



00584
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIOS SINTÉTICOS Y CONFORMACIONALES
DE DITIOFOSFATOS Y MONOTIOFOSFATOS
METALORGANICOS REPRESENTATIVOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS
(QUÍMICA ORGÁNICA)

P R E S E N T A :

M. en C. PATRICIA ELVIRA GARCÍA Y GARCÍA

MEXICO, D. F.

2001



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Esta tesis se realizó en el Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México bajo la dirección del Dr. Raymundo Cea Olivares y el Dr. Raymundo Cruz Almanza.

(Con beca otorgada por el programa PROMEP-SEP)

JURADO REVISOR:

Presidente	Dr. Gustavo A. García de la Mora
Primer vocal	Dra. Lena Ruiz Azuara
Segundo vocal	Dr. Hugo Torrens Miquel
Tercer vocal	Dr. Sergio Ferriño Elias
Secretario	Dr. Roberto Martínez
Primer suplente	Dr. José Francisco Delgado Reyes
Segundo suplente	Dr. Rubén Alfredo Toscano

SUSTENTANTE:

M. en C. Patricia Elvira García y García

ASESORES:

Dr. Raymundo Cea Olivares
Dr. Raymundo Cruz Almanza

Dedico este trabajo en memoria de:

Dr. Jacobo Gómez Lara

Dra. Lidia Rodríguez Hahn

M. en C. Claudia Mancera Vivar

Lista de figuras

Figura		Página
Figura 1.1.	Disposición de pares electrónicos del oxígeno en anillos dioxafosfinanos	14
Figura 1.2.	Relación de Karplus en $^3J(\text{POCH})$.	16
Figura 1.3.	Estructura general de 1-oxa-4,6-ditia- y 1,3,6-tritia metalocanos.	19
Figura 1.4.	Diagrama de equilibrios conformacionales propuestos para metalocanos.	22
Figura 1.5.	Proyección de Newman para el fragmento $\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ de metalocanos.	23
Figura 2.1.	Síntesis del ligante 5,5-dietil-2-tiono-1,3,2-dioxafosfinano-2-tioato de sodio 64 .	36
Figura 2.2.	Equilibrio tautomérico y conformacional del 5,5-dietil-2-tiono-1,3,2-dioxafosfinano-2-tioato de sodio 63 .	37
Figura 2.3.	Equilibrio conformacional del compuesto 67 .	39
Figura 2.4.	Síntesis de cloro metalocanos.	40
Figura 2.5.	Síntesis de derivados metalorgánicos representativos del ligante 64 .	40
Figura 2.6.	Esquema de fragmentación propuesto para los compuestos 68 y 69 .	43
Figura 2.7.	Esquema de fragmentación propuesto para los compuestos 70 a 73 .	44
Figura 2.8.	Coordinación monodentada (a) y isobidentada [quelatada (b) y puenteada (c)].	47
Figura 2.9.	Equilibrio conformacional en dioxafosfinanos	48
Figura 2.10.	Esquemmatización del equilibrio conformacional de 70	49
Figura 2.11.	Representación de la conformación torcida para el compuesto 70 .	49
Figura 2.12.	Relación de Karplus de las constantes de acoplamiento $^3J(\text{POCH})$.	50
Figura 2.13.	Integración de datos de RMN ^1H para el anillo dioxafosfinano en 68-73 .	52
Figura 2.14.	Conformaciones de metalocanos en solución.	54
Figura 2.15.	Proyección de Newman para el fragmento $\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ de metalocanos.	55

Figura 2.16.	Estructura molecular de $O(CH_2CH_2S)_2Sn^rBu[S_2P(OCH_2)_2CEt_2]$ 68 .	59
Figura 2.17.	Estructura molecular de $S(CH_2CH_2S)_2Sn^rBu[S_2P(OCH_2)_2CEt_2]$ 69 .	61
Figura 2.18.	Otra vista de $S(CH_2CH_2S)_2Sn^rBu[S_2P(OCH_2)_2CEt_2]$ 69 .	63
Figura 2.19.	Estructura molecular de $O(CH_2CH_2S)_2As[S_2P(OCH_2)_2CEt_2]$ 70 .	65
Figura 2.20.	Estructura de $O(CH_2CH_2S)_2Sb[S_2P(OCH_2)_2CEt_2]$ 72 .	69
Figura 2.21.	Estructura de $O(CH_2CH_2S)_2Sb[S_2P(OCH_2)_2CEt_2]$ 72 .	70
Figura 2.22.	Síntesis de 2-cloro-1,3-ditia-estibolano 76 y diiodotelulolano 77 .	72
Figura 2.23.	Estructura molecular y esquema de numeración de 78 .	80
Figura 2.24.	Celda unitaria del compuesto 78 .	80
Figura 3.1.	Síntesis del ligante 4,6-dimetil-2-tiono-1,3,2-dioxafosfinano-2-tioato de sodio.	81
Figura 3.2.	Síntesis de oxa y tia metalocanos derivados del ligante 88 .	85
Figura 3.3.	Relación de la constante vecinal $^3J(P-O-C-C)$ para el ángulo θ , bajo condiciones de un intercambio en los enlaces exocíclicos (PS_2H).	91
Figura 3.4.	Estructura molecular de $O(CH_2CH_2S)_2Sn^rBu\{S_2P[OCH(Me)]_2CH_2\}$ 90 .	94
Figura 3.5.	Estructura molecular de $S(CH_2CH_2S)_2Sn^rBu\{S_2P[OCH(Me)]_2CH_2\}$ 91 .	96
Figura 3.6.	Estructura molecular de $S(CH_2CH_2S)_2As\{S_2P[OCH(Me)]_2CH_2\}$ 93 .	100
Figura 4.1.	Síntesis del ligante 5,5-dietil-2-oxo-1,3,2-dioxafosfinano-2-tioato de sodio 97 .	106
Figura 4.2.	Mecanismo SN_2P de la hidrólisis alcalina de 97 .	107
Figura 4.3.	Metilación de 97 .	108
Figura 4.4.	Síntesis del compuesto 100 .	109
Figura 4.5.	Síntesis de los compuestos de estaño de 101 ($R=Me$) y 102 ($R=Ph$).	109
Figura 4.6.	Esquema de fragmentación propuesto para el compuesto 100 .	111
Figura 4.7.	Patrones de coordinación tipo puente e isobidentada.	113
Figura 4.8.	Señales en RMN 1H de los metilenos del anillo dioxafosfinano de los compuestos 100-102 .	115
Figura 4.9.	Equilibrio conformacional propuesto para 101 y 102 .	116
Figura 4.10.	Conformación torcida del compuesto 100 .	116
Figura 4.11.	Estructura de 101 .	119

Figura 4.12.	Celda unitaria del compuesto 101 .	120
Figura 5.1.	Preparación del agente fosforilante O-fenil-N-fenil-fosforamidocloridato.	122
Figura 5.2.	Condensación del agente fosforilante y 5-dimetoxitritil-timidina	123
Figura 5.3.	Separación de diastereoisómeros Sp y Rp del fosforamidato de timidina 109 .	124
Figura 5.4.	Espectro de RMN ^1H del compuesto 108 .	127
Figura 5.5.	Espectro de RMN ^1H del diastereoisómero fosforamidato 109 .	128
Figura 5.6.	Espectro de RMN ^1H del diastereoisómero fosforamidato 109' .	129
Figura 5.7.	Síntesis de (Rp) y (Sp) 5'-O-(4,4-dimetoxitritil)-timidinil-3'-O-fenil-fosforotioato de sodio 103 y 103' .	132
Figura 5.8.	Espectro de RMN ^1H del diastereoisómero fosforotioato 103 .	134
Figura 5.9.	Espectro de RMN ^1H del diastereoisómero fosforotioato 103' .	135

Lista de tablas

Tabla		Página
Tabla 1.1.	$^3J(\text{POCH})$ datos en Hz para 1,3,2-dioxafosfinanos	17
Tabla 1.2	Conformación predominante en solución para arsocanos y estibocanos de acuerdo al valor R de Lambert.	23
Tabla 1.3	Distancia transanular 1,5 X---M, orden de enlace y conformación de halo, alquil o aril metalocanos.	26
Tabla 2.1.	Datos de los espectros de masas EM-IE 70 eV de los compuestos 68-73.	42
Tabla 2.2.	Datos de los espectros de infrarrojo de los compuestos 63, 64, 67 y 68-73	46
Tabla 2.3.	Desplazamientos químicos de RMN ^1H y ^{31}P compuestos 68-73 (CDCl_3 , ppm).	53
Tabla 2.4.	Constantes de acoplamiento, valor de R y ángulos de torsión para los compuestos 68, 70 y 71	55
Tabla 2.5.	Desplazamientos químicos de RMN ^{13}C compuestos 63, 68-73 (CDCl_3 , ppm).	57
Tabla 2.6.	Datos relevantes y características de la estructura molecular de 68	60
Tabla 2.7.	Datos relevantes y características de la estructura molecular de 69	61
Tabla 2.8.	Datos estructurales de ditiofosfatos de estaño	62
Tabla 2.9.	Ángulos de torsión de 68 y 69.	63
Tabla 2.10.	Datos relevantes y características de la estructura molecular de 70.	65
Tabla 2.11.	Interacción transanular endocíclica, interacción exocíclica y conformación de arsocanos derivados de ligantes ditiolato	66
Tabla 2.12.	Comparación de ángulos de torsión en arsocanos	67
Tabla 2.13.	Ángulos de torsión del anillo de seis miembros en 70.	67
Tabla 2.14.	Datos relevantes y características de la estructura molecular de 72	69
Tabla 2.15.	Interacción transanular endocíclica, interacción exocíclica y conformación de estibocanos derivados de ligantes ditiolato	70
Tabla 2.16.	Ángulos de torsión de los anillos de ocho y seis miembros	71
	72	

Tabla 2.17.	Datos de los espectros de infrarrojo de los compuestos 78-85.	75
Tabla 2.18	Desplazamientos químicos de RMN ^1H y ^{31}P compuestos 78-84 (CDCl_3 , ppm).	77
Tabla 2.19.	Desplazamientos químicos de RMN ^{13}C compuestos 78-84 (CDCl_3 , ppm)	78
Tabla 2.20.	Datos relevantes y características de la estructura molecular de 78.	80
Tabla 3.1.	Desplazamientos químicos de RMN ^1H y ^{13}C compuestos 86-87 (CDCl_3 , ppm) 88 (CD_3OD , ppm).	84
Tabla 3.2.	Datos de los espectros de masas EM-IE 70 eV de los compuestos 90-95.	86
Tabla 3.3.	Datos de los espectros de infrarrojo de los compuestos 90-95	87
Tabla 3.4.	Desplazamientos químicos de RMN ^1H y ^{31}P compuestos 90-95 (CDCl_3 , ppm).	89
Tabla 3.5.	Desplazamientos químicos de RMN ^{13}C compuestos 90-95 (CDCl_3 , ppm).	92
Tabla 3.6.	Datos relevantes y características de la estructura molecular de 90	94
Tabla 3.7.	Datos relevantes y características de la estructura molecular de 91	96
Tabla 3.8.	Angulos de torsión de 90 y 91	97
Tabla 3.9.	Angulos de torsión del anillo dioxafosfinano en 90 y 91	97
Tabla 3.10.	Datos relevantes y características de la estructura molecular de 93	100
Tabla 3.11.	Angulos de torsión de 93	101
Tabla 3.12.	Comparación de algunos datos de las estructuras de rayos X de los compuestos obtenidos.	102
Tabla 3.13.	Comparación de la interacción transanular, ordenes de enlace y conformación de los compuestos obtenidos.	104
Tabla 4.1.	Desplazamientos químicos en RMN ^1H de 96-99 (ppm).	108
Tabla 4.2.	Desplazamientos químicos en RMN ^1H de 100-102 (CDCl_3 , ppm)	114
Tabla 4.3.	Desplazamientos químicos en RMN ^{13}C de 100-102 (CDCl_3 , ppm)	117
Tabla 4.4.	Datos relevantes y características de la estructura de 101.	119
Tabla 4.5.	Angulos de torsión del compuesto 101.	120

Tabla 5.1.	Desplazamientos químicos en RMN ¹ H de 108 y diastereoisómeros 109 y 109' (CDCl ₃ , ppm)	126
Tabla 5.2.	Desplazamientos químicos en RMN ¹³ C de 108 y diastereoisómeros 109 y 109' (CDCl ₃ , ppm)	131
Tabla 5.3.	Desplazamientos químicos en RMN ¹ H de los compuestos 103 y 103' (CD ₃ OD, ppm).	133
Tabla A.1.	Datos cristalográficos y solución de la estructura para 68 y 69	174
Tabla A.2.	Coordenadas atómicas (x10 ⁴) y coeficientes equivalentes de desplazamiento isotrópico (Å ² x10 ³) para 68	175
Tabla A.3.	Coordenadas atómicas (x10 ⁴) y coeficientes equivalentes de desplazamiento isotrópico (Å ² x10 ³) para 69	176
Tabla A.4.	Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) para 68 y 69	177
Tabla A.5.	Datos cristalográficos y solución de la estructura para 70 , 72 y 78	178
Tabla A.6.	Coordenadas atómicas (x10 ⁴) y coeficientes equivalentes de desplazamiento isotrópico (Å ² x10 ³) para 70	179
Tabla A.7.	Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) para 70	180
Tabla A.8.	Coordenadas atómicas (x10 ⁴) y coeficientes equivalentes de desplazamiento isotrópico (Å ² x10 ³) para 72	181
Tabla A.9.	Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) para 72 y 78	182
Tabla A.10.	Coordenadas atómicas (x10 ⁴) y coeficientes equivalentes de desplazamiento isotrópico (Å ² x10 ³) para 78	183
Tabla A.11.	Datos cristalográficos y solución de la estructura para 90 , 91 y 93	184
Tabla A.12.	Coordenadas atómicas (x10 ⁴) y coeficientes equivalentes de desplazamiento isotrópico (Å ² x10 ³) para 90	185
Tabla A.13.	Coordenadas atómicas (x10 ⁴) y coeficientes equivalentes de desplazamiento isotrópico (Å ² x10 ³) para 91	186
Tabla A.14.	Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) para 90 y 91	187
Tabla A.15.	Coordenadas atómicas (x10 ⁴) y coeficientes equivalentes de desplazamiento isotrópico (Å ² x10 ³) para 93	188
Tabla A.16.	Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) para 93	189
Tabla A.17.	Datos cristalográficos y solución de la estructura para 101	190
Tabla A.18.	Coordenadas atómicas (x10 ⁴) y coeficientes equivalentes de desplazamiento isotrópico (Å ² x10 ³) para 101	191
Tabla A.19.	Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) para 101	191

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that proper record-keeping is essential for ensuring transparency and accountability in financial operations.

2. The second part of the document outlines the various methods and techniques used to collect and analyze data. It highlights the need for consistent and reliable data collection processes to support informed decision-making.

3. The third part of the document focuses on the analysis and interpretation of the collected data. It discusses the various statistical and analytical tools used to identify trends, patterns, and anomalies in the data.

4. The fourth part of the document discusses the importance of communication and reporting in the context of data analysis. It emphasizes the need for clear and concise reports that effectively convey the findings and insights derived from the data.

5. The fifth part of the document discusses the role of technology in modern data analysis. It highlights the various software tools and platforms used to streamline data collection, analysis, and reporting processes.

6. The sixth part of the document discusses the importance of data security and privacy. It emphasizes the need for robust security measures to protect sensitive data from unauthorized access and disclosure.

7. The seventh part of the document discusses the importance of data governance and compliance. It highlights the need for clear policies and procedures to ensure that data is collected, stored, and used in a manner that complies with relevant laws and regulations.

8. The eighth part of the document discusses the importance of data quality and accuracy. It emphasizes the need for rigorous data validation and quality control processes to ensure that the data used for analysis is reliable and accurate.

9. The ninth part of the document discusses the importance of data integration and interoperability. It highlights the need for seamless data exchange and integration between different systems and platforms to support comprehensive data analysis.

10. The tenth part of the document discusses the importance of data-driven decision-making. It emphasizes the need for organizations to leverage the insights derived from data analysis to inform their strategic and operational decisions.

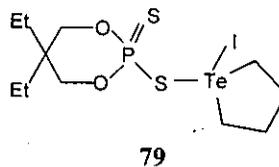
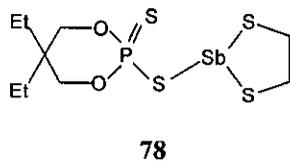
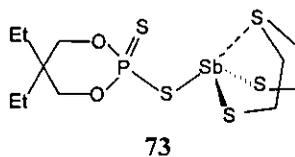
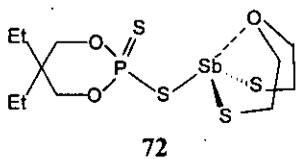
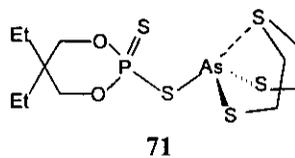
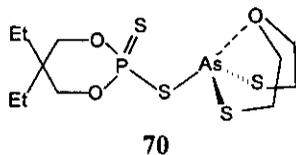
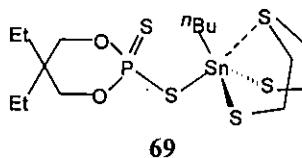
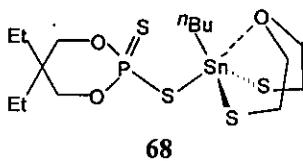
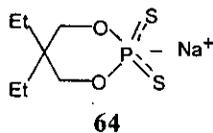
Lista de abreviaturas

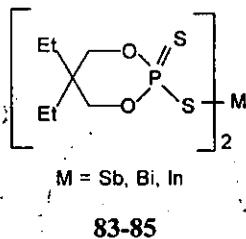
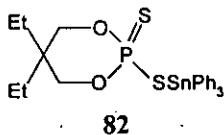
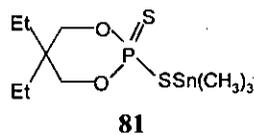
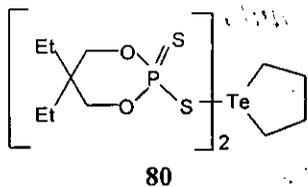
Å	angstroms
ac	anticlinal
BB	bote-bote
BS	bote-silla
Cy	ciclohexilo
d	débil
dd	doble de dobles
ddd	doble de doble de dobles
DMT	4,4-dimetoxitritilo
DP	diplanar
dt	doble de tripletes
EM-IE	espectros de masas-impacto electrónico
f	fuerte
g	gramos
Hal	halógeno
HOMO	orbital molecular ocupado de mas alta energía
Hz	Hertz
IR	infrarrojo
<i>J</i>	constante de acoplamiento
<i>J</i> (AP)	constante de acoplamiento protón A con fósforo
<i>J</i> (BP)	constante de acoplamiento protón B con fósforo
L	ligante
LUMO	orbital molecular desocupado de más baja energía
M	metal
m	multiplete
m	media
MHz	megahertz
ml	mililitros
MP	monoplanar
M---X	enlace secundario
nm	nanómetros
<i>oe</i>	orden de enlace
p.f.	punto de fusión
Ph	fenilo
pH	potencial de hidrógeno
ppm	partes por millón
R	valor de Lambert
RMN	resonancia magnética nuclear

s	singulete
sa	señal ancha
sc	sinclinal
S-S	silla-silla
t	triplete
T	timina
TMS	tetrametilsilano
$\Delta\delta$	diferencia de desplazamiento químico
δ	desplazamiento químico
ν_{asim}	vibración asimétrica
ν_{sim}	vibración simétrica
θ	ángulo diedro
σ	plano de simetría
σ^*	orbital de antienlace
σ	orbital de enlace
ψ	ángulo de torsión
ψ	pseudo
\sum_{cov}	suma de radios covalentes
\sum_{vdw}	suma de radios de van der Waals

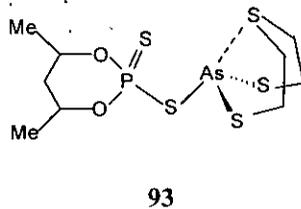
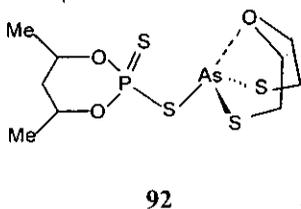
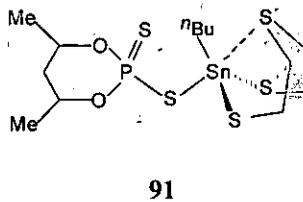
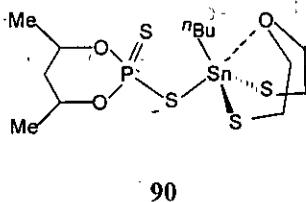
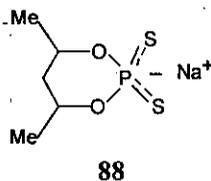
Compuestos obtenidos

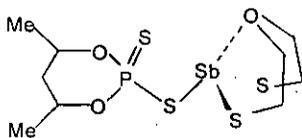
Primera serie



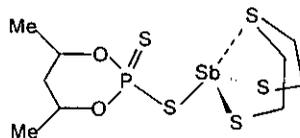


Segunda serie



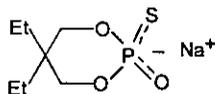


94

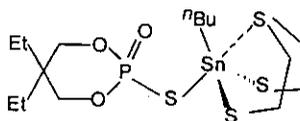


95

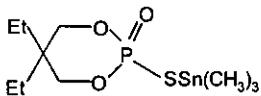
Tercera serie



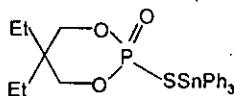
97



100

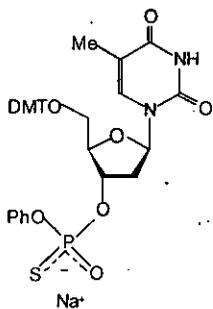


101



102

Cuarta serie



Rp y Sp 103

L_2Hg_2

110

LAg

111

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions.

2. It also emphasizes the need for regular audits to ensure the integrity of the financial data.

3.

4. The following table provides a summary of the key findings from the audit.

5. The audit identified several areas where the company's internal controls are weak.

6. These weaknesses include a lack of segregation of duties and inadequate documentation.

7. The company should implement the following measures to address these issues:

8. First, management should assign different responsibilities to different employees.

9.

10.

11. Second, all transactions should be properly documented and supported by receipts.

12.

13. Finally, the company should conduct regular internal audits to monitor compliance with these controls.

14.

15.

16.

17. The company's management is responsible for ensuring that these recommendations are implemented.

18.

19. The audit was conducted by the external auditor, who is not responsible for the company's internal controls.

20.

21.

Resumen

En este trabajo se describen los resultados de la síntesis y estudio conformacional de cuatro series de compuestos metalorgánicos representativos, dos de las cuales fueron obtenidas por la reacción de los ligantes ditiofosfatos cíclicos (5,5-dietil-2-tiono-1,3,2-dioxafosfinano-2-tioato de sodio) y (4,6-dimetil-2-tiono-1,3,2-dioxafosfinano-2-tioato de sodio) con seis metalocanos $X(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{MYY}'$ ($X = \text{O}, \text{S}$; $M = \text{Sn}, \text{As}, \text{Sb}$; $Y = \text{Cl}$; $Y' = \text{tBu}$ o par de electrones libres), que proporcionó doce productos para la primera y segunda serie respectivamente. Todos los compuestos fueron caracterizados por análisis elemental, EM-IE, RMN de ^1H , ^{13}C , ^{31}P ^{119}Sn y algunos de ellos por difracción de rayos X.

Por estudios de RMN se determinó que los compuestos de la primera serie, manifestaron en solución un equilibrio conformacional con igual población de conformeros silla del anillo dioxafosfinano, mientras que uno de los derivados de arsénico existe predominantemente en una de las dos formas silla. La segunda serie de compuestos mostraron la conformación silla del anillo. Para ambas series los anillos heterocíclicos de ocho miembros mostraron en solución, un equilibrio conformacional entre los dos enantiómeros bote-silla y silla-silla.

La estructura molecular por difracción de rayos X de ocho compuestos indicaron una conformación silla del anillo dioxafosfinano, con el anillo metalocano sobre el átomo de azufre axialmente orientado. El anillo de ocho miembros mostró para los compuestos la conformación bote-silla. Solamente un derivado oxaarsocano presenta dos conformaciones en el mismo cristal, una conformación silla-silla y la conformación silla-planar. Los compuestos de arsénico y estaño

manifestaron un comportamiento monomérico, mientras que los derivados de antimonio fueron poliméricos.

La tercera serie de compuestos fueron obtenidos por la reacción del monotiofosfato (5,5-dietil-2-oxo-1,3,2-dioxafosfinano-2-tioato de sodio) con el cloro-tia-estanocano y con cloro-trimetil y trifenil-estaño. Uno de ellos presentó en solución una conformación torcida del anillo dioxafosfinano, mientras que los demás favorecieron preferentemente una de las dos formas silla. Los estudios de IR y EM mostraron que el metal se encuentra unido a ambos átomos calcógenos con un comportamiento polimérico, lo cual fue confirmado por la estructura de rayos X de uno de los compuestos.

Adicionalmente, fueron preparados los compuestos (Rp) y (Sp) 5'-O-(4,4'-dimetoxitritil)-timidinil-3'-O-fenil-fosforotioato de mercurio y plata.

Abstract

In this work, the results of the synthesis and conformational studies of four series of metal organic representative compounds are described. Two of them were obtained by the reaction of cyclic dithiophosphates ligands (5,5-diethyl-2-thiono-1,3,2-dioxaphosphinane-2-thioato of sodium) and (4,4-dimethyl-2-thiono-1,3,2-dioxaphosphinane-2-thioato of sodium) with six metallocanes of type $X(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{MYY}'$ ($X = \text{O}, \text{S}$; $\text{M} = \text{Sn}, \text{As}, \text{Sb}$; $\text{Y} = \text{Cl}$; $\text{Y}' = \text{}^n\text{Bu}$ or lone pair), that provided twelve products for each series respectively. All the compounds were characterized with elemental analysis, IR, IE-MS, ^1H , ^{13}C , ^{31}P ^{119}Sn NMR and by X ray diffraction in some of them.

By NMR studies we determined that in solution, the first series of compounds exhibited a conformational equilibria between an equal population of chair conformers of the dioxaphosphinane ring, whereas an arsenic derivative predominantly exists, in one of the two chair conformations. The second series of the compounds showed the chair conformation. For both series, the heterocyclic ring, of eight members showed in solution the conformational equilibria between both enantiomers of a boat-chair and the chair-chair conformation in solution.

The molecular structure by X ray diffraction of eight compounds indicates, a chair conformation for the dioxaphosphinane ring, with the metallocane ring on the sulfur atom oriented axially. The eight members ring showed a conformation boat-chair for the compounds. Only one oxa-arsocane derivative exhibited two conformations in the same crystal, a chair-chair and the chair-planar conformation.

The arsenic and tin compounds showed a monomeric behavior, nevertheless the antimony derivatives were polymeric.

The third series of compounds were obtained by the reaction of cyclic monothiophosphate (5,5-diethyl-2-oxo-1,3,2-dioxaphosphinane-2-thioato of sodium) with thia-stannocane chloride, with trimethyl and triphenyl tin chloride. In solution one of these showed a twist conformation for the dioxaphosphinane ring, whereas the others preferred one of the two chair forms exclusively. The IR and MS showed that the metal is bonded to both chalcogens atoms with a polymeric behavior, which is confirmed by the X ray structure of one of the compounds.

Additionally, the compounds (Rp) and (Sp) 5'-O-(4,4'-dimethoxytrityl)-thymidinyl-3'-O-phenyl-phosphorothioate of mercury and silver were prepared.

Introducción

La química de compuestos metalorgánicos representativos derivados de ditiofosfatos y monotiofosfatos representa un campo de investigación de gran interés debido a la alta diversidad estructural que pueden presentar, resultado tanto de la habilidad de estos ligantes organofosforados para exhibir un amplio espectro de patrones de coordinación que involucran a ambos átomos calcógenos en múltiples interacciones con el metal, así como de la tendencia del metal a incrementar su número de coordinación, lo cual puede ser influenciado por la naturaleza de los ligantes ditio o monotiofosforados, la naturaleza de los grupos orgánicos sobre el átomo de fósforo y la de los sustituyentes sobre el elemento representativo. Estos compuestos son de interés químico para definir problemas tales como comportamiento químico, forma de coordinación, influencia del heteroátomo en el fragmento P(X)SM, tautomerismo, conjugación, estereoquímica, etc. [1-6].

La importancia de los compuestos organofosforados se relaciona además a sus usos prácticos, así como los S-trimetilsilil-dialquil-ditiofosfatos y tetratiofosfatos, los bis(trimetilsilil y estanoil) tritiofosfonatos utilizados como reactivos de intercambio de azufre en compuestos carbonílicos y como intermediarios para la síntesis de compuestos heterocíclicos organotiofosforados [7-11], los compuestos triorganoestanoil-ditiofosfatos y tetratiofosfatos, así como los ditiofosfatos derivados de As(III) y Sb(III), que son usados como insecticidas, agentes antitumorales, reactivos analíticos, aditivos para lubricantes y como regeneradores de catalizadores del cracking [12-15].

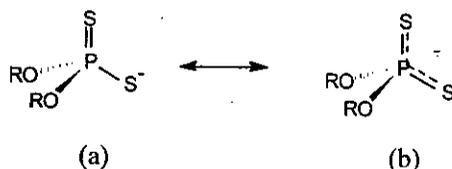
Capítulo 1

Antecedentes

1.1. Ditioposfosatos y Monotiosfosatos

La tendencia de los ligantes ditioposfosatos RO_2PS_2^- , y monotiosfosatos RO_2PSO^- por los átomos metálicos ha sido demostrada por la determinación estructural de una gran variedad de derivados con metales de transición y representativos, encontrando desde estructuras monoméricas, diméricas e incluso asociaciones poliméricas supramoleculares. Además, la potencialidad de los monotiosfosatos de enlazarse a través del átomo de oxígeno o a través de azufre al centro metálico, amplía aún más la diversidad de esta clase de compuestos [1-6].

Los ditioposfosatos aniónicos pueden ser descritos por las estructuras resonantes (a) y (b) [1].

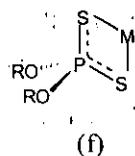
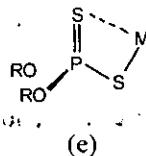
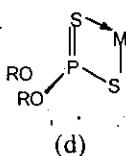
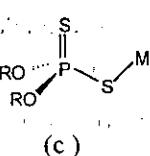


Cualquiera de ellas puede predominar en ciertos casos. Así por ejemplo, metales blandos tienden a interactuar con la forma resonante (a) y metales duros con el híbrido (b). Al interactuar con (a), lo hacen en forma primaria es decir, enlace

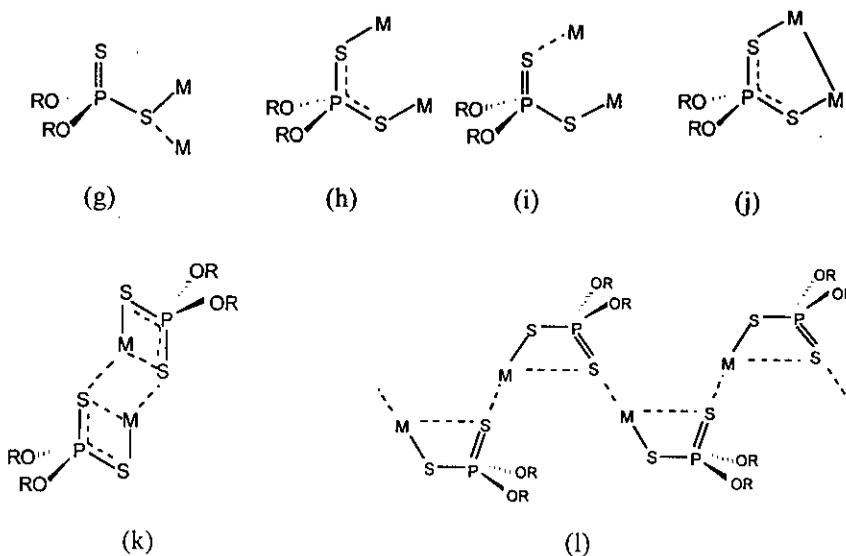
¹ También denominados fosforoditioatos y fosfortioatos, ref [1]

covalente metal-azufre. En estos casos el segundo átomo de azufre no participa en la interacción con el metal y mantiene el carácter de enlace doble dando lugar a la coordinación monodentada (patrón c), o puede participar en un enlace dativo (patrón d) o bien en una interacción secundaria con el metal (patrón e), dando lugar a la coordinación anisobidentada, esta segunda conexión metal-azufre puede afectar parcialmente el carácter del enlace doble P=S. En la coordinación anisobidentada (patrón d) la longitud del enlace dativo S→M es del mismo orden de magnitud pero mas grande que la del enlace covalente S-M. En la coordinación anisobidentada (patrón e) hay una interacción secundaria S---M que se refleja en la distancia interatómica intermedia entre la suma de los radios covalentes del metal y el azufre y la suma de los radios de van der Waals de los mismos átomos. Lo que también puede ser descrito como "interacción semienlazante". Estas interacciones pueden cubrir un amplio intervalo de distancias interatómicas S---M las que algunas veces son difíciles de definir, debido a que los radios de van der Waals no suelen estar definidos exactamente.

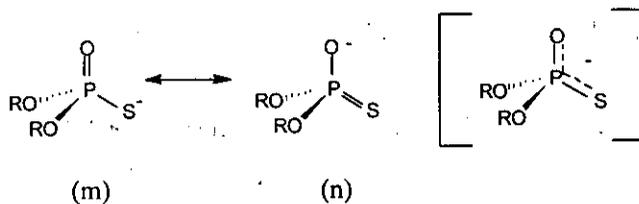
Se ha visto que metales duros prefieren al híbrido (b), la interacción metal ligante exhibe un carácter iónico mas pronunciado conduciendo a una coordinación isobidentada (f) en la cual la longitud de enlace M-S es cercana al enlace covalente normal. En este caso el enlace P-S es también cercano al correspondiente de la deslocalización de la carga negativa sobre el sistema S-P-S.



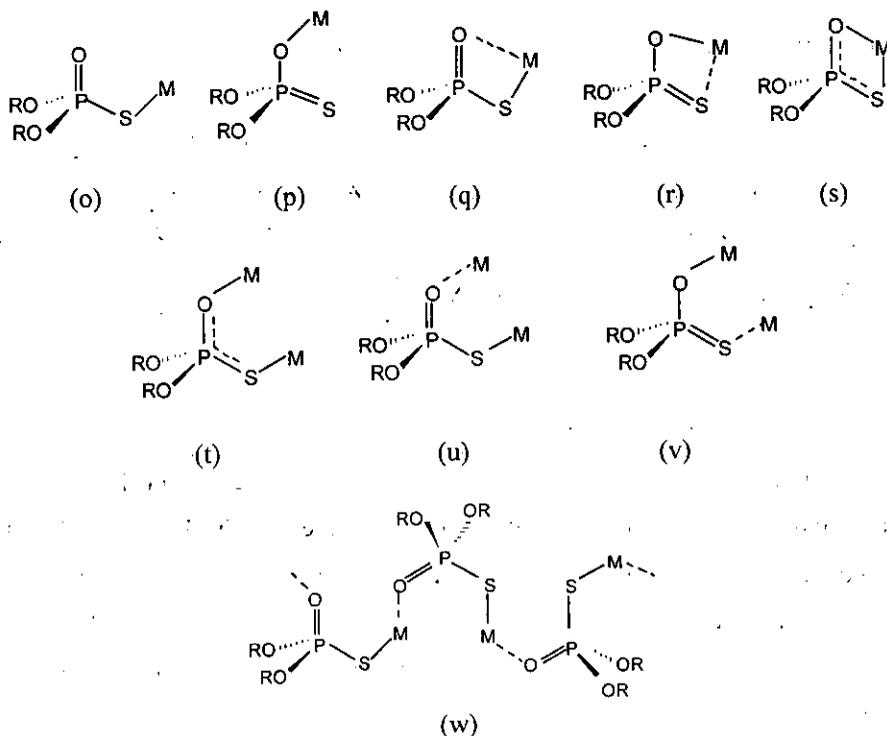
En todos los casos citados, el ligante se une sólo a un átomo metálico y estas formas de coordinación son llamadas monometálicas monoconectivas o biconectivas, de acuerdo al número de interacciones metal-ligante. En muchos casos la capacidad donadora del ligante y la aceptora del metal no son agotadas, dando lugar a interacciones intermoleculares, o bien a que dos o más metales se unan a un ligante (patrones **g**, **h**, **i**, **j**) dando lugar a sistemas bimetalicos biconectivos o a que un metal se enlace a varios ligantes dando lugar a situaciones polimetálicas policonectivas (**k**, **l**).



En contraste con los derivados metálicos de ligantes ditioposfatos existen, comparativamente, pocas investigaciones sobre derivados de ligantes monotiofosfatos [2-3]. El correspondiente anión $[(RO)_2PSO]^-$ (**m**) y (**n**) es un nucleófilo ambidentado y puede exhibir coordinación primaria a través del átomo de azufre (**o**) o bien del oxígeno (**p**), dependiendo del carácter ácido blando o duro del átomo metálico.

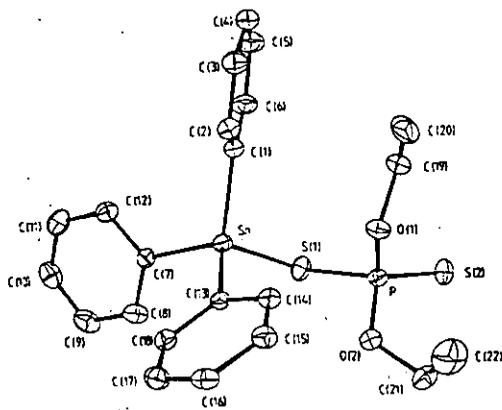


Este tipo de ligantes puede exhibir, al igual que los ditioposfatos, la coordinación monometálica monoconectiva, monodentada (o) y (p), la monometálica biconectiva, anisobidentada (q) y (r) o isobidentada (s) o bien presentar patrones que forman puentes como la bimetálica biconectiva (t, u, v) o polimetálica policonectiva (w).

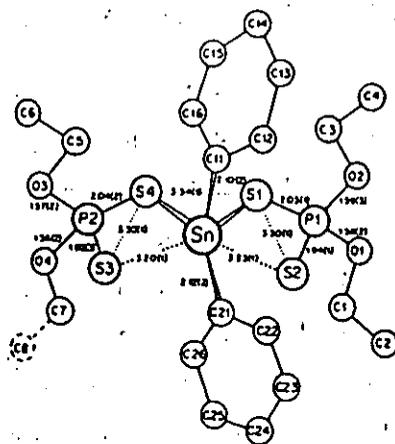


1.1.1. Ditiofosfatos metálicos del grupo 14 (Ge, Sn, Pb).

Los dialquilditiofosfatos de Ge(IV) y Sn(IV) suelen ser de naturaleza monomérica, mientras que, los derivados de Pb(IV) presentan la tendencia a las asociaciones supramoleculares [1]. Los derivados de germanio, exhiben en los casos investigados [16-18], la coordinación monodentada (monometálica monoconectiva). Los derivados de estaño (IV) [1], exhiben una amplia variedad de estructuras químicas en estado sólido. En la mayoría de los casos exhiben una coordinación anisobidentada o isobidentada excepto $\text{Ph}_3\text{SnS}_2\text{P}(\text{OEt})_2$ **1** [19], que es el primer ejemplo de un compuesto con una coordinación monodentada en estaño. Han sido identificadas dos tipos de estructuras para $\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2]_2$ [20-21], una asimétrica con el ligante anisobidentado ($\text{R} = \text{Et}$) y otra simétrica con el ligante isobidentado ($\text{R} = i\text{Pr}$) **2**, en el primer caso presenta una coordinación intermedia entre un tetraedro distorsionado y un octaedro, mientras que en el segundo corresponde a un octaedro (centrosimétrico).



1

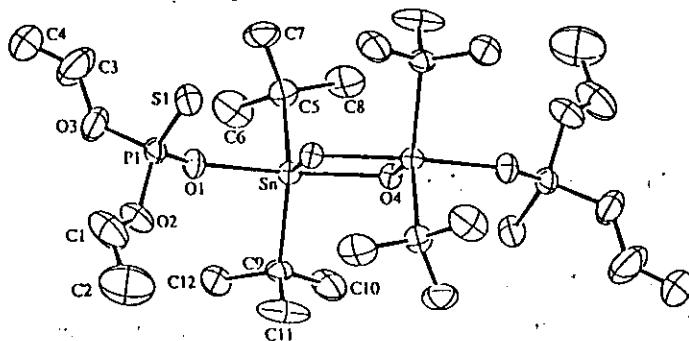


2

1.1.2. Ditioposfosatos metálicos del grupo 15 (As, Sb, Bi).

Los compuestos derivados de elementos representativos pesados del grupo 15 (Arsénico, Antimonio y Bismuto) con ligantes diorganoditioposfosatos y fosfinatos exhiben una diversidad química amplia en sus estructuras en estado sólido [6]. Por ejemplo, derivados tris-(diorganoditioposfosatos) de antimonio (III) y bismuto (III) exhiben un comportamiento de quelatación monometálico biconectivo, en la mayoría de los casos el ligante se coordina de manera anisobidentada. La distorsión en la coordinación poliédrica (octaédrica en la mayoría de los casos) puede explicarse debido a la participación estereoquímica del par libre de electrones. Los bisorganoditioposfosatos $\text{PhM}[\text{S}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2]_2$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) **3** [22] se comportan como quelatos con una coordinación anisobidentada del ligante, los cuatro átomos de azufre del ligante forman un plano cuadrado basal y el par libre de electrones ocupa la posición *trans*. Los compuestos de antimonio son generalmente de naturaleza dimerica o polimérica, las asociaciones intermoleculares son debidas a quelatación y

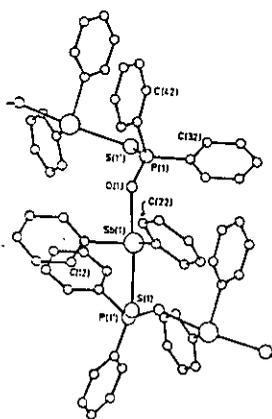
a través del átomo de oxígeno, de manera monometálica monoconectiva. Estudios por espectroscopía Mössbauer, resonancia magnética nuclear e infrarrojo de un gran número de complejos de estaño revelan que en los $R_3SnOSP(O^iPr)_2$ ($R = Me$ o Ph) [26, 27], el metal presenta estructuras tetracoordinadas enlazadas a través de oxígeno, sin embargo, en $R_3Sn[OSP(OR')_2]$ ($R = Me, Bu, Ph, Bz$ y $R' = Me, Et, ^iPr, Ph$) [28] a excepción de tribencil-estaño todos los derivados presentan una coordinación mayor que cuatro. Mientras que, derivados del tipo $R_2Sn[OSP(OR')_2]_2$ ($R, R' = Me, Et, ^nBu, Ph$) [28] muestran que el átomo de estaño es hexacoordinado con una coordinación puente del ligante enlazado a través del átomo de oxígeno. Adicionalmente, por estudios de resonancia magnética nuclear de $RAs[SOP(OR')_2]_2$ y $R_2AsSOP(OR')_2$ ($R = Me, Et$ y $R' = Et, ^nPr, ^iPr$) [29] se conoce que presentan un comportamiento monomérico (monometálico monoconectivo) enlazados a través del átomo de azufre.



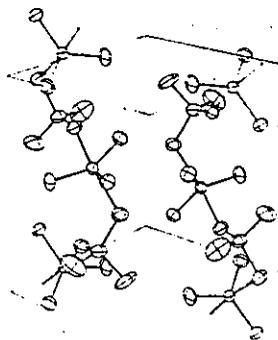
4

En monotiofosfinatos metálicos, puede apreciarse una mayor diversidad estructural $Ph_2SbOSPPH_2$ 5 [30], $Me_3SnOSPMe_2$ 6 [31], $Me_2Sn(OSPPH_2)_2$ [32] y

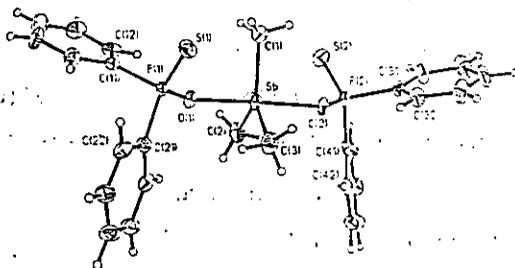
$\text{Ph}_2\text{TIOSPPh}_2$ [33] presentan una coordinación en forma de puente a través de ambos átomos calcógenos dando lugar a cadenas supramoleculares. Mientras que, en $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}[\text{OSPPh}_2]$ [34], $\text{Me}_4\text{SbOSPMe}_2$ [35], $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{OSPPh}_2)_2$ [36] y $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{OSPEt}_2)_2$ [32] son monoméricas (monometálicas monoconectivas) y el ligante se coordina solo a través del átomo de oxígeno. Sin embargo, en $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{AuOSPPh}_2]_2$ [37] lo hace a través del átomo de azufre. La estructura de $\text{Sb}(\text{OSPCy})_3$ [38] es también monomérica pero del tipo monometálica biconectiva, en donde ambos átomos de oxígeno y azufre se unen al átomo central (el azufre vía una interacción secundaria), mientras que, los compuestos $\text{Sb}(\text{OSPPh}_2)_3$ [38] y $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{OSPPh}_2)(-\text{OH})]_2$ [39] presentan un comportamiento dimérico con asociaciones intermoleculares, el primero a través del átomo de azufre y el segundo a través del oxígeno.



5



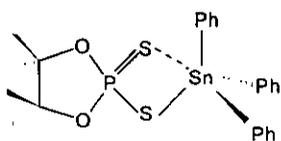
6



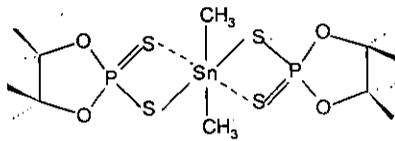
7

1.1.4. Ditioposfatos cíclicos.

En la última década se han realizado estudios sobre ligantes O,O'-alquilén-ditioposfatos, los cuales incorporan anillos de cinco o seis miembros como los 1,3,2-dioxafosfolanos o dioxafosfinanos² [40], con el fin de analizar el efecto del tamaño del anillo y la naturaleza de los sustituyentes sobre los modos de coordinación. Dos estructuras de 2,2-ditio-1,3,2-dioxafosfolanos derivado de Sn(IV) son conocidas: Ph₃SnS₂P(OCMe₂)₂ **8** [41], Me₂Sn[S₂P(OCMe₂)₂]₂ **9** [42] ambas presentan una coordinación de tipo anisobidentada. La primera muestra una geometría intermedia entre un tetraedro y una bipirámide trigonal, mientras que, la segunda corresponde a un octaedro.



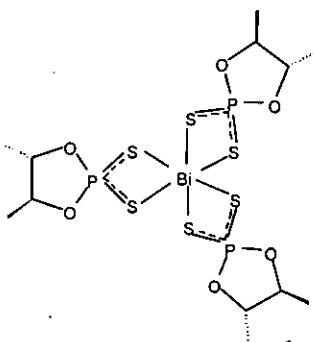
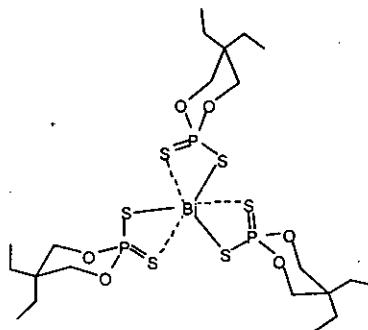
8



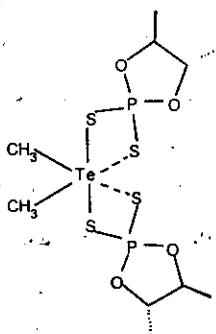
9

² Los dioxafosfinanos eran anteriormente llamados dioxafosforinanos, ref. 40

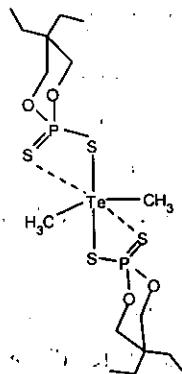
En el ditiofosfato cíclico $\text{Bi}[\text{S}_2\text{P}(\text{OCHMe})_2]_3$ **10** [43] la quelatación del ligante es casi simétrica es decir de naturaleza isobidentada, que es uno de los pocos ejemplos de este tipo de coordinación en bismuto, siendo indicativo de la inactividad estereoquímica del par libre de electrones como consecuencia de las propiedades del ligante, ya que ditiofosfatos no cíclicos así como $\text{Bi}[\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2)_2\text{CEt}_2]_3$ **11** [43] muestran un comportamiento de tipo anisobidentado. En ambos casos la geometría en torno al metal es de un octaedro, sin embargo en el caso de **11** esta geometría se presenta altamente distorsionada resultado posiblemente de la participación estereoquímica del par libre de electrones. En esta última, el anillo muestra la conformación silla con el bismuto sobre el átomo de azufre en posición axial.

**10****11**

Dos estructuras de dimetilteluro-alquilén ditiofosfato $\text{Me}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{P}(\text{OCHMe})_2]_2$ **12** y $\text{Me}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2)_2\text{CEt}_2]_2$ **13** [44], muestran en torno al metal la estructura de caballete típica de compuestos de telurio IV y una coordinación de tipo anisobidentada. El anillo dioxafosfinano presenta una conformación silla con el átomo de telurio sobre la posición axial, sin embargo, los espectros de RMN de este compuesto sugiere que este ditiofosfato puede estar fluctuando en solución y/o que hay un rápido intercambio de los átomos de azufre.



12



13

Estudios por resonancia magnética nuclear de Tris-alkilénditiofosfatos (dioxafosfolanos y dioxafosfinanos) de arsénico, antimonio y bismuto [45], sugieren que todos los derivados presentan estructuras quelatadas con el ligante isobidentado.

1.2. Sistemas 1,3,2-dioxafosfinanos

Es importante hacer notar que en los estudios sobre derivados metálicos de sistemas ditiofosfatos cíclicos del tipo dioxafosfinanos, no se ha hecho énfasis en la influencia de los efectos estéricos y estereoelectrónicos sobre la preferencia axial o ecuatorial de los sustituentes sobre el fósforo o sobre los sustituyentes del anillo, ni en relación a la población en solución de los conformeros silla, bote o torcida, mientras que estos han sido ampliamente estudiados en compuestos orgánicos [46-47]. La presencia de los heteroátomos oxígeno y fósforo en el anillo de seis miembros, en comparación con el ciclohexano, introducen interacciones que involucran a los enlaces polares y pares libres de electrones, además presentan diferentes longitudes de enlace, así como los sustituyentes sobre el anillo afectan la energía conformacional del sistema. En dioxafosfinanos tetracoordinados se involucra el enlace polar $P=X$ ($X = O, S$); la figura 1.1 muestra la disposición de los pares de electrones libres del oxígeno del anillo que es representado con hibridación sp^2 , esta hibridación es asumida y alguna veces justificada por el ángulo de enlace C-O-P cercano a 120° encontrado en estos anillos. La fuerza de enlace dipolo, junto con los orbitales de enlace y antienlace asociados a $P=O$ determinan si **14** ($Z = axial$) o **15** ($Z = ecuatorial$) es más estable. Los efectos estereoelectrónicos son menos dominantes en estos sistemas comparados con sus análogos de fósforo tricoordinado [48]

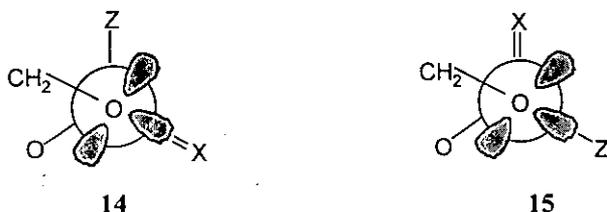
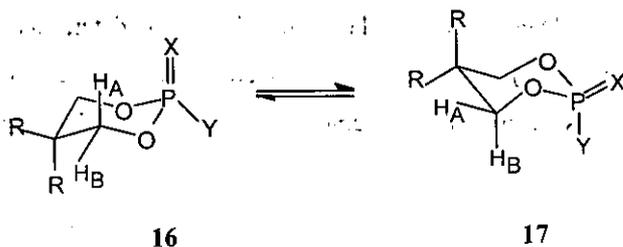


Figura 1.1. Disposición de pares electrónicos del oxígeno en anillos dioxafosfinanos

El equilibrio conformacional potencial silla - silla invertida que presentan los anillos dioxafosfinanos puede ser ilustrado por **16** y **17**, sin embargo, las conformaciones bote y torcida también pueden ser consideradas. En **16** H_A está en una relación geométrica *gauche* con respecto al fósforo (P-O-C- H_A , ca. 60°), mientras H_B es *trans* (P-O-C- H_B , ca. 180°), la conversión conduce a la silla invertida **17** con una relación geométrica opuesta para los protones H_A y H_B . La espectroscopia de resonancia magnética nuclear es una herramienta poderosa en el análisis conformacional de sistemas 1,3,2-dioxafosfinanos y en general, en compuestos organofosforados en solución. El acoplamiento hidrógeno-fósforo a través de uno, dos, tres y cuatro enlaces ha sido demostrado y es sensible a la disposición geométrica entre sus átomos. La caracterización de las conformaciones silla o bote/torcido de conformeros individuales y el análisis del equilibrio conformacional se basa en la dependencia del ángulo diedro entre los enlaces P-O-C-H y los valores de las constantes de acoplamiento $^3J(\text{PH})$ las cuales son afectadas por la naturaleza del sustituyente X y Y y la configuración del átomo de fósforo [46-47].



Esta dependencia es análoga a la relación de Karplus observada en constantes de acoplamiento vecinal hidrógeno-hidrógeno $^3J(\text{HH})$ y están basadas en las ecuaciones para $^3J(\text{POCH})$ en fosfatos, esquematizadas en la figura 1.2 [47].

$${}^3J(\text{POCH}) = 18.1 \cos^2 \theta \text{ PH} - 4.8 \cos \theta \text{ PH}$$

$${}^3J(\text{POCH}) = 15.3 \cos^2 \theta \text{ PH} - 6.1 \cos \theta \text{ PH} + 1.6$$

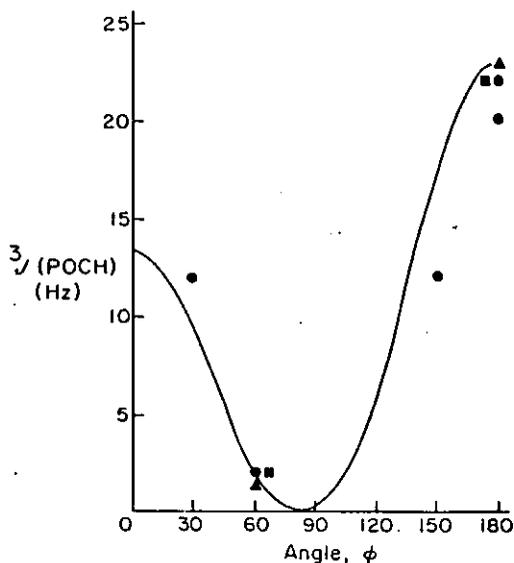
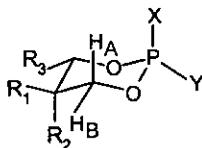


Figura 1.2. Relación de Karplus en ${}^3J(\text{POCH})$.

La tabla 1.1. muestra las constantes de acoplamiento vecinal $J(\text{AP})$ y $J(\text{BP})$ para sistemas dioxafosfinanos tetracovalentes, los cuales son altamente inclinadas hacia la población del conformero anancomérico. La dependencia del ángulo diedro de los acoplamientos es evidente [$J(\text{AP}) < J(\text{BP})$]. En numerosos 5,5-disustituidos-2-oxa- y (2-tio)-1,3,2,-dioxafosfinanos, con una amplia variedad de sustituyentes sobre el fósforo y un amplio rango de valores de K_{eq} , permiten proponer que la suma de $J(\text{AP})$ y $J(\text{BP})$, permanece invariable aunque las constantes de acoplamiento individuales puedan sufrir fuertes perturbaciones debido al efecto de la polaridad de los disolventes [49]. Como puede observarse, en la tabla 1.1 esta suma se incrementa

con la electronegatividad ($Y = \text{Cl}$), asimismo, un significativo incremento se puede observar con el remplazo de $\text{P}=\text{O}$ por $\text{P}=\text{S}$.

Tabla 1.1. $^3J(\text{POCH})$ datos en Hz para 1,3,2-dioxafosfinos



R_1	R_2	R_3	X	Y	$^3J(\text{AP})$	$^3J(\text{BP})$	suma	ref
Me	Me	^t Pr	PhO	O	1.4	25.7	27.1	50
Ph	H	H	PhO	O	1.4	22.8	24.2	51
Me	Me	H	PhO	O	1.7	22.5	24.2	52
^t Bu	H	H	MeO	O	1.1	22.8	23.9	53
H	H	Me	MeO	O	1.4	23.1	24.5	54
H	H	Me	MeS	O	2.3	20.5	22.8	55
H	H	Me	Me	O	2.7	19.8	22.5	54
H	H	Me	Ph ₂ P	O	2.3	21.2	23.5	56
$(\text{CH}_2)_5$	(R_1, R_3)		p-NO ₂ C ₆ H ₄ O	O	1.0	24.6	25.6	57
^t Bu	H	H	O	Me ₂ N	2.3	21.4	23.7	58
H	H	Me	O	Me ₂ N	2.4	22.8	25.2	54
^t Bu	H	H	O	Ph	2.0	20.0	22.0	59
^t Bu	H	H	O	Me	3.0	20.0	23.0	59
H	H	Me	O	Me	2.9	20.0	22.9	54
^t Bu	H	H	O	^t Bu	2.0	18.8	20.8	59
Me	Me	^t Pr	Cl	O	3.3	30.3	33.6	50
Me	Me	H	Cl	O	2.9	28.5	31.4	52
^t Bu	H	H	MeO	S	2.3	21.9	24.2	53
Me	Me	^t Pr	PhO	S	2.2	25.8	28.0	50
Me	Me	H	PhO	S	3.3	22.9	26.2	60
^t Bu	H	H	S	Me ₂ N	3.9	24.8	28.7	58
Me	Me	H	Cl	S	3.8	29.1	32.9	60
H	H	Me	Cl	S	4.4	29.3	33.7	61
Me	Me	^t Pr	Cl	S	4.5	31.1	35.6	50

Tabla tomada de la ref. 46

La preferencia a favorecer al conformero 17 por grupos electroattractores en la posición axial, es racionalizado sobre las bases de una mayor estabilización ($n-\sigma^*$) involucrando los orbitales 2p de los oxígenos del anillo y el sustituyente disponible sólo cuando está en posición *axial* (efecto anomérico)³. Asimismo, se ha propuesto que la interacción repulsiva entre los pares de electrones libres del oxígeno del grupo fosforilo y los de los átomos de oxígeno del anillo, es otro factor que favorece a 14 con respecto a 15 [62]. Otros estudios han reforzado el entendimiento del efecto anomérico en términos de una influencia dominante de estabilización hiperconjugativa de ($n-\sigma^*$), empleando cálculos ab initio MO para la serie de CH_2XH ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ y Te) para los cuales la conformación *gauche* es favorecida [63]. El enlace $\text{P}=\text{X}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) tiene una influencia importante sobre la conformación 2-Z-2-oxo-1,3,2-dioxafosfinanos, en la cual, las interacciones estéricas desestabilizan la conformación 16 en favor de la 17 [62]. La basicidad relativa del enlace $\text{P}=\text{O}$ *axial* o *ecuatorial* puede ser entendida en términos del enlace dipolo, el cual, es generalmente menor cuando $\text{P}=\text{O}$ esta en posición ecuatorial, lo cual es indicativo de una mejor retrodonación entre el oxígeno π y el fósforo [62, 64].

³ El efecto anomérico es definido como la preferencia de la posición *synclinal* (*gauche*) sobre la *antiperiplanar* (*anti*) en el segmento $\text{R}-\text{X}-\text{A}-\text{Y}$, donde A es un elemento de electronegatividad intermedia (C, P, S); Y denota un átomo más electronegativo que A (O, N o halógeno), X denota un elemento el cual posee un par de electrones libres y R (C, H) Ref. [65].

1.3. 1-oxa-4,6-ditia-y 1,3,6-tritia-metalocanos⁴

Los 1-oxa-4,6-ditia-y 1,3,6-tritia-metalocanos del tipo de la figura 1.3, poseen una fuerte interacción transanular 1,5 (M---X) a través de un átomo aceptor de electrones M (ácido de Lewis) (Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi) y un átomo donador X (O, S, N) [67-91].

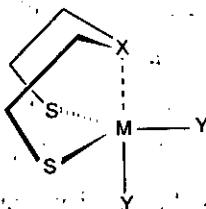


Figura 1.3. estructura general de 1-oxa-4,6-ditia-y 1,3,6-tritia-metalocanos

Los homociclos de ocho miembros (ciclooctanos) manifiestan una tensión a través de la repulsión transanular 1,5 entre los átomos de hidrógeno de los metilenos, mientras que, en los metalocanos la interacción transanular 1,5 M---X estabiliza la molécula, de igual forma la tensión de Pitzer favorece a los heterociclos metálicos ya que en los homociclos los grupos metilénicos generan mayor impedimento y variación en los ángulos de torsión anticlinales, no así para los metalocanos al remplazar dos metilenos por átomos de azufre más favorables. Un tercer efecto estabilizante frente a los homociclos es el decremento de la tensión de Baeyer, que se relaciona con un decremento del ángulo de enlace del heterociclo 110° con respecto al homociclo que tiene un valor medio de 116.5° , el cual no se desvía considerablemente del valor estándar de 112° [68].

⁴ El término metalocano, es dado en base a los sistemas anulares del Chemical Abstracts y se fundamenta en el sistema de Hantzsch-Widman empleando el sufijo *ocano* que indica el anillo de ocho miembros. Ref. [66].

La interacción transanular 1,5 entre el M y X puede describirse como un enlace secundario, este tipo de enlace se presentan en el intervalo del enlace covalente normal y la suma de los radios de van der Waals⁵ [92], lo cual conduce a un incremento del número de coordinación del metal, por lo que, estos compuestos son denominados hipervalentes [69-70].

Desde el punto de vista de la teoría del orbital molecular el enlace es del tipo 3 centros 4 electrones, $3c-4e$, $X---M-Y$. Se considera que un par de electrones de X, ingresa en el orbital de antienlace σ^* , formado por la interacción M-Y, resultando otros dos orbitales, uno de enlace y otro de antienlace, lo cual conduce a un total de tres orbitales, dos de enlace σ_{ax} y uno de antienlace σ^* . Los tres enlaces restantes alrededor de M se pueden describir como orbitales híbridos σsp^2 para los compuestos del grupo 14 o sp en el caso de los compuestos del grupo 15. Tres factores electrónicos afectan la energía de los orbitales HOMO y LUMO: a) la capacidad donadora del átomo X, b) la electronegatividad del ligante ecuatorial Y' y c) la interacción del par libre de Y [69, 71].

En ciclooctanos se ha demostrado por cálculos de mecánica molecular, que existen tres familias de conformaciones pseudorrotantes con barreras energéticas entre cada familia de 8-10 Kcal/mol. A temperatura ambiente la conformación más poblada es la bote-silla B-S (95%), las conformaciones de la familia corona de las

⁵ Enlace secundario.- Este término fue introducido por Alcock en 1972, describe enlaces débiles entre elementos representativos que son más grandes que los enlaces covalentes y más cortos de las distancias interatómicas de van der Waals. Esta interacción semienlazante sólo puede ser identificada por difracción de rayos X. Usualmente estos enlaces no son lo suficientemente fuertes en solución. Ref. [92]

Valores de la suma de radios covalentes M-X. Σ_{cov} (Å) As-O = 1.75; As-S = 2.25; Sb-O = 2.00; Sb-S = 2.45; Bi-O = 2.1; Sn-O = 2.02; Sn-S = 2.42; Ge-O = 1.82; Ge-S = 2.22.

Valores de la suma de los radios de van der Waals M---X. Σ_{vdw} (Å) As---O = 3.37; As---S = 3.65; Sb---O = 3.57; Sb---S = 3.85; Bi---O = 3.67; Sn---O = 3.62; Sn---S = 3.90; Ge---O = 3.47; Ge---S = 3.75.

cuales la más común es la silla-silla S-S (5%), no presentándose la conformación bote-bote B-B [93].

La conformación adoptada por el anillo de ocho miembros en los metalocanos ha sido investigada en solución por RMN ^1H y en estado sólido por difracción de rayos X. Tales estudios han revelado que, los metalocanos exhiben en solución un equilibrio dinámico entre las diferentes conformaciones (silla-silla S-S, bote-silla B-S y su enantiómero S-B y bote-bote B-B). Considerando que la interacción transanular M---X se mantiene, el estudio conformacional dinámico involucra las conformaciones de la figura 1.4. Debido a su quiralidad la conformación bote-silla existe en dos enantiómeros (B-S y S-B), mientras que, las conformaciones S-S y B-B son aquirales. Para estos conformeros es posible una interconversión a través de una inversión de una de las partes del anillo. Se ha sugerido que la interconversión de los diferentes conformeros procede a través de un estado de transición monoplanar, mediante la inversión parcial del anillo, sin embargo, se requiere un estado de transición diplanar, para una interconversión directa B-S a S-B y S-S a B-B [72-73].

El efecto directo del equilibrio conformacional en los metalocanos, sobre los espectros de RMN ^{13}C y ^1H , en disolución es que para el anillo de ocho miembros se observa solamente un conjunto de señales para cada núcleo. Si se consideran las conformaciones S-S o B-S que son las más simétricas (C_s), es claro que además de la identidad, la única operación de simetría posible es el plano de simetría σ , el cual es a través del enlace transanular M---X. Este σ hace equivalentes los fragmentos $\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{SM}$ del anillo de ocho miembros, por lo que, el espectro de ^{13}C corresponderá a un sistema de espines AB, mientras que en el espectro de ^1H , los átomos de hidrógeno son diastereotópicos, originando ya sea un sistema de espines

ABCD como en el caso de arsocanos y estibocanos [72] o un sistema AA'BB' como en los germacanos o estanocanos [73].

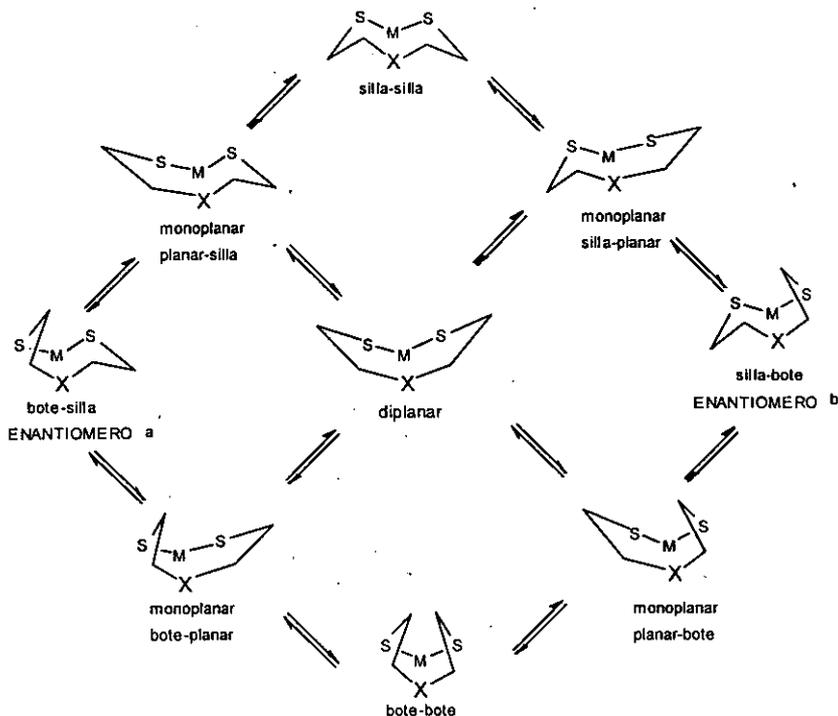


Figura 1.4. Diagrama de equilibrios conformacionales propuestos para metalocanos

Dräger [72] ha propuesto que mediante las constantes de acoplamiento vecinal es posible calcular en solución el ángulo de torsión formado por el fragmento XCH_2CH_2S a través del valor R de Lambert [94] determinado por el cociente de las constantes de acoplamiento vecinal $^3J(HH)$ *trans* y *cis* ($R = J_{trans}/J_{cis}$) aplicado a la ecuación $\{\psi = \cos^{-1}[3/(2 + 4R)]^{1/2}\}$ con la que se calcula el ángulo de torsión ψ para SCCX Figura 1.5.

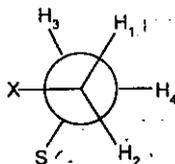


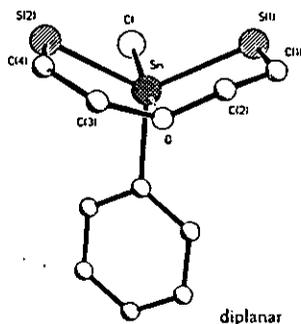
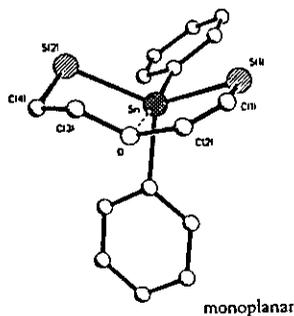
Figura 1.5. Proyección de Newman para el fragmento XCH_2CH_2S de metalocanos

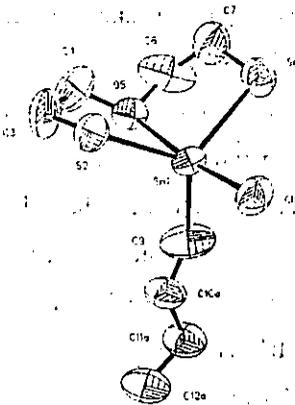
El ángulo ψ se compara con los ángulos de torsión promedio para las distintas conformaciones presentadas por estudios de difracción de rayos X. Para la conformación S-S este ángulo se propuso de 58° y para la B-S de 62.5° , así que se puede asumir que, en ángulos de torsión menores de 60° prevalece la conformación silla-silla y en ángulos mayores que 60° prevalece la conformación bote-silla. Según Dräger, ángulos muy pequeños pueden hacer referencia a la conformación bote-bote (52.6°). La tabla 1.2. presenta las constantes de acoplamiento vecinal, el valor de R, el ángulo de torsión y la conformación propuesta que predomina en solución para algunos arsocanos y estibocanos. Los valores del ángulo de torsión muestran que la conformación predominante encontrada en solución es la misma que la encontrada en estado sólido para dichos compuestos excepto para $O(CH_2CH_2S)_2AsCl$ **18** [68].

Tabla 1.2. Conformación predominante en solución para arsocanos y estibocanos de acuerdo al valor R de Lambert.

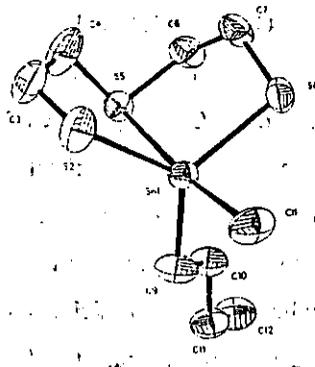
Compuesto	$^3J_{trans}$		$^3J_{cis}$		R	ψ	Conf.	Ref
	1,4	2,3	1,3	2,4				
$O(CH_2CH_2S)_2AsCl$ 18	4.21	9.72	3.37	2.78	2.27	58.6	S-S	72
$S(CH_2CH_2S)_2AsCl$ 19	7.84	8.01	3.24	3.13	2.49	59.9	B-S	72
$O(CH_2CH_2S)_2AsS_2P(Ph)_2$ 20	3.98	9.80	3.15	2.70	2.35	59.15	S-S	74
$S(CH_2CH_2S)_2AsS_2P(Ph)_2$ 21	8.10	7.88	2.93	2.81	2.78	61.43	B-S	74
$O(CH_2CH_2S)_2SbCl$ 22	5.1	8.2	3.8	3.4	1.84	55.5	S-S	72
$S(CH_2CH_2S)_2SbCl$ 23	7.8	8.2	3.1	2.9	2.66	60.0	B-S	72

Por estudios de difracción de rayos X, se ha observado, una tendencia general en metalocanos $X(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{MYY}'$ en donde los oxa-metalocanos de Ge, Sn, As, Sb ($X = \text{O}$) tabla 1.3. exhiben una conformación silla-silla, mientras que los correspondientes tia-metalocanos ($X = \text{S}$) favorecen la conformación bote-silla, a excepción de $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{AsCl}$ **18** [68]. Sin embargo, $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{SnMeCl}$ **24** [71] presenta en el mismo cristal ambas conformaciones tanto la silla-silla como la bote-silla. Adicionalmente, conformaciones intermedias han sido observadas como es el caso de un estado intermediario diplanar para $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{SnPhCl}$ **25** [75] como indicativo de la transición entre los dos enantiómeros de la conformación bote-silla y la monoplanar para $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{SnPh}_2$ **26** [76], la cual corresponde a la interconversión entre la conformación silla-silla y la bote-silla. Por otro lado, recientemente hemos informado que los cloro-estanocanos $\text{S/O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}(n\text{-Bu})\text{Cl}$ **27**, **28** [77] presentan en ambos casos la conformación bote-silla.

**25****26**



27



28

La tabla 1.3. muestra, la información sobre la conformación adoptada para el anillo de ocho miembros en metalocanos, así como, las distancias transanulares $M\cdots X$ y la diferencia de la interacción intramolecular. El enlace covalente ($\Delta d = M\cdots X - M-X$) y ordenes de enlace (oe)⁶ [78-79]. En general los mayores oe se presentan para los compuestos de estaño, siendo los derivados dihalogenados tía-estanoanos $S(CH_2CH_2S)_2SnX_2$ ($X = Cl, Br, I$) 29-31 [69-80] y $S(CH_2CH_2S)_2SnPhCl$ 32 [75] los que presentan oe mayores que sus homólogos oxa-estanoanos. Por el contrario, son los oxa-estanoanos $O(CH_2CH_2S)_2SnMeX$ con ($X = Cl, Br, I$) 24, 33, 34 [82] y $O(CH_2CH_2S)_2SnPh_2$ 26 [76] los que tienen mayores órdenes de enlace con respecto a los tía-derivados. Los compuestos de germanio 35-36 presentan un comportamiento análogo. En los compuestos de antimonio la interacción transanular es más fuerte con los derivados halogenados, que con los

⁶ El orden de enlace está dado por la diferencia de la distancia de no enlace propuesta por Dräger Ref. [78] $(\Sigma cov + 1\text{Å})$ y la distancia $M\cdots X$ $[(\Sigma cov + 1\text{Å}) - d_{M\cdots X}]$.

fenil y p-nitrofenil sustituidos. Destaca también que son los tía-estanocanos los que presentan una mayor fuerza de la interacción transanular, lo cual también es observado para los compuestos de arsénico.

Tabla 1.3. Distancia transanular 1,5, orden de enlace y conformación de halo, alquil, o aril metalocanos.

Compuesto	X---M	Distancia (Å)	Δd (Å)	oe	Conformación	Ref
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ GeCl ₂ 35	O---Ge	2.37	0.55	0.45	S-S	81
S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ GeCl ₂ 36	S---Ge	3.00	0.78	0.22	B-S	82
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ PbPh ₂ 37	O---Pb	2.97	0.83	0.14	B-S/S-S	83
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SnX ₂ (X= Cl, Br, I) 29-31	O---Sn	2.36-2.46	0.34-0.44	0.66-0.59	S-S	69, 84
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Sn <i>n</i> BuCl 27	O---Sn	2.41	0.39	0.61	B-S	77
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SnPhCl 25	O---Sn	2.41	0.39	0.61	DP	75
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SnMeX (X= Cl, Br, I) 24, 33, 34	O---Sn	2.42-2.47	0.4-0.45	0.60-0.55	S-S	71
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SnPh ₂ 26	O---Sn	2.66	0.64	0.36	MP	76
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SnMePh 38	O---Sn	2.68	0.66	0.34	S-S	85
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SnMe ₂ 39	O---Sn	2.77	0.75	0.25	S-S	71
S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SnX ₂ (X= Cl, Br, I) 40-42	S---Sn	2.76-2.78	0.34-0.36	0.66-0.64	B-S	69, 80
S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Sn <i>n</i> -BuCl 28	S---Sn	2.79	0.37	0.63	B-S	77
S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SnPhCl 32	S---Sn	2.8	0.35	0.65	B-S	75
S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SnMeX (X= Cl, Br) 43-45	S---Sn	2.86-2.84	0.44-0.42	0.56-0.58	B-S	71
S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SnPh ₂ 46	S---Sn	3.25	0.83	0.17	B-S	83
S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SnMe ₂ 47	S---Sn	3.51	0.90	0.10	B-S	71
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ AsCl 18	O---As	2.45	0.7	0.30	B-S	68
S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ As+ 48	S---As	2.35	0.1	0.90	B-B	86
S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ AsCl 19	S---As	2.72	0.47	0.53	B-S	87
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SbCl 22	O---Sb	2.53	0.51	0.49	S-S	78
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SbPh 49	O---Sb	2.94	0.94	0.06	S-S	88
S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SbCl 23	S---Sb	2.86	0.41	0.59	B-S	89, 90
S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SbPh 50	S---Sb	3.34	0.89	0.11	B-S	88
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ BiPh 51	O---Bi	2.97	0.87	0.13	S-S	91

S-S = silla-silla, B-S = bote-silla, DP = diplamar, MP = monoplanar

M-X. Σ_{cov} (Å) As-O = 1.75; As-S = 2.25; Sb-O = 2.00; Sb-S = 2.45; Bi-O = 2.1; Sn-O = 2.02; Sn-S = 2.42; Ge-O = 1.82; Ge-S = 2.22.

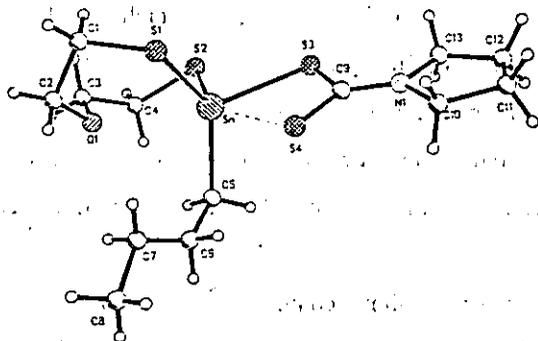
El catión arsenio $S(CH_2CH_2S)_2As^+$ 48. [86] presenta un orden de enlace $oe = 0.90$, es claro que es debido al incremento de la donación $S \rightarrow As$, este se considera como un catión estabilizado intramolecularmente por una base. Cabe destacar que este catión es el único metalocano conocido con una conformación bote-bote. La interacción transanular $S \cdots S$ en S_8^{2+} (2.86 Å) tiene un $oe = 0.19$ que se encuentra en el intervalo de los órdenes de enlace de las interacciones transanulares $M \cdots X$ [95]. Sin embargo, en el Se_8^{2+} mas que una interacción transanular, se puede considerar que posee un enlace normal $Se-Se$ ya que el $oe = 1.0$ [96], por lo que este herociclo se puede describir de una manera mas adecuada como un sistema bicíclico con dos anillos de cinco miembros fusionados con dos interacciones transanulares adicionales 2,4 y 6,8.

En los metalocanos mostrados en la figura 1.3, la geometría en torno al átomo central ha sido asignada como bípíramide trigonal en donde $X \cdots M \cdots Y$, ocupan las posiciones axiales y los azufres del metalocano y Y' alquilo, arilo o un par de electrones libres ocupan las posiciones ecuatoriales en los grupos 14 y 15 respectivamente. La hipervalencia de los estanocanos ($YY' =$ halógeno, metilo), ha sido estudiada a través de espectroscopía vibracional y difracción de rayos-X. Dräger [69-71] ha propuesto que, el camino del ataque nucleofílico de un tetraedro a una bípíramide trigonal es controlado por cuatro factores electrónicos (fuerza donadora de X , electronegatividad Hal_{ax} , interacción del par libre de electrones del Hal_{ax} , y el tipo de ligante ecuatorial) y un factor estérico (la flexibilidad geométrica de X) discutidos en términos de orbitales moleculares de la interacción de tres centros cuatro electrones $X \cdots Sn^2 \cdots Y$.

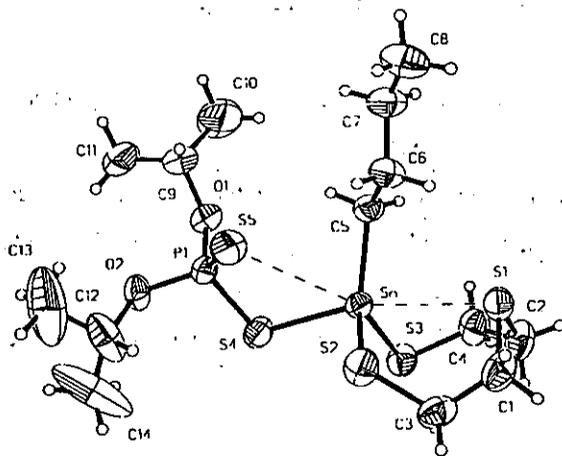
Por otro lado, adicionalmente se ha investigado la influencia de ligantes ditiolatos como ditiocarbamatos (S_2CNR_2), ditiolfosfatos [$S_2P(OR)_2$] y ditiolfosfinatos

[S₂P(OR)₂] en relación a la fuerza de enlace de la interacción transanular y la preferencia conformacional del anillo de ocho miembros con derivados de metalocanos, en donde el empleo de un ligante potencialmente bidentado promueve la hipervalencia del átomo metálico y en consecuencia en la mayoría de los casos, un debilitamiento de la interacción transanular. La tendencia observada en la conformación del anillo de ocho miembros, permite proponer que existe una estrecha relación entre la fuerza de la interacción transanular y la conformación del anillo de ocho miembros. Si la interacción secundaria es lo suficientemente fuerte la conformación adoptada es bote-bote, como en S(CH₂CH₂S)₂As⁺ 48 [86], pero si la interacción decrece, la conformación favorecida es de la bote-silla a la silla-silla. Sin embargo, existen algunas excepciones que indican que además de la fuerza de la interacción transanular existen otros factores que intervienen en las preferencias conformacionales de este tipo de sistemas [97].

Algunos estanocanos derivados de ligantes ditiolato, como O(CH₂CH₂S)₂Sn(ⁿBu)S₂CN(CH₂CH₂)₂ 52 [98] y S(CH₂CH₂S)₂Sn(ⁿBu)S₂POⁱPr₂ 53 [99], muestran una geometría octaédrica altamente distorsionada y un debilitamiento de la interacción transanular (2.763 y 3.027 Å respectivamente), resultado de una coordinación anisobidentada del ligante. En ambos casos presentan la conformación bote-silla para el anillo de ocho miembros al igual que los cloro-estanocanos de partida.



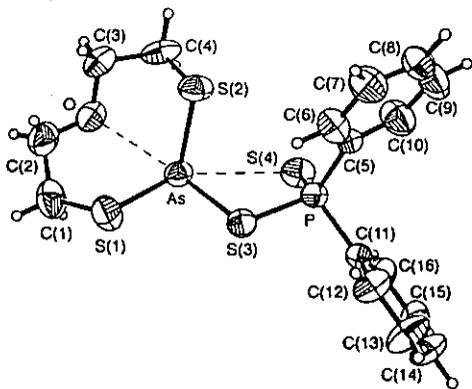
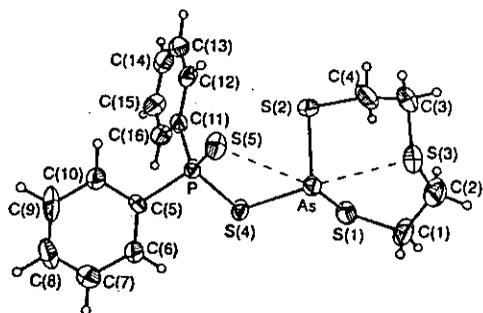
52

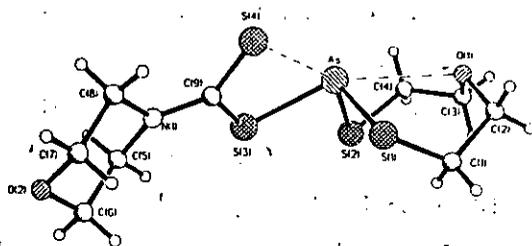


53

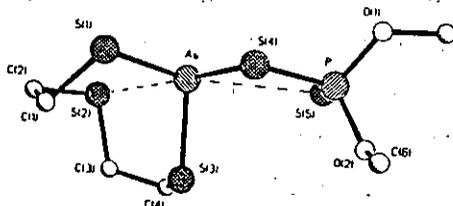
En los arsocanos derivados de ligantes ditiolato el átomo central se coordina de manera anisobidentada con el ligante. La geometría alrededor del átomo de

arsénico es pirámide cuadrada o intermedia entre una ψ bipirámide trigonal y una pirámide cuadrada. El compuesto $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{AsS}_2\text{PPh}_2$ **20** [74] muestra una geometría intermedia, mientras que, $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{AsS}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ **54** [100], $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{AsS}_2\text{PPh}_2$ **21** [74] $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{AsS}_2\text{P}(\text{OMe})_2$ **55** [101] y $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{AsS}_2\text{CN}(\text{Et})_2$ **56** [100] son pirámides cuadradas. A excepción de $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{AsS}_2\text{PPh}_2$ **20**, todos los derivados de arsocano con ligantes ditiolato y cloro derivados muestran una conformación bote-silla para el anillo de ocho miembros. El compuesto **20** es el primer ejemplo de un arsocano con conformación silla-silla. En el caso de los arsocanos se presentan las tres conformaciones, ya que como fue mencionado anteriormente el catión arsénico $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{As}^+$ **48** presenta una conformación bote-bote. Todos los derivados ditiolato muestran una interacción transanular mas débil que los cloro arsocanos, sin embargo, **48** presenta una interacción transanular $\text{As} \cdots \text{S}$ cercana al enlace normal.

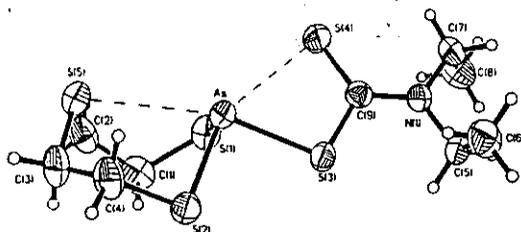

20

21



54



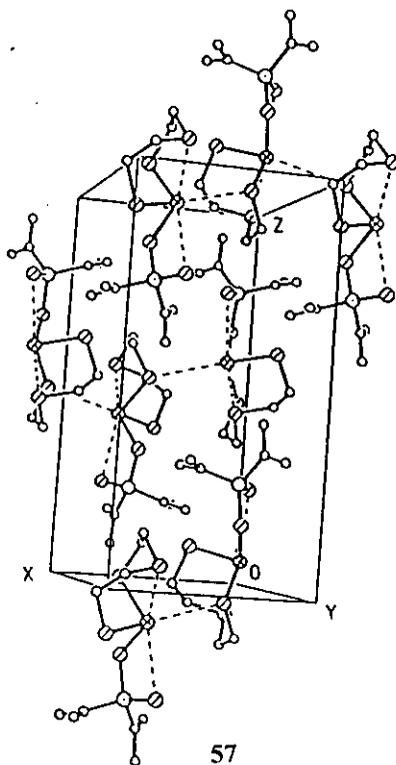
55

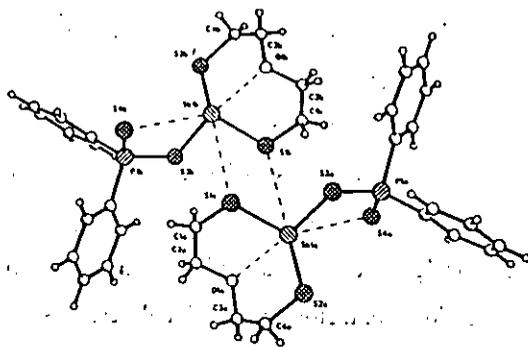


56

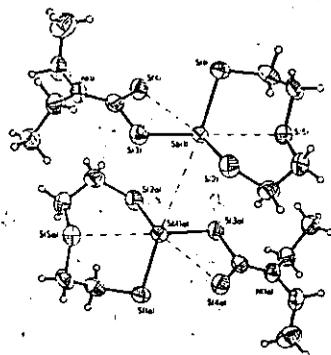
Los cloro estibocanos $O(CH_2CH_2S)_2SbCl$ **22** [78] y $S(CH_2CH_2S)_2SbCl$ **23** [89-90], tienen una interacción transanular más fuerte (2.53-2.86) que la encontrada en derivados fenil y ditiolatos de estibocanos $O/S(CH_2CH_2S)_2SbPh$ **50**, **51** [88]. $O/S(CH_2CH_2S)_2SbS_2PPh_2$ **57**, **58** [102], $O/S(CH_2CH_2S)_2SbS_2PMe_2$, **59**, **60** [103]

$O(CH_2CH_2S)_2SbS_2CN(CH_2CH_2)_2O$ **61** [104] $S(CH_2CH_2S)_2SbS_2CN(CH_2CH_3)_2$, **62** [105], (2.56-3.36). La coordinación geométrica en estos estibocanos podría ser descrita como pseudo-bipirámide trigonal con interacciones secundarias adicionales intra e intermoleculares. Para todos los estibocanos los dos átomos de azufre del heterociclo y el par de electrones libres están en posición ecuatorial, mientras que, el átomo transanular y el halógeno o grupo orgánico están sobre la posición axial. Estos estibocanos presentan dos contactos intermoleculares, los cuales dan lugar a poliedros formando puentes generando las pseudo bipirámides trigonales. La conformación del anillo de ocho miembros muestra casi exclusivamente la conformación silla-silla para los oxa-estibocanos y la conformación bote-silla en los tia-estibocanos.

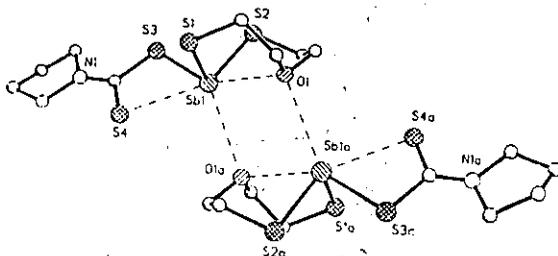




58



61



La gran diversidad estructural que presentan los ligantes ditioposfato y monotioposfato al coordinarse con entidades metálicas, así como las diversas posibilidades conformacionales de los ligantes cíclicos de seis miembros (dioxafosfinanos) y heterociclos metálicos de ocho miembros (metalocanos) y debido a que se conocen pocos estudios relacionados con derivados de elementos representativos pesados de ditioposfatos cíclicos y ninguno sobre monotioposfatos cíclicos, resultado interesante, realizar el presente trabajo.

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that proper record-keeping is essential for ensuring transparency and accountability in financial operations.

2. The second part of the document outlines the various methods and tools used to collect and analyze data. It highlights the need for consistent and reliable data sources to support decision-making and strategic planning.

3. The third part of the document focuses on the role of technology in modern financial management. It discusses how digital tools and software can streamline processes, reduce errors, and improve overall efficiency.

4. The final part of the document provides a summary of the key findings and recommendations. It stresses the importance of ongoing monitoring and evaluation to ensure that the implemented measures are effective and sustainable.

Objetivos

El objetivo general del presente trabajo es conocer la capacidad coordinante y preferencia conformacional, en solución y estado sólido de ditiofosfatos y monotiofosfatos cíclicos derivados de elementos representativos pesados, para lo cual se proponen los objetivos específicos siguientes:

- 1.- Sintetizar y caracterizar los compuestos metalorgánicos-representativos derivados de ditiofosfatos y monotiofosfatos cíclicos, con entidades metálicas entre ellas los metalocanos.
- 2.- Conocer el comportamiento conformacional en solución, por estudios de resonancia magnética nuclear y estado sólido por difracción de rayos X de los heterociclos de seis miembros (1,3,2-dioxafosfinanos) y ocho miembros (metalocanos) de los compuestos obtenidos.
- 3.- Estudiar por difracción de rayos-X, la forma de coordinación de los ligantes, la geometría del átomo metálico, la influencia de los ligantes sobre la conformación de los anillo de ocho miembros (metalocanos) y viceversa la influencia de éste sobre la conformación del anillo de seis miembros (1,3,2-dioxafosfinano), el efecto de la interacción transanular 1,5 frente a los ligantes de potencialidad bidentada y la posible existencia de interacciones intermoleculares.
- 4.- Evaluar la capacidad coordinante y comportamiento de los ligantes ditiofosfato en comparación a los monotiofosfatos frente a elementos representativos pesados de los grupos 13, 14, 15.

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that proper record-keeping is essential for the effective management of the organization and for ensuring compliance with applicable laws and regulations.

2. The second part of the document outlines the specific procedures and protocols that must be followed when conducting business. This includes guidelines for communication, decision-making, and the handling of confidential information. It also addresses the roles and responsibilities of various staff members and the importance of teamwork and collaboration.

3. The third part of the document focuses on financial management and budgeting. It provides detailed instructions on how to track expenses, manage cash flow, and prepare financial reports. It also discusses the importance of staying within budget and the consequences of overspending.

4. The fourth part of the document covers human resources and employee management. It discusses the process of hiring, training, and evaluating employees, as well as the importance of creating a positive work environment and promoting employee well-being. It also addresses the need for clear communication and feedback mechanisms.

5. The fifth part of the document discusses the organization's relationship with its customers and the importance of providing excellent customer service. It outlines the steps for handling customer inquiries, complaints, and feedback, and emphasizes the need for prompt and professional responses.

6. The sixth part of the document covers the organization's legal and regulatory obligations. It discusses the importance of staying up-to-date on changes in laws and regulations and the need for legal counsel when necessary. It also addresses the organization's responsibility for data protection and privacy.

7. The seventh part of the document discusses the organization's commitment to social responsibility and environmental sustainability. It outlines the steps for reducing the organization's carbon footprint, promoting ethical practices, and supporting the local community.

8. The eighth part of the document provides a summary of the key points discussed in the previous sections and offers final thoughts on the organization's future. It emphasizes the importance of continuous improvement and the need for the organization to remain flexible and adaptable in a rapidly changing business environment.

Capítulo 2

Discusión y resultados primera serie

Derivados metálicos del ligante 5,5-dietil-2-tiono-1,3,2-dioxafosfinano-2-tioato de sodio.

2.1 Síntesis del ligante 5,5-dietil-2-tiono-1,3,2-dioxafosfinano-2-tioato de sodio.

El ácido ditiofosfórico (5,5-dietil-2-mercapto-2-tiono-1,3,2-dioxafosfinano) **63** fue preparado por la reacción entre 2,2-dietil-1,3-propanodiol y pentasulfuro de fósforo en relación molar 2:1, de acuerdo al método propuesto por Chauhan [106]. La correspondiente sal de sodio **64** fue obtenida por tratamiento con una solución etanólica de hidróxido de sodio, figura 2.1. (ver capítulo 7. Parte experimental).

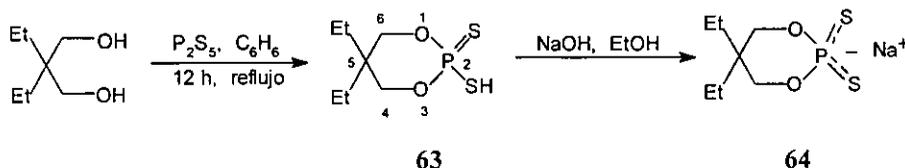


Figura 2.1. Síntesis del ligante 5,5-dietil-2-tiono-1,3,2-dioxafosfinano-2-tioato de sodio.

Ambos compuestos fueron caracterizados por las técnicas espectroscópicas convencionales y por comparación con los datos descritos [106-107]. El ácido

ditiofosfórico **63** presenta tanto un equilibrio tautomérico del protón ácido, como un equilibrio entre las poblaciones conformacionales de las dos formas sillas del anillo dioxafosfinano figura 2.2, confirmado por su espectro de RMN ^1H (CDCl_3) que indica la equivalencia de los protones metilénicos del anillo en δ 4.12 [$^3J(^{31}\text{P}-\text{O}-\text{C}-^1\text{H})$] = 15.6 Hz, y los grupos etilo en C-5 que presentan señales cuádruple y triple en δ 1.47 y 0.85 para el metileno y metilo respectivamente, este mismo comportamiento es observado para el ácido ditiofosfórico (5,5-dimetil-2-mercapto-2-tiono-1,3,2-dioxafosfinano) **65** [107], que presenta una señal doble para el metileno del anillo en δ 3.89 [$^3J(^{31}\text{P}-\text{O}-\text{C}-^1\text{H})$] = 16 Hz, lo cual es explicado en términos de la inversión del anillo dioxafosfinano, como resultado de un equilibrio conformacional entre las dos formas silla y un rápido intercambio de los enlaces exocíclicos del átomo de fósforo (equilibrio tautomérico). Cabe destacar que el pirofosfato **66** [108] muestra el mismo comportamiento para estos protones metilénicos, a pesar de no existir el equilibrio tautomérico.

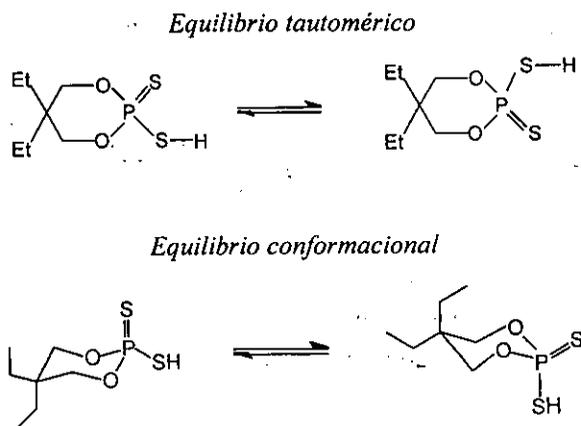
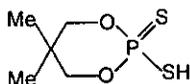
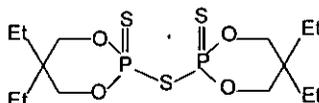


Figura 2.2. Equilibrio tautomérico y conformacional del 5,5-dietil-2-mercapto-2-tiono-1,3,2-dioxafosfinano **63**



65



66

El espectro de RMN ^1H (CD_3OD) de la sal de sodio **64** presenta una señal doble en δ 4.03 [$^3J(^{31}\text{P-O-C-}^1\text{H})$] = 15.8 Hz, y las correspondientes señales cuádruple y triple en δ 1.46 y 0.84 para ambos grupos etilo, lo que indica, al igual que para el ácido **63**, el equilibrio conformacional del anillo de seis miembros y en este caso con la resonancia del grupo ditiofosfato PS_2^- . Sin embargo, el derivado metilado **67** obtenido por la reacción de **64** con CH_3I en benceno, presenta dos señales doble de dobles a campo bajo en su espectro de RMN ^1H (CDCl_3), que indican la no equivalencia de los protones metilénicos del anillo dioxafosfinano (CH_2OP), generando un sistema $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}$ por el acoplamiento con el átomo de fósforo las cuales aparecen en δ 4.15 [$^3J(^{31}\text{P-O-C-}^1\text{H})$] = 9.09, $J_{\text{gem}} = 11.8$ Hz y en δ 4.09 [$^3J(^{31}\text{P-O-C-}^1\text{H})$] = 21.46, $J_{\text{gem}} = 11.8$ Hz, las constantes de acoplamiento vecinal son consistentes con los valores de $^3J_{\text{gauche}}$ y $^3J_{\text{trans}}$ de una conformación silla respectivamente. Asimismo, los grupos etilo sobre la posición C-5 tampoco son equivalentes, el metileno axial aparece desplazado a campo bajo en δ 1.67 y el ecuatorial a campo alto en δ 1.29 y los metilos en δ 0.87 y δ 0.82 respectivamente. Cabe mencionar, que en algunos sistemas dioxafosfinanos se manifiesta el fenómeno de inversión de desplazamiento químico [107]. La gran diferencia de desplazamiento químico de los metilenos de los grupos *gem*-dietilos sobre C-5 $\delta\Delta$ ($\text{CH}_{2\text{ax}} - \text{CH}_{2\text{ec}}$) = 0.38 ppm, es otro indicio adicional de una preferida conformación silla. Con base en lo anterior, se establece para el compuesto **67**, un equilibrio conformacional (figura 2.3) favoreciendo una de las dos formas silla. Se propone la que contiene el grupo SCH_3 en posición ecuatorial por comparación del derivado metilado de **65** [107] que

presenta el mismo comportamiento en RMN ^1H (CD_3CN), sin embargo, en (CCl_4) mantiene el equilibrio entre igual población de conforméromos silla y silla invertida al igual que **65**.

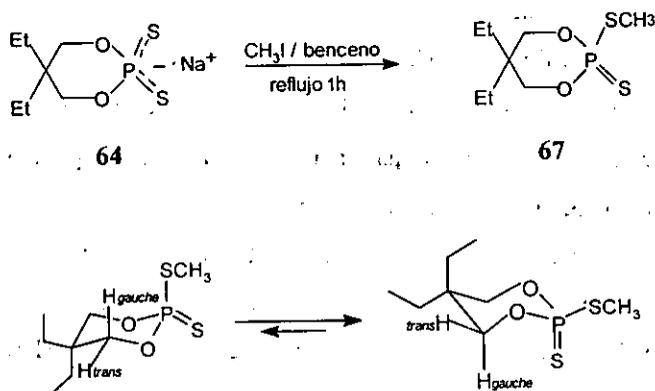


Figura 2.3. Equilibrio conformacional del compuesto **67**

2.2 Preparación de cloro metalocanos

Los metalocanos 5-cloro-5-n-butil-1-oxa-4,6-ditia-5-estanocano **27** y 2-cloro-2-n-butil-1,3,6-tritia estanocano **28**, fueron obtenidos e informados recientemente [77] y el 5-cloro-1-oxa-4,6-ditia-5-arsocano **18**, 2-cloro-1,3,6-tritia arsocano **19**, 5-cloro-1-oxa-4,6-ditia-5-estibocano **22**, 2-cloro-1,3,6-tritia estibocano **23** fueron preparados por el método informado por Engler [109] a partir bis(mercaptoetil) éter para los oxa-metalocanos y el bis(mercaptoetil)-sulfuro para los tia metalocanos, con el correspondiente tricloruro metálico, figura 2.4. La caracterización de los cloro metalocanos fue hecha por comparación de los datos espectroscópicos obtenidos con

los informados y las características estructurales fueron ampliamente discutidas en el capítulo 1 sección 1.3.

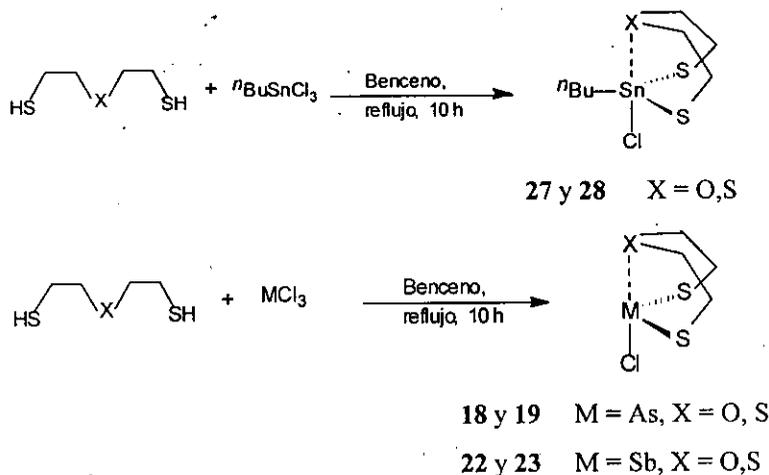


Figura 2.4. Síntesis de cloro metalocenos.

2.3 Síntesis de derivados metalorgánicos representativos

Cantidades equimolares de la sal del ditiofosfato cíclico **64** y cada uno de los seis cloro metalocenos se hicieron reaccionar en etanol durante 24 horas a temperatura ambiente figura 2.5.

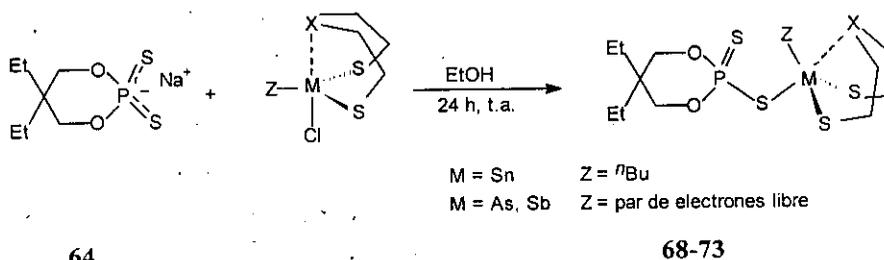
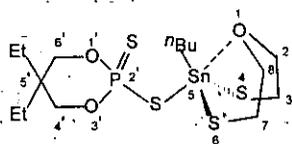
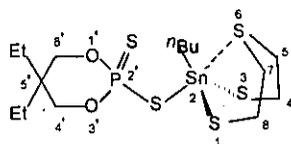


Figura 2.5. Síntesis de derivados metalorgánicos-representativos del ligante **64**

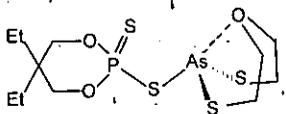
Los seis compuestos **68-73** son estables al aire, sólidos cristalinos y solubles en disolventes orgánicos, fueron caracterizados por análisis elemental, espectrometría de masas, infrarrojo y resonancia magnética nuclear multinuclear ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{119}Sn y se determinó la estructura molecular, por difracción de rayos X, de los compuestos **68**, **69**, **70** y **72**.



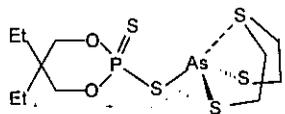
68



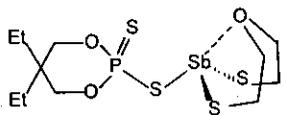
69



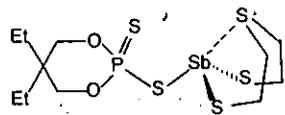
70



71



72



73

El análisis de los espectros de masas determinados por EM-IE a 70 eV (tabla 2.1.), permiten proponer los esquemas de fragmentación de las figuras 2.6 y 2.7. Los derivados estanocánicos **68** y **69** no presentan el ion molecular, sin embargo, presentan el fragmento resultado de la pérdida del grupo "butilo" $[\text{M}^+ - \text{nBu}]$ (figura 2.6), el cual corresponde al pico base para el oxa-estanocano **68**, mientras que, en el compuesto **69** corresponde al fragmento $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{PS}_2\text{M}^+$. Sin embargo, es interesante destacar que el fragmento del heterociclo $\text{X}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{M}^+$ en los tia-metalocanos

71 y 73 (X = S, M = As, Sb) figura 2.7 corresponde al pico base, mientras que en los oxa-metalocanos 70 y 72 el pico base corresponde al fragmento $\text{Et}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PS}_2\text{M}^+$ (LM^+ , ligante-metal). Sin embargo, el fragmento asignado al ligante en todos los casos es poco intenso. Por otro lado, el fragmento del heterociclo de cinco miembros $\text{C}_2\text{H}_4\text{XSM}^+$ es el resultado de la eliminación del tiirano del heterociclo de ocho miembros, proceso característico en estos sistemas [73, 74, 101-103]. Las intensidades de las señales son relativas al isótopo más abundante ^{120}Sn y no a ^{119}Sn cuya abundancia natural corresponde a 32.8% y 8.58% respectivamente, en el caso de antimonio ^{121}Sb (57.25%) y ^{123}Sb (42.75%).

Tabla 2.1. Datos de los espectros de masas EM-IE 70 eV de los compuestos 68-73

Compuesto	68	69	70	71	72	73
M^+			436(18)	452(3)	482(19)	498(5)
$\text{M}^+ - \text{Bu}$	481(100)	497(78)				
$[\text{X}(\text{C}_2\text{H}_4\text{S})_2\text{MS}]^+$	287(18)	303(13)				
$[\text{X}(\text{C}_2\text{H}_4\text{S})_2\text{M}]^+$	256(4)	272(8)	211(28)	227(100)	257(18)	273(100)
$[\text{C}_2\text{H}_4\text{XSM}]^+$	196(15)	212(14)	151(38)	167(55)	197(28)	213(36)
$[\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_3\text{XPM}]^+$	421(2)	437(13)		392(8)	422(3)	438(8)
$[\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{PS}_3\text{M}]^+$			332(27)	333(5)	378(30)	378(5)
$[\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{PS}_2\text{M}]^+$	345(30)	345(35)	300(100)	300(8)	346(100)	346(47)
$[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{PS}_2\text{M}]^+$		329(100)	285(3)	285(6)		
$[\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{PS}_2]^+$		225(18)	225(3)		225(4)	225(6)
SM^+	152(4)	152(8)	107(10)	107(10)	153(17)	153(15)
PS_2^+	95(9)	95(35)	95(20)	95(9)	95(26)	95(15)

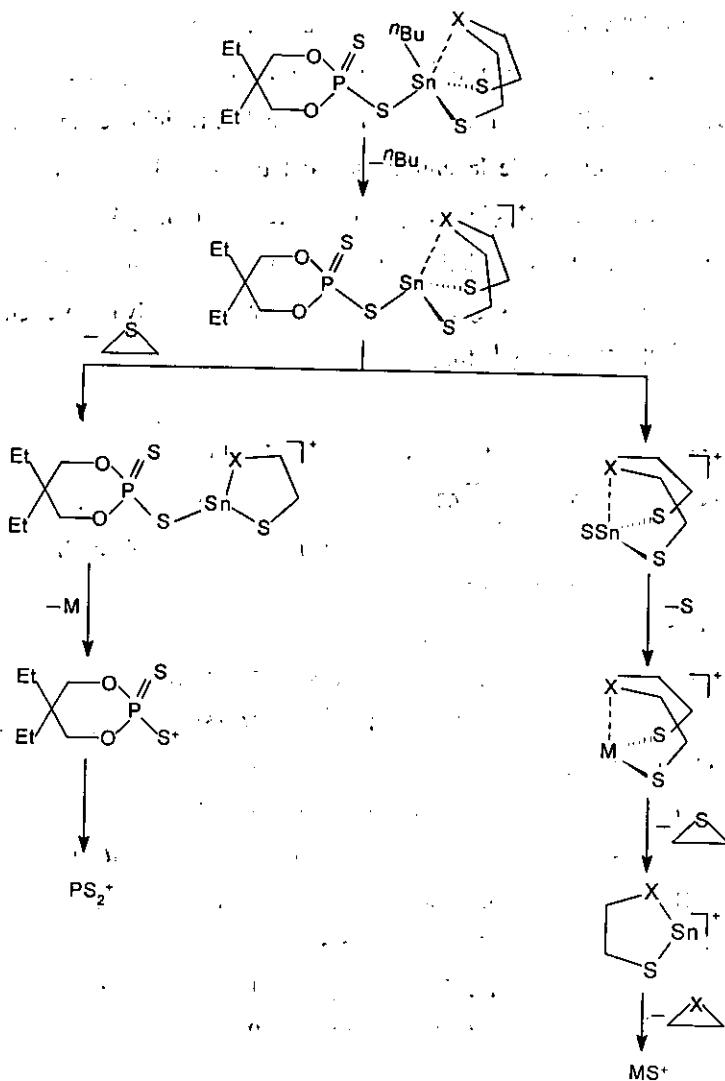


Figura 2.6. Esquema de fragmentación propuesto para los compuestos 68 y 69

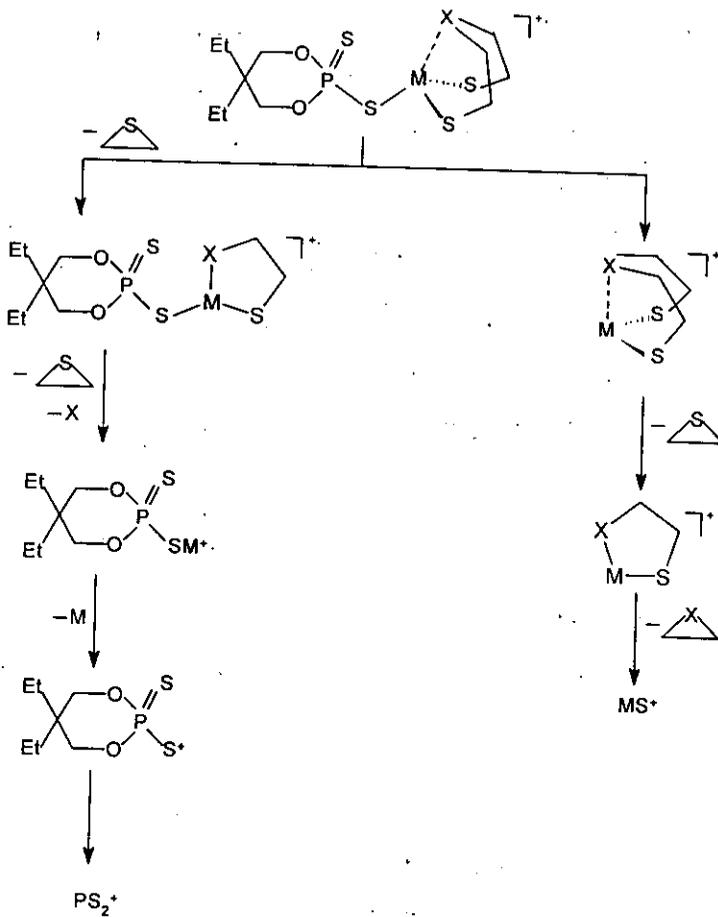


Figura 2.7. Esquema de fragmentación propuesto para los compuestos 70 a 73

Los espectros de infrarrojo exhiben bandas de absorción características tanto del anillo metalocánico como del ligante (tabla 2.2). Estas bandas fueron asignadas por comparación con los materiales de partida y con datos de la literatura [6, 14, 110]. Los derivados exhiben bandas características en la región $1010-1079\text{ cm}^{-1}$ para la vibración $\nu[(P)-O-C]$ y en $983-1004\text{ cm}^{-1}$ para $\nu[P-O(C)]$. Dos bandas de absorción fuertes en las regiones $648-684\text{ cm}^{-1}$ y $483-524\text{ cm}^{-1}$ fueron asignadas para la vibración fósforo-azufre, $\nu_{asim}(PS_2)$ y $\nu_{sim}(PS_2)$ propuestas por algunos autores [110], sin embargo, otros autores asignan estas mismas regiones a las vibraciones ($\nu P=S$) y ($\nu P-S$) respectivamente [6, 14]. Mientras los primeros indican que es imposible asignar con certeza las frecuencias de vibración de estiramiento P-S y P=S para distinguir entre las varias posibilidades estructurales, los segundos indican que la banda debida a $\nu P=S$ ($\nu_{asim} PS_2$), en los ligantes $(RO)_2PS_2H$ acíclicos o cíclicos y sus sales de sodio o de amonio aparecen desplazadas hacia frecuencias más bajas con respecto a compuestos metálicos, lo cual puede ser atribuido a la quelatación bidentada del ligante con el metal. El desplazamiento observado es del orden de aproximadamente 50 cm^{-1} para Bi, mayor que para Sb de 30 cm^{-1} y de aproximadamente 10 cm^{-1} para As. Los compuestos metálicos 68-73 muestran un desplazamiento a frecuencias más altas con respecto al ácido libre pero más bajas en relación a la sal de sodio del ligante, lo cual no es congruente con lo observado por los segundos autores. La banda de absorción entre las regiones 910 a 930 cm^{-1} es debida al anillo dioxafosfinano [6, 14, 111], intervalo observado para dioxafosfinanos y dioxafosfolanos $950-925\text{ cm}^{-1}$. Adicionalmente exhiben bandas características del anillo de ocho miembros $\nu_{sim}(CXC)$.

Tabla 2.2. Datos de los espectros de infrarrojo de los compuestos 63, 64, 67 y 68-73

Compuesto	$\nu_{as}(PS_2)^a$ ($\nu_{P=S}$) ^b	$\nu_{sim}(PS_2)^a$ (ν_{P-S}) ^b	$\nu [P-O(C)]$	$\nu [(P)-O-C]$	ν Dioxafos -finano	$\nu_{sim}(CXC)$
63 ^c	648f	499f	983f	1010f	918m	
64	696f	593m	985f	1059m	930m	
67	684f	524m	995f	1079m	920m	
68	674f	506f	991f	1056f	926m	1056f
69	665f	505f	1004m	1070f	920m	787m
70	674f	495m	987f	1051m	929m	1070f
71	661f	483f	969f	1062m	925m	801f
72	658f	485f	986f	1042f	910f	1042f
73	658f	508f	995f	1051f	910f	798f

^{a)} ref. [110], ^{b)} ref. [6, 14] ^{c)} frecuencia ν S-H 2520 cm^{-1} .

Los espectros de RMN ³¹P (tabla 2.3) muestran sólo una señal para cada uno de los seis compuestos 68-73 lo cual es indicativo de la presencia de una sola especie. Glidewell [112] ha propuesto que, la diferencia en el desplazamiento químico entre el ácido libre y sus derivados metálicos es una fuerte evidencia de la forma de coordinación. Ya que si se presenta un desplazamiento a campo alto o valores menores a 82 ppm se propone la coordinación monodentada, mientras que, desplazamientos a campo bajo en el intervalo 82-101 ppm la coordinación será bidentada [quelatada (a) o puenteada (b)] (figura 2.8) y si el desplazamiento es superior a 101 ppm se propone un comportamiento tipo iónico. Los compuestos 68-73 presentan desplazamientos químicos en el intervalo de 86 a 94 ppm, estos datos indican que, en solución, los seis derivados presentan una coordinación bidentada del ligante y una hexa-coordinación del metal en el caso de estanocanos y una penta-coordinación en arsocanos y estibocanos. Por otro lado, Mehrotra y Chauhan [6,45]

han propuesto que un desplazamiento químico a campo bajo de complejos metálicos de arsénico, antimonio y bismuto en relación al ácido libre indican una coordinación quelata bidentada ($As < Sb < Bi$). Lo anterior está en concordancia con estos seis compuestos 68-73 [ácido libre (5,5-dietil-2-mercapto-2-tiono-1,3,2-dioxafosfinano) 78.6 ppm].

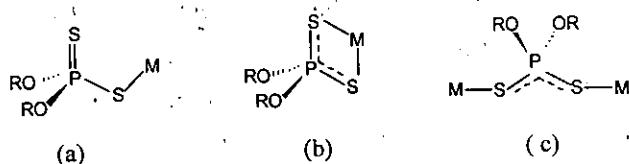


Figura 2.8. Coordinación monodentada (a) y isobidentada [quelatada (b), puentada (c)]

Los espectros de RMN 1H de los derivados 68-73 exhiben señales características tanto para el metalocano como para el anillo dioxafosfinano (tabla 2.3). Al igual que el ácido libre y otros derivados metálicos $As[S_2P(OCH_2)CEt_2]_3$ 74 [45] y $Me_2Te[S_2P(OCH_2)CEt_2]_2$ 13 [44] los compuestos de estaño 68 y 69 y de antimonio 72 y 73, muestran solamente una señal doble para el grupo (CH_2O) del anillo dioxafosfinano en el intervalo 4.08 - 4.16 ppm, debido al acoplamiento con el átomo de fósforo con constantes de acoplamiento en el intervalo $^3J(POCH)$ 15.6 - 15.9 Hz, la equivalencia de los hidrógenos del grupo metilénico de estos ditiófosfatos cíclicos es explicada en los mismos términos que para los compuestos 63, 64 y 65, como una degeneración de un sistema $AA'BB'X$ que se esperaría para dichos protones a un sistema A_4X resultado de una rápida interconversión entre igual población de las dos conformaciones silla del anillo dioxafosfinano, así como, un rápido intercambio de los átomos de azufre exocíclicos. En este caso resultado de la quelatación del átomo metálico con el ligante observada por RMN ^{31}P figura 2.9.

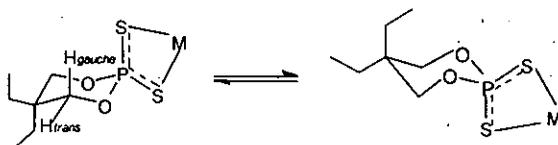


Figura 2.9 Equilibrio conformacional en dioxafosfinanos

En contraste a lo observado en los compuestos anteriores, para el derivado de arsénico **70** los espectros de RMN ^1H obtenidos en CDCl_3 y tolueno- d_8 , presentan diversas evidencias de que existe predominantemente en una conformación, casi exclusivamente para el anillo dioxafosfinano. Es importante mencionar que la variación de desplazamientos químicos observado en el espectros obtenido en tolueno- d_8 , son debidos al fenómeno conocido como corrimiento inducido por el disolvente⁷ [113]. Este hecho permitió observar las dos señales dobles de dobles para el metileno del anillo dioxafosfinano en el espectro obtenido en tolueno- d_8 , ya que, en el espectro obtenido con CDCl_3 una de estas señales se encuentra sobrepuesta con una de las señales del metileno CH_2O del anillo de ocho miembros (arsocano) tabla 2.3.

Las dos señales doble de dobles revelan la no equivalencia de los hidrógenos de los grupos metilénicos (CH_2OP), los valores de las constantes de acoplamiento [3J ($^{31}\text{P}-\text{O}-\text{C}-^1\text{H}$) = 7.8 y 23.4 Hz] sugieren la posibilidad de un equilibrio conformacional desplazado hacia una de las dos formas sillas casi exclusivamente (figura 2.10) o bien la posibilidad de una conformación torcida (figura 2.11). Sin embargo, esta última propuesta puede ser descartada ya que la conformación torcida

⁷ El corrimiento inducido por el disolventes, es resultado del campo anisotrópico de las moléculas de tolueno que en este caso es diamagnético, protegiendo a los núcleos de hidrógeno, observándose las señales desplazadas a campo alto con respecto a las observadas en el espectro corrido en CDCl_3 .

promueve la equivalencia de los grupos gem-dietilos de la posición C-5, los cuales manifiestan ser no equivalente [metilenos ($\Delta\delta = 0.74$ ppm en tolueno- d_8 y $\Delta\delta$ 0.46 ppm en $CDCl_3$), metilos ($\Delta\delta = 0.17$ ppm en tolueno- d_8 y $\Delta\delta$ 0.06 en $CDCl_3$)]. Las señales de los protones muestran la inversión de desplazamiento químico característico de estos sistemas. Cabe aclarar que, la diferencia de la constante dieléctrica de los disolventes empleados no influye en la preferencia conformacional como ha sido observado en sistemas relacionados [49].

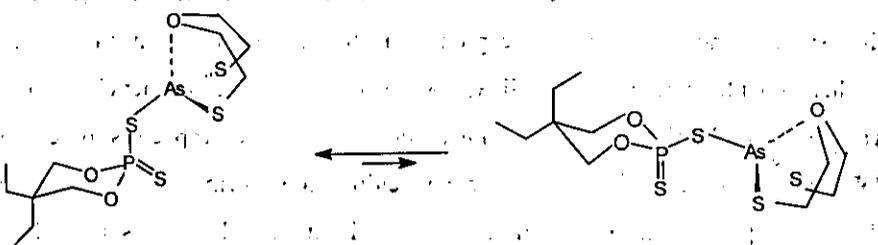


Figura 2.10. Esquematación del equilibrio conformacional para 70

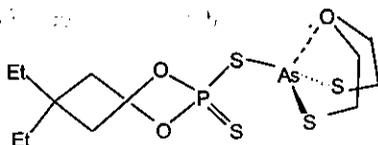


Figura 2.11. Representación de la conformación torcida para el compuesto 70

El equilibrio conformacional desplazado hacia una de las dos formas silla casi exclusivamente satisface los resultados, la señal doble de doble desplazada a campo bajo en δ 3.85 [$^3J(^{31}P-O-C-^1H) = 7.8$ Hz y $J_{gem} = 11.1$] es asignada a los protones *gauche* de C-4 y C-6 con respecto al átomo de fósforo y la señal a campo alto en δ 3.61 [$^3J(^{31}P-O-C-^1H) = 23.4$ Hz y $J_{gem} = 11.4$] es asignada a los protones *trans*. Los ángulos diedros en base a la relación de Karplus propuesta para el anillo

dioxafosfinano conteniendo azufre (figura 2.12) [114] presenta valores congruentes para una conformación silla del anillo $H_{ax}-C-O-P$ de 59° , sin embargo, un ángulo menor al esperado para el antiperiplanar $H_{ec}-C-O-P$ de aproximadamente 160° , adicionalmente se propone que el equilibrio conformacional esta desplazado hacia la forma silla indicada en la figura 2.9, esta preferencia observada en arsocanos es debida posiblemente a una menor tendencia del átomo de arsénico a altos números de coordinación en comparación con sus análogos de Sb y Sn. Lo anterior es congruente con lo observado en estado sólido por difracción de rayos X. La estructura molecular de **70** muestra una conformación silla con el anillo de arsocano sobre el átomo de azufre axialmente orientado, con ángulos de torsión de $P(2)-O(3)-C(4)-H(4A) = 63.5^\circ$, $P(2)-O(1)-C(6)-H(6B) = -65.4^\circ$, $P(2)-O(3)-C(4)-H(4B) = -177.4^\circ$ y $P(2)-O(1)-C(6)-H(6A) = 175.4^\circ$.

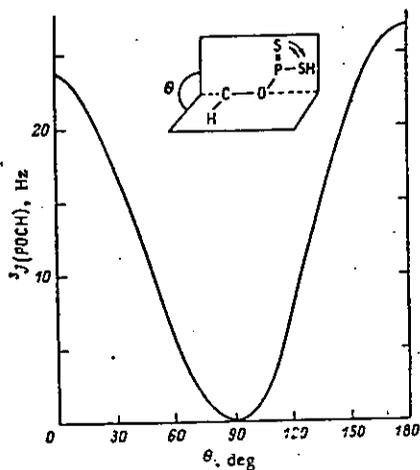


Figura 2.12. Relación de Karplus de la constantes de acoplamiento $^3J(\text{POCH})$

La figura 2.13. incluye los datos de RMN ^1H para la señal de los metilenos CH_2OP del anillo dioxafosfinano de los compuestos 68-73, así como la señal presentada para dichos protones de los compuestos 68 y 70.

Cabe destacar que las constantes de acoplamiento de los derivados de estaño y antimonio $^3J(\text{POCH}) = 15.9 \text{ Hz}$ presentan un valor promedio cercano al resultado de la suma de las constantes de acoplamiento del compuesto 70 que tiene el valor de 31.2 Hz, evidencia adicional a la propuesta de igual población de los conformeros silla en esos compuestos.

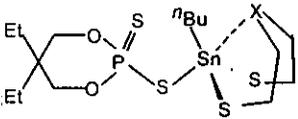
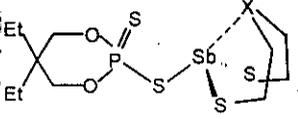
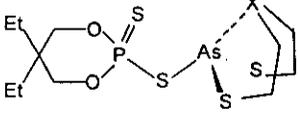
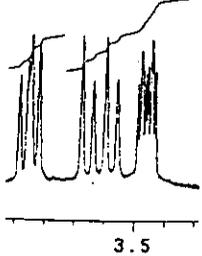
Compuesto	RMN ^1H , H-4 y H-6 RMN ^{31}P	Señales presentadas en RMN ^1H , para 67 y 69
	68 X = O δ 4.09, d $^3J(^{31}\text{P-O-C-}^1\text{H})=15.9$ Hz $^{31}\text{P} = \delta$ 89.33	
69 X = S δ 4.08, d $^3J(^{31}\text{P-O-C-}^1\text{H})=15.93$ Hz $^{31}\text{P} = \delta$ 93.04		
72 X = O δ 4.16, d $^3J(^{31}\text{P-O-C-}^1\text{H})=15.9$ Hz $^{31}\text{P} = \delta$ 90.59		
	73 X = S δ 4.14, d $^3J(^{31}\text{P-O-C-}^1\text{H})=15.93$ Hz $^{31}\text{P} = \delta$ 93.04	
	70 X = O H_{ax} δ 3.85, dd $^3J(^{31}\text{P-O-C-}^1\text{H})= 7.8$ Hz H_{ec} δ 3.61, dd $^3J(^{31}\text{P-O-C-}^1\text{H})= 23.4$ $J_{gem} = 11.4$ $^{31}\text{P} = \delta$ 86.63	70 
71 X = S δ 4.05-4.18, sa $^{31}\text{P} = \delta$ 88.94		

 Figura 2.13. Integración de datos de RMN ^1H para el anillo dioxafosfinano en 68-73

Tabla 2.3: Desplazamientos químicos de RMN ¹H y ³¹P compuestos 68-73 (CDCl₃, ppm)

RMN ³¹ P	68	69	70	70 ^a	71	72	73
RMN ¹ H							
³¹ P	89.3	93.0	86.6		88.9	90.6	93.0
H-4' y H-6'	4.09 (4H, d) <i>J</i> _{H-P} = 15.9	4.08 (4H, d) <i>J</i> _{H-P} = 15.93	4.22 (2H, m) 4.08 (2H, dd) <i>J</i> _{H-P} = 24.15 <i>J</i> = 11.5	3.85, dd. <i>J</i> _{H-P} = 7.8 3.61 dd <i>J</i> _{H-P} = 23.4 <i>J</i> _{gem} = 11.4	4.13 (4H, sa)	4.16 (4H, d) <i>J</i> _{H-P} = 15.9	4.14 (4H, d) <i>J</i> _{H-P} = 15.93
H-7'	1.44 (4H, c) <i>J</i> = 7.6	1.42(4H, c) <i>J</i> = 7.6	1.7 y 1.24 (2H, c, c/u) <i>J</i> = 7.7, c/u	1.35 y 0.62 (2H, c, c/u) <i>J</i> = 7.6, c/u	1.68 y 1.23 (2H, sa c/u)	1.41 (4H, sa)	1.46 (4H, c) <i>J</i> = 7.4
H-8'	0.83 (6H, t) <i>J</i> = 7.4	0.81 (6H, t) <i>J</i> = 7.4	0.87 y 0.81 (3H, t, c/u) <i>J</i> = 7.7, c/u	0.49 y 0.32 (3H, t, c/u) <i>J</i> = 7.6, c/u	0.84 (6H, sa)	0.82 (6H, t,)	0.84 (6H, t) <i>J</i> = 7.4
H-2 y H-8	3.97 (2H, ddd) <i>J</i> = 10, 7.2, 3.6 3.61(2H, ddd) <i>J</i> = 9.9, 5.7, 3.3		4.22 (2H, m) 3.58 (2H, td) <i>J</i> = 9.6, 2.5	3.45 (2H, ddd) <i>J</i> = 9.9, 7.5, 3.3 2.79(2H, td) <i>J</i> = 9.6, 2.4		4.16 (2H, m) 3.66 (2H, m)	
H-3 y H-7	2.98 (4H, m)		3.22 (2H, ddd) <i>J</i> = 12.9, 9.6, , 3.3 3.06 (2H, ddd) <i>J</i> = 14.4, 4.11, 2.76	2.63(2H, ddd) <i>J</i> = 14.1, 9.3, 3.0 2.36(2H, ddd) <i>J</i> = 14.4, 4.5, 2.4		3.11 (4H, m)	
H-4 y H-8		3.09 (4H, m)			3.18 (4H, m)		3.29(4H, m)
H-5 y H-7'		2.71 y 2.93 (2H, m c/u)			3.39 y 2.79 (2H, m c/u)		3.52 y 2.84 (2H, m c/u)
H-9	2.13 (2H, t)	2.34 (2H, m)					
H-10	1.85 (2H, m)	1.87 (2H, m)					
H-11	1.48 (2H, sex)	1.47 (2H, sex)					
H-12	0.93 (3H, t)	0.92 (3H, t)					

^a Obtenido en tolueno-d₆

Los espectros de RMN ¹H de los compuestos 68-73 presentan para los anillos de ocho miembros (metalocanos) un sistema de protones de tipo ABCD, éstas señales corresponden al fragmento -XCH₂CH₂S- del anillo de ocho miembros. La equivalencia de los dos fragmentos soporta la existencia de un equilibrio dinámico entre todas las posibles conformaciones silla-silla y los dos enantiómeros bote-silla, figura 2.14, como ha sido observado en este tipo de sistemas [72-73].

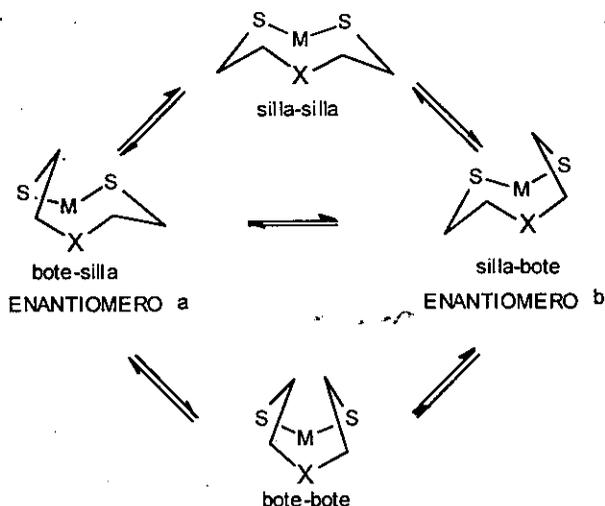


Figura 2.14. Conformaciones de metalocanos en solución

La asignación de las señales fueron hechas usando los datos de la literatura de compuestos relacionados como los cloro-metalocanos [72-73] y derivados metalocánicos de ligantes ditiolato [74, 98-105] tabla 2.3. Las constantes de acoplamiento vecinal H-H fueron propuestas en base a la proyección de Newman representada en la figura 2.15. Dräger [72] ha propuesto que mediante las constantes de acoplamiento vecinal es posible calcular en solución el ángulo de torsión formado por el fragmento XCH_2CH_2S a través del valor R de Lambert [94], determinado por la media de las constantes de acoplamiento *cis* y *trans* ($R = J_{trans}/J_{cis}$) aplicado a la ecuación $\psi = \text{Cos}^{-1} [3/(2 + 4R)]^{1/2}$ en donde ángulos de torsión menores a 60° favorece una conformación silla-silla. Mientras que, ángulos superiores a los 60° favorece la conformación bote-silla, ángulos de torsión muy pequeños quizá menores de 55° pueden ser considerados para una conformación bote-bote. La tabla muestra las constantes de acoplamiento, los valores de R y los ángulos de torsión encontrados

para los compuestos **68**, **70** y **71** (las constantes de acoplamiento del resto de los compuestos no pudieron ser determinadas debido a que se presentan como multipletes anchos no definidos). Los ángulos de torsión encontrados para los dos primeros $\Psi = 58.6^\circ$ indican que la conformación favorecida en solución es la silla-silla, mientras que **71** favorece la conformación bote-silla 59.66° . Lo anterior es congruente con lo observado en estado sólido para el compuesto **70**, sin embargo no lo es para **68**.

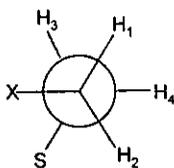


Figura 2.15. Proyección de Newman para el fragmento XCH_2CH_2S en metalocanos

Tabla 2.4. Constantes de acoplamiento, valor de R y ángulos de torsión en solución para los compuestos **68**, **70** y **71**.

Compuesto	$^3J_{trans}$		$^3J_{cis}$		R	Ψ
	1,4	2,3	1,3	2,4		
$O(CH_2CH_2S)_2Sn^tBuS_2P(OCH_2)_2C(Et)_2$ 68	5.7	9.9	3.3	3.6	2.26	58.6
$O(CH_2CH_2S)_2^tS_2P(OCH_2)_2C(Et)_2$ 70	4.11	9.60	3.3	2.76	2.26	58.6
$S(CH_2CH_2S)_2^tS_2P(OCH_2)_2C(Et)_2$ 71	6.87	9.54	3.33	3.57	2.44	59.66

Con la finalidad de analizar si a bajas temperaturas los derivados que presentan el equilibrio conformacional con igual población de conformeros silla y silla invertida en el anillo dioxafosfinano favorecían a uno de ellos, se realizó un estudio de RMN 1H a temperatura variable. Sin embargo, la determinación en CD_2Cl_2 para cubrir el intervalo 20 a $-90^\circ C$ del compuesto **68** no mostró cambio alguno en la señal del fragmento CH_2OP del anillo dioxafosfinano, pero las señales

debidas a los metilenos del estanocano mostraron a -90°C . una ligera coalescencia, la cual se puede atribuir a la pérdida de resolución del espectro debido al incremento de la viscosidad a esa temperatura. Por otro lado, el análisis del compuesto **70** en tolueno- d_8 para cubrir el intervalo de 20 a 90°C , tampoco mostró cambios en ninguna de las señales del espectro.

Con el fin de analizar si la presencia de un reactivo como EuFOD_3 [tris(6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimetiloctanedionato)-europio], proporcionaba la no equivalencia de los protones metilénicos, por la posible coordinación del Eu con el grupo P=S fue adicionado al tubo de resonancia conteniendo al compuesto **68**, sin embargo ningún cambio fue apreciado aun en los desplazamientos químicos.

Los espectros de RMN ^{13}C de los compuestos **68-73** exhiben señales esperadas tanto para el anillo dioxafosfinano como para el heterociclo metálico de ocho miembros (tabla 2.5). Los espectros presentan dos señales dobles debidas al acoplamiento fósforo-carbono, desplazadas entre $74.18 - 74.7$ para los carbonos C-4 y C-6 y a campo alto en el intervalo $37.3 - 37.43$ ppm para C-5, con constantes de acoplamiento entre los intervalos $9.23 - 8.10$ Hz para $^2J(^{31}\text{P}-\text{O}-^{13}\text{C})$ y entre $5.77-5.19$ Hz para $^3J(^{31}\text{P}-\text{O}-\text{C}-^{13}\text{C})$ respectivamente. En ambas series de señales se observa un desplazamiento a campo alto con respecto al ácido libre **63**, debido a la influencia protectora del sistema metálico. Cabe destacar la no equivalencia de los carbonos C-7' y C-8' que corresponden a los metilenos y metilos respectivamente de los dos etilos sobre el átomo C-5, lo cual sólo fue observado para los compuestos **70** y **71** que confirma la preferencia conformacional analizada por RMN ^1H . Por otro lado, la presencia de sólo dos señales para los metilenos del anillo del metalocano confirman el equilibrio conformacional en el anillo de ocho miembros [77-78].

Tabla 2.5. Desplazamientos químicos de RMN ^{13}C para los compuestos **63**, **68-73** (CDCl_3 , ppm)

RMN ^{13}C	63	68	69	70	71	72	73
C-4' y C-6'	75.5 d $J_{\text{C-P}} = 9.23$	74.49 d $J_{\text{C-P}} = 8.65$	74.18 d $J_{\text{C-P}} = 8.65$	74.78d $J_{\text{C-P}} = 9.2$	74.43d $J_{\text{C-P}} = 8.65$	74.4 d $J_{\text{C-P}} = 8.6$	74.49d $J_{\text{C-P}} = 8.01$
C-5'	37.5 d $J_{\text{C-P}} = 5.77$	37.34d $J_{\text{C-P}} = 5.76$	37.3 d $J_{\text{C-P}} = 5.19$	37.41d $J_{\text{C-P}} = 5.19$	37.42d $J_{\text{C-P}} = 5.76$	37.4d $J_{\text{C-P}} = 5.7$	37.43d $J_{\text{C-P}} = 5.2$
C-7'	22.9	22.9	23	23.43 y 22.58	23.46 y 22.9	23.1	23.05
C-8'	7.11	7.13	7.14	7.29 y 6.98	7.18	7.15	7.16
C-2 y C-8		72.26		73.77		74.33	
C-3 y C-7		27.98		35.5		30	
C-4 y C-8			28.47		33.43		30.68
C-5 y C-7			40.41		41.2		42.72
C-9		28.5	35.5				
C-10		28.07	28.8				
C-11		25.98	25.85				
C-12		13.72	13.73				

Los espectros de RMN ^{119}Sn de los compuestos **68** y **69** muestran sólo una señal en δ -19.87 y -42.76 respectivamente. Estos desplazamientos químicos no guardan ninguna relación con los propuestos por Otera [114] para la penta-coordinación del estaño entre -90 a -330 ppm y para la hexa-coordinación de -125 a -515 ppm, en contraposición a lo observado en RMN ^{31}P , sin embargo, están relacionados con los valores encontrados para compuestos que mostraron penta-coordinación $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{Cl}$ **75** (-18.4 ppm) [115], y $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{SnBr}_2$ **30** (-40.9 ppm) [69].

Cristales únicos para difracción de rayos-X de los estanoócanos $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}^n\text{Bu}[\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2)_2\text{CET}_2]$ **68** y $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}^n\text{Bu}[\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2)_2\text{CET}_2]$, **69** fueron obtenidos por difusión utilizando una mezcla de CH_2Cl_2 /hexano. Las figuras 2.16 y 2.17 muestran la estructura molecular con el esquema de numeración de átomos, las tablas 2.6 y 2.7. presenta datos relevantes de la estructura, así como características estructurales determinadas de los mismos. Los datos cristalográficos y

de solución de la estructura, coordenadas atómicas y distancias y ángulos de enlace se incluyen en el apéndice tablas A.1 a A.4.

No existen interacciones intermoleculares significativas en los dos estanocanos, así que ambos son monoméricos en estado sólido. Las distancias entre los átomos de Sn(1) y S(3) en el compuesto **68** (3.71 Å) es cercana a la suma de los radios de van der Waals (3.90 Å), pero es significativamente más grande que en algunos compuestos de estaño en donde ha sido asumida una coordinación iso- y anisobidentada (tabla 2.8). Además, el ángulo de enlace Sn(1)-S(1)-P(14) (105°) es ligeramente más grande que en el compuesto $\text{Ph}_3\text{Sn}[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_2$ **1** (103.8°) [19] las longitudes de enlace P=S y P-S son similares a este compuesto con coordinación monodentada las cuales son más corta y larga respectivamente, que en la coordinación anisobidentada en derivados de estaño (tabla 2.8). El carácter monodentado del ligante es justificado además por la distancia transanular Sn(1)---O(5) en el compuesto la cual es de 2.468 Å, siendo ligeramente más grande que en el derivado clorado $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}^{\text{tBu}}\text{Cl}$ **27** (2.409Å) [77], pero más corta que en los dos estanocanos derivados de ditiocarbamatos $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}^{\text{tBu}}\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ **52** (2.763 Å) [98] y $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2$ (2.615 Å) [115] que presentan una coordinación anisobidentada. Estas evidencias son indicativas de la ausencia de una interacción exocíclica y la coordinación monodentada para el ligante. Por consiguiente, la geometría en torno al átomo de estaño puede ser descrita como una bipirámide trigonal con S(1) y O(5) en posición apical y S(2), S(8) y C(9) en posición ecuatorial. El ángulo axial S(1)-Sn(1)---O(5) es de 163° similar al presentado por $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$ **39** (163.6°)[71], pero menor al observado para $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}^{\text{tBu}}\text{Cl}$ **27** (169.7°) [77], los ángulos ecuatoriales S(2)-Sn-S(8), S(8)-Sn-C(9) y S(2)-Sn-C(9), 115°, 119.2° y 119.1° respectivamente presentan

ligeras desviaciones al normal de 120° . Los ángulos exocíclicos son más grandes que los ángulos ecuatoriales de acuerdo con la conformación bote silla [69, 71]; La geometría en torno al átomo de fósforo es tetraédrica con dos series de ángulos unos superiores y otros menores a 109.9° , esto es resultado del efecto de repulsión de los electrones en la esfera de valencia y es característico en este tipos de sistemas, los ángulos superiores corresponden a los ángulos exocíclicos y los inferiores a los endocíclicos. Tabla 2.6.

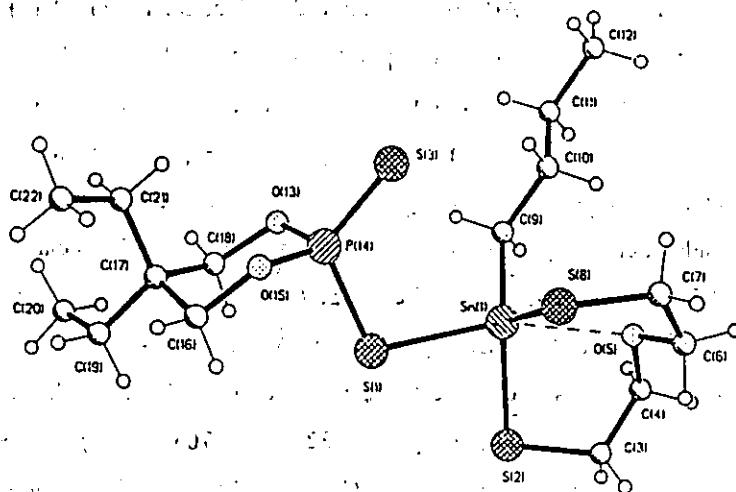


Figura 2.16. Estructura molecular de $O(CH_2CH_2S)_2Sn^IVBu[S_2P(OCH_2)_2CET_2]$ 68

Tabla 2.6. Datos relevantes y características de la estructura molecular de **68**

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
P(14) = S(3)	1.917	S(1) - Sn(1)---O(5)	163
P(14) - S(1)	2.050		
Sn(1) - S(1)	2.415	S(1)-P(14)-S(3)	117.3
Sn(1)---S(3)	3.710	S(3)-P(14)-O(15)	112.4
Sn(1)---O(5)	2.468	S(3)-P(14)-O(13)	111.0
Geometría del Sn bipirámide trigonal		S(1)-P(14)-O(15)	103.4
Geometría del P tetraédrica		S(1)-P(14)-O(13)	108.1
Coordinación del ligante monodentada		O(13)-P(14)-O(15)	103.5
Conformación anillo de seis miembros (silla)			
Conformación anillo de ocho miembros (bote-silla)			

En el compuesto $S(CH_2CH_2S)_2Sn^rBu[S_2P(OCH_2)_2CEt_2]$ **69** la geométrica en torno al átomo de estaño es difícil de describir. Si la interacción secundaria Sn(1)---S(3) (3.457 Å) es tomada en cuenta el átomo de estaño es hexa-coordinado, en contraste con **68** que fue considerado como penta-coordinado. Aunque la distancia Sn(1)---S(3) sugiere una interacción secundaria débil, las longitudes de enlace fósforo-azufre (2.031 y 1.923 Å) son indicativas de una coordinación anisobidentada, de acuerdo con los valores reportados para otros derivados organoestánicos (tabla 2.8). Además, la distancia transanular 1,5 Sn(1)---S(5) (2.94 Å) es más grande que en el cloro-derivado $S(CH_2CH_2S)_2Sn^r(Bu)Cl$ **28** (2.785 Å) [77], debido a la influencia de la interacción exocíclica Sn---S. El mismo comportamiento es observado en el compuesto $S(CH_2CH_2S)_2Sn^rBu[S_2P(O^iPr)_2]$ **53** [99] con una interacción transanular de Sn---S (3.027 Å) y una interacción exocíclica con un valor de (3.489 Å). Sin embargo, la interacción secundaria Sn---S(3) es ligeramente más grande que en el compuesto $Ph_3Sn[S_2P(OCMe_2CMe_2O)]$ [41] [Sn---S, (3.411 Å)], el cual posee una geometría intermedia entre un tetraedro y una bipirámide trigonal. En **69** también se sugiere el mismo comportamiento pero

intermedia entre una bipirámide trigonal y un tetraedro con dos contactos adicionales.

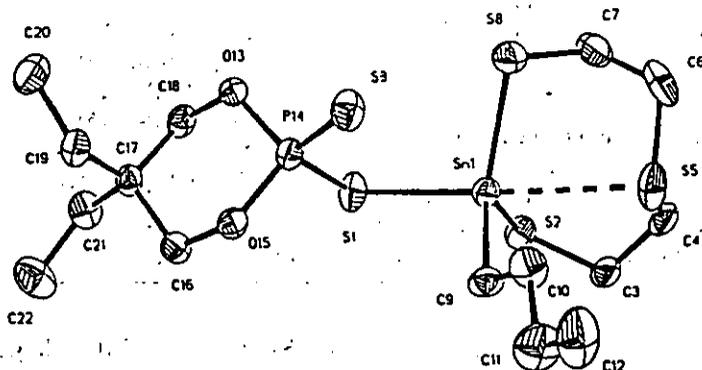


Figura 2.17. Estructura molecular de $S(CH_2CH_2S)_2Sn^tBu[S_2P(OCH_2)_2CEt_2]$ 69

Tabla 2.7. Datos relevantes y características de la estructura molecular de 69

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
P(14) = S(3)	1.923	Angulo S(1) - Sn---S(5)	166
P(14) - S(1)	2.031	S(1)-P(14)-S(3)	116.69
Sn(1) - S(1)	2.5379	S(3)-P(14)-O(15)	110.57
Sn(1)---S(5)	2.940	S(3)-P(14)-O(13)	111.41
Sn(1)---S(3)	3.457	S(1)-P(14)-O(15)	107.97
		S(1)-P(14)-O(13)	106.12
		O(13)-P(14)-O(15)	103.1

Geometría del Sn intermedia entre bipirámide trigonal y un tetraedro con dos interacciones secundarias adicionales

Geometría del P tetraédrica

Coordinación anisobidentada

Conformación anillo de seis miembros (silla)

Conformación anillo de ocho miembros (bote-silla)

Tabla 2.8. Datos estructurales de ditiofosfatos de estaño.

Compuestos	Sn-S	Sn---S	P=S	P-S	S-P-S	Sn-S-P	Coord	Ref.
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Sn ⁿ Bu [S ₂ P(OCH ₂) ₂ CEt ₂], 68	2.415		1.917	2.05	117.3	105.0	a	
S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Sn ⁿ Bu [S ₂ P(OCH ₂) ₂ CEt ₂], 69	2.537	3.457	1.923	2.031	116.7	100.2	b	
Ph ₃ Sn[S ₂ P(OEt) ₂] ₂ 1	2.458		1.931	2.054	112.3	103.8	a	19
Bu ₂ Sn(OAc)[S ₂ P(OCH ₂) ₂ CMe ₂]	2.528	3.174	1.931	2.031	114.7	93.1	b	116
Me ₂ Sn[S ₂ P(OCMe ₂ CMe ₂ O)] ₂ 9	2.495	3.130	1.932	2.031	112.4	95.0	b	42
Ph ₃ Sn[S ₂ P(OCMe ₂ CMe ₂ O)] 8	2.436	3.411	1.903	2.039	114.8	102.1	b	41
Ph ₂ Sn[S ₂ P(OEt) ₂] ₂	2.490	3.23	1.942	2.029	112.4	97.5	b	20
	2.481	3.20	1.919	2.036	113.2	97.7		
Ph ₂ Sn[S ₂ P(O ⁱ Pr) ₂] ₂ 2	2.678	2.689	1.998	2.006	111.3	85.4	c	21

a) Monodentada, b) anisobidentada, c) isobidentada

Los ángulos de torsión de los compuestos **68** y **69** se presentan en la tabla 2.9 los cuales indican para ambos casos una conformación bote-silla para el anillo de ocho miembros al igual que en los cloro derivados O/S(CH₂CH₂S)₂Snⁿ(Bu)Cl **27** y **28**, en discordancia con los oxa-metalocanos O(CH₂CH₂S)₂SnHal₂/Hal,Me/Me₂ [69-71] que presentan una conformación silla-silla. De acuerdo a la descripción de las conformaciones de sistemas anulares propuesta por Klyne y Prelog [116], en una conformación bote-silla se deben apreciar seis ángulos de torsión sinclinales τ_c (30 a 90° y -30 a -90) y dos anticlinales τ_a (90 a 150° y -90 a -150°), claramente observados en **69**. Sin embargo, en **68** se aprecian grandes fluctuaciones lo cual puede ser el resultado de la tendencia a la planaridad de una de las partes del anillo. En ambos compuestos el anillo de seis miembros 1,3,2-dioxafosfinano, está presente en una conformación silla con el P=S en posición ecuatorial y el átomo de azufre enlazado al Sn (estanocano) están en posición axial de dicho anillo como se manifiesta en las figuras 2.16. y 2.18 y en la tabla 2.9. El mismo arreglo conformacional ocurre en los derivados Bi[S₂P(OCH₂)₂CEt₂]₃ **11** [43] y Me₂Te[S₂P(OCH₂)₂CEt₂]₂ **13** [44]:

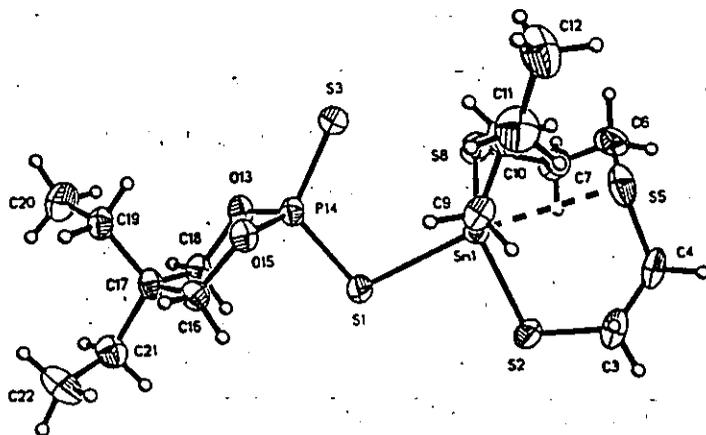


Figura 2.18. Otra vista de $S(CH_2CH_2S)_2Sn^rBu[S_2P(OCH_2)_2CET_2]$ 69.

Tabla 2.9 Angulos de torsión de 68 y 69

	68	69		68	69
Anillo de ocho miembros			Anillo de seis miembros		
S(8)-Sn(1)-S(2)-C(3)	-73.6(0.6)	100.6(2)	P(14)-O(15)-C(16)-C(17)	-60.0(1.0)	-53.6(6)
Sn(1)-S(2)-C(3)-C(4)	-19.2(1.4)	-63.2(5)	O(15)-C(16)-C(17)-C(18)	59.2(1.0)	55.7(6)
S(2)-C(3)-C(4)-X(5)	43.6(2.2)	-68.6(6)	C(16)-C(17)-C(18)-O(13)	-54.6(0.9)	-58.9(6)
C(3)-C(4)-X(5)-C(6)	85.7(1.8)	-130.5(5)	C(17)-C(18)-O(13)-P(14)	50.7(1.0)	60.2(6)
C(4)-X(5)-C(6)-C(7)	-165.4(1)	75.4(6)	C(18)-O(13)-P(14)-O(15)	-42.5(0.7)	-49.2(4)
X(5)-C(6)-C(7)-S(8)	55.0(1.4)	62.8(7)	O(13)-P(14)-O(15)-C(16)	47.2(0.7)	46.2(5)
C(6)-C(7)-S(8)-Sn(1)	-40.0(1.3)	-69.8(5)			
C(7)-S(8)-Sn(1)-S(2)	84.0(0.5)	-38.9(3)			

Para el compuesto $O(CH_2CH_2S)_2As[S_2(POCH_2)_2CET_2]$ 70 también fue posible obtener cristales únicos para su determinación por difracción de rayos X. La figura 2.19 muestra la estructura molecular con el esquema de numeración, la tabla 2.10 muestran datos relevantes y características estructurales determinadas. En el apéndice tablas A.5, A.6 y A.7, se incluye la información completa de la estructura.

Este compuesto presenta un comportamiento monomérico, ya que no se encontraron contactos intermoleculares significativos en la celda cristalina. Información relevante se encuentra en la tabla 2.10. El compuesto presenta un carácter monodentado (monometálico-monoconectivo) del ligante de igual forma que **68** ya que la distancia entre el átomo de As y S(5) es de 3.537 Å, cercana a la suma de los radios de van der Waals (3.65 Å) y significativamente más grande que en el organoarsénico PhAs[S₂P(OiPr)₂]₂ **3** (3.125 y 3.187 Å) [22] y en derivados ditiolatos de arsocano donde fue asumida una coordinación anisobidentada (tabla 2.11). Las longitudes de enlace P-S son 1.905 y 2.083 Å las cuales están dentro del intervalo característico para P=S enlace doble y P-S enlace sencillo y son comparables con los encontrados en derivados metálicos de ditiofosfatos con una coordinación monodentada del ligante [23]. La geometría del átomo de fósforo corresponde a un tetraedro distorsionado con dos series de ángulos unos mayores y otros menores que el ángulo normal de 109.5°, el ángulo S(4)-P-S(5) (117°) sugiere también la coordinación monodentada. Además, la interacción transanular 1,5 As---O(2) (2.627 Å) es más grande que en el cloro derivado O(CH₂CH₂S)₂AsCl **18** (2.451 Å) [68], pero más corta por 0.33 Å que en el ditiocarbamato O(CH₂CH₂S)₂AsS₂CN(CH₂CH₂)O **54** (2.957 Å) [100] y del mismo orden que en O(CH₂CH₂S)₂AsS₂PPh₂ (2.678 Å) [74] (tabla 2.11). La geometría en torno al átomo de arsénico puede ser descrita como ν bipirámide trigonal como en el cloro derivado O(CH₂CH₂S)₂AsCl con el par de electrones estereoquímicamente activo ocupando, junto con los dos átomos de azufre del anillo de ocho miembros, las posiciones ecuatoriales. El ángulo S(1)-As-S(3) 103.97° es prácticamente el mismo que en el cloro derivado, mientras que, el oxígeno y el átomo de azufre del ligante ocupan las posiciones axiales [ángulo de enlace O(2)-As(1)-S(4) 162.3°].

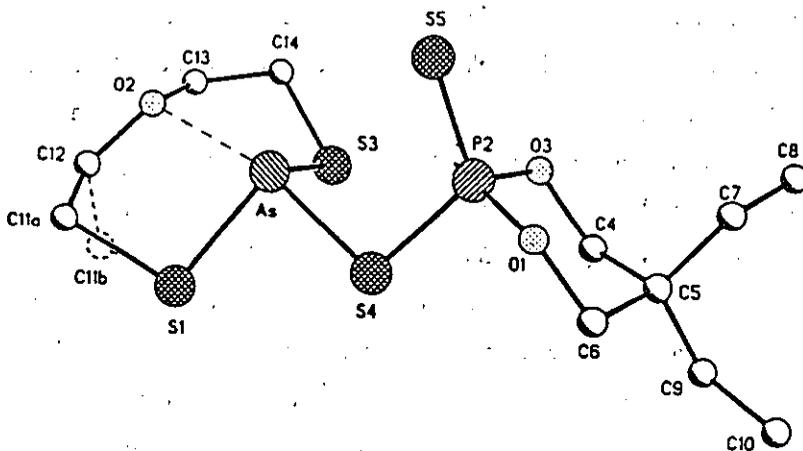


Figura 2.19. Estructura molecular de $O(CH_2CH_2S)_2As[S_2P(OCH_2)_2CEt_2]$ 70

Tabla 2.10. Datos relevantes y características de la estructura molecular de 70

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
P(2) = S(5)	1.905	S(4) - As---O(2)	162.8
P(2) - S(4)	2.083	S(4)-P(2)-S(5)	117
As - S(4)	2.249	S(5)-P(2)-O(3)	111.2
As---S(5)	3.537	S(5)-P(2)-O(1)	112.5
As---O(2)	2.627	S(4)-P(2)-O(1)	107.97
		S(4)-P(2)-O(3)	106.12
		O(1)-P(2)-O(3)	104.7

Geometría del As ψ bipirámide trigonal

Geometría del P tetraédrica

Coordinación monodentada

Conformación anillo de seis miembros (silla)

Conformación anillo de ocho miembros (silla-silla y silla-planar)

Tabla 2.11. Interacción transanular endocíclica, interacción exocíclica y conformación de arsocanos derivados de ligantes ditiolato.

Compuesto	Interacción Transanular As---O/S	Interacción Exocíclica	Conformación	ref.
$O(CH_2CH_2S)_2AsCl$ 18	2.451		bote-silla	68
$O(CH_2CH_2S)_2AsS_2P(Ph)_2$ 20	2.678	3.332	silla-silla	74
$O(CH_2CH_2S)_2AsS_2P(OCH_2)_2CEt_2$ 70	2.627	3.537	silla-silla/ silla-plana	
$O(CH_2CH_2S)_2AsS_2CN(CH_2CH_2)_2$ 54	2.957	3.026	bote-silla	100
$S(CH_2CH_2S)_2AsCl$ 19	2.719		bote-silla	87
$S(CH_2CH_2S)_2AsS_2P(Ph)_2$ 21	2.881	3.267	bote-silla	74
$S(CH_2CH_2S)_2AsS_2P(OCH_3)_2$ 55	2.911	3.326	bote-silla	101
$S(CH_2CH_2S)_2AsS_2CN(CH_2CH_3)_2$ 56	3.170	2.980	bote-silla	100

El anillo de ocho miembros en **70** adopta tanto una conformación silla-silla así como, la conformación silla-planar en una relación 55:45 respectivamente. Esto puede ser el resultado del movimiento térmico de C(11), o bien que presenta ambas moléculas en el mismo cristal, como ha sido observado para $O(CH_2CH_2S)_2SnMeCl$ **24** [71]. Los cálculos de mínimos cuadrados muestran que el fragmento formado por átomos S(1)-C(11B)-C(12)-O(2) se encuentra casi plano (desviaciones: 0.0260, -0.0587, 0.0590 y -0.0262 Å respectivamente) con una desviación del plano de 0.0424 Å. En la conformación monoplanar el ángulo entre estos átomos es de -8.8°. Mientras que, en la conformación silla-silla el ángulo de torsión S(1)-C(11A)-C(12)-O(2) es 57.9°. La conformación monoplanar puede ser descrita como la transición de la interconversión entre las conformaciones silla-silla y alguno de los enantiómeros bote-silla. La tabla 2.12 muestra una comparación entre los ángulos de torsión de anillos de ocho miembros en arsocanos $O(CH_2CH_2S)_2AsY$. El compuesto $O(CH_2CH_2S)_2AsS_2PPh_2$ **20** [74] muestra la conformación silla-silla, el cual es el primer ejemplo de un arsocano con esta conformación, **70** corresponde al segundo ejemplo, en la tabla 2.12 se aprecian los cuatro ángulos sinclinales y cuatro

anticlinales de la conformación silla-silla. Basándose en estos resultados es claro que la interacción endocíclica (interacción transanular) no es la única fuerza que controla la conformación adoptada por anillos de ocho miembros en estado sólido. La distancia As---O es prácticamente la misma en **70** y **54** (2.627 y 2.678 Å) este último con una conformación bote-silla. :

Tabla 2.12. Comparación de ángulos de torsión en arsocanos

	70 silla-silla	70 silla-planá	18 bote-silla	20 silla-silla	54 bote-silla
S(3)-As(1)-S(1)-C(11)	-100.9	-72.4	70	101.4	38.4
As(1)-S(1)-C(11)-C(12)	57.9	-8.8	-107	-104.5	-104.0
S(1)-C(11)-C(12)-O(2)	-62.2	14.5	59	67.8	76.5
C(11)-C(12)-O(2)-C(13)	154.8	110.4	-64	-64.1	-67
C(12)-O(2)-C(13)-C(14)	-141.6	-141.6	155	147.3	135.6
O(2)-C(13)-C(14)-S(3)	58.2	58.2	-78	-150.9	-83.5
C(13)-C(14)-S(3)-As(1)	-64.9	-64.9	-57	63.8	-63.8
C(14)-S(3)-As(1)-S(1)	107.0	107.0	36	-63	64.3

El anillo de seis miembros 1,3,2-dioxafosfinano presenta una conformación de silla como puede apreciarse en la figura 2.18 y la tabla 2.13, el átomo de azufre enlazado al arsocano está en posición axial.

Tabla. 2.13 Angulos de torsión del anillo de seis miembros en **70**

	70
Anillo de seis miembros	
P(1)-O(3)-C(4)-C(5)	-57.0 (1.1)
O(3)-C(4)-C(5)-C(6)	60.3 (1.2)
C(4)-C(5)-C(6)-O(1)	-59.5(1.2)
C(5)-C(6)-O(1)-P(1)	55.0(1.1)
C(6)-O(1)-P(1)-O(3)	-42.5(0.8)
O(1)-P(1)-O(3)-C(4)	42.9(0.8)

Otro de los compuestos disponibles para su determinación por difracción de rayos X fue $O(CH_2CH_2S)_2Sb[S_2P(OCH_2)_2CEt_2]$ **72**. En las figuras 2.20 y 2.21 se

muestran la estructura y esquema de numeración. La tabla 2.14 muestra características y datos relevantes del compuesto. Los datos cristalográficos y de solución de la estructura, coordenadas atómicas y distancias y ángulos de enlace se incluyen en el apéndice tablas A.5, A.8 y A.9. El compuesto **72** presenta un comportamiento polimérico (asociación supramolecular), esto debido a la presencia de 3 interacciones intermoleculares, la primera a través de $Sb1^a \cdots S1^b$ (3.51 Å) valor menor a la suma de los radios de van der Waals (3.85 Å), mientras que las otras dos son a través de una tercer molécula entre los anillos de estibocano $Sb1^a \cdots O2^c$ y $Sb1^c \cdots O2^a$ (3.578 Å), interacciones débiles con valores en el límite de la suma de los radios de van der Waals (3.57 Å). Cabe destacar que estas últimas asociaciones presentan las mismas características observadas para el dímero $O(CH_2CH_2S)_2Sb[S_2CN(CH_2CH_2)_2]$ **61** [104]. Sin embargo, el comportamiento polimérico de **72** es diferente al mostrado para $S(CH_2CH_2S)_2Sb(S_2PPh_2)$ **57** [102] ya que este muestra sólo una interacción intermolecular. Adicionalmente, a las interacciones intermoleculares, el compuesto muestra dos interacciones intramoleculares, la endocíclica 1,5 transanular $Sb(1) \cdots O(1)$ (2.608 Å) con un valor intermedio entre los mostrados para **57**, **59** y **61** tabla 2.15, y la interacción exocíclica $Sb(1) \cdots S(5)$ (3.344 Å) la cual indica una coordinación anisobidentada del ligante (monometálica biconectiva). Tomando en cuenta sólo átomos enlazados covalentemente y las interacciones intramoleculares el átomo de antimonio presenta un número de coordinación de cinco con una geometría de bipirámide trigonal, sin embargo, tanto los ángulos ecuatoriales como los axiales, se alejan considerablemente. Si se consideran las dos interacciones intermoleculares con el antimonio se puede proponer un número de coordinación de siete lo cual implica una geometría de bipirámide pentagonal, con un ángulo axial $S(1b)-Sb-S(3)$ de 176° y ángulos ecuatoriales de $S(1)-Sb-O(2)$ 76.79° , $S(1)-Sb-S(4)$ 83.96° , $S(4)-Sb-S(5)$

68.66°, S(5)-Sb-O2^a 66.56°, O(2)-Sb-O2^a 70.81°, la suma de los ángulos ecuatoriales es de 362.82° ligeramente superior a la ideal 360°.

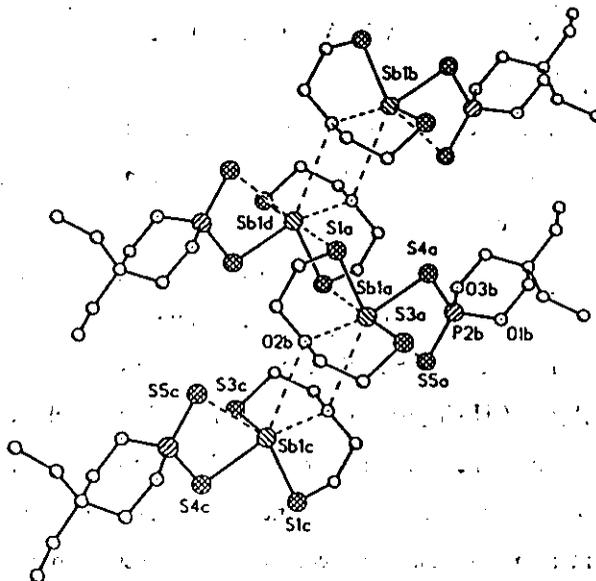


Figura 2.20. Estructura de $O(CH_2CH_2S)_2Sb[S_2P(OCH_2)_2CET_2]$ 72.

Tabla 2.14. Datos relevantes y características de la estructura de 72

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
P(2) = S(5)	1.923	S(3) - Sb - S1 ^a	176
P(2) - S(4)	2.057	S(4) - P(2) - S(5)	116.0
Sb(1) - S(4)	2.517	S(5) - P(2) - O(3)	111.6
Sb(1) --- O(2)	2.608	S(5) - P(2) - O(1)	111.8
Sb(1) --- S(5)	3.344	S(4) - P(2) - O(1)	106.2
Sb(1) --- S1 ^b	3.518	S(4) - P(2) - O(3)	105.9
Sb(1) --- O2 ^a	3.578	O(1) - P(2) - O(3)	104.0

Geometría del Sb bipirámide pentagonal.

Geometría del P tetraédrica

Asociación supramolecular

Conformación anillo de seis miembros (silla)

Conformación anillo de ocho miembros (bote-silla)

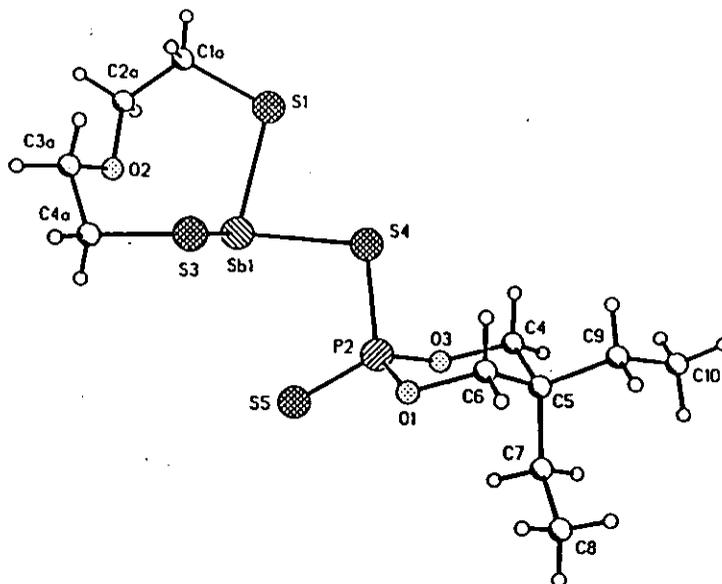

 Figura 2.21. Estructura de $O(CH_2CH_2S)_2Sb[S_2P(OCH_2)_2CET_2]$ 72

Tabla 2.15. Interacción transanular endocíclica, interacción exocíclica y conformación de estibocanos derivados de ligantes ditiolato.

Compuesto	Interacción Transanular As---O/S	Interacción Exocíclica	Conformación	ref.
$O(CH_2CH_2S)_2SbCl$ 22	2.53		silla-silla	78
$O(CH_2CH_2S)_2SbPh$ 49	2.94		silla-silla	88
$O(CH_2CH_2S)_2SbS_2P(Ph)_2$ 57	2.555	3.327	silla-planar	102
$O(CH_2CH_2S)_2SbS_2PMe_2$ 59	2.561	3.345	silla-planar	103
$O(CH_2CH_2S)_2SbS_2P(OCH_2)_2CET_2$ 72	2.608	3.344	bote-silla	
$O(CH_2CH_2S)_2SbS_2CN(CH_2CH_2)_2$ 61	2.795	3.012	bote-silla	104
$S(CH_2CH_2S)_2SbCl$ 23	2.86		bote-silla	89,90
$S(CH_2CH_2S)_2SbPh$ 50	3.34		bote-silla	88
$S(CH_2CH_2S)_2SbS_2P(Ph)_2$ 58	2.949	3.216	bote-silla	102
$S(CH_2CH_2S)_2SbS_2Pme_2$ 60	2.972	3.147	bote-silla	103
$S(CH_2CH_2S)_2SbS_2CN(CH_2CH_3)_2$ 62	3.126	2.959	bote-silla	105

El anillo oxa-estibocano presenta con base en los ángulos de torsión (tabla 2.16) una conformación bote-silla en discordancia con los oxa-estibocanos, a excepción de $O(CH_2CH_2S)_2SbS_2CN(CH_2CH_2)_2$ **61** [104] que presenta la misma conformación (tabla 2.15), este hecho permite establecer que la fuerza del enlace de la interacción transanular 1,5 no es el único factor que influye en la conformación de anillos de ocho miembros. El anillo 1,3,2-dioxafosfinano presenta al igual que en los compuestos anteriores una conformación silla (figura 2.21 y tabla 2.16).

Tabla 2.16. Angulos de torsión de los anillos de ocho y seis miembros en **72**

Anillo de ocho miembros		Anillo de seis miembros	
S(1)-Sb(1)-S(3)-C(4)	101.4	P(1)-O(3)-C(4)-C(5)	-57.0 (1.1)
Sb(1)-S(3)-C(4)-C(3)	-61.8	O(3)-C(4)-C(5)-C(6)	60.3 (1.2)
S(3)-C(4)-C(3)-O(2)	63.9	C(4)-C(5)-C(6)-O(1)	-59.5(1.2)
C(4)-C(3)-O(2)-C(2)	-155.3	C(5)-C(6)-O(1)-P(1)	55.0(1.1)
C(3)-O(2)-C(2)-C(1)	79.80	C(6)-O(1)-P(1)-O(3)	-42.5(0.8)
O(2)-C(2)-C(1)-S(1)	59.6	O(1)-P(1)-O(3)-C(4)	42.9(0.8)
C(2)-C(1)-S(1)-Sb(1)	-37.7		
C(1)-S(1)-Sb(1)-S(3)	-62.9		

Adicionalmente, el ligante **64** se hizo reaccionar con otras entidades metálicas como el 2-cloro-1,3-ditia-estibolano **76** que fue obtenido por el método propuesto por Cohen [117] a partir del 1,2-etanoditiol y tricloruro de antimonio y el 1,1-diiodo-teluroloano **77** este obtenido a partir del 1-cloro-4-bromo-butano, telurio metálico y yoduro de sodio en butoxietanol [118] (figura 2.22). Asimismo, se hizo reaccionar con los cloruros de trimetil-estaño Me_3SnCl y trifeníl-estaño Ph_3SnCl , así como los tricloruros de antimonio SbCl_3 , bismuto BiCl_3 e indio InCl_3 .

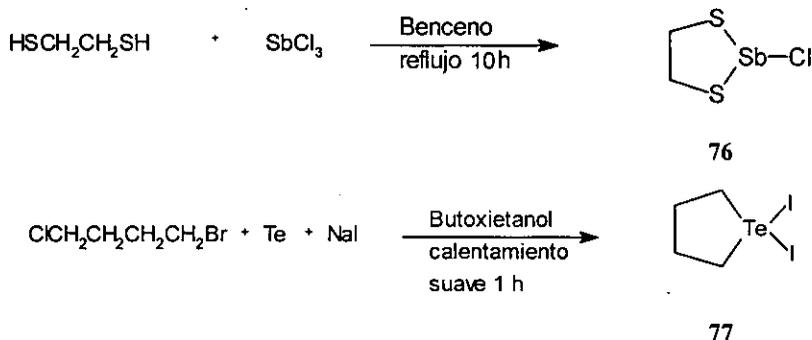
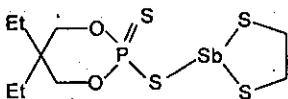
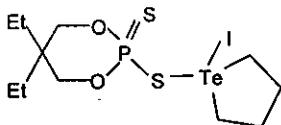


Figura 2.22 Síntesis de 2-cloro-1,3-ditia-estibolano **76** y diiodo-teluroloano **77**

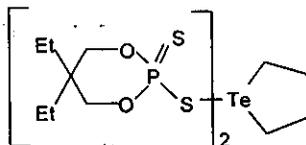
Las reacciones fueron realizadas en etanol a temperatura ambiente durante 24 horas, en relación 1:1 del ligante con los compuestos **76**, **77** y cloruros de trimetil- y trifeníl-estaño y en relación 1:3 con los tricloruros de antimonio, bismuto e indio; lo cual proporcionó los compuestos **78-85**, sólidos cristalinos, estables a la exposición del aire, sus características físicas se incluyen en el capítulo 7. Los siete compuestos fueron caracterizados por las diversas técnicas espectroscópicas EM, IR, RMN ^1H , ^{13}C , ^{31}P , se obtuvieron cristales únicos por difusión usando una mezcla de CH_2Cl_2 /hexano del compuesto **78** que proporcionó su estructura molecular por difracción de rayos X.



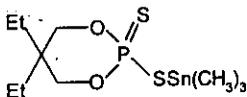
78



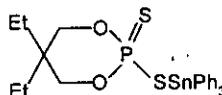
79



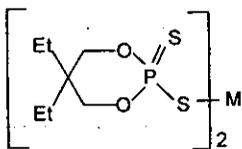
80



81



82



M = Sb, Bi, In

83-85

El espectro de masas EM-IE 70 eV del compuesto 78, presenta un ion molecular M^+ 438 (50%), el pico base en m/z 346 corresponde al fragmento LSb^+ (L = ligante), mostrando además el fragmento m/z 410 (10%) de $LSbS_2^+$, el fragmento superior al ion molecular m/z 572 (10%) L_2Sb^+ indica un posible comportamiento polimérico en fase gaseosa. El análisis del espectro de masas del

compuesto **79**, mostró el ion molecular M^+ a m/z 536(5%), los fragmentos m/z 345 (10%) $C_4H_8Te(S)I^+$, m/z 281 (6%) $C_4H_8TeS_2P^+$ y m/z 254 (5%) TeI dan evidencia de dicho compuesto, sin embargo, este espectro mostró además la formación de un segundo compuesto resultado de una doble sustitución nucleofílica del ligante sobre el anillo diiodo telurolano, aún cuando la reacción se realizó con cantidades equimolares, compuesto **80** que no muestra el ion molecular pero los fragmentos m/z 578 (5%) L_2Te^+ , m/z 450 (50%) $LTeS_2^+$, indican la presencia de éste, asimismo fueron observados fragmentos que pueden corresponder a ambos compuestos m/z 193 (16%) $[L - S]^{+}$, m/z 161 (80%) $[L - 2S]^{+}$. Los espectros de masas de los compuestos **81** y **82** en ambos casos el pico base corresponde $LSnR_2^+$ ($R = Me, Ph$) m/z 375 y 499 respectivamente, el ion molecular sólo es observado para **81** M^+ 576 (6%), mostrando además fragmentos resultado de la pérdida de dos grupos R , así como los fragmentos debidos a R_3Sn^+ , estos fragmentos son relativos al isótopo más abundante. En los espectros de masas de los compuestos **83-85**, en ninguno de los casos mostró el ion molecular, sin embargo, los fragmentos L_2M^+ confirman la formación de los mismos, este fragmento corresponde al pico base en los compuestos de antimonio **83** (m/z 571) y bismuto **84** (m/z 659), mientras que para el derivado de indio **85** corresponde al fragmento $C_2H_3O_2PS_2^+$ m/z 154 (100%).

Los compuestos **78-85** muestran en sus espectros de infrarrojo (KBr, 4000-400 cm^{-1}) (tabla 2.17) las bandas características del ligante en 1043-1069 cm^{-1} para $\nu[(P)-O-C]$ y 959-995 cm^{-1} $\nu [P-O-(C)]$. Dos bandas de absorción fuertes en las regiones 638-688 cm^{-1} y 497-541 cm^{-1} fueron asignadas para la vibración fósforo-azufre, $\nu_{asim}(PS_2)$ y $\nu_{sim}(PS_2)$, sin embargo, como fue mencionado anteriormente estos datos no proporcionan información acerca del modo de coordinación, como lo es en otros ligantes ditiolato. En la región 918 a 935 cm^{-1} presenta la banda de absorción debida al anillo dioxafosfinano. Adicionalmente, en 549 cm^{-1} presenta la

señal débil para la vibración simétrica y asimétrica del vC-Te para **79** y **80** y en 445 y 460 para la vibración vC-Sn **81** y **82**.

Tabla 2.17. Datos de los espectros de infrarrojo de los compuestos **78-85**

Compuesto	$\nu_{as}(PS_2)$	$\nu_{sim}(PS_2)$	$\nu [P-O(C)]$	$\nu [(P)-O-C]$	ν Dioxafosfinano
78	638f	515f	959f	1043m	918m
79 y 80	647f	497f	974f	1048m	927f
81	687f	507f	995f	1069m	935m
82	683f	523m	994f	1066m	933f
83	674f	518m	992f	1067m	934m
84	659m	533f	990f	1069m	932m
85	688f	541m	991f	1068m	934m

Los espectros de RMN ^{31}P (tabla 2.18) de los compuestos **78-85** muestran para todos los casos un desplazamiento a campo bajo con respecto al ácido libre (78.6 ppm) que como es indicado por Glidewell [112] este comportamiento es evidencia de una coordinación de tipo isobidentada del ligante. Adicionalmente, por esta técnica se confirma la formación de los dos productos de sustitución del diiodoteluroloano con el ligante por la presencia de dos señales desplazadas en δ 94.15 y δ 93.79 en una relación de 33:66 para el complejo monosustituido **79** y disustituido **80** respectivamente, confirmado por RMN 1H .

Los espectros de RMN 1H (tabla 2.18), muestran para todos los compuestos una señal doble en el intervalo 4.05 - 4.23 ppm de los protones metilénicos del anillo dioxafosfinano, la cual indica, al igual que el ácido libre **63** y los compuestos **68**, **69**, **72** y **73** el equilibrio conformacional entre igual población de las dos formas silla (figura 2.9), las constantes de acoplamiento $^3J(POCH)$ están en el intervalo 16.2-

15.9 Hz con un valor promedio a la suma de las constantes de acoplamiento observadas en el compuesto **70** y similares a las observadas en $[\text{Et}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O})\text{PS}_2]_3\text{As}$ **74** [45] y $\text{Me}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2)\text{CEt}_2]_2$ **13** [44] y en ditiolfosfatos no cíclicos [125]. El espectro del compuesto **78** muestra en δ 3.72 una señal simple que integra para cuatro protones correspondiente a los hidrógenos de los metilenos del anillo de 1,3-ditio-2-estibolano. El espectro de RMN ^1H de la mezcla de los productos monosustituido **79** y disustituido **80** derivados de diiodo-teluroloano muestran cuatro señales anchas en δ 3.89 y δ 2.91 para **79** desplazamientos a campo más bajo resultado de la desprotección ejercida por el átomo de yodo y en δ 3.55 y δ 2.88 para **80**, las integraciones de estas señales confirman la relación observada en ^{31}P . El compuesto **81** exhibe en RMN ^1H la señal de los metilos sobre el átomo de Sn en δ 0.69 con constante de acoplamiento [$^2J(^{119}\text{Sn}-\text{C}-^1\text{H}) = 28.6 \text{ Hz}$] y el compuesto **82** presenta la señal múltiple de los protones *orto* de los fenilos en δ 7.73 [$^3J(^{119}\text{Sn}-\text{C}-\text{C}-^1\text{H}) = 31.32 \text{ Hz}$] y en δ 7.43 los protones *meta* y *para*. Los compuestos **83** y **84** muestran como ya se anticipaba únicamente las señales del ligante, cabe mencionar que la estructura molecular de **83** fue ya informada [43] (Ver capítulo 1), sin embargo, decidimos sintetizarlo con el fin de comparar su comportamiento en solución ya que el reporte no lo incluye.

TABLA 2.18. Desplazamientos químicos de RMN ^1H , y ^{31}P compuestos 78-84 (CDCl₃, ppm)

RMN ^{31}P	78	79	80	81	82	83	84
RMN ^1H							
^{31}P	90.51	93.79	94.15	91.35	86.37	91.2	93.79
H-4 y H-6	4.11 (4H, d) $J_{\text{H-P}} = 15.9$	4.09 (8H, d) $J_{\text{H-P}} = 15.93$	4.09 (8H, d) $J_{\text{H-P}} = 15.9$	4.08 (4H, d) $J_{\text{H-P}} = 15.66$	4.05 (4H, d) $J_{\text{H-P}} = 16.2$	4.18 (4H, d) $J_{\text{H-P}} = 16.11$	4.23 (4H, d) $J_{\text{H-P}} = 16.2$
H-7	1.45 (4H, c)	1.48 (8H, c)	1.48 (8H, c)	1.44 (4H, c)	1.40 (4H, c)	1.46 (4H, c)	1.47 (4H, c)
H-8	0.83 (6H, t)	0.84 (12H, t)	0.84 (12H, t)	0.81 (6H, t)	0.80 (6H, t)	0.84 (6H, t)	0.84 (6H, t)
H-9	3.72 (4H, s)	3.55 (8H, a)	3.89 (4H, a)				
H-10		2.80 (8H, a)	2.91 (4H, a)				
Me-Sn				0.69 (9H, s)			
Ph-Sn					7.73 (6H, m)		
					7.44 (9H, m)		

La tabla 2.19 muestra los datos de sus espectros de RMN ^{13}C , los cuales presentan señales del anillo dioxafosfinano, dos de ellas dobles debidas al acoplamiento fósforo-carbono, desplazadas entre los intervalos 73.6 - 74.6 para carbono C-4 y C-6, a campo alto en el intervalo 37.3 -37.7 ppm muestra la señal para C-5, estos desplazamientos están relacionados con los observados en los compuestos 68-73. Las constantes de acoplamiento para estos compuestos están en los intervalos $^2J(^{31}\text{P-O-}^{13}\text{C})$ 9.2 - 8.10 Hz y $^3J(^{31}\text{P-O-C-}^{13}\text{C})$ 5.8 - 5.2 Hz respectivamente. Los compuestos 78-82 muestran adicionalmente las señales debidas a la entidad metálica, cabe destacar las señales de los carbonos enlazados al átomo de estaño en los compuestos 81 y 82 que muestra el acoplamiento con dicho metal con constantes de acoplamiento de $J(^{119}\text{Sn} - ^{13}\text{C}) = 182.9$ para los metilos en 81 y $J(^{119}\text{Sn} - \text{C} - ^{13}\text{C}) = 22.55$ para 82. Los espectros de RMN ^{119}Sn de estos compuestos muestran una señal en δ 118.9 y -77.6 para 81 y 82 respectivamente, el último es un valor cercano al intervalo propuesto por Otera [114], para una penta-coordinación, de acuerdo con lo observado en RMN ^{31}P , por la coordinación isobidentada del ligante que genera la

penta-coordinación, sin embargo, el primero no guarda ninguna relación con estos intervalos propuestos⁸

TABLA 2.19. Desplazamientos químicos de RMN ¹³C compuestos 78-84 (CDCl₃, ppm)

RMN ¹³ C	78	79	80	81	82	83	84
C-4 y C-6	74.27, d <i>J</i> _{C-P} = 8.7	73.84 d <i>J</i> _{C-P} = 8.1	73.84 d <i>J</i> _{C-P} = 8.1	74.25 d <i>J</i> _{C-P} = 9.2	74.60 d <i>J</i> _{C-P} = 8.6	74.22 d <i>J</i> _{C-P} = 8.7	73.66 d <i>J</i> _{C-P} = 8.1
C-5	37.45 d <i>J</i> _{C-P} = 5.8	37.47 d <i>J</i> _{C-P} = 5.2	37.47 d <i>J</i> _{C-P} = 5.2	37.38 <i>J</i> _{C-P} = 5.7	37.30 <i>J</i> _{C-P} = 5.2	37.51 <i>J</i> _{C-P} = 5.2	37.70 <i>J</i> _{C-P} = 5.2
C-7	23.09	23.13	23.13	22.94	22.94	23.08	23.24
C-8	7.15	7.14	7.14	7.14	7.13	7.16	7.14
C-9	42.37	33.76	34.26				
C-10		45.20	45.74				
C-Sn				-1.57			
Ph					128.98		
					136.94		
					130.13		
					137.91		

El compuesto 78 fue accesible para su estudio de difracción de rayos X de monocristal. Las figuras 2.23 y 2.24 muestran la estructura molecular con su esquema de numeración de átomos y la red cristalina respectivamente, la tabla 2.20 presenta datos relevantes de la estructura, así como características determinadas del mismo. Los datos cristalográficos y de solución de la estructura, coordenadas atómicas, distancias y ángulos de enlace se incluyen en el apéndice tablas A.5, A.9 y A.10. El compuesto presenta un comportamiento polimérico por interacciones intermoleculares a través de S---Sb, S1^a corresponde a una segunda molécula y S4^b a una tercera, las distancias Sb(1)---S1^a de 3.116(3) Å y Sb(1)---S4^b de 3.688(2) Å son menores que la suma de los radios de van der Waals (3.85 Å). El patrón de

⁸ Penta-coordinación del estaño entre -90 a -330 ppm y hexa-coordinación en -125 a -515 ppm. [114]

coordinación es del tipo bimetálico triconectivo, similar al observado para $[\text{Ph}_2\text{SbS}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2]_n$ [119], mostrando en este caso una interacción adicional con un átomo de azufre del anillo estibolano, incrementando el número de coordinación a seis. La geometría alrededor del átomo de antimonio no es fácil de designar, ya que, si son consideradas todas las interacciones se exhibe un arreglo octaédrico altamente distorsionado con un ángulo axial de 171.4° entre los átomos S(1^a) y S(3), y ocupando las posiciones ecuatoriales los átomos S(4.A), S(2), S(4), S(1) con ángulos de 68.97 , 121.62 , 83.09 y 88.12° respectivamente.

El valor de la interacción Sb(1)---S(4) de 3.244 \AA está dentro de los intervalos de una coordinación anisobidentada del ligante en compuestos tales como $\text{Sb}(\text{S}_2\text{PEt}_2)_3$ (2.503 - 3.173 \AA) [120], $\text{Sb}[\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2]_3$ R = Me, ⁱPr (2.519 - 3.331 \AA) [121] y $\text{PhSb}[\text{S}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2]_2$ (2.516 - 3.137 \AA) [22].

El anillo dioxafosfinano presenta una conformación silla, fácilmente visible en la figura 2.22, sin embargo contrario a los compuestos 68, 69, 70, 72, $[\text{Et}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PS}_2]_3\text{Bi}$ 11 [43] y $\text{Me}_2\text{Te}[\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2)\text{CEt}_2]_2$ 13 [44], que presentan una conformación con el sustituyente axial. El compuesto 78 incluye al anillo de estibolano sobre el átomo de azufre en posición ecuatorial en la conformación silla. Lo anterior puede explicarse en términos de las asociaciones intramoleculares que generan las dos cadenas poliméricas asociadas, que favorecen el empaquetamiento del cristal con el estibolano en esta disposición.

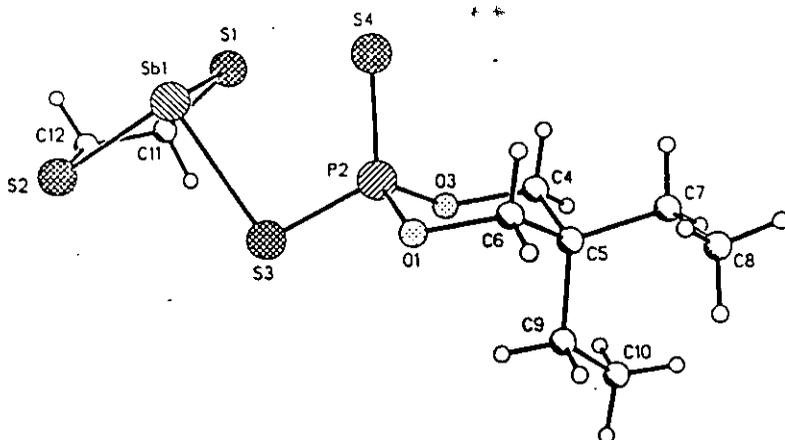


Figura 2.23. Estructura y esquema de numeración de 78

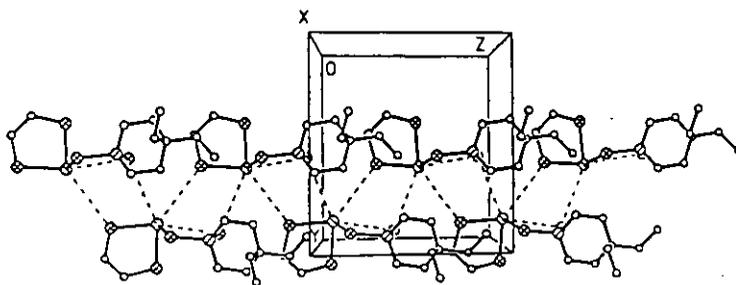


Figura 2.24. Celda unitaria del compuesto 78

Tabla 2.20. Datos relevantes y características de la estructura molecular de 78

	Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Geometría del Sb octaédrica.	P(2) = S(4)	1.950	S(3) - Sb---S1 ^a	171.4
Geometría del P tetraédrica	P(2) - S(3)	2.017	S(4)-P-S(3)	116.9
Coordinación polimérica	Sb - S(3)	2.592	S(4)-P-O(3)	112.9
Ligante anisobidentado.	Sb---S(4)	3.244	S(4)-P-O(1)	112.5
Conformación anillo de seis (silla)	Sb---S1 ^a	3.116	S(3)-P-O(1)	105.8
	Sb---S4 ^b	3.688	S(3)-P-O(3)	105.3
			O(3)-P-O(1)	102.2

Capítulo 3

Discusión y resultados segunda serie

Oxa y tia metalocanos derivados del ligante 4,6-dimetil-2-tiono-1,3,2-dioxafosfinanos-2-tioato de sodio.

3.1. Síntesis del 4,6-dimetil-2-tiono-1,3,2-dioxafosfinano-2-tioato de sodio.

El ácido 4,6-dimetil-2-mercapto-2-tiono-1,3,2-dioxafosfinano fue preparado también por el método informado por Chauhan [106] a partir de la mezcla *dl*, *meso*-2,4-pentanodiol con pentasulfuro de fósforo, la correspondiente sal de sodio fue obtenida por tratamiento con una solución etanólica de hidróxido de sodio hasta pH ligeramente básico (figura 3.1).

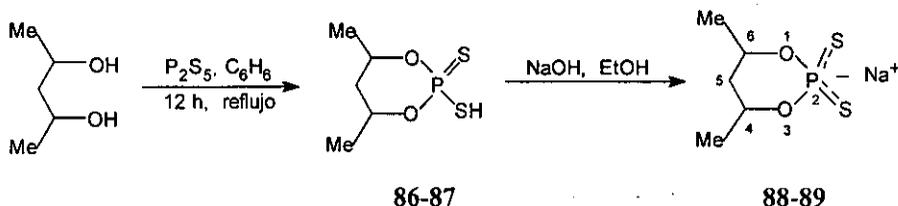
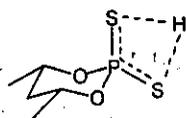


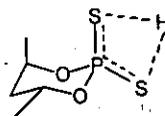
Figura 3.1. Síntesis del ligante 4,6-dimetil-2-tiono-1,3,2-dioxafosfinanos-2-tioato de sodio.

El análisis por RMN ^1H del ácido ditioposfórico mostró la presencia de los compuestos **86** y **87** el primero de los cuales proviene del *meso*-2,4-pentanodiol y el segundo del *dl*-2,4-pentanodiol, los cuales fueron caracterizados a partir de la

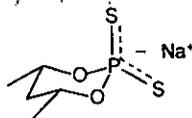
mezcla, ya que no fue posible la separación por cromatografía en columna debido a la descomposición de los productos, por lo que se procedió a la formación de las sales de sodio **88** y **89**. La separación por cromatografía en columna, en un sistema de elución diclorometano-metanol de la mezcla, permitió la purificación casi total del compuesto **88**, la finalidad de preparar este ligante fue la obtención de una especie anancoméricamente favorecida. Los compuestos fueron caracterizados por las diversas técnicas espectroscópicas y por comparación con compuestos relacionados [107, 122-124].



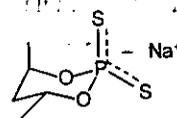
86



87



88



89

La tabla 3.1 muestra los datos de los espectros de resonancia de hidrógeno de **86-88**. El compuesto **86** muestra a campo alto una señal doble de dobles en δ 1.43 ($J= 1.8$ y 6.2 Hz) que confirma la disposición *cis* de los metilos sobre C-4 y C-6, mientras que para el compuesto **87** se asigna esta misma señal y la desplazada a campo bajo en δ 1.51 (d, $J= 6.2$ Hz) para los metilos con disposición *trans*, al igual que en el ligante anterior estos sistemas muestran la inversión de desplazamiento químico[107]. A campo bajo se observan las señales múltiples de los protones de los C-4 y C-6 (δ 4.66, δ 4.92) del anillo dioxafosfinano, la señal desplazada a campo

más bajo corresponde a **87**. Por comparación con compuestos relacionados [122-124] se asignaron las señales correspondientes a los protones geminales de la posición C-5 para cada uno de los compuestos.

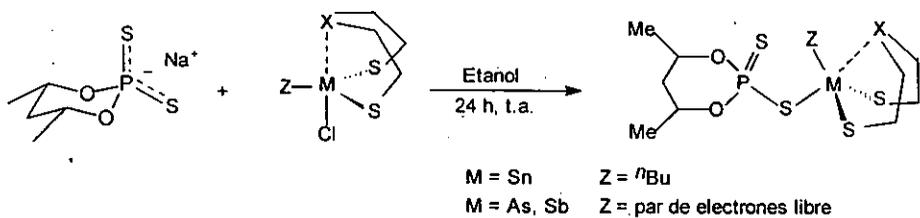
La ausencia de la señal del grupo SH en el espectro de RMN ^1H (CD_3OD) del compuesto **88** confirma la formación de la sal de sodio, observándose ligeros desplazamientos químicos de las señales a campo alto con respecto al ácido **86**. Los espectros de RMN ^{13}C (tabla 3.1) de los tres compuestos muestran las señales esperadas, todas ellas acopladas con el átomo de fósforo. Los compuestos **86** y **88** muestran valores de las constantes de acoplamiento carbono-fósforo, $^3J(\text{POCC})$ para el carbono C-5 de 4.37 y 4.47 Hz respectivamente, que es el esperado para una conformación silla del anillo dioxafosfinano con un ángulo de torsión C(5)-C(4)-O-P de 60° . Sin embargo, en el compuesto **87** esta constante presenta un valor de 6.78 Hz lo cual debe ser resultado de la interconversión de las dos formas silla, en el caso de $^3J(\text{POCC})$ para los metilos ecuatoriales sobre C-4 y C-6 presenta valores ligeramente superiores en el intervalo 10.51-10.25 Hz al que corresponde a un ángulo de torsión $\text{CH}_3\text{-C}(4)\text{-O-P}$ o $\text{CH}_3\text{-C}(6)\text{-O-P}$ de 180° [8.5-10] [124].

Tabla 3.1. Desplazamientos químicos de RMN ^1H y ^{13}C compuestos **86-87** (CDCl_3) **88** (CD_3OD), ppm

RMN ^1H	86	87	88
S-H	3.51 ancha	3.51	
H-4 y H-6	4.66 (2H, m)	4.92 (2H, m)	4.71 (2H, m)
H-5 α	1.89 (1H, dt, $J = 10.8, 1.6$)	2.02 (1H, dt, $J = 11.8, 1.6$)	1.85 (1H, dt, $J = 13.8, 1.2$)
H-5 ϵ	1.81 (1H, m)	1.81 (1H, m)	1.79 (1H, dc, $J = 14, 2.4$)
Me en C-4 y Me en C-6	1.43 (6H, dd, $J = 6.2, 1.8$)	1.43 (3H, dd, $J = 6.2, 1.8$) 1.51 (3H, d, $J = 6.2$)	1.25 (6H, dd, $J = 6.2, 1.4$)
RMN ^{13}C	86	87	88
C-4 y C-6	74.11 (d, $J_{\text{C-P}} = 8.9$)	73.01 (d, $J_{\text{C-P}} = 8.6$) 72.36 (d, $J_{\text{C-P}} = 5.07$)	75.29 (d, $J_{\text{C-P}} = 8.0$)
C-5	40.87 (d, $J_{\text{C-P}} = 4.37$)	38.97 (d, $J_{\text{C-P}} = 6.78$)	41.07 (d, $J_{\text{C-P}} = 4.47$)
Me en C-4	22.49 (d, $J_{\text{C-P}} = 10.51$)	22.49 (d, $J_{\text{C-P}} = 10.51$)	22.52 (d, $J_{\text{C-P}} = 10.25$)
Me en C-6		22.22 (d, $J_{\text{C-P}} = 4.54$)	

3.2. Síntesis de derivados metalorgánicos representativos.

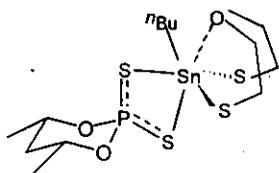
La figura 3.2 muestra la reacción del ligante 4,6-dimetil-2-tiono-1,3,2-dioxafosfinanos-2-tioato de sodio **88** con los seis oxa y tia metalocenos $\text{S/O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}^n\text{BuCl}$ **27** y **28**, [77] $\text{S/O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{AsCl}$ **18** [68] y **19**, [87] $\text{S/O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{SbCl}$ **22** [78] y **23**, [89, 90] que se realizó en etanol a temperatura ambiente durante 24 horas. Los seis compuestos obtenidos **90-95** son sólidos cristalinos, caracterizados por EM-IE, IR, RMN ^1H , ^{13}C , ^{31}P . Asimismo se obtuvieron cristales únicos para los compuestos **90**, **91** y **93**. El Capítulo 7 resume los detalles experimentales.



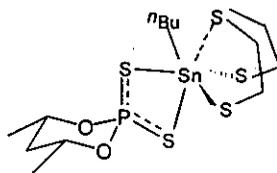
88

90-95

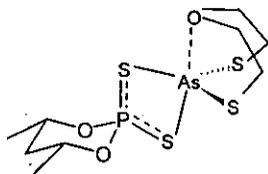
Figura 3.2. Síntesis de oxa y tía metalocanos derivados del ligante 88



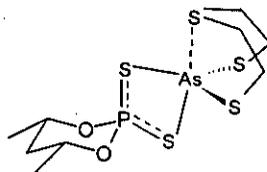
90



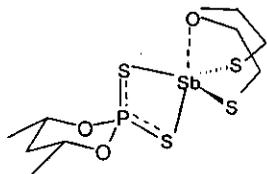
91



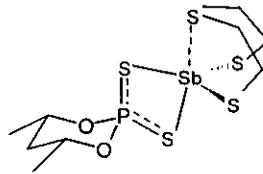
92



93



94



95

Los espectros de masas determinados por EM IE, 70eV de los compuestos 90-95 (tabla 3.2). Muestran características similares a las observadas en la primera serie

de compuestos 68-73. Los compuestos derivados de los estanocanos 90 y 91 presentan el ion molecular a diferencia de 68 y 69 que no lo mostraron, para ambos compuestos en este caso el pico base corresponde al fragmento resultado de la pérdida del grupo "butilo [$M^+ - ^nBu$]. Para los compuestos 92, 94 y 95 el pico base corresponde al fragmento metal-ligante [$C_5H_{10}O_2PS_2M^+$], lo cual es congruente para los oxa-metalocanos de As y Sb (compuestos 92 y 94). Sin embargo, en los tiametalocanos el pico base corresponde generalmente al fragmento del metalocano [$S(C_2H_4S)_2M^+$] como es el caso de 93 pero en discordancia con 95.

Tabla 3.2. Datos de los espectros de masas IE 70 eV de los compuestos 90-95

Compuesto	90	91	92	93	94	95
M^+	510(4)		408(21)	424(3)	454(17)	470(5)
$M+ - Bu$	453(100)	469(100)				
$[X(C_2H_4S)_2MS]^+$	288(14)	304(13)				
$[X(C_2H_4S)_2M]^+$	256(4)	272(7)	211(14)	227(100)	257(14)	273(93)
$[C_2H_4XS M]^+$	196(10)	212(17)	151(22)	167(23)	197(20)	213(48)
$[C_7H_{14}O_2S_3XPM]^+$		409(10)		364(3)	394(4)	410(22)
$[C_5H_{10}O_2PS_3M]^+$	349(3)	349(2)	304(20)	304(2)	350(26)	350(21)
$[C_5H_{10}O_2PS_2M]^+$	317(32)	317(52)	272(100)	272(5)	318(100)	318(100)
$[C_5H_{10}O_2P]^+$	133(3)	133(4)	133(13)	133(2)	133(10)	133(8)
SM^+	151(4)	151(4)	107(10)	107(7)	153(13)	153(18)

Los espectros de infrarrojo de los compuestos 90-95 (tabla 3.3), presentan al igual que los derivados 68-73 las bandas características del anillo dioxafosfinano en la región $910-950\text{ cm}^{-1}$ y en las regiones $1020-970\text{ cm}^{-1}$ $\nu[(P)-O-C]$, $900-800\text{ cm}^{-1}$ $\nu[P-O-(C)]$. Asimismo las dos bandas de absorción intensas en las regiones $675-625\text{ cm}^{-1}$ y $575-500\text{ cm}^{-1}$ para la vibración fósforo-azufre, $\nu_{asim}(PS_2)$ y $\nu_{sim}(PS_2)$, que en

comparación con sus análogos **68-73** muestran desplazamientos a frecuencias superiores para la vibración ν_{asim} (PS_2), lo que sugeriría de acuerdo a lo propuesto por algunos autores [6, 14] que no existe interacción del grupo P=S con el metal, lo cual no es consistente con los datos de RMN ^{31}P como será mencionado mas adelante. Sin embargo, de acuerdo con otros autores [110] indican que no es posible asignar con certeza estas frecuencias de vibración.

Tabla 3.3. Datos de los espectros de infrarrojo de los compuestos **90-95**

Compuesto	ν_{as} (PS_2) ^a ($\nu_{P=S}$) ^b	ν_{sim} (PS_2) ^a (ν_{P-S}) ^b	ν [P-O(C)]	ν [(P)-O-C]	ν Dioxafo -forinano	ν_{sim} (CXC)
ntp-H 86, 87 ^c	647.9f	498.8f	987f	1010f	910m	
ntp-Na 88	699f	511m	951f	1100m	858m	
ntp-Sn-O 90	711f	499f	987f	1074f	911m	1074f
ntp-Sn-S 91	709f	502f	956f	1076f	910f	786m
ntp-As-O 92	674f	482m	959f	1080m		1080f
ntp-As-S 93	715f	501m	959f	1062m	903m	795f
ntp-Sb-O 94	716f	491f	968f	1090f	903f	1019m
ntp-Sb-S 95	706f	510m	959f	1081f	912m	789f

^{a)} Autores Ref. [110], ^{b)} Autores ref. [6,14], c), ^{c)} S-H, 2459 cm^{-1}

Los desplazamientos químicos de la señal de los espectros de RMN ^{31}P (tabla 3.4) de los compuestos **90-95** indican, al igual que sus análogos **68-73**, un comportamiento isobidentado del ligante ya que todos los valores se encuentran desplazados a campos bajos con respecto al del ácido libre. Mostrando desplazamientos relacionados con los compuestos de la primera serie. Lo anterior es propuesto de acuerdo a lo observado por Glidewell [118].

Los espectros de RMN ^1H (tabla 3.4) de esta serie de compuestos 90-95, presentan a campo alto la señal de los metilos *cis* ecuatoriales de las posiciones C-4 y C-6 como un doble de dobles en el intervalo 1.36 - 1.41 ppm con constantes de acoplamiento en intervalos $J_{\text{H-H}}$ de 6.2 - 6.4 Hz y $^4J_{\text{P-O-C-C-H}}$ de 1.8 - 2 Hz. Una señal múltiple en el intervalo 4.67- 4.74 ppm, correspondiente a los protones axiales de las posiciones C-4 y C-6, con constantes de acoplamiento que son consistentes con una conformación silla del anillo dioxafosfinano, de acuerdo a la relación de Karplus. En el intervalo 10.8-11.6 Hz el acoplamiento resultado de una disposición *trans-diaxial* de los hidrógenos de las posiciones C-4 y C-6 con el hidrógeno de C-5, asimismo los valores de las constantes de acoplamiento en el intervalo 2.2-2.8 Hz que corresponden al acoplamiento de los hidrógenos en C-4 y C-6 con el hidrógeno ecuatorial de C-5. Adicionalmente, las señales en los intervalos 1.73-1.77 y 1.59 y 1.64 ppm son asignadas a los hidrógenos geminales de la posición C-5. El anillo de metalocano muestra un sistema ABCD de señales con las mismas características mostradas y discutidas para sus análogos 68-73.

Tabla 3.4. Desplazamientos químicos de RMN ^1H y ^{31}P compuestos 90-95 (CDCl_3 , ppm)

RMN ^{31}P	dtp-Sn-O,	dtp-Sn-S	dtp-As-O	dtp-As-S	dtp-Sb-O	dtp-Sb-S
RMN ^1H	90	91	92	93	94	95
^{31}P	92.37	91.03	83.58	86.5	89.83	92.36
H-4' y H-6'	4.68 (m, 2H)	4.67 (m, 2H)	4.72 (m, 2H)	4.71 (m, 2H)	4.70 (m, 2H)	4.74 (m, 2H)
H-5'ax	a	a	1.77 (td, 1H) $J=2, 14.1$	1.75 (td, 1H) $J=2, 13.8$	1.74 (td, 1H) $J=2.2, 14.0$	1.73 (1H, dt) $J=2, 13.5$
H-5'ec	a	a	1.64 sa, 1H	1.59 (sa, 1H)	1.60 (sa, 1H)	1.61 (sa, 1H)
Me	1.36 (6H, dd) $J=6.4, 2$	1.37 (6H, dd) $J=6.2, 1.8$	1.41 (6H, dd) $J=6.2, 1.8$	1.38 (6H, dd) $J=6.2, 2$	1.37 (6H, dd) $J=6.4, 2$	1.38 (6H, dd) $J=6.2, 2$
C-4' y C-6'	4.01 (2H, ddd) $J=9.6, 5.2, 3.4$		4.24 (2H, dt) $J=10.2, 4.2$		4.21 (2H, m) $J=10.2, 5, 3.8$	
H-8	3.62 (2H, ddd) $J=9.8, 7, 4$		3.59 (2H, td) $J=9.8, 2.8$		3.67 (2H, m) $J=10, 7.2, 4.6$	
H-3 y H-7	2.99 (4H, m)		3.23 y 3.06 (2H, m c/u)		3.13 (4H, m)	
H-4 y H-8		3.15 (4H, m)		3.23, (4H, m)		3.32 (4H, m)
H-5 y H-7		2.96 (2H, m) 2.74 (2H, m)		3.42 (2H, m) 2.81 (2H, m)		3.52 (2H, m) 2.84 (2H, m)
H-9,	2.17 (3H, t)	2.39 (2H, m)				
H-10	1.91 (2H, m)	1.91 (2H, m)				
H-11	1.48 (2H, sex)	1.47 (2H, sex)				
H-12	0.96 (3H, t)	0.96 (3H, t)				

El análisis de los espectros de RMN ^{13}C de los compuestos 90-95 (tabla 3.4), muestran las señales tanto para el anillo de ocho miembros como para el anillo de seis miembros en los cuales se confirma la conformación silla del anillo dioxafosfinano. Los valores de las constantes de acoplamiento carbono-fósforo, $^3J(\text{POCC})$ para el carbono C-5 esta en el intervalo 4.12-4.87 Hz, que es el esperado para una conformación silla del anillo dioxafosfinano con un ángulo de $\theta \text{C}(5)\text{-C}(4)\text{-O-P}$ de 60° , sin embargo, $^3J(\text{POCC})$ para los metilos ecuatoriales sobre C-4 y C-6 presenta valores ligeramente superiores en el intervalo 10.05-10.25 Hz al que corresponde a un ángulo $\theta \text{CH}_3\text{-C}(4)\text{-O-P}$ o $\text{CH}_3\text{-C}(6)\text{-O-P}$ de 180° [8.5-10 Hz]

[124]. La figura 3.3 muestra la curva de la relación de Karplus para anillo el dioxafosfinano en el cual existe un intercambio de los enlaces exocíclicos del átomo de fósforo (PS_2H) [107], la cual puede esperarse sea aplicada a estos sistemas con base a lo observado en RMN ^{31}P , estos presentan una coordinación de tipo isobidentada, con un intercambio de los enlaces exocíclicos (PS_2M). Sin embargo, como puede ser apreciado en la figura 3.3 para un ángulo θ de 60° el valor de la constante de acoplamiento es de 2 Hz, mientras que para un ángulo θ de 180° el valor es de 8.3 Hz. Lo cual indican altas desviaciones con respecto a lo anteriormente discutido, sin embargo cabe agregar en este caso la tendencia observada en los análogos 68-73 los cuales muestran una constante de acoplamiento $J(POCC)$ con C-5 valores en el intervalo de 5.19-5.77 Hz, cercanos a 6.2 Hz que corresponde de acuerdo a la figura a un ángulo de cero, lo cual pudiera explicar el equilibrio entre igual población de conformeros silla, en la primera serie de compuestos.

El anillo de ocho miembros presenta en RMN ^{13}C (tabla 3.5) sólo dos señales que confirma el equilibrio conformacional. En los oxa-metalocanos el carbono CH_2O esta en el intervalo 72.16-74.40 ppm y el CH_2SM en 28.06-33.5 ppm, en los tía-metalocanos el CH_2S aparece en el intervalo 28.56-33.5 ppm y el CH_2SM en 40.48-42.80 ppm, los valores XCH_2 están a campos más bajos con respecto a lo esperado mientras CH_2SM están claramente protegidos. Además existe una tendencia a la desprotección dependiendo del elemento representativo para la señal CH_2X en el orden Sb, As, Sn y para la señal CH_2SM con una mayor desprotección en el orden As, Sb y Sn.

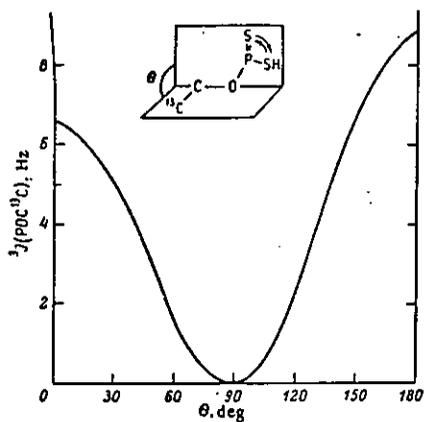


Figura 3.3. Relación de la constante vecinal ${}^3J(\text{P-O-C-C})$ para el ángulo θ , bajo condiciones de un intercambio en los enlaces exocíclicos (PS_2H)

TABLA 3.5. Desplazamientos químicos de RMN ^{13}C compuestos 90-95 (CDCl_3 , ppm)

RMN ^{13}C	90	91	92	93	94	95
C-4' y C-6'	75.19 d	74.89 d	76.15 d	75.59 d	75.45 d	74.89 d
	$J_{\text{C-P}}=8.7$	$J_{\text{C-P}}=8.5$	$J_{\text{C-P}}=9.25$	$J_{\text{C-P}}=8.5$	$J_{\text{C-P}}=8.8$	$J_{\text{C-P}}=8.5$
C-5'	41.0 d	41.10 d	40.72 d	41.10 d	40.92 d	41.06 d
	$J_{\text{C-P}}=4.47$	$J_{\text{C-P}}=4.37$	$J_{\text{C-P}}=4.87$	$J_{\text{C-P}}=4.30$	$J_{\text{C-P}}=4.37$	$J_{\text{C-P}}=4.12$
Me C-4'	22.42 d	22.49 d	22.34 d	22.46 d	22.37 d	22.47 d
Me C-6	$J_{\text{C-P}}=10.16$	$J_{\text{C-P}}=10.35$	$J_{\text{C-P}}=10.05$	$J_{\text{C-P}}=10.15$	$J_{\text{C-P}}=10.25$	$J_{\text{C-P}}=10.25$
C-2 y C-8	72.16		73.85		74.40	
C-3 y C-7	28.06		33.5		30.25	
C-4 y C-8		28.56		33.50		30.81
C-5 y C-7		40.48		41.22		42.80
C-9	28.55	33.64				
C-10	28.14	28.94				
C-11	26.10	26.0				
C-12	13.81	13.87				

Los compuestos **90** y **91** fueron accesibles para su estudio de difracción de rayos X. Las figuras 3.4 y 3.5 muestran las estructuras moleculares y su esquema de numeración de átomos, las tablas 3.6 y 3.7 presentan datos relevantes de la estructura, así como características determinadas de los mismos. Los datos cristalográficos y de solución de la estructura, coordenadas atómicas, distancias y ángulos de enlace se incluyen en el apéndice tablas A.11 a A.15. Ambos compuestos son monoméricos en estado sólido ya que no existen interacciones intermoleculares significantes.

El compuesto $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}^{\text{II}}\text{Bu}\{\text{S}_2\text{P}[\text{OCH}(\text{Me})_2\text{CH}_2]\}$ **90** es monomérico ya que no se encontraron contactos intermoleculares significativos en la celda cristalina. En comparación con su análogo **68** de la primera serie muestra las características siguientes: Las distancias de enlace P=S(4) y P-S(3) no muestran cambios considerables con respecto a **68**, asimismo la geometría en torno al metal muestra por sus ángulos de enlace a una bipirámide trigonal distorsionada, con el átomo de oxígeno O(1) del anillo metallocano y el azufre S(3) del ligante ocupando

átomo de oxígeno O(1) del anillo metalocano y el azufre S(3) del ligante ocupando las posiciones apicales con un ángulo de 162.34° , y los dos átomos de azufre de S(1), S(2) y el carbono C(10) del grupo butilo ocupando las posiciones ecuatoriales, con ángulos de enlace (118.11 , 118.78 y 114.6°). Aunque los ángulos P(1)-S(3)-Sn(1) (103.4°) y S(3)-P(1)-S(4) (116.29°) presentan valores inferiores a los observados para **68**, 105° y 117.3° respectivamente, el primero de ellos es de la misma magnitud al mostrado para $\text{Ph}_3\text{SnS}_2\text{P}(\text{OEt})_2$ (103.8°) [19] que presenta una coordinación monodentada del ligante, cabe destacar, que no obstante la reducción de estos ángulos, son superiores a los mostrados para una coordinación anisobidentada del ligante (Ver tabla 2.8, capítulo 2). Sin embargo, la distancia entre S(4) y Sn(1) es ligeramente inferior (3.693 \AA) a la mostrada por **68** (3.710 \AA) lo que sugiere una interacción exocíclica débil S(4)---Sn(1), la cual promueve un ligero debilitamiento de la interacción transanular 1,5 Sn(1)---O(1) (2.555 \AA), esta interacción débil distorsiona la geometría en torno al metal pero no participa en ella. El átomo de fósforo presenta una geometría tetraédrica con las mismas características discutidas para **68**.

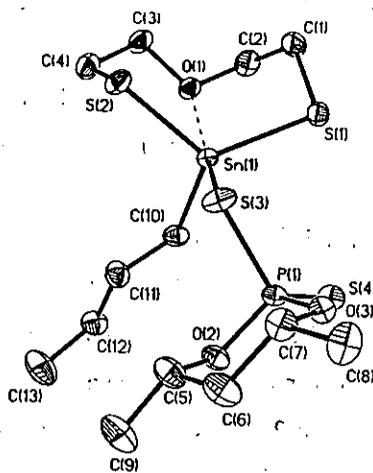


Figura 3.4. Estructura molecular de $O(CH_2CH_2S)_2Sn^rBu\{S_2P[OCH(Me)]_2CH_2\}$ **90**

Tabla 3.6. Datos relevantes y características de la estructura molecular de **90**

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
P = S(4)	1.921	S(3) - Sn---O(1) = 162.34	
P - S(3)	2.057	S(3)-P-S(4)	116.29
Sn - S(3)	2.496	S(4)-P-O(2)	111.97
Sn---S(4)	3.693	S(4)-P-O(3)	112.23
Sn---O(1)	2.555	S(3)-P-O(2)	107.35
		S(3)-P-O(3)	103.91
		O(2)-P-O(3)	104.08

Geometría del Sn bipirámide trigonal

Geometría del P tetraédrica

Coordinación del ligante anisobidentada

Conformación anillo de seis miembros (silla)

Conformación anillo de ocho miembros (bote-silla)

Por otro lado, al comparar las características estructurales del compuesto $S(CH_2CH_2S)_2Sn^tBu\{S_2P[OCH(Me)]_2CH_2\}$ **91** con las de su análogo **69**, se puede apreciar una ligera variación entre las distancias de la interacción transanular 1,5 S(2)---Sn(1) 2.981 Å en **91** y 2.94 Å para **69**, sin embargo, muestra una interacción exocíclica S(4)---Sn(1) 3.585 Å más débil con respecto a su análogo (3.457 Å), no obstante sigue siendo inferior a la suma de los radios de van der Waals por lo que se propone la coordinación anisobidentada del ligante. La geometría en torno al metal tiene una mayor tendencia hacia una bipirámide trigonal distorsionada sin considerar la interacción exocíclica S(4)---Sn(1) en comparación con **69** que se propuso como intermedia entre bipirámide trigonal y un tetraedro con dos contactos adicionales, ya que muestra una menor desviación de los ángulos ecuatoriales ocupados por los átomos de azufre S(1) y S(3) del metalocano y el carbono C(5) del grupo butilo con ángulos de enlace de 112.51, 117.0 y 125.4° que muestran una menor desviación con respecto a su análogo.

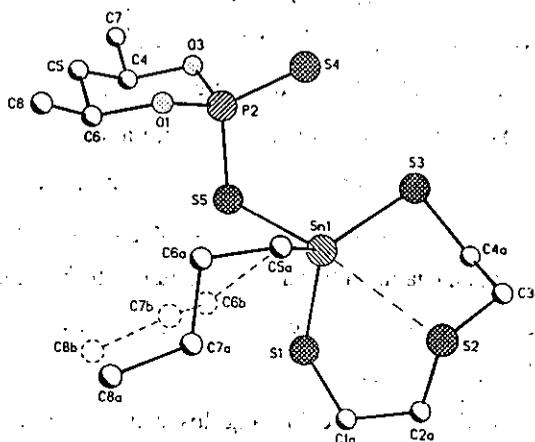


Figura 3.5. Estructura molecular de $S(CH_2CH_2S)_2Sn^rBu\{S_2P[OCH(Me)]_2CH_2\}$ 91.

Tabla 3.7. Datos relevantes y características de la estructura molecular de 91

Distancias de enlace		Ángulos de enlace	
P - S(4)	1.917 Å	S(4) - Sn---O(2) = 166.75	
P - S(5)	2.050	S(4)-P-S(5)	116.34°
Sn - S(5)	2.415	S(4)-P-O(1)	110.00
Sn---S(2)	3.710	S(4)-P-O(3)	112.66
Sn---O(4)	2.468	S(5)-P-O(3)	104.57
		S(5)-P-O(1)	108.30
		O(3)-P-O(1)	104.1

Geometría del Sn bipirámide trigonal

Geometría del P tetraédrica

Cóordinación del ligante anisobidentada

Conformación anillo de seis miembros (silla)

Conformación anillo de ocho miembros (bote-silla)

El anillo de ocho miembros presenta por sus ángulos de torsión (tabla 3.8) para los compuestos **90** y **91** la conformación bote-silla. El compuesto **91** muestra claramente los dos ángulos de torsión anticlinales y los seis sinclinales esperados para esta conformación de acuerdo con sistemas anulares propuesta por Klyne y Prelog¹⁰ [116], sin embargo con algunas desviaciones, las cuales son mas marcadas para el compuesto **90** que indica por sus ángulos de torsión cierta tendencia a la planaridad, al igual que en **69**. En ambos compuestos el anillo de seis miembros 1,3,2-dioxafosfinano está presente en una conformación silla con el P=S en posición ecuatorial y el átomo de azufre enlazado al Sn (estanocano) en posición axial de dicho anillo (tabla 3.9), al igual que en sus análogos **68** y **69**.

Tabla 3.8 Angulos de torsión de **90** y **91**

	90		91
Anillo de ocho miembros			
S(1)-Sn(1)-S(2)-C(4)	93.5(3)	S(1)-Sn(1)-S(3)-C(4)	100.6(2)
Sn(1)-S(2)-C(4)-C(3)	-57.1(3)	Sn(1)-S(3)-C(4)-C(3)	-63.2(5)
S(2)-C(4)-C(3)-O(1)	61.5(4)	S(3)-C(4)-C(3)-S(2)	68.6(6)
C(4)-C(3)-O(1)-C(2)	-159.7(3)	C(4)-C(3)-S(2)-C(2)	-130.5(5)
C(3)-O(1)-C(2)-C(1)	93.0(3)	C(3)-S(2)-C(2)-C(1)	75.4(6)
O(1)-C(2)-C(1)-S(1)	59.8(4)	S(2)-C(2)-C(1)-S(1)	62.8(7)
C(2)-C(1)-S(1)-Sn(1)	-50.1(3)	C(2)-C(1)-S(1)-Sn(1)	-69.8(5)
C(1)-S(1)-Sn(1)-S(2)	-46.8(2)	C(1)-S(1)-Sn(1)-S(2)	-38.9(3)

Tabla 3.9. Angulos de torsión del anillo dioxafosfinano en **90** y **91**.

	90		91
P(1)-O(3)-C(7)-C(6)	53.0(4)	P(2)-O(3)-C(4)-C(5)	56.1(0.71)
O(3)-C(7)-C(6)-C(5)	-55.9(4)	O(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-58.89(0.84)
C(7)-C(6)-C(5)-O(2)	57.4(4)	C(4)-C(5)-C(6)-O(1)	56.95(0.85)
C(6)-C(5)-O(2)-P(1)	-56.1(4)	C(5)-C(6)-O(1)-P(2)	-53.34(0.75)
C(5)-O(2)-P(1)-O(3)	49.3(3)	C(6)-O(1)-P(2)-O(3)	46.54(0.58)
O(2)-P(1)-O(3)-C(7)	-47.8(3)	O(1)-P(2)-O(3)-C(4)	-47.03(0.49)

¹⁰ Angulos de torsión sinclinales sc (30 a 90° y -30 a -90) y dos anticlinales ac (90 a 150° y -90 a -150°).

El compuesto $S(CH_2CH_2S)_2As\{S_2P[OCH(CH_3)]_2CH_2\}$ **90** también fue disponible para su determinación por difracción de rayos X. La figura 3.6 muestra la estructura molecular con el esquema de numeración. En el apéndice tablas A.11, A.15, A.16 se incluye la información completa de la estructura. Este compuesto presenta un comportamiento monomérico ya que no se encontraron contactos intermoleculares significativos en la celda cristalina. Información relevante se encuentra en la tabla 3.10. El compuesto presenta una interacción exocíclica As---S(5) 3.486 Å valor inferior al de la suma de los radios de van der Waals (3.65 Å), asimismo, inferior al valor observado para el compuesto **70** (3.537 Å) de la primera serie, pero superior a los observados en el compuesto organoarsénico PhAs[S₂P(OiPr)₂]₂ **3** (3.125 y 3.187 Å) [22] y en derivados ditiolatos de arsocano donde fue asumida una coordinación anisobidentada tabla 2.11 (capítulo 2), por lo que se propone una coordinación de tipo anisobidentada del ligande pero con una interacción secundaria débil, la cual no influye sobre la geometría del átomo de arsénico la que se describe como una ψ bipirámide trigonal como en el cloro derivado $S(CH_2CH_2S)_2AsCl$ **19** [87] con el par de electrones estereoquímicamente activo ocupando junto con los dos átomos de azufre S(1) y S(3) del anillo de ocho miembros las posiciones ecuatoriales, con un ángulo axial S(2)-As-S(4) 168.49° superior al observado para el compuesto **69** [O(2)-As(1)-S(4) 162.3°]. Las longitudes de enlace P-S son 1.922 y 2.057 Å indican el carácter de enlace doble P=S y sencillo P-S respectivamente. El átomo de fósforo muestra un tetraedro distorsionado con las mismas características mencionadas en las estructuras anteriores.

El compuesto **90** presenta además la interacción transanular 1,5 As---S(2) (2.942 Å) que sufre un debilitamiento con respecto al derivado clorado $S(CH_2CH_2S)_2AsCl$ **19** (2.719 Å) [87], de igual magnitud que en el ditiolofosfato

$O(CH_2CH_2S)_2AsS_2P(OCH_3)_2$ **55** (2.911 Å) [101] pero superior al mostrado por $S(CH_2CH_2S)_2AsS_2PPh_2$ **21** (2.881 Å) [74] (tabla 2.11). Este debilitamiento ha sido explicado por una posible competencia entre el átomo transanular y los dos átomos de azufre del ligante, o pudiera considerarse en este caso que la interacción exocíclica es débil, resultado del remplazo del átomo de cloro por el átomo de azufre del ligante.

El anillo de ocho miembros en **90** adopta la conformación bote-silla al igual que en todos los arsocanos, a excepción de $O(CH_2CH_2S)_2AsS_2PPh_2$ **20** [74] y **70** de este trabajo tabla 2.11 (capítulo 2). La tabla 3.11 muestra los ángulos de torsión del anillo el cual presenta los seis ángulos sinclinales y los dos anticlinales [116].

El anillo de seis miembros 1,3,2-dioxafosfinano presenta una conformación silla como puede apreciarse en la figura 3.6 (tabla 3.11) el átomo de azufre enlazado al arsocano está en posición axial.

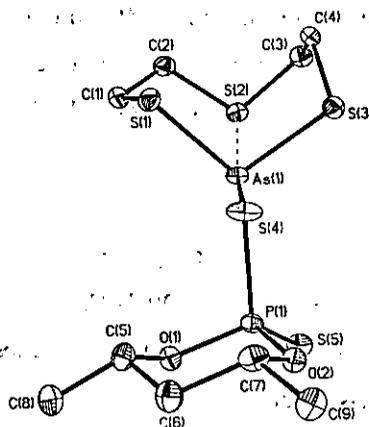

 Figura 3.6. Estructura molecular de $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{As}\{\text{S}_2\text{P}[\text{OCH}(\text{Me})]_2\text{CH}_2\}$ 93

Tabla 3.10. Datos relevantes y características de la estructura molecular de 93

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
P = S(5)	1.921(14)	Ángulo S(4) - As---S(2) = 168.49(4)	
P - S(4)	2.057(14)	S(4)-P-S(5)	115.92(6)
As - S(4)	2.357(11)	S(5)-P-O(1)	111.46(12)
As---S(5)	3.486(11)	S(5)-P-O(2)	112.68(12)
As---S(2)	2.942(11)	S(4)-P-O(1)	108.50(13)
		S(4)-P-O(2)	103.55(12)
		O(1)-P-O(2)	103.8(2)

Geometría del As ψ bipirámide trigonal

Geometría del P tetraédrica

Coordinación anisobidentada

Conformación anillo de seis miembros (silla)

Conformación anillo de ocho miembros (bote-silla)

Tabla 3.11. Angulos de torsión en 93

silla-bote		silla	
anillo de arsenocano		anillo dioxafosfinano	
S(3)-As(1)-S(1)-C(1)	111.87(15)	P(1)-O(1)-C(5)-C(6)	-54.6(4)
As(1)-S(1)-C(1)-C(2)	-69.5(3)	O(1)-C(5)-C(6)-C(7)	56.2(5)
S(1)-C(1)-C(2)-S(2)	67.6(4)	C(5)-C(6)-C(7)-O(2)	-55.9(5)
C(1)-C(2)-S(2)-C(3)	-123.1(3)	C(6)-C(7)-O(2)-P(1)	54.9(4)
C(2)-S(2)-C(3)-C(4)	69.0(4)	C(7)-O(2)-P(1)-O(1)	-50.0(3)
S(2)-C(3)-C(4)-S(3)	61.5(4)	O(2)-P(1)-O(1)-C(5)	49.4(3)
C(3)-C(4)-S(3)-As(1)	-64.4(3)		
C(4)-S(3)-As(1)-S(1)	-49.64		

3.3 Comparación de los datos estructurales de los compuestos de la primera y segunda serie.

Los compuestos 68, 69, 70, 72, primera serie (capítulo 2) y 90, 91 y 93 segunda serie, presentan en estado sólido la conformación silla del anillo dioxafosfinano, con el anillo metalocánico sobre el átomo de azufre axialmente orientado, como fue mencionado, la comparación de los datos estructurales obtenidos por estudios de difracción de rayos X, permite proponer que esta tendencia observada es el resultado de la estabilización hiperconjugativa ($n_o \rightarrow \sigma^*$), lo cual se manifiesta por el acortamiento del enlace P-O y un alargamiento en el enlace P-S axial (tabla 3.12) y se atribuye a la deslocalización de un par de electrones no compartidos del oxígeno antiperiplanar al enlace, P-S debida a la transferencia electrónica al orbital de antienlace σ^* .

En sistemas ditiofosfatos metálicos la longitud del enlace P-S esta en el rango (1.99-2.19 Å), en la tabla 3.12, se aprecia que todos los compuestos están en este intervalo, sin embargo, el compuesto 78 mostró la conformación silla pero con el

anillo estibolano sobre el átomo de azufre en posición ecuatorial, el cual presenta el valor mas bajo observado, por otro lado el valor P=S muestra el mayor valor observado en estos sistemas lo cual confirma esta influencia, en todos los compuestos a excepción de 78. Además en la misma tabla se puede apreciar una ligera disminución en uno de los dos enlaces P-O, así como una disminución en uno de los dos ángulos P-O-C, este último a excepción del compuesto 78.

Tabla 3.12. Comparación de algunos datos de la estructura de rayos X de los compuestos obtenidos.

Compuesto	P=S	P-S	P-O	P-O	P-O-C	P-O-C	O-P-O
68	1.917	2.050	1.594	1.585	119.9	117.6	103.5
69	1.923	2.031	1.595	1.589	118.8	116.7	103.1
70	1.905	2.083	1.588	1.574	118.2	117.9	104.7
72	1.923	2.057	1.581	1.581	118.2	117.3	104.0
78	1.950	2.019	1.599	1.592	115.3	115.3	102.2
90	1.932	2.047	1.590	1.589	118.7	117.4	104.8
91	1.921	2.057	1.585	1.585	119.3	117.6	104.5
93	1.922	2.057	1.590	1.584	118.6	117.9	103.8

La presencia de seis ángulos de torsión sinclinales y dos anticlinales alternados, en el anillo de ocho miembros de los compuestos tia-estanocanos 69 y 91 indican la conformación bote-silla del anillo, tendencia observada en todos los tia-estanocanos estudiados. Sin embargo, los oxa-estanocanos 68 y 90 manifiestan grandes fluctuaciones en algunos de estos ángulos, lo cual permite proponer cierta tendencia hacia la planaridad de una de las partes del anillo como fue observado para el compuesto 26. El compuesto oxa-arsocano 70 presenta en el mismo cristal o bien resultado del movimiento térmico, dos conformaciones la silla-silla y silla-planar,

esta última es una conformación intermedia entre la bote-silla y silla-silla, es interesante hacer notar que el cloro-oxa-arsocano **18** presenta la conformación bote-silla. Por otro lado, el oxa-estibocano **72** presenta la conformación bote-silla del anillo, mientras que el estibocano clorado **22** presenta la conformación silla-silla, finalmente, el tia-arsocano **93** presenta la conformación bote-silla al igual que el derivado clorado **19**.

Los compuestos **69**, **90** y **93** presentan la conformación bote-silla, congruente con los tia-metalocanos estudiados con anterioridad (tabla 1.3. Capítulo 1), Sin embargo, es importante destacar que los oxa-metalocanos obtenidos en este trabajo compuestos **68**, **70**, **72** y **90** son otras mas de las excepciones observadas en los oxa-metalocanos, los cuales presentan la conformación silla-silla.

Adicionalmente, se ha propuesto que existe una estrecha relación entre la fuerza de la interacción transanular y la conformación del anillo de ocho miembros, en donde, si la interacción es lo suficientemente fuerte la conformación adoptada es la bote-bote, pero si la interacción decrece favorece la conformación bote-silla hasta la silla-silla. En relación a lo anterior la tabla 3.13 presenta datos adicionales de las estructuras de rayos X en las cuales se puede observar que los ordenes de enlace de la interacción X---M, en todos los casos decrece en comparación con los derivados clorados, destacando el compuesto **70** que presenta un mayor debilitamiento de la interacción transanular y las conformaciones silla-silla y silla-planar, congruente con dichas observaciones, sin embargo, el compuestos **68** que presenta una cierta tendencia hacia la planaridad presenta el mismo orden de enlace que el compuesto **91**, el cual presenta la conformación bote-silla, asimismo los compuestos **69** y **22**, muestran el mismo orden de enlace y diferente conformación, lo anterior indica que existen otros factores que intervienen en la conformación del anillo de ocho

miembros. Lo que permite proponer que la conformación depende de la naturaleza del ácido de Lewis (metal) en relación al grupo al que pertenecen, la afinidad del átomo donador X con el átomo metálico y principalmente a la naturaleza de ligante.

Tabla 3.13. Comparación de la interacción transanular, ordenes de enlace y conformación de los compuestos obtenidos.

Compuesto	M---X	M---X	Δd	oe	Conformación	M---S
27	Sn---O	2.41	0.39	0.61	B-S	---
68	Sn---O	2.468	0.45	0.55	B-S	3.710
90	Sn---O	2.555	0.54	0.46	B-S	3.693
28	Sn---S	2.79	0.37	0.63	B-S	---
69	Sn---S	2.94	0.52	0.48	B-S	3.457
91	Sn---S	2.981	0.56	0.55	B-S	3.710
18	As---O	2.45	0.70	0.30	B-S	---
70	As---O	2.627	0.88	0.12	S-S/S-planar	3.537
19	As---S	2.72	0.47	0.53	B-S	---
93	As---S	2.942	0.69	0.31	B-S	3.486
22	Sb---O	2.53	0.51	0.49	S-S	---
72	Sb---O	2.608	0.61	0.39	B-S	3.344

La tabla 3.13 muestra además los valores de la interacción exocíclica M---S del ligante, con base en los cuales se propone la coordinación anisobidentada del ligante para los compuestos 69, 72, 90, 91, 93, mientras que para 68 y 70 se propone una coordinación de tipo monodentada, ya esta distancia metal-azufre es cercana a la suma de los radios de van der Waals.

Capítulo 4

Discusión y resultados tercera serie

Derivados metálicos del ligante 5,5-dietil-2-oxo-1,3,2-dioxafosfinano-2-tioato de sodio.

4.1. Síntesis del ligante 5,5-dietil-2-oxo-1,3,2-dioxafosfinano-2-tioato de sodio.

El ligante monotiofosfato cíclico (5,5-dietil-2-oxo-1,3,2-dioxafosfinano-2-tioato de sodio) **97**, fue preparado por hidrólisis básica del intermediario 5,5-dietil-2-cloro-2-tiono-1,3,2-dioxafosfinano **96**, que a su vez fue obtenido de la reacción del 2,2-dietil-1,3-propanodiol con cloruro de tiofosforilo PSCl_3 [125] figura 4.1 (detalles experimentales capítulo 7). El análisis por resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C y ^{31}P , permiten establecer que el intermediario **96**, se encuentra preferentemente en la conformación silla con el átomo de cloro en la posición axial de acuerdo al efecto anomérico, el espectro de resonancia de hidrógeno muestra la no equivalencia de los protones metilénicos CH_2OP del anillo por las dos señales dobles de dobles presentadas en su espectro de resonancia de hidrógeno, la señal desplazada a campo bajo en δ 4.25 [dd, $^3J(^{31}\text{P}-\text{O}-\text{C}-^1\text{H}_{ax}) = 4.3 \text{ Hz}$, $J_{gem} = 11.5 \text{ Hz}$ y 2H], corresponde a los protones con la orientación *gauche* y la señal en δ 4.09 [dd, $^3J(^{31}\text{P}-\text{O}-\text{C}-^1\text{H}_{ec}) = 28.9\text{Hz}$, $J_{gem} = 11.5 \text{ Hz}$, 2H] que corresponden a los hidrógenos orientados *trans* con respecto al fósforo, el ángulo diedro de acuerdo a la relación de Karplus [107] corresponde a 66° para la constante de acoplamiento *gauche* y 180° para la constante de acoplamiento *anti* (ver figura 2.12. Capítulo 2). Lo anterior es confirmado por comparación con los datos obtenidos para $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PS}(\text{Cl})$ **98** [60] tabla 4.1.

la suma de las constantes de acoplamiento (H-C-O-P) *gauche* y *trans* son de 33.2 Hz y 32.9 Hz para **96** y **98** respectivamente. La diferencia de desplazamientos químicos de metilenos y metilos de los grupos etilo sobre C-5 confirman la preferencia conformacional en donde δ 1.73 ($\text{CH}_{2ax}\text{-CH}_3$); δ 1.22 ($\text{CH}_{2ec}\text{-CH}_3$) y δ 0.91 ($\text{CH}_2\text{CH}_{3ax}$) δ 0.84 ($\text{CH}_2\text{CH}_{3ec}$). El espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3) muestra la señal para los átomos C-4 y C-6 acoplada con el átomo de fósforo en δ 76.45 [d, $^2J(^{31}\text{P-O-}^{13}\text{C}) = 10.45$ Hz)]; así como la señal del carbono C-5 en δ 37.16 acoplada a tres enlaces con el átomo de fósforo [d $^3J(^{31}\text{P-O-CH}_2\text{-}^{13}\text{C}) = 6.35$ Hz] mostrando la no equivalencia de los dos etilos en C-5. En RMN ^{31}P (CDCl_3) presenta una sola señal desplazada en δ 60.22.

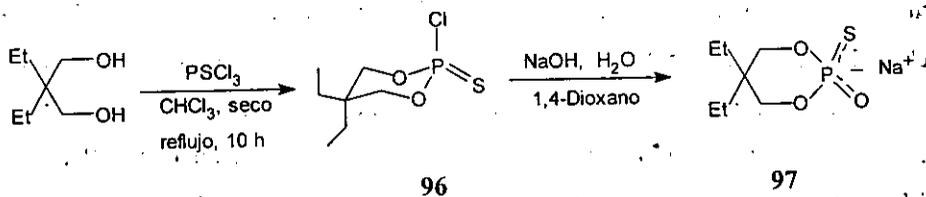
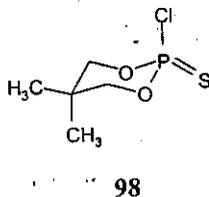


Figura 4.1. Síntesis del ligante 5,5-dietil-2-oxo-1,3,2-dioxafosfinano-2-tioato de sodio **97**



Se propone que la hidrólisis básica de **96** puede seguir un proceso de sustitución del tipo SN_2P (figura 4.2) con inversión del átomo de fósforo a través de una bipirámide trigonal intermediaria resultado del ataque del agua por el lado

opuesto del grupo saliente (Cl), favoreciendo que el oxígeno incluido ocupe la posición ecuatorial de una conformación silla, esta asignación tentativa está de acuerdo con la estructura molecular determinada por difracción de rayos X de uno de los derivados metálicos obtenidos de este ligante el cual incluye al átomo de azufre en posición axial, y que será discutido mas adelante. Los datos de su espectro de RMN ^1H (tabla 4.1) muestran un incremento y decremento de los acoplamientos vecinales ^{31}P - ^1H *gauche* y *trans* respectivamente en comparación con **96** [$^3J(^{31}\text{P}\text{-O-C-}^1\text{H}_{ax}) = 6.0$ Hz, y $^3J(^{31}\text{P}\text{-O-C-}^1\text{H}_{ec}) = 23.2$ Hz], sin embargo, estos valores son congruentes con una conformación silla del anillo dioxafosfinano con ángulos diedros de acuerdo a la relación de Karplus de aproximadamente P-O-C- H_{ax} de 60° y P-O-C- H_{ec} 170° (figura 2.12, capítulo 2). La diferencia de desplazamiento químico de los metilenos de los grupos etilo sobre la posición C-5 confirman dicha conformación, sin embargo, esta diferencia es menor $\delta\Delta = 0.44$ que en el compuesto **96** $\delta\Delta = 0.51$. Por lo que se sugiere población parcial del conformero invertido.

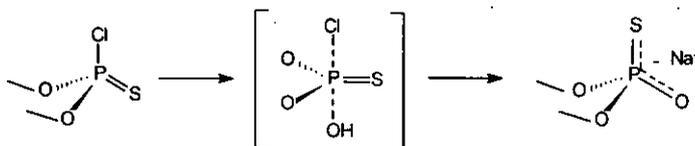


Figura 4.2. Mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2\text{P}$ de la hidrólisis alcalina del 5,5-dietil-2-cloro-2-tiono-1,3,2-dioxafosfinano **96**

El compuesto metilado **99** fue preparado a partir de **97** por tratamiento con yoduro de metilo (MeI) en benceno figura 4.3. Mostrando en sus espectros de RMN ^1H y ^{13}C las señales en δ 2.36 [d, $^3J(^{31}\text{P}\text{-S-CH}_3) = 14.8$ Hz], y δ 22.6 [d $^3J(^{31}\text{P}\text{-S-}^{13}\text{C}) = 45.4$ Hz] respectivamente las que, por su desplazamiento, indican que la

metilación se llevo a cabo como era de esperarse sobre el átomo de azufre, la multiplicidad es resultado del acoplamiento con fósforo. Este derivado al igual que la sal de sodio muestra la no equivalencia de los hidrógenos y carbonos de los grupos etilo así como los del anillo dioxafosfinano (tabla 4.1), lo cual sugiere el mismo comportamiento observado para la sal de sodio 97.

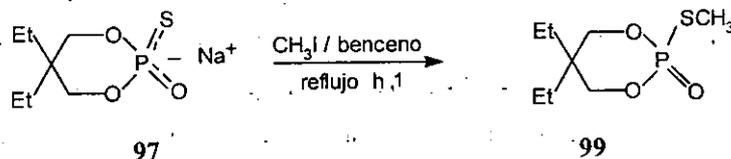


Figura 4.3 Metilación de 97

Tabla 4.1. Desplazamientos químicos en RMN ¹H de 96-99 (ppm)

RMN ¹ H	96	97	98	99
H-4, 6				
H _{ax}	4.25 (2H, dd) J= 4.3, 11.5	4.15 (2H, dd) J= 6, 11.2	4.27 (2H, dd) J= 4.0, 11.5	4.15 (2H, sa)
H _{ec}	4.09 (2H, dd) J= 28.9, 11.5	3.82 (2H, dd) J= 23.2, 11.2	3.94 (2H, dd) J= 28.8, 11.5	4.07 (2H, dd) J= 21.2, 10.4
CH ₂ CH ₃				
H _{ax}	1.73 (2H, c)	1.67 (2H, c)		1.76 (2H, c)
H _{ec}	1.22 (2H, c)	1.23 (2H, c)		1.25 (2H, c)
CH ₂ CH ₃				
H _{ax}	0.91 (3H, t)	0.87 (3H, t)	1.27 (3H, t)	0.91 (3H, t)
H _{ec}	0.84 (3H, t)	0.83 (3H, t)	0.94 (3H, t)	0.85 (3H, t)
CH ₃ S				2.36 (3H, d) J= 14.8

4.2. Síntesis de compuestos metalorgánicos representativos

La reacción de cantidades equimolares del ligante monotiofosfato cíclico **97** con cada uno de los metalocanos **18**, **19**, **22**, **23**, **27** y **28**, en etanol a temperatura ambiente durante 24 horas sólo proporcionó el compuesto **100** figura 4.4 aun cuando se variaron las condiciones de reacción a cloroformo a reflujo por 10 horas.

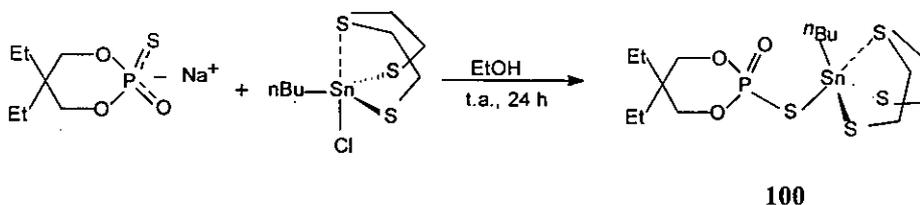


Figura 4.4. Síntesis del compuesto **100**

Adicionalmente, el monotiofosfato **97** se hizo reaccionar con los sistemas metálico cloro estibolano, diiodo telurolano, cloruros de trimetil y trifenil estaño y los tricloruros de antimonio, bismuto e indio en dos tipos de condiciones etanol a temperatura ambiente durante 24 horas y cloroformo a reflujo por 5 horas, sin embargo, sólo se tuvo éxito con los cloruros de trimetil y trifenil estaño obteniendo los productos **101** y **102** en las condiciones indicadas en la figura 4.5.

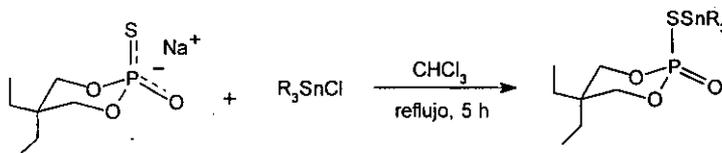


Figura 4.5. Síntesis de los compuestos de estaño **101** (R = Me) y **102** (R = Ph)

Los tres compuestos obtenidos fueron caracterizado por las diversas técnicas analíticas: Análisis elemental, EM, IR, RMN ^1H , ^{13}C , ^{31}P y por difracción de rayos X; esta última sólo para el compuesto 101:

El espectro de masas EM-IE 70. eV del compuesto 100 muestra el ion molecular en M^+ , a 538 (7%) a diferencia de los estanocanos clorados [85], así como los estanocanos discutidos en el capítulo 2 que no lo presentan. Pero al igual que en 68, 90 y 91 el fragmento $[\text{M}^+ - ^n\text{Bu}]$ corresponde al pico base, la figura 4.6 muestra el esquema de fragmentación propuesto, el cual es similar al de sus análogos ditiofosfatos. Sin embargo, cabe destacar que existen fragmentos superiores al ion molecular como el m/z 603 (2%) que corresponde a L_2SnS_2^+ lo que sugiere la naturaleza polimérica del compuesto en fase gaseosa.

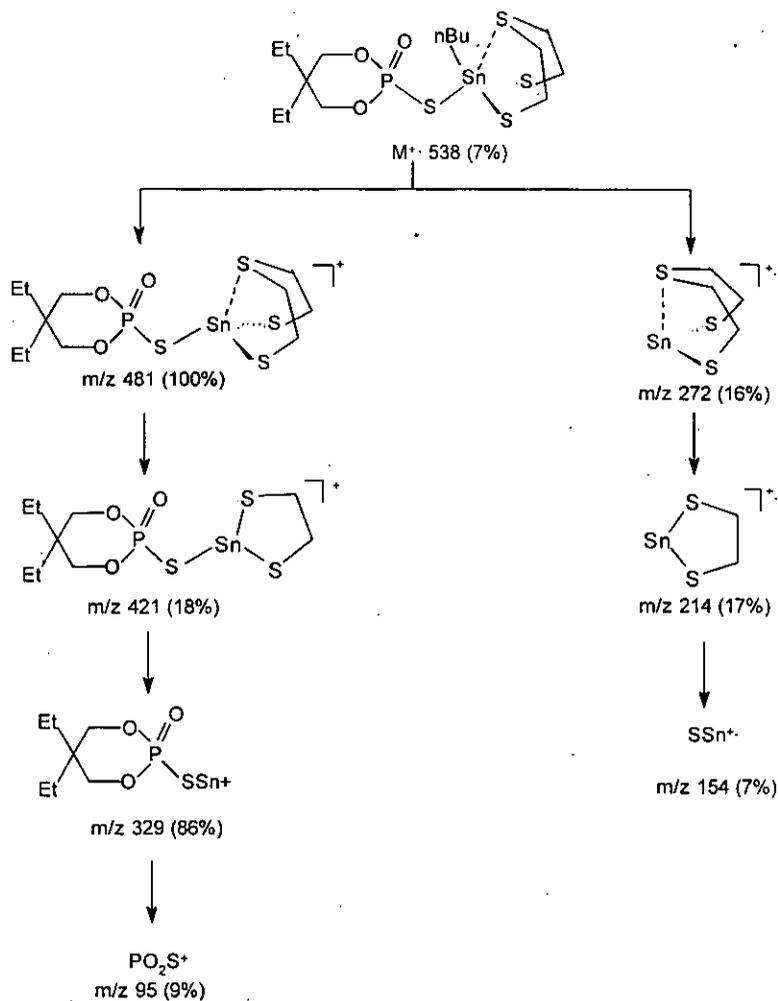


Figura 4.6. Esquema de fragmentación propuesto para el compuesto 100

Los espectros de masas EM-IE 70 eV de los compuestos 101 y 102 presentan una fragmentación similar, para ambos casos el pico base corresponde al fragmento $LSnR^{2+}$ (L = ligante, R = Me, Ph) resultado de la pérdida de un metilo $m/z 359$ o fenilo $m/z 483$ respectivamente, la pérdida de un segundo y tercer grupo R

proporciona los fragmentos $LSnR^+$ y LSn^+ los cuales son de muy baja intensidad, observándose adicionalmente fragmentos SnR_3^+ , SnR_2^+ y SnR^+ . Al igual que en **100** estos compuestos presentan un comportamiento polimérico en fase gaseosa en base a los fragmentos m/z 537 L_2Sn^+ , en ambos casos y los fragmentos m/z 731(2%) $L_2Sn(CH_3)_2$ para **101** y m/z 656 (3%) $L_2Sn_2^+$ para **102**.

Los espectros de infrarrojo de los tres compuestos fueron interpretados por comparación con espectros reportados de O- y S-alquil ésteres de monotiofosfinatos $R_2P(S)OR'$ [126-127] que exhiben bandas de absorción de medias a fuertes en la región de $1040-990\text{ cm}^{-1}$ y $590-580\text{ cm}^{-1}$ las cuales son asignadas para la vibración de alargamiento del enlace sencillo P-OR y un enlace doble P=S respectivamente. Para los ésteres $R_2P(O)SR$ la banda de absorción correspondiente a la vibración del enlace doble P=O y el enlace sencillo P-SR son desplazadas a frecuencias altas en el intervalo $1200-1180\text{ cm}^{-1}$ y a frecuencias más bajas en $520-510\text{ cm}^{-1}$ respectivamente. El espectro de infrarrojo de la sal de sodio **97** exhibe bandas de absorción de valores intermedios entre las observadas para O-R y S-R en 932 y 670 cm^{-1} que indican una deslocalización de electrones π sobre el fragmento POS, este mismo comportamiento es observado para los compuestos **100**, **101** y **102** por las bandas de absorción en los intervalos $925-940$ y $649-663\text{ cm}^{-1}$ lo que sugieren un comportamiento bidentado del ligante monotiofosfato con una coordinación a través de ambos átomos oxígeno y azufre. Sin embargo, con esta información no es posible distinguir entre una coordinación isobidentada tipo puente o quelatación (asimétrica o simétrica) figura 4.7 A y B, C respectivamente [39], pero considerando el comportamiento polimérico observado en sus espectros de masas podemos sugerir en primera instancia una coordinación tipo puente A para los tres compuestos. Adicionalmente, los espectros presentan las bandas correspondiente a las vibraciones

$\nu[(P)-O-C]$ en el intervalo $1099-1022\text{ cm}^{-1}$ y $\nu[P-O-(C)]$ $1002-996\text{ cm}^{-1}$, así como las bandas debidas a la entidad metálica correspondiente.

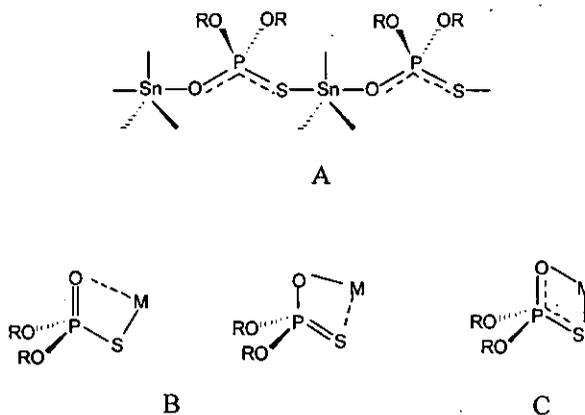


Figura 4.7. Patrones de coordinación tipo puente e isobidentada

Los espectros de RMN ^{31}P muestran una señal para cada uno de los compuestos **100-102** desplazadas en δ 54.92, δ 47.82 y δ 34.78 respectivamente, estos desplazamientos son congruentes con lo observado en espectrometría de masas e infrarrojo, ya que Glidewell [128] sugiere que cuando el metal está enlazado al átomo de azufre el valor del desplazamiento químico es menor a +30 ppm, mientras que si está enlazado al átomo de oxígeno el valor es superior a + 58 ppm, y cuando está enlazado a ambos átomos entonces el valor es intermedio, $+58 > \delta^{31}\text{P} > +30$, quizá por los desplazamientos químicos mostrados podemos sugerir que el compuesto **100** presenta una mayor tendencia hacia el átomo de oxígeno que hacia el azufre mientras que **102** indicaría un comportamiento contrario.

Los espectros de RMN ^1H (tabla 4.2) muestran la no equivalencia de los sustituyentes etilo en la posición C-5 dos tripletes desplazados en los intervalos 0.91

- 0.79 y 0.84 - 0.74 ppm y dos cuartetos en los intervalos 1.73-1.49 y 1.23-1.18 ppm correspondientes a los metilos y metilenos respectivamente; asimismo en RMN ^{13}C (tabla 4.3) se presentan señales en δ 7.25 y 7.21 para los metilos y en 22.7 y 22.8 para los metilenos.

Tabla 4.2. Desplazamientos químicos en RMN ^1H de **100-102** (CDCl_3 , ppm)

RMN ^1H	100	101	102
H-4, 6			
H _{ax}	4.07 (2H, dd) $J= 10.8, 11$	4.13 (2H, dd) $J= 6.33, 11.55$	4.04 (2H, dd) $J= 6.6, 11.5$
H _{ec}	3.94 (2H, dd) $J= 18.1, 11.1$	3.89 (2H, dd) $J= 23.37, 11.28$	3.84 (2H, dd) $J= 23.07; 11.5$
CH ₂ CH ₃			
H _{ax}	1.73 (2H, c)	1.62 (2H, c)	1.49 (2H, c)
H _{ec}	1.22 (2H, c)	1.23 (2H, c)	1.18 (2H, c)
CH ₂ CH ₃			
H _{ax}	0.91 (3H, t)	0.85 (3H, t)	0.79 (3H, t)
H _{ec}	0.84 (3H, t)	0.80 (3H, t)	0.74 (3H, t)
SnR ₃		0.69 (9H, s)	7.76 (6H, sa) 7.71 (9H, sa)

La figura 4.8 muestra las señales de RMN ^1H de los metilenos del anillo dioxafosfinano de los compuestos **100-102**, el primero de ellos presenta dos señales doble de dobles en δ 4.07 con una constante de acoplamiento de 10.8 y 11 Hz y en δ 3.94 con constantes de acoplamiento de 11.1 y 18.3 Hz. Asimismo, los dos restantes presentan en ambos casos dos señales dobles de dobles con constantes de acoplamiento similares y relacionadas con las observadas en la sal de sodio **97** lo cual indica para **101** y **102** una conformación silla favorecida en el sentido en donde el átomo de azufre ocupa la posición axial lo cual es congruente con la estructura de

de rayos X del compuesto **101**, con una baja proporción del conformero invertido figura 4.9.

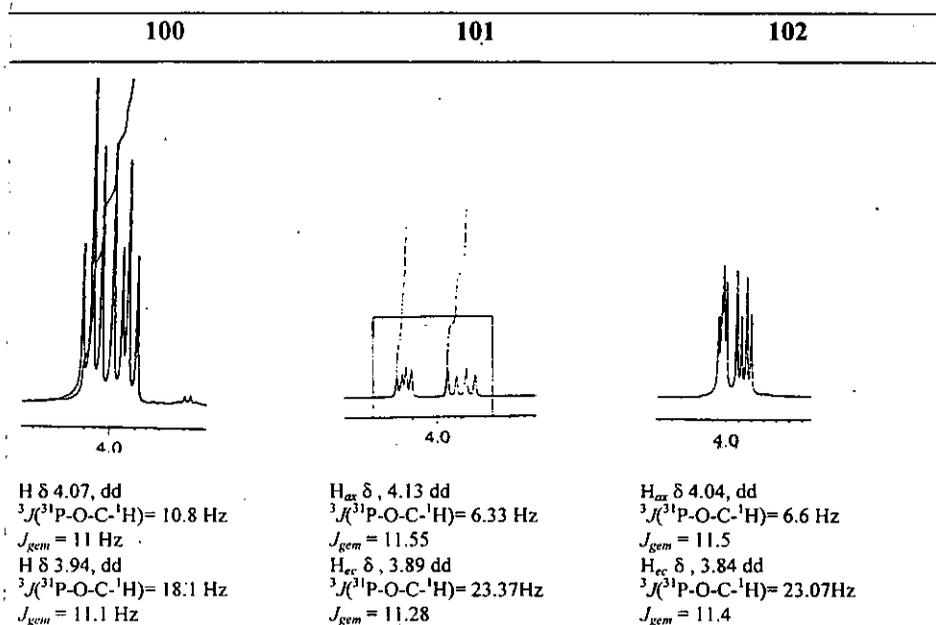


Figura 4.8. Señales en RMN ^1H de los metilenos del anillo dioxafosfinano de **100-102**.

Sin embargo, en **100** muestra un comportamiento diferente ya que las constantes de acoplamiento muestran una alta desviación con respecto a las observadas para **97**, **101** y **102**, a lo que podemos sugerir que presenta una conformación torcida, relacionado posiblemente al tamaño del anillo de ocho miembros (estanocano) y la coordinación representada en la figura 4.10, lamentablemente este compuesto no fue sensible a la variación de la temperatura (-90°C), sin embargo, la comparación con los datos de las constantes de

acoplamiento observadas para $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{SH}$ 103 [107] (POCH de 15 y 11.4 Hz) la cual es informado que presenta una conformación torcida, lo cual confirma nuestra propuesta. Cabe agregar que la diferencia de desplazamientos químicos observados entre las señales de los protones de C-4 y C-6 es de $\Delta\delta$ 0.13 para 100 mientras que, en 101 y 102 es del orden de $\Delta\delta$ 0.22. Adicionalmente, la suma de las constantes de acoplamiento para los tres compuestos están en el intervalo de 29.2 a 29.7 ppm.

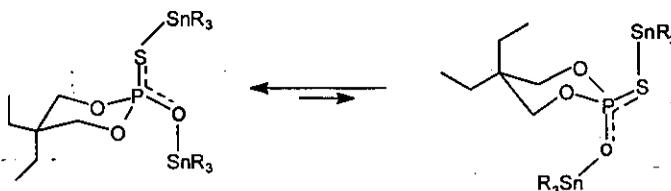


Figura 4.9. Equilibrio conformacional propuesto para 101 y 102

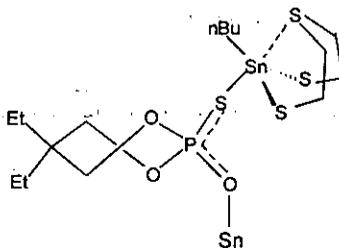


Figura 4.10. Conformación torcida del compuesto 100

Los espectros de RMN ^{13}C (tabla 4.3), muestran poca variación en los desplazamientos químicos en comparación con los derivados de los ligantes ditioposfato, sin embargo, presentan una considerable disminución de los valores de las constantes de acoplamiento, lo cual puede ser debido a la deslocalización de

electrones π en el grupo POS provocando la variación de los ángulos de torsión del anillo y con ello la variación de las constantes de acoplamiento P-O-C y P-O-C-C.

Tabla 4.3. Desplazamientos químicos en RMN ^{13}C de 100-102 (CDCl_3 , ppm)

RMN ^{13}C	100	101	102
C-4, 6	73.68 d $J_{\text{POC}} = 6.35$	73.97 d $J_{\text{POC}} = 5.77$	74.51 d $J_{\text{POC}} = 5.75$
C-5	37.36 d $J_{\text{POCC}} = 4.62$	37.45 d $J_{\text{POCC}} = 4.62$	37.23 d $J_{\text{POCC}} = 4.61$
CH_2CH_3	22.8 22.7	23.05 22.43	23.09 22.44
CH_2CH_3	7.25 7.21	7.26 7.12	7.26 7.16
SnR_3		0.50 (CH_3)	136.82, <i>orto</i> 130.14, <i>ipso</i> 129.00, <i>meta y para</i>

Cristales únicos para el estudio de difracción de rayos X del compuesto 101 fueron obtenidos por difusión, utilizando una mezcla de CH_2Cl_2 -hexano. Los datos cristalográficos y de solución de la estructura, coordenadas atómicas, ángulos y distancias de enlace se incluyen en las tablas del apéndice A.17, A.18 y A.19.

Las figuras 4.11 y 4.12 muestran la estructura molecular con el esquema de numeración de átomos y la celda unitaria respectivamente, la tabla 4.4 presenta los datos más relevantes de la estructura y características del mismo. La distancia Sn(1)-S(1) 2.748 Å, así como Sn(1)-O3^a 2.307 Å presentan valores superiores al enlace covalente normal 2.42 y 2.02 Å respectivamente, pero considerablemente inferiores

a la suma de los radios de van der Waals Sn---S (3.9 Å) y Sn---O (3.62 Å), asimismo, las distancias P-S (1.989 Å) presentan un valor superior al observado para P=S (1.85-1.95 Å), pero cercano al valor del intervalo para P-S (1.99-2.19 Å). Además, el enlace P-O (1.582 Å) presenta un valor intermedio entre el valor del enlace P=O (1.50 Å) y el enlace P-O (1.63 Å), lo que confirma la existencia de la deslocalización de electrones π en el grupo POS anticipada por espectroscopía infrarroja, el cual presenta un ángulo de enlace de 108.5°. Cabe destacar que resultado del efecto de repulsión de los electrones en la esfera de valencia en este tipo de sistemas (ditiofosfatos o monotiofosfatos) presentan dos series de ángulos tres superiores (111-117°) y tres inferiores (103-107°) al ángulo de 109.5°, siendo en sistemas cíclicos los superiores los exocíclicos y los inferiores los endocíclicos. Sin embargo, en este caso el ángulo POS exocíclico es menor a 109.5° lo cual es otro indicio de la deslocalización mencionada, mientras que en $\text{Me}_3\text{SnOSPMe}_2$ 6 [32] este ángulo es 115°, la comparación de los datos estructurales de este compuesto con 101 se muestran en la tabla 4.4.

La geometría en torno al átomo de estaño es de una bipirámide trigonal, ligeramente distorsionada, con O3^a y S(1) en posiciones apicales, con un ángulo O3^a-Sn(1)-S(1) de 175.8°. Los tres metilos se ubican en el plano ecuatorial, en donde la suma de los ángulos de enlace de los metilos con estaño es prácticamente la ideal 359.8° (360°).

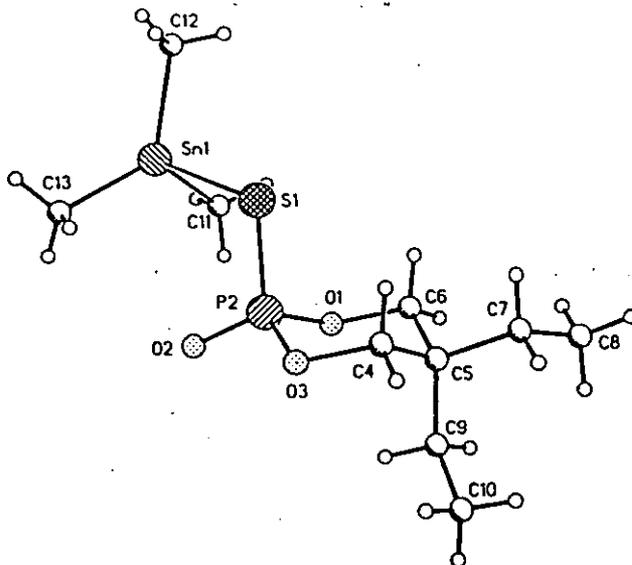


Figura 4.11. Estructura del compuesto 101

Tabla 4. 4 Datos relevantes y características de la estructura molecular de 101

Longitudes de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)		$\text{Me}_3\text{SnOSPMe}_2$ 6	
P - S(1)	1.989	S(1)-Sn(1)-O (3A)	175.8°	P = S(1)	1.997
P - O3 ^a	1.465	C(8)-Sn(1)-C(9)	120.1	P - O(3)	1.505
P - O(1)	1.582	C(8)-Sn(1)-C(10)	124.6	P - O(1)	1.580
P - O(2)	1.579	C(9)-Sn(1)-C(10)	115.1	P - O(2)	1.582
Sn - O3 ^a	2.307			Sn - O	2.267
Sn - S	2.748	S(1)-P(1) -O(3)	115.3°	Sn - S	2.737
		O(2)-P(1) -O(3)	110.4°	POS	115°
		S(1)-P(1) -O(1)	111°		
		S(1)-P(1) -O(2)	108.5°		
		O(1)-P(1) -O(3)	108°		
		O(2)-P(1) -O(1)	103		
Geometría de Sn: Bipirámide trigonal					
Geometría del P: Tetraédrica					
Conformación del anillo: Silla					
Comportamiento polimérico					

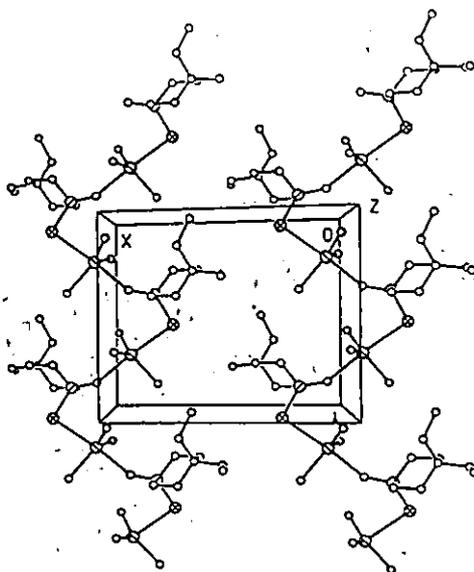


Figura 4.12. Celda Unitaria del compuesto 101

El anillo dioxafosfinano presenta la conformación silla claramente visible en la figura 4.11 y confirmada por sus ángulos de torsión (tabla 4.5), el átomo de azufre presenta una orientación axial, mientras que, el átomo de oxígeno con orientación ecuatorial.

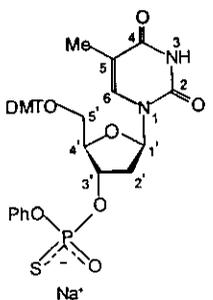
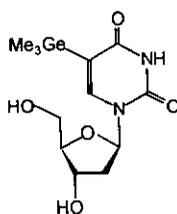
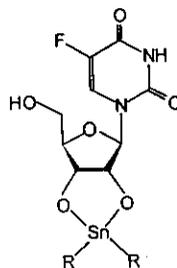
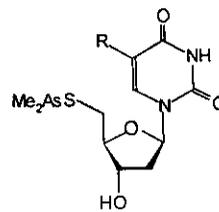
Tabla 4.5. Ángulos del torsión del compuesto 101

Anillo dioxafosfinano	
O(1)-P(2)-O(3)-C(4)	51.2 (0.7)
P(2)-O(3)-C(4)-C(5)	-59.0 (1.0)
O(3)-C(4)-C(5)-C(6)	58.1 (1.1)
C(4)-C(5)-C(6)-O(1)	-57.4 (1.0)
C(5)-C(6)-O(1)-P(2)	58.7 (1.0)
C(6)-O(1)-P(2)-O(3)	-51.8 (1.0)

Capítulo 5

Discusión y Resultados cuarta serie

De acuerdo a los resultados obtenidos en la tercera serie de compuestos, se decidió realizar la síntesis de los ligantes (Rp) y (Sp) 5'-O-(4,4'-dimetoxitritil)-timidinil-3'-O-fenil-fosforotioato de sodio **103**, debido a que no se conocen nucleósidos modificados sobre el grupo fosfato con metales representativos pesados. Su estudio es interesante por la gran variedad de implicaciones estructurales como: asimetría del átomo de fósforo, modo de coordinación del ligante, interacciones intra- e intermoleculares, geometría del átomo metálico, así como, por su posible importancia como potenciales agentes terapéuticos [15]. Cabe destacar que nucleósidos modificados sobre la base tal como, la 5'-trimetil-germanil-2'-deoxiuridina **104** y modificados sobre el azúcar como 2',3'-dialquilestanil-fluoruridina **105**, mostraron actividad antiviral y anticancerígena respectivamente, así como, el dialquilarсенil-5'-tiodeoxitimidina (R = Me) y 5'-tiodeoxiuridina (R = H) **106** con actividad ante la línea celular P₃₈₈ [15].

**103****104****105****106**

5.1. Síntesis de los ligantes (Rp) y (Sp) 5'-O-(4,4'-dimetoxitritil)-timidinil-3'-O-fenil-fosforotioato de sodio

Para la síntesis de las sales de sodio (Rp) y (Sp) 5'-O-(4,4'-dimetoxitritil)-timidinil-3'-O-fenil-fosforotioato, se empleó el método denominado del fosforamidoato y aplicación de la reacción Wadsworth-Emmons, propuesta por Stec [129]. Esta consiste en preparar el agente fosforilante O-fenil-N-fenil-fosforamidocloridato **107**, obtenido por el método propuesto por W.S. Zielinski [130], mediante la reacción de O-fenil-fosfodocloridato y anilina (figura 5.1).

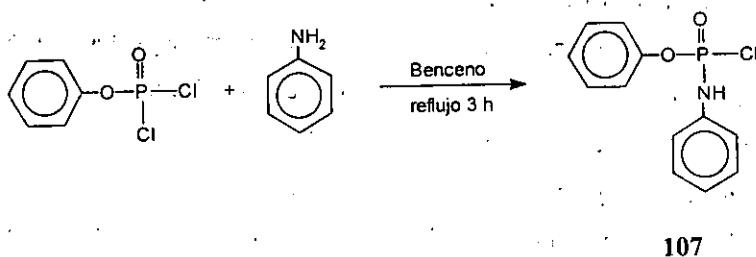


Figura 5.1. Preparación del agente fosforilante O-fenil-N-fenil-fosforamidocloridato

La condensación de la timidina, previamente protegida en la posición 5' con el grupo dimetoxitritilo (DMT)¹¹ [5'-(4,4'-dimetoxitritil)-timidina] **108** (figura 5.2), con la mezcla enantiomérica del agente fosforilante **107** se realizó en piridina a temperatura ambiente por 20 horas, dando lugar a la mezcla de diastereoisómeros Rp y Sp fosforamidoatos **109**. El espectro de RMN ³¹P de la mezcla de reacción indicó la misma proporción de ambos distereoisómeros (δ -1.75 y -1.95). Después de intentar

diversos sistemas de elución se logró la separación por cromatografía en columna con un sistema diclorometano-acetona 80:20 que proporcionó los compuestos puros. El más polar **109** $R_f = 0.65$ (9:1 $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CH}_3\text{OH}$), presentó en RMN ^{13}P un desplazamiento químico en $\delta -1.75$ y el menos polar **109'** $R_f = 0.71$ en $\delta -1.95$ (figura 5.3).

Los espectros de masas IE 70 eV presenta el ion molecular M^+ a 776 y los fragmentos m/z 303 (100%) resultado de la pérdida del grupo dimetoxitritilo DMT y m/z 319 (4%) DMTO, m/z 250 (5%) $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ONP}$.

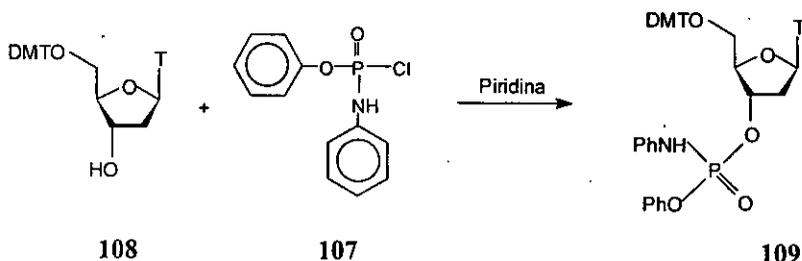
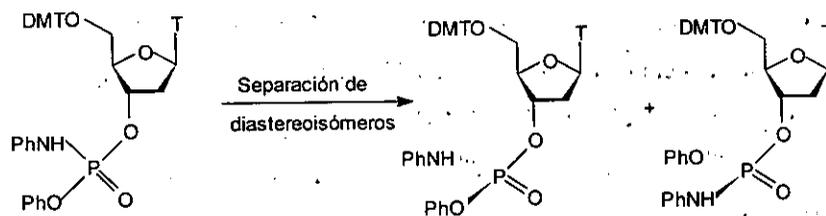


Figura 5.2. Condensación del agente fosforilante y 5'-dimetoxitritil-timidina.

¹¹ La protección de la timidina se realizó por reacción del cloruro de 4,4'-dimetoxitritilo DMTCl y timidina en piridina seca durante dos horas, detalles capítulo 7.



109

Diastereoisómeros Sp y Rp

Figura 5.3. Separación de diastereoisómeros Sp y Rp del fosforamidato de timidina 109.

La caracterización de los estereoisómeros fue realizada por comparación de sus espectros de RMN ^1H (109 figura 5.5 y 109' figura 5.6, tabla 5.1.) con el compuesto 108 figura 5.4 y compuestos relacionados [131-135]. Los cuales presentan a campo bajo una señal que integra para un protón que corresponde al protón H-3 del anillo de timina, dicho desplazamiento es debido al efecto inductivo del átomo de nitrógeno; así como, por la aromaticidad de dicho anillo. El incremento de la complejidad de las señales en la zona de aromáticos, en comparación con 108 confirma para ambos casos la condensación entre el agente fosforilante y la timidina, lográndose distinguir únicamente los hidrógenos *orto* respecto a los grupos metoxilo del grupo protector dimetoxitritilo; los cuales aparecen en los tres compuestos en el intervalo 6.82-6.79 ppm señal doble ($J_{\text{prom}} = 8.9\text{Hz}$). El protón H-6 de timina aparece en la zona de aromáticos en δ 7.61 para 108 y ligeramente desplazadas a campo alto en δ 7.50 y δ 7.51 en los diastereoisómeros 109 y 109' más y menos polar respectivamente, esta señal se presenta como un doble ($J = 1.2\text{ Hz}$) para 108 resultado del acoplamiento a larga distancia con el grupo metilo en la posición C-5, mientras que, en los espectros de 109 y 109' se observa como una señal ancha. En el intervalo 6.46-6.40 se muestra en los tres espectros la señal correspondiente al

protón H-1' del carbono anomérico, este desplazamiento es debido a la influencia desprotectora de los átomos de N de timina y O del anillo glicosídico, la señal muestra el acoplamiento *cis* y *trans* con los protones de la posición C-2'. Un desplazamiento a campo bajo del protón H-3' es observado en los espectros de **109**, en ambos casos en δ 5.36 en comparación con **108**, resultado de la fosforilación efectuada sobre el oxígeno de C-3'. Sin embargo, el efecto de la fosforilación se ve más pronunciado para los protones H-4' y H-5' los cuales permitieron una clara diferenciación entre ambos diastereoisómeros, ya que mostraron diferentes desplazamientos. En el compuesto más polar (espectro figura 5.5) se observa una mayor desprotección de estos protones para H-4' en δ 4.38 señal ancha y los hidrógenos diastereotópicos de H-5' se observan en δ 3.50 y 3.42 señales dobles con constantes de acoplamiento de 7.8 y 10.5 Hz, mientras que, para el diastereoisómero menos polar (espectro figura 5.6) presenta para H-4' una señal ancha en δ 4.22 y para los hidrógenos de C-5' se observan dos señales dobles en δ 3.37 y δ 3.19 con constantes de acoplamiento de 8.7 y 9 Hz respectivamente.

Los hidrógenos de la posición C-2 del anillo glicosídico son también diastereotópicos mostraron para **109** y **109'** desplazamientos químicos a campos bajos con respecto a **108** (tabla 5.1)

Tabla 5.1. Desplazamientos químicos de RMN ^1H de **108** y los diastereoisómeros **109** y **109'** (CDCl_3 , ppm).

Protón	108	109 (más polar)	109' (menos polar)
H-3	9.76 s	8.9 (sa, 1H)	9.75 (sa, 1H)
H-6	7.61 (d, $J=1.2$ Hz)	7.50 (sa, 1H)	7.51 (sa, 1H)
Me-t	1.43 (d, 0.9 Hz)	1.41 (s, 3H)	1.39 (s, 3H)
H-1'	6.45 (dd, $J=6, 7.8$ Hz)	6.40 (dd, $J=5.4, 8.4, 1\text{H}$)	6.46 (dd, $J=5.7, 8.4, 1\text{H}$)
H-3'	4.57 (sa, 1H)	5.36 (m, 1H)	5.36 m
H-4'	4.09 (sa, 1H)	4.38 (sa, 1H)	4.22 (sa, 1H)
H-5'	3.45 (dd, $J=10.5, 2.7, 1\text{H}$)	3.50 (d, $J=7.8, 1\text{H}$)	3.6 (d, $J=8.7, 1\text{H}$)
	3.34 (dd, $J=3.3, 10.8, 1\text{H}$)	3.42 (d, $J=10.5, 1\text{H}$)	3.19 (d, $J=9, 1\text{H}$)
H-2' β	2.44 ddd $J=13.5, 6.0, 2.4$ Hz	2.58 (dd, 1H)	2.71 (m, 1H)
H-2' α	2.31 ddd $J=13.2, 7.2, 5.4$ Hz	2.36 (dd, 1H)	2.42 (m, 1H)
H-Arom.	7.39 -7.14 (m, 9H)	7.4 -6.95 (m, 19H)	7.35-6.92 (m, 19H)
H-oPh-MeO	6.82 (d, $J=9$ Hz, 4H)	6.8 (d, $J=9, 4\text{H}$)	6.79 (d, $J=8.7, 4\text{H}$)
MeO-	3.76 s	3.76 (s, 6H)	3.74 (s, 6H)
OH	3.57 sa		

U.N.A.M. Instituto de Química - ICH
 Dr. R. Cruz DMI-df
 300 MHz

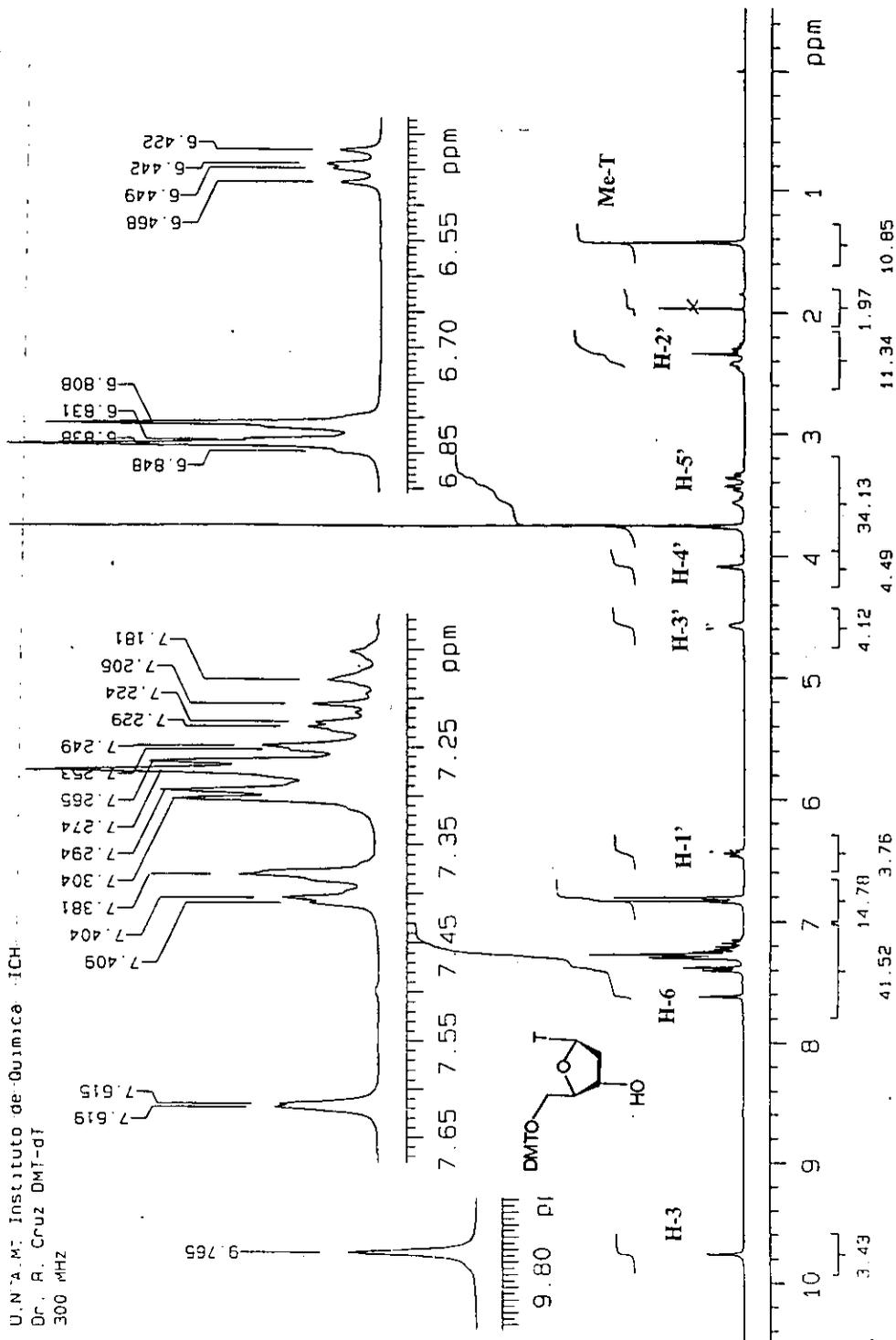
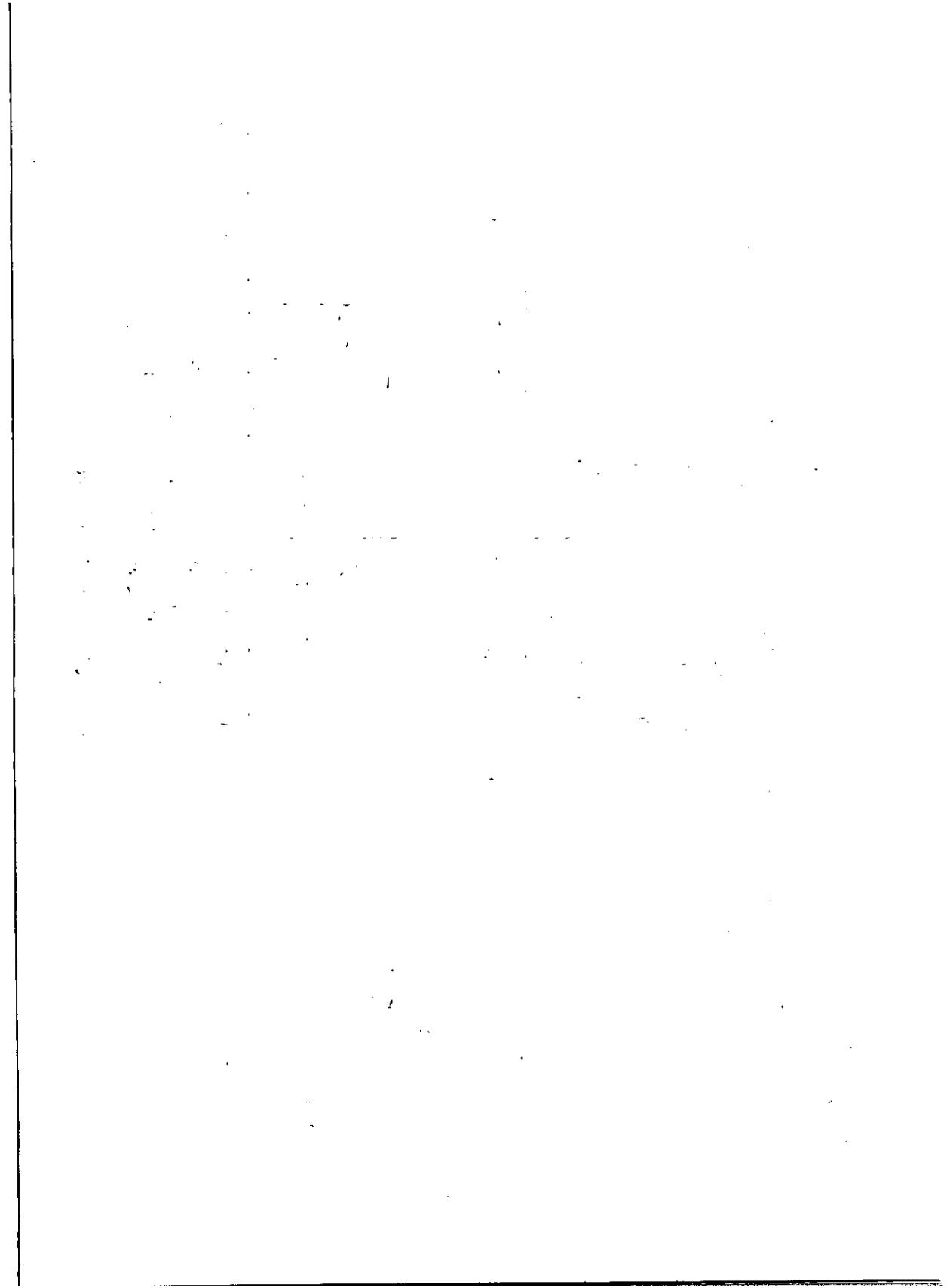


Figura 5.4. Espectro de RMN ¹H del compuesto 108



PG-3-17 DF.R.Cea RG
 OBSERVE H1
 FREQUENCY 299.948 MHz
 SPECTRAL WIDTH 3792.5 Hz
 ACQUISITION TIME 3.991 sec
 RELAXATION DELAY 3.000 sec
 PULSE WIDTH 22.5 usec
 TEMPERATURE 25.0 deg. C.
 NO. REPETITIONS 64
 DOUBLE PRECISION ACQUISITION
 DATA PROCESSING
 SINE BELL 1.104 sec
 FT SIZE 32768
 TOTAL ACQUISITION TIME 7 minutes

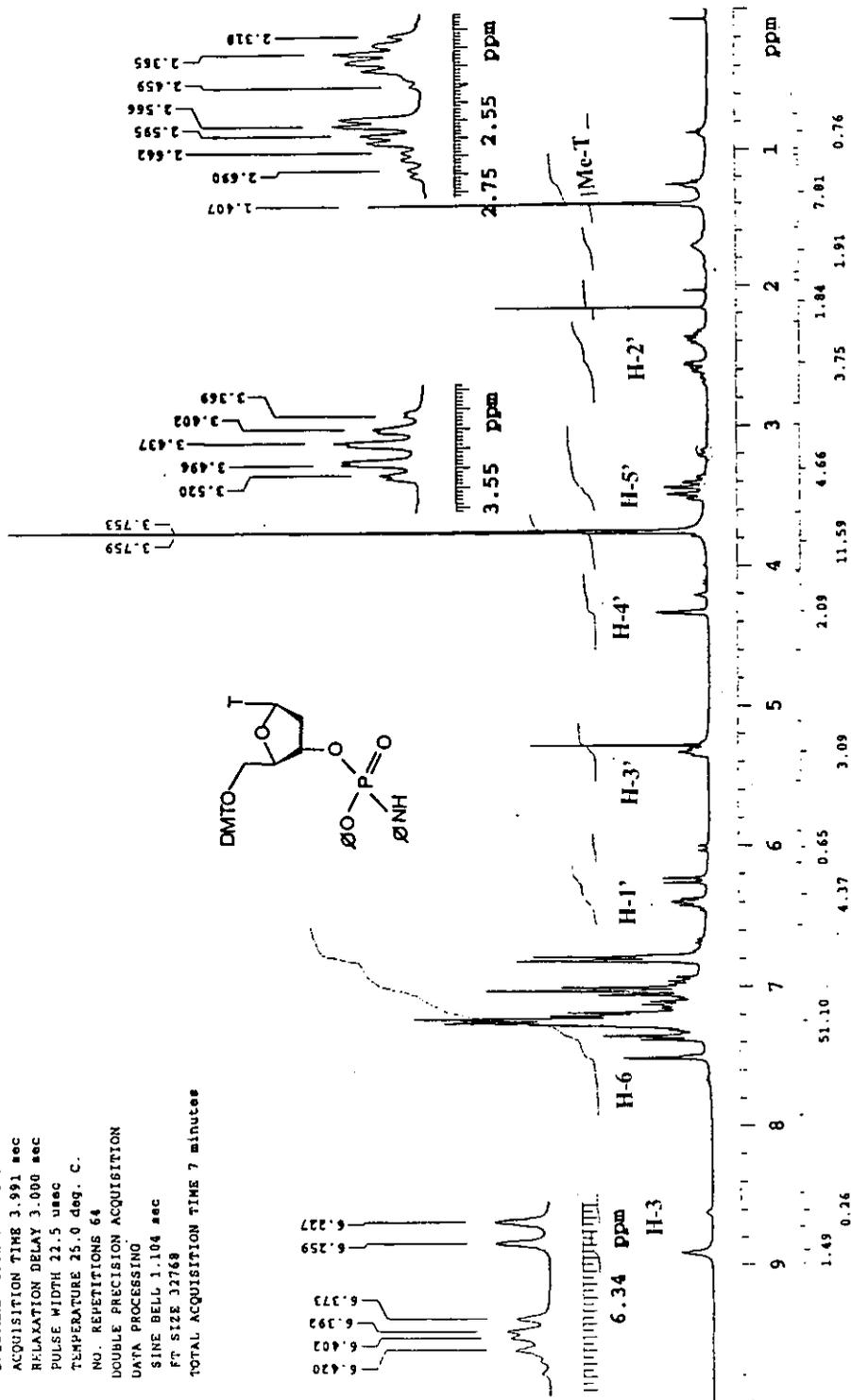
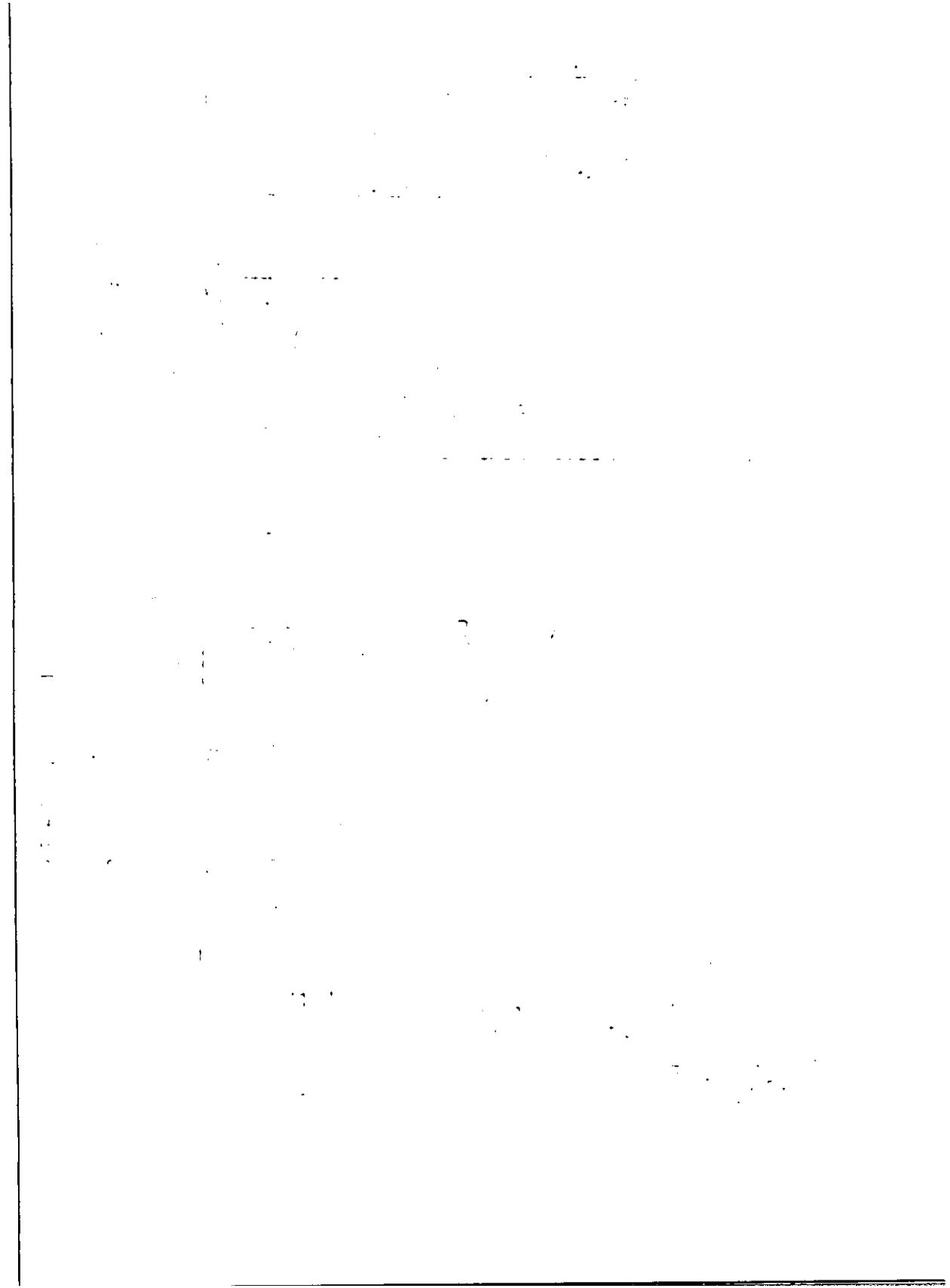


Figura 5.5. Espectro de RMN ¹H del diastereoisómero fosforamidoato 109



Los espectros de RMN ^{13}C (tabla 5.2) de los compuestos **108** y los diastereoisómeros **109** fueron caracterizados por comparación con timidina, asimismo, por comparación con **108** fue posible distinguir las señales adicionales las que se proponen correspondan a los carbonos de los anillos aromáticos del grupo O-fenil-N-fenil-fosforamidato sobre la posición C-3' de timidina de los compuestos **109**. Aunque no fue posible asignar a que carbono de los grupos fenilo corresponde cada señal, cabe destacar la señal en δ 118.07 y en δ 117.92 para **109** el más y menos polar respectivamente se presentan como señales dobles, con prácticamente la misma constante de acoplamiento la cual es asignada al carbono del grupo O-fenilo y la multiplicidad observada es debido al acoplamiento con el átomo de fósforo. El carbono C-3' presenta también el acoplamiento con el átomo de fósforo, sin embargo, existe una diferencia entre las constantes de acoplamiento δ 78.22 (d, $J_{\text{COP}} = 4.39$ Hz) y δ 78.39 (d, $J_{\text{COP}} = 3.29$ Hz), lo cual puede ser debido posiblemente a la asimetría del átomo de fósforo, el desplazamiento químico de estas señales esta a campo bajo con respecto al observado para **108** resultado de la desprotección generada por el grupo fosforamidato. Cabe señalar que no existen diferencias considerables entre los desplazamientos químicos entre los diastereoisómeros **109**.

Tabla 5.2. Desplazamientos químicos de RMN ^{13}C . de **108** y los diastereoisómeros **109** y **109'**, (CDCl_3 , ppm).

Carbono	108	109 más polar	109' menos polar
C-2	162.77	163.65	163.93
C-4	150.72	150.29	150.44
C-5	111.26	111.54	111.46
C-6	135.37	135.21	135.22
C-1'	86.32	87.27	87.06
C-2'	40.89	39.05	39.11
C-3'	72.39	78.22 (d, $J_{\text{COP}}=4.39$)	78.39 (d, $J_{\text{COP}}=3.29$)
C-4'	84.75	84.47	84.25
C-5'	63.62	63.32	63.26
Me-t	11.74	11.69	11.59
MeO(DMT)	86.81	87.27	87.06
C-G-DMT	55.16	55.27	55.13
C-Aromáticos DMT	158.60	158.86	158.68
	144.29	144.20	144.03
	135.74	135.21	135.22
	130.02	129.76	129.98
	128.06	128.04	128.03
	127.90	127.24	127.07
	127.04	120.31	120.25
	113.2	113.39	113.25
C-Aromáticos del Fosforamidato		138.62	138.57
		128.17	127.92
		125.39	125.32
		122.65	122.31
		120.37	120.30
		118.04 (d, $J_{\text{COP}}=7.68$)	117.92 (d, $J_{\text{COP}}=7.69$)

Finalmente, el nucleósido fosforotioato fue obtenido mediante la reacción Wadsworth-Emmons¹² [129], la cual procede de manera estereoespecífica con retención de la configuración y consistió en tratar de manera independiente los

¹² Las reacciones Wadsworth-Emmons han sido motivo de amplias investigaciones con la finalidad de conocer la estereoespecificidad de los productos secundarios organofosforados asimétricos como es el caso de los fosforotioatos, fosfatos, fosforoditioatos, fosforotritioatos y fosforoselenoatos quirales, que son junto con los isotiocianatos resultado de esta reacción.

nucleósidos fosforamidatos Rp y Sp con hidruro de sodio, seguido de bisulfuro de carbono, que proporcionó los compuestos **103** y **103'** (figura 5.7), se presenta cambio en los descriptores Rp y Sp resultado de la prioridad de grupos en base a las reglas de Cahn, Ingold y Prelog [136].

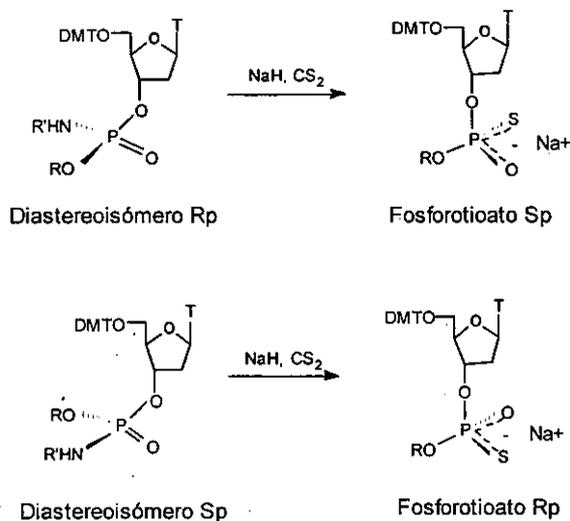


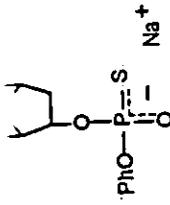
Figura 5.7. Síntesis del (*R_p*) y (*S_p*) 5'-O-(4,4'-dimetoxitritil)-timidinil-3'-O-fenil-fosforotioato de sodio **103** y **103'**.

Los compuestos fueron caracterizados por RMN ¹H (CD₃OD) (tabla 5.3, figuras 5.8 y 5.9). Una de las características más significativas que confirman la formación de los productos **103** y **103'** es la zona de protones aromáticos, la cual se ve claramente simplificada, resultado del reemplazo del grupo anilido por un átomo de azufre. Los desplazamientos químicos de los compuestos **103** con respecto a los **109** no sufren cambios considerables, sin embargo, la señal de H-3' que muestra una

mejor resolución la cual aparece como una señal doble de dobles ancha δ 5.32 (dd, $J = 5.1, 10.5$ Hz) y en δ 5.39 (dd, $J = 4.8, 10.2$) para **103** y **103'** respectivamente, cabe destacar que el primero es obtenido del fosforamidato **109** mas polar y el segundo de **109'** menos polar. Los espectros de RMN ^{31}P mostraron una sola señal para cada uno de los compuestos en δ 53.91 y δ 54.35 para **103** y **103'** respectivamente, estos desplazamientos químicos son congruentes con los observados para sales de compuestos fosforotioatos (monotiofosfatos) [128].

Tabla 5.3. Desplazamientos químicos de RMN ^1H de los compuestos **103** y **103'**, (ppm, CD_3OD)

Protón	103	103'
H-6	7.45 (sa, 1H)	7.59 (sa, 1H)
Me-t	1.35 (s, 3H)	1.3 (s, 3H)
H-1'	6.32 (dd, $J = 5.1, 9.0$, 1H)	6.35 (dd, $J = 5.7, 9.0$, 1H)
H-3'	5.32 (dd, $J = 5.1, 10.5$, 1H)	5.39 (dd, $J = 4.8, 10.2$, 1H)
H-4'	4.2 (sa, 1H)	4.35 (sa, 1H)
H-5'	3.29 (m, 2H)	3.51 (dd, $J = 2.7, 10.5$, 1H) 3.32 (dd, $J = 2.7, 10.5$, 1H)
H-2' β	2.61 (m, 1H)	2.51 dd, $J = 6.3, 13.5$, 1H)
H-2' α	2.29 (m, 1H)	2.36 (m, 1H)
H-Arom.	7.4 -6.9 (m, 19H)	7.39-6.9 (m, 19H)
H-oPh-MeO	6.7 (d, $J = 8.7$, 4H)	6.79 (d, $J = 9$, 4H)
MeO-	3.70 (s, 6H)	3.74 (s, 6H)



PG-2-12 Dr. R. Cee RG
 OBSERVE H1
 FREQUENCY 299.948 MHz
 SPECTRAL WIDTH 2714.1 Hz
 ACQUISITION TIME 2.971 sec
 RELAXATION DELAY 2.000 sec
 PULSE WIDTH 11.3 usec
 TEMPERATURE 30.0 deg. C.
 NO. REPEATS 64
 DOUBLE PRECISION ACQUISITION
 DATA PROCESSING 50
 GAUSSIAN APODIZATION 0.506 sec
 FT SIZE 65536
 TOTAL ACQUISITION TIME 5 minutes

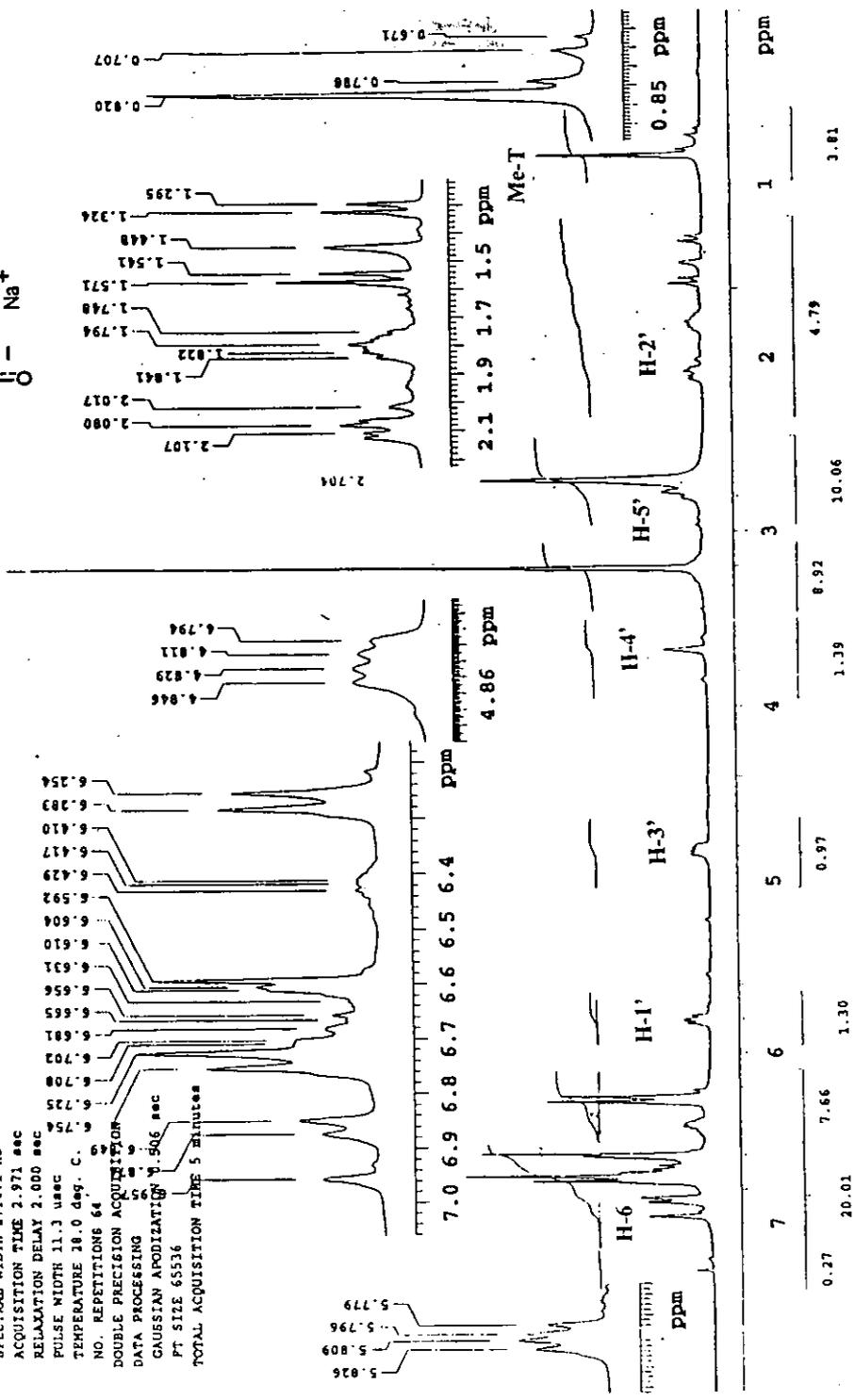
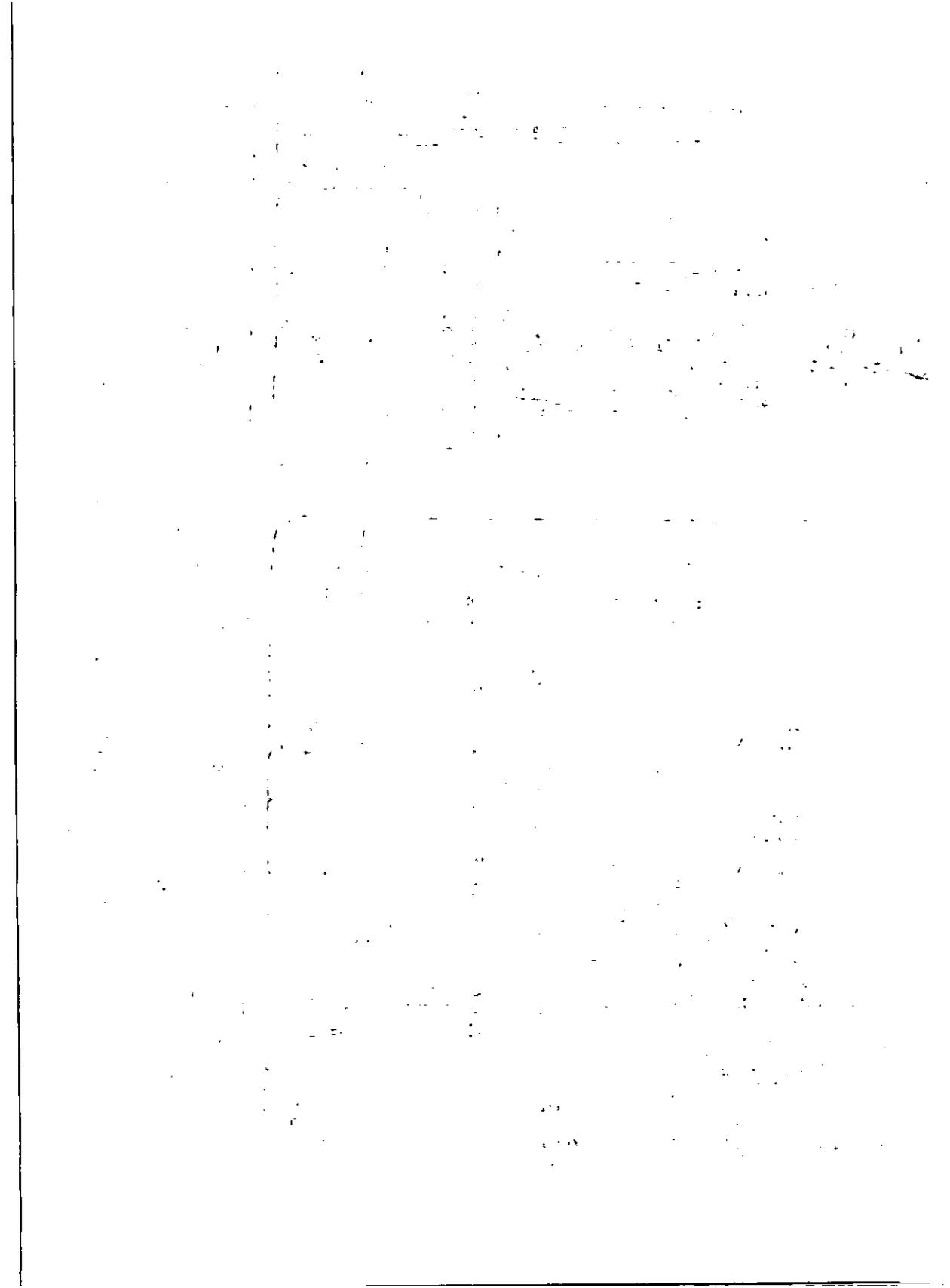


Figura 5.8. Espectro de RMN ¹H del diastereoisómero fosforoiato 103



OBSERVE H1
 FREQUENCY 299.950 MHz
 SPECTRAL WIDTH 4000.0 Hz
 ACQUISITION TIME 3.000 sec
 RELAXATION DELAY 2.000 sec
 PULSE WIDTH 22.6 usec
 TEMPERATURE 20.0 deg. C.
 NO. REPETITIONS 64
 DOUBLE PRECISION ACQUISITION
 DATA PROCESSING
 FT SIZE 32768
 TOTAL ACQUISITION TIME 5 minutes

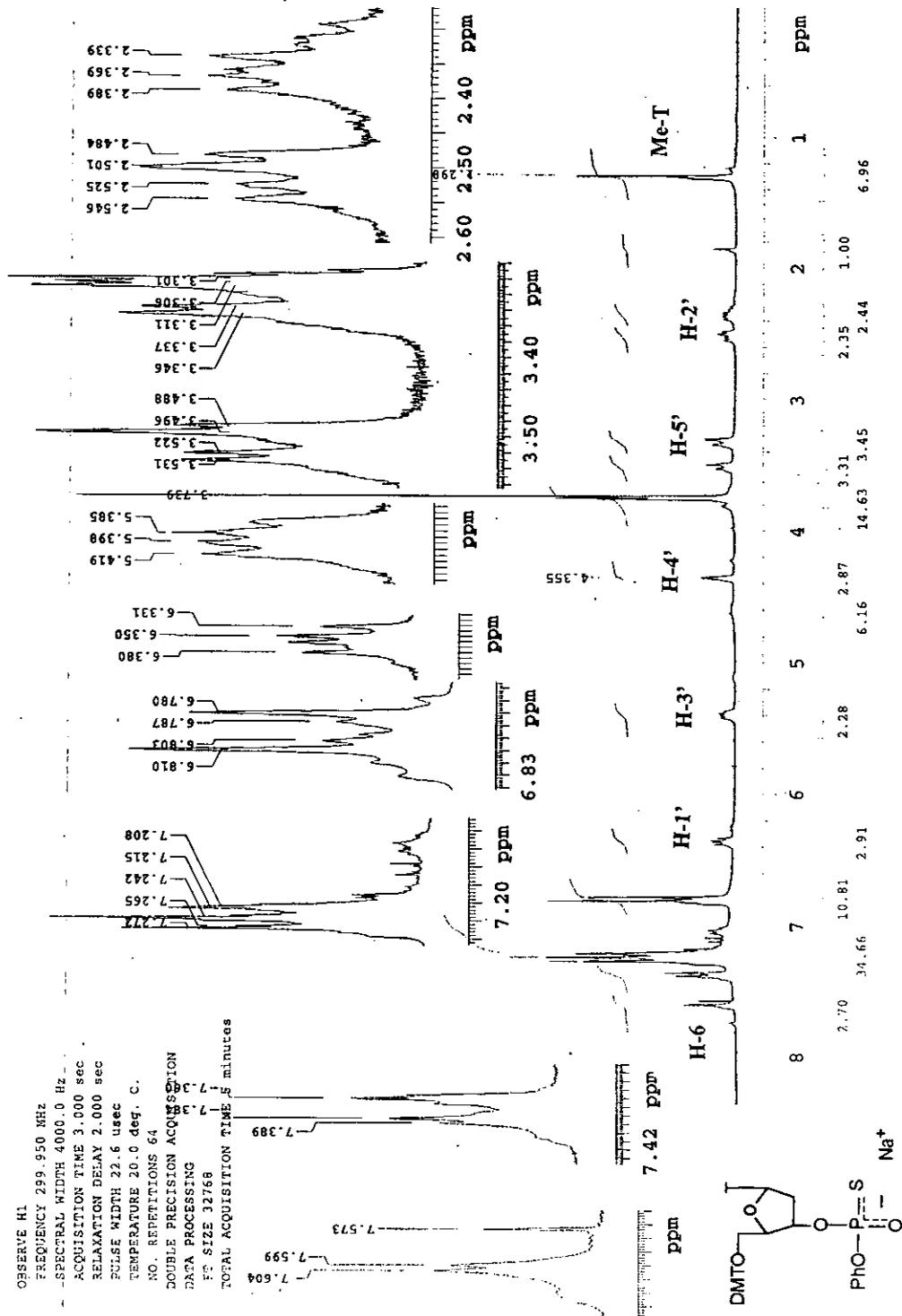


Figura 5.9. Espectro de RMN ¹H del diastereoisómero fosforotioato 103'

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

1900

1901

1902

Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page.

5.2 Síntesis de derivados metal orgánicos.

Al llevar a cabo la reacción de uno de los ligantes **103** con los metalocanos $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{SbCl}$ **22** y $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}^n\text{Bu}\text{Cl}$ **27**, en etanol a temperatura ambiente durante 24 horas, se observó la parcial desprotección del ligante en ambos casos, sin embargo, más pronunciada en el caso en donde se utilizó **22**, ya que por $^1\text{H NMR}$ se logró apreciar un producto de mayor polaridad que perdió el característico color naranja de la presencia del grupo DMT. La destrilación de **103** puede ser explicada por la áidez de Lewis de los átomos de Sb y Sn de los metalocanos así como, por el empleo de un disolvente prótico, ya que es conocido que dicha desprotección se lleva a cabo bajo condiciones ácidas¹⁴ y puede llevarse a cabo además con ZnBr_2 . La reacción del ligante **103** con **27** se efectuó nuevamente adicionando trietil-amina (Et_3N), sin embargo, sólo fueron recuperadas las materias primas, los mismos resultados fueron obtenidos cuando se empleo piridina como disolvente.

El empleo de disolventes tales como cloroformo y benceno tampoco proporcionaron resultados favorables, en este caso debido a la baja solubilidad del ligante en dichos disolventes, a temperatura ambiente no mostraron cambio alguno, y el calentamiento a temperatura de reflujo mostró la parcial destrilación del ligante, lo cual ya había sido detectado que a temperaturas superiores a los 60°C se promovía la desprotección.

¹³ Sistema de elución diclorometano-metanol 85-15

¹⁴ La desprotección de [5'-(4,4'-dimetoxitritil)-timidina] se efectúa con ácido acético al 80%.

Considerando la desprotección del ligante pero posible reacción con el metalocano se emplearon dos equivalente de este último, sin embargo, aún después de 48 horas de reacción, sólo se detectó por ccf producto de desprotección.

Debido a los resultado y considerando el posible impedimento estérico y/o posibles factores electrónicos, como causas de los desfavorables resultados se decidió emplear otro tipo de entidades metálicas como cloruro de estaño (II) SnCl_2 , cloruros de trimetil y trifeníl-estaño Me_3SnCl y Ph_3SnCl , los cuales fueron seleccionados considerando una mas favorable afinidad de ligantes fosforotioatos con el átomo de estaño [25-28, 31-32, 39], sin embargo, no se logró la obtención de ninguno de los productos deseados aún empleando las diversas condiciones indicadas anteriormente.

Finalmente, se decidió emplear diversas sales de metales como los acetatos de cadmio $\text{Cd}(\text{OAc})_2$, de mercurio $\text{Hg}(\text{OAc})_2$, de cobalto $\text{Co}(\text{OAc})_2$, de níquel $\text{Ni}(\text{OAc})_2$, de Zinc $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, y nitrato de plata AgNO_3 . Sin embargo, sólo se tuvo éxito con el acetato de mercurio y el nitrato de plata. El primer producto **110** es un polvo blanco de p.f.= 183.85°C soluble CHCl_3 que por su espectro de masas (FAB^+) indicó que corresponde al producto L_2Hg_2 , M^+ 1830 (2%), se observa el fragmento m/z 612 (2%) que correspondiente a $(\text{LHg} - \text{DMT})$, el pico base corresponde al fragmento m/z 303 del DMT y el fragmento m/z 319 (5%) DMTO. El segundo producto **111** sólido blanco p. desc. = 150°C soluble en CHCl_3 , en su espectro de masas (FAB^+) presenta el ion molecular M^+ 823 (3%) y los fragmentos m/e 319 (4%) DMTO, m/z 303 (100%) DMT, m/z 125 (5%) de timina $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2^+$.

Se propone que una de las principales causas por las cuales no se obtuvieron los productos deseados con el ligante y los metalocanos es el impedimento estérico,

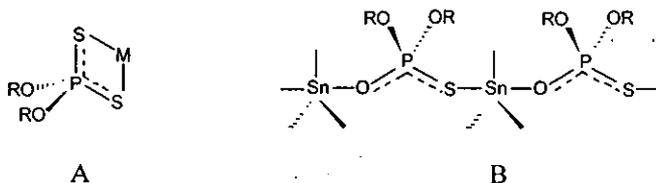
de ambas especies, ligante y sistema metálico, asimismo el comportamiento polimérico observado en los compuestos de la tercera serie 100-102 (capítulo 4), permite además sugerir condiciones desfavorables para la formación de los productos.

The first part of the report discusses the general situation of the country and the progress of the work. It is followed by a detailed account of the various projects and the results achieved. The report concludes with a summary of the work done and the plans for the future.

Conclusiones

En este capítulo se presentan las conclusiones del estudio conformacional en solución y estado sólido de tres series de compuestos metalorgánicos-representativos derivados de ditioposfosatos y monotiosfosatos cíclicos: Primera serie 68-73 y 78-85, segunda serie 90-95 y tercera serie 100-102. Así como las conclusiones de una cuarta serie de compuestos 110-111.

Por estudios RMN ^{31}P se determinó, para los compuestos metalorgánicos representativos derivados de ditioposfosatos (primera y segunda serie) un comportamiento isobidentado del ligante tipo A (monometálico biconectivo). Mientras que, en los derivados del monotiosfosato (tercera serie) el ligante se encuentra unido al átomo metálico mediante ambos átomos calcógenos con una coordinación puente tipo B (bimetálica-biconectiva), esto último, confirmado por espectrometría de masas y por espectroscopia infrarroja.



El análisis por RMN ^1H de la primera serie de compuestos 68-73 y 78-85, permitió proponer que el anillo dioxafosfinano presenta en solución un equilibrio entre igual población de conformeros silla, así como, un rápido intercambio de los átomos de azufre exocíclicos por la quelatación con el átomo metálico (coordinación monometálica biconectiva). Manifestado por la equivalencia de los protones

metilénicos CH_2OP del anillo dioxafosfinano acoplados con el átomo de fósforo, que presentan un sistema de señales de tipo A_4X , que tiene lugar debido a la degeneración del sistema de señales $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}$ esperado, el cual es observado sólo para el compuesto **70** que favorece casi exclusivamente una de las dos formas silla, la cual se propone sea la que contiene al arsocano sobre el átomo de azufre axialmente orientado. Este comportamiento puede ser explicado en términos de un desfavorable intercambio de los átomos de azufre exocíclicos del grupo PS_2 , resultado de una menor tendencia del átomo de arsénico a generar altos números de coordinación en comparación con átomos más pesados como el antimonio y estaño.

La segunda serie de compuestos **90-95** fueron obtenidos del ligante (4,6-dimetil-2-tiono-1,3,2-dioxafosfinano-2-tioato de sodio **88**), la preferencia a la disposición *cis-ecuatorial* de los metilos en posición C-4 y C-6 lo hacen anancomérico. Todos los derivados metálicos manifiestan en solución, la conformación silla del anillo de seis miembros del ligante.

En la tercera serie de compuestos **100-102**, se determinó para el compuesto **100** una conformación torcida del anillo, la cual puede ser explicada con base en la coordinación puente tipo B y al tamaño del sistema metálico, mientras que **101** y **102** presentan una tendencia a favorecer uno de los dos conformeros silla del anillo dioxafosfinano.

Los derivados metalocánicos, de las tres series, presentan en solución un equilibrio conformacional entre los dos enantiómeros de una conformación bote-silla y la conformación silla-silla para el anillo de ocho miembros.

La estructura molecular por difracción de rayos X de los compuestos **68**, **69**, **70**, **72**, **90**, **91** y **93** indica, para todos los casos, una conformación silla del anillo dioxafosfinano, con el anillo metalocano sobre el átomo de azufre axialmente orientado, lo cual es explicado en términos de una estabilización hiperconjugativa ($n_o \rightarrow \sigma^*$), que se manifiesta por el acortamiento del enlace P-O y un alargamiento en el enlace P-S axial, lo cual se atribuye a la deslocalización de un par de electrones no compartidos del oxígeno antiperiplanar al enlace, P-S debida a la transferencia electrónica al orbital de antienlace σ^* .

El anillo de ocho miembros muestra, para los compuestos **68**, **69**, **72**, **90**, **91** y **93**, la conformación bote-silla, sin embargo, los oxa-estanocanos **68** y **90**, muestran con base en sus ángulos de torsión, cierta tendencia hacia la planaridad en una de las partes del anillo. El derivado de oxa-arsocano **70** presenta dos conformaciones en el anillo de ocho miembros en el mismo cristal o bien resultado del movimiento térmico, una conformación silla-silla y la conformación silla-planar, esta última es una conformación intermedia entre la bote-silla y la silla-silla.

Los ordenes de enlace de la interacción transanular 1,5 (X---M), en todos los compuestos, manifiestan un decremento con respecto a los metalocanos clorados, destacando el compuesto **70** que presenta un mayor debilitamiento de dicha interacción. La comparación de estos datos con los de compuestos relacionados nos permite concluir que la conformación del anillo de ocho miembros depende no sólo de la fuerza de la interacción transanular como ha sido propuesto, ya que destacan factores tales como la naturaleza del ácido de Lewis (metal) en relación al grupo y periodo al que pertenecen, la afinidad del átomo donador X con el átomo metálico y principalmente a la naturaleza de ligante.

Con base en la interacción exocíclica M---S del ligante, se propone la coordinación anisobidentada para los compuestos **69**, **72**, **90**, **91**, **93**, mientras que, para **68** y **70** se propone una coordinación de tipo monodentada, con base en que esta distancia metal-azufre es cercana a la suma de los radios de van der Waals.

El compuesto **78** presenta en estado sólido, la conformación silla del anillo dioxafosfinano, sin embargo, con el grupo estibolano sobre el átomo de azufre ecuatorial, en contraposición de todos los derivados antes mencionados, lo anterior posiblemente debido al empaquetamiento del cristal.

La geometría en torno al metal en los derivados de arsocano **70** y **93** se determinó como una ψ bipirámide trigonal distorsionada, en ambos casos las posiciones apicales están ocupadas por X, átomo donador de la interacción transanular y un átomo de azufre del ligante, mientras que las posiciones ecuatoriales son ocupadas por los dos átomos de azufre del anillo de ocho miembros y el par de electrones estereoquímicamente activo. Los estanocanos **68**, **90** y **91** presentan una geometría de una bipirámide trigonal, sin embargo, el compuesto **69** presenta una alta distorsión en los ángulos para esta geometría la cual se propone entonces, como una geometría intermedia entre un tetraedro con dos contactos adicionales y una bipirámide trigonal. El derivado de estaño **101** presenta una bipirámide trigonal casi perfecta, resultado del tipo de coordinación que presenta con el ligante monotiofosfato. Los derivados de antimonio **72** y **78** presentan un número de coordinación de siete y seis respectivamente, resultado tanto de interacciones intra como intermoleculares debido a la alta afinidad del átomo de antimonio frente al azufre generando la hipervalencia del mismo. Para los cuales se propone una geometría octaédrica para **78** y una bipirámide pentagonal para **72**, cabe destacar que este último corresponde al primer ejemplo de un complejo de antimonio derivado de

un ditiofosfato con esta geometría. Estos tres últimos compuestos presentan un comportamiento polimérico, mientras que los primeros son monoméricos.

Adicionalmente, se realizó la síntesis de los ligantes (Rp) y (Sp) 5'-O-(4,4-dimetoxitritil)-timidinil-3'-O-fenil-fosforotioato de sodio **103** y **103'**, sin embargo, no se logró la obtención de los derivados metalorgánicos representativos, lo cual se propone que es debido tanto a factores estéricos como electrónicos. Obteniéndose únicamente los compuestos **110** y **111**.

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that this is essential for ensuring transparency and accountability in the organization's operations.

2. The second part of the document outlines the various methods and tools used to collect and analyze data. It highlights the need for consistent and reliable data collection processes to support informed decision-making and strategic planning.

3. The third part of the document focuses on the role of technology in data management and analysis. It discusses how modern software solutions can streamline data collection, storage, and reporting, thereby improving efficiency and accuracy.

4. The fourth part of the document addresses the challenges associated with data management, such as data quality, security, and privacy. It provides strategies to mitigate these risks and ensure that data is used responsibly and in compliance with relevant regulations.

5. The fifth part of the document concludes by summarizing the key findings and recommendations. It stresses the importance of ongoing monitoring and evaluation to ensure that data management practices remain effective and aligned with the organization's goals.

6. Finally, the document provides a list of references and resources for further reading. It includes links to relevant articles, books, and industry reports that offer additional insights into data management best practices.

Capítulo 7

7.1. Parte experimental.

Todos los reactivos fueron de grado comercial y fueron usados como tal, algunos de los disolventes empleados fueron secados con los agentes químicos adecuados. Los productos sintetizados fueron purificados por recristalizaciones sucesivas, algunos de los ligantes fueron purificados por cromatografía en columna empleando sílica gel 60 (70-230 mallas). Para cromatografía en capa fina (ccf) se utilizaron cromoplacas de sílica gel 60 con indicador fluorescente.

Los análisis elementales (C, H) fueron realizados por Galbraith Laboratories, Inc (Knoxville, TN), los espectros de masas fueron determinados en un espectrómetro Hewlett-Packard MS/GS 598 por impacto electrónico a 70 eV y en algunos casos fueron obtenidos en un aparato JEOL JSM-SX 102 a doble haz utilizando la técnica de bombardeo atómico rápido (FAB-MS). Los espectros de infrarrojo ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) fueron corridos en pastillas de KBr utilizando un espectrómetro MIDAC Prospect y un espectrofotómetro Perkin-Elmer 282-B. Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C , ^{31}P and ^{119}Sn fueron obtenidos en un espectrómetros JEOL Eclipse+ 300, Varian VXR-300, Varian Gemini 200 operando a (299.949, 199.99), 75.57, 121.65 y 112.06 MHz respectivamente, usando principalmente CDCl_3 como disolvente y en algunos casos metanol- d_4 y tolueno- d_8 . Los desplazamientos químicos son relativos a estándares interno Me_4Si (^1H , ^{13}C), y externo H_3PO_4 (85%) (^{31}P) y Me_4Sn (^{119}Sn) para el núcleo indicado.

5,5-dietil-2-mercapto-2-tiono-1,3,2-dioxafosfinano $\text{Et}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{SH}$ **63**.

A una suspensión de P_2S_5 (2.52 g, 11.35 mmol) en benceno seco (50 ml) se adicionó 2,2 dietil-1,3-propanodiol (3 g, 22.7 mmol), la mezcla de reacción se calentó a una temperatura aproximada de 50°C con agitación constante durante 10 horas hasta total eliminación de H_2S gas y remoción de P_2S_5 . El disolvente se eliminó a presión reducida, la adición de hexano al residuo dio como resultado un sólido blanco de p.f. $87\text{-}89^\circ\text{C}$. Rendimiento (2.8 g, 56 %). EM-IE (70eV): M^+ 226 ($\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2\text{S}_2\text{P}^+$, 60%); m/z 193 ($\text{M}^+ - \text{SH}$, 5%), 131 ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2^+$, 25%); 96 (PS_2H^+ , 98%). IR (KBr): 2939m, 2865m; ($\nu\text{C-H}$); 2540d ($\nu\text{S-H}$); 1449m, 1365m (δCH_2 -); 1010f [$\nu(\text{P-O-C})$]; 983f, [$\nu(\text{P-O-C})$]; 918m [anillo dioxafosfinano]; 648f ($\nu_{\text{sim}}\text{PS}_2$); 499f cm^{-1} ($\nu_{\text{asim}}\text{PS}_2$). RMN ^1H (CDCl_3): δ 4.12 (d, $^3J(^{31}\text{P-O-C-}^1\text{H}) = 15.6\text{ Hz}$, 4H) (CH_2OP); 3.26 (sa, 1H), 1.47 (c, $J = 7.4\text{ Hz}$, 4H) ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$); δ 0.85 (t, $J = 7.4\text{ Hz}$, 6H) (CH_2CH_3). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ 75.5 [d, $^2J(^{31}\text{P-O-}^{13}\text{C}) = 9.23\text{ Hz}$] CH_2OP ; 37.5 [$d\ ^3J(^{31}\text{P-O-CH}_2\text{-}^{13}\text{C}) = 5.77\text{ Hz}$] CCH_2OP ; 22.9 y 7.11 Etilo. RMN ^{31}P (CDCl_3): δ 78.67.

5,5-dietil-2-tiono-1,3,2-dioxafosforinano-2-tioato de sodio $\text{Et}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PS}_2\text{Na}$ **64**.

A una solución de $\text{Et}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{SH}$ **63** (2 g, 8.8 mmol) en benceno (20 ml) se adicionó gota a gota una solución etanólica de NaOH hasta un pH ligeramente básico, la mezcla se mantuvo en agitación por 15 min. El disolvente se eliminó a presión reducida y el producto se precipitó con benceno. Polvo blanco, p. desc. = 260°C . Rendimiento (1.74 g, 79%). IR (KBr): 2950m, 2857m, ($\nu\text{C-H}$); 1450m, 1380m (δCH_2 -); 1059m [$\nu(\text{P-O-C})$]; 985f, [$\nu(\text{P-O-C})$]; 696f, ($\nu_{\text{sim}}\text{PS}_2$); 930m [anillo dioxafosfinano]; 593m cm^{-1} ($\nu_{\text{asim}}\text{PS}_2$). RMN ^1H (CD_3OD): δ 4.03 (d,

$^3J(^{31}\text{P-O-C-H}) = 15.8 \text{ Hz, 4H) (CH}_2\text{OP)}$; 1.46 (c, $J = 7.4 \text{ Hz, 4H) (CH}_2\text{-CH}_3)$; δ 0.84 (t, $J = 7.4 \text{ Hz, 6H) (CH}_2\text{CH}_3)$. RMN ^{13}C (CD_3OD): δ 72.98 [d, $^2J(^{31}\text{P-O-}^{13}\text{C} = 8.6 \text{ Hz)}$] CH_2OP ; 38.42 [d $^3J(^{31}\text{P-O-CH}_2\text{-}^{13}\text{C}) = 5.6 \text{ Hz}$] CCH_2OP ; 24.04 y 7.54 Etilo.

5-cloro-5-*n*-butil-1-oxa-4,6-ditia-5-estanocano $\text{O(CH}_2\text{CH}_2\text{S)}_2\text{Sn}^n\text{BuCl}$ 27.

Una solución de 2-mercapto-etil-éter $\text{O(CH}_2\text{CH}_2\text{SH)}_2$ (1.712 g, 12.4 mmol) en 50 ml de benceno se adicionó gota a gota con agitación vigorosa bajo atmósfera de nitrógeno a una solución de $^n\text{BuSnCl}_3$ (3.5g, 12.4 mmol) en 50 ml de benceno. La mezcla de reacción se calentó a temperatura de reflujo por 10 h, transcurrido dicho tiempo el benceno se eliminó a presión reducida y el producto resultante se cristalizó en una mezcla de n hexano-diclorometano. Cristales blancos, estables a la exposición del aire, $\text{pf} = 39\text{-}40^\circ\text{C}$. Rendimiento (3.8 g, 88%). Análisis elemental: calculado para $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OS}_2\text{ClSn}$: C, 27.65%; H, 4.93%. encontrado C, 27.55%; H, 4.91%. EM-IE (70eV): m/z 291 ($\text{M}^+ - ^n\text{Bu}$, 100%); 312 ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OS}_2\text{Sn}^+$, <10%); 231 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{OSClSn}^+$, 15%); 195 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{OSSn}^+$, 15%); 155 (SnCl^+ , 33%); 152 (SnS^+ , <15%). IR (KBr): 2954f, 2918f, 2868f, 2849f (ν C-H); 1424f, 1146m (δ $\text{CH}_2\text{-S}$); 1060f, 980f ($\nu_{\text{asim. sim}}$ C-O-C); 880d, 840d, 660m, ($\nu_{\text{asim. sim}}$ S-C-C); 380d, 355m, cm^{-1} (ν Sn-S, Sn-Cl). RMN ^1H (CDCl_3): δ 3.96 (ddd, $J = 3.6, 5.1, 9.9\text{Hz}$, 2H); 3.6 (ddd, $J = 4.2, 7.8$ y 9.9 Hz, 2H) $\text{CH}_2\text{-O}$; 2.96 (m, 4H) $\text{CH}_2\text{-S}$; 1.75 (m, 4H), 1.50 (sext, $J = 7 \text{ Hz}$, 2H), 0.95 (t, $J = 7\text{Hz}$, 3H) ^nBu . RMN ^{13}C (CDCl_3): δ 71.52 ($\text{CH}_2\text{-O}$); 27.67 ($\text{CH}_2\text{-S}$); 33.05, 27.40, 25.70 y 13.52 ^nBu . RMN ^{119}Sn (CDCl_3): δ -10.93.

2-cloro-2-"butil-1,3,6-tritia-2-estanocano. S(CH₂CH₂S)₂SnⁿBuCl 28

Obtenido a partir de la metodología descrita anteriormente utilizando 2-mercapto-etil-sulfuro S(CH₂CH₂SH)₂ (1.915 g, 12.4 mmol) y ⁿBuSnCl₃ (3.5g, 12.4 mmol). Sólido cristalino, *pf* = 50-52°C. Rendimiento (4.1g, 91%). Análisis elemental: calculado para C₈H₁₇S₃ClSn: C, 26.43%; H, 4.71%, encontrado C, 26.48%; H, 4.71%. EM-IE (70eV) *m/z* 307 (M⁺ - ⁿBu, 100%); 247 (C₂H₄S₂ClSn⁺, 50%); 212 (C₂H₄S₂Sn⁺, 30%); 155 (SnCl⁺, 30%); 152 (SnS⁺, 60%). IR (KBr): 2940f, 2920f, 2840f (ν C-H); 1420f, 1140m (δ CH₂-S); 850m, 840m, 680m, (ν_{asim, sim} S-C-C); 660m, (ν C-S-C); 350f, 330m cm⁻¹ (ν Sn-S, Sn-Cl). RMN ¹H (CDCl₃): δ 3.16 (m, 4H); 3.04 (m, 2H); 2.82 (m, 2H), CH₂-S; 2.09 (t, *J* = 7Hz, 2H) 1.85 (q, 2H), 1.50 (sext, *J* = 7 Hz, 2H), 0.95 (t, *J* = 7Hz, 3H) ⁿBu. RMN ¹³C (CDCl₃): δ 39.32 (CH₂-S-Sn); 28.10 (CH₂-S); 31.70, 28.10, 25.67, 13.49 (ⁿBu). RMN ¹¹⁹Sn (CDCl₃): δ -8.83.

5-cloro-1-oxa-4,6-ditia-5-arsocano. O(CH₂CH₂S)₂AsCl 18

Bajo una atmósfera de nitrógeno se mezclaron una solución de 2-mercapto-etil-éter O(CH₂CH₂SH)₂ (5 g, 21.92 mmol) en 150 ml de benceno seco y AsCl₃ (3.80g, 21.92 mmol) en 50 ml de benceno. La mezcla de reacción se agitó vigorosamente a temperatura de reflujo durante 12 horas. El benceno se evaporó a presión reducida, precipitando un sólido el cual se recrystalizó con una mezcla ⁿhexano-diclorometano. El producto obtenido fue un sólido cristalino blanco, estable a la exposición del aire, *pf* = 101°C. Rendimiento (7.3 g, 82 %), EM-IE (70eV): M⁺ 246 (C₄H₈OS₂AsCl, 28%); *m/z* 211 [(C₄H₈OS₂As)⁺, 8%]; 151 [(C₂H₄OSAs)⁺, 38%]; 142 [(AsSCI)⁺, 19%]; 139 [(AsS₂)⁺, 10%]; 107 [(AsS)⁺, 100%]; 60 (C₂H₅S⁺, 15%). IR (KBr): 2955d, 2894d, (ν C-H); 1465m, (δ CH₂-S); 1108s, 1086d (ν_{asim, sim} C-O-

C); 769m 371m, 352m cm^{-1} (ν As-S), As-Cl). RMN ^1H (CDCl_3): δ 4.19 (ddd, $J = 3.6, 3.6, 10.2\text{Hz}$, 2H), 3.55 (ddd, $J = 2.7, 9.9$ y 9.9 Hz, 2H) $\text{CH}_2\text{-O}$; 3.23 (ddd, $J = 3.3, 9.3, 14.4$ Hz 2H), 3.07 (ddd, $J = 3, 3.9$ y 14.4 Hz, 2H) $\text{CH}_2\text{-S}$. RMN ^{13}C (CDCl_3): δ 73.09 ($\text{CH}_2\text{-O}$); 33.49 ($\text{CH}_2\text{-S}$).

5-cloro-1-oxa-4,6-ditia-5-estibocano. $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{SbCl}$ **22**

Obtenido a partir de la metodología descrita para **18** con $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH})_2$ (5 g, 21.92 mmol) en 150 ml de benceno y SbCl_3 (3.03g, 21.92 mmol) en 50 ml de benceno. Sólido cristalino blanco, estable a la exposición del aire, $\text{pf} = 183\text{-}185^\circ\text{C}$. Rendimiento (7.2 g, 68 %). EM-IE (70eV): M^+ 292 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}_2\text{SbCl}$, 30%); m/z 257 [$(\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}_2\text{Sb})^+$, 16%]; 197 [$(\text{C}_2\text{H}_4\text{OSSb})^+$, 38%]; 188 [$(\text{SbSCl})^+$, 20%]; 153 [$(\text{SbS})^+$, 90%]; 61 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$, 64%). IR (KBr): 2950d, 2880d, (ν C-H); 1410m, (δ $\text{CH}_2\text{-S}$); 1080f, 950d ($\nu_{\text{asim, sim}}$ C-O-C); 350m, 330f, 280f cm^{-1} (ν Sb-S, Sb-Cl). RMN ^1H (CDCl_3): δ 4.18 (ddd, $J = 3.6, 5.1, 9.9\text{Hz}$, 2H), 3.62 (ddd, $J = 4.2, 7.8$ y 9.9 Hz, 2H) $\text{CH}_2\text{-O}$; 3.18 (m, 4H) $\text{CH}_2\text{-S}$. RMN ^{13}C (CDCl_3): δ 72.2 ($\text{CH}_2\text{-O}$); 28.7 ($\text{CH}_2\text{-S}$).

2-chloro-1,3,6-tritia-2-estibocano. $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{SbCl}$ **23**

Obtenido a partir de la metodología descrita para **18** con $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH})_2$ (2.03 g, 13 mmol) en 150 ml de benceno y SbCl_3 (3.03g, 13 mmol) en 50 ml de benceno. Sólido cristalino blanco, estable a la exposición del aire, $\text{pf} = 154\text{-}156^\circ\text{C}$. Rendimiento (3.2 g, 79 %). EM-IE (70eV): M^+ 310 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_3\text{SbCl}$, 98%); m/z 273 [$(\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_3\text{Sb})^+$, 66%]; 249 [$(\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2\text{SbCl})^+$, 50%]; 213 [$(\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2\text{Sb})^+$, 100]; 153 [$(\text{SbS})^+$, 75%]; 61 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$, 34%). IR (KBr): 2934m, 2901m, (ν C-H); 1398f, (δ $\text{CH}_2\text{-S}$); 924m ($\nu_{\text{asim, sim}}$ C-S-C); 899f, 836m, ($\nu_{\text{asim, sim}}$ S-C-C). RMN ^1H (CDCl_3): δ 3.1

(sa, 2H), 2.8 (sa, 2H) 2.56 (ma, 4H) CH₂-S. RMN ¹³C (CDCl₃): δ 40.89 (CH₂-S); 30.49 (CH₂-S-Sb).

5ⁿ-butil-5-(5',5'-dietil-2'-tione-1',3',2'-dioxafosfinano-2'-tioato)-1-oxa-4,6-ditia-5-estánocano O(CH₂CH₂S)₂Sn(ⁿBu)[S₂P(OCH₂)₂CEt₂] 68

Una solución de Et₂C(CH₂O)₂PS₂Na 64 (248 mg, 1 mmol) en etanol anhidro (20 ml) se adicionó a una suspensión de O(CH₂CH₂S)Sn(ⁿBu)Cl 27 (347 mg, 1 mmol) en etanol (20 ml), la reacción se mantuvo en agitación constante durante 24 h a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se filtró para eliminar el cloruro de sodio. El disolvente se eliminó a presión reducida en un rotavapor y el residuo se precipitó en una mezcla de disolventes ⁿhexano-diclorometano. Sólido blanco estable a la exposición del aire, p.f. = 103-5°C. Rendimiento (317 mg, 59%), Análisis elemental: calculado para C₁₅H₃₁O₃S₄PSn: C, 32.52%; H, 5.81%; encontrado C, 33.0%; H, 5.74%. EM-IE (70eV): m/z 481 (M⁺ - ⁿBu, 100%); 421 (C₉H₁₈O₃S₃PSn⁺, <10%), 345 (C₇H₁₄O₂S₂PSn⁺, 30%); 287 (C₄H₈OS₃Sn⁺, 18%); 256 (C₄H₈OS₂Sn⁺, <4%); 227 (C₂H₄OS₂Sn⁺, 10%); 196 (C₂H₄OSSn⁺, 15%); 152 (SM⁺, <10%); 95 (PS₂⁺, <10%). IR (KBr): 2942m, 2858m, (νC-H); 1439f, 1168m (δ CH₂-S); 1056f [ν(P)-O-C] y [νC-O-C]; 991f, [ν(P-O-C)]; 926m [anillo dioxafosfinano]; 674f (ν_{sim} PS₂); 506f cm⁻¹ (ν_{asim} PS₂). RMN ¹H (CDCl₃): δ 4.09 (d, ³J(³¹P-O-C-¹H) = 15.9Hz, 4H) (CH₂OP); 3.97 (ddd, J = 2.8, 7.2 y 10 Hz, 2H) y 3.61 (ddd, J = 2.19, 6.03 y 9.9 Hz, 2H) CH₂-O; 2.98 (m, 4H) CH₂-SSn; 2.13 (m, 2H), 1.85 (m, 2H), 1.48 (sext, J = 7.6 Hz, 2H), 0.93 (t, J = 7.14Hz, 3H) ⁿBu; 1.44 (c, J = 7.6 Hz, 4H) CH₂CH₃, 0.83 (t, J = 7.4 Hz, 6H) CH₂CH₃; RMN ¹³C (CDCl₃): δ 74.49 [d, ²J(³¹P-O-¹³C) = 8.65 Hz] CH₂OP; 37.34 [d ³J(³¹P-O-CH₂-¹³C) = 5.72 Hz] CCH₂OP; 72.26, CH₂O; 27.98

CH_2SSn ; 28.50, 28.07, 27.95 y 13.73 (^nBu); 22.9 y 7.13 Et. RMN ^{31}P (CDCl_3): δ 89.3. RMN ^{119}Sn (CDCl_3): δ -19.87.

2-ⁿbutil-2-(5',5'-dietil-2'-tiono-2',1',3'-dioxafosfinano-2'-tioato)-1,3,6-tritia-2-estanocano $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}(^n\text{Bu})[\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2)_2\text{CET}_2]$ **69**

Obtenido a partir de la metodología anterior con $\text{Et}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PS}_2\text{Na}$ **64** (248 mg, 1 mmol) y $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})\text{Sn}(^n\text{Bu})\text{Cl}$ **28** (363 mg, 1 mmol). Sólido blanco de p.f.= 130°C. Rendimiento (171 mg, 31%). Análisis elemental: calculado para $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{S}_5\text{PSn}$: C, 32.56%; H, 5.64%, encontrado C, 33.18%; H, 5.84%. EM-IE (70eV): m/z 497 ($\text{M}^+ - ^n\text{Bu}$, 78%); 437 ($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_4\text{PSn}^+$, 13%), 345 ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2\text{PSn}^+$, 28%); 329 ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{S}_3\text{Sn}^+$, 100%); 303 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_4\text{Sn}^+$, 13%); 212 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2\text{Sn}^+$, 14%); 152 (SSb^+ , < 10%); 95 (PS_2^+ , < 10%). IR (KBr): 2917m, 2858m, ($\nu\text{C-H}$); 1437f, 1150m ($\delta\text{CH}_2\text{-S}$); 1070f [$\nu(\text{P})\text{-O-C}$]; 1004m, [$\nu(\text{P-O-C})$]; 926m [anillo dioxafosfinano]; 665f, 787m ($\nu_{\text{sim}}\text{PS}_2$) y ($\nu\text{C-S-C}$); 505f cm^{-1} ($\nu_{\text{asim}}\text{PS}_2$). RMN ^1H (CDCl_3): δ 4.08 (d, $^3J(^{31}\text{P-O-C-}^1\text{H}) = 15.93\text{Hz}$, 4H) (CH_2OP); 3.09 (m, 4H), 2.93 (m, 2H) y 2.71 (m, 2H) CH_2S y $\text{CH}_2\text{-SSn}$; δ 2.34 (m, 2H), 1.87 (m, 2H), 1.47 (sext, $J = 7.4\text{Hz}$, 2H), 0.92 (t, $J = 7.4\text{ Hz}$, 3H) ^nBu ; 1.42 (c, $J = 7.6\text{ Hz}$, 4H) CH_2CH_3 , 0.81 (t, $J = 7.4\text{ Hz}$, 6H) CH_2CH_3 . RMN ^{13}C (CDCl_3): δ 74.18 [d, $^2J(^{31}\text{P-O-}^{13}\text{C} = 8.65\text{ Hz})$] CH_2OP ; 37.3 [d $^3J(^{31}\text{P-O-CH}_2\text{-}^{13}\text{C}) = 5.19\text{ Hz}$] CCH_2OP ; 40.41, CH_2S ; 28.47 CH_2SSn ; 35.5, 28.8, 25.85 y 13.73 (^nBu); 23.01 y 7.15 Etilo. RMN ^{31}P (CDCl_3): δ 93.0. RMN ^{119}Sn (CDCl_3): δ -42.76.

5-(5',5'-diethyl-2'-tiono-1',3',2'-dioxafosfinano-2'-tioato)-1-oxa-4,6-ditia-5-arsocano
 $O(CH_2CH_2S)_2As[S_2P(OCH_2)_2CEt_2]$ 70.

Una solución de $Et_2C(CH_2O)_2PS_2Na$ 64 (248 mg, 1 mmol) en etanol anhidro (20 ml) se adicionó a una suspensión de $O(CH_2CH_2S)_2AsCl$ 18 (247 mg, 1 mmol) etanol (20 ml), la reacción se mantuvo en agitación constante durante 24 h a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se filtró y el sólido obtenido, se recrystalizó en una mezcla de ⁿhexano-diclorometano. Cristales blancos, estables a la exposición del aire, p.f. = 103-5°C. Rendimiento (288 mg, 63%). Análisis elemental: calculado para $C_{11}H_{22}O_3S_4PAs$: C, 30.27%; H, 5.07%, encontrado C; 30.24%; H, 5.18%. EM-IE (70eV): M^+ : 436 (18%); m/z 332 ($C_7H_{14}O_2S_3PAs^+$, 27%); 300 ($C_7H_{14}O_2S_2PAs^+$, 100%); 285 ($C_6H_{11}O_2S_2PAs^+$, < 10%); 225 ($C_7H_{14}O_2PS_2^+$, < 10%); 243 ($C_4H_8OS_3PAs^+$, 10%); 212 ($C_4H_8OS_2As^+$, 14%); 183 ($C_2H_4OS_2As^+$, <10%); 151 ($C_2H_4OSAs^+$, 38%); 107 (AsS^+ , 10%); 95 (PS_2^+ , 20%). IR (KBr): 2956m, 2862m, (νC-H); 1448m, (δ CH₂-S); 1051m [ν(P)-O-C]; 1070f [νC-O-C]; 987f, [ν(P-O-C)], 929f [anillo dioxafosfinano] 674f (ν_{sim} PS₂), 495m cm⁻¹ (ν_{asim} PS₂). RMN ¹H (CDCl₃): δ 4.22 (m, 4H), (CH₂O anillo de arsocano y CH_{ax}OP) 4.08(dd, ³J(³¹P-O-C-¹H_{ec}) = 24.2, J_{gem}11.5Hz, 2H) (CH_{ec}OP); 3.58 (td, J = 2.5, 9.6 Hz, 2H) CH₂O; 3.22 (ddd, J = 3.3, 9.6, 12.9 Hz, 2H) CH₂-S y 3.06 (ddd, J = 2.76, 4.11, 14.4Hz, 2H) CH₂-S; 1.70 (c, J= 7.7Hz, 2H) CH_{2ax}CH₃ 1.24 (c, J= 7.7 Hz, 2H) CH_{2ec}CH₃; 0.87 (t, J= 7.7 Hz, 3H) CH₂CH_{3ax}; 0.81 (t, J= 7.68 Hz, 3H), CH₂CH_{3ec}. RMN ¹H (Toluene-d₈): δ 3.85 [dd, ³J(³¹P-O-C-¹H_{ax}) = 7.8, J_{gem} 11.1Hz, 2H) (CH_{ax}OP); 3.61 (dd, ³J(³¹P-O-C-¹H_{ec}) = 23.4, J_{gem} = 11.4 Hz, 2H) (CH_{ec}OP) (anillo dioxafosforinano); 3.45 (ddd, J = 3.3, 7.5, 9.9 Hz, 2H) y 2.79 (td, J = 2.4, 9.6 Hz, 2H) CH₂O (anillo arsocano); 2.63 (ddd J = 3.0, 9.3, 14.1 Hz, 2H) CH₂-S y 2.36 (ddd, J = 2.4, 4.5, 14.4 Hz, 2H) CH₂-S; 1.35 (c, J= 7.7Hz, 2H) CH_{2ax}CH₃; 0.62 (c,

$J = 7.7$ Hz, 2H) $\text{CH}_{2\text{ec}}\text{CH}_3$; 0.49 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H) $\text{CH}_2\text{CH}_{3\text{ax}}$; 0.32 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H), $\text{CH}_2\text{CH}_{3\text{ec}}$ (Etilo). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ 74.78 [d, $^2J(^{31}\text{P}-\text{O}-^{13}\text{C}) = 9.2$ Hz)] CH_2OP ; 37.41 [d, $^3J(^{31}\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-^{13}\text{C}) = 5.19$ Hz] CCH_2OP ; 73.77, CH_2O ; 33.50 CH_2SSn ; 23.43 y 22.58 CH_2CH_3 ; 7.29 y 6.98 CH_2CH_3 . RMN ^{31}P (CDCl_3): δ 86.6.

2-(5',5'-dietil-2'-tioano-2',1',3'-dioxafosfinano-2'-tioato)-1,3,6-tritia-2-arsocano
 $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{As}[\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2)_2\text{CEt}_2]$ 71

Fue preparado utilizando el método general con $\text{Et}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PS}_2\text{Na}$ 64 (248 mg, 1 mmol) y $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{AsCl}$ 19 (263 mg, 1 mmol). Sólido blanco de p.f. 140°C . Rendimiento (302 mg, 67%). Análisis elemental: calculado para $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_5\text{PAs}$: C, 29.20%; H, 4.90%. Encontrado C, 28.96%; H, 4.97%. EM-IE (70eV): M^+ 452 (<10%); m/z 392 ($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_4\text{PAs}^+$, <10%), 333 ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_3\text{PAs}^+$, <10%); 300 ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2\text{PAs}^+$, 12%); 227 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_3\text{As}^+$, 100%); 167 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2\text{As}^+$, 55%); 107 (AsS^+ , 10%); 95 (PS_2^+ , <10%). IR (KBr): 2935m, 2850m, ($\nu\text{C-H}$); 1454m, 1174m (δ $\text{CH}_2\text{-S}$); 1062m [$\nu(\text{P})\text{-O-C}$]; 969f, [$\nu(\text{P-O-C})$], 661f ($\nu_{\text{sim}} \text{PS}_2$); 801m ($\nu\text{C-S-C}$); 483f cm^{-1} ($\nu_{\text{asim}} \text{PS}_2$). RMN ^1H (CDCl_3): δ 4.13 (sa, 4H) (CH_2OP); 3.39 (m, 2H) y 3.18 (m, 4H); 2.79 (m, 2H) CH_2S y $\text{CH}_2\text{-SAs}$; δ 1.68 (sa, 2H), $\text{CH}_{2\text{ax}}$; 1.23 (sa, 2H), $\text{CH}_{2\text{ec}}$; 0.84 (sa 6H), CH_3 . RMN ^{13}C (CDCl_3): δ 74.43 [d, $^2J(^{31}\text{P}-\text{O}-^{13}\text{C}) = 8.65$ Hz] CH_2OP ; 37.42 [d, $^3J(^{31}\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-^{13}\text{C}) = 5.76$ Hz] CCH_2OP ; 41.20, CH_2S ; 33.43 CH_2SAs ; 23.46, 22.9 y 7.18 Etilo. RMN ^{31}P (CDCl_3): δ 88.9.

5-(5',5'-dietil-2'-tiono-1',3',2'-dioxafosfinano-2'-tioato)-1-oxa-4,6-ditia-5-estibocano $O(CH_2CH_2S)_2Sb[S_2P(OCH_2)_2CEt_2]$ 72

Preparado de acuerdo al método general con $Et_2C(CH_2O)_2PS_2Na$ 64 (248 mg, 1 mmol) y $O(CH_2CH_2S)_2SbCl$ 22 (293 mg, 1 mmol), un sólido amarillo pálido, estable a la exposición del aire, de p.f.= 116-18°C. Rendimiento (241 mg, 50%). Análisis elemental: calculado para $C_{11}H_{22}O_3S_4PSb$: C, 27.34%; H, 4.58%, encontrado: C, 27.24%; H, 4.69%. EM-IE (70eV): M^+ 482 (19%); m/z 378 ($C_7H_{14}O_2S_3PSb^+$, 30%); 346 ($C_7H_{14}O_2S_3PSb^+$, 100%); 257 ($C_4H_8OS_2Sb^+$, 18%); 225 ($C_7H_{14}O_2PS_2^+$, <10%); 197 ($C_2H_4OS_2Sb^+$, 28%); 151 (SbS^+ , 17%); 95 (PS_2^+ , 26%); 738 ($M^+ + LS$). IR (KBr): 2961m, 2857m, ($\nu C-H$); 1453f, (δCH_2-S); 1042f [$\nu(P-O-C)$] y [$\nu C-O-C$]; 985f, [$\nu(P-O-C)$], 910f [anillo dioxafosfinano]; 658f ($\nu_{sim} PS_2$), 485f cm^{-1} ($\nu_{asim} PS_2$). RMN 1H ($CDCl_3$): δ 4.16 (m, 6H) (CH_2O anillo de estibocano y CH_2OP); 3.66 (m, 2H), CH_2O ; 3.11 (m, 4H) CH_2-S ; 1.41 (sa, 4H) CH_2CH_3 ; 0.82 (t, $J = 7.7$ Hz, 6H) CH_2CH_3 . RMN ^{13}C ($CDCl_3$): δ 74.43 [d, $^2J(^{31}P-O-^{13}C = 8.65$ Hz)] CH_2OP ; 37.4 [d $^3J(^{31}P-O-CH_2-^{13}C) = 5.7$ Hz] CCH_2OP ; 74.33, CH_2O ; 30.0 CH_2SSb ; 23.1 CH_2CH_3 ; 7.15 CH_2CH_3 . RMN ^{31}P ($CDCl_3$): δ 90.6.

2-(5',5'-dietil-2'-tiono-1',3',2'-dioxafosfinano-2'-tioato)-1,2,3-tritia-2-estibocano $S(CH_2CH_2S)_2Sb[S_2P(OCH_2)_2CEt_2]$ 73.

Preparado de acuerdo al método general con $Et_2C(CH_2O)_2PS_2Na$ 64 (248 mg, 1 mmol) y $S(CH_2CH_2S)_2SbCl$ 23 (309 g, 1 mmol). Sólido amarillo, estable a la exposición del aire, p.f.= 186-89°C. Rendimiento (279 mg, 56%). Análisis elemental calculado para $C_{11}H_{22}O_2S_5PSb$: C, 26.46%; H, 4.44%. Encontrado C, 25.98%; H, 4.41%. EM-IE (70eV): M^+ 498 (<10%); m/z 438 ($M^+ - C_2H_4S$, <10%); 378

($C_7H_{14}O_2S_2PSb^+$, <10%); 346 ($C_7H_{14}O_2S_3PSb^+$, 48%); 273 ($C_4H_8S_3Sb^+$, 100%); 225 ($C_7H_{14}O_2PS_2^+$, <10%); 213 ($C_2H_4S_2Sb^+$, 39%); 151 (SbS^+ , 15%); 95 (PS_2^+ , 15%). IR (KBr): 2961m, 2850m, ($\nu C-H$); 1444m, (δCH_2-S); 1051f [$\nu(P)-O-C$]; 798m [$\nu C-S-C$]; 995f, [$\nu(P-O-C)$], 910f [anillo dioxafosfinano] 658f ($\nu_{sim} PS_2$), 508f cm^{-1} ($\nu_{asim} PS_2$). RMN 1H ($CDCl_3$): δ 4.14 [d, $^3J(^{31}P-O-C-^1H) = 15.93Hz$, 4H] (CH_2OP); 3.52 (m, 2H), CH_2O ; 3.29 (m, 4H) y 2.84 (m, 2H) CH_2-S y CH_2-SSb ; 1.46 (c, $J = 7.7$ Hz, 4H) CH_2CH_3 ; 0.84 (t, $J = 7.44$ Hz, 6H) CH_2CH_3 . RMN ^{13}C ($CDCl_3$) δ 74.01 [d, $^2J(^{31}P-O-^{13}C = 8.07$ Hz)] CH_2OP ; 37.43 [d $^3J(^{31}P-O-CH_2-^{13}C) = 5.19$ Hz] CCH_2OP ; 42.72, CH_2S ; 30.68 CH_2SSb ; 23.05 CH_2CH_3 ; 7.16 CH_2CH_3 . RMN ^{31}P ($CDCl_3$): δ 93.04.

2-(5',5'-dietil-2'-tiono-1',3',2'-dioxafosfinano-2'-tioato)-1,3-ditia-estibolano
(CH_2S) $_2Sb[S_2P(OCH_2)_2CEt_2]$ 78.

Preparado de acuerdo al método general con $Et_2C(CH_2O)_2PS_2Na$ 64 (248 mg, 1 mmol) (CH_2S) $_2SbCl$ 76 (249 g, 1 mmol). Sólido amarillo pálido, estable a la exposición del aire p.f. = 141-43°C. Rendimiento (227 mg, 52%). Fórmula $C_9H_{18}O_2S_4PSb$. EM-IE (70eV): M^+ 438 (50%); m/z 346 [($C_7H_{14}O_2S_2PSb$) $^+$, 100%]; 410 [($C_7H_{14}O_2S_3PSb$) $^+$, 10%]; 213 [($C_2H_4S_2Sb$) $^+$, 62%]; 250 [(O_2PS_2Sb) $^+$, 68%]; 185 [S_2Sb] $^+$, 5%]; 153 [(SSb) $^+$, 25%]; 131 [($C_7H_{14}O_2S_2P$) $^+$, 5%]; 572 [(L_2Sb) $^+$, 10%]; IR (KBr): 2947m, 2862m, ($\nu C-H$); 1439m, (δCH_2-S); 1043m [$\nu(P)-O-C$]; 959f, [$\nu(P-O-C)$], 918m [anillo dioxafosfinano] 638f ($\nu_{sim} PS_2$), 515f cm^{-1} ($\nu_{asim} PS_2$). RMN 1H ($CDCl_3$): δ 4.11 [d, $^3J(^{31}P-O-C-^1H) = 15.9$ Hz, 4H] (CH_2OP); 3.72 (s, 4H), CH_2SSb , anillo estibolano; 1.45 (c, $J = 7.7$ Hz, 4H) CH_2CH_3 ; 0.83 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H) CH_2CH_3 . RMN ^{13}C ($CDCl_3$): δ 74.27 [d, $^2J(^{31}P-O-^{13}C = 8.7$ Hz)] CH_2OP ;

37.45 [$d^3J(^{31}\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-^{13}\text{C}) = 5.8 \text{ Hz}$] CCH_2OP ; 42.37, CH_2SSb ; 23.09 $\cdot \text{CH}_2\text{CH}_3$; 7.15 CH_2CH_3 . RMN ^{31}P (CDCl_3): δ 90.51.

(5',5'-diethyl-2'-tiono-1',3',2'-dioxafosfinano-2'-tioato)-telurolano
 $\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}(\text{I})[\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2)_2\text{CET}_2]$ **79** y $\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}[\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2)_2\text{CET}_2]_2$ **80**.

Preparado de acuerdo al método general con $\text{Et}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PS}_2\text{Na}$ **64** (248 mg, 1 mmol) y diiodo telurolano $\text{C}_4\text{H}_8\text{TeI}_2$ **77** (438 mg, 1 mmol). Sólido naranja, estable a la exposición del aire, de p.f. = 136-39°C. Rendimiento (348 mg, 65%). EM-IE (70eV): M^+ 536 (5%); m/z 450 ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2\text{PTeS}_2^+$, 50%); 578 (L_2Te^+ , 5%); 345 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{ITeS}^+$, 10%); 289 (TeIS^+ , 5%); 281 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{TeS}_2\text{P}^+$, 6%); 254 (TeI^+ , 5%); 184 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{Te}^+$, 8%); 161 (TeS^+ , 80%) 193 ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2\text{PS}^+$, 16%). IR (KBr): 2944m, 2860m, ($\nu\text{C-H}$); 1450m, ($\delta \text{CH}_2\text{-S}$); 1048m [$\nu(\text{P})\text{-O-C}$]; 974f, [$\nu(\text{P-O-C})$], 927f [anillo dioxafosfinano] 647f ($\nu_{\text{sim}} \text{PS}_2$), 497f cm^{-1} ($\nu_{\text{asim}} \text{PS}_2$). RMN ^1H (CDCl_3): δ 4.09 [$d^3J(^{31}\text{P}-\text{O}-\text{C}-^1\text{H}) = 15.93 \text{ Hz}$, 8H] (CH_2OP); 3.55 (a, 4H), CH_2Te , 2.80 (a, 4H), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Te}$ anillo telurolano monosustituido **79**; 3.89 (a, 4H), CH_2Te , 2.91 (a, 4H), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Te}$ anillo telurolano disustituido **80**; 1.48 (c, $J = 7.7 \text{ Hz}$, 8H) CH_2CH_3 ; 0.84 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 12H) CH_2CH_3 . RMN ^{13}C (CDCl_3): δ 73.84 [$d^2J(^{31}\text{P}-\text{O}-^{13}\text{C}) = 8.1 \text{ Hz}$] CH_2OP ; 37.47 [$d^3J(^{31}\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-^{13}\text{C}) = 5.2 \text{ Hz}$] CCH_2OP ; 45.20 CH_2Te , 33.76 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Te}$ anillo telurolano monosustituido **79**; 45.74 CH_2Te , 34.26 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Te}$ telurolano disustituido **80**; 23.13 CH_2CH_3 ; 7.14 CH_2CH_3 . RMN ^{31}P (CDCl_3): δ 93.79 para **79** y 94.15 para **80**.

(5',5'-dietil-2'-tiono-1',3',2'-dioxafosfinano-2'-tioato de trimetil-estaño

$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}[\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2)_2\text{CEt}_2]$ **81**.

Preparado de acuerdo al método general con $\text{Et}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PS}_2\text{Na}$ **64** (248 mg, 1 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ (199 mg, 1 mmol), Sólido blanco, estable a la exposición del aire, p.f. = 119-20°C. Rendimiento (250 mg, 64 %). Análisis elemental: calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{S}_2\text{PSn}$: C, 30.88 %; H, 5.95 %, encontrado C, 31.08 %; H, 6.21 %. EM-IE (70eV): m/z 375 $[(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{P S}_2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2]^+$; ($\text{M}^+ - \text{Me}$), 100%]; 359 $(\text{C}_3\text{H}_{17}\text{O}_2\text{S}_2\text{PSn}^+$, <10%), 344 $(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2\text{PSn}^+$, <10%); 259 $(\text{Me}_3\text{SnS}_2\text{P}^+$, 26%); 229 $(\text{Me}_3\text{SnS}_2^+$, 8%); 165 $(\text{Me}_3\text{Sn}^+$, 13%); 135 $(\text{MeSn}^+$, 5%). IR (KBr): 2979m, 2941m, 2879m, ($\nu\text{C-H}$); 1429m ($\delta\text{CH}_2\text{-S}$); 1069m [$\nu(\text{P})\text{-O-C}$]; 995f, [$\nu(\text{P-O-C})$], 935m [anillo dioxafosfinano] 687f ($\nu_{\text{sim}}\text{PS}_2$), 507f cm^{-1} ($\nu_{\text{asim}}\text{PS}_2$). RMN ^1H (CDCl_3): δ 4.08 (d, $^3J(^{31}\text{P-O-C-}^1\text{H}) = 15.66\text{Hz}$, 4H) (CH_2OP) ; 1.44 (c, $J = 7.41\text{ Hz}$, 4H) CH_2CH_3 , 0.81 (t, $J = 7.41\text{ Hz}$, 6H) CH_2CH_3 ; 0.69 (s, 9H) CH_3Sn . RMN ^{13}C (CDCl_3): δ 74.25 [d, $^2J(^{31}\text{P-O-}^{13}\text{C}) = 9.2\text{ Hz}$] CH_2OP ; 37.38 [d $^3J(^{31}\text{P-O-CH}_2\text{-}^{13}\text{C}) = 5.7\text{ Hz}$] CCH_2OP ; 22.94 CH_2CH_3 ; 7.14 CH_2CH_3 ; -1.57 ppm CH_3Sn . RMN ^{31}P (CDCl_3): δ 91.35. RMN ^{119}Sn (CDCl_3): δ 118.88.

Síntesis de 5,5-dietil-2 tiono-1,3,2-dioxafosforinano 2-tioato de trifenil estaño.

$(\text{Ph})_3\text{Sn}[\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2)_2\text{CEt}_2]$ **82**.

Preparado de acuerdo al método general con $\text{Et}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PS}_2\text{Na}$ **64** (248 mg, 1 mmol) $(\text{Ph})_3\text{SnCl}$ (160 mg, 1 mmol). Sólido blanco estable a la exposición del aire de p.f. = 96-98°C. Rendimiento (235 mg, 67 %). Análisis elemental: calculado para $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{S}_2\text{PSn}$: C, 52.2 %; H, 5.076 %, encontrado C, 51.69 %; H, 4.86 %. EM-IE (70eV): M^+ 576 (7%); m/z 499 ($\text{M}^+ - \text{Ph}$, 100%) 421 $[(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2\text{PSnPh})^+$, 5%]; 385

(Ph_3SnS^+ , 6%), 351 (Ph_3Sn^+ , 15%); 229 (PhSnS^+ , 34%); 197 (PhSn^+ , 15%). IR (KBr): 2965m, 2922m, 2876m, ($\nu\text{C-H}$); 1462m (δCH_2 -); 1066m [$\nu(\text{P})\text{-O-C}$]; 994f, [$\nu(\text{P-O-C})$], 933f [anillo dioxafosfinano] 683f ($\nu_{\text{sim}}\text{PS}_2$), 523m cm^{-1} ($\nu_{\text{asim}}\text{PS}_2$). RMN ^1H (CDCl_3): δ 4.05 (d, $^3J(^{31}\text{P-O-C-}^1\text{H}) = 16.2\text{Hz}$, 4H) (CH_2OP); 1.40 (c, $J = 7.41\text{ Hz}$, 4H) CH_2CH_3 , 0.80 (t, $J = 7.41\text{ Hz}$, 6H) CH_2CH_3 ; 7.73 (sa, 6H) [H aromáticos (H-orto)]; 7.44 (m, 9H) [H meta y para]. RMN ^{13}C (CDCl_3): δ 74.60 [d, $^2J(^{31}\text{P-O-}^{13}\text{C}) = 8.6\text{ Hz}$] CH_2OP ; 37.30 [d $^3J(^{31}\text{P-O-CH}_2\text{-}^{13}\text{C}) = 5.2\text{ Hz}$] CCH_2OP ; 22.94 CH_2CH_3 ; 7.13 CH_2CH_3 ; 137.91 [C-aromáticos (orto)]; 136.94 (para) 130.13 (meta), 128.98 (ipso). RMN ^{31}P (CDCl_3): δ 86.37.

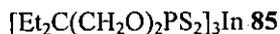
Tris-(5,5-dietil-2 tiono-1,3,2-dioxafosforinano 2-tioato) de antimonio.

$[\text{Et}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PS}_2]_3\text{Sb}$ 83

Preparado de acuerdo al método general con $\text{Et}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PS}_2\text{Na}$ 64 (248 mg, 1 mmol) SbCl_3 (76 mg, 0.33 mmol), un sólido blanco estable a la exposición del aire de p.f. = 193-94°C. Rendimiento (148 mg, 56 %). EM-IE (70eV): m/z 571 ($\text{M}^+ - \text{L}$, 100%) 346 [$(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{PS}_2)_2\text{Sb}^+$, 10%]; 250 [$(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{PS}_2)_2\text{SbS}_2\text{PO}_2^+$, <10%]. IR (KBr): 2970m, 2877m, ($\nu\text{C-H}$); 1461, 1370m (δCH_2 -); 1067m [$\nu(\text{P})\text{-O-C}$]; 992f, [$\nu(\text{P-O-C})$], 934m [anillo dioxafosfinano] 674f ($\nu_{\text{sim}}\text{PS}_2$), 518f cm^{-1} ($\nu_{\text{asim}}\text{PS}_2$). RMN ^1H (CDCl_3): δ 4.18 (d, $^3J(^{31}\text{P-O-C-}^1\text{H}) = 16.11\text{Hz}$, 4H) (CH_2OP); 1.46 (c, $J = 7.41\text{ Hz}$, 4H) CH_2CH_3 , 0.84 (t, $J = 7.41\text{ Hz}$, 6H) CH_2CH_3 . RMN ^{13}C (CDCl_3): δ 74.22 [d, $^2J(^{31}\text{P-O-}^{13}\text{C}) = 8.7\text{ Hz}$] CH_2OP ; 37.51 [d $^3J(^{31}\text{P-O-CH}_2\text{-}^{13}\text{C}) = 5.2\text{ Hz}$] CCH_2OP ; 23.08 CH_2CH_3 ; 7.16 CH_2CH_3 . RMN ^{31}P (CDCl_3): δ 91.2.

Tris-(5,5-dietil-2 tiono-1,3,2-dioxafosforinano 2-tioato) de bismuto.

Preparado de acuerdo al método general con $\text{Et}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PS}_2\text{Na}$ **64** (248 mg, 1 mmol) BiCl_3 (105 mg, 0.33 mmol), un sólido amarillo estable a la exposición del aire, p.f. = °C. Rendimiento (205 mg, 71%). EM-IE (70eV): m/z 659 ($\text{M}^+ - \text{L}$, 100%) 434 [$(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{PS}_2)_2\text{Bi}^+$, 10%]; 338 [$(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{PS}_2)_2\text{BiS}_2\text{PO}_2^+$, <10%]. IR (KBr): 2970m, 2877m, ($\nu\text{C-H}$); 1461, 1370m (δCH_2 -); 1069m [$\nu(\text{P})\text{-O-C}$]; 990f, [$\nu(\text{P-O-C})$], 932m [anillo dioxafosfinano] 659m ($\nu_{\text{sim}}\text{PS}_2$), 533f cm^{-1} ($\nu_{\text{asim}}\text{PS}_2$). RMN ^1H (CDCl_3): δ 4.23 (d, $^3J(^{31}\text{P-O-C-}^1\text{H}) = 16.2\text{Hz}$, 4H) (CH_2OP); 1.47 (c, $J = 7.7\text{ Hz}$, 4H) CH_2CH_3 , 0.84 (t, $J = 7.41\text{ Hz}$, 6H) CH_2CH_3 . RMN ^{13}C (CDCl_3): δ 73.66 [d, $^2J(^{31}\text{P-O-}^{13}\text{C} = 8.1\text{ Hz})$] CH_2OP ; 37.70 [d $^3J(^{31}\text{P-O-CH}_2\text{-}^{13}\text{C}) = 5.2\text{ Hz}$] CCH_2OP ; 23.24 CH_2CH_3 ; 7.14 CH_2CH_3 . RMN ^{31}P (CDCl_3): δ 93.79.

Tris-(5,5-dietil-2 tiono-1,3,2-dioxafosforinano 2-tioato) de indio.

Preparado de acuerdo al método general con $\text{Et}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PS}_2\text{Na}$ **64** (248 mg, 1 mmol) InCl_3 (74 mg, 0.33 mmol), un sólido blanco fue obtenido, estable a la exposición del aire de p.desc. = 278 °C. Rendimiento (210 mg, 76 %). EM-IE (70eV): m/z 565 ($\text{M}^+ - \text{L}$) [$(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{PS}_2)_2\text{In}^+$, 64%]; 372 [$(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{PS}_2)\text{InS}^+$, 10%] 340 [$(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{PS}_2)\text{In}^+$, <10%]; 154 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{PS}_2^+$, 100%). IR (KBr): 2950m, 2860m, ($\nu\text{C-H}$); 1458, 1365m (δCH_2 -); 1068f [$\nu(\text{P})\text{-O-C}$]; 991f, [$\nu(\text{P-O-C})$], 934m [anillo dioxafosfinano] 688f ($\nu_{\text{sim}}\text{PS}_2$), 541m cm^{-1} ($\nu_{\text{asim}}\text{PS}_2$).

4,6-dimetil-2-mercapto-2-tiono-1,3,2-dioxafosfinano $\text{CH}_2[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_2\text{PS}_2\text{H}$ **86-87**

A una suspensión de P_2S_5 (3.23 g, 14.42 mmol) en benceno seco (50 ml) se adicionó la mezcla de *dl* y *meso* 2,4-pentanodiol (3 g, 28.84 mmol), la mezcla de reacción se calentó a una temperatura aproximada de 50°C con agitación constante durante 10 horas hasta total eliminación de H_2S gas y remoción de P_2S_5 . El disolvente fue eliminado a presión reducida, obteniéndose un aceite de color amarillo, el cual consiste de la mezcla de **86** y **87**, la cual se trato de purificar por cromatografía en columna. Sin embargo, se observó por ccf descomposición de los productos. La reacción se realizó nuevamente y directamente de la mezcla se trato de acuerdo a las condiciones descritas posteriormente para la obtención de las sales de sodio. Mezcla de **86** y **87**. IR (KBr): 2979m, 2933m, ($\nu\text{C-H}$); 2459d ($\nu\text{S-H}$) 1446m, 1293m (δCH_2); 1010f [$\nu(\text{P-O-C})$]; 987f, [$\nu(\text{P-O-C})$], 648f, ($\nu_{\text{sim}}\text{PS}_2$) y, 499f cm^{-1} ($\nu_{\text{asim}}\text{PS}_2$). RMN ^1H (CDCl_3): **86** δ 3.51 (sa, 1H); 4.66 (m, 2H) (CHOP); 1.89 (dt, $J = 1.6, 10.8$ Hz, 1H) H-5_{ax} , 1.81 (m, 1H) H-5_{ec} , 1.43 (dd, $J = 1.8, 6.2$, 6H) CH_3 ; RMN ^{13}C (CDCl_3) δ 74.11 [$d, {}^2J(^{31}\text{P-O-}^{13}\text{C}) = 8.9$ Hz] CHOP; 40.87 [$d {}^3J(^{31}\text{P-O-CH-}^{13}\text{C}) = 4.37$ Hz] CCHOP; 22.49 [$d {}^3J(^{31}\text{P-O-CH-}^{13}\text{C}) = 10.51$ Hz] CH_3CHOP . RMN ^1H (CDCl_3): **87** δ 3.51 (sa, 1H); 4.92 (m, 2H) (CHOP); 2.02 (dt, $J = 1.6, 11.8$ Hz, 1H) H-5_{ax} , 1.81 (m, 1H) H-5_{ec} , 1.43 (dd, $J = 1.8, 6.2$, 3H) y 1.51 (d, $J = 6.2$, 3H) CH_3 ; RMN ^{13}C (CDCl_3): δ 73.01 [$d, {}^2J(^{31}\text{P-O-}^{13}\text{C}) = 8.6$ Hz] 72.36 [$d, {}^2J(^{31}\text{P-O-}^{13}\text{C}) = 5.07$ Hz] CHOP; 38.97 [$d {}^3J(^{31}\text{P-O-CH-}^{13}\text{C}) = 6.78$ Hz] CCHOP; 22.49 [$d {}^3J(^{31}\text{P-O-CH-}^{13}\text{C}) = 10.51$ Hz] y 22.22 [$d {}^3J(^{31}\text{P-O-CH-}^{13}\text{C}) = 4.54$ Hz] CH_3CHOP .

4,6-dimetil-2-tiono-1,3,2-dioxafosforinano-2-tioato de sodio

$\text{CH}_2[(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_2\text{PS}_2\text{Na}$ **88**.

A una solución de la mezcla de ácidos $\text{CH}_2[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_2\text{PS}_2\text{H}$ **86** y **87** (2 g, 8.8 mmol) en benceno (20 ml) se adicionó gota a gota una solución etanólica de NaOH hasta un pH ligeramente básico, la mezcla se mantuvo en agitación por 15 min. El disolvente se eliminó a presión reducida y el producto se precipitó con benceno y un polvo blanco fue obtenido compuesto **88** y **89**, los cuales se someten a separación cromatográfica lográndose la purificación del producto más abundante **88** con un sistema de elución diclorometano-metanol 95:5. Sólido blanco de.P. desc.= 240°C. Rendimiento (39% final). IR (KBr): 2990d, 2895m, ($\nu\text{C-H}$); 1456m, 1391m (δCH_2); 1100m. [$\nu(\text{P-O-C})$]; 951f, [$\nu(\text{P-O-C.})$], 699f, ($\nu_{\text{sim}}\text{PS}_2$) y, 511m cm^{-1} ($\nu_{\text{asim}}\text{PS}_2$). RMN ^1H (CDCl_3): **88** δ 4.71 (m, 2H) (CHOP); 1.85 (dt, $J = 1.2, 13.8$ Hz, 1H) H-5_{ax}; 1.79 (dc, $J = 2.4, 14$ Hz, 1H) H-5_{ec}; 1.25 (dd, $J = 1.4, 6.2, 6$ H) CH_3 ; RMN ^{13}C (CDCl_3): δ 75.29 [d, $^2J(^{31}\text{P-O-}^{13}\text{C}) = 8.0$ Hz] CHOP; 41.07 [d $^3J(^{31}\text{P-O-CH-}^{13}\text{C}) = 4.47$ Hz] CCHOP; 22.52 [d $^3J(^{31}\text{P-O-CH-}^{13}\text{C}) = 10.25$ Hz] CH_3CHOP .

5-ⁿbutil-5-(4,6-dimetil-2'-tiono-1',3',2'-dioxafosfinano-2'-tioato)-1-oxa-4,6-ditia-5-estanocano $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}^n\text{Bu}\{\text{S}_2\text{P}[\text{OCH}(\text{CH}_3)]_2\text{CH}_2\}$ **90**

Una solución de $\text{CH}_2[(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_2\text{PS}_2\text{Na}$ **88** (220 mg, 1 mmol) en etanol anhidro (20 ml) se adicionó a una suspensión de $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}(^n\text{Bu})\text{Cl}$ **27** (347 mg, 1 mmol) en etanol (20 ml), la reacción se mantuvo en agitación constante durante 24 h a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se filtró para eliminar el cloruro de sodio y $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}(^n\text{Bu})\text{Cl}$ que no reaccionó. Se eliminó el disolvente a presión reducida en un rotavapor y el residuo se precipitó en una mezcla de disolventes ⁿhexano-diclorometano. Sólido blanco estable a la exposición del aire.

p.f. = 149-52°C. Rendimiento (180 mg, 35%). EM-IE (70eV): 510 (M^+ , 4%) m/z 453 (M^+ - ^nBu , 100%); 349 ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2\text{PSn}^+$, 3%), 317 ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2\text{PSn}^+$, 32%); 288 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}_2\text{Sn}^+$, 14%); 256 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}_2\text{Sn}^+$, 4%); 196 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{OSSn}^+$, 10%); 133 ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P}^+$, 3%); 151 (SnS^+ , 4%). IR (KBr): 2971m, 2924m, 2869m ($\nu\text{C-H}$); 1460m, 1169m ($\delta\text{CH}_2\text{-S}$); 1074f [$\nu\text{(P)-O-C}$] y [$\nu\text{C-O-C}$]; 987f, [$\nu\text{(P-O-C)}$], 911m [anillo dioxafosfinano] 711f ($\nu_{\text{sim}}\text{PS}_2$), 499f cm^{-1} ($\nu_{\text{asim}}\text{PS}_2$). RMN ^1H (CDCl_3): δ 4.68 (m, 2H) (CHOP); 4.01 (ddd, $J = 3.4, 5.2$ y 9.6 Hz, 2H) y 3.62 (ddd $J = 4, 7$ y 9.8 Hz, 2H) $\text{CH}_2\text{-O}$; 2.99 (m, 4H) $\text{CH}_2\text{-SSn}$; 2.17 (m, 2H), 1.91 (m, 2H), 1.48 (sext, $J = 7.6$ Hz, 2H), 0.96 (t, $J = 7.14$ Hz, 3H) ^nBu ; 1.36 (dd, $J = 2, 6.4$ Hz, 6H) CH_3 en C6 y 4. RMN ^{13}C (CDCl_3): δ 75.19 [$d, {}^2J(^{31}\text{P-O-}^{13}\text{C}) = 8.7$ Hz] CHOP; 41.0 [$d {}^3J(^{31}\text{P-O-CH-}^{13}\text{C}) = 4.47$ Hz] CCHOP; 22.42 [$d {}^3J(^{31}\text{P-O-CH-}^{13}\text{C}) = 10.16$ Hz] CH_3CHOP 72.16, CH_2O ; 28.06 CH_2SSn ; 28.55, 28.14, 26.10 y 13.81 ^nBu . RMN ^{31}P (CDCl_3): δ 92.37.

2- n butil-2-(4',6'-dimetil-2'-tioño-2',1',3'-dioxafosfinano-2'-tioato)-1,3,6 tritio-2-estanoano $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}^n\text{Bu}\{\text{S}_2\text{P}[\text{OCH}(\text{CH}_3)]_2\text{CH}_2\}$ **91**

Obtenido a partir de la metodología anterior con $\text{CH}_2[(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_2\text{PS}_2\text{Na}$ **88** (220 mg, 1 mmol) y $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})\text{Sn}(^n\text{Bu})\text{Cl}$ **28** (363 mg, 1 mmol). Sólido blanco p.f. = 136-39°C. Rendimiento (146 mg, 28%). EM-IE (70eV): m/z 469 (M^+ - ^nBu , 100%); 409 ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_4\text{PSn}^+$, 10%), 349 ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2\text{PSn}^+$, 2%); 133 ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P}^+$, 3%); 304 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_4\text{Sn}^+$, 13%); 272 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_3\text{Sn}^+$, 7%); 212 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2\text{Sn}^+$, 17%). IR (KBr): 2969m, 2924m, 2866m, ($\nu\text{C-H}$); 1420m, 1169m ($\delta\text{CH}_2\text{-S}$); 1076f [$\nu\text{(P)-O-C}$]; 956f, [$\nu\text{(P-O-C)}$], 910 [anillo dioxafosfinano] 709f, 786m ($\nu_{\text{sim}}\text{PS}_2$) y ($\nu\text{C-S-C}$), 502f cm^{-1} ($\nu_{\text{asim}}\text{PS}_2$). RMN ^1H (CDCl_3): δ 4.67 (m, 2H) (CHOP); 3.15 (m, 4H), 2.96 (m, 2H) y 2.74 (m, 2H) CH_2S y $\text{CH}_2\text{-SSn}$; 2.39 (m, 2H), 1.91 (m, 2H), 1.47

(sext, $J = 7.2$ Hz, 2H), 0.96 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H) n Bu; 1.37 (dd, $J = 1.8$ y 6.2 Hz, 6H) CH_3C_4 y C6. RMN ^{13}C (CDCl_3): δ 74.89 [d, $^2J(^{31}\text{P}-\text{O}-^{13}\text{C}) = 8.5$ Hz] CHOP; 41.1 [d, $^3J(^{31}\text{P}-\text{O}-\text{C}-^{13}\text{C}) = 4.37$ Hz] CH_2CHOP ; 22.49 [d $^3J(^{31}\text{P}-\text{O}-\text{CH}-^{13}\text{CH}_3) = 10.35$ Hz] CH_3CHOP ; 40.48, CH_2S ; 28.56 CH_2SSn ; 33.64, 28.94, 26.0, y 13.87 n Bu. RMN ^{31}P (CDCl_3): δ 91.03.

5-(4',6'-dimetil-2'-tione-1',3',2'-dioxafosfinano-2'-tioato)-1-oxa-4,6-ditia-5-arsocano $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{As}\{\text{S}_2\text{P}[\text{OCH}(\text{CH}_3)]_2\text{CH}_2\}$ **92**.

Preparado de acuerdo a la metodología general con $\text{CH}_2[(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_2\text{PS}_2\text{Na}$ **88** (220mg, 1 mmol) y $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{AsCl}$ **18** (247 mg, 1 mmol) en etanol a temperatura ambiente. Cristales blancos estables a la exposición del aire, p.f. = 149-52°C. Rendimiento (241 mg, 59%). EM-IE (70eV): M^+ 408 (21%); m/z 304 ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_3\text{PAs}^+$, 20%); 272 ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2\text{PAs}^+$, 100%); 211 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}_2\text{As}^+$, 14%); 151 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{OSAs}^+$, 22%); 133, ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P}^+$ 13%). IR (KBr): 2988m, 2923, 2872m, ($\nu\text{C-H}$); 1440m, (δ $\text{CH}_2\text{-S}$); 1080m [$\nu(\text{P})\text{-O-C}$] y [$\nu\text{C-O-C}$]; 959f [$\nu(\text{P-O-C})$], 674f ($\nu_{\text{sim}} \text{PS}_2$), 482m cm^{-1} ($\nu_{\text{asim}} \text{PS}_2$). RMN ^1H (CDCl_3): δ 4.72 (m, 2H) $\text{CH}_{\text{ax}}\text{OP}$; 4.24 (td, $J = 4.2, 10.2$ Hz, 2H) CH_2O ; 3.59 (dt, $J = 2.8, 9.8$ Hz, 2H) $\text{CH}_2\text{-S}$; 3.23 (m, 2H) y 3.06 (m, 2H) $\text{CH}_2\text{-S}$; 1.77 (td, $J = 2, 14.1$, 1H) C-5', CH_{ax} ; 1.64 (sa, 1H) C-5, CH_{ec} ; 1.41 (dd, $J = 1.8, 6.2$ Hz, 6H), $\text{CH}_{3\text{ec}}$ en C-4' y C-6'. RMN ^{13}C (CDCl_3): δ 76.15 [d, $^2J(^{31}\text{P}-\text{O}-^{13}\text{C}) = 9.25$ Hz] CHOP, C-4' y C-6'; 40.72 [d, $^3J(^{31}\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-^{13}\text{C}) = 4.87$ Hz] CCH_2OP , C-5'; 73.85, CH_2O ; 33.50 CH_2SAs ; 22.34 [d, $^3J(^{31}\text{P}-\text{O}-\text{CH}-^{13}\text{C}) = 10.05$ Hz] CH_3CHOP . RMN ^{31}P (CDCl_3): δ 83.58.

2-(4',6'-dimetil-2'-tiono-1',3',2'-dioxafosfinano-2'-tioato)-1,3,6-trítia-2-arsocano $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{As}\{\text{S}_2\text{P}[\text{OCH}(\text{CH}_3)]_2\text{CH}_2\}$ **93**.

Fue preparado utilizando el método general con $\text{CH}_2[(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_2\text{PS}_2\text{Na}$ **88** (220 mg, 1 mmol) y $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{AsCl}$ **19** (263 mg, 1 mmol). Sólido blanco de p.f. = 166-69°C. Rendimiento (204 mg, 48%). EM-IE (70eV): M^+ 424 (3%); m/z 364 ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_4\text{PAs}^+$, 3%), 304 ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2\text{PAsS}^+$, 2%); -272 ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2\text{PAs}^+$, 5%); 133 ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P}^+$, 2%); 227 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_3\text{As}^+$, 100%); 167 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2\text{As}^+$, 23%); 107 SM^+ , 7%). IR (KBr): 2988d, 2904d, (vC-H); 1426m, 1174m (δ $\text{CH}_2\text{-S}$); 1062m [v(P)-O-C]; 959f, [v(P-O-C)]; 903m [anillo dioxafosfinano]; 715f, (ν_{sim} PS_2); 795 (vC-S-C); 501m (ν_{asim} PS_2) cm^{-1} . RMN ^1H (CDCl_3): δ 4.71 (m, 2H) (CHOP) C-4' y C-6'; 3.23 (m, 4H), CH_2S ; 3.42 (m, 2H) y 2.81 (m, 2H), $\text{CH}_2\text{-SAs}$; 1.75 (td, $J = 2, 13.8$ Hz, 1H), $\text{H}_{\text{ax}}\text{-5'}$; 1.59 (sa, 1H), $\text{H}_{\text{ec}}\text{-5'}$; 1.38 (dd, $J = 2, 6.4$ Hz, 6H), CH_3 , en C-4' y C-6'. RMN ^{13}C (CDCl_3): δ 75.59 [d, $^2J(^{31}\text{P-O-}^{13}\text{C} = 8.5$ Hz)] CHOP; 41.10 [d, $^3J(^{31}\text{P-O-CH-}^{13}\text{C}) = 4.3$ Hz] CH_2COP ; 22.46 [d, $^3J(^{31}\text{P-O-CH}_2\text{-}^{13}\text{C}) = 10.15$ Hz] CH_3COP ; 41.22, CH_2S ; 33.50 CH_2SAs .

5-(4',6'-dimetil-2'-tiono-1',3',2'-dioxafosfinano-2'-tioato)-1-oxa-4,6-ditia-5-antibocano $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sb}\{\text{S}_2\text{P}[\text{OCH}(\text{CH}_3)]_2\text{CH}_2\}$ **94**.

Preparado de acuerdo al método general con $\text{CH}_2[(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_2\text{PS}_2\text{Na}$ **88** (220 mg, 1 mmol) y $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{SbCl}$ **22** (293 mg, 1 mmol). Sólido blanco, estable a la exposición del aire, p.f. = 157-160°C. Rendimiento (239 mg, 52.6%). EM-IE (70eV): M^+ 454 (17%); m/z 350 ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_3\text{PSb}^+$, 26%); 318 ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2\text{PSb}^+$, 100%); 133 ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P}^+$, 10%); 257 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}_2\text{Sb}^+$, 14%); 197 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{OSSb}^+$, 20%); 153 (SbS^+ , 13%). IR (KBr): 2988m, 2904m, 2850m, (vC-H); 1454m, (δ $\text{CH}_2\text{-S}$);

1090f [$\nu(\text{P})\text{-O-C}$]; 1019m [$\nu\text{C-O-C}$]; 968f [$\nu(\text{P-O-C})$]; 903f [anillo dioxafosfinano]; 716f ($\nu_{\text{sim}} \text{PS}_2$); 491m cm^{-1} ($\nu_{\text{asim}} \text{PS}_2$). RMN ^1H (CDCl_3): δ 4.70 (m, 2H) (CHOP) C-4' y C-6'; 4.21 (m, $J = 10.2, 5, 3.8$ Hz, 2H); 3.67 (m, $J = 10, 7.2, 4.6$, 2H), CH_2O ; 3.13 (m, 4H), $\text{CH}_2\text{-SSb}$; 1.74 (td, $J = 2.2, 14$ Hz, 1H), $\text{H}_{\text{ax}}, -5'$; 1.60 (sa, 1H), $\text{H}_{\text{ec}}, -5'$; 1.37 (dd, $J = 2, 6.4$ Hz, 6H), CH_3 , (Me en C-4' y C-6'). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ 75.45 [d, $^2J(^{31}\text{P-O-}^{13}\text{C}) = 8.8$ Hz] CHOP; 40.92 [d, $^3J(^{31}\text{P-O-CH}_2\text{-}^{13}\text{C}) = 4.37$ Hz] CH_2COP ; 22.37 [d, $^3J(^{31}\text{P-O-CH}_2\text{-}^{13}\text{C}) = 10.25$ Hz] CH_3CHOP ; 74.40, CH_2O ; 30.25 CH_2SSb . RMN ^{31}P (CDCl_3): δ 89.83.

2-(4',6'-dimetil-2'-tioño-1',3',2'-dioxafosfinano-2'-tioato)-1,3,6-tritia-2-estibocano
 $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sb}\{\text{S}_2\text{P}[\text{OCH}(\text{CH}_3)]_2\text{CH}_2\}$ **95**.

Preparado de acuerdo al método general con $\text{CH}_2[(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_2\text{PS}_2\text{Na}$ **88** (220 mg, 1 mmol) y $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{SbCl}$ **23** (309 g, 1 mmol). Sólido ligeramente amarillo, estable a la exposición del aire, p.f. = 149-52°C. Rendimiento (240 mg, 51%): EM-IE (70eV): M^+ 470 (5%); m/z 410 [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{S} = 60$, (4%)]; 350 ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_3\text{PSb}^+$, 21%); 318 ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2\text{PSb}^+$, 100%); 133 ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P}^+$, 8%); 273 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_3\text{Sb}^+$, 93%); 213 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2\text{Sb}^+$, 48%); 153 (S-Sb^+ , 18%). IR (KBr): 2979d, 2904m, 2858d, ($\nu\text{C-H}$); 1417d, (δ $\text{CH}_2\text{-S}$); 1081f [$\nu(\text{P})\text{-O-C}$]; 959f [$\nu(\text{P-O-C})$], 912m [anillo dioxafosfinano]; 789 (δ C-S-C); 706f ($\nu_{\text{sim}} \text{PS}_2$), 510m cm^{-1} ($\nu_{\text{asim}} \text{PS}_2$). RMN ^1H (CDCl_3): δ 4.74 (m, 2H) (CHOP) C-4' y C-6'; 3.32 (m, 4H), CH_2S ; 3.52 (m, 2H) y 2.84 (m, 2H), $\text{CH}_2\text{-SSb}$; 1.73 (td, $J = 2, 13.5$ Hz, 1H), $\text{H}_{\text{ax}}, -5'$; 1.61 (sa, 1H), $\text{H}_{\text{ec}}, -5'$; 1.38 (dd, $J = 2, 6.2$ Hz, 6H), CH_3 , (Me en C-4' y C-6'). RMN ^{13}C (CDCl_3): δ 74.89 [d, $^2J(^{31}\text{P-O-}^{13}\text{C}) = 8.5$ Hz] CHOP; 41.06 [d, $^3J(^{31}\text{P-O-CH}_2\text{-}^{13}\text{C}) = 4.12$ Hz] CH_2COP ; 22.47 [d, $^3J(^{31}\text{P-O-CH}_2\text{-}^{13}\text{C}) = 10.25$ Hz] CH_3CHOP ; 42.80, CH_2S ; 30.81 CH_2SSb . RMN ^{31}P (CDCl_3): δ 92.36.

5,5-dietil-2-cloro-2-tiono-1,3,2-dioxafosforinano $\text{Et}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ **96**

A una solución de 5,5-dietil-1,3 propanodiol (3.0 g, 22.7 mmol) en 30-ml de cloroformo, se adicionó gota a gota por un periodo de 30 min una solución de cloruro de tiofosforilo PSCl_3 (3.85 g, 2.4 ml, 22.7 mmol) en 20 ml del mismo disolvente a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se sometió a temperatura de reflujo por 1 h, posteriormente el disolvente fue eliminado a presión reducida en rotavapor. El producto se purificó por cromatografía en columna sobre silica gel usando un sistema de disolventes ⁿhexano-diclorometano 70:30, el producto precipitado en una mezcla ⁿhexano-diclorometano. Cristales blancos p.f.= 66-68°C. Rendimiento (2.9 g: 56 %). EM-IE (70eV): M^+ 228 ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{SPCl}$, 17%); m/z 193 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 9%), 161 ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{P}^+$, 2%); 133 ($\text{C}_7\text{H}_{17}\text{O}_2^+$, 13%); 96 (PO_2SH^+ , 100%). 96 (PO_2SH^+ , 100%). IR (KBr): 2979m, 2885d (νC-H); 2361 (νS-H) 1464 (δ CH₂-); 1071f [ν(P)-O-C]; 996f [ν(P-O-C)]; 994f [anillo dioxafosfinano]; 687.8f (ν_{sym} PS₂) y 510f (ν_{asym} PS₂). RMN ¹H (CDCl₃): δ 4.25 [dd, $J_{gem} = 11.5$ Hz y $^3J(^{31}\text{P-O-C-}^1\text{H}_{ax}) = 4.3\text{Hz}$, 2H) (CH_{ax}OP); 4.09 (dd, $J_{gem} = 11.5$ Hz y $^3J(^{31}\text{P-O-C-}^1\text{H}_{ec}) = 28.9\text{Hz}$, 2H) (CH_{ec}OP); 1.73 (c, $J = 7.4$ Hz, 2H) (CH_{2ax}-CH₃); 1.22 (c, $J = 7.4$ Hz, 2H) (CH_{2ec}-CH₃); 0.91 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H) (CH₂CH_{3ax}); 0.84 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H) (CH₂CH_{3ec}). RMN ¹³C (CDCl₃): δ 76.45 [d, $^2J(^{31}\text{P-O-}^{13}\text{C}) = 10.45$ Hz]. CH₂OP; 37.16 [d $^3J(^{31}\text{P-O-CH}_2\text{-}^{13}\text{C}) = 6.35$ Hz] CCH₂OP; 23.29 y 22.22 CH₂CH₃; 7.26 y 6.89 CH₂CH₃. RMN ³¹P (CDCl₃): δ 60.22.

5,5-dietil-2-oxo-1,3,2-dioxafosforinano-tioato de sodio $\text{Et}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{SNa}$ **97**

La sal de sodio **97** fue obtenida por hidrólisis alcalina de 5,5-dietil-2-cloro-2-tiono-1,3,2-dioxafosforinano. A una solución de $\text{Et}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ **96** (2g, 8.7 mmol) en dioxano (20 ml) se le adicionó una solución acuosa 1N (10 ml) de NaOH.

La mezcla de reacción se mantuvo en agitación constante por 24 h a temperatura ambiente, el dioxano se eliminó a presión reducida en rotavapor, al residuo acuoso se le adicionó diclorometano y sulfato de sodio anhidro, por medio de filtración se eliminó el diclorometano y la materia prima que no reaccionó, el producto se retiene en el sulfato de sodio el cual es extraído con etanol, el disolvente se eliminó a presión reducida con rotavapor y el producto se precipitó en diclorometano, un sólido blanco fue obtenido, p. desc.= 260°C. Rendimiento (0.85g, 42%). IR (KBr): 2978d, 2883d (νC-H); 1465 (δ CH₂-); 1091f [ν(P)-O-C]; 998f [ν(P-O-C)]; 932f [anillo dioxafosfinano]; 670f (ν_{sim} PS₂) y 530m (ν_{asim} PS₂). RMN ¹H (CDCl₃): δ 4.15 [dd, J_{gem} = 11.2 Hz y ³J(³¹P-O-C-¹H_{ax}) = 6 Hz, 2H) (CH_{ax}OP); 3.82 (dd, J_{gem} = 11.2 Hz y ³J(³¹P-O-C-¹H_{ec}) = 23.2Hz, 2H) (CH_{ec}OP); 1.67 (c, J = 7.4 Hz, 2H) (CH_{2ax}-CH₃); 1.23 (c, J = 7.4 Hz, 2H) (CH_{2ec}-CH₃); 0.87 (t, J = 7.2 Hz, 3H) (CH₂CH_{3ax}) δ 0.83 (t, J = 7.1 Hz, 3H) (CH₂CH_{3ec}) RMN ¹³C (CDCl₃): δ 77.7 [d, ²J(³¹P-O-¹³C = 9.95 Hz)] CH₂OP; 38.41 [d ³J(³¹P-O-CH₂-¹³C) = 4.27 Hz] CCH₂OP; 24.02 y 23.14 CH₂CH₃; 7.66 y 7.16 CH₂CH₃. RMN ³¹P (CDCl₃): δ 60.22.

2ⁿ-butil-2-(5',5'-dietil-2'-oxo-1',3',2'-dioxafosforinano-2'-tioato)-1,3,6-tritia-2-estanocano S(CH₂CH₂S)₂SnⁿBuS(O)P[(OCH₂)₂CEt₂] 100.

Una solución de Et₂C(CH₂O)₂P(O)SNa 97 (232 mg, 1 mmol) en etanol anhidro (20 ml) se adicionó a una suspensión de S(CH₂CH₂S)₂Sn(ⁿBu)Cl 28 (347 mg, 1 mmol) en etanol (20 ml), la reacción se mantuvo en agitación constante durante 24 h a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se filtró para eliminar el cloruro de sodio y S(CH₂CH₂S)₂Sn(ⁿBu)Cl que no reaccionó. Se eliminó el disolvente a presión reducida en un rotavapor y el residuo se precipitó en una mezcla de disolventes ⁿhexano-diclorometano. Sólido blanco, estable a la exposición del aire, p.f. = 95-97°C. Rendimiento (280 mg, 54 %). EM-IE (70eV): M⁺ 538

($C_{15}H_{31}O_3S_4PSn$, 8%); m/z 481 ($M^+ - nBu$, 100%), 421 ($C_{13}H_{27}O_3S_3PSn^+$, 18%); 383 ($C_4H_8O_3S_4PSn^+$, 10%); 367 ($C_4H_8O_2S_4PSn^+$, 32%); 329 ($C_7H_{14}O_3SPSn^+$, 86%); 307 ($C_2H_4O_2S_3PSn^+$, 38%); 272 ($C_4H_8S_3Sn^+$, 16%); 231 (PO_3SSn^+ , 25%); 214 ($C_2H_4S_2Sn^+$, 17%); 154 (SSn^+ , 7%). IR (KBr): 2962m, 2919d, 2875d ($\nu C-H$); 1459 (δCH_2-); 1066f [$\nu(P-O-C)$]; 1002m [$\nu(P-O-C)$]; 935m [$\nu_{sim} P(O)S$]; 649m ($\nu_{asim} PS_2$). RMN 1H ($CDCl_3$): δ 4.25 [dd, $J = 10.8, 11$ Hz y ($CH_{ax}OP$); 4.09 (dd, $J_{gem} = 11.1$ Hz y $^3J(^{31}P-O-C-^1H_{ec}) = 18.1$ Hz; 2H) ($CH_{ec}OP$); 3.11 (m, 4H), 2.98 (m, 2H) y 2.77 (m, 2H) CH_2S y CH_2-SSn ; 2.19 (c, 2H), 1.82 (m, 2H), 1.47 (m, 2H), 0.91 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H) nBu ; 1.73 (c, $J = 7.4$ Hz, 2H) ($CH_{2ax}-CH_3$); 1.22 (c, $J = 7.41$ Hz, 2H) ($CH_{2ec}-CH_3$); 0.91 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H) (CH_2CH_{3ax}); 0.84 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H) (CH_2CH_{3ec}). RMN ^{13}C ($CDCl_3$): δ 73.68 [d, $^2J(^{31}P-O-^{13}C) = 6.35$ Hz] CH_2OP ; 37.36 [d $^3J(^{31}P-O-CH_2-^{13}C) = 4.62$ Hz] CCH_2OP ; 39.86, CH_2S ; 28.10 CH_2SSn ; 30.54, 28.25, 26.21 y 13.72 nBu ; 22.8 y 22.7 CH_2CH_3 , y 7.25 y 7.21 CH_2CH_3 RMN ^{31}P ($CDCl_3$) δ 54.92.

5,5-dietil-2 oxo-1,3,2-dioxafosforinano-2-tioato de trimetilestaño

$Et_2C(CH_2O)_2P(O)SSn(CH_3)_3$ 101.

A una suspensión de $Et_2C(CH_2O)_2P(O)SNa$ 97 (232 mg, 1 mmol) en 20 ml de cloroformo, se adicionó una solución de cloruro de trimetilestaño (CH_3) $_3SnCl$ (200 mg, 1 mmol) en 20 ml. del mismo disolvente, la mezcla de reacción se calentó a temperatura de reflujo por 5 horas, transcurrido dicho tiempo, se filtró para eliminar el cloruro de sodio, el disolvente se evaporó a presión reducida, el residuo se precipitó en una mezcla hexano-diclorometano. Sólido blanco, p.f. = 122-24°C. Rendimiento (156 mg, 42 %). EM-IE (70eV): M^+ 374 ($C_{10}H_{23}O_3SPSn$, 2%); m/z 359 ($M^+ - CH_3$, 100%), 329 ($C_7H_{14}O_3SPSn^+$, 3%); 244 ($PO_2SSnCH_3^+$, 19%); 181 ($SSn(CH_3)_2^+$, 14%) 165 ($(CH_3)_3Sn^+$, 20%); 135 (CH_3Sn^+ , 5%); 537 (L_2Sn^+ , 1%); 731

[L₂Sn(CH₃)₂, 1%] (L= Ligante C₇H₁₄O₃SP). IR (KBr): 2967m, 2928d, 2879d (νC-H); 1464 (δ CH₂-); 1073 [ν(P)-O-C]; 1002 [ν(P-O-(C)], 933m [ν_{sim} P(O)S]; 592 [ν_{asim} P(O)S]. RMN ¹H (CDCl₃): δ 4.13 [dd, J_{gem} = 11.55 Hz y ³J(³¹P-O-C-¹H_{ax}) = 6.33Hz, 2H) (CH_{ax}OP); 3.89 (dd, J_{gem} = 11.28 Hz y ³J(³¹P-O-C-¹H_{ec}) = 23.37Hz, 2H) (CH_{ec}OP); 1.62 (c, J= 7.44 Hz, 2H) (CH_{2ax}-CH₃); 1.23 (c, J= 7.41 Hz, 2H) (CH_{2ec}-CH₃); 0.85 (t, J= 7.41 Hz, 3H) (CH₂CH_{3ax}); 0.80 (t, J= 7.4 Hz, 3H) (CH₂CH_{3ec}); 0.69 (s, 9H) (CH₃)₃Sn. RMN ¹³C (CDCl₃): δ 73.97 [d, ²J(³¹P-O-¹³C = 5.77 Hz)] CH₂OP; 37.45 [d ³J(³¹P-O-CH₂-¹³C) = 4.62 Hz] CCH₂OP; 23.05 y 22.43 CH₂; 7.26 y 7.12 CH₃; 0.50 CH₃Sn. RMN ³¹P (CDCl₃): δ 47.82.

5,5-dietil-2 oxo-1,3,2-dioxafosfprinano-2-tioato de trifenilestaño.

Et₂C(CH₂O)₂P(O)SSn(Ph)₃ **102**.

Preparado en las mismas condiciones del compuesto **101** con Et₂C(CH₂O)₂P(O)SNa **97** (232 mg, 1 mmol) y cloruro de trifenilestaño (386 mg, 1 mmol). Sólido blanco, p.f.= 166-69°C. Rendimiento (296 mg, 53 %). EM-IE (70eV): M⁺: 560 (C₇H₁₄O₃SPSnPh₃, 15%); m/z 483 (M⁺ - Ph, 100%), 406 (M⁺ - 2Ph, 5%); 328 (M⁺ - 3Ph = C₇H₁₄O₃SPSn⁺, 11%); 351 (SnPh₃⁺, 29%); 307 (PO₃SSnPh⁺, 22%) %); 229 (SSnPh⁺, 37%) 275 (POSSnPh⁺, 4%); 197 (PhSn⁺, 21%). 656 [M⁺ + PO₂S = PO₂S(L)SnPh₃⁺, 3%], (L= Ligante C₇H₁₄O₃SP). IR (KBr): 2967m, 2850d (νC-H); 1429m (δ CH₂-); 1072 [ν(P)-O-C]; 996 [ν(P-O-(C)], 933 [ν_{sim} P(O)S] y, 663 [ν_{asim} P(O)S]. RMN ¹H (CDCl₃): δ 7.76 (sa, 6H) (Protones *orto*-Ph); 7.71 (sa, 9H) (protones *meta* y *para* Ph); 4.02 [dd, J_{gem} = 11.5 Hz y ³J(³¹P-O-C-¹H_{ax}) = 6.6Hz, 2H) (CH_{ax}OP); 3.84 (dd, J_{gem} = 11.5 Hz y ³J(³¹P-O-C-¹H_{ec}) = 23.07Hz, 2H) (CH_{ec}OP); 1.49 (c, J= 7.4 Hz, 2H) (CH_{2ax}-CH₃); 1.18 (c, J= 7.41 Hz, 2H) (CH_{2ec}-CH₃); 0.79 (t, J= 7.4 Hz, 3H) (CH₂CH_{3ax}); 0.74 (t, J= 7.4 Hz, 3H) (CH₂CH_{3ec}). RMN ¹³C (CDCl₃):

δ : 136.82 (carbonos *orto*-Ph); 130.14 (Carbonos *ipso*-Ph); 129.00 (carbonos *meta* y *para*-Ph); 74.51 [d , $^2J(^{31}\text{P}-\text{O}-^{13}\text{C}) = 5.75$ Hz)] CH_2OP ; 37.23 [d $^3J(^{31}\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-^{13}\text{C}) = 4.61$ Hz] CCH_2OP ; 23.09 y 22.44 CH_2 ; 7.26 y 7.16 CH_3 . RMN ^{31}P (CDCl_3): δ 34.78.

O-fenil-*N*-fenil fosforamidocloridato 107

Una solución de *O*-fenil-fosfodiclóridato $\text{PhOP}(\text{O})\text{Cl}_2$, (12.7 g, 60 mmol) en benceno seco 30 ml se calentó a temperatura de reflujo posteriormente se le adicionó gota a gota una solución de anilina (11.30 g, 120 mmol) en benceno seco 30 ml. La adición es completada a los 30 min. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo por 3 horas, transcurrido dicho tiempo, la mezcla de reacción se enfrió y filtró, el filtrado se almacena durante toda la noche a 5°C, el precipitado formado se disolvió en benceno y se lavó tres veces con agua, la fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro, el benceno se eliminó a presión reducida y el residuo se cristalizó en una mezcla de n -hexano-diclorometano. Sólido blanco, p.f. = 129-33°C, Rendimiento (60 a 72%). EM-IE (70eV). M^+ 267(100%): m/z 232 [$\text{M}^+ - \text{Cl}$, 5%]; 175, ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$, 5%). RMN ^1H , (CDCl_3): δ 7.36-7.07 [H-Aromáticos].

5'-*O*-(4,4'-Dimetoxitritil)-timidina 108

6.5 g de timidina (25 mmol) se coevaporaron en rotavapor con piridina seca (2 X 60 ml) para eliminar la humedad del nucleósido, a continuación se adicionaron 100 ml de piridina seca y 10.17 g de cloruro de dimetoxitritilo DMT-Cl (30 mmol) en polvo y se mantuvo la reacción en agitación magnética durante 1 hora. El análisis por ccf confirmó la protección de la timidina. A la mezcla de reacción se le adicionó

éter etílico y se lavó tres veces con agua, el éter se eliminó a presión reducida y el producto se cristalizó en éter etílico frío. P.f. = 144-145°C, rendimiento (72-78%): EM-IE, (70eV): M^+ 554, (30%); m/z 303 [M^+ - DMT, 100%]. RMN 1H ($CDCl_3$): δ 9.76 (s, 1H), H-3; 7.61 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H) H-6; 7.39 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.32-7.14 (m, 7H), 6.82 (d, $J = 9$ Hz) H-aromáticos; 6.45 (dd, $J = 6, 7.8$ Hz, 1H) H-1'; 4.57 (sa, 1H) H-3'; 4.09 (sa, 1H) H-4'; 3.76 (s, 6H) CH_3O (DMT); 3.57 (sa, 1H) -OH en C-3'; 3.45 (dd, $J = 2.7, 10.5$ Hz, 1H) H-5'; 3.34 (dd, $J = 3.3, 10.8$ Hz, 1H) H-5'; 2.44 (ddd, $J = 2.4, 6.0, 13.5$ Hz, 1H) H.2' β ; 2.31 (ddd, $J = 5.4, 7.2, 13.2$ Hz, 1H) H-2' α ; 1.43 (d, $J = 0.9$ Hz, 3H) CH_3 en C-5. RMN ^{13}C ($CDCl_3$): δ 162.77, C-2; 135.37, C-6; 158.60, 144.29, 135.74, 130.02, 128.06, 127.9, 127.04, 113.20, C-aromáticos; 150.72, C-4; 111.26, C-5; 86.81 CH_3O - (DMT); 86.32 C-1'; 84.75, C-4'; 72.39, C-3'; 63.62, C-5'; 55.16, C-DMT; 40.89, C.2'; 11.73 (CH_3 -en C-5).

Rp y Sp del fosforamidato de timidina 109 y 109'.

A una solución del agente fosforilante fenil-N-fenilfosforamidocloridato **107**, (3.21g, 12 mmol) en 40 ml de piridina seca a 0°C y bajo atmósfera de nitrógeno se adicionó gota a gota una solución de timidina protegida DMT-dt **108**, (2.176 g, 4 mmol) en 20 ml de piridina seca, la mezcla de reacción fue agitada a temperatura ambiente durante 20 horas, posteriormente el matraz se colocó en baño de hielo y se adicionó una solución de acetato de sodio (0.98 g) en 80 ml de agua, la mezcla fue agitada por 20 min, el producto se extrajo con tres porciones de cloroformo de 30 ml cada una, entonces el extracto se lavó con agua y fue secado con sulfato de sodio anhidro, el disolvente se eliminó a presión reducida, el residuo se coevaporó con tolueno para la total eliminación de piridina. El producto de la reacción fue purificado por cromatografía en columna, empleando un sistema de elución diclorometano-acetona lográndose la separación de los compuestos en un sistema

80:20; **109** Rf= 0.65, **109'** Rf= 0.71 (9:10 diclorometano-metanol). $p.f.$ = 131°C, rendimiento 49-55%. EM-IE, (70eV): M^+ 776, (15%); m/e 303 [M^+ - DMT, 100%]: m/z 319 (DMTO, 4%); 250 (C₁₂H₁₁ONP, 5%). Compuesto **109** RMN ¹H (CDCl₃): δ 8.9 (sa, 1H), H-3; 7.50 (sa, 1H) H-6; 7.4-6.95 (m, 19H), 6.8 (d, J = 9 Hz, 4H) H-aromáticos; 6.40 (dd, J = 5.4, 8.4 Hz, 1H) H-1'; 5.36 (m, 1H) H-3'; 4.38 (sa, 1H) H-4'; 3.76 (s, 6H) CH₃O (DMT); 3.5 (d, J = 7.8 Hz, 1H) H-5'; 3.42 (d, J = 10.5 Hz, 1H) H-5'; 2.58 (ddd, 1H) H-2'β 2.36 (ddd, 1H) H-2'α; 1.41 (s, 3H) CH₃ en C-5. RMN ¹³C (CDCl₃): δ 158.86; 144.20, 135.21, 129.76, 128.04, 127.24, 120.31; 113.39, C-aromáticos, del grupo DMT; 138.62, 128.17, 125.39, 122.65, 120.37, 118.04 (d, J^{CP} = 7.68 Hz) C-aromáticos del fosforamidato; 163.65, C-2; 150.29, C-4; 111.54, C-5; 87.27 CH₃O-, (DMT); 87.27 C-1'; 39.05, C-2'; 78.22, (d, J^{CP} = 4.39 Hz), C-3'; 84.47, C-4'; 63.32, C-5'; 55.27, C-DMT; 11.69 (CH₃-en C-5). RMN ³¹P (CDCl₃) δ -1.75. Compuesto **109'**. RMN ¹H (CDCl₃): δ 9.75 (sa, 1H), H-3; 7.51 (sa, 1H) H-6; 7.35-6.92 (m, 19H), 6.79 (d, J = 8.7 Hz, 4H) H-aromáticos; 6.46 (dd, J = 5.7, 8.4 Hz, 1H) H-1'; 5.36 (m, 1H) H-3'; 4.22 (sa, 1H) H-4'; 3.74 (s, 6H) CH₃O (DMT); 3.6 (d, J = 8.7 Hz, 1H) H-5'; 3.19 (d, J = 9 Hz, 1H) H-5'; 2.71 (m, 1H) H-2'β 2.42 (m, 1H) H-2'α; 1.39 (s, 3H) CH₃ en C-5. RMN ¹³C (CDCl₃): δ 158.68, 144.03, 135.22, 129.98, 128.03, 127.07, 120.25, 113.25, C-aromáticos, del grupo DMT; 138.57; 127.92, 125.32, 122.31, 120.30, 117.92 (d, J^{CP} = 7.69 Hz) C-aromáticos del fosforamidato; 163.93, C-2; 150.44, C-4; 111.46, C-5; 87.27 CH₃O- (DMT); 87.06 C-1'; 39.11, C-2'; 78.39; (d, J^{CP} = 3.29 Hz), C-3'; 84.47, C-4'; 63.26, C-5'; 55.13, C-DMT; 11.59 CH₃ en C-5. RMN ³¹P (CDCl₃): δ -1.95.

5'-O-(4,4'-dimetoxitritil)-timidinil-3'-O-fenil-fosforotioato de sodio 103 y 103'

A una suspensión de NaH (40. mg, 1.66 mmol) en dioxano seco (50 ml) se adicionó gota a gota a 50°C a una solución del fosforamidato **109** o **109'** (940 mg, 1.2 mmol) en 30 ml de dioxano seco. La reacción presenta liberación de hidrógeno y formación de un precipitado blanco. La mezcla de reacción fue agitada a 90°C por una hora, posteriormente se adicionó CS₂ (1.08 ml, 1.22 mmol) en pequeñas porciones durante una hora, manteniendo la temperatura y agitación constante por otra hora mas, el disolvente se eliminó a presión reducida, la adición de benceno proporcionó un sólido blanco. P. desc. 150°C. Rendimiento 34 a 40%. Compuesto **103**. RMN ¹H (CDCl₃): δ 7.45 (sa, 1H) H-6; 7.4-6.9 (m, 14H), 6.7 (d; *J* = 8.7 Hz, 4H) H-aromáticos; 6.32 (dd, *J* = 5.1, 9 Hz, 1H) H-1'; 5.32 (dd, *J* = 5.1, 10.5 Hz, 1H) H-3'; 4.2 (sa, 1H) H-4'; 3.7 (s, 6H) CH₃O (DMT); 3.29 (m, 1H) H-5'; 2.61 (m, 1H) H-2'β 2.29 (m, 1H) H-2'α; 1.35 (s, 3H) CH₃ en C-5. Compuesto **103'** RMN ¹H (CDCl₃): δ 7.59 (sa, 1H) H-6; 7.39-6.9 (m, 14H), 6.79 (d, *J* = 9 Hz, 4H) H-aromáticos; 6.35 (dd, *J* = 5.7, 9 Hz, 1H) H-1'; 5.39 (dd, *J* = 4.8, 10.2 Hz, 1H) H-3'; 4.35 (sa, 1H) H-4'; 3.74 (s, 6H) CH₃O (DMT); 3.51 (dd, *J* = 2.7, 10.5 Hz, 1H) H-5'; 3.32 (dd, *J* = 2.7, 10.5 Hz, 1H) H-5'; 2.51 (dd, *J* = 6.3, 13.5 Hz, 1H) H-2'β 2.36 (m, 1H) H-2'α; 1.3 (s, 3H) CH₃ en C-5.

Metodología general para la síntesis de derivados metálicos de los fosforotioatos 103 y 103'

Cantidades equimolares del ligante y el sistema metálico se hicieron reaccionar en etanol anhidro, la reacción se mantuvo en agitación constante durante 24 h a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se filtró y el sólido obtenido se recrystalizó en una mezcla de diclorometano-hexano.

Compuesto 110. Polvo blanco de p.f. 183-85°C, soluble en cloroformo. Rendimiento (130 mg 65%). EM-FAB⁺: M⁺ 1830 (L₂Hg₂, 2%); m/z 612 [(LHg₂-DMT), 2%]; 303 (DMT; 100%); 319 (DMTO, 5%).

Compuesto 111. Sólido blanco, p. desc. 150°C, soluble en cloroformo. Rendimiento 184 mg, 83%). EM-FAB⁺: M⁺ 823 (LAG, 3%); m/z 303 (DMT, 100%); 319 (DMTO, 4%); 125 (C₅H₅O₂N₂⁺, 5%).

Cristales adecuados para su determinación por difracción de rayos X de los compuestos 68, 69, 70, 72, 78, 90, 91, 93 y 101 fueron obtenidos por difusión utilizando una mezcla de diclorometano/n-hexano. Los datos cristalográficos y los de solución de la estructura se incluyen en el apéndice. Los datos fueron colectados en un difractor Siemens P4. En todos casos se utilizó radiación MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å) monocromática con un monocromador de grafito en la velocidad de barrido ω . Los cálculos fueron realizados en una computadora personal usando el paquete software Siemens SHELXTL-Plus. En todos los casos se aplicaron correcciones para el fondo y los efectos de polarización de Lorentz junto con correcciones por absorción de índice de caras o barridos ψ . Las estructuras se resolvieron por métodos directos y la sucesiva interpretación de mapas de diferencia electrónica Fourier, seguidas del refinamiento por mínimos cuadrados. Todos los átomos diferentes de hidrógeno se refinaron anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno se incluyeron en el refinamiento en posiciones calculadas usando parámetros fijos isotrópicos ($U_{iso} = 0.06 \cdot \text{Å}^2$)

Bibliografía

1. I. Haiduc, D.B. Sowerby y S.F. Lu. *Polyhedron*, **1995**, 14, 3389.
2. I. Haiduc. *Coord. Chem. Rev.*, **1997**, 158, 325.
3. C. Silvestru y I. Haiduc. *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, 147, 117.
4. V.K. Jain. *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, 135/136, 809.
5. R.C. Mehrotra, G. Srivastava y H.P.S. Chauhan. *Coord. Chem. Rev.*, **1984**, 55, 207.
6. H.P.S. Chauhan. *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 173, 1.
7. I.S. Nizamov, V.A. Kuznetsov y E.S. Batyeva. *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, **1994**, 90, 249.
8. J. Hahn y T. Nataniel. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 543, 7.
9. J. Hahn, A. Borkowsky y T. Nataniel. *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, **1989**, 41, 57.
10. J. Hahn, T. Nataniel. *Z. Naturforsch.*, **1987**, B. 428, 1263.
11. J. Hahn y T. Nataniel. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 548, 180.
12. J.L. Lefferts, K.C. Molloy, J.J. Zuckerman, I. Haiduc, C. Guta y C. Ruse. *Inorg. Chem.* **1980**, 19 1662.
13. B.P. Singh, G. K. Srivastava y R.C. Meherotra. *J. Organomet. Chem.* **1979**, 171, 35.
14. H.P.S. Chauhan, G. K. Srivastava y R.C. Meherotra. *Polyhedron* **1984**, 3, 1337.
15. I. Haiduc, C. Silvestru. *Organometallics in cancer chemotherapy*. CRC Press, Boca Raton, FL, **1989**, I y **1990**, II.
16. R.K. Chadha, J.E. Drake y A.B. Sarkar. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2885.
17. R.K. Chadha, J.E. Drake y A.B. Sarkar. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 3156.
18. R.K. Chadha, J.E. Drake y A.B. Sarkar. *J. Organomet. Chem.* **1987**, 323, 271.
19. K.C. Molloy, M.B. Hossain, D. van der Helm. J.J. Zuckerman y I. Haiduc. *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 3507.
20. B.W. Liebich y M. Tomassini. *Acta Crystallogr.* **1978**, B34, 944.

21. K.C. Molloy, M.B. Hossain, D. van der Helm, J.J. Zuckerman y I. Haiduc. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2041.
22. R.K. Gupta, A.K. Rai, R.C. Mehrotra, V.K. Jain, B.F. Hoskins y E.R.T. Tiekink. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3280.
23. C.K. Johnson, ORTEP Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, 1976.
24. R. Cea-Olivares, J.G. Alvarado, G. Espinosa-Pérez, C. Silvestru y I. Haiduc, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2191.
25. V.B. Mokal, V.K. Jain y E.R.T. Tiekink. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *471*, 53.
26. I.A. Duncan y C. Glidwell. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *97*, 51.
27. C. Glidwell. *Inorg. Chim. Acta.* **1977**, *24*, 255.
28. F.A.K. Nasser y J.J. Zuckerman. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *244*, 17.
29. S.S. Garje y V.K. Jain. *Main Group Metal Chem.* **1997**, *20*, 217.
30. M.J. Begley, D.B. Sowerby, D.M. Wesolec, C. Silvestru y I. Haiduc. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *316*, 281.
31. A.F. Shihada, A.A. Jassim y F. Weller. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *268*, 125.
32. I. Haiduc, C. Silvestru, F. Caruso, M. Rossi y M. Guielen. *Rev. Roum. Chem.* **1994**, *39*, 53 y *J. Organomet. Chem.* **1993**, *448*, 75.
33. J.L. Casas, A. Castineiras, I. Haiduc, A. Sánchez, J. Sordo y E.M. Vázquez-López. *Polyhedron*, **1994**, *13*, 1805.
34. D.S. Uh, Y. Do, J.H. Lee y L.H. Suh. *Main Group Metal Chem.* **1993**, *16*, 131.
35. W. Schwarz y H.D. Hausen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *441*, 175.
36. C. Silvestru, I. Haiduc, K.H. Ebert, H.J. Breuning y D.B. Sowerby. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *468*, 113.
37. R. Uson, A. Laguna, M. Laguna, I. Lazaro, P.G. Jones y C. Fittschen. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2323.
38. R. Mattes y D. Rühl. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *508*, 19.

39. A. Silvestru, C. Silvestru, I. Haiduc, J.E. Drake, J. Yang y F. Caruso. *Polyhedron*, **1997**, 16, 949.
40. Recomendación RB-1.1 Hantsch-Widman System, IUPAC, **1993**.
41. H. Preut, V.D. Ngo y F. Huber. *Acta Cryst.* **1987**, C43, 164.
42. H. Preut, V.D. Ngo y F. Huber. *Acta Cryst.* **1986**, C42, 809
43. R. Bohra, H.P.S. Chauhan, G. Srivastava y R.C. Mehrotra. *Phosphorus, Sulfur and Silicon*. **1991**, 60, 167.
44. J.E. Drake, L.N. Khsrou, A.G. Mislankar y R. Ratnani. *Can. J. Chem.* **1994**, 72, 1328.
45. A.A.S. El Khadi, Y.P. Singh, R. Bohra. R.C. Mehrotra y G. Srivastava. *Main Group Met. Chem.* **1991**, 14, 305.
46. W.G. Bentrude y W.N. Setzer, *In Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*. J.G. Verkade, L.D. Quin, Eds. VCH Publishers, Inc. Deerfield Beach FL, **1987**, p 365 y referencias citadas.
47. E. Juaristi. Conformational behavior of six-membered rings. Analysis, dynamics and stereoelectronic effects. VCH, Publishers, Inc. **1995**, W.G. Bentrude cap.7, 245.
48. S. David, O. Eisenstein, W.J. Hehre, L. Salem y R. Hofmann. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 3806.
49. J.P. Dutasta, A. Grand y J.B. Robert. *Tetrahedron Lett.* **1974**, 31, 2655.
50. J.P. Majoral y J. Navech. *Bull Soc. Chem. Fr.* **1971**, 95.
51. B. Donaldson y L.D. Hall. *Can. J. Chem.* **1972**, 50, 2111.
52. L.D. Hall y R.B. Malcolm. *Can. J. Chem.* **1972**, 50, 2092.
53. W.G. Bentrude y J.H. Hargis. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 1113.
54. J.A. Mosbo. *Org. Magn. Reson.* **1978**, 11, 281.
55. M. Mikolajczyk, J. Krzywanski y B. Ziemnicka. *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 190.
56. A. Okruszek, W.J. Stec y R.K. Harris. *Org. Magn. Reson.* **1977**, 9, 497.
57. D.G. Gorenstein y R. Rowell. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4925., y D.G. Gorenstein, R. Rowell y J. Findlay. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5077.

58. W.G. Bentrude y H.W. Tan, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4666.
59. P. Finocchiaro, A. Recca, W.G. Bentrude, H.-W. Tan y K.C. Yee. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3537.
60. J.P. Dutasta, A. Grand, J.B. Robert y M. Taieb. *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2659.
61. M. Mikolajczyk, J. Krzywanski y B. Ziemnicka. *Phosphorus*, **1974**, *5*, 67.
62. J.G. Verkade. *Phosphorus Sulfur*, **1976**, *2*, 251, y R.F. Hudson y, J.G. Verkade. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3231.
63. U. Salzner y P. von Rague Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10231.
64. T. Gramstad y K. Tjessem. *Acta. Chem. Scand.* **1977**, *831*, 345.
65. E. Juaristi y G. Cuevas. *Tetrahedron.* **1992**, *48*, 5019
66. Metalocanos de acuerdo a la nomenclatura Hantzsch-Widman, terminación ocano para anillos de ocho miembros. I. Haiduc. *Rev. Inorg. Chem.* **1980**, *2*, 219.
67. Metalocanos del tipo $RN(CH_2CH_2S)_2M$. a). C. Mügge, K. Jurkschat, A. Tzschach y A. Zschunke. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *164*, 135. b). R.G. Swisher y R.R. Holmes. *Organometallics*, **1984**, *3*, 365. c). A. Zschunke, A. Tzschach y K. Jurkschat. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *112*, 273. d). K. Jurkschat, C. Mügge, A. Tzschach, A. Zschunke, M.F. Larin, V.A. Pestunovich y M.G. Voronkov. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *139*, 279. e). K. Jurkschat y A. Tzschach. *J. Organomet. Chem.* **1984**, 272, C13. f). A. Tzschach, M. Scheer y K. Jurkschat. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 508, 73. g). A. Tzschach, M. Scheer, K. Jurkschat, A. Zschunke y C. Mügge. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 502, 158. h). A. Tzschach, M. Scheer y K. Jurkschat. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 508, 73.
68. M. Dräger y R. Engler. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 413, 229.
69. M. Dräger, U. Kolb y M. Beuter. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4522.
70. M. Dräger y U. Kolb. *Spectrochimica Acta, Part A*, **1997**, *53*, 517.
71. M. Dräger, U. Kolb, M. Beuter y M. Gerner, *Organometallics*, **1994**, *13*, 4413.
72. M. Dräger y R. Engler. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 482, 7.

73. M. Dräger y L. Rob. *Chem. Ber.* **1975**, 108, 1712.
74. M.A. Muñoz-Hernández, R. Cea-Olivares, G. Espinosa-Pérez y S. Hernández-Ortega. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4135.
75. M. Dräger. *Z. Naturforsch.* **1981**, 36b, 437. M. Dräger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 527, 169.
76. M. Dräger, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 2051.
77. P. García y García, A.M. Coteró-Villegas, M. López-Cardoso, V. García-Montalvo, R.A. Toscano, A. Gómez-Ortiz, R. Ferrari-Zijlstra y R. Cea-Olivares. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 587, 215.
78. M. Dräger. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 424, 183.
79. M. Dräger. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 423, 53.
80. M. Dräger, R. Engler. *Chem. Ber.* **1975**, 108, 17.
81. M. Dräger. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 423, 53.
82. M. Dräger. *Chem. Ber.* **1975**, 108, 1723.
83. M. Dräger y H. J. Guttmann. *J. Organomet. Chem.* **1981**, 212, 171.
84. M. Dräger y R. Engler. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 413, 229.
85. M. Dräger. *Z. Naturforsch.* **1985**, 40b, 1511.
86. N. Burford, T.M. Parks, P.K. Bakshi y T.S. Cameron. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 1267.
87. M. Dräger. *Chem. Ber.* **1974**, 107, 2601.
88. M. Dräger y H. M. Hoffmann. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 295, 33.
89. M. Dräger. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 405, 183.
90. M. Dräger, W. Hafner y H. M. Hoffmann. *Z. Krist.* **1982**, 152, 33.
91. M. Dräger y B.M. Schmidt. *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 290, 133.
92. N. W. Alcock. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1972**, 15, 1.
93. R.S. Glaus. *Conformational Analysis of Medium-Sized Heterocycles*, VCH Publishers, Inc. Weinheim, RFA, **1988**.
94. J.B. Lambert. *Acc. Chem. Res.* **1971**, 4, 87.

95. C.G. Davies, R.J. Gillespie, J.J. Park y J. Passmore. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 2781.
96. R.K. McMullen, D.J. Prince y D. Corbett. *Chem. Commun.* **1969**, 1438.
97. R. Cea-Olivares, V. García-Montalvo, M.A. Muñoz-Hernández, O. Jimenénez-Sandoval, P. García y García y M. López-Cardoso. *Main Group Chemistry News* **1996** *20*.
98. A.M. Cotero-Villegas, (Tesis de maestría). "Síntesis e Investigación estructural de estanocanos $\text{BuSn}(\text{dtc})(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{Y}$, ($\text{Y} = \text{O}, \text{S}$)". UAEM, **1997**.
99. A- Gómez-Ortiz y R. Ferrari-Zijlstra (Tesis licenciatura) UNAM, **1998**.
100. R. Cea-Olivares M.R. Estrada, G. Espinosa-Pérez, I. Haiduc, P. García y García, M. López-Cardoso, M. López-Vaca y A.M. Cotero-Villegas. *Main Group Chemistry*, **1995**, *1*, 159.
101. M.A. Muñoz-Hernández, R. Cea-Olivares y S. Hernández-Ortega. *Inorg. Chim. Acta.* **1996**, *253*, 31.
102. M.A. Muñoz-Hernández, R. Cea-Olivares y S. Hernández-Ortega. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1996**, *622*, 1392.
103. M.A. Muñoz-Hernández, R. Cea-Olivares, G. Espinosa-Pérez y S. Hernández-Ortega. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 642.
104. M.A. Campos-Gorrostieta (Tesis licenciatura). "Capacidad coordinante del heterociclo 5-cloro-1-oxa-4,6-ditia-5-estibocano hacia ditiocarbamatos". UAEM, **1995**.
105. A. Millán-Avilés (Tesis licenciatura). "Capacidad coordinante del heterociclo 2-cloro-1,3,6-tritia-2-estibocano hacia ditiocarbamatos". UAEM, **1998**.
106. H.P.S. Chauhan, C.P. Bhasin, G. Srivastava y R.C. Mehrotra. *Phosphorus Sulfur*, **1983**, *15*, 99.
107. Yu. Yu. Samitov, F. Kh. Karataeva, V.V. Ovchinnikov y R.A. Cherkasov. *J. Gen. Chem.* **1986**, *56*, 1979.
108. J. E. Cho y D. Y. Oh. *Synth. Commun.* **1991**, *21*, 1803.

109. R.Z. Engler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 405, 74. R.Z. Engler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 407, 35.
110. D.B. Sowerby, I. Haiduc, A. Barbul-Rusu y M. Salajan, *Inorg. Chim. Acta.* **1983**, 68, 87.
111. R.K. Gupta, A.K. Rai, R.C. Mehrotra y V.K. Jain. *Inorg. Chem. Acta.* **1984**, 88, 201.
112. C. Glidewell. *Inorg. Chem. Acta.* **1977**, 25, 159
113. R.S. Macomber, *NMR Spectroscopy: Basic Principles and Applications*, Harcourt Brace Jovanovich College Outline Series, Orlando, **1988**, 169.
114. J. Otera, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 221, 57.
115. O. K. Jung, J. H. Jeong y Y. S. Sohn, *Organometallics*, **1991**, 10, 761.
116. W. Klyne y V. Prolog. *Experientia*, **1960**, 16, 521.
117. W.H. Ruggelbert, A. Ginsurg, W.A. Cook. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 1869 y R.E.D. Clark. *J. Chem. Soc.* **1932**, 1826.
118. R.F. Ziolo y W.H.H. Gunther. *J. Organomet. Chem.* **1978**, 146, 245.
119. C. Silvestru, M. Curtui, I. Haiduc. M.J. Begley y D.B. Sowerby. *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 426, 49.
120. R.O. Day, M.M. Chauvin y W.E. McEwen. *Phosphorus and Sulfur.* **1980**, 8, 121.
121. D.B. Sowerby, I. Haiduc, A. Barbul-Rusu y M. Salajan. *Inorg. Chim. Acta.* **1983**, 68, 87.
122. L.D. Hall, y R.B. Malcolm. *Can. J. Chem.* **1971**, 50, 2102.
123. B. Gordillo, C. Garduño, G. Guadarrama, y J. Hernández. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 5180.
124. E.I. Eliel, B. Gordillo, P.S. White y D.L. Harris. *Heteroatom Chem.* **1997**, 8, 509.
125. M. Mikolajczyk y J. Luczak. *Tetrahedron.* **1972**, 28 5411.
126. M.I. Kabachnik, T.N. Mastryukova, E.I. Matrosov y B. Fisher, *Chem. Abstr.* **1966**, 64, 5945.
127. K. Goda, H. Gomi, M. Yoshifuji y N. Inamoto. *Bull Chem. Soc. Jpn.* **1977**, 50, 545.

128. C. Glidewell. *Inorg. Chem. Acta*. **1977**, 24, 255.
129. W.J. Stec, *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 411.
130. W.S. Zielinski, Z. Lesnikowski, *Synthesis*. **1976**; 185. W.S. Zielinski, Z. Lesnikowski, W.J. Stec, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 772. W.S. Zielinski, W.J. Stec, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99 8365.
131. F. Eckstein. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1983**, 22, 423. W.J. Stec, A. Wilk. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 709 y referencias citadas.
132. Z.J. Lesnikowski y M.M. Jaworska. *Tetrahedron Lett.*; **1989**, 30, 3821
133. W.K.D. Bril, J. Nielsen y M.H. Caruthers. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3972.
134. C. Battistini, M.G. Brasca, S. Fustinoni y E. Lazzari. *Tetrahedron*. **1992**, 48, 3209.
135. M.E. Piotta, J.N. Granger, Y. Cho, N. Farschtschi y D.G. Gorenstein. *Tetrahedron*. **1991**, 47, 2449.
136. R.S. Cahn, C.K. Ingold y V. Prolog. *Experientia*, **1956**, 12, 81.

Apéndice

Tabla A.1 Datos cristalográficos y solución de la estructura para $O(CH_2CH_2S)_2Sn^nBu$ [$S_2P(OCH_2)_2CET_2$] **68** y $S(CH_2CH_2S)_2Sn^mBu$ [$S_2P(OCH_2)_2CET_2$], **69**

	68	69
Fórmula del compuesto	$C_{15}H_{31}O_3PS_4Sn$	$C_{15}H_{31}O_2PS_5Sn$
Peso Molecular	537.3	553.3
Tamaño del cristal/mm	0.28 x 0.16 x 0.16	0.60 x 0.40 x 0.40
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$	$C2/c$
a/Å	16.799(2)	29.957(6)
b/Å	7.828(2)	7.838(1)
c/Å	18.827(2)	19.950(1)
$\beta/^\circ$	111.33(2)	94.38(1)
$V/\text{Å}^3$	2306.3(5)	4670.6(11)
Z	4	4
$D_{\text{calcd.}} \text{ g/cm}^{-3}$	1.547	1.574
Coefficiente de Absorción/ mm^{-1}	1.550	1.616
F(000)	1096	2256
Modo de barrido	ω	ω
Temperatura/ $^\circ\text{K}$	298	293(2)
Intervalo en $\theta/^\circ$	3.0 a 55.0	1.50 a 25.00
Intervalos de hkl	$0 \leq h \leq 21$ $0 \leq k \leq 10$ $-24 \leq l \leq 22$	$0 \leq h \leq 35$ $0 \leq k \leq 9$ $-23 \leq l \leq 23$
Reflexiones colectadas	5478	4210
No. de reflexiones independientes	5301 ($R_{\text{int}} = 2.65\%$)	4125 ($R_{\text{int}} = 0.0429$)
Intervalos de los coeficientes de transmisión		0.457 y 0.362
Data / restraints / parameters	5301 / 0 / 218	4125 / 0 / 217
Goodness of fit (en valores F^2)	1.17	1.043
R final (datos observados) %	$R1 = 6.08, wR2 = 11.74$	$R1 = 4.31, wR2 = 8.99$
R final (todos los datos) %	$R1 = 12, wR2 = 14.25$	$R1 = 7.04, wR2 = 10.32$
Máxima/mínima densidad electrónica característica remanente en el mapa de densidad electrónica / $e \text{ Å}^{-3}$	0.66 / -0.70	0.544 / -0.605

Tabla A.2. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes equivalentes de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}^n\text{Bu} [\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2)_2\text{CEt}_2] \mathbf{68}$

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	2242(1)	897(1)	604(1)	38(1)
S(1)	2210(2)	3014(4)	-407(2)	65(1)
S(2)	1163(2)	-649(4)	-400(1)	55(1)
C(3)	872(10)	-2334(18)	127(7)	90(7)
C(4)	1463(12)	-2709(18)	875(8)	100(8)
O(5)	1831(4)	-1311(8)	1341(4)	51(3)
C(6)	1337(9)	-638(18)	1752(8)	78(6)
C(7)	1644(10)	1030(18)	2064(8)	86(7)
S(8)	1709(2)	2619(4)	1395(2)	60(1)
C(9)	3503(6)	-127(14)	1076(5)	49(4)
C(10)	3922(6)	77(15)	1940(5)	52(4)
C(11)	4795(7)	-754(22)	2268(7)	79(5)
C(12)	5199(8)	-547(27)	3111(8)	120(8)
O(13)	3943(4)	4181(9)	-236(3)	47(2)
P(14)	3230(2)	4598(3)	105(1)	42(1)
S(3)	3703(2)	4619(4)	1198(1)	57(1)
O(15)	2884(4)	6427(9)	-243(4)	52(3)
C(16)	2682(6)	6674(15)	-1054(5)	52(4)
C(17)	3471(5)	6385(12)	-1263(5)	41(3)
C(18)	3787(7)	4549(13)	-1033(5)	50(4)
C(19)	3178(7)	6498(16)	-2137(6)	62(4)
C(20)	3828(10)	6035(23)	-2486(6)	94(7)
C(21)	4177(6)	7640(15)	-845(6)	54(4)
C(22)	3919(9)	9534(17)	-947(8)	80(6)

Tabla A.3. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes equivalentes de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}^n\text{Bu} [\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2)_2\text{CEt}_2] \text{ 69}$

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	4131(1)	1366(1)	1062(1)	43(1)
S(1)	3541(1)	-337(2)	1619(1)	60(1)
S(2)	4193(1)	3094(2)	2067(1)	57(1)
S(3)	3776(1)	-2236(3)	174(1)	62(1)
C(3)	4435(2)	5034(9)	1766(4)	68(2)
C(4)	4894(2)	4802(9)	1525(4)	68(2)
S(5)	4887(1)	3553(3)	757(1)	79(1)
C(6)	5321(2)	1990(12)	965(4)	87(3)
C(7)	5188(2)	615(11)	1420(4)	77(2)
S(8)	4728(1)	-680(3)	1057(1)	69(1)
C(9)	3763(2)	2489(8)	220(3)	54(2)
C(10)	3966(2)	2436(11)	-443(3)	67(2)
C(11)	3713(3)	3472(13)	-988(4)	91(3)
C(12)	3876(3)	3398(14)	-1652(4)	105(3)
O(13)	3368(1)	-3899(5)	1280(2)	51(1)
P(14)	3389(1)	-2117(2)	897(1)	45(1)
O(15)	2885(1)	-1821(5)	614(2)	48(1)
C(16)	2531(2)	-2099(8)	1056(3)	51(2)
C(17)	2557(2)	-3874(8)	1382(3)	46(1)
C(18)	3019(2)	-4084(8)	1744(3)	51(2)
C(19)	2463(2)	-5229(8)	834(3)	54(2)
C(20)	2536(3)	-7069(10)	1050(4)	84(2)
C(21)	2214(2)	-3938(10)	1922(3)	64(2)
C(22)	1732(2)	-3520(13)	1692(4)	92(3)

Tabla A.4. Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) para $O(CH_2CH_2S)_2Sn^nBu$ [$S_2P(OCH_2)_2CEt_2$], 68 y $S(CH_2CH_2S)_2Sn^mBu$ [$S_2P(OCH_2)_2CEt_2$], 69.

	68	69
Sn(1)---X(5)	2.468(8)	2.940
Sn(1)---S(3)	3.710	3.457
Sn(1)-S(1)	2.509(3)	2.5379(16)
Sn(1)-S(2)	2.415(2)	2.4163(16)
Sn(1)-S(8)	2.410(4)	2.4017(19)
Sn(1)-C(9)[^m Bu]	2.132(9)	2.127(5)
S(1)-P(14)	2.050(4)	2.031(2)
S(3)-P(14)	1.917(3)	1.923(2)
O(13)-P(14)	1.585(8)	1.595(4)
O(15)-P(14)	1.594(7)	1.589(4)
O(13)-C(18)	1.455(11)	1.455(7)
O(15)-C(16)	1.451(13)	1.446(6)
S(2)-C(3)	1.821(16)	1.808(7)
S(8)-C(7)	1.802(16)	1.816(7)
X(5)-C(4)	1.398(15)	1.818(7)
X(5)-C(6)	1.426(19)	1.811(9)
S(1)-Sn(1)---X(5)	163.0(2)	166.0
S(2)-Sn(1)-S(8)	115.0(1)	111.60(7)
S(2)-Sn(1)-C(9)	119.1(3)	115.15(18)
S(8)-Sn(1)-C(9)	119.2(3)	127.90(18)
S(1)-Sn(1)-S(2)	86.3(1)	86.71(6)
S(1)-Sn(1)-S(8)	100.9(1)	101.18(7)
S(1)-Sn(1)-C(9)	108.0(3)	103.11(18)
X(5)---Sn(1)-S(2)	78.7(2)	80.5
X(5)---Sn(1)-S(8)	78.5(2)	78.7
X(5)---Sn(1)-C(9)	86.6(6)	79.2
Sn(1)-S(1)-P(14)	105.0(1)	100.24(7)
S(1)-P(14)-S(3)	117.3(2)	116.69(10)
S(1)-P(14)-O(13)	108.1(3)	106.12(18)
S(1)-P(14)-O(15)	103.4(3)	107.97(18)
S(3)-P(14)-O(13)	111.0(2)	111.41(18)
S(3)-P(14)-O(15)	112.4(3)	110.57(17)
O(13)-P(14)-O(15)	103.5(4)	103.1(2)
C(16)-O(15)-P(14)	117.6(7)	118.8(3)
C(18)-O(13)-P(14)	119.9(6)	116.7(4)

Tabla A.5. Datos cristalográficos y solución de la estructura $O(CH_2CH_2S)_2As[S_2P(OCH_2)_2CEt_2]$ 70 y $O(CH_2CH_2S)_2Sb[S_2P(OCH_2)_2CEt_2]$ 72, $(CH_2S)_2Sb[S_2P(OCH_2)_2CEt_2]$ 78

	70	72	78
Fórmula del compuesto	$C_{11}H_{22}O_3PS_4As$	$C_{11}H_{22}O_3PS_4Sb$	$C_9H_{18}O_2PS_4Sb$
Peso Molecular	436.4	483.2	439.2
Tamaño del cristal/mm	0.32 x 0.16 x 0.12	0.28x 0.20 x 0.16	0.38x 0.24 x 0.12
Sistema cristalino	Ortorómbico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	Pbca	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
a/Å	11.246(1)	7.641(2)	17.873(4)
b/Å	11.801(1)	10.079(2)	9.863(1)
c/Å	27.814(5)	24.719(2)	9.320(1)
$\beta/^\circ$		96.90(2)	101.89(1)
$V/\text{Å}^3$	3691.3(5)	1890.0(2)	1607.7(3)
Z	8	4	4
$D_{\text{calcd.}} \text{ g/cm}^{-3}$	1.571	1.698	1.815
Coefficiente de Absorción/ mm^{-1}	2.383	1.989	2.323
F(000)	1792	968	872
Modo de barrido	ω -2 θ	ω -2 θ	ω -2 θ
Temperatura/ $^\circ\text{K}$	293	293	293
Intervalo en $\theta/^\circ$	1.5 a 25.0	3.0 a 55.0	3.0 a 60.0
Intervalos de hkl	$-1 \leq h \leq 13$ $-1 \leq k \leq 14$ $-1 \leq l \leq 32$	$0 \leq h \leq 9$ $0 \leq k \leq 13$ $-32 \leq l \leq 31$	$25 \leq h \leq 24$ $13 \leq k \leq 0$ $0 \leq l \leq 13$
Reflexiones colectadas	4072	4653	4809
Reflexiones independientes	3229 ($R_{\text{int}} = 2.71\%$)	4332 ($R_{\text{int}} = 3.02\%$)	4547 ($R_{\text{int}} = 4.0\%$)
Reflexiones observadas	3037 [$F > 3.0 \sigma(f)$]	3037 [$F > 4.0 \sigma(f)$]	2514 [$F > 3.0 \sigma(f)$]
Intervalos de los coeficientes de transmisión	0.6969 y 0.8129	0.6593 y 0.7616	0.3309 y 0.7114
Goodness of fit (en valores F^2)	1.19	1.01	1.04
R final (datos observados)	$R1 = 7.07\%$, $wR2 = 6.60\%$	$R1 = 4.23\%$, $wR2 = 4.46\%$	$R1 = 5.55\%$, $wR2 = 5.84\%$
R final (todos los datos)	$R1 = 14.26\%$, $wR2 = 8.05\%$	$R1 = 6.52\%$, $wR2 = 12.5\%$	$R1 = 9.29\%$, $wR2 = 6.75\%$
Máxima/mínima densidad electrónica característica remanente en el mapa de densidad electrónica / $e \text{ Å}^{-3}$	0.77 / -0.60	0.59 / -0.56	0.78 / -0.87

Tabla A.6. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes equivalentes de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{As} [\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2)_2\text{CEt}_2]$ 70

	x	y	z	U(eq)
As	180(1)	2005(1)	589(1)	46(1)
S(1)	-200(4)	3661(3)	221(1)	68(1)
C(11 A)	-191(21)	3127(18)	-457(7)	52(6)
C(11 B)	-892(32)	3314(27)	-282(12)	79(10)
C(12)	-1074(18)	2264(14)	-489(5)	110(8)
O(2)	-870(8)	1309(8)	-201(3)	66(3)
C(13)	-1919(13)	694(13)	-72(5)	76(6)
C(14)	-1815(13)	302(12)	419(5)	84(6)
S(3)	-1590(3)	1435(3)	851(1)	70(1)
S(4)	679(3)	3029(3)	1258(1)	64(1)
S(5)	2234(3)	563(3)	-1333(1)	71(1)
O(1)	2275(7)	2413(7)	2025(3)	52(3)
P(2)	1424(3)	1738(3)	1670(1)	47(1)
O(3)	417(7)	1243(6)	2002(3)	49(3)
C(4)	-84(10)	990(10)	2377(4)	53(4)
C(5)	853(10)	2440(10)	2717(4)	42(4)
C(6)	1727(11)	3118(9)	2400(4)	54(4)
C(7)	1549(11)	1491(10)	2965(4)	52(4)
C(8)	796(13)	715(11)	3284(5)	78(6)
C(9)	247(13)	3249(10)	3063(4)	66(5)
C(10)	1028(14)	3822(12)	3437(5)	81(6)

Tabla A.7. Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) O(CH₂CH₂S)₂As [S₂P(OCH₂)₂CEt₂] 70

As-S(1)	2.249(4)	S(4)-P(2)	2.083(5)
As-S(3)	2.224(4)	S(5)-P(2)	1.905(5)
As-S(4)	2.287(4)	O(1)-P(2)	1.588(8)
S(1)-C(11 A)	1.988(21)	O(1)-C(6)	1.470(13)
S(1)-C(11 B)	1.652(35)	P(2)-O(3)	1.574(8)
C(11 A)-C(11 B)	0.953(42)	O(3)-C(4)	1.477(13)
C(11 A)-C(12)	1.426(29)	C(4)-C(5)	1.512(15)
C(11 B)-C(12)	1.381(36)	C(5)-C(6)	1.543(16)
C(12)-O(2)	1.402(18)	C(5)-C(7)	1.532(16)
O(2)-C(13)	1.430(17)	C(5)-C(9)	1.517(17)
C(13)-C(14)	1.447(19)	C(7)-C(8)	1.530(18)
C(14)-S(3)	1.815(14)	C(9)-C(10)	1.520(19)
S(1)-As-S(3)	104.0(2)	S(1)-As-S(4)	87.6(1)
S(3)-As-S(4)	96.5(1)	As-S(1)-C(11 A)	98.9(6)
As-S(1)-C(11B)	105.0(11)	C(11A)-S(1)-C(11B)	28.5(14)
S(1)-C(11 A)-C(11B)	55.8(23)	S(1)-C(11 A)-C(12)	106.4(13)
C(11B)-C(11A)-C(12)	67.7(25)	S(1)-C(11B)-C(11A)	95.8(28)
S(1)-C(11B)-C(12)	130.2(24)	C(11A)-C(11B)-C(12)	72.7(25)
C(11A)-C(12)-C(11B)	39.7(18)	C(11 A)-C(12)-O(2)	115.1(16)
C(11B)-C(12)-O(2)	117.3(18)	C(12)-O(2)-C(13)	114.6(12)
O(2)-C(13)-C(14)	109.4(11)	C(13)-C(14)-S(3)	113.6(10)
As-S(3)-C(14)	97.5(5)	As-S(4)-P(2)	99.2(2)
P(2)-O(1)-C(6)	118.2(7)	S(4)-P(2)-S(5)	117.0(2)
S(4)-P(2)-O(1)	102.6(3)	S(5)-P(2)-O(1)	112.5(4)
S(4)-P(2)-O(3)	107.8(3)	S(5)-P(2)-O(3)	111.2(3)
O(1)-P(2)-O(3)	104.7(4)	P(2)-O(3)-C(4)	117.9(6)
C(4)-C(5)-C(7)	112.4(10)	C(6)-C(5)-C(7)	108.1(9)
C(4)-C(5)-C(9)	107.7(10)	C(6)-C(5)-C(9)	108.8(10)
C(7)-C(5)-C(9)	113.8(9)	O(1)-C(6)-C(5)	112.3(9)
C(5)-C(7)-C(8)	114.6(10)	C(5)-C(9)-C(10)	117.1(11)

Tabla A.8. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes equivalentes de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sb} [\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2)_2\text{CET}_2]$ 72.

	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	2531(1)	390(1)	582(1)	35(1)
S(1)	410(2)	-1452(2)	539(1)	49(1)
S(3)	4558(3)	-208(3)	1376(1)	71(1)
S(4)	520(2)	1435(2)	1196(1)	51(1)
S(5)	3141(3)	3672(2)	672(1)	66(1)
O(2)	4314(5)	-1603(4)	256(2)	43(1)
O(1)	1870(6)	3887(5)	1731(2)	50(1)
P(2)	1318(2)	3372(2)	1130(1)	42(1)
O(3)	-407(6)	4187(4)	930(2)	48(1)
C(4)	-1766(8)	4307(7)	1298(2)	48(2)
C(5)	-1016(8)	4896(5)	1846(2)	40(2)
C(6)	487(9)	3991(7)	2086(2)	48(2)
C(7)	-360(10)	6304(6)	1765(3)	54(2)
C(8)	624(13)	6992(9)	2256(4)	85(4)
C(9)	-2422(10)	4825(8)	2244(3)	61(2)
C(10)	-4077(10)	5612(10)	2087(4)	78(3)
C(1A)	1745(9)	-2901(6)	424(3)	53(2)
C(2A)	3112(9)	-2622(6)	50(3)	50(2)
C(3A)	5681(8)	-2047(7)	668(3)	51(2)
C(4A)	6302(9)	-875(8)	1010(3)	57(2)

Tabla A.9. Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) para O(CH₂CH₂S)₂Sb[S₂P(OCH₂)₂CEt₂] 72 y (CH₂S)₂Sb[S₂P(OCH₂)₂CEt₂] 78

72		78	
Sb(1)---O(2)	2.608(4)	Sb(1)---S(4)	3.244(2)
Sb(1)---S(5)	3.344(2)	Sb(1)-S(1)	2.443(2)
Sb(1)-S(1)	2.458(2)	Sb(1)-S(2)	2.425(2)
Sb(1)-S(3)	2.426(2)	Sb(1)-S(3)	2.592(3)
Sb(1)-S(4)	2.517(2)	S(3)-P(2)	2.017(3)
S(4)-P(2)	2.057(2)	S(4)-P(2)	1.950(4)
S(5)-P(2)	1.923(3)	O(1)-P(2)	1.592(6)
O(1)-P(2)	1.581(5)	P(2)-O(3)	1.599(6)
O(3)-P(2)	1.581(5)	Sb(1)---S(1A)	3.116(3)
O(1)-C(6)	1.456(8)	O(3)-C(4)	1.456(10)
O(3)-C(4)	1.466(8)	O(1)-C(6)	1.456(11)
S(1)-C(1A)	1.823(7)	C(4)-C(5)	1.541(13)
S(3)-C(4A)	1.826(7)	C(5)-C(6)	1.554(12)
O(2)-C(2A)	1.430(8)	C(5)-C(7)	1.537(14)
O(2)-C(3A)	1.440(7)	C(5)-C(9)	1.543(18)
Sb---S(1A)	3.518(2)	C(7)-C(8)	1.498(16)
Sb---O(2A)	3.578(4)	C(9)-C(10)	1.501(18)
		C(11)-C(12)	1.375(14)
S(1A)-Sb(1)---O(5)	176.56(7)	S(1)-Sb(1)-S(2)	88.1(1)
S(1)-Sb(1)-S(3)	101.6(1)	S(1)-Sb(1)-S(3)	91.6(1)
S(1)-Sb(1)-S(4)	84.0(1)	S(2)-Sb(1)-S(3)	92.1(2)
S(3)-Sb(1)-S(4)	89.6(1)	Sb(1)-S(3)-P(2)	95.1(1)
Sb(1)-S(4)-P(2)	98.1(1)	Sb(1)-S(2)-C(12)	99.9(4)
C(2A)-Sb(1)-C(3A)	114.2(5)	Sb(1)-S(1)-C(11)	98.6(3)
P(2)-O(1)-C(6)	117.3(4)	P(2)-O(1)-C(6)	115.3(6)
S(4)-P(2)-S(5)	116.0(1)	S(3)-P(2)-S(4)	116.9(2)
S(4)-P(2)-O(1)	106.6(2)	S(3)-P(2)-O(1)	105.8(3)
S(5)-P(2)-O(1)	111.8(2)	S(4)-P(2)-O(1)	112.5(3)
S(4)-P(2)-O(3)	105.9(2)	S(3)-P(2)-O(3)	105.3(3)
S(5)-P(2)-O(3)	111.6(2)	S(4)-P(2)-O(3)	112.9(3)
O(1)-P(2)-O(3)	104.0(2)	O(3)-P(2)-O(1)	102.2(3)
P(2)-O(3)-C(4)	118.2(4)		

Tabla A.10. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes equivalentes de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para $(\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sb}[\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2)_2\text{CEt}_2]$ 78.

	x	-y	z	U(eq)
Sb(1)	1055(1)	8923(1)	651(1)	51(1)
S(1)	704(2)	11321(2)	511(2)	51(1)
S(2)	1226(2)	9083(2)	-1858(2)	69(1)
S(3)	2477(2)	9504(3)	1691(3)	67(1)
S(4)	1329(2)	9460(2)	4154(2)	58(1)
O(1)	2959(4)	8688(5)	4720(7)	64(2)
P(2)	2355(2)	9702(2)	3785(2)	53(1)
O(3)	2713(4)	11149(6)	4306(7)	63(2)
C(4)	2869(7)	11381(8)	5882(10)	65(3)
C(5)	3444(6)	10343(8)	6708(10)	59(3)
C(6)	3113(6)	8904(8)	6299(9)	61(3)
C(7)	3483(8)	10545(10)	8357(11)	76(4)
C(8)	3946(8)	9525(13)	9355(12)	83(4)
C(9)	4231(8)	10449(12)	6279(14)	83(5)
C(10)	4672(9)	11736(14)	6687(19)	111(7)
C(11)	959(9)	11717(9)	-1207(14)	87(5)
C(12)	873(12)	10756(10)	-2297(12)	128(8)

Tabla A.11 Datos cristalográficos y solución de la estructura para $O(CH_2CH_2S)_2Sn^rBu$ $\{S_2P[OCH(CH_3)]_2CH_2\}$ **90**, $S(CH_2CH_2S)_2Sn^rBu$ $\{S_2P[OCH(CH_3)]_2CH_2\}$, **91** y $S(CH_2CH_2S)_2As$ $\{S_2P[OCH(CH_3)]_2CH_2\}$ **93**.

	90	91	93
Fórmula del compuesto	$C_{13}H_{27}O_3PS_4Sn$	$C_{13}H_{27}O_2PS_5Sn$	$C_9H_{18}O_2PS_5As$
Peso Molecular	509.25	525.31	424.42
Tamaño del cristal/mm	0.28 x 0.16 x 0.16	0.40 x 0.20 x 0.14	0.60 x 0.40 x 0.40
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorómbico	Ortorómbico
Grupo espacial	$P2_1/c$	Pbca	Pbca
a/Å	8.4714(1)	18.12(3)	10.0113(2)
b/Å	15.756(3)	11.955(8)	11.2593(2)
c/Å	16.1183(3)	20.779(4)	14.585(3)
$\beta/^\circ$	101.96(8)	90	90
$V/\text{Å}^3$	2104.51(6)	4501(3)	1643.93(6)
Z	4	8	4
$D_{\text{calcd}}, \text{g/cm}^{-3}$	1.607	1.550	1.715
Coefficiente de Absorción/ mm^{-1}	1.694	1.673	2.791
F(000)	1032	2128	864
Modo de barrido	ω	$\omega-2\theta$	ω
Temperatura/ $^\circ\text{K}$	293(2)	293(2)	293(2)
Intervalo en $\theta/^\circ$	3.18 a 27.47	1.96 a 25.00	2.47 a 30.04
Intervalos de hkl	$0 \leq h \leq 10$ $0 \leq k \leq 20$ $-20 \leq l \leq 20$	$0 \leq h \leq 21$ $0 \leq k \leq 14$ $-24 \leq l \leq 0$	$0 \leq h \leq 20$ $0 \leq k \leq 14$ $0 \leq l \leq 15$
Reflexiones colectadas	4764	3970	2503
No. de reflexiones independientes	4764 ($R_{\text{int}} = 0.00$)	3970 ($R_{\text{int}} = 0.00$)	2503 ($R_{\text{int}} = 0.00$)
Data / restraints / parameters	4762 / 0 / 199	3970 / 0 / 179	2503 / 1 / 163
Goodness of fit (en valores F^2)	0.928	0.836	0.838
R final % (datos observados)	R1= 2.97, wR2= 10.22	R1= 4.10, wR2= 9.25	R1= 2.99 wR2= 9.56
R final (todos los datos) %	R1= 3.80, wR2= 1.165	R1= 7.95, wR2= 10.40	R1= 3.36, wR2= 10.02
Máxima/mínima densidad electrónica característica remanente en el mapa de densidad electrónica e Å^{-3}	0.854 / -0.716	0.396 / -0.438	0.698 / -1.050

Tabla A.12. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes equivalentes de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}^n\text{Bu} \{ \text{S}_2\text{P}[\text{OCH}(\text{CH}_3)]_2\text{CH}_2 \}$ 90

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	8490(1)	1770(1)	1793(1)	29(1)
S(1)	10359(1)	2425(1)	2938(1)	39(1)
S(2)	6939(1)	2655(1)	716(1)	45(1)
S(3)	6058(1)	1625(1)	2431(1)	44(1)
S(4)	8816(1)	350(1)	3644(1)	39(1)
O(1)	10609(2)	2371(1)	1033(1)	38(1)
O(2)	5685(2)	-210(1)	2693(1)	39(1)
O(3)	5602(2)	736(1)	3928(1)	35(1)
P(1)	6571(1)	576(1)	3200(1)	29(1)
C(1)	11365(5)	3165(2)	2339(3)	54(1)
C(2)	11932(4)	2743(3)	1625(2)	49(1)
C(3)	9942(4)	2931(3)	343(2)	48(1)
C(4)	8266(4)	2627(3)	-39(2)	51(1)
C(5)	3898(4)	-179(3)	2430(3)	51(1)
C(6)	3209(4)	-24(3)	3216(3)	59(1)
C(7)	3833(3)	764(2)	3701(2)	44(1)
C(8)	3244(4)	871(3)	4505(2)	57(1)
C(9)	3391(5)	-969(4)	1970(3)	77(1)
C(10)	9100(4)	558(2)	1358(2)	39(1)
C(11)	7685(4)	83(2)	843(2)	47(1)
C(12)	8131(4)	-752(2)	488(2)	45(1)
C(13)	6707(6)	-1268(3)	59(3)	75(1)

Tabla A.13. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes equivalentes de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}^n\text{Bu}\{\text{S}_2\text{P}[\text{OCH}(\text{CH}_3)]_2\text{CH}_2\}$ 91

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	3733(1)	2554(1)	8420(1)	50(1)
S(1)	2883(1)	2503(3)	9285(1)	91(1)
S(2)	4595(1)	1197(2)	9387(1)	65(1)
S(3)	3878(1)	785(2)	7871(1)	65(1)
S(4)	4165(1)	2734(1)	6732(1)	64(1)
S(5)	2819(1)	3569(2)	7751(1)	60(1)
O(1)	3787(2)	5044(4)	6979(2)	63(1)
P(2)	3421(1)	3838(1)	6932(1)	46(1)
O(3)	2821(3)	3963(4)	6379(2)	55(1)
C(1A)	3436(6)	2234(9)	9992(4)	105(4)
C(2A)	3891(5)	1201(8)	9992(3)	87(3)
C(3A)	4460(4)	-121(6)	8991(3)	68(2)
C(4A)	3799(4)	-180(6)	8552(3)	69(2)
C(5A)	4621(4)	3797(6)	8478(4)	77(2)
C(4)	2332(4)	4940(6)	6403(4)	67(2)
C(5)	2787(5)	5993(6)	6416(4)	77(2)
C(6)	3311(4)	6037(6)	6994(4)	73(2)
C(7)	1831(5)	4863(9)	5820(4)	101(3)
C(8)	3815(3)	7018(4)	6976(3)	102(3)
C(6A)	4496(3)	5030(4)	8529(3)	59(3)
C(7A)	4350(3)	5244(4)	9243(3)	102(6)
C(8A)	4318(3)	6515(4)	9458(3)	77(5)
C(6B)	4133(3)	4830(4)	8879(3)	98(6)
C(7B)	4631(3)	5668(4)	9009(3)	97(6)
C(8B)	4184(3)	6696(4)	9228(3)	102(6)

Tabla A.14. Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) de $O(CH_2CH_2S)_2Sn^tBu$ $\{S_2P[OCH(CH_3)]_2CH_2\}$ **90** y $S(CH_2CH_2S)_2Sn^tBu$ $\{S_2P[OCH(CH_3)]_2CH_2\}$ **91**

	90		91
Sn(1)---O(1)	2.555(2)	Sn(1)---S(2)	2.981(2)
Sn(1)---S(4)	3.693(8)	Sn(1)---S(4)	3.585
Sn(1)-S(1)	2.401(7)	Sn(1)-S(1)	2.415(19)
Sn(1)-S(2)	2.396(8)	Sn(1)-S(3)	2.410(2)
Sn(1)-S(3)	2.496(8)	Sn(1)-S(5)	2.527(17)
Sn(1)-C(10)[^t Bu]	2.132(9)	Sn(1)-C(5A)[^t Bu]	2.142(8)
S(3)-P(1)	2.057(11)	S(4)-P(2)	1.932(2)
S(4)-P(1)	1.921(9)	S(3)-P(2)	2.047(2)
O(2)-P(1)	1.585(8)	O(1)-P(2)	1.590(5)
O(3)-P(1)	1.585(2)	O(3)-P(2)	1.589(5)
O(2)-C(5)	1.486(4)	O(1)-C(6)	1.467(8)
O(3)-C(7)	1.467(3)	O(3)-C(4)	1.467(8)
S(1)-C(1)	1.832(4)	S(1)-C(1A)	1.806(9)
S(2)-C(4)	1.821(4)	S(3)-C(4A)	1.832(7)
O(1)-C(3)	1.441(4)	S(2)-C(2A)	1.792(8)
O(1)-C(2)	1.438(4)	S(2)-C(3A)	1.795(8)
S(3)-Sn(1)---O(1)	162.34(5)	S(5)-Sn(1)---S(2)	166.75(0.06)
S(2)-Sn(1)-S(1)	118.78(3)	S(1)-Sn(1)-S(3)	112.51(9)
S(2)-Sn(1)-C(10)	114.62(9)	S(1)-Sn(1)-C(5A)	117.0(3)
S(1)-Sn(1)-C(10)	118.11(9)	S(5)-Sn(1)-C(5A)	100.80(2)
S(2)-Sn(1)-S(3)	88.62(3)	S(1)-Sn(1)-S(5)	88.02(6)
S(1)-Sn(1)-S(3)	101.08(3)	S(3)-Sn(1)-S(5)	102.44(7)
S(3)-Sn(1)-C(10)	109.30(9)	S(3)-Sn(1)-C(5A)	125.40(2)
O(1)---Sn(1)-S(2)	76.76(5)	S(2)---Sn(1)-S(1)	79.51(0.07)
O(1)---Sn(1)-S(1)	78.01(5)	S(2)---Sn(1)-S(3)	78.59(0.06)
O(1)---Sn(1)-C(10)	86.08(10)	S(2)---Sn(1)-C(5A)	88.90(0.22)
Sn(1)-S(3)-P(1)	103.40(3)	Sn(1)-S(5)-P(2)	99.67(8)
S(4)-P(1)-S(3)	116.29(5)	S(4)-P(2)-S(5)	116.34(10)
S(3)-P(1)-O(2)	107.35(9)	S(5)-P(2)-O(1)	108.3(2)
S(3)-P(1)-O(3)	103.91(9)	S(5)-P(2)-O(3)	104.57(19)
S(4)-P(1)-O(2)	111.97(9)	S(4)-P(2)-O(1)	110.00(2)
S(4)-P(1)-O(3)	112.23(8)	S(4)-P(2)-O(3)	112.66(19)
O(2)-P(1)-O(3)	104.08(11)	O(1)-P(2)-O(3)	104.1(3)
C(5)-O(2)-P(1)	117.4(2)	C(4)-O(3)-P(2)	117.6(4)
C(7)-O(3)-P(1)	118.7(2)	C(6)-O(1)-P(2)	119.3(4)

Tabla A.15. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes equivalentes de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{As}\{\text{S}_2\text{P}[\text{OCH}(\text{CH}_3)]_2\text{CH}_2\}$ 93.

	x	y	z	U(eq)
As(1)	4708(1)	4806(1)	7200(1)	26(1)
S(1)	3541(1)	3419(1)	7645(1)	33(1)
S(2)	5821(1)	2551(1)	8054(1)	30(1)
S(3)	5162(1)	3995(1)	5426(1)	30(1)
S(4)	3721(1)	6308(1)	6219(1)	40(1)
S(5)	5519(1)	8081(1)	7252(1)	33(1)
O(1)	3637(2)	8455(3)	8040(3)	28(1)
O(2)	3947(2)	9144(3)	5946(3)	27(1)
P(1)	4229(1)	8063(1)	6906(1)	23(1)
C(1)	4043(3)	2537(4)	8894(4)	35(1)
C(2)	4825(3)	1610(5)	8569(5)	34(1)
C(3)	6018(3)	1852(4)	6593(4)	34(1)
C(4)	5276(3)	2211(4)	5703(4)	28(1)
C(5)	2645(3)	8686(5)	7874(4)	33(1)
C(6)	2510(3)	9730(5)	6913(5)	38(1)
C(7)	2958(3)	9389(5)	5727(4)	34(1)
C(8)	2280(3)	9149(5)	9037(5)	42(1)
C(9)	2908(3)	10466(5)	4826(4)	36(1)

Tabla A.16. Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace \angle (°)
 $S(CH_2CH_2S)_2As\{S_2P[OCH(CH_3)]_2CH_2\}$ 93.

As-S(1)	2.252(11)	S(3)-C(4)	1.821(5)
As-S(3)	2.255(11)	S(4)-P(1)	2.057(14)
As-S(4)	2.357(11)	S(5)-P(1)	1.921(14)
As--S(2)	2.942(11)	O(1)-C(5)	1.477(5)
As--S(5)	3.486(11)	O(1)-P(1)	1.590(3)
S(1)-C(1)	1.815(5)	O(2)-C(7)	1.484(5)
S(2)-C(3)	1.810(5)	O(2)-P(1)	1.584(3)
S(2)-C(2)	1.826(5)		
S(1)-As-S(3)	101.37(4)	S(1)-As-S(4)	92.04(4)
S(3)-As-S(4)	89.64(4)	As-S(1)-C(1)	99.6(6)
As-S(3)-C(4)	103.16(14)	C(3)-S(2)-C(2)	102.4(14)
P(1)-S(4)-As(1)	98.55(5)	C(5)-O(1)-P(1)	117.9(3)
C(7)-O(2)-P(1)	118.6(3)	O(2)-P(1)-O(1)	103.8(2)
S(4)-P(1)-O(1)	103.55(12)	S(5)-P(1)-O(1)	111.46(12)
S(4)-P(1)-O(1)	108.5(13)	S(5)-P(1)-O(2)	112.68(12)
S(5)-P(1)-S(4)	115.92(6)		

Tabla A. 17. Datos cristalográficos y solución de la estructura $\text{Me}_3\text{Sn}[\text{S}(\text{O})\text{P}(\text{OCH}_2)_2\text{Et}_2]$ 101.

101	
Fórmula del compuesto	$\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{PSSn}$
Peso Molecular	373.0
Tamaño del cristal/mm	0.30 x 0.12 x 0.12
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$\text{P2}_1/\text{c}$
a/Å	11.992(1)
b/Å	9.881(3)
c/Å	14.047(2)
$\beta/^\circ$	104.73(1)
$V/\text{Å}^3$	1609.7(5)
Z	4
$D_{\text{calcd}}, \text{g}/\text{cm}^3$	1.539
Coefficiente de Absorción/ mm^{-1}	1.809
F(000)	752
Modo de barrido	ω
Temperatura/ $^\circ\text{K}$	293
Intervalo en $\theta/^\circ$	3.0 a 60.0
Intervalos de hkl	$0 \leq h \leq 16$ $0 \leq k \leq 13$ $-19 \leq l \leq 19$
Reflexiones colectadas	4829
Reflexiones independientes	4645 ($R_{\text{int}} = 4.91\%$)
Reflexiones observadas	2038 [$F > 3.0 \sigma(f)$]
Intervalos de los coeficientes de transmisión	0.7839 / 0.8400
Goodness of fit (en valores F^2)	1.26
R final (datos observados) %	$R1 = 5.48, wR2 = 6.79$
R final (todos los datos) %	$R1 = 11.67,$ $wR2 = 13.81$
Máxima/mínima densidad elec-trónica	0.7839 / -1.10
característica remanente en el mapa de densidad electrónica / $\text{e} \text{Å}^{-3}$	

Tabla A.18. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes equivalentes de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para $\text{Me}_3\text{Sn}[\text{S}(\text{O})\text{P}(\text{OCH}_2)_2\text{Et}_2]$ **101**

	x	y	z	U(eq)
Sn(1)	9227(1)	7055(1)	2220(1)	58(1)
S(1)	7340(2)	5442(3)	2143(2)	70(1)
P(1)	8121(2)	3815(3)	2842(2)	57(1)
O(1)	8217(5)	3908(7)	3984(5)	63(2)
O(2)	7312(6)	2549(7)	2511(5)	64(3)
O(3)	9275(6)	3546(8)	2713(7)	75(3)
C(1)	7140(8)	3913(12)	4289(8)	63(4)
C(2)	6441(8)	2633(10)	3934(7)	60(3)
C(3)	6223(10)	2557(12)	2814(8)	67(4)
C(4)	5239(9)	2796(15)	4139(9)	80(5)
C(5)	5230(12)	2940(18)	5201(10)	100(6)
C(6)	7078(11)	1372(13)	4439(10)	81(5)
C(7)	6520(15)	22(14)	4159(14)	120(8)
C(8)	9843(11)	6845(12)	3760(8)	80(5)
C(9)	8067(11)	8670(12)	1617(12)	109(7)
C(10)	9797(11)	5883(12)	1174(9)	79(5)

Tabla A.19. Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) para $\text{Me}_3\text{Sn}[\text{S}(\text{O})\text{P}(\text{OCH}_2)_2\text{Et}_2]$ **101**

101			
Sn(1)-S(1)	2.748(3)	Sn(1)-C(8)	2.11(11)
Sn(1)-C(9)	2.145(12)	Sn(1)-C(10)	2.116(14)
Sn(1)-O(3A)	2.307(8)	S(1)-P(1)	1.989(4)
P(1)-O(1)	1.582(7)	P(1)-O(2)	1.579(7)
P(1)-O(3)	1.465(8)	O(1)-C(1)	1.460(13)
O(2)-C(3)	1.473(15)	O(3)-Sn(1A)	2.307(8)
S(1)-Sn(1)-C(8)	93.1(4)	S(1)-Sn(1)-C(9)	88.3(4)
C(8)-Sn(1)-C(9)	120.1(3)	S(1)-Sn(1)-C(10)	93.6(4)
C(8)-Sn(1)-C(10)	124.6(5)	C(9)-Sn(1)-C(10)	115.1(6)
S(1)-Sn(1)-O(3A)	175.8(2)	C(8)-Sn(1)-O(3A)	87.4(4)
C(9)-Sn(1)-O(3A)	87.8(4)	C(10)-Sn(1)-O(3A)	89.6(4)
Sn(1)-S(1)-P(1)	99.7(1)	S(1)-P(1)-O(1)	111.0(3)
S(1)-P(1)-O(2)	108.5(3)	O(1)-P(1)-O(2)	103.0(4)
S(1)-P(1)-O(3)	115.3(4)	O(1)-P(1)-O(3)	108.0(4)
O(2)-P(1)-O(3)	110.4(5)	P(1)-O(1)-C(1)	117.1(5)
P(1)-O(2)-C(3)	115.8(7)	P(1)-O(3)-Sn(1A)	149.5(5)