

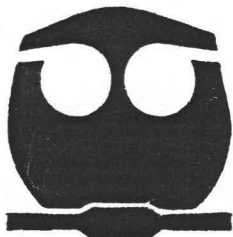


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

Estudio sobre la periodicidad en compuestos metálicos
coordinados con ligantes de tipo 4,
5-Bis(difenilcalcógenofosfinoil)-1,2,3, triazol
[calcógeno =O, S, Se]

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C A
P R E S E N T A
ANA PAULINA GOMORA FIGUEROA



MEXICO, D. F.



2005

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

0350260



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:

Presidenta

Prof.^a Martha Rodríguez Pérez

Vocal

Prof. Raymundo Cea Olivares

Secretaria

Prof.^a Verónica García Montalvo

Primera Suplente

Prof.^a Laura María Gasque Silva

Segunda Suplente

Prof.^a María Kenia Zamora Rosete

Sitio donde se desarrolló el tema: **Instituto de Química, Lab. 6-B**



Dra. Verónica García Montalvo
Asesora del tema



Ana Paulina Gómora Figueroa
Sustentante

Agradecimientos

Este trabajo se realizó con el apoyo de CONACyT a través del proyecto 40620 - F

Agradezco la beca de tesis de licenciatura que me fue otorgada a través del mismo proyecto durante un año.

A la Dra. Verónica García Montalvo, por la guía y ayuda en este trabajo.

Al Dr. Raymundo Cea Olivares, gracias por todo el apoyo que me ha brindado.

A los Dres. Mónica Moya y Vojtech Jancik, por la ayuda ofrecida.

A toda la gente del laboratorio 6 de inorgánica y anexos. Así como a la gente que colaboró para que esta tesis esté ahora escrita.

A mis padres y hermanos

AmFq!!

Lo que sólo ocurre una vez es
como si no hubiese ocurrido.

M. Kundera,
La insoportable levedad del ser

Índice

Pág.

Abreviaturas	9
Resumen	10
Capítulo 1. Antecedentes	11
1.1 Sistemas con grupos quelatantes de tipo mono y difosfínicos	12
1.2 Química del grupo 14	15
1.3 Ligante 4, 5-bis(difenilcalcógenofosfinoil)- 1, 2, 3- triazol	17
Capítulo 2. Objetivos	20
Capítulo 3. Sección Experimental	21
Consideraciones Generales	22
3.1. Síntesis del ligante 4, 5-bis(difenilcalcógenofosfinoil)- 1, 2, 3- triazol	23
3.1.1. Preparación del precursor difenilfosfinoacetileno	23
3.1.2. Bis(difenilfosfino)acetileno	24
3.1.3. Bis(difenilcalcógenofosfinoil)acetileno	25
3.1.3.1. Bis(difenilfosfinoil)acetileno	25
3.1.3.1. Bis(difeniltiofosfinoil)acetileno	25
3.1.3.1. Bis(difenilselenofosfinoil)acetileno	26
3.1.4. Síntesis 4, 5-Bis(difenilcalcógenofosfinoil)- 1, 2, 3- triazol	26
3.1.4.1. 4, 5-Bis(difenilfosfinoil)- 1, 2, 3- triazol y su sal de potasio	26
3.1.4.2. 4, 5-Bis(difeniltiofosfinoil)- 1, 2, 3- triazol y su sal de potasio	26
3.1.4.3. 4, 5-Bis(difenilselenofosfinoil)- 1, 2, 3- triazol y su sal de potasio	26
3.2. Síntesis de los complejos de estaño (II) y plomo (II)	28
3.2.1. 4, 5-Bis(difenilfosfinoil)- 1, 2, 3- triazol de estaño (II)	29
3.2.2. 4, 5-Bis(difeniltiofosfinoil)- 1, 2, 3- triazol de estaño (II)	29
3.2.3. 4, 5-Bis(difenilselenofosfinoil)- 1, 2, 3- triazol de estaño (II)	29
3.2.4. 4, 5-Bis(difenilfosfinoil)- 1, 2, 3- triazol de plomo (II)	30
3.2.5. 4, 5-Bis(difeniltiofosfinoil)- 1, 2, 3- triazol de plomo (II)	30
3.2.6. 4, 5-Bis(difenilselenofosfinoil)- 1, 2, 3- triazol de plomo (II)	31
3.3. Síntesis de los complejos de estaño (IV)	31

3.3.1. 4, 5-Bis(difenilfosfinoil)- 1, 2, 3- triazol de trimetil estaño (IV)	32
3.3.2. 4, 5-Bis(difeniltiofosfinoil)- 1, 2, 3- triazol de trimetil estaño (IV)	32
3.3.3. 4, 5-Bis(difenilselenofosfinoil)- 1, 2, 3- triazol de trimetil estaño (IV)	33
3.3.4. 4, 5-Bis(difenilfosfinoil)- 1, 2, 3- triazol de trifenil estaño (IV)	33
3.3.5. 4, 5-Bis(difeniltiofosfinoil)- 1, 2, 3- triazol de trifenil estaño (IV)	33
3.3.6. 4, 5-Bis(difenilselenofosfinoil)- 1, 2, 3- triazol de trifenil estaño (IV)	34

Capítulo 4. Resultados y discusión 35

4.1. Espectroscopía infrarroja 36

4.2. Espectrometría de masas 40

4.3. Análisis Elemental 44

4.4. Resonancia Nuclear Magnética 46

4.4.1. ligantes libres y sus sales 46

4.4.2. compuestos de Sn(II) y Pb(II) 50

4.4.3. Compuestos tri-organoderivados de Sn(IV) 54

4.5. Análisis por difracción de rayos X 58

Capítulo 5. Conclusiones 74

Bibliografía 77

Abreviaturas utilizadas en este trabajo

AE	Análisis elemental
DQV	Deposición Química de Vapor (<i>Chemical Vapor Deposition</i>)
<i>d</i>	Señal doble en espectros de resonancia nuclear magnética
$-d_n$	Número de átomos de deuterio
δ	Desplazamiento químico en resonancia nuclear magnética
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Sulfóxido de dimetilo
E	Elemento calcógeno: O, S o Se
EM FAB ⁺	Espectrometría de Masas por Bombardeo de Átomos Acelerados
<i>en</i>	Etilendiamina
HTzE	Ligante 4,5-bis(difenilcalcógenofosfinoil)-1,2,3-triazol
ϕ	Fenilo
<i>h</i>	Hombro en espectroscopia infrarroja
IR	Espectroscopia de Infrarrojo
<i>m</i>	Señal múltiple en resonancia nuclear magnética
Me	Grupo metilo
p.f.	Punto de fusión
pi	Piridina
R	Grupo orgánico alquilo o arilo
RNM	Resonancia Nuclear Magnética
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
<i>s</i>	Señal simple en espectros de resonancia nuclear magnética

Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis y el estudio de doce compuestos de coordinación con elementos del grupo 14: estaño y plomo, con los ligantes 4,5-bis(difenilcalcógenofosfinoil)-1,2,3-triazol (HTzE). Para llevar a cabo la síntesis de los compuestos se utilizaron las sales $PbCl_2$ y $SnCl_2$ y los compuestos organometálicos Me_3SnCl y Φ_3SnCl . Los compuestos obtenidos poseen diferentes números de coordinación y geometrías. Las estequiometrías utilizadas fueron 1:1 para los organometálicos de Sn(IV), y 2:1 para las sales de Pb(II) y Sn(II).

El estudio y la caracterización de los compuestos obtenidos se llevó a cabo por medio de análisis espectroscópicos de infrarrojo, resonancia nuclear magnética, espectrometría de masas, análisis elemental y difracción de rayos X. Los datos espectroscópicos obtenidos proporcionan bases para proponer la formación de anillos de siete y cinco miembros, así como compuestos cuya coordinación sucede a través del nitrógeno central del ligante.

La difracción de rayos X muestra de novedosos arreglos geométricos para los compuestos de estaño con ligantes que presentan propiedades similares al aquí utilizado, así como un nuevo modo de coordinación del ligante hacia el metal (a través del nitrógeno *exo* del anillo triazólico). Los compuestos con plomo presentan números de coordinación altos.

El propósito de este trabajo consistió en obtener compuestos tipo quelato de estaño y plomo, para llevarse a cabo un análisis sobre la participación del efecto de los pares electrónicos desapareados en estos metales. Este trabajo se expone de la siguiente manera: **I. Antecedentes**, donde se centra el tema del trabajo; **II. Objetivos**, aquí se encuentra el alcance del trabajo y, junto con los antecedentes, la justificación del mismo; **III. Metodología**, apartado donde se desglosan los procedimientos llevados a cabo para la síntesis y análisis de los compuestos; **IV. Análisis de resultados**, donde, desglosados en tablas y diagramas, los resultados son examinados y **V. conclusiones**, haciendo un resumen general del trabajo.

Capítulo 1
Antecedentes

Capítulo 1

Antecedentes

1.1. Sistemas con grupos quelatantes de tipo mono y difosfínicos

En la química inorgánica y organometálicas se han utilizado ampliamente las monofosfinas y difosfinas terciarias, por ejemplo, el bis(difenilfosfino)etano, $\Phi_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}\Phi_2$, mejor conocido como *dppe*, así como su homólogo bis(difenilfosfino)metano, $\Phi_2\text{PCH}_2\text{P}\Phi_2$ o *dppm*, por citar algunos ejemplos.[8] Las difosfinaminas (bis[difenilfosfino]amina o *pnp*) y ciclodifosfazenos, pertenecen también a la familia de ligantes organofosforados, pero en lugar de tener un átomo de carbono unido al fósforo contienen un átomo de nitrógeno. Todos estos ejemplos son en su mayoría isoelectrónicos y muestran una versatilidad de coordinación similar en su forma neutra o aniónica.[9,38]

La diferencia entre las moléculas derivadas del *pnp* y los derivados de los análogos de metileno es la mayor acidez que presenta el protón de la amina en los derivados del bis(difenilfosfino)amina, dando lugar a una deslocalización electrónica mayor en la forma aniónica. Continuando sobre esta misma línea encontramos a los derivados de la bis-(difenilfosfino)piridina (*bppp*).[32] Todos estos ejemplos de derivados organofosforados se oxidan con relativa facilidad en sus átomos de fósforo terminales. Estos derivados son utilizados como ligantes y se sugiere la coordinación a través los calcógenos hacia el metal *via* pares de electrones libres. Comparado con *pnp*, ligantes como *bppp* y *dppe* son menos flexibles, debido a la parte central del ligante, que es rígida.[32] Los anillos formados con este ligante adoptan conformaciones de pseudobote y pseudosilla.[22]

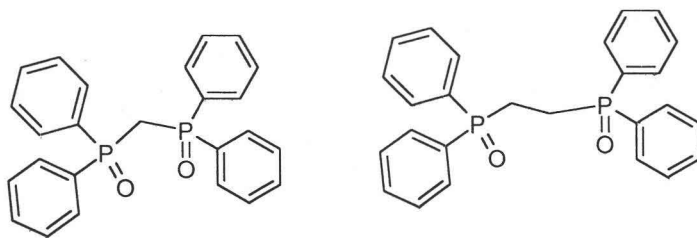


Figura 1 Ligantes *dppm* y *dppe* oxidados.

Recientemente ha crecido el interés en la síntesis de ligandos heterocíclicos que contengan uno o más átomos de nitrógeno (fig. 2) y un grupo exocíclico adyacente en el esqueleto como átomos donadores, debido al amplio rango de aplicaciones en campos como química analítica, polímeros y plásticos, sistemas medico-biológicos, tratamientos de metales, fotografía y agricultura.[33] Desde el punto de vista estructural, estos compuestos son interesantes por la gran diversidad de modos de coordinación, pues forman puentes a través de distintos átomos donadores o bien, como ligandos monodentados o bidentados dan lugar a una coordinación de tipo iso- o aniso-bidentado, además de formar puentes entre dos o tres centros metálicos cuando el ligante se encuentra en forma aniónica.[33]

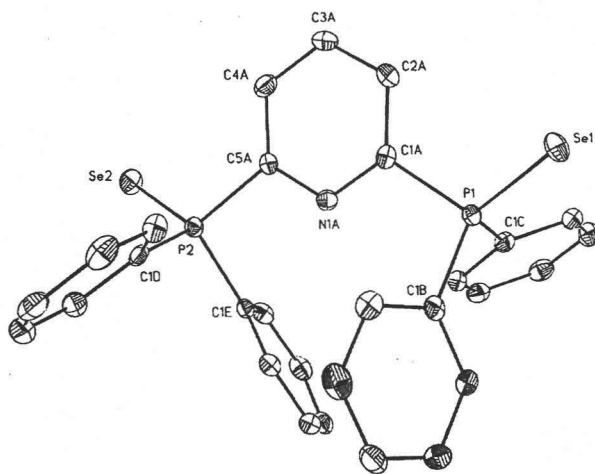
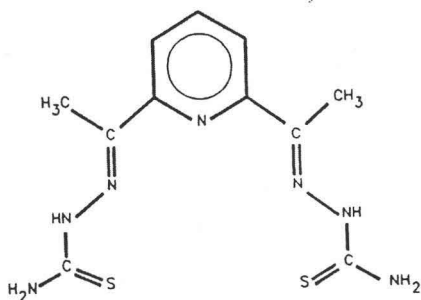


Figura 2. Ligante Bis(difenilfosfino)piridina

En los últimos años se ha realizado un amplio estudio sobre los compuestos derivados de estos ligante en diferentes campos de investigación. Algunos ejemplos de estos derivados son:

a) *Tiosemicarbazonas* (fig. 3). Conocidas como las primeras sustancias antivirales sintetizadas con un amplio intervalo de aplicaciones analíticas y farmacológicas. La influencia de ciertos metales sobre la actividad biológica y el interés intrínseco de estos compuestos como ligantes multiples han llevado a una extensa investigación sobre su química de coordinación.[18]



H₂DAPTSC

Figura 3. Tiosemicarbazona

b) *Ligantes tipo dmit* (1,3-ditiol-2-tiona-4,5-ditiolato). Capaces de formar una gran variedad de compuestos coloridos con propiedades conductoras, por ser un ligante ditiolato deslocalizado. [12]

c) *Tetrazoles* (fig. 4). Poseen aplicaciones en la agricultura y preparación de explosivos, además de su uso como agentes antialérgicos, antiinflamatorios y anticonvulsivos.[17]

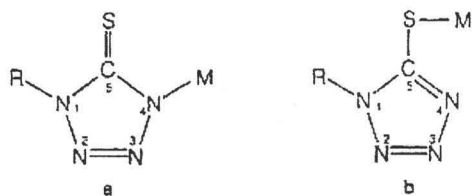


Figura 4. Ligantes tetrazólicos.

d) *Tiofosfinamidas* $\Phi_2\text{P}(\text{S})\text{N}=\text{P}(\text{R})\Phi_2$. Poseen actividad fungicida contra la *Pseudopronospora cubensis*. [9]

e) El uso de compuestos que contienen lantánidos y el ligante *pnp*, como reactivos de desplazamiento en RNM para ácidos carboxílicos, fenoles y carboxilatos. [9]

f) Aplicación industrial como sistemas catalíticos, y diseño de nuevos materiales luminiscentes de compuestos que contienen este tipo de ligantes. [9]

1.2. Química del grupo 14

Existen algunas consideraciones generales que deben tomarse en cuenta para los elementos del bloque *p*, como una guía útil de su comportamiento en términos de química de coordinación. Por ejemplo, en el grupo 14, como en otros tantos de la clasificación periódica, se observa una disminución del carácter electronegativo al aumentar el número atómico. Asimismo, conforme se desciende en este grupo el carácter metálico aumenta; de este modo, encontramos que el estaño y el plomo son esencialmente metálicos. [43]

Entre los metales pesados postransicionales existe una definida resistencia a mostrar su estado máximo de oxidación, tal es el caso del plomo en el grupo 14, donde el efecto del par inerte es determinante.[6]

El estaño puede formar compuestos estables con diversos números de coordinación bajo ambos estados de oxidación, predominando números de coordinación bajos para el Sn(II). El plomo presenta números de coordinación entre dos y diez. Sin lugar a dudas el plomo presenta la esfera de coordinación más variada de este grupo.

No existe una diferencia marcada por átomos donadores duros o blandos, ya que tanto plomo como estaño son capaces de formar compuestos en ambos estados de oxidación. Además, debido a su carácter postransicional, estos elementos adoptan geometrías que no siguen patrones regulares como lo hacen los metales de transición, siendo la fuerza directriz de estas geometrías la naturaleza y el número de ligantes presentes en estos compuestos, así como los electrones de valencia del centro metálico (pares electrónicos libres), entre las más importantes.

Es conocido que los compuestos de Sn(II) poseen geometrías piramidales y distorsionadas, habiendo dos únicos ejemplos de Sn(II) plano, donde el par libre no es estereoactivo.[1] Sin embargo, los compuestos de Pb(II) pueden ser pirámides distorsionadas o tetraedros irregulares, sin que se registre la geometría plana en caso alguno. El ligante inorgánico utilizado en el complejo $\text{Sn}[\text{R}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{R}_2]_2$ es determinante para la estabilización de la geometría plana.[1] Por desgracia los derivados de los imidodifosfinatos y el tratamiento de éstos con metales no siempre es limpio y se obtienen frecuentemente subproductos. De manera similar, la mayoría de los derivados del bis(difenilfosfino)metano y los tratamientos de éstos con metales resultan en la formación de anillos de cuatro miembros, involucrando al carbono central en la coordinación al metal.

Los compuestos organometálicos de estaño tienen aplicaciones a nivel industrial y académico, como son las películas usadas como conductores transparentes en aparatos optoelectrónicos (pantallas y celdas solares), o bien en procesos CVD.[19] Este tipo de compuestos también funciona como catalizadores en la preparación de

algunos polímeros, y últimamente ha encontrado aplicación como agentes antitumorales.[13,14]

1.3. Ligante 4,5-bis(difenilcalcógenofosfinoil)-1,2,3-triazol

En los últimos años se ha incrementado el desarrollo de nuevos ligantes que resalten y mejoren las propiedades de los complejos sobre los cuales se usen, a través de la utilización de ligantes que ofrezcan gran deslocalización de carga, capaces de ejercer transferencias de carga metal-ligante y estabilizar nuevas geometrías. Estos sistemas proveen un ambiente estérico y electrónico determinante, siendo capaz de favorecer en algunos casos la catálisis, en otros permitir la extracción de iones metálicos en soluciones acuosas y hasta permitir el modelado de importantes procesos enzimáticos en algunos más.

Recientemente se ha reportado la síntesis de los ligantes 4,5-bis(difenilcalcógeno-fosfinoil)-1,2,3-triazol (HTzE, fig. 5), los cuales presentan las características químicas mencionadas anteriormente, además de poseer dos formas de coordinación principales, dando lugar a anillos de 5 y 7 miembros. Dicho ligante es térmicamente estable, resistente a la hidrólisis y a la oxidación, por lo que puede ser usado ampliamente en condiciones ambientales.[4]

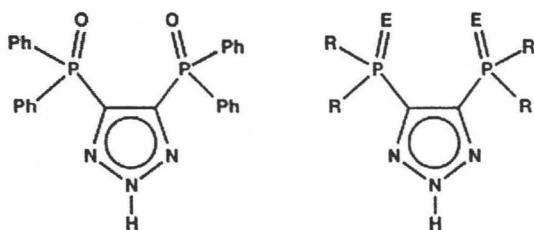


Figura 5. Estructura del ligante HTzE (E = S, Se; R = Φ).

La acidez y estabilidad de estos ligantes varía de acuerdo a la dureza del calcógeno utilizado, dando como resultado sistemas mucho más estables y ácidos para el caso del oxígeno y menos para el caso de selenio.[3]

Este ligante combina las características del grupo fosfino $P(E)\Phi_2$, que tiene una gran capacidad de coordinación, junto con algún nitrógeno del triazol, el cual es un átomo donador. Existiendo también la posibilidad de que se dé la unión nucleofílica a través del átomo de nitrógeno central.[4] Además se considera posible la formación de estructuras oligoméricas o poliméricas de estas especies, debido a que una vez coordinado el ligante quedan átomos donadores adicionales.

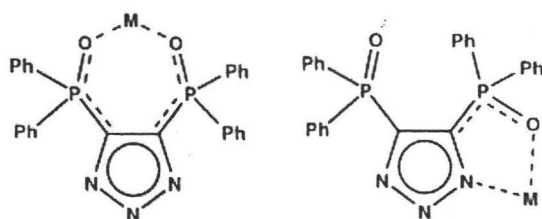


Figura 6. Modos de coordinación del ligante TzE

Capítulo 2

Objetivos

Objetivos

Generales

- Estudiar la periodicidad de los metales pesados Sn y Pb en compuestos metálicos coordinados con ligantes de tipo 4,5-Bis(difenilcalcógenofosfinoil)-1,2,3-triazol [calcógeno = O, S, Se].
- Obtener nuevos compuestos moleculares coordinados a Sn y Pb que exhiban bajos números de coordinación y geometrías de interés.

Particulares

- Sintetizar los complejos quelato, utilizando el ligante 4,5-bis(difenilcalcógenofosfinoil)-1,2,3-triazol (TzE), utilizando los calcógenos O, S, y Se con las sales $PbCl_2$ y $SnCl_2$.
- Sintetizar los complejos quelato utilizando el ligante 4,5-bis(difenilcalcógenofosfinoil)-1,2,3-triazol (TzE), con los calcógenos O, S y Se utilizando las sales organometálicas Me_3SnCl y Φ_3SnCl .

Capítulo 3
Sección
Experimental

Capítulo 3

Sección Experimental

Consideraciones generales

Los reactivos empleados fueron grado analítico, de la marca Aldrich y se utilizaron sin purificaciones posteriores. Los disolventes utilizados fueron secados de acuerdo a las técnicas ya conocidas.[23-25]

Las reacciones que así lo indican fueron llevadas a cabo en atmósfera inerte de argón, mediante técnicas de manipulación de compuestos sensibles (Schlenk).

Los puntos de fusión fueron determinados en un aparato Mel-Temp II con termorregistrador digital Fluke 51 K/J y no están corregidos.

Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos en la región $4000-210\text{ cm}^{-1}$ en un espectrofotómetro FT-IR Bruker Tensor 27, empleando la técnica de reflectancia difusa y pastilla, usando CsI y KBr como disolvente sólido, respectivamente.

Las determinaciones de análisis elemental fueron obtenidas por los laboratorios Galbraith, Inc. (Knoxville, TN), con carbono, hidrógeno y nitrógeno como elementos analizados.

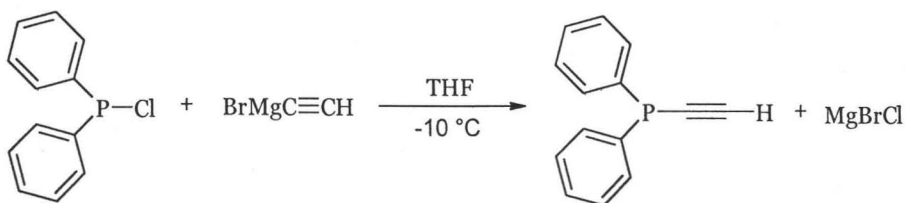
Los espectros de RNM de ^1H (300 MHz), ^{13}C (75 MHz), ^{31}P (121 MHz) y ^{119}Sn (112.36 MHz) se determinaron en un espectrómetro Jeol Eclipse GX300 a 293 K, utilizando como disolventes CDCl_3-d , acetona- d_6 y $\text{DMSO}-d_6$. Asimismo, se usó TMS como referencia interna, mientras que los estándares H_3PO_4 al 85% y Me_4Sn se usaron como referencias externas.

Los espectros de masas por impacto electrónico se obtuvieron en un aparato marca Jeol modelo JMS AX 505. Los experimentos de FAB^+ (bombardeo de átomos acelerados) usando un espectrómetro marca Jeol, modelo JMS-JX 102 A, por medio de una matriz de alcohol nitrobenílico y DMSO como disolvente para las muestras.

Los monocristales fueron obtenidos mediante disoluciones saturadas de dioxano y cloroformo, por difusión lenta a temperatura controlada. Las estructuras cristalinas fueron obtenidas por difracción de rayos X. Se utilizó un difractómetro Bruker APEX CCD, utilizando radiación Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) y se refinó con el programa SHFLXTL versión 6.0[44]

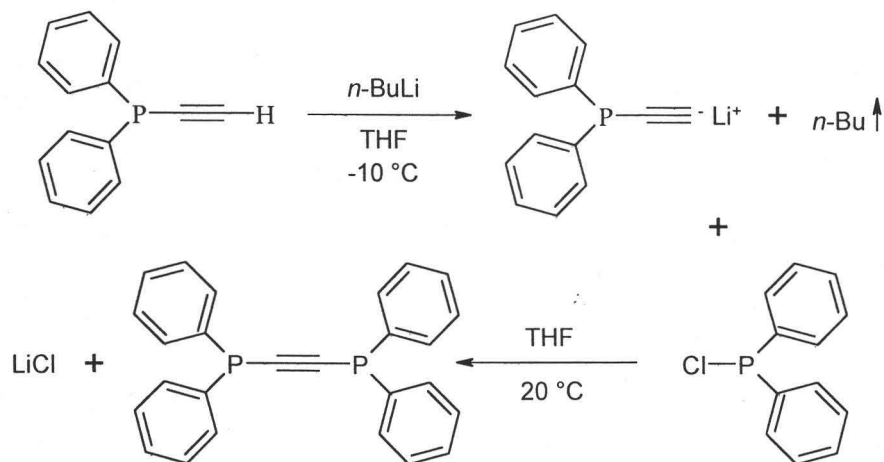
3.1. Síntesis del ligante 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol

3.1.1. Preparación del precursor difenilfosfinoacetileno (1)[50]



En un matraz Schlenk de dos bocas en agitación, colocado en un baño de etanol-hielo seco a $-10 \text{ }^\circ\text{C}$, se agrega una disolución de 58 mL, 0.5 M (29.0 mmol) de bromuro de etinil magnesio (BrMgC_2H). Posteriormente se adicionan gota a gota 5.52 mL (29 mmol) de clorodifenilfosfina disuelta en 15 mL de THF anhidro, a través de un embudo de adición. Terminada la adición, el baño de hielo se retira y se deja a la mezcla de reacción alcanzar temperatura ambiente, agitándose por dos horas más. Pasado este tiempo se lleva a cabo una hidrólisis con 50 mL de agua destilada y 1 mL de ácido acético glacial. La mezcla se neutraliza con aprox. 50 mL de una disolución saturada de NaHCO_3 . Una vez neutralizada es extraída con hexano (4 x 15 mL). El disolvente es evaporado con la ayuda de una bomba de vacío. Finalmente, se agregan 8 mL de etanol al aceite obtenido y se guarda en el refrigerador. Del producto refrigerado precipita como un polvo ligeramente café (1). p.f. $36\text{-}7 \text{ }^\circ\text{C}$. Rend. 5 g (70.2%). RNM en $\text{CDCl}_3\text{-}d$, ^{31}P δ -33.20; ^1H δ 4.81 (s, H alquínico 1H), 7.33-7.58 (m, H arom. 6H), 7.60-7.62 (m, H arom. 4H).

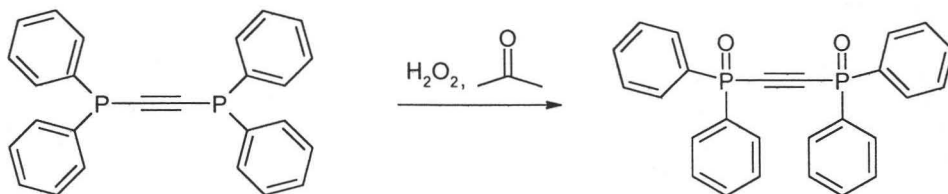
3.1.2. Bis(difenilfosfino)acetileno (2)[51]



En un matraz Schlenk de dos bocas en agitación y con un baño de hielo-sal a $-10\text{ }^\circ\text{C}$, 5g (23.8 mmol) de difenilfosfinacetileno se disuelven en 10 mL de THF anhidro. Gota a gota se adicionan 2.5 mL, 1.6 M (23.8 mmol) de *n*-butil litio. Terminada la adición se deja llegar a temperatura ambiente, agitándose por una hora más. La mezcla obtenida se hace reaccionar con 5 mL (23.8 mmol) de clorodifenilfosfina, previamente disueltos en 5 mL de THF anhidro, usando un embudo de adición. Se deja en agitación durante tres horas. Nuevamente, es llevada a cabo una hidrólisis y se extrae con éter. Extraído el éter con rotavapor se observa una disolución aceitosa a la cual se agrega etanol y se guarda en el refrigerador. Varias horas después precipita un polvo cristalino amarillento (2). p.f. $85\text{-}7\text{ }^\circ\text{C}$. Rend. 5.2 g (55.4%). RNM en $\text{CDCl}_3\text{-}d$, ^{31}P δ -31.55; ^1H δ 7.33 (*m*, H arom. 12H), 7.62 (*m*, H arom. 8H).

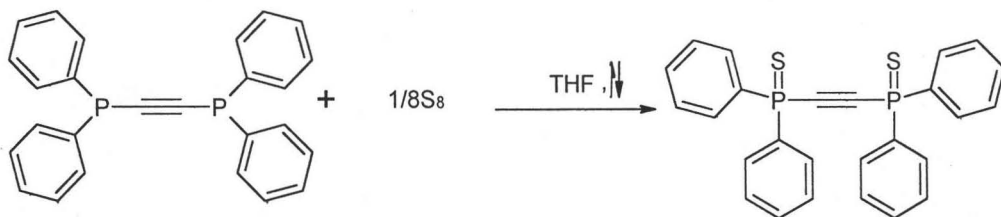
3.1.3. Bis(difenilcalcógenofosfinoil)acetileno (3, 4, 5)

3.1.3.1. Bis(difenilfosfinoil)acetileno (3)[52]



En un matraz bola se disuelven en 15 mL de acetona destilada 1 g (2.6 mmol) del bis(difenilfosfino)acetileno obtenido, luego se adicionan 0.9 mL de H₂O₂ al 30 %, calentando a reflujo durante media hora, para ser después destilado de la mezcla de reacción. Evaporado el disolvente se llega a un polvo blancuzco (3). p.f.: 158-9 °C. RNM en CDCl₃-d, ³¹P δ 8.26

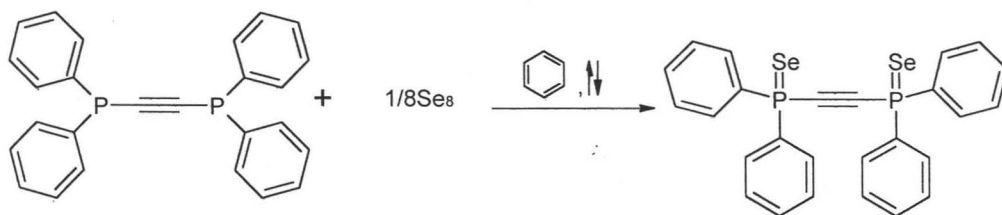
3.1.3.2. Bis(difeniltiofosfinoil)acetileno (4)[3]



En un matraz Schlenk se disuelven 0.890g (2.6 mmol) del bis(difenilfosfino)acetileno en 20 mL de THF anhidro, luego se adicionan 0.146g (4.0mmol) de azufre elemental, calentando ligeramente por hora y media, una vez terminado el tiempo de reacción la solución adquirió una coloración rosada y se dejó llegar a temperatura ambiente, posteriormente se sacó el disolvente con trampas de hielo seco, el precipitado obtenido

fue recristalizado de etanol y diclorometano, para obtenerse finalmente, 0.760g (mmol) de un precipitado en forma de agujas amarillas (4) pf: 185-6 °C. RNM en CDCl_3-d , ^{31}P δ 22.2

3.1.3.3. Bis(difenilselenofosfinoil)acetileno (5)[52,2]



En un matraz Schlenk se disuelven 0.88g (2.2 mmol) del bis(difenilfosfino)acetileno en 20 mL de benceno anhidro, luego se adicionan 0.352g (4.4mmol) de selenio elemental, calentando a reflujo durante seis horas y media. Una vez terminado el tiempo de reacción, la disolución adquirió una coloración amarilla y se dejó llegar a temperatura ambiente. Posteriormente se extrajo el disolvente por medio de trampas de hielo seco, obteniéndose así 1.04g (mmol) de un polvo amarillento (5). p.f.: 190 °C. RNM en CDCl_3-d , ^{31}P δ 9.78

3.1.4. Síntesis de 4,5-Bis(difenilcalcógenofosfinoil)-1,2,3-triazol[3,4]

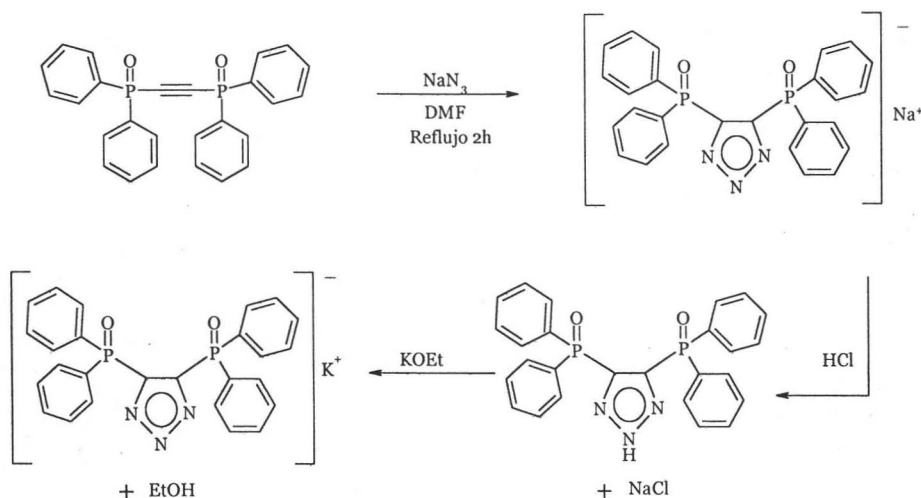
3.1.4.1. 4,5-Bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol (6) y sal de potasio (9)

3.1.4.2. 4,5-Bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazol (7) y sal de potasio (10)

3.1.4.3. 4,5-Bis(difenilselenofosfinoil)-1,2,3-triazol (8) y sal de potasio (11)

A continuación se muestran los esquemas de reacción para la obtención del ligante libre con átomos donadores de oxígeno (6), así como su correspondiente sal de potasio

(7), considerando que el mismo procedimiento se llevó a cabo para los precursores bis(difeniltiofosfinoil)acetileno y bis(difenilselenofosfinoil)acetileno.



En un matraz Schlenk se agregaron 1.5 g (3.8 mmol) de bis(difenilfosfinoil)acetileno, junto con 0.284 g (4.3 mmol) de azida de sodio. Ambos fueron disueltos en 10 mL de DMF anhidro. La mezcla se calentó a reflujo durante dos horas. Terminada la reacción, se agregaron 50 mL de HCl 4 M, dejando agitar por media hora, observándose inmediatamente la precipitación de un polvo blanco. El polvo fue filtrado y secado al vacío (6, 7, 8). Posteriormente es preparada su sal de potasio (9, 10, 11), usando 2.3 mmol de etóxido de potasio. (6) p.f. 329-30 °C. Rend. 1.10 g (83%). IR (KBr, cm^{-1}): 2560 (ν_{NH}), 1071 (ν_{PO}), 1187 (ν_{PO}), RNM en CDCl_3 - d^3 ^{31}P δ 18.23, 22.67; ^1H δ 2.68 (*s*, ancho, H triazol 1H), 7.31-7.75 (*m*, H arom. 20H).

(7) p.f. 278-81 °C Rend. 0.89 g (76%) IR (KBr, cm^{-1}): 3427 (ν_{NH}), 718 (ν_{PS}), 530 (ν_{PS}), 1102 (ν_{PS}), RNM en CDCl_3 - d^3 ^{31}P δ 30.22; ^1H δ 2.89 (*s*, ancho, H triazol 1H), 7.41-7.63 (*m*, H arom. 20H).

(8) p.f. 270-71 °C. Rend. 1.01 g (95%) IR (KBr cm^{-1}): 3438, 3176 (ν_{NH}), 578 (ν_{PSe}), 1096 (ν_{PSe}), RNM en CDCl_3 - d^3 ^{31}P δ 21.90, ^1H δ 2.08 (*s*, ancho, H triazol 1H), 7.15-7.64 (*m*, H arom. 20H).

(9) p.f. 182-84 °C. Rend. 1.03 g (89%). IR (KBr cm^{-1}): 3050 (*ancho*), 1626 (*ancho*), 1436, 1119 (ν_{PO}), 1071, 850 (ν_{PO}). RNM en CDCl_3 - d^3 ^{31}P δ 16.24; ^1H δ 7.26 – 7.56 (*m* H arom.)

(10) p.f. 330 °C. Rend. 0.80 g (88%). IR (KBr cm^{-1}): 3425 (*ancha*), 1626 (*ancha*), 1479, 532 (ν_{PS}), 1105 (ν_{PS}). RNM en CDCl_3 - d^3 ^{31}P δ 32.10; ^1H δ 7.83 – 7.91 (*m* H arom.)

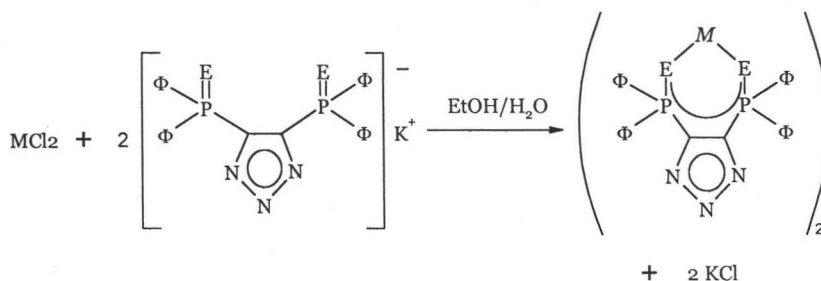
(11) p.f. 290 °C (desc). Rend. 0.95 g (80%). IR (KBr cm^{-1}): 3424 (*ancha*), 1626 (*ancha*), 1436, 564 (ν_{PSe}), 526 (ν_{PSe}), RNM en CDCl_3 - d^3 ^{31}P δ 19.7; ^1H δ 7.27 – 7.63 (*m* H arom.)

3.2. Síntesis de los complejos quelato de estaño(II) y plomo(II)

(12-17)

La preparación para los seis compuestos obtenidos es análoga en cada caso:

En un matraz de 50 mL se disuelven en etanol dos equivalentes de la sal del ligante (KTzE), manteniendo la agitación constante. Luego, un equivalente del MCl_2 , previamente disuelto en metanol es agregado, notándose la formación inmediata de un precipitado color blanco. Hecho esto la mezcla de reacción se deja agitar por 35 minutos y después se filtra y lava con abundante agua destilada. El precipitado restante se deja secar al vacío durante un par de horas.



M= Sn, Pb
E= O, S, Se

3.2.1. Bis(4,5-Bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol) de estaño(II) Sn(TzO)₂ (12)

0.3 g (591 μ mol) de KTzO fueron suspendidos en 5 mL de agua destilada y reaccionaron con 57 mg (300 μ mol) de SnCl₂ previamente disueltos en 2 mL de agua. La mezcla se agitó durante 1 hora, obteniéndose **12** como un polvo blanco. p.f. 310 °C (desc.) Rend. 0.25 g (83%). EM FAB⁺ (*m/z*) no se observa el ion molecular, 993 (M-61). AE calculado para C₅₂H₄₀SnN₆O₄P₄: C, 59.17; H, 3.82; N, 7.96. Encontrado: C, 59.44; H, 3.87; N, 7.99. IR (KBr, cm⁻¹): 1185, 1123 (ν_{PO}), 696 ($\nu_{P=O_2}$), RNM (23 °C, DMSO-*d*₆) ³¹P δ 19.47; ¹H δ 7.4-7.6 (*m*, H arom.), ¹¹⁹Sn δ 385.0

3.2.2. Bis(4,5-Bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazol) de estaño(II) Sn(TzS)₂ (13)

0.3 g (556 μ mol) de KTzS fueron suspendidos en 5 mL de agua destilada y reaccionaron con 57 mg (300 μ mol) de SnCl₂ previamente disueltos en otros 2 mL de agua. La mezcla se agitó durante 1 hora, llegando a **13** en forma de polvo amarillo pálido. p.f. 258-60 °C (desc.) Rend. 0.22 g (73%). EM FAB⁺ (*m/z*) no se observa el ion molecular 934 (M-185⁺), AE calculado para C₅₂H₄₀SnN₆S₄P₄: C, 55.77; H, 3.60; N, 7.51. Encontrado: C, 43.17; H, 3.40; N, 5.89. IR (KBr, cm⁻¹): 1102 (ν_{PS}), 530 (ν_{PS}), 718 ($\nu_{P=O_2}$), RNM (23 °C, DMSO-*d*₆) ³¹P δ 30.24; ¹H δ 7.6-7.5 (*m*, H arom.), 7.4-7.3 (*m*, H arom.), ¹¹⁹Sn δ 384.5

3.2.3. Bis(4,5-Bis(difenilselenofosfinoil)-1,2,3-triazol) de estaño(II) Sn(TzSe)₂ (14)

0.3 g (473 μ mol) de KTzSe fueron suspendidos en 5 mL de agua destilada y reaccionaron con 45 mg (237 μ mol) de SnCl₂ previamente disueltos en 2 mL de THF. La mezcla se agitó durante 1 hora, obteniendo así **14** como un polvo café pálido. p.f.

265-68 °C (desc.) Rend. 0.26 g (86%). EM FAB⁺ (*m/z*) 1307 (M+1)⁺, AE calculado para C₅₂H₄₀SnN₆Se₄P₄: C, 47.77; H, 3.08; N, 6.43. Encontrado: C, 45.50; H, 3.47; N, 6.00. IR (KBr, cm⁻¹): 590, 519 (ν_{PS}), 1095 (ν_{PS}), 692 (ν_{PQ2}), RNM (23 °C, DMSO-*d*₆) ³¹P δ 21.64; ¹H δ 7.1-7.0 (*m*, H arom.), 7.88-7.83 (*m*, H arom.), ¹¹⁹Sn δ 385.1

3.2.4. Bis(4,5-Bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol) de plomo(II) Pb(TzO)₂ (15)

0.3 g (591 μmol) de KTzO fueron suspendidos en 5 mL de agua destilada y reaccionaron con 84 mg (302 μmol) de PbCl₂ previamente disueltos en 6 mL de agua. La mezcla se agitó durante 1 hora, llegando a **15**, polvo blanco. p.f. 160-8 °C Rend. 0.21 g (61%). EM FAB⁺ (*m/z*) 1145 (M+1)⁺ AE calculado para C₅₂H₄₀PbN₆O₄P₄: C, 54.59; H, 3.52; N, 7.35. Encontrado: C, 54.70; H, 3.85; N, 7.62. IR (KBr, cm⁻¹): 1150 (ν_{PO}), 1125 (ν_{PO}), 696 (ν_{PQ2}), RNM (23 °C, CHCl₃-*d*) ³¹P δ 25.24; ¹H δ 7.1-7.6 (*m*, H arom.)

3.2.5. Bis(4,5-Bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazol) de plomo(II) Pb(TzS)₂ (16)

0.3 g (556 μmol) de KTzS fueron suspendidos en 5 mL de agua destilada y reaccionaron con 79 mg (285 μmol) de PbCl₂ previamente disueltos en 6 mL de agua. La mezcla se agitó durante 1 hora. Se obtuvo **16** como un polvo café pálido. p.f. 150-2 °C (desc.) Rend. 0.27 g (93%). EM FAB⁺ (*m/z*) 1209 (M+1)⁺. AE calculado para C₅₂H₄₀PbN₆S₄P₄: C, 51.69; H, 3.34; N, 6.96. Encontrado: C, 49.97; H, 3.34; N, 6.09. IR (KBr, cm⁻¹): 715, 537 (ν_{PS}), 1102 (ν_{PS}), 715.7 (ν_{PQ2}), RNM (23 °C, CHCl₃-*d*) ³¹P δ 32.72; ¹H δ 7.09-7.11 (*m*, H arom.), 7.45-7.49 (*m*, H arom.)

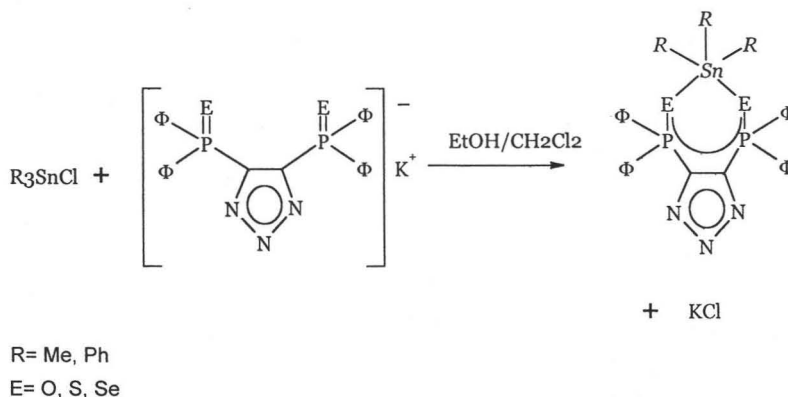
3.2.6. Bis(4,5-Bis(difenilselenofosfinoil)-1,2,3-triazol) de estaño(II)

$\text{Pb}(\text{TzSe})_2$ (17)

0.3 g (473 μmol) de KTzSe fueron suspendidos en 5 mL de agua destilada y reaccionaron con 0.07g (251 μmol) de PbCl_2 previamente disueltos en 6 mL de agua destilada. La mezcla se agitó durante 1 hora y se obtuvo **17**, un polvo blanco. p.f. 190 °C (desc.) Rend. 0.23 g (65%). EM FAB^+ (m/z) 1397 ($\text{M}+1$)⁺, AE calculado para $\text{C}_{52}\text{H}_{40}\text{PbN}_6\text{Se}_4\text{P}_4$: C, 44.74; H, 2.89; N, 6.02. Encontrado: C, 44.60; H, 3.07; N, 5.68. IR (KBr, cm^{-1}): 584, 554 (ν_{PSe}), 1098 (ν_{PSe}), 691.9 ($\nu_{\text{P}\phi_2}$), RNM (23 °C, CHCl_3 -*d*) ^{31}P δ 20.03; ^1H δ 7.49-7.42 (*m*, H arom.), 7.25, 7.09 (*s*, H arom.)

3.3. Síntesis de compuestos quelato de estaño(IV) (18-23)

La preparación de los seis compuestos obtenidos es análoga en todos los casos:



En un matraz de 50 mL se disuelven en etanol un equivalente de la sal del ligante (KTzE), manteniendo agitación constante. Luego, un equivalente del R_3SnCl , previamente disuelto en diclorometano es agregado; la mezcla de reacción se deja agitar por 1 hora y posteriormente se evapora el disolvente, hasta ver la formación de

un precipitado. Finalmente el precipitado se filtra y lava con agua destilada y hexano. El precipitado resultante se deja secar al vacío durante un par de horas, obteniéndose así el compuesto en forma de polvo.

3.3.1. 4,5-Bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol de trimetil estaño(II)

$\text{Me}_3\text{Sn}(\text{TzO})$ (18)

0.2 g (394 μmol) de KTzO fueron suspendidos en 5 mL de etanol y reaccionaron con 51 mg (251 μmol) de Me_3SnCl previamente disueltos en 2 mL de CH_2Cl_2 . La mezcla se agitó durante 1 hora y se obtuvo **18** como un polvo blanco. p.f. 145 °C Rend. 0.16 g (80%). EM FAB⁺ (*m/z*) no se observa el ion molecular. AE calculado para $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{SnN}_3\text{O}_2\text{P}_2$: C, 55.09; H, 4.62; N, 6.65. Encontrado: C, 55.81; H, 4.63; N, 6.89. IR (CsI, cm^{-1}): 1182, 1121 (ν_{PO}), 232 (ν_{SnN}), 700 ($\nu_{\text{P}=\text{O}}$), RNM (23 °C, CHCl_3 -*d*) ^{31}P δ 21.1; ^1H δ 7.61 (*s*, H arom.) 7.2-7.3 (*d*, H arom.), ^{119}Sn δ -38.8

3.3.2. 4,5-Bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazol de trimetil estaño(II)

$\text{Me}_3\text{Sn}(\text{TzS})$ (19)

0.2 g (371 μmol) de KTzS fueron suspendidos en 5 mL de etanol y reaccionaron con 70 mg (351 μmol) de Me_3SnCl previamente disueltos en 2 mL de CH_2Cl_2 . La mezcla se agitó durante 1 hora, formándose **19**, un polvo amarillo. p.f. 230-32 °C (desc.) Rend. 0.22 g (77%). EM FAB⁺ (*m/z*) 665 (M+1)⁺, AE calculado para $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{SnN}_3\text{S}_2\text{P}_2$: C, 52.43; H, 4.40; N, 6.33. Encontrado: C, 46.23; H, 3.90; N, 5.63. IR (CsI, cm^{-1}): 1104 (ν_{PS}), 532 (ν_{PS}), 691 ($\nu_{\text{P}=\text{S}}$), RNM (23 °C, CHCl_3 -*d*) ^{31}P δ 31.06; ^1H δ 7.7-7.6 (*m*, H arom.), 7.4-7.3 (*m*, H arom.), ^{119}Sn δ 169.4

3.3.3. 4,5-Bis(difenilselenofosfinoil)-1,2,3-triazol de trimetil estaño(II)

$\text{Me}_3\text{Sn}(\text{TzSe})$ (20)

0.2 g (316 μmol) de KTzSe fueron suspendidos en 5 mL de etanol y reaccionaron con 40 mg (200 μmol) de Me_3SnCl previamente disueltos en 2 mL de CH_2Cl_2 . La mezcla se agitó durante 1 hora, llegando a **20** como un polvo blanco. p.f. 220 °C (desc.) Rend. 0.15 g (75%). EM FAB⁺ (*m/z*) no se observa el ion molecular. AE calculado para $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{SnN}_3\text{Se}_2\text{P}_2$: C, 45.94; H, 3.86; N, 5.54. Encontrado: C, 46.07; H, 3.94; N, 5.62. IR (CsI, cm^{-1}): 525 (ν_{PSe}), 1027 (ν_{PSe}), 687.4 ($\nu_{\text{P}\phi_2}$), 220.6 (ν_{SnN}), RNM (23 °C, CHCl_3 -*d*) ^{31}P δ 20.85, 1H δ 7.25-7.42 (*m*, H arom.), ^{119}Sn δ 170.0

3.3.4. 4,5-Bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol de trifenil estaño(II)

$\Phi_3\text{Sn}(\text{TzO})$ (21)

0.2 g (394 μmol) de KTzO fueron suspendidos en 5 mL de etanol y reaccionaron con 160 mg (415 μmol) de $\Phi_3\text{SnCl}$ previamente disueltos en 2 mL de CH_2Cl_2 . La mezcla se agitó durante 1 hora. Se obtuvo después de filtrar **21**, un polvo blanco. p.f. 82-7 °C Rend. 0.14 g (70%). EM FAB⁺ (*m/z*) 820 (M+1)⁺. AE calculado para $\text{C}_{44}\text{H}_{35}\text{SnN}_3\text{O}_2\text{P}_2$: C, 64.57; H, 4.31; N, 5.13. Encontrado: C, 63.43; H, 4.42; N, 5.04. IR (CsI, cm^{-1}): 1122 (ν_{PO}), 696.5 ($\nu_{\text{P}\phi_2}$), 224.5 (ν_{SnN}), RNM (23 °C, CHCl_3 -*d*) ^{31}P δ 35.7, 32.0, 19.8, 17.2; ^1H δ 7.7-7.1 (*m*, H arom.), ^{119}Sn δ -50.19, 443.5

3.3.5. 4,5-Bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazol de trifenil estaño(II)

$\Phi_3\text{Sn}(\text{TzS})$ (22)

0.2 g (371 μmol) de KTzS fueron suspendidos en 5 mL de etanol y reaccionaron con 140 mg (363 μmol) de $\Phi_3\text{SnCl}$ previamente disueltos en 2 mL de CH_2Cl_2 . La mezcla se agitó durante 1 hora y al filtrar se obtuvo **22** como un polvo amarillo. p.f. 174-7 °C Rend. 0.18 g (89%). EM FAB⁺ (*m/z*) 851 (M+1)⁺. AE calculado para $\text{C}_{44}\text{H}_{35}\text{SnN}_3\text{S}_2\text{P}_2$:

C, 62.13; H, 4.15; N, 4.94. Encontrado: C, 61.25; H, 4.74; N, 4.82. IR (CsI, cm^{-1}): 1103 (ν_{PS}), 713.9 ($\nu_{\text{P}\Phi_2}$), 531 (ν_{PS}), 223.6 (ν_{SnN}). RNM (23 °C, CHCl_3 -*d*) ^{31}P δ 31.3; ^1H δ 7.64-7.57 (*m*, H arom.), 7.42-7.36 (*m*, H arom.), 7.27-7.21 (*m*, H arom.), ^{119}Sn δ -116.2

3.3.6. 4,5-Bis(difenilselenofosfinoil)-1,2,3-triazol de trifenil estaño(II) $\Phi_3\text{Sn}(\text{TzSe})$ (**23**)

0.2 g (316 μmol) de KTzSe fueron suspendidos en 5 mL de etanol y reaccionaron con 130 mg (337 μmol) de $\Phi_3\text{SnCl}$ previamente disueltos en 2 mL de CH_2Cl_2 . La mezcla se agitó durante 1 hora y se llegó a **23**, polvo blanco. p.f. 130 °C (desc.) Rend. 0.13g, (65%). EM FAB⁺ (*m/z*) 945 ($\text{M}+1$)⁺. AE calculado para $\text{C}_{44}\text{H}_{35}\text{SnN}_3\text{Se}_2\text{P}_2$: C, 55.96; H, 3.74; N, 4.45. Encontrado: C, 56.10; H, 3.85; N, 4.59. IR (CsI, cm^{-1}): 1099 (ν_{PSe}), 689.9 ($\nu_{\text{P}\Phi_2}$), 524 (ν_{PSe}), 225 (ν_{SnN}). RNM (23 °C, CHCl_3 -*d*) ^{31}P δ 20.56; ^1H δ 7.13s, 7.14-7.61 (*m*, H arom.), ^{119}Sn δ -47.32

Capítulo 4
Resultados y
discusión

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1. Espectroscopia infrarroja

Las bandas características más sobresalientes en espectroscopia IR para los compuestos sintetizados **6-23** se enlistan en las tablas siguientes. La asignación de tales señales se realizó a través de la comparación con valores reportados en la literatura, así como la comparación directa de los espectros entre sí.

Tabla 1. Espectroscopia Infrarroja, bandas principales

Compuesto	ν_{P-E} (cm^{-1})[24]	$\nu_{P=E}$ (cm^{-1})[24]	$\nu_{P-\Phi_2}$ (cm^{-1})[16]
HTzO 6	1071	1187	726
KTzO 9	1119, 1071, 850	----	698
HTzS 7	718, 530	1102	718
KTzS 10	532	1105	700
HTzSe 8	578	1096	694
KTzSe 11	564, 526	----	695

Con base en infrarrojo es posible notar la diferencia entre los ligantes libres (HTzE) **6-8** y las sales de los mismos (KTzE) **9-11**, principalmente por la banda cercana a los 3200 cm^{-1} , correspondiente a la elongación asimétrica del enlace N-H, así como una banda débil atribuible a la flexión del mismo enlace, cerca de 1620 cm^{-1} , presente sólo en los espectros de los ligantes libres.[40] También se encontró la banda correspondiente a la vibración del enlace P- Φ_2 , localizada cerca de los de los 700 cm^{-1} , la cual se caracteriza por ser una banda fuerte y bien definida, presente en todos los ligantes libres y en las sales de los mismos.[16]

Las bandas correspondientes al anillo triazólico, reportadas como señales intensas en $2080-2250 \text{ cm}^{-1}$, elongación asimétrica y $1150-1350 \text{ cm}^{-1}$, flexión; [10,23]

no fueron asignadas, ya que las primeras no se observan, mientras que las segundas son bastante débiles, encontrándose cerca de 1200 cm^{-1}

Finalmente fueron asignadas las señales correspondientes a las vibraciones del enlace P-E y P=E, las cuales se encuentran presentes en la mayoría de los compuestos, con excepción de **9** y **11**, lo que permite sugerir una posible deslocalización de la densidad electrónica en el sistema. [24,27,28,29,32]

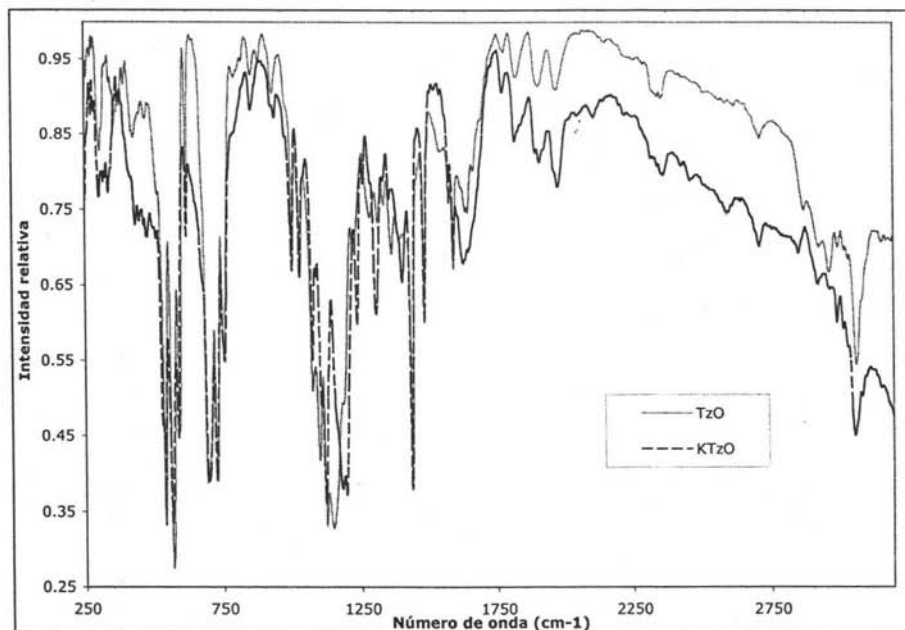


Gráfico 1. Espectro IR del ligante y su sal.

Tabla 2. Espectroscopia IR, bandas principales compuestos de Sn(II) y Pb(II)

Compuesto	ν_{P-E} (cm^{-1})[31]	$\nu_{P=E}$ (cm^{-1})[31]	ν_{Pq2} (cm^{-1})[32]
Sn(TzO) ₂ 12	1123	1185	696
Pb(TzO) ₂ 15	1125	1150	696
Sn(TzS) ₂ 13	530	1102	718
Pb(TzS) ₂ 16	715, 537	1102	716
Sn(TzSe) ₂ 14	590, 519	1095	692
Pb(TzSe) ₂ 17	584, 554	1098	692

En los compuestos **12-17** no se presentan bandas correspondientes a las vibraciones del enlace N-H. Por otra parte, la intensidad de la banda correspondiente a la vibración de flexión, asignada y característica del sistema triazólico, es más débil para los compuestos **12-17** que la observada en sus ligantes libres (**6-8**) y las sales de los mismos (**9-11**), la cual se presenta entre $1270-1190\text{ cm}^{-1}$.**[40, 16, 23]** Asimismo, fueron asignadas las bandas correspondientes a la vibración del enlace P- Φ_2 , localizada entre los $720-690\text{ cm}^{-1}$, presente en cada espectro. Ésta se observa como una banda fuerte y definida.**[16]**

Las bandas de vibración para el enlace P-E fueron identificadas y varían en la región de infrarrojo de acuerdo al calcógeno utilizado, identificándose además los valores correspondientes a la vibración del enlace P=E. Es importante mencionar que ambas señales aparecen en todos los compuestos (**12-17**), por lo que nuevamente puede discutirse la deslocalización de la carga a través del sistema E-P-C, pues no haber notado cambios sustanciales podría significar que el entorno electrónico a través del sistema no varía de manera considerable, motivando que la coordinación se lleve a cabo a través de los calcógenos o bien a través del átomo de nitrógeno.**[27, 28, 29, 32]**

Las vibraciones características de los complejos obtenidos se encuentran en la región del infrarrojo lejano, la cual es de sumo interés para los enlaces de coordinación metal-ligante. La información disponible acerca de estos enlaces es escasa, de tal forma que no todas las asignaciones a los modos vibracionales están plenamente comprobadas. Sin embargo, no fue posible asignar bandas de tipo M-N, por lo que a partir de la información obtenida no es posible verificar la coordinación del estaño hacia átomos de nitrógeno. Tampoco se observaron bandas características para M-S, correspondientes a los compuestos **13** y **16****[35]**; sin embargo, en el estado sólido existen ambos enlaces para el compuesto **16**, como más adelante se verá.

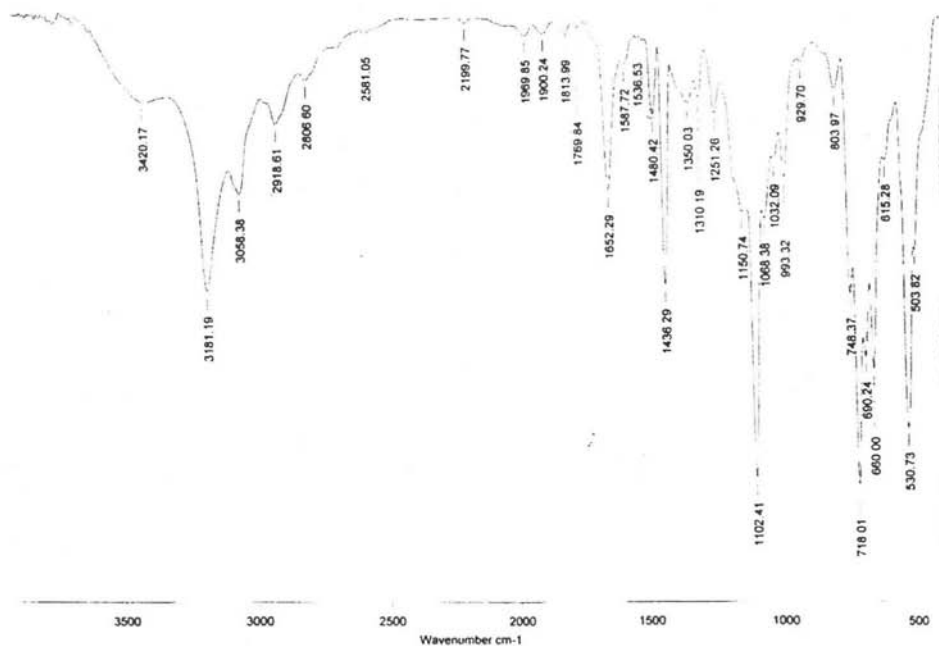


Gráfico 2. Espectro IR de $\text{Sn}(\text{TzSe})_2$ (14).

Tabla 3. Espectroscopia IR, bandas principales de compuestos trisorganoderivados de Sn(IV).

Compuesto	$\nu_{\text{P-E}} (\text{cm}^{-1})$ [31]	$\nu_{\text{P=E}} (\text{cm}^{-1})$ [31]	$\nu_{\text{P}\Phi_2} (\text{cm}^{-1})$ [32]	$\nu_{\text{Sn-N}} (\text{cm}^{-1})$ [32]
$\text{Me}_3\text{Sn}(\text{TzO})$ 18	1121	1182	700	232
$\Phi_3\text{Sn}(\text{TzO})$ 21	1122	----	696	224
$\text{Me}_3\text{Sn}(\text{TzS})$ 19	532	1104	691	----
$\Phi_3\text{Sn}(\text{TzS})$ 22	531	1103	714	223
$\text{Me}_3\text{Sn}(\text{TzSe})$ 20	525	1027	687	220
$\Phi_3\text{Sn}(\text{TzSe})$ 23	524	1099	689	225

La señal perteneciente a la vibración asimétrica del sistema triazólico, que suele encontrarse entre $2160\text{-}2090 \text{ cm}^{-1}$, es muy débil para todos los compuestos, de tal forma que no fue posible asignar tal desplazamiento.[10,23] Sin embargo fue posible asignar la banda correspondiente a la vibración del enlace $\text{P}-\Phi_2$ (localizada muy cerca de los

700 cm^{-1}) para todos los compuestos, la cual se observó como una señal fuerte y bien definida. [16]

Las vibraciones correspondientes a la elongación del enlace P – E se enlistan en la tabla 3, así como las del enlace P=E, las cuales son definidas y de intensidad mediana a fuerte, situación que permite proponer el mismo modo vibracional que para los compuestos 12-17, donde se sugirió la deslocalización de la densidad electrónica en el sistema, sin afectar que la coordinación se lleve a cabo a través de los calcógenos o de los átomos de nitrógeno.[27,28,29,32] También se asignó la vibración del enlace Sn-S, presente en los compuestos 19 y 22, en 318 y 313 cm^{-1} , respectivamente.[35]

De la misma manera que con los compuestos arriba presentados (12-17), las vibraciones de interés para los enlaces de coordinación metal-ligante de estos compuestos se localizan en la región del infrarrojo lejano. De acuerdo con lo reportado por Alberte y colaboradores,[11] se encontró para casi todos los compuestos (18-23) la banda correspondiente a la vibración del enlace Sn-N, la cual se encuentra cerca de los 220 cm^{-1} . Lo anterior sugiere que en el estado sólido sucede la coordinación de algún átomo de nitrógeno hacia el estaño.

4.2. Espectrometría de masas

Los espectros de masas para los compuestos 12 a 23 se obtuvieron mediante la técnica de bombardeo de átomos acelerados (FAB^+), con la cual es posible identificar, en cierta medida, los patrones de fragmentación de estas moléculas en estado gaseoso.

A continuación se muestran algunos de los fragmentos identificados a partir de esta técnica, donde el patrón isotópico del centro metálico se encuentra presente en todos los fragmentos analizados.

De manera general, no fue posible establecer un mecanismo de fragmentación, así como una tendencia en la fragmentación de los compuestos 12 – 17. Sin embargo, puede observarse el ion molecular para casi todos los compuestos, con una abundancia mayor o igual a 10 %, lo que apoya la existencia de compuestos tipo bisquelato.

Por otra parte, el fragmento *a* representa la pérdida de un grupo difenilfosfino ($-185 m/z$), el cual es una pérdida común en sistemas análogos que contienen fosfinas

Tabla 4. EM FAB⁺, fragmentos principales de compuestos de Sn(II) y Pb(II)

Compuesto	(M+1) ⁺	M - PΦ ₂	M - 1 TzE	Pico base
		Frag. <i>a</i>	Frag. <i>b</i>	
Sn(TzO) ₂ 12	---	---	---	470
Sn(TzS) ₂ 13	---	934	621	502
Sn(TzSe) ₂ 14	1307	---	---	597
Pb(TzO) ₂ 15	1145	960	677	470
Pb(TzS) ₂ 16	1209	---	709	502
Pb(TzSe) ₂ 17	1397	---	---	597

aromáticas en su estructura;[41] aunque éste sólo es observable en dos casos. Por otra parte, el pico base para todos los compuestos corresponde al del ligante libre, lo que habla de la gran estabilidad del mismo.

La fragmentación del anillo triazólico en este sistema es poco probable, por lo que no fue posible identificar fragmentos correspondientes a dicho anillo.

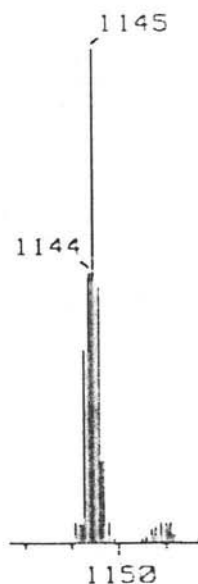


Gráfico 3. EM FAB⁺ del compuesto Pb(TzO)₂ (15, detalle).

En algunos casos pudo identificarse el fragmento *c*, el cual representa la pérdida de un ligante para cada compuesto quelato. En la mayoría de los patrones isotópicos provenientes de compuestos metálicos, la carga prefiere mantenerse en el fragmento que contiene al metal. Por tal razón es común encontrar en los espectros de masas FAB⁺ una gran cantidad de fragmentos que contienen al metal.[42] También se sabe que los compuestos organofosforados (p. ej. organofosfatos) son conocidos por comportarse de manera anómala en EM, situación que complica la proposición de posibles transposiciones.

Tabla 5. Espectrometría de masas FAB⁺, fragmentos principales de compuestos trisorganoderivados de Sn(IV).

Compuesto	M+1	M - Φ	M-2PΦ ₂	Dímero -77m/z	Otros Frag.
		Frag. 1	Frag. 2	Frag.3	
Me ₃ Sn(TzO) 18	---	---	---	---	675
Me ₃ Sn(TzS) 19	665	---	---	---	---

Me ₃ Sn(TzSe) 20	---	---	389	---	831
Φ ₃ Sn(TzO) 21	820	742	---	1559	857
Φ ₃ Sn(TzS) 22	851	774	481	1623	889
Φ ₃ Sn(TzSe) 23	945	868	---	---	1094

Algunos de los fragmentos de los compuestos **18** a **23**, identificados a partir de FAB⁺, muestran el patrón isotópico característico del centro metálico utilizado, así mismo en la tabla 5, puede observarse el pico correspondiente al ion molecular para la mayoría de los compuestos.

Puede notarse que la mayoría de los compuestos muestra el ion molecular siempre como M+1. En los casos donde no fue posible asignar este fragmento, se debe a la abundancia del mismo, la cual era muy baja (cerca al 1 %).

Para todos los compuestos organometálicos de estaño(IV), el pico base pertenece al del ligante libre. De igual manera, la fragmentación del anillo triazólico para este sistema no pudo ser asignada, dadas las razones anteriormente expuestas.

El fragmento *1*, presente en tres casos, representa la pérdida de un grupo difenilfosfino (- 185 *m/z*), fragmentación común en estos sistemas, como se discutió anteriormente.[41] Asimismo, el fragmento *2* representa la pérdida de dos grupos difenilfosfino.

Se observan también fragmentos para **21** y **22**, en 1559 y 1623 *m/z* respectivamente, estos valores permiten proponer la existencia de moléculas diméricas. Tales fragmentos corresponden a la pérdida de un grupo fenilo (- 77 *m/z*) en ambos casos, con base a los resultados obtenidos por Moya,[15] la intensidad de los picos, es superior a 10 %.

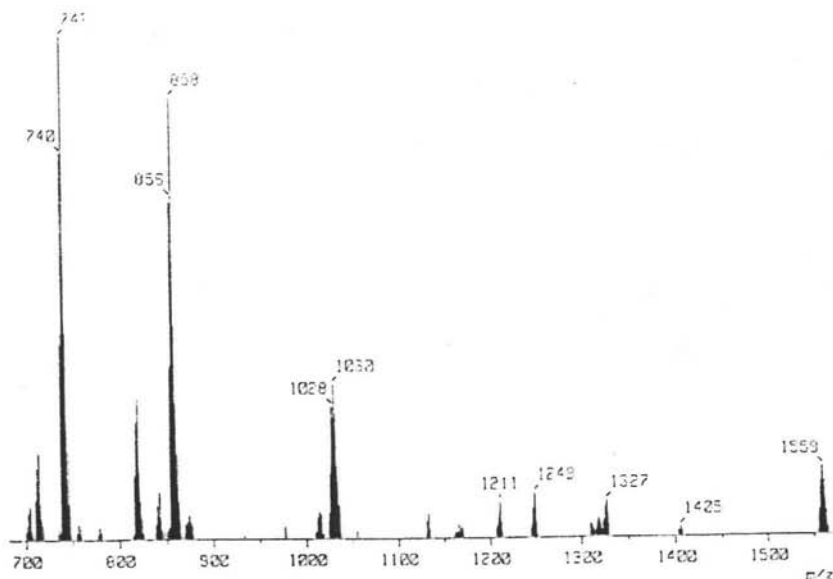


Gráfico 5. EM FAB⁺ del compuesto $\Phi_3\text{Sn}(\text{TzO})$ (21, detalle).

Existen otros picos, (fragmento 4), los cuales presentan una abundancia relativa entre el 10 y 40 %. Es importante mencionar que el patrón isotópico se encuentra presente en dichos fragmentos. Estos fragmentos sin identificar pueden corresponder a transposiciones posteriores entre el metal y fragmentos del ligante.

4.3. Análisis Elemental

A continuación se muestra el análisis elemental para los compuestos 12 – 23, el cual de manera general es satisfactorio. Sin embargo, cabe mencionar que en todos los compuestos donde se utiliza como átomo donador al azufre (13, 16, 19 y 22), se observan porcentajes de masa menores a los previamente calculados; esto puede ser atribuible a una posible descomposición del producto o bien, por la solubilidad parecida de las materias primas de estos compuestos con los mismos, dando lugar a una contaminación de los productos finales

Tabla 6. Análisis elemental, compuestos de Sn(II) y Pb(II).

Compuesto	C %	H %	N %
Sn(TzO) ₂ 12	(59.17)	(3.82)	(7.96)
	59.44	3.87	7.99
Pb(TzO) ₂ 15	(54.59)	(3.52)	(7.35)
	54.70	3.85	7.62
Sn(TzS) ₂ 13	(55.77)	(3.60)	(7.51)
	43.17	3.40	5.89
Pb(TzS) ₂ 16	(51.69)	(3.34)	(6.96)
	49.97	3.34	6.09
Sn(TzSe) ₂ 14	(47.77)	(3.08)	(6.43)
	45.50	3.47	6.00
Pb(TzSe) ₂ 17	(44.74)	(2.89)	(6.02)
	44.60	3.07	5.68

Tabla 7. Análisis elemental, compuestos tris-organoderivados de Sn(IV).

Compuesto	C %	H %	N %
Me ₃ Sn(TzO) 18	(55.09)	(4.62)	(6.65)
	55.81	4.63	6.89
Me ₃ Sn(TzS) 19	(52.43)	(4.40)	(6.33)
	46.23	3.90	5.63
Me ₃ Sn(TzSe) 20	(45.94)	(3.86)	(5.54)
	46.07	3.94	5.62
Φ ₃ Sn(TzO) 21	(64.57)	(4.31)	(5.13)
	63.43	4.42	5.04
Φ ₃ Sn(TzS) 22	(62.13)	(4.15)	(4.94)
	61.25	4.74	4.82
Φ ₃ Sn(TzSe) 23	(55.96)	(3.74)	(4.45)
	56.10	3.85	4.59

4. 4. Resonancia nuclear magnética

4.4.1. Ligantes libres y sus sales

En la tabla 8 se muestran los resultados de los experimentos llevados a cabo por RNM de ^1H y ^{31}P realizados a los ligantes libres y a sus correspondientes sales de potasio.

Tabla 8.
Resonancia Nuclear Magnética de ligantes y sales, desplazamientos químicos

Compuesto		$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	$\delta^1\text{H}$ (ppm)
HTzO	6	18.23, 22.67	2.68 (NH, s, 1H), 7.31 – 7.75 (Φ , m, 20 H)
KTzO	9	16.24	7.26 – 7.56 (Φ , m, 20 H)
HTzS	7	30.22	2.89 (NH, s, 1H), 7.41 – 7.63 (Φ , m, 20 H)
KTzS	10	32.10	7.83 – 7.91 (Φ , m, 20 H)
HTzSe	8	21.90	2.08 (NH, s, 1H), 7.15 – 7.64 (Φ , m, 20 H)
KTzSe	11	19.70	7.27 – 7.63(Φ , m, 20 H)

A través RNM ^1H puede distinguirse que el protón triazólico sólo está presente en los ligantes libres correspondientes a los compuestos **6**, **7** y **8**, como un señal simple y ancha, de acuerdo con lo informado.[42]

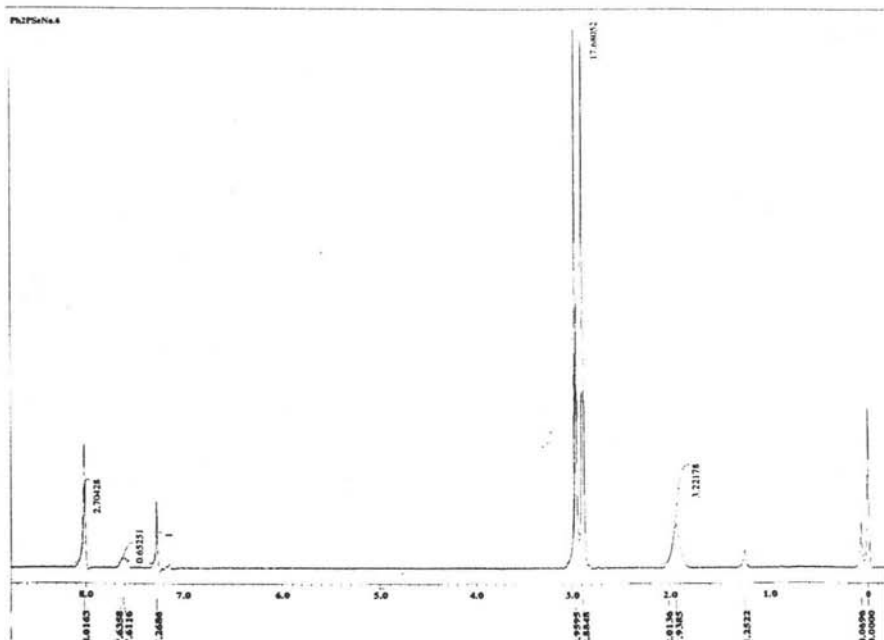


Gráfico 6. RNM ^1H ligante libre HTzO (6).

Los otros protones del anillo aromático, presentes en los compuestos 6-11, se encuentran dentro de los intervalos de frecuencia esperados para éstos, así como la integral calculada en cada caso. El espectro de RNM ^1H para la sal del ligante (7) no es muy distinto, excepto por la ausencia de la señal del protón triazólico, la cual nos permite distinguir al ligante libre de su sal y la pureza de esta última.

En el caso de RNM ^{13}C no se presentan cambios significativos en las frecuencias de desplazamientos, es decir, la resonancia de ^{13}C no proporciona información adicional sobre la estructura del ligante libre y la sal correspondiente. Con el fin ejemplificar lo anteriormente dicho se presenta la asignación para los diferentes tipos de carbonos en los casos 7 y 10. Los carbonos cuaternarios del anillo triazólico, no fueron observados debido a las condiciones en las que se llevó a cabo el experimento.

Tabla 9. RNM ^1H y ^{13}C de ligantes **7** y **10**, desplazamientos químicos.

Compuesto	$d^{13}\text{C}$ (ppm)	$d^1\text{H}$ (ppm)
HTzS 7	<i>i</i> 133.4, <i>o</i> 132.3, 132.2, <i>m</i> 128.8, 128.6, <i>p</i> 132.1	2.89 (NH, <i>s</i> , 1H), 7.41 – 7.63 (Φ , <i>m</i> , 20 H)
KTzS 10	<i>i</i> 133.8, 132.7, <i>o</i> 132.3, 132.1, <i>m</i> 128.7, 128.5, <i>p</i> 131.8	7.83 – 7.91 (Φ , <i>m</i> , 20 H)

En cuanto a los desplazamientos químicos de RNM ^{31}P , puede verse que el compuesto **6** muestra dos señales diferentes, hecho que puede adjudicarse a un equilibrio análogo al ceto-enólico, el cual se presenta o no de acuerdo con el disolvente utilizado (en acetona - d_6 se ve una sola señal simple en 23.42 ppm). En la figura 7 se representa el equilibrio, un tautomerismo prototrópico.

Por otro lado, en el caso de los compuestos **7**, **8** y sus sales correspondientes (**10** y **11**), se presenta una sola señal en RNM ^{31}P .

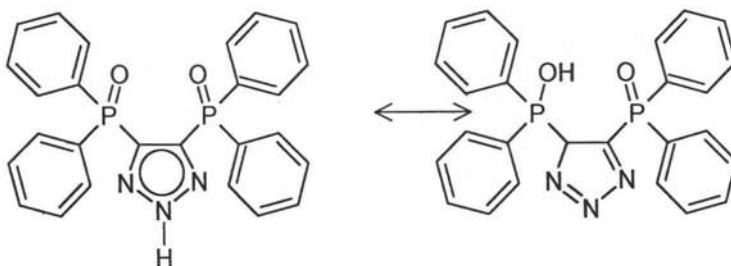


Figura 7. Tautómeros del ligante HTzO (**6**).

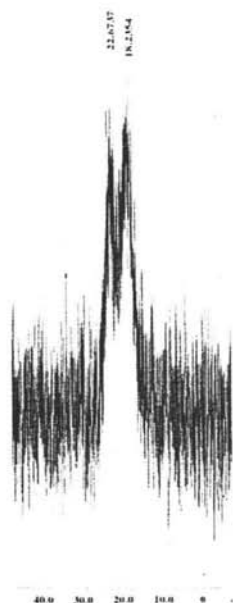


Gráfico 7. RNM ^{31}P del ligante HTzO (6).

Mientras que el desplazamiento que corresponde a la sal KTzO (6) presenta únicamente una señal, debido a que el protón triazólico ácido fue sustituido por un potasio, no presentándose la tautomería antes vista.

Para explicar los desplazamientos observados en RNM ^{31}P , se ha propuesto que la pérdida del protón en el ciclo triazólico aumenta el orden de enlace en tal anillo, sin que se presente un cambio muy visible en el orden de enlace para $\text{P}=\text{E}$ ($\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$), ocasionando desplazamientos químicos a frecuencias muy similares tanto para ligantes, como para los compuestos metálicos.

4.4.2. Compuestos de Sn(II) y Pb(II)

A continuación se muestran los desplazamientos obtenidos en RNM para los núcleos de ^{13}C , ^{119}Sn , ^{31}P y ^1H en los compuestos **12-17** con Sn(II) y Pb(II).

Tabla 10 . Resonancia Nuclear Magnética, desplazamientos químicos

Compuesto	δ ^{119}Sn (ppm) ^a	δ ^{31}P (ppm)	δ ^{13}C (ppm)	δ ^1H (ppm)
Sn(TzO) ₂ 12	385.05	19.47	<i>i</i> 133.74, <i>o</i> 131.9, 131.8, <i>m</i> 128.8, 128.6, <i>p</i> 132.4	7.38s, 7.54 – 7.61 <i>m</i> (Φ, 20 H)
Pb(TzO) ₂ 15	----	25.24	<i>i</i> 132.1, <i>o</i> 132.0, 131.7, <i>m</i> 128.1, 127.9, <i>p</i> 131.7	7.09s, 7.26 - 7.30 <i>m</i> , 7.56-7.62 <i>m</i> (Φ, 20 H)
Sn(TzS) ₂ 13	384.50	30.24	<i>i</i> 133.8, 132.6, <i>o</i> 132.3, 132.2, <i>m</i> 128.7, 128.5, <i>p</i> 131.8	7.35-7.38d, 7.43 - 7.48t, 7.55-7.62 <i>m</i> (Φ 20 H)
Pb(TzS) ₂ 16	----	32.72	<i>o</i> 132.7, 132.6 <i>m</i> 128.1, 127.9, <i>p</i> 131.7	7.09-7.11d, 7.25- 7.27 <i>m</i> , 7.45-7.49 <i>m</i> (Φ, 20 H)
Sn(TzSe) ₂ 14	385.10	21.64	<i>i</i> 129.9, 129.8 <i>o</i> 128.03, 128.0, <i>p</i> 128.9	7.0- 7-1, 7.83-7.88 <i>m</i> (Φ 20 H)
Pb(TzSe) ₂ 17	----	20.03	<i>i</i> 130.4, 129.2, <i>o</i> 133.3, 133.1, <i>m</i> 128.2, 127.9, <i>p</i> 131.8	7.09s, 7.25s, 7.42- 7.49 <i>m</i> (Φ, 20 H)

^aLlevados a cabo en DMSO-*d*₆

En RNM ^1H se encontró que los desplazamientos para los compuestos **12-17** no muestran cambios significativos al compararse con sus precursores **6-11**, lo cual era de esperarse, ya que el entorno electrónico para los primeros prácticamente no varía; sin embargo, no fue posible distinguir todas las señales aromáticas presentes en algunos

experimentos. De manera general, las señales en RNM ^1H correspondientes al grupo fenilo, se encuentran un poco más desplazadas a campo bajo en las sales que aquellas de los ligantes libres.

Para el caso de RNM ^{13}C no se presentan cambios significativos en las frecuencias de desplazamientos comparados con sus respectivas sales, por lo que la resonancia de ^{13}C únicamente confirma que la estructura inicial del ligante no sufra modificaciones imprevistas. Cabe mencionar que no se esperaban grandes variaciones en las frecuencias de desplazamientos para ^{13}C , de acuerdo con las estimaciones de los desplazamientos realizados, debido a que el entorno electrónico para este núcleo no varía una vez que se lleva a cabo la coordinación con los diferentes centros metálicos.[39]

Por otra parte, las señales de los carbonos correspondientes a los metilenos del anillo triazólico no se observan por la razón citada en los casos anteriores.

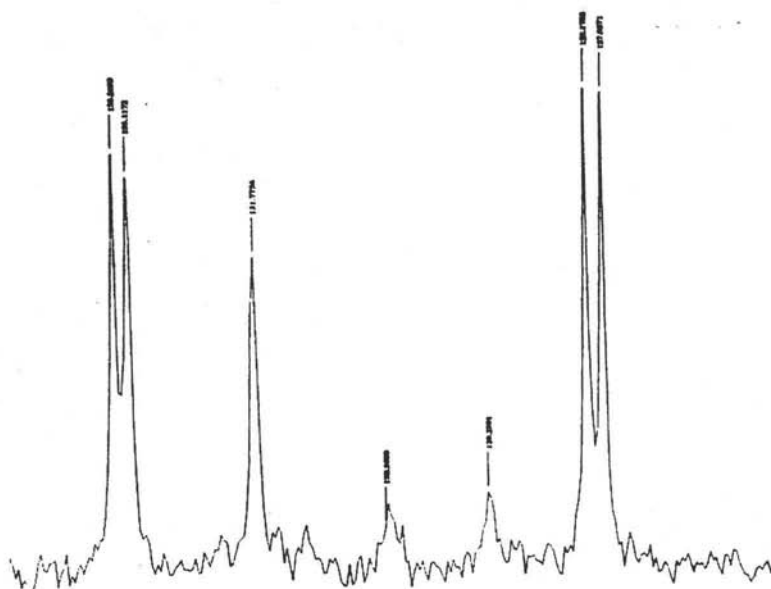


Gráfico 8. RNM ^{13}C del compuesto $16 \text{Pb}(\text{TzSe})_2$ (17, detalle)

La diferencia en ppm entre los distintos valores para desplazamientos en resonancia de ^{31}P de los complejos no muestra una tendencia clara al avanzar en el grupo dieciséis, ya que el compuesto con azufre desplaza a mayor campo bajo que los de oxígeno y selenio. Una posible explicación a los desplazamientos de P-O y P-Se que se encuentran a frecuencias más bajas, es una distribución electrónica ligeramente más favorable para el fósforo en O y Se, debido a la posible participación de los orbitales *d*. [6]

Los desplazamientos de RNM ^{31}P para los compuestos **12-14** son muy parecidos a aquellos presentes de **6-8**, lo cual puede ser ocasionado por el carácter poco electropositivo del Sn comparado con el K, por lo que el núcleo de fósforo se ve más desprotegido y el desplazamiento de éste se observa a frecuencias más altas. Estas frecuencias, como ya se mencionó, son parecidas a las del ligante libre, lo cual es independiente del calcógeno presente. Por otra parte, los compuestos **15-17** presentan desplazamientos muy similares a sus sales correspondientes (**9-11**), por lo que puede sugerirse que el carácter electropositivo del plomo(II), así como el tamaño del mismo, provocan que el fósforo esté más protegido, dando lugar a desplazamientos en RNM ^{31}P a campo más bajo.

Los desplazamientos de RNM ^{31}P para todos los compuestos no varían mucho si se comparan las respectivas sales con la forma ácida del ligante y éstos a su vez con los compuestos preparados. Lo anterior puede explicarse mediante el hecho de que la sustitución del protón en la preparación de la sal de potasio se lleva a cabo en el anillo triazólico, lo que permite que el entorno electrónico alrededor del fósforo no varíe de manera considerable en disolución; siendo así, las variaciones en la frecuencia a la que aparecen las señales de fósforo no se modifican tanto. Por otra parte, una vez llevada a cabo la coordinación del ligante con el centro metálico [Sn(II) o Pb(II)], la densidad de carga se deslocaliza a través de todo el sistema, ocasionando que el entorno electrónico no varíe y lo afecte, debido a que ni estaño ni plomo donan o sustraen suficiente densidad electrónica para este tipo de sistemas como para afectar sus desplazamientos químicos sensiblemente.

Debido a que las señales de RNM ^{31}P son simples y sólo se observa una señal en cada experimento, puede sugerirse la formación de compuestos simétricos, esto es, se

propone la coordinación del metal por ambos calcógenos, dando lugar a la formación de anillos de siete miembros, o bien, que la coordinación del ligante al centro metálico se realice a través del átomo de nitrógeno central del anillo triazólico. Adicionalmente puede proponerse que la presencia de esta única señal se deba a equilibrios rápidos a temperatura ambiente y que no es posible observar en el tiempo de escala de RNM.

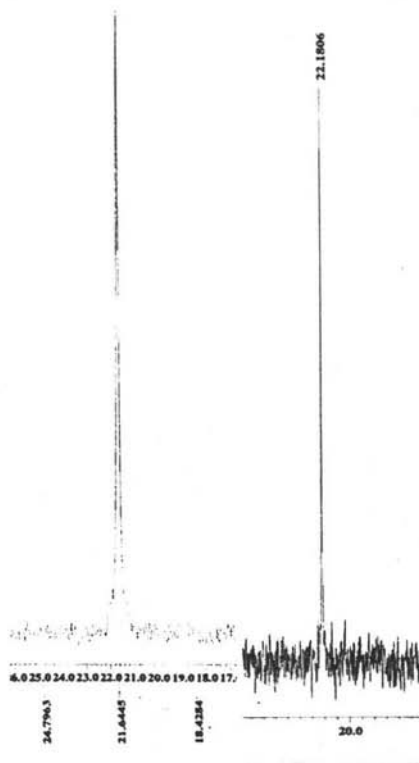


Gráfico 9. Espectros comparativos de ^{31}P para la sal y el compuesto de SePb y KTzSe

En los espectros de RNM ^{119}Sn tenemos señales que corresponden a compuestos tetracoordinados en todos los casos (12-14), [20, 21] lo cual sugiere la formación de compuestos simétricos, posiblemente de tipo bis-quelato

4.4.3. Compuestos trisorganoderivados de Sn(IV)

En la tabla siguiente se muestran los desplazamientos de RNM ^1H y ^{13}C . La información proporcionada por estos núcleos es limitada. La realización de estos experimentos, tiene como fin verificar que el entorno electrónico de dichos núcleos no varían.

Tabla 11. Resonancia Nuclear Magnética, desplazamientos químicos.

Compuesto	δ ^{119}Sn (ppm) (CHCl_3 -d)	δ ^{31}P (ppm)	δ ^{13}C (ppm)	δ ^1H (ppm)
Me_3SnTzO 18	-38.83	21.10	i133.7, 132.2, o131.8, 131.7 m127.9, 127.8, p131.4 CH_3 29.43	7.61, 7.2- 7.3 (ϕ , 20 H) 0.46-0.85 (CH_3 9H)
$\Phi_3\text{Sn}(\text{TzO})$ 21	-50.19, -443.5	35.7, 32.0, 19.8, 17.2	i136.5, o128.0, 127.8, m131.8, 131.4, p1282.7	7.13s, 7.26 – 7.7m (ϕ , 38 H)
$\text{Me}_3\text{Sn}(\text{TzS})$ 19	169.4	31.06	i139.9, 122.9, o132.5, 132.3, m128.1, 127.9, p131.5 CH_3 29.68	7.3-7.4, 7.6 - 7.7 (ϕ , m 20 H) 0.64 (CH_3 9H)
$\Phi_3\text{Sn}(\text{TzS})$ 22	-116.2	31.30	i131.3, 129.4 o132.5, 132.3 m128.1, 127.9, p136.8	7.21-7.27, 7.36- 7.42, 7.57-7.64 (ϕ , m 38 H)
$\text{Me}_3\text{Sn}(\text{TzSe})$ 20	170.06	20.85	o132.9, 132.8 m128.4, 382.2, p132.0	7.25- 7.42 (ϕ , m 20 H) 1.10-1.25

			CH ₃ 29.75	(CH ₃ 9H)
Φ ₃ Sn(TzSe) 23	-47.32	20.56	i131.4, 130.2,	7.13s, 7.14-7.44,
			o134.3, 134.0,	7.56- 7.61
			m129.2, 128.9,	(φ 20 H)
			p132.8	

En RNM ³¹P los desplazamientos de los compuestos son muy similares a los del ligante libre, con excepción del compuesto **21**, el cual muestra varias señales, lo que sugiere la formación de un compuesto dimérico estable a temperatura ambiente en disolución con coordinación a través de átomos de nitrógeno hacia el metal donde; ambas moléculas forman un anillo de seis miembros, con un número de coordinación cinco para el centro metálico, de manera análoga al compuesto de In obtenido por Moya .[15] (fig. 8)

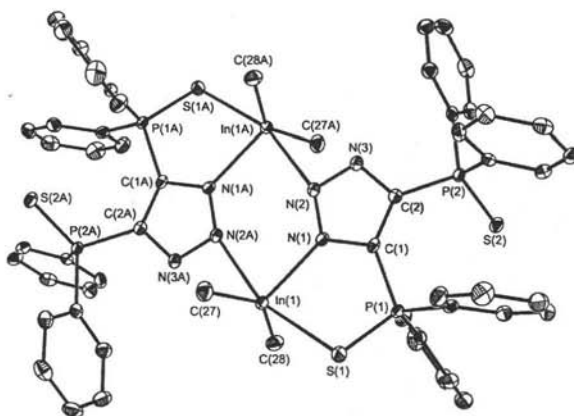


Figura 8. Estructura molecular del dimero de Me₂In(TzS)

En RNM ³¹P se distingue que las señales de los compuestos obtenidos son simples, lo que lleva a proponer nuevamente estructuras simétricas en disolución, por ejemplo, que la coordinación del ligante hacia el centro metálico se lleve a cabo por medio de ambos calcógenos, dando lugar a anillos de siete miembros, o bien que la coordinación se lleve a cabo a través de un nitrógeno de cada ligante unido al metal.

Sin embargo, la obtención de algunas estructuras en estado sólido muestran que la coordinación del centro metálico se lleva a cabo a través de un nitrógeno y que presenta interacciones intermoleculares débiles del calcógeno hacia el metal (**19**). Por lo que se sugiere que estas interacciones débiles no se mantengan en disolución.

En RNM de ^{119}Sn tenemos señales que corresponden a compuestos tetra-coordinados en casi todos los casos, menos para **21** y **22**, que se observan como compuestos pentacoordinados. [20, 21] Lo anterior apoya la suposición de la formación del anillo de seis miembros para **21**, donde cada estaño involucrado en la formación del dímero presenta número de coordinación igual a cinco.

Es importante mencionar que en RNM ^{119}Sn los compuestos **18** y **19** presentan evidencias de ser compuestos tetra-coordinados, mientras que en el estado sólido ambos tienen un número de coordinación de cinco. En el caso de **19** es probable que las interacciones $\text{Sn}\cdots\text{S}$ no se mantienen en disolución.

De acuerdo con los resultados obtenidos a través de RMN, no es posible describir una tendencia clara respecto a las frecuencias de desplazamiento y la tendencia periódica conocida, en lo visto en cada núcleo analizado mediante esta técnica.

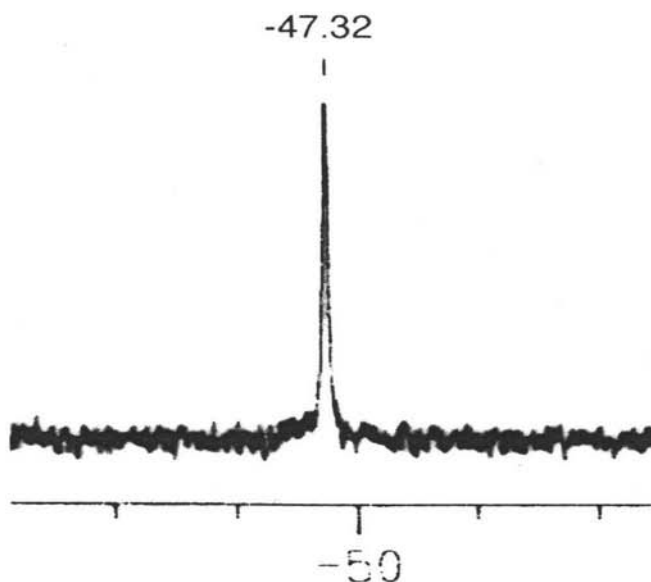


Gráfico 10. RNM ^{119}Sn del compuesto $\Phi_3\text{Sn}(\text{TzSe})$ (23, detalle).

Se muestran a continuación las constantes de acoplamiento P-Se a tres enlaces de distancia, para los compuestos 14, 17, 20, 23.

Tabla 12. Resonancia Nuclear Magnética, constantes de acoplamiento.

Compuestos	$^1J(^{31}\text{P}-^{77}\text{Se})$ [Hz]	Δ (ppm)
$\Phi_2\text{SePCCPSe}\Phi_2^*$	789.69	6.5
KTzSe 11	607.45	5.0
$\text{Sn}(\text{TzSe})_2$ 14	773.89	6.4
$\text{Pb}(\text{TzSe})_2$ 17	728.94	6.0
$\text{Me}_3\text{Sn}(\text{TzSe})$ 20	753.24	6.2
$\Phi_3\text{Sn}(\text{TzSe})$ 23	745.95	6.1

*Precursor de 8 antes de llevarse a cabo la reacción de cicloadición con azida de sodio.

Las constantes de acoplamiento pudieron ser calculadas debido a la combinación de isótopos ^{31}P y ^{77}Se . La magnitud de las constantes de acoplamiento concuerdan con aquellas reportadas para sistemas donde el selenio no se encuentra, coordinado al metal, lo que permite sugerir la coordinación mediante los átomos de nitrógeno, para estos compuestos.[30, 25]

4.5. Análisis por difracción de rayos X

Lograron obtenerse tres monocristales de los doce compuestos preparados, **16**, **18**, y **19**. Cabe mencionar que la mayoría de los compuestos descomponen lentamente en disolución y otros descomponen temperaturas superiores a los 200°C , obteniéndose el ligante libre a partir del cual se sintetizaba el compuesto de interés (en la disolución aparece un precipitado de color oscuro, perteneciente al metal). Un factor importante que debe considerarse es la estabilidad de los compuestos, la cual disminuye conforme los calcógenos sustituyentes se vuelven más blandos.

El compuesto **18** cristalizó como $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{TzO})_2\text{K}\cdot\text{diox}]\cdot\text{diox}$ en un sistema cristalino monoclinico con un grupo espacial $\text{C}2/c$, a partir de una disolución saturada de dioxano ($\text{C}_6\text{H}_7\text{KN}_6\text{O}_{10}\text{P}_4\text{Sn}$). Las figuras 9 y 10 muestran la coordinación alrededor del estaño y el potasio, respectivamente. Los parámetros principales de la estructura molecular se encuentran enlistados en la tabla 13.

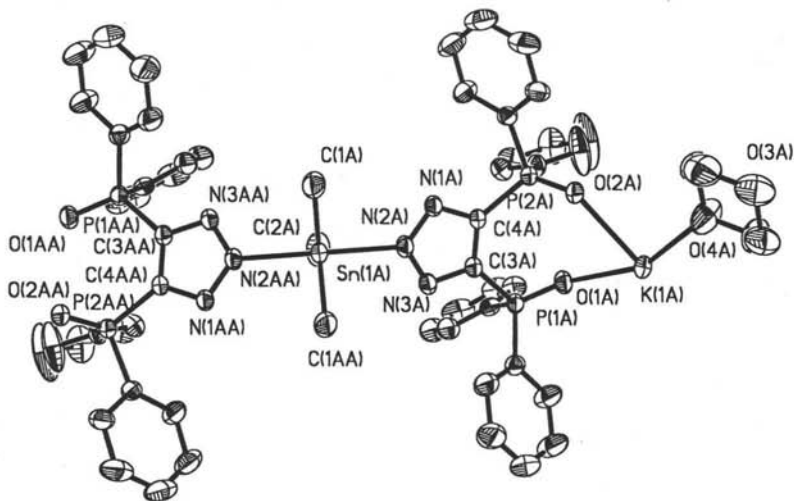


Figura 9. Estructura molecular del compuesto $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{TzO})_2\text{K}\cdot\text{diox}]\cdot\text{diox}$.

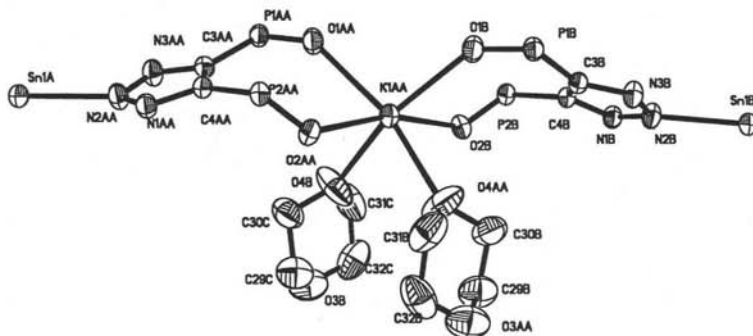


Figura 10. Estructura molecular del compuesto $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{TzO})_2\text{K}\cdot\text{diox}]\cdot\text{diox}$. Se detalla la coordinación del potasio hacia los oxígenos del ligante y 2 moléculas de dioxano.

El estaño se encuentra coordinado a dos ligantes a través del átomo de nitrógeno N2 del anillo triazolónico y a los tres grupos metilo, por lo que el número de coordinación de este centro metálico es cinco. Los átomos de oxígeno de los ligantes que no se unieron al estaño se encuentran enlazados a un átomo de potasio que viene de la sal del ligante libre utilizada en la reacción $\text{R}_3\text{SnCl} + \text{TzEK}^+$, y que conduce a la

formación cadenas poliméricas (fig. 11). Dos moléculas de dioxano completan la esfera de coordinación del átomo de potasio, lo que resulta en un número de coordinación de seis para éste. Adicionalmente a las moléculas de dioxano coordinado, hay moléculas de cristalización de este disolvente en la red cristalina.

El ligante muestra una configuración *sin*, debido a la coordinación de los calcógenos hacia el potasio. Los grupos fenilo presentan rotación libre.

El potasio presenta una geometría octaédrica altamente distorsionada, pues los ángulos que forman los átomos alrededor del potasio van de 73.70° a 166.20°.

Las distancias de enlace para las uniones K-O se encuentran en el intervalo de 2.576 a 2.754 Å, mostrando la existencia de enlaces iónicos, según lo calculado ($\Sigma r_{\text{iónicos}} = 2.76 \text{ Å}$). Un ejemplo análogo es el $[\text{K}(18\text{-corona-6})][(\text{OP}\Phi_2)\text{N}][45,47]$, así como el $\text{K}_2[\text{Pb}\{\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}[31]$.

La geometría alrededor del centro metálico de estaño se puede describir apropiadamente como una bipirámide trigonal, donde los tres metilos se encuentran en las posiciones ecuatoriales, con ángulos de 118.12°, 118.12° y 120.96°. Los átomos de nitrógeno se localizan en posición axial con un ángulo de 175.55° por lo que se cumple con la regla de Bent; los ligantes más electronegativos ocupan la posiciones axiales, mientras que los menos se encuentran en las ecuatoriales.

La distancia de enlace Sn-N es de 2.333 Å, que es mayor a la suma de los radios covalentes (2.03-2.09), pero mucho menor a la suma de los radios de van der Waals (3.75).[34] Con un orden de enlace de 0.459, resalta la formación de enlaces coordinación.

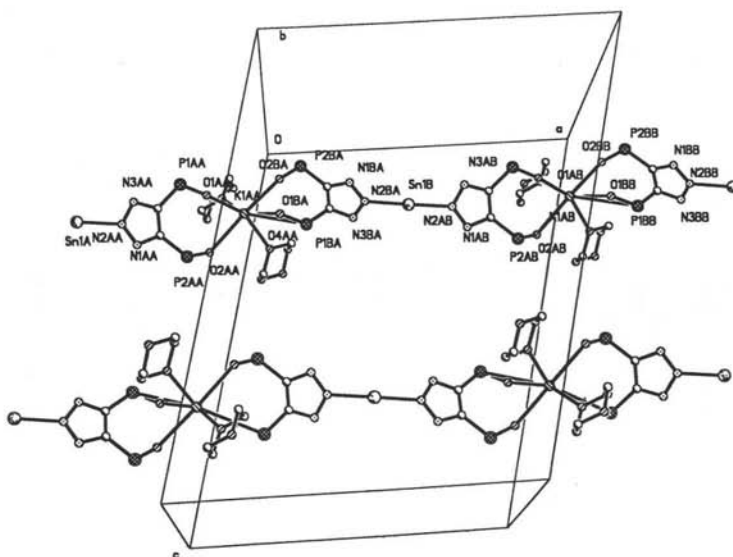


Figura 11. Celda cristalina del compuesto $[Me_3Sn(TzO)_2K] \cdot diox$.

El enlace fósforo - oxígeno presenta distancias de 1.4703 y 1.4737, las cuales corresponden a un orden de enlace igual a dos, considerando la relación entre la longitud de enlace y el orden de enlace propuesta por Pauling.[6]

A pesar de que la coordinación de este tipo entre el nitrógeno y el Sn para ligantes análogos al TzE⁻ no es común, existen algunos ejemplos con diferentes ligante que presentan la coordinación Sn-N, que presentan distancias de enlace similares o mayores, como es el caso del compuesto bis(1,2,4-triazol-1-il)metano]difenílbromoestaño $(CH_2Tz_2)Sn\Phi_2Br_2$ [10] y el trifenil (5-mercapto-1-fenil-1,2,3,4-tetrazolato) de estaño(IV), $\Phi_3Sn[C_2N(Me)NC(S)]$ (figura 12).[13]

Lo anterior puede deberse al medio en que se lleva a cabo la reacción y a la naturaleza del ligante, ya que al formarse el anión del ligante libre, la distribución de la carga a través de todo el sistema no es homogénea y permanece mayoritariamente en el anillo triazólico.

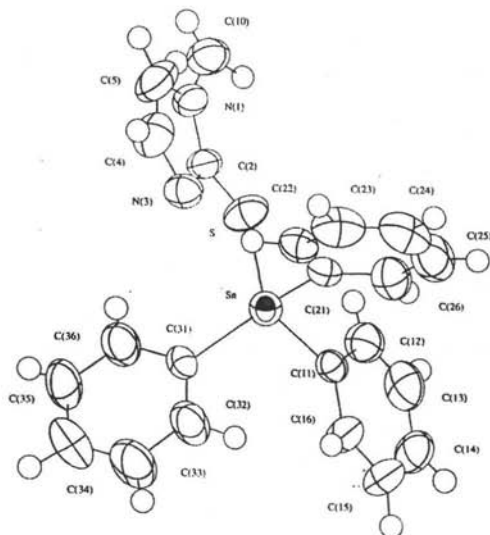


Figura 12. Estructura molecular del (5-mercapto-1-fenil-1,2,3,4-tetrazolato) de estaño(IV).

Por otra parte, se ha comprobado la unión nucleofílica del átomo de nitrógeno en el ligante TzO^- , aunque con elementos no metálicos, esto es 2-metil-4, 5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol (por medio de la reacción de metilación del ligante en su forma aniónica con yoduro de metilo).[4]

Las posibles causas de este arreglo geométrico son: *a*) el tamaño del oxígeno, que es pequeño con respecto al efecto producido por los sustituyentes del mismo ligante, impidiéndole el traslape y en consecuencia el enlace; *b*) aunque el nitrógeno (central) también sea un átomo pequeño, no existe un efecto estérico tal que dificulte el enlace, prueba de esto es la distancia del mismo. Además se sugiere que los átomos de oxígeno se coordinan al potasio debido al gran carácter electropositivo que presenta este último con respecto al estaño, dando un enlace iónico como resultado.

Los modos de coordinación de los compuestos organometálicos de estaño son muy diferentes a los que suelen encontrarse en los sistemas arriba descritos. En el caso de **18** y **19** se observa que los átomos de nitrógeno *exo* tienen prioridad en la coordinación hacia el estaño, formando enlaces de coordinación en una estructura polimérica.[10,13]

Tabla 13. Estructuras de Rayos X, parámetros principales.

Longitudes de enlace		Ángulos de enlace	
Sn(1)-C(2)	2.110(4)	C(2)-Sn(1)-C(1)	120.96(10)
Sn(1)-C(1)#1	2.115(3)	C(1)A1-Sn(1)-C(1)	118.1(2)
Sn(1)-C(1)	2.115(3)	C(2)-Sn(1)-N(2)	87.78(5)
Sn(1)-N(2)	2.333(2)	C(1)A1-Sn(1)-N(2)A	191.14(10)
Sn(1)-N(2)#1	2.333(2)	N(2)-Sn(1)-N(2)A1	175.55(11)
P(1)-O(1)	1.4703(18)	N(1)-N(2)-N(3)	112.8(2)
P(1)-K(1)	3.8378(8)	N(1)-N(2)-Sn(1)	128.99(17)
P(2)-O(2)	1.4737(18)	N(3)-N(2)-Sn(1)	116.44(16)
P(2)-C(4)	1.802(2)	N(3)-C(3)-P(1)	121.35(19)
N(1)-N(2)	1.333(3)	O2AA - K1AA - O1AA	73.7
N(2)-N(3)	1.335(3)	O1B - K1AA - O1AA	155.6
K1AA-O1AA	2.576	O4AA - K1AA - O1AA	99.6
K1AA-O2AA	2.754	O2B - K1AA - O1AA	115.8
K1AA-O4AA	2.674	O4B - K1AA - O1AA	90.0
K1AA-O1B	2.576	O2B - K1AA - O4B	81.9
K1AA-O2B	2.754	O4B - K1AA - O2AA	88.4
K1AA-O4B	2.674	O4B - K1AA - O4AA	90.3
		O2B - K1AA - O2AA	166.2

El compuesto **19** cristalizó como $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{TzS})$, en un sistema cristalino triclinico con un grupo espacial P-1, de una disolución saturada de dioxano ($\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$). Las figuras 13 y 14 muestran la estructura molecular y la red cristalina (celda unitaria) para esta molécula. Los parámetros principales de la estructura molecular se encuentran enlistados en la tabla 14.

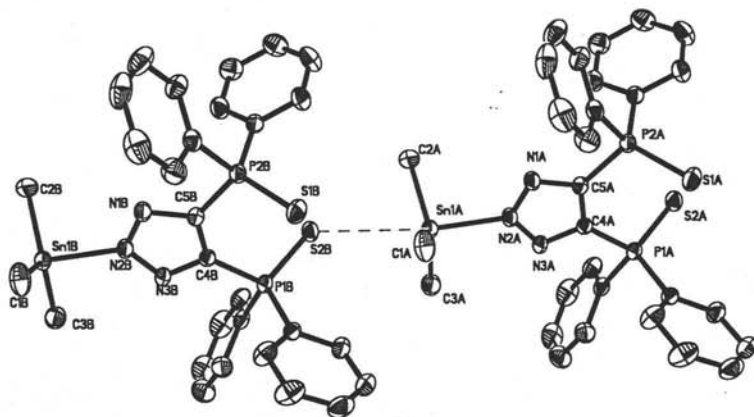


Figura 13. Estructura molecular del $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{TzS})$ (**19**).

El ligante TzS^- se coordina únicamente a través de uno de los átomos de nitrógeno, el N2, sin que se establezca la coordinación Sn-S con alguno de los azufres del ligante. Sin embargo se presenta una interacción intermolecular entre el azufre S2A y el estaño de una molécula vecina. En este caso no se observa disolvente de coordinación ni disolvente de cristalización en el compuesto.

Así, el centro metálico presenta un número de coordinación cinco, al estar enlazado a tres grupos metilo, a un átomo de nitrógeno proveniente del anillo triazolico de ligante y a un azufre de una molécula vecina. Esta interacción ($\text{Sn}\cdots\text{S}$) da lugar a la formación arreglos poliméricos lineales.

Tabla 14. Estructuras de Rayos X, parámetros principales.

Longitudes de enlace [Å]		Ángulos de enlace	
Sn(1)-C(2)	2.104	C(2)-Sn(1)-C(1)	119.09
Sn(1)-C(1)	2.106	C(2)-Sn(1)-C(3)	115.23
Sn(1)-C(3)	2.115	C(1)-Sn(1)-C(3)	122.27
Sn(1)-N(2)	2.1918	C(2)-Sn(1)-N(2)	97.91
Sn(1)···S(2)	3.300	C(1)-Sn(1)-N(2)	94.49
S(1)-P(2)	1.9370	C(3)-Sn(1)-N(2)	96.21
S(2)-P(1)	1.9582	N(3)-N(2)-Sn(1)	123.99
P(1)-C(4)	1.802	N(1)-N(2)-Sn(1)	122.84
P(1)-C(6)	1.808	N(2)-Sn(1)-S(2)	172.70
		C(2)-Sn(1)-S(2)	74.80
		C(1)-Sn(1)-S(2)	89.30
		C(3)-Sn(1)-S(2)	87.00

La geometría alrededor del centro metálico es una bipirámide trigonal si tomamos en cuenta la interacción intermolecular, donde los átomos de carbono correspondientes a tres metilos se encuentran en posición ecuatorial cada uno, con ángulos de 119.09°, 115.23° y 122.27°, mientras que los átomos de nitrógeno y azufre se localizan en posición axial con un ángulo de 172.70°. La estructura adoptada por esta molécula no presenta interacciones de tipo $\pi - \pi$, como las reportadas para los derivados organometálicos de estaño(IV) con el ligante 1-(4-hidroxifenil)-1H-tetrazol-5-tiol, $R_nSn[S(C_7H_5N_4O)]_{4-n}$, donde la distancia de la interacción cara-cara es de 3.744Å, de acuerdo con lo reportado por Steiner (fig. 14).[35] Los grupos fenilo presentan libre rotación.

Al compararse la diferencia de longitud de enlace entre P_1-S_1 y P_2-S_2 del ligante, se encontró que éstas corresponden a 1.9370 y 1.9582 Å respectivamente, con un orden de enlace aproximado de 1.64, el cual corresponde a enlaces dobles.[6] El enlace P_2-S_2 perteneciente a la interacción intermolecular, siendo ligeramente más largo, como puede observarse en la tabla 14.

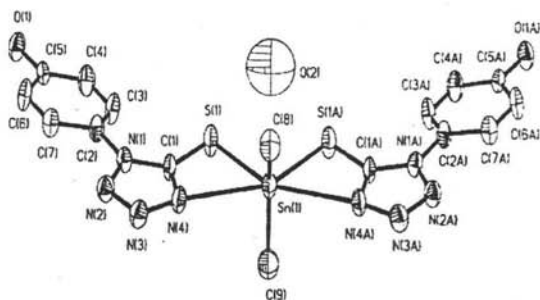


Figura 14. Estructura molecular del 1-(4-hidroxifenil)-1H-tetrazol-5-tiol.

A diferencia del compuesto **18**, en el **19** el ligante muestra una configuración *anti*, debido a la falta de anclaje de los grupos fosfino ($P\phi_2S$), al no presentar enlace con el centro metálico. La distancia de enlace Sn-N es de 2.1918Å, que es mayor a la suma de los radios covalentes (2.03-2.09Å) y menor a la suma de los radios de van der Waals (3.75), [34] posee un orden de enlace de 0.7185, que es más fuerte que en el caso de **18**.

Otros ejemplos de estructuras con enlaces Sn-N se encuentran en el bis (difeniltiofosfino) piridina de estaño(IV) $\{[\phi_2P(S)-C_5H_3N-P(S)\phi_2]SnCl_3\}^+$, con distancias Sn-N de 2.287 y Sn-S de 2.514Å, y el trifenil (2-mercapto-1-metilimidazolato) de estaño(IV), $\phi_3Sn[C_2N(Me)NC(S)]$, con una distancia Sn-N de 2.920Å y Sn-S de 2.437Å. [13,32]. Es importante resaltar que estos son enlaces formales Sn-S o interacciones intramoleculares $Sn\cdots S$ y por lo tanto las distancias aquí citadas son menores a las de **19** (3.300Å). La distancia $Sn_1\cdots S_{2A}$ en **19** es menor a la suma de los radios de van der Waals (4.00Å). [34] Por otra parte, la interacción intermolecular $Sn_1\cdots S_{2A}$ en **19** es más fuerte que la análoga previamente reportada para el (tetrafenilditioimidofosfinato) de trimetilestaño(IV) $Me_3Sn[(SP\phi_2)_2N]$, ($Sn\cdots S$ 3.627Å), que también da lugar a cadenas poliméricas con interacciones intermoleculares (fig. 15). [9]

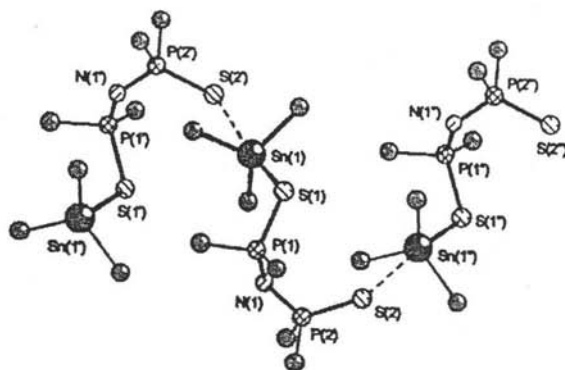


Figura 15. Estructura molecular del $\text{Me}_3\text{Sn}[(\text{SP}\Phi_2)_2\text{N}]$. Nótese su naturaleza polimérica.

Este y otros ejemplos encontrados muestran que los compuestos con ligantes análogos al TzE (aquellos que poseen átomos donadores de azufre y nitrógeno en el esqueleto), generalmente se coordinan a través de los calcógenos, como es el caso del (1-fenil-tetrazol-5-tiolato) de estaño(IV), $\text{R}_n\text{Sn}(\text{SCN}_4\phi)_{4-n}$, que presenta distancias Sn-S de 2.481 a 2.565Å e interacciones intramoleculares Sn...N de 2.947 a 3.204Å.[33,34]

Con base en los datos consultados, se ha visto que de manera general los ligantes con átomos donadores de azufre forman compuestos de coordinación con estaño, aunque éstos contengan otros átomos potencialmente coordinantes, como es el caso del nitrógeno. A pesar de esto, el ligante TzS⁻ presenta una coordinación única mediante el átomo de nitrógeno, este modo de coordinación no había sido observado con anterioridad. Este compuesto sólo presenta una interacción intermolecular con el átomo azufre, mientras que el enlace estaño-nitrógeno es bastante fuerte. Así, nuevamente se presenta la unión nucleofílica del átomo de nitrógeno en los ligantes TzE⁻,[4] a pesar de que se esperaba una mayor afinidad del estaño por el átomo de azufre para este compuesto.

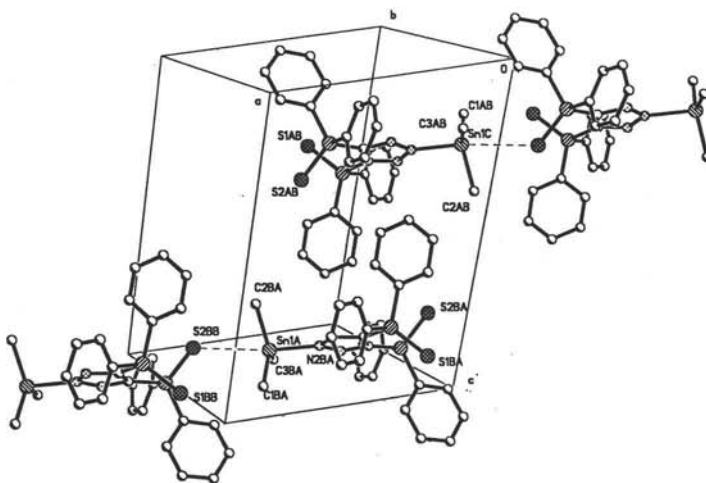


figura 16. Celda cristalina de $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{TzS})$. (19)

Es por esto que se sugiere una deslocalización de carga pobre a través del ligante aniónico, una vez que éste reacciona con el centro metálico, dando lugar a la coordinación a través del nitrógeno (como sucedió con el compuesto 18). En este caso, la gran afinidad del estaño por el azufre da como resultado la interacción intermolecular de ambos átomos en la estructura cristalina.

Finalmente, la consecuencia más importante que se ha observado ha sido que los modos de coordinación con los organometálicos de estaño son muy diferentes de los conocidos para estos sistemas. En los casos 18 y 19 se observa que el átomo de nitrógeno *exo* (central) tiene prioridad en la coordinación hacia el estaño, formando arreglos poliméricos. [10,4]

El compuesto 16 cristalizó como $[\text{Pb}_2(\text{TzS})_4 \cdot (\text{diox})_2] \cdot \text{diox}_2$ en un sistema cristalino triclinico, con un grupo espacial P-1 ($\text{C}_{124}\text{H}_{120}\text{N}_{12}\text{O}_{10}\text{P}_8\text{Pb}_2\text{S}_8$), de una disolución saturada de dioxano. Las figuras 17 y 18 muestran la estructura molecular del compuesto, que consiste en unidades diméricas. Los parámetros principales de la estructura molecular se encuentran enlistados en la tabla 15.

Tabla 15. Estructuras de Rayos X, parámetros principales.

Longitudes de enlace [Å]		Ángulos de enlace	
Pb(1)-N(3)	2.505	N(3)-Pb(1)-N(6)	79.76
Pb(1)-N(6)	2.650	N(3)-Pb(1)-N(4)A	70.91
Pb(1)-N(4)A	2.731	N(6)-Pb(1)-N(4)A	113.95
Pb(1)-S(1)	2.897		
Pb(1)-S(3)	2.964	N(3)-Pb(1)-S(1)	73.62
		N(6)-Pb(1)-S(1)	136.16
S(1)-P(1)	1.958	N(4)A-Pb(1)-S(1)	89.49
S(2)-P(2)	1.944	N(3)-Pb(1)-S(3)	95.47
S(3)-P(3)	1.962	N(6)-Pb(1)-S(3)	70.15
S(4)-P(4)	1.924	N(4)A-Pb(1)-S(3)	164.02
N(1)-N(2)	1.321	S(1)-Pb(1)-S(3)	
N(2)-N(3)	1.333		78.35
N(2)-Pb(1)A	2.853	N(6)-N(4)-N(5)	110.5
N(4)-N(6)	1.316	N(1)-N(2)-N(3)	111.9
N(4)-N(5)	1.328		
N(4)-Pb(1)A	2.731	N(1)-N(2)-Pb(1)A	106.3
		N(3)-N(2)-Pb(1)A	127.9
O(1)-Pb(1)A	2.767	N(2)-N(3)-Pb(1)	116.4
O(1A)-Pb(1)	2.780	N(6)-N(4)-Pb(1)A	131.3
		N(5)-N(4)-Pb(1)A	111.4
		N(4)-N(6)-Pb(1)	114.7
		C(53A)-O(1A)-Pb(1)	126
		C(56A)-O(1A)-Pb(1)	126

La geometría alrededor de los centros metálicos es de bipirámide pentagonal. Dos ligantes TzS⁻ se coordinan a través de un átomo de nitrógeno (N2 y N3) y uno de azufre (S1 y S3) al plomo, formando anillos de cinco miembros. Además, en cada caso el átomo de nitrógeno vecino al ya coordinado al primer centro metálico (N2 y N3) funge como puente de enlace con un segundo átomo de plomo, que a su vez se encuentra coordinado a dos ligantes más, formando anillos de cinco miembros. De esta manera se establecen cuatro puentes Pb1-N2-N3-Pb2 y dos anillos de seis miembros entrecruzados justo en los centros metálicos, como lo muestra la figura 17. De manera adicional, la estructura cristalina contiene una molécula de dioxano que se encuentra coordinada a cada uno de los centros metálicos de plomo. Por lo que, cada centro metálico presenta un número de coordinación siete.

Los ángulos de torsión calculados para los anillos S2-P2-C26-C25 y C26-C25-P1-S1 son 54.92° y 150.49°, respectivamente, lo cual muestra una

configuración *anti* para el ligante. Así, la configuración adoptada para los anillos de cinco miembros que se derivan de la coordinación S–Pb–N son de tipo sobre, con ángulos de torsión S1–P1–C25–N3 y S3–P3–C52–N6 de 33.62° y 26.12°.

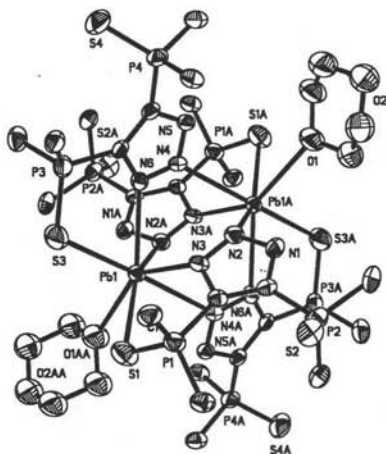


Figura 17. Estructura molecular del dímero de $[Pb_2(TzS)_4 \cdot (diox)_2] \cdot diox_2$

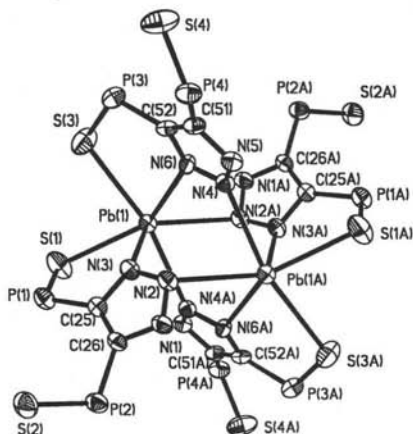


Figura 18. Vista alterna del dímero de $[Pb_2(TzS)_4 \cdot (diox)_2] \cdot diox_2$.

Adicionalmente, la desviación de los planos $N_4-N_6-Pb_1-N_{4A}-N_{6A}$ y $N_{2A}-N_{3A}-Pb_{1A}-N_2-N_3$ es de 0.0141 Å y 0.0688 Å respectivamente, formando un ángulo entre ellos de 88.6°, esto es, son casi perpendiculares entre ellos. Las distancias de enlace de Pb-N oscilan entre 2.505 y 2.731 Å, las cuales son mayores a la suma de los radios covalentes (2.24), [48] poseyendo un orden de enlace de 0.203 a 0.423. [49] Se encontraron ejemplos del enlace Pb-N con distancias similares a las obtenidas para la molécula $[Pb_2(TzS)_4 \cdot (diox)_2] \cdot diox_2$, tales ejemplos son los derivados del bis O,O-dialquil ditiofosfatos con ligantes nitrogenados $\{Pb[S_2(OEt)_2]_2\}_2 \cdot en$ y $Pb[S_2P(OEt)_2]_2 \cdot bipi$ con distancias Pb-N de 2.48 a 2.63 Å [37].

Por otra parte, las distancias de enlace de Pb-S van de 2.897 a 2.918 Å, que también son mayores a la suma de los radios covalentes (2.51 Å) [48] y poseen un orden de enlace de 0.291 a 0.266. [49] Estas son parecidas a distancias Pb-S ya informadas, como es el caso del $K_2[Pb\{S_2C=C(CN)\}_2] \cdot 2H_2O$, el cual presenta distancias Pb-S de 2.88 Å [31], así como los derivados de bis O,O-dialquil ditiofosfatos con ligantes nitrogenados, $\{Pb[S_2(OEt)_2]_2\}_2 \cdot en$ y $Pb[S_2P(OEt)_2]_2 \cdot bipi$, que presentan distancias Pb-S de 2.82 a 3.29 Å. [37]

Para ligantes análogos a los utilizados en este trabajo, es decir, ligantes que contienen en su esqueleto átomos donadores de azufre y nitrógeno, como las bis[difenilfosfino]aminas (*pnp*) o la (difenilfosfino)piridina (*bppp*), por mencionar algunos, generalmente se coordinan mediante los calcógenos, aunque también se ha observado que la coordinación a través de los átomos de nitrógeno puede existir, dando lugar a enlaces Pb-S y Pb-N estables.

Cabe mencionar que la coordinación adoptada por el ligante TzS⁻ hacia el plomo, esto es, la formación de anillos de cinco miembros con nitrógeno y azufre, era de esperarse, de acuerdo a los modos de coordinación que este ligante ha mostrado anteriormente. Por otra parte, la formación de enlaces puente metal-nitrógeno que se establece a través de los nitrógenos del anillo triazólico que no están participando en la quelatación al metal, muestran la reactividad potencial del ligante. [4] Este modo de coordinación no se había observado con anterioridad.

Ahondando en el arreglo molecular de este compuesto, hay que decir que no presenta interacciones adicionales a las ya nombradas. La formación de dímeros para el plomo(II) con ligantes que comparten algunas características al TzE⁻ ya han sido reportadas por Harrison,[36] aunque en este caso, los átomos que fungen como puentes son los azufres del $\text{Pb}[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_2 \cdot \text{bipi}$ (fig. 19).[37]

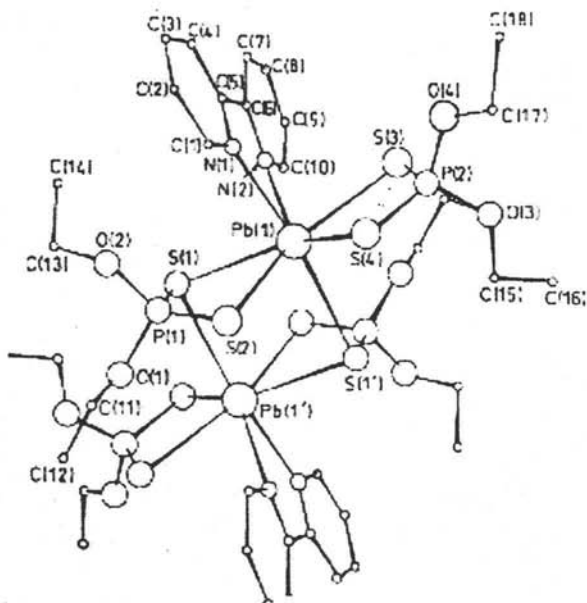


Figura 19. Estructura molecular de $\text{Pb}[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_2 \cdot \text{bipi}$.

Al compararse la diferencia de longitud de enlace entre $\text{P}_1\text{-S}_1$ y $\text{P}_2\text{-S}_2$, es decir, la distancia P-S que forman el anillo quelato contra la distancia del par P-S que no se encuentra coordinado al centro metálico, se encontró que éstas corresponden a 1.958 Å y 1.944 Å, respectivamente. Las distancias anteriores responden a un orden de enlace aproximado a 1.60, que es característico de enlaces dobles.[6]

De acuerdo con lo informado, el plomo presenta números de coordinación entre dos y diez, aunque de manera general opta por una coordinación entre cuatro y siete, ya que normalmente el ligante ejerce el efecto que limita estéricamente la geometría y el número de coordinación. Además para plomo no existe una

diferencia marcada por átomos donadores duros o blandos, pues en este caso puede formar enlaces tanto con nitrógeno y oxígeno como con azufre.

Aunque se sugiere que el ligante sea capaz de deslocalizar carga a través de todo su esqueleto cuando se encuentra en su forma iónica, parece que ésta es pobre, de acuerdo a la coordinación observada en los dos compuestos de estaño(IV), obtenida a partir de difracción de rayos X. Cuando el ligante reacciona con el centro metálico, se ve favorecida la coordinación a través de un átomo de nitrógeno, debido posiblemente a que la carga se concentra en el anillo triazólico. Sin embargo, el tamaño y la afinidad del plomo por el azufre da como resultado la coordinación de ambos átomos y la formación de quelatos de cinco miembros.

Capítulo 5

Conclusiones

Capítulo 5

Conclusiones

Fueron sintetizados los compuestos $\text{Sn}(\text{TzE})_2$ y $\text{Pb}(\text{TzE})_2$ ($\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$), usando MCl_2 ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$). También se sintetizaron $\text{R}_3\text{Sn}(\text{TzE})$ ($\text{R} = \text{Me}, \Phi, \text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$), utilizando R_3SnCl como reactivo.

Todos los compuestos se caracterizaron por medio de IR, MS-FAB⁺, RNM (^1H , ^{13}C , ^{31}P y ^{119}Sn), AE (C, H y N), fue posible obtener tres estructuras cristalinas, las cuales presentan nuevos arreglos geométricos para los centros de estaño y para los ligantes TzE. Los datos espectroscópicos obtenidos en este trabajo proporcionan información que sugiere la formación de anillos de siete y cinco miembros, además de haberse comprobado la coordinación a través del nitrógeno central.

Se encuentran bandas en IR que evidencian la presencia de enlaces metal-calcógeno y metal-nitrógeno, mientras que MS - FAB⁺ y AE apoyan la existencia de compuestos con la estequiometría establecida en la síntesis de los mismos. De manera general, se propone la existencia de cuatro grupos de compuestos sintetizados con estequiometrías 2:1 y 1:1. Inicialmente se esperaba obtener únicamente moléculas discretas que formaran anillos de cinco y siete miembros, de acuerdo con la reactividad de los ligantes ya reportada. Al llevarse a cabo el análisis espectroscópico completo, se encontró que los compuestos sintetizados forman tanto moléculas discretas como diméricas y hasta polímeros. Lo anterior pudo ser comprobado por medio de RNM y rayos X, siendo lo anterior una muestra clara de la gran versatilidad de los ligantes TzE.

Otro aspecto importante es la ausencia de enlaces estaño-calcógeno, ya que usualmente el estaño muestra gran afinidad por los calcógenos, particularmente por el Sn. La razón de este comportamiento puede deberse a que la mayor parte de la carga del ligante TzE se encuentra en el anillo triazólico y al desprotonarse la deslocalización de la carga a través de todo el sistema no es satisfactoria. Es así que a

pesar de la gran afinidad del estaño por los calcógenos, la coordinación se lleva a cabo por medio del nitrógeno central del ligante, hecho que no se presenta en ligantes análogos a TzE.

En el caso de $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{TzO})$, el oxígeno presenta una gran afinidad por el ion potasio, el cual permanece coordinado al oxígeno aún después de cristalizar, no permitiendo así la coordinación o interacción con el estaño, como en el caso de $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{TzS})$.

Por otra parte, la coordinación del plomo con el ligante TzS va un tanto de acuerdo con lo esperado, en referencia a la formación de anillos de cinco miembros. Sin embargo el número de coordinación observado por la presencia de enlaces puente no se había observado con anterioridad para ligantes TzE, desde luego para el plomo existen compuestos previamente reportados con número de coordinación siete.

Los resultados aquí mostrados proporcionan datos estructurales interesantes acerca de la coordinación del ligante que no se habían visto hasta ahora. en el estaño se observan preferencia hacia la coordinación a través del anillo triazólico y no a través del calcógeno.

Bibliografía

- 1) A) R. Cea-Olivares, J. Novosad, J. D. Woollins, A. M. Z. Slawin, V. García-Montalvo, G. Espinoza-Pérez, P. García-García. *Chem. Commun.* (1996) 519-520.
b) R. Cea-Olivares, M. Moya-Cabrera, V. García-Montalvo, R. Castro-Blanco, A. Toscano, S. Hernández-Ortega. *Dalton Trans.* (2005) 6 1017.
- 2) S. Trofimenko, A. L. Rheingold, and Christopher D. Incarvito, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39** (2003) 3506-3509.
- 3) A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, S. Trofimenko, *Inorg. Chim. Acta*, **330** (2002) 38-43
- 4) A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, S. Trofimenko, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39** (2000) 3321-3324
- 5) A. Cotton, G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada* Segunda edición, Noriega Editores, México (2001)
- 6) J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Química Inorgánica. Principios de Estructura y Reactividad*, Cuarta edición, Ed. Harla, México (1993)
- 7) D. M. P. Mingos, *Essential Trends in Inorganic Chemistry*. Oxford University Press. E. U. A. (1998)
- 8) P. Bhattacharyya, D. Woollins, *Polyhedron*, **14** (1995) 3367-3388.
- 9) A. Silvestru, J. E. Drake, *Coord. Chem. Rev.*, **223** (2001) 117-216.
- 10) L. F. Tang, Z. H. Wang, J. F. Chai, W. L. Jia, Y. M. Xu, J. T. Wang. *Polyhedron* **19** (2000) 1949-1954.
- 11) Alberte, A. Sánchez González, E. García, J. S. Casas, J. Sordo, *J. Organomet. Chem.*, **338** (1988) 187-193.
- 12) M. S. V. Solange M. S. V. Doidge-Harrison, John T. S. Irvine, Gavin M. Spencer and Wardell James L. *Polyhedron* 1996 Vol. 15, No. 11 1807-15.
- 13) J. S. Casas, A. Castiñeiras, E. García-Martínez, A. Sánchez-González, A. Sánchez, J. Gordo, *Polyhedron*, **16** (1997) 795-800

- 14) L. Flores-Santos, R. Cea-Olivares, S. Hernández-Ortega, R. A. Toscano, V. García Montalvo, J. Novosad, J. D. Woollins, *J. Organomet. Chem.*, **544** (1997) 34-41.
- 15) M. Moya-Cabrera, V. Jancik, R. Castro, R. Herbst-Irmer, H. Roesky. *Inorg. Chem.* En prensa.
- 16) Silvestru, I. Haiduc, R. Cea-Olivares, A. Zimbrón, *Polyhedron*, **13** (1994) 3159-3165.
- 17) M. Hill, M. F. Mahon, J. McGinley, C. K. Molloy, *Dalton Trans.* (1996) 835-845
- 18) J. S. Casas, A. Castañeiras, J. Sordo, A. Vázquez-López, *Inorg. Chim. Acta*, **221** (1994) 61-68.
- 19) M. Verdenelli, S. Parola, L. G. Hubert-Pfalzgraf, S. Lecocq, *Polyhedron*, **19** (2000) 2069-2075.
- 20) J. Holecek, M. Nádvorník, K. Handlír, *J. Organomet. Chem.*, **315** (1986) 299-308
- 21) G. K. Sandhu, S. P. Verma, *J. Organomet. Chem.* **315** (1986) 309-19
- 22) A. Cupertino, D. J. Birdsall, A. Slawin, D. Woollins, *Inorg. Chim. Acta*, **290** (1999) 1-7
- 23) M. Hill, P. Hitchcock, N. Smith, *Polyhedron*, **23** (2004) 801-807.
- 24) A. Silvestru, C. Silvestru, I. Haiduc, J. Drake, J. Yang, F. Caruso, *Polyhedron*, **16** (1997) 949-61
- 25) A. G. Pernin, J. Ibers, *Inorg. Chem.*, **39** (2000) 1222-6
- 26) P. W. Jensen, G. J. Palenik, E. Tiekink. *Polyhedron* **20** (2001) 2137-43.
- 27) A. Cerrada, M. Laguna, M. B. Hursthouse, R. Terroba, *Polyhedron*, **20** (2001) 2863-7
- 28) N. Zúñiga-Villareal, J. M. Germán-Acacio, A. A. Lemus-Santana, M. Reyes-Lezama, R. A. Toscano, *J. Organomet. Chem.*, **689** (2004) 2827-32
- 29) P. Lourido-Pérez, J. Romero, García-Vázquez, A. Sousa, J. Zubieta, U. Russo, *J. Organomet. Chem.*, **595** (2000) 59-65

- 30) P. Sekar, J. Ibers, *Inorg. Chem.*, **42** (2003) 6294-99
- 31) A. U. Hummel, H. Meske, *Dalton Trans.* (1989) 627-30
- 32) R. Sevcik, M. Necas, J. Novosad, *Polyhedron*, **22** (2003) 1585-1593
- 33) O. Jiménez-Sandoval, R. Cea-Olivares, S. Hernández-Ortega, *Polyhedron*, **16** (1997) 2137-43
- 34) R. Cea-Olivares, O. Jiménez-Sandoval, G. Espinosa-Pérez, C. Silvestru, *Polyhedron* **13** (1994) 2809-18
- 35) M. Chulin, S. Jianfeng, *Polyhedron*, **23** (2004) 1547-55
- 36) R. J. Deeth, M. F. Mahon, C. Molloy, Kieran, S. Whittaker, *J. Organomet. Chem.*, **430** (1992) 25-35
- 37) P. G. Harrison, M. G. Begley, T. Kikabhai, A. Steel, *Dalton Trans.* (1989) 2443-8
- 38) J. Emsley, D. Hall, *Chemistry of phosphorus*, Harper & Row Ltd., Inglaterra, (1976).
- 39) A. Pretsch, S. Seibl, *Tables of Spectral Data for structure determination of Organic Compounds*, Segunda edición, Springer-Verlag, Berlín (1989)
- 40) E. Cervera, A. Romo, *Colección de espectros de infrarrojo para ejercicios de interpretación*, UNAM, México (2003)
- 41) J. Alcántara García, *Estudio comparativo del enlace metal-calcógeno en sistemas conteniendo metalociclos inorgánicos de tipo $[M\{N(XP'Pr_2)(YP'Pr_2)\}]$ [M= Al, Ga, In; X=Y=S, Se; X≠Y, X=S, Y= O, Se]*, Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, México (2005).
- 42) F. Rascón Cruz, *Influencia del tamaño del radio iónico de los lantánidos sobre el modo de coordinación del ligante 4, 5- bis(difenilfosfinoil)- 1, 2, 3- triazol*, Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, México (2005).
- 43) J. S. McCleverty, T. J. Meyer, Eds., *Comprehensive Coordination Chemistry II. From biology to nanotechnology*, **3**, Elsevier Ltd., Inglaterra (2004)
- 44) G.M. Sheldrick, **SHELXTL**, versión 6.0 Bruker AXS, Inc, Madison, WI, USA, 2000.
- 45) R. Cea-Olivares, M.A. Muñoz, *Monatsh. Chem.* **124** (1993) 471.

- 46) R. Cea-Olivares, H. Nöth, Z. Naturforsch. Teil **B** **42** (1987) 1507
- 47) K. H. Ebert, R. Cea-Olivares, V. García-Montalvo, G. Espinoza, M. R. Estrada, J. Novosand, J. D. Woollins, Z. Naturforsch. Teil **B** (1996) 1145.
- 48) M. Dräger, N. Kleiner Z. Anorg Allg Chem. **522**, (1985) 48.
- 49) U. Kolb, M. Beute, M. Gerne, M. Dräger, Organometallics **13** (1994) 9 4413.
- 50) C. Cherrier, W. Chodkiewicz, P. Cadiot. Bull Soc. Chim. Fr. (1996) 1002.
- 51) A.J. Carty, N.K. Hota, T.W. Ng, H.A. Patel T.J. O'Connor Can. J. Chem. **49** (1971) 2707.
- 52) H. Hartmann, C. Beermann y H. Czempik. Z. Anorg. Allg. Chem.. **257** (1956) 261.