125.22 (C6) 132.36 (C ipso)  -21.34 (Sn)
<p><b>SnSSN</b></p>	$^{13}\text{C}$  $^{119}\text{Sn}$	3.03 (H 7, 8, 9 y 10), 8H 75.17 (H11) 6.98 (H 3, 4, 5 y 6), 4H  29.20 (C 8 y 10) 41.06 (C 7 y 9) 122.10 (C3) 125.40 (C5) 127.05 (C4) 130.35 (C5) 132.55 (C ipso)  -18.01 (Sn)

## 5.5 Cristalografía

Se obtuvieron monocristales apropiados para poder hacer un estudio de difracción de Rayos X de monocristal para los compuestos de germanio (GeOSN y GeSSN), por medio de una evaporación lenta de una mezcla de disolventes (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH). En la Tabla 7 podemos encontrar los parámetros cristalográficos más importantes para los compuestos GeOSN y GeSSN.

**Tabla 7.** Parámetros estructurales más importantes para los germocanos.

Parámetros	GeOSN	GeSSN
Formula	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> Ge N O S <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> Ge N S <sub>4</sub>
PM	331.98	348.04
Sistema Cristalino	Monoclínico	Ortorrómbico
MoK $\alpha$ /v Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Grupo espacial	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c	Fdd <sub>2</sub>
<i>a</i>	<i>a</i> = 8.7430(5) Å	<i>a</i> = 17.8266(11) Å
<i>b</i>	<i>b</i> = 13.6500(8) Å	<i>b</i> = 27.7448(18) Å
<i>c</i>	<i>c</i> = 11.4202(7) Å	<i>c</i> = 11.1455(7) Å
$\alpha$	$\alpha$ = 90°	$\alpha$ = 90°
$\beta$	$\beta$ = 102.246(1)°	$\beta$ = 90°
$\gamma$	$\gamma$ = 90°	$\gamma$ = 90°
Vol. Celda	1331.90(14) Å <sup>3</sup>	5512.5(6) Å <sup>3</sup>
Z	4	16
D <sub>calc</sub> (Mg/m <sup>3</sup> )	1.656 Mg/m <sup>3</sup>	1.677 Mg/m <sup>3</sup>
$\mu$ mm <sup>-1</sup>	2.748 mm <sup>-1</sup>	2.748 mm <sup>-1</sup>
Corrección por absorción	Analítica: medición de caras del cristal	Semi-empírica de equivalentes
Reflexiones Independientes	2449 [R(int) = 0.0408]	2434 [R(int) = 0.0295]
R	R1 = 0.0432 wR2 = 0.0545	R1 = 0.0277 wR2 = 0.0569
GOF	1.036	1.003

En las tablas 8 y 9 encontramos los ángulos de enlace así como las distancias de enlace para los espirociclos de germanio.

**Tabla 8.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para el compuesto GeOSN

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
S(1)-C(2)	1.761(3)	C(2)-S(1)-Ge(5)	92.98(11)
S(1)-Ge(5)	2.2395(9)	C(3)-C(2)-C(13)	120.0(3)
C(2)-C(3)	1.390(4)	C(3)-C(2)-S(1)	119.1(2)
C(2)-C(13)	1.392(4)	C(13)-C(2)-S(1)	120.8(3)
C(3)-C(16)	1.387(4)	C(16)-C(3)-C(2)	119.0(3)
C(3)-N(4)	1.388(4)	C(16)-C(3)-N(4)	121.8(3)
N(4)-H(4)	0.808(17)	C(2)-C(3)-N(4)	119.2(3)
N(4)-Ge(5)	1.834(3)	H(4)-N(4)-C(3)	114(3)
Ge(5)-S(6)	2.2040(9)	H(4)-N(4)-Ge(5)	129(3)
Ge(5)-S(12)	2.2053(9)	C(3)-N(4)-Ge(5)	116.6(2)
Ge(5)···O(9)	2.555(2)	N(4)-Ge(5)-S(6)	120.44(9)
S(6)-C(7)	1.811(3)	N(4)-Ge(5)-S(12)	113.69(9)
C(7)-C(8)	1.494(4)	S(6)-Ge(5)-S(12)	115.48(4)
C(8)-O(9)	1.429(3)	N(4)-Ge(5)-S(1)	91.92(8)
O(9)-C(10)	1.439(3)	S(6)-Ge(5)-S(1)	101.44(4)
C(10)-C(11)	1.477(4)	S(12)-Ge(5)-S(1)	109.35(4)
C(11)-S(12)	1.817(3)	C(7)-S(6)-Ge(5)	101.67(10)
C(13)-C(14)	1.379(4)	C(8)-C(7)-S(6)	111.7(2)
C(14)-C(15)	1.369(5)	O(9)-C(8)-C(7)	110.0(3)
C(15)-C(16)	1.369(4)	C(8)-O(9)-C(10)	113.6(2)
		C(8)-O(9)-Ge(5)	108.20(16)
		C(10)-O(9)-Ge(5)	108.83(16)
		O(9)-C(10)-C(11)	108.1(2)
		C(10)-C(11)-S(12)	113.1(2)
		C(11)-S(12)-Ge(5)	98.61(10)
		C(14)-C(13)-C(2)	119.9(3)
		C(15)-C(14)-C(13)	119.7(4)
		C(14)-C(15)-C(16)	121.0(4)
		C(15)-C(16)-C(3)	120.3(3)
		N(4)-Ge(5)···O(9)	168.44

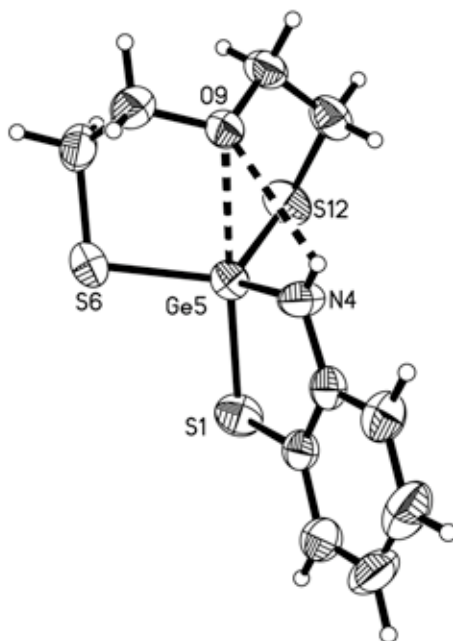
**Tabla 9.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para el compuesto GeSSN

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Ge-N	1.846(3)	N-Ge-S(2)	102.52(10)
Ge-S(1)	2.2048(10)	S(1)-Ge-S(2)	122.05(4)
Ge-S(2)	2.2140(10)	N-Ge-S(4)	109.39(10)
Ge-S(4)	2.2154(9)	S(1)-Ge-S(4)	117.34(4)
S(1)-C(2)	1.765(4)	S(2)-Ge-S(4)	110.02(4)
S(2)-C(7)	1.818(4)	C(2)-S(1)-Ge	94.17(12)
S(3)-C(8)	1.802(4)	C(7)-S(2)-Ge	101.81(13)
S(3)-C(9)	1.817(4)	C(8)-S(3)-C(9)	103.1(2)
S(4)-C(10)	1.825(4)	C(10)-S(4)-Ge	102.22(13)
N-C(1)	1.390(5)	C(1)-N-Ge	117.5(2)
N-H(1)	0.880(10)	C(1)-N-H(1)	115(3)
C(1)-C(6)	1.382(5)	Ge-N-H(1)	128(2)
C(1)-C(2)	1.405(5)	C(6)-C(1)-N	123.1(3)
C(2)-C(3)	1.392(6)	C(6)-C(1)-C(2)	119.2(3)
C(3)-C(4)	1.383(6)	N-C(1)-C(2)	117.7(3)
C(4)-C(5)	1.370(6)	C(3)-C(2)-C(1)	119.1(3)
C(5)-C(6)	1.374(6)	C(3)-C(2)-S(1)	122.1(3)
C(7)-C(8)	1.510(5)	C(1)-C(2)-S(1)	118.8(3)
C(9)-C(10)	1.501(5)	C(4)-C(3)-C(2)	120.6(4)
Ge...S(3)	3.055	C(5)-C(4)-C(3)	119.7(4)
		C(4)-C(5)-C(6)	120.7(4)
		C(5)-C(6)-C(1)	120.7(4)
		C(8)-C(7)-S(2)	113.7(3)
		C(7)-C(8)-S(3)	114.0(3)
		C(10)-C(9)-S(3)	111.3(3)
		C(9)-C(10)-S(4)	114.9(3)
		N-Ge...S(3)	166.99
		N-Ge-S(1)	91.73(9)

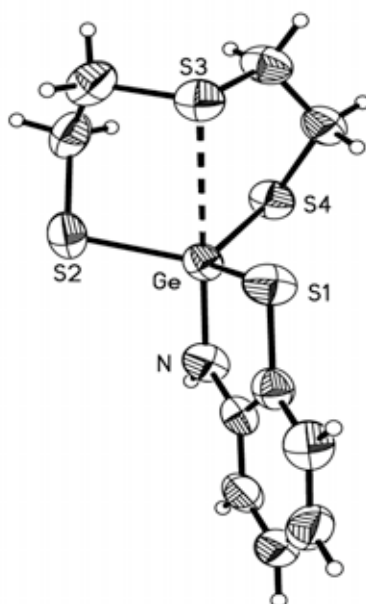


### 5.5.1 Estructura Moleculares

En las figuras 12 y 13 se presentan las estructuras moleculares de los sistemas espirocíclicos GeOSN y GeSSN, en donde podemos apreciar una interacción transanular en los dos compuestos entre el átomo aceptor (Ge) y el átomo donador (X= O, S).



**Figura 12.** Estructura Molecular del Compuesto GeOSN

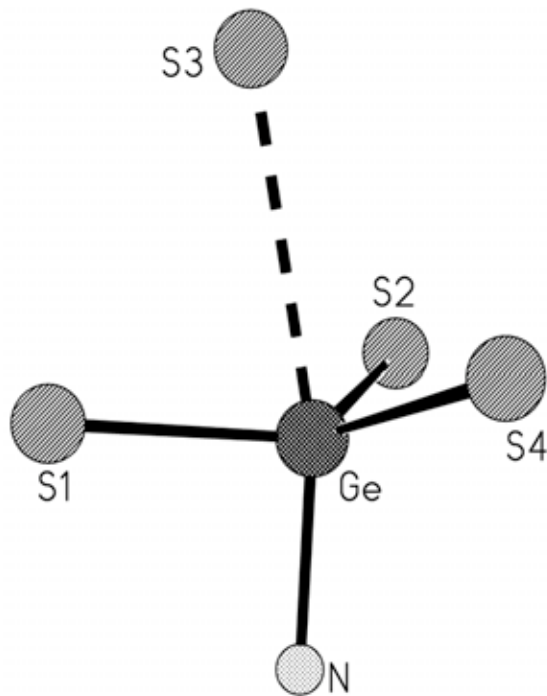


**Figura 13.** Estructura Molecular del Compuesto GeSSN

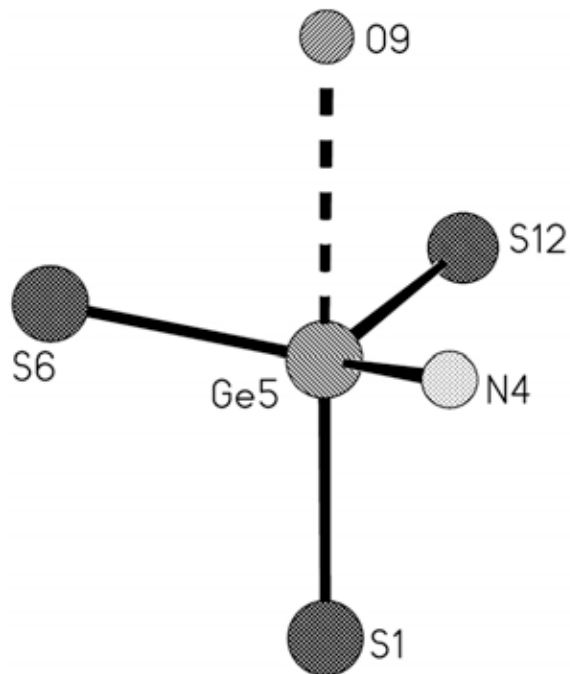
### 5.5.2 Geometría de coordinación alrededor del átomo de Ge

Las estructuras moleculares de los compuestos nos permiten observar que el número de coordinación para el germanio es de 5 en los dos casos, ya que el germanio presenta una interacción secundaria con oxígeno para el caso de GeOSN y con azufre en el caso de GeSSN. Por lo que la geometría corresponde a una bipirámide trigonal distorsionada en los dos compuestos. Esta geometría viene dada por los enlaces ecuatoriales a Ge de S(1), S(2) y S(4) y los enlaces axiales  $\text{Ge}\cdots\text{X}$  ( $\text{X}=\text{S}(3)$ );  $\text{Ge}-\text{R}_{\text{ax}}$  ( $\text{R}_{\text{ax}}=\text{N}$ ) para el compuesto GeSSN y para el compuesto GeOSN viene dada por los enlaces ecuatoriales a Ge de S(6), S(12) y N(4) y los enlaces axiales  $\text{Ge}\cdots\text{X}$  ( $\text{X}=\text{O}(9)$ );  $\text{Ge}-\text{R}_{\text{ax}}$  ( $\text{R}_{\text{ax}}=\text{S}(1)$ ). El intercambio del átomo en la posición axial  $\text{Ge}-\text{R}_{\text{ax}}$  ( $\text{R}_{\text{ax}}=\text{N}$ ) para GeOSN y  $\text{Ge}-\text{R}_{\text{ax}}$  ( $\text{R}_{\text{ax}}=\text{S}(1)$ ) para GeSSN podría atribuirse a la formación de un puente de hidrógeno intramolecular en el compuesto GeOSN, el cual tiene una distancia  $\text{O}(4)\cdots\text{H}(4)$  de 2.588 Å y un ángulo de enlace  $\text{N}(4)-\text{H}(4)\cdots\text{O}(9)$  de  $97.23^\circ$  que se forma a través del oxígeno (O(4)) transanular que ocupa una de las posiciones de coordinación axiales y el hidrógeno (H(4)) enlazado al nitrógeno del ligante exocíclico.

Si los datos sobre el puente de hidrógeno intramolecular encontrados en el compuesto GeOSN se comparan con los encontrados en la literatura<sup>28</sup>, podemos inferir que esta interacción corresponde con un puente de hidrógeno fuerte. La figura 12 nos muestra el puente de hidrógeno intramolecular para GeOSN y la ausencia de ésta interacción en el caso GeSSN en la figura 13. En las figuras 14 y 15 se presentan esquemas de las geometrías de coordinación correspondientes a cada compuesto.



**Figura 14.** Geometría alrededor del átomo de Ge en GeSSN



**Figura 15.** Geometría alrededor del átomo de Ge en GeOSN

Para valorar la posición de nuestras geometrías de coordinación en la trayectoria propuesta tetraedro  $\leftrightarrow$  bipirámide trigonal utilizamos la diferencia de la suma de ángulos  $\Delta\Sigma(\theta) = \Sigma\theta_{ec} - \Sigma\theta_{ax}$  cuyos valores se presentan en la tabla 10. Se tiene la referencia de los valores de  $\Delta\Sigma(\theta)$  que para un tetraedro perfecto es de  $0^\circ$  y para una bipirámide trigonal perfecta debe ser  $90^\circ$ , en el caso de GeOSN tenemos un valor de  $46.89^\circ$  y para GeSSN de  $45.95^\circ$ , por lo que se encuentran ligeramente por encima del valor promedio de  $45^\circ$  y que en estos dos casos corresponden a una BPT distorsionada. Con el fin de hacer un estudio comparativo en la fuerza del enlace transanular se calculan los órdenes de enlace de Pauling para los germocanos sintetizados, en la tabla 11 se enlistan esos valores de OE junto con los parámetros estructurales más importantes para los compuestos sintetizados y algunos análogos relacionados. Así la mayor fuerza del enlace  $\text{Ge}\cdots\text{X}$  en GeOSN corresponde al mayor valor de  $\Delta\Sigma(\theta)$  y de  $\text{X}\cdots\text{M}-\text{R}_{ax}$ .

**Tabla 10.** Ángulo del enlace transanular y suma de ángulos

Compuesto	$\text{Ge}\cdots\text{X}$	$\text{OE}(\text{Ge}\cdots\text{X})$	$\text{X}\cdots\text{M}-\text{R}_{ax}$ ( $^\circ$ )	$\Delta\Sigma(\theta)$ ( $^\circ$ )
GeOSN	2.55	0.11	168.44	46.89
GeSSN	3.05	0.075	166.99	45.95

**Tabla 11.** Parámetros estructurales para los germocanos sintetizados y análogos relacionados.

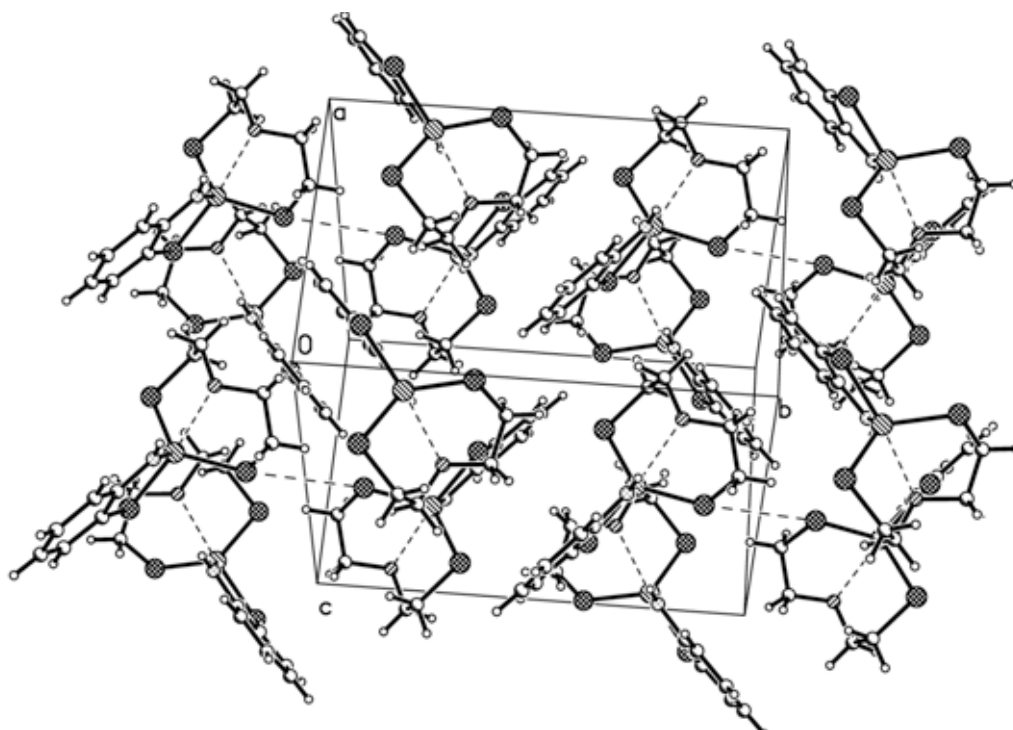
Compuesto	$d(\text{Ge}\cdots\text{X})\text{\AA}$	$\text{OE}(\text{Ge}\cdots\text{X})^*$	$d(\text{M}-\text{R}_{ax})\text{\AA}$	$\text{OE}(\text{Ge}-\text{R}_{ax})^*$
GeOSN	2.555	0.11	(S) 2.239	1.07(S)
GeSSN	3.055	0.075	(N) 1.846	0.78(N)
$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{GeSO}(\text{C}_2\text{H}_4)$	2.492	0.14	(O) 1.806	1.27
$\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{GeSO}(\text{C}_2\text{H}_4)$	2.842	0.15	(O) 1.796	1.3
$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Ge}(\text{SCH}_2)_2$	2.616	0.09	(S) 2.226	1.11
$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{GeCl}_2$ , (moléculas a y b)	2.36 2.39	0.21 0.2	2.21 2.20	0.99 1.02
$\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{GeCl}_2$	3.01	0.08	2.208	1

\*= Orden de enlace de Pauling:  $\text{OE} = 10^{-1.41(\Delta d)}$ ,  $\Delta d = (d_{\text{exp}} - \Sigma r_{\text{cov}})$ ,  $d_{\text{std}} = \Sigma r_{\text{cov}}$ ;  $d_{\text{std}} \text{ Ge-O} = 1.88 \text{\AA}$ ,  $\text{Ge-S} = 2.26 \text{\AA}$ ; a= ortorrómbico; b= triclinico, (GeOSN,  $\text{R}_{ax}=\text{S}$ ); (GeSSN,  $\text{R}_{ax}=\text{N}$ )

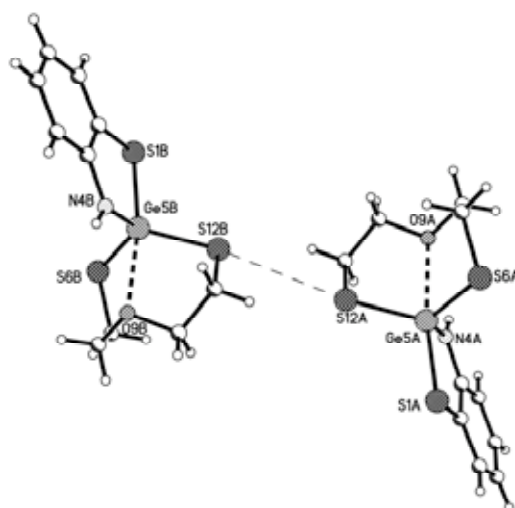
Observamos que nuestros sistemas GeOSN y GeSSN se comportan con una influencia antitrans lo que contradice la idea aceptada generalmente, donde un acortamiento en el enlace Ge-R<sub>ax</sub> tendría como consecuencia un aumento en la distancia del enlace Ge...X (influencia *trans*). Para el caso de GeOSN el ángulo (168.44°) es mayor que para GeSSN (166.99°) (ver Tabla 10), siendo también mayores los OE Ge-R<sub>ax</sub> y Ge...O,

### 5.5.3 Estructura cristalina

En la figura 16 podemos apreciar la estructura cristalina para el compuesto GeOSN en donde encontramos la existencia de una interacción azufre-azufre entre dos moléculas vecinas (interacción intermolecular). La celda consta de 4 moléculas. En la figura 17 se puede apreciar esta interacción.



**Figura 16.** Estructura cristalina para el compuesto GeOSN (interacciones S-S)

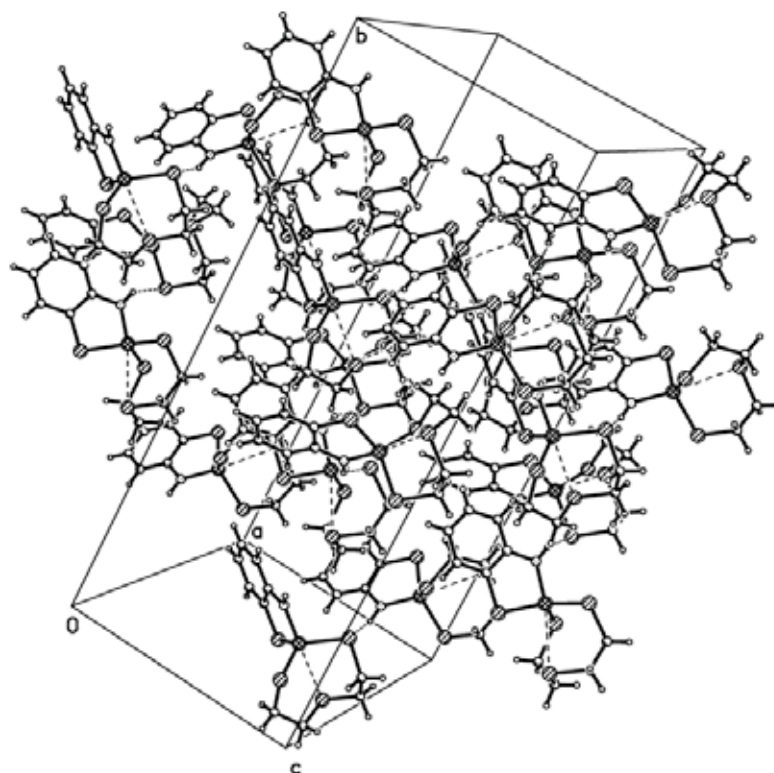


**Figura 17.** Interacción S-S

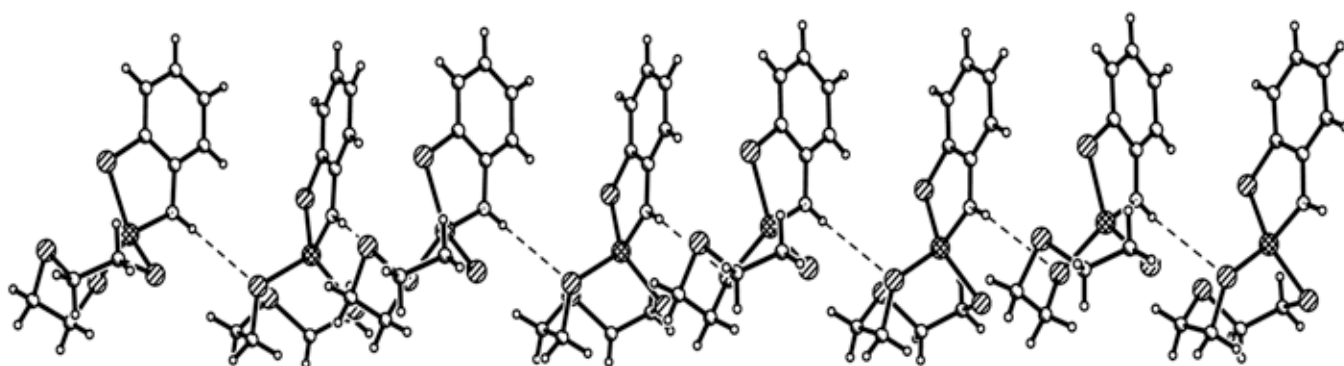
En la figura 18 tenemos la estructura cristalina para el compuesto GeSSN en el cual apreciamos la existencia de una interacción intermolecular entre el hidrógeno que se encuentra enlazado al nitrógeno del ligante exocíclico y un azufre ecuatorial de otra molécula (N-H...S). En la tabla 13 aparecen las distancias para esta interacción. En la figura 19 se muestra esta interacción que da lugar a una estructura de tornillo entre las moléculas.

**Tabla 13.** Distancias y ángulos para el puente de hidrógeno en GeSSN

N-H...S	d(N-H) Å	d(H...S) Å	d(N...S) Å	(°) N-H(1)...S(2)
N-H(1)...S(2)	0.880(10)	2.86(3)	3.552(3)	137 (3)



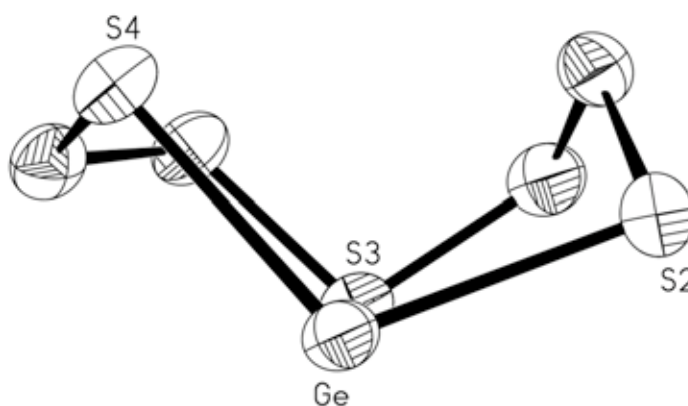
**Figura 18.** Estructura cristalina para el compuesto GeSSN



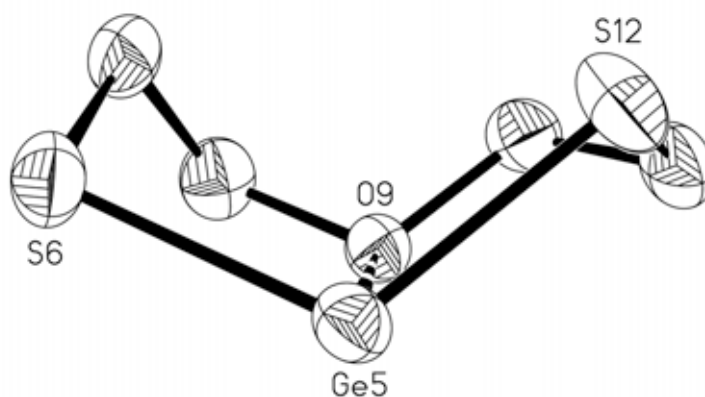
**Figura 19.** Interacción de tornillo N-H...S

#### 5.5.4 Conformación del anillo de 8 miembros

En las figuras 20 y 21 se presentan las conformaciones de los anillos de ocho miembros para los dos germocanos sintetizados, estos adoptan una conformación de bote-silla, conformación que adoptan los germocanos análogos presentados en la tabla 12.



**Figura 20.** Conformación de Silla-Bote para el anillo de 8 miembros del compuesto GeSSN

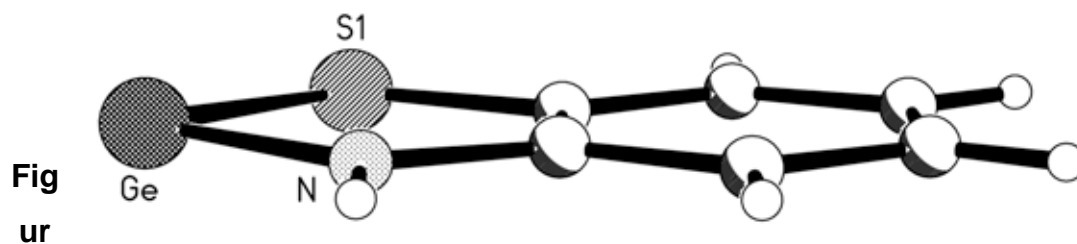


**Figura 22.** Conformación de Bote-Silla para el anillo 8 miembros de compuesto GeOSN



### 5.5.5 Conformación del anillo de 5 miembros

El anillo de 5 miembros presenta una geometría plana como era de esperarse por la presencia del anillo aromático rígido del grupo benzo.



a 23. Anillo de 5 miembros plano

## 6. Conclusiones

- Se lograron sintetizar y caracterizar cuatro metalocanos del tipo espirocíclico: dos germocanos (GeOSN y GeSSN) y dos estanocanos (SnOSN y SnSSN).
- Se lograron obtener cristales adecuados de los germocanos para su estudio por difracción de rayos-X de monocristal. En los dos casos observamos una geometría de coordinación de bipirámide trigonal distorsionada que está casi en el medio entre una BPT ideal y un tetraedro ideal, con un enlace transanular con el átomo X del anillo de 8 miembros.
- Ambos gemocanos presentan un átomo diferente en posición axial, En el caso GeOSN el átomo en posición axial es nitrógeno y para el caso GeSSN es azufre. Esto puede atribuirse a la formación de un puente de hidrógeno intramolecular O...H-N en GeOSN y que no se puede presentar en el otro compuesto.
- En los dos compuestos existen interacciones intermoleculares, para GeSSN hay una interacción con el hidrógeno del nitrógeno y un átomo de azufre de una molécula vecina. En el caso del compuesto GeOSN hay una interacción azufre –azufre entre dos moléculas vecinas.
- En los germocanos sintetizados se puede ver que la fuerza del enlace transanular es mayor cuando X = O (compuesto GeOSN) y no cuando es azufre (compuesto GeSSN) como sucede comúnmente en germocanos análogos. Este hecho también sucede en los germocanos precursores GeO y GeS.
- De acuerdo al modelo propuesto de 3c-4e el enlace transanular X...Ge-R<sub>ax</sub> causan la pentacoordinación del átomo de germanio por lo que en cuanto mayor sea la fuerza de estos enlaces mayor será el

acercamiento a la geometría final de la trayectoria de reacción que es la bipirámide trigonal ideal.

- De acuerdo con el desplazamiento en RMN de  $^{119}\text{Sn}$  en los compuestos  $\text{SnOSN}$  y  $\text{SnSSN}$ , el átomo de estaño en los dos compuestos se encuentra pentacoordinado (-21.34,-18.01), por lo que se propone que la interacción transanular se encuentra presente en estos dos compuestos en disolución.

## 7. Bibliografía

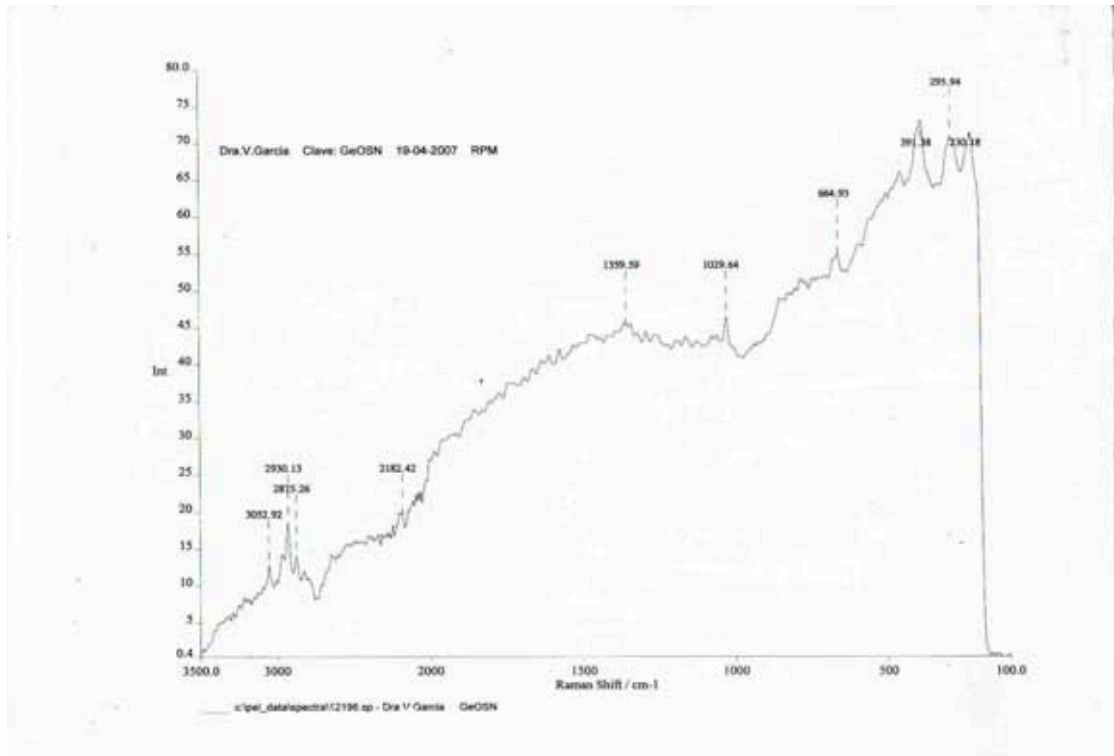
1. Moss G.P., *Pure. Appl. Chem.* **1999**, 71, 531-538.
2. Powell W.H., *Pure. Appl. Chem.* **1983**, 55, 409-416.
3. IUPAC, *Nomenclature of Organic Chemistry, Sections A,B,C,D,E,F and H*, 1979, Pergamon Press, Oxford, **1979**.
4. IUPAC, *A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds, Recommendations 1993*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1993.
5. Cea-Olivares R., García-Montalvo V., Muñoz-Hernandez M.A., Jiménez-Sandoval O. *Main Group Chem. News.* **1996**, 4, 20.
6. Kolb U., Beuter M., Dräger M. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4522.
7. Guttman H.J., Dräger M. *J. Organomet. Chem.* **1981**, 212, 171.
8. Kolb U., Beuter M., Gerner M., Dräger M. *Organometallics.* **1994**, 13, 4413.
9. González Montiel S. Estudio estructural de dibenzometalocinas conteniendo elementos de los grupos 14 y 15: efectos estructurales ocasionados por una interacción intramolecular transanular donador-aceptor. Tesis de doctorado. UAEH. **2007**.
10. Beuter M., Kolb U., Zickgraf A., Brau E., Bletz M., Dräger M. *Polyhedron*, **1997**, 16, 4005.
11. Jung O. S., Jeong J. H., Sohn Y. S., *Organometallics*, 1991, 10, 761.
12. Dräger M., *J. Organomet. Chem.* **1983**, 251, 209.
13. Swisher R. G., Holmes R. R. *Organometallics*, **1984**, 3, 365.
14. Cea-Olivares R., García-Montalvo V, Moya-Cabrera M. *Coordination Chemistry Reviews.* **2005**, 249, 859-872
15. Dräger M., Kleiner N., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 522, 48.
16. Bondi A. *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.
17. Iwaoka M., Komatsu H., Katsuda T., Tomoda S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5309.
18. Dräger M. *Chem. Ber.* **1975**, 108, 1712.
19. Thompson T., Pastor S.D., Rhis G. *Inorg. Chem*, **1999**, 38, 4163.

20. Jolly, W.L. *The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds*. Prentice Hall, U.S.A. 1970. p.p. 114-121.
21. Dräger M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 428, 243.
22. Engler R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 406, 74.
23. Pretsch C., Seibl S. *Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds*. Springer-Verlag, Berlin. 1989.
24. Goetze H.J. *Spectrochimica acta* **1980** 36 A 45-58.
25. Holeček J., Nádvorník M., Handl K., Lyčka A. *Organomet. Chem.* **1986**, 315, 299-308.
26. [http://organica.freehostia.com/file.php/3/RMN\\_IV\\_2007-08.pdf](http://organica.freehostia.com/file.php/3/RMN_IV_2007-08.pdf)
27. Bhogala B. R., Vishweshwar P., Nangia A. *Crystal Growth & Design*, **2005**, 1271-1281.
28. González-Montiel S., Andrade-López N., García-Montalvo V., Cogordan J.A., Alvarado-Rodríguez J.G. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 23,4752-4760.
29. Marchand A., Forel M.H. *J. Organomet. Chem.* 1978, 156, 341-358.

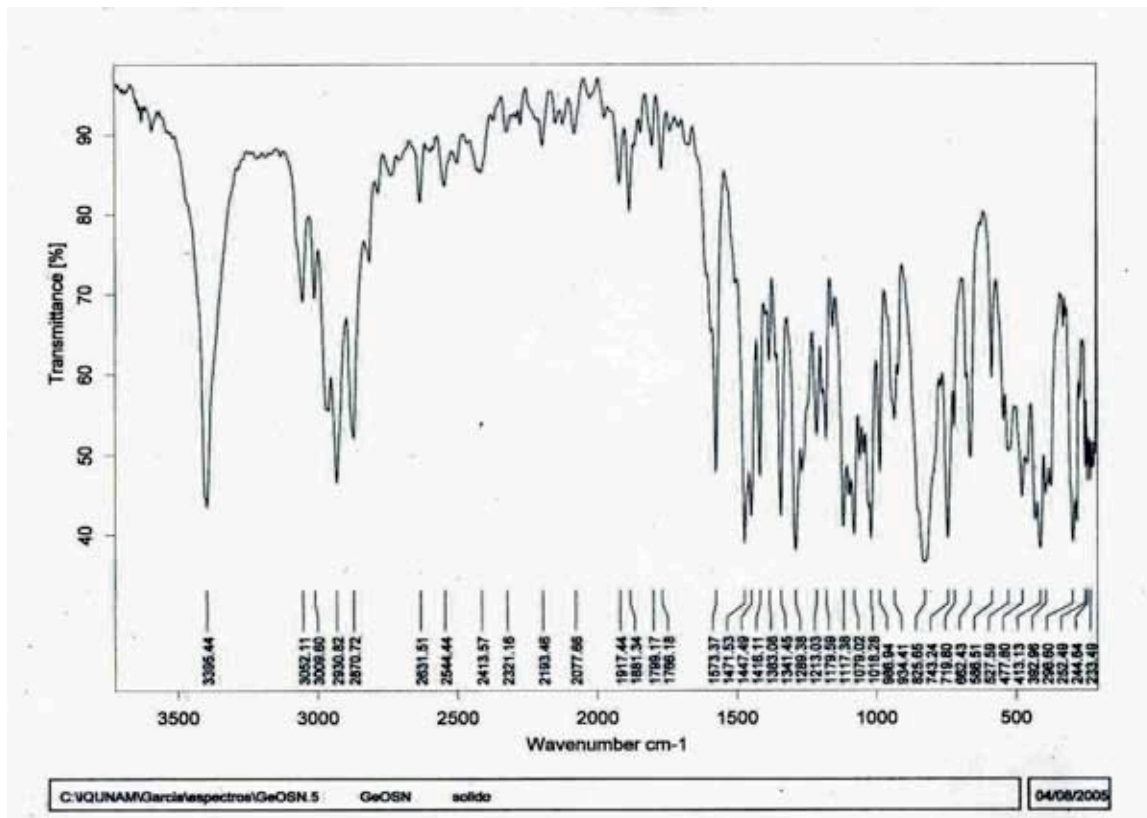
## 8. Apendice de Espectros

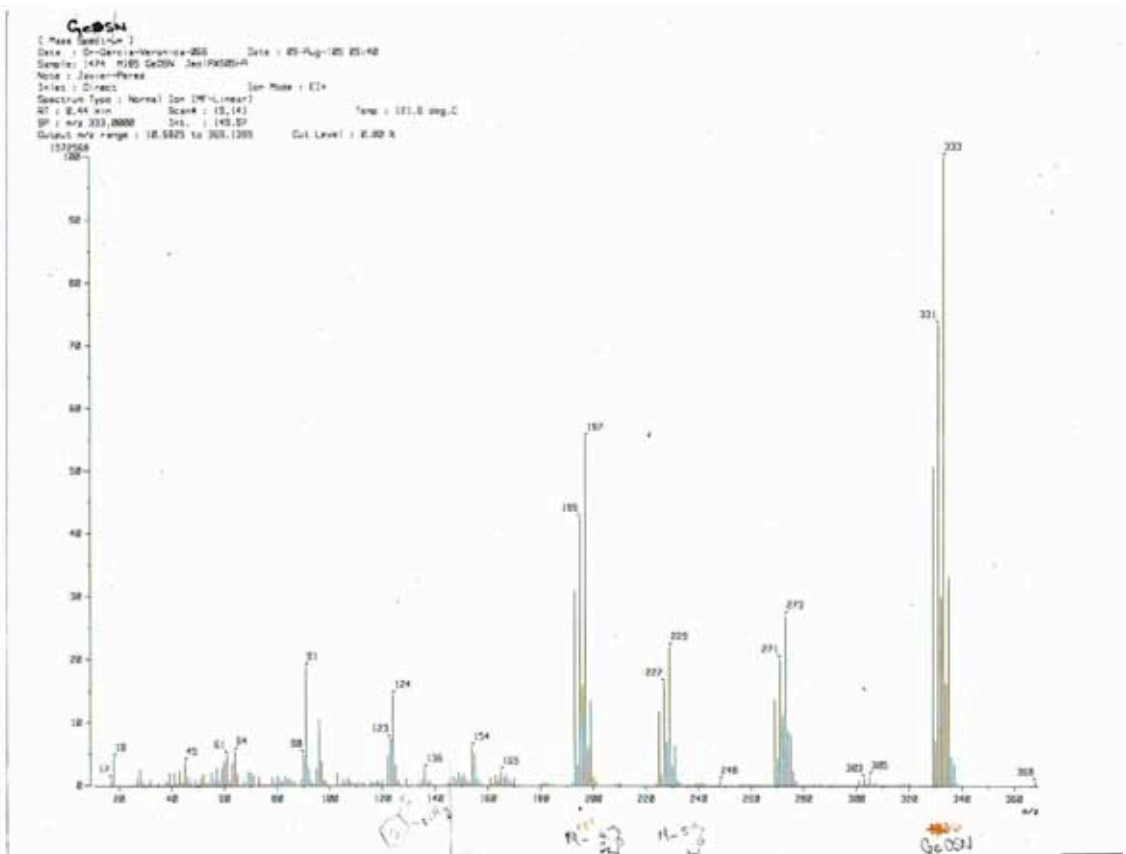
### 8.1 Espectros para el compuesto GeOSN

#### Raman

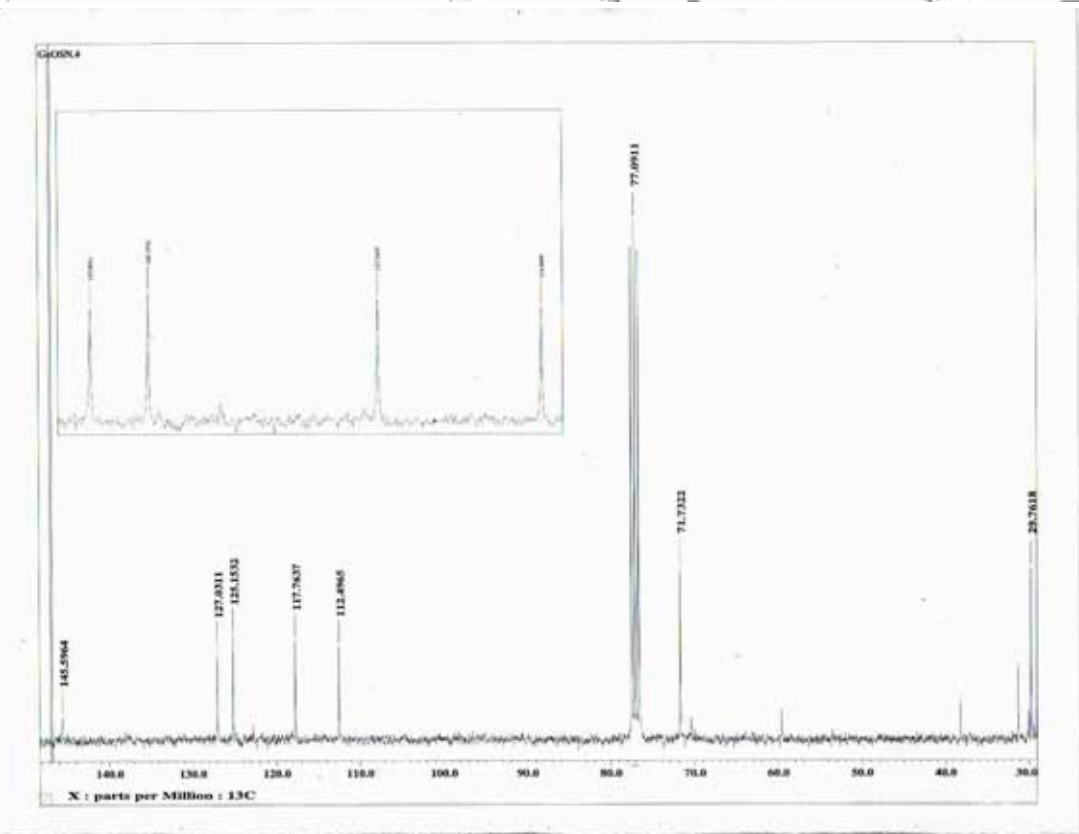


#### IR



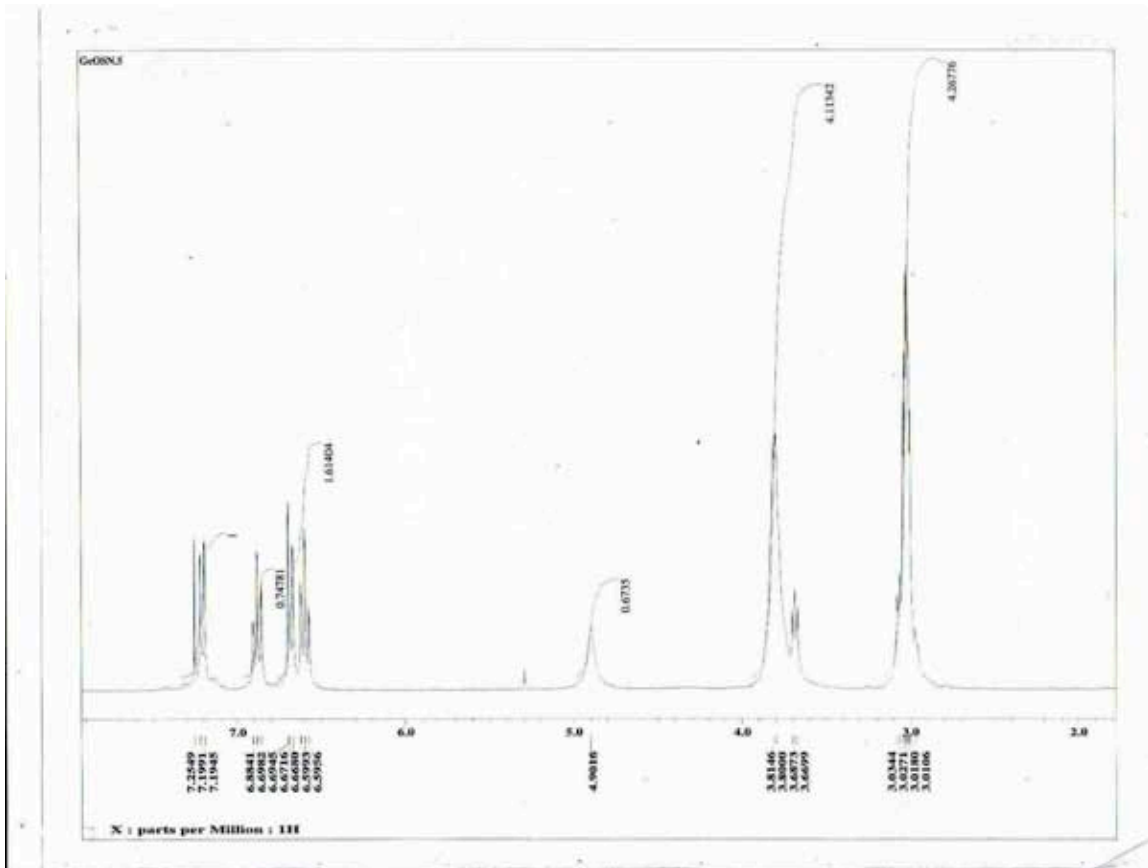


Masas

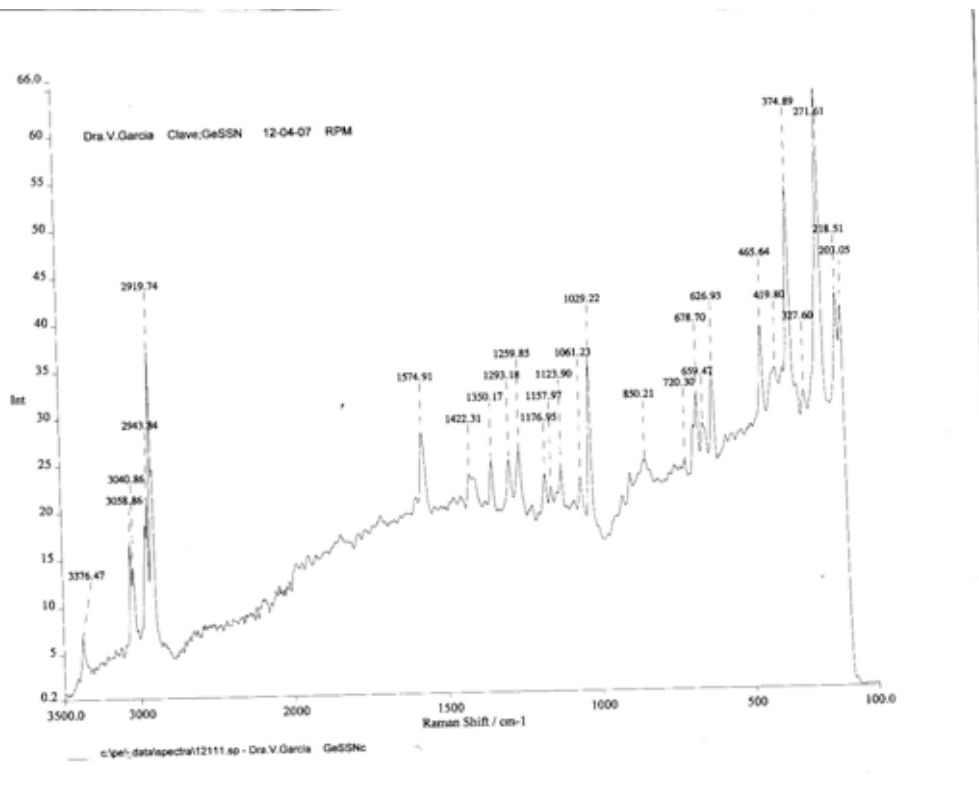


<sup>13</sup>C

<sup>1</sup>H

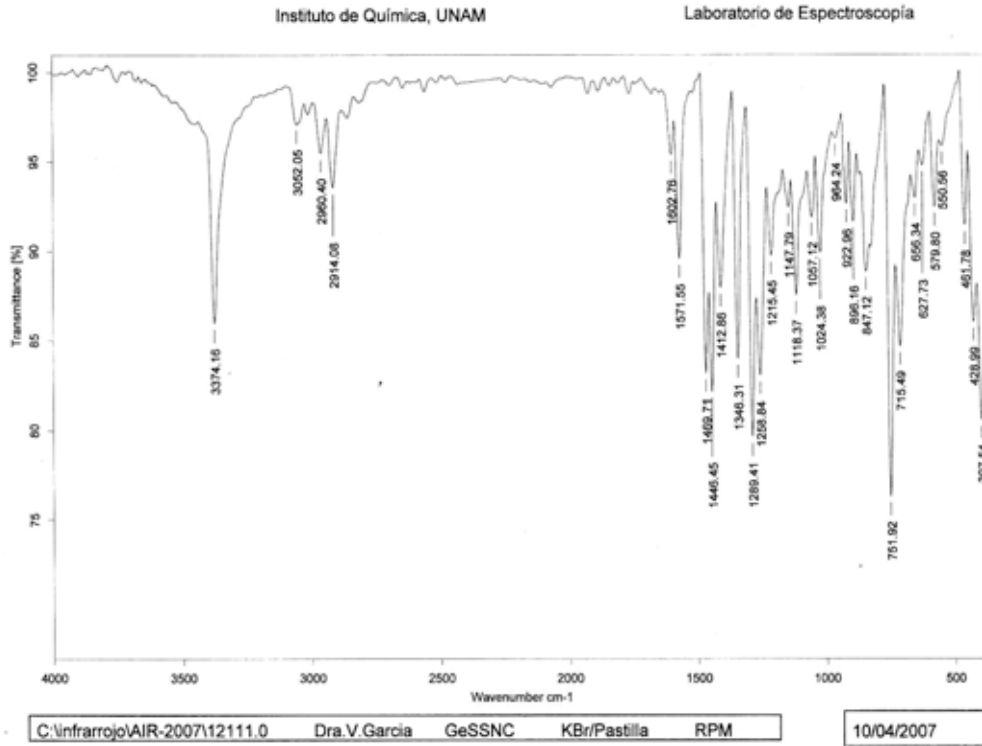


## 8.2. Espectros para el compuesto GeSSN Raman

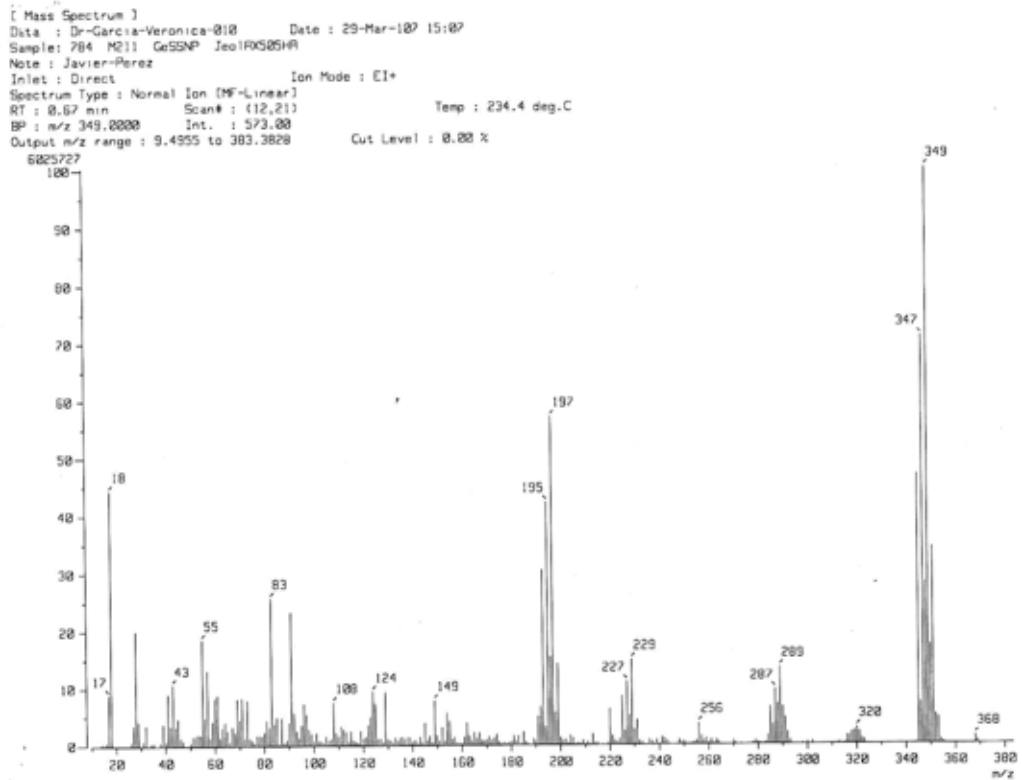




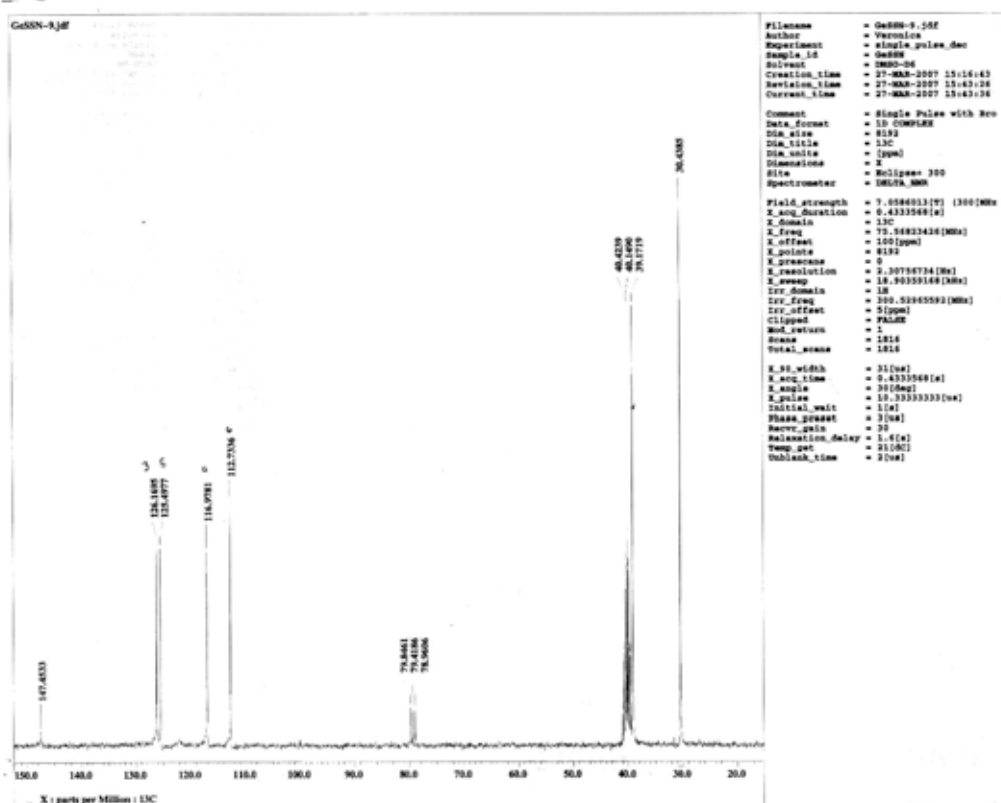
# IR



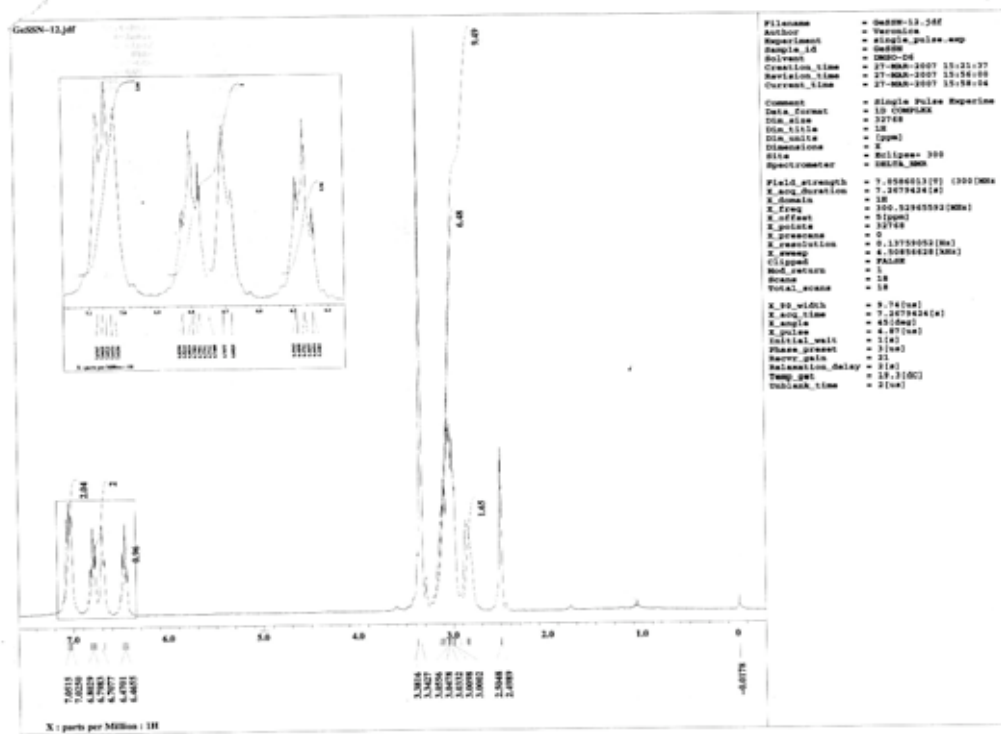
# Masas



<sup>13</sup>C

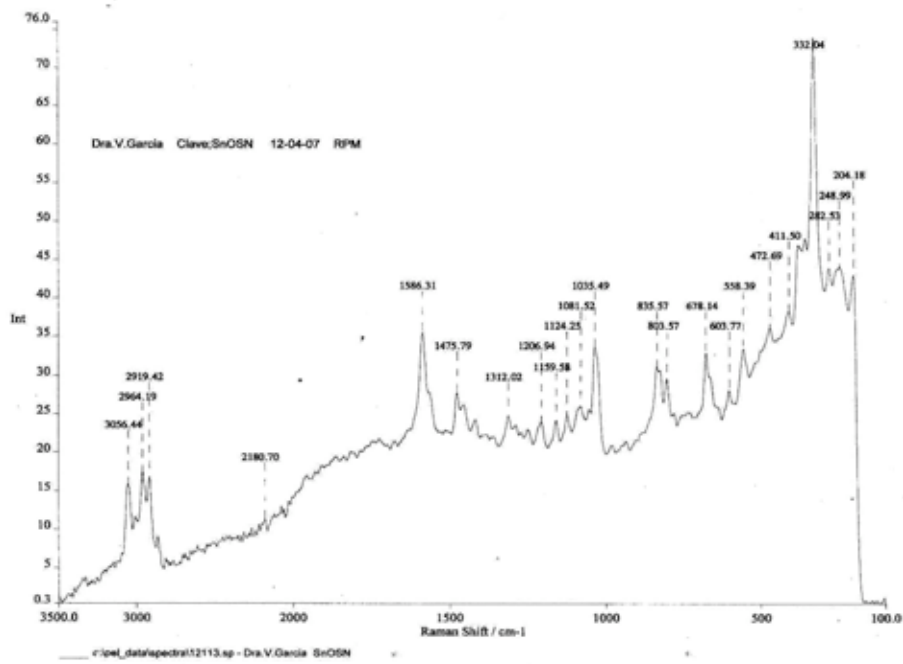


<sup>1</sup>H

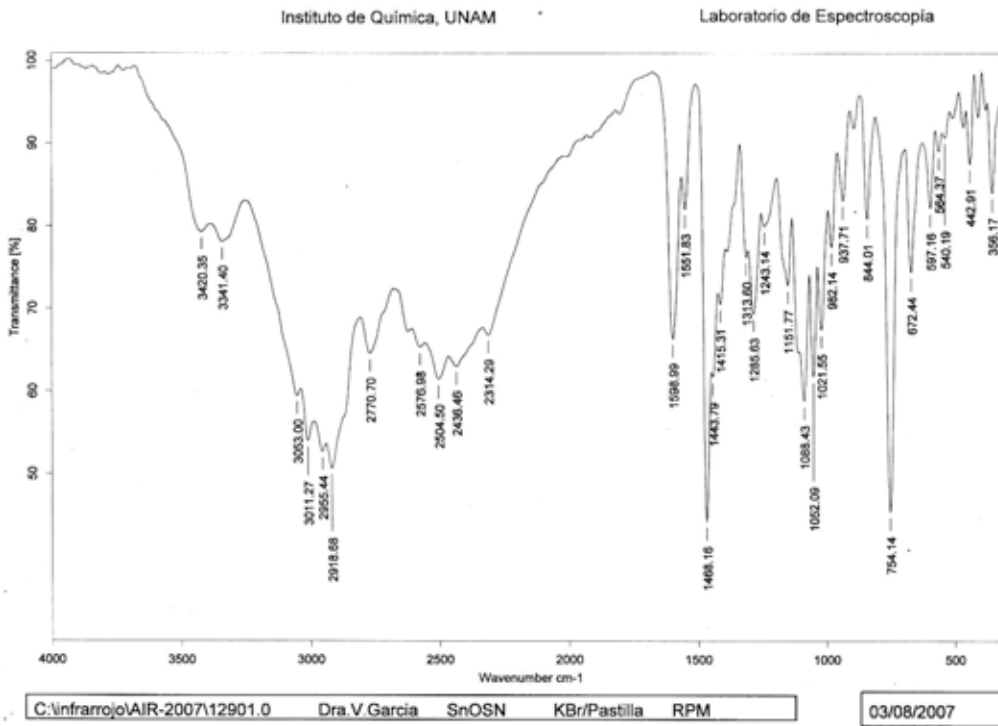


### 8.3 Espectros para el compuesto SnOSN

#### Raman

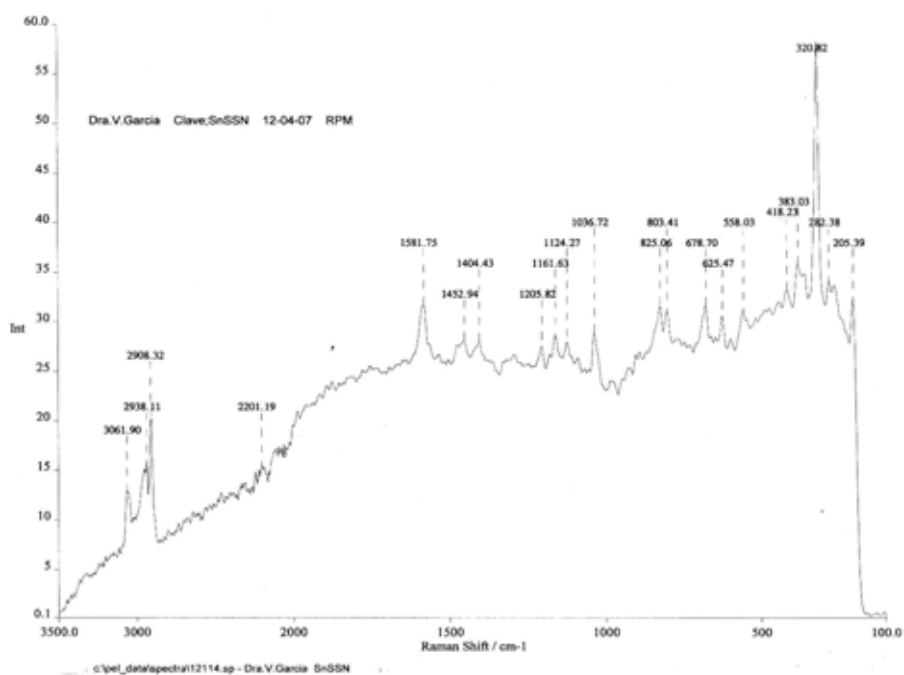


#### IR

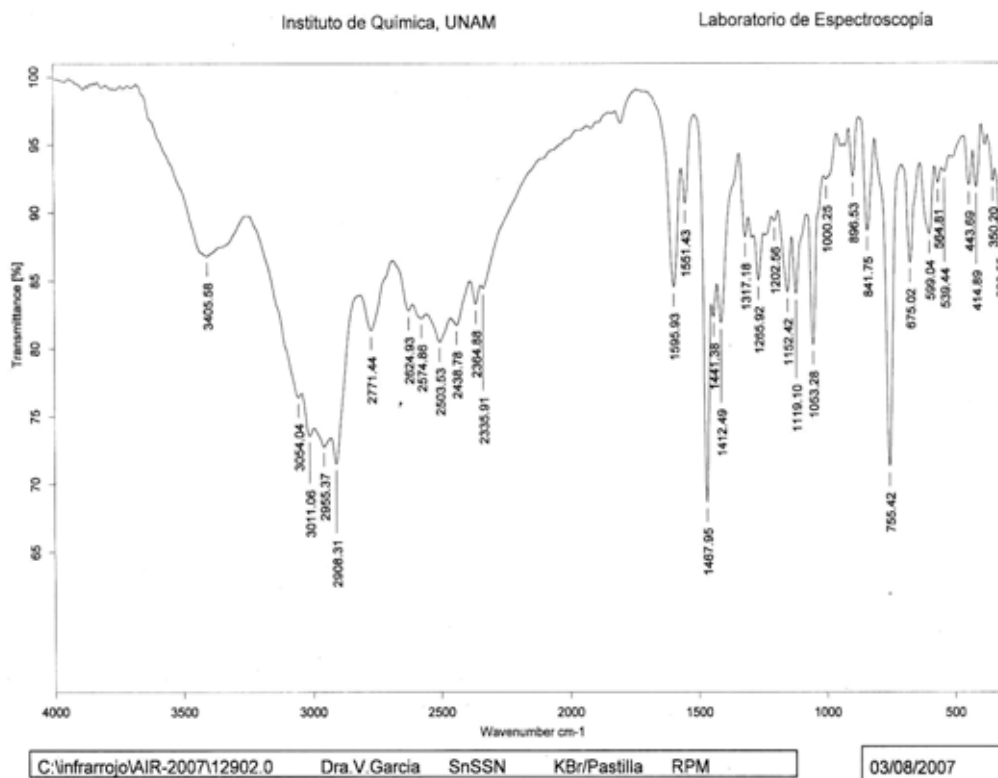




## 8.4 Espectros para el compuesto SnSSN Raman

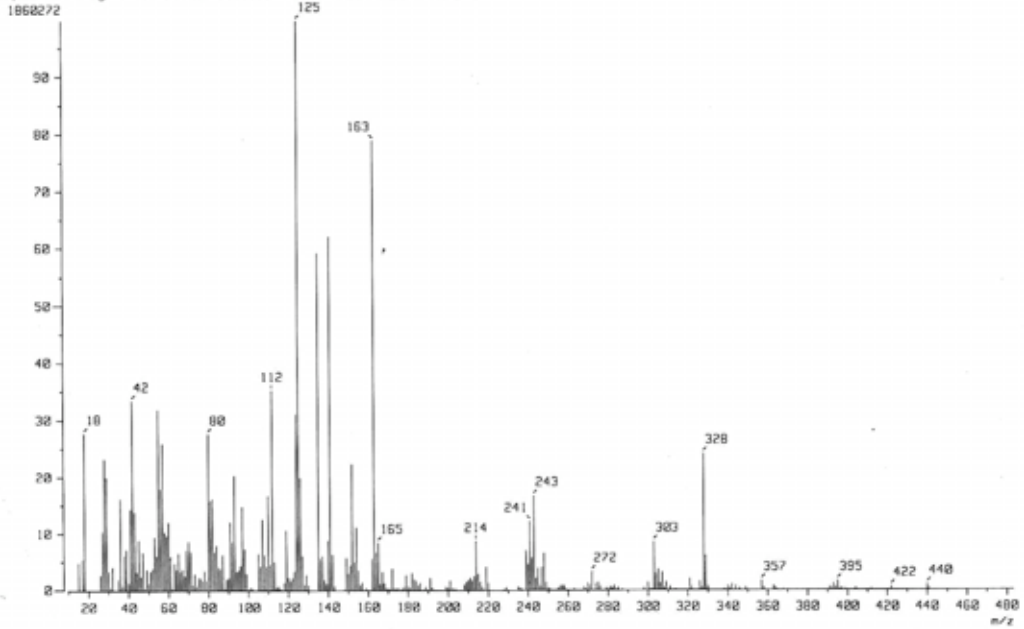


## IR

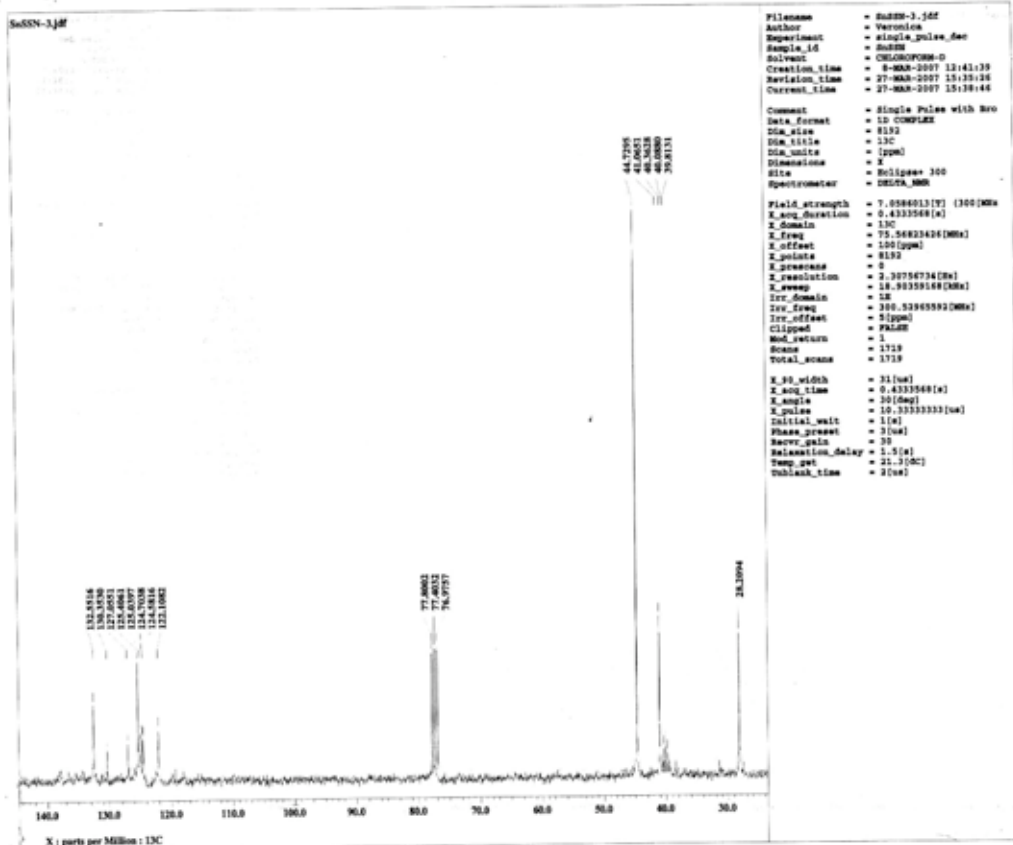


# Masas

[ Mass Spectrum ]  
 Data : Dr-Garcia-Veronica-852 Date : 06-Mar-187 11:49  
 Sample: 592 M289 SnSSN Jco1RX585HR  
 Note : Javier-Perez  
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+  
 Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]  
 RT : 8.81 min Scan# : 19,29 Temp : 194.4 deg.C  
 BP : m/z 125.0000 Int. : 177.92  
 Output m/z range : 9.4955 to 483.8861 Cut Level : 0.00 %



# <sup>13</sup>C



```

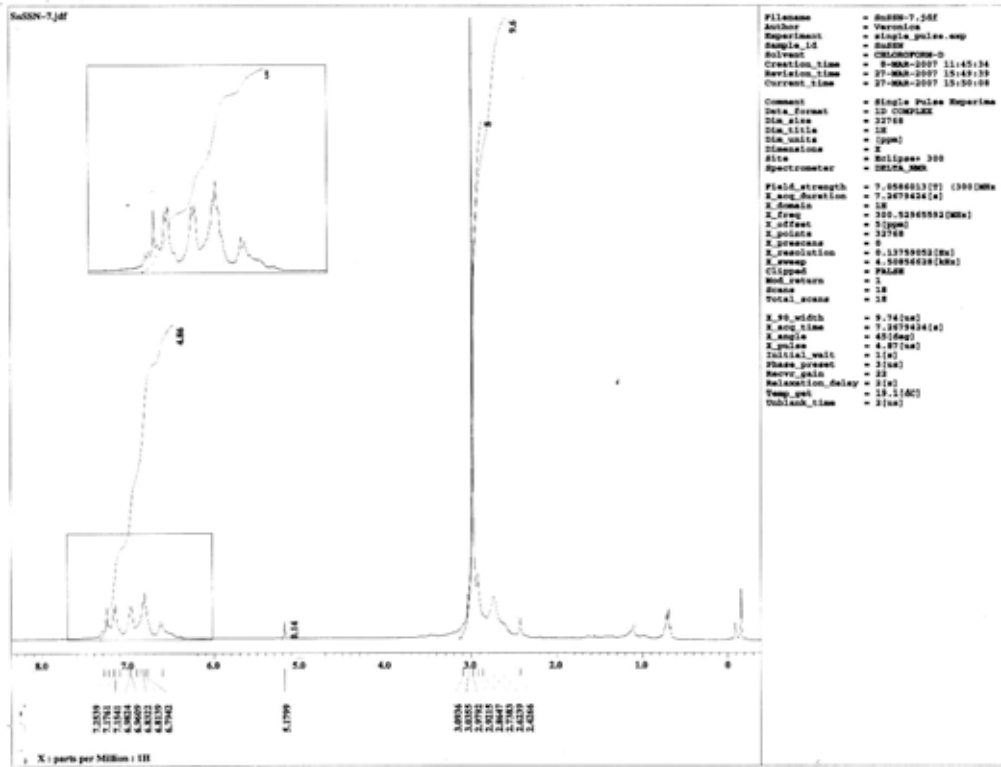
File Name      = 58289-3-jdf
Author        = Veronica
Experiment    = single_pulse_dec
Sample ID     = 8038
Solvent       = CHCl3/CDCl3
Creation Time = 8-MAR-2007 12:41:39
Revision Time = 27-MAR-2007 15:33:26
Current Time  = 27-MAR-2007 15:39:44

Comment       = Single Pulse with 90
Data Format    = 1D COMPLEX
Data Size     = 8192
Data Title    = 13C
Data Units    = [ppm]
Dimension(s)  = 1
Size          = 8192pts/300
Spectrometer  = VISTA_300

Field Strength = 7.0564013 [V] (100 MHz)
F1 Acq Duration = 0.4333548 [s]
F2 Domain      = 130
F1 Freq        = 75.5682142 [MHz]
F1 Offset      = 100 [ppm]
F2 Points      = 8192
F1 Processed   = 0
F2 Resolution  = 2.30756734 [Hz]
F1 Sweep       = 18.93359148 [MHz]
F1 F2 Domain   = 13
F1 F2 Sweep    = 300.32945582 [MHz]
F1 F2 Offset   = 5 [ppm]
Clipped       = FALSE
Mod Return    = 1
Scans         = 1719
Total Acq     = 1719

X19 Width     = 31 [us]
X19 Acq Time  = 0.4333548 [s]
X19 Angle     = 30 [deg]
X19 Pulse     = 10-33333333 [us]
Initial Wait  = 1 [s]
Phase Preset  = 3 [us]
Recvr Gain    = 30
Relaxation Delay = 1.5 [s]
Temp Set      = 21.3 [degC]
Cuback Time   = 2 [us]
  
```

<sup>1</sup>H



<sup>13</sup>C

