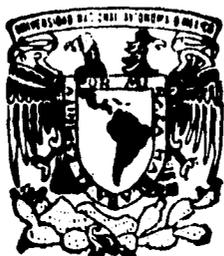


78  
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

COMPETENCIA ENTRE LOS ENLACES  
SECUNDARIOS TRANSANULARES Y EXOCICLICOS  
EN BUTADITIOESTANOCANOS

TESIS MANCOMUNADA  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
Q U I M I C A  
P R E S E N T A N :  
LUZ ADRIANA GOMEZ ORTIZ  
ROSANA ELENA FERRARI ZIJLSTRA



MEXICO, D. F.

1996

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



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. Lena Ruiz Azuara  
*VOCAL:* Prof. Rafael Moreno Esparza  
*SECRETARIO:* Prof. Raymundo Cea Olivares  
*1er. SUPLENTE:* Prof. Jacobo Gómez Lara  
*2do. SUPLENTE:* Prof. Plinio Sosa Fernández

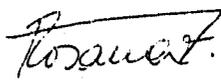
**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Laboratorio 2-3  
*Instituto de Química*  
UNAM

**ASESOR DEL TEMA:**

  
Dr. Raymundo Cea Olivares

**SUSTENTANTES:**

  
Rosana Elena Ferrari Zijlstra

  
Luz Adriana Gómez Ortiz

*En memoria de Fernando Estrada González.*

Por lo que las palabras no pueden decir.

## EL PLACER DE SERVIR

TODA LA NATURALEZA ES UN ANHELO DE SERVICIO.  
SIRVE LA NUBE, SIRVE EL VIENTO, SIRVE EL SACRO.  
DONDE HAYA UN ÁRBOL QUE PLANTAR, PLÁNTALO TÚ;  
DONDE HAYA UN ERROR QUE ENMENDAR, ENMIÉNDALO TÚ;  
DONDE HAYA UN ESFUERZO QUE TODOS ESQUIVAN, ACÉPTALO TÚ.  
SÉ EL QUE APARTÓ LA PIEDRA DEL CAMINO, EL ODIIO  
ENTRE LOS CORAZONES Y LAS DIFICULTADES DEL PROBLEMA.  
HAY ALEGRÍA DE SER SANO Y DE SER JUSTO; PERO HAY,  
SOBRE TODO, LA HERMOSA ALEGRÍA DE SERVIR.  
¡QUÉ TRISTE SERÍA EL MUNDO SI TODO EN EL  
ESTUVIERA HECHO, SI NO HUBIERA UN ROSAL QUE PLANTAR,  
UNA EMPRESA QUE EMPRENDERI...  
PERO NO CAIGAS EN EL ERROR DE QUE SÓLO SE  
HACE MÉRITO CON LOS GRANDES TRABAJOS. HAY PEQUEÑOS  
SERVICIOS QUE SON BUENOS SERVICIOS: ADORNAR UNA MESA,  
ORDENAR UNOS LIBROS, PEINAR A UNA NIÑA.  
AQUÉL ES EL QUE CRITICA, ÉSTE ES EL QUE DESTRUYE,  
TÚ SÉ EL QUE SIRVE. EL SERVIR NO ES TAREA SÓLO DE SERES  
INFERIORES. DIOS, QUE DA EL FRUTO Y LA LUZ, SIRVE.  
PUDIERA LLAMARSELE ASÍ: EL QUE SIRVE  
Y TIENE UNOS OJOS FIJOS EN NUESTRAS MANOS  
Y NOS PREGUNTA CADA DÍA: ¿SERVISTE HOY? ¿A QUIÉN?  
¿AL ÁRBOL, A TU AMIGO, A TU MADRE?

*Gabriela Mistral*

*Sólo una vida vivida para los demás, vale la pena vivirla.*

*Albert Einstein*

## Dedicatoria

*(de Rosana)*

Me dijeron que un trabajo científico no es inspirado por la gente... **pero, mi persona, y por lo tanto, este trabajo, se debe a esta gente...** a su contacto. Cada persona que conozco, con la que he compartido, contribuye a mi edificación. Creo que ésta es la oportunidad de mencionarlos, y agradecerles las hermosas experiencias que dejaron huella en mí... pero no puedo decir todo lo que ellos han significado, porque esto se convertiría en una tesis en humanidades (bueno, mi vocación reprimida en sociología y psicología).

\* *A la memoria de Oliverio Ruiz Muñoz, que me orientó hacia el área científico-tecnológica, en mis constantes indecisiones vacacionales, y me es ejemplo de integridad.*

\* *A la memoria de Fernando Estrada González, que ha sido de gran inspiración para la excelencia académica, la preocupación social, y el iniciador de mi inquietud para el cambio de carrera de Q.F.B. a Química.*

A papá, por enfrentarme ante la decisión de mi vocación de "historiadora o profeta", es decir, docente o investigadora.

A mamá, por consentirme tanto que nunca tuve que distraerme de los estudios.

A Eduardo, mi hermanito, por quererme a pesar de nuestras diferencias y similitudes.

A mi familia, que desde tan lejos, me hace sentir su amor y preocupación.

*A tanta gente...*

(Algunos nombres se repetirían, sería justo mencionarlos cada vez, pero si de por sí creo que es mucho rollo... ocuparía más espacio.)

Por supuesto, a **Adriana**, que ha compartido conmigo tantas indecisiones, decisiones, su *nombre* y ESTE TRABAJO, pero sobre todo, una entrañable amistad.

A **Lety**, porque siempre me ha entregado su amistad, conocimientos, ayuda... tantos aventones a la puerta de mi casa, por perdonar faltas de cortesía y de memoria... y por echarme porras, y sobre todo, por ser nuestro apoyo en tierra, mientras nosotras, Adriana y yo, andábamos en la Luna.

A la UNAM, porque, no importando mi nacionalidad, me proveyó de la mejor educación en el área, y de innumerables amigos:

Todos los excelentes profesores que además de eso, se convirtieron en verdaderos amigos: Adelita Castillejos, Cesar Rincón (que me concedió "siete"), Chela Müller, Meche Llano, Juan Manuel Méndez, Mayu Costas, Luis Miguel Trejo, Andoni Garriz, José Luz González, Martín Panting, Alex Baeza, El Sr. Helio Flores, La Mtra. Chelo, Laura Gasque\_ (que me hizo amar la Química Inorgánica, al revelarme la existencia de la Bioinorgánica), Chucho Gracia (por hacer que me desvelara buscando y adivinando los

secretos de la química), Chucho Hernández (que me mostró que no todo en el pizarrón es plano), Lalo Rodríguez (de parte de las niñas de la sosa 1.0000 N), Gustavo Ávila, Silvia Pérez, La Sra. Elvira Santos, El Dr. Raymundo Cea (por aguantarme y quererme, *a pesar de ser UNA FLOJA*), Mayo Martínez Kahn (por hacerme ver la Termodinámica 'en el metro', y siempre subirme el ánimo)...

**FEDERICO DEL RÍO** (SIN CUYA AYUDA LA INTERPRETACIÓN DE LAS RESONANCIAS HUBIERA SIDO IMPOSIBLE),

... Fernando León, Homero Hernández, María Luisa García-Diego, José Pedraza, Francisco López y Salvador Mejía (que nos mostraron que en la Bioquímica no está prohibido razonar, y que hay QFBs que saben calcular diluciones).

Todos aquellos compañeros que he conocido y querido a lo largo de mi carrera:

Mis compañeros de primer semestre: *La Ruda* Ingrid, Toño, Roger, Marcia, las Vickys, Cynthia, los Lalos, Tak (...), los "Ángeles", Gülichita...

Los que se incorporaron a la hola (*ellos a nosotros o nosotros a ellos, no sé*): Raúl, Alexander, Chela, Maira, Gaby, Liz, ...

Los de teórica: Ricardo, Ariadne, Karl, Jorge, Estrella, Rodolfo, Lalo, Sergio, José Luis, Karina, Gaby, Luz, Fer, Carlos, *ANGÉLICA*.

Los de inorgánica: *El Güero* Moreno, Lena, Sigfrido, Gerardo (aunque no le gusten las dedicatorias, ... y por ensañarme *Estadística*), Marijose, Lulú (por alentarme en la perspectiva de las aplicaciones bioinorgánicas de nuestros compuestos), Mary, a Graciela Canseco (por prestarme las memorias del Coloquio) y a Normita por considerarme interlocutora válida de las inquietudes sociales.

Los del Instituto: *A MIGUEL*, José, Omar y Vero (y a "la Vivis" aunque haya estado ausente)... a todos por la paciencia, el material bibliográfico, las llaves, el mouse y sobre todo la orientación.

A aquellas personas que sentaron las bases de mi formación actual... mis maestros de primaria, de secundaria, de prepa.

A mis amigos del coro, y toda la gente que ha estado orando por mí en la iglesia.

A *Piquiti*, mi padrino, por ayudarme a decidirme en mi cambio de carrera, y a Évita, por hacer que siempre exija más de mí.

Por supuesto, al FeO, por ser mi inspiración.

**Al SEÑOR... por guiarme en todas mis decisiones, acompañarme en el inicio de mi camino y su promesa de quedarse conmigo hasta el fin, ...y no dejarme envanecerme.**

Bueno, ahora es mi turno.

Durante mucho tiempo he estado pensando en frases hechas que pudieran describir mis agradecimientos hacia todas aquellas personas que han formado parte de mi vida dedicándome tiempo y me han hecho ser lo que soy, sin embargo, no las encontré, porque creo que la principal razón de escribir dedicatorias en una tesis no es para alabar a todo el mundo, sino escribir con el corazón, espero que todos las aquí mencionados no sólo sepan que es así, sino que lo sientan.

Para cualquier persona resulta difícil trazar una escala de cariño, así que mi dedicatoria empieza donde me refiero a cada una de las personas a la que va enfocada.

En memoria de Fernando Estrada, con el que conocí la esencia del amor puro.

A mi familia, a la que nunca podré agradecer todo lo que me han dado, porque con todas las palabras del mundo no alcanzaría a describir toda una vida de detalles, alegrías y sentimientos.

A mi abuelita Cristi y mi abuelo Pepe que han sido para mí más que padres, gracias por tanto amor y dedicación, a ellos que me han brindado su vida les dedico este trabajo.

A mi mamá que siempre ha estado conmigo guiándome en la difícil tarea de salir adelante y me ha mostrado qué tan grande puede ser el amor de madre.

Mi papá por ser mi gran amigo y mostrarme que el amor no se encierra en una casa, sino en el corazón.

A mis locas hermanas a las que les debo una infancia inolvidable. A Gaby por nuestras peleas organizadas, por las largas pláticas nocturnas y penas compartidas, gracias por estar conmigo. A Mancha, mi pequeña motivación por seguir adelante, mi niña de quien diario aprendo algo nuevo y representa una luz en mi vida.

A la Neta, que ha estado conmigo en las buenas y en las malas brindándome siempre un aliento aún cuando fuera ella quien lo necesitaba, esa gran amiga que se encuentra una vez en la vida.

A mi pequeña gran familia, porque sin ellos la vida en nuestra segunda casa hubiera sido para volverse más locas. A esas dos grandes amigas-compañeras-hermanas con quienes he compartido tantas momentos tan especiales, mi mamá Rosana que me ha dejada ocupar un pedacito de ese gran corazón que todos quisiéramos tener y Lety en quien he encontrada

*siempre una sonrisa y los brazos abiertos, ustedes saben cuanto las quiero. A mi ruda hermana Ingrid que me permitió conocer su gran sensibilidad. A mi hermano Raúl, por brindarme su cariño y por último a mi Tito Toño, esa gran persona que me dió aliento y confianza con palabras que dejaron huella.*

*A Gustavo, por dejarme compartir sus sueños y buscar en mí lo bueno, por su amor, comprensión, confianza y paciencia en esos momentos tan difíciles; gracias por crear lazos conmigo.*

*A mi maestra Leonor Pihelo, que con su dedicación y empeño sembró en mí una semilla lista para florecer.*

*Al Dr. Raymundo Cea Olivares, por brindarme su apoyo y guíarme en este largo camino que comienzo a emprender.*

*A Federico R. de la P. por su gran amistad y ayuda en el difícil trabajo de interpretación de espectros.*

*A Miguel por su ayuda en la búsqueda del alfiler en el pajar.*

*A todos aquellos profesores que me alentaron a seguir adelante y participaron con tanto esmero en mi formación, a Adela Castillejos tan bella persona, a Laura Gasque por su franqueza y buena intención de enseñarme la tabla periódica, al Dr. Hello Flores y la Dra. Elvira Santos que han sido mis padres adoptivos, a César Rincón por su confianza, Andoni Garritz por su gran chispa, a Eduardo Rodríguez por compartir con nosotros su conocimiento (afte. las niñas de la sosa), a Francisco y Salvador que me mostraron la mejor parte de la Bioquímica, al Güero Moreno y Lena por preocupación por nosotras, a Mayu Costas, Mayo, Luis Miguel que hicieron de la Físicoquímica algo agradable y a Angel Guzmán que realimó que la Orgánica no es para mí.*

*A mis enanas y enanos, que han llenado mi vida de ladridos y mordidas mostrándome siempre su amor sin importar mi mal humor.*

*A la U.N.A.M. que me ha formado profesional y personalmente.*

*Al Instituto de Química por la ayuda prestada para la elaboración de este trabajo.*

*Adriana.*

## ÍNDICE

Contenido	Página
<b>INTRODUCCIÓN</b> _____	1
<b>I. DITIOLATOS, FORMAS DE COORDINACIÓN. LA RMN COMO HERRAMIENTA PARA CONOCER EL ENTORNO ALREDEDOR DEL ÁTOMO DE Sn</b> _____	4
<b>1. LOS DITIOLATOS, FORMAS DE COORDINACIÓN</b> _____	4
<i>Nomenclatura y fórmulas generales</i> _____	7
<b>2. LA RMN DE <math>^{119}\text{Sn}</math> Y SUS APLICACIONES EN QUÍMICA DE COORDINACIÓN.</b> _____	7
<b>A) Medición de RMN de <math>^{119}\text{Sn}</math> (panorama histórico)</b> _____	8
a) <i>Primeras técnicas.</i> _____	8
b) <i>Doble resonancia</i> _____	9
c) <i>RMN de transformada de Fourier</i> _____	10
<b>B) Desplazamiento químico</b> _____	11
a) <i>Contribución Paramagnética</i> _____	12
b) <i>Electronegatividad de los ligantes y número de coordinación del Sn.</i> _____	13
c) <i>Interacción orbital</i> _____	13
d) <i>Efecto del disolvente</i> _____	14
<b>C) Constantes de acoplamiento</b> _____	14
<b>D) Aplicaciones en química de coordinación</b> _____	15
a) <i>Quelatación</i> _____	16
b) <i>Asociación</i> _____	16
c) <i>Número de coordinación</i> _____	16
d) <i>RMN de complejos ditiolados de triorganoestaño</i> _____	18
e) <i>RMN de complejos ditiolados de diorganoestaño</i> _____	19
f) <i>Efectos de la temperatura</i> _____	19
<b>REFERENCIAS</b> _____	22

<b>II. LOS METALO-HETEROCICLOS DE OCHO MIEMBROS, ANTECEDENTES Y SITUACIONES CONFORMACIONALES</b>	24
<b>I. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL Y CONFORMACIONAL</b>	24
<b>A) En estado sólido</b>	24
a) Geometría	25
b) Conformación	26
<b>B) En disolución</b>	29
<b>2. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA INTERACCIÓN TRANSANULAR</b>	31
A) Naturaleza del metal	31
B) Comportamiento de los ligantes (r), unidos al metal	32
C) Influencia de la electronegatividad del átomo transanular	35
<b>REFERENCIAS</b>	37
<b>III. SÍNTESIS DE METALOCANOS Y DITIOÁCIDOS</b>	41
<b>1. SÍNTESIS DE LA MATERIA PRIMA</b>	41
<b>2. SÍNTESIS DE DITIOÁCIDOS</b>	41
A) Ditiolfosfatos	41
B) Ditiolfosfinato	42
C) Ditiocarbamatos	43
<b>3. SÍNTESIS DE DERIVADOS</b>	43
<b>REFERENCIAS</b>	46
<b>IV. CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA Y DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL Y CONFORMACIONAL DE LAS MATERIAS PRIMAS Y LOS COMPUESTOS OBTENIDOS</b>	48
<b>1. ESPECTROMETRÍA DE MASAS</b>	48
<b>2. ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO</b>	54
<b>3. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR</b>	56
A) RMN de $^{119}\text{Sn}$	57
B) RMN de $^1\text{H}$	62
C) RMN de $^{13}\text{C}$	63

<b>D) RMN de <math>^{31}\text{P}</math></b>	65
<b>4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X</b>	66
<b>A) Determinación estructural</b>	66
<b>B) Determinación conformacional</b>	72
<b>REFERENCIAS</b>	72
<b>V. EL ENLACE SECUNDARIO EN LOS ESTANOCANOS OBTENIDOS. LA COMPETENCIA ENTRE EL ENLACE TRANSANULAR Y LOS EXOCÍCLICOS</b>	75
<b>VI. CONCLUSIONES</b>	77
<b>ANEXO (ESPECTROS)</b>	

## **INTRODUCCIÓN**

Este trabajo, es una contribución más al campo de la investigación de los elementos representativos, llevado a cabo en el Instituto de Química bajo la dirección del Dr. Raymundo Cea O.. Nuestro interés en el área, es en gran parte contribuir a la determinación de tendencias presentes en los compuestos de coordinación que contengan un elemento representativo como átomo central. Entre la gran gama de elementos posibles para el estudio, se eligió el Sn, del cual se tiene un estudio más sistematizado que para otros elementos lo cual facilitó la difícil tarea de correlacionar los datos obtenidos.

Dos grandes ventajas que presenta este metal son entre muchas otras, que además de los análisis espectroscópicos usuales como resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , la espectroscopia en infrarrojo y la espectrometría de masas, su núcleo cuenta con un espín diferente de cero y por lo tanto presenta resonancia magnética nuclear. por otra parte *sabemos que es menos tóxico que el arsénico y el plomo*. Nuestro real enamoramiento por este metal provino de conocer su potencial como agente anticancerígeno, el cual se ha reportado en compuestos organometálicos que contienen enlaces Sn-N, Sn-S y Sn-O cuyas distancias corresponden a interacciones secundarias. Con interacción secundaria nos referimos a aquella cuya distancia interatómica se encuentra entre la distancia correspondiente a un enlace sencillo y la suma de los radios de Van de Waals.

En nuestro trabajo, se estudia el debilitamiento del enlace transanular (interacción secundaria) en anillos de ocho miembros, denominados metalocanos, a través del establecimiento de una interacción exocíclica. Hasta el momento se han estudiado los compuestos estanocanos con ligantes monodentados y compuestos organometálicos de Sn con ligantes bidentados, pero no se han estudiado compuestos que involucren ambos factores. Es de esperarse que la interacción transanular se vea afectada por la posible interacción con el ligante exocíclico repercutiendo en un cambio en el número de coordinación del estaño, este cambio se refleja en la geometría que se observa alrededor del metal y la conformación que presenta el anillo de ocho miembros.

Siendo ambiciosas, hemos pretendido que este estudio no se quede en una contribución a la ciencia básica, sino que en un futuro, sea una real contribución a la ciencia aplicada. En los estudios de Cardarelli presentados por Saxena y Huber<sup>1</sup>, se encontró que los compuestos anticancerígenos activos de ligantes con azufre, en contraste con los inactivos, poseen las siguientes características:

- a) La capacidad de ampliar la esfera de coordinación del átomo de Sn.
- b) La ocurrencia de interacciones estaño-ligante relativamente estables.
- c) Ruptura hidrolítica lenta de estas interacciones.

Y es precisamente parte de esto lo que se demuestra en este trabajo, pues debido a la existencia de la interacción transanular y la exocíclica, el átomo de Sn se encuentra en una esfera de coordinación de entre 5 y 6 y la interacción transanular Sn-S se conserva ante la competencia. La determinación estructural y conformacional de estos compuestos puede ser el primer paso de un estudio completo para correlacionar la estructura con la actividad.

A lo largo de este trabajo se presentan los antecedentes de la resonancia magnética nuclear de  $^{119}\text{Sn}$ , como herramienta importante para conocer el número de coordinación, los tipos de interacción que pueden presentar ligantes bidentados ditiolatos así como la revisión de compuestos análogos a los aquí estudiados. Posteriormente se presenta un capítulo de síntesis donde se describe el método de obtención de materias primas y compuestos. El análisis de los resultados espectroscópicos y la conjunción de éstos se incluyen en los capítulos IV y V. En las conclusiones presentamos las tendencias observadas así como algunos resultados novedosos.

---

#### REFERENCIA

##### 1. ORGANOTIN COMPOUNDS AND CANCER CHEMOTHERAPY.

A.K. SAXENA & F. HUBER.

*Coord. Chem. Rev.*, 95 (1989), pp. 109-123.

## ***1. DITIOLOS, FORMAS DE COORDINACIÓN. LA RMN COMO HERRAMIENTA PARA CONOCER EL PATRÓN DE COORDINACIÓN.***

### ***1. LOS DITIOLOS, FORMAS DE COORDINACIÓN<sup>1</sup>***

Como ditiofos, podemos mencionar a los ditiofosfatos, ditiofosfinatos, ditiocarbamatos y xantatos.

El tipo de interacciones interatómicas que pueden presentar los ditiofos con metales son las siguientes:

a) *Interacción de enlace*, que existe cuando la distancia entre los núcleos (M-S) corresponde a la suma de los radios covalentes de cada átomo.

b) *Interacción de semienlace, o enlace secundario*, donde la distancia M-S es mayor a la establecida para los enlaces covalentes (a), pero menor a la suma de los radios de Van der Waals<sup>12</sup>.

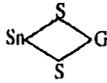
c) *Sin interacción* o distancia de no enlace, en donde la distancia M-S es mayor o igual a la suma de los radios de Van der Waals.

Dadas estas características, se puede esperar que un ligante ditiofos actúe como:

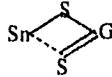
a) *bidentado simétrico*.- con enlace covalente, de los dos átomos de S hacia el metal y carácter parcial de doble enlace del P o C hacia los átomos de S (Figura A).

b) *asimétrico bidentado* o *anisobidentado*.- un enlace sencillo M-S, un semienlace coordinativo M-S, y por otro lado, del átomo de P o de C a un átomo de S, un enlace sencillo y un enlace prácticamente doble al otro átomo de S (Figura B).

c) *monodentado*.- el ditiofos se encuentra enlazado al metal solo mediante un átomo de S, que a su vez está ligado al átomo de P o al de C mediante un enlace sencillo, y el otro azufre, que no interactúa con el metal, posee un enlace doble con el átomo de P o C (Figura C).



A



B



C

Las distancias M-S son muy sensibles al entorno, por lo que pueden encontrarse situaciones de ambigüedad para definir si se trata de la estructura que se muestra en la figura A o B, como se discutirá posteriormente.

Se denominan ligantes monoconectivos aquellos que tienen un solo enlace M-S, biconectivos los que tengan dos y triconectivos los que tengan 3.

En la tabla I.1, se presenta una lista de las diferentes posibilidades de patrón de coordinación que pueden presentar los ditiocáridos con un metal, Y puede ser P o C.

TABLA I.1  
Tipos de interacciones en los diferentes patrones de coordinación.

Patrón de coordinación	Tipos de interacciones	Esquema
Monometálico, monoconectivo	(monodentado) a= enlace formal. b= enlace sencillo. c= enlace doble.	 1
Monometálico, biconectivo	(A) isobidentado (simétrico) a, b= enlaces formales. c, d= carácter parcial de doble enlace.	 2
	(B) anisobidentado (asimétrico) a, b= enlaces formales (b>a). b= enlace de coordinación. c= enlace sencillo. d= enlace doble.	 3

	<p>a= enlace formal.  b= semienlace.  c= enlace sencillo.  d= enlace doble.</p>	<p>4</p>
<b>Bimetálico , biconectivo</b>	<p>(A) Puente abierto (sin M-M)  a) simétrico  a, b= enlaces formales.  c, d= carácter parcial de doble enlace.</p>	<p>5</p>
	<p>b) asimétrico  a= semienlace.  b= enlace formal.  c= carácter parcial de doble enlace.  d= enlace sencillo.</p>	<p>6</p>
	<p>(B) Puente cerrado  (con M-M), formando anillo.  a, b= enlaces formales.  c= carácter parcial de doble enlace.  d= enlace sencillo.</p>	<p>7</p>
<b>Bimetálico, triconectivo</b>	<p>(bifurcado)  a, b, c= enlaces formales (b&gt;a&gt;c)  d, e= carácter parcial de doble enlace.</p>	<p>8</p>
<b>Bimetálico tetraconectivo</b>	<p>(doblemente bifurcado)  No ha sido descubierto.</p>	<p>9</p>
<b>Trimetálico triconectivo</b>	<p>a, b, c= semienlaces (b&gt;c&gt;a).  d= enlace sencillo.  e= carácter parcial de doble enlace.</p>	<p>10</p>

### Nomenclatura y fórmulas generales

La mayoría de los compuestos de estaño (IV), contienen únicamente un átomo de estaño por molécula y pueden ser representados generalmente como  $R_nSnX_{4-n}$ .

A lo largo de este capítulo, se manejarán las abreviaciones según se muestran en la tabla Y.2.

TABLA I.2  
Abreviaciones

Símbolo	Nombre
<b>R</b> (ligante por C)	Alquilo (sustituido o no sustituido)
	Arilo (sustituido o no sustituido)
<b>X</b> (ligante por átomo diferente a C)	Monoatómico
	Grupo inorgánico
	Ligante monodentado
<b>S-S</b> (X bidentado por azufre)	<b>dtc</b> ditiocarbamato ( $S_2CNR_2$ )
	<b>dtp</b> ditiofosfato ( $S_2P(OR)_2$ )
	<b>dtpn</b> ditiofosfinato ( $S_2PR_2$ )
	<b>xan</b> xantato ( $S_2COR$ )

### 2. LA RMN DE $^{119}Sn$ Y SUS APLICACIONES EN QUÍMICA DE COORDINACIÓN.

El estaño elemental es el átomo con mayor número de isótopos naturales (10 isótopos), entre ellos,  $^{115}Sn$ ,  $^{117}Sn$ , y  $^{119}Sn$ , que tienen espín de  $\frac{1}{2}$  y por lo tanto pueden observarse en resonancia magnética nuclear. El más utilizado es el  $^{119}Sn$ , debido a que es el más abundante entre los tres (8.58%), es ligeramente más sensible a la detección por RMN, y a diferencia de los otros dos

( $^{117}\text{Sn}$  - 7.61%,  $^{115}\text{Sn}$  - 0.35%)<sup>2</sup>, presenta un isótopo radiactivo ( $^{119}\text{mSn}$ ,  $t_{1/2}$ = 245d.), que puede ser estudiado simultáneamente por espectroscopía de Mössbauer, la cuál al obtenerse en estado sólido, complementa de forma muy valiosa los datos obtenidos por RMN.<sup>9</sup>

#### **A) Medición de RMN de $^{119}\text{Sn}$ (panorama histórico)**

El estaño presenta varias desventajas con respecto al protón en cuanto a su sensibilidad a la resonancia magnética: ésta es aproximadamente 5% de la del protón en el mismo campo magnético, tiene una baja abundancia natural y un tiempo de relajación muy largo. Por ésto, en un inicio los experimentos de resonancia, sufrían limitaciones extremas mediante el método de medición directa.<sup>9</sup>

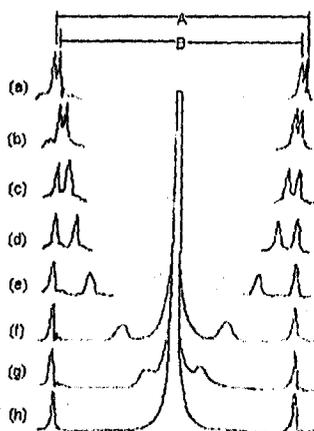
A continuación se presenta un panorama de la evolución en los estudios de resonancia de  $^{119}\text{Sn}$ .

##### *a) Primeras técnicas.*

En un principio se realizaba la RMN por observación directa del  $^{119}\text{Sn}$  a una radiofrecuencia adecuada y de alto poder, utilizando muestras grandes y altas velocidades de barrido (para minimizar los efectos de saturación). Como resultado se obtenían espectros de mala resolución, con una razón señal/ruido muy baja, por lo que la aplicación de esta técnica a investigaciones estructurales, era muy limitada. El desplazamiento químico se obtenía ya sea por reemplazar la muestra por el estándar, o sumergiendo un tubo que contuviera el estándar en la muestra.<sup>9</sup>

### b) Doble resonancia

Posteriormente se desarrolló una técnica de medición indirecta: La técnica de doble resonancia consiste en observar primeramente los satélites de  $^{119}\text{Sn}$  en el espectro de  $^1\text{H}$  (o de  $^{19}\text{F}$ ) del compuesto organometálico de estaño. Posteriormente se provoca que colapsen en el pico central irradiando simultáneamente en la región de radiación de radiofrecuencia característica del  $^{119}\text{Sn}$ .<sup>3,5</sup>



Espectro experimental  $^1\text{H}\{-^{119}\text{Sn}\}$  para  $\text{Me}_4\text{Sn}$  con diferentes desviaciones de frecuencia  $\eta$  del campo fuerte de RF<sup>11</sup>. Las líneas de  $^{117}\text{Sn}$  (B) se muestran sin cambio. A: líneas debidas a acoplamiento con  $^{119}\text{Sn}$ . (a) Sin irradiación; (b)  $\eta = 5000$  Hz; (c) 4000 Hz; (d) 3000 Hz; (e) 2000 Hz; (f) 1000 Hz; (g) 500 Hz; (h) 0 Hz

La doble resonancia de  $^1\text{H}\{-^{119}\text{Sn}\}$  tiene como ventajas sobre las primeras técnicas de medición directa de RMN  $^{119}\text{Sn}$ , que la precisión de las mediciones se incrementa mucho, no hay problemas de saturación, es decir<sup>12</sup>, la igualación de la población de los núcleos en estado excitado con respecto a la población de núcleos en estado basal, y se pueden determinar relaciones de acoplamiento espín - espín  $^1\text{H}\{-^{119}\text{Sn}\}$ .<sup>9</sup>

c) *RMN de transformada de Fourier.*

Mejorar la sensibilidad promediando espectros de RMN adquiridos periódicamente en un intervalo de tiempo mediante medición directa, requería de mucho tiempo, ya que la ganancia neta en la razón señal/ruido es proporcional a la raíz cuadrada de n, donde n es el número de adquisiciones.<sup>9</sup>

El tiempo puede reducirse mediante el método de Transformada de Fourier, donde un pulso de radiofrecuencia muy pequeño pero intenso se aplica a la muestra. Las informaciones normales del espectro se capturan en la variación con el tiempo del decaimiento de la magnetización producida en la muestra por el pulso.<sup>9</sup>

Con el advenimiento de las técnicas de RMN con pulsos de Transformada de Fourier se ha logrado tener espectros de <sup>119</sup>Sn de muy alta calidad, por lo que se ha dejado de utilizar la técnica de doble resonancia.<sup>5</sup>

Los tres tipos de cantidades medibles en RMN de principal interés para los químicos son los *desplazamientos químicos*, las *constantes de acoplamiento* y los *tiempos de relajación*.<sup>2</sup>

a) *Desplazamiento Químico*.<sup>11</sup> Dícese de la diferencia entre las constantes de apantallamiento de dos núcleos, donde uno de ellos constituye la referencia. Es convencional medir los desplazamientos químicos en unidades de frecuencia (Hz), pero se reportan comúnmente a través de un parámetro adimensional, *partes por millón*, o p.p.m., que es independiente al campo magnético, y se define:

$$\delta(\text{p.p.m.}) = \frac{\text{desplazamiento químico(Hz)} \times 10^6}{\text{Frecuencia de observación (Hz)}}$$

b) *Constante de acoplamiento (J)*.<sup>12</sup> Consiste en la separación existente entre los picos de un multiplete debido al acoplamiento entre dos núcleos, es decir, la interacción entre los núcleos a través de la molécula, que se transmite vía la estructura electrónica de enlace y depende del espín

nuclear de ambos núcleos (I). Sus unidades son de frecuencia (Hz). Los acoplamientos que sufre un núcleo se manifiestan a través de un multiplete con  $(n + 1)$  líneas, donde  $n$  se refiere al número de núcleos vecinos de espín  $1/2$ . Hay sensibilidad al acoplamiento más allá de 2 enlaces, en general hasta 4 enlaces de distancia.

c) *Tiempos de relajación.*<sup>12</sup> El tiempo necesario para volver a un arreglo desigual de población de núcleos entre el estado excitado y el estado basal, después de una situación de saturación, explicada con anterioridad. La relajación se puede desarrollar mediante dos mecanismos: El intercambio de energía entre los estados de espín y el medio circundante -  $T_1$  *relajación longitudinal* y el debido al intercambio entre diferentes espines nucleares -  $T_2$  *relajación espín-espín*.

### **B) Desplazamiento químico**

El desplazamiento químico proporciona una idea del apantallamiento de un núcleo. Varios factores<sup>2</sup> contribuyen a este apantallamiento:

a) *Contribuciones diamagnéticas y paramagnéticas* ( $\sigma_d$  y  $\sigma_p$ ), provenientes de la nube electrónica del núcleo, por ejemplo, Sn. Del tratamiento de Ramsey existen ecuaciones mediante las cuales se pueden calcular las  $\sigma_d$  y  $\sigma_p$  del sistema, sin embargo no han sido desarrolladas para átomos tan pesados.

b) Una contribución que reúne todos los *efectos del entorno* ( $\sigma_n$ ), proveniente de otros átomos en la molécula, moléculas de disolvente, etc.

Así, los desplazamientos químicos del Sn son influidos por la presencia de *sustituyentes electronegativos* como halógenos, oxígeno, y azufre, *efectos de enlace  $d\pi-\pi\pi$* , *átomos voluminosos* y *efectos de dispersión*, cambios en los *números de coordinación* y *variación en los ángulos de enlace*.<sup>2</sup>

Usualmente, los desplazamientos químicos de menor magnitud corresponden a los más altos campos y los mayores desplazamientos a bajo campo, pero en los artículos en que se reportan los desplazamientos químicos de  $^{119}\text{Sn}$  adquiridos por resonancia doble de  $^1\text{H}-\{^{119}\text{Sn}\}$ <sup>1,7,9</sup>, el signo del desplazamiento está invertido, por lo que hay que prestar especial atención al estudiar su contenido.

#### *a) Contribución Paramagnética*

Muchos investigadores interpretan el gran intervalo de desplazamiento químico en RMN de  $^{119}\text{Sn}$  (>2000 ppm) como indicador de que  $\sigma_p$  es el factor que controla el desplazamiento químico del  $^{119}\text{Sn}$ . Incluso este intento por simplificar la interpretación no es exitoso, puesto que esta contribución depende de la energía promedio de excitación, el desbalance de los electrones d y p, y la carga nuclear efectiva. Estos términos son a su vez interdependientes y a veces no están bien determinados. Por lo tanto, el término paramagnético<sup>7</sup> que domina los desplazamientos químicos de los núcleos pesados incluye parámetros sensibles al cambio en el número de coordinación, hibridación, e ionicidad.

Diversos factores que pueden afectar el apantallamiento son: la electronegatividad, el número de coordinación, la interacción orbital y el efecto del disolvente. Se ha sugerido que las fuerzas de dispersión intramolecular de grupos o átomos adyacentes pueden incrementar la contribución paramagnética al apantallamiento de núcleos como  $^{13}\text{C}$  y  $^{19}\text{F}$ . La importancia de las fuerzas de dispersión es mayor para átomos o grupos altamente polarizables, y sobre todo, cuando estos grupos están más cerca del núcleo magnético.

*b) Electronegatividad de los ligantes y número de coordinación del Sn.*

En estudios anteriores se han presentado gráficas<sup>7</sup> del desplazamiento de núcleos pesados contra la electronegatividad de los átomos enlazados o las diferencias de electronegatividad. El desplazamiento de  $^{119}\text{Sn}$  no parece ser muy sensible a cambios entre grupos alquílicos enlazados.

En general la extracción de electrones hace que el desplazamiento químico del Sn tienda a incrementarse, mientras que el incremento en el número de coordinación en el átomo de estaño de cuatro a cinco, seis o siete, usualmente produce un gran movimiento del desplazamiento químico hacia alto campo, es decir desplazamientos menores.<sup>5,8</sup>

Conforme aumenta el poder donador de electrones del grupo alquilo enlazado a Sn, el átomo de estaño se vuelve cada vez más protegido y el desplazamiento químico se mueve a mayor campo. El reemplazo de los grupos alquilos por grupos insaturados provoca que el desplazamiento químico se mueva evidentemente a alto campo, debido al incremento en la polarizabilidad de estos grupos.<sup>5</sup>

*c) Interacción orbital*

Otra contribución puede provenir de las interacciones  $\pi$ , de bajos niveles de energía que tengan la simetría correcta para poderse mezclar con el estado basal. Se han justificado desplazamientos en Si-N, Si-O y Si-F mediante términos de enlaces ( $p \rightarrow d$ ) $\pi$ .

El desplazamiento químico de  $^{119}\text{Sn}$  de los compuestos con Cl y cuando se sustituye Cl con Br cambia el valor del mínimo ( $R_3\text{SnX}$ ) a un valor mucho menor en el caso de  $X = \text{Br}$ , probablemente debido a un enlace  $p\pi-d\pi$ .

*d) Efecto del disolvente*

Se debe considerar de manera adicional el disolvente, la concentración y la temperatura. Sólo se minimiza el efecto de estas variables cuando la interacción soluto - disolvente, y la auto-asociación son mínimas.<sup>2</sup> Los mejores resultados se observan con el uso de benceno, cloruro de metileno o tetracloruro de carbono. Estos disolventes presentan una mínima asociación con el soluto.<sup>3</sup>

Los compuestos organometálicos de estaño con ligantes electronegativos muestran una gran tendencia a autoasociarse en estado sólido y en disolución. Esta conducta puede ser observada mediante RMN de  $^{119}\text{Sn}$ , por medio del estudio a diferentes concentraciones en el mismo disolvente. En el caso en que un compuesto de organoestaño presenta un número de coordinación mayor a 4, rara vez muestra autoasociación en disolventes inertes.<sup>5</sup>

*C) Constantes de acoplamiento de  $^{119}\text{Sn}$*

El núcleo de  $^{119}\text{Sn}$  presenta constantes de acoplamiento con diferentes núcleos a un enlace de distancia, las cuales se pueden relacionar directamente con la conectividad entre átomos. Éstas se presentan en la tabla I.3:

TABLA I.3  
Constantes de acoplamiento de  $^{119}\text{Sn}$   
a un enlace de distancia.

Núcleo	Constante de acoplamiento
con H	1740 - 2960 Hz
con C	155 - 966 Hz
con F	128 - 1956 Hz
con P	50 - 238.3 Hz
con Sn	> 4400 Hz

Las constantes de acoplamiento, son una buena prueba para asignar el número de coordinación del estaño<sup>8</sup>, se ha observado que los valores de  $^2J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$  en compuestos tetracoordinados es menor que en aquellos que presentan pentacoordinación. La constante de acoplamiento  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$  muestra un incremento con el aumento en el número de coordinación en el estaño.<sup>5</sup> Se han establecido los intervalos en los cuales el estaño presenta diferentes números de coordinación, estos se tabulan a continuación.

TABLA I.4  
Número de coordinación y constante de acoplamiento del  $^{119}\text{Sn}$

Derivado (N.C.)	$^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$
$\text{R}_4\text{Sn}$	300-340
$\text{R}_3\text{SnX}$ (4)	330-390
$\text{R}_3\text{SnX}$ (5)	450-480
$\text{R}_2\text{SnX}_2$ (4)	370-480
$\text{R}_2\text{SnX}_2$ (6)	900-970

Es posible determinar a partir de la constante de acoplamiento  $^{119}\text{Sn}-\text{C}-\text{C}-^1\text{H}$  la coordinación que presenta el disolvente con la molécula, pero es más sensible el acoplamiento  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ .<sup>8</sup>

#### **D) Aplicaciones en química de coordinación**

Dentro de la RMN de  $^{119}\text{Sn}$  de los derivados de butilestaño, se ha prestado más atención a los desplazamientos químicos y recientemente a los parámetros de RMN de  $^{13}\text{C}$ . Los patrones de desplazamiento de  $^{119}\text{Sn}$  observados, muestran que el apantallamiento en  $\text{Bu}_{(4-n)}\text{SnX}_n$ , disminuye

con la electronegatividad de X y con n, excepto cuando X cuenta con un efecto de *corriente de anillo*, que consiste en la generación de un momento diamagnético, opuesto al campo primario, debido a la deslocalización de electrones en una nube  $\pi$ , donde se mueven con una frecuencia angular así como también son importantes los efectos debidos a los pares libres de electrones "p" de X y los orbitales libres del Sn.<sup>8</sup>

#### a) *Quelatación*

La presencia de un halógeno enlazado a Sn, fortalece la tendencia de los ditiolatos a comportarse como ligantes bidentados, y de igual manera, cuando hay dos ditiocarbamatos ligados a Sn.<sup>4</sup>

En los ditiocarbamatos con di-t-Butil estaño, se observa por espectroscopía, que no presentan quelatación, comparando los resultados espectroscópicos con los correspondientes a los compuestos de metilo. En todo caso llegan a coexistir la especie quelatada y la no quelatada.<sup>6</sup>

#### b) *Asociación*

En cuanto a la autoasociación de los compuestos de estaño, depende de efectos tanto estéricos como electrónicos. El desplazamiento químico es muy sensible a cambios en el número de coordinación, que ocurre al variar el grado de autoasociación. En los compuestos de estaño con ligante halógeno, hay una mayor tendencia a la asociación con el disolvente, mientras que si el ligante se une por oxígeno, se presenta una mayor autoasociación.<sup>2</sup>

#### c) *Número de coordinación*

Se ha observado que cuando el número de coordinación alrededor del Sn aumenta incluso hasta 7, el desplazamiento químico presenta valores más negativos.<sup>2</sup>

TABLA I.5  
Desplazamiento químico en función del número de coordinación  
en compuestos de fenilestano con ditiocarbamatos.

Compuesto	Desplazamiento Químico	N.C.	Condiciones
PhSn( <b>dte</b> ) <sub>2</sub> Cl	-361	6	5% en CHCl <sub>3</sub>
PhSn( <b>dte</b> ) <sub>3</sub>	-695	7	5% en CHCl <sub>3</sub>

Con ligantes monodentados, se puede observar la formación de aductos, que expanden el número de coordinación del Sn. Generalmente sólo se agrega una molécula de disolvente, ya que la constante de equilibrio asociada con la adición de la segunda molécula de disolvente es muy pequeña.<sup>6</sup>

Se han utilizado los datos de RMN de Sn, P y C para examinar las esferas de coordinación efectivas en compuestos di- y tri-organoestánicos de estaño en su interacción con ligantes bidentados por azufre (S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>-**dte**-, S<sub>2</sub>COEt-**xan**-, S<sub>2</sub>P(OEt)<sub>2</sub>-**dtp**-).<sup>4</sup>

En los compuestos triorganoestánicos, sólo el **dte** se comporta como un ligante bidentado, puesto que los demás se encuentran en un equilibrio de mono - bidentados, favoreciéndose la coordinación bidentada a bajas temperaturas.

Cada halógeno en las moléculas R<sub>3</sub>SnCl y R<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> pueden ser remplazados por ligantes tales como aniones ditiolatos S-S (**dte**, **xan**, **dtp**). Se pueden observar números de coordinación de 4 a 6, dependiendo de si los ligantes trabajan como mono o bidentados. La esteoquímica sobre el Sn *hipervalente* puede ser influida por los efectos estéricos y electrónicos del grupo orgánico (R).

En varias estructuras de rayos X de compuestos di y triorganoestaño con ditiolatos, se observa que la coordinación del ditiolato es anisobidentada (con una distancia Sn-S 2.5-3.2Å). El número de coordinación puede aparecer ambiguo dependiendo de la interpretación que se le da a

distancias mayores a la suma de radios covalentes y menores a la suma de radios de Van der Waals.

En las series obtenidas de **bisdte**, y **bisdtp** siempre se encuentra un número de coordinación 6.

Los rangos de desplazamientos son bastante dependientes de la naturaleza de los sustituyentes del Sn, pero se han propuesto los siguientes intervalos para complejos de Sn(IV) con ditiocarbamatos:

TABLA I.6  
Intervalos de desplazamiento asociados con el número de coordinación en compuestos de Sn(IV) con ditiocarbamatos

N.C.	desplazamiento
5	-150 → -250 ppm
6	-300 → -500 ppm
7	-700 → -800 ppm

En estudios desarrollados por Davies y colaboradores<sup>3</sup>, se observaron desplazamientos en los derivados de ditiocarbamato, que sugieren pentacoordinación así como el derivado bis-ditiocarbamato, una hexacoordinación. Estos desplazamientos podrían atribuirse en principio a contribuciones  $p\pi-d\pi$  de un átomo de S enlazado al átomo de Sn, pero al observar otros casos con evidencia de S-Sn, en los que el átomo de Sn presenta un número de coordinación de 4, no se observa un desplazamiento a valores tan negativos como los que se mencionaron.

El desplazamiento químico del  $^{119}\text{Sn}$  se mueve a frecuencias menores al incrementarse el número de coordinación.

#### *d) RMN de complejos ditiolados de triorganoestaño*

Los complejos ditiolados de triorganoestaño<sup>4</sup> muestran una señal con un desplazamiento químico menor (menos positivos en trimetilestaño y más negativos en trifenilestaño).

Se puede observar que el desplazamiento con **dtp**, es muy semejante al de la materia prima lo que constata que se comporta como ligante monodentado y se mantiene prácticamente constante aunque se baje la temperatura a  $-100^{\circ}$  (al hacer estudios a baja temperatura, se espera que el compuesto presente un comportamiento semejante a cuando está en fase sólida, y que los ligantes pierdan su movilidad, alcanzando una denticidad mayor). Por otro lado el **dte**, es el ligante con el que se presenta un desplazamiento a mayor campo, concluyéndose que es el ligante que proporciona mayor densidad electrónica al Sn. Este tipo de comportamiento mono - bidentado, se ha observado en otros elementos representativos, y es generalmente atribuido a la mayor basicidad del azufre en el ditiocarbamato, comparado con los aniones de **dtp** y **xan**.

*e) RMN de complejos ditiolados de diorganoestaño*

Al realizarse una sustitución gradual del grupo R unido al átomo de Sn, se pueden obtener los compuestos  $R_2SnCl(S-S)$  y  $R_2Sn(S-S)_2$ .<sup>4</sup> Por supuesto, la frecuencia en la señal de Sn va disminuyendo conforme al incremento en el número de coordinación, que se puede observar mediante un estudio a diferentes temperaturas.

*f) Efectos de la temperatura*

Al desarrollar el experimento<sup>4</sup> a diferentes temperaturas, se observa que a menor temperatura, el desplazamiento químico del Sn, disminuye, lo cual habla de un mayor carácter bidentado. Es más notorio el cambio en **dtp**, ya que parte de ser prácticamente monodentado, a tener un equilibrio entre aniso e isobidentado.

En cuanto a **dte**, se observa poco cambio, ya que desde un principio es francamente bidentado.

La dependencia de la temperatura del desplazamiento químico de los compuestos  $R_2Sn(S-S)_2$  es más notoria que la correspondiente a los compuestos  $R_2SnCl(S-S)$ .

Para los compuestos  $R_2Sn(S-S)_2$ , nuevamente se observa que los complejos de **dte**, éste se comporta como ligante bidentado, por lo que el Sn manifiesta un número de coordinación 6. En cuanto a los demás ditiolatos se observa una gran diferencia en el desplazamiento químico del Sn en el estudio a diferentes temperaturas, por lo que se ve que se mantienen en un equilibrio que favorece el estado bidentado del ligante a baja temperatura. A temperatura ambiente, el ligante se comporta en un estado de equilibrio monodentado - bidentado.

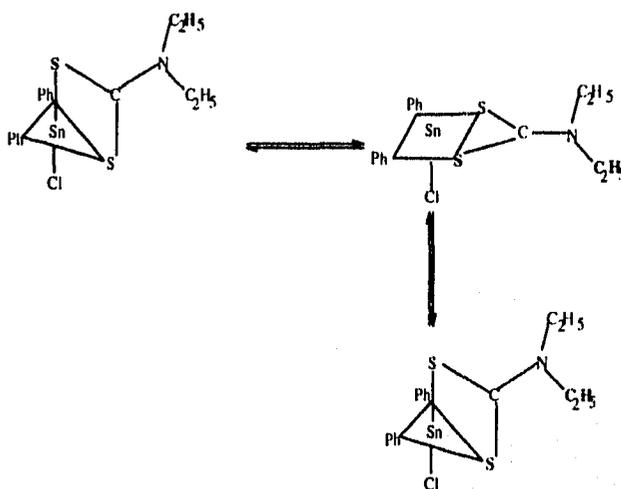
Con respecto al equilibrio de intercambio, hay evidencia de que el proceso es intramolecular, no intermolecular, debido a que la constante de acoplamiento Sn-P en los compuestos con **dtp** no cambia. Se sabe también que los halógenos no se separan, porque el desplazamiento químico del  $^{119}Sn$  depende del halógeno (estudios con Br y Cl).

Cuando en las cadenas hidrocarbonadas unidas a Sn, se cambia n-Bu por t-Bu, el resultado en RMN muestra que el máximo número de coordinación del Sn es 5, debido a que no hay mucha diferencia entre los desplazamientos químicos de Sn en  $R_2SnCl(S-S)$  y  $R_2Sn(S-S)_2$ , y no hay cambio significativo al hacer el estudio a baja temperatura.

A través de  $^{13}C$ , se puede observar que en los compuestos con un solo ligante ditiolato, a bajas temperaturas ( $< -70^\circ C$ ) ocurre un desdoblamiento en las señales respectivas a cada Et en **dte**, ya que el entorno de cada uno se vuelve diferente al rigidizarse la molécula, puesto que a temperatura ambiente, existe la posibilidad de un equilibrio en que el ligante cambia de una estructura alrededor del Sn de bipirámide trigonal, a una pirámide cuadrada, dándose posteriormente una inversión en la conformación: esto permite que ambas cadenas hidrocarbonadas ocupen ambas

posiciones la misma cantidad de tiempo, por lo que no se pueden distinguir dos señales, a este equilibrio se le denomina pseudorrotación de Berry.

En los estudios de  $^{13}\text{C}$  en los compuestos di-*dte*, se encuentra una sola señal de  $-\text{CS}_2$  en el intervalo de temperatura de estudio  $25^\circ \rightarrow -100^\circ\text{C}$ , lo cual demuestra que los dos ligantes *dte* son equivalentes, también los carbonos de etilo del ligante se ven iguales. En el caso de  $\text{R}_2\text{SnCl}(\text{S-S})$ , sin embargo, las señales de etilo se desdoblán en grupos de dos a  $-30^\circ\text{C}$ , indicando que cada etilo se encuentra en un ambiente diferente.



Equilibrio Isomérico entre especies en disolución a temperatura ambiente<sup>4</sup>

La estructura cristalina del compuesto  $\text{t-Bu}_2\text{Sn}(\text{dte})_2$  muestra la formación de un octaedro distorsionado. En el caso del  $\text{t-Bu}_2\text{SnCl}(\text{dte})$  se ve una bpt, al igual que con  $\text{R}=\phi$ .<sup>4</sup>

La reducción en la propiedad aceptora del Sn, se da primeramente por efectos inductivos, pero cuando los ligantes son voluminosos, pueden entrar en juego los factores estéricos.<sup>6</sup>

Al intentar asignar la geometría de coordinación solamente con base en datos de RMN a una sola temperatura, se tiene un riesgo potencial. Se recomienda hacer uso de técnicas en solución

y en estado sólido. Aunque como primera aproximación funciona, pues, por lo general coinciden los datos encontrados a baja temperatura (-100°C) con los datos de estado sólido, existen las excepciones.<sup>5</sup>

---

**REFERENCIAS**

**1. COORDINATION PATTERNS OF DITIOPHOSPHOROUS LIGANDS**

I. HAIDUC

*Reviews in Inorg. Chem.*, 3 (1981), 353-370.

**2. <sup>119</sup>Sn NMR IN COORDINATION CHEMISTRY**

R. HANI & R.A. GEANANGEL

*Coordination Chemistry Reviews*, 44 (1982), pp 229-246.

**3. MAGNETIC DOUBLE RESONANCE STUDIES OF <sup>119</sup>Sn CHEMICAL SHIFTS IN ORGANOTIN COMPOUNDS.**

A.G. DAVIES, P.G. HARRISON, J.D. KENNEDY, T.N. MITCHELL, & R.J. PUDDEPHATT.

*J. Chem. Soc. (C)*, (1969), pp.1137-1141.

**4. STEREOCHEMICAL NONRIGIDITY AND LIGAND DYNAMICS IN HYPERVALENT TIN (IV) COMPOUNDS. HETERONUCLEAR NMR AND CRYSTALLOGRAPHIC STUDIES OF TRIORGANOYL TIN(IV) AND DIORGANOYL TIN(IV) COMPLEXES WITH DITHIOLATE LIGANDS.**

D. DAKTERNIEKS, H. ZHU, D. MASI, C. MEALLI.

*Inorg. Chem.*, 1992, 31, pp. 3601-3606.

**5. COMPREHENSIVE ORGANOMETALLIC CHEMISTRY (Vol. 2; Cp. 11. Tin).**

A.G. DAVIES & P.J. SMITH

ED. Pergamon Press; 1a. ed., U.S.A., 1982, pp 527-530.

6. PREPARATION AND  $^{119}\text{Sn}$  NMR SPECTRA OF COORDINATION COMPOUNDS OF DI-T-BUTYL TIN(IV) DERIVATIVES

J. OTERA, T. YANO, K. KUSAKABE.

*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56 (1983), 1057-1059.

7.  $^{119}\text{Sn}$  CHEMICAL SHIFTS BY THE DOUBLE RESONANCE OF ORGANOTIN COMPOUNDS

P.G. HARRISON, S.E. ULRICH, & J.J. ZUCKERMAN

*JACS*, 93 (1971), pp. 5398-5402

8. NMR SPECTRA & STRUCTURES OF ORGANOTIN COMPOUNDS.

J.S. PETROSYAN

*Prog. in NMR Spectr.*, 11 (1977), pp. 115-148.

9. APPLICATIONS OF  $^{119}\text{Sn}$  CHEMICAL SHIFTS TO STRUCTURAL TIN CHEMISTRY

P.J. SMITH & L. SMITH

*Inorg. Chim. Acta Rev.*, 7 (1973), 11-33.

10. NMR, NQR, EPR & MOSSBAUER SPECTROSCOPY IN INORGANIC CHEMISTRY

R.V. PARISH

ED. Ellis Arwood, Ltd.; London (1990); pp. 231 - 345.

11. SPECTROSCOPY (V.I, Cp. 2. NMR Spectroscopy).

L. PHILLIPS

ED. CHAPMAN & HALL, Ltd.; Science Paperbacks ed., pp 113-114, 135-137, 149-157.

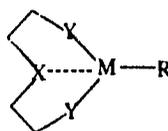
12. SECONDARY BONDING TO NON-METALLIC ELEMENTS.

N.W. ALCOCK.

*Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 15 (1972), pp.1

## II. LOS METALOCICLOS DE OCHO MIEMBROS, ANTECEDENTES Y SITUACIONES CONFORMACIONALES

El tipo de metalociclos de ocho miembros (metaloanos) de nuestro interés y que se tratan en este capítulo son:



donde:

M= Ge-R, Sn-R, As y Sb

R= Cl, Me, Ph.

X= O, S, N-Me

El estudio de los metalocanos, está enfocado en la determinación de la geometría alrededor del metal y la conformación que presenta el anillo, estos factores se encuentran correlacionados directamente con factores tales como:

- Naturaleza del metal.
- Comportamiento de los ligantes (R), unidos al metal.
- Influencia de la electronegatividad del átomo transanular.

los cuales se discutirán en el transcurso de este capítulo.

### I. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL Y CONFORMACIONAL.

#### A) En estado sólido.

Las conformaciones aquí descritas, se han obtenido a partir de los datos de Rayos X de monocristal.

a) Geometría

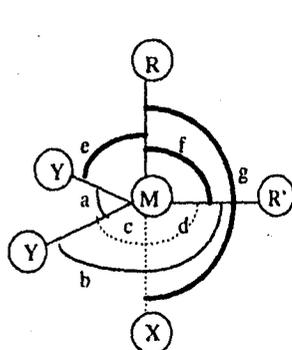
Se determina a partir de conocer la distorsión que tienen los ángulos en las moléculas a partir de geometrías ideales que se presentan en la tabla II.1:

TABLA II.1  
Relación de ángulos respecto a la geometría.

N.C.	Geometría	Ángulos
4	Tetraedro	109.5° entre todos los átomos
5	Bipirámide trigonal	Axiales: 120°, Ecuatoriales: 90°
6	Octaedro	90° entre todos los átomos

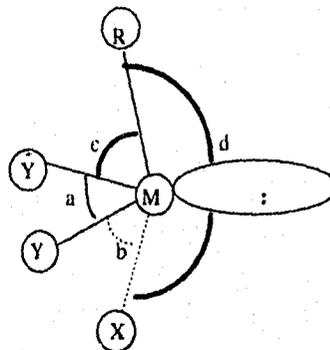
La geometría que presentan los compuestos alrededor del metal, no corresponde a una geometría perfecta por lo que la designación de ésta se da en términos de semejanza. Las geometrías denominadas  $\psi$ -tetraedro y  $\psi$ -bipirámide trigonal se refieren a las geometrías antes mencionadas con distorsiones.

A continuación se muestra los modelos de estructuras con los ángulos promedio para una bipirámide trigonal y una  $\psi$ -bipirámide trigonal obtenidas a partir de estudios realizados en metalocenos.<sup>1</sup>



donde:

$$\begin{aligned} a &= 129(6) & e &= 97(3) \\ b &= 113(3) & f &= 99(3) \\ c &= 81(2) & g &= 189(5) \\ d &= 86(3) & & \end{aligned}$$



donde:

$$\begin{aligned} a &= 102(5) \\ b &= 80(3) \\ c &= 89(2) \\ d &= 197(7) \end{aligned}$$

*h) Conformación.*

Se determina a partir de la relación de ángulos diedros presentes, pudiendo ser silla-silla y bote-silla, la conformación silla-silla presenta un plano de simetría que cruza sobre los átomos M y X es decir, a través del enlace transanular, mientras que la conformación bote-silla presenta 2 enantiómeros. A lo largo de este trabajo, nos referiremos a uno sólo de los enantiómeros al cual denominaremos enantiómero A; ésto con el fin de poder obtener resultados comparables unos con otros.

Para distinguir entre los enantiómeros<sup>1</sup>, el ángulo es considerado positivo cuando se mide en el sentido de las manecillas del reloj y de signo negativo cuando se mide en sentido contrario.

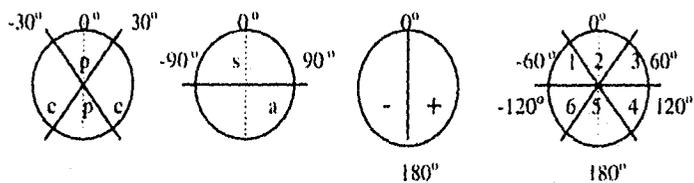
Se elige la posición de los sustituyentes a través de las reglas de secuencia de Kahn, Ingold y Prelog; además se necesitan las siguientes reglas adicionales para los casos especiales:

- i. Si todos los sustituyentes en uno de los dos átomos enlazados, son idénticos, se selecciona menor ángulo de torsión para definir la conformación.
- ii. Si en un átomo con geometría tetraédrica, hay dos sustituyentes iguales y un único sustituyente distinto, la conformación la da la posición de este sustituyente, sin importar la regla de secuencia.

La desviación que pueden presentar las conformaciones que ha continuación se muestran, pueden ser de  $\pm 30^\circ$ . Esto está explicado de acuerdo a los conceptos introducidos por Klyne y Prelog donde la circunferencia puede ser descrita por 3 parámetros:

- i. *Periplanar y clinal*.- Indican la aproximación que tienen los átomos con respecto al plano que forma el sustituyente del frente. El término periplanar (p) indica "aproximadamente plano" mientras que el término clinal (c), "inclinado".
- ii. *Syn y anti*.- Se utilizan para indicar si el ángulo excede o no  $90^\circ$ , con respecto al sustituyente del frente. Syn (s) se designa para ángulos menores a  $90^\circ$  y anti (a) para los ángulos mayores.
- iii. + y -.- Se usan para diferenciar entre conformaciones enantioméricas.

De acuerdo a esto, la circunferencia queda dividida en 6 secciones, cada una de  $60^\circ$ .

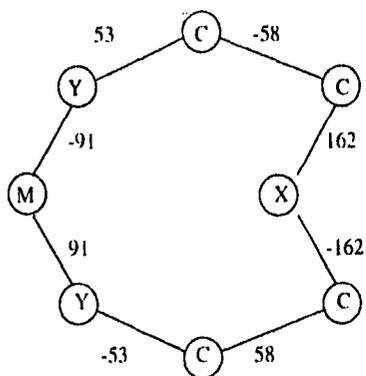


donde:

- |         |         |
|---------|---------|
| 1= - sc | 4= + ac |
| 2= ± sp | 5= ± ap |
| 3= + sc | 6= - ac |

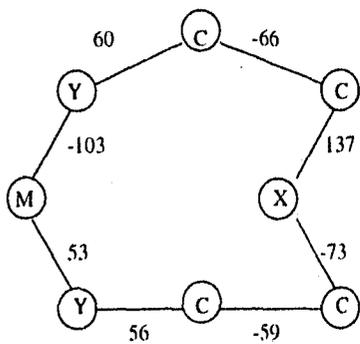
Los ángulos diedros de acuerdo a las conformaciones presentadas por anillos metalocenos

son:



Conformación

Silla-silla



Conformación

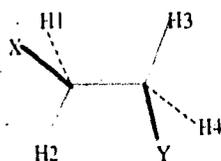
Bote-silla

Enantiómero A.

Donde la parte superior del esquema corresponde a la conformación de silla y la inferior a la de bote, en el enantiómero A.

### B) En disolución.

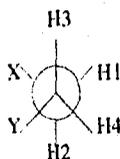
La conformación obtenida en disolución, no corresponde a la "conformación absoluta", sino simplemente a la representación del ambiente que prevalece por mas tiempo alrededor del metal. En los metalocenos, es precisamente la interacción transanular la que da una rigidización parcial del anillo y se puede obtener la conformación preferida por el sistema. La determinación de conformación en disolución puede realizarse con ayuda de la resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  a partir de conocer las constantes de acoplamiento promedio existentes entre los H de la molécula<sup>2</sup>. estos acoplamientos geminales son de dos tipos,  $\langle J_{\text{trans}} \rangle$  y  $\langle J_{\text{cis}} \rangle$ ; tomando el fragmento de nuestra molécula X-C-C-Y, el cual define la conformación del anillo, tenemos que estos acoplamientos están definidos como:



$$\langle J_{\text{cis}} \rangle = 1/2 [J(\text{H1-H3}) + J(\text{H2-H4})]$$

$$\langle J_{\text{trans}} \rangle = 1/2 [J(\text{H1-H4}) + J(\text{H2-H3})]$$

A partir de una proyección de Newman se puede observar claramente que los átomos X y Y describen el ángulo de torsión de este fragmento del anillo.



Debido a que las constantes de acoplamiento de los átomos de H existentes en la molécula dependen directamente de la electronegatividad de los átomos X y Y, al obtener el promedio  $J_{\text{trans}}$  y  $J_{\text{cis}}$  tomando en cuenta todos los átomos de H del fragmento, se logra obtener

un dato con menor error que el que se determinaría tomando en cuenta un sólo acoplamiento, debido a las diferencias en el valor de  $J$ , de acuerdo a la posición del átomo de H frente a los átomos X y Y. Tenemos entonces una relación para  $J$  que depende de la electronegatividad y la posición geométrica, sin embargo, al dividir ambas constantes, se puede obtener un valor  $R$  (razón) que depende solamente de la conformación. Cada sistema puede ser caracterizado por su propio valor de  $R$ , el cual varía de acuerdo a los cambios de geometría. El ángulo de torsión ( $\varphi$ ) fue determinado por Karplus de acuerdo a la siguiente relación:

$$^3J_{\text{OH-H}} = A \cos^2 \varphi$$

donde A es una constante empírica, sin embargo para los fragmentos del tipo  $\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{Y}$ , los cuales poseen una proyección de simetría pseudotrigonal, se tiene que:

$$\varphi_{(\text{trans})} = 120 + \psi$$

$$\varphi_{(\text{trans})} = 120 - \psi$$

$$\varphi_{(\text{cis})} = \psi$$

sustituyendo estos ángulos en la relación de Karplus se obtiene una relación independiente de los parámetros empíricos donde  $\psi$  es el ángulo de torsión dependiente de  $R$ .

$$\cos \psi = [ 3 / (2+4R) ]^{1/2}$$

La determinación del ángulo de torsión por este procedimiento tiene limitaciones:

- El espectro debe ser de primer orden para observar las constantes de acoplamiento geminales.
- La aproximación de la proyección de acuerdo a una estructura con simetría trigonal.
- La relación no es válida para todo el intervalo de diferencia de electronegatividades entre X y Y.

## I. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA INTERACCIÓN TRANSANULAR.

### A) Naturaleza del metal.

Para estudiar este efecto, se requiere contar con moléculas análogas cuya única diferencia sea el metal, en este caso se cuenta con dos serie de compuestos presentados en la tabla II.2 para los que<sup>3,4,5,6,7</sup>:

M=Ge, Sn, As y Sb.

M= Si, Ge, Sn, As y Sb.

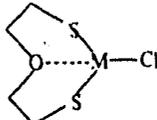
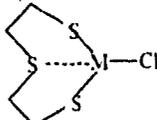
X= O

X= S

R, R' = Cl

R, R' = Cl.

TABLA II.2  
Conformación y geometría de metalocenos  
con diferentes metales.

Compuesto	M	Geometría	Hibridación	Conformación
	Ge-Cl	Bipirámide trigonal	$sp^3d$	Silla-silla
	Sn-Cl	Bipirámide trigonal	$sp^3d$	Silla-silla
	As	$\psi$ -bipirámide trigonal	$sp^2, p_z$	Bote-silla
	Sb	$\psi$ -bipirámide trigonal	$sp^2, p_z$	Silla-silla
	Ge-Cl	Bipirámide trigonal	$sp^3d$	Bote-silla
	Sn-Cl	Bipirámide trigonal	$sp^3d$	Bote-silla
	As	$\psi$ -bipirámide trigonal	$sp^2, p_z$	Bote-silla
	Sb	$\psi$ -bipirámide trigonal	$sp^2, p_z$	Bote-silla

Para el As y Sb (familia 15) se observa una geometría de  $\psi$ -bipirámide trigonal, en tanto que para Ge y Sn (familia 14) se presenta la de bipirámide trigonal, esta diferencia en estructuras es debida a que los elementos de la familia 15 presentan un par electrónico libre que ocupa una posición ecuatorial lo cual corresponde con la Teoría de Repulsión de Pares Electrónicos de Gillespie.

En los compuestos cuyas estructuras han sido presentadas, se observa que los enlaces axiales son más largos en los compuestos con M = Ge con respecto a aquellos donde M = Sn e

igualmente con  $M = \text{As}$  y  $M = \text{Sb}$ . Se reporta el porcentaje de desviación del enlace transanular con respecto al valor teórico de enlace sencillo con  $X = \text{S}^{\text{I}}$ , se tiene que la interacción con estaño ( $\text{Sn} - \text{S}$ ) tiene una desviación del 15% mientras que con germanio ( $\text{Ge} - \text{S}$ ) es de 37%, así también para antimonio ( $\text{Sb} - \text{S}$ ) es 17% y arsénico ( $\text{As} - \text{S}$ ) 21%. Esta observación conlleva a que los átomos de  $\text{Ge}$  y  $\text{As}$  con respecto a los átomos de  $\text{Sn}$  y  $\text{Sb}$  tienen una interacción transanular más débil, respectivamente. En general, el aumento en la longitud de los enlaces alrededor del metal se atribuye a que la interacción se da preferentemente con los orbitales  $d$  del metal. Los átomos que presentan esta característica son generalmente pequeños, mostrando mayor impedimento estérico para el ordenamiento de los ligantes a su alrededor<sup>8</sup>. Es decir, en los átomos de  $\text{Sn}$  y  $\text{Sb}$ , el orbital " $d$ " interviene en menor proporción en la interacción transanular, mientras que a los átomos de  $\text{Ge}$  y  $\text{As}$  se les atribuye una gran participación de éste.

Debido a que el estudio en este trabajo está orientado al átomo de  $\text{Sn}$  como elemento central, en los siguientes incisos se describirán los estudios realizados con este metal exclusivamente.

### ***B) Comportamiento de los ligantes (R), unidos al metal.***

La geometría alrededor del átomo de  $\text{Sn}$  en los estanocanos que contienen diferentes sustituyentes presenta una gran diversidad, ésta se encuentra entre el tetraedro y la bipirámide trigonal, sin embargo es muy difícil determinar a cuál de estas estructuras se asemeja cada uno de los compuestos estudiados por lo que se recurre a clasificarlos por medio de una relación entre la diferencia de la suma de los ángulos ecuatoriales y la suma de los ángulos axiales ( $\sum V_{\text{eq}} - \sum V_{\text{ax}}$ ); dado que esta relación es  $0^\circ$  para una geometría tetraédrica y  $90^\circ$  para una geometría de bipirámide trigonal, se puede determinar cuál de éstas se asemeja más a la geometría del compuesto.<sup>9, 10</sup> Por otra parte, mientras mayor sea la diferencia entre la distancia de enlace

transanular (Sn X) y la distancia asociada a un enlace sencillo (Sn-X) el átomo transanular tendrá una menor interacción, estando más alejado de la esfera de coordinación. Así pues, mientras mayor sea la diferencia entre distancias y menor la diferencia entre la suma de ángulos, la geometría se acerca más a una geometría tetraédrica y viceversa para una geometría cercana a la bipirámide trigonal.<sup>11</sup>

Con ligantes bidentados, ditiolatos, se puede observar una geometría intermedia entre el tetraedro y el octaedro. De acuerdo al número de coordinación del metal, se presentan en la tabla II.3 las posibles geometrías adoptadas por el compuesto.

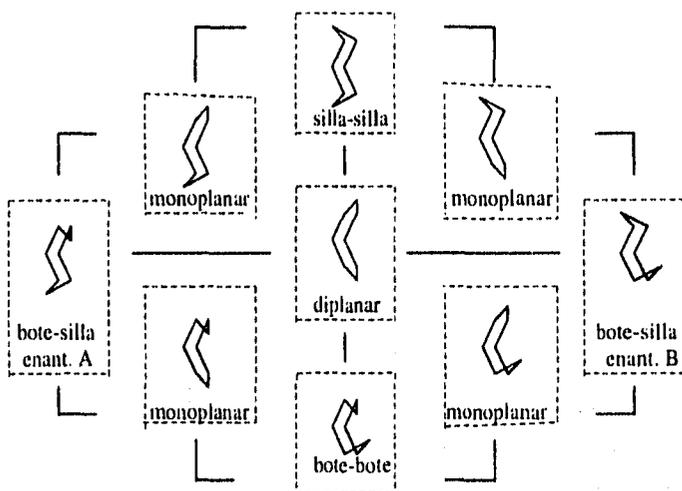
**TABLA II.3**  
Geometrías relacionadas al  
número de coordinación del metal

Número de Coordinación (N.C.)	Geometría
4	Tetraedro
5	Tetraedro con capucha
5	Bipirámide trigonal
6	Tetraedro con doble capucha
6	Bipirámide trigonal con capucha
6	Octaedro

Los compuestos hasta ahora estudiados, presentan distorsiones sobre éstas geometrías, por ejemplo, al estudiar el compuesto  $\text{MeO(O)CCH}_2\text{CH}_2\text{Sn(S}_2\text{CNMe}_2)(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2$ , se observa que al tomar en cuenta que el ligante se encuentra interaccionando con el metal de manera bidentada (anisobidentado), la geometría se asemeja a un octaedro distorsionado donde la interacción transanular se presenta en posición ecuatorial y por otra parte si no se toma en cuenta este tipo de interacción, debido a que es muy débil, se puede decir que la geometría de la molécula es la de bipirámide trigonal con la interacción transanular en posición axial.<sup>12</sup>

En general, las conformaciones para estanocanos con diferentes sustituyentes, siguen el patrón establecido de silla-silla y bote-silla, sin embargo existen compuestos que presenten una conformación intermedia entre estas dos. Las posibles conformaciones en estos anillos de ocho miembros son<sup>13</sup>:

Diferentes conformaciones para anillos metalocanos.



Para los estanocanos de la forma que se muestra a continuación, se ha determinado la conformación que presentan así como la relación de ángulos ecuatoriales y axiales (tabla II.4):

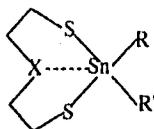


TABLA II.4  
Geometrías y conformaciones de estanocanos.

X	R	R'	$\sum v_{co} - \sum v_{ox}$ [°]	d(Sn-X) - d(Sn-X) (pm)	Conformación <sup>14</sup>
Tetraedro			0.0		
S	Ph	Ph	31.0	83	Bote-silla
S	Cl	Cl	70.1	34	Bote-silla
S	Cl	Ph	73.3	39	Bote-silla
O	Me	Ph	34.5	66	Silla-silla
O	Ph	Ph	35.7	64	Estructura intermedia
O	Cl	Cl	60.5	34	Silla-silla
O	Cl	Ph	62.7	39	Estructura intermedia
Bipirámide trigonal			90.0		

Me= metilo

Ph= fenilo

En general para los compuestos con X = S se obtienen conformaciones bote-silla, mientras que los compuestos con X = O, presentan conformaciones silla-silla, en algunos compuestos donde se presenta menor interacción transanular, la conformación es intermedia, es decir, se encuentra entre las conformaciones monoplanares y la diplanar.

### C) Influencia de la electronegatividad del átomo transanular

En términos generales, podemos considerar que el metal es un ácido de Lewis y que el átomo X es una base de Lewis. El metal acepta densidad electrónica ya sea por enlace directo con el ligante (enlace tipo  $\sigma$ ) o a partir de la interacción de sus orbitales "d" con los "p" del ligante, dándose así una interacción donde el ligante aporta la densidad electrónica (denominada  $d\pi-\pi\pi$ ).

La acidez del átomo de Sn depende de la electronegatividad de los ligantes alrededor de éste. En la serie de compuestos obtenida por Dräger<sup>15</sup>, los átomos del ciclo en posición ecuatorial son átomos de S, por lo cual en este trabajo, sólo se analiza la dependencia con respecto al ligante exocíclico.

Se observa a través de distancias interatómicas que a medida que se incrementa la electronegatividad en el ligante exocíclico, la acidez del átomo de Sn aumenta, favoreciéndose la interacción ácido-base con el átomo transanular. Si el ligante R es una base de Lewis p donadora, la interacción  $d\pi-p\pi$  que se establece con el metal, debilita la interacción transanular en su contribución  $\pi$ .

En cuanto al átomo transanular, mientras menor es su electronegatividad, es mayor su basicidad de Lewis, es decir, aumenta su capacidad donadora, dando lugar a que la fuerza de la interacción transanular aumente. Esta tendencia se observa en los estanoanos reportados donde  $X = NMe, S$  y  $O$  cuya relación de electronegatividades es  $NMe < S < O$ , lo que se refleja en una distancia transanular  $NMe < S < O$ , es decir, mayor fuerza en la interacción.

De acuerdo a la teoría de Jørgensen<sup>16</sup>, el carácter duro o blando del átomo central en un compuesto, está determinado por la dureza o blandura de los ligantes que se encuentran a su alrededor. A partir de la relación de simbiosis que se establece entre el átomo central y los ligantes se tiene que:

- i. Si los ligantes son bases blandas, el átomo central asume un carácter de ácido blando.
- ii. Si los ligantes son bases duras, el átomo central se endurece.

En nuestro caso, el carácter de ácido duro que presenta el ion  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  se abate debido a que se encuentra rodeado de átomos de S (base blanda), por esto, la interacción Sn-S se encuentra favorecida con respecto a la Sn-O.

La diferencia en la fuerza de la interacción transanular se ve reflejada directamente en los arreglos conformacionales que presentan estos anillos, los estanocanos estudiados con  $\text{X} = \text{O}$  presentan preferencia por una conformación silla-silla, donde la interacción transanular es mayor que en una conformación hote-silla presentada en anillos con  $\text{X} = \text{S}^{14, 3}$ .

---

#### REFERENCIAS

##### 1. DESCRIPTION OF STERIC RELATIONSHIPS ACROSS SINGLE BONDS.

W. KLYNE & V. PRELOG.

*Experientia* 16 (1960), pp. 521-523.

##### 2. STRUCTURAL CHEMISTRY IN SOLUTION. THE R VALUE.

LAMBERT, J.B.

*ACS. Chem. Res.* 4 (1971), pp. 87-94.

##### 3. MOLEKÜL UND KRISTALLSTRUKTUR VON 5,5-DICHLOR-1-OXA-4,6-DITHIA-5-STANNAOCAN.

DRÄGER, M. UND ENGLER.

*Z. anorg. allg. Chem.* 413 (1975), pp. 229-238.

##### 4. MOLEKÜL UND KRISTALLSTRUKTUR VON 2,2-DICHLOR-1,3,6,2-TRITHIAGERMOCAN.

DRÄGER, M.

*Chem. Ber.* 108 (1975), pp. 1723-1731.

5. DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG DER 8-RING-VERBINDUNGEN 2,2-DICHLOR-1,3,6,2-TRITHIAGERMICAN UND 5,5-DICHLOR-1,4,6,5-OXADITHIAGERMOCAN.

DRÄGER, M & ROß L.

*Chem. Ber.* 108 (1973), pp. 1712-1722.

6. MOLEKÜL UND KRISTALLSTRUKTUR VON 5,5-DICHLOR-1-OXA-4,6-DITHIA-5-GEMOCAN.

DRÄGER, M.

*Z. Anorg. Allg. Chem.* 423 (1976), pp. 53-66.

7. 1-OXA-4,6-DITHIA-5-ARSOCCANE AND 1,3,6-TRITHIA-2-ARSOCCANE. DITHIOCARBAMATES COMPETITION BETWEEN TRANSANNULAR AND EXOCYCLIC SECONDARY BONDING TO ARSENIC.

CEA-OLIVARES, R., ESTRADA, M., ESPINOZA-PÉREZ, G & HAIDUC, I.

*Main Group Chemistry.* 1 (1995), pp. 159-164.

8. INORGANIC CHEMISTRY. PRINCIPLES OF STRUCTURE AND REACTIVITY.

HUHEEY, J.E.; KEITER, E.A. & KEITER, R.L.

Harper Collins College Publishers. 4th. ed. 1993, pp. 866-875.

9. 5,5-DIPHENYL-1,4,6,5-OXADITHIASTANNOCAN, FIXIERUNG EINES KONFORMATIVEN ÜBERGANGSZUSTANDES IN DER KRISTALLSTRUKTUR.

DRÄGER, M.

*Chem Ber.* 114 (1981), pp.2051-2055.

10. V. Sn-PHENYL-SUBSTITUIERTE STANNOCCANE, ÜBERGÄNGE VON TETRAEDRISCHER 4-ZU TRIGONAL-BIPYRAMIDALER 5-KOORDINATION.

DRÄGER, M. & GUTTMANN, H.-J.

*J. Organomet. Chem.* 212 (1981), pp.171-182.

11. ÜBER ZINN-HALTIGE HETEROCYCLLEN, IX. METHYLPHENYLSTANNOCANE,  
TRANSANNULARE  $\text{Sn}^{\text{O}}$  UND  $\text{Sn}^{\text{S}}$  WECHSELWIRKUNGEN AN EINEM  
ASYMMETRISCH SUBSTITUIERTEN  $\text{Sn}$ -ATOM.

DRÄGER, M.

*Z. Naturforsch.* 40b (1985), pp. 1511-1514.

12. SYNTHESIS AND MOLECULAR STRUCTURES OF SIX-COORDINATE  
STANNABICYCLOOCTANES,  $\text{ROOCC}_2\text{H}_4\text{Sn}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)(\text{XCH}_2\text{CH}_2)_2\text{Y}$ ; ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ ;  $\text{Y} \equiv$   
 $\text{O}, \text{S}, \text{N-ME}$ ).

OK-SANG J., JONG H.J. AND YOUN S.S.

*Organometallics*. 10 (1991), pp. 761-765.

13. 5-CHOR-5-PHENYL-1-OXA-4,6-DITHIA-5-STANNOCAN, EIN DIPLANARER  
ÜBERGANGSZUSTAND BEI DER RACEMISIERUNG DER WANNE-SESSEL-  
KONFORMATION IN EINEM 8-RING.

DRÄGER, M.

*Z. Naturforsch.* 36b (1981), pp. 437-440.

14. 2-CHLOR-2-PHENYL-1,3,6-TRITHIA-2-STANNOCAN KRYSTALLSTRUKTUR UND  
SCHWINGUNGSSPEKTREN.

DRÄGER, M.

*Z. anorg. allg. Chem.* 527 (1985), pp. 169-179.

15. HETEROCYCLIC SYSTEMS CONTAINING TIN(IV). II. STANNOCANES  $\text{Cl/Br/I/Me-}$   
 $(\text{Me})\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{NMe}$ ): SYNTHESIS AND STRUCTURAL AND  
VIBRATIONAL DATA. A SEMIQUANTITATIVE INVESTIGATION OF THE ENERGY  
GAIN OF PENTACOORDINATE TIN IN TERMS OF FRONTIER ORBITALS.

U. KOLB, M. BEUTER, & M. DRÄGER.

*Organometallics*, 13 (1994), pp. 4413-4425.

---

16. "SYMBIOTIC LIGANDS", HARD AND SOFT CENTRAL ATOMS.

C. K. JØRGENSEN.

*Inorganic Chemistry*, 3 (1964), p. 1201.

### III. SÍNTESIS DE METALOCANOS Y DITIOÁCIDOS

#### 1. SÍNTESIS DE LA MATERIA PRIMA:

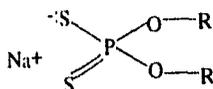
1. Se disuelve 0.1 mol de  $n\text{Bu-SnCl}_3$  en 500 mL de cloroformo o benceno, indistintamente, después de lo cual se adiciona 0.1 mol de mercaptoetiléter, en el caso de  $X = O$ , y mercaptoetiltioéter en el caso de  $X = S$ .
2. Se deja a refluir por 10 horas en atmósfera inerte ( $N_2$ ).
3. Se filtra la disolución en caliente y se elimina el disolvente mediante el evaporador rotatorio.
4. Se agrega hexano y se raspan las paredes del matraz para favorecer la cristalización; si no se da la cristalización, se elimina el disolvente a baja presión y se repite la operación de cristalización.
5. Al obtener los cristales se filtran, se toma el punto de fusión y se analiza por espectroscopías (I.R., R.M.N. y E.M.).
6. Si cristaliza se emplea la difracción de Rayos X.

#### 2. SÍNTESIS DE DITIOÁCIDOS:

##### A) Ditiósfatos<sup>1</sup>

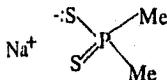
1. Medio mol de pentasulfuro de fósforo se suspende en 150mL de benceno, y la mezcla se calienta a 65-80°.
2. Se agregan dos moles del alcohol apropiado (metanol o isopropanol) poco a poco por un intervalo de entre 90 y 150 minutos, manteniendo la reacción en reflujo.
3. El reflujo se prolonga por dos horas.
4. Se enfria la mezcla.

5. Se agrega bicarbonato de sodio con agitación, hasta que cesa el desprendimiento de gas (dióxido de carbono).
6. El sólido resultante, se filtra con vacío y se deja secar.



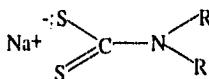
### B) Ditioposfinato<sup>2</sup>

1. Primeramente, se procede a sintetizar el dímero<sup>3</sup>  $\text{Me}_2\text{P(S)-P(S)Me}_2$ , agregando a halogenuro de metilmagnesio, cloruro de tiosforito.
2. A la cantidad resultante del dímero, se le agregan cantidades equimolares de sulfuro de sodio noahidratado, y de azufre. La mezcla se coloca en un matraz conectado a un refrigerante, bajo agitación.
3. Se calienta a  $120^\circ$  por una hora.
4. Posteriormente la temperatura se lleva gradualmente a  $220^\circ$  durante 30 minutos, y se mantiene constante por 20 minutos.
5. La mezcla de reacción es extraída con isopropanol.
6. El extracto se decolora con carbón activado.
7. Al enfriar aparece un producto aún impuro, que se recristaliza por difusión lenta de dioxano en isopropanol (5:1).



### C) Ditiocarbamatos<sup>4</sup>

1. A 100mL de etanol, se le agregan aproximadamente 0.1mol de la amina (metilamina, etilamina, isopropilamina, pirrolidina, 3-pirrolina, piperidina, 2-metilpiperidina) y 0.1 mol de CS<sub>2</sub>, apareciendo un precipitado, por lo general, debido al aumento de temperatura.
2. Éste desaparece después de la adición de 15mL de NaOH (8N).
3. A partir de éste momento, van surgiendo por enfriamiento, cristales en forma de agujas. Se deja reposar más de dos horas. Se filtra al vacío.
4. Se lava una primera vez con etanol, y posteriormente con Acetato de etilo (dos veces con el mismo líquido), y se deja secar al aire.
5. Los rendimientos varían de acuerdo a la amina.

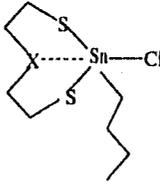
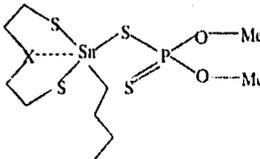


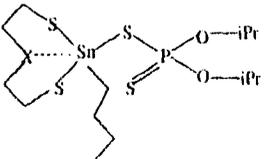
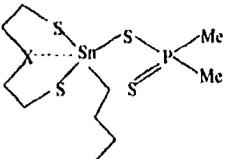
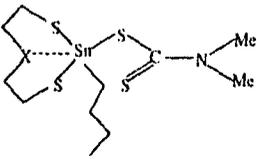
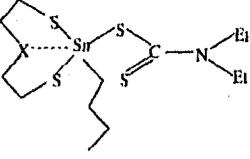
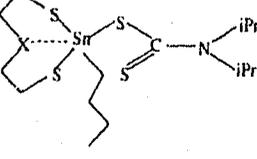
### 3. SÍNTESIS DE DERIVADOS:

1. En un matraz schlenk se agrega aproximadamente 0.1 mol del derivado clorado de butaditioestanoano (X = O y X = S) y 0.1 mol de la sal de sodio del ditiofosfato (A), ditiofosfinato (B) o ditiocarbamato (C) a sintetizar, en 25 mL de benceno o diclorometano recién destilado.  
Para los ditiocarbamatos se prefiere emplear el diclorometano debido a su punto de ebullición (39.75°C, a 1atm), ya que a la temperatura de ebullición del benceno (80°C, a 1 atm), varios de ellos sufren descomposición.
2. Se deja a reflujo durante 10 a 12 horas en atmósfera de nitrógeno.

3. Se filtra la mezcla, el sólido se guarda para su posterior tratamiento y el sobrenadante se coloca en el rotavapor para eliminar el disolvente (en el caso de los ditiocarbamatos, se utiliza bomba de vacío). Se induce la cristalización mediante el lavado consecutivo con hexano, raspando las paredes y la eliminación del disolvente con rotavapor, decantación o si cristaliza por filtración en vacío.  
(En los casos de semisólidos, se intenta su cristalización en diversos disolventes)
4. Se toma el punto de fusión, si se obtiene un sólido y se envía a espectroscopías de infrarrojo lejano, resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ , y en su caso,  $^{31}\text{P}$ .

TABLA III.1  
Puntos de fusión y claves de los compuestos obtenidos.

Clave	Estructura	X	Punto de Fusión (°C)
RA - 1	 <p style="text-align: center;">Materia Prima</p>	O	39 - 40
RA - 2		S	58 - 59.5
RA - 3		O	semisólido
RA - 4		S	semisólido

RA - 5		O	semisólido
RA - 6		S	95 - 96
RA - 7		O	semisólido
RA - 8		S	semisólido
RA - 9		O	101 - 105 d
RA - 10		S	100 - 102 d
RA - 11		O	79.6 - 80.8
RA - 12		S	86 - 87 d
RA - 13		O	semisólido
RA - 14		S	81 d

RA - 15		O	131 - 132
RA - 16		S	98 - 99
RA - 17		O	75 - 76
RA - 18		S	93 - 96
RA - 19		O	95 - 97
RA - 20		S	76 - 80

## REFERENCIAS

### 1. THE SYNTHESIS OF PARATHION AND SOME CLOSELY RELATED COMPOUNDS

J.H. FLETCHER, J.C. HAMILTON, I. HECHENBLEIKNER, E.I. HOEGBERG, B.J. SERTL & J.T. CASSADAY

*J. Am. Chem. Soc.*, 72, (1950), pp. 2461-2464.

### 2. LIGANDENFELDPARAMETER VON CHROM(III)-DITHIOPHOSPHINATO KOMPLEXEN

W. KUCHEN & A. ROHRBECK

*Chem. Ber.*, 105, (1972), pp. 132-136.

---

**3 .DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON DIMETHYL PHOSPHINESÄURE UND EINIGER  
IHRER DERIVATE**

REINHARDT, H., BIANCHI, D. & MÖLLE, D.

*Chem. Ber.*, 90, (1957), pp. 1656-1660

**4 .DISUBSTITUIERTE DITHIOCARBAMATE ("CARBATE") ALS FÄLLUNGSREAGENZIEN FÜR  
METALLE**

GLEN, K. & SCHWAB, R.

*Angew.Chemie*, 62, (1950), 13/14; pp. 320-324.

#### **IV. CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA Y DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL Y CONFORMACIONAL DE LAS MATERIAS PRIMAS Y LOS COMPUESTOS OBTENIDOS**

Como anexo, se presentan los espectros de masas, infrarrojo y resonancia magnética nuclear correspondientes a los compuestos estudiados, mientras que en este capítulo se tabulan y presentan las gráficas con los datos relevantes para el análisis de resultados, facilitando así su comprensión para obtener conclusiones sobre tendencias generales. A partir de éstos resultados es posible determinar la denticidad de los ligantes y el número de coordinación del metal, así como su geometría.

La estructura y conformación de cada compuesto depende del medio en el que se encuentra, por tal motivo, es necesario definir los parámetros que se tomarán en cuenta para el análisis.

En el estado sólido, se recurrirá a los datos obtenidos por medio de los rayos X, de los cuales sólo se determinaron en aquellos compuestos que se obtuvo monocristal. Estos son: 5-butil,5-cloro-1-tia-4,6-ditia-5-estanocano; 5-butil,5-isopropil ditiósfato-1-tia-4,6-ditia-5-estanocano y 5-butil,5-tetrametilenditiocarbamato-1-oxo-4,6-ditia-5-estanocano.

Algunos de los compuestos resultaron inestables y se descompusieron con el transcurso del tiempo, por lo tanto se presentan sólo resultados parciales de RA-3 y RA-17.

##### **1. ESPECTROMETRÍA DE MASAS<sup>1,2</sup>**

Se realizaron estudios de impacto electrónico. Esta metodología consiste en la fragmentación molecular producida por colisiones de electrones acelerados, provenientes de un filamento, con la muestra en estado gaseoso. Estas colisiones, frecuentemente rompen enlaces de forma heterolítica, dando como resultado la formación de especies cargadas que son aceleradas por un campo electromagnético de acuerdo a su relación masa/carga. Gracias a ello se pueden identificar patrones de fragmentación, en los que se deben tener en cuenta las distribuciones isotópicas de cada uno de los elementos constitutivos del fragmento. Dado que se puede controlar con gran precisión la energía cinética del haz de electrones, resulta factible producir especies ionizadas con o sin fragmentación. Es una herramienta muy poderosa para confirmar si la muestra es o no el producto esperado, pues permite identificar al ion molecular, proponer rutas de fragmentación e incluso identificar algunos elementos por su distribución isotópica.

Generalmente, la observación más común, toma en cuenta la presencia del ion molecular, es decir la molécula sin un electrón ( $M^+$ ). Desafortunadamente ninguno de nuestros sistemas, muestra dicho ion molecular, debido a que usualmente el ion molecular de los compuestos organometálicos de estaño tiene una vida media muy corta pues pierden muy fácilmente los grupos alquilo. Sin embargo podemos confiar que realmente se han formado los compuestos deseados al observar el fragmento correspondiente a la molécula sin el grupo butilo.

Se presentan en las tablas IV-1 y 2 los iones asignados de acuerdo a los resultados reportados por Engler en estanocanos con Sn(IV) y Sn(II).<sup>3,4</sup> Los datos reportados en las tablas se refieren al pico más intenso dentro de la distribución isotópica.

Los picos no tabulados a valores mayores del correspondiente a  $(M - Bu)^+$ , suponemos pueden ser iones metaestables. Así también, picos no asignados en el intervalo estudiado, pueden ser consecuencia de procesos similares.

En las siguientes tablas y gráficas se emplearán las siguientes abreviaturas:

G= ligante	Medtpn= dimetilditiofosfinato
Me= metilo	Medtc= dimetilditio carbamato
Et= etilo	Etdtc= dietilditio carbamato
iPr= isopropilo	iPrdte= diisopropilditio carbamato
nBu= n butilo	5cdtc= tetrametilenditio carbamato
Medtp= dimetilditiofosfato	6cdtc= pentametilenditio carbamato
iPrdtp= diisopropilditiofosfato;	5hdte= pirrolinditio carbamato

Y las claves de los compuestos son según se muestran en el capítulo III

TABLA IV.1  
EM - 1E 70 eV  
Para los oxastanocenos  
Iones m/z (% de intensidad)

	RA-1	RA-3	RA-5	RA-7	RA-9
<b>G</b>	G=Cl; 35	G=Medtp; 157	G=iPrdtp; 213	G=Medtpn; 125	G=Medtc; 120
		(10)		(11)	(6)
<b>G (-S)</b>		G=Medtp; 125	G=iPrdtp; 181	G=Medtpn; 93	G=Medtc; 88
		(15)	(10)	(42)	(90)
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>GSnOS<sub>2</sub><sup>+</sup></b>	G=Cl; 291	G=Medtp; 393	G=iPrdtp; 485	G=Medtpn; 381	G=Medtc; 376
	(100)	(291, MP) (100)		(100)	(100)
<b>C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>GSnSO<sup>+</sup></b>	G=Cl; 231	G=Medtp; 353	G=iPrdtp; 409	G=Medtpn; 321	G=Medtc; 316
	(9)				(5)
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SnOS<sub>2</sub><sup>+</sup></b>	256	256	256	256	256
	(5)	(7)	(12)	(10)	(7)
<b>C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>SnOS<sup>+</sup></b>	196	196	196	196	196
	(8)	(24)	(49)	(17)	(13)
<b>GSnS<sub>2</sub><sup>+</sup></b>	G=Cl; 219	G=Medtp; 341	G=iPrdtp; 397	G=Medtpn; 309	G=Medtc; 304
	(4)			(11)	
<b>SnS<sub>2</sub><sup>+</sup></b>	184	184	184	184	184
	(3)	(12)		(6)	(4)
<b>GSnO<sup>+</sup></b>	G=Cl; 171	G=Medtp; 293	G=iPrdtp; 349	G=Medtpn; 261	G=Medtc; 256
					(7)
<b>GSn<sup>+</sup></b>	G=Cl; 155	G=Medtp; 277	G=iPrdtp; 333	G=Medtpn; 245	G=Medtc; 240
	(12)		(7)	(50)	(27)
<b>SnS<sup>+</sup></b>	152	152	152	152	152
	(10)	(10)	(17)		(3)
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OS<sub>2</sub><sup>+</sup></b>	136	136	136	136	136
		(37)	(9)	(8)	(3)
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OS<sup>+</sup></b>	104	104	104	104	104
<b>C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>OS<sup>+</sup></b>	103	103	103	103	103
	(3)	(7)			
<b>C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>OS<sub>2</sub><sup>+</sup></b>	108	108	108	108	108
		(13)		(9)	(3)
<b>C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>SnOS<sub>2</sub></b>	312	312	312	312	312
	(5)	(10)	(100)	(14)	(19)
<b>Bu<sup>+</sup></b>	57	57	57	57	57
	(6)	(78)	(5)	(35)	(25)
<b>Pr<sup>+</sup></b>	41	41	41	41	41
	(4)	(100)	(12)	(25)	(12)

TABLA IV.1

2a. parte

	RA-11	RA-13	RA-15	RA-17	RA-19
<b>G</b>	G=Etcte; 148 (3)	G=iPrcte; 176 (3)	G=5cdte; 146 (4)	G=6cdte; 160 (3)	G=5llcte; 144 (2)
<b>G (-S)</b>	G=Etcte; 116 (80)	G=iPrcte; 144 (18)	G=5cdte; 114 (73)	G=6cdte; 128 (83)	G=5llcte; 112 (68)
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>GSnOS<sub>2</sub>+·</b>	G=Etcte; 404 (100)	G=iPrcte; 432 (100)	G=5cdte; 402 (100)	G=6cdte; 416 (100)	G=5llcte; 400 (100)
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>GSnSO+</b>	G=Etcte; 344 (3)	G=iPrcte; 372	G=5cdte; 342 (5)	G=6cdte; 356 (3)	G=5llcte; 340 (4)
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SnOS<sub>2</sub>+·</b>	256 (2)	256 (7)	256 (2)	256 (3)	256 (5)
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SnOS+</b>	196 (11)	196 (11)	196 (10)	196 (11)	196 (7)
<b>GSnS<sub>2</sub>+·</b>	G=Etcte; 332	G=iPrcte; 360	G=5cdte; 330	G=6cdte; 344	G=5llcte; 328
<b>SnS<sub>2</sub>+·</b>	184 (2)	184 (2)	184	184 (1)	184 (2)
<b>GSnO+</b>	G=Etcte; 284	G=iPrcte; 312 (14)	G=5cdte; 282	G=6cdte; 296	G=5llcte; 280
<b>GSn+</b>	G=Etcte; 268 (26)	G=iPrcte; 296 (21)	G=5cdte; 266 (33)	G=6cdte; 240	G=5llcte; 264 (29)
<b>SnS+</b>	152 (3)	152 (7)	152 (2)	152 (3)	152 (4)
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OS<sub>2</sub>+·</b>	136	136 (2)	136 (2)	136 (1)	136 (2)
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OS+</b>	104	104	104	104	104
<b>C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>OS+</b>	103	103 (46)	103	103	103
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OS<sub>2</sub>+·</b>	108	108	108	108	108
<b>C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>SnOS<sub>2</sub></b>	312 (14)	312 (14)	312 (11)	312 (13)	312 (16)
<b>Bu+</b>	57 (10)	57 (15)	57 (24)	57 (8)	57 (10)
<b>Pr+</b>	41 (6)	41 (20)	41 (10)	41 (18)	41 (7)

TABLA IV.2  
EM - IE 70 eV  
Para los tioestanoanos  
Iones m/z (% de intensidad)

	RA-2	RA-4	RA-6	RA-8	RA-10
<b>G</b>	G=Cl; 35	G=Medtp; 157	G=iPrdtp; 213	G=Medtpn; 125	G=Medtc; 120
		(9)	(12)	(43)	(6)
<b>G (-S)</b>		G=Medtp; 125	G=iPrdtp; 181	G=Medtpn; 93	G=Medtc; 88
		(19)		(32)	(100)
<b>C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>GSnS<sub>3</sub><sup>+</sup></b>	G=Cl; 307	G=Medtp; 429	G=iPrdtp; 485	G=Medtpn; 397	G=Medtc; 392
	(100)	(45)	(54)	(307, MP) (100)	(48)
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>GSnS<sub>2</sub><sup>+</sup></b>	G=Cl; 247	G=Medtp; 369	G=iPrdtp; 425	G=Medtpn; 337	G=Medtc; 332
	(17)	(27)	(4)		
<b>C<sub>1</sub>H<sub>8</sub>SnS<sub>3</sub><sup>+</sup></b>	272	272	272	272	272
	(3)	(10)	(4)		(6)
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SnS<sub>2</sub><sup>+</sup></b>	212	212	212	212	212
	(7)	(19)	(10)	(18)	(16)
<b>GSnS<sub>2</sub><sup>+</sup></b>	G=Cl; 219	G=Medtp; 341	G=iPrdtp; 397	G=Medtpn; 309	G=Medtc; 304
		(4)	(12)		(7)
<b>SnS<sub>2</sub><sup>+</sup></b>	184	184	184	184	184
	(3)	(10)	(4)	(6)	(4)
<b>GSnS<sup>+</sup></b>	G=Cl; 187	G=Medtp; 309	G=iPrdtp; 365	G=Medtpn; 277	G=Medtc; 272
		(42)		(42)	(6)
<b>GSn<sup>+</sup></b>	G=Cl; 155	G=Medtp; 277	G=iPrdtp; 333	G=Medtpn; 245	G=Medtc; 240
	(14)	(8)	(7)	(18)	(27)
<b>SnS<sup>+</sup></b>	152	152	152	152	152
<b>ó</b>	(12)	(17)	(4)	(14)	(4)
<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>S<sub>3</sub><sup>+</sup></b>	152	152	152	152	152
	(12)	(17)	(4)	(14)	(4)
<b>C<sub>1</sub>H<sub>8</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup></b>	120	120	120	120	120
		(11)			(6)
<b>C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup></b>	119	119	119	119	119
	(4)	(9)			
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sub>3</sub><sup>+</sup></b>	124	124	124	124	124
	(2)	(24)		(43)	
<b>C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>SnS<sub>3</sub></b>	328	328	328	328	328
	(5)	(50)	(100)	(85)	(90)
<b>Bu<sup>+</sup></b>	57	57	57	57	57
	(16)	(100)	(11)	(11)	(13)
<b>Pr<sup>+</sup></b>	41	41	41	41	41
	(12)	(72)	(13)	(8)	(6)

TABLA IV.2

2a. parte

	RA-12	RA-14	RA-16	RA-18	RA-20
<b>G</b>	G=Etdtc; 148 (10)	G=iPrdte; 176	G=5cdtc; 146 (7)	G=6cdtc; 160 (5)	G=5lledtc; 144 (6)
<b>G (-S)</b>	G=Etdtc; 116 (89)	G=iPrdte; 144	G=5cdtc; 114 (100)	G=6cdtc; 128 (100)	G=5lledtc; 112 (100)
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>GSnS<sub>3</sub>+<sup>+</sup></b>	G=Etdtc; 420 (75)	G=iPrdte; 448 (307, MP) (100)	G=5cdtc; 418 (75)	G=6cdtc; 432 (55)	G=5lledtc; 416 (62)
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>GSnS<sub>3</sub>+<sup>+</sup></b>	G=Etdtc; 360 (10)	G=iPrdte; 388	G=5cdtc; 358 (13)	G=6cdtc; 372 (7)	G=5lledtc; 356 (4)
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SnS<sub>3</sub>+<sup>+</sup></b>	272	272 (4)	272	272 (5)	272
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SnS<sub>3</sub>+<sup>+</sup></b>	212 (18)	212 (8)	212 (14)	212 (13)	212 (19)
<b>GSnS<sub>2</sub>+<sup>+</sup></b>	G=Etdtc; 332	G=iPrdte; 360	G=5cdtc; 330 (66)	G=6cdtc; 344	G=5lledtc; 328 (81)
<b>SnS<sub>2</sub>+<sup>+</sup></b>	184 (5)	184 (3)	184 (4)	184 (4)	184 (5)
<b>GSnS+<sup>+</sup></b>	G=Etdtc; 300	G=iPrdte; 328 (5)	G=5cdtc; 298	G=6cdtc; 312	G=5lledtc; 296
<b>G</b>	G=Etdtc; 268 (38)	G=iPrdte; 296	G=5cdtc; 266 (36)	G=6cdtc; 240	G=5lledtc; 264 (33)
<b>Sn<sup>+</sup></b>	152	152	152	152	152
<b>ó</b>		(13)	(4)	(3)	
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>S<sub>3</sub>+<sup>+</sup></b>	152	152 (13)	152 (4)	152 (3)	152
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>S<sub>2</sub>+<sup>+</sup></b>	120	120	120	120	120
<b>C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>S<sub>2</sub>+<sup>+</sup></b>	119	119 (3)	119	119	119
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>S<sub>3</sub>+<sup>+</sup></b>	124	124	124	124	124 (1)
<b>C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>SnS<sub>4</sub></b>	328 (100)	328 (5)	328 (65)	328 (72)	328 (81)
<b>Bu+<sup>+</sup></b>	57 (19)	57 (12)	57 (26)	57 (19)	57 (20)
<b>Pr+<sup>+</sup></b>	41 (10)	41 (8)	41 (10)	41 (29)	41 (16)

## 2. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO<sup>5</sup>

La espectroscopía en la región de infrarrojo se basa en la absorción cuantizada de radiación electromagnética por las moléculas de acuerdo a sus modos vibracionales de los enlaces. El criterio para la absorción de energía vibracional por una molécula en la región de IR, es que debe haber un cambio asociado en el momento dipolo del modo normal de vibración, es decir, que la vibración debe producir desplazamientos temporales del centro de gravedad eléctrica. El número de modos de vibración en las moléculas no lineales es de  $3N-6$ , donde N es el número de átomos que la componen.

La intensidad de las líneas espectrales obedece a la probabilidad de dicha transición energética, y se rige por las reglas de selección. Las transiciones denominadas permitidas o activas que obedecen a dichas reglas, tienen una intensidad finita que corresponde al número de partículas en el estado energético asociado. En caso de ser una transición prohibida o inactiva, su intensidad es cero.

Los espectros se presentan como % de transmitancia en función del número de onda. La energía es proporcional al número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) que es a su vez inversamente proporcional a la longitud de onda. Cuanto mayor es la fuerza de enlace, se requiere de una mayor energía para promover su estiramiento, lo cual coincide con los valores de las bandas que se localizarán en los espectros de infrarrojo.

Las bandas empleadas a lo largo de este trabajo están asociadas con la frecuencia  $\nu\text{C-S}$  de estiramiento en ditiocarbamatos. Las equivalentes en los compuestos con ditiopostatos y ditioposfinatos no se discuten. Se ha demostrado que las bandas  $\nu_{\text{sim}}\text{PS}_2$  y  $\nu_{\text{asim}}\text{PS}_2$  en ditioposfinatos están mezcladas con las respectivas  $\text{PC}_2$ .<sup>6,7</sup>

Ugo y Bonati<sup>8</sup> en 1966 realizaron un estudio para compuestos de la familia 14 con ditiocarbamatos en los que establecieron que a partir de espectroscopía de I.R. se puede llegar a establecer el número de coordinación (N.C.) alrededor del elemento central. En 1975, Brown<sup>9</sup> estableció restricciones para este criterio, pues observó que la energía asociada a los enlaces no sólo depende de los átomos que lo conforman sino también a su ambiente electrónico, es decir, a grupos u átomos que estén enlazados a ellos, por lo que solamente puede ser aceptable la determinación de N.C. por medio del I.R. cuando el ambiente electrónico del átomo de C es similar. En este caso, el grupo que más afecta es el debido al alquilo unido al átomo de N. Considerando esta restricción, se elabora el análisis de este parámetro con sus salvedades.

Los valores obtenidos por Ugo y Bonati se tabulan en la Tabla IV.3:

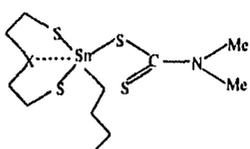
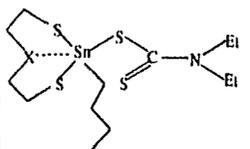
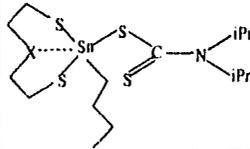
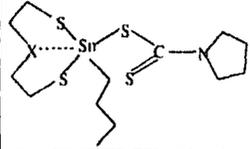
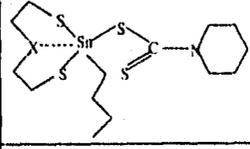
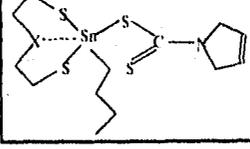
**TABLA IV.3**  
Correlación de las bandas de estiramiento C-S con la denticidad del ligante

Estiramiento del enlace	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidad	Denticidad del ligante
C=S; C-S	2 bandas en $1000 \pm 70$	fuerte	Baja dispersión electrónica. (BDE)
C-S	1 banda en $970 \pm 25$	fuerte	Alta dispersión electrónica (ADE)

El análisis de los compuestos con ligante ditiocarbamato se presenta a continuación.

Cuando el ligante presenta una alta dispersión de la densidad electrónica, debemos suponer que es debido a que presenta una coordinación isobidentada. Si el ligante es monodentado o anisobidentado, no se puede definir de cuál se trata, debido a que ambos presentan una baja dispersión de la densidad electrónica (Tabla IV.4).

TABLA IV.4  
 Datos de I.R. para los compuestos con ditiocarbamatos

Compuesto	X	970 ± 25 cm <sup>-1</sup>	1000 ± 70 cm <sup>-1</sup>	ligante
	O S	973	1(1018) y 1(977)	BDE ADE
	O S		1(1023) y 1(988) 1(1072) y 1(993)	BDE BDE
	O S		1(994) y 1(941)	BDE
	O S		1(1023) y 1(948) 1(1005) y 1(950)	BDE BDE
	O S		1(1020) y 1(977) 1(1008) y 1(978)	BDE BDE
	O S		1(1023) y 1(938) 1(1004) y 1(935)	BDE BDE

### 3. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

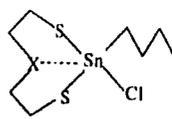
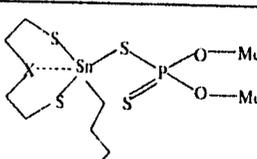
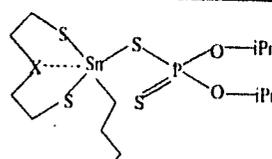
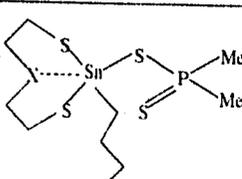
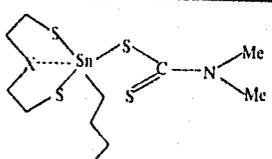
#### A) RMN de $^{119}\text{Sn}$ (I)

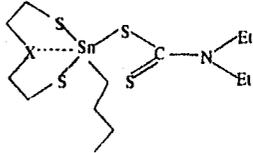
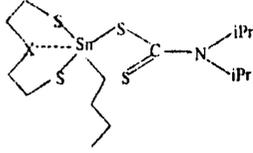
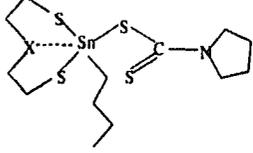
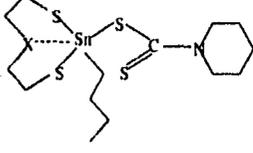
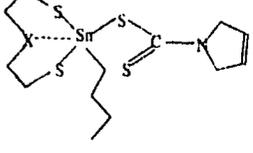
Ya se mencionó con mucha amplitud en el capítulo I, el gran potencial de la RMN de  $^{119}\text{Sn}$ , para la determinación estructural en los compuestos organometálicos y de coordinación de estaño. Por lo cual, a continuación se presentan tabulados los desplazamientos químicos de las señales de resonancia de  $^{119}\text{Sn}$ , por parejas, con X = O y X = S. Adicionalmente se presentan gráficas de estos datos con el fin de observar la baja influencia que ejercen los grupos R del ligante sobre el desplazamiento químico del  $^{119}\text{Sn}$ . Algunos resultados no se presentan debido a que la muestras correspondientes descompusieron con el tiempo.

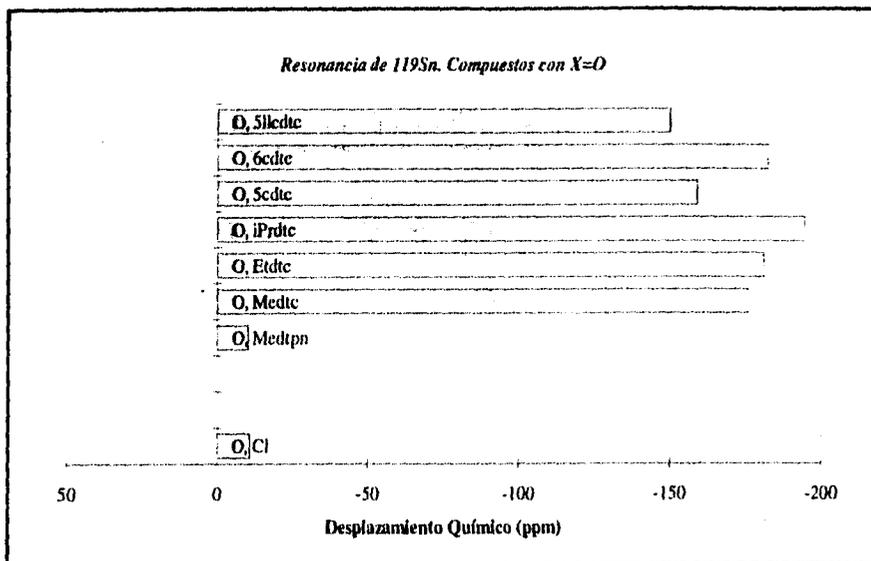
En algunos espectros se tuvieron problemas de solubilidad y a pesar de que el tiempo de adquisición de estas muestras fue de varias horas, la determinación no fue muy precisa. La señal considerada para el análisis de resultados es la que sobresale al ruido de fondo, el criterio para tomar en cuenta estas señales fue que presentan un desplazamiento químico que sigue la tendencia observada en las otras muestras.

En la tabla IV.4, se presentan los desplazamientos químicos de  $^{119}\text{Sn}$  y se da el número de coordinación caracterizado según lo discutido en el capítulo I.

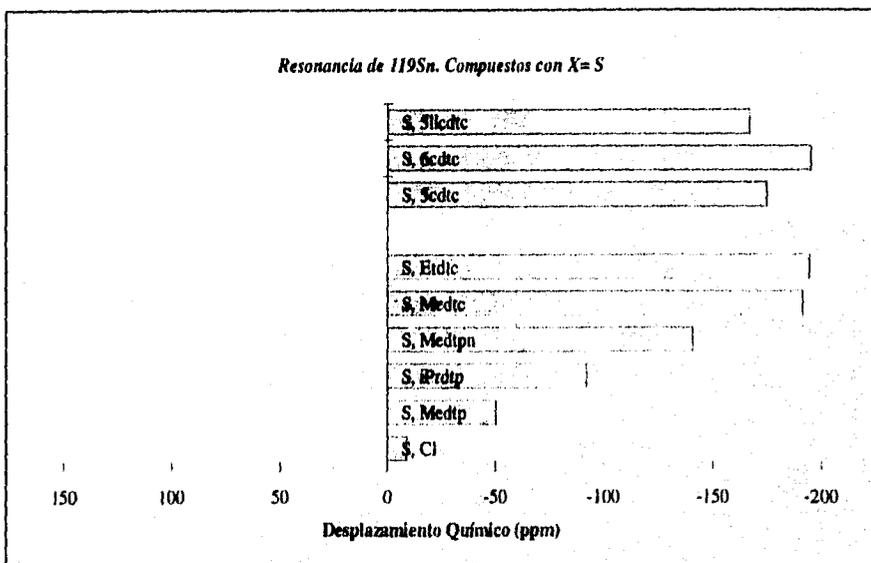
TABLA IV.5  
 RMN de  $^{119}\text{Sn}$  en  
 $\text{CDCl}_3$  a 300 MHz.

Estructura	X	$\delta^{119}\text{Sn}$	N.C.
	O	-10.931	
	S	-8.853	
	O	Inestable	
	S	-50.213. $^2J(\text{SnP})=9.73$	
	O	Inestable	
	S	-60.551. $^2J(\text{SnP})=11.74$	
	O	Materia prima	
	S	-140.641	
	O	-175.461	5
	S	-192.1	5

Estructura	X	$\delta^{119}\text{Sn}$	N.C.
	O	-180.49	5
	S	-195	5
	O	-193.987	5
	S	Inestable	
	O	-158.976	5
	S	-174.623	5
	O	-181.971	5
	S	-195.646	5
	O	-150.001	5
	S	-166.694	5



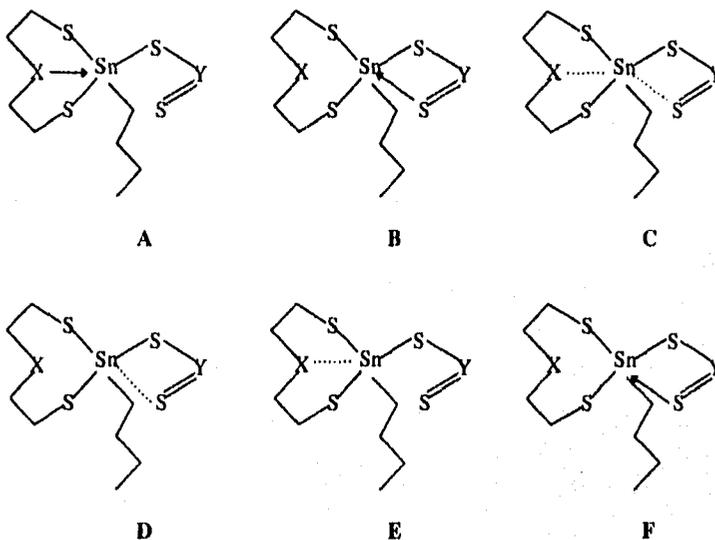
Gráfica de los desplazamientos químicos de  $^{119}\text{Sn}$  en los compuestos con  $X = O$ .



Gráfica de los desplazamientos químicos de  $^{119}\text{Sn}$  en los compuestos con  $X = S$ .

Se observa que para todos los compuestos obtenidos el N.C. asociado es de 5.

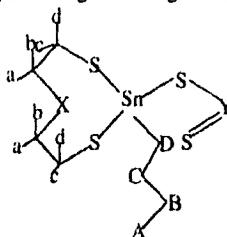
Este número de coordinación se puede atribuir a 6 modos de coordinación, dos que presentan 5 enlaces covalentes alrededor del Sn (**A**, **B**), uno con 4 enlaces covalentes y 2 enlaces secundarios (**C**), dos con 4 enlaces covalentes y uno secundario (**D**, **E**), y uno con 5 enlaces covalentes y una interacción muy débil transanular (**F**).



La diferencia entre los desplazamientos químicos de los compuestos similares (compuestos donde varía el átomo transanular), se puede explicar de dos maneras; por un lado, se puede pensar que la interacción transanular siempre existe y como el átomo de O es más electronegativo que el de S el desplazamiento se presenta a menor campo; por otro lado, puede suceder que la interacción transanular exista en los compuestos con X = S y no en aquellos con X = O, que también se reflejaría en un desplazamiento a campo bajo.

B) RMN de  $^1\text{H}$

Se toma la siguiente estructura base, con la siguiente asignación de átomos:



Se analizaron los espectros de la serie de compuestos, excepto donde hubo falta de resolución:

TABLA IV.6  
RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$   
Asignación, multiplicidad (integración)

Clave	Grupo Butilo				Anillo (8)				Grupo R de Y		
	A, t (3)	B, sx (2)	C, q (2)	D, t (2)	H <sub>a</sub> o b, ddd (2)	H <sub>a</sub> o b ddd (2)	H <sub>c</sub> o d m (2)	H <sub>c</sub> o d m (2)	CH <sub>3</sub> (3)	CH <sub>2</sub> (2)	CH (1)
RA-1	0.93	1.46	1.76	1.78	3.60	3.98	2.98	2.98			
RA-2	0.92	1.45	1.81	2.02	2.76	2.97	3.10	3.10			
RA-3	0.93	1.46	1.80	1.80	2.59	3.97	2.98	2.98	2.08 d $^2\text{J}(\text{PH})$ = 12.9		
RA-4	0.92	1.46	1.83	2.28	2.74	2.90	3.10	3.10	3.75 d $^2\text{J}(\text{PH})$ = 15.3		
RA-5	0.95	1.26	1.82	2.08	3.57	3.94	2.94	2.94	1.33 dd $^2\text{J}(\text{PH})$ = 6.3		4.81 sp
RA-6	0.93	1.46	1.90	2.29	2.65	2.87	3.07	3.07	1.33 dd $^2\text{J}(\text{PH})$ = 6.0		4.81 sp
RA-7	Inestable										
RA-8	0.96	1.50	1.80	2.34	2.75	2.94	3.13	3.13	3.80 d $^2\text{J}(\text{PH})$ = 15.22		
RA-9	0.96	1.49	1.87	2.02	2.76	3.03	3.55	3.92	3.40 s		
RA-10	0.94	1.47	1.91	2.60	2.63	2.83	3.03	3.20	3.39 s		
RA-11	0.95	1.50	1.87	2.02	2.76	3.03	3.54	3.92	1.29 t	3.78 c	

RA-12	0.96	1.50	1.93	2.12	2.65	2.85	3.04	3.22	1.30 t	3.79 c
RA-13	Contaminado con materia prima									
RA-14	Materia prima									

Clave	Grupo Butilo				Anillo (8)				Grupo R de Y			
	A, t (3)	B, sx (2)	C, q (2)	D, t (2)	H <sup>a</sup> o b ddd (2)	H <sup>a</sup> o b ddd (2)	H <sup>c</sup> o d m (2)	H <sup>c</sup> o d m (2)	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>
RA-15	0.95	1.48	1.86	2.03*	2.76	3.02	2.03*	2.03*	3.55	3.69	3.95	3.55
RA-16	0.96	1.49	1.94	2.15	2.64	2.85	2.04	2.04	3.70	3.23	3.05	3.70
RA-17	0.96											
RA-18	0.92	1.46	1.89	2.07	No se puede asignar							
RA-19	0.96	1.49	1.90	2.05								
RA-20					No se puede asignar							

\* Se marcan a los <sup>1</sup>H cuyas señales se traslapan en el espectro.

Abreviaturas de multiplicidad:

s= singulete.

d= doblete.

t= triplete.

c= cuadruplete.

q= quintuplete.

sx= sextuplete.

sp= septuplete.

ddd= doble de doble de

doble.

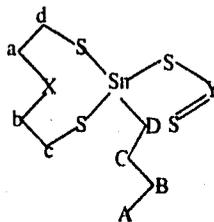
m= multiplete.

La determinación de conformaciones en disolución no se pudo realizar debido a que los espectros de <sup>1</sup>H obtenidos no eran de primer orden.

### C) RMN de <sup>13</sup>C (<sup>1</sup>H)

Se presentan los datos de resonancia magnética nuclear de <sup>13</sup>C. En los carbonos a 1 o 2 enlaces de distancia del átomo de Sn se espera observar acoplamiento, así como también en los que se encuentran a 2 enlaces del átomo de P.

El tiempo de adquisición de los espectros no fue el suficiente para poder resolver los acoplamientos en todos los casos.



**TABLA IV.7**  
 RMN  $^{13}\text{C}$ , oxaestanocanos  
 en  $\text{CDCl}_3$

Clave	Grupo Butilo				Anillo (8)			R de Y			
	A	B	C	D	Ca, Cb	Cd, Cc	$\text{CH}_3$	CH	$\text{CH}_2(1)$	$\text{CS}_2$	
RA-1	13.524	25.753	27.305	27.450	71.625	27.727					
RA-3	Contaminado con materia prima										
RA-5	13.600	25.933	27.978	28.516	72.279	27.908	23.626 $^3\text{J}(\text{PC})=$ 4.68	72.963 $^2\text{J}(\text{PC})=$ 8.12			
RA-7											
RA-9	13.594	25.826	27.864	29.455	73.171	27.572	45.547			198.768	
RA-11	13.625	25.819	27.902	29.440	73.217	27.656	11.995	50.160		196.938	
RA-13	13.753	25.855	27.910	29.005	73.212	27.707	19.727		71.503 $\text{J}(\text{P})=7.8$	195.938	

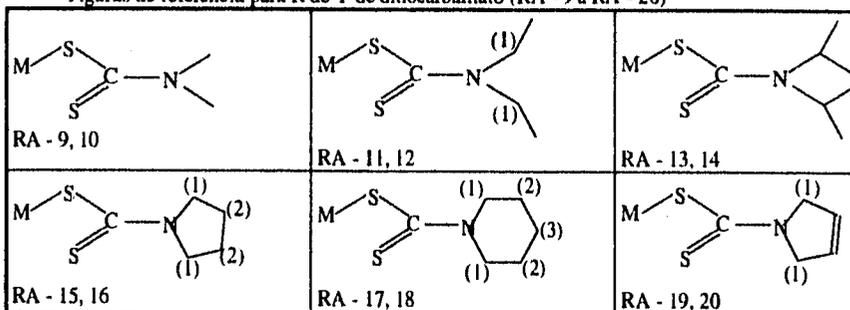
Clave	Grupo Butilo				Anillo (8)			R de Y				
	A	B	C	D	Ca, Cb	Cd, Cc	CH	$\text{CH}_2(1)$	$\text{CH}_2(2)$	$\text{CH}_2(3)$	$\text{CS}_2$	
RA-15	13.718	25.953	27.903	29.492	73.240	27.106		54.786	29.682		193.605	
RA-17	13.739	25.707	27.924	29.428	73.243	27.679		53.671	25.946	23.168		
RA-19	13.669	25.992	27.992	29.520	73.173	27.531	125.897	60.728			194.669	

**TABLA IV.8**  
 RMN de  $^{13}\text{C}$ , tíaestanocanos  
 en  $\text{CDCl}_3$

Clave	Grupo Butilo				Anillo (8)			R de Y			
	A	B	C	D	Ca, Cb	Cd, Cc	$\text{CH}_3$	CH	$\text{CH}_2(1)$	$\text{CS}_2$	
RA-2	13.444	25.564	27.997 *	31.704	39.206	27.997*					
RA-4	13.597	25.753	28.659	31.638	40.269	28.186	53.839 $^2\text{J}(\text{PC})$ $=6.59$				
RA-6	13.615	25.794	28.654	33.344	40.310	28.254	23.595 $^3\text{J}(\text{PC})$ $=4.67$	72.74 $^2\text{J}(\text{PC})$ $=7.01$			
RA-8	13.638	25.782	28.688	33.330	40.285	28.355	53.883 $^1\text{J}(\text{PC})$ $=5.83$				
RA-10											
RA-12	13.679	25.865	28.202	32.285	40.457	27.741	11.995		49.968	197.668	
RA-14	Inestable										

Clave	Grupo Butilo				Anillo (8)			R de Y			
	A	B	C	D	Ca, Cb	Cd, Cc	CH	CH <sub>2</sub> (1)	CH <sub>2</sub> (2)	CH <sub>2</sub> (3)	CS <sub>2</sub>
RA-16	13.685	25.921	28.244	32.476	40.524	27.756		54.611	26.533		194.454
RA-18	13.769	25.951	28.205	32.311	40.465	27.762		53.440	25.705	23.193	
RA-20											

Figuras de referencia para R de Y de ditiocarbamato (RA - 9 a RA - 20)



Los desplazamientos químicos observados en los compuestos de la misma familia, no presenta cambios significativos a lo largo de la serie.

La diferencia de electronegatividad del átomo transanular se ve reflejada en los desplazamientos de los carbonos adyacentes a él, los cuales se encuentran a mayor desplazamiento cuando X = O, debido a la desprotección provocada por este átomo.

#### D) RMN de <sup>31</sup>P (1H)

En los estudios realizados por Glidewell<sup>10</sup> en 1977, para compuestos de la forma L<sub>x</sub>M donde L=(RO)<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>, se ha observado que existe una relación entre la denticidad del ligante y el desplazamiento químico de <sup>31</sup>P, mientras mayor carácter bidentado presenta el ligante, el desplazamiento químico se encuentra a valores más positivos.

Se enlista a continuación los valores de RMN de <sup>31</sup>P para los compuestos obtenidos.

**TABLA IV.9**  
**RMN <sup>31</sup>P**  
 para derivados dtp y dtpn.

Clave	RA-3	RA-4	RA-5	RA-6	RA-7	RA-8
δ(P)	54.258	101.053	90.774	92.246	No hay	No hay
Denticidad	Monodentado	Bidentado	----	----	----	----

La comparación del modo de enlace que presenta el ligante, es posible, únicamente cuando el grupo R del ligante es igual, debido a que la densidad electrónica que induce no varía. Para RA-3 y RA-4 se observa una diferencia de aprox. 50 ppm en sus desplazamientos químicos, por lo que se puede determinar que en RA-3 el carácter del ligante es monodentado y en RA-4 es bidentado.

En RA-5 y RA-6 se observa una diferencia pequeña entre los valores de desplazamiento químico de <sup>31</sup>P, lo que indica que en ambos compuestos el ligante presenta el mismo tipo de coordinación y también se refleja que no existe influencia considerable del átomo transanular.

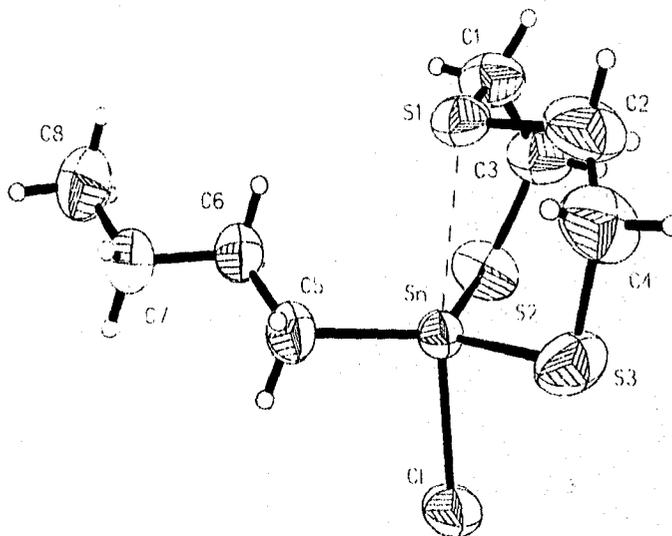
#### 4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

##### A) Determinación estructural.

A continuación se tabulan los datos de las distancias y ángulos de enlace presentes alrededor del átomo de Sn para los compuestos 5-butil-5-cloro-1,4,6-tritia-5-estanocano (RA-2); 5-butil-5-isopropil ditiofosfato-1-tia-4,6-ditia-5-estanocano (RA-6) y 5-butil-5-tetrametilenditiocarbamato-1-oxa-4,6-ditia-5-estanocano (RA-15).

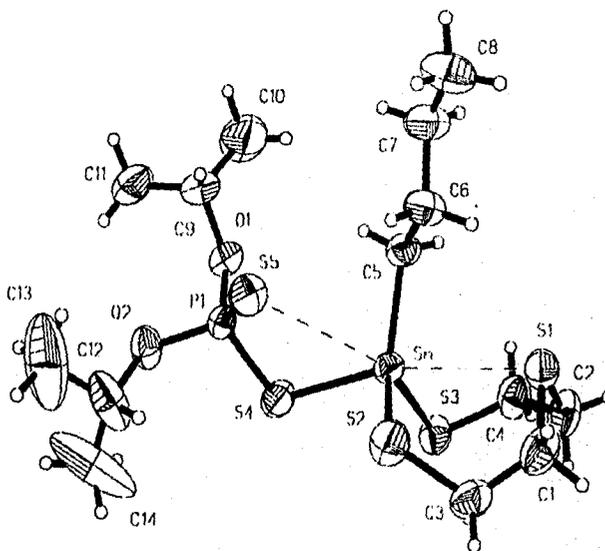
**TABLA IV.10**  
**Distancias y ángulos de enlace alrededor del átomo**  
**de Sn en RA-2**

Átomo central (M)	Átomo ligado (L)	Distancia de enlace	Ángulo formado entre		L-M-Y
Sn	Cl	2.448			
Sn	S2	2.399	91.8		
Sn	S1	2.785	170.1	82.8	
Sn	S3	2.399	92.7	117.9	82.6
Sn	C5	2.132	98.8	122.2	91.0
Átomo Y			Cl	S2	S1
					S3



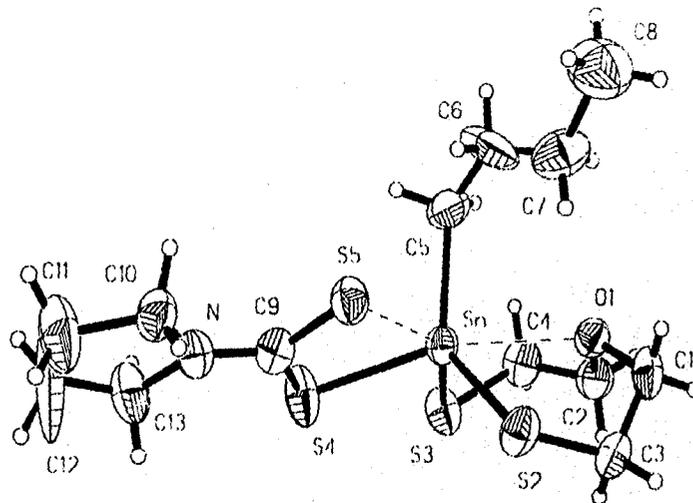
**TABLA IV.11**  
Distancias y ángulos de enlace alrededor del átomo  
de Sn en RA-6

Átomo central (M)	Átomo ligante (L)	Distancia de enlace	Ángulo formado entre L-M-Y				
Sn	S3	2.414					
Sn	S2	2.393	111.1				
Sn	S4	2.526	87.8	101.5			
Sn	C5	2.150	115.4	125.0	107.8		
Sn	S1	3.027	78.4	77.2	164.5	84.9	
Sn	S5	3.489	153.1	75.0	65.4	76.6	127.9
Átomo Y			S3	S2	S4	C5	S1



**TABLA IV.12**  
 Distancias y ángulos de enlace alrededor del átomo  
 de Sn en RA-15 (obtenido del cristal de Ave María Cotero)

Átomo central (M)	Átomo ligante (L)	Distancia de enlace	Ángulo formado entre L-M-Y					
Sn	S2	2.410						
Sn	S3	2.455	111.3					
Sn	S4	2.498	108.6	84.8				
Sn	C5	2.156	126.4	107.7	110.3			
Sn	O1	2.763	75.3	72.9	156.9	82.8		
Sn	S5	2.992	78.5	149.6	64.9	86.0	136.9	
Átomo Y			S2	S3	S4	C5	O1	



En la tabla IV.13 se presentan los valores teóricos de distancias presentes en diferentes tipos de interacción, a partir de estos datos, se presenta en la tabla IV.14 la clasificación de las interacciones que presentan los átomos S(4), S(5), X(1) con el centro metálico.

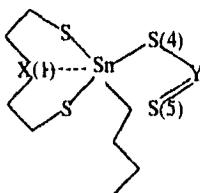


TABLA IV.13<sup>11</sup>  
Distancias de enlace características.

Tipo de enlace	distancia Sn-O (Å)	distancia Sn-S (Å)
Doble enlace parcial ( $p\pi-d\pi$ )	1.90 - 1.95	2.30 - 2.35
Enlace sencillo	1.95 - 2.10	2.35 - 2.50
Enlace coordinado	2.10 - 2.70	2.50 - 3.30
$\Sigma$ radios de Van der Waals	3.62	3.90

TABLA IV.14  
Determinación del tipo de interacción.

Compuesto	distancia Sn...X(1) (Å)	distancia Sn-S(4) (Å)	distancia Sn-S(5) (Å)
	2.785	----	----
	Interacción: Enlace coordinado		

	3.027	2.526	3.489
<p>Interacción: Enlace coordinado</p>	Interacción: Enlace sencillo	Interacción: Enlace secundario	
	2.763	2.498	2.992
<p>Interacción: Enlace secundario</p>	Interacción: Enlace sencillo	Interacción: Enlace coordinado	

De los datos obtenidos de los ángulos de enlace, se puede determinar cual es la geometría aproximada alrededor del átomo de Sn a partir de la diferencia entre la suma de los ángulos entre los ligandos que se encuentran en la posición ecuatorial ( $\Sigma v_{ec}$ ) y la suma de los ángulos entre el ligante axial y los ecuatoriales ( $\Sigma v_{ax}$ ).

TABLA IV.15  
Determinación de la geometría alrededor del átomo de Sn.

Compuesto	$\Sigma v_{ec}$ (°)	$\Sigma v_{ax}$ (°)	$\Sigma v_{ec} - \Sigma v_{ax}$ (°)	$d(Sn \cdots X) - d(Sn - X)$ (Å)
Bipirámide trigonal	360	270	90	
Sn...S (RA-2)	358.2	283.3	74.9	0.36
Sn...S (RA-6)	351.5	297.1	54.4	0.60
Sn...O (RA-15)	345.4	303.7	41.7	0.74
Tetraedro	328.5	328.5	0	

De acuerdo a lo anterior, el átomo de Sn presenta en cada uno de los compuestos, un número de coordinación de 5. Se aprecia que el 5-butil-5-cloro-1-tia-4,6-ditia-5-estanocano (RA-2), presenta una estructura muy cercana a una bipirámide trigonal; en cuanto a 5-butil,5-diisopropilditiofosfato-1-tia-4,6-ditia-5-estanocano (RA-6) y 5-butil-5-tetrametilenditiocarbamato-1-oxa-4,6-ditia-5-estanocano (RA-15), una geometría intermedia la cuál puede ser descrita como tetraedro con capucha.

### B) Determinación conformacional.

De acuerdo a las estructuras obtenidas en la difracción de rayos X, se enlistan los datos obtenidos de los ángulos diedros presentes en el anillo. Éstos se comparan con los antecedentes presentados en el capítulo 2.

TABLA IV.16  
Comparación de ángulos diedros

Ángulo	Silla-silla	Bote-silla (Enant. A)	RA-2	RA-6	RA-15
C4-S3-Sn-S2	91	-103	-79.4	-101.5	-90.7
S3-Sn-S2-C3	-91	53	57.7	32.7	46.6
Sn-S2-C3-C1	53	56	49.1	73.2	48.3
S2-C3-C1-X1	-58	-59	-55.7	-61.0	-61.9
C3-C1-X1-C2	162	-73	-69.0	-80.1	-84.1
C1-X1-C2-C4	-162	137	142.4	125.5	157.6
X1-C2-C4-S3	58	-66	-56.4	-66.4	-65.9
C2-C4-S3-Sn	-53	60	32.6	66.8	59.8

Tomando en cuenta que la desviación que presentan los ángulos con respecto a los ángulos correspondientes a la conformación bote-silla no excede  $\pm 30^\circ$ , y debido a que la relación de signos se conserva, podemos afirmar que para los tres compuestos aquí estudiados, la conformación es bote-silla.

### REFERENCIAS

#### 1. THE MASS SPECTRA OF ORGANIC MOLECULES

J. H. BEYNON, R. A. SAUNDERS & A. E. WILLIAMS

ED. ELSEVIER PUBLISHING Co., Netherlands, 1968, 1st. ed. p. 2.

#### 2. MASS SPECTROMETRY, APPLICATIONS IN SCIENCE AND ENGINEERING

F. A. WHITE & G. M. WOOD.

ED. WILEY INTERSCIENCE, U.S.A., 1986, 1st. ed. pp. 16-18.

**3. DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG DER 8-RING-VERBINDUNGEN 2,2-DICHLOR-1,3,6,2-TRITHIAGERMOCAN UND 5,5-DICHLOR-1,4,6,5-OXADITHIAGERMOCAN**

R. ENGLER.

*Z. Anorg. Allg. Chem.*, 411 (1975), pp. 79.

**4. R. ENGLER.**

*Z. Anorg. Allg. Chem.*, 406 (1974), pp. 74.

**5. SPECTROSCOPY**

B. P. STRAUGHAN & S. WALKER

ED. CHAPMAN & HALL, USA, 1976. pp. 7, 138, 169.

**6. THE INFRARED SPECTRUM OF DIMETHYLDITHIOPHOSPHINATO ANION (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>-NORMAL COORDINATE ANALYSIS AND UREY-BRADLEY FORCE FIELD CALCULATION**

I. SILAGHI-DUMITRESCU & I. HAIDUC

*Rev. Roumaine de Chimie*, 25 (1980), pp. 815-821

**7. VIBRATIONAL SPECTRA OF PHOSPHORODITHIOIC METAL COMPLEXES. NORMAL COORDINATE TREATMENT OF BIS(O-ISOPROPYLETHYL DITTHIOPHOSPHONATO) NICKEL (II).**

I. SILAGHI-DUMITRESCU & I. HAIDUC

*J. Mol. Struct.*, 114 (1984), pp. 467-470.

**8. ORGANOTIN (IV) N,N-DISUBSTITUTED DITHIOCARBAMATES**

BONATI, F. & UGO, R.

*J. Organomet. Chem.*, 10 (1967), pp. 257-268.

9. THE GENERAL USE OF I.R. SPECTRAL CRITERIA IN DISCUSSIONS OF THE BONDING AND STRUCTURE OF METAL DITHIOCARBAMATES

BROWN, D.; GLASS, W & BURKE, M.

*Spectrochimica Acta.*, 32A (1976), pp. 137-143.

10. AMBIDENT NUCLEOPHILES VI. SOLUTION METAL-LIGAND BINDING MODES IN PHOSPHORODITHIOATE COMPLEXES. A PHOSPHORUS-31 N.M.R. STUDY.

C. GLIDEWELL.

*Inorganica Chimica Acta*, 25 (1977), pp. 159-163.

11. MOLEKÜL UND KRISTALLSTRUKTUR VON 2,2-DICHLOR-1-OXA,4,6-DITHIA-5-STANNAOCAN

M. DRÄGER & R. ENGLER

*Z. Anorg. allg. Chem.*, 413 (1975), pp. 229-238.

**V. EL ENLACE SECUNDARIO EN LOS ESTANOCANOS OBTENIDOS. LA COMPETENCIA ENTRE EL ENLACE TRANANULAR Y LOS EXOCÍCLICOS**

La competencia entre el enlace transanular y exocíclico, pudo determinarse para aquellos compuestos con datos tanto en estado sólido como en disolución. Esta competencia puede analizarse en forma absoluta cuando se encuentra en estado sólido, debido a que la movilidad de la molécula es menor con respecto a la que presenta en disolución, donde sólo se pueden hacer aproximaciones.

Se observó que al introducir un sustituyente ditiolato, la interacción transanular se debilita. Este debilitamiento dependerá directamente del átomo transanular.

De acuerdo a las estructuras de rayos X, se encontró que el compuesto con  $X = S$  (diisopropilditiofosfato) RA-6, presenta una interacción transanular de tipo coordinativo y la forma de coordinación del ligante resultó ser anisobidentada, la interacción secundaria del ligante hacia el átomo de Sn, originó un debilitamiento en la interacción coordinada del átomo transanular, esto fue evidente al comparar las distancias de enlace presentadas con aquellas en la materia prima (5-butil-5-cloro-1,4,6-tritiaestanocano).

En cuanto al compuesto con  $X = O$  (derivado de N-tetrametilenditioicarbamato) RA-15, se observa la formación del enlace de coordinación entre el átomo de S exocíclico y el Sn, mientras que la distancia entre el átomo transanular (O) y el átomo de Sn sale del intervalo correspondiente a una interacción de coordinación, es decir, contrario a lo encontrado para la mayoría de los compuestos presentados en la bibliografía. Generalmente la conformación de los anillos con  $X = O$  es silla-silla, sin embargo, en nuestro caso se obtiene una conformación bote-silla donde la interacción transanular es de tipo secundario y la interacción exocíclica es de tipo coordinativo.

A través de los datos de difracción de rayos X obtenidos para los compuestos RA-6 y RA-15, se observa que la interacción transanular se da cuando el átomo transanular es S y es muy débil cuando éste es O, debido al efecto de simbiosis planteado por Jørgensen.

Para RA-6, la preferencia del átomo de Sn por el azufre transanular puede atribuirse a la gran tensión anular que presenta la formación de un anillo de cuatro miembros con respecto a lo que se podría considerar como la formación de dos anillos de cinco miembros.

En RA-15 se observa que el efecto simbiótico predomina sobre la tensión anular.

En disolución, para cada pareja de compuestos que contienen el mismo ligante, se puede asegurar que las diferencias en el desplazamiento químico de  $^{119}\text{Sn}$  con  $X = \text{O}$  y  $X = \text{S}$ , se deben únicamente a la interacción transanular. De aquí se deriva que la interacción transanular existe en todos los casos, la fuerza de esta interacción no es necesariamente la misma y en general cuando  $X = \text{O}$ , ésta es menor (desplazamientos químicos menos negativos).

De acuerdo a la cantidad de señales observadas en  $^{13}\text{C}$  para los ditiocarbamatos, se concluye que el ligante no presenta un carácter bidentado formal, ya que si existiera, se observarían diferentes desplazamientos para los átomos de C análogos en el sustituyente. En disolución, la movilidad del ligante impide la interacción exocíclica.

El conocer el comportamiento de estos compuestos en disolución es importante debido a que, si se planea en un futuro desarrollar estudios de actividad biológica, éstos se llevan a cabo en disolución.

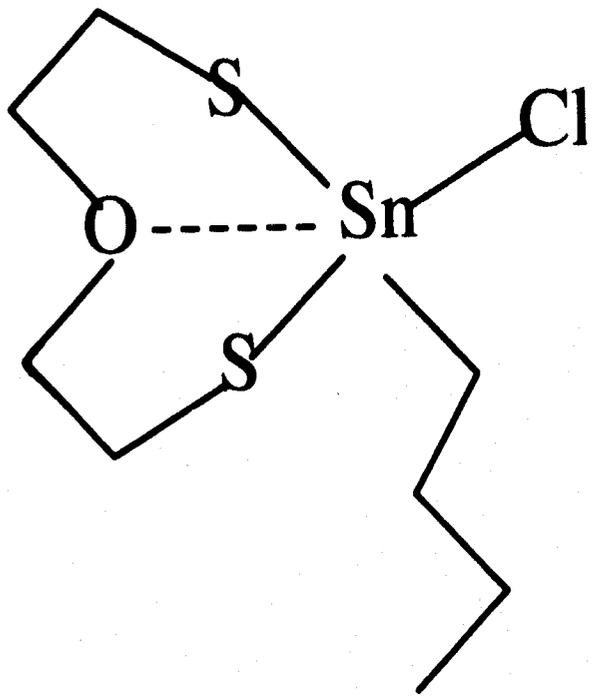
## CONCLUSIONES

- ✎ Se sintetizaron y caracterizaron a partir de espectroscopía de masas 19 nuevos compuestos, derivados de butaditioestanoano.
- ✎ A través de la espectroscopía de masas, se logró determinar la existencia de los compuestos deseados, pues, a pesar de no observarse la presencia del ion molecular, se obtuvieron fragmentos característicos al ligante enlazado con el estanoano. En todos los compuestos se observó el fragmento correspondiente a la molécula sin el grupo butilo.
- ✎ La determinación estructural y conformacional se llevó a cabo de manera exacta en tres compuestos con difracción de rayos X. Se obtuvo un oxaditioestanoano que presentó una conformación bote-silla, diferente a lo hasta ahora reportado en la bibliografía.
- ✎ La interacción transanular es más fuerte cuando  $X = S$  que cuando  $X = O$ . De acuerdo con la teoría de ácidos y bases duros y blandos de Pearson, y la discusión de la simbiosis ligante-centro ácido de Jorgensen, se observa que el átomo de Sn(IV) coordinado a cuatro bases blandas (3S y 1C) se torna un ácido blando que prefiere la interacción con una base blanda como es el átomo de S, en lugar de con el átomo de O, base dura.
- ✎ Como contribuciones al abatimiento de energía se tiene que el efecto simbiótico es más importante que evitar la tensión anular.

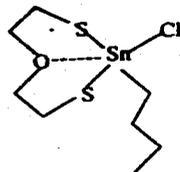
✎ En disolución, la interacción exocíclica posiblemente no se presenta debido a la movilidad del ligante, en este caso la interacción transanular es un enlace de coordinación.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

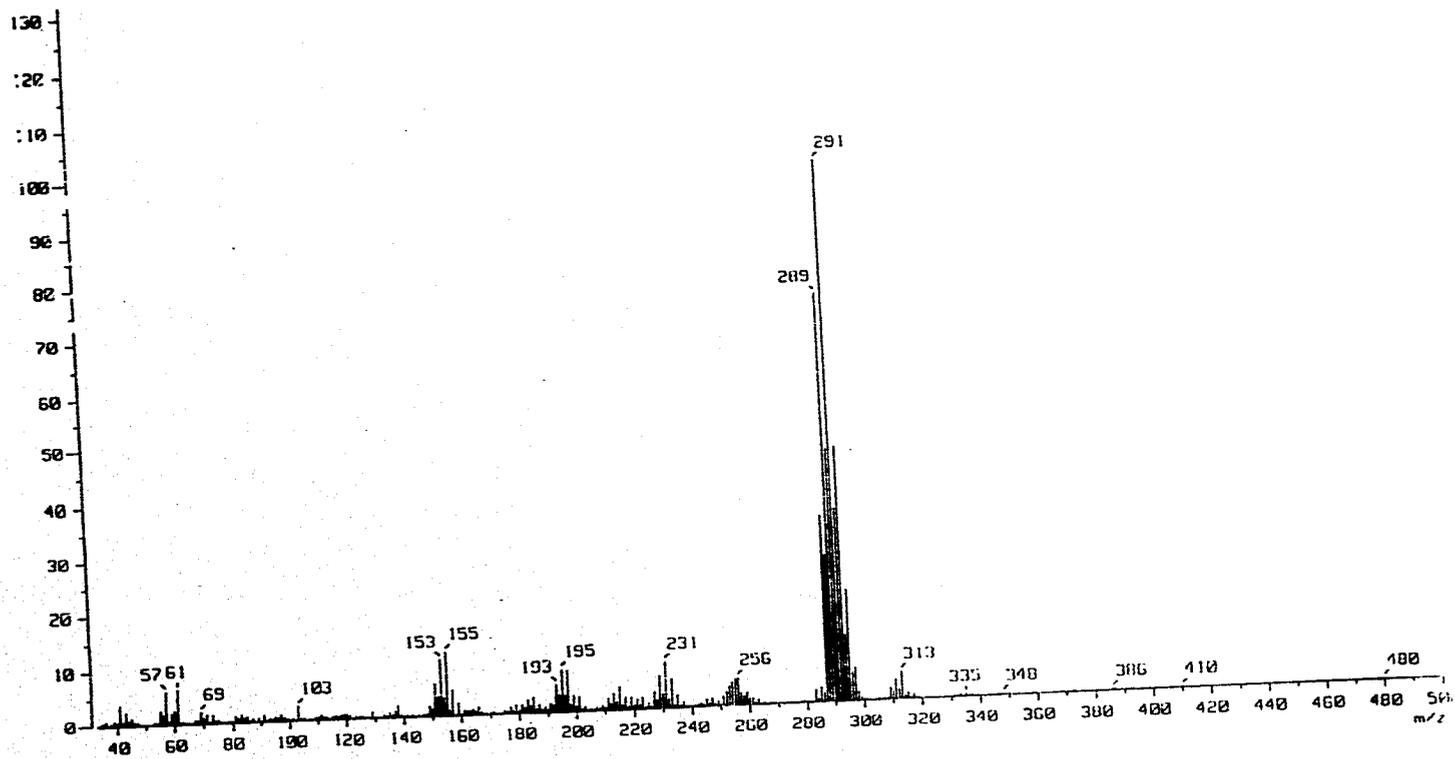
RA-1

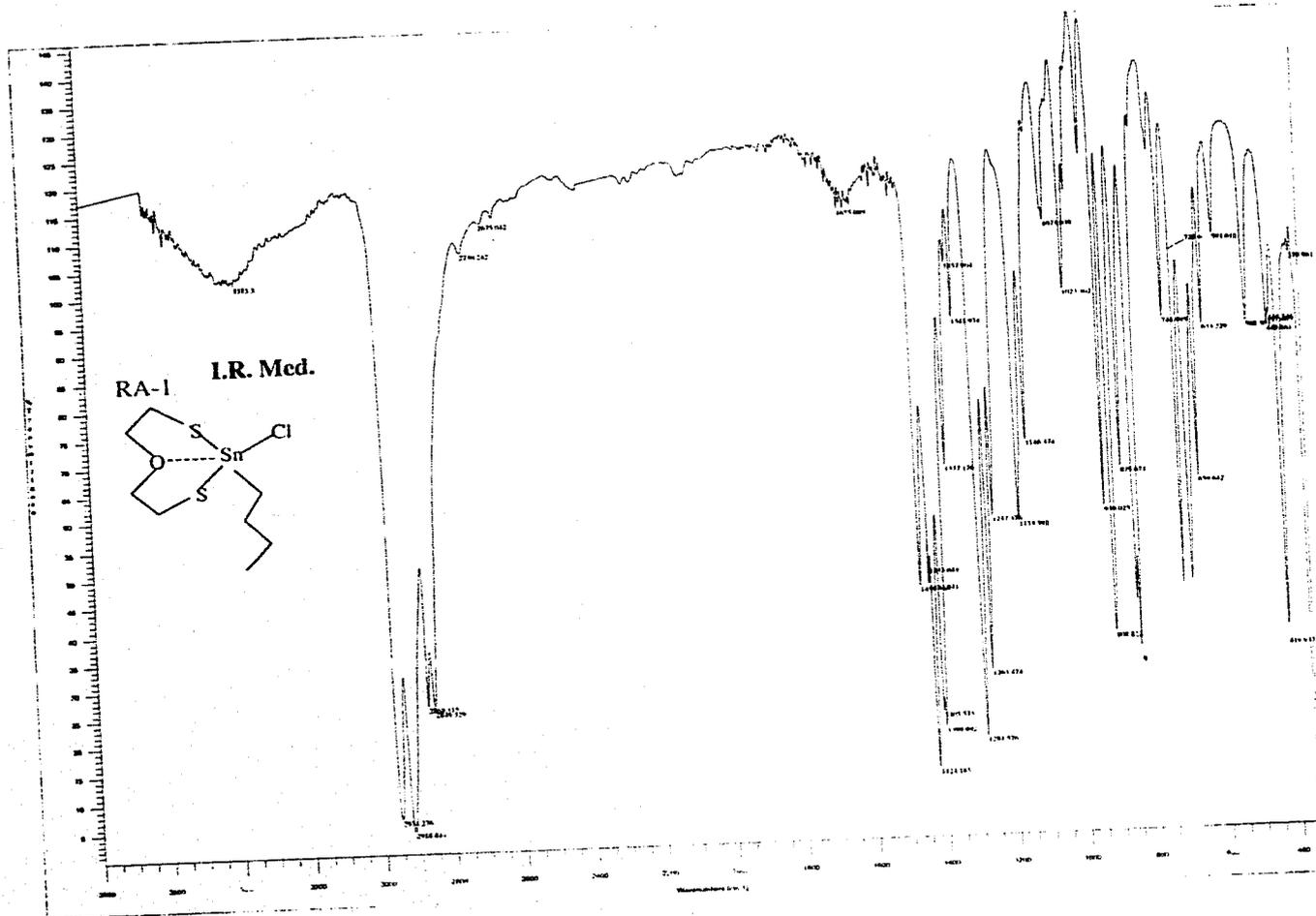


RA-1

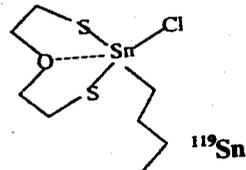


E.M.- I.E.

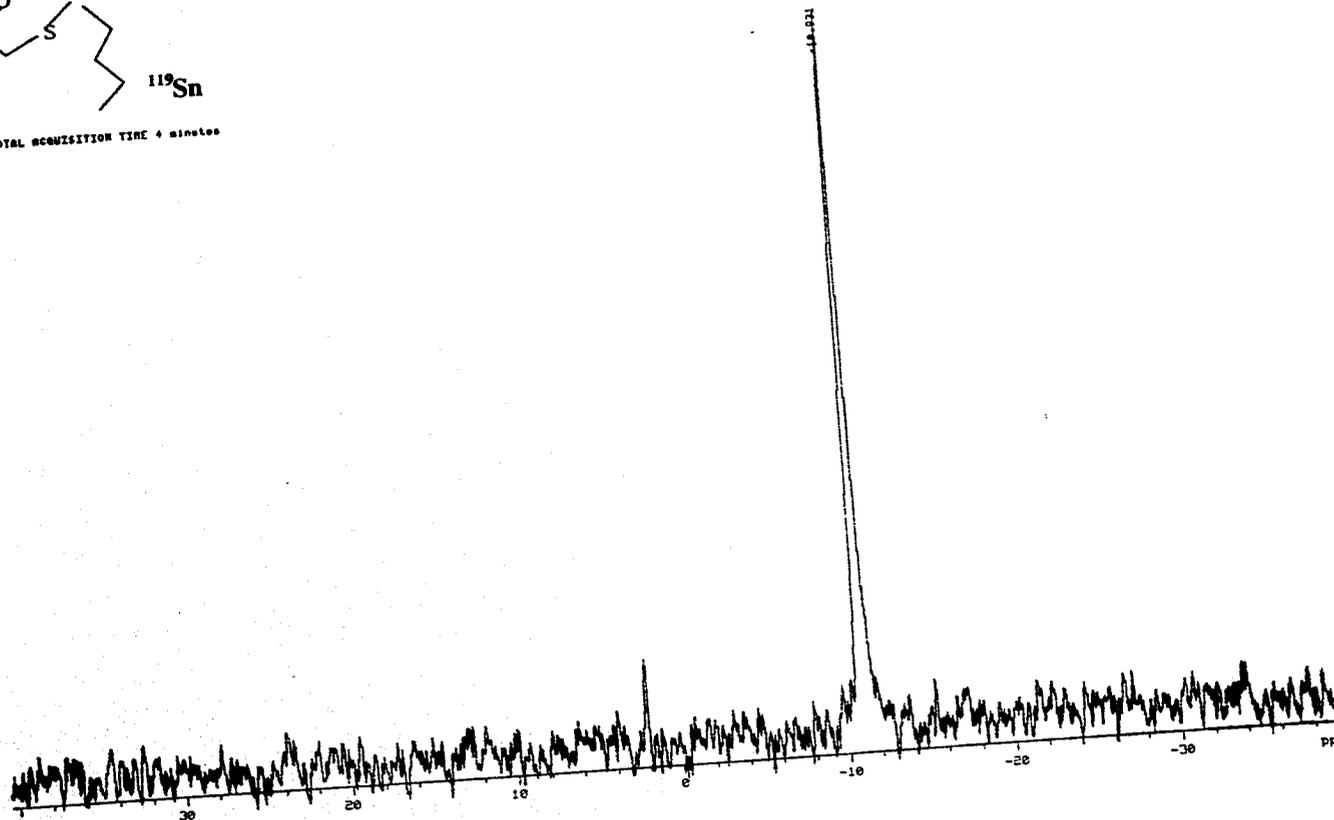


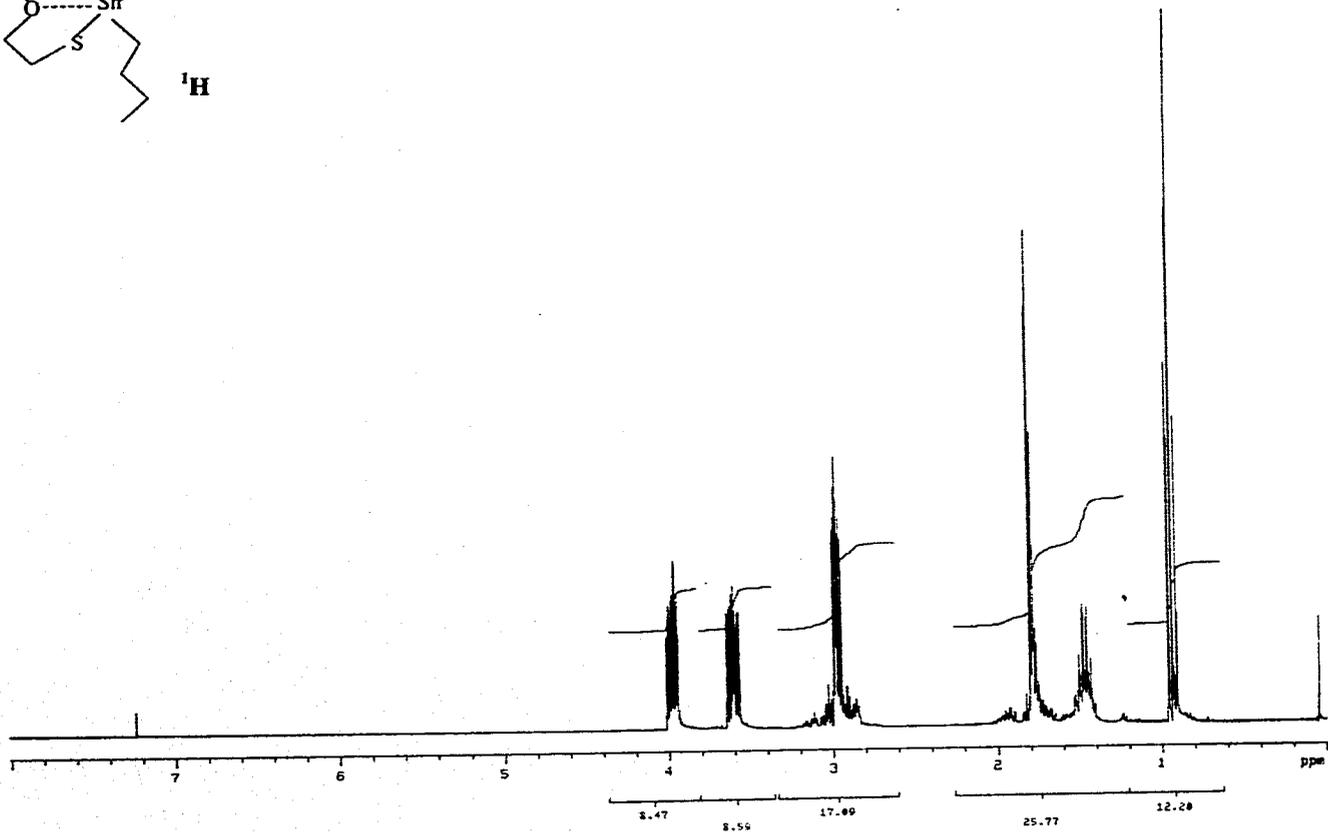
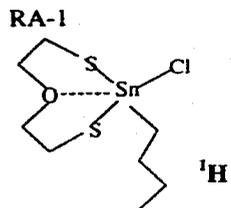


RA-1

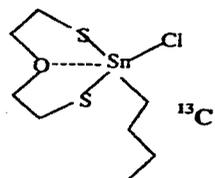


TOTAL ACQUISITION TIME 4 minutes

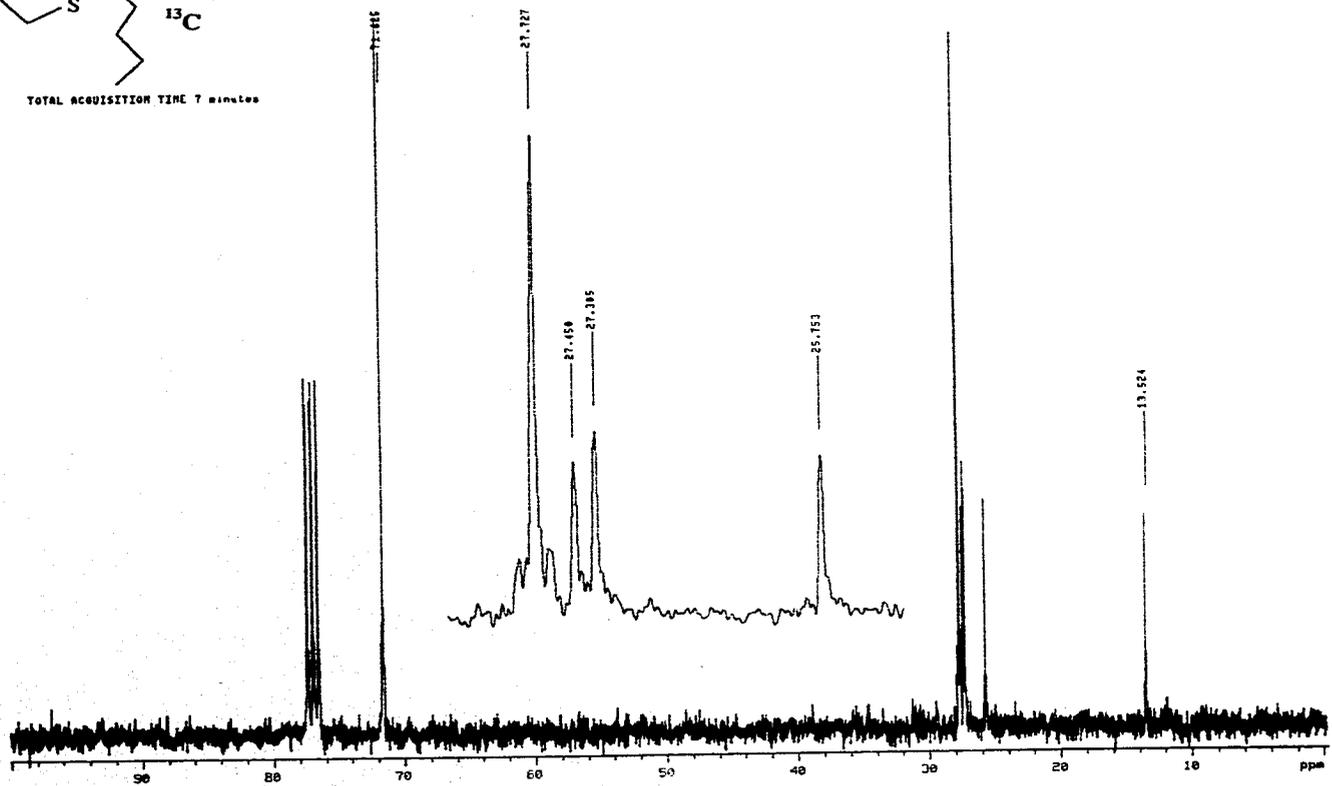




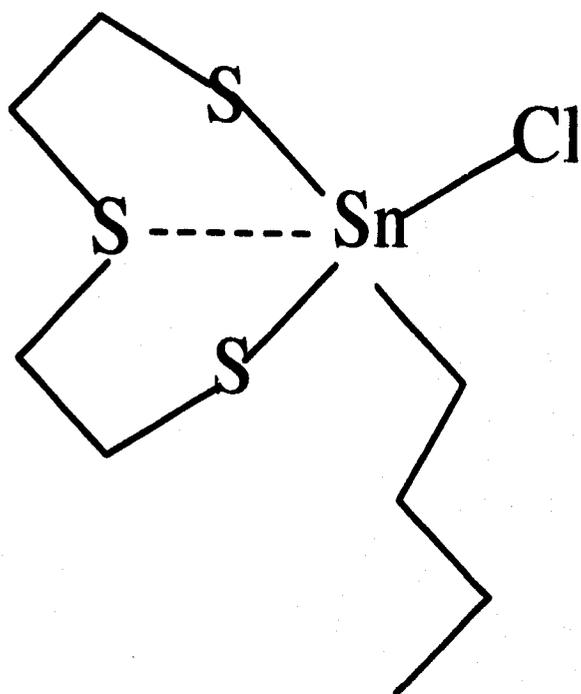
RA-1



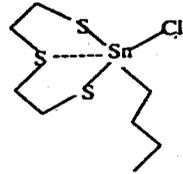
TOTAL ACQUISITION TIME 7 minutes



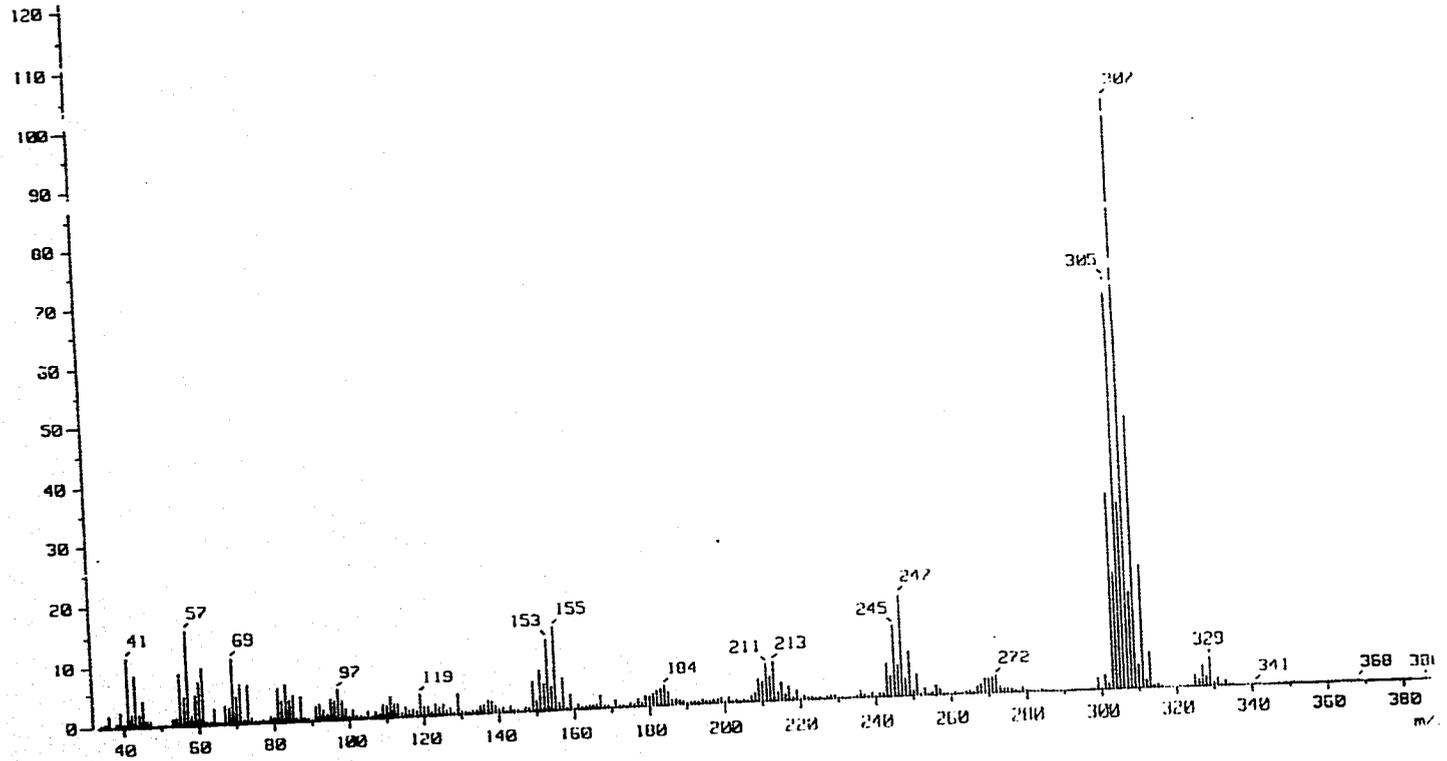
RA-2

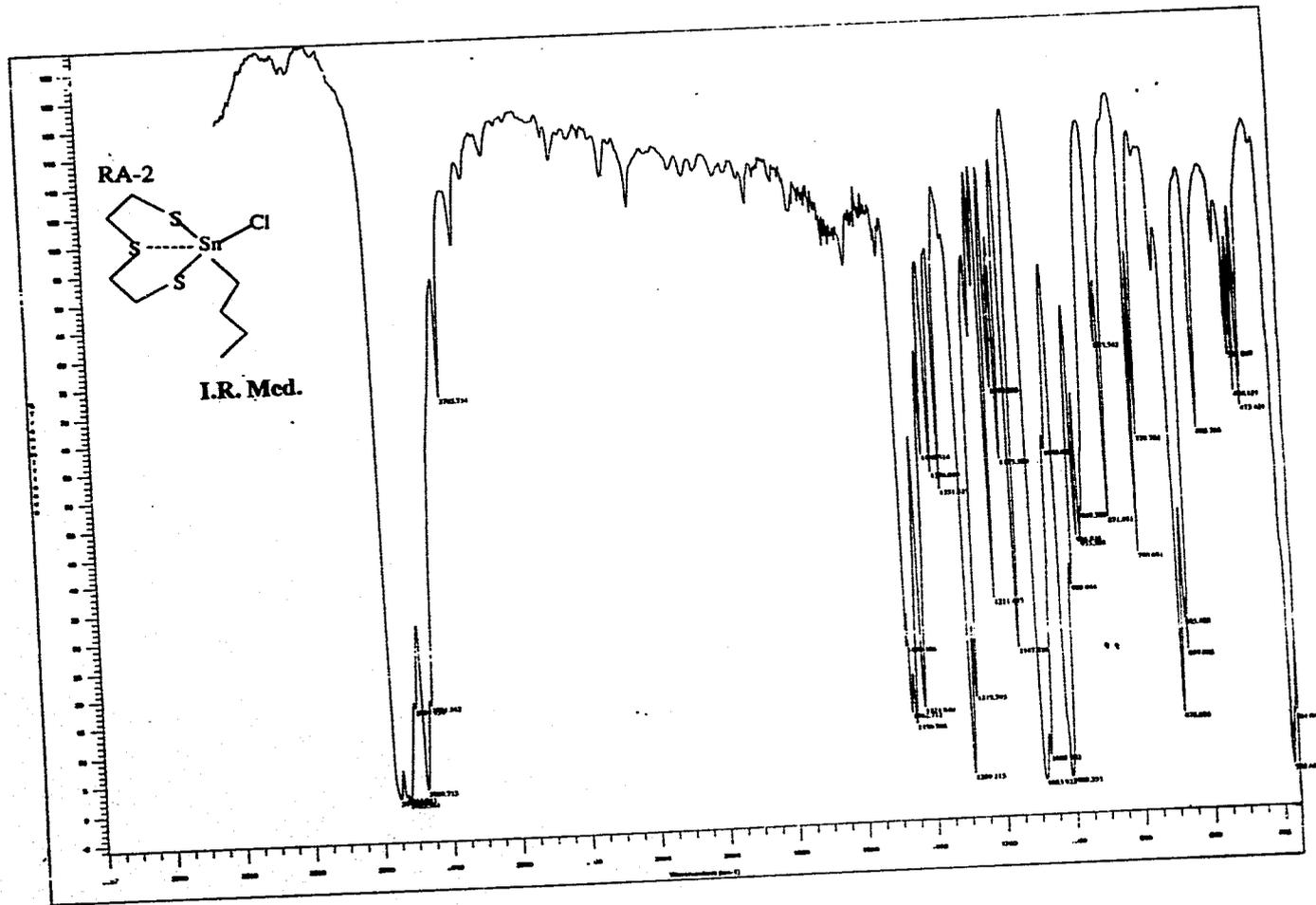


RA-2

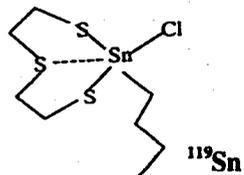


E.M.-LE.

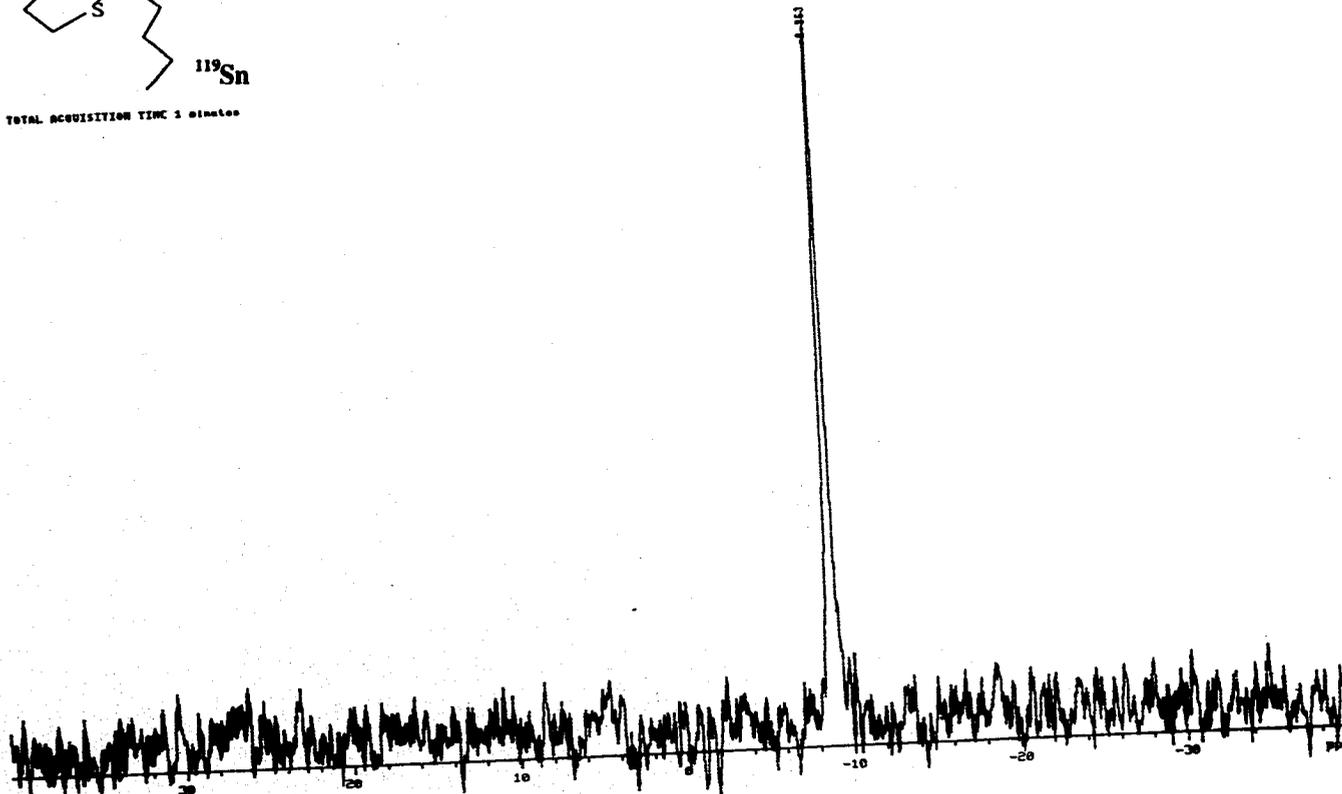




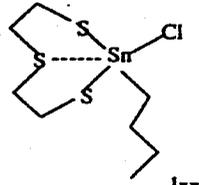
RA-2



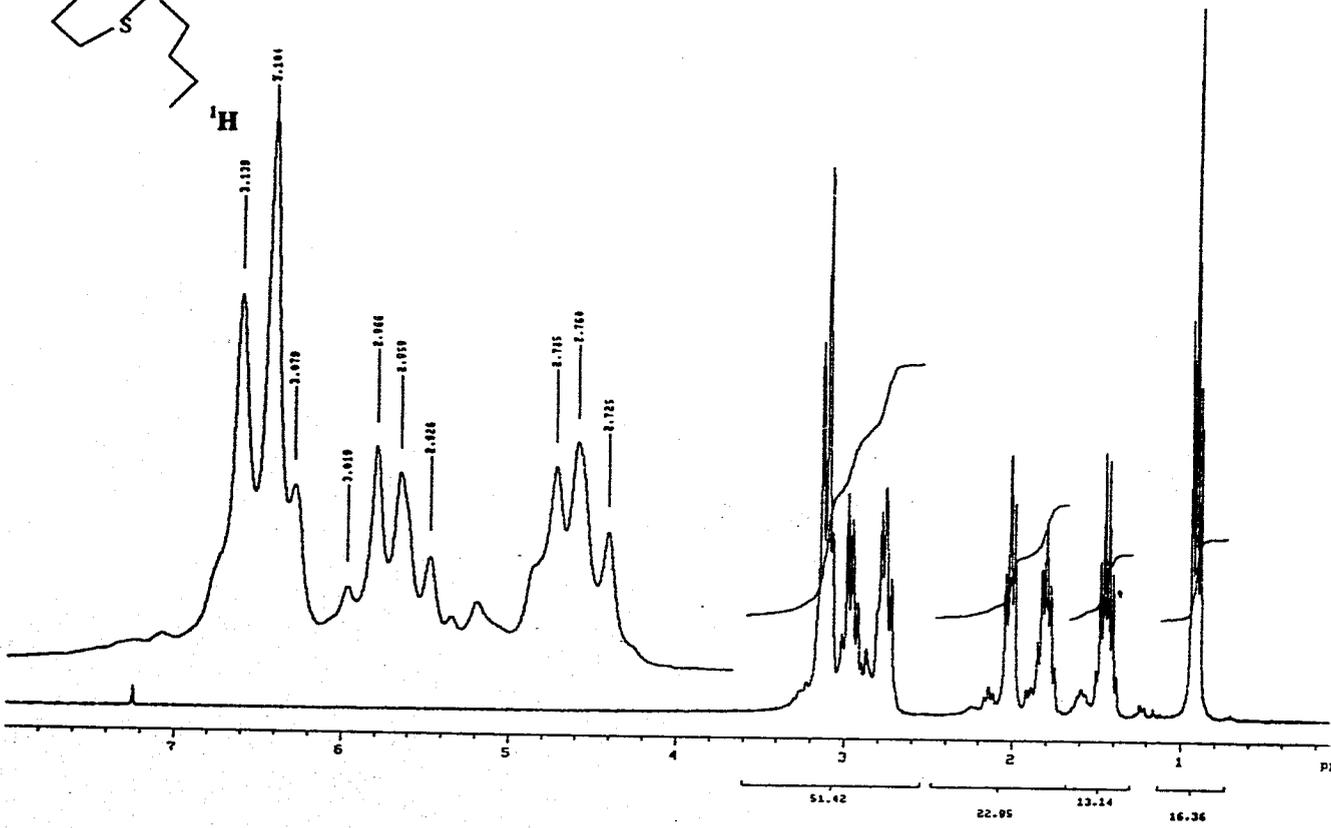
TOTAL ACQUISITION TIME 3 minutes



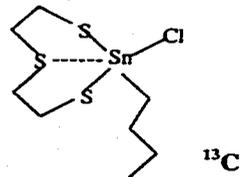
RA-2



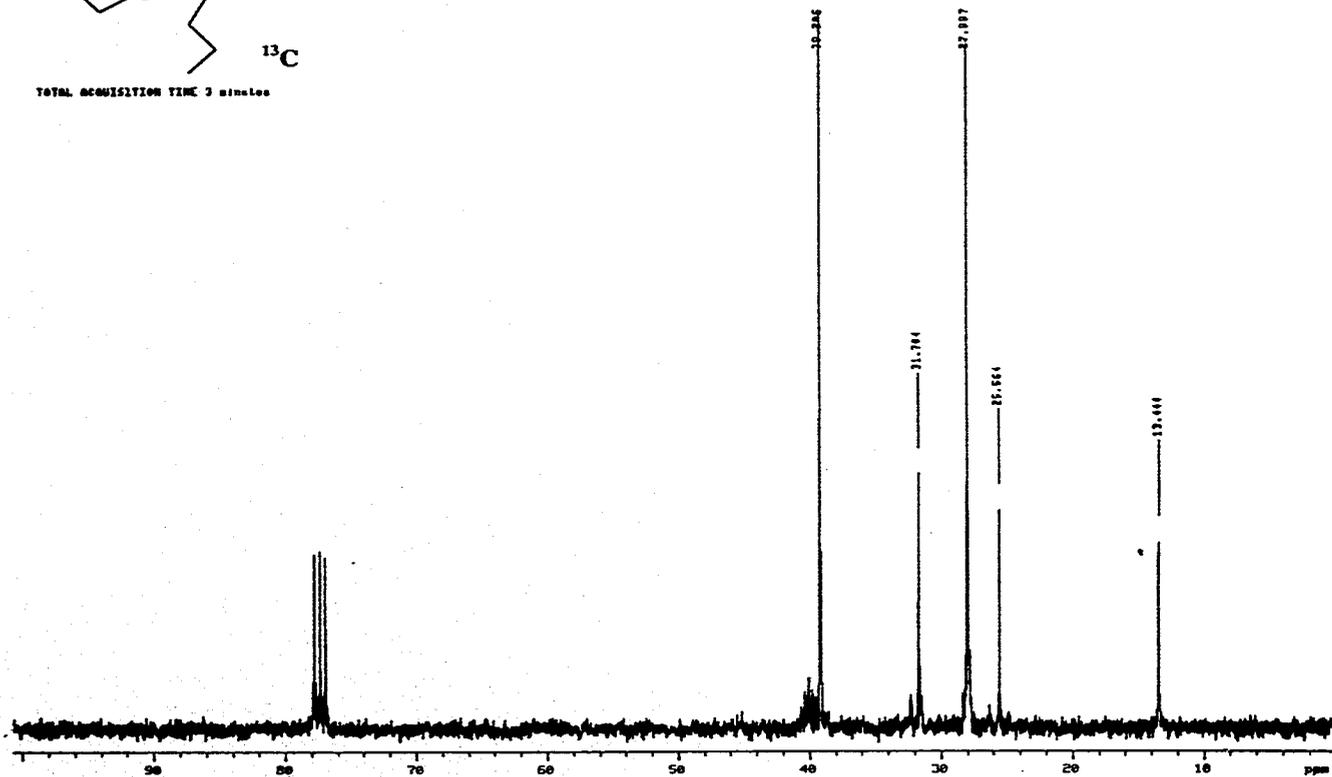
<sup>1</sup>H



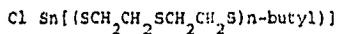
RA-2



TOTAL ACQUISITION TIME 3 minutes



STRUCTURE DETERMINATION SUMMARY (SNS3BU)



Crystal Data

Empirical Formula	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> Cl S <sub>3</sub> Sn
Color; Habit	Light-yellow, block
Crystal size (mm)	0.60 x 0.48 x 0.40
Crystal System	Monoclinic
Space Group	P2 <sub>1</sub> /c
Unit Cell Dimensions	$\underline{a}$ = 7.594(0) Å $\underline{b}$ = 9.017(0) Å $\underline{c}$ = 19.643(1) Å $\beta$ = 101.626(5)°
Volume	1386.78(13) Å <sup>3</sup>
Z	4
Formula weight	363.5
Density(calc.)	1.741 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption Coefficient	2.448 mm <sup>-1</sup>
F(000)	720

Cl Sn[(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S)n-butyl]

Data Collection

Diffractometer Used	Siemens P4/PC
Radiation	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ )
Temperature (K)	293
Monochromator	Highly oriented graphite crystal
2 $\theta$ Range	3.0 to 70.0 $^{\circ}$
Scan Type	$\omega$
Scan Speed	Variable; 4.00 to 100.00 $^{\circ}$ /min. in $\omega$
Scan Range ( $\omega$ )	1.20 $^{\circ}$
Background Measurement	Stationary crystal and stationary counter at beginning and end of scan, each for 0.5% of total scan time
Standard Reflections	3 measured every 97 reflections
Index Ranges	0 $\leq$ h $\leq$ 12, 0 $\leq$ k $\leq$ 14 -31 $\leq$ l $\leq$ 30
Reflections Collected	6478
Independent Reflections	6102 ( $R_{\text{int}} = 7.43\%$ )
Observed Reflections	3632 ( $F > 4.0\sigma(F)$ )
Absorption Correction	Semi-empirical
Min./Max. Transmission	0.6980 / 0.8764

Cl Sn((SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S)n-butyl)

---

Solution and Refinement

System Used	Siemens SHELXTL PLUS (PC Version)
Solution	Direct Methods
Refinement Method	Full-Matrix Least-Squares
Quantity Minimized	$\sum w(F_o - F_c)^2$
Absolute Structure	N/A
Extinction Correction	$\chi = 0.00130(12)$ , where $F^* = F [ 1 + 0.002\chi F^2 / \sin(2\theta) ]^{-1/4}$
Hydrogen Atoms	Riding model, fixed isotropic U
Weighting Scheme	$w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0008F^2$
Number of Parameters Refined	119
Final R Indices (obs. data)	R = 4.47 %, wR = 5.79 %
R Indices (all data)	R = 7.87 %, wR = 7.05 %
Goodness-of-Fit	1.17
Largest and Mean $\Delta/\sigma$	0.184, 0.017
Data-to-Parameter Ratio	30.5:1
Largest Difference Peak	1.29 eÅ <sup>-3</sup>
Largest Difference Hole	-0.60 eÅ <sup>-3</sup>
Solved by:	R. A. Toscano

Table 1. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement coefficients ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for:

Cl Sn[(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S)n-butyl]

	x	y	z	U(eq)
Sn	1203 (1)	6565 (1)	1281 (1)	47 (1)
Cl	1170 (3)	3912 (2)	1543 (1)	80 (1)
S (1)	-1669 (2)	6866 (2)	1450 (1)	78 (1)
C (2)	-2043 (10)	8824 (10)	1393 (7)	97 (4)
C (3)	-700 (12)	9874 (9)	1623 (6)	102 (4)
S (4)	1101 (2)	9650 (2)	1208 (1)	58 (1)
C (5)	2861 (11)	10050 (7)	1923 (4)	73 (2)
C (6)	3159 (11)	8912 (8)	2490 (4)	76 (2)
S (7)	3492 (3)	7043 (2)	2250 (1)	74 (1)
C (8)	1796 (10)	6431 (8)	273 (3)	73 (2)
C (9)	3395 (10)	7236 (8)	198 (3)	68 (2)
C (10)	3905 (12)	6969 (9)	-500 (4)	80 (3)
C (11)	5421 (13)	7813 (12)	-583 (5)	101 (4)

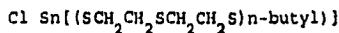
\* Equivalent isotropic U defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor

Table 2. Bond lengths ( $\text{\AA}$ ) for:

Cl Sn[(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S)n-butyl]

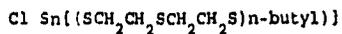
Sn-Cl	2.448 (2)	Sn-S (1)	2.399 (2)
Sn-S (4)	2.785 (1)	Sn-S (7)	2.399 (2)
Sn-C (8)	2.131 (7)	S (1)-C (2)	1.790 (9)
C (2)-C (3)	1.435 (12)	C (3)-S (4)	1.803 (11)
S (4)-C (5)	1.813 (7)	C (5)-C (6)	1.498 (10)
C (6)-S (7)	1.784 (7)	C (8)-C (9)	1.503 (11)
C (9)-C (10)	1.525 (11)	C (10)-C (11)	1.468 (15)

Table 3. Bond angles ( $^{\circ}$ ) for:



Cl-Sn-S(1)	91.8(1)	Cl-Sn-S(4)	170.1(1)
S(1)-Sn-S(4)	82.9(1)	Cl-Sn-S(7)	92.7(1)
S(1)-Sn-S(7)	117.9(1)	S(4)-Sn-S(7)	82.6(1)
Cl-Sn-C(8)	98.8(2)	S(1)-Sn-C(8)	122.2(2)
S(4)-Sn-C(8)	91.0(2)	S(7)-Sn-C(8)	118.1(2)
Sn-S(1)-C(2)	104.8(3)	S(1)-C(2)-C(3)	121.7(6)
C(2)-C(3)-S(4)	113.5(8)	Sn-S(4)-C(3)	96.1(3)
Sn-S(4)-C(5)	98.6(2)	C(3)-S(4)-C(5)	101.1(4)
S(4)-C(5)-C(6)	114.9(5)	C(5)-C(6)-S(7)	117.4(5)
Sn-S(7)-C(6)	104.4(2)	Sn-C(8)-C(9)	114.6(4)
C(8)-C(9)-C(10)	113.5(6)	C(9)-C(10)-C(11)	113.2(7)

Table 4. Anisotropic displacement coefficients ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for:

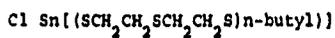


	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Sn	56(1)	41(1)	44(1)	1(1)	12(1)	1(1)
Cl	125(2)	39(1)	82(1)	3(1)	32(1)	2(1)
S(1)	56(1)	64(1)	116(2)	-2(1)	24(1)	14(1)
C(2)	59(4)	83(5)	149(9)	12(4)	21(5)	-18(5)
C(3)	83(5)	57(4)	170(10)	18(4)	34(6)	-7(5)
S(4)	68(1)	42(1)	60(1)	0(1)	7(1)	8(1)
C(5)	82(5)	57(3)	75(4)	-15(3)	-1(3)	-3(3)
C(6)	91(5)	62(3)	64(3)	-8(3)	-11(3)	-5(3)
S(7)	75(1)	63(1)	72(1)	17(1)	-16(1)	0(1)
C(8)	94(5)	77(4)	54(3)	-24(4)	29(3)	-15(3)
C(9)	81(4)	68(3)	59(3)	-13(3)	26(3)	-9(3)
C(10)	111(6)	76(4)	63(3)	-6(4)	40(4)	-3(3)
C(11)	113(7)	109(7)	98(6)	-16(6)	59(6)	-7(5)

The anisotropic displacement exponent takes the form:

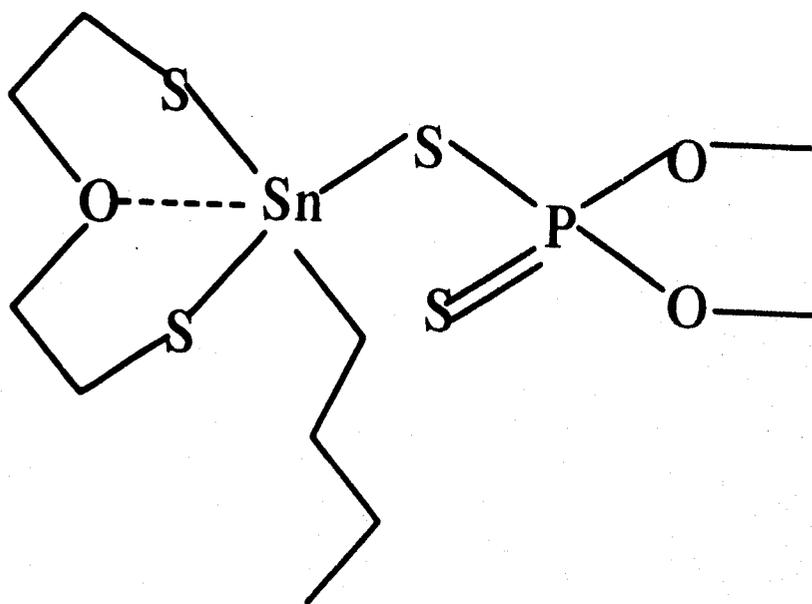
$$-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$$

Table 5. H-Atom coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement coefficients ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for:

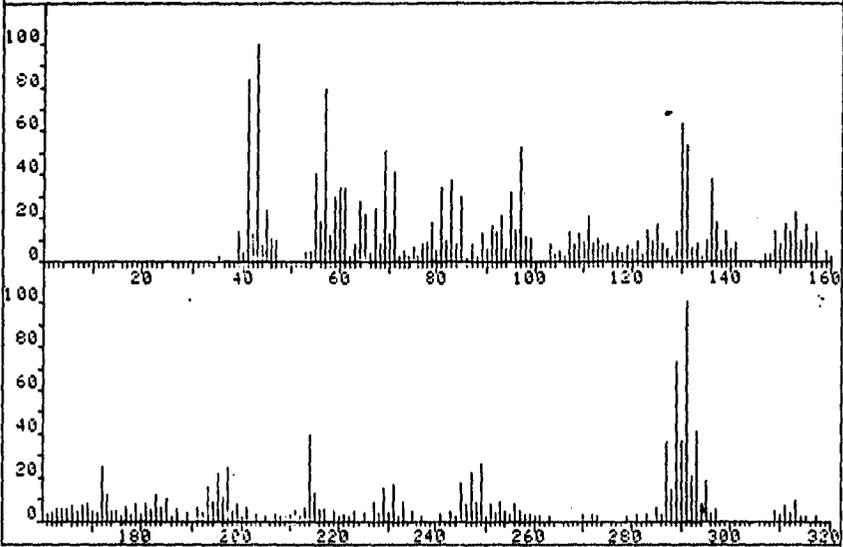


	x	y	z	U
H(2A)	-2956	9016	1610	80
H(2B)	-2409	9059	909	80
H(3A)	-308	9692	2111	80
H(3B)	-1139	10867	1566	80
H(5A)	2695	11010	2110	80
H(5B)	3892	10087	1743	80
H(6A)	2151	8924	2685	80
H(6B)	4099	9212	2849	80
H(8A)	850	6809	-63	80
H(8B)	1936	5405	166	80
H(9A)	4327	6918	556	80
H(9B)	3221	8276	263	80
H(10A)	2977	7296	-858	80
H(10B)	4065	5928	-567	80
H(11A)	5708	7601	-1024	80
H(11B)	6333	7520	-210	80
H(11C)	5239	8857	-535	80

RA-3

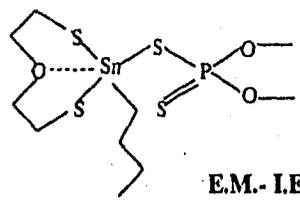


FRN 9897	SPECTRUM 26	RETENTION TIME 1.8
LARGST 4: 43.2, 100.0	290.8, 100.0	41.2, 84.0 57.2, 78.7
LAST 4: 468.9, 12.3	470.0, 2.0	470.9, 3.9 472.9, 2.7
PAGE 1 Y = 1.00		

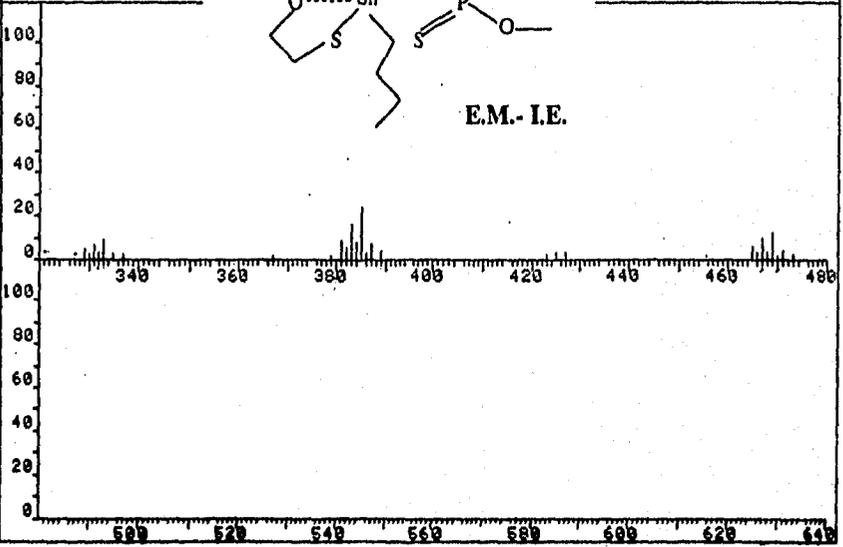


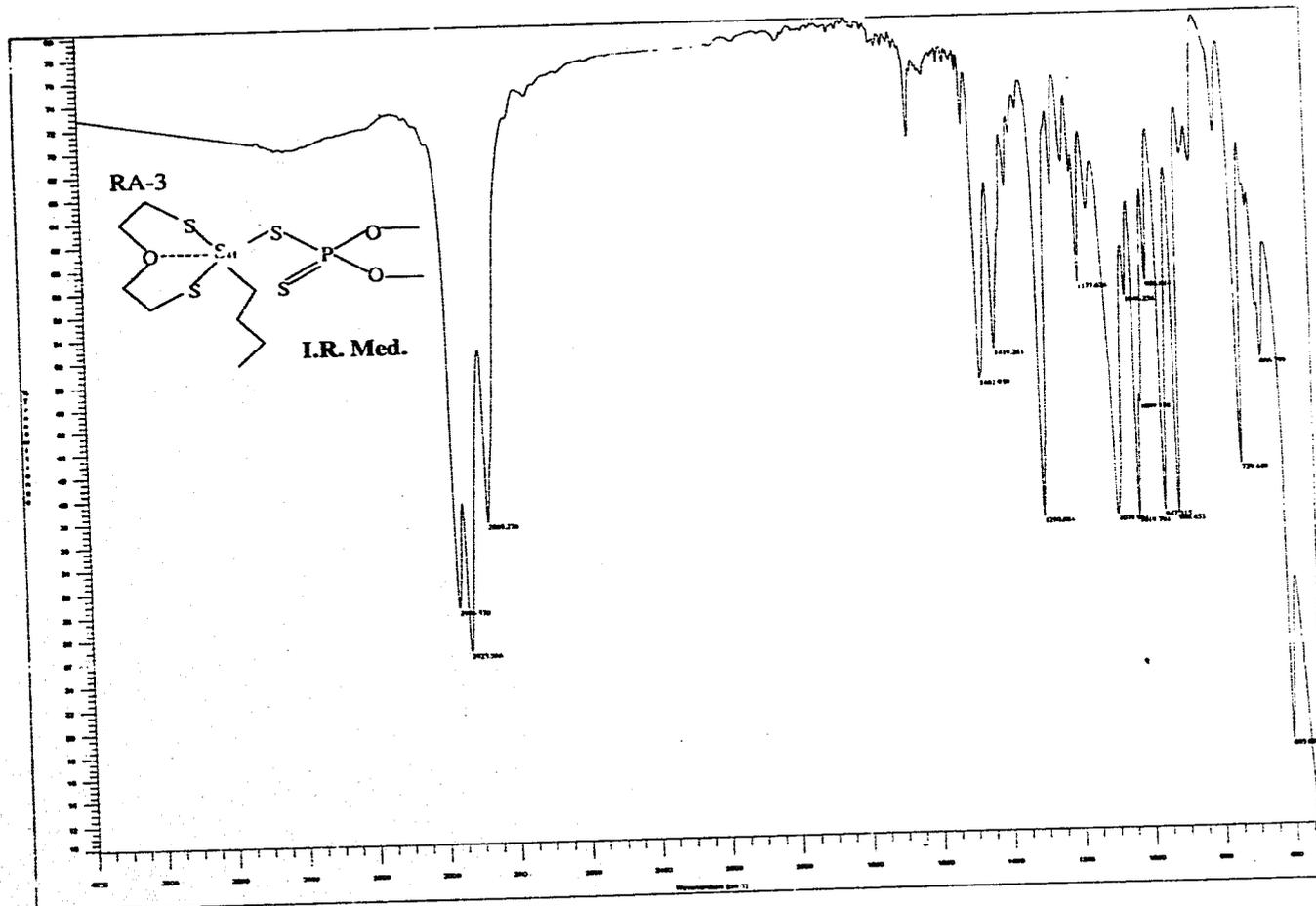
FRN 9897
LARGST 4: 43
LAST 4: 468

RA-3

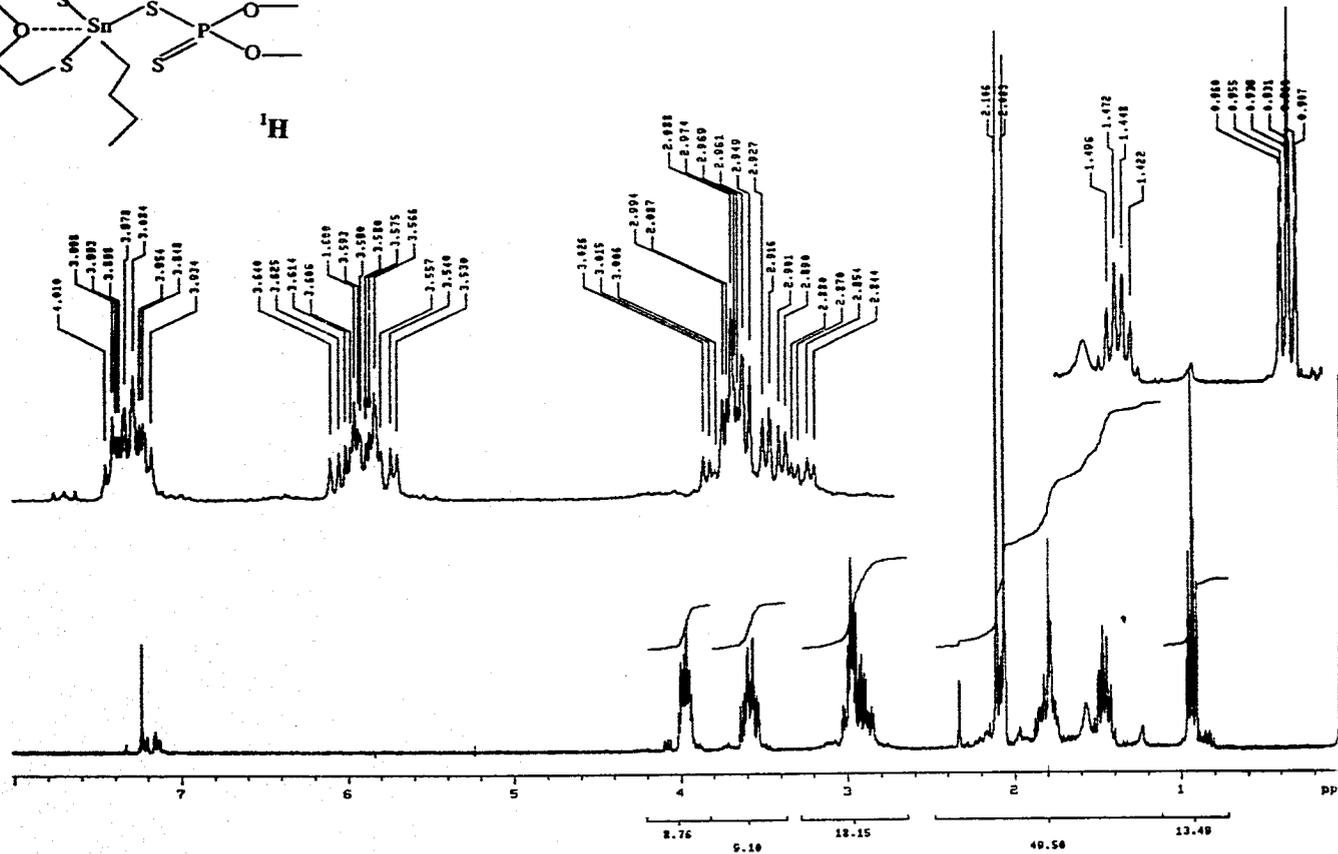
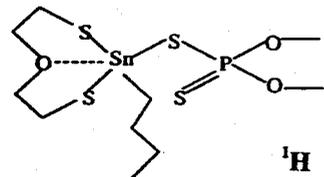


ON TIME 1.8
4.0 57.2, 78.7
3.9 472.9, 2.7
PAGE 2 Y = 1.00

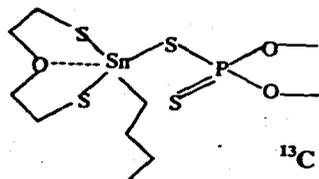




RA-3

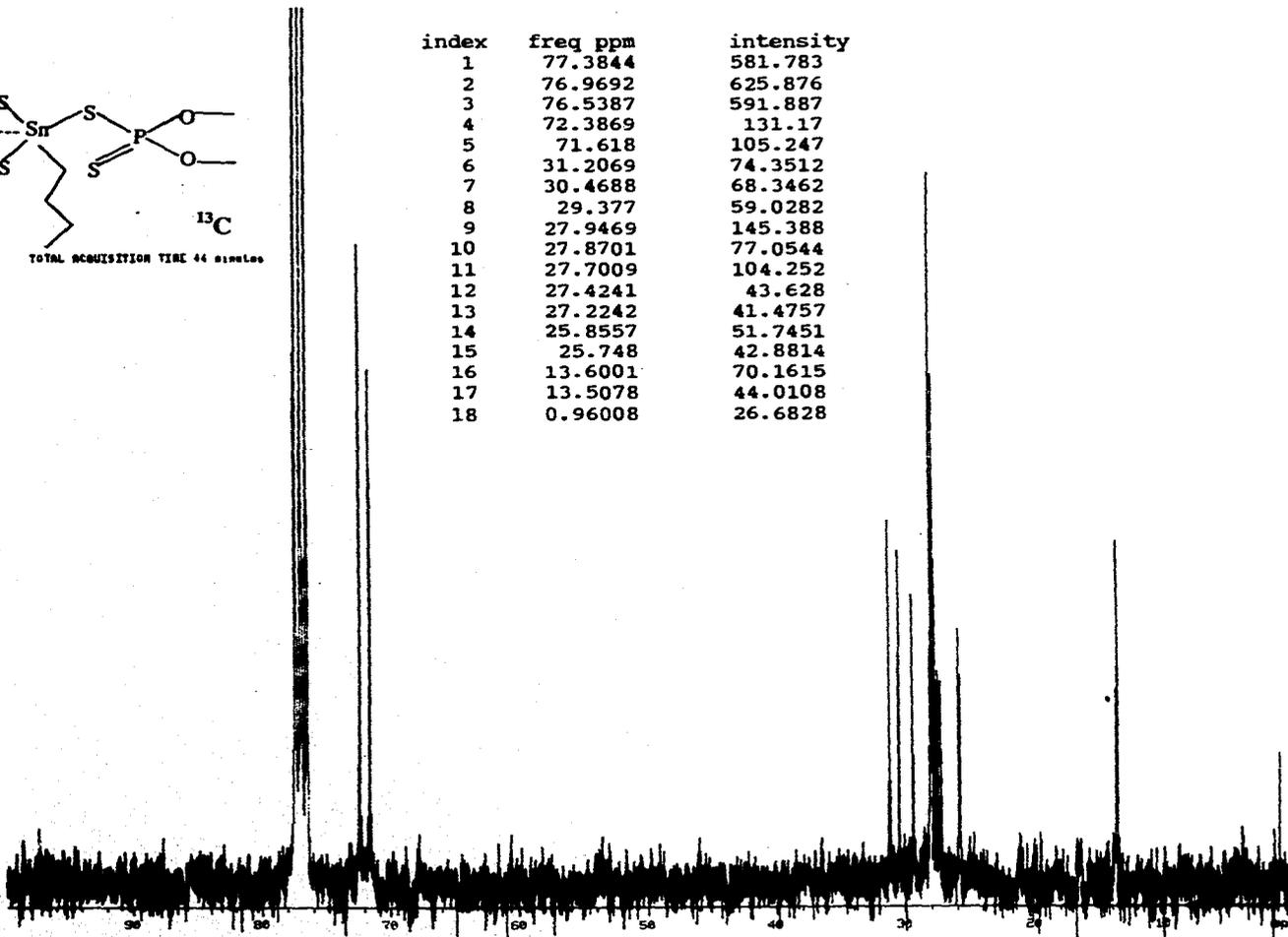


RA-3

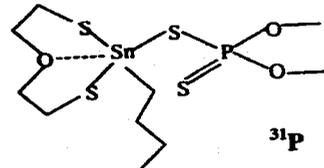


TOTAL ACQUISITION TIME 44 minutes

index	freq ppm	intensity
1	77.3844	581.783
2	76.9692	625.876
3	76.5387	591.887
4	72.3869	131.17
5	71.618	105.247
6	31.2069	74.3512
7	30.4688	68.3462
8	29.377	59.0282
9	27.9469	145.388
10	27.8701	77.0544
11	27.7009	104.252
12	27.4241	43.628
13	27.2242	41.4757
14	25.8557	51.7451
15	25.748	42.8814
16	13.6001	70.1615
17	13.5078	44.0108
18	0.96008	26.6828

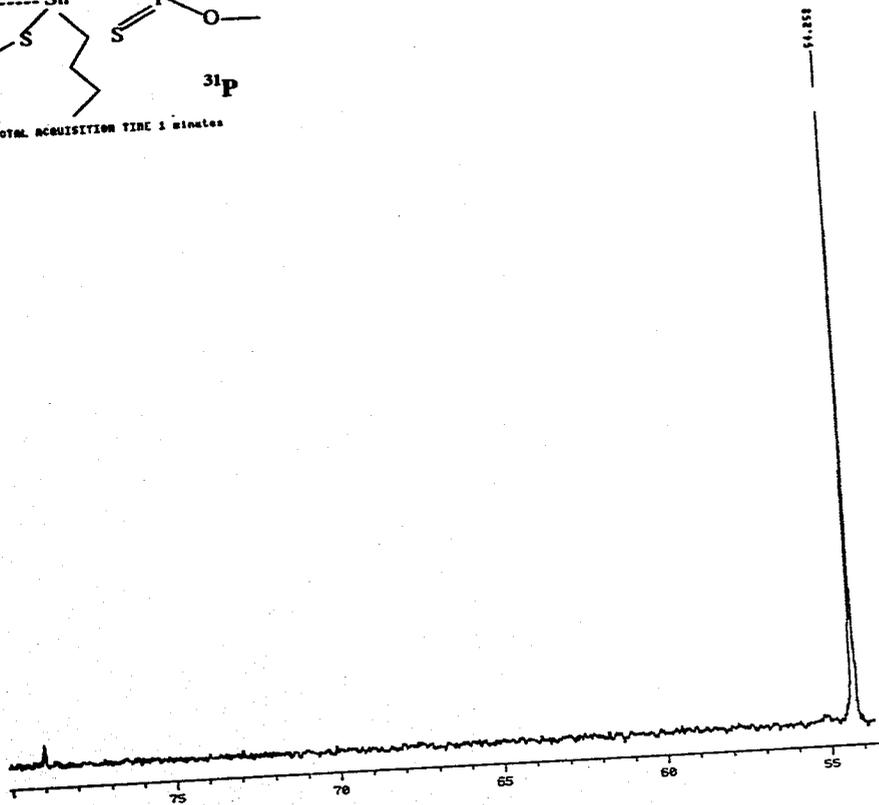


RA-3

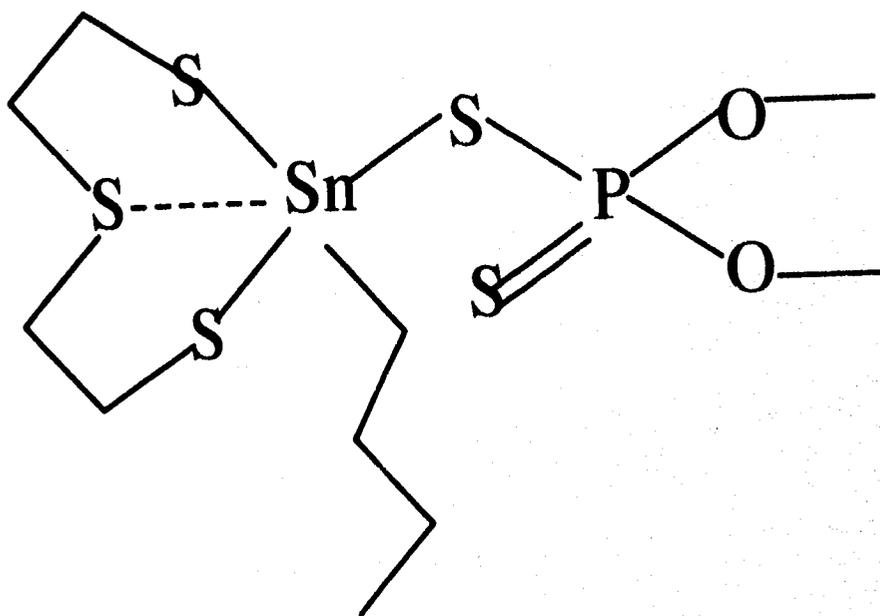


<sup>31</sup>P

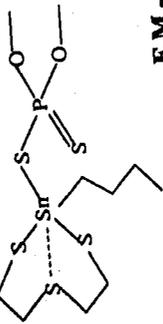
TOTAL ACQUISITION TIME 3 minutes



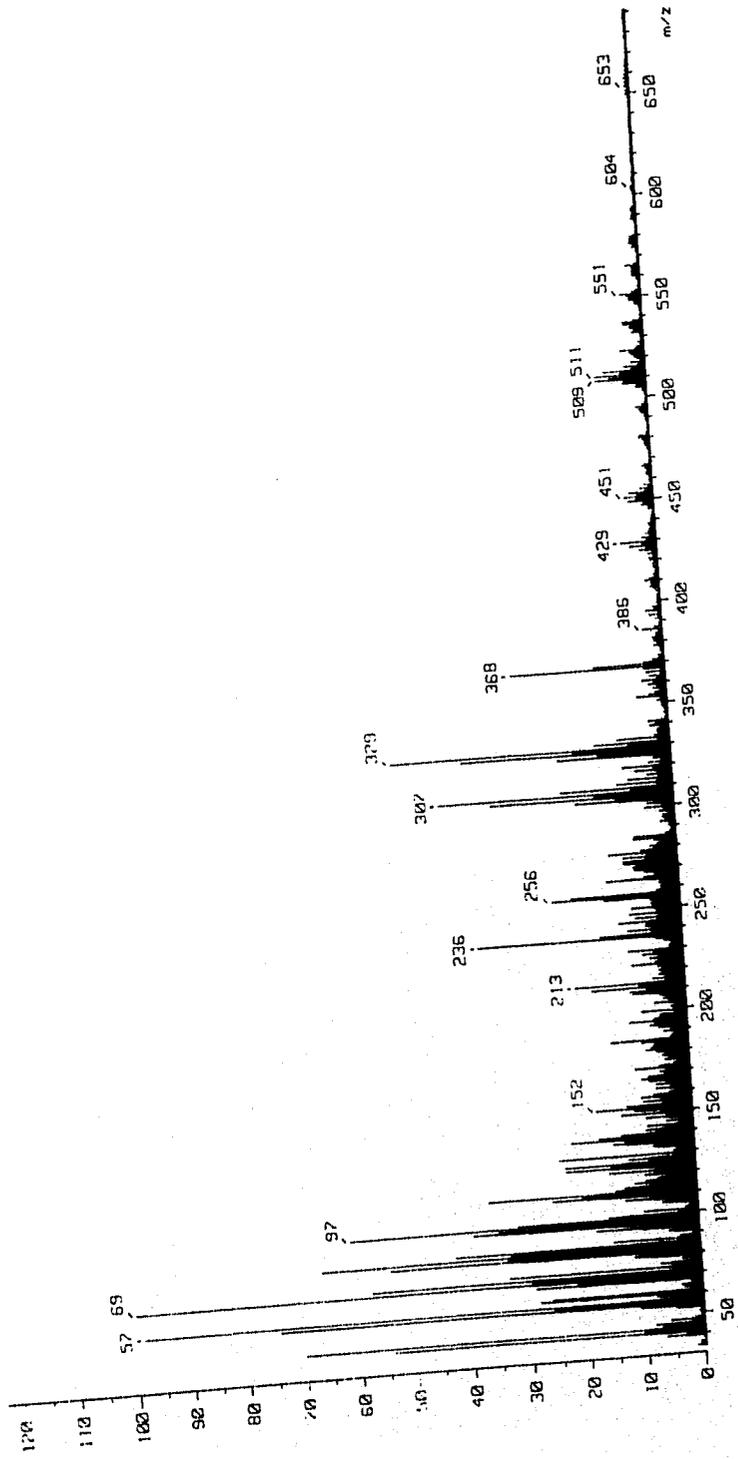
RA-4

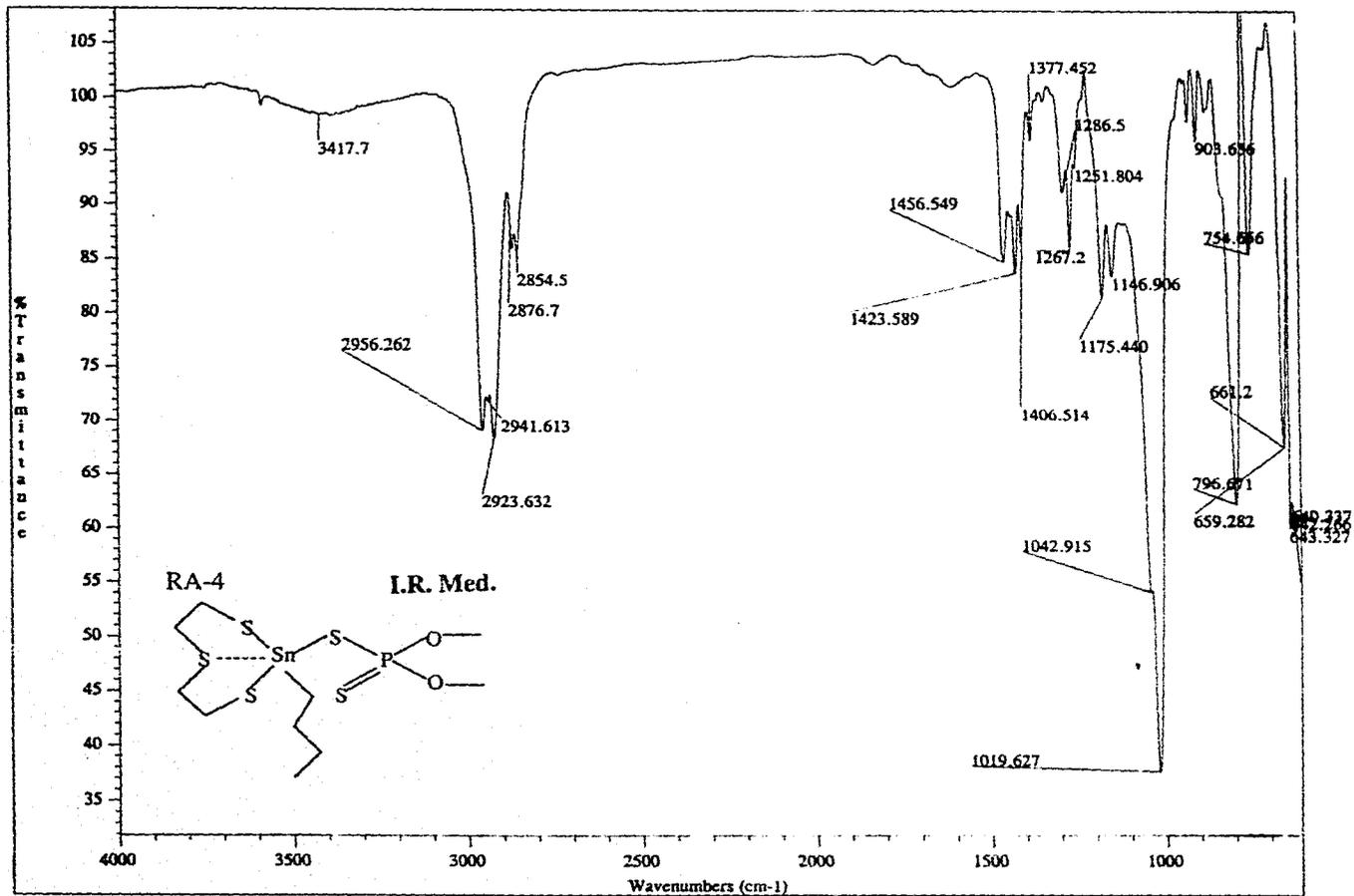


RA-4



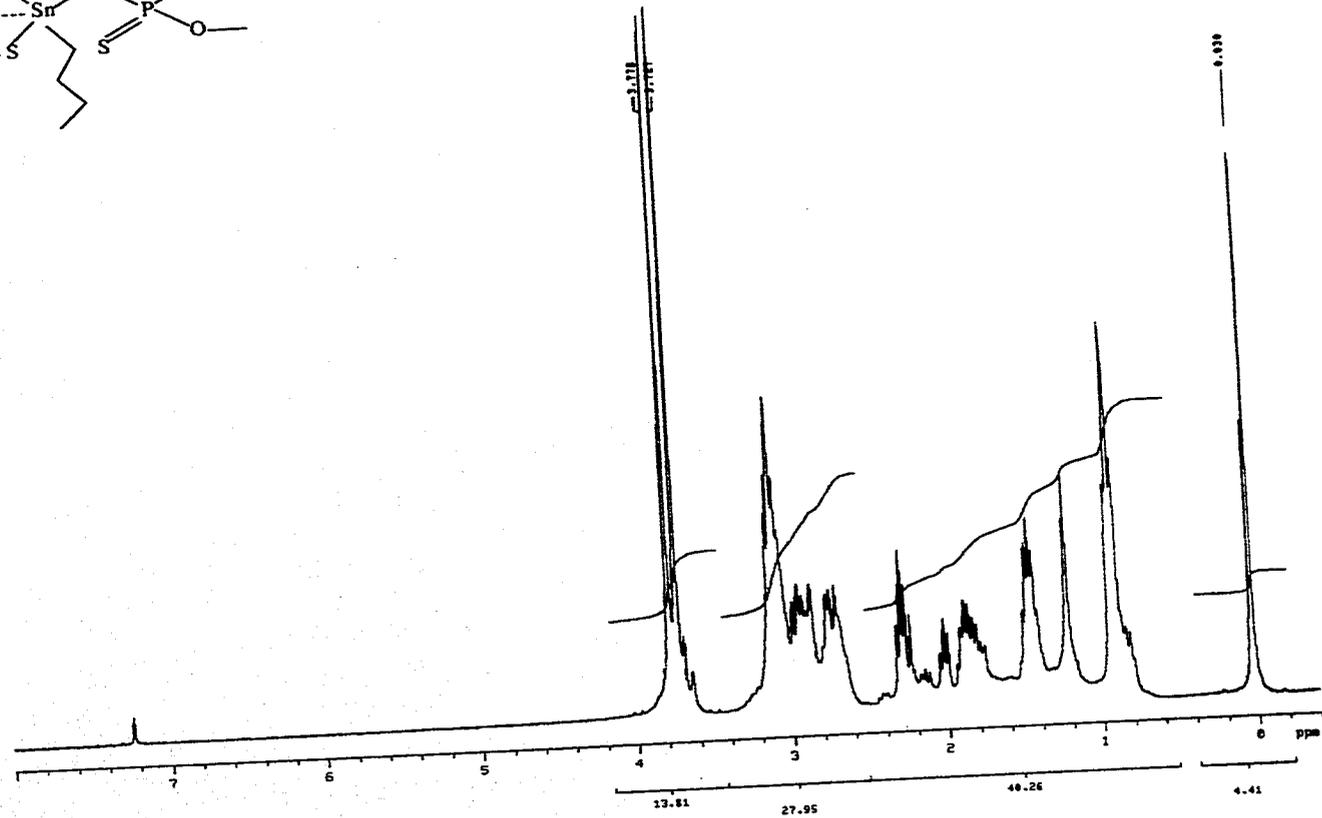
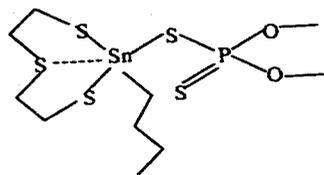
EM-IE.

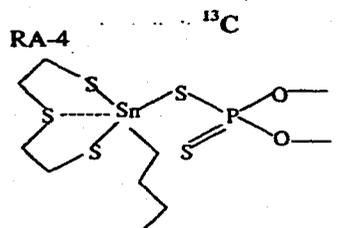




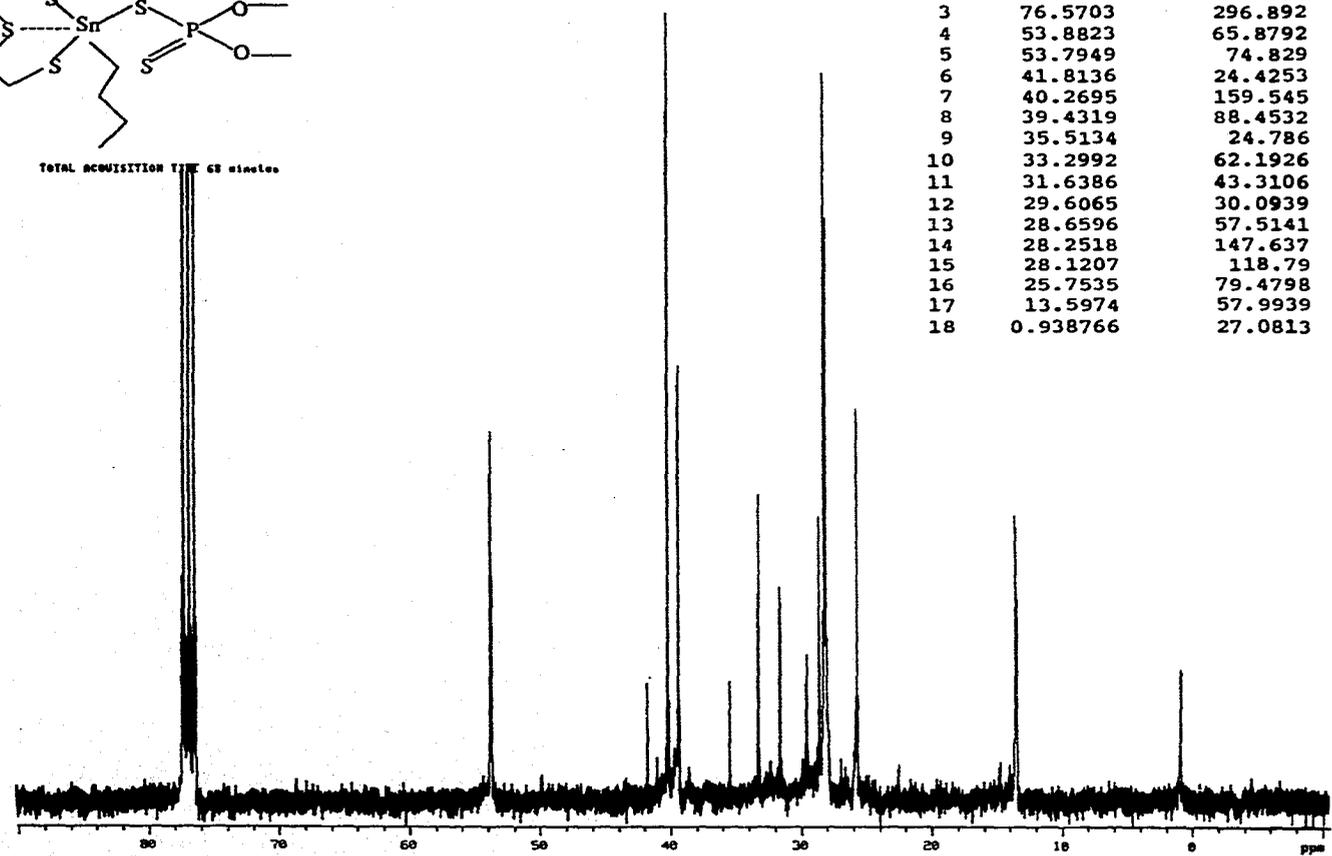
RA-4

<sup>1</sup>H



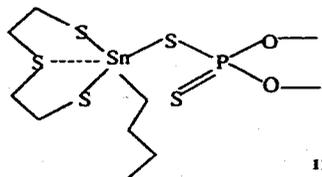


TOTAL ACQUISITION TIME 68 minutes



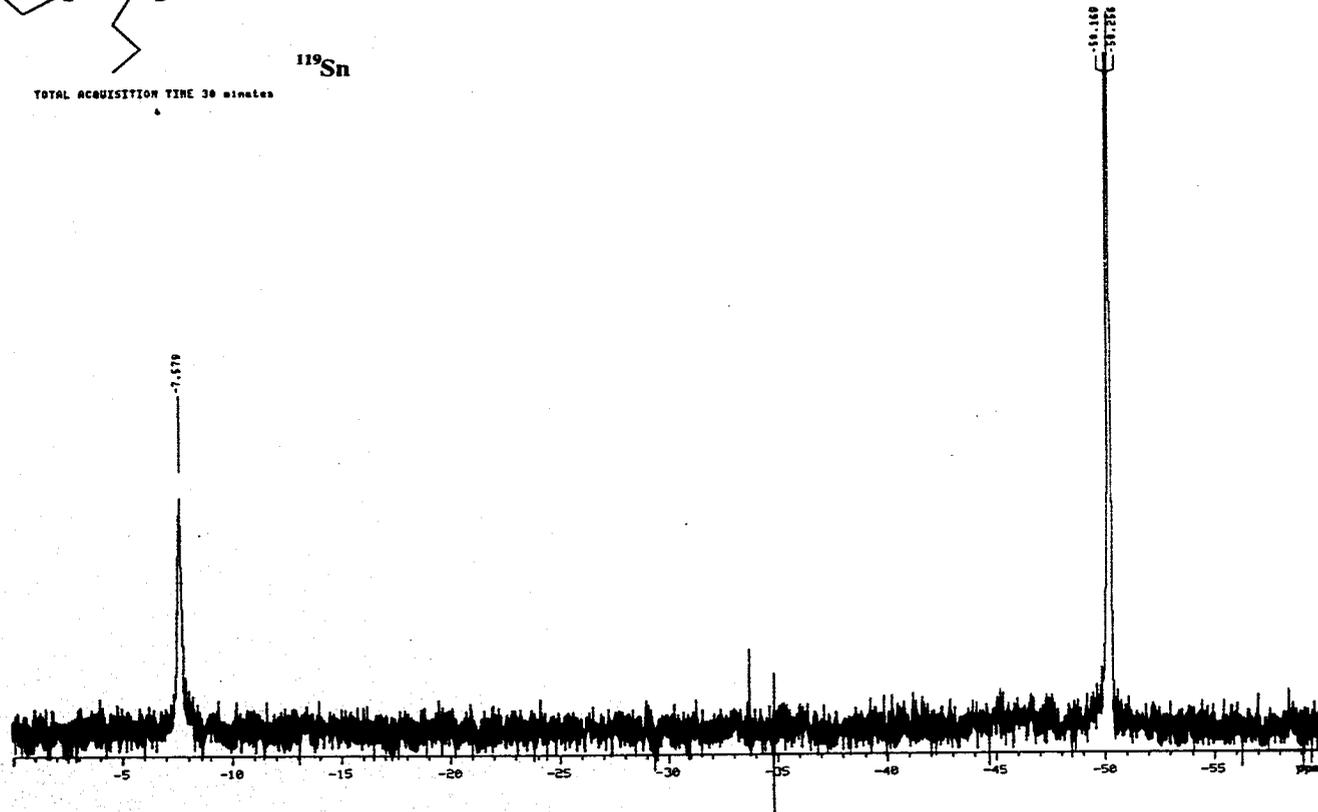
index	freq ppm	intensity
1	77.4224	301.872
2	77	302.852
3	76.5703	296.892
4	53.8823	65.8792
5	53.7949	74.829
6	41.8136	24.4253
7	40.2695	159.545
8	39.4319	88.4532
9	35.5134	24.786
10	33.2992	62.1926
11	31.6386	43.3106
12	29.6065	30.0939
13	28.6596	57.5141
14	28.2518	147.637
15	28.1207	118.79
16	25.7535	79.4798
17	13.5974	57.9939
18	0.938766	27.0813

RA-4

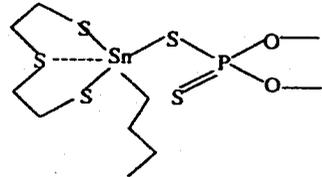


TOTAL ACQUISITION TIME 30 minutes

<sup>119</sup>Sn

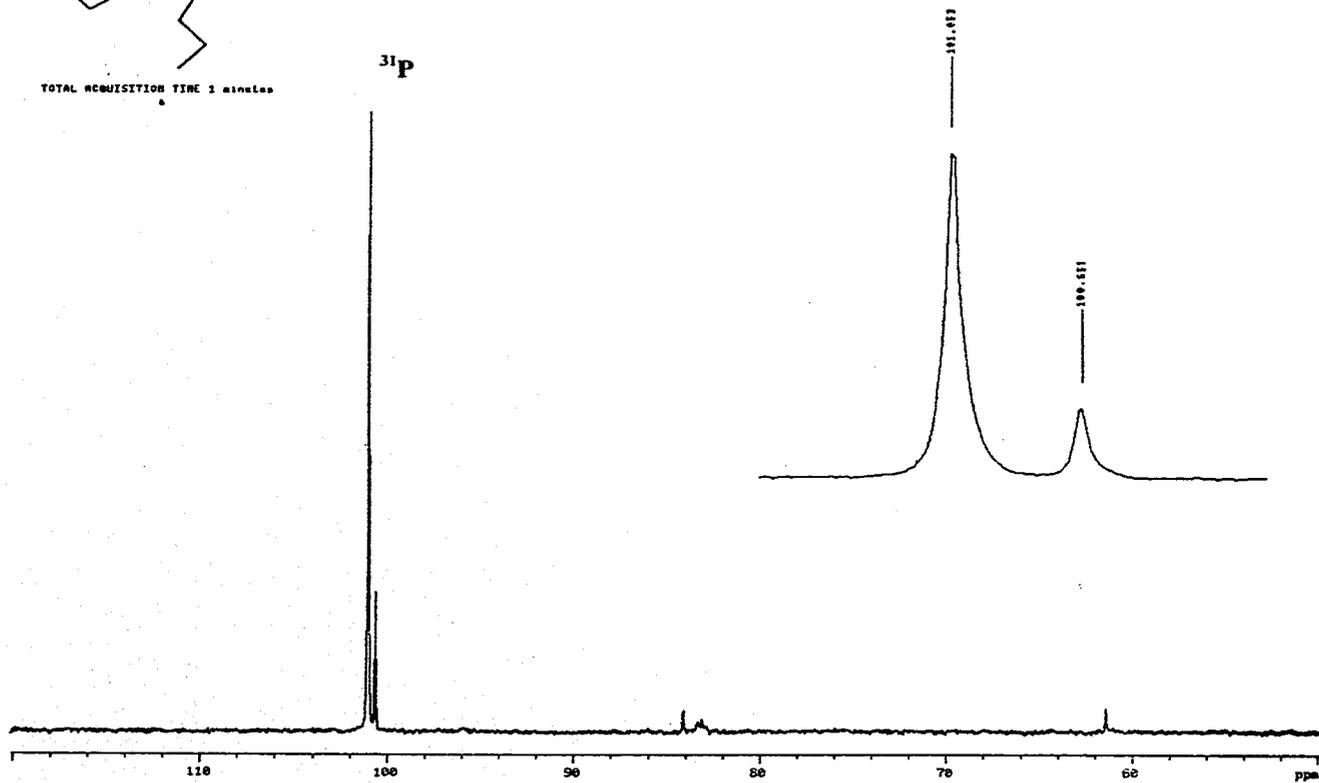


RA-4

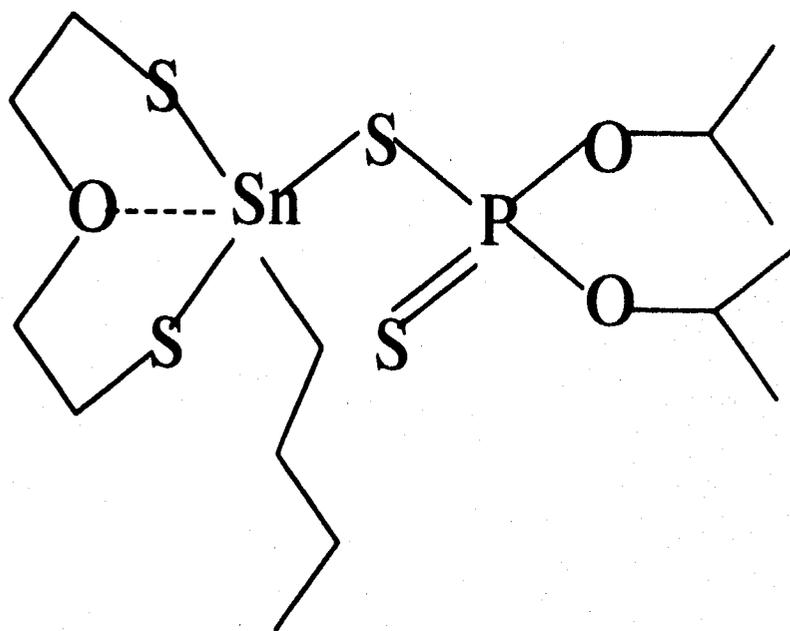


TOTAL ACQUISITION TIME 3 minutes

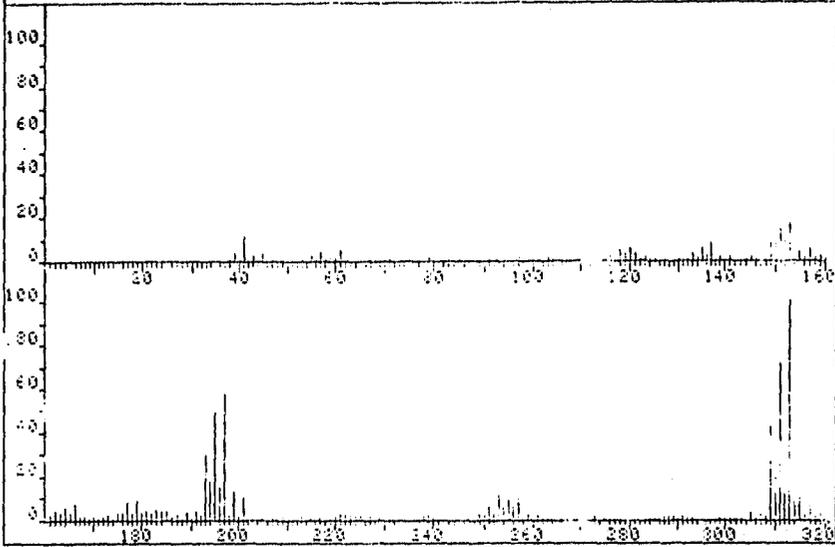
<sup>31</sup>P



RA-5



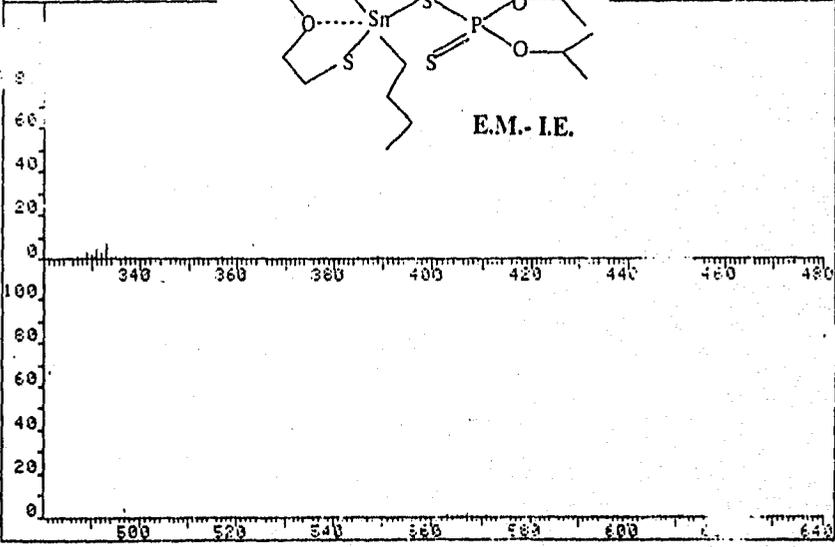
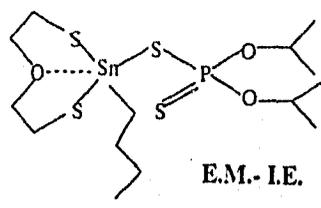
FRN	9490	SPECTRUM	RETENTION TIME
LARGST 4:	313.0, 100.0	313.9, 71.5	198.9, 57.5    194.9, 48.4
LAST 4:	568.9, 1.1	537.9, .5	589.8, .9    570.8, .4
PAGE 1 Y = 1.00			

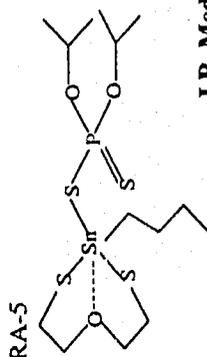
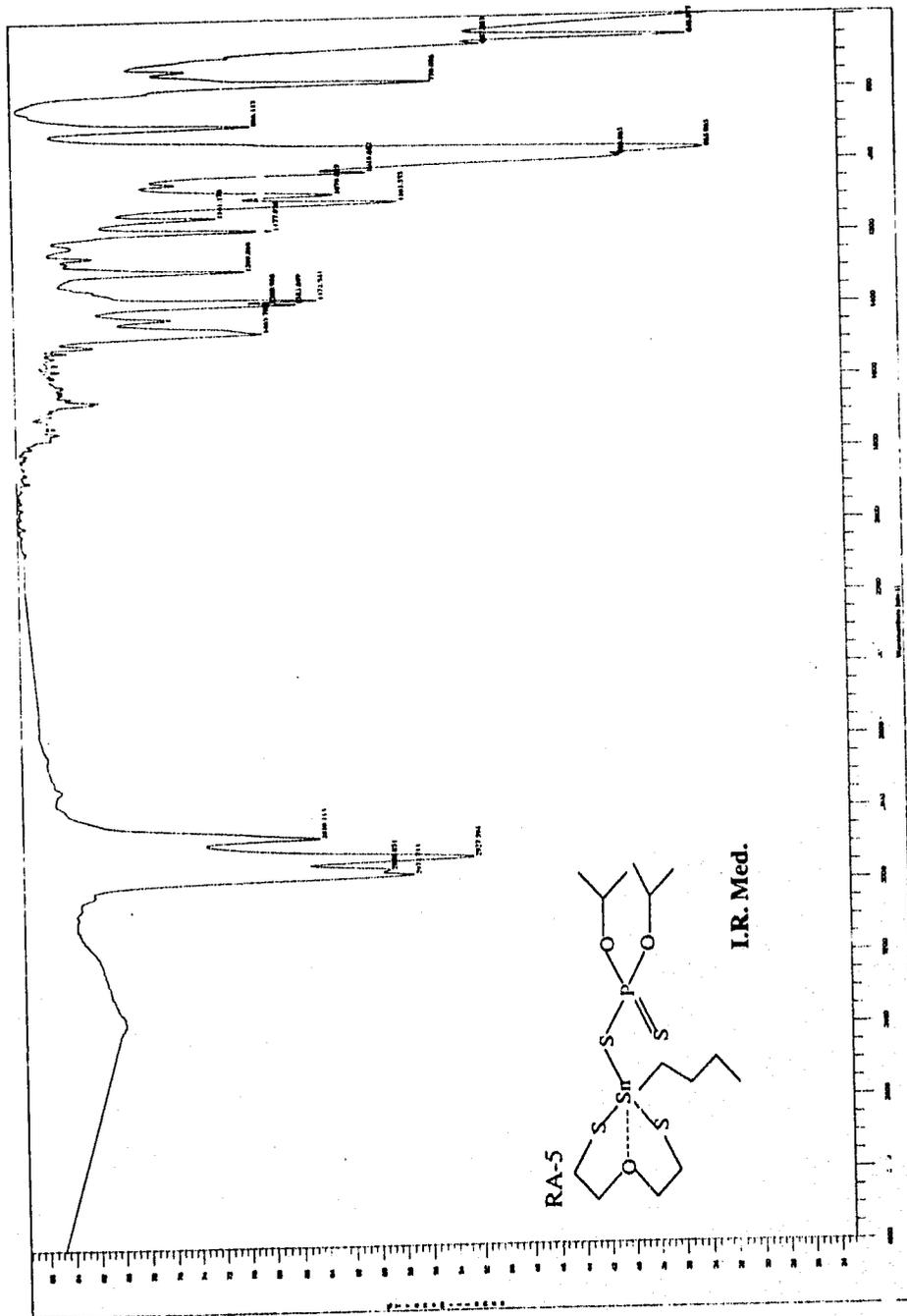


FRN	9490
LARGST 4:	313.0
LAST 4:	568.9

RA-5

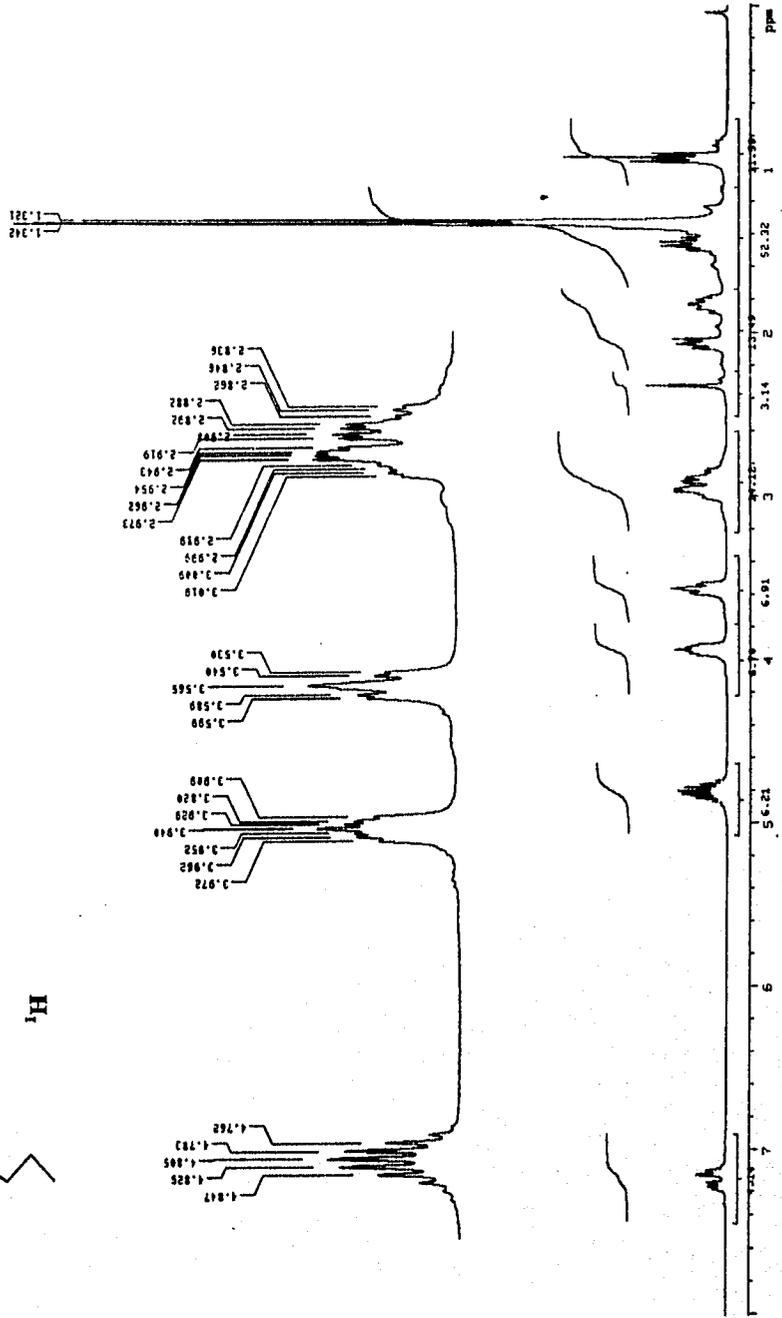
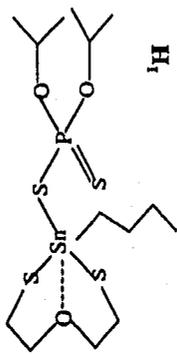
RETENTION TIME	194.9, 48.4
	570.8, .4
PAGE 2 Y = 1.00	



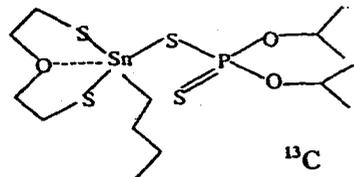


I.R. Med.

RA-5

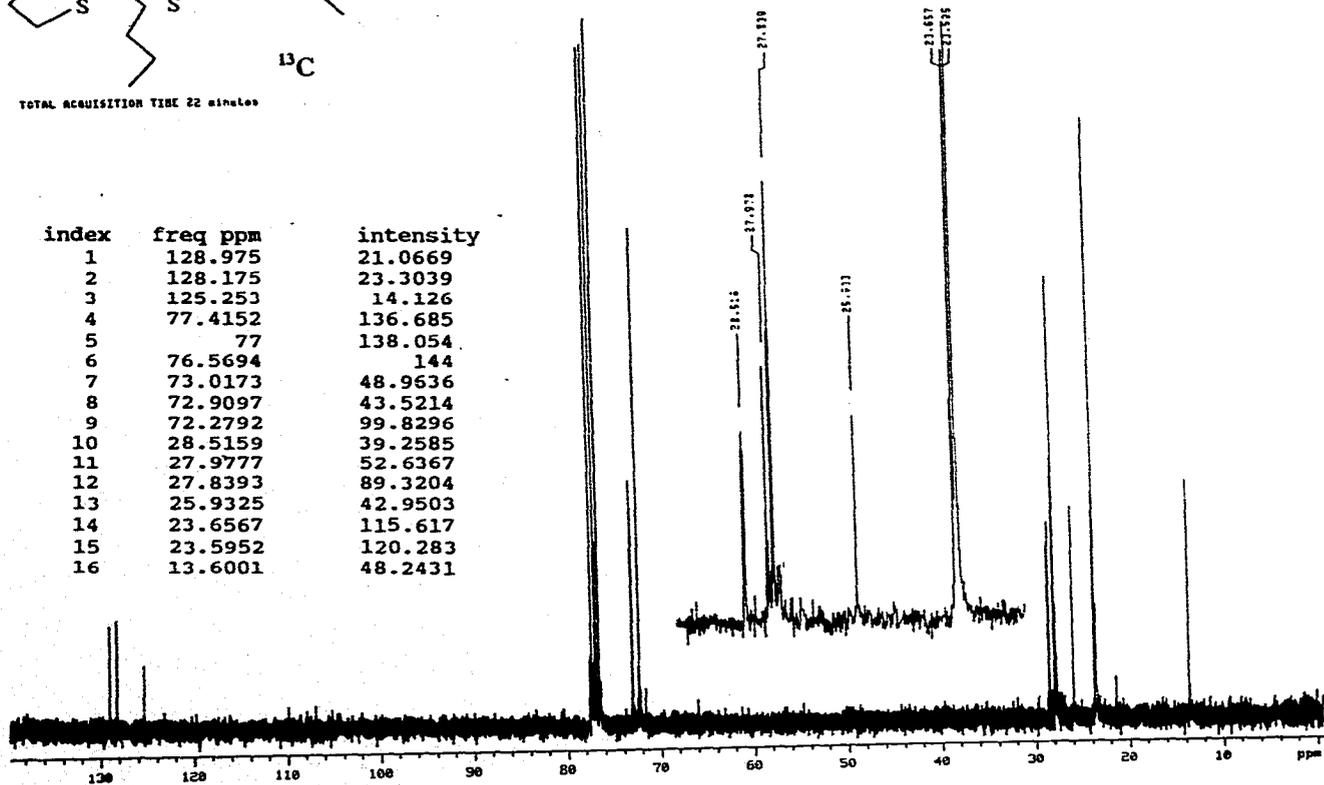


RA-5

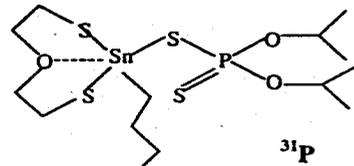


TOTAL ACQUISITION TIME 22 minutes

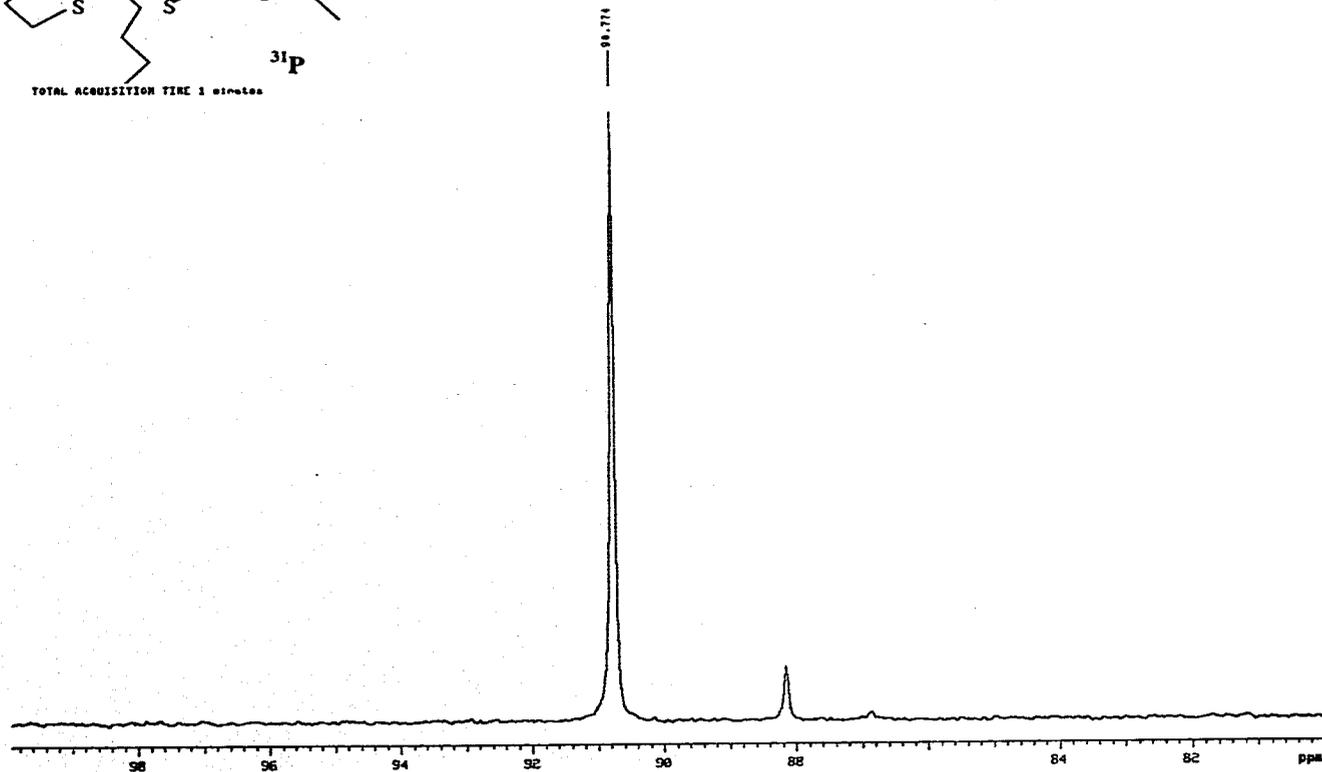
index	freq ppm	intensity
1	128.975	21.0669
2	128.175	23.3039
3	125.253	14.126
4	77.4152	136.685
5	77	138.054
6	76.5694	144
7	73.0173	48.9636
8	72.9097	43.5214
9	72.2792	99.8296
10	28.5159	39.2585
11	27.9777	52.6367
12	27.8393	89.3204
13	25.9325	42.9503
14	23.6567	115.617
15	23.5952	120.283
16	13.6001	48.2431



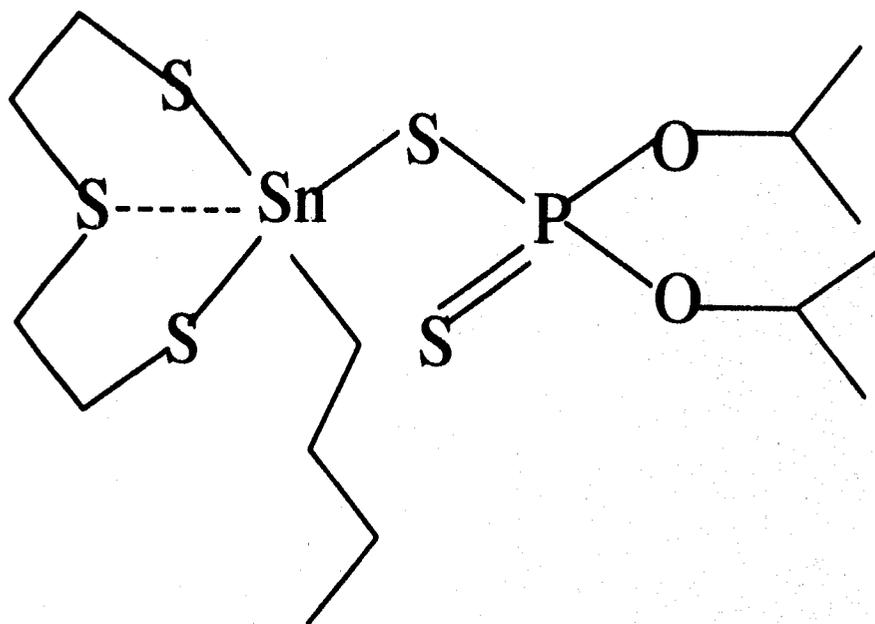
RA-5



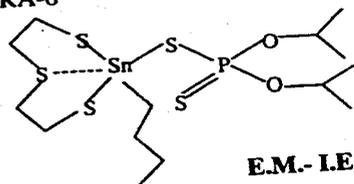
TOTAL ACQUISITION TIME 1 minutes



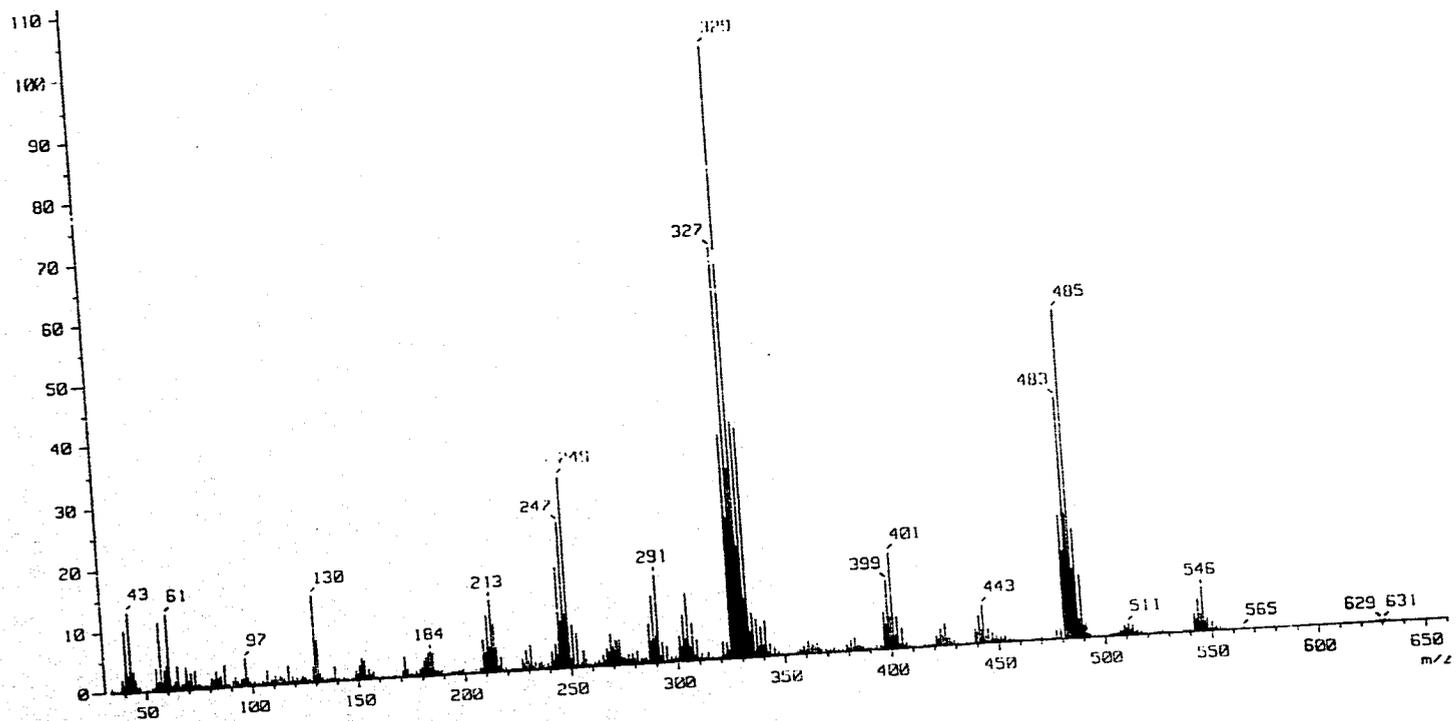
RA-6

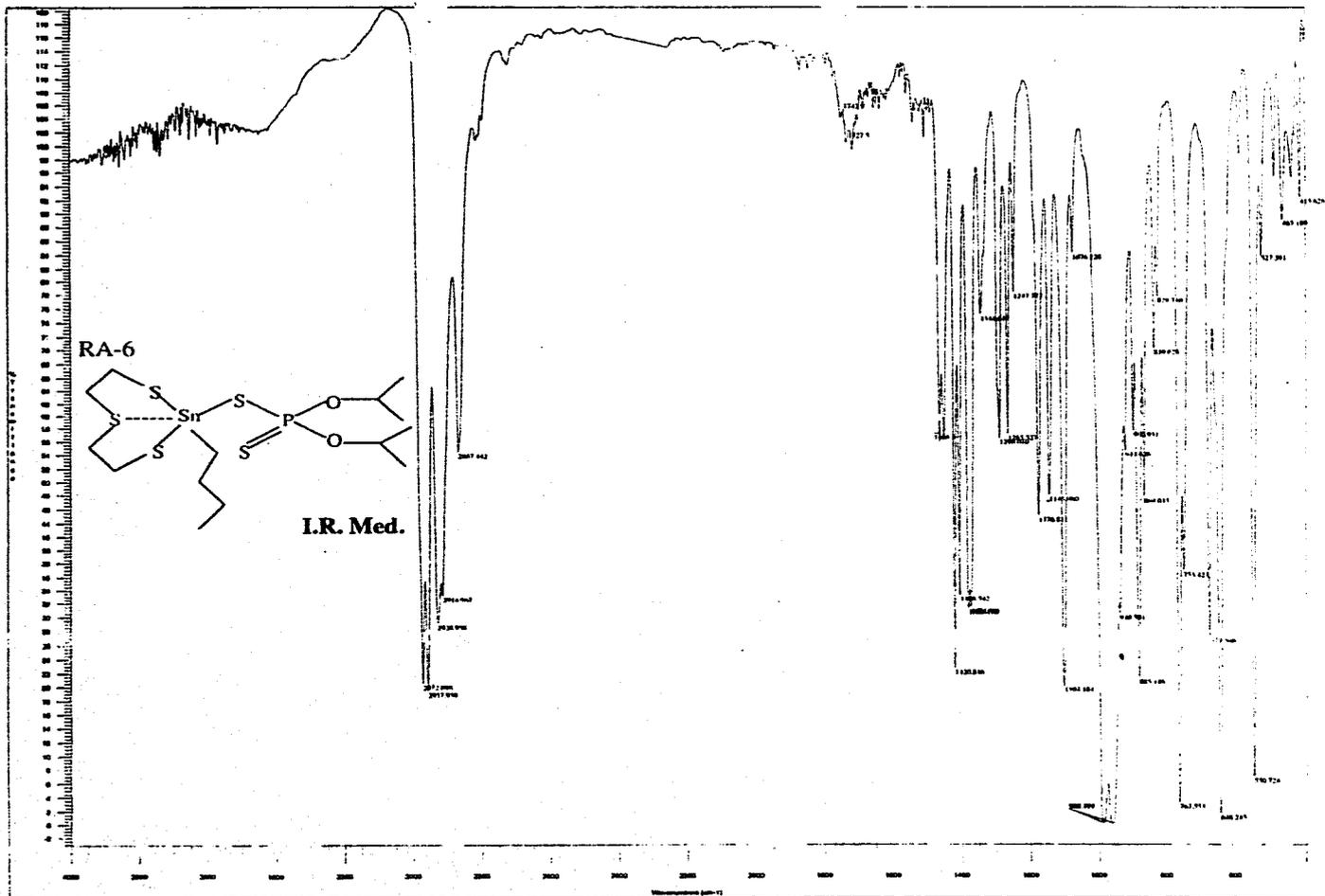


RA-6

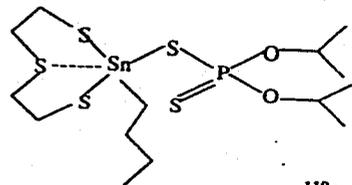


E.M.-I.E.



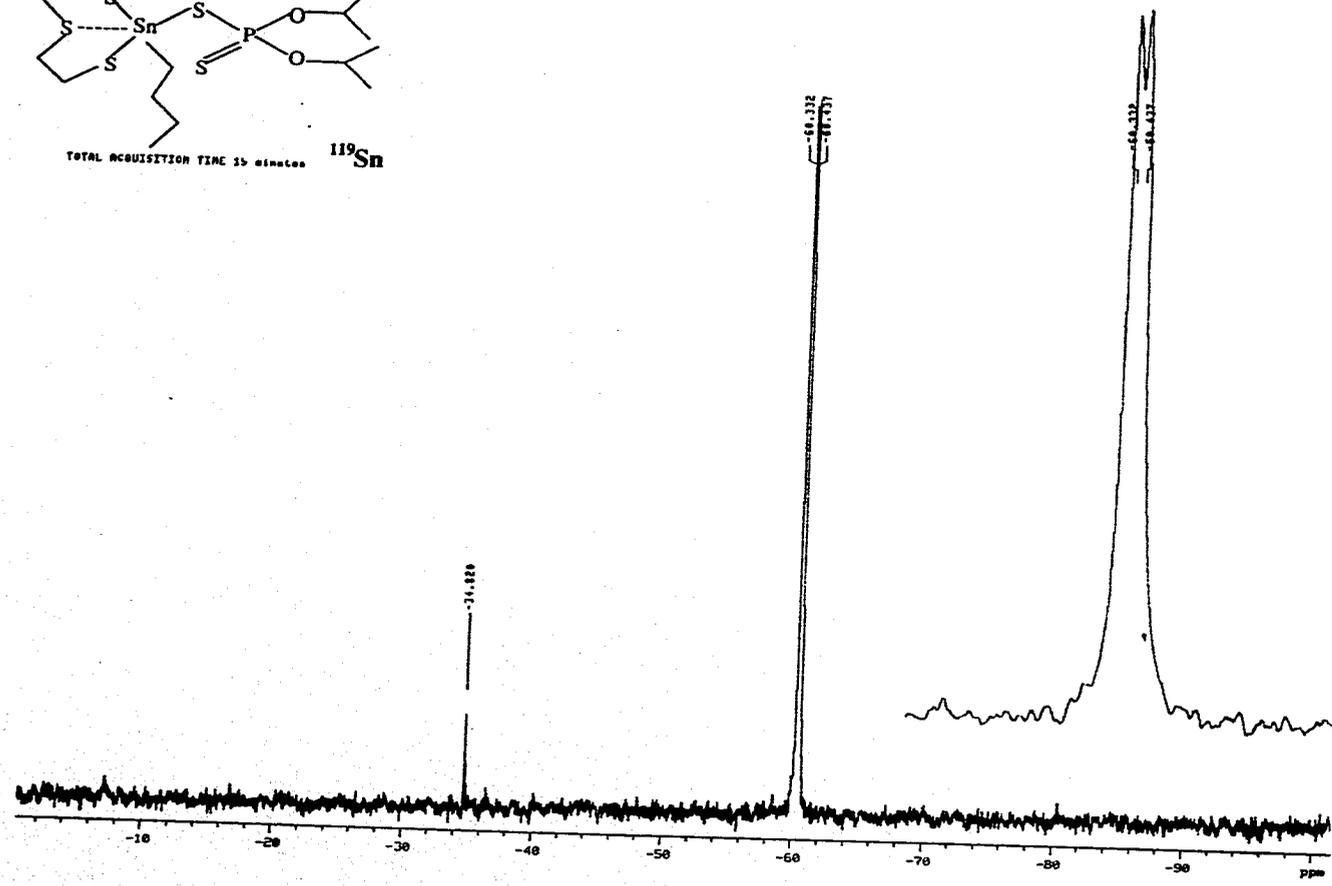


RA-6

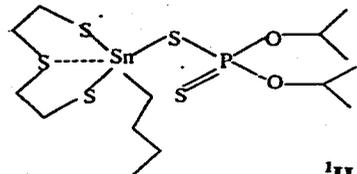


TOTAL ACQUISITION TIME 15 minutes

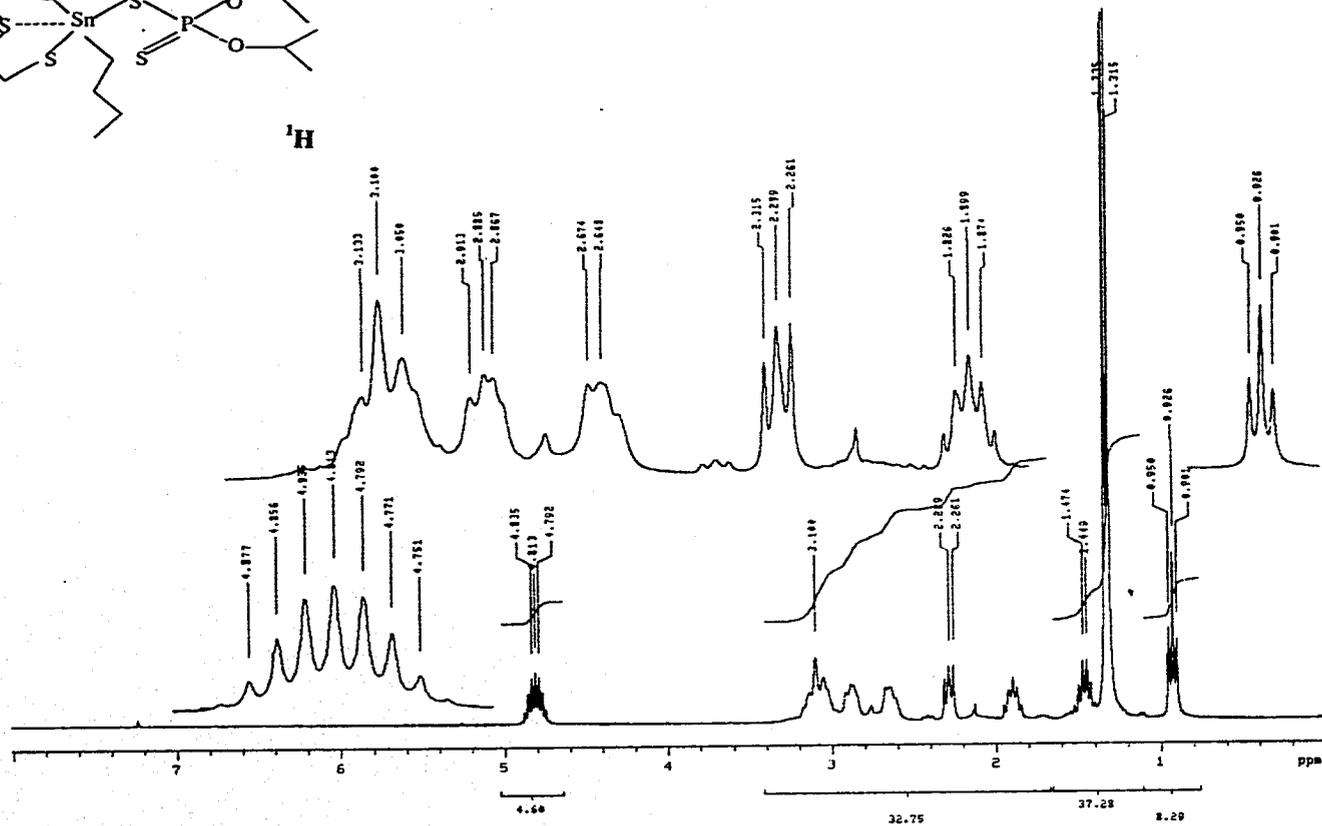
<sup>119</sup>Sn



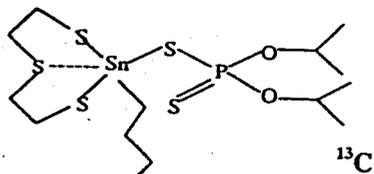
RA-6



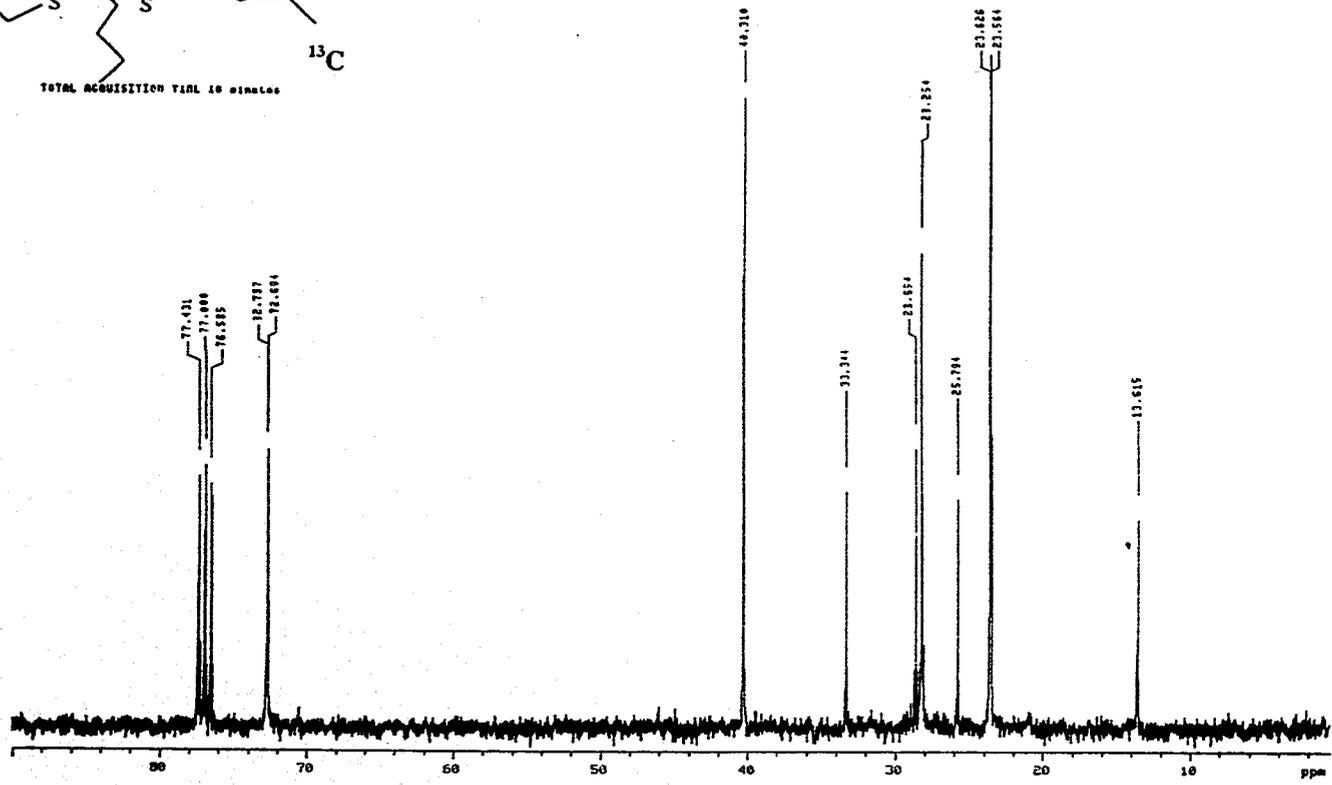
$^1\text{H}$



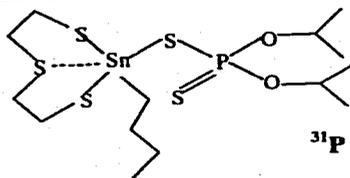
RA-6



TOTAL ACQUISITION TIME 10 minutes

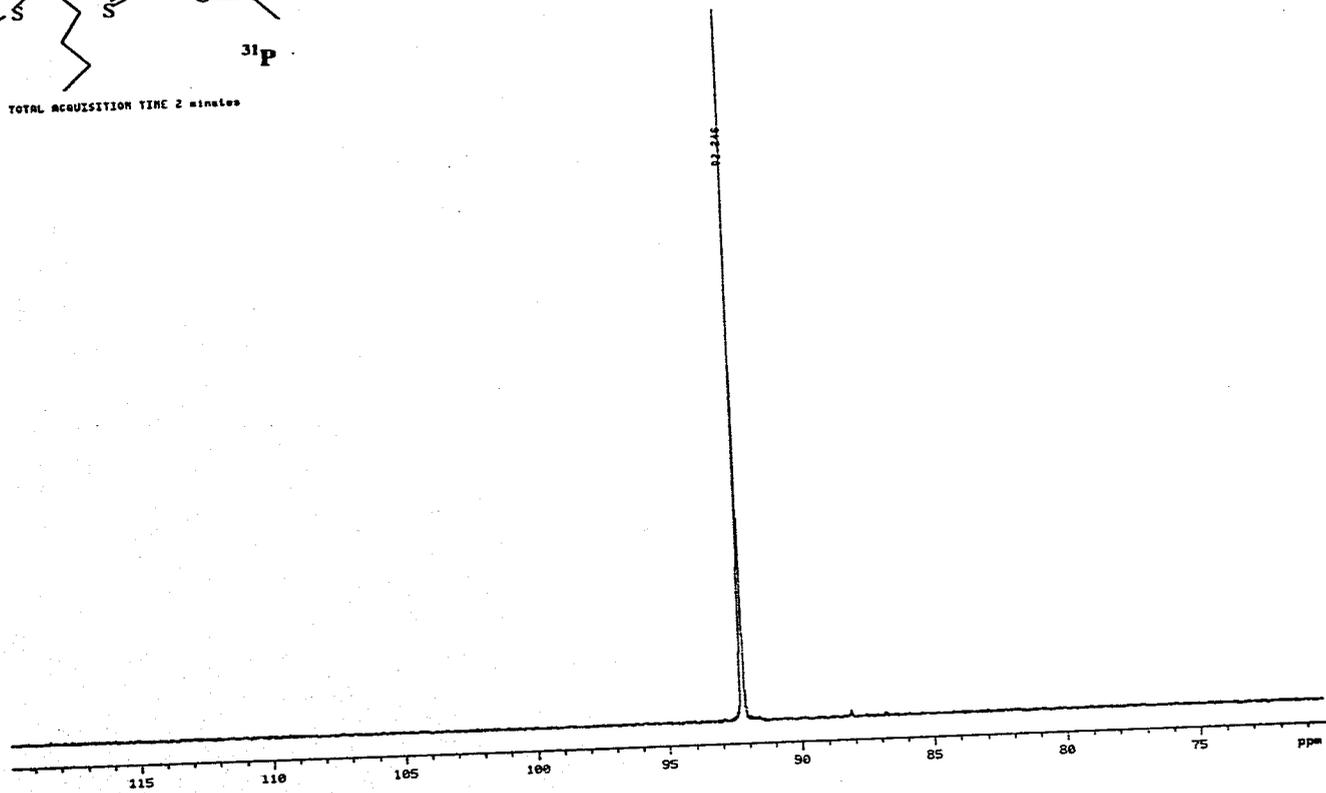


RA-6



$^{31}\text{P}$

TOTAL ACQUISITION TIME 2 minutes



STRUCTURE DETERMINATION SUMMARY (C366)

n-Butyl (-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S-) Sn S<sub>2</sub>P(Oi-Pr)<sub>2</sub>

Crystal Data

Empirical Formula	C <sub>14</sub> H <sub>31</sub> O <sub>2</sub> P S <sub>5</sub> Sn
Color; Habit	Colorless, prism
Crystal size (mm)	0.56 x 0.40 x 0.28
Crystal System	Triclinic
Space Group	P $\bar{1}$
Unit Cell Dimensions	$\underline{a}$ = 8.229(1) Å $\underline{b}$ = 9.892(2) Å $\underline{c}$ = 14.783(2) Å $\alpha$ = 92.71(1) <sup>o</sup> $\beta$ = 97.14(1) <sup>o</sup> $\gamma$ = 97.05(1) <sup>o</sup>
Volume	1182.6(2) Å <sup>3</sup>
Z	2
Formula weight	541.3
Density(calc.)	1.520 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption Coefficient	1.594 mm <sup>-1</sup>
F(000)	552

n-Butyl (-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S-) Sn S<sub>2</sub>P(Oi-Pr)<sub>2</sub>

---

Data Collection

Diffractometer Used	Siemens P4/PC
Radiation	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ )
Temperature (K)	293
Monochromator	Highly oriented graphite crystal
2 $\theta$ Range	3.0 to 65.0 $^{\circ}$
Scan Type	$\omega$
Scan Speed	Variable; 4.00 to 60.00 $^{\circ}$ /min. in $\omega$
Scan Range ( $\omega$ )	1.50 $^{\circ}$
Background Measurement	Stationary crystal and stationary counter at beginning and end of scan, each for 50% of total scan time
Standard Reflections	3 measured every 97 reflections
Index Ranges	$0 \leq h \leq 12$ , $-14 \leq k \leq 14$ $-22 \leq l \leq 22$
Reflections Collected	9065
Independent Reflections	8554 ( $R_{\text{int}} = 3.01\%$ )
Observed Reflections	6586 ( $F > 4.0\sigma(F)$ )
Absorption Correction	Face-indexed numerical
Min./Max. Transmission	0.5020 / 0.6823

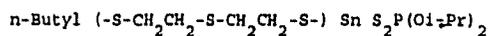
n-Butyl (-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S-) Sn S<sub>2</sub>P(Oi-Pr)<sub>2</sub>

---

Solution and Refinement

System Used	Siemens SHELXTL PLUS (PC Version)
Solution	Direct Methods
Refinement Method	Full-Matrix Least-Squares
Quantity Minimized	$\sum w(F_o - F_c)^2$
Absolute Structure	N/A
Extinction Correction	$\chi = 0.00094(14)$ , where $F^* = F [ 1 + 0.002\chi F^2 / \sin(2\theta) ]^{-1/4}$
Hydrogen Atoms	Riding model, fixed isotropic U
Weighting Scheme	$w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0008F^2$
Number of Parameters Refined	209
Final R Indices (obs. data)	R = 3.97 %, wR = 4.96 %
R Indices (all data)	R = 5.52 %, wR = 5.42 %
Goodness-of-Fit	1.03
Largest and Mean $\Delta/\sigma$	0.005, 0.001
Data-to-Parameter Ratio	31.5:1
Largest Difference Peak	0.74 eÅ <sup>-3</sup>
Largest Difference Hole	-0.64 eÅ <sup>-3</sup>
Solved by:	R. A. Toscano

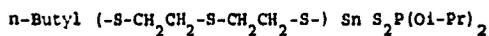
Table 1. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement coefficients ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for:



	x	y	z	U(eq)
Sn	2044 (1)	6424 (1)	2019 (1)	37 (1)
S(1)	3848 (1)	6523 (1)	849 (1)	52 (1)
S(2)	-346 (1)	4780 (1)	1585 (1)	56 (1)
S(3)	3425 (1)	3734 (1)	2181 (1)	53 (1)
S(4)	1035 (2)	8576 (1)	1442 (1)	55 (1)
S(5)	-1029 (2)	7591 (1)	3163 (1)	54 (1)
P(1)	-62 (1)	9108 (1)	2540 (1)	40 (1)
O(1)	1364 (3)	10110 (3)	3133 (2)	48 (1)
O(2)	-1291 (3)	10146 (3)	2215 (2)	51 (1)
C(1)	5449 (5)	5536 (5)	1308 (4)	60 (1)
C(2)	4872 (6)	4037 (5)	1366 (4)	63 (2)
C(3)	1678 (6)	2720 (4)	1510 (3)	61 (1)
C(4)	568 (6)	3542 (4)	922 (3)	60 (1)
C(5)	3251 (5)	6890 (3)	3393 (2)	45 (1)
C(6)	2605 (5)	5946 (4)	4087 (3)	52 (1)
C(7)	3346 (7)	6388 (5)	5060 (3)	63 (1)
C(8)	2709 (8)	5473 (7)	5753 (3)	82 (2)
C(9)	1222 (6)	10639 (4)	4053 (3)	54 (1)
C(10)	2879 (10)	10729 (9)	4585 (5)	128 (4)
C(11)	548 (11)	11924 (7)	4034 (4)	107 (3)
C(12)	-2961 (6)	9710 (5)	1769 (5)	82 (2)
C(13)	-4093 (9)	10300 (10)	2338 (9)	166 (7)
C(14)	-3108 (14)	10186 (12)	866 (7)	208 (7)

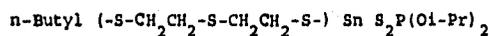
\* Equivalent isotropic U defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor

Table 2. Bond lengths (Å) for:



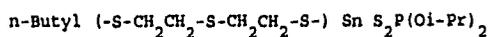
Sn-S(1)	2.414 (1)	Sn-S(2)	2.393 (1)
Sn-S(4)	2.526 (1)	Sn-C(5)	2.150 (3)
S(1)-C(1)	1.818 (5)	S(2)-C(4)	1.822 (5)
S(3)-C(2)	1.806 (6)	S(3)-C(3)	1.804 (5)
S(4)-P(1)	2.032 (2)	S(5)-P(1)	1.936 (1)
P(1)-O(1)	1.583 (3)	P(1)-O(2)	1.578 (3)
O(1)-C(9)	1.457 (5)	O(2)-C(12)	1.454 (6)
C(1)-C(2)	1.510 (7)	C(3)-C(4)	1.517 (7)
C(5)-C(6)	1.520 (5)	C(6)-C(7)	1.514 (6)
C(7)-C(8)	1.498 (8)	C(9)-C(10)	1.478 (9)
C(9)-C(11)	1.448 (9)	C(12)-C(13)	1.483 (13)
C(12)-C(14)	1.432 (13)		

Table 3. Bond angles (°) for:



S(1)-Sn-S(2)	111.1(1)	S(1)-Sn-S(4)	87.8(1)
S(2)-Sn-S(4)	101.5(1)	S(1)-Sn-C(5)	115.4(1)
S(2)-Sn-C(5)	125.0(1)	S(4)-Sn-C(5)	107.8(1)
Sn-S(1)-C(1)	102.1(2)	Sn-S(2)-C(4)	99.3(2)
C(2)-S(3)-C(3)	102.9(2)	Sn-S(4)-P(1)	97.9(1)
S(4)-P(1)-S(5)	115.0(1)	S(4)-P(1)-O(1)	102.2(1)
S(5)-P(1)-O(1)	115.8(1)	S(4)-P(1)-O(2)	106.9(1)
S(5)-P(1)-O(2)	114.7(1)	O(1)-P(1)-O(2)	100.5(1)
P(1)-O(1)-C(9)	122.5(3)	P(1)-O(2)-C(12)	122.8(3)
S(1)-C(1)-C(2)	114.5(3)	S(3)-C(2)-C(1)	112.6(4)
S(3)-C(3)-C(4)	114.1(3)	S(2)-C(4)-C(3)	113.2(3)
Sn-C(5)-C(6)	114.2(2)	C(5)-C(6)-C(7)	113.0(3)
C(6)-C(7)-C(8)	113.7(4)	O(1)-C(9)-C(10)	106.9(5)
O(1)-C(9)-C(11)	111.1(4)	C(10)-C(9)-C(11)	113.7(5)
O(2)-C(12)-C(13)	106.8(6)	O(2)-C(12)-C(14)	108.6(6)
C(13)-C(12)-C(14)	112.1(8)		

Table 4. Anisotropic displacement coefficients ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for:

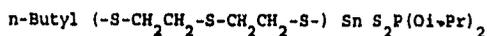


	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Sn	40(1)	37(1)	34(1)	6(1)	6(1)	1(1)
S(1)	55(1)	55(1)	50(1)	14(1)	21(1)	9(1)
S(2)	40(1)	53(1)	73(1)	1(1)	6(1)	-5(1)
S(3)	62(1)	50(1)	50(1)	19(1)	10(1)	6(1)
S(4)	85(1)	46(1)	41(1)	25(1)	17(1)	8(1)
S(5)	65(1)	43(1)	53(1)	4(1)	11(1)	9(1)
P(1)	46(1)	33(1)	41(1)	9(1)	5(1)	0(1)
O(1)	48(1)	49(1)	46(1)	0(1)	11(1)	-5(1)
O(2)	47(1)	37(1)	70(2)	12(1)	3(1)	5(1)
C(1)	44(2)	65(2)	73(3)	13(2)	14(2)	1(2)
C(2)	63(2)	57(2)	77(3)	23(2)	30(2)	6(2)
C(3)	79(3)	36(2)	70(3)	5(2)	19(2)	0(2)
C(4)	70(3)	49(2)	55(2)	-4(2)	3(2)	-9(2)
C(5)	50(2)	41(1)	41(1)	3(1)	1(1)	-2(1)
C(6)	58(2)	54(2)	42(2)	2(2)	-1(1)	4(1)
C(7)	76(3)	69(3)	42(2)	3(2)	0(2)	-1(2)
C(8)	92(4)	104(4)	48(2)	6(3)	6(2)	22(3)
C(9)	62(2)	56(2)	42(2)	-2(2)	8(2)	-5(1)
C(10)	104(6)	155(8)	109(6)	33(5)	-41(5)	-68(6)
C(11)	173(8)	92(4)	62(3)	68(5)	1(4)	-20(3)
C(12)	51(2)	61(3)	128(5)	0(2)	-21(3)	30(3)
C(13)	59(4)	148(9)	302(17)	36(5)	37(7)	37(10)
C(14)	149(10)	277(16)	157(10)	-47(10)	-97(9)	102(11)

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

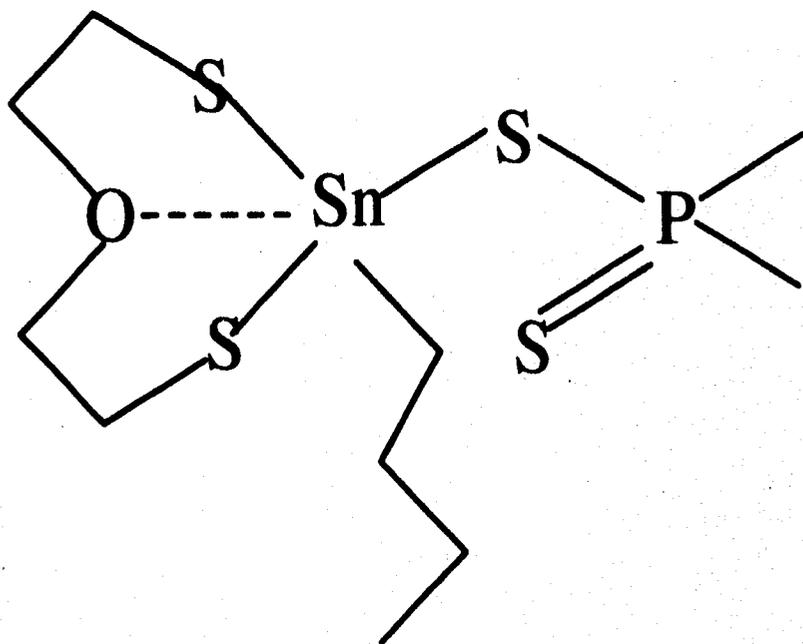
$$-2\pi^2 (h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})$$

Table 5. H-Atom coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement coefficients ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for:

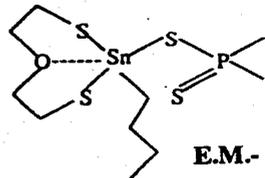


	x	y	z	U
H(1A)	5903	5922	1908	80
H(1B)	6319	5624	930	80
H(2A)	4365	3654	774	80
H(2B)	5814	3579	1541	80
H(3A)	1034	2220	1913	80
H(3B)	2078	2068	1120	80
H(4A)	1198	4015	502	80
H(4B)	-301	2928	571	80
H(5A)	3123	7811	3577	80
H(5B)	4411	6843	3401	80
H(6A)	2844	5040	3944	80
H(6B)	1426	5915	4035	80
H(7A)	3113	7296	5199	80
H(7B)	4524	6414	5111	80
H(8A)	3055	4591	5660	80
H(8B)	1524	5376	5689	80
H(8C)	3135	5839	6361	80
H(9)	487	10009	4334	80
H(10A)	2869	11127	5189	80
H(10B)	3656	11287	4283	80
H(10C)	3222	9838	4626	80
H(11A)	-368	11988	3623	80
H(11B)	1411	12608	3910	80
H(11C)	288	12156	4632	80
H(12)	-3187	8732	1721	80
H(13A)	-3873	11278	2374	80
H(13B)	-3902	9978	2940	80
H(13C)	-5229	10022	2097	80
H(14A)	-3651	9485	420	80
H(14B)	-2025	10499	722	80
H(14C)	-3722	10951	864	80

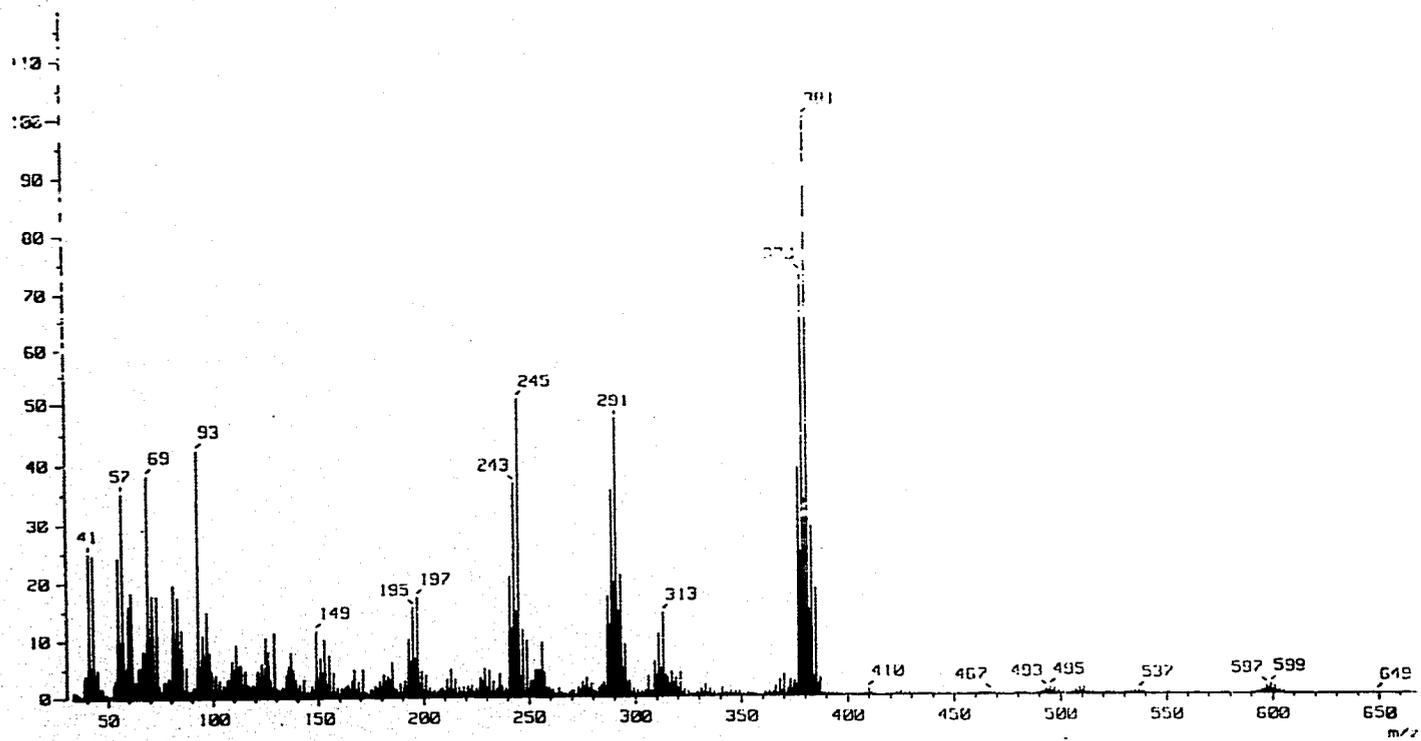
RA-7

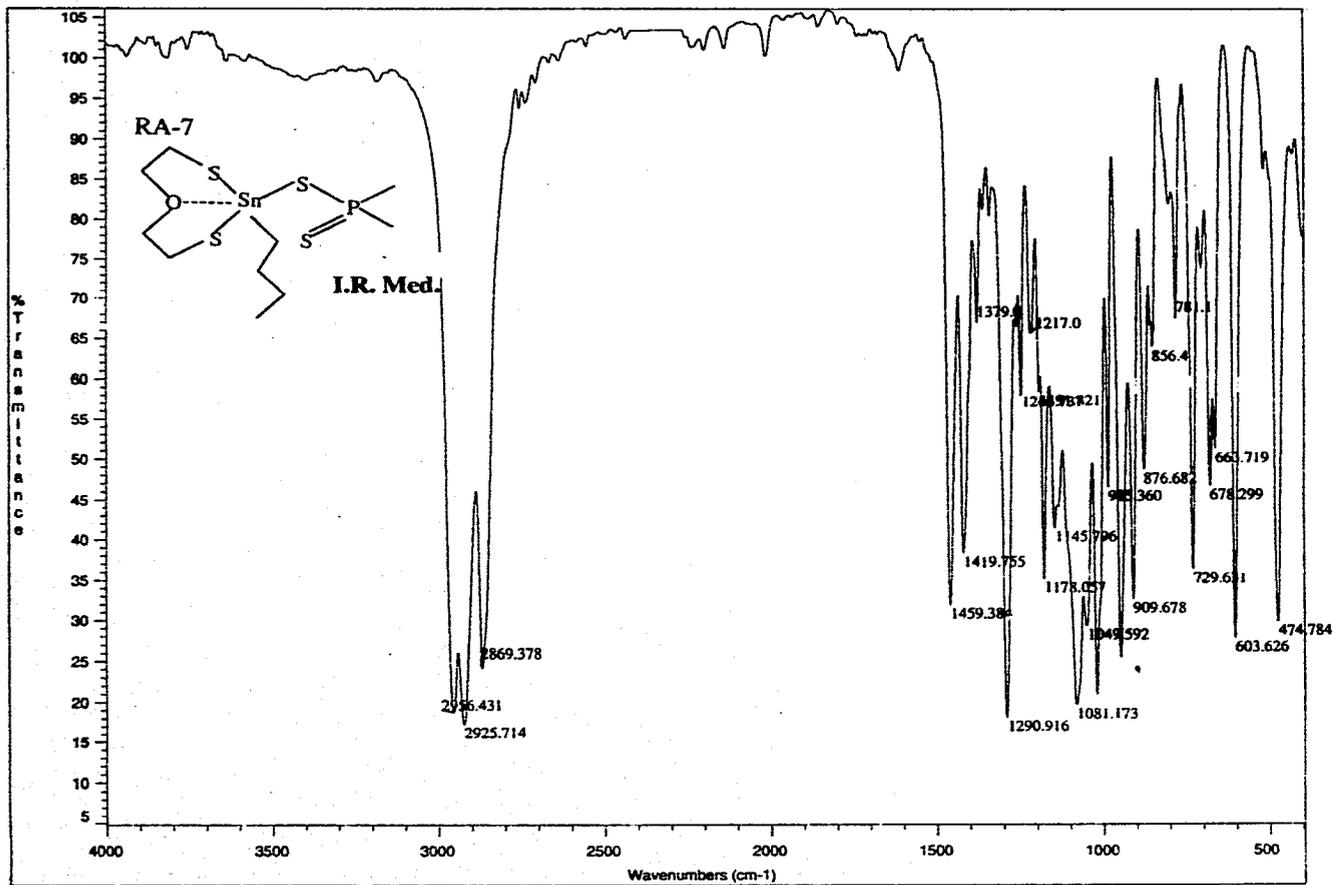


RA-7

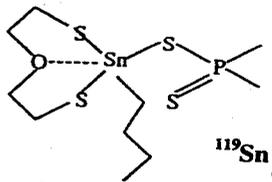


E.M.- I.E.

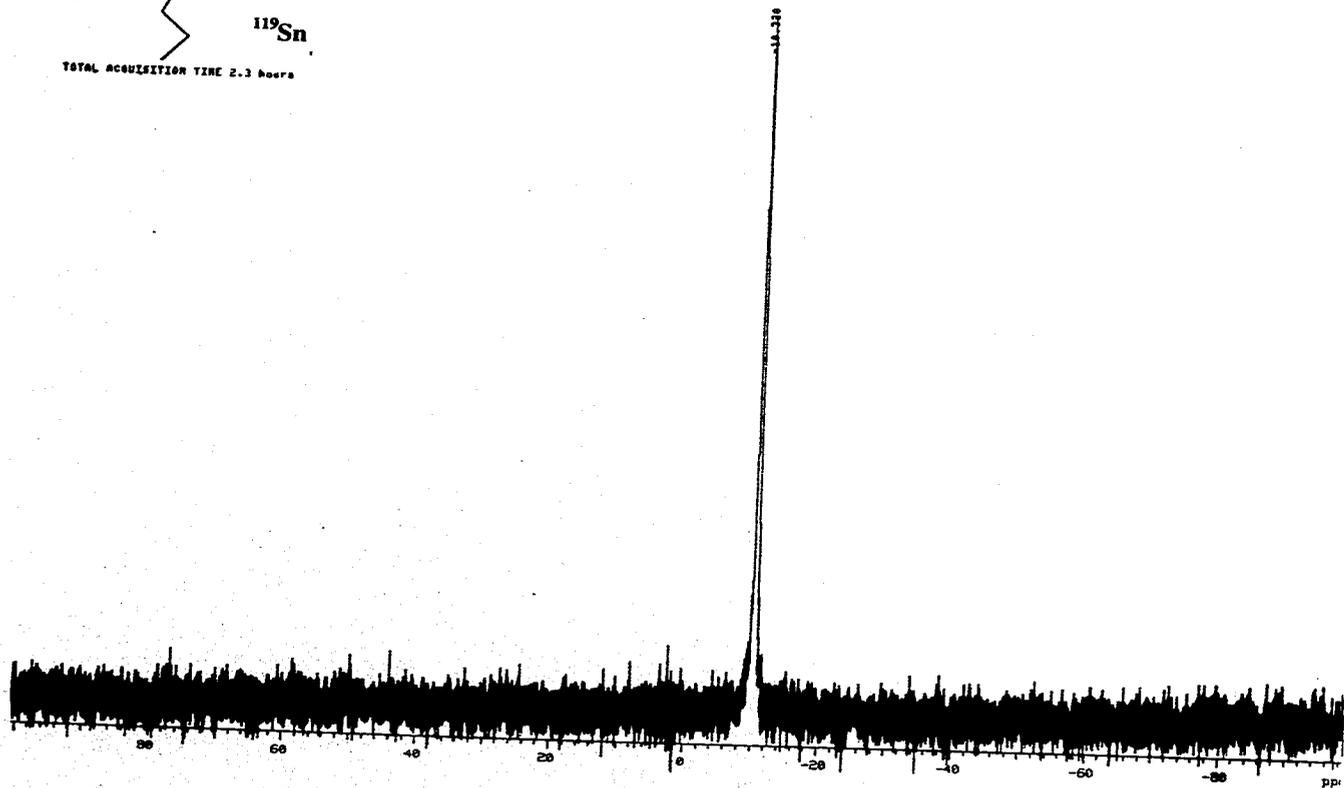




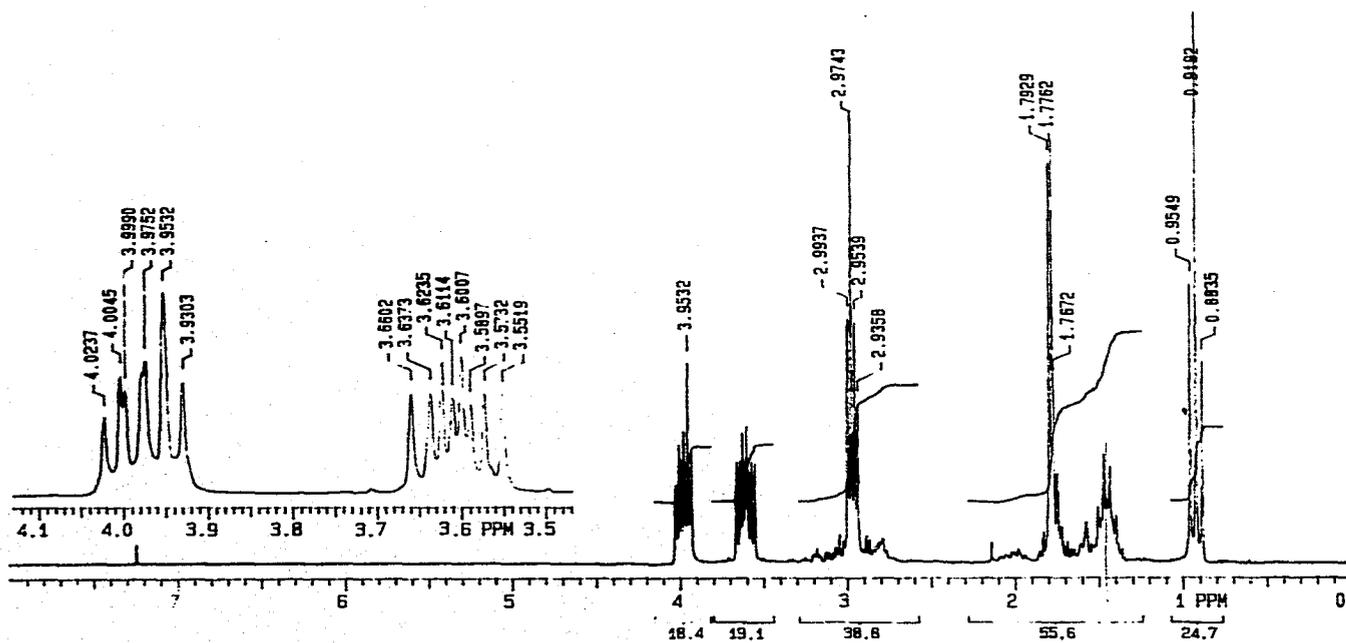
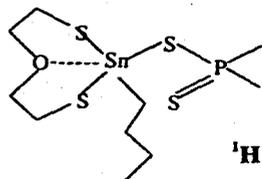
RA-7



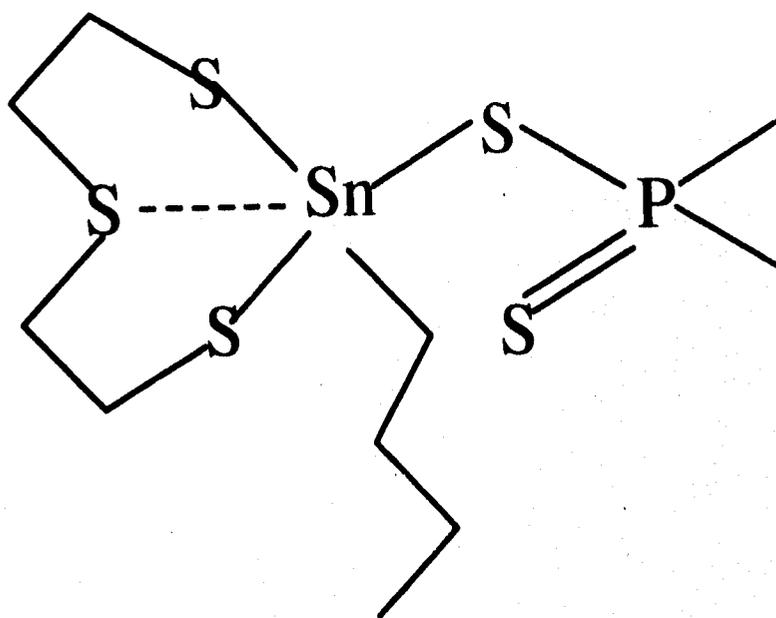
TOTAL ACQUISITION TIME 2.3 hours



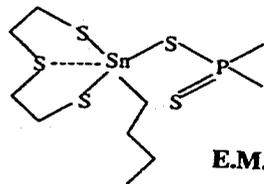
RA-7



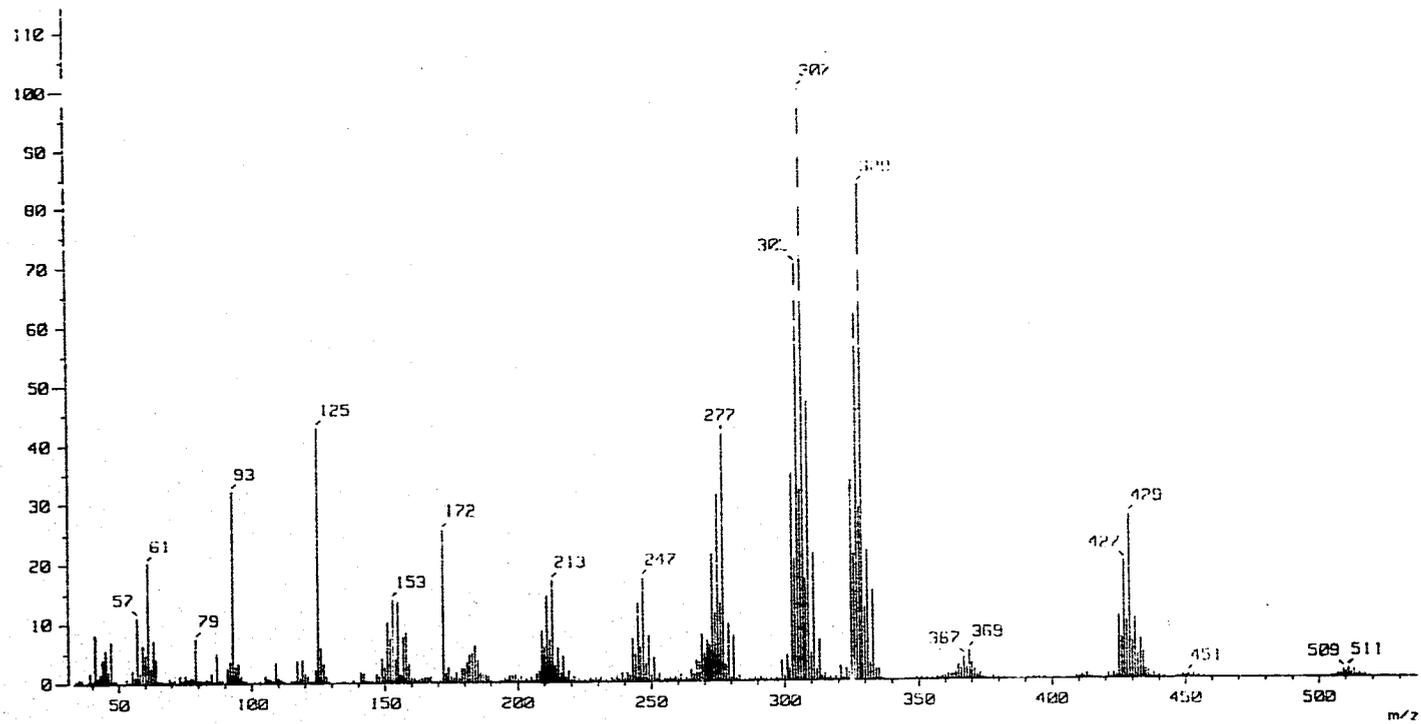
RA-8

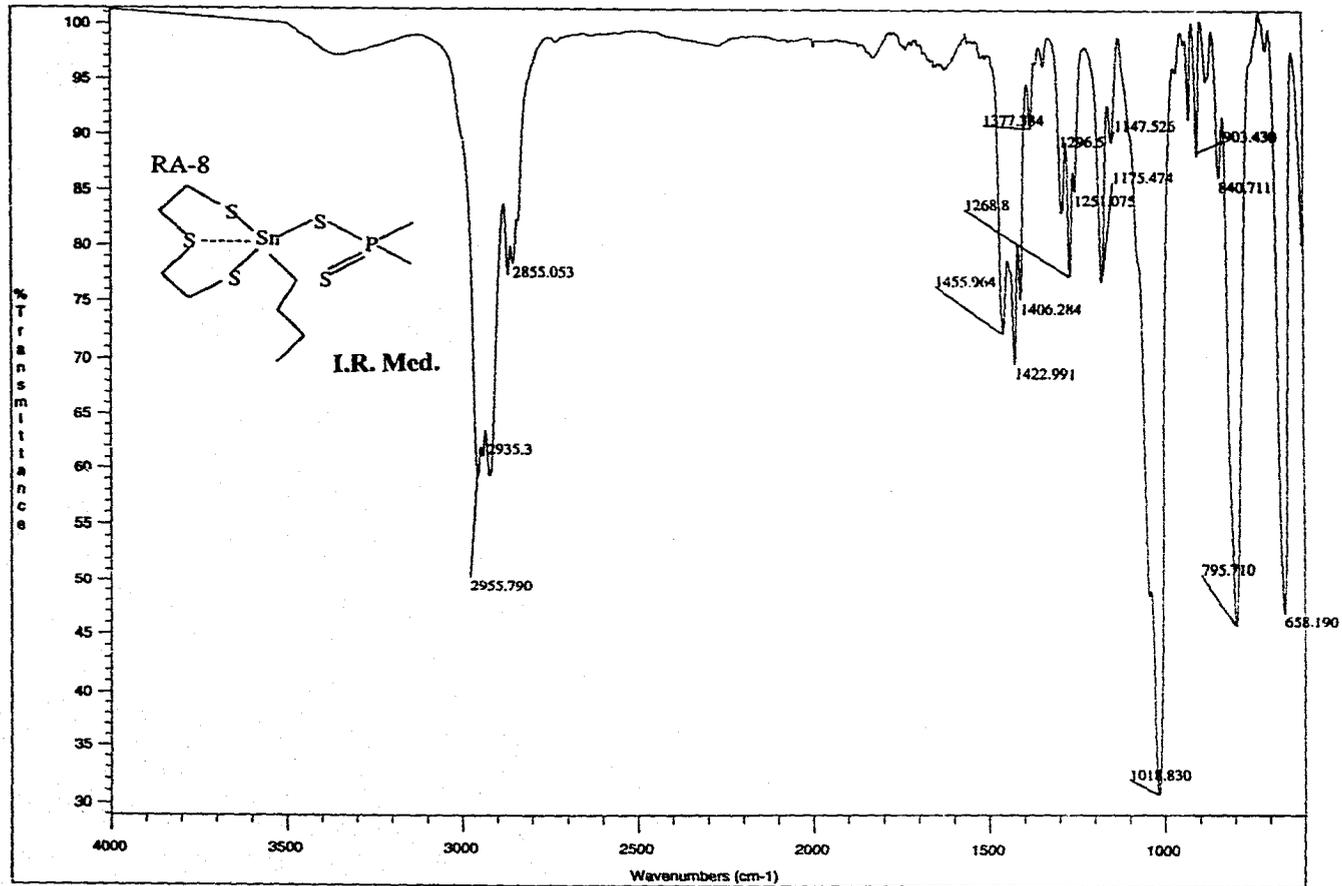


RA-8

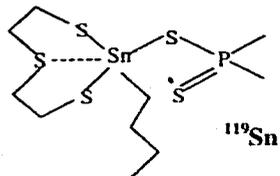


E.M.-I.E.

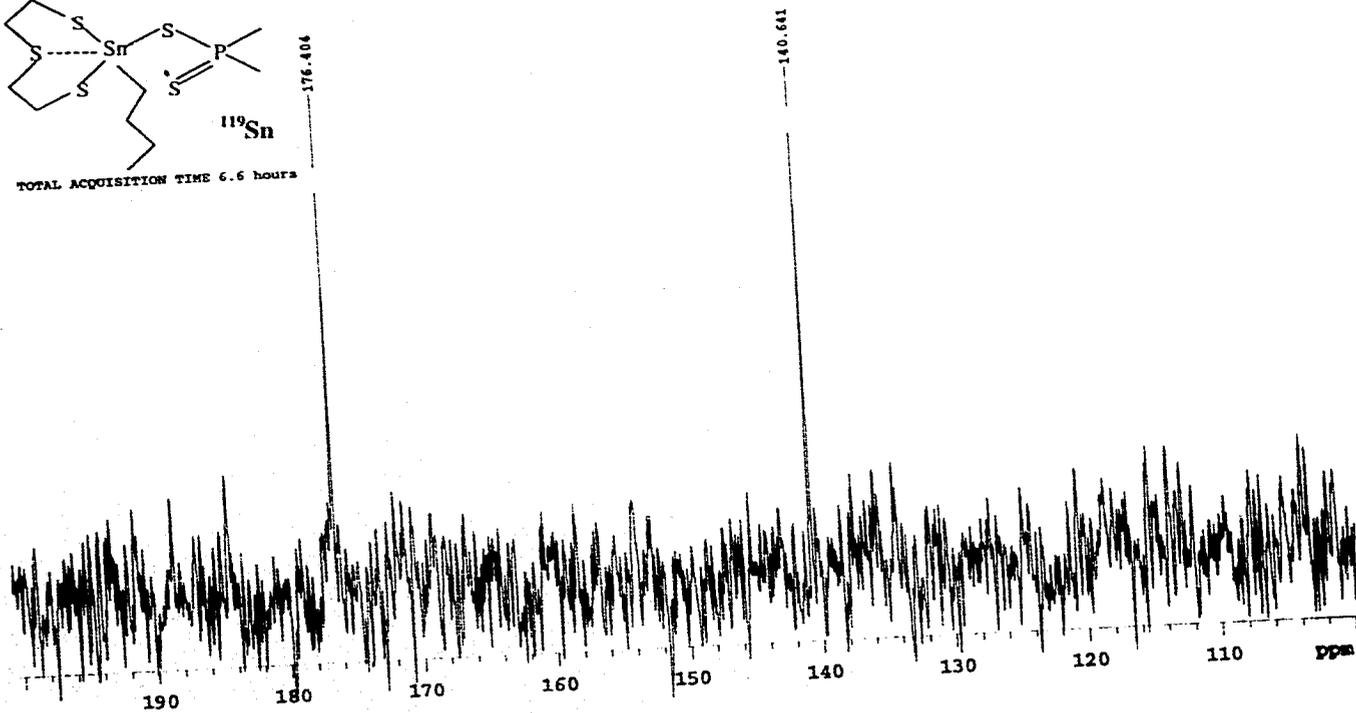




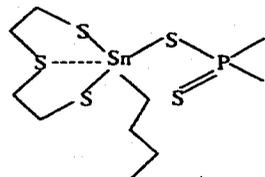
RA-8



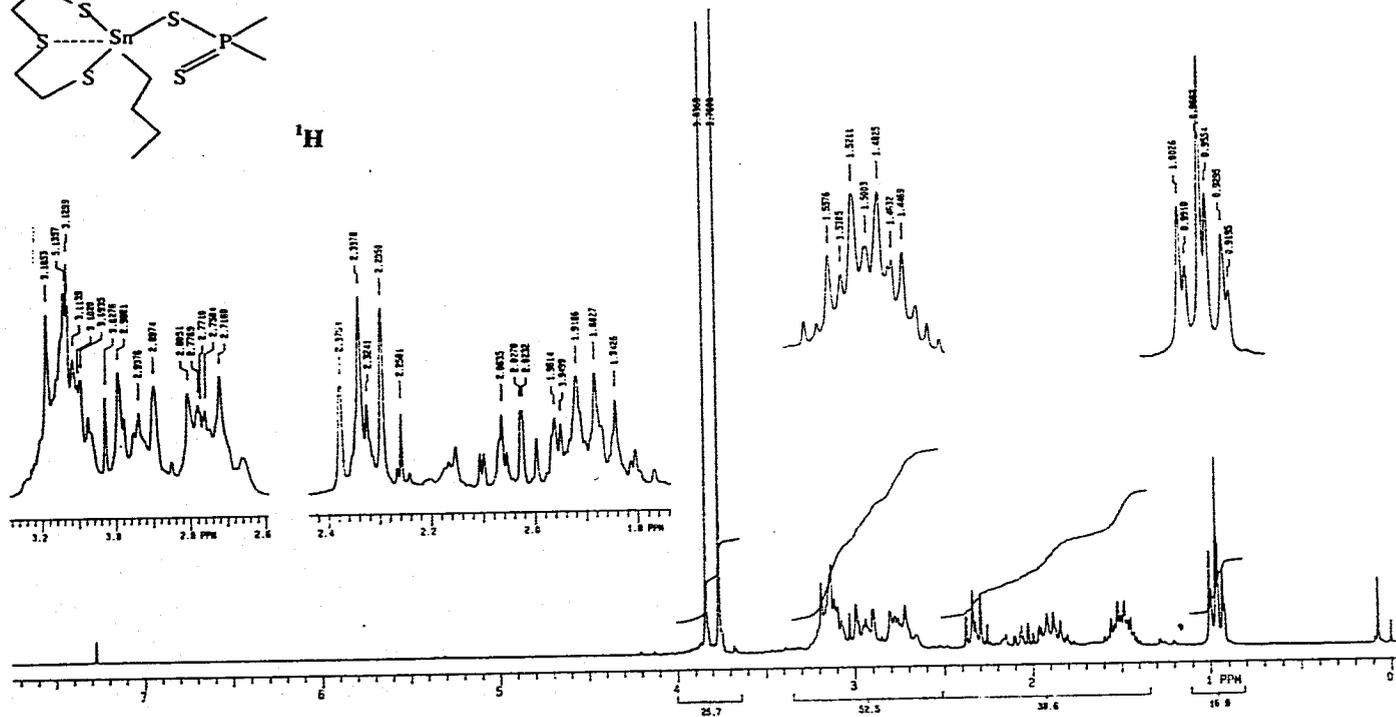
TOTAL ACQUISITION TIME 6.6 hours



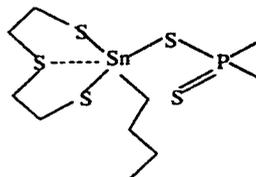
RA-8



<sup>1</sup>H



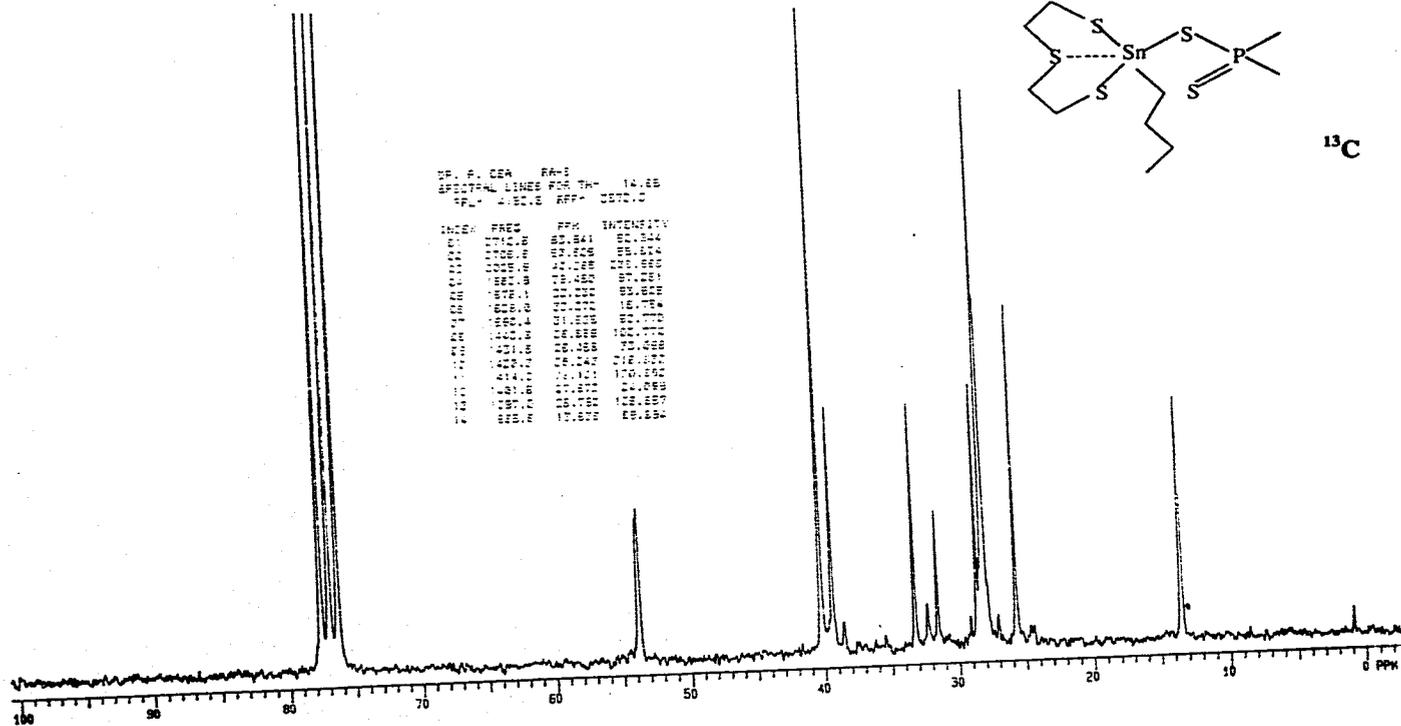
RA-8



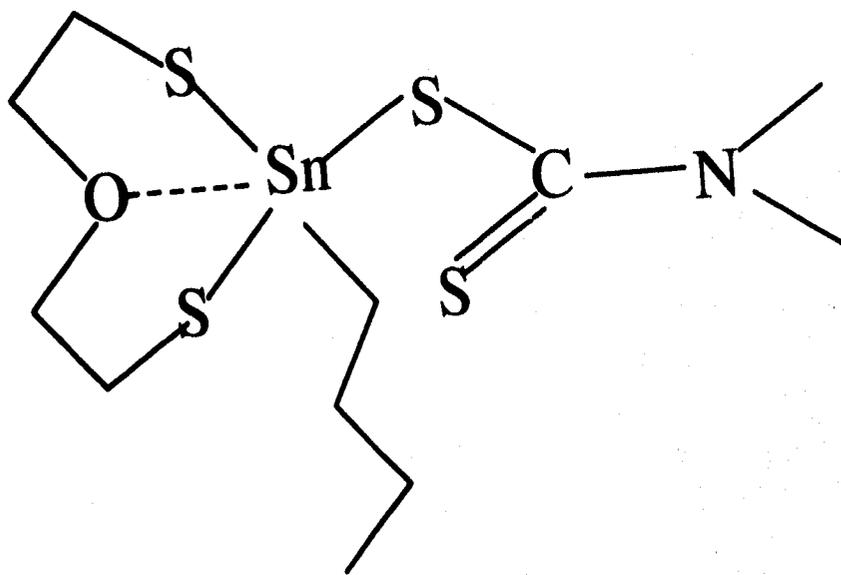
<sup>13</sup>C

CP: P. CEA RA-8  
 SPECTRAL LINES FOR T<sub>1</sub> = 14.85  
 PUL = 0.0008 REP = 0.0010

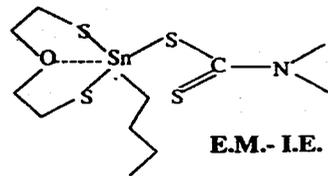
LINE	FREQ	PPM	INTENSITY
1	170.0	80.841	80.844
2	170.0	80.841	80.844
3	170.0	80.841	80.844
4	170.0	80.841	80.844
5	170.0	80.841	80.844
6	170.0	80.841	80.844
7	170.0	80.841	80.844
8	170.0	80.841	80.844
9	170.0	80.841	80.844
10	170.0	80.841	80.844
11	170.0	80.841	80.844
12	170.0	80.841	80.844
13	170.0	80.841	80.844
14	170.0	80.841	80.844
15	170.0	80.841	80.844
16	170.0	80.841	80.844
17	170.0	80.841	80.844
18	170.0	80.841	80.844
19	170.0	80.841	80.844
20	170.0	80.841	80.844
21	170.0	80.841	80.844
22	170.0	80.841	80.844
23	170.0	80.841	80.844
24	170.0	80.841	80.844
25	170.0	80.841	80.844
26	170.0	80.841	80.844
27	170.0	80.841	80.844
28	170.0	80.841	80.844
29	170.0	80.841	80.844
30	170.0	80.841	80.844
31	170.0	80.841	80.844
32	170.0	80.841	80.844
33	170.0	80.841	80.844
34	170.0	80.841	80.844
35	170.0	80.841	80.844
36	170.0	80.841	80.844
37	170.0	80.841	80.844
38	170.0	80.841	80.844
39	170.0	80.841	80.844
40	170.0	80.841	80.844
41	170.0	80.841	80.844
42	170.0	80.841	80.844
43	170.0	80.841	80.844
44	170.0	80.841	80.844
45	170.0	80.841	80.844
46	170.0	80.841	80.844
47	170.0	80.841	80.844
48	170.0	80.841	80.844
49	170.0	80.841	80.844
50	170.0	80.841	80.844
51	170.0	80.841	80.844
52	170.0	80.841	80.844
53	170.0	80.841	80.844
54	170.0	80.841	80.844
55	170.0	80.841	80.844
56	170.0	80.841	80.844
57	170.0	80.841	80.844
58	170.0	80.841	80.844
59	170.0	80.841	80.844
60	170.0	80.841	80.844
61	170.0	80.841	80.844
62	170.0	80.841	80.844
63	170.0	80.841	80.844
64	170.0	80.841	80.844
65	170.0	80.841	80.844
66	170.0	80.841	80.844
67	170.0	80.841	80.844
68	170.0	80.841	80.844
69	170.0	80.841	80.844
70	170.0	80.841	80.844
71	170.0	80.841	80.844
72	170.0	80.841	80.844
73	170.0	80.841	80.844
74	170.0	80.841	80.844
75	170.0	80.841	80.844
76	170.0	80.841	80.844
77	170.0	80.841	80.844
78	170.0	80.841	80.844
79	170.0	80.841	80.844
80	170.0	80.841	80.844
81	170.0	80.841	80.844
82	170.0	80.841	80.844
83	170.0	80.841	80.844
84	170.0	80.841	80.844
85	170.0	80.841	80.844
86	170.0	80.841	80.844
87	170.0	80.841	80.844
88	170.0	80.841	80.844
89	170.0	80.841	80.844
90	170.0	80.841	80.844
91	170.0	80.841	80.844
92	170.0	80.841	80.844
93	170.0	80.841	80.844
94	170.0	80.841	80.844
95	170.0	80.841	80.844
96	170.0	80.841	80.844
97	170.0	80.841	80.844
98	170.0	80.841	80.844
99	170.0	80.841	80.844
100	170.0	80.841	80.844



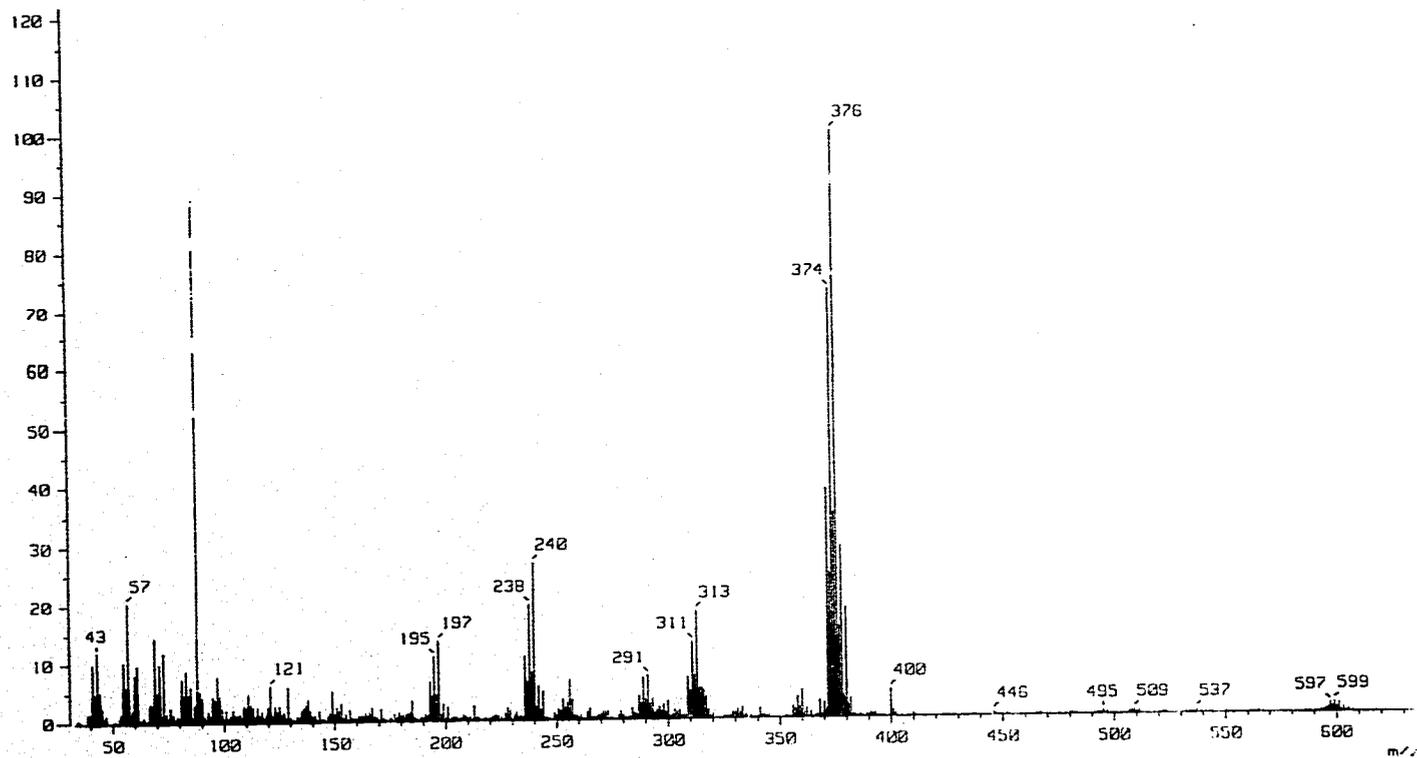
RA-9)

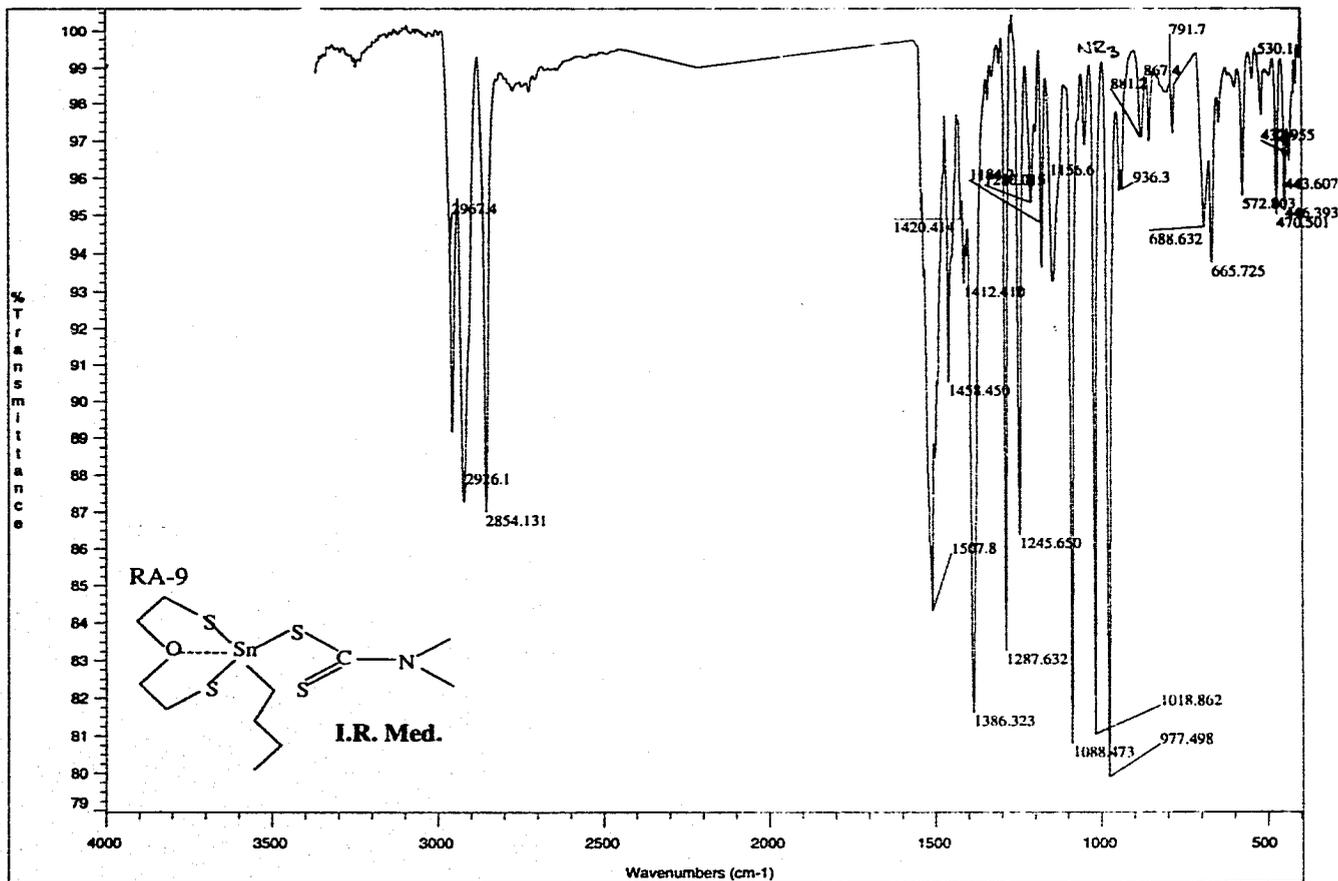


RA-9

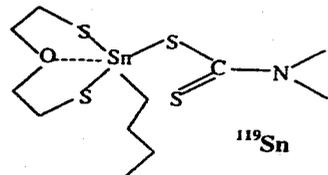


E.M.-I.E.

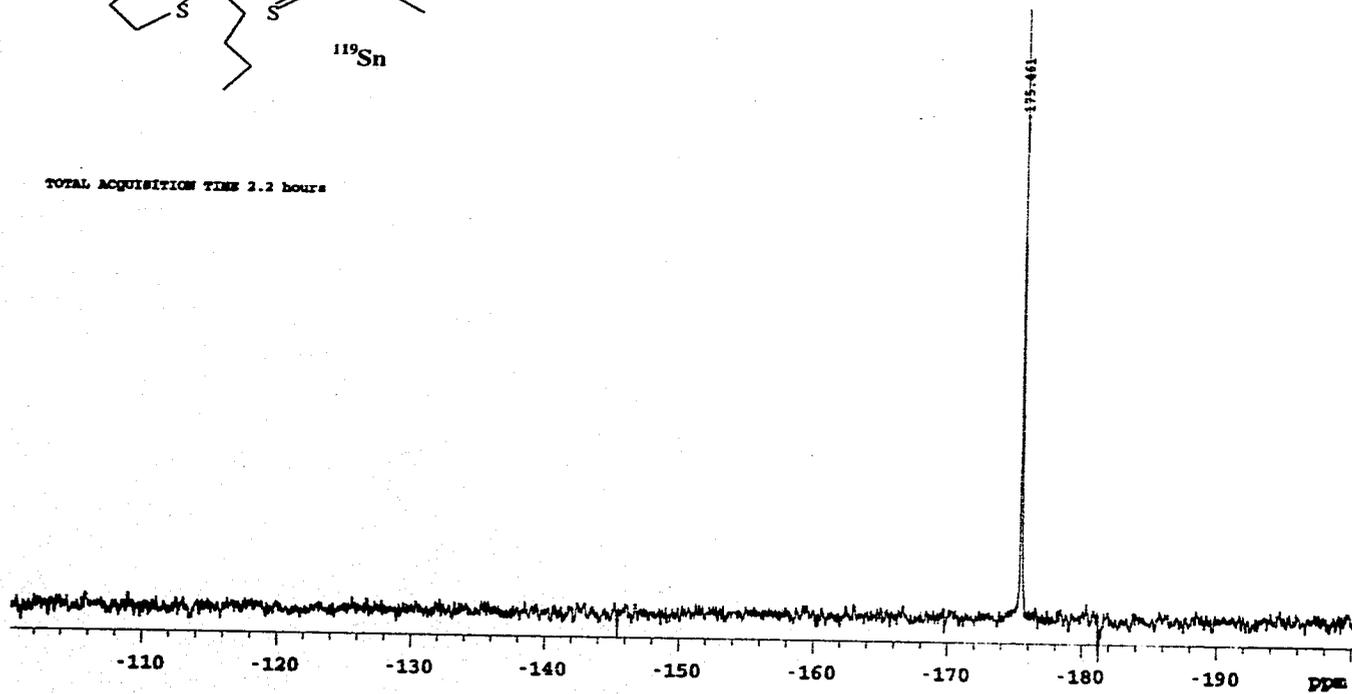




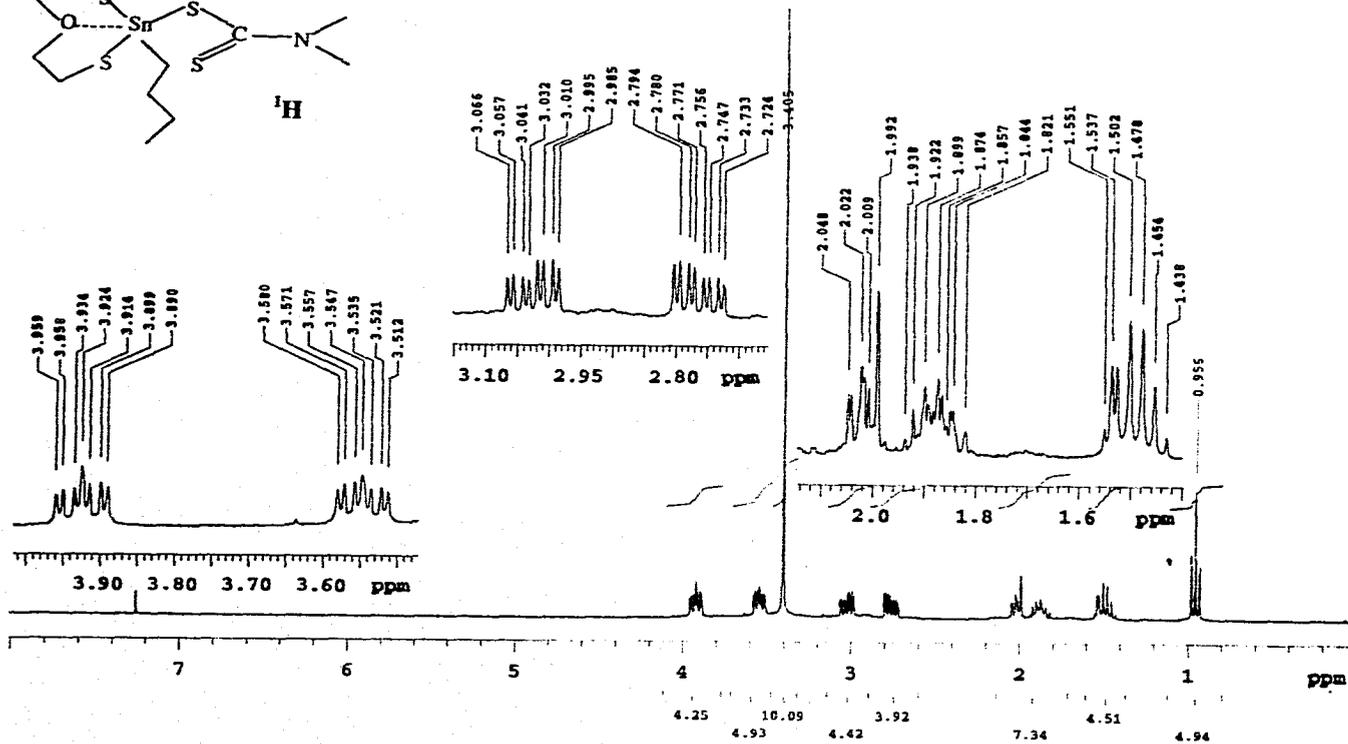
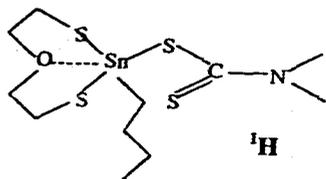
RA-9



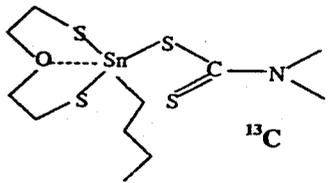
TOTAL ACQUISITION TIME 2.2 hours



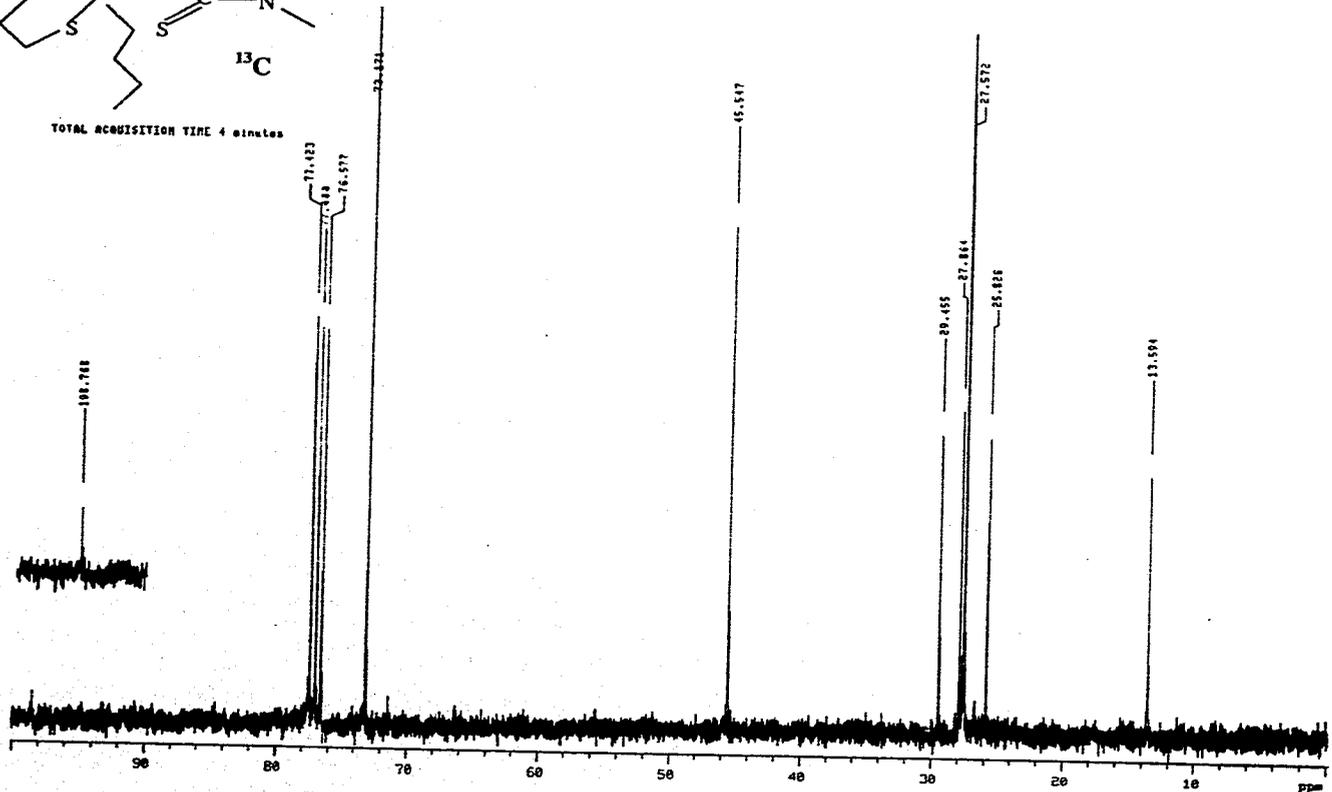
RA-9



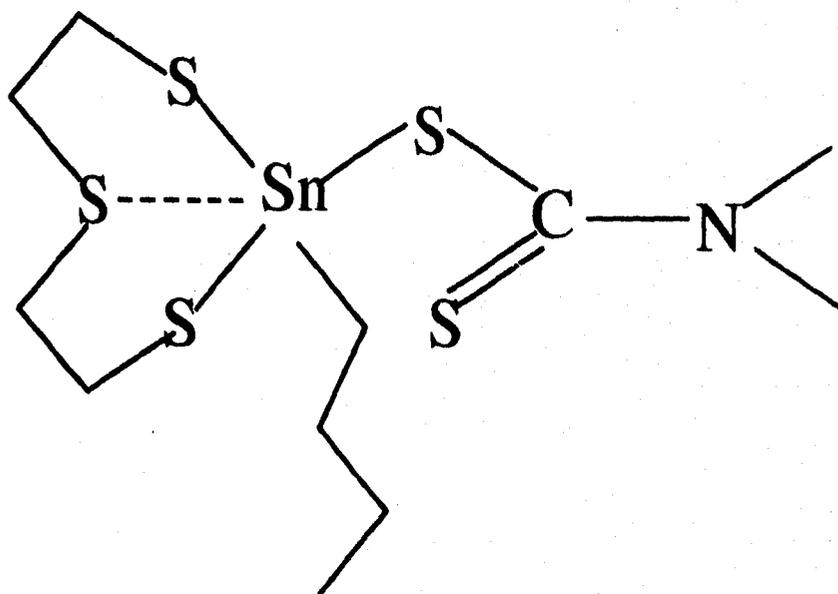
RA-9



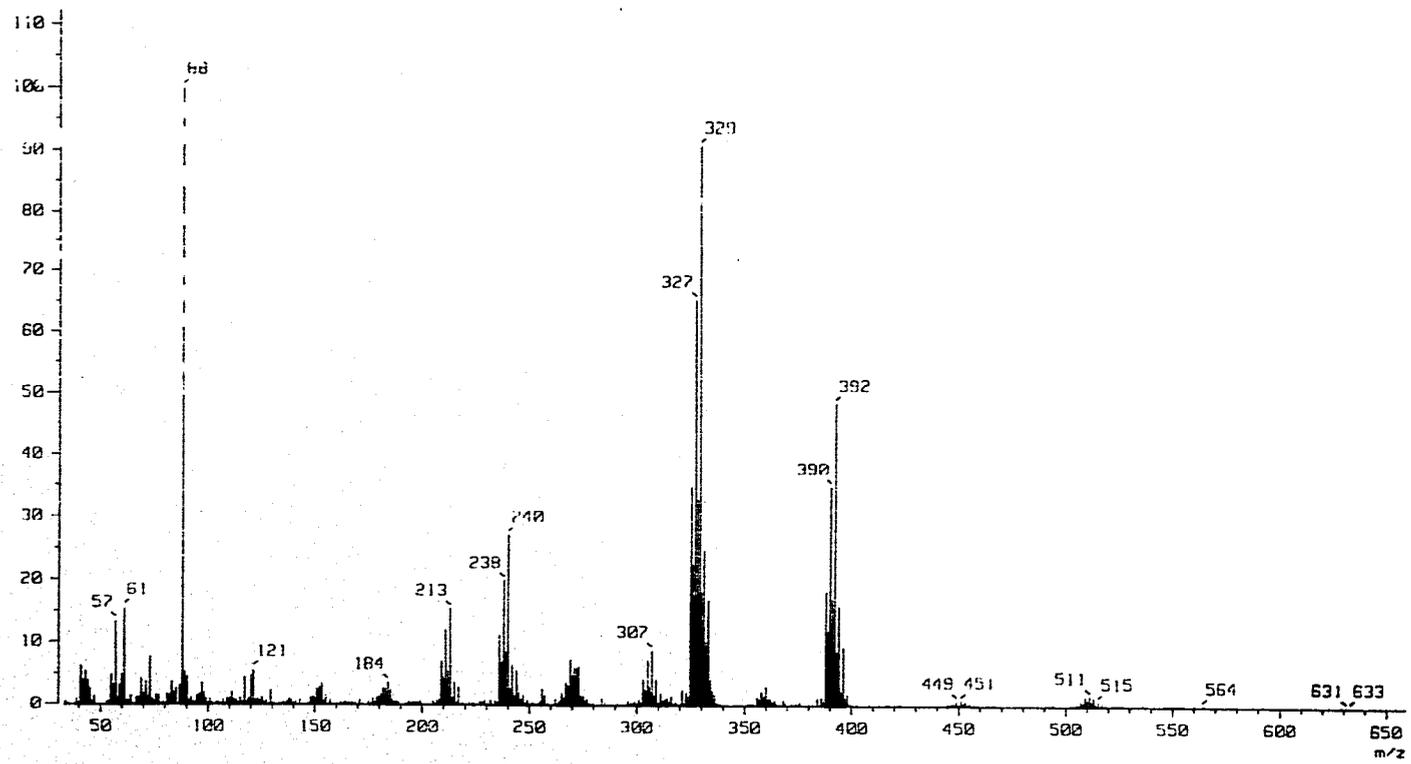
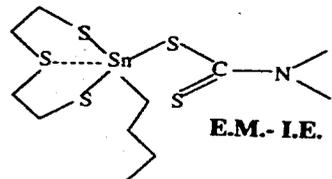
TOTAL ACQUISITION TIME 4 minutes

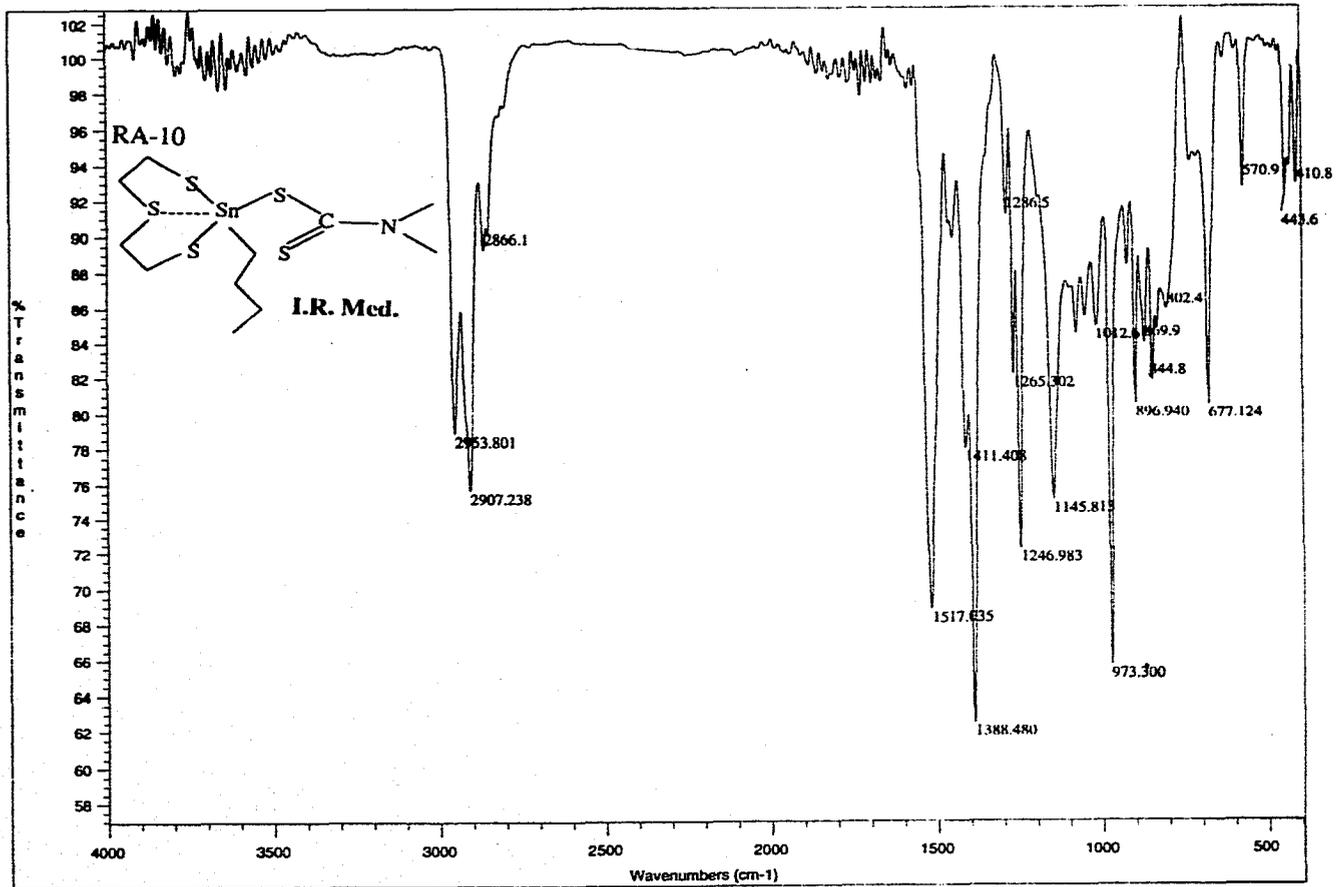


RA-110

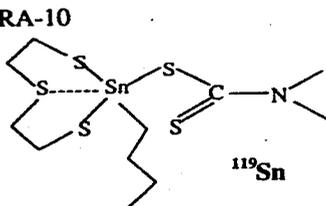


RA-10

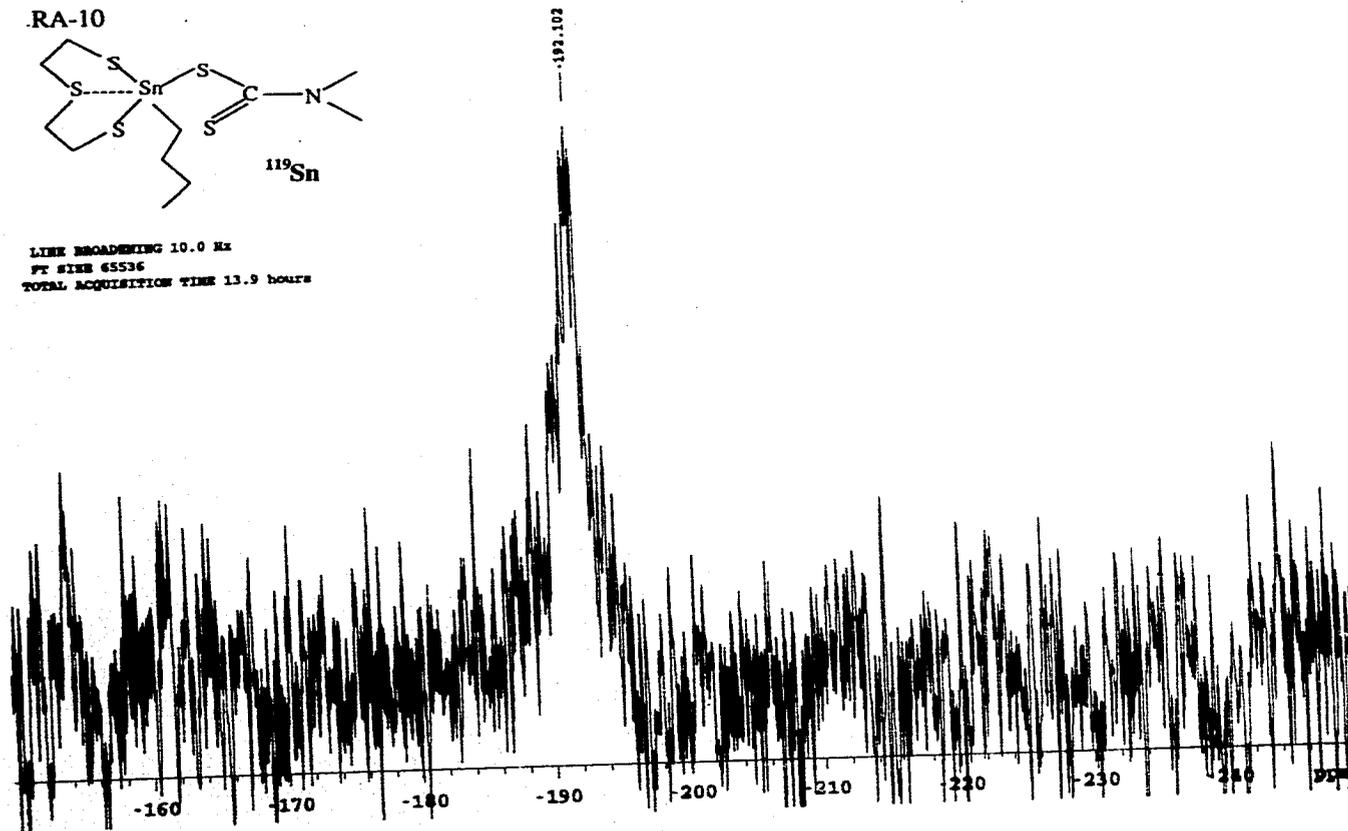




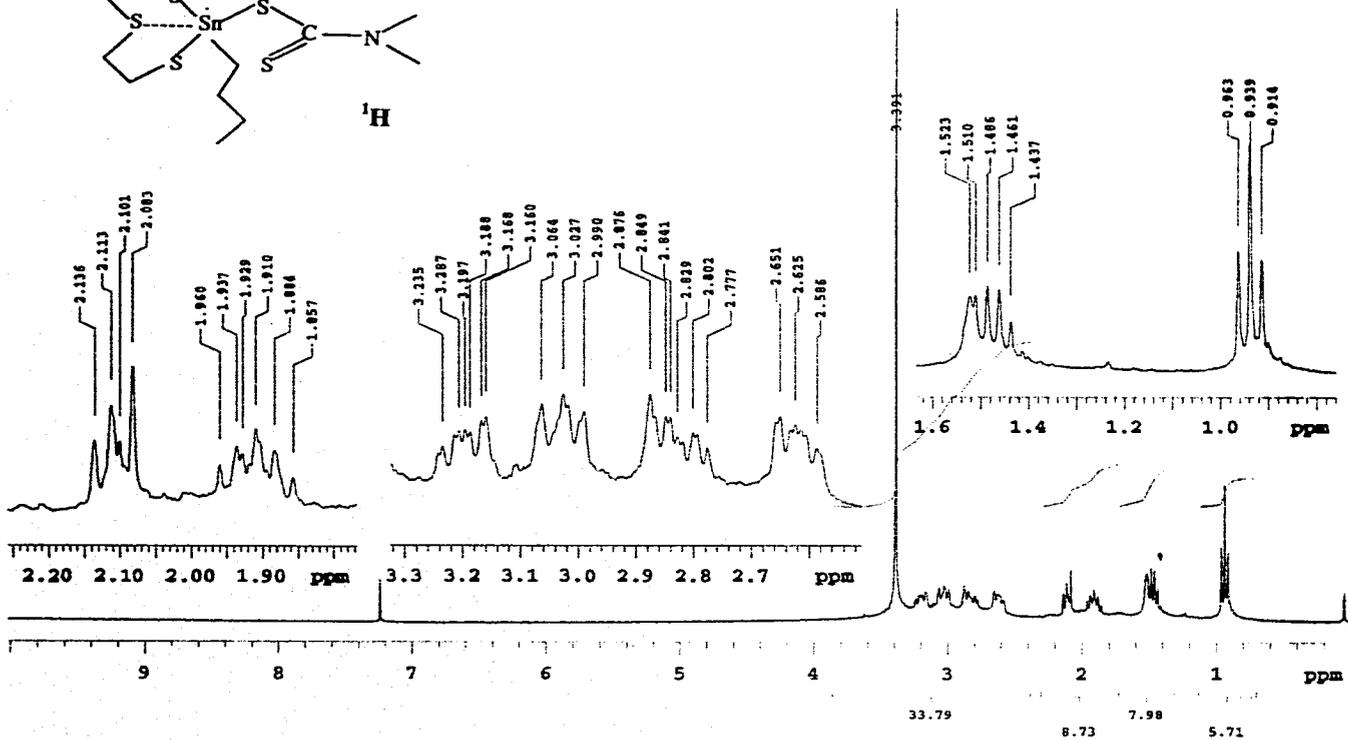
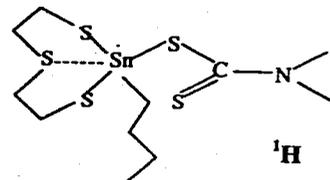
RA-10



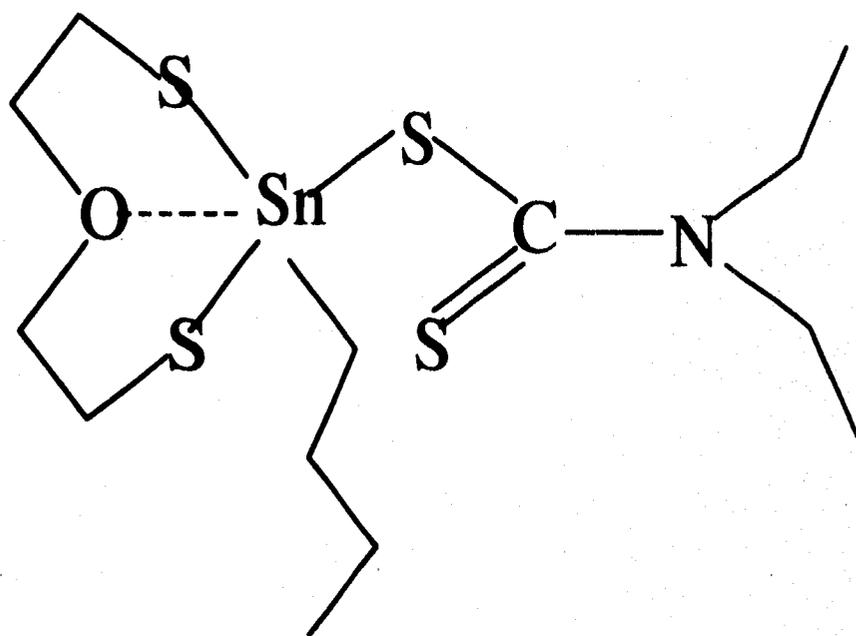
LINE BROADENING 10.0 Hz  
PX SIZE 65536  
TOTAL ACQUISITION TIME 13.9 hours



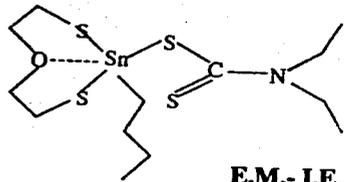
RA-10



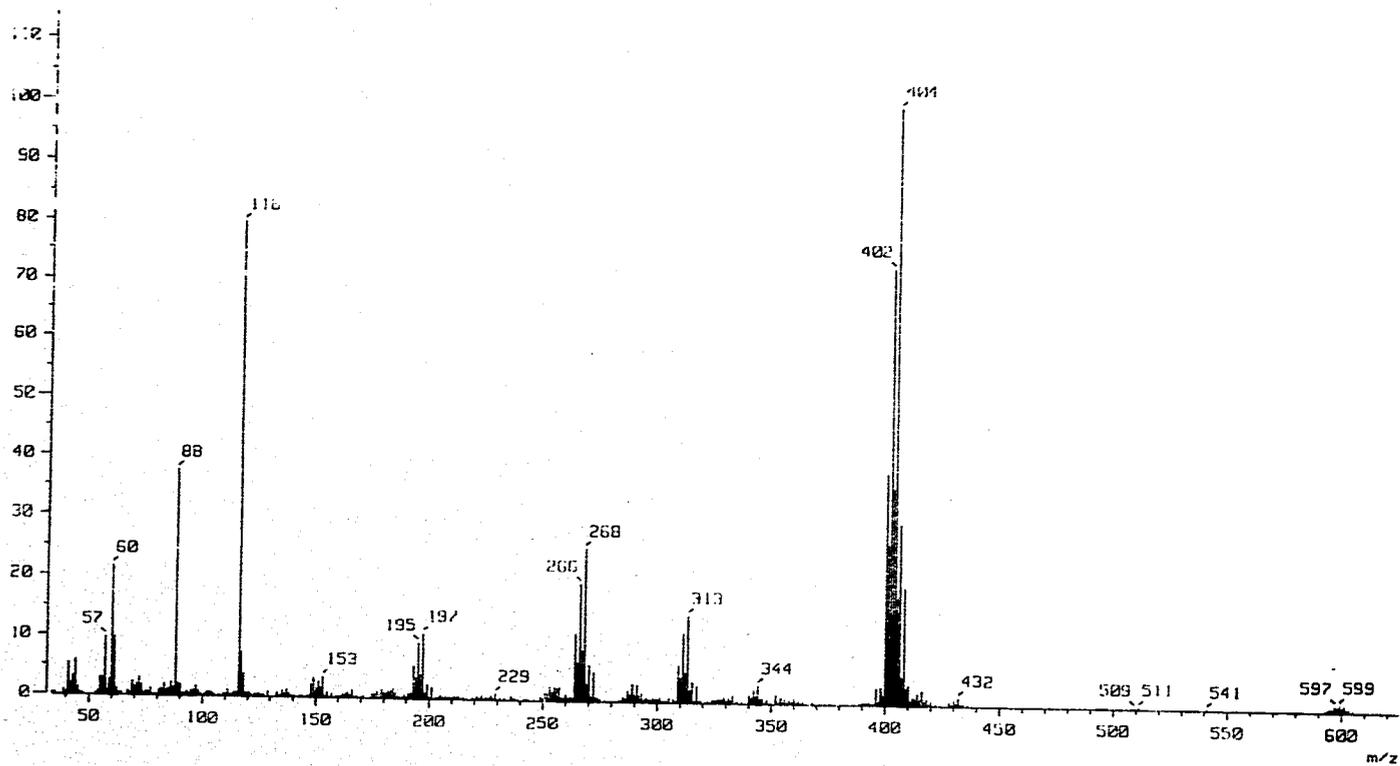
RA-11

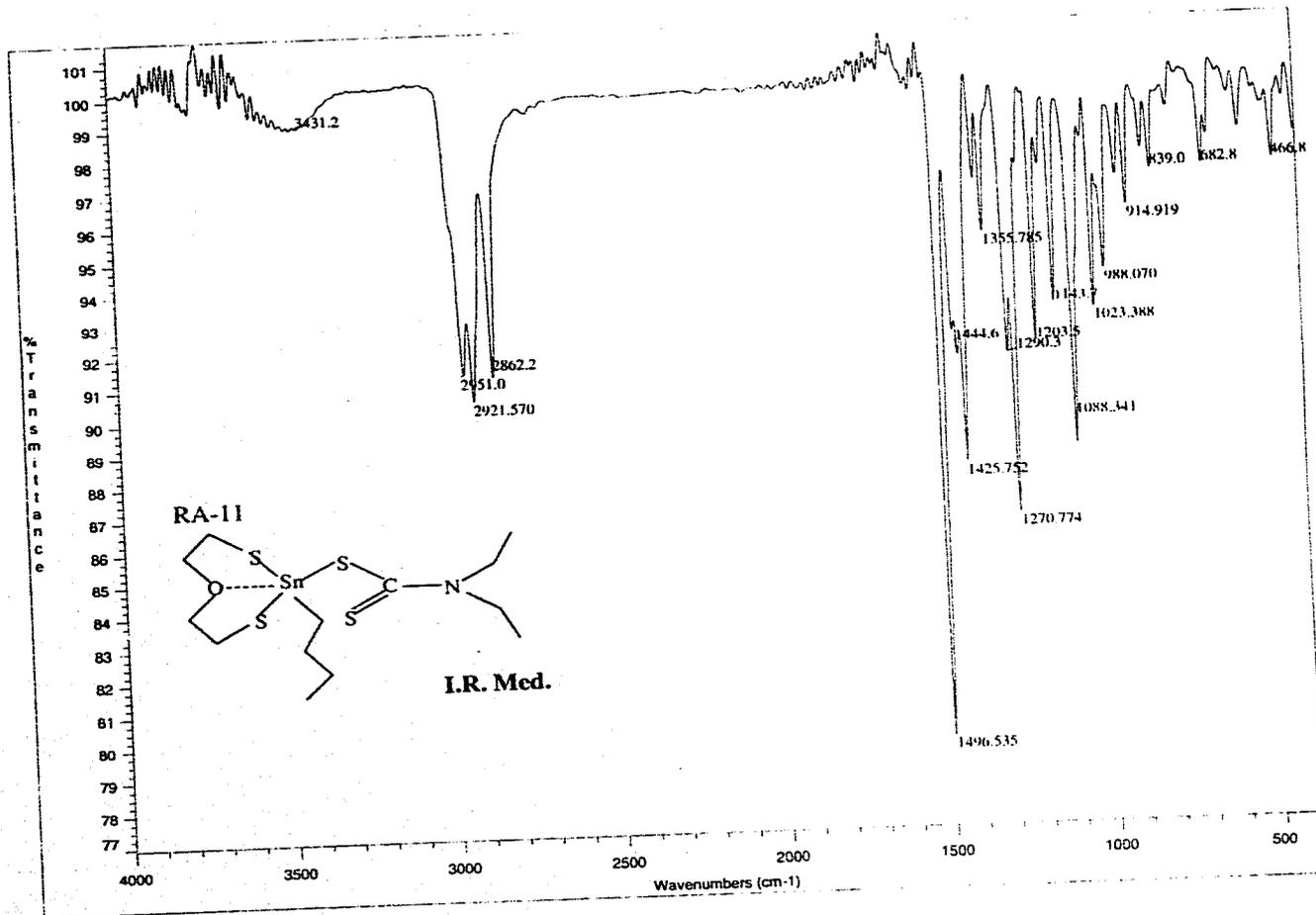


RA-11

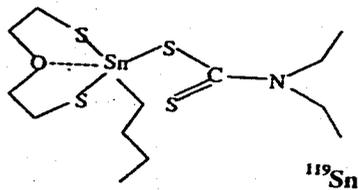


E.M.-I.E.

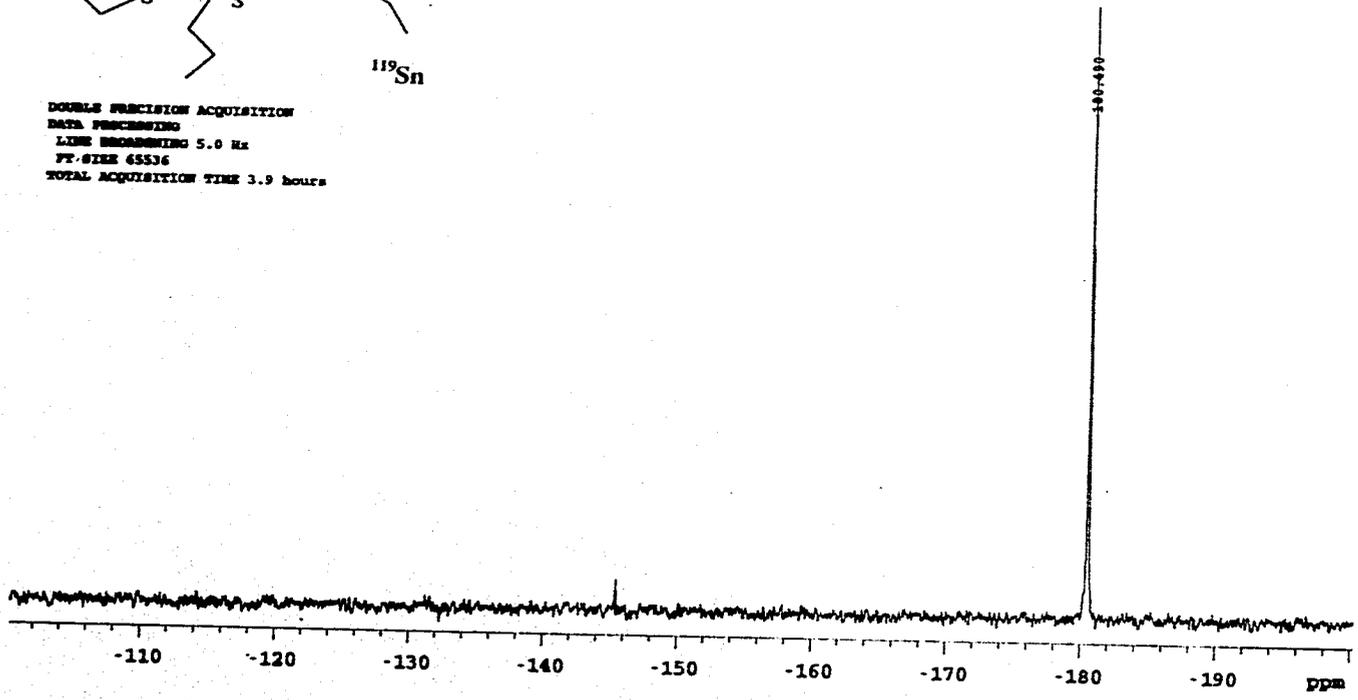




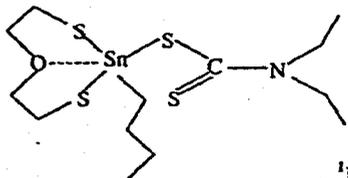
RA-11



DOUBLE PRECISION ACQUISITION  
DATA PROCESSING  
LINE BROADENING 5.0 Hz  
PT-STEP 65536  
TOTAL ACQUISITION TIME 3.9 hours

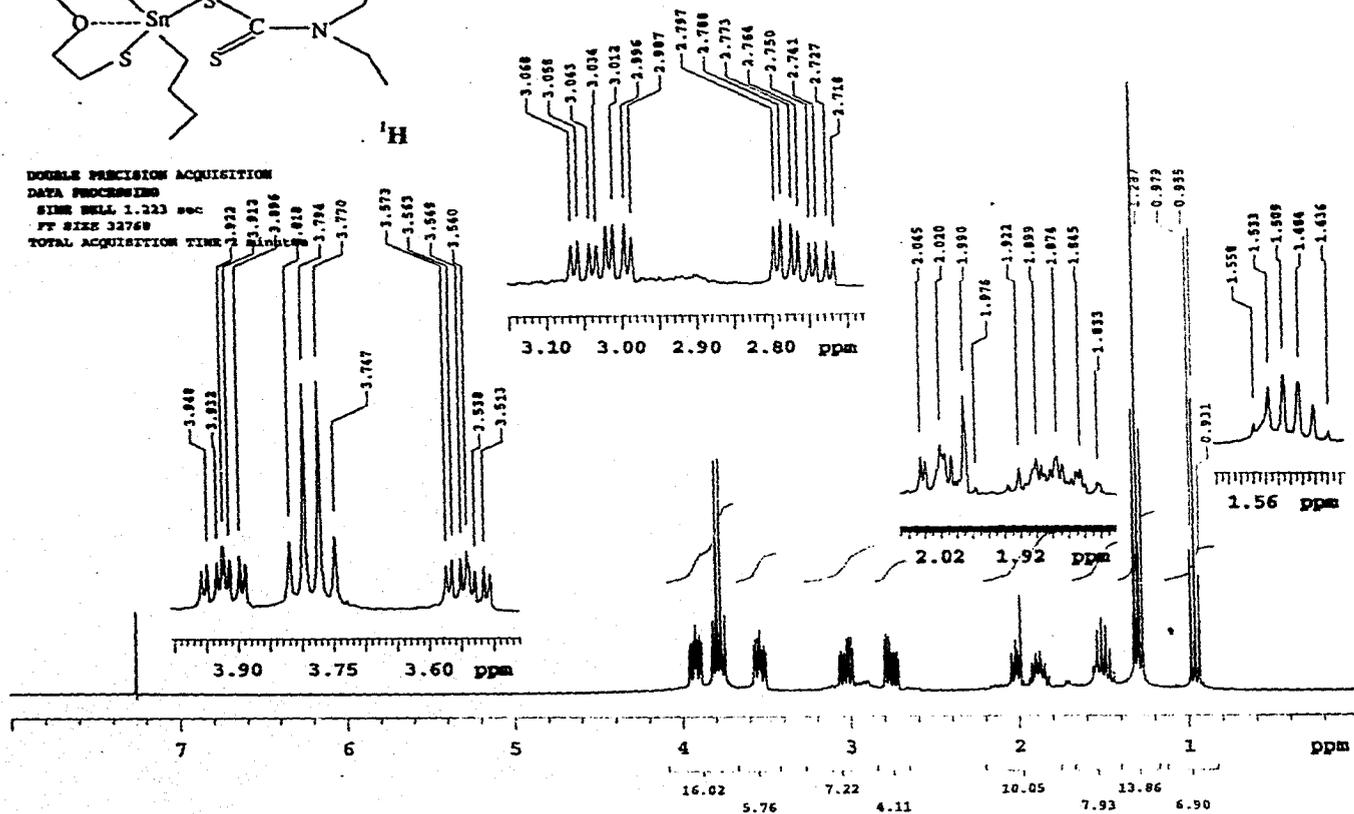


RA-11

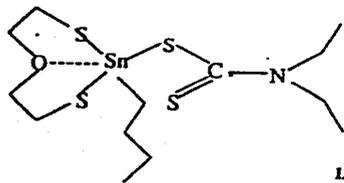


<sup>1</sup>H

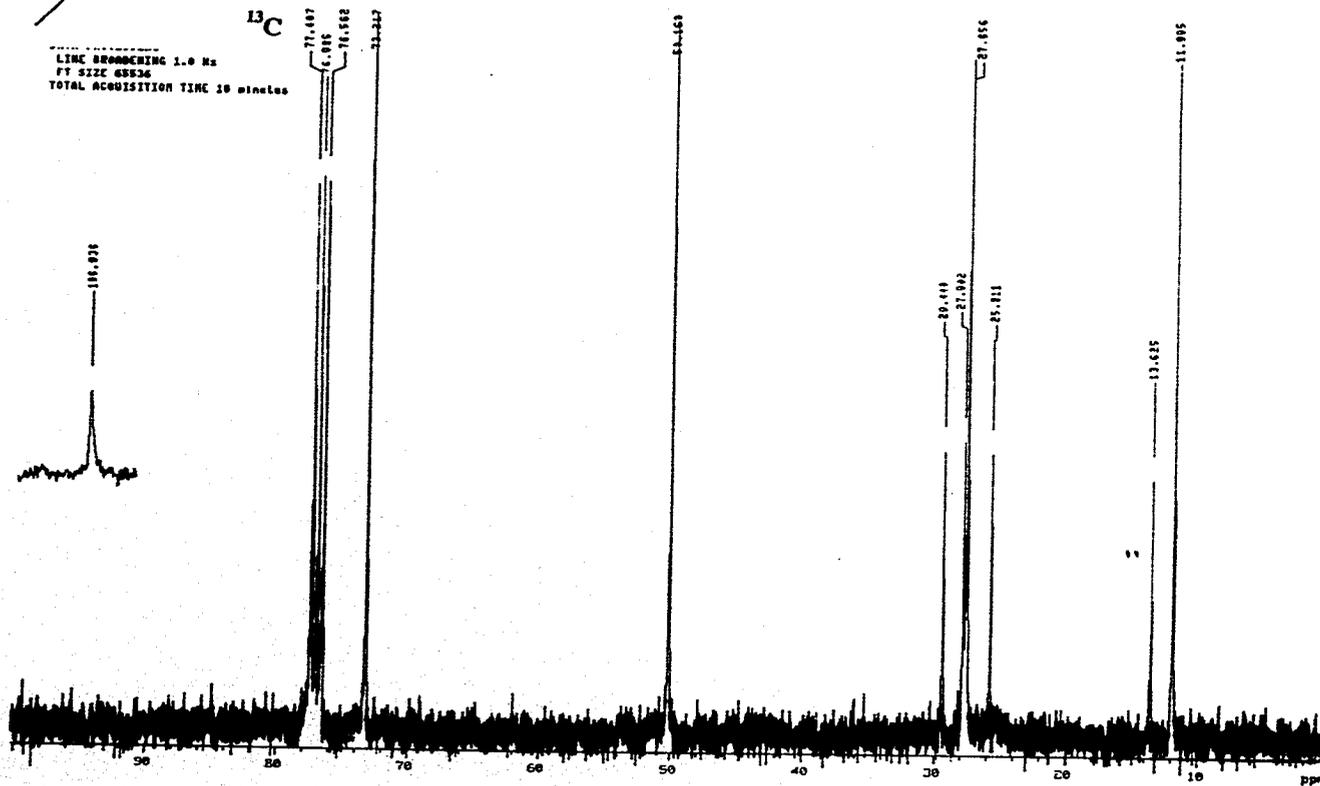
DOUBLE PRECISION ACQUISITION  
DATA PROCESSING  
SINE WAVE 1.223 sec  
FT SIZE 32768  
TOTAL ACQUISITION TIME



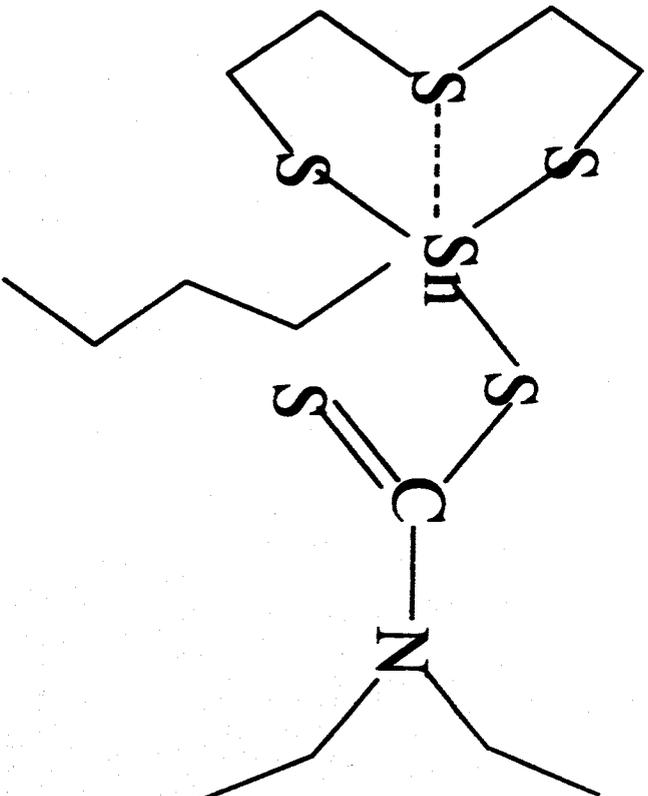
RA-11



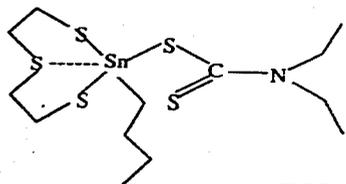
LINE BROADCASTING 1.0 Hz  
PT SIZE 65536  
TOTAL ACQUISITION TIME 10 minutes



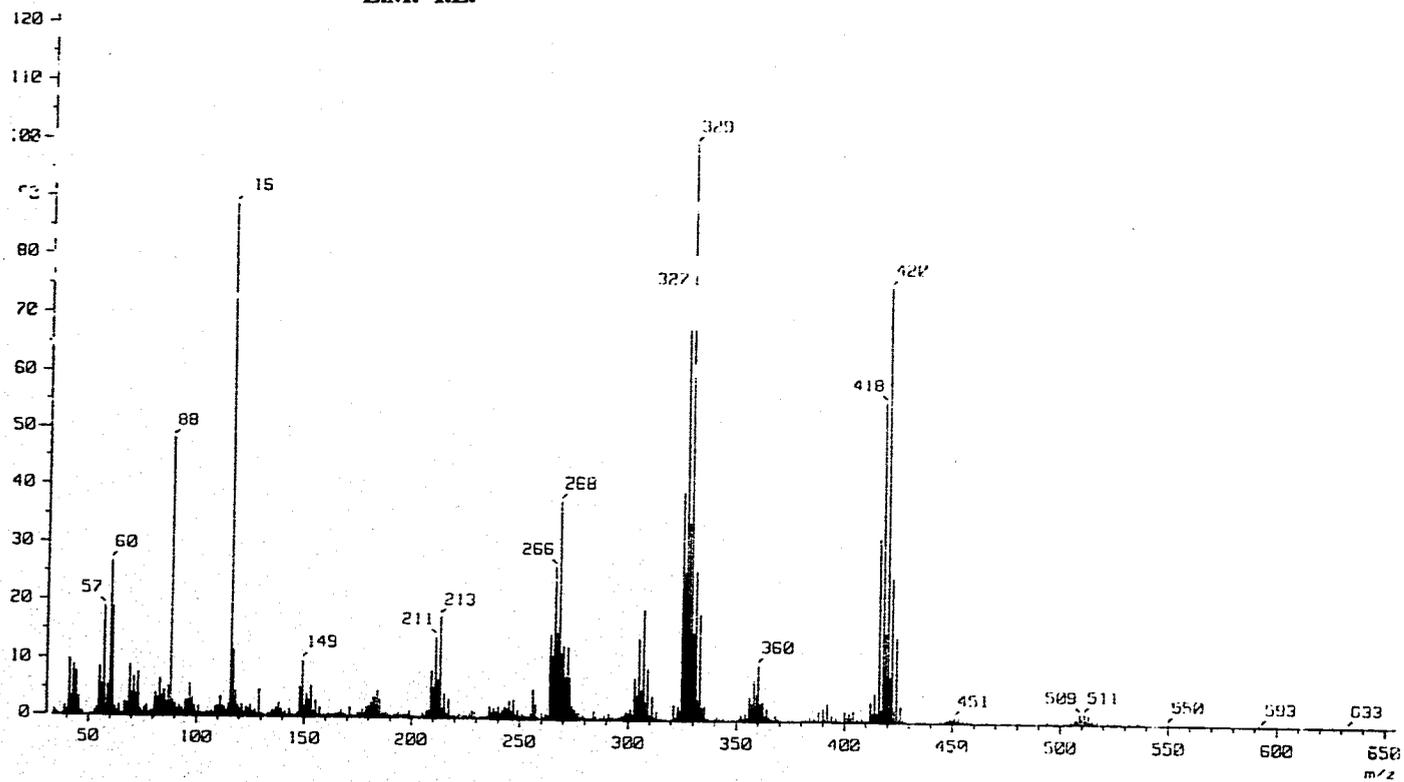
IR A ≈ 112

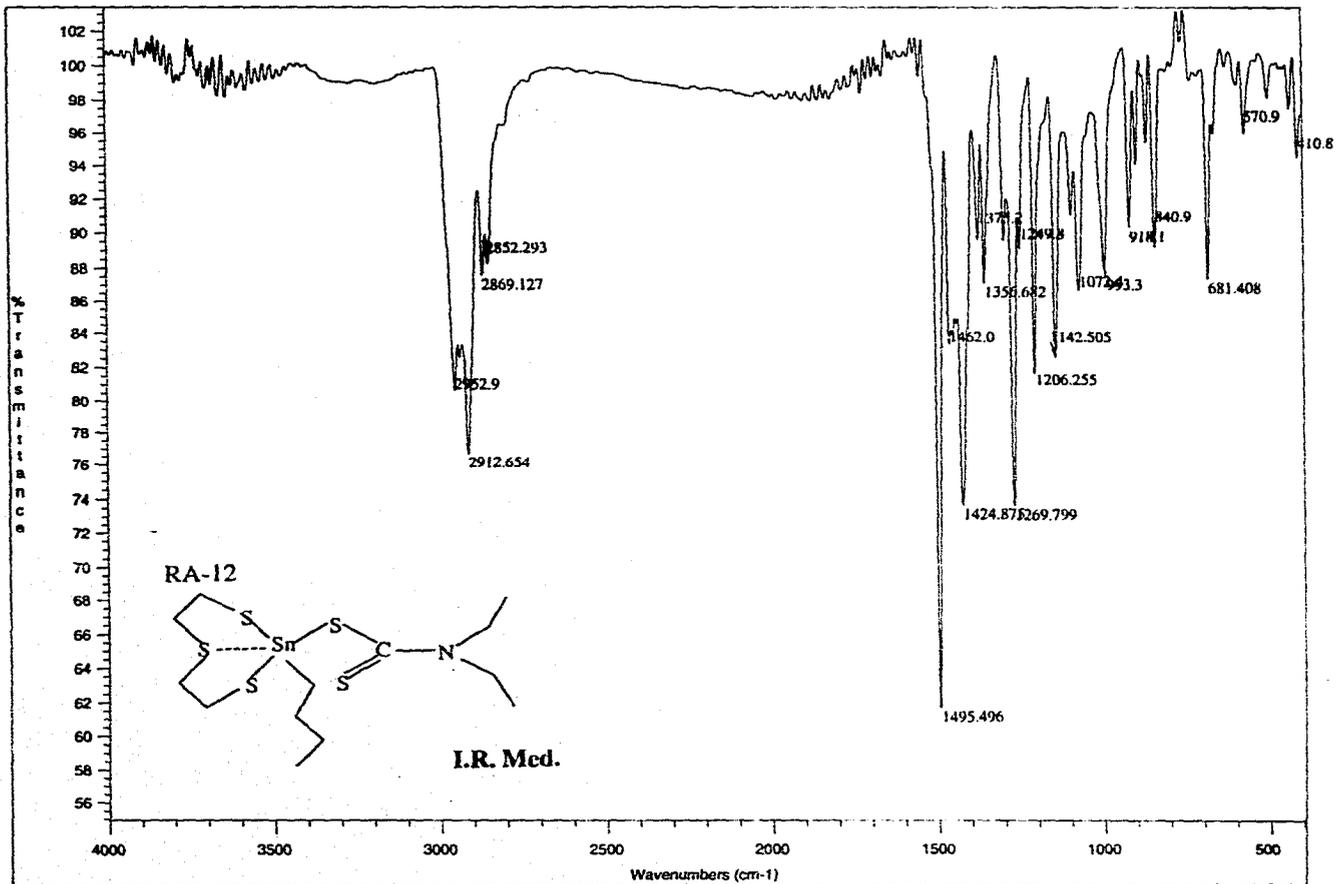


RA-12

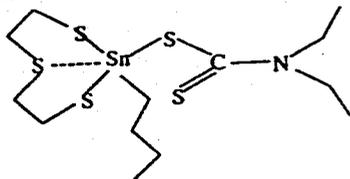


E.M.-I.E.



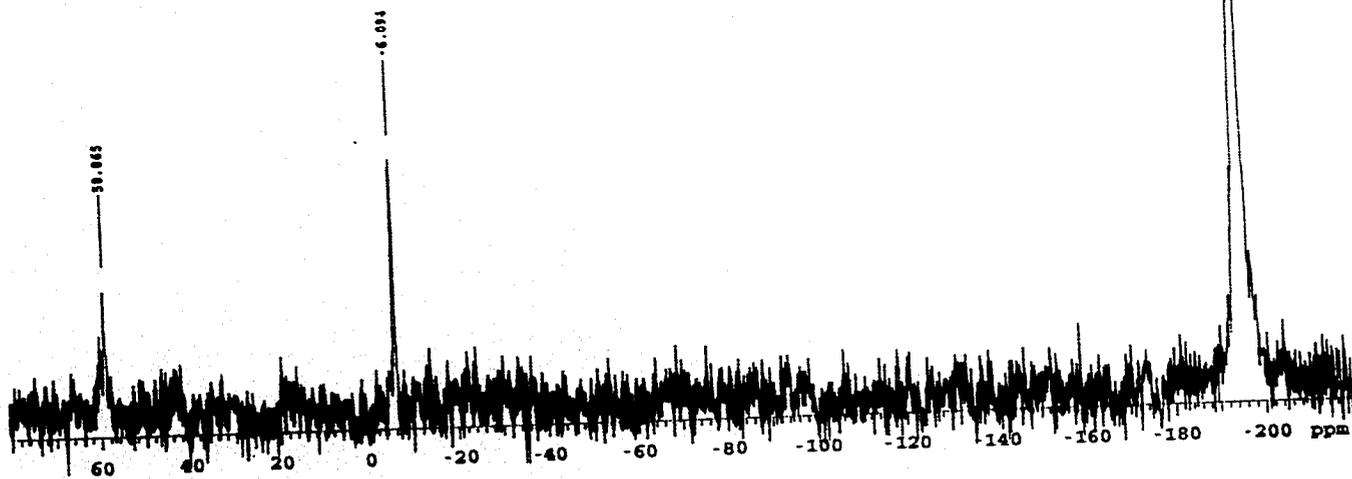


RA-12

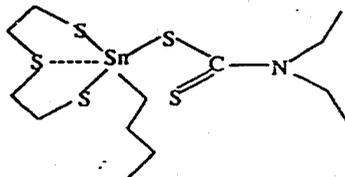


<sup>119</sup>Sn

LINE BROADENING 15.0 Hz  
F2 SIZE 65536  
TOTAL ACQUISITION TIME 11.9 hours

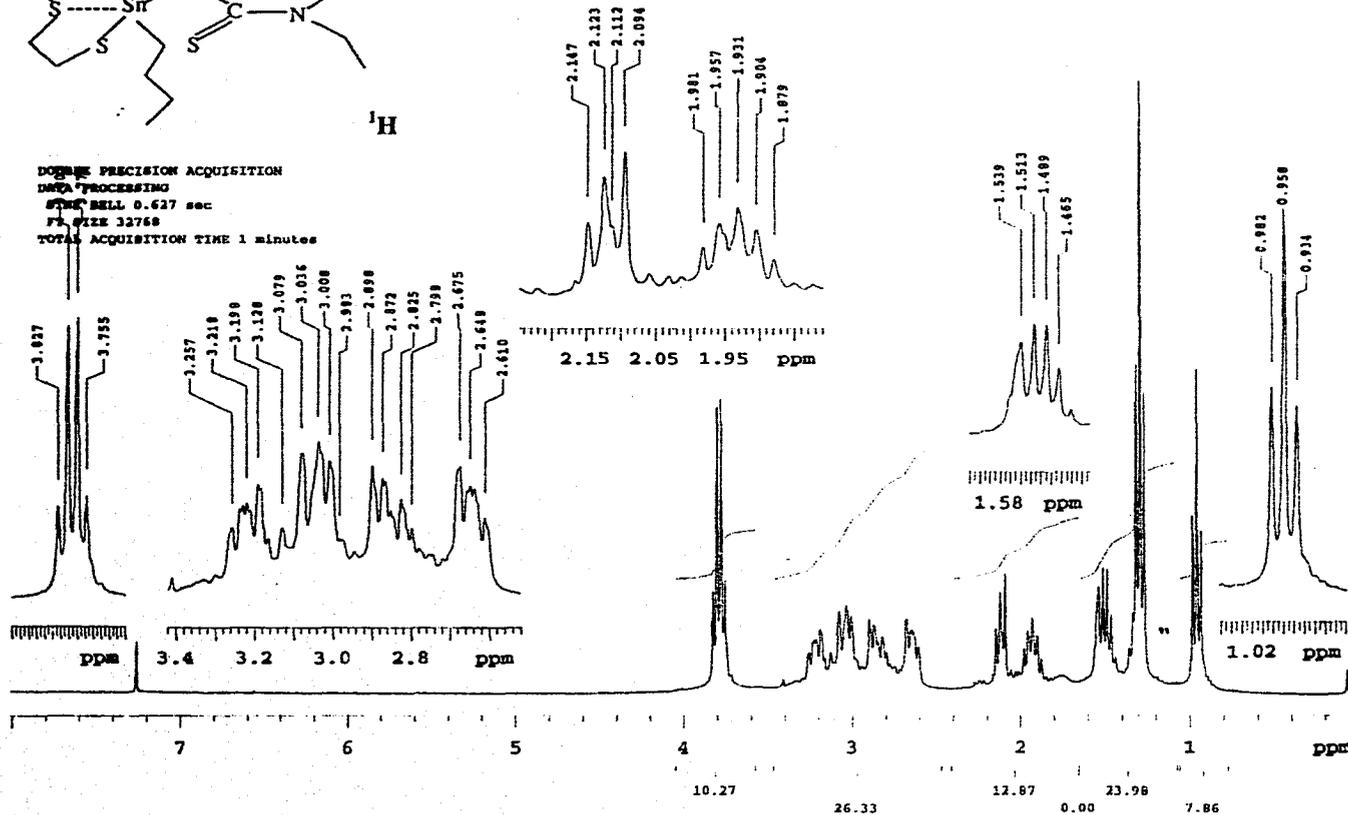


RA-12

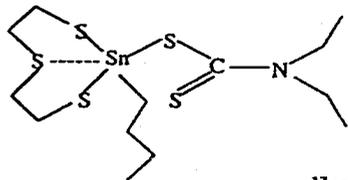


<sup>1</sup>H

DOUGLAS PRECISION ACQUISITION  
DATA PROCESSING  
PULSE BELL 0.627 sec  
F1 SIZE 32768  
TOTAL ACQUISITION TIME 1 minutes

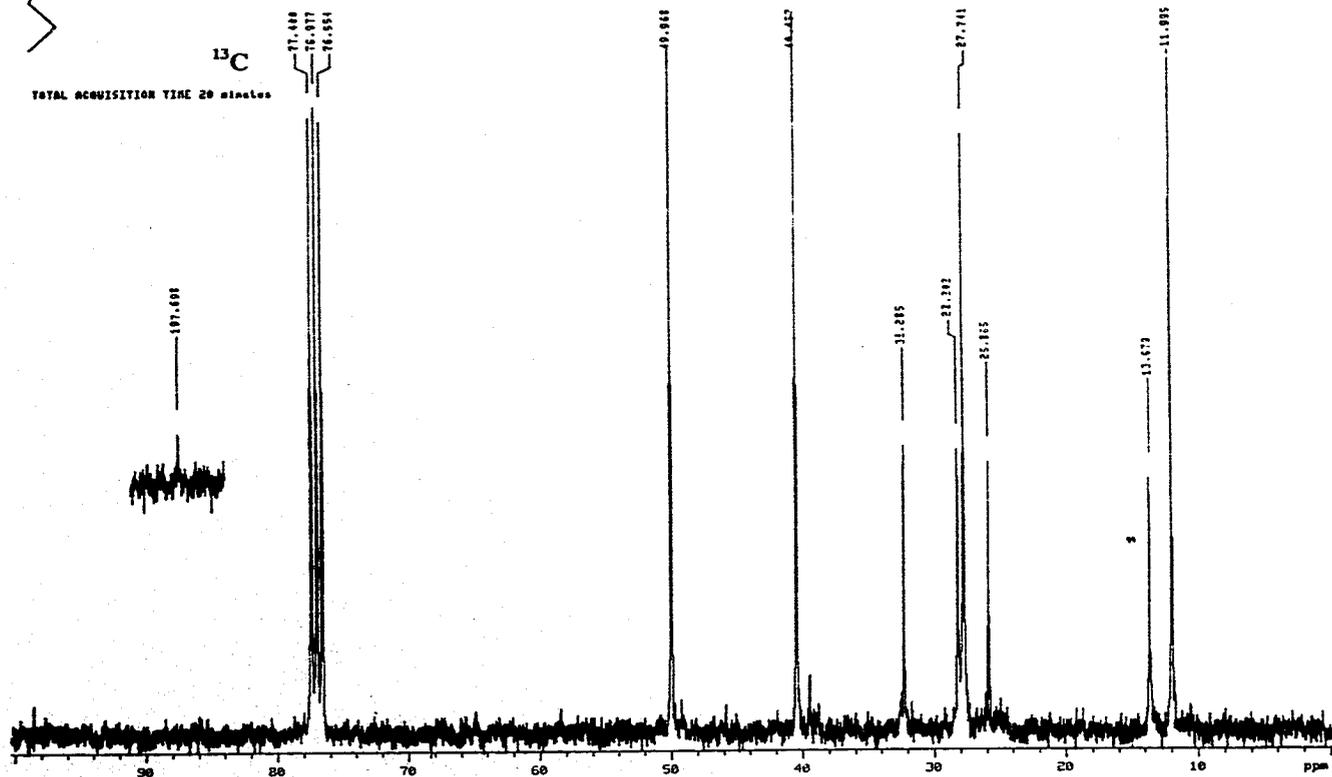


RA-12

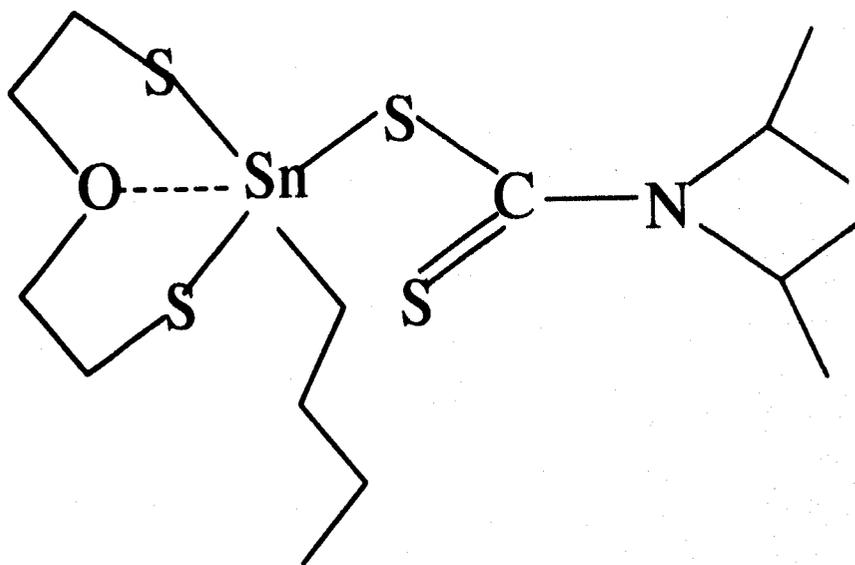


<sup>13</sup>C

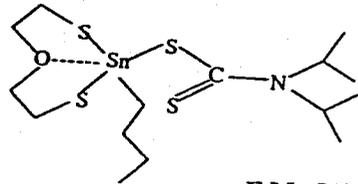
TOTAL ACQUISITION TIME 20 minutes



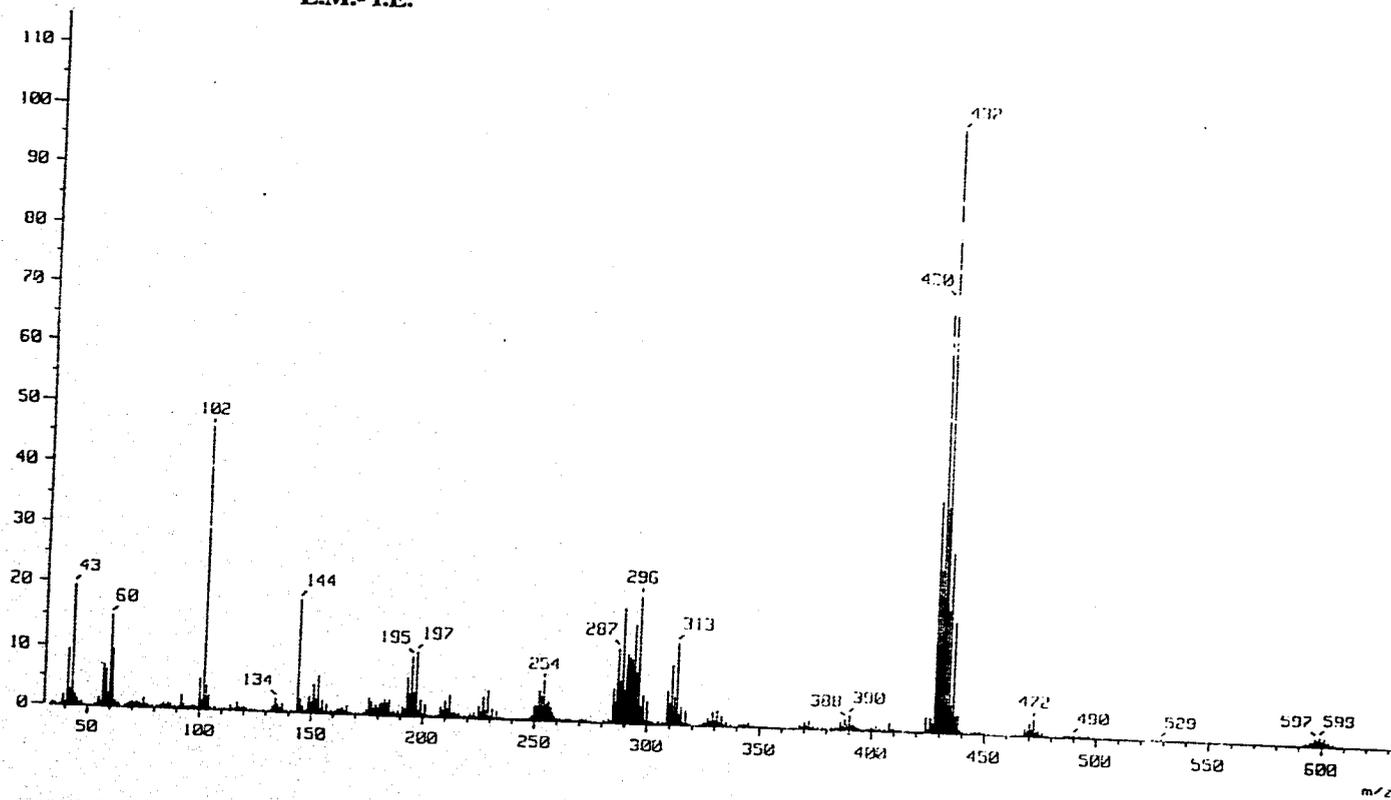
RA-13

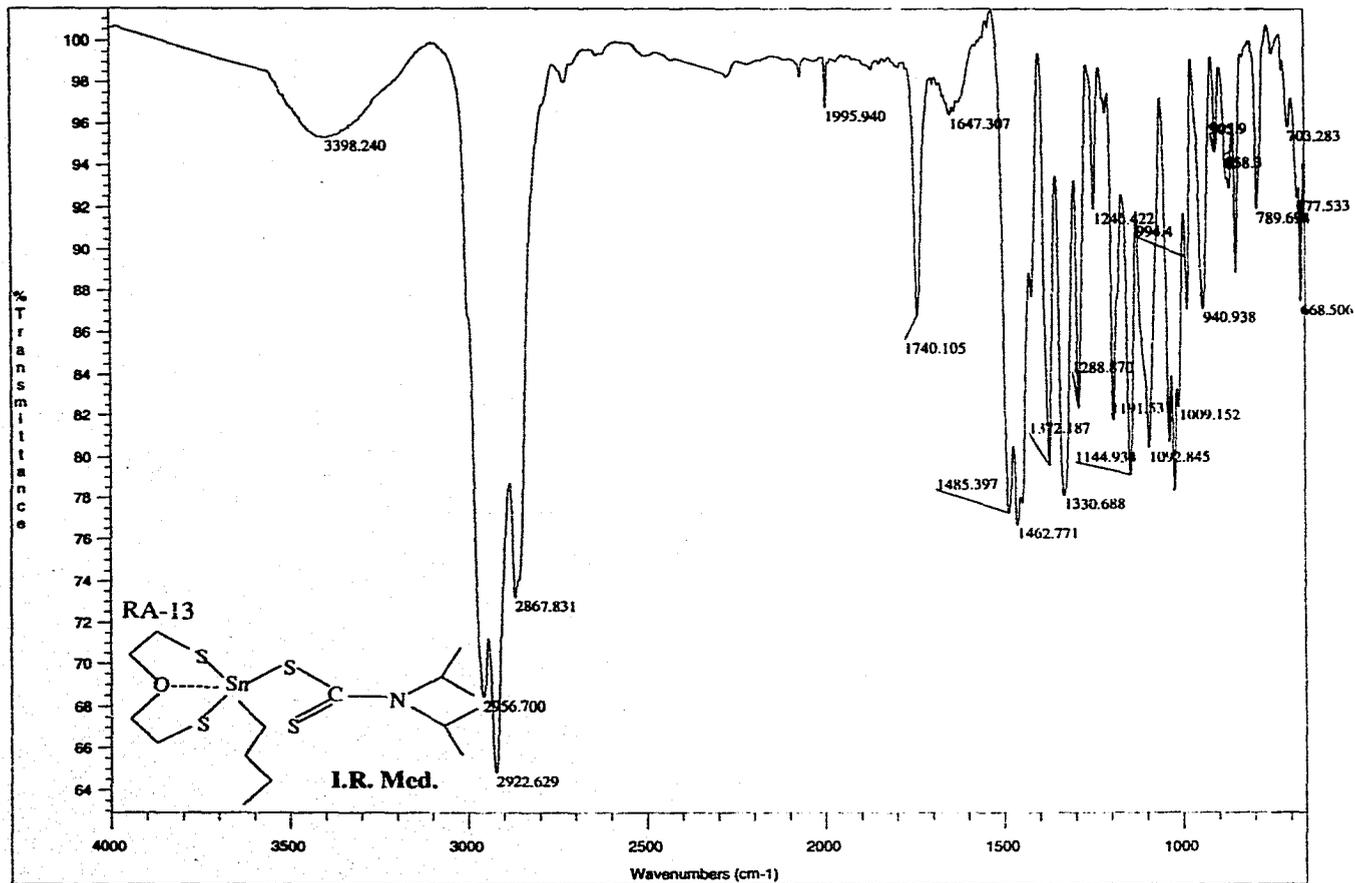


RA-13

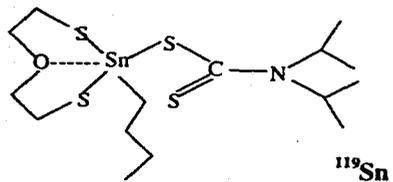


E.M.-I.E.

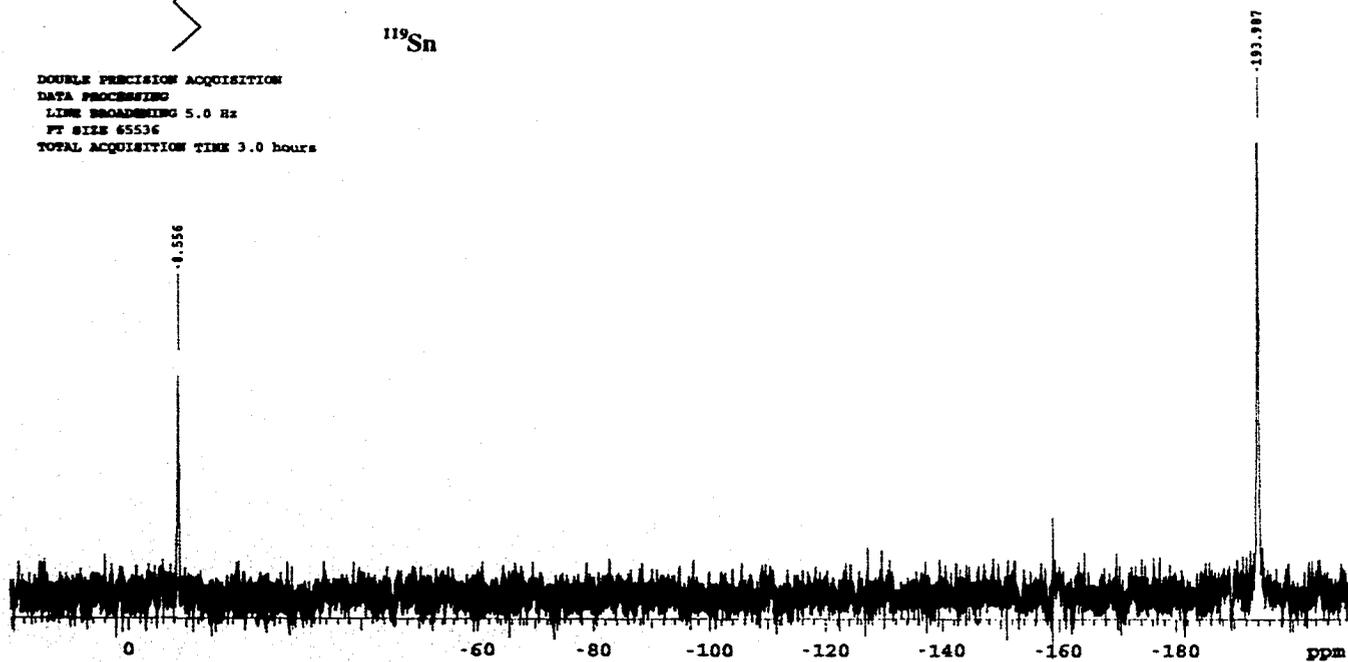




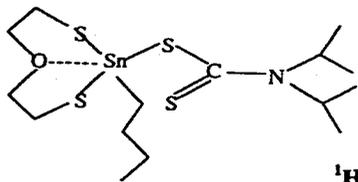
RA-13



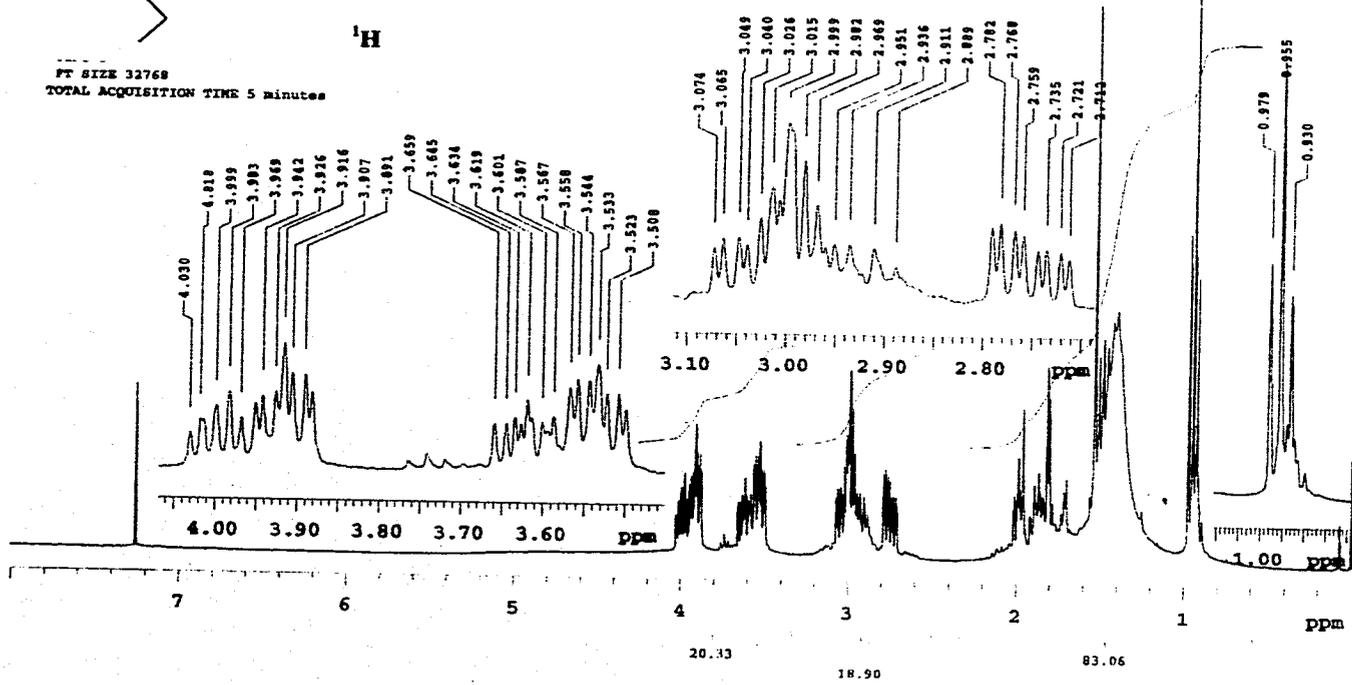
DOUBLE PRECISION ACQUISITION  
DATA PROCESSING  
LINE BROADENING 5.0 Hz  
PT SIZE 65536  
TOTAL ACQUISITION TIME 3.0 hours



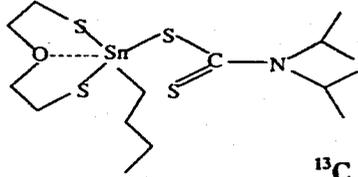
RA-13



FT SIZE 32769  
TOTAL ACQUISITION TIME 5 minutes



RA-13

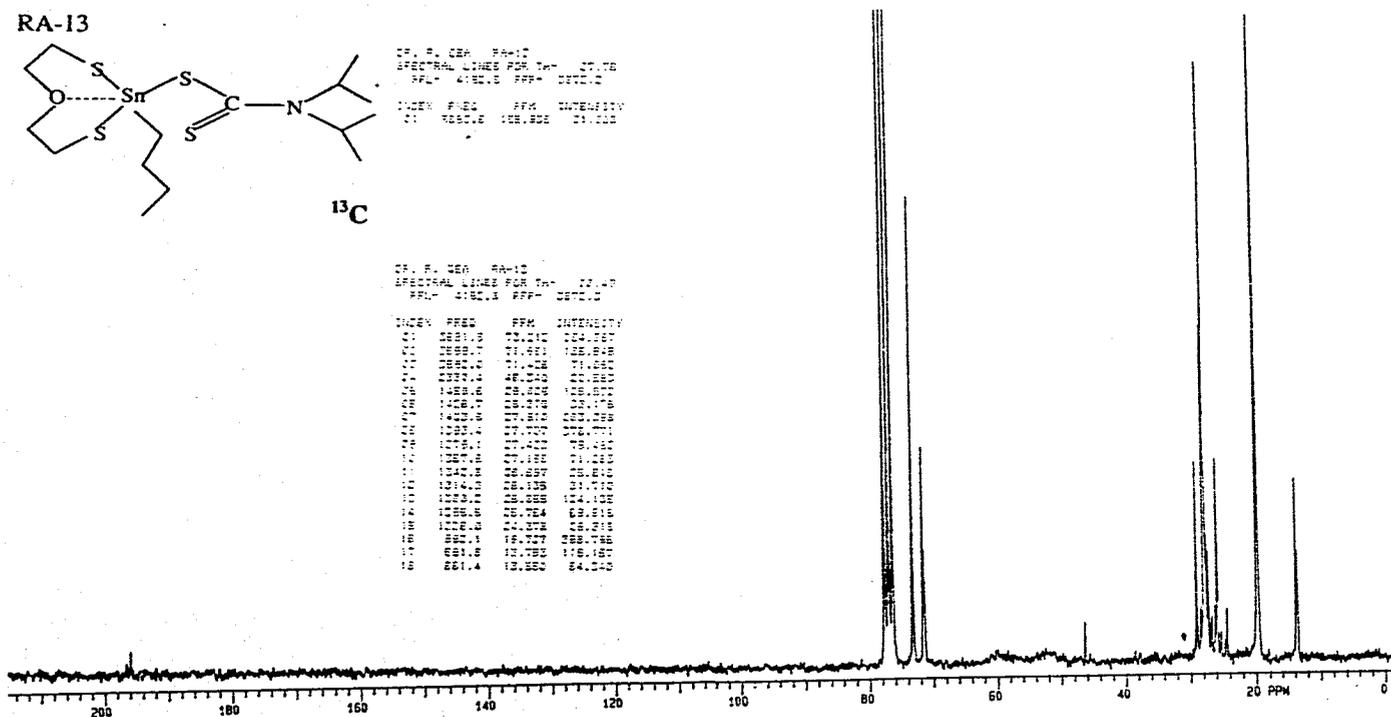


CP. P. SER RA-13  
SPECTRAL LINES FOR TAP 01.47  
REL. LINE S FFF 00010

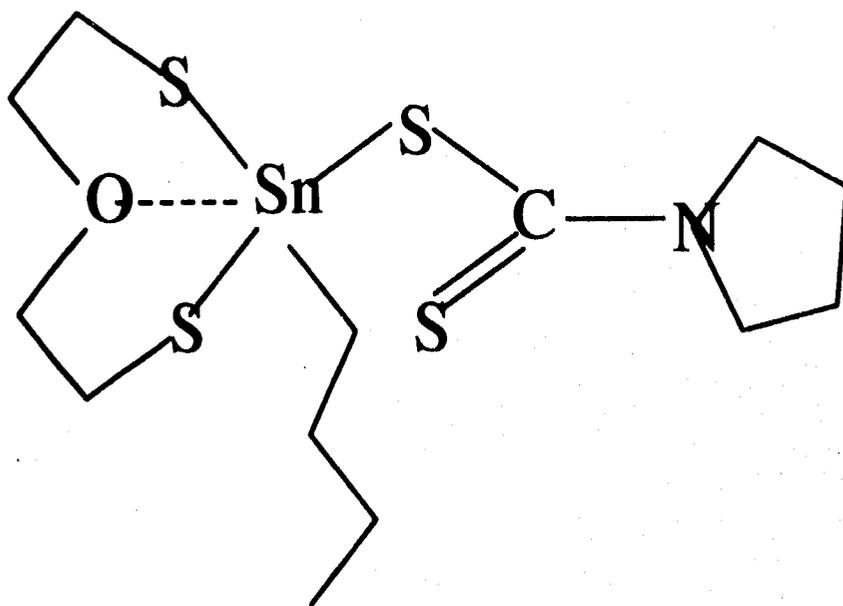
INDEX FREQ FFM INTENSITY  
01 10820.6 28.828 21.000

CP. P. SER RA-13  
SPECTRAL LINES FOR TAP 01.47  
REL. LINE S FFF 00010

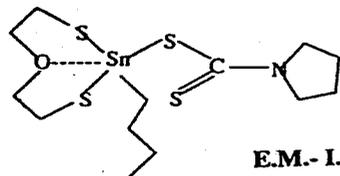
INDEX	FREQ	FFM	INTENSITY
01	10811.8	28.818	224.000
02	10809.7	28.820	108.000
03	10807.7	28.822	71.000
04	10805.6	28.824	42.000
05	10803.6	28.826	108.000
06	10801.7	28.828	28.000
07	10799.8	28.830	108.000
08	10797.8	28.832	71.000
09	10795.9	28.834	42.000
10	10793.9	28.836	108.000
11	10792.0	28.838	28.000
12	10790.0	28.840	108.000
13	10788.1	28.842	71.000
14	10786.1	28.844	42.000
15	10784.2	28.846	108.000
16	10782.2	28.848	28.000
17	10780.3	28.850	108.000
18	10778.3	28.852	71.000
19	10776.4	28.854	42.000
20	10774.4	28.856	108.000
21	10772.5	28.858	28.000
22	10770.5	28.860	108.000
23	10768.6	28.862	71.000
24	10766.6	28.864	42.000
25	10764.7	28.866	108.000
26	10762.7	28.868	28.000
27	10760.8	28.870	108.000
28	10758.8	28.872	71.000
29	10756.9	28.874	42.000
30	10754.9	28.876	108.000
31	10753.0	28.878	28.000
32	10751.0	28.880	108.000
33	10749.1	28.882	71.000
34	10747.1	28.884	42.000
35	10745.2	28.886	108.000
36	10743.2	28.888	28.000
37	10741.3	28.890	108.000
38	10739.3	28.892	71.000
39	10737.4	28.894	42.000
40	10735.4	28.896	108.000
41	10733.5	28.898	28.000
42	10731.5	28.900	108.000
43	10729.6	28.902	71.000
44	10727.6	28.904	42.000
45	10725.7	28.906	108.000
46	10723.7	28.908	28.000
47	10721.8	28.910	108.000
48	10719.8	28.912	71.000
49	10717.9	28.914	42.000
50	10715.9	28.916	108.000
51	10714.0	28.918	28.000
52	10712.0	28.920	108.000
53	10710.1	28.922	71.000
54	10708.1	28.924	42.000
55	10706.2	28.926	108.000
56	10704.2	28.928	28.000
57	10702.3	28.930	108.000
58	10700.3	28.932	71.000
59	10698.4	28.934	42.000
60	10696.4	28.936	108.000
61	10694.5	28.938	28.000
62	10692.5	28.940	108.000
63	10690.6	28.942	71.000
64	10688.6	28.944	42.000
65	10686.7	28.946	108.000
66	10684.7	28.948	28.000
67	10682.8	28.950	108.000
68	10680.8	28.952	71.000
69	10678.9	28.954	42.000
70	10676.9	28.956	108.000
71	10675.0	28.958	28.000
72	10673.0	28.960	108.000
73	10671.1	28.962	71.000
74	10669.1	28.964	42.000
75	10667.2	28.966	108.000
76	10665.2	28.968	28.000
77	10663.3	28.970	108.000
78	10661.3	28.972	71.000
79	10659.4	28.974	42.000
80	10657.4	28.976	108.000
81	10655.5	28.978	28.000
82	10653.5	28.980	108.000
83	10651.6	28.982	71.000
84	10649.6	28.984	42.000
85	10647.7	28.986	108.000
86	10645.7	28.988	28.000
87	10643.8	28.990	108.000
88	10641.8	28.992	71.000
89	10639.9	28.994	42.000
90	10637.9	28.996	108.000
91	10636.0	28.998	28.000
92	10634.0	29.000	108.000
93	10632.1	29.002	71.000
94	10630.1	29.004	42.000
95	10628.2	29.006	108.000
96	10626.2	29.008	28.000
97	10624.3	29.010	108.000
98	10622.3	29.012	71.000
99	10620.4	29.014	42.000
100	10618.4	29.016	108.000



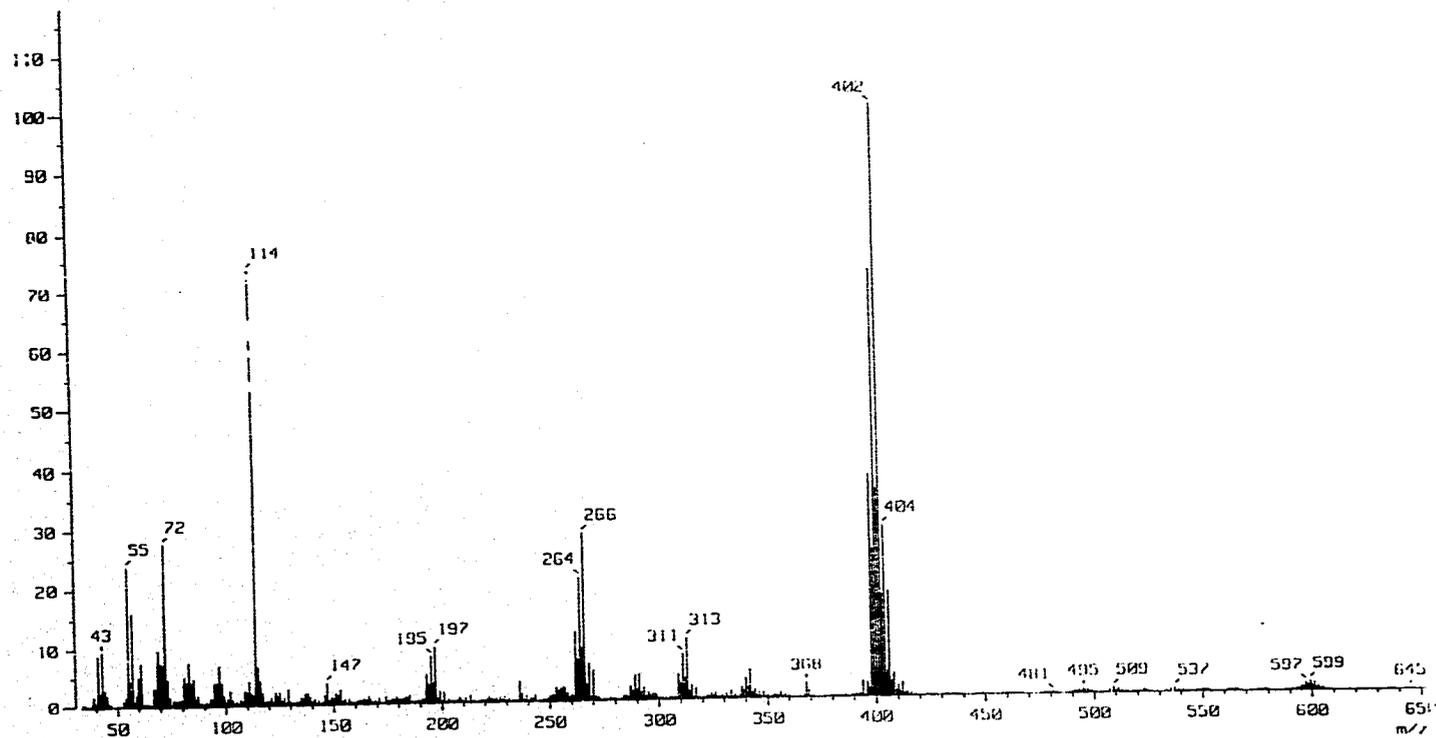
RA-15

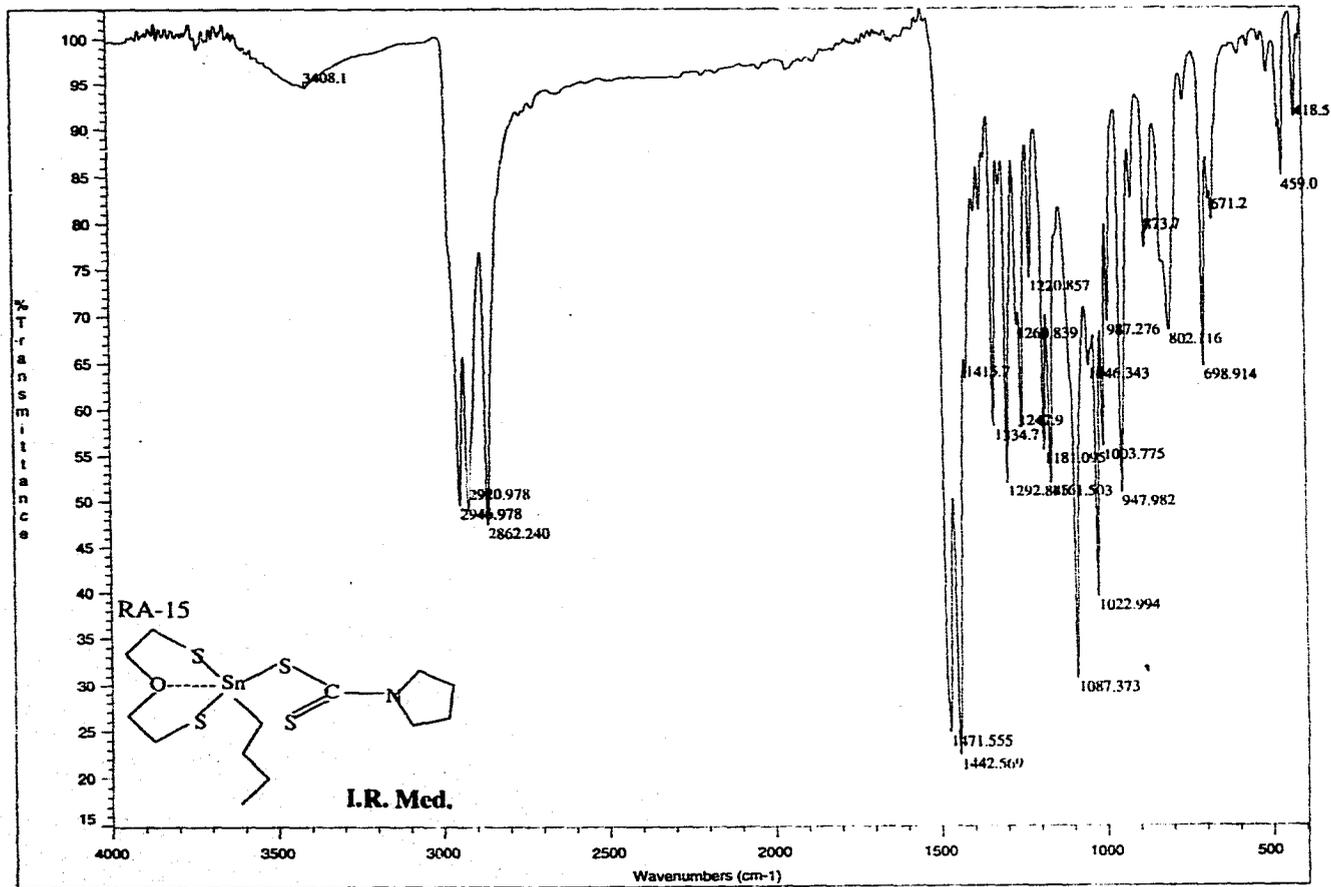


RA-15

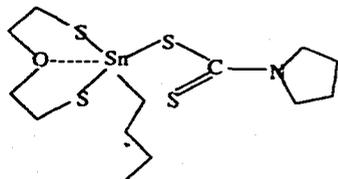


E.M.-I.E.



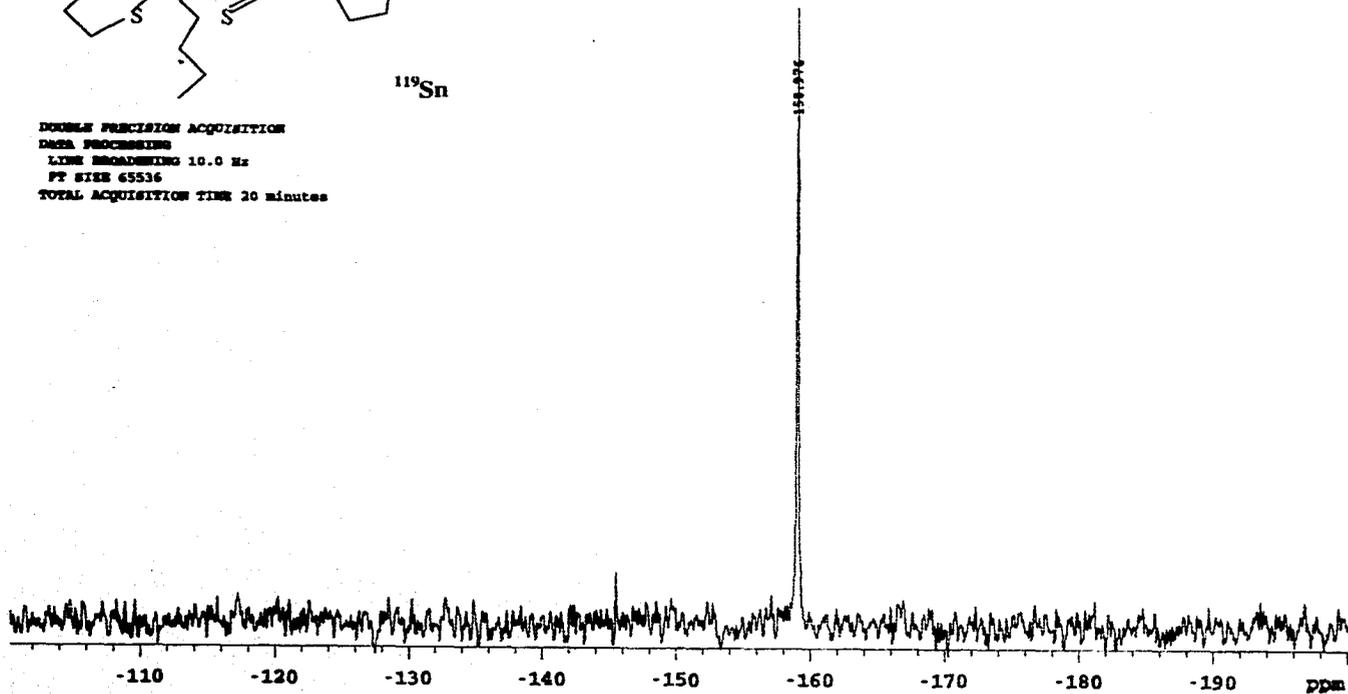


RA-15

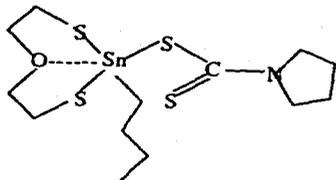


$^{119}\text{Sn}$

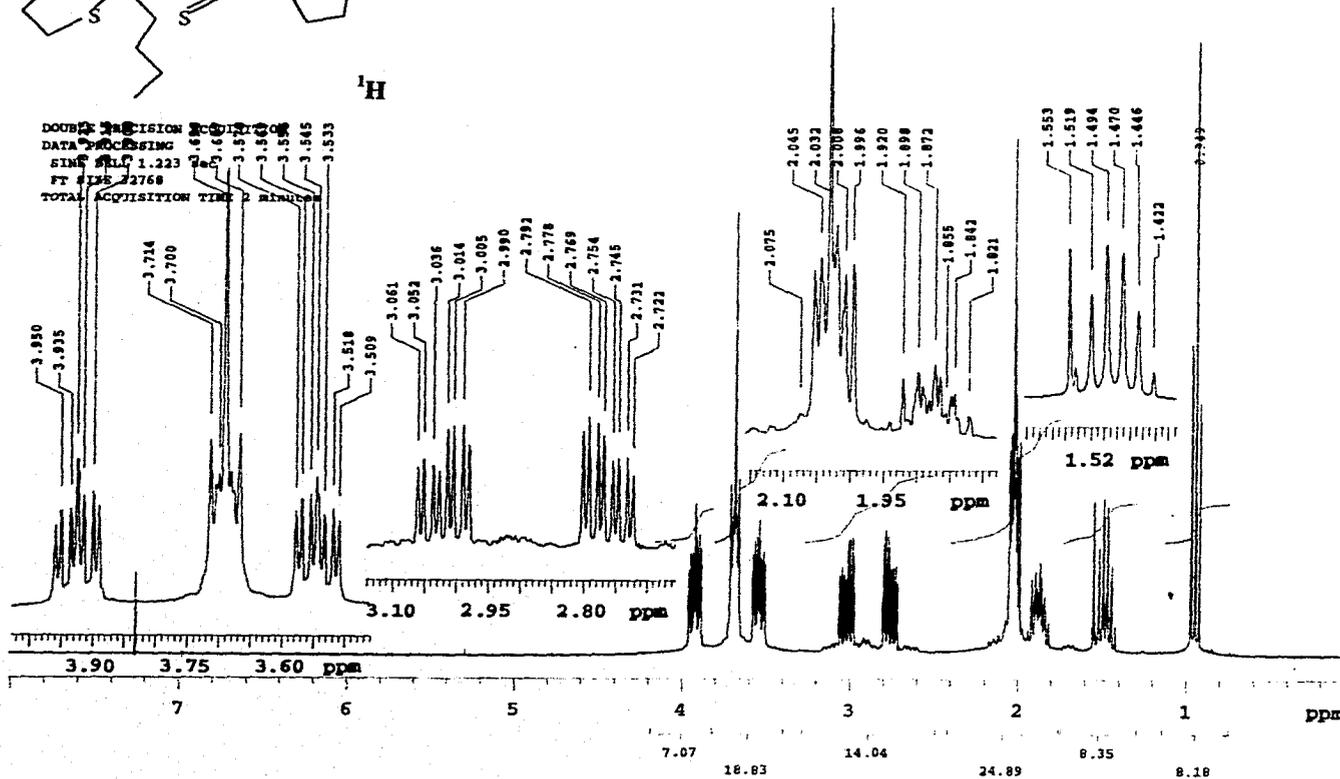
DOUBLE PRECISION ACQUISITION  
DATA PROCESSING  
LINE BROADENING 10.0 Hz  
F2 SIZE 65536  
TOTAL ACQUISITION TIME 20 minutes



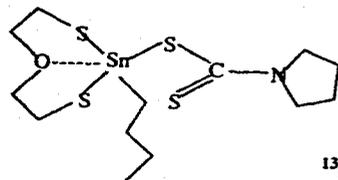
RA-15



<sup>1</sup>H



RA-15



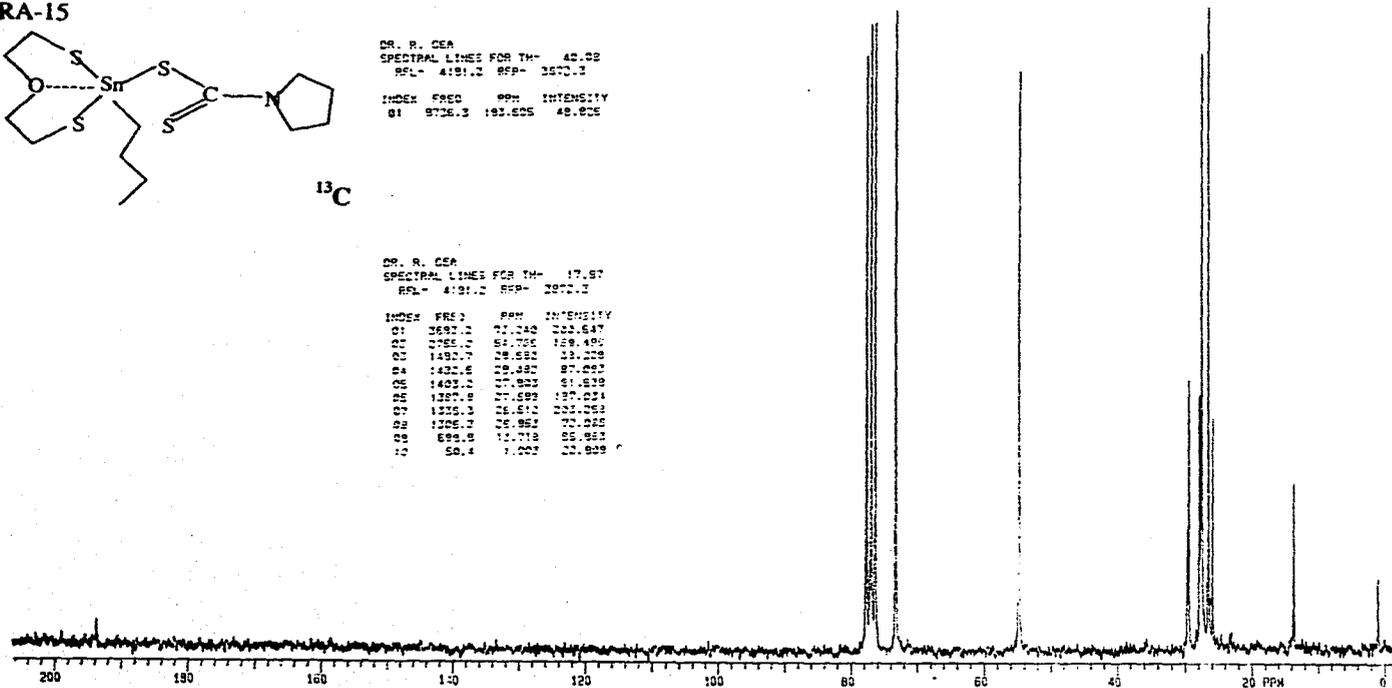
<sup>13</sup>C

DR. R. CEA  
SPECTRAL LINES FOR TH- 42.02  
RFL- 4191.2 RFP- 2570.3

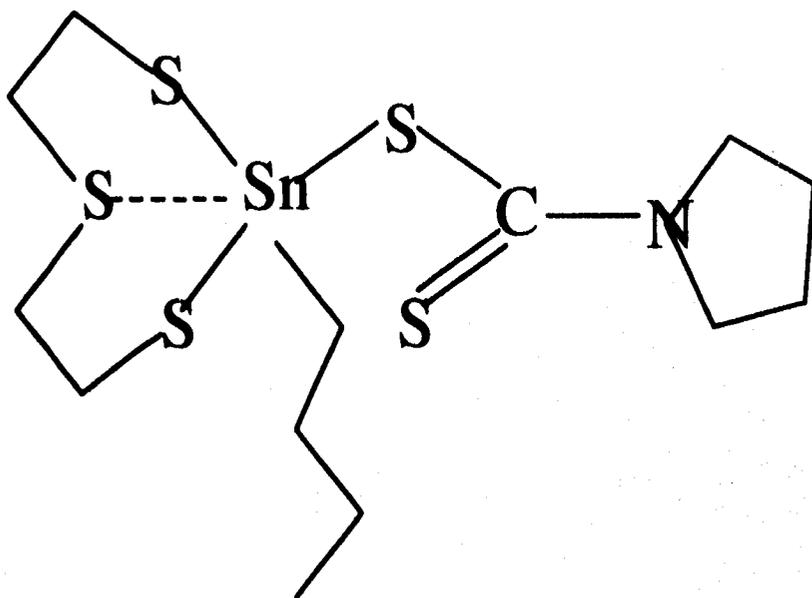
INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	9726.3	183.605	48.905

DR. R. CEA  
SPECTRAL LINES FOR TH- 17.97  
RFL- 4191.2 RFP- 2570.3

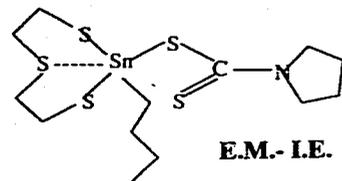
INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	2697.2	21.240	323.647
02	2766.2	51.755	129.495
03	1482.7	28.682	33.228
04	1432.6	29.332	87.082
05	1403.2	27.993	61.539
06	1327.9	27.699	127.224
07	1320.3	26.612	227.783
08	1296.7	26.982	73.082
09	699.6	11.713	55.951
10	50.4	1.002	22.939



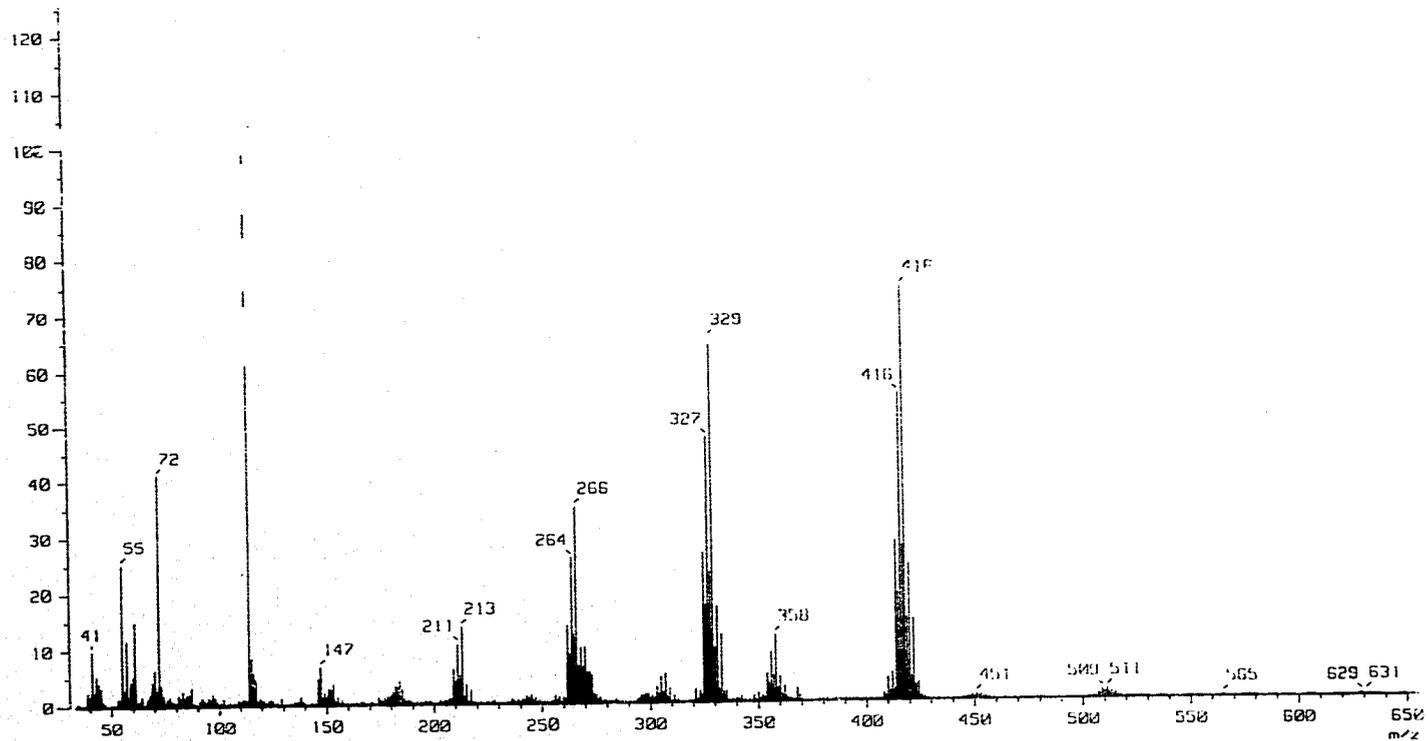
RA-116

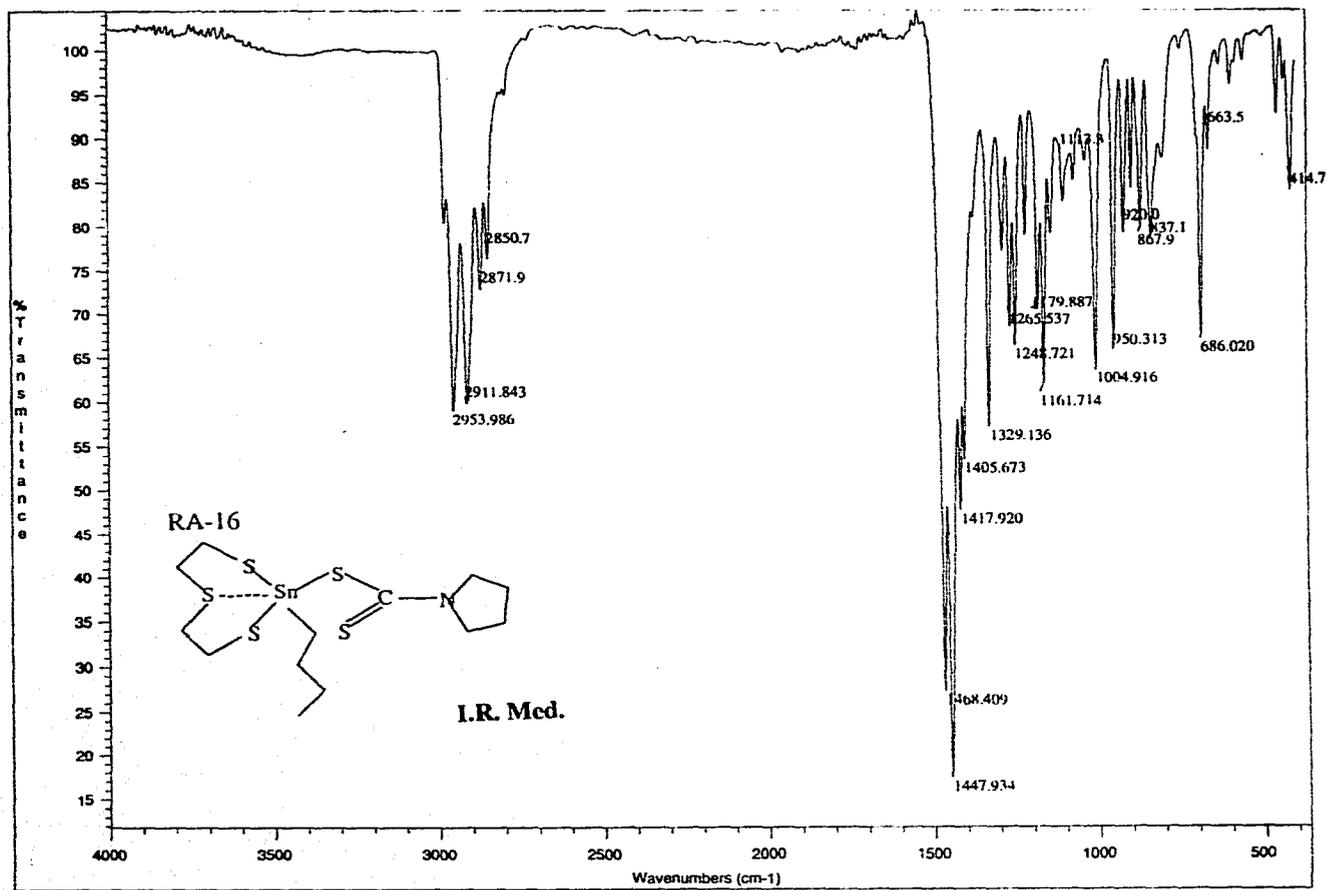


RA-16

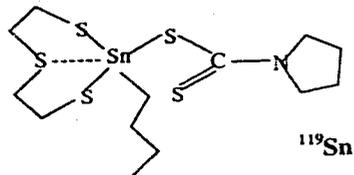


E.M.-I.E.

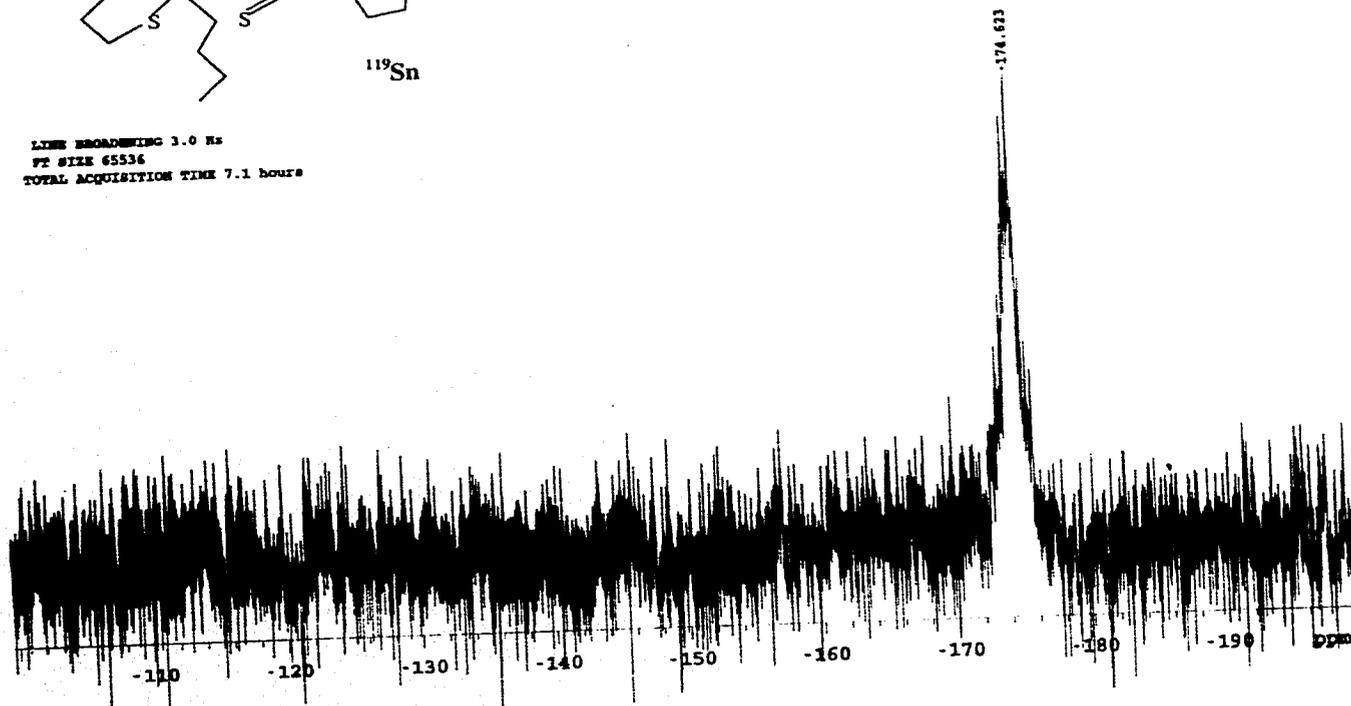




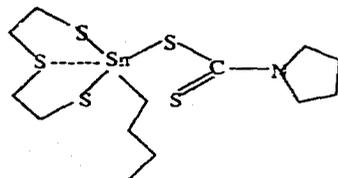
RA-16



LINE BROADENING 3.0 Hz  
PT SIZE 65536  
TOTAL ACQUISITION TIME 7.1 hours

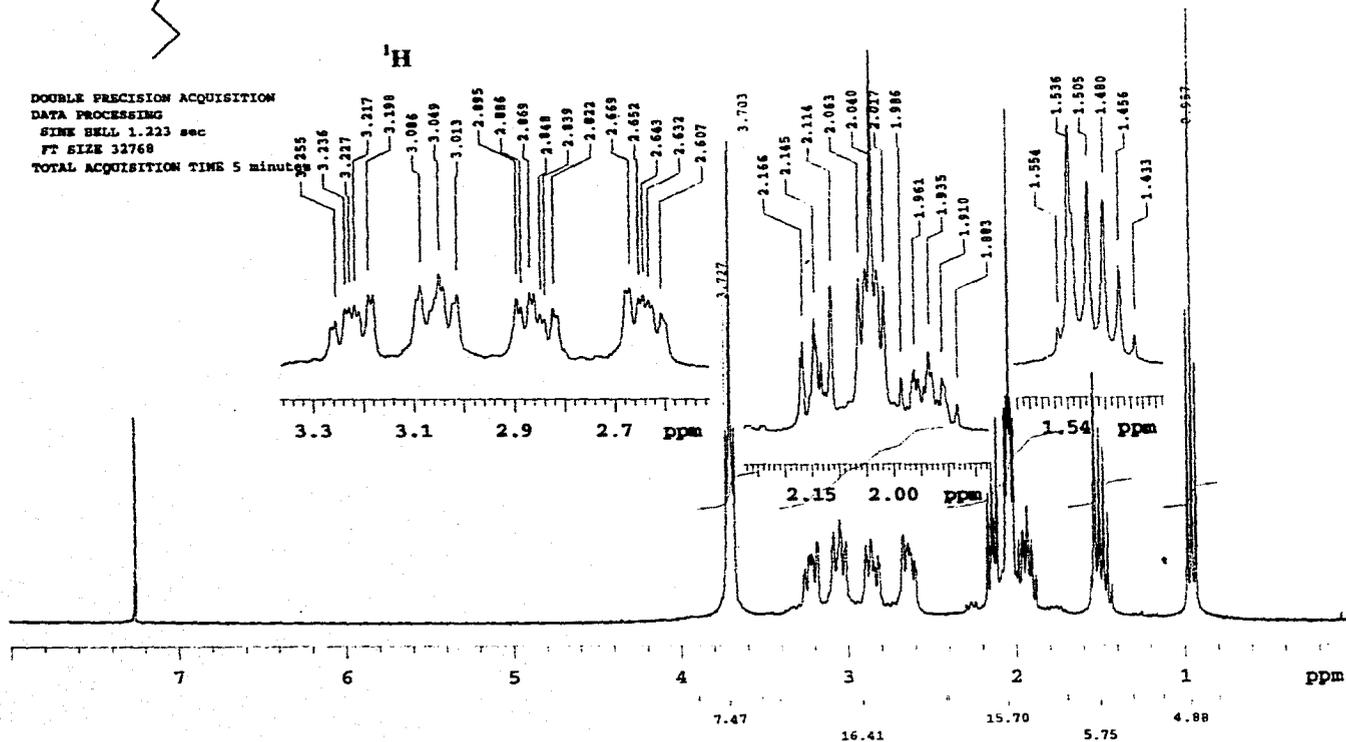


RA-16

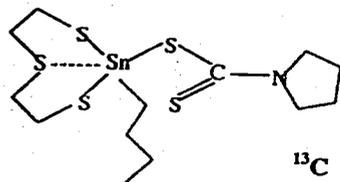


<sup>1</sup>H

DOUBLE PRECISION ACQUISITION  
DATA PROCESSING  
SINE SELL 1.223 sec  
FT SIZE 32768  
TOTAL ACQUISITION TIME 5 minutes



RA-16

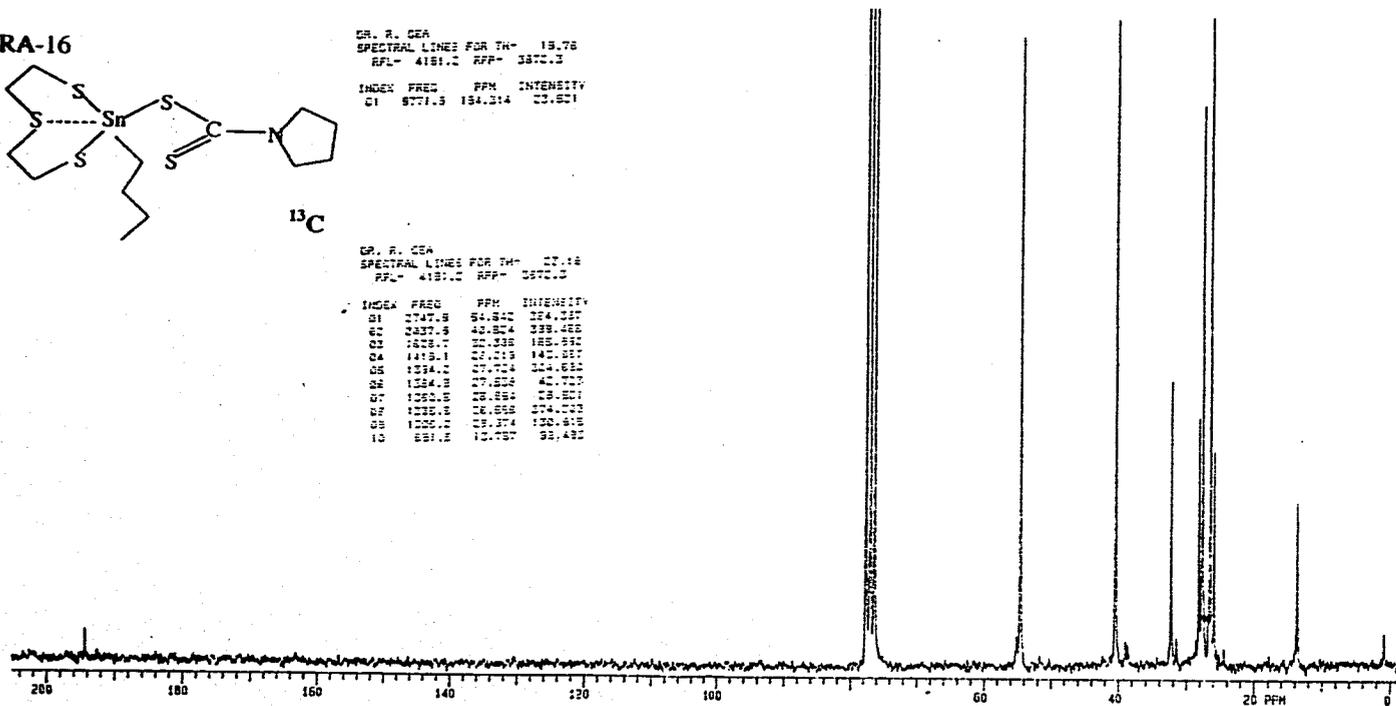


DR. R. GEA  
SPECTRAL LINES FOR TH- 15.76  
RFL- 4181.0 RFP- 3872.3

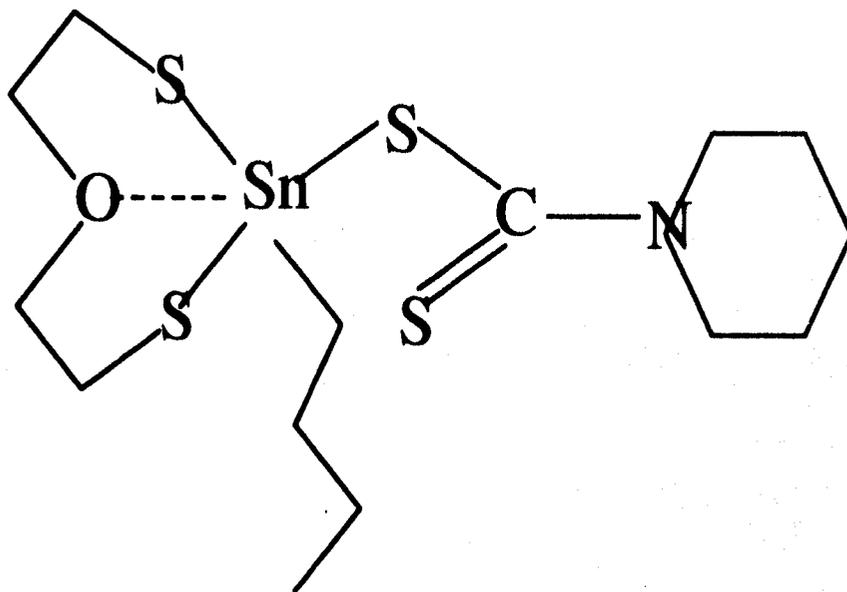
INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	8771.3	134.314	23.821

DR. R. GEA  
SPECTRAL LINES FOR TH- 07.18  
RFL- 4181.0 RFP- 3872.3

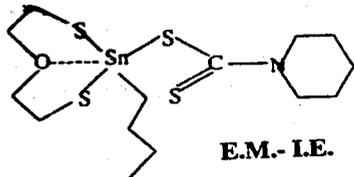
INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	2747.8	54.822	224.330
02	2427.8	43.824	339.422
03	1828.7	22.338	185.592
04	1419.1	22.219	142.351
05	1334.2	27.724	324.652
06	1324.8	27.822	42.727
07	1222.8	28.224	23.251
08	1222.8	28.224	274.222
09	1222.2	28.374	122.518
10	821.2	12.727	22.422



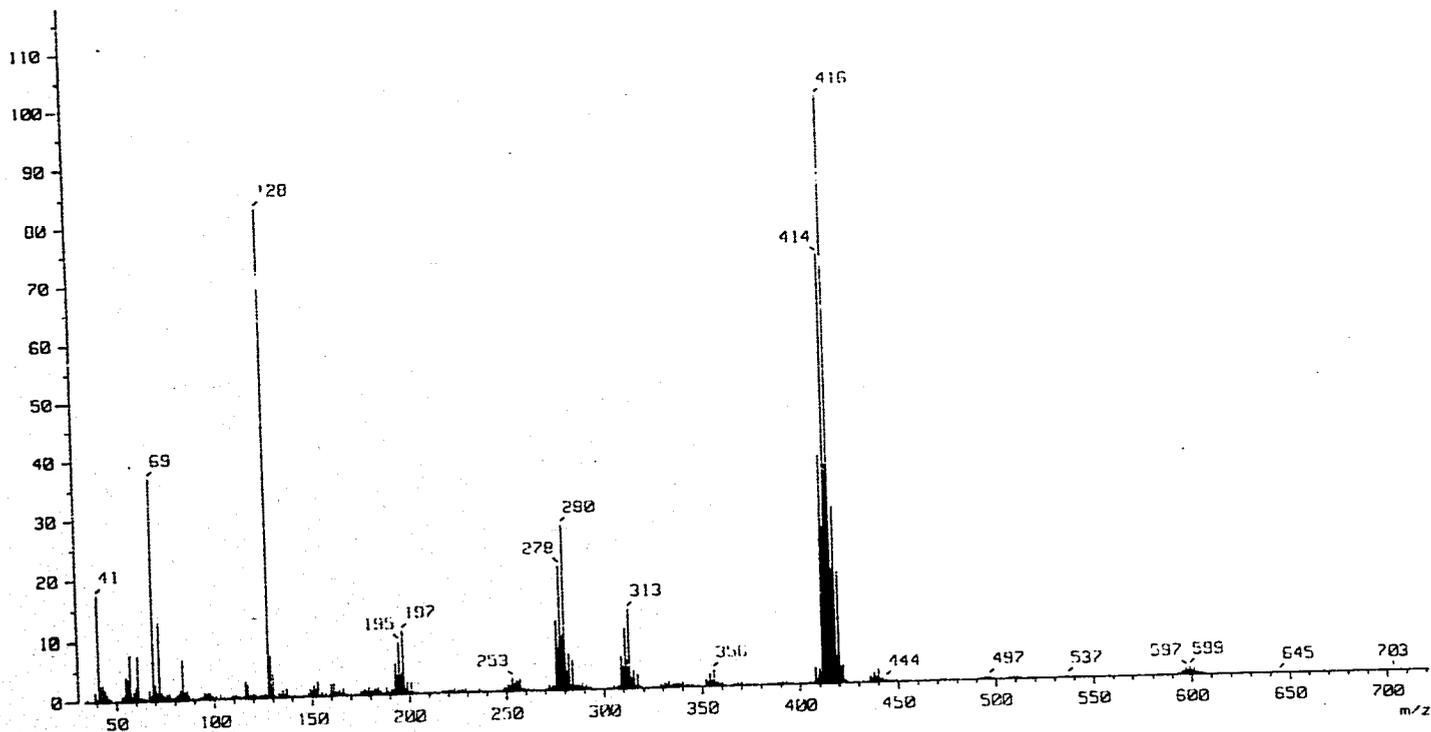
RA-17

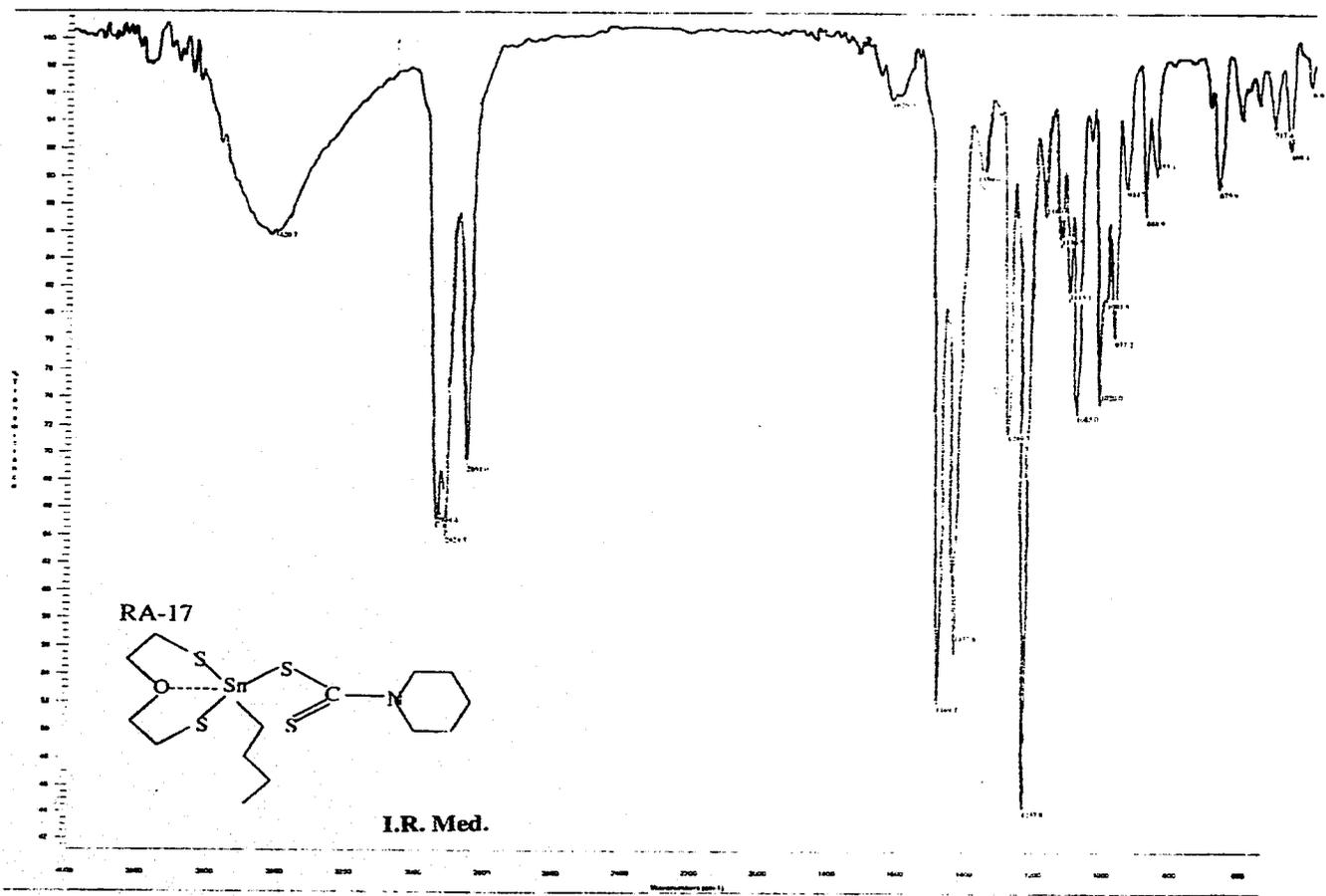


RA-17

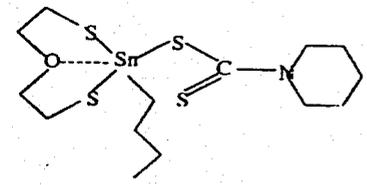


E.M.- I.E.



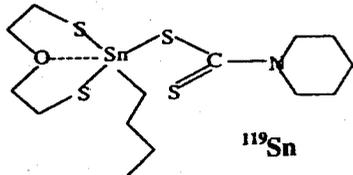


RA-17

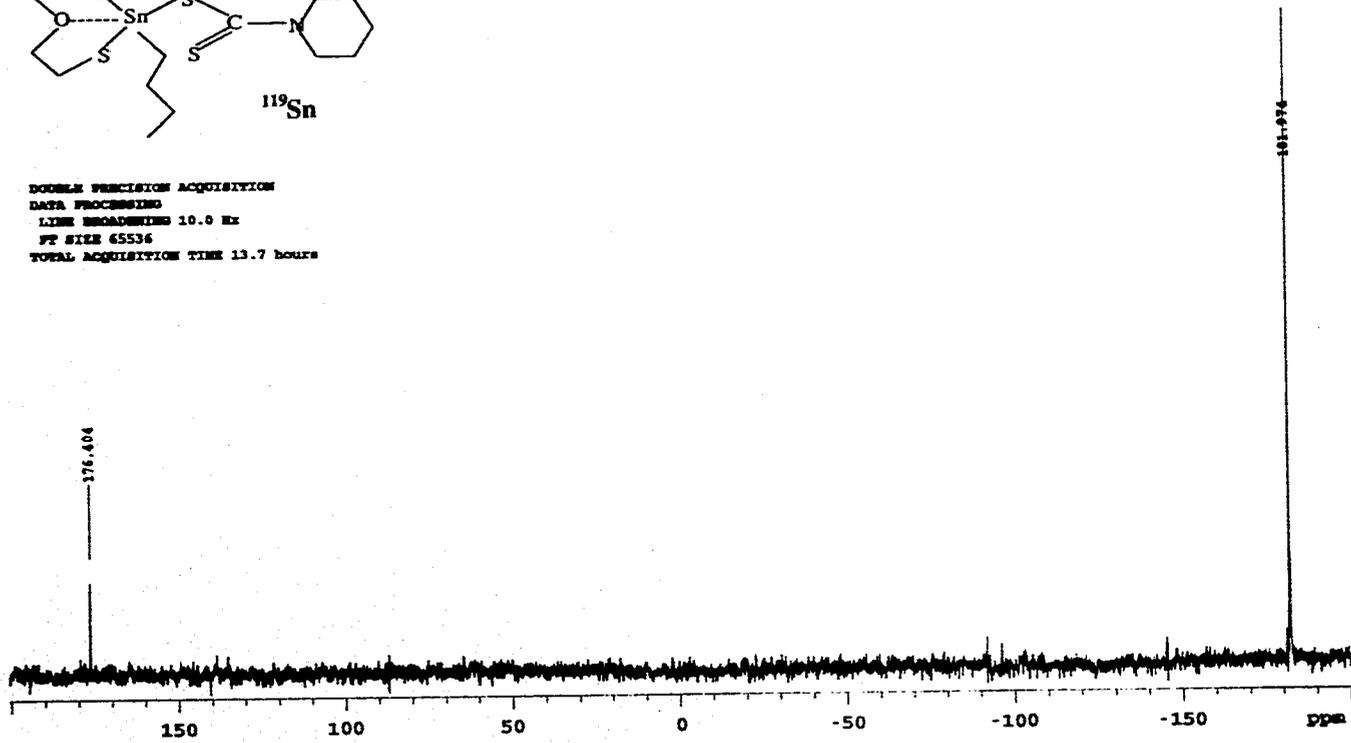


I.R. Med.

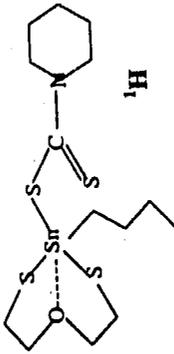
RA-17



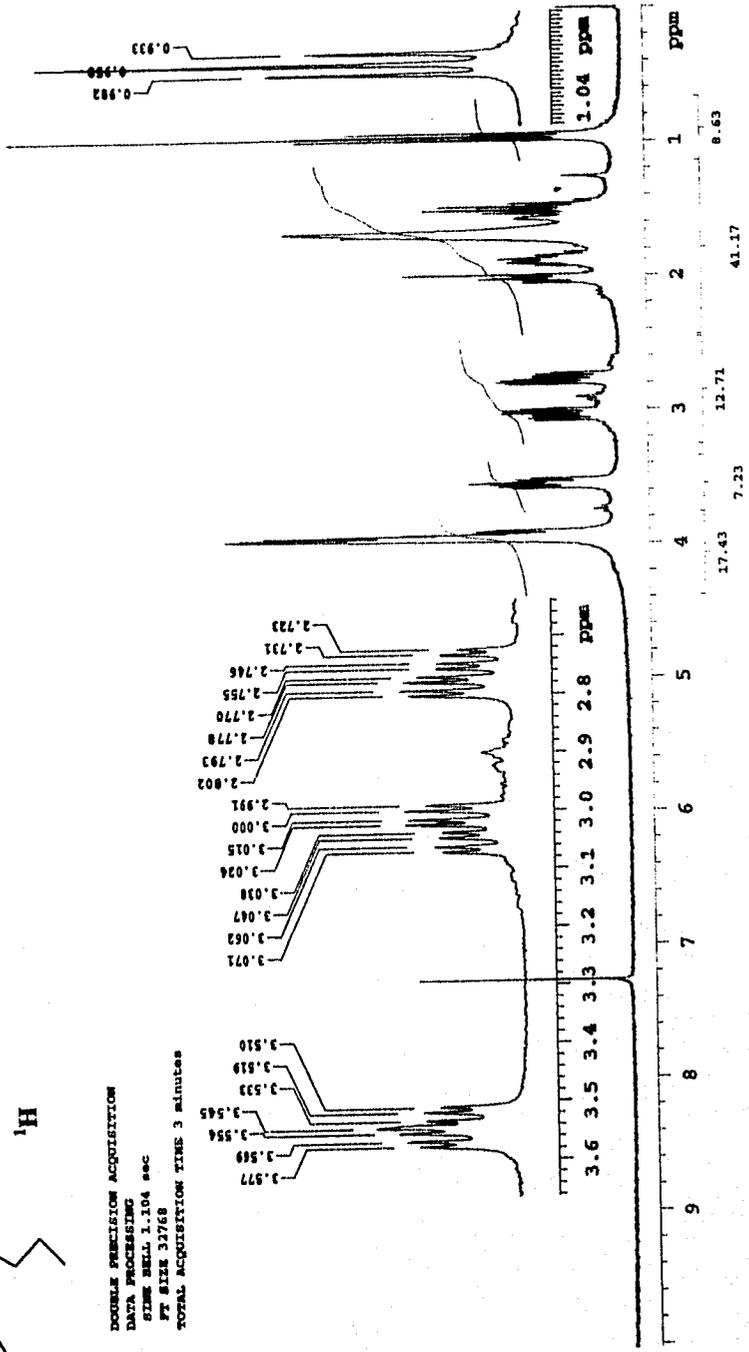
DOUBLE PRECISION ACQUISITION  
DATA PROCESSING  
LINE BROADENING 10.0 Hz  
PT SIZE 65536  
TOTAL ACQUISITION TIME 13.7 hours



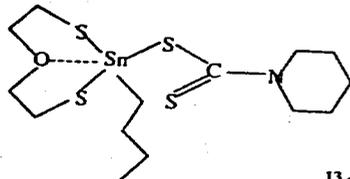
RA-17



DOUBLE PRECISION ACQUISITION  
DATA PROCESSING  
TIME BELL 1.104 sec  
FT SIZE 32768  
TOTAL ACQUISITION TIME 3 minutes



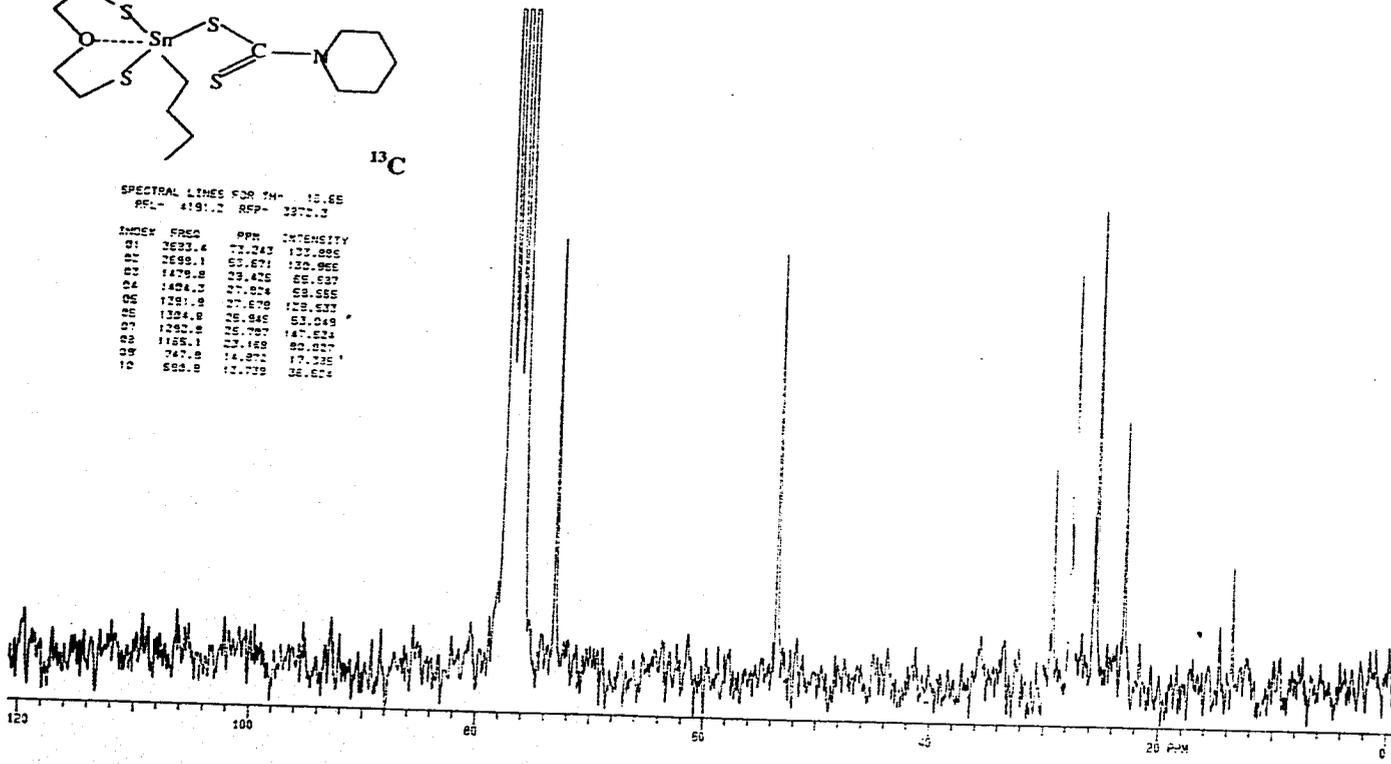
RA-17



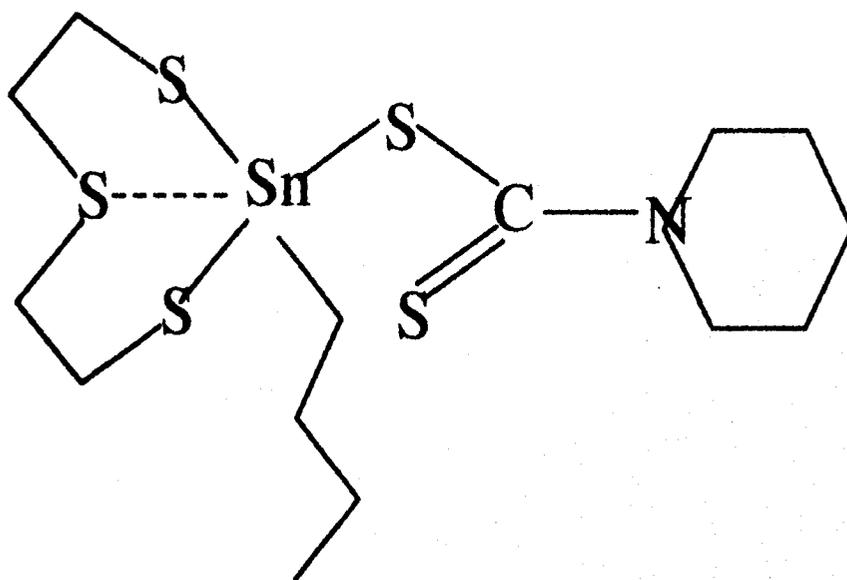
<sup>13</sup>C

SPECTRAL LINES FOR TM - 10.66  
 RFL - 4191.2 RFP - 3370.2

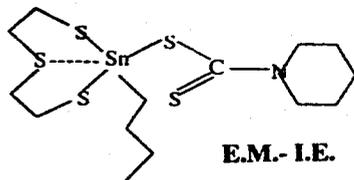
INDEX	FREQ	PPM	INTENSITY
01	2693.4	77.243	100.000
02	2698.1	69.671	120.995
03	1479.8	39.426	66.637
04	1404.3	27.824	68.656
05	1291.9	27.678	129.633
06	1294.8	28.846	63.049
07	1295.8	26.789	147.621
08	1155.1	24.929	60.027
09	747.8	14.872	17.725
10	699.8	12.739	36.624



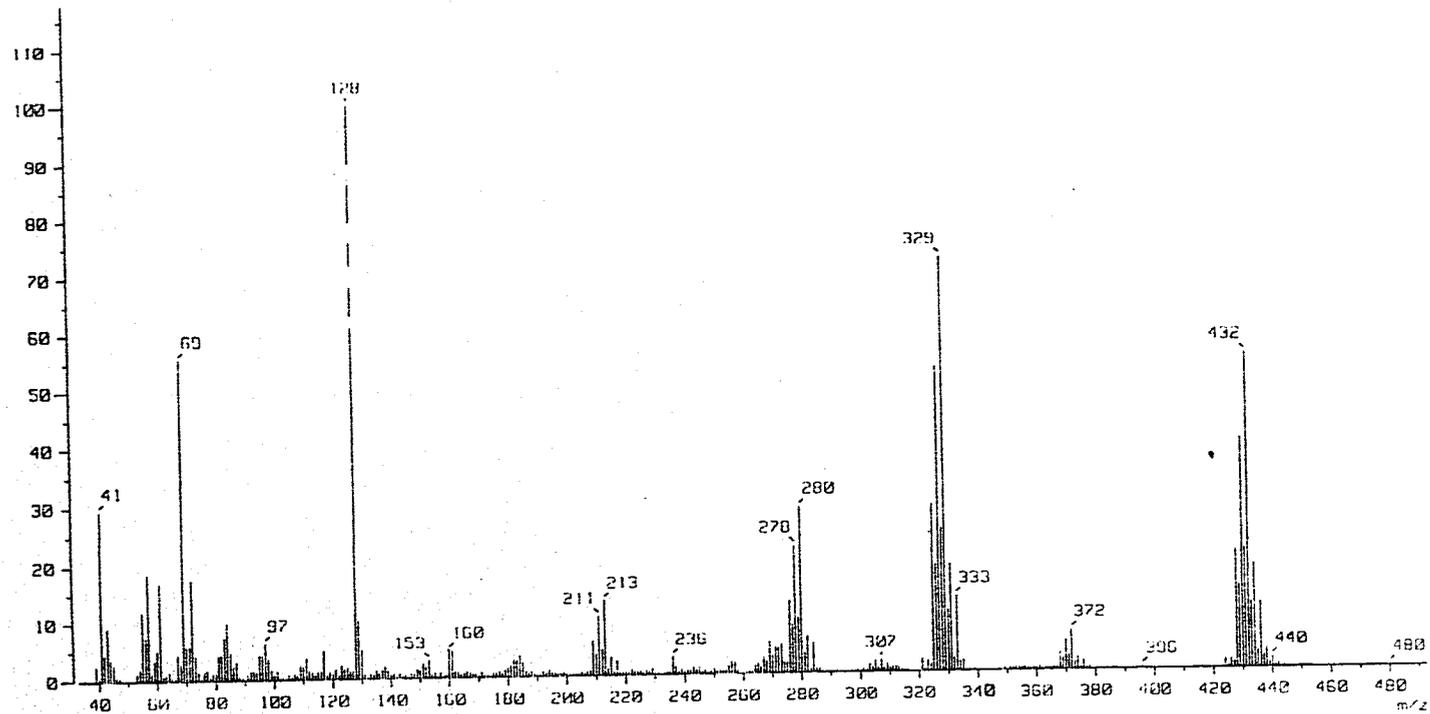
RA-18

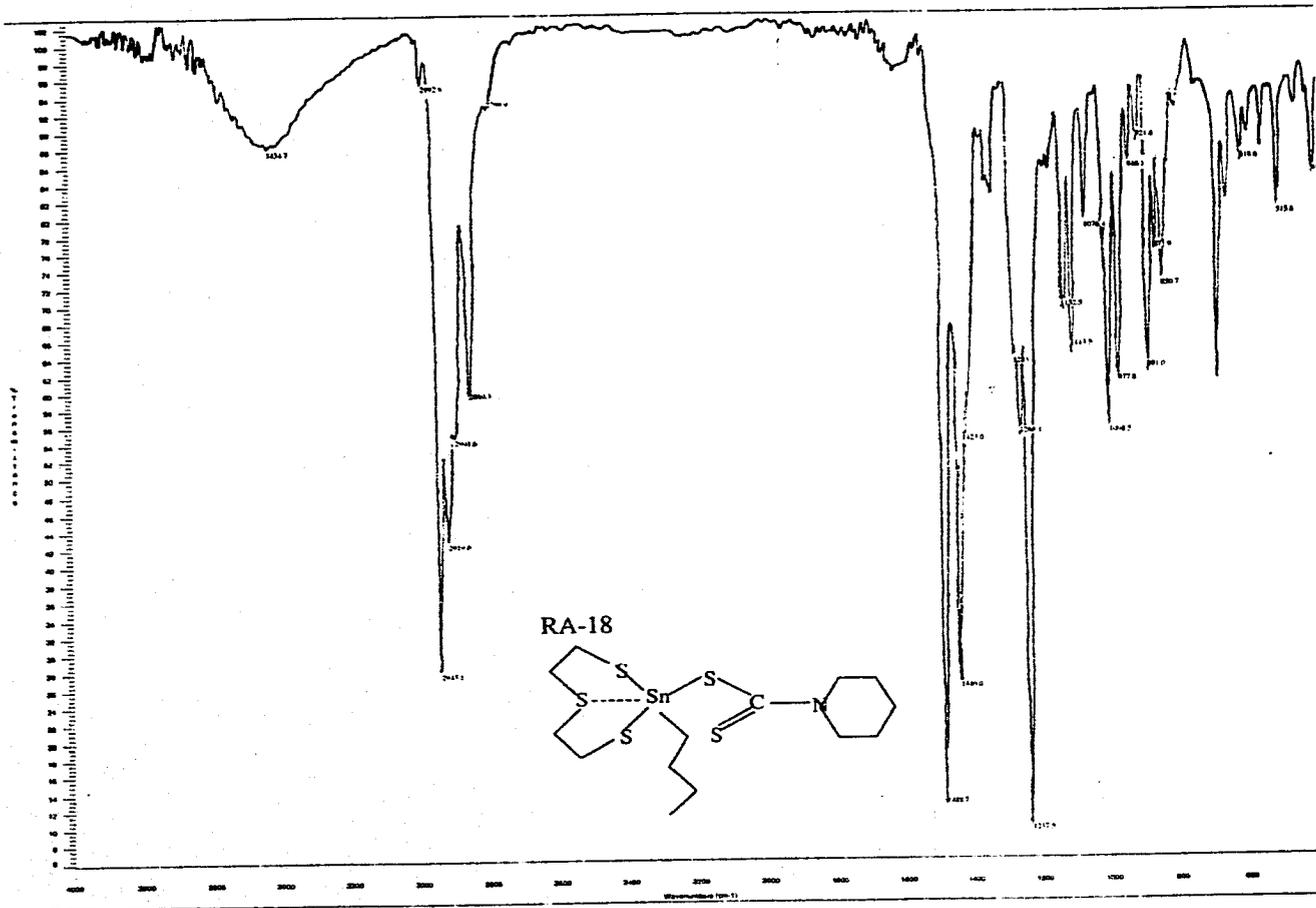


RA-18

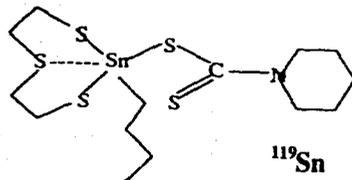


E.M.- I.E.

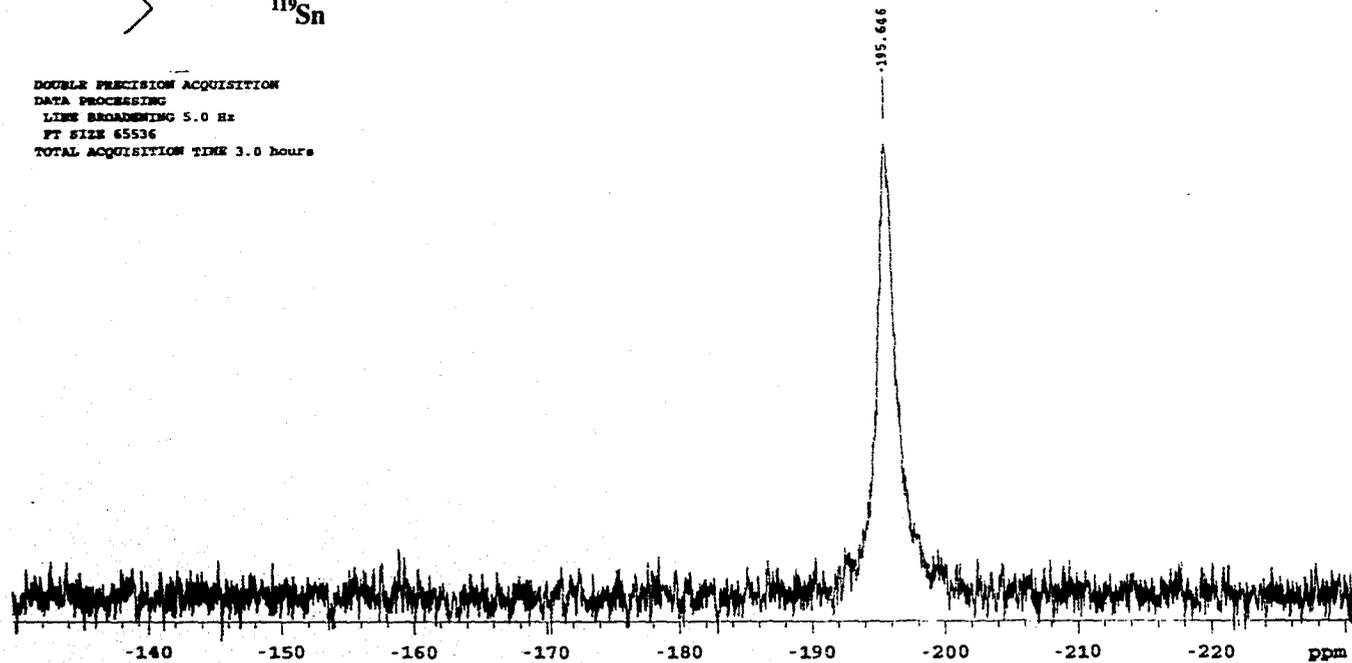


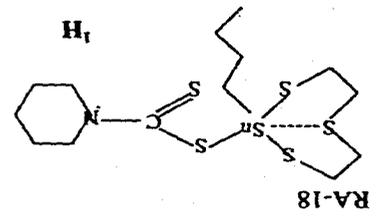
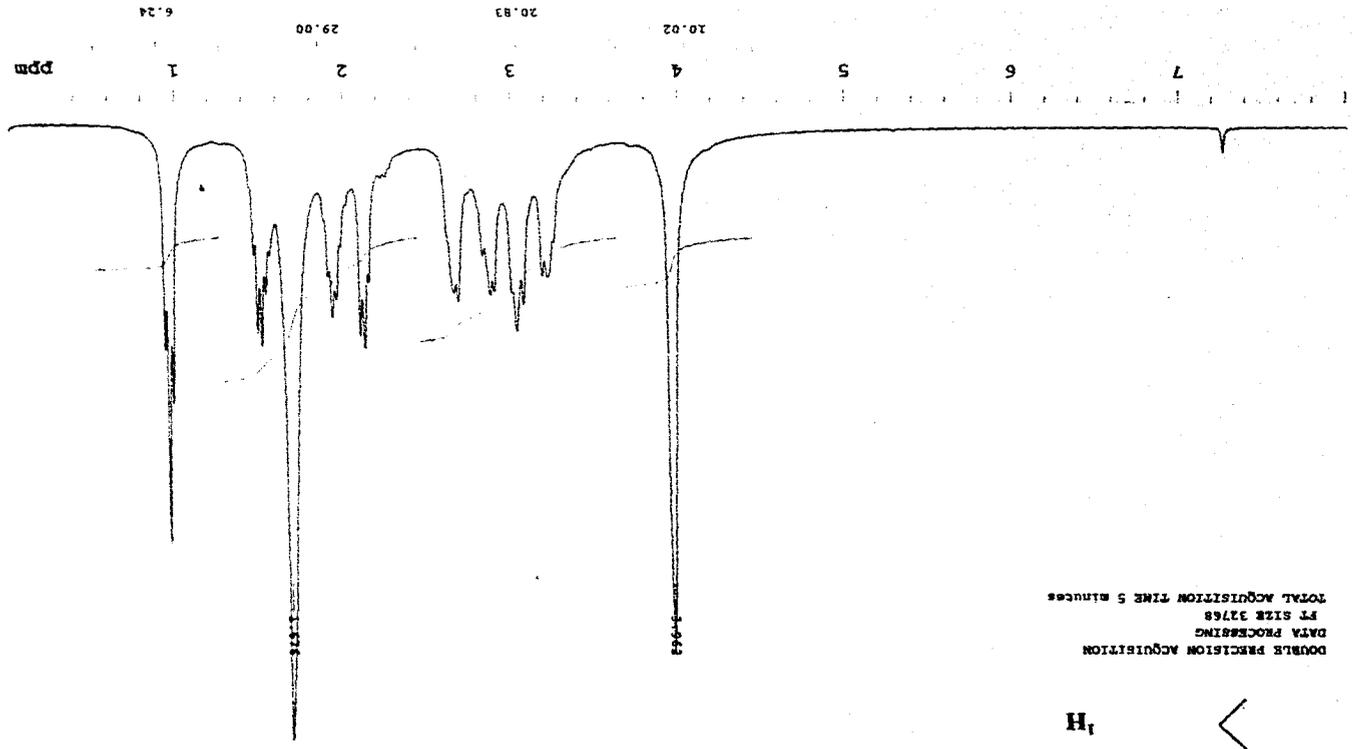


RA-18



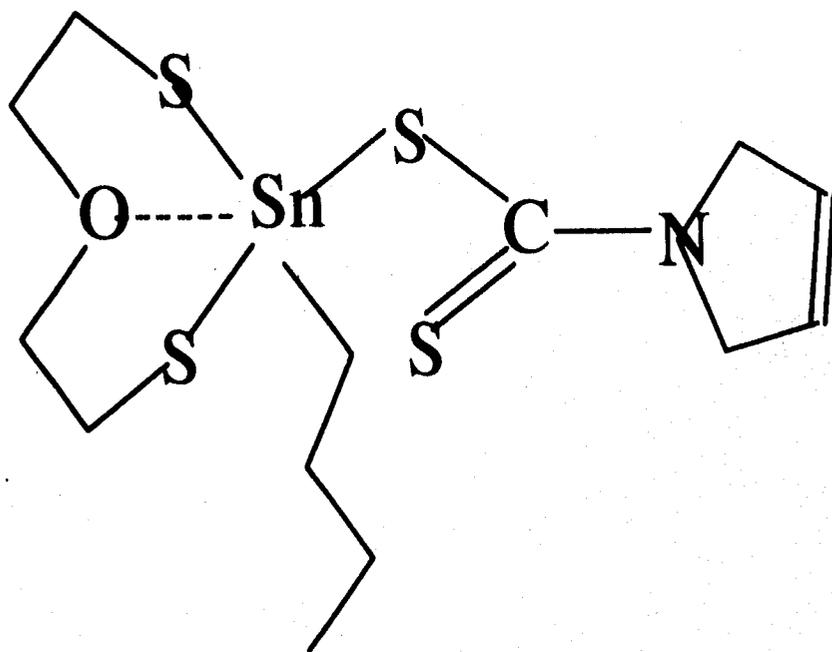
DOUBLE PRECISION ACQUISITION  
DATA PROCESSING  
LINE BROADENING 5.0 Hz  
FT SIZE 65536  
TOTAL ACQUISITION TIME 3.0 hours



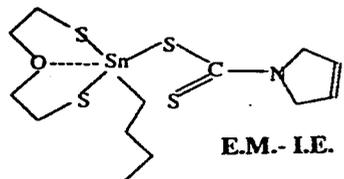


DOUBLE PRECISION ACQUISITION  
 DATA PROCESSING  
 FT SIZE 32768  
 TOTAL ACQUISITION TIME 5 MINUTES

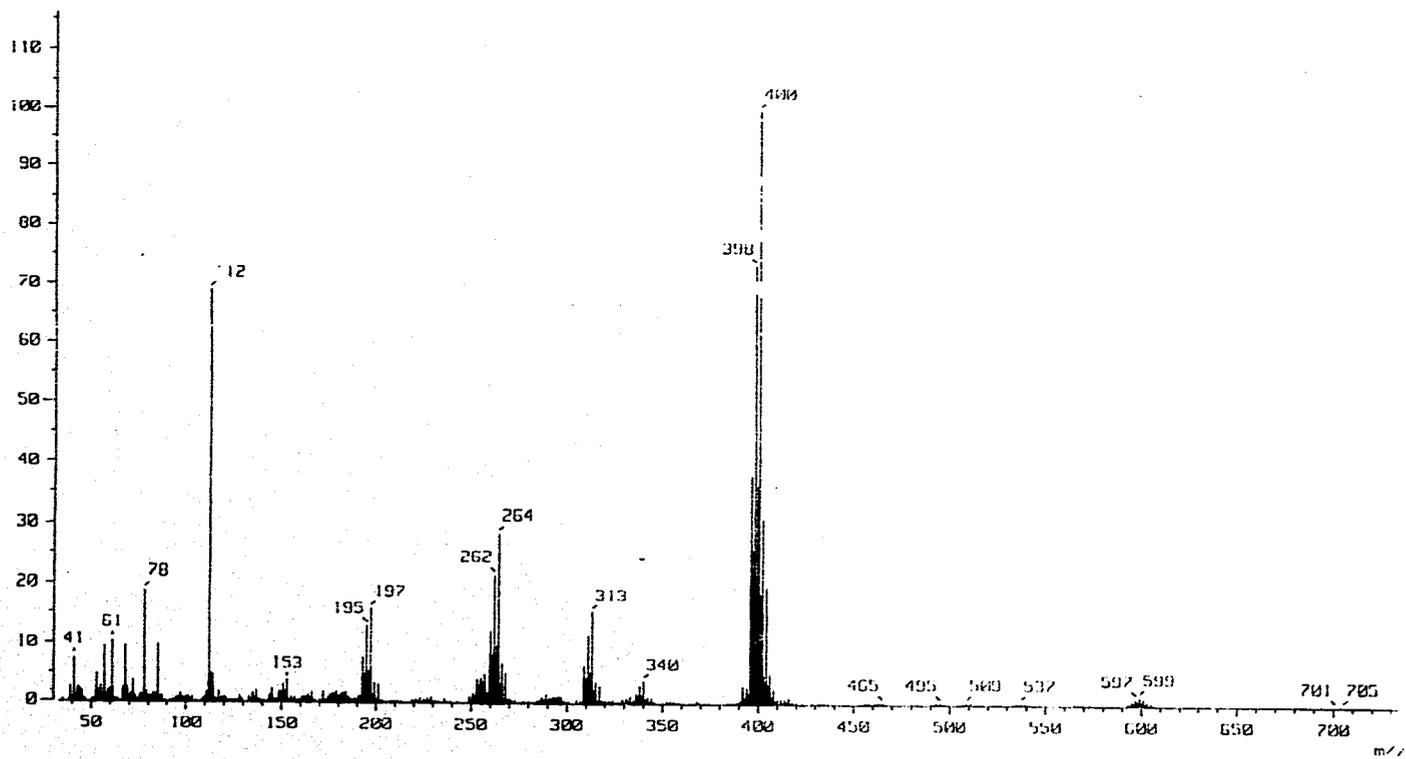
RA-19)

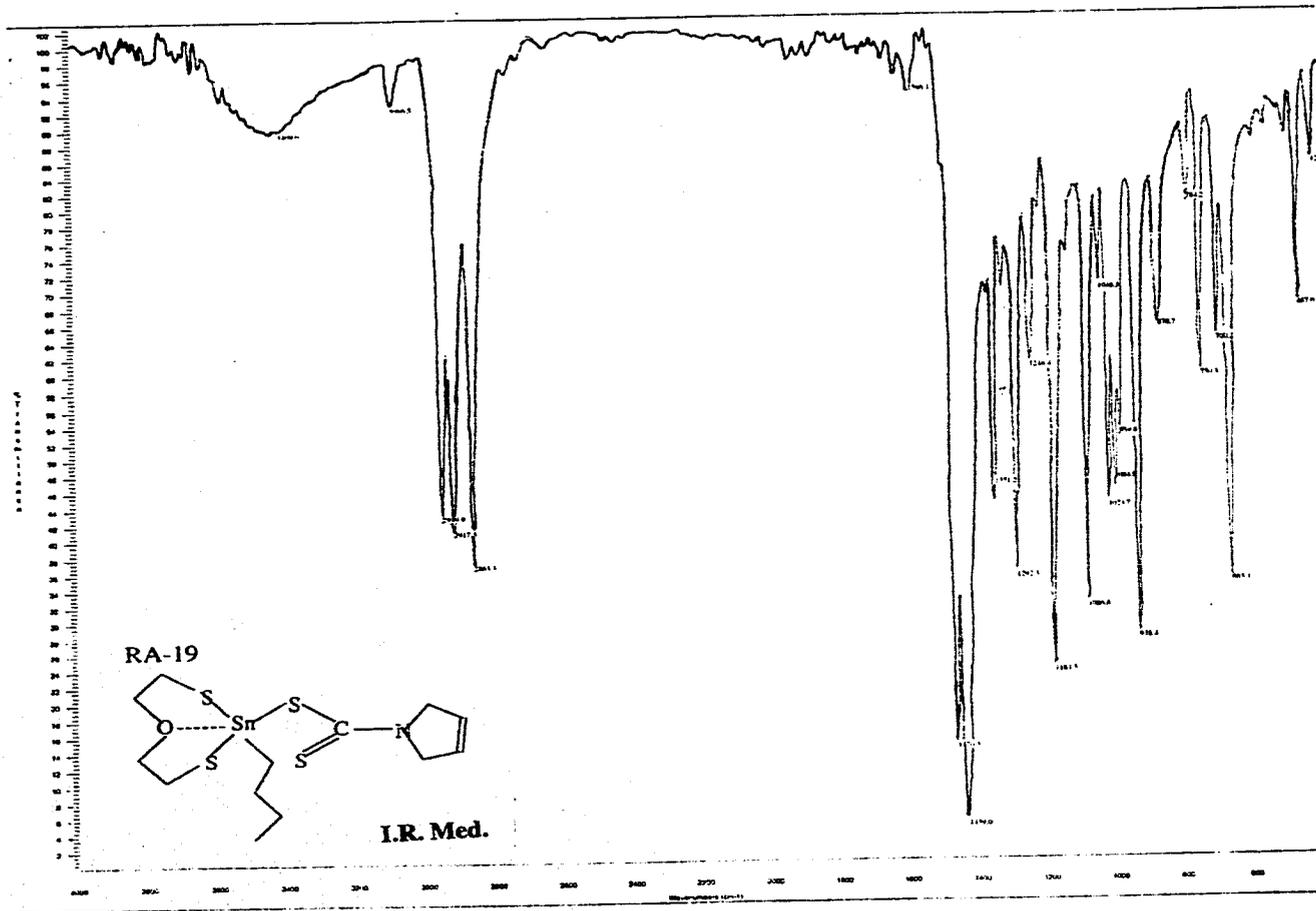


RA-19

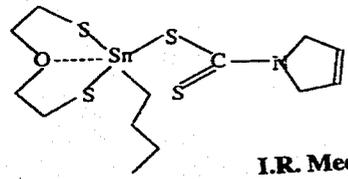


E.M.-I.E.



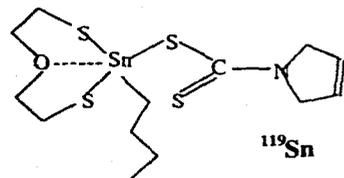


RA-19

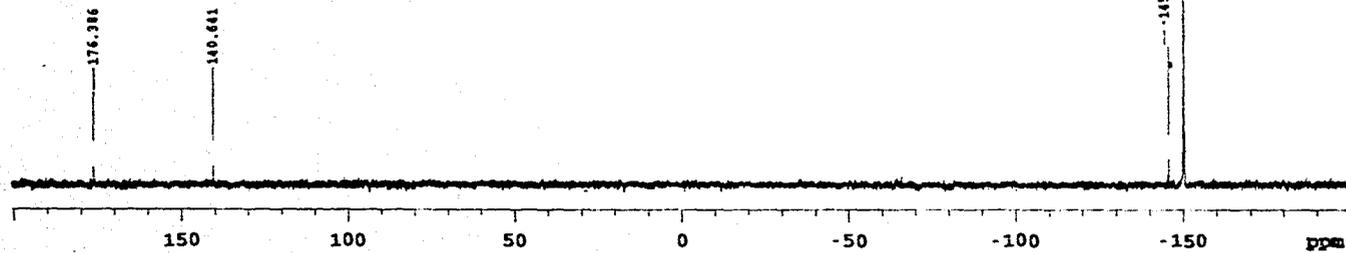


I.R. Med.

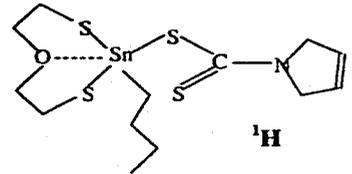
RA-19



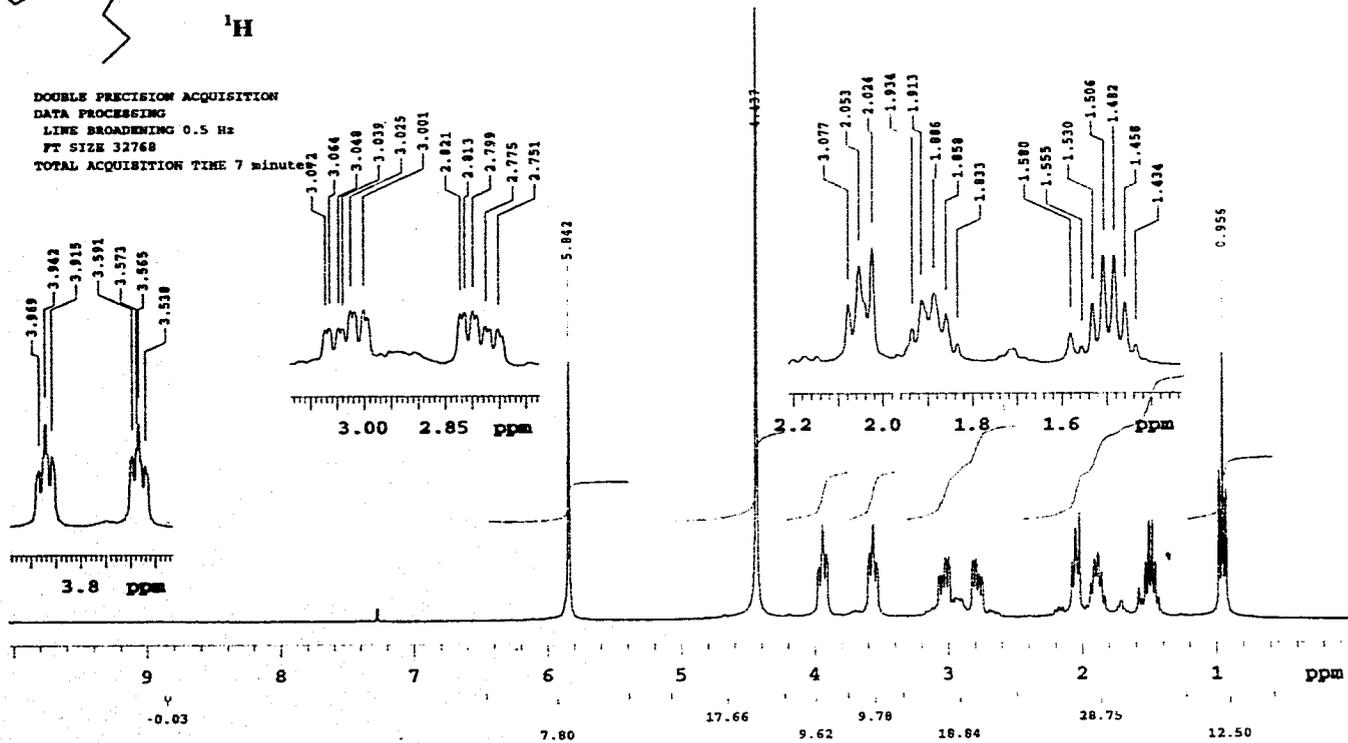
DOUBLE PRECISION ACQUISITION  
DATA PROCESSING  
LINE BROADENING 5.0 Hz  
PT SIZE 65536  
TOTAL ACQUISITION TIME 2.5 hours



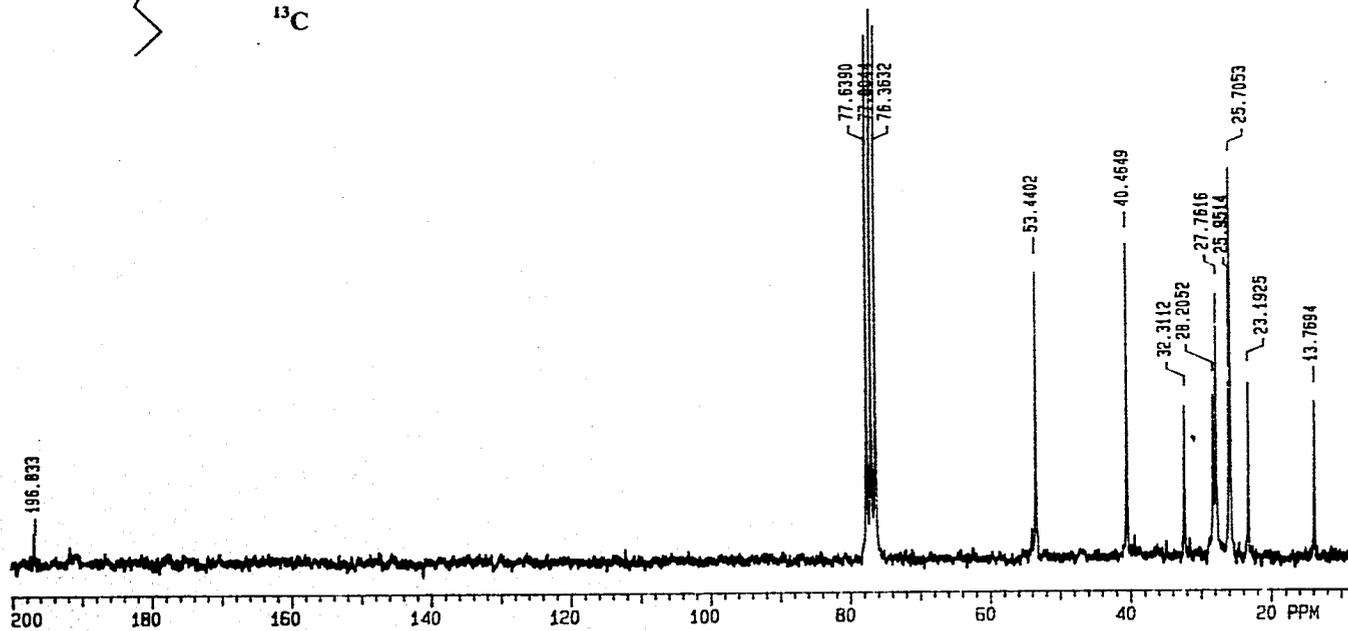
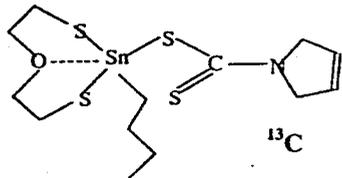
RA-19



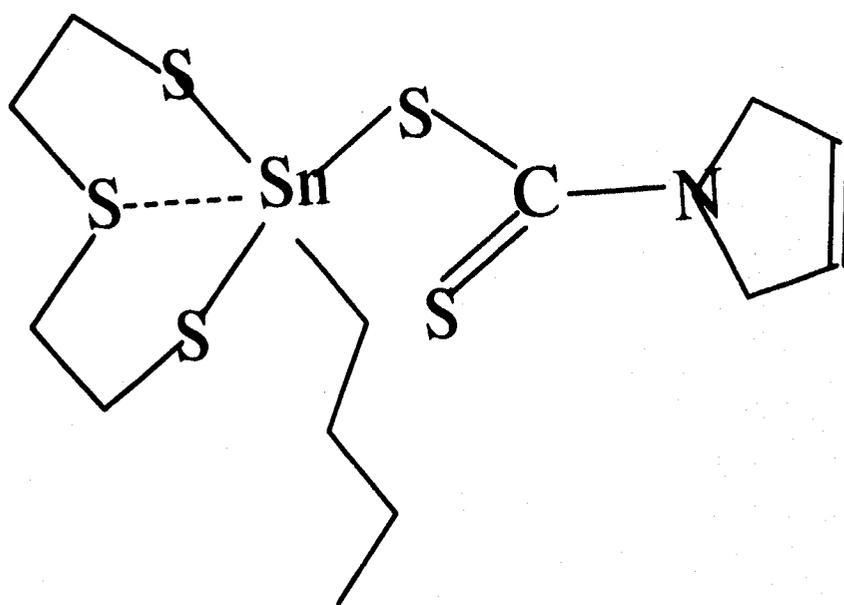
DOUBLE PRECISION ACQUISITION  
DATA PROCESSING  
LINE BROADENING 0.5 Hz  
FT SIZE 32768  
TOTAL ACQUISITION TIME 7 minutes



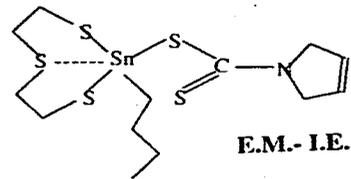
RA-19



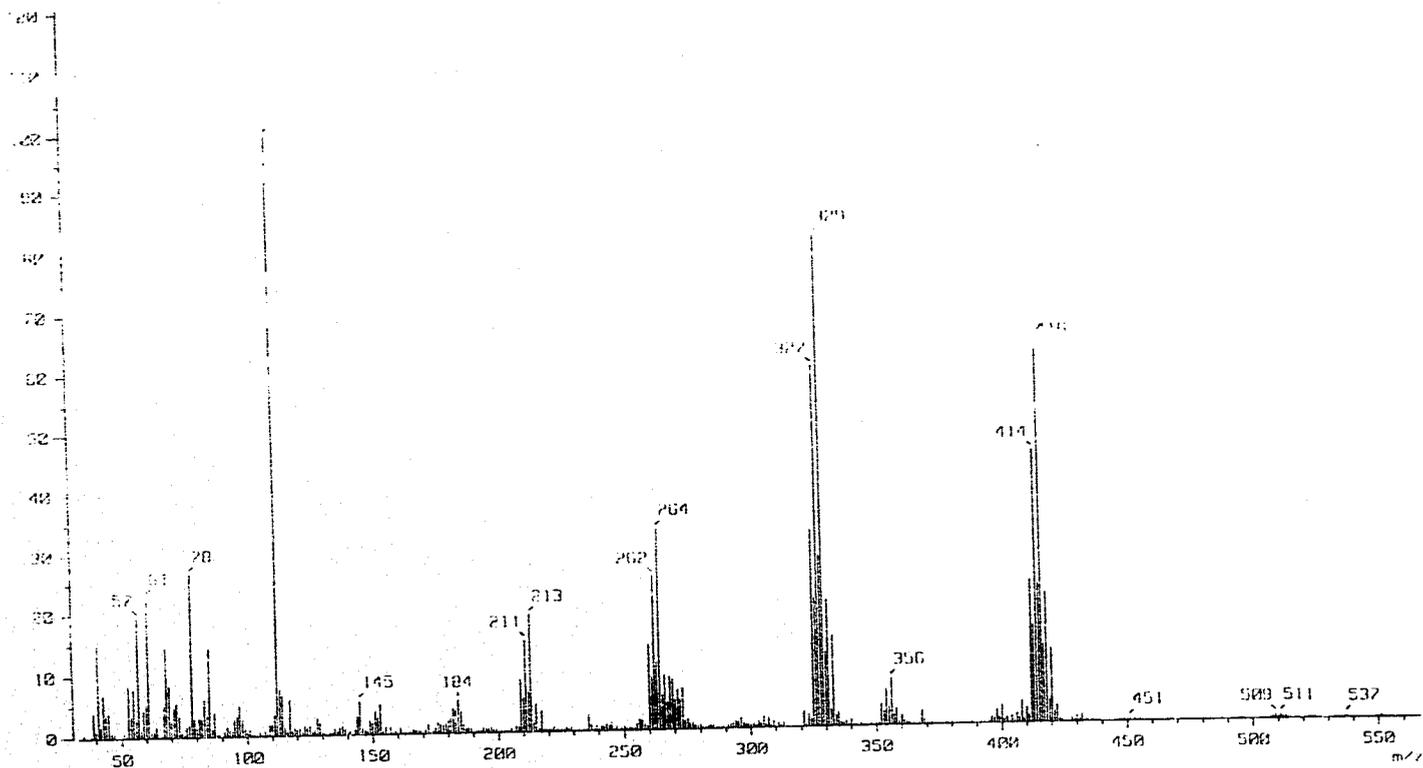
RA-20

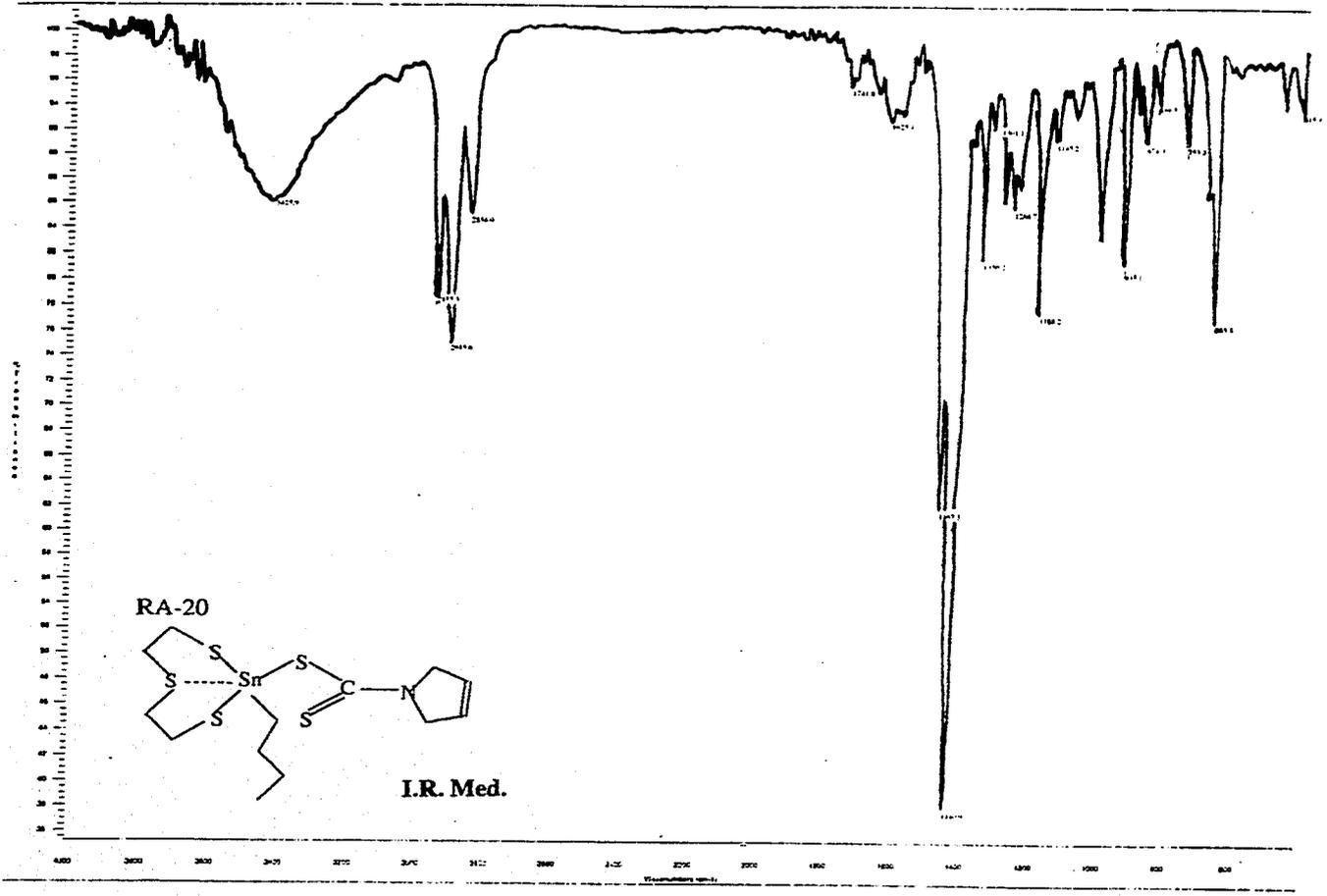


RA-20

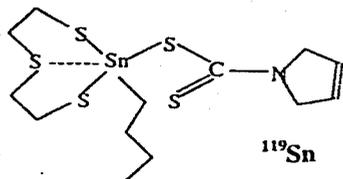


E.M.- I.E.

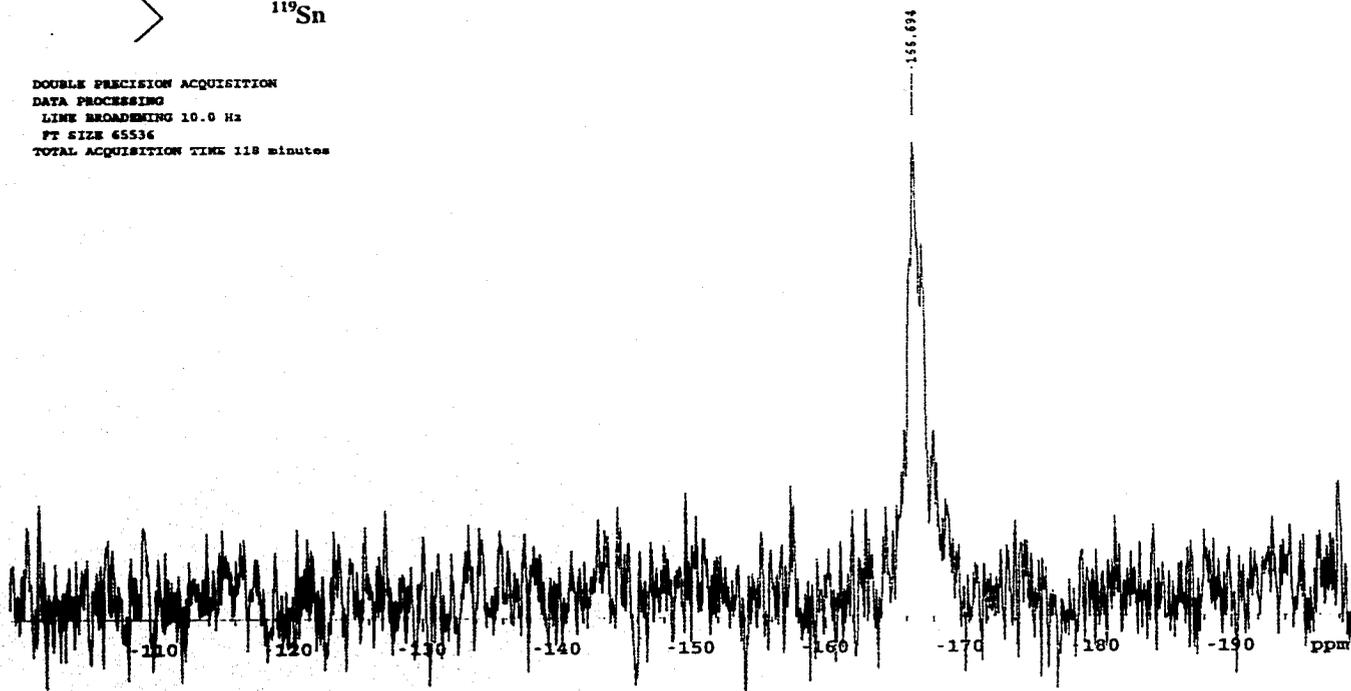




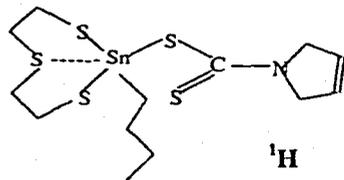
RA-20



DOUBLE PRECISION ACQUISITION  
DATA PROCESSING  
LINE BROADENING 10.0 Hz  
FT SIZE 65536  
TOTAL ACQUISITION TIME 118 minutes



RA-20



DOUBLE PRECISION ACQUISITION  
DATA PROCESSING  
FT SIZE 32768  
TOTAL ACQUISITION TIME 5 min

