

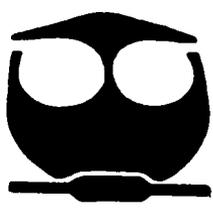


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

NUEVOS LIGANTES TRIPODALES ESTIBINICOS: SINTESIS Y REACTIVIDAD.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
DANTE ALBERTO CASTILLO MOLINA



MEXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES FACULTAD DE QUIMICA

2002

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

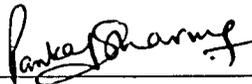
Presidente	Armando Cabrera Ortíz
Vocal	Fernando León Cedeño
Secretario	Pankaj Sharma
1er. Suplente	Martha Elena Sosa Torres
2o. Suplente	Leticia Flores Santos

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Instituto de Química, UNAM

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL ASESOR DEL TEMA:

Dr. Pankaj Sharma



NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL SUSTENTANTE:

Dante Alberto Castillo Molina



A mi abuelo.

***A mi mamá, papá y
hermano con todo el cariño.***

Agradezco a toda mi familia toda clase de apoyo recibido:

Mis primos: Braulio, Ezequiel, Sonia, Luis, Sairi, Aris, Sergio, Marisol, Mario, Ramiro y Chucho.

Mis tías y tío: Diana, Oralia, Sairi, Sol, Aurea y Eloy.

y también a todos mis amigos (perdón por no mencionar a cada uno de ellos).

Así también, agradezco a los miembros del jurado su valiosa aportación a este trabajo:

Al Dr. Pankaj Sharma, por soportarme tanto tiempo y tenerme la paciencia necesaria.

Al Dr. Armando Cabrera Ortiz, muchas gracias por enriquecer este trabajo con su revisión y darme un ejemplo a seguir.

Al Dr. Fernando León Cedeño, probablemente este trabajo no pertenezca a su área pero escogí al indicado.

Finalmente, agradezco profundamente a la **Universidad Nacional Autónoma de México** la gran oportunidad que me ha otorgado de realizar mis estudios de licenciatura con todas las condiciones necesarias para ello. Donde sea que me encuentre estará presente.

Finalmente, agradezco la valiosa participación de las siguientes personas en este trabajo de tesis:

- a) **Laura Rubio Pérez, por enseñarme a manejar el equipo de resonancia ya que con ello pude realizar todos mis espectros aún sin la autorización debida (y sin ser alumno de posgrado).**
- b) **José Luis, fue de gran ayuda el equipo de infrarrojo lejano en Puebla aunque cometí el error de entregar las muestras a la persona menos indicada.**
- c) **Alejandra, por leer algunos de los párrafos y dar su opinión al respecto.**
- d) **Valente, por imprimir la tesis a través de las computadoras de su laboratorio.**
- e) **Gloria, sin ti no hubiera conocido lo paciente que es el Dr. Cabrera ante problemas generados por personas como tú. Tu participación fue importante por ello.**
- f) **Adela, tu tesis sirvió de guía en la realización de este trabajo.**

ÍNDICE

Lista de Acrónimos

I.	Introducción	1
II.	Química del antimonio	5
	2.1 Tendencias generales de los elementos del grupo 15	5
	2.2 Características físicas y químicas del antimonio	6
	2.3 Métodos de síntesis de estibinas terciarias	9
	2.3.1 Metalación de compuestos aromáticos sustituidos	11
	2.4 Características comparativas entre las alquil y las arilestibinas	13
	2.5 Química de coordinación de ligantes estibínicos	14
	2.5.1 Efecto <i>trans</i> debido a donadores σ e influencia <i>trans</i>	15
	2.5.2 Efecto <i>trans</i> debido a aceptores π	17
	2.5.3 Complejos relacionados con esta tesis que se encuentran en la literatura	19
	2.6 Química de coordinación del antimonio como átomo central	20
	2.6.1 Coordinación intramolecular	22
	2.6.2 Compuestos organometálicos con coordinación intramolecular conteniendo bencilaminas	24
III.	Sección experimental	26
	3.1 Línea mixta de vacío-gas inerte	26
	3.2 Técnica Schlenk	27
	3.3 Purificación de Disolventes	28
	3.4 Material empleado	31
	3.4.1 Reactivos utilizados	31

3.4.2 Instrumentación	32
3.5 Síntesis de los compuestos	33
a) Síntesis de tris(<i>o</i> -N,N-dimetilbencilamino)estibina y tris(<i>o</i> -S)-N,N-dimetil-1-fenilamino)estibina	33
b) Síntesis de yoduro de bis(<i>o</i> -trimetilbencilamonio)(<i>o</i> -N,N-dimetilbencilamino)estibina y yoduro de bis(<i>o</i> -S)-N,N-dimetil-1-fenilamonio)(<i>o</i> -S)-N,N-dimetil-1-fenilamino)estibina	35
c) Síntesis de diclorobis(tri(<i>o</i> -N,N-dimetilbencilamino)estibina)platino(II)	36
IV. Resultados y discusión	37
4.1 Propiedades físicas	38
4.2 Espectrometría de masas	39
4.3 Análisis por difracción de rayos X	42
4.4 Resonancia Magnética Nuclear	57
4.5 Espectroscopía de infrarrojo lejano	65
V. Conclusiones	66
VI. Referencias	68
VII. Apéndice	76

LISTA DE ACRÓNIMOS

Å	Ángstrom
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
CD ₃ OD	Metanol deuterado
COD	cis,cis-1,5-ciclooctadieno
COSY	Espectroscopía de correlación
Et	Etilo
Et ₂ O	Éter etílico
HETCOR	Correlación de desplazamiento químico heteronuclear
Hz	Hertz
i-Bu	Isobutilo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento en Hertz
m/z	Relación de masa/carga
Me	Metilo
n-Bu	n-Butilo
Ph	Fenilo
ppm	Partes por millón
Pr	Propilo
RMN	Resonancia Magnética Nuclear

S	Siemens
μ S	Microsiemens
THF	Tetrahidrofurano

I. INTRODUCCIÓN

La química de los compuestos organoantimónicos ha sido un área activa desde el reporte del primer compuesto sintetizado, trietilantimonio (Et_3Sb), por Lowig y Schweizer en 1850¹ e incluye una amplia gama de compuestos, tales como alquiluros y ariluros, haluros, hidruros y óxidos. A principios del siglo XX, el interés por estos compuestos fue estimulado por la búsqueda del análogo de antimonio del Salvarsan, un aminohidroxiarsenobenceno, ($\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})(\text{NH}_2)\text{-As<}$)_x, el cual es usado en el tratamiento de infecciones parasitarias². Con el descubrimiento de antibióticos más poderosos y menos tóxicos, el interés en el uso farmacológico de los compuestos organoantimónicos y organoarsénicos decreció. Actualmente, otras de las aplicaciones que han sido sugeridas y probadas para las estibinas son:

- a) como precursores³⁻⁶ en el crecimiento de semiconductores de antimonio (InSb , GaSb) por Deposición Química de Vapor.
- b) como reactivos en la síntesis de diversos compuestos orgánicos. Huang *et al.*⁷ muestra, por ejemplo, que la *n*-butilestibina es un reactivo efectivo para la formación de un doble enlace carbono-carbono entre derivados carboxílicos con un átomo de halógeno (cloro o bromo) en la posición α y compuestos carbonílicos ($\text{R}^1\text{R}^2\text{CO}$).
- c) como ligantes en complejos metálicos que sirven como precursores catalíticos. Dentro de esta área, nuestro grupo de trabajo ha demostrado que el uso de catalizadores de rodio y cobalto modificados por diferentes estibinas terciarias en las reacciones de carbonilación incrementa de forma extraordinaria el rendimiento del producto deseado con mayor selectividad en comparación con las fosfinas equivalentes. Además, recientemente Liu *et al.*¹⁰ publicó resultados similares.

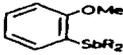
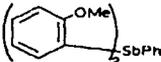
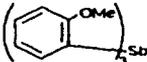
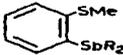
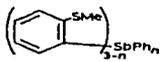
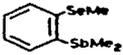
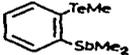
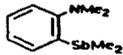
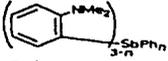
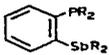
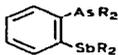
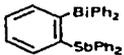
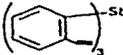
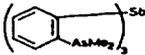
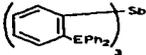
De los puntos anteriores es importante destacar que la aplicación de las estibinas en sistemas catalíticos es un campo de investigación muy reciente por lo que en la literatura se encuentran pocos trabajos publicados acerca de ello⁸⁻¹⁰.

Por otra parte, un gran número de excelentes revisiones de la química de los compuestos organoantimónicos se han escrito. Por ejemplo, el libro escrito por Doak y Freedman acerca de los compuestos organometálicos de As, Sb y Bi, el cual, a pesar de no estar actualizado en todos los aspectos, contiene información relevante¹¹. Los mismos autores han realizado reportes anuales, el más reciente cubre el año 1992¹². Además, el Instituto Gmelin para la Química Inorgánica ha publicado una serie de cinco partes sobre compuestos organoantimónicos¹³⁻¹⁷. Otra revisión general es, por ejemplo, la realizada por Wardell¹⁸. En todas estas importantes revisiones, existe un número relativamente reducido de compuestos orgánicos con antimonio conteniendo un segundo donador ya sea del grupo 15 ó 16 y, además, en muy pocos casos su química de coordinación ha sido examinada en detalle. En la tabla 1.1 se muestra un ejemplo de ellos.

De los compuestos contenidos en la tabla 1.1, los ligantes estibínicos que contienen un átomo de nitrógeno como segundo donador son importantes moléculas de estudio en catálisis debido a diversos motivos.

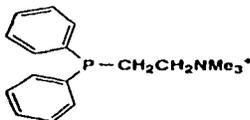
Uno de ellos es que en los libros de texto de química organometálica³⁶ y catálisis homogénea hacen referencia de forma esporádica al uso de compuestos donadores de nitrógeno, pero no se ha hecho algún intento por sistematizar su función, como se ha hecho para el fósforo. Esto en parte se debe a que los donadores de nitrógeno son los ligantes que tienen el efecto *trans* más débil (por lo que su reactividad en sistemas catalíticos es baja). Sin embargo, generalmente, con el propósito de tener velocidades de reacción razonables en el caso de ligantes conteniendo nitrógeno, uno debe escoger a centros metálicos débiles y encontrar una forma de reducir la labilidad del enlace metal-nitrógeno. Esto se puede lograr al emplear ligantes polidentados de estructura rígida diseñados de forma tal que se acomoden al tamaño del centro metálico. La baja labilidad de sistemas quelantes ha sido ampliamente demostrada en compuestos de coordinación³⁷. En un estudio reciente, Chuit *et al.*³⁸ encontró un ligante bidentado (tris(8-dimetilamino-1-naftil)fosfina) el cual demostró ser un sistema rígido (además de contener un enlace de coordinación intramolecular) tal como lo demuestran los estudios de resonancia magnética nuclear.

Tabla I.1: Compuestos orgánicos conteniendo antimonio y un segundo donador.

 R = Me [19,20] R = Ph [21]	 [21]	 [21,22]
 R = Me [19] R = Ph [21]	 n = 0-2 [21]	 [23]
 [24]	$\text{MeS}(\text{CH}_2)_3\text{SbMe}_2$ $\text{S}\{(\text{CH}_2)_3\text{SbPh}_2\}_2$ [21]	 [19,20]
 n = 0-2 [20,25]	$\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SbR}_2$ $\text{N}\{(\text{CH}_2)_3\text{SbR}_2\}_3$ R = Me, Ph [25]	$\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SbR}_2)_2$ R = Me, Ph [25]
 R = Me [19] R = Ph [26]	 R = Me [19,27] R = Ph [26]	$\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{SbPh}_2$ [28]
 [29]	 [30]	 [31,32]
 E = P, As [33]	$\text{Sb}\{(\text{CH}_2)_3\text{AsMe}_2\}_3$ [34]	$\text{R}_2\text{Sb}(\text{CH}_2)_2\text{E}(\text{CH}_2)_2\text{E}(\text{CH}_2)_2\text{SbR}_2$ E: NMe, S R: Ph, Me $\text{Me}_2\text{Sb}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{SbMe}_2$ [35]

En el caso de las estibinas, son pocos los ejemplos de ligantes conteniendo un átomo de nitrógeno por lo que es importante continuar con el estudio de este tipo de ligantes y encontrar uno que brinde la suficiente rigidez para disminuir la labilización del enlace metal- nitrógeno.

Por último, el tipo de grupos funcionales conteniendo nitrógeno es más amplio que para cualquier otro átomo, por lo que un ligante estibínico conteniendo nitrógeno como segundo átomo donador de electrones nos da la oportunidad de modificar las características del ligante estibínico en disolución. Por ejemplo, puede obtenerse un ligante estibínico soluble en agua gracias a la presencia de una amina cuaternaria, el cual se coordine a un centro metálico y pueda obtenerse de esta forma un complejo metálico soluble en agua útil en sistemas catalíticos. El desarrollo de ligantes solubles en fase acuosa ha permitido el desarrollo de la catálisis organometálica en fase acuosa³⁹, pero la falta de compuestos orgánicos solubles en agua, además de la sensibilidad al agua de algunos reactivos o intermediarios de reacción, ha dificultado el uso de este tipo de catálisis en muchas reacciones. Aún así, se tienen muchos ejemplos³⁹ de fosfinas solubles en agua (uno de ellos se muestra en el esquema 1.1) que se han aplicado en procesos catalíticos, pero en el caso de las estibinas solubles en agua los resultados son pocos y muy recientes⁴⁰.



Esquema 1.1: AMPHOS³⁹

Todo lo anterior ha motivado la síntesis de ligantes estibínicos conteniendo a un átomo de nitrógeno como segundo donador de electrones en este trabajo de tesis. De esta manera, se espera obtener ligantes estibínicos utilizando la N,N-dimetilbencilamina y la (S)-N,N-dimetil-1-fenilamina como grupos orgánicos y sintetizar las sales de amonio de las mismas las cuales probablemente sean hidrosolubles. Finalmente, con el fin de observar la forma de complejación de las estibinas sintetizadas, se espera obtener un complejo de un metal de transición de cualquiera de los ligantes estibínicos sintetizados en donde todos los átomos de nitrógeno y/o el átomo de antimonio presentes se coordinen al centro metálico.

II. QUÍMICA DEL ANTIMONIO

2.1 Tendencias generales de los elementos del grupo 15

El grupo 15 de la tabla periódica constituye la tercera columna del bloque p y comprende a los elementos nitrógeno, fósforo, arsénico, antimonio y bismuto (algunas veces referidos como pnictógenos ó pnictidos). Para todos esos elementos, la configuración electrónica del estado basal es, de forma general, ns^2np^3 y sus estados de oxidación comunes son -3, 0, +3 y +5. Para los elementos más pesados es muy raro encontrar otros estados de oxidación, al menos en compuestos moleculares.

A pesar de estar en el mismo grupo, las propiedades de los elementos varían considerablemente al descender en el grupo. Así, mientras el nitrógeno y el fósforo son típicos no metales, el arsénico y el antimonio son descritos más como metaloides o semi-metales. Por otra parte, los ángulos de enlace decrecen conforme se descende en el grupo, fenómeno que es discutido basándose en el efecto del par inerte⁴¹. El par de electrones s se encuentra menos disponible al descender en el grupo, por lo tanto, los enlaces que se forman ocurren principalmente a través de orbitales p , con el resultado de que los ángulos de enlace se acercan más a 90°. Por lo anterior, el grupo 15 muestra diferentes tipos de Química: desde la no metálica hasta la semi-metálica.

Otra importante tendencia que tiene este grupo de elementos es la disminución en la energía de enlace conforme se descende en el grupo (en la tabla 2.1 se muestran algunos datos referentes al enlace con el átomo de carbono) debido al incremento de tamaño de los átomos y al correspondiente bajo traslapamiento entre los orbitales los cuales son de mayor tamaño. Esto produce que los enlaces sean más débiles.

Tabla 2.1: Energías de enlace (kJ/mol) y longitudes de enlace (en paréntesis, Å) para los elementos del grupo 15 (E).

Enlace	N	P	As	Sb	Bi
E-C	305(1.47)	264(1.84)	200(1.98)	215(2.20)	143(2.30)

Por último, es importante hablar de las tendencias en la basicidad y acidez que el grupo 15 tiene. Generalmente, se habla más de la acidez en los elementos de este grupo cuando tienen un estado de oxidación de +5, debido a que estos elementos en el estado de oxidación +3 muestran su par de electrones libre por lo que se espera que muestren un comportamiento básico. Pero, cuando los elementos del grupo 15 con estado de oxidación +3 se encuentran enlazados a grupos o elementos electronegativos se puede presentar un comportamiento claramente ácido. Este es el caso de los trihalogenuros y fenildihalogenuros de estos elementos. La explicación a este fenómeno se ha discutido⁴¹ y ha dado por resultado dos teorías. En una de ellas, la expansión de la esfera de coordinación se atribuye a la presencia de los orbitales *d* (en los elementos más pesados del grupo 15), pero se han realizado cálculos⁴² los cuales han demostrado que dichos orbitales son probablemente de muy alta energía, lo que da como resultado que no participen en la formación del enlace. Un modelo alternativo centra su explicación en la disponibilidad de orbitales E-X σ^* y a pesar de que existen algunos cálculos que apoyan lo anterior, el modelo es de uso cualitativo. Si se considera que el resultado de la interacción entre E y X (donde X es el más electronegativo) produce dos orbitales moleculares σ , el orbital molecular σ estará polarizado hacia X, debido a que es el orbital de menor energía, y el orbital de antienlace σ^* estará polarizado hacia el elemento menos electronegativo (E) con la posibilidad de que, si éste orbital σ^* tiene muy baja energía, σ^* puede actuar como un orbital aceptor de electrones de un determinado átomo donador.

2.2 Características físicas y químicas del antimonio

Los compuestos de antimonio (Sb) fueron conocidos desde la antigüedad⁴³. Plinio (50 A.C.) le dió el nombre de stibium (latín) y algunos escritos atribuyen a Jabir (800A.C.) el haber usado el nombre de antimonium (griego, *anti+monos*= no solo).

El antimonio elemental reacciona en forma vigorosa con el cloro (Cl_2) y más lentamente con bromo (Br_2) e yodo (I_2) para dar los correspondientes trihalogenuros, SbX_3 . Dentro de los halogenuros de antimonio, el tricloruro de antimonio, SbCl_3 , es el reactivo de antimonio que se emplea en este trabajo de tesis. Tiene una estructura molecular piramidal (Sb-Cl 2.33Å) con un ángulo de enlace de $99.5 \pm 1.5^\circ$ en fase vapor y 95.2° en el estado sólido. Arriba de su punto de fusión, el SbCl_3 puede ser utilizado como un disolvente no acuoso⁴⁴, particularmente para reacciones de transferencia de cloruros. Sin embargo, su autoionización para dar SbCl_2^+ y SbCl_4^- es muy lenta. Finalmente, el tricloruro de antimonio es fácilmente hidrolizado por el agua. La naturaleza anfotérica del antimonio se observa cuando éste reacciona con hidróxido de sodio para producir antimonato(III) de sodio. Además, en contacto con aluminio y un electrolito, puede actuar como un metal y formar una pila galvánica. Esto es lo que causa la corrosión que se observa cuando se encuentra en contacto el antimonio o materiales que contienen antimonio con aluminio⁴⁵.

La configuración electrónica del estado basal del antimonio es $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^3$, teniendo un electrón desapareado en cada uno de los orbitales *p*. Ambos estados de oxidación +3 y +5 son estables en el antimonio. El antimonio(III) es anfotérico mientras que el antimonio(V) es claramente ácido. Algunos compuestos con un aparente estado de oxidación del antimonio de +4, como Sb_2O_4 y SbBr_6^{2-} , son compuestos diamagnéticos que contienen cantidades iguales de antimonio(III) y antimonio(V). Aún considerando lo anterior, existen algunos casos en los que los compuestos de antimonio presentan estados de oxidación diferentes a los comunes (III y V). Por ejemplo, existen dos aniones de antimonio $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sb}]^-$ y $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sb-Sb-Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^-$ ⁴⁶ que se encuentran solvatados por THF y cuyos estados de oxidación difieren de los anteriores.

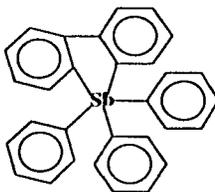
En las tablas siguientes⁴⁷ se muestran algunos datos sobresalientes del antimonio:

Propiedades Químicas del Antimonio	
Número atómico	51
Masa atómica relativa (¹² C=12.0000)	121.75
Radio covalente	1.41 Å
Radios iónicos	0.89 Å y 0.62 Å para Sb ^{III} y Sb ^V
Radio atómico	1.82 Å
Radio de van der Waals	2.20 Å
Electronegatividad	2.05 (Pauling) y 1.82 (Alfred-Rochow)

Isótopo	Masa atómica	Abundancia natural (%)	Vida media (T _{1/2})	Spin nuclear I
¹²¹ Sb	120.9039	57.3	Estable	5/2
¹²³ Sb	122.9042	42.7	Estable	7/2

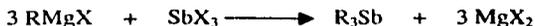
Energías de ionización de Sb (kJ/mol)			
M → M ⁺	833.7	M ³⁺ → M ⁴⁺	4260
M ⁺ → M ²⁺	1794	M ⁴⁺ → M ⁵⁺	5400
M ²⁺ → M ³⁺	2443	M ⁵⁺ → M ⁶⁺	10400
Afinidad electrónica (M _(g) → M ⁻ _(g)): 101 kJ/mol			

Finalmente, el número de coordinación del antimonio es variable, siendo seis el número de coordinación que se encuentra de forma más frecuente. La teoría predice que los compuestos de antimonio +3 tienen enlaces a través de los orbitales sp³ híbridos del antimonio. De hecho, los compuestos tricoordinados de Sb^{III} tienen ángulos de enlace variables, normalmente >90°, indicando la existencia de un par de electrones estereoquímicamente activo en el átomo de antimonio. Los compuestos de antimonio +5 generalmente utilizan orbitales sp³d híbridos, los cuales dan por resultado una geometría de bipirámide trigonal en complejos pentacoordinados (esquema 2.1).

Esquema 2.1⁴⁸

2.3 Métodos de síntesis de estibinas terciarias

El método más utilizado para sintetizar muchas estibinas terciarias ha sido la reacción de metátesis empleando reactivos de Grignard con trihalogenuros de antimonio, como se muestra en la siguiente ecuación:



donde R incluye grupos alquilo con uno a diez átomos de carbono, grupos alquilo sustituidos tales como $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2$ y grupos arilo (empleando SbCl_3 y grupos R muy voluminosos, se pueden producir mezclas de R_3Sb y $\text{R}_{3-x}\text{SbCl}_x$, por lo que en este caso las reacciones se realizan con exceso del Grignard bajo calentamiento a reflujo prolongado). Para la mayor parte de las reacciones, los rendimientos se encuentran en el intervalo de 20-90%. De igual forma, los reactivos de organolitio y organosodio reaccionan con trihalogenuros de antimonio (reacciones tipo metátesis) para producir estibinas terciarias, normalmente en muy buenos rendimientos. Todas estas reacciones de metátesis se llevan a cabo debido a que el antimonio es menos electropositivo que el metal del reactivo organometálico. Es decir, la fuerza motriz de este tipo de reacciones es la formación de la sal (halogenuros de magnesio, litio o sodio). La preparación de los compuestos de organolitio deseados se realiza empleando un compuesto organolitiado (generalmente, $n\text{-BuLi}$) y el sustrato precursor del compuesto organolitiado deseado, de acuerdo a la siguiente reacción:



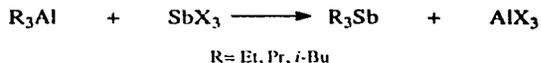
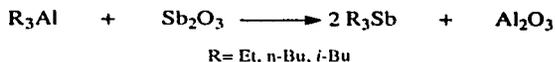
Puede decirse que la reacción se realiza entre un ácido y la sal de un ácido débil. A este tipo de reacciones se les da el nombre de "metalaciones". Estas son reacciones en las cuales se generan carbaniones por sustracción de un protón por medio del uso de una base fuerte, tal como el n-BuLi. A continuación, se muestra una tabla de pK_a de varios hidrocarburos:

Compuesto	pK_a	Compuesto	pK_a
Fluoradeno	11	Etileno	36.5
Ciclopentadieno	15	Benceno	37
Fenilacetileno	18.5	Cumeno (posición α)	37
Fluoreno	22.9	Ciclopropano	39
Acetileno	25	Metano	40
1,3,3-trifenilpropeno	26.5	Etano	42
Trifenilmetano	32.3	Ciclobutano	43
Tolueno (posición α)	35	Neopentano	44
Propeno (posición α)	35.5	Ciclopentano	44

A partir de los datos de la tabla anterior, se puede entender que compuestos como el etililitio y el fenililitio pueden utilizarse para la reacción de metalación del trifenilmetano. Sin embargo, cuando hay una menor diferencia entre los valores de pK_a de los dos hidrocarburos y cuando algunos sustituyentes están presentes, tales predicciones muestran algunas anomalías. En general, se puede decir que compuestos alquil o aril litiados pueden ser utilizados en una reacción de metalación de hidrocarburos que puedan acomodar mejor una carga parcial negativa en un átomo de carbono, ya sea por deslocalización o por otros factores. Ello no indica que la reacción de metalación vaya a realizarse rápidamente. Por ejemplo, a pesar de que el benceno es más ácido que un alcano y puede distribuir mejor una carga negativa, es atacado por el n-butillitio en éter dietílico de forma muy lenta y con un rendimiento⁴⁹ bajo. Sin embargo, se pueden utilizar algunos reactivos donadores de

electrones como TMEDA (tetrametiletilendiamina) y obtenerse buenos rendimientos de forma rápida⁵⁰.

Se han reportado un número importante de otras reacciones como rutas sintéticas para la obtención de estibinas terciarias. Compuestos de trialquilaluminio reaccionan con trióxido de antimonio⁵¹, halogenuros⁵² y aminoestibinas⁵³ para producirlas, de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



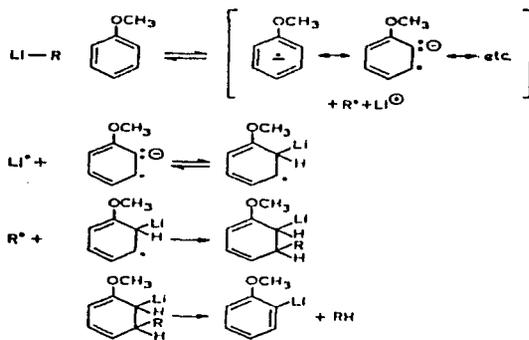
2.3.1 Metalación de compuestos aromáticos sustituidos

A partir de la obtención de resultados positivos en la reacción de metalación de benceno con n-BuLi, se puede predecir que grupos electro-atradores facilitarían la metalación del anillo de benceno y que sustituyentes electro-donadores harán lo contrario. Pero, lo anterior, contradice el hecho de que en el anisol puede realizarse la reacción de metalación con n-BuLi de forma exitosa (ver tabla 2.2). Por lo tanto, se puede decir que el tipo de sustituyente presente en el anillo de benceno no afecta la reacción de metalación.

Tabla 2.2: Metalaciones realizadas en el benceno con distintos sustituyentes.

Sustituyente	Reactivo para la metalación (disolvente)	Posición de la metalación (proporción de la metalación %)	Referencia
CF ₃	n-BuLi (Et ₂ O)	<i>o</i> (83), <i>m</i> (16), <i>p</i> (<1)	54
C ₆ H ₅	n-BuLi (Et ₂ O, hexano)	<i>o</i> (73), <i>m</i> (26), <i>p</i> (1)	55
NH ₂	n-BuLi (Et ₂ O)	<i>o</i>	56
N(CH ₃) ₂	n-BuLi (Hexano)	<i>o</i>	57
CH ₂ N(CH ₃) ₂	n-BuLi (Et ₂ O)	<i>o</i>	58
CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	n-BuLi (Et ₂ O)	<i>o</i>	59
CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	n-BuLi (Et ₂ O)	α	58
C(CH ₃) ₂ N(CH ₃) ₂	n-BuLi (Et ₂ O)	<i>o</i>	60
CONHR	n-BuLi (THF)	<i>o</i>	61
OCH ₃	n-BuLi (Et ₂ O)	<i>o</i>	55
OC(CH ₃) ₃	n-BuLi (Ciclohexano)	<i>o</i>	62
SO ₂ C ₆ H ₅	n-BuLi (Et ₂ O)	<i>o</i>	63

Por otra parte, la característica en común que tienen todos los ejemplos mostrados en la tabla 2.2 es que la metalación se realiza en la posición *orto* al sustituyente sin importar si el sustituyente es electro-atractor, electro-donador o muy voluminoso. Actualmente, existen varias hipótesis que tratan de explicar dicho fenómeno, pero una⁶² de las más aceptadas indica que el mecanismo involucra la transferencia de un electrón al sustrato, formando un radical aniónico intermediario. Este mecanismo ha sido propuesto con base a la observación de que algunos compuestos organolitados pueden ser formados por medio de una reacción de radicales aniónicos con fenoxi-derivados⁶⁴. A continuación, se presenta el mecanismo mencionado:



2.4 Características comparativas entre las alquil y las arilestibinas

Las estibinas terciarias son líquidos o sólidos volátiles cuya volatilidad disminuye con el incremento en el tamaño del grupo alquilo o arilo. Las trialquilestibinas son sensibles al aire, siendo espontáneamente flamables al aire aquellas con los grupos alquilo más pequeños. Las triarilestibinas, por otra parte, son estables en presencia de aire. Ambos compuestos (alquil y aril) son estables en agua, pero se hidrolizan en soluciones ácidas o básicas. Las alquilestibinas son agentes reductores fuertes, como se ha visto en las reacciones de $(CH_3)_3Sb$ con PCl_3 , PCl_5 , $SbCl_3$ y $SbCl_5$ a temperatura ambiente ó a $0^\circ C$ para formar los elementos y $(CH_3)_3SbCl_2$ ⁶⁵, y con sales de Au, Ag y Hg para dar los metales⁶⁶. Las reacciones de $(CH_3)_3Sb$ y Et_3Sb con halogenuros de alquilo, principalmente yoduros, han producido halogenuros de estibonio. En las arilestibinas no se observan reacciones de cuaternización similares. Ambas, alquil y arilestibinas actúan como bases de Lewis y forman un gran número de complejos con halogenuros de metales del grupo principal y de transición y organometálicos^{13,67}. Aún así, el número de complejos de estibinas reportados es mucho menor que el número de complejos reportados con fosfinas terciarias y los ejemplos de complejos con metales de transición del primer periodo (teniendo orbitales $3d$) son aún más escasos.

2.5 Química de coordinación de ligantes estibínicos

El número relativamente bajo de complejos de metales de transición con estibinas (en comparación con las fosfinas) se debe principalmente a que las estibinas terciarias son bases de Lewis relativamente blandas por lo que es difícil que se coordinen a metales de transición con altos estados de oxidación (y, por lo tanto, centros metálicos muy ácidos). Por lo tanto, la mayoría de los ejemplos de complejos con estibinas contienen los elementos de transición de mayor tamaño en bajos estados de oxidación, es decir, los metales de transición de los últimos periodos (considerados metales blandos). Los complejos formados por estos metales de transición tienen configuraciones electrónicas que son características de la presencia de un campo fuerte y tienen bajo spin. Por lo tanto, todo esto hace pensar que las estibinas, al preferir complejarse con centros metálicos del segundo y tercer periodo, son ligantes de campo fuerte. Así, los complejos de níquel se encuentran limitados a los estados de oxidación cero y +1. Conteniendo Ni(0), existen complejos amarillos sensibles al aire como $\text{Ni}(\text{R}_3\text{Sb})_4$ ($\text{R}=\text{Ph}$, $p\text{-MeC}_6\text{H}_4$, $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$)⁶⁸ y, conteniendo Ni(I), Gomez *et al.*^{69,70} obtuvo una serie de complejos $(\text{Ni}(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{X}$, $[\text{Ni}(\text{Ph}_3\text{Sb})_4]\text{BPh}_4$ y $[\text{R}_4\text{N}][\text{Ni}(\text{Ph}_3\text{Sb})_2\text{X}_2]$) al reducir NiX_2 ($\text{X}=\text{Cl}$, Br ó I) con borohidruro de sodio en presencia de trifenilestibina.

Las interacciones entre los ligantes estibínicos y los metales de transición han sido estudiadas muy recientemente. En 1997, Wendt *et al.*⁷¹ realizó estudios cinéticos de las reacciones entre el *trans*- $[\text{PtI}_3(\text{PPh}_3)]^-$ y el *trans*- $[\text{PtI}_3(\text{SbPh}_3)]^-$ con piridina, 2- y 4-metilpiridina. Los datos cinéticos indicaron que el efecto *trans* de SbPh_3 es mucho mayor que el de PPh_3 por lo que, en las reacciones estudiadas, la sustitución en los complejos con SbPh_3 se realizó de forma más rápida que en los complejos análogos conteniendo PPh_3 . Por otra parte, la obtención de cristales de los aniones mencionados fue importante para explicar este fenómeno. Dichos cristales fueron los primeros reportados para complejos de platino (+II) conteniendo estibinas y con una geometría plana cuadrada. En ellos se encontró que la distancia del enlace Pt-I *trans* al pnictógeno fue un poco menor en el caso de *trans*- $[\text{PtI}_3(\text{SbPh}_3)]^-$, lo cual indica que la influencia *trans* de SbPh_3 es ligeramente menor que la mostrada por PPh_3 y, por lo tanto, es un donador σ más débil. Como ya se mencionó anteriormente, el mayor tamaño de los orbitales del átomo de antimonio hace que

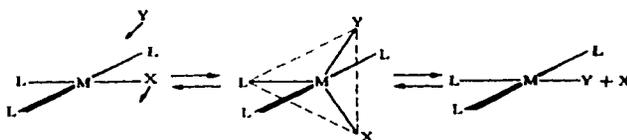
se observe un menor traslapamiento entre ellos y los orbitales del metal de transición en comparación con el fósforo, por lo que el antimonio se convierte en un débil donador σ pero se descubre su característica de ser un buen aceptor π . Antes de continuar, es importante distinguir entre los términos influencia *trans* y efecto *trans*.

La influencia *trans* es una medida de la capacidad que tiene un ligante de debilitar la habilidad de coordinación del ligante *trans* al mismo y está relacionado solamente con el estado basal del complejo. Por lo tanto, la labilización del estado basal se encuentra directamente relacionado con una alta influencia *trans* y, así, es una medida de las propiedades de enlace σ de un ligante. El criterio más aceptado para la cuantificación de la influencia *trans* de ligantes es la comparación de las distancias de enlace (entre los ligantes y el centro metálico) obtenidas de una serie de estructuras cristalográficas relacionadas.

El efecto *trans* es definido como la habilidad que tienen ciertos ligantes para labilizar la sustitución del ligante *trans* al mismo y se encuentra relacionado con la reactividad de un complejo por lo que es a la vez un efecto cinético dependiente de la diferencia de energía entre el estado basal y el estado de transición de una determinada reacción. Un efecto *trans* alto puede ser atribuido a la labilización del estado basal (los ligantes que muestran un alto efecto *trans* debido a sus propiedades de enlace σ muestran una influencia *trans* alta, en el caso de ligantes que son buenos donadores σ como H^- y CH_3^-) o a la estabilización del estado de transición por deslocalización de carga cuando se tienen ligantes que son buenos aceptores π .

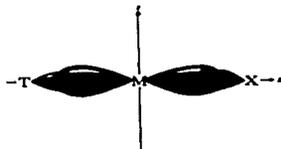
2.5.1 Efecto *trans* debido a donadores σ e influencia *trans*⁹⁴

Debido a que el efecto *trans* es cinético, su determinación se realiza mediante estudios del mismo tipo. La geometría de los complejos más utilizados para estos estudios es plana cuadrada. En estos complejos, podemos considerar una reacción de sustitución en donde la geometría de bipirámide trigonal puede proponerse para el estado de transición ya que este arreglo minimiza las repulsiones que pudieran existir entre los cinco ligantes (esquema 2.2).



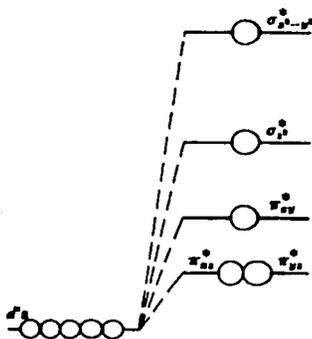
Esquema 2.2: Mecanismo de una reacción de sustitución para un complejo plano cuadrado vía un intermediario con geometría de bipirámide trigonal.

En el estado basal (antes de iniciar la reacción), de los cuatro orbitales de valencia metálicos relacionados con un enlace σ fuerte en un complejo plano cuadrado, sólo los orbitales p tienen propiedades direccionales *trans*. Es decir, el grupo *trans* y el grupo saliente deben compartir el mismo orbital p (y promediar $\frac{1}{2}$ del orbital p por cada ligante) como se muestra en el esquema 2.3.



Esquema 2.3: Enlace del grupo *trans* (T) y del grupo saliente (X) con un orbital p_x .

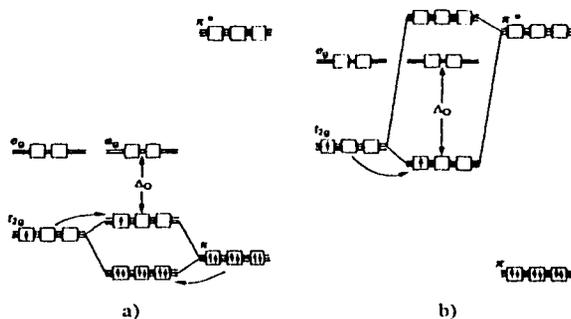
Cuando se tienen ligantes que son buenos donadores σ , éstos tienen una interacción particularmente fuerte con el orbital p (ocupando más de $\frac{1}{2}p$) y el enlace del grupo saliente *trans* puede llegar a debilitarse (observándose una mayor distancia de enlace en la estructura cristalográfica) en el estado basal, lo cual disminuye la diferencia de energía entre éste estado y el estado de transición y la reacción de sustitución se realiza de forma rápida. Es así como se observa una influencia *trans* que es la responsable del efecto cinético *trans* de un ligante donador sigma.



Esquema 2.5: Orbitales moleculares de antienlace derivados de los orbitales de valencia del metal.

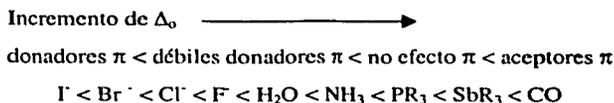
Así, el estado de transición con geometría de bipirámide trigonal se estabiliza si el grupo *trans* posee orbitales de simetría π vacíos, debido a que la interacción entre estos orbitales y los orbitales llenos π^* del metal deslocaliza el exceso de carga electrónica (agregada al metal central por el ligante que se está uniendo) hacia el ligante *trans* y disminuye la energía del sistema. De esta manera, el ligante *trans* ayuda a acomodar el exceso de carga electrónica. Por lo tanto, al no presentar una influencia *trans* superior al de las fosfinas, las estibinas presentan un efecto *trans* mayor al de las fosfinas debido a que son mejores aceptores π y disminuyen la energía de activación estabilizando el estado de transición. Esta fue la conclusión de Wendt *et al.* en su reporte.

Finalmente, debido a que los orbitales de los ligantes aceptores π se encuentran a un nivel de energía mucho mayor que los orbitales d del metal y los orbitales moleculares formados tienen un mayor carácter d (por lo que tienen una energía ligeramente menor que la de los orbitales d), la diferencia de energía de transición (Δ_0) entre los orbitales se vuelve muy grande haciendo que este tipo de ligantes sea de campo fuerte (esquema 2.6).



Esquema 2.6: Efecto de interacciones $\pi\pi\text{-}d\pi$ en complejos de transición: a) Ligandos que actúan como donadores π disminuyen el valor de Δ_o , b) Ligandos que son buenos aceptores π incrementan el valor de Δ_o por lo que son considerados de campo fuerte.

Con esto se confirma que las estibinas son ligandos de campo fuerte y tienden a formar complejos de bajo espín. De esta manera, la serie espectroquímica puede interpretarse de la siguiente forma:



2.5.3 Complejos relacionados con esta tesis que se encuentran en la literatura

Posterior a los estudios de Wendt *et al.* en 1997, se han obtenido estructuras cristalográficas de complejos de estibinas con Pt(+II) teniendo geometría plana cuadrada en 1998⁷² (*cis*-[PtCl₂(SbPh₃)₂] y *trans*-[PtI₂(SbPh₃)₂]) y en 2000⁷³ (*cis*-[PtBr₂(SbPh₃)₂], *trans*-[PtBr(Ph)(SbPh₃)₂], [NMe₄][PtBr₃(SbPh₃)] y *cis*-[PtBr₂(SbPh₃)(PPh₃)]). Estas estructuras han servido para estudiar la influencia *trans* que producen los ligandos estibínicos, comparándolos con otros ligandos en el mismo tipo de complejos.

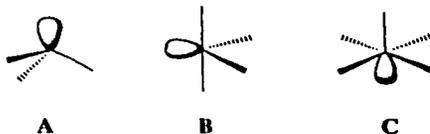
Sharma *et al.*⁷³ estableció que la tendencia de la influencia *trans* en los complejos de Pt(+II) conteniendo estibinas y enlaces Pt-Br era: $\text{P} \geq \text{Sb} > \text{S}$.

Para complejos de tipo $[\text{PtCl}_2(\text{L})_2]$ ($\text{L} = \text{Cl}^-, \text{MeCN}, \text{NH}_3, \text{COD}, \text{SPh}_2, \text{SMe}_2, \text{Me}_2\text{SO}, \text{SbPh}_3, \text{AsPh}_3, \text{PPh}_3$ y PMe_2Ph), la influencia *trans* se ha establecido⁷⁴ de acuerdo con la siguiente serie: $\text{PMe}_2\text{Ph} > \text{PPh}_3 > \text{AsPh}_3 \equiv \text{SbPh}_3 > \text{Me}_2\text{SO} \equiv \text{SMe}_2 \equiv \text{SPh}_2 > \text{NH}_3 \equiv \text{olefinas} > \text{Cl}^- > \text{MeCN}$. Esta serie fue establecida aún a pesar de que la estructura cristalográfica obtenida para $[\text{PtCl}_2(\text{AsPh}_3)_2]$ ⁷⁴ presentaba irregularidades debido al disolvente ocluido en el cristal.

Todavía falta por establecer la relación que guardan los ligantes en complejos de tipo $[\text{PtCl}_2(\text{L-L})]$ conteniendo nitrógeno (como uno de los átomos donadores) y Sb, As ó Bi en base a la influencia *trans*. Escasos ejemplos de complejos de tipo $\text{M}(\text{L-L})\text{X}_2$ ⁷⁵ ($\text{M} = \text{Pd}$ ó Pt ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ó I) fueron obtenidos empleando como ligantes (α -picolil)dimetilestibina, (8-quinolil)dimetilestibina y R,S-(8-quinolil)fenilmetilestibina con halogenuros de paladio(+II) y platino(+II). Estos complejos tienen como átomos donadores el grupo SbNCl_2 .

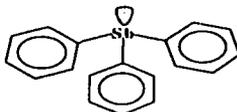
2.6 Química de coordinación del antimonio como átomo central

Los compuestos de antimonio con estado de oxidación +3 tienen estructuras diversas debido al resultado de la presencia de un par de electrones libres que no participa en un enlace. Así, para los números de coordinación tres, cuatro y cinco, las estructuras son, en general, pirámide trigonal (estructura A, esquema 2.7), bipirámide trigonal (estructura B) o pirámide cuadrada (estructura C) como se espera para los sistemas AB_3E , AB_4E y AB_5E (donde A es antimonio, B son los grupos con los cuales se encuentran formando enlaces y E es el par de electrones libre) de acuerdo al Modelo de Repulsión del Par Electrónico de la Capa de Valencia (MRPECV).

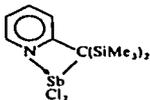


Esquema 2.7

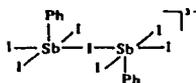
Algunos ejemplos de los números de coordinación mencionados para el antimonio con estado de oxidación +3 se muestran con las siguientes estructuras:



Referencia 76



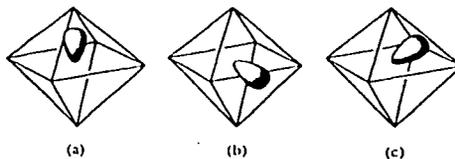
Referencia 77



Referencia 78

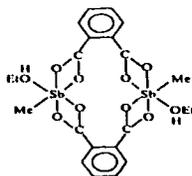
Continuando con los compuestos de antimonio +3, aquellos con número de coordinación de seis, AB_6E , son un poco más problemáticos debido a que todas las estructuras posibles son muy parecidas en energía. En general, las tres estructuras que se encuentran en ese tipo de compuestos son bipirámide pentagonal, octaedro distorsionado y prisma trigonal distorsionado. Para un sistema AB_6E , cualquiera de estas estructuras puede ser adoptada. Sin embargo, la geometría que se encuentra en algunos casos es la octaédrica regular (o casi regular) en la cual el par libre del antimonio es estereoquímicamente inactivo y, en tal caso, se dice que el par libre se encuentra residiendo en un orbital s puro y, por lo tanto, no tiene influencia en la estereoquímica⁷⁹.

Por otra parte, si se quiere considerar el efecto del par de electrones libre en la estereoquímica del compuesto (lo cual también es observado en otros casos), debe partirse de la estructura octaédrica regular y considerarse que el par electrónico puede estar localizado hacia uno de los vértices del octaedro, hacia una de las aristas o hacia una de las caras (esquema 2.8).



Esquema 2.8: Actividad estereoquímica del par libre hacia: a) un vértice; b) una arista; c) una cara del octaedro.

En realidad, la mayoría de las distorsiones de los compuestos de número de coordinación seis entran en alguna de estas categorías. En el esquema 2.9 se muestra un claro ejemplo de un átomo de antimonio con estado de oxidación de +3 y con un número de coordinación de seis. Dicho compuesto es producido mediante una sencilla reacción entre el ácido ftálico y el compuesto $\text{MeSb}(\text{OEt})_2$.

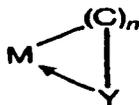


Esquema 2.9⁸⁰

2.6.1 Coordinación intramolecular⁸¹

El término coordinación intramolecular se ha usado para indicar que un átomo donador se encuentra unido a un metal. Además, puede ser descrito como una interacción donador-aceptor.

Los compuestos organometálicos con coordinación intramolecular son, en un sentido general, aquellos que presentan, al menos, un enlace M-C y un átomo o grupo con un par libre de electrones que esté formando un enlace de coordinación intramolecular (es decir, el átomo de carbono y el átomo o grupo donador deben pertenecer a la misma molécula). Esta definición fue propuesta por Bähr⁸².

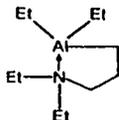


M= metal

Y= átomo o grupo donador

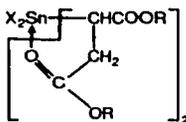
$n \geq 1$

El problema de la anterior definición es que en ella se excluyen compuestos que contienen un metal unido de forma covalente a un átomo distinto al carbono y que sí presentan un enlace de coordinación intramolecular. En 1955, Bähr y Müller reportaron el primer compuesto organometálico (compuesto 1) con coordinación intramolecular conteniendo la estructura de un anillo de cinco miembros.



Compuesto 1

En 1966, Matsuda, Kikkawa y Omac reportaron la estructura del compuesto 2 y propusieron la teoría⁸³ de la estructura del anillo de cinco miembros.



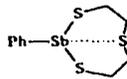
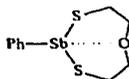
Compuesto 2: R= grupo alquilo

X= halógeno

Dicha teoría establece que: "los compuestos organometálicos con coordinación intramolecular tienden a formar estructuras de anillos de cinco miembros debido a que este tipo de anillo, cuando se compara con anillos de otro número de miembros, puede ser

formado libre de cualquier tensión estérica debido a las distancias y ángulos de enlace entre los miembros del anillo". Los metales unidos a átomos o grupos más electronegativos pueden formar un enlace intramolecular más fuerte ya que tendrá un mayor carácter ácido.

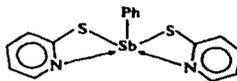
Posteriormente, en 1970 y 1976, fueron publicadas por Prokofev^{84,85} dos revisiones de compuestos con coordinación intramolecular de elementos no-transicionales. Además, Prokofev *et al.* en 1977⁸⁶ realizó una revisión de las aplicaciones de este tipo de compuestos en la síntesis de especies orgánicas inestables como carbenos y arenos. Recientemente, un número importante de compuestos organometálicos con coordinación intramolecular han sido reportados y este tipo de enlace ha sido confirmado por estudios de difracción de rayos X. De hecho, estos estudios son muy recientes debido a que el avance en las técnicas de análisis físicas y fisicoquímicas necesarias para detectar y demostrar la formación de un enlace de coordinación intramolecular se ha dado de forma lenta. Así, podemos encontrar en la literatura pocos compuestos de antimonio con coordinación intramolecular. Algunos ejemplos son los presentados a continuación:



Referencia 87



Referencia 88

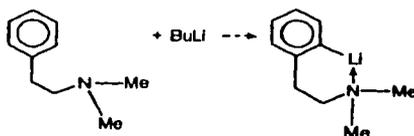


Referencia 89

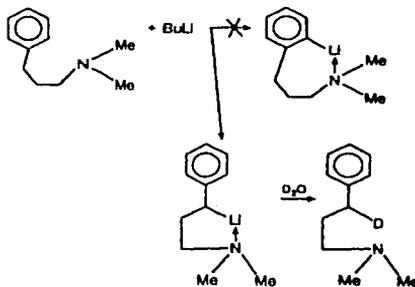
2.6.2 Compuestos organometálicos con coordinación intramolecular conteniendo bencilaminas

En 1963, Hauser y Jones⁵⁸ reportaron la reacción de *n*-BuLi con *N,N*-dimetilbencilamina y con *N,N*-dimetil-2-bromobencilamina. Estos autores asumieron la estructura del compuesto organolitiado obtenido conteniendo un anillo de cinco miembros, en donde el par de electrones libre del nitrógeno interaccionaba con el átomo de litio. Pero

dicha interacción no pudo ser demostrada. Posteriormente, Hauser^{90,93} *et al.* examinó la formación de anillos de cinco miembros en comparación con la formación de anillos de seis o siete miembros. Así, hizo reaccionar *n*-BuLi con *N,N*-dimetil-2-feniletilamina dio como producto un compuesto con un anillo de seis miembros con muy pobre rendimiento.



También, realizó la misma reacción de metalación con *N,N*-dimetil-3-fenilpropilamina dando por resultado la formación de un anillo de cinco miembros en lugar de un anillo de siete miembros, como se esperaba.



Estos estudios demuestran que el anillo de cinco miembros se forma fácilmente, el anillo de seis miembros es difícil de formar y el anillo de siete miembros es prácticamente imposible de obtener.

III. SECCIÓN EXPERIMENTAL

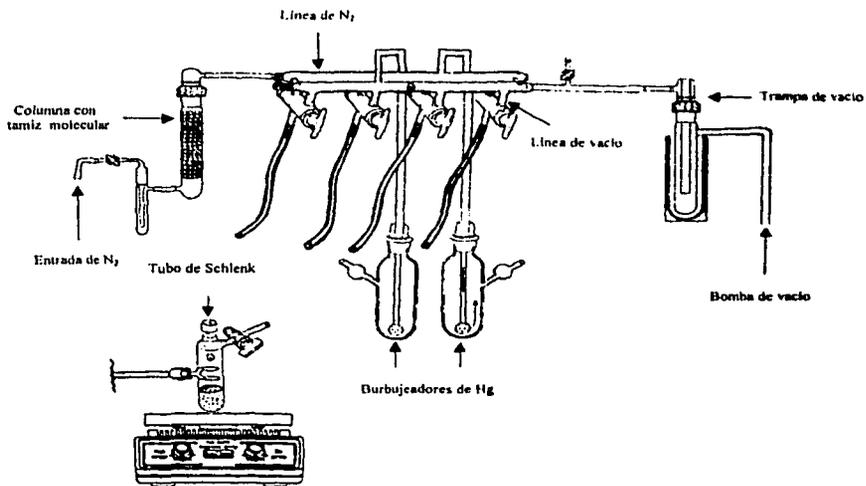
3.1 Línea mixta de vacío-gas inerte⁹⁵

En la preparación de compuestos inorgánicos, orgánicos, organometálicos y bioquímicos sensibles al aire se emplea un equipo de vidrio del cual la atmósfera es excluida por medio del uso de un gas inerte y una bomba de vacío. Las técnicas se han adaptado para la manipulación de soluciones, sólidos y gases que reaccionan en presencia de alguno de los componentes atmosféricos. Uno de los métodos para la buena evacuación del equipo de vidrio y llenado con gas inerte consiste de varios ciclos de evacuación-llenado de gas inerte lo cual evita la necesidad de emplear técnicas de alto vacío. Si f es la fracción de gas remanente después de la primera evacuación del equipo, y si no hay aberturas o fracturas en el equipo de vidrio, n repeticiones del proceso de evacuación-llenado reducirán la fracción de gases atmosféricos:

$$A_f = f^n$$

Un gas inerte puro, generalmente nitrógeno (pero también argón o helio), se requiere para las operaciones de evacuación-llenado. El equipo se llena con un gran volumen del gas o se evacua seguido de un llenado con el gas. Para realizar en una forma eficiente estas operaciones de purgado del equipo de vidrio que se empleará, es importante tener una línea mixta de vacío-gas inerte con varias mangueras gruesas de hule unidas (las cuales nos brindan una mayor libertad de movimiento entre la línea mixta de vacío-gas inerte y el equipo Schlenk, el cual se describe en el siguiente apartado). Además, es necesario que la línea mixta cuente con un burbujeador de mercurio (con el fin de proteger el equipo de vidrio contra presiones excesivas), un burbujeador de aceite mineral (como un indicador visual del flujo del gas inerte), una bomba de vacío mecánica, una trampa de disolventes (en la cual se puede colocar hielo seco o,

preferentemente, nitrógeno líquido) y llaves de paso con dos vías las cuales nos dan la oportunidad de escoger entre gas inerte o vacío en una misma manguera de hule.



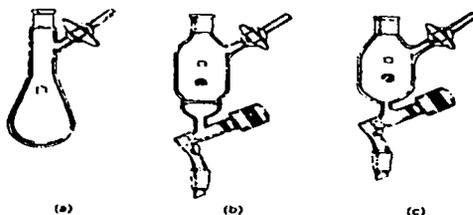
Esquema 3.1: Línea mixta de vacío-gas inerte: la columna con tamiz molecular tiene como fin asegurar que el flujo de nitrógeno se encuentre libre de H_2O .

3.2 Técnica Schlenk

La técnica Schlenk es empleada para la manipulación de sustancias sensibles al aire atmosférico. Para ello, se emplea un tubo Schlenk el cual consiste (originalmente) en un tubo de vidrio largo cerrado por uno de sus extremos, con un brazo con una llave cerca del otro extremo abierto el cual permite que el tubo sea purgado del aire atmosférico y se pueda llenar con un gas inerte.

Para purgar el equipo de vidrio Schlenk es necesario realizar ciclos de evacuación-llenado de gas inerte tal como se describió en la sección anterior. Para ello, el

equipo de vidrio Schlenk se conecta a la línea mixta de vacío-gas inerte empleando las mangueras de hule. Una vez purgado, las operaciones que se pueden realizar con dicho equipo de vidrio son distintas. Por ejemplo, es posible conectar el tubo de Schlenk (con nuestro compuesto sensible a la atmósfera en el interior) a un embudo de adición manteniendo un flujo constante de gas inerte sin que el compuesto sensible reaccione con un componente atmosférico. Es decir, el equipo Schlenk nos permite abrir nuestro sistema de reacción para adicionar otros reactivos o trasvasar un compuesto con un flujo de gas inerte que mantiene los compuestos sensibles aislados de la atmósfera.



Esquema 3.2: Piezas básicas del equipo Schlenk: a) Matraz Schlenk, b) Embudo de filtración y c) Embudo de adición.

3.3 Purificación de Disolventes

Debido a que en la mayoría de los casos el disolvente está presente en el medio de reacción en grandes cantidades en comparación con los reactivos, es necesario evitar que nuestro medio de reacción se contamine ya sea por una impureza del disolvente o bien a reacciones laterales causadas por las mismas. Generalmente, las trazas de agua presentes en los disolventes son las impurezas que afectan en mayor grado sobre todo cuando se trabaja con un sistema que debe estar libre de cualquier componente atmosférico.

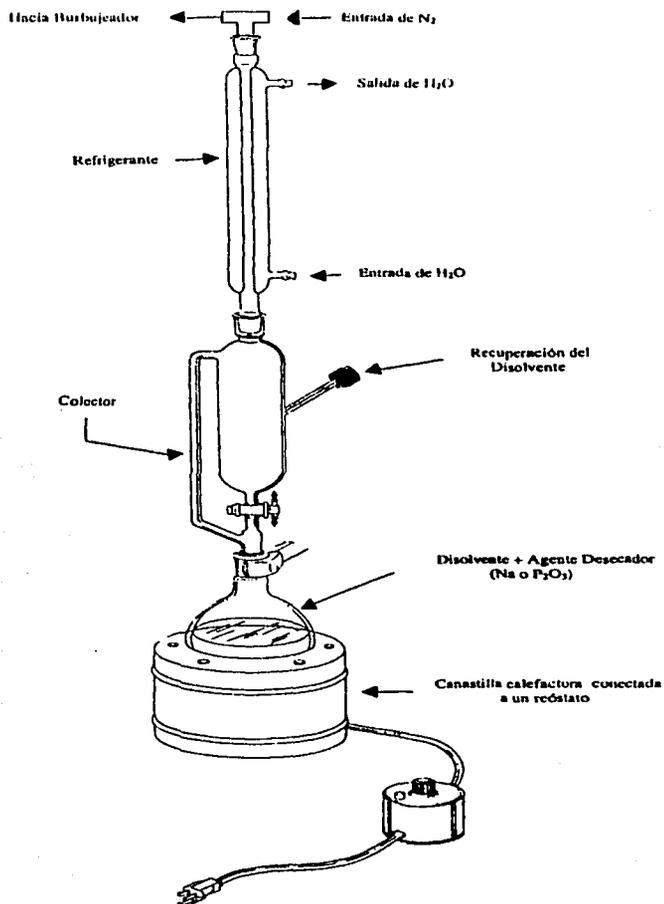
Por lo anterior, en las reacciones donde se empleó éter como disolvente, éste fue secado utilizando una técnica que requiere de sodio metálico y benzofenona. Dicha

técnica, representa una buena relación entre facilidad de uso y seguridad debido a que el uso de otros agentes desecantes (como LiAlH_4 ó Na-K) es más peligroso porque su uso implica un riesgo de explosión. De hecho, no se puede emplear un agente reductor fuerte si se desea secar un disolvente halogenado o un disolvente orgánico que se pueda reducir porque puede presentarse una explosión. En este caso se emplea pentóxido de fósforo como agente desecante.

La técnica consiste en introducir el disolvente (en este caso, éter) a un sistema cerrado previamente evacuado el cual consiste de un matraz de bola, un embudo de adición (el cual sirve para colectar el disolvente seco), un refrigerante y una entrada de nitrógeno. Enseguida se adiciona sodio metálico en forma de hilos (con el fin de que exista una mayor superficie de contacto con el disolvente) y benzofenona (se recomienda 5g/L de disolvente). El matraz se coloca en una canastilla de calentamiento conectada a un réóstato. Después de un tiempo determinado de calentamiento a reflujo, se presenta una coloración azul intensa. Este fenómeno nos indica que el agua y agentes oxidantes que estaban presentes en el disolvente se han extinguido. La primera de las reacciones que se presentan en el secado por medio de esta técnica es entre el sodio metálico y el agua contenida en el disolvente, ya que debido a sus potenciales de óxido-reducción se obtiene como producto el hidróxido de sodio. Una vez que el agua se consume, comienza la reacción entre el exceso de sodio metálico y la benzofenona. Las cetonas aromáticas, particularmente las diarilcetonas como la benzofenona son rápidamente reducidas al anión radical, $[\text{Ar}_2\text{C-O}]^{\cdot-}$.⁹⁶ Es esta especie la que proporciona la coloración azul característica en el disolvente libre de agua.



Esquema 3.3: Reacción entre la benzofenona y el sodio.



Esquema 3.4: Sistema de purificación de disolventes.

3.4 Material empleado

3.4.1 Reactivos utilizados

En la tabla 3.1 se proporciona una lista completa de todos los reactivos utilizados, incluyendo sus especificaciones de compra y algunas propiedades físicas.

Tabla 3.1: Lista de reactivos utilizados.

Compuesto	Especificaciones / Proveedor	Propiedades importantes*
Acetona	HPLC, J.T. Baker.	d = 0.791, p. eb. = 56°C
Diclorometano	HPLC, Burdick and Jackson.	d = 1.325, p. eb. = 40°C
Éter etílico [#]	Grado Técnico.	d = 0.715, p. eb. = 34°C
Metanol	HPLC, J.T. Baker.	d = 0.791, p. eb. = 64°C
Cloroformo- <i>d</i> ₁ [#]	99.8% deuterado, Aldrich Chem. Co.	d = 1.500, p. eb. = 60.9°C
Tricloruro de antimonio	99.999%, Aldrich Chem. Co.	M = 228.11
n-Butillitio	Solución 2.5M en hexano, Aldrich Chem. Co.	d = 0.693, M = 64.06
Iodometano	99.5%, Aldrich Chem. Co.	d = 2.280, M = 141.94
Metanol- <i>d</i> ₄ [#]	99.8%, Aldrich Chem. Co.	d = 0.888, p. eb. = 65.4°C
N,N-dimetilbencilamina	99%, Aldrich Chem. Co.	d = 0.900, p. eb. = 183-184°C
(S)-(-)-N,N-dimetil-1-fenetilamina	97%, Aldrich Chem. Co.	d = 0.899, p. eb. = 81°C
Tetracloroplatinato(II) de potasio	99.9%, Strem Chemicals, Inc.	d = 3.38, M = 415.11
Silica gel 60	0.2-0.5mm, Merck & Co.	

* Propiedades a condiciones normales de temperatura y presión; densidad (d) en g/mL y masa molar (M) en g/mol. # Disolvente secado sobre sodio metálico antes de su uso. % Disolventes deuterados para Resonancia Magnética Nuclear. HPLC: Disolvente para cromatografía de líquidos, al menos 99.8-99.9% de pureza. El hielo seco (CO_{2(s)}), el hielo de agua, el agua destilada y el sulfato de sodio anhidro usados fueron obtenidos del almacén del I.Q. UNAM. El nitrógeno (N₂, 99.995%) utilizado se obtuvo de AGA Gas y se secó sobre malla molecular.

3.4.2 Instrumentación

La caracterización de todos los compuestos se realizó por distintos métodos fisicoquímicos convencionales.

Los puntos de fusión se determinaron mediante la técnica capilar en un MEL-TEMP II Fisher conectado a un termómetro Fluke 51 II Thermometer con termopar y no están corregidos.

Los espectros de masas se realizaron en un espectrómetro JEOL JMS-AX505 HA a 70eV por el método de impacto electrónico (IE) para pesos moleculares menores a 600. Para pesos moleculares mayores a 600, se utilizó un espectrómetro JEOL de alta resolución modelo JMS-SX102A mediante el método de FAB+ (bombardeo atómico rápido positivo).

Los espectros de absorción en infrarrojo (IR) se obtuvieron en un espectrofotómetro marca Nicolet FTIR modelo MAGNA 750, realizándose con pastillas de KBr para cada uno de los compuestos sintetizados. Las posiciones de las bandas están dadas en cm^{-1} . Además, se obtuvieron espectros de infrarrojo lejano. Para esto se utilizó un equipo Nicolet 740 FT-IR Spectrometer. La técnica utilizada fue la de hacer pastillas en polietileno. Los espectros se obtuvieron bajo flujo constante de nitrógeno seco.

Todos los compuestos fueron analizados por espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) en distintos disolventes deuterados como son cloroformo- d_1 y metanol- d_4 . Las técnicas empleadas fueron mononucleares: RMN- ^1H , RMN- ^{13}C ; y multinucleares o de correlación: COSY y HETCOR. Los espectros se corrieron en un equipo JEOL ECLIPSE 300 (^1H : 300.5311 MHz; ^{13}C : 75.5757).

Las medidas de conductividad de las sales de amonio de las estibinas se obtuvieron con un Conductímetro Metrohm 644 y utilizando una celda calibrada con $k_c = 1\text{cm}^{-1}$. Las disoluciones se prepararon aproximadamente 1×10^{-3} M en metanol (aunque se realizaron algunas repeticiones a concentraciones distintas con el fin de llegar a una conclusión correcta). Experimentalmente se mide la conductividad (L) de la disolución, cuyas unidades son Siemens (S). Siendo L una propiedad extensiva, para fines comparativos se utiliza una propiedad distinta e intensiva denominada conductancia

molar equivalente del electrolito (Λ). La conductancia molar equivalente se relaciona con la conductividad mediante la fórmula:

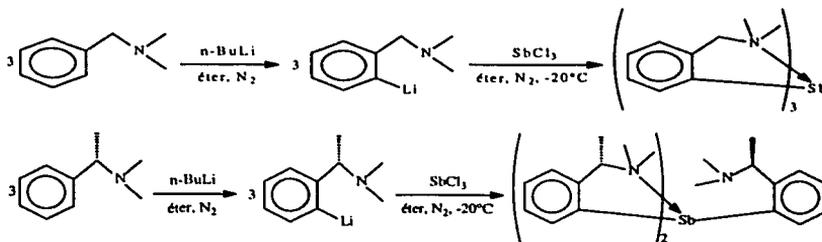
$$\Lambda = 1000 Lk_c / C$$

donde k_c es la constante de celda utilizada en cm^{-1} , C es la concentración molar (mol dm^{-3}) del compuesto en estudio, la cantidad 1000 es un factor de conversión entre decímetros y centímetros cúbicos y las unidades de Λ son $\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$.

Con todos los compuestos sintetizados se obtuvieron monocristales de buen tamaño por lo que se empleó la difracción de rayos-X de monocristal. Para ello se utilizó un Difractómetro Siemens P4/PC y se usó el método directo. El sistema de colección de datos usado es el xscans ver. 2.1 (Siemens 1994). Las longitudes de onda de trabajo fueron $\text{Mo K}\alpha$ (0.7107\AA) y $\text{Cu K}\alpha$ (1.5418\AA).

3.5 Síntesis de los compuestos

a) Síntesis de tris(*o*-N,N-dimetilbencilamino)estibina y tris(*o*-(*S*)-N,N-dimetil-1-fenetilamino)estibina

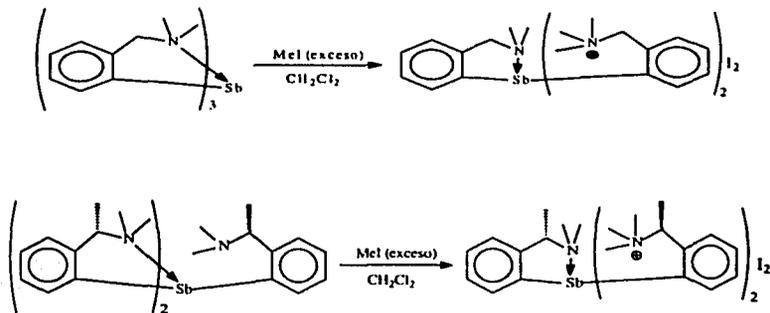


En un matraz Schlenk previamente evacuado y con flujo constante de nitrógeno, son vertidos 20mL de éter anhidro y la amina (5mL (33.3mmol) de N,N-

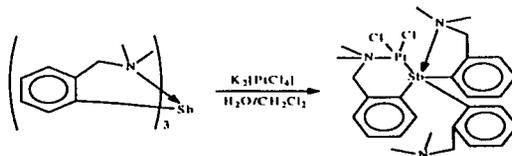
dimetilbencilamina; 3mL (18.1mmol) de (S)-N,N-dimetil-1-fenilamina). La mezcla es agitada para homogeneizar la disolución. Posteriormente se coloca un embudo de adición al matraz Schlenk manteniendo constante el flujo de nitrógeno y se vierte, en el embudo de adición, 15ml de éter y n-BuLi 2.5M en hexano (13.3mL (33.3mmol) en el caso de N,N-dimetilbencilamina; 7.3mL (18.3mmol) en el caso de (S)-N,N-dimetil-1-fenilamina). La adición de la solución de n-BuLi se realiza gota a gota. Se retira el embudo de adición y el sistema se cierra y se deja agitando durante 24 horas.

Después de la agitación, el matraz Schlenk se coloca en un baño de hielo seco para realizar los siguientes pasos. Enseguida, se coloca nuevamente el embudo de adición en el matraz Schlenk y se vierte en él una solución de SbCl_3 (2.53g (11.1mmol) de SbCl_3 en 15ml de éter para el caso de N,N-dimetilbencilamina; 1.37g (6.02mmol) de SbCl_3 en 15ml de éter para el caso de (S)-N,N-dimetil-1-fenilamina) preparada en otro matraz Schlenk con flujo de nitrógeno. Se empieza a adicionar gota a gota la solución de SbCl_3 al matraz Schlenk. Una vez terminada la adición, se dejó agitando la mezcla de reacción hasta que llegara a la temperatura ambiente. Por último, la mezcla de reacción se dejó en agitación por 24 horas a temperatura ambiente, cerrando por completo el sistema. Terminado el tiempo de agitación, se adicionan algunos cubos de hielo (agua) al interior del Schlenk con el fin de hidrolizar todo el tricloruro de antimonio que no haya reaccionado así como el n-butillitio. La fase orgánica es separada y la fase acuosa fue sometida a tres extracciones sucesivas con 15mL de éter. Las fases orgánicas se juntaron, se secaron sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporó todo el disolvente en un rotavapor. El sólido obtenido fue lavado con acetona a -20°C hasta la obtención de un sólido cristalino. El producto fue recristalizado en una mezcla de diclorometano:acetona (90:10).

b) Síntesis de yoduro de bis(*o*-trimetilbencilamonio)(*o*-*N,N*-dimetilbencilamino)estibina y yoduro de bis(*o*-(*S*)-*N,N*-dimetil-1-fenilamino)(*o*-(*S*)-*N,N*-dimetil-1-fenilamino)estibina



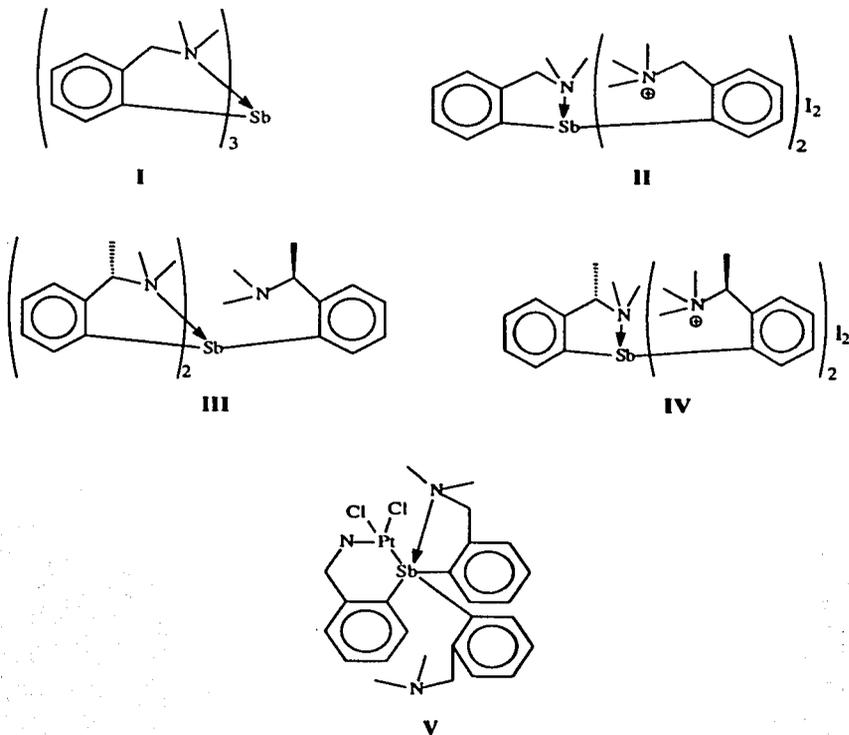
En un matraz Schlenk con flujo constante de nitrógeno, coloqué una de las estibinas sintetizadas (1g (1.91mmol) de la tris(*o*-*N,N*-dimetilbencilamino)estibina; 0.5g (0.88mmol) de la tris(*o*-(*S*)-*N,N*-dimetil-1-fenilamino)estibina) y 30ml de diclorometano. A continuación, se agita hasta disolver completamente la muestra. Enseguida se adiciona iodometano (0.5mL (8.03mmol) en el caso de la tris(*o*-*N,N*-dimetilbencilamino)estibina; 0.2mL (3.21mmol) en el caso de la tris(*o*-(*S*)-*N,N*-dimetil-1-fenilamino)estibina) en exceso, de forma directa al interior del matraz. El sistema se cierra y se mantiene en agitación por 24 horas. Finalmente, en la reacción de la tris(*o*-*N,N*-dimetilbencilamino)estibina, el producto es filtrado y lavado con 30mL de diclorometano. En la reacción de la tris(*o*-(*S*)-*N,N*-dimetil-1-fenilamino)estibina, el disolvente fue evaporado por completo y se adicionaron 30mL de metanol, dicha disolución fue agitada y filtrada para, al final, evaporar el disolvente por completo. Ambos productos fueron recristalizados de una mezcla de metanol:etanol (70:30).

c) Síntesis de diclorobis(tri(*o*-N,N-dimetilbencilamino)estibina)platino(II)

En un matraz Schlenk previamente evacuado y con flujo constante de nitrógeno, se colocaron 0.100g (0.191mmol) de la tris(*o*-N,N-dimetilbencilamino)estibina y 30mL de diclorometano. La mezcla se agitó hasta la completa disolución de la estibina. Enseguida, se adicionó una disolución de 0.079g (0.191mmol) de tetracloroplatinato (II) de potasio ($K_2[PtCl_4]$) en 3mL de agua desionizada y desoxigenada, manteniendo el flujo constante de nitrógeno. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación por 12 horas. Una vez terminado el tiempo de agitación, fue adicionado suficiente sulfato de sodio anhidro hasta no observar la fase acuosa de la mezcla de reacción. Enseguida, la disolución de color amarillo fue filtrada y el disolvente fue evaporado hasta completa sequedad. La muestra resultante fue purificada por cromatografía en columna empacada con sílica gel 60 y eluyendo con una mezcla de metanol:diclorometano (1:100). Finalmente, el producto obtenido es recrystalizado en un sistema diclorometano/acetona.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La fórmula de cada compuesto sintetizado se muestra en el esquema 4.1.



Esquema 4.1: Compuestos sintetizados en el presente trabajo.

4.1 Propiedades físicas

En la siguiente tabla se muestran algunas características importantes de los compuestos sintetizados:

Tabla 4.1: Síntesis de las bencilaminoestibinas y sus derivados.

Compuesto	Rendimiento	Peso molecular	Punto de fusión	Color y apariencia
I	57.50%	523g/mol	133°C	Cristales blancos
II	45.11%	807g/mol	177-180°C	Cristales blancos
III	24.24%	565g/mol	150.6°C	Cristales blancos
IV	44.56%	849g/mol	210-212°C *	Cristales blancos
V	39.77%	789g/mol	140-142°C *	Cristales amarillos

*Funde acompañado de descomposición.

Los compuestos **I**, **III**, **IV** y **V** son solubles en diclorometano y cloroformo. Además, los compuestos **I** y **III** son solubles en éter etílico y poco solubles en acetona. Los compuestos **I** y **V** son estables en disolución. En cambio, el compuesto **III** es inestable tras varios días de permanecer en disolución, se observa un cambio de color de la disolución: de incoloro a rojo.

Los compuestos **II** y **IV** son solubles en metanol y, en menor grado, en agua. El compuesto **II** es estable en disolución pero el compuesto **IV** no lo es (se observa un cambio de color: de incoloro a rosa) después de permanecer algunos días en disolución.

Los compuestos **IV** y **V** funden con descomposición.

Finalmente, es importante mencionar que los bajos rendimientos en la obtención de los compuestos **I** y **III** no se deben a un bajo rendimiento en la reacción de metalación de las aminas correspondientes sino al bajo rendimiento en la reacción de transmetalación ocasionada por la baja acidez del átomo de antimonio en el tricloruro de antimonio. De acuerdo a varios reportes⁹⁹, la reacción de metalación de las aminas es cuantitativa (90-100% de rendimiento), lo cual ha sido demostrado mediante el uso de agua deuterada después de realizar dicha reacción y el empleo de la técnica de Resonancia Magnética Nuclear.

4.2 Espectrometría de masas

Todos los compuestos fueron analizados por espectrometría de masas. Los compuestos **I** y **III** fueron analizados empleando la técnica de impacto electrónico a diferencia de los compuestos **II**, **IV** y **V** que fueron analizados empleando la técnica de bombardeo atómico rápido positivo (FAB+, por sus siglas en inglés). En la tabla 4.2 se muestran los fragmentos encontrados para cada uno de los compuestos sintetizados:

Tabla 4.2: Fragmentos más importantes de las estibinas y sus derivados observados por espectrometría de masas.

Compuesto	I	II	III	IV	V
Fragmento	523*	807*	565*	849*	789*
[M] ⁺	523 (4.4%)	-	565 (1.6%)	-	790 (11.9%)
[2M-I] ⁺	-	1489 (1.3%)	-	1573 (2.2%)	-
[M-L] ⁺	389 (100%)	-	417 (100%)	-	-
[M-2L] ⁺	254 (2.5%)	-	269 (5.6%)	-	255 (11.9%)
[L] ⁺	134 (12.3%)	-	148 (10%)	-	134 (100%)
[M-I] ⁺	-	680 (11.1%)	-	722 (70.3%)	-
[M-I-L ^o] ⁺	-	531 (2.0%)	-	559 (3.7%)	-
[M-I-2L ^o] ⁺	-	382 (2.0%)	-	396 (13.8%)	-
[M-2I-2L ^o] ⁺	-	255 (26.5%)	-	269 (90.2%)	-
[M-Cl] ⁺	-	-	-	-	754 (8.1%)
[M-2Cl] ⁺	-	-	-	-	718 (2.1%)
[M-L-Cl-II] ⁺	-	-	-	-	619 (2.5%)
[M-L-2Cl-2H] ⁺	-	-	-	-	583 (5.6%)
[M-Pt-2Cl-L] ⁺	-	-	-	-	389 (67.4%)

La letra L se refiere a las entidades orgánicas unidas al átomo de antimonio. El símbolo * indica el peso molecular calculado para cada compuesto y en el caso de compuestos iónicos considera tanto al anión como al catión. El símbolo - indica una resta de átomos al peso molecular M.

En la tabla 4.2 sólo se registraron los fragmentos en los cuales se observaba la isotopía del antimonio de acuerdo a los isótopos estables mencionados en la sección de antecedentes de este trabajo de tesis y, en el caso de los fragmentos mayores a 600m/z, se

comparó la distribución isotópica experimental con la calculada teóricamente con el fin de confirmar la presencia de los iones mencionados en la misma tabla.

En los espectros de masas de los compuestos **I** y **III** se observa el ión molecular $[M]^+$ correspondiente, así como los fragmentos en los que se muestra la pérdida de las entidades orgánicas unidas al antimonio además del mismo ión del grupo orgánico. El pico base en ambos compuestos proviene de la pérdida de uno de los grupos orgánicos. De forma parecida, en el compuesto **V** puede observarse el ión molecular, el ión perteneciente a la entidad orgánica unida al antimonio (el cual es el pico base en el espectro) y fragmentos del ión molecular relacionados con la pérdida de los cloruros (unidos al átomo de platino) y de un grupo orgánico (unido al átomo de antimonio). De esta manera, en el compuesto **V** puede observarse un fragmento correspondiente a la pérdida de uno de los grupos orgánicos de la estibina, como también se observa en el compuesto **I** (389m/z). En el espectro de masas del compuesto **V** no se observa el desprendimiento de más de un grupo orgánico del átomo de antimonio presente.

Aunque la técnica empleada para el análisis por espectrometría de masas de los compuestos **II** y **IV** fue FAB^+ y, por lo tanto, sólo se esperaba la aparición de los fragmentos del catión que forma parte de los compuestos, pudo observarse un dímero formado por dos cationes estibínicos (carga +2 cada uno) y tres aniones (I^-). En la tabla 4.2, ese dímero se representa por $[2M-I]^+$ considerando a M como el peso molecular del compuesto neutro. Además, se observa la presencia de un monómero $[M-I]^+$, la pérdida de un átomo de yodo del monómero y la ruptura de las entidades orgánicas que contienen sales de amonio. En ninguno de los compuestos se observa la pérdida de los grupos orgánicos sin contener sales de amonio. Esto nos indica que el enlace del antimonio con ese grupo orgánico es más fuerte. El catión estibínico $[M-2I]^+$ no fue observado. Los espectros de estos dos compuestos se presentan en el apéndice de esta tesis.

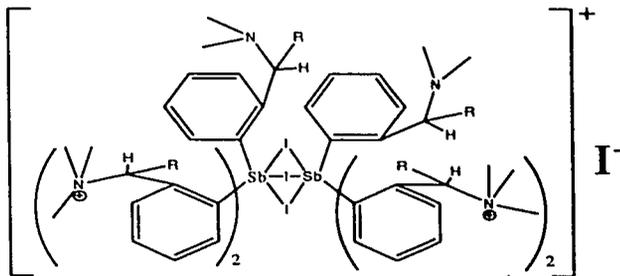
Con el fin de demostrar que los dímeros observados en los espectros de masas de los compuestos **II** y **IV** se formaban en el espectrómetro de masas al momento de efectuar el análisis de las muestras, se procedió a realizar mediciones de conductividad de ellos.

Los resultados de las mediciones de conductividad en disolución para los compuestos II y IV se muestran en la tabla 4.3.

Tabla 4.3: Conductividad de los compuestos II y IV.

Compuesto	Concentración molar C / mol dm ⁻³	Disolvente	Medida de conductividad L / μS	Conductancia molar Λ / Scm ² mol ⁻¹	Intervalo reportado para dos iones	Intervalo reportado para tres iones
II	2.069×10 ⁻³	Metanol	223.5	108.023	80-115	160-220
	1.025×10 ⁻³		139.5	136.098		
IV	1.031×10 ⁻³	Metanol	143.0	138.700	80-115	160-220
	6.12×10 ⁻⁴		50.3	82.189		

Como puede observarse, los valores están muy relacionados con el intervalo reportado para dos iones por Szafran *et al.*⁹⁸. Esto nos indica que por lo menos en disolución los compuestos II y IV forman dímeros de acuerdo al siguiente diagrama:



Compuesto: II R = H
IV R = CH₃

Esquema 4.2: Dimerización en disolución propuesta para los compuestos II y IV.

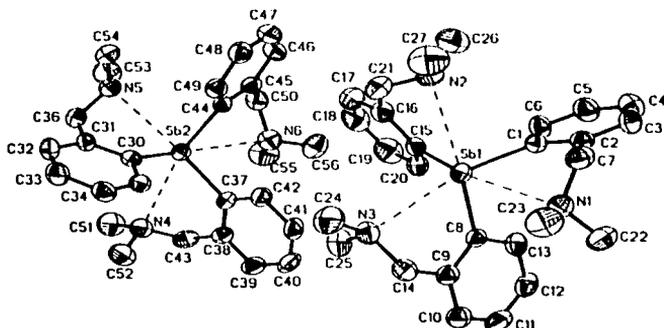
Una propuesta para la formación de los dímeros incluye la participación de los átomos de yodo como puentes entre dos átomos de antimonio pertenecientes a ligantes estibínicos distintos. Este tipo de interacciones se ha observado en compuestos de antimonio conteniendo iones yoduro como ligantes⁷⁸.

Finalmente, todos los espectros de masas de los compuestos muestran rupturas de los enlaces entre los grupos metilo y los átomos de nitrógeno pertenecientes a los grupos orgánicos pero no se anotan los fragmentos en la tabla correspondiente por ser de menor importancia.

4.3 Análisis por difracción de rayos X

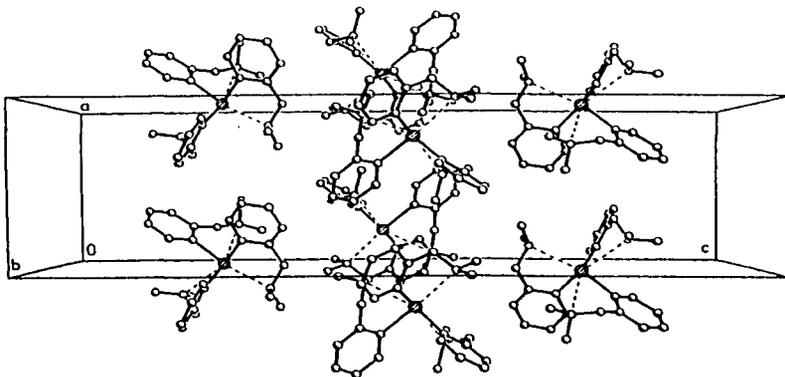
Todas las estructuras fueron confirmadas por su análisis a través de la técnica de difracción de rayos X en monocristal. Todos los compuestos son monoméricos, no se observan enlaces intermoleculares pero en todos ellos existen interacciones intramoleculares entre el átomo de antimonio contenido en ellos y alguno o todos los átomos de nitrógeno. Además, la estructura cristalográfica de los compuestos **II** y **IV** no muestra interacciones anión-catión. En las siguientes páginas se encuentran las estructuras moleculares, así como las celdas unitarias y los parámetros cristalográficos más importantes obtenidos de la difracción de rayos X de todos los compuestos sintetizados.

Estructura molecular del compuesto I:



Parámetros cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto I.			
DATOS		DATOS	
Difractómetro	Siemens P4/PC	Solución del sistema	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)
Sistema utilizado	XSCANS Ver. 2.1, Siemens 1994)	Tipo de scan	ω
Temperatura	293 K	Reflecciones estándar	97 de cada 97
Tamaño del cristal	0.40 × 0.20 × 0.20 mm	Intervalo de θ	2.12 a 24.99°
Fórmula empírica	C ₅₄ H ₇₂ N ₆ Sb ₂	Rango de índices	0 ≤ h ≤ 10 0 ≤ k ≤ 20 -41 ≤ l ≤ 41
Peso molecular	1048.68	Reflecciones colectadas	10021
Sistema cristalino	Monoclínico	Reflecciones independientes	9373
Grupo espacial	P2 ₁ /n	Método de refinamiento	Mínimos cuadrados- matriz completa
Dimensiones de la celda unitaria	a = 8.942 Å α = 90° b = 16.965 Å β = 90.098° c = 35.085 Å γ = 90°	G. O. F.	0.816
Volumen	5322.3 Å ³	Coefficiente de absorción	1.054 mm ⁻¹
Z	4	R final	R ₁ =0.0374 wR ₂ =0.0637
Densidad teórica	1.309 g/cm ³		

Celda unitaria del compuesto I:



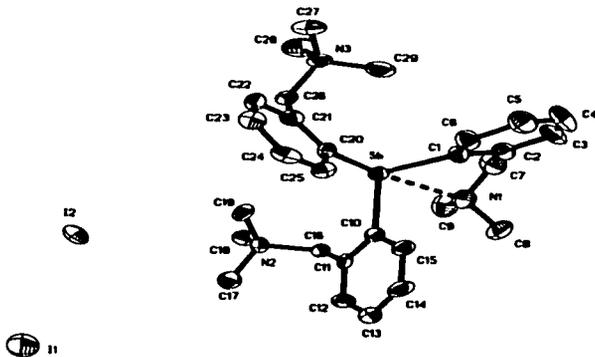
Distancias y ángulos de enlace promedio representativos para el compuesto I.

Distancias de enlace	Promedio (Å)
Sb-C	2.180
Sb-N	3.000

Ángulos de enlace	°	Ángulos de enlace	°	Ángulos de enlace	°	Ángulos de enlace	°
C-Sb-C	95.96	N-Sb-N	113.89	C-Sb-N*	162.02	C-Sb-N*	73.56
C-N-C	111.68	N-C-C	112.08	C-N-Sb*	116.38	C-N-Sb*	86.62

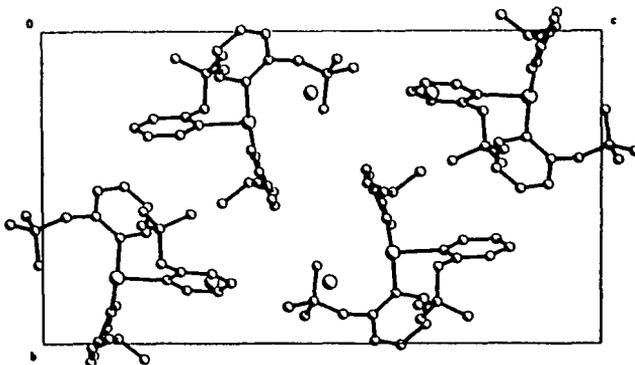
*En la estructura cristalográfica se encontraron dos tipos de ángulos C-Sb-N y C-N-Sb, es por ello que se muestran los valores promedio encontrados para ambos.

Estructura molecular del compuesto II:



Parámetros cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto II.			
DATOS		DATOS	
Difractómetro	Siemens P4/PC	Intervalo de θ	1.50 a 25.01°
Sistema utilizado	XSCANS Ver. 2.1, Siemens (1994)	Rango de índices	0 ≤ h ≤ 12 0 ≤ k ≤ 15 -28 ≤ l ≤ 28
Temperatura	293 K	Reflecciones colectadas	5826
Tamaño del cristal	0.60 × 0.26 × 0.12 mm	Reflecciones independientes	5571
Fórmula empírica	C ₂₉ H ₄₂ I ₂ N ₃ Sb	Método de refinamiento	Mínimos cuadrados-matriz completa
Peso molecular	808.21	G. O. F.	1.003
Sistema cristalino	Monoclínico	Coefficiente de absorción	2.681 mm ⁻¹
Grupo espacial	P2 ₁ /c	R final	R ₁ =0.0632 wR ₂ =0.1304
Dimensiones de la celda unitaria	a = 10.596 Å α = 90° b = 13.330 Å β = 102.40° c = 24.337 Å γ = 90°		
Volumen	3357.1 Å ³		
Z	4		
Densidad teórica	1.599 Mg/m ³		

Celda unitaria del compuesto II:

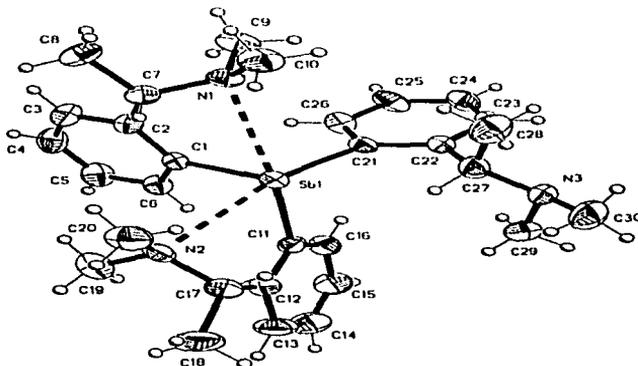


Distancias y ángulos de enlace representativos para el compuesto II.

Distancias de enlace	Å	Distancias de enlace	Å
Sb-C(1)	2.156	Sb-C(10)	2.176
Sb-C(20)	2.223	Sb-N(1)	2.817
N(1)-C(8)	1.45	N(1)-C(7)	1.46
N(1)-C(9)	1.47	N(2)-C(19)	1.470
N(2)-C(18)	1.502	N(2)-C(17)	1.503
N(2)-C(16)	1.540	N(3)-C(27)	1.474
N(3)-C(28)	1.501	N(3)-C(26)	1.519
N(3)-C(29)	1.53		

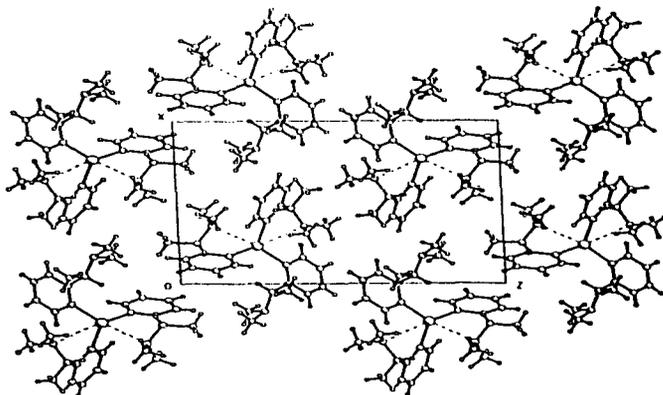
Ángulos de enlace	°	Ángulos de enlace	°
C(1)-Sb-C(10)	101.9	C(1)-Sb-C(20)	94.7
C(10)-Sb-C(20)	94.5	C(1)-Sb-N(1)	69.8
C(10)-Sb-N(1)	83.5	C(20)-Sb-N(1)	163.5
C(8)-N(1)-C(7)	109.9	C(8)-N(1)-C(9)	110.3
C(7)-N(1)-C(9)	111.3	C(8)-N(1)-Sb	120.3
C(7)-N(1)-Sb	91.0	C(9)-N(1)-Sb	112.5
C(19)-N(2)-C(18)	109.3	C(19)-N(2)-C(17)	108.2
C(18)-N(2)-C(17)	107.1	C(19)-N(2)-C(16)	112.4
C(18)-N(2)-C(16)	106.4	C(17)-N(2)-C(16)	113.4
C(27)-N(3)-C(28)	108.0	C(27)-N(3)-C(26)	114.1
C(28)-N(3)-C(26)	106.4	C(27)-N(3)-C(29)	108.4
C(28)-N(3)-C(29)	110.2	C(26)-N(3)-C(29)	109.7

Estructura molecular del compuesto III:



Parámetros cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto III.			
DATOS		DATOS	
Difractómetro	Siemens P4/PC	Intervalo de θ	1.50 a 25.00°
Sistema utilizado	XSCANS Ver. 2.1, Siemens (1994)	Rango de índices	0 ≤ h ≤ 13 0 ≤ k ≤ 8 -20 ≤ l ≤ 20
Temperatura	293 K	Reflecciones colectadas	5874
Tamaño del cristal	0.60 × 0.24 × 0.14 mm	Reflecciones independientes	5176
Fórmula empírica	C ₃₆ H ₄₂ N ₃ Sb	Método de refinamiento	Mínimos cuadrados-matriz completa
Peso molecular	566.42	G. O. F.	1.033
Sistema cristalino	Monoclínico	Coefficiente de absorción	0.962 mm ⁻¹
Grupo espacial	P2 ₁	R final	R ₁ =0.0367 wR ₂ =0.0773
Dimensiones de la celda unitaria	a = 11.361 Å α = 90° b = 7.394 Å β = 93.09° c = 17.470 Å γ = 90°		
Volumen	1465.4 Å ³		
Z	2		
Densidad teórica	1.284 Mg/m ³		

Celda unitaria del compuesto III:

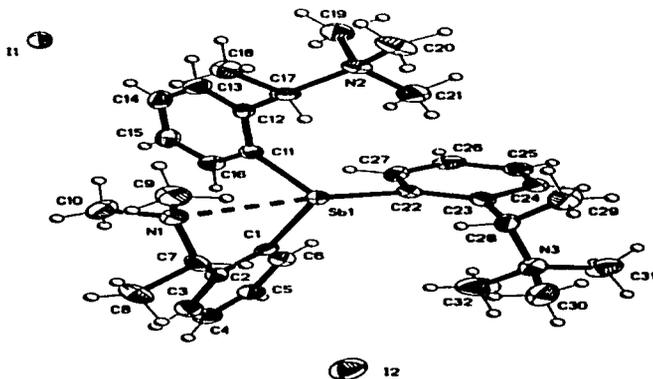


Distancias y ángulos de enlace representativos para el compuesto III.

Distancias de enlace	Å	Distancias de enlace	Å
Sb(1)-C(1)	2.169	Sb(1)-C(11)	2.172
Sb(1)-C(21)	2.182	Sb(1)-N(2)	2.920
Sb(1)-N(1)	2.988	N(1)-C(10)	1.453
N(1)-C(9)	1.454	N(1)-C(7)	1.478
N(2)-C(19)	1.438	N(2)-C(17)	1.467
N(2)-C(20)	1.467	N(3)-C(29)	1.463
N(3)-C(30)	1.467	N(3)-C(27)	1.469

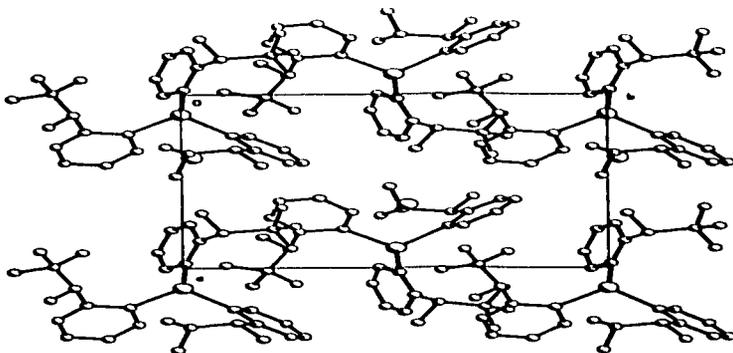
Ángulos de enlace	°	Ángulos de enlace	°
C(1)-Sb(1)-C(11)	94.9	C(1)-Sb(1)-C(21)	97.8
C(11)-Sb(1)-C(21)	93.4	C(1)-Sb(1)-N(2)	80.71
C(11)-Sb(1)-N(2)	68.01	C(21)-Sb(1)-N(2)	160.99
C(1)-Sb(1)-N(1)	67.51	C(11)-Sb(1)-N(1)	159.90
C(21)-Sb(1)-N(1)	80.03	N(2)-Sb(1)-N(1)	116.13
C(10)-N(1)-C(9)	110.7	C(10)-N(1)-C(7)	113.8
C(9)-N(1)-C(7)	113.6	C(10)-N(1)-Sb(1)	104.0
C(9)-N(1)-Sb(1)	125.5	C(7)-N(1)-Sb(1)	87.4
C(19)-N(2)-C(17)	113.8	C(19)-N(2)-C(20)	111.7
C(17)-N(2)-C(20)	112.8	C(19)-N(2)-Sb(1)	122.8
C(17)-N(2)-Sb(1)	90.2	C(20)-N(2)-Sb(1)	103.8
C(29)-N(3)-C(30)	109.7	C(29)-N(3)-C(27)	110.6
C(30)-N(3)-C(27)	113.4		

Estructura molecular del compuesto IV:



Parámetros cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto IV.			
DATOS		DATOS	
Difractómetro	Siemens P4/PC	Intervalo de θ	1.50 a 25.00°
Sistema utilizado	XSCANS Ver. 2.1, Siemens (1994)	Rango de índices	0 ≤ h ≤ 12 0 ≤ k ≤ 15 -15 ≤ l ≤ 15
Temperatura	293 K	Reflecciones colectadas	3418
Tamaño del cristal	0.40 × 0.34 × 0.28 mm	Reflecciones independientes	3235
Fórmula empírica	C ₃₂ H ₄₄ N ₃ Sb	Método de refinamiento	Mínimos cuadrados-matriz completa
Peso molecular	850.28	G. O. F.	1.039
Sistema cristalino	Monoclínico	Coefficiente de absorción	2.571 mm ⁻¹
Grupo espacial	P2 ₁	R final	R ₁ =0.0366 wR ₂ =0.0789
Dimensiones de la celda unitaria	a = 10.427 Å α = 90° b = 13.309 Å β = 104.02° c = 13.023 Å γ = 90°		
Volumen	1753.4 Å ³		
Z	2		
Densidad teórica	1.611 Mg/m ³		

Celda unitaria del compuesto IV:

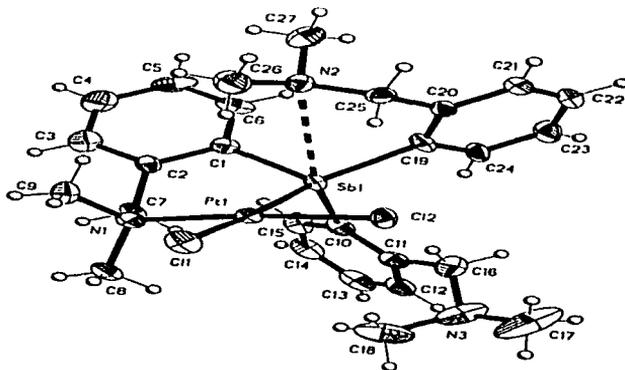


Distancias y ángulos de enlace representativos para el compuesto IV.

Distancias de enlace	Å	Distancias de enlace	Å
Sb(1)-C(1)	2.130	Sb(1)-C(11)	2.180
Sb(1)-C(22)	2.217	Sb(1)-N(1)	2.804
N(1)-C(10)	1.459	N(1)-C(9)	1.460
N(1)-C(7)	1.486	N(2)-C(21)	1.482
N(2)-C(19)	1.496	N(2)-C(20)	1.509
N(2)-C(17)	1.557	N(3)-C(32)	1.478
N(3)-C(30)	1.502	N(3)-C(31)	1.510
N(3)-C(28)	1.539		

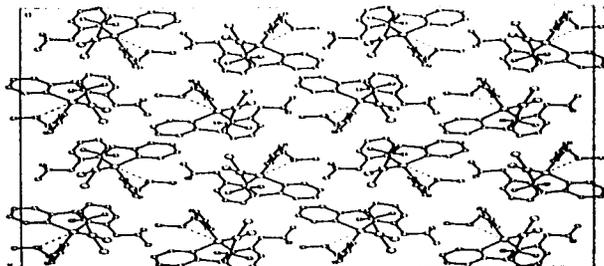
Ángulos de enlace	°	Ángulos de enlace	°
C(1)-Sb(1)-C(11)	98.8	C(1)-Sb(1)-C(22)	96.5
C(11)-Sb(1)-C(22)	93.5	C(1)-Sb(1)-N(1)	69.7
C(11)-Sb(1)-N(1)	82.8	C(22)-Sb(1)-N(1)	164.8
C(10)-N(1)-C(9)	112.2	C(10)-N(1)-C(7)	113.5
C(9)-N(1)-C(7)	113.2	C(10)-N(1)-Sb(1)	121.7
C(9)-N(1)-Sb(1)	105.1	C(7)-N(1)-Sb(1)	89.1
C(21)-N(2)-C(19)	108.3	C(21)-N(2)-C(20)	108.0
C(19)-N(2)-C(20)	107.4	C(21)-N(2)-C(17)	109.2
C(19)-N(2)-C(17)	113.3	C(20)-N(2)-C(17)	110.5
C(32)-N(3)-C(30)	106.2	C(32)-N(3)-C(31)	107.7
C(30)-N(3)-C(31)	106.7	C(32)-N(3)-C(28)	111.4
C(30)-N(3)-C(28)	109.9	C(31)-N(3)-C(28)	114.5

Estructura molecular del compuesto V:



Parámetros cristalográficos y refinamiento estructural para el compuesto V.			
DATOS		DATOS	
Difractómetro	Siemens P4/PC	Intervalo de θ	1.50 a 25.00°
Sistema utilizado	XSCANS Ver. 2.1, Siemens (1994)	Rango de índices	0 ≤ h ≤ 38 0 ≤ k ≤ 43 0 ≤ l ≤ 11
Temperatura	293 K	Reflecciones colectadas	5448
Tamaño del cristal	0.48 × 0.28 × 0.24 mm	Reflecciones independientes	5119
Fórmula empírica	C ₂₇ H ₃₄ Cl ₂ N ₃ PtSb	Método de refinamiento	Mínimos cuadrados-matriz completa
Peso molecular	790.33	G. O. F.	1.046
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Coefficiente de absorción	5.930 mm ⁻¹
Grupo espacial	Fdd2	R final	R ₁ =0.0409 wR ₂ =0.0950
Dimensiones de la celda unitaria	a = 32.384 Å α = 90° b = 36.583 Å β = 90° c = 9.832 Å γ = 90°		
Volumen	11648 Å ³		
Z	16		
Densidad teórica	1.803 Mg/m ³		

Celda unitaria del compuesto V:



Distancias y ángulos de enlace representativos para el compuesto V.

Distancias de enlace	Å	Distancias de enlace	Å
Pt(1)-N(1)	2.126	Pt(1)-Cl(2)	2.310
Pt(1)-Cl(1)	2.360	Pt(1)-Sb(1)	2.4949
Sb(1)-C(1)	2.097	Sb(1)-C(19)	2.121
Sb(1)-C(10)	2.155	Sb(1)-N(2)	3.237
N(1)-C(9)	1.426	N(1)-C(7)	1.507
N(1)-C(8)	1.517	N(2)-C(27)	1.454
N(2)-C(25)	1.456	N(2)-C(26)	1.471
N(3)-C(17)	1.37	N(3)-C(16)	1.44
N(3)-C(18)	1.48		

Ángulos de enlace	°	Ángulos de enlace	°
N(1)-Pt(1)-Cl(2)	174.9	N(1)-Pt(1)-Cl(1)	89.9
Cl(2)-Pt(1)-Cl(1)	87.88	N(1)-Pt(1)-Sb(1)	93.1
Cl(2)-Pt(1)-Sb(1)	89.59	Cl(1)-Pt(1)-Sb(1)	173.03
C(1)-Sb(1)-C(19)	109.7	C(1)-Sb(1)-C(10)	99.7
C(19)-Sb(1)-C(10)	101.9	C(1)-Sb(1)-Pt(1)	105.3
C(19)-Sb(1)-Pt(1)	121.7	C(10)-Sb(1)-Pt(1)	116.4
C(1)-Sb(1)-N(2)	72.9	C(19)-Sb(1)-N(2)	65.3
C(10)-Sb(1)-N(2)	160.4	Pt(1)-Sb(1)-N(2)	83.2
C(9)-N(1)-C(7)	110.6	C(9)-N(1)-C(8)	109.6
C(7)-N(1)-C(8)	102.5	C(9)-N(1)-Pt(1)	112.5
C(7)-N(1)-Pt(1)	116.9	C(8)-N(1)-Pt(1)	103.9
C(27)-N(2)-C(25)	109.3	C(27)-N(2)-C(26)	110.2
C(25)-N(2)-C(26)	108.6	C(27)-N(2)-Sb(1)	127.8
C(25)-N(2)-Sb(1)	83.9	C(26)-N(2)-Sb(1)	112.5
C(17)-N(3)-C(16)	112.0	C(17)-N(3)-C(18)	112
C(16)-N(3)-C(18)	109.5		

De las estructuras anteriores, se obtuvo el siguiente análisis:

Compuesto I:

A través del análisis por difracción de rayos X de este compuesto se encontró que en estado sólido la celda unitaria contiene dos moléculas cristalográficamente independientes teniendo el mismo tipo de enlaces pero distintos ángulos y longitudes de enlace, como en el caso de $\text{Ph}_3\text{Sb}^{76}$. La estructura del compuesto **I** muestra tres interacciones intramoleculares $\text{Sb}\cdots\text{N}$ cuyo valor promedio de longitud de enlace (3.000\AA) es menor que la suma de los radios de van der Waals⁴⁷ (3.74\AA). Estos enlaces pueden considerarse como enlaces de coordinación intramolecular débiles. Además, dichos enlaces de coordinación forman un anillo de cinco miembros lo cual concuerda con la gran estabilidad encontrada por Hauser⁹⁰⁻⁹³ *et al.* en este tipo de anillos en enlaces de coordinación intramoleculares.

Considerando los enlaces de coordinación intramolecular, la geometría alrededor del átomo de antimonio es octaédrica distorsionada con un par de electrones del antimonio estereoquímicamente activo lo cual puede constatarse al observarse los tres ejes formados entre los átomos $\text{C-Sb}\cdots\text{N}$ que tienen ángulos alrededor de 20° menores a 180° , el cual sería un valor ideal para ese ángulo. Además, los enlaces Sb-C están más alejados del par electrónico del antimonio y los enlaces $\text{Sb}\cdots\text{N}$ presentan lo contrario.

El promedio de las distancias de enlace Sb-C (2.180\AA) es menor en comparación con el valor promedio de la misma distancia de enlace de Ph_3Sb (2.155\AA^{76}) lo cual es debido al incremento en el número de coordinación del compuesto **I**.

Finalmente, el promedio de los ángulos de enlace C-Sb-C (95.96°) es sólo ligeramente mayor al encontrado en Ph_3Sb , 95°^{76} . Lo anterior indica que en la molécula de la tris(*N,N*-dimetilbencilamino)estibina existe un efecto estérico el cual, alejado de lo que se pensaría, es pequeño en comparación al efecto estérico encontrado en la molécula de la tris(2,6-dimetilfenil)estibina donde el ángulo C-Sb-C tiene un valor de 104.7°^{97} .

Compuesto II:

Considerando el par de electrones del átomo de antimonio, la geometría alrededor de ese átomo en el compuesto **II** es una pirámide trigonal distorsionada por una interacción Sb...N que se presenta por una de sus caras, con un promedio de ángulos de enlace C-Sb-C igual a 97.03°. Este valor es mayor al ángulo C-Sb-C del compuesto **I** debido al volumen de los grupos orgánicos del antimonio conteniendo una sal cuaternaria de amonio. Por otra parte, la molécula del compuesto **II** muestra un ángulo C(1)-Sb...N(1) de 69.8°, el cual es menor al valor esperado para un anillo de cinco miembros (109°) e indica que existe una gran tensión en él.

Es importante hacer notar que la longitud de enlace Sb...N (2.817Å) es más corta en comparación con el promedio de las longitudes de enlace de esta interacción (3.000Å) en el compuesto **I**. La explicación a ello consiste en considerar que la acidez del átomo de antimonio aumenta al disminuir el número de átomos de nitrógeno que se encuentran donando su par electrónico.

Compuesto III:

El compuesto **III** presenta sólo dos interacciones Sb...N (una de 2.988Å y otra de 2.920Å) cuyo promedio es menor a la longitud de enlace Sb...N mostrada en el compuesto **I**. Esto es debido a que la acidez del átomo de antimonio logra disminuir aún más la longitud de esta interacción al tener un menor número de átomos donadores de electrones. Además, una explicación posible al fenómeno de que en el compuesto **III** existan sólo dos interacciones de este tipo está relacionada con la participación de los metilos en la posición benfílica. Como ya se mencionó en el caso del compuesto **I**, los átomos de nitrógeno se encuentran orientados hacia la zona del par electrónico del antimonio por lo que la presencia de un mayor número de átomos en esa zona (como es la presencia de los grupos metilo), dejará menos espacio libre para que pueda ocurrir la interacción Sb...N de un tercer grupo orgánico del antimonio.

El promedio de la longitud de enlace Sb-C en el compuesto **III** es 2.174Å, el cual es ligeramente menor a la encontrada para el compuesto **I** (2.180Å). Esto puede ser atribuido al aumento en la acidez del átomo de antimonio al existir un menor número de interacciones entre él y los átomos de nitrógeno.

Los ángulos C-Sb...N que forman parte de los anillos de cinco miembros tienen valores de 68.01° y 67.51° lo cual muestra que existe una gran tensión en los anillos de cinco miembros.

Considerando al par de electrones estereoquímicamente activo del antimonio, la geometría alrededor del átomo de antimonio en el compuesto **III** es octaédrica distorsionada donde uno de los vértices está ocupado por el par de electrones. De esta manera, se observan ángulos de enlace de 160.99Å y 159.90Å (C(21)-Sb(1)-N(2) y C(11)-Sb(1)-N(1), respectivamente) los cuales son 20° aproximadamente menores de lo que deberían ser (180°). El resto de los ángulos de enlace formados entre los átomos colocados en los vértices del octaedro y el antimonio tienen valores cercanos a 90° con una diferencia de hasta 26.13° en el caso de N...Sb...N; entre estos ángulos de enlace es importante hacer notar que los ángulos formados por C-Sb-C tienen un valor promedio de 95.37° el cual es muy parecido a los valores encontrados para este ángulo en el resto de los compuestos sintetizados.

Compuesto **IV**:

Considerando el par electrónico libre del antimonio, la geometría alrededor del antimonio en el compuesto **IV** es una pirámide trigonal teniendo en una de sus caras una interacción Sb...N de longitud de enlace igual a 2.804Å la cual se encuentra a 164.8° de uno de los átomos de carbono (C(22)) colocado en uno de los vértices de la estructura de pirámide trigonal.

Por la misma razón que se da para la estructura del compuesto **II**, la longitud de enlace Sb...N disminuye en el compuesto **IV** al comparar su valor con los obtenidos para el compuesto **III**.

Para el compuesto **IV**, el promedio de los ángulos de enlace C-Sb-C es 96.27° y es mayor que el mismo promedio de ángulos del compuesto **III** (95.37°) lo cual muestra

el efecto del gran volumen de los tres metilos unidos a un mismo átomo de nitrógeno en dos de las entidades orgánicas unidas al antimonio. Así también, a pesar de su volumen, todos los átomos de nitrógeno (incluyendo los que tienen tres metilos unidos a ellos) se mantienen orientados hacia el par electrónico libre del antimonio. El ángulo $N\cdots Sb-C(1)$ tiene un valor de 69.7° lo cual, al igual que en los otros compuestos, no es un valor esperado para un ángulo interior de un anillo de cinco miembros.

Compuesto V:

Como primer punto, resulta interesante decir que esta es la octava estructura de rayos X reportada para complejos de estibinas con platino⁷³ y la segunda mostrando un enlace Pt-Cl *trans* a un átomo de antimonio (el cual actúa como ligante).

El compuesto V presenta dos estructuras importantes. La primera de ellas es un cuadrado plano que tiene como centro un átomo de platino y, en conformación *cis*, dos átomos de cloro en las esquinas del cuadrado y un átomo de nitrógeno y otro de antimonio en las esquinas restantes. Esto nos indica que tris(*N,N*-dimetilbencilamino)estibina es un ligante bidentado. Los ángulos Cl(2)-Pt-Cl(1), N(1)-Pt-Sb, N(1)-Pt-Cl(1) y Cl(2)-Pt-Sb tienen valores muy cercanos al esperado de 90° (87.88° , 93.1° , 89.9° y 89.59° , respectivamente) para una estructura cuadrada plana. Pero, si consideramos que se está formando un anillo de seis miembros entre los átomos de antimonio, platino, nitrógeno y tres átomos de carbono pertenecientes a la parte bencílica, el ángulo N(1)-Pt-Sb tiene el valor más pequeño (93.1°) en comparación con los ángulos de los otros miembros del anillo de seis miembros (superiores a 105.3° , que es el ángulo C(1)-Sb-Pt). Es decir, la conformación del cuadrado plano impone el valor de ese ángulo. La longitud de enlace Pt-Cl *trans* al enlace Pt-Sb es 2.360\AA y es mayor al valor promedio del mismo tipo de enlace reportado para *cis*-[PtCl₂(SbPh₃)₂]⁷² (2.338\AA) por lo que la influencia *trans* es mayor en el compuesto V. Además, la influencia *trans* que ejerce el nitrógeno es menor que la ejercida por el antimonio, como se puede observar en la longitud de enlace Pt-Cl *trans* al átomo de nitrógeno. Todo esto va de acuerdo con la relación mostrada por Otto⁷⁴ *et al.* para la influencia *trans* encontrada en complejos de platino conteniendo cloruros. Finalmente, la longitud de enlace Pt-Sb (2.4949\AA) es muy

parecida a la encontrada en la estructura de *cis*-[PtCl₂(SbPh₃)₂] (valor promedio = 2.5025Å) por lo que el volumen de los grupos orgánicos unidos al antimonio no afectan demasiado esa longitud de enlace.

La segunda estructura considera al átomo de antimonio como el centro de ella. Tomando en cuenta el par electrónico libre del antimonio, la geometría alrededor del antimonio es bipirámide trigonal distorsionada. En las posiciones ecuatoriales tiene dos átomos de carbono y un átomo de platino cuyos ángulos entre ellos son 121.7°, 109.7° y 105.3°, en estos valores de los ángulos se observa la distorsión de la geometría mencionada (todos los ángulos deberían tener un valor de 120°). Además, la tris(N,N-dimetilbencilamino)estibina mantiene una interacción débil Sb...N con una longitud de enlace de 3.233Å la cual es mayor al valor promedio obtenido para esta interacción en el ligante estibínico (3.000Å, compuesto I). Esta interacción se encuentra en posición axial de la misma forma que un enlace Sb-C. El ángulo formado por ambos átomos en posiciones axiales tiene un valor (160.4°) casi 20° menor en comparación con el valor esperado para este ángulo (180°).

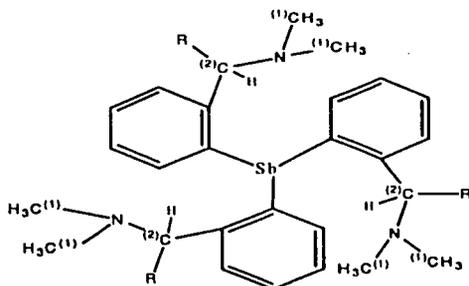
El promedio de las longitudes de enlace Sb-C es 2.124Å y, en comparación con el valor promedio de la longitud de enlace Sb-C del compuesto I (2.180Å), es menor debido al aumento en la acidez en el átomo de antimonio al tener un menor número de interacciones con los átomos de nitrógeno.

4.4 Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de RMN-¹H de cada uno de los compuestos sintetizados muestran, además de los correspondientes protones aromáticos, la presencia de grupos metilo, metileno y/o metino.

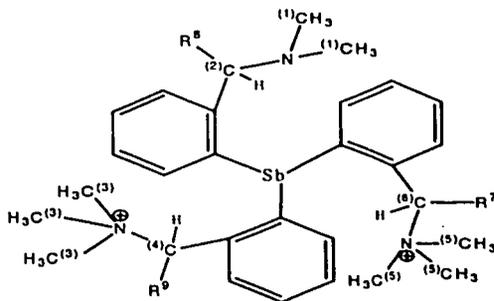
La asignación de las señales de cada protón fue comprobada por espectroscopía de correlación bidimensional ¹H vs. ¹H (COSY) y ¹H vs. ¹³C (HETCOR). En los esquemas 4.3 y 4.4 se muestran dos estructuras moleculares que, de forma general, representan a todos los compuestos sintetizados con los átomos de hidrógeno más importantes numerados y fueron empleados para asignar los valores de los desplazamientos a cada

átomo de hidrógeno de los compuestos I, II, III, IV y V (sin considerar los átomos de hidrógeno de los fenilos):



Compuestos:
 I y V : R = H
 III : R = $^{13}\text{CCH}_3$

Esquema 4.3: Nomenclatura atómica usada en Resonancia Magnética Nuclear para los compuestos I, III y V.



Compuestos:
 II : $\text{R}^7, \text{R}^8, \text{R}^9 = \text{H}$
 IV : $\text{R}^7 = ^{13}\text{CCH}_3$
 $\text{R}^8 = ^{13}\text{CCH}_3$
 $\text{R}^9 = ^{13}\text{CCH}_3$

Esquema 4.4: Nomenclatura atómica usada en Resonancia Magnética Nuclear para los compuestos II y IV.

Por otra parte, es importante mencionar que los espectros de RMN del compuesto **II** fueron realizados a 40°C y los espectros del compuesto **IV** se realizaron a 60°C, con el fin de tener espectros con mejor resolución.

Los desplazamientos químicos (δ) de RMN- ^1H , así como las constantes de acoplamiento ^1H - ^1H , para todos los compuestos preparados se presentan en las tablas 4.4 y 4.5.

Tabla 4.4: Desplazamientos químicos (δ /ppm) de RMN- ^1H y constantes de acoplamiento protón-protón ($J_{\text{H-H}}$ /Hz) para los compuestos **I**, **III** y **V**.

Compuesto	I	III	V
Disolvente	CDCl_3	CDCl_3	CDCl_3
δ_1	1.9313	1.8046	2.2341
δ_2	3.5046	3.9048(q)	3.4282
δ_3	-	1.3184(d)	-
δ_{residual}	7.0000-7.2500(m)	6.9692-7.2916(m)	7.1221-7.4719(m)
J_{23}	-	6.6117	-

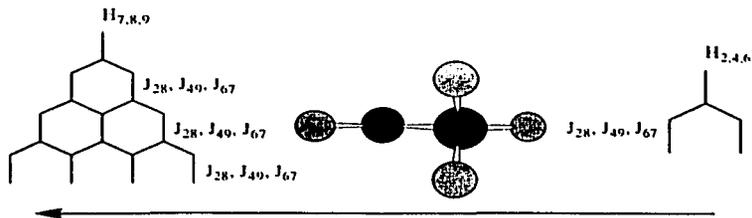
Las letras entre paréntesis indican la multiplicidad de las señales: (d) señal doble, (q) señal cuádruple y (m) señal múltiple. Si no se especifica la multiplicidad de las señales, se trata de señales simples (s). Los números que aparecen como subíndices del símbolo δ se refieren al átomo de hidrógeno unido al átomo de carbono que muestra como superíndice ese número en el esquema 4.3.

Tabla 4.5: Desplazamientos químicos (δ /ppm) de RMN- ^1H y constantes de acoplamiento protón-protón ($J_{\text{H,H}}$ /Hz) para los compuestos **I**, **III** y **V**.

Compuesto	II	IV
Disolvente	CD_3OD	CD_3OD
δ_1	1.8324	1.8394
δ_2	3.5800	4.0019(q)
δ_3	3.1295	2.9529
δ_4	4.8430(d)	5.1420(q)
	5.0105(d)	
δ_5	3.1295	3.0445
δ_6	4.8430(d)	5.4771(q)
	5.0105(d)	
δ_7	-	1.9202(d)
δ_8	-	1.4420(d)
δ_9	-	1.7997(d)
δ_{metilo}	7.2162-7.7445	7.1936-7.8199
	(m)	(m)
$J_{44} = J_{46}$	13.344	-
$J_{28} = J_{69} = J_{67}$	-	6.6117

Las letras entre paréntesis indican la multiplicidad de las señales: (d) señal doble, (q) señal cuádruple y (m) señal múltiple. Si no se especifica la multiplicidad de las señales, se trata de señales simples (s). Los números que aparecen como subíndices del símbolo δ se refieren al átomo de hidrógeno unido al átomo de carbono que muestra como superíndice ese número en el esquema 4.4.

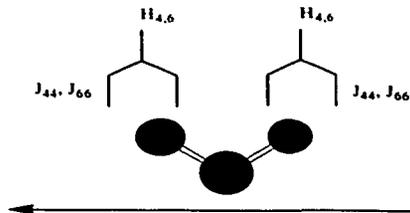
En la tabla 4.5 se puede observar que los acoplamientos ^1H - ^1H se presentan en dos tipos de compuestos. Dentro del primer tipo de compuestos que muestra estos acoplamientos se encuentran los compuestos **III** y **IV** los cuales tienen un grupo metilo acoplándose a un grupo metino adyacente, de acuerdo al esquema 4.5:



Esquema 4.5: Patrón de acoplamientos 1H - 1H para RMN- 1H para los compuestos III y IV.

Es por ello que en los espectros de RMN- 1H pueden observarse dos señales cuya multiplicidad es cuádruple y doble.

El segundo tipo de compuesto donde se observa acoplamiento 1H - 1H es el compuesto II (esquema 4.6). En él no se esperaría observar algún acoplamiento de este tipo, pero la formación de las sales cuaternarias de amonio impide que dos de los tres grupos orgánicos unidos al antimonio tengan libre rotación haciendo que los átomos de hidrógeno del metileno se acoplen entre sí, observándose dos señales dobles. Es decir, los dos átomos de hidrógeno no son equivalentes debido a que el átomo de carbono al cual están unidos no puede rotar a pesar de que el compuesto II fue analizado a $40^\circ C$ (se esperaba que a esa temperatura las rotaciones en la molécula se presentaran con mayor facilidad). En cambio, el átomo de nitrógeno al cual se encuentra unido el metileno sí puede rotar por lo que sólo se observa un singulete correspondiente a los tres grupos metilos unidos a él. Aunque, las rotaciones de los metilenos mencionados no son posibles.



Esquema 4.6: Patrón de acoplamientos 1H - 1H para RMN- 1H para el compuesto II.

Aunque en el análisis de difracción de rayos X se observan interacciones Sb...N, en RMN-¹H no existen pruebas de la existencia de esa interacción en ninguno de los compuestos sintetizados ya que, si existieran, impedirían la libre rotación de los grupos funcionales de las entidades orgánicas unidas al antimonio y el número de señales y, probablemente, la multiplicidad de ellas aumentaría. Chuit *et al.*³⁸ propone que esas interacciones en disolución se encuentran en un equilibrio entre las dos formas del compuesto: con interacciones y sin interacciones con los átomos de nitrógeno.

Otro punto importante para comentar es la no equivalencia de los tres grupos orgánicos unidos al átomo de antimonio en el compuesto IV. De acuerdo con los valores de los desplazamientos químicos encontrados para ese compuesto, cada uno de las tres entidades orgánicas presenta tres desplazamientos distintos (dos desplazamientos químicos correspondientes a dos tipos de metilos y un desplazamiento químico correspondiente a un metino). Es por ello que se observan nueve señales en el espectro de RMN-¹H (además de las señales pertenecientes a los grupos fenilos). Lo anterior indica que el compuesto no solamente cuenta con tres centros quirales que tienen origen en la amina quiral empleada para su síntesis sino que tiene un cuarto centro quiral: el átomo de antimonio (considerando además su par electrónico libre). Esto es realmente interesante ya que este compuesto tiene dos tipos de grupos orgánicos unidos al átomo de antimonio (dos grupos orgánicos conteniendo sales de amonio y un grupo orgánico sin contener sal de amonio) pero la RMN-¹H nos indica que cada una de las entidades orgánicas tienen un ambiente electrónico diferente (a pesar de que este compuesto fue analizado a 60°C y, por lo tanto, se esperaba que las rotaciones de los tres grupos orgánicos fueran tan rápidas que mostrarán casi el mismo desplazamiento químico) sin considerar si contiene o no una sal de amonio en su estructura. En los compuestos I, III y V, todos los grupos orgánicos unidos al antimonio son equivalentes. En el compuesto II, dos de las entidades orgánicas unidas al antimonio (aquellas que contienen la sal de amonio) son equivalentes y son diferentes al tercer grupo orgánico que no contiene una sal de amonio.

En las tablas 4.6 y 4.7 se muestran los desplazamientos químicos de RMN-¹³C para los compuestos sintetizados:

Tabla 4.6: Desplazamientos químicos (δ /ppm) de RMN- ^{13}C para los compuestos I, III y V.

Compuesto	I	III	V
Disolvente	CDCl_3	CDCl_3	CDCl_3
δ_{C1}	44.3423	41.0120	45.3020
δ_{C2}	65.9611	64.1186	64.3247
δ_{C3}	-	13.0275	-

El número asignado a los átomos de carbono se encuentra relacionado con el superíndice que tienen los átomos de carbono en el esquema 4.3.

Tabla 4.7: Desplazamientos químicos (δ /ppm) de RMN- ^{13}C para los compuestos II y IV.

Compuesto	II	IV
Disolvente	CD_3OD	CD_3OD
δ_{C1}	43.2736	39.9662
δ_{C2}	64.8008	63.8362
δ_{C3}	52.8310	51.6378
δ_{C4}	70.9078	76.5002
δ_{C5}	52.8310	51.6378
δ_{C6}	70.9078	75.4544
δ_{C7}	-	16.4626
δ_{C8}	-	10.9283
δ_{C9}	-	15.9435

El número asignado a los átomos de carbono se encuentra relacionado con el superíndice que tienen los átomos de carbono en el esquema 4.4.

Como puede observarse, en la RMN- ^{13}C la tendencia de los desplazamientos químicos es similar a la observada en RMN- ^1H con la diferencia de que los desplazamientos de dos átomos de carbono (C3 y C5) pertenecientes a los grupos metilo de los grupos orgánicos conteniendo sales de amonio del compuesto IV son iguales.

En las tablas 4.8 y 4.9 se muestran las diferencias de desplazamientos químicos en RMN- ^1H de los compuestos sintetizados en comparación con las aminas utilizadas como reactivos:

Tabla 4.8: Desplazamientos ($\Delta\delta$) de RMN-¹H de los compuestos sintetizados respecto a las aminas correspondientes sin sustituir.

Compuesto	I	III	V
Disolvente	CDCl ₃	CDCl ₃	CDCl ₃
H ₁	-0.2937	-0.3846	+0.0091
H ₂	+0.0993	+0.6771	+0.0229
H ₃	-	-0.0449	-

Todos los desplazamientos de los compuestos sintetizados se reportan respecto a los desplazamientos de las aminas correspondientes obtenidos experimentalmente en CDCl₃; de esta manera, los valores de los desplazamientos de las aminas considerados son: N,N-dimetilbencilamina (2.2250 y 3.4053) y (S)-N,N-dimetil-1-fenetilamina (1.3633(d), 2.1892 y 3.2277(q)). El signo (+) representa un desplazamiento hacia campo bajo.

Tabla 4.9: Desplazamientos ($\Delta\delta$) de RMN-¹H de los compuestos sintetizados respecto a las aminas correspondientes sin sustituir.

Compuesto	II	IV
Disolvente	CD ₃ OD	CD ₃ OD
H ₁	-0.3166	-0.2949
H ₂	+0.2223	+0.7578
H ₃	+0.9805	+0.8186
H ₄	+1.4853	+1.8979
	+1.6528	
H ₅	+0.9805	+0.9102
H ₆	+1.4853	+2.233
	+1.6528	
H ₇	-	+0.5784
H ₈	-	+0.1002
H ₉	-	+0.4579

Todos los desplazamientos de los compuestos sintetizados se reportan respecto a los desplazamientos de las aminas correspondientes obtenidos experimentalmente en CD₃OD; de esta manera, los valores de los desplazamientos de las aminas considerados son: N,N-dimetilbencilamina (2.1490 y 3.3577) y (S)-N,N-dimetil-1-fenetilamina (1.3418(d), 2.1343, 3.2441(q)). El signo (+) representa un desplazamiento hacia campo bajo.

En las tablas anteriores se observa que, en general, al unirse el átomo de antimonio a las bencilaminas los desplazamientos se realizan hacia campo bajo debido a la electropositividad del antimonio. Los grupos metileno (en los compuestos **I** y **II**) y metino (en el caso de los compuestos **III** y **IV**) son los más desplazados hacia campo bajo. Esto último se ve con mayor claridad al observarse los desplazamientos de los compuestos **II** y **IV** en los cuales no sólo interviene el átomo de antimonio sino también el átomo de nitrógeno con carga positiva formando parte de los grupos orgánicos conteniendo sales de amonio.

4.5 Espectroscopía de infrarrojo lejano.

En la espectroscopia de infrarrojo lejano fue posible observar las bandas de vibración Sb-C presentes en las estibinas. En la tabla 5.0 se muestran algunas de ellas.

Tabla 5.0: Bandas importantes de IR-lejano (cm^{-1}) para los compuestos sintetizados.

Compuesto	$\nu_{\text{Sb-C}}$
I	461, 221
II	462, 222
III	464, 219
IV	473, 226
V	428

V. CONCLUSIONES

El trabajo de investigación realizado en esta tesis aporta conocimientos sobre la síntesis de compuestos que presentan interacciones débiles Sb...N. Las evidencias de estas interacciones se han determinado gracias al relativamente reciente desarrollo de la técnica de difracción de rayos X, que es la técnica más importante para poder confirmar este tipo de interacciones. En los siguientes incisos se encuentran las conclusiones obtenidas con este trabajo:

- a) Las estibinas conteniendo como grupos orgánicos N,N-dimetilbencilamina y (S)-N,N-dimetil-1-fenilamina fueron sintetizadas además de las sales de amonio de las mismas y de un complejo plano cuadrado de platino con una de ellas. Todos los compuestos sintetizados contienen interacciones Sb...N. Así, el número de coordinación del antimonio en todos los compuestos es mayor del esperado: el compuesto I es pseudo-heptacoordinado, el compuesto III es pseudo-hexacoordinado, los compuestos II y IV son pseudo-pentacoordinados y el compuesto V es pentacoordinado. Además, la técnica de difracción de rayos X nos demostró que en estado sólido no existen enlaces intermoleculares por lo que todos los compuestos sintetizados son monómeros.
- b) Los compuestos II y IV son hidrosolubles y forman dímeros en disolución. La propuesta que surgió para explicar la dimerización de las estibinas se basa en considerar que dicho fenómeno ocurre sólo en disolución y con la participación de los yoduros como puentes entre ellas y, de esa forma, satisfacen su coordinación tanto los yoduros como los átomos de antimonio.

- c) Por medio de la RMN ^1H se encontró que los grupos metileno del radical orgánico conteniendo sales de amonio en el compuesto **II** tienen una rotación restringida provocando que los átomos de hidrógeno de ellos se acoplen entre sí. Así también, el compuesto **IV** muestra (utilizando la RMN ^1H y RMN ^{13}C) que cada una de las entidades orgánicas unidas al átomo de antimonio tiene un ambiente electrónico distinto. Esto hace que el compuesto **IV** se considere quiral no sólo por contener centros quirales en los grupos orgánicos sino también por tener al átomo de antimonio como centro quiral (considerando al par electrónico libre del antimonio). Este es el primer reporte de una estibina teniendo al átomo de antimonio como centro quiral y conteniendo dos grupos orgánicos químicamente idénticos.
- d) Las interacciones $\text{Sb}\cdots\text{N}$ no pudieron ser demostradas por RMN ^1H ya que las señales de los metilos de todos los compuestos sintetizados son simples lo cual indica que existe una libre rotación del átomo de nitrógeno al cual están unidos.
- e) En el compuesto **V**, la estibina **I** actúa como ligante bidentado (Sb,N).

Finalmente, las perspectivas que este trabajo ha planteado son muchas y se encuentran en áreas diversas. Las estibinas **I** y **III** son tripodales ya que pueden coordinarse empleando los tres átomos de nitrógeno y el átomo de antimonio, aunque en el compuesto **V** se observó un comportamiento distinto al esperado. Resulta interesante por ello probar las estibinas sintetizadas con otros metales de transición. Por otra parte, las características de solubilidad de los compuestos **II** y **IV** hacen que el campo de aplicación de las estibinas aumente al poder emplearse en sistemas de catálisis homogénea en los cuales se emplee una fase fija acuosa la cual permitiría que los productos solubles en disolventes orgánicos sean fácilmente separados del sistema.

VI. REFERENCIAS

1. Lowig, C.; Schweizer, E. *Liebigs Ann. Chem.* **1850**, *75*, 315.
2. Thayer, J.S. "Organometallic Compounds and Living Organisms", Academic Press, Orlando, **1984**.
3. Berry, A. *Polyhedron* **1999**, *18*, 2609.
4. Stauf, G.T.; Gaskill, D.K.; Bottka, N.; Gedridge Jr., R.W. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 1311.
5. Gedridge Jr., R.W.; Lee, K.E.; Lowe-Ma, C. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 979.
6. Shin, J.; Hsu, W.; Hsu, T.C.; Stringfellow, G.B.; Gedridge Jr., R.W. *J. Electron. Mater.* **1995**, *24*, 1563.
7. Huang, Yao-Zeng *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 182.
8. Sharma, P.; Cabrera, A.; Arias, J.L.; Le Lagadec, R.; Manzo, R.L.; Sharma, M. *Main Group Met. Chem.* **1999**, *22*, 95.
9. Gomez, R.M.; Sharma, P.; Arias, J.L.; Perez, J.F.; Velasco, L.; Cabrera, A. *J. Molecular Catalysis (A)* **2001**, *170*, 271.
10. Liu, Yong-Hong; Liu, Xiao-Lan; Lei, Xin-You; Liu, Liiu; Wang, Yun-Pu *Yingyong Huaxue* **2001**, *18(2)*, 146; *Chemical Abstracts* **2001**, *134*, 341802x.

11. Doak, G.O.; Freedman, L.D. "Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth", Wiley, New York, **1970**.
12. Freedman, L.D.; Doak, G.O. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *477*, 1.
13. Wieber, M. "Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry", Octava Edición, Sb Organoantimony Compounds, Parte 1^a, ed. H. Bitterer, Springer-Verlag, Berlín, **1981**.
14. Wieber, M. "Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry", Octava Edición, Sb Organoantimony Compounds, Parte 2^a, ed. H. Bitterer, Springer-Verlag, Berlín, **1981**.
15. Wieber, M. "Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry", Octava Edición, Sb Organoantimony Compounds, Parte 3^a, ed. H. Bitterer, Springer-Verlag, Berlín, **1982**.
16. Wieber, M. "Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry", Octava Edición, Sb Organoantimony Compounds, Parte 4^a, eds. U. Kruerke y M. Mirbach, Springer-Verlag, Berlín, **1986**.
17. Mirbach, M.; Wieber, M. "Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry", Octava Edición, Sb Organoantimony Compounds, Parte 5^a, eds. U. Kruerke y M. Mirbach, Springer-Verlag, Berlín, **1990**.
18. Wardell, J.L. "Comprehensive Organometallic Chemistry", eds. G. Wilkinson, F.G.A. Stone, y E.W. Abel, Pergamon Press, Oxford, **1982**, Vol.2.
19. Levason, W.; Smith, K.G.; McAuliffe, C.A.; McCullough, F.P.; Sedgwick, R.D.; Murray, S.G. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1718.
20. De Paoli, G.; Zarli, B.; Panattoni, C. *Ric. Sci.* **1969**, *39*, 35.
21. Levason, W.; Sheikh, B. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *208*, 1.

22. Harris, J.I.; Bowden, S.T.; Jones, W.J. *J. Chem. Soc.* **1947**, 1568.
23. Hope, E.G.; Kemmitt, T.; Levason, W. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1987**, 2, 487.
24. Kemmit, T.; Levason, W. *Organometallics* **1989**, 8, 1303.
25. Levason, W.; Sheikh, B. *J. Organomet. Chem.* **1981**, 209, 161.
26. Levason, W.; McAuliffe, C.A. *Inorg. Chim. Acta* **1974**, 11, 33.
27. Cook, B.R.; McAuliffe, C.A.; Meek, D.W. *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 2676.
28. Kauffmann, T.; Altepeter, B.; Klas, N.; Kriegesmann, R. *Chem. Ber.* **1988**, 118, 2353.
29. Levason, W.; McCullough, F.P.; Sheikh, B. *J. Coord. Chem.* **1982**, 12, 53.
30. Hall, D.I.; Nyholm, R.S. *J. Chem. Soc.* **1971**, A, 1491.
31. Baracco, L.; McAuliffe, C.A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 948.
32. Levason, W.; McAuliffe, C.A. *Inorg. Synth.* **1976**, 16, 184.
33. Higginson, B.R.; McAuliffe, C.A.; Venanzi, L.M. *Inorg. Chim. Acta* **1971**, 5, 37.
34. McAuliffe, C.A.; Meek, D.W. *Inorg. Chim. Acta* **1971**, 5, 270.
35. Levason, W.; Sheikh, B.; Hill, W.E. *J. Organomet. Chem.* **1981**, 219, 163.
36. Crabtree, R.H. "The Organometallic Chemistry of the Transition Metals" Ed. Wiley, New York, **1988**.

37. Holyer, R.H.; Hubbard, C.D.; Kettle, S.F.A.; Wilkins, R.G. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 929.
38. Chuit, C.; Corriu, R.J.P.; Monforte, P.; Reyé, C.; Declercq, J.P.; Dubourg, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1430.
39. Cornils, B.; Herrmann, W.A. "Aqueous-Phase Organometallic Chemistry" Ed. Wiley-VCH, New York, **1998**.
40. Gomez, R.M. "Amidocarbonilación de sustratos insaturados hacia la síntesis de N-acetil- α -aminoácidos: Estudio del sistema precursor de dicobaltooctacarbonilo modificado con ligantes estibínicos" Trabajo de Tesis Doctoral. Instituto de Química, UNAM. Año **2002**.
41. Norman, N.C. "Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth", Primera Edición, Ed. Blackie Academic and Professional, Gran Bretaña, **1998**.
42. Reed, A.E.; Schleyer, P.V.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1434.
43. King, R. B. "Encyclopedia of Inorganic Chemistry", Ed. John Wiley and Sons Ltd., Reino Unido, **1994**.
44. Baughan, E. C. "The Chemistry of Non-aqueous Solvents", Vol. 4, p.129, Ed. Academic Press, Londres, **1976**.
45. Juniere, P.; Sigwalt, M. "Aluminium", Ed. Crosby Lockwood, Inglaterra, **1964**.
46. Bartlett, R.A.; Diaz, H.V.R.; Hope, H.; Murray, B.D.; Olmstead, M.M.; Power, P.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6921.
47. Emsley, J. "The Elements" Tercera Edición, Ed. Oxford University Press, EUA, **1989**.

-
48. Millington, P.L.; Sowerby, D.B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 2011.
49. Gilman, H.; Morton, J.W., Jr. *Org. Reactions*, **1954**, 8, 258.
50. Langer, A.W. *Trans. New York Acad. Sci.* **1965**, 28, 741.
51. Stamm, W.; Breindel, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1964**, 3, 66.
52. Takashi, Y.; Aishima, I. *J. Organomet. Chem.*, **1967**, 8, 209.
53. Thomas, C.J.; Krannich, L.K.; Watkins, C.L. *Polyhedron*, **1993**, 12, 89.
54. Roc, A.M.; Burton, R.A.; Reavill, D.R. *Chem. Comm.* **1965**, 582.
55. Shirley, D.A.; Johnson, J.R.; Hendrix, J.D. *J. Organomet. Chem.* **1968**, 11, 209.
56. Gilman, H.; Brown, G.E.; Webb, F.J.; Spatz, S.M. *J. Amer. Chem. Soc.* **1940**, 62, 977.
57. Giumanini, A.G.; Lercker, G. *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 3756.
58. Jones, F.N.; Zinn, M.F.; Hauser, C.R. *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 663.
59. Narasimhan, N.S.; Ranade, A.C. *Tetrahedron Letters* **1966**, 603.
60. Jones, F.N.; Vaulx, R.L.; Hauser, C.R. *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 3461.
61. Puterbaugh, W.H.; Hauser, C.R. *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 853.
62. Shirley, D.A.; Hendrix, J.P. *J. Organomet. Chem.* **1968**, 11, 217.
63. Truce, W.E.; Amos, M.F. *J. Amer. Chem. Soc.* **1951**, 73, 3013.

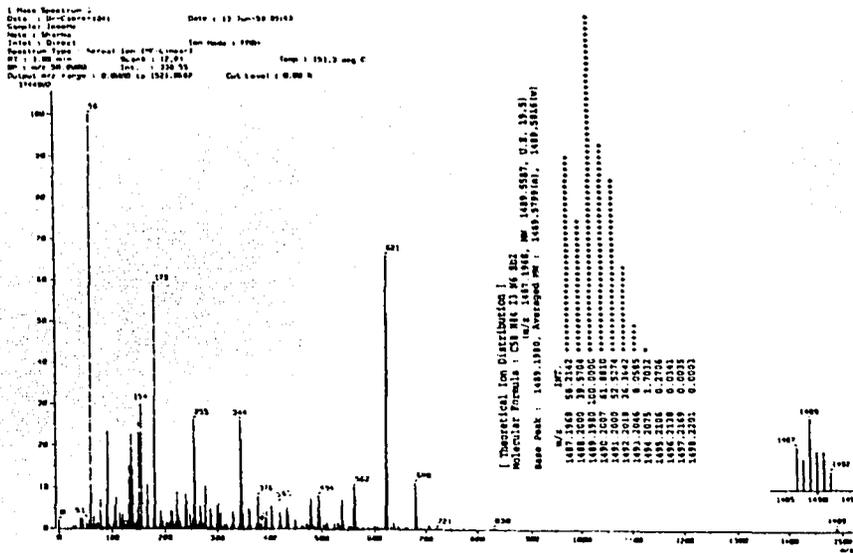
-
64. Screttas, C.G. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1972**, 869.
65. Holmes, R.R.; Bertaut, E.F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 2983.
66. Summers, J.C.; Sisler, H.H. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 862.
67. Champness, N.R.; Levason, W. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *133*, 115.
68. Behrens, H.; Muller, A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *341*, 124.
69. Gomez, M.; Royo, P. *Trans. Met. Chem.* **1982**, *7*, 85.
70. Gomez, M.; Royo, P.; Sacz, I. *Trans. Met. Chem.* **1982**, *7*, 294.
71. Wendt, O.F.; Elding, L.I. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4725.
72. Wendt, O.F.; Scodinu, A.; Elding, L.I. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *277*, 237.
73. Sharma, P.; Cabrera, A.; Sharma, M.; Alvarez, C.; Arias, J.L.; Gomez, R.M.; Hernandez, S. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2330.
74. Otto, S.; Johansson, M.H. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *329*, 135.
75. Shewchuck, E.; Wild, S.B. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *210*, 181.
76. Adams, E.A.; Kolis, J.W.; Pennington, W.T. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1990**, *46*, 917.
77. Jones, C.; Engelhard, L.M.; Junk, P.C.; Hutchings, D.S.; Patalinghug, W.C.; Raston, C.L.; White, A.H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1560.
78. Sheldrick, W.S.; Martin, C. *Z. Naturforsch., Teil B* **1991**, *46*, 639.

-
79. Gillespie, R.J.; Hargittai, I. "The VSEPR Model of Molecular Geometry", Ed. Allyn and Bacon, Boston, MA, 1991.
80. Wieber, M.; Wirth, D.; Burschka, C. *Z. Naturforsch., Teil B* **1984**, *39*, 600.
81. Omac, I. *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 287.
82. Bähr, G.; Müller, E. *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 251.
83. Matsuda, S.; Kikkawa, S.; Omac, I. *Kogyo Kagaku Zasshi* **1966**, *69*, 646; *Chem. Abstr.* **1966**, *65*, 18612e.
84. Prokofev, , A.K.; Bregadze, V.I.; Ohklobystin, O. *Russ. Chem. Rev.* **1970**, *39*, 197.
85. Prokofev, , A.K. *Russ. Chem. Rev.* **1976**, *45*, 519.
86. Prokofev, , A.K. *Russ. Chem. Rev.* **1977**, *46*, 941.
87. Hoffman, H.M.; Dräger, M. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *295*, 33.
88. Preut, H.; Prackel, U.; Huber, F. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1986**, *42*, 1138.
89. Preut, H.; Huber, F.; Hengstmann, K.H. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1988**, *44*, 468.
90. Jones, F.N.; Zinn, M.F.; Hauser, C.R. *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 663.
91. Vaulx, R.L.; Jones, F.N.; Hauser, C.R. *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 58.
92. Slocum, D.W.; Jennings, C.A.; Engelmann, T.R.; Rockett, B.W.; Hauser, C.R. *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 377.

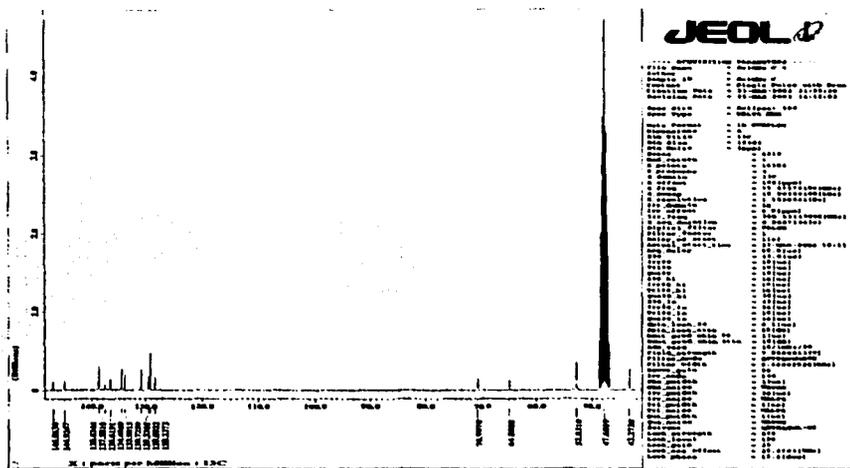
-
93. Puterbaugh, W.H.; Hauser, C.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2467.
94. Langford, C.H.; Gray, H.B. "Ligand Substitution Processes", Ed. W.A. Benjamin, New York, **1965**.
95. Shriver, D.F.; Drezdson, M.A. "The Manipulation of Air-Sensitive Compounds" Segunda Edición, ed. John Wiley and Sons, Estados Unidos de América, **1986**.
96. Perrin, D.D.; Armarego, W.L.F. "Purification of Laboratory Chemicals" Tercera Edición, ed. Pergamon Press, Gran Bretaña, **1998**.
97. Sobolev, N.A.; Romm, I.P.; Belsky, V.K.; Syutkina, O.P.; Guryanova, E.N. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *209*, 49.
98. Szafran, Z.; Pike, R.M.; Singh, M.M. "Microscale Inorganic Chemistry. A Comprehensive Laboratory Experience". Ed. John Wiley & Sons Inc. Nueva York, 1991, 102-105.
99. Van Koten, G.; Leusink, A.J.; Noltes, J.G. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *84*, 117.

VII. APÉNDICE

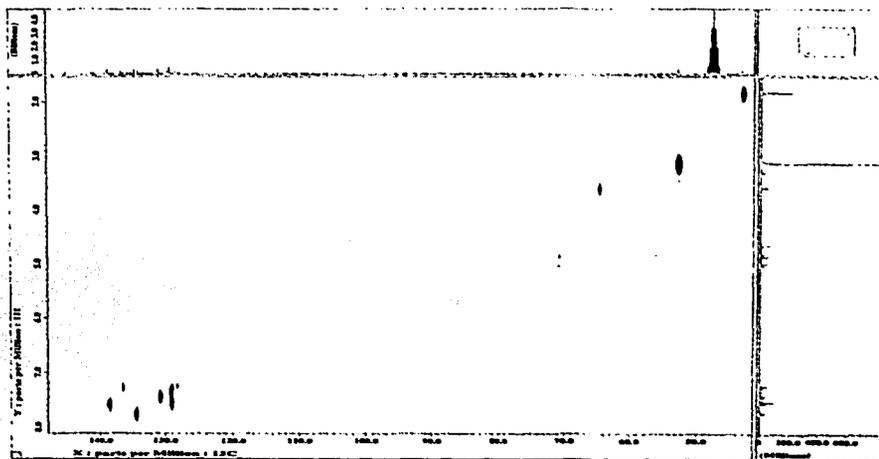
En las siguientes páginas se encuentran los espectros más importantes de los compuestos II y IV.



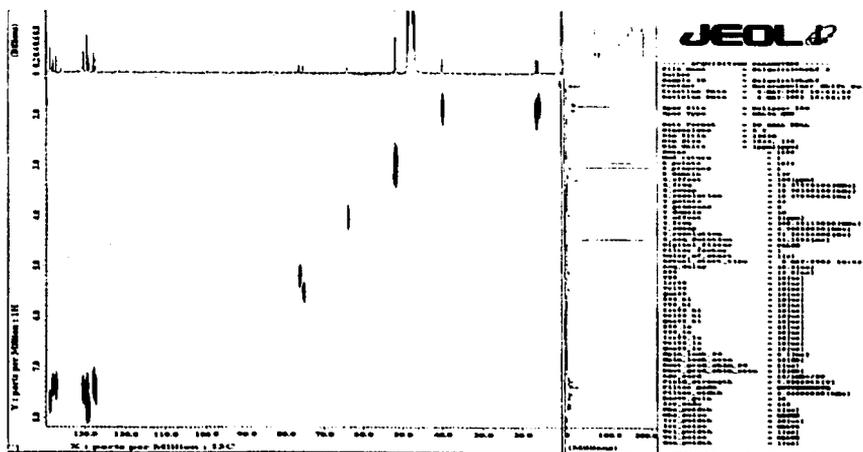
Espectro 1: Espectrometría de masas (FAB⁺) del compuesto II.



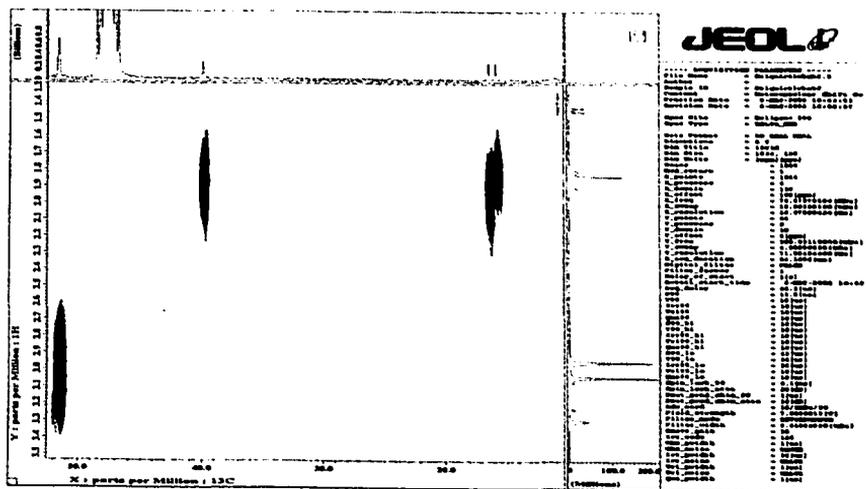
Espectro 4: RMN ^{13}C [CD_3OD , 75 MHz, δ (ppm)] del compuesto II.



Espectro 5: RMN de Correlación Heteronuclear HETCOR [CD_3OD , δ (ppm)] del compuesto II.



Espectro 10: RMN de Correlación Heteronuclear HETCOR [CD₃OD, δ (ppm)] del compuesto IV.



Espectro 11: RMN de Correlación Heteronuclear HETCOR [CD₃OD, δ (ppm)] del compuesto IV.