

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**Estudio comparativo de la formación de enlaces
transanulares calcógeno-metal en metalocanos**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

MARÍA GRANADOS ORTÍZ

MÉXICO, D.F.

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Martha Eva de los Angeles Rodríguez Pérez
Vocal	Prof. María de las Mercedes M. Meijueiro Morosini
Secretario	Prof. Verónica García Montalvo
1er. Suplente	Prof. Araceli Tovar Tovar
2º. Suplente	Prof. Kenia María Zamora Rosete

Sitio en donde se desarrolló el tema:

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

Dra. Verónica García Montalvo
Asesora del tema

María Granados Ortíz
Sustentante

Agradecimientos

Este proyecto se realizó gracias al apoyo financiero de CONACyT a través del proyecto 40620-F.

Agradezco la beca que recibí del proyecto CONACyT 40620-F para la realización de este trabajo.

A la Dra. Verónica García Montalvo por su paciencia, guía y apoyo constante.

A *todos* los involucrados, directa o indirectamente, en la realización de esta tesis.

A los técnicos del Instituto de Química,

M. en C. María de las Nieves Zavala Segovia (RMN),

Q. Eréndira García Ríos (E. Raman, E. IR),

Q.F.B. María del Rocío Patiño Maya (Análisis elemental),

Dra. María Isabel Chávez Uribe (RMN CP_MAS),

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

M. en C. Héctor Ríos Olivares (RMN CP_MAS),

Dr. Rubén Alfredo Toscano (D. Rayos X).

A mamá-Lola

ÍNDICE

Introducción

Abreviaturas

1.0	Objetivos	9
2.0	Antecedentes	
2.1	Nomenclatura	10
2.2	Metalocanos del Grupo 14	11
2.3	Justificación	19
3.0	Desarrollo Experimental	
3.1	Consideraciones Generales	21
3.2	Síntesis de compuestos de Estaño	
3.2.1	Síntesis de precursores de estanos	22
3.2.2	Síntesis de espiroestancanos	23
3.3	Síntesis de compuestos de germanio	
3.3.1	Síntesis de precursores de germanio	28
3.3.2	Síntesis de espirogermocanos	29
3.3.3	Síntesis de difenilgermocanos	31
4.0	Resultados y Discusión	33
4.1	Resultados generales	34
4.2	Espectrometría de masas	36
4.3	Espectroscopia vibracional	38
4.3.1	Espectroscopia en el infrarrojo	38
4.3.2	Espectroscopia Raman	41
4.4	Resonancia Magnética Nuclear	51
4.5	Análisis elemental	56
4.6	Análisis por difracción de Rayos X	59
4.6.1	Análisis comparativo	64
5.0	Conclusiones	69
	Referencias	71
	Índice de compuestos	74
	Índice de figuras	75
	Índice de tablas	76

INTRODUCCIÓN

Este trabajo contempla la síntesis, caracterización y estudio comparativo de metalocanos (anillos de ocho miembros) de estaño y germanio (M), cuya principal característica es la de poseer un enlace secundario transanular que origina la subdivisión de un anillo de ocho miembros en dos anillos de cinco. Los sistemas propuestos son $X(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{M}(\text{YCH}_2\text{CH}_2\text{Y}')$ y $(\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{MYY}'$. Los átomos donadores X, Y y Y' son calcógenos (azufre y oxígeno) para el primer sistema $X(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{M}(\text{YCH}_2\text{CH}_2\text{Y}')$, mientras que para el segundo sistema $(\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{MYY}'$, $\text{Y} = \text{Y}' =$ grupo fenilo (Φ) y $\text{X} = \text{O}$ y S . La importancia de estos sistemas hipercoordinados radica en la fuerza del enlace transanular $\text{M}\cdots\text{X}$ que se ve influenciada por los átomos metálicos M, X y los átomos Y y Y' que están formando los enlaces primarios M-S o M-Y/Y'. Ésta a su vez tiene una fuerte influencia en la geometría de coordinación del metal central presente. Todos estos factores han sido estudiados comparativamente a través de los sistemas con germanio y estaño y la variación de los donadores X, Y y Y'.

El documento está dividido en cinco capítulos en los que se exponen los objetivos del proyecto propuesto y los antecedentes del mismo, así como el desarrollo experimental, los resultados y la discusión de los mismos y que culminan con las conclusiones. Los compuestos se han numerado para facilitar su presentación, discusión y organización en tablas comparativas. Se incluye un índice de compuestos después de la sección de abreviaturas, en la que se exponen las representaciones gráficas de los compuestos y los números que les corresponden, además de que, siempre que se consideró necesario, se utilizaron estas representaciones gráficas a lo largo de toda la tesis para facilitar su lectura y seguimiento.

ABREVIATURAS

-d _n	Número de átomos de deuterio
THF	Tetrahidrofurano
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Sulfóxido de dimetilo
EM IE ⁺	Espectrometría de Masas por Impacto Electrónico
EM FAB ⁺	Espectrometría de Masas por Bombardeo de Átomos Acelerados
Φ	Fenilo
IR	Espectroscopia en el Infrarrojo
h	Hombro en espectroscopia Ir y Raman
f	Señal de intensidad fuerte en IR y Raman
m	Señal de intensidad media en IR y Raman
	Señal múltiple en RMN
d	Señal de intensidad débil en IR y Raman
md	Señal de intensidad muy débil en IR y Raman
ν _{rep}	frecuencia reportada para vibraciones en IR (cm ⁻¹)
---	No aplica
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
δ	Desplazamiento químico en RMN (ppm)
ppm	partes por millón
s	Señal simple en RMN
T. a.	Temperatura ambiente
X	Átomo donador, X= S,O
M	Metales, M=Ge, Sn, Pb
M···X	Enlace de tipo secundario, M=Sn, Ge; X=S,O
M-X	Enlace de tipo primario, M=Sn, Ge; X=S,O
OE	Orden de enlace
Me	Metilo
nBu	Butilo

1.0 OBJETIVOS

Esta tesis pretende el estudio sistemático de la formación de enlaces transanulares calcógeno-metal ($Y=Y'$ =calcógeno =O, S, metal=Sn, Ge) en anillos de ocho miembros que constituyan sistemas espirocíclicos como los que se ilustran en la figura 1 y cuando $M = \text{Ge}$ y Y y Y' son grupos fenilo(Φ):

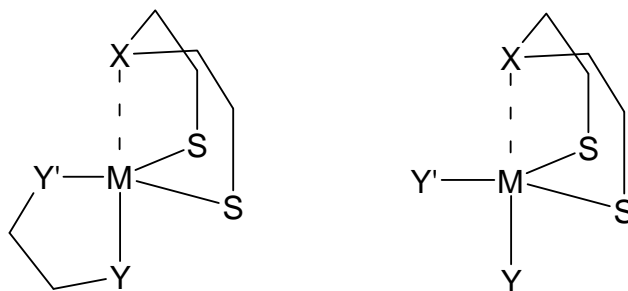


Figura 1. Estructura general de espirocíclicos (der.) y metalocanos (izq.) estudiados.

El objetivo principal es conocer la influencia de la fuerza de la interacción transanular en la geometría de coordinación que adopta el metal central. Por mucho tiempo se pensó que la fuerza de interacción transanular también debería influenciar la conformación adoptada por el anillo de ocho miembros, pero se ha comprobado que en sistemas tan fluxionales como los propuestos, la mayor influencia parece ser sobre la geometría de coordinación del metal involucrado; por lo que se propone hacer un estudio comparativo de estos sistemas variando el metal central.

El estudio de los compuestos propuestos incluye su caracterización y análisis comparativo tanto en estado sólido como en disolución. Para esto, fue necesaria la síntesis de los compuestos **(1), (2), (3), (4), (9), (10), (11), (12), (13), (14), (17), (18), (19), y (20)** antes reportados para los que, en algunos casos, se modificaron las síntesis originales; además se sintetizaron nuevos compuestos **(5), (6), (7), (8), (15), y (16)**; con el fin de completar las series y poder llevar a cabo un estudio comparativo completo.

2.0 ANTECEDENTES

2.1 Nomenclatura

La nomenclatura empleada para los anillos de ocho miembros y sistemas espirocíclicos (objetos de estudio de esta tesis) según las recomendaciones de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada^{1,2} se pueden resumir brevemente a continuación.

Para nombrar este tipo de compuestos se utilizará el sistema Hantzsch-Widman¹, el cual es útil para heterociclos de diez miembros o menos, con los heteroátomos en sus estados de valencia estándar. Los heteroátomos contenidos en el anillo se indican utilizando el prefijo correspondiente: estano- germano-, plomo-, oxa- y tia- para estaño, germanio, plomo, oxígeno y azufre, respectivamente. El sufijo utilizado sirve para indicar el tamaño del anillo, así como si es o no saturado, siendo el sufijo -ocano, el que corresponde a los anillos saturados de ocho miembros y -olano a los anillos saturados de cinco miembros.

Por otro lado los Espirociclos o espirocompuestos son sistemas que poseen dos o tres anillos con un solo átomo en común. Dichos anillos no deben estar unidos a través de puente alguno y pueden formar parte de otro sistema cíclico. El átomo en común a los anillos se conoce como el átomo espiro y la unión que forma recibe el nombre de unión espiro. De acuerdo con las recomendaciones de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada², los espirociclos que contienen únicamente dos anillos monocíclicos deben nombrarse utilizando el prefijo espiro, e indicando el número de átomos unidos al átomo espiro en cada uno de los anillos, siguiendo un orden ascendente. Finalmente debe indicarse el nombre del hidrocarburo correspondiente al número total de átomos que forman el esqueleto del compuesto. La numeración de los átomos debe iniciarse por el anillo más pequeño, comenzando en uno de los átomos vecinos al átomo espiro, continuando alrededor del anillo más pequeño y pasando por el átomo espiro, hasta finalizar

alrededor del anillo de mayor tamaño. Los heteroátomos deben indicarse utilizando los prefijos adecuados.

2.2. Metalocanos del Grupo 14

Los metalocanos son anillos de ocho miembros unidos a un metal, de la forma $X(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Y})_2\text{MYY}'$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$). Estos han sido ampliamente estudiados desde hace varios años con el fin de entender el problema de la hipervalencia en éstos metales. Se ha encontrado que poseen una fuerte interacción transanular a través de M (aceptor ácido) y X (átomo donador) que conduce al incremento del número de coordinación del metal central³ Este es un factor estabilizante que contrasta con lo que sucede en el ciclooctano^{3,5}.

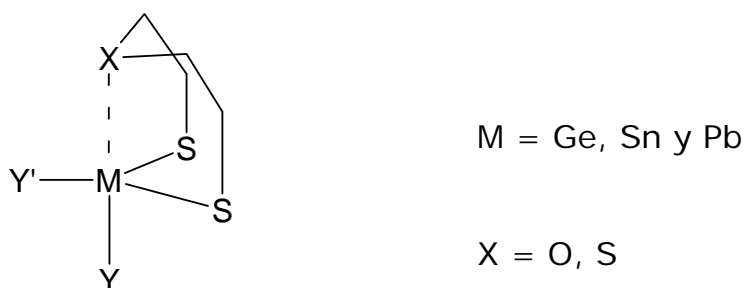


Figura 2. Metalocanos del grupo 14.

De todos los trabajos sobre el tema publicados hasta ahora, los estanocanos ($\text{M} = \text{Sn}$) han sido los sistemas más estudiados. Dräger y sus colaboradores han publicado extensos trabajos sistemáticos de estos y han propuesto una explicación de los factores que controlan el ataque nucleofílico que da lugar al enlace secundario $\text{M} \leftarrow \text{X}$ (o enlace transanular). Ellos utilizan el modelo de 3 centros - 4 electrones para explicar este enlace transanular $\text{Y}_{\text{ax}}-\text{M} \cdots \text{X}$. Al aproximarse X ocurre una transición que lleva de una geometría tetraédrica del metal central a una geometría de bipirámide trigonal. De acuerdo con esto hay una estabilización del orbital LUMO resultante con respecto al LUMO de la geometría inicial. Por lo que este cambio está controlado por cuatro factores electrónicos:

- (a) La fuerza donadora de X,
- (b) La electronegatividad del ligante axial Y_{ax} ,
- (c) las interacciones de los pares libres del ligante axial,
- (d) La naturaleza de los ligantes ecuatoriales.

Además de lo anterior debe tomarse en cuenta otro factor de carácter estérico relacionado con el átomo donador X al igual que la capacidad π -donadora del ligante ^{4,6,7,11}, de los cuales también depende el incremento en el número de coordinación del átomo central.

En la Tabla 1 aparecen todos los metalocanos del grupo 14 conocidos estructuralmente a la fecha, ordenados de manera que sea fácil localizar y estudiar las variaciones presentes. Se ha utilizado el orden de enlace de Pauling (OE) con el fin de poder comparar las distancias de enlaces cuando participen diferentes átomos; además se emplea la diferencia entre la suma de los ángulos ecuatoriales y los axiales, $\Delta\Sigma(\theta)$, a manera de medición cuantitativa de que tan cerca o lejos esta una estructura dada de las ideales tetraédrica y bipirámide trigonal.

A grandes rasgos podemos decir que en el caso de los estanocanos en los que se han utilizado ligantes monodentados como los halógenos se presenta un incremento en la fuerza del enlace transanular cuando se incrementa la electronegatividad de ligante axial, sin embargo, la inversión de este efecto se ha observado, por ejemplo en los casos de los tiaestanocanos con Me y Br como sustituyentes exocíclicos comparativamente con los que tiene Me y Cl como sustituyentes. Esta inversión de la influencia *trans* revela la importancia de la basicidad n de los ligantes empleados en el control de de la trayectoria Tetraedro \leftrightarrow Bipirámide trigonal.

Tabla 1. Parámetros Estructurales de los compuestos del grupo 14 estudiados hasta ahora
 $X(CH_2CH_2Y)_2MYY'$ ($M = Ge, Sn, Pb$)^{3a}

Compuestos	d(M...X) Å	OE ^b M-X	d(M-Y _{ax}) Å	OE ^a _b M- Y _{ax}	X...M-Y _{ax}	ΔΣ (θ) ^c	Confor- mación	Ref.
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SnCl ₂	2.359(6)	0.37	2.376(3)	0.95	170.9(2)	60.5	SS	4
S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SnCl ₂	2.760(3)	0.35	2.392(3)	0.99	165.6(1)	70.1	BS	4
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SnBr ₂	2.41(1)	0.32	2.536(2)	0.92	165.8	59.0	SS	4
S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SnBr ₂	2.767(2)	0.34	2.545(1)	0.9	174.5(1)	69.9	BS	4
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SnI ₂	2.431(5)	0.3	2.738(1)	0.83	166.4(1)	51.0	SS	4
S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SnI ₂	2.779(2)	0.33	2.786(1)	0.71	177.6(1)	70.1	BS	4
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SnMe ₂	2.774(5)	0.09	2.183(8)	0.9	163.6(3)	37.4	SS	6
S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SnMe ₂	3.514(1)	0.03	2.147(3)	1	169.3(1)	55.4	BS	6
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SnClMe	2.42(2)	0.31	2.413(1)	0.92	168.3(5)	59.8	SS / BS	6
S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SnClMe	2.863(1)	0.25	2.444(1)	0.84	168.6(3)	72.0	BS	6
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SnBrMe	2.440(4)	0.29	2.561(1)	0.84	166.5(1)	56.4	SS	6
S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SnBrMe	2.835(2)	0.28	2.582(1)	0.8	168.52(4)	73.3	BS	6
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SnIMe	2.466(3)	0.26	2.762(1)	0.77	167.0(1)	52.8	SS	6
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Snφ Me	2.677(5)	0.13	2.150(3)	1	167.9(4)	34.4	SS	13
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Snφ ₂	2.66(7)	0.14	2.147(7)	1	168.8(3)	35.7	Monoplanar	14
S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Snφ ₂	3.246(1)	0.07	2.156(3)	0.98	170.8(1)	31.0	BS	15
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SnClφ	2.41(1)	0.30	2.453(1)	0.81	167.3(4)	62.7	Diplanar	16
S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SnClφ	2.866(2)	0.30	2.453(1)	0.81	174.2(1)	73.3	BS	17
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SnCl(nBu)	2.409(7)	0.32	2.407(3)	0.95	169.7(2)	62.0	BS	35
S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SnCl(nBu)	2.785(1)	0.32	2.446(5)	0.83	170.22(6)	80.9	BS	35
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SnCl(S ₂ CNC ₄ H ₆)	2.727(11)	0.05	2.493(1)	0.84	139.01(9) ^d 153.8(1)	86.2	SS	18
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Sn(nBu)(S ₂ CNC ₄ H ₆)	2.723(4)	0.11	2.490(6)	0.85	158.92(1)	42.1	BS	18
S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Sn(nBu)(S ₂ CNC ₄ H ₆)	3.175(1)	0.09	2.517(2)	0.79	164.44(4)		BS	18
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Sn(S ₂ CNC ₄ H ₆) ₂	3.229(5)	0.022	2.612(2)	0.6	141.55(9) ^d 158.54(7)	44.1	BS	18

O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Sn(nBu)(S ₂ CNC ₄ H ₈)	2.763	0.1	2.498(3)	0.83	156.9(7)	41.7	BS	19
[O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Sn(nBu)] ₂ R R = (S ₂ CNC ₄ H ₈ NCS ₂)	2.688(3)	0.13	2.509(3)	0.8	159.9(2)	34.3	BS	20
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Sn(nBu)(S ₂ PO ₂ C ₃ H ₄ Et ₂)	2.468(8)	0.26	2.509(3)	0.8	163.0(2)	58.1	BS	21
S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Sn(nBu)(S ₂ PO ₂ C ₃ H ₄ Et ₂)	2.940(7)	0.2	2.538(3)	0.72	166.0(2)	63.7	BS	21
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Sn(nBu)R, R = (S ₂ PO ₂ CHMeCH ₂ CHMe)	2.555(2)	0.2	2.496(4)	0.83	162.34(5)	52.51	BS	20
S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Sn(nBu)R, R = (S ₂ PO ₂ CHMeCH ₂ CHMe)	2.982(2)	0.17	2.527(2)	0.75	166.75(6)	63.65	BS	20
S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Sn(S ₂ P(O/Pr) ₂ (nBu)	3.027(1)	0.15	2.526(1)	0.75	164.5(5)	54.4	BS	18
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Sn(S ₂ CNMe ₂)R R = (C ₂ H ₄ C(O)OMe)	2.625(2)	0.16	2.492(1)	0.84	159.9(1)	49.3	BS	22
[O(CH ₂ CH ₂ S) ₂] ₂ Sn (moléculas a y b)	2.776(4) 2.837(4)	0.098 0.08	2.412(2) 2.412(2)	1.09 1.09	165.34(14) 163.62(13)	23.6	BS	23
	2.758(4) 2.900(4)	0.103 0.065	2.416(2) 2.403(4)	1.08 1.1	166.51(12) 164.14(12)	28.5		
[S(CH ₂ CH ₂ S) ₂] ₂ Sn	3.074(3) 3.241(3)	0.13 0.07	2.434(2) 2.424(2)	1.02 1.05	170.73(10) 167.78(11)	36.4	BS	23
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Sn(SCH ₂) ₂ (moléculas a y b)	2.529(5) 2.454(6)	0.22 0.28	2.412(3) 2.418(3)	1.09 1.08	172.5(2) 174.5(3)	46.9 52.0	BS	18
S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Sn(SCH ₂) ₂ (moléculas a y b)	2.815(1) 2.840(1)	0.29 0.27	2.444(2) 2.426(2)	0.99 1.05	174.16(8) 173.97(9)	62.23 65.4	BB BS	25
MeN(CH ₂ CH ₂ O) ₂ Sn(tBu) ₂ (moléculas a, b, c)	2.33(1) 2.30(1) 2.34(2)	0.47 0.52 0.46	2.05(1) 2.05(1) 2.02(1)	1.03 1.03 1.03	150.1(5) ^d 150.2(5) 151.3(6)	87.5 84.8 91.8	doble sobre	11
MeN(CH ₂ CH ₂ S) ₂ SnMe ₂	2.566(6)	0.22	2.16(1)	0.97	165.8	55.4	BS	6, 26
MeN(CH ₂ CH ₂ O) ₂ Sn(S ₂ CNMe)R R = (C ₂ H ₄ C(O)OEt)	2.322(7)	0.48	2.09(1)	1.2	173.5(4)	64.7	BS	22
[MeN(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Snφ] ₂ CH ₂ (anillos a y b)	2.651(7) 2.654(7)	0.167 0.165	2.179(8) 2.162(7)	0.91 0.96	166.4(3) 162.8(3)	56.4 48.77	Monoplanar BS	41
[HOCH ₂ CH ₂ N(CH ₂ CH ₂ O) ₂] ₂ Sn (α y β)	2.332(10) 2.383(10)	0.47 0.398	2.034(10) 2.041(10)	1.08 1.06	165.0(3) 164.6(3)	66.5 67.5	BS BS	36

	2.33(1)	0.473	2.01(1)	1.1	169.5(2)	71.1	BB	37
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ GeCl ₂	2.36(1)	0.21	2.212(4)	0.99	172.8(3)	60.8	SS	28
(moléculas a y b)	2.39(1)	0.2	2.204(4)	1.02	169.3(3)	62.7		
S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ GeCl ₂	3.01	0.08	2.208(3)	1	182.2	54.2	BS	29
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ GeSO(C ₂ H ₄)	2.492(3)	0.14	1.806(2)	1.27	176.2(1)	56.26	BS	24
S(CH ₂ CH ₂ S) ₂ GeSO(C ₂ H ₄)	2.842(1)	0.15	1.796(3)	1.3	174.96(7)	64.02	BS	24
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Ge(SCH ₂) ₂	2.616(1)	0.09	2.226(8)	1.11	173.41(4)	42.01	BS	24
[O(CH ₂ CH ₂ S) ₂] ₂ Ge	2.914(3)	0.03	2.218(1)	1.1	169.0(5)	21.4	BS	30
(moléculas a y b)	3.040(3)	0.02	2.17(1)	1.3	166.7(5)			
	2.955(3)	0.03	2.217(1)	1.3	168.7(5)	22.3		
	2.946(3)	0.03	2.222(1)	1.1	168.4(4)			
[S(CH ₂ CH ₂ S) ₂] ₂ Ge	3.237(3)	0.042	2.236(3)	1.1	174.5	27.4	BS	30
	3.453(3)	0.02	2.210(3)	1.1	170.8			
MeN(CH ₂ CH ₂ O) ₂ Ge(OCH ₂) ₂	2.159(3)	0.46	1.808(3)	1.2	178.6(4)	75.2	BS	31
MeN(CH ₂ CH ₂ O) ₂ GeO ₂ (C(OH)C(φ ₂))	2.080(4)	0.6	1.870(4)	1.03	178.0(3)	85.2	BS	32
MeN(CH ₂ CH ₂ O) ₂ Ge(OH) ₂	2.123(4)	0.5	1.793(3)	1.3	177.9(2)	70.6	BS	33
O(CH ₂ CH ₂ S) ₂ Pbφ ₂	2.855(5)	0.09	2.197	0.86	157.8(2)	23.0	SS	34
ortorrómbico (moléculas a y b)	2.888(6)	0.08	2.194	0.86	161.1(3)	20.8	SS	
triclínico (moléculas a y b)	2.92(1)	0.07	2.21	0.82	158.7(3)	16.0	SS	
	3.08(1)	0.04	2.2	0.85	163.2(3)	12.2	BS	

Notas de tabla 1:

^a $\Delta d = (d_{\text{exp}} - \Sigma r_{\text{cov}})$, d(Ge-N) 1.92, d(Ge-O) 1.88, d(Ge-S) 2.26, d(Ge-Cl) 2.21, d(Sn-N) 2.10, d(Sn-O) 2.06, d(Sn-S) 2.44, d(Sn-Cl) 2.39, d(Sn-Br) 2.51, d(Sn-I) 2.68, d(Sn-C) 2.15¹², d(Pb-O) 2.11, d(Pb-S) 2.51 Å³⁴.

^b Cálculo de OE = $10^{-(1.41\Delta d)}$ 6, 10.

^c $\Delta\Sigma(\theta) = \Sigma\theta_{\text{eq}} - \Sigma\theta_{\text{ax}}$, para tetraedro perfecto ($\Delta\Sigma(\theta) = 0^\circ$) y bipirámide trigonal ideal ($\Delta\Sigma(\theta) = 90^\circ$) 4,6,7,11.

^d El ángulo mayor no corresponde a X···M-R_{ax} sino a Cl-Sn-S1(L), ni S-Sn···S2(L) sino a O1-Sn-O2^{18, 11}

Además, se ha observado que disminuye la distancia Sn...X cuando los halógenos son sustituido parcial o totalmente por grupos R exocíclicos como Me, nBu, fenilo (Φ).

Otra tendencia más o menos regular es la conformación de los compuestos con X=S que es de bote-silla (BS), mientras que es de silla-silla (SS) para los oxaestanocanos (X = O), aunque algunos oxaciclos presentan conformaciones intermedias como la monoplanar y la diplanar (ver Figura 3).

Cuando se incluyen ligantes bidentados monovalentes como sustituyentes exocíclicos se observa que todos los anillos de ocho miembros adoptan la conformación de bote-silla, incluso los oxaestanocanos (salvo por $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{SnCl}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_6)^{18}$ que es silla.-silla y es el último en presentar esta conformación en los sistemas enlistados en la Tabla 1). La inclusión de ligantes con más de un donador conduce a la variación de la geometría de coordinación del átomo central que ahora puede coordinarse con otro donador e incluso suele presentar interacciones intermoleculares que aumentan su número de coordinación.

En el caso de los espirocompuestos que contienen dos anillos de 8 miembros (espirociclos simétricos) se nota una clara disminución de la fuerza de los enlaces transanulares cuya formación se contrapone y casi se nulifica (en esta tesis llamados **(17)**²³, **(18)**²³, **(19)**³⁰ y **(20)**³⁰). Por último cabe mencionar que cuando el donador es nitrógeno (X = N) se registra la mayor fuerza del enlace transanular, que obedece a la presencia de átomos ecuatoriales de oxígeno y no de azufre ($\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{GeO}_2(\text{C}(\text{OH})\text{C}(\Phi)_2)^{31}$, $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{GeO}_2(\text{C}(\text{OH})\text{C}(\Phi)_2)^{32}$, $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Ge}(\text{OH})_2^{33}$), que ocasionan que el centro metálico sea más ácido y por lo tanto que el enlace transanular gane fuerza, no se debe al sólo cambio de oxígeno/azufre por nitrógeno como donador transanular X.

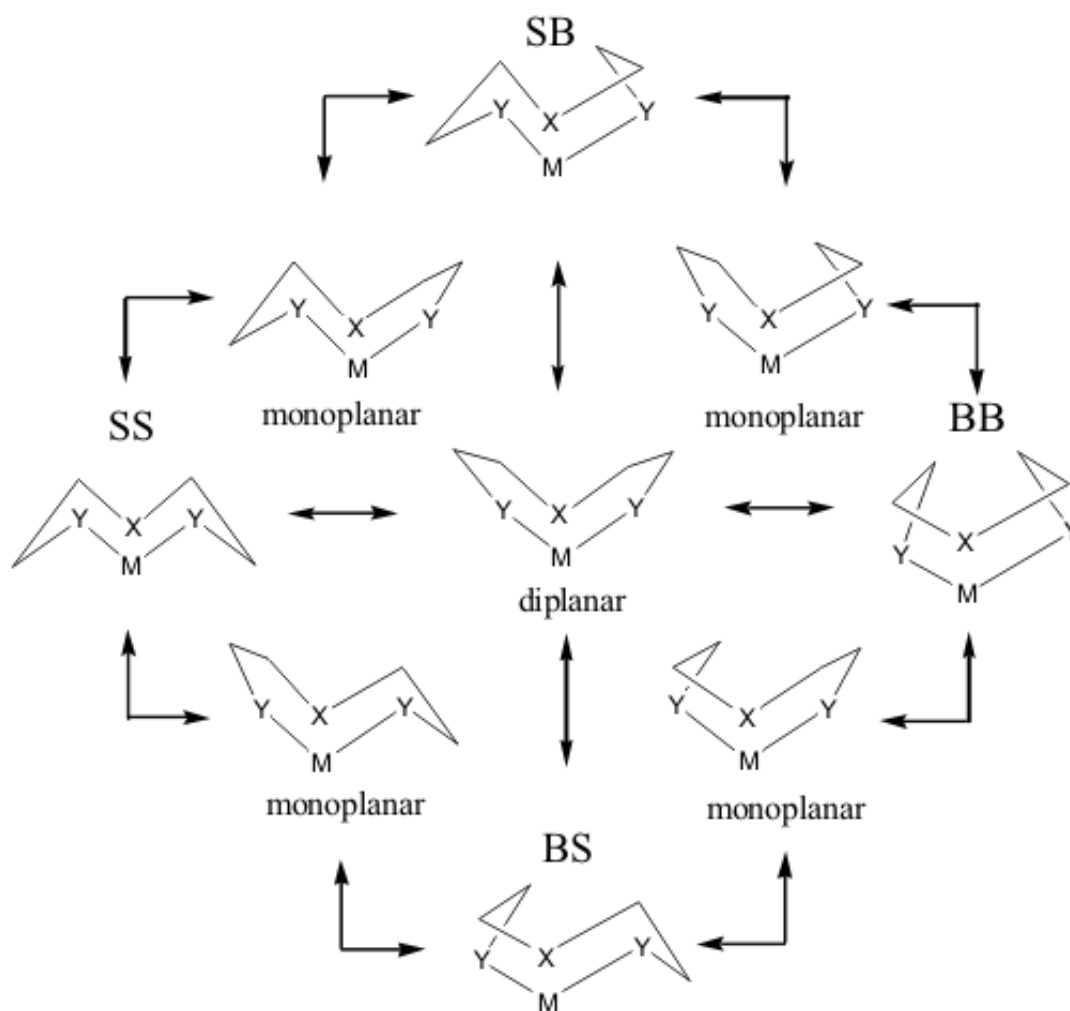


Figura 3. Conformación de metalocanos^{3a}

También es importante notar que en los sistemas donde los enlaces primarios formadores del ciclo de 8 no son azufre u oxígeno, sino carbonos, la inversión del efecto *trans* está presente observándose que la interacción transanular $M \cdots X$ es mayor cuando la electronegatividad del ligante axial, Y_{ax} , decrece; lo que nuevamente ilustra la importancia de la basicidad del ligante axial.

En cuanto a los germocanos, la mayoría de las tendencias observadas para estaño se observan aquí también, a pesar de que se cuenta con menos ejemplos disponibles para comparar. Únicamente parece que en los compuestos diclorados de germanio no se observa la misma tendencia que en estaño. En general, la interacción transanular $M \cdots X$ en los germocanos es más débil que la que se

encuentra en los estanocanos, probablemente porque existe una disminución en la energía del orbital LUMO al aumentar el número atómico del metal central. Esta disminución energética del orbital LUMO favorece la interacción con el orbital HOMO del nucleófilo (átomo donador), ya que posee una energía menor que aquella que tendría en la conformación tetraédrica.

En el caso de los plumbocanos, solo existe una estructura en estado sólido reportada hasta la fecha. En ésta, la interacción transanular es significativamente menor que en el estanocano análogo.

2.3. Justificación

El objetivo inicial con el que comenzamos este trabajo era el de realizar un estudio sistemático de los espiro-compuestos de estaño y germanio en disolución por resonancia magnética nuclear. A través de estudios por variación de la temperatura de RMN se ha podido establecer la conformación “preferida” por el anillo de ocho miembros en disolución²⁹, ya que es posible resolver, en algunos casos, el sistema AA'BB' (-CH₂-CH₂-) de los protones del anillo de ocho miembros y a través de las constantes de acoplamiento obtener la conformación promedio observada en disolución. Sin embargo, el primer problema con que nos topamos fue que muchos de los compuestos son medianamente solubles o incluso, poco solubles, hecho que aún empeora al bajar la temperatura. Algunos compuestos ni siquiera fueron solubles en DMSO que además, no permite disminuir la temperatura por debajo de los 19°C. Esta complicación hizo evidente que el estudio a baja temperatura por RMN de estos sistemas no sería posible. Abandonada la idea del estudio en disolución, continuamos trabajando con estos sistemas para tratar de obtener series completas que si permitieran un estudio comparativo real y que condujera a importantes conclusiones de las diferencias observadas entre germocanos y estanocanos. Por otro lado también existía un problema importante con los compuestos ya sintetizados e incluso con los reportados, ya que no toda la caracterización era conocida o completa. Este problema fue mucho más evidente con el conjunto de espiroestanocanos que deseábamos estudiar, pues habían compuestos previamente sintetizados, como el compuesto **(3)**²⁵ del cual sólo se conoce su estructura cristalina y no se encuentran más datos reportados; suponemos que la nula caracterización se debió a que fue obtenido como un producto de descomposición con un rendimiento mínimo como consecuencia. Su análogo **(4)**^{18b} fue sintetizado en nuestro laboratorio anteriormente y sólo se conoce su estructura cristalina. Otro caso fue la serie de los espirogermocanos **(11)**, **(13)**, **(14)**, **(15)**, que fue también recientemente sintetizada en nuestro laboratorio²⁴ y de los cuales no se contaba

con espectros Raman de ninguno los compuestos, por lo que estábamos perdiendo información importante sobre las vibraciones metal-calcógeno. Además se habían obtenido cristales gemelos de **(11)** y se necesitaba obtener monocristal del mismo, para poder ser resueltos por rayos X.

Por otro lado, propusimos la síntesis de los germocanos con Y y Y' = Φ con el fin de poder comparar la situación del enlace transanular en los tres complejos análogos $O(CH_2CH_2S)_2M\Phi_2$, (M = Ge, Sn¹⁴, Pb³⁴) y entre germanio y estaño en $S(CH_2CH_2S)_2M\Phi_2$, (M = Ge, Sn¹⁵).

Así, este trabajo involucró tanto la síntesis y caracterización de nuevos compuestos como la repetición de algunos compuestos ya conocidos, de manera que pudiéramos presentar serie completas, en la medida de lo posible, para realizar un estudio comparativo eficaz.

3.0 DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. Consideraciones Generales

Los reactivos empleados son comerciales y fueron usados sin purificación ulterior. Todos los compuestos preparados se llevaron a cabo bajo atmósfera de argón, usando técnicas schlenk y de línea de vacío estándar. Los disolventes utilizados se destilaron y secaron por métodos convencionales⁽⁸⁾.

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

Los espectros de masas se determinaron en un aparato Hewlett Packard MS/GC 598 por EI+ a 70 eV, y en un espectrómetro Jeol, modelo JMS-JX 102 A para FAB+, utilizando como matriz alcohol nitrobenílico.

Los espectros de IR se determinaron en las regiones de 4000 a 210 cm^{-1} , en un espectrofotómetro FT-IR Bruker Tensor 27, por medio de la técnica de reflectancia difusa y usando CsI como disolvente sólido.

La espectroscopia Raman (de 3500 a 200 cm^{-1}) fue realizada en un espectrómetro Perkin Elmer, modelo System 2000. Las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente. El láser es de Nd-YAG.

Los espectros de RMN ^1H (300 MHz), ^{13}C (75 MHz), ^{119}Sn (112.36 MHz) se determinaron en un espectrómetro Jeol Eclipse GX300 A 293 K en disolución, utilizando como disolventes $\text{CHCl}_3\text{-d}_1$, DMSO-d_6 , THF-d_8 .

Los espectros de RMN de sólidos ^{13}C (75 MHz), se determinaron en un espectrómetro Unity 300 MHz, por la técnica Cross Polarization Magic Angle Spinning (CP_MAS).

Los análisis elementales fueron determinados con un aparato Exeter Analytical, Inc., modelo Ce-440.

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

3.2 Síntesis de compuestos de estaño

3.2.1 Síntesis de precursores de estaño^{18b}

- Síntesis de precursores 2,2-dicloro-1,3,6-tritio-2-estanocano, $[\text{S}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2]\text{SnCl}_2$ (**1**) y 2,2-dicloro-1-oxa-4,6-ditio-5-estanocano, $[\text{O}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2]\text{SnCl}_2$ (**2**)

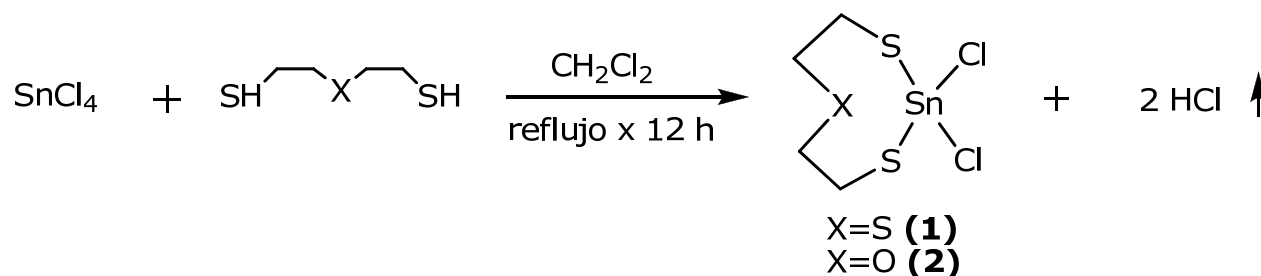


Figura 4. Reacción de síntesis de precursores de estaño

Bajo atmósfera inerte se colocó una disolución de la materia prima SnCl_4 (2.1 mL, 18 mmol) en 100 mL de CH_2Cl_2 anhidro, para después agregar gota a gota la disolución en 50 mL CH_2Cl_2 del ligante bis(2-mercaptoetil)sulfuro (2.33 mL, 18 mmol) para SnS y de bis(2-mercaptoetil)éter (2.23 mL, 18 mmol) para SnO . La reacción se puso a reflujo por 12 hrs., y se dejó en agitación por un par de horas más hasta dejar de notar el desprendimiento de HCl (g).

SnS: Se obtuvo una disolución incolora con precipitado amarillento, a la que se le agregó hexano anhidro, para después filtrarse y ponerse en agitación con EtOH por dos horas, cambiando el sólido a beige (**1**). Rend. 98%, p.f. 150 °C. Raman (cm^{-1}): 324 ($\nu_{\text{Sn}\cdots\text{S}}$), 377 ($\nu_{\text{Sn-S}}$), 1417 ($\nu_{\text{S-CH}_2}$).

SnO: El resultado fue una disolución incolora, a la que se le agregó hexano precipitándose un sólido blanco **(2)**. Rend. 84.5%, p.f. 155 °C. Raman (cm^{-1}): 334 ($\nu_{\text{Sn}\cdots\text{O}}$), 367 ($\nu_{\text{Sn-S}}$), 1423 ($\nu_{\text{S-CH}_2}$).

3.2.2. Síntesis de espiroestanocanos

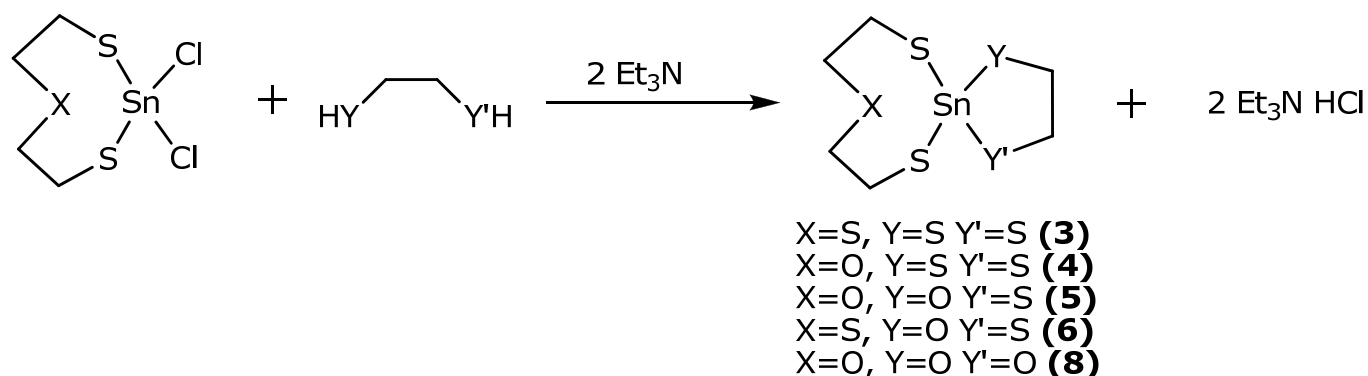


Figura 5. Reacción de síntesis de espiroestanocanos

- **Síntesis de 1,4,6,9,12-pentatia-5-estana-espiro[4.7]^{18b},**
 $[\text{S}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2 \text{Sn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})]$ **(3)**

Se agregó gota a gota una disolución del ligante 1,2-etanditiol (2.75×10^{-3} moles, 0.23 mL) y la base trietilamina (5.5×10^{-3} moles, 0.77 mL) en diclorometano anhidro a una disolución en diclorometano de 2.75×10^{-3} moles (0.94 g) de precursor SnS **(1)** (éste es poco soluble en el disolvente usado), dejándose a reflujo por 1.5 horas. El disolvente se extrajo a presión reducida, obteniéndose un sólido beige que se dejó agitando en hexano, posteriormente en agua y después en etanol. Se filtró y se obtuvo un sólido ligeramente amarillo **(3)**. Rend. 59%. p.f. 118 °C, EM (IE^+ , m/z), M^+ 364, 336, 305, 213, 272. IR (Csl, cm^{-1}): 313 ($\nu_{\text{Sn}\cdots\text{S}}$), 344 ($\nu_{\text{Sn-S}}$), 1422 ($\nu_{\text{S-CH}_2}$). Raman (cm^{-1}): 331 ($\nu_{\text{Sn}\cdots\text{S}}$), 362 ($\nu_{\text{Sn-S}}$), 1286 ($\nu_{\text{S-CH}_2}$). RMN (CDCl_3), ^1H 2.8-3.2 (m, 12H); ^{13}C 28.0 (C-S), 40.2 (C-S).

- **Síntesis de 9-Oxa-1,4,6,12-tetratria-5-estana-espiro[4.7]dodecano^{18b}, [O(SCH₂CH₂)₂Sn(SCH₂CH₂S)] (4)**

A un matraz schlenk se agregó gota a gota una disolución del ligante 1,2-etanditiol (2.8×10^{-3} moles, 0.24 mL) y la base trietilamina (5.8×10^{-3} moles, 0.8 mL) en diclorometano anhidro, a una de 2.9×10^{-3} moles (0.94 g) del precursor SnO (**2**) también en diclorometano. Se deja a reflujo por 1.5 horas tras lo cual se extrae el exceso de disolvente a presión reducida, manejándose a continuación de manera similar al compuesto (**3**). Se obtuvo un sólido blanco (**4**). Rend. 62%. p.f. 155 °C (lit. (7) 161-163 °C). EM (IE⁺, m/z), M⁺ 347, 304, 289, 212, 197, 256. IR (Csl, cm⁻¹): 530 (ν_{Sn...S}), 348 (ν_{Sn-S}), 1422 (ν_{S-CH₂}), 1458 (ν_{O-CH₂}). Raman (cm⁻¹): 327 (ν_{Sn...S}), 344 (ν_{Sn-S}), 1417 (ν_{S-CH₂}).

- **Síntesis de Bis(1,9-Dioxa-4,6,12-tritia-5-estana-espiro[4.7]dodecano)₂, [O(SCH₂CH₂)₂Sn(OCH₂CH₂S)]₂ (5)**

A una disolución de 3.02×10^{-3} moles (0.98 g) de materia prima SnO (**2**) en diclorometano se agregó gota a gota una mezcla del ligante 2-mercaptoetanol (3.02×10^{-3} , 0.2 mL) y trietilamina (6.04×10^{-3} moles, 0.84 mL) en diclorometano. Se mantuvo en agitación por una hora obteniéndose una disolución incolora que se dejó en refrigeración alrededor de cinco horas, al término de las cuales se obtuvo un sólido blanco y una disolución incolora. La mezcla se filtró y se descartó el sólido blanco. Al filtrado, se extrajo la mayor parte de disolvente a presión reducida, agregando después hexano, para favorecer la precipitación. Se obtuvo un sólido blanco, el cual se filtró. Se agregó agua al sólido y se mantuvo en agitación por dos horas, tornándose la disolución blanca. Nuevamente se filtró, quedando un sólido chicloso color blanco. Se puso en agitación con etanol por una

hora. Se obtuvo un sólido blanco cristalino **(5)**. Rend. 70.6%. p.f. 246 °C desc. EM (IE⁺, m/z), M⁺ 332, 302, 286, 256, 197. IR (Csl, cm⁻¹): 329 (ν_{Sn...S}), 354 (ν_{Sn-S}), 669 (ν_{Sn-O}), 1416 (ν_{S-CH₂}), 1454 (ν_{O-CH₂}). Raman (cm⁻¹): 350 (ν_{Sn-S}), 671 (ν_{Sn-O}), 1415 (ν_{S-CH₂}), 1449 (ν_{O-CH₂}). RMN ¹H (DMSO-d₆), 2.9 (m, 6H), 3.6 (m, 6H); ¹³C 27.4 (C-S), 71 (C-O); ¹¹⁹Sn -31.8.

• **Síntesis de 1-Oxa-4,6,9,12-tetratia-5-estana-espiro[4.7]dodecano, [S(SCH₂CH₂)₂Sn(OCH₂CH₂S)] (6)**

En un matraz schlenk se disuelven sodio (3.51×10^{-3} moles, 0.08 g) en EtOH para después agregarle el ligante 2-mercaptoetanol 1.75×10^{-3} moles (0.122 mL). Entonces se agrega gota a gota (1.75×10^{-3} moles, 0.6 g) materia prima SnS **(1)** en 50 mL de benceno, tornándose la disolución color beige. Se pone la reacción a reflujo por media hora. Se extraen los disolventes a presión reducida. El sólido obtenido se lava con agua y posteriormente con etanol. Se filtra, obteniéndose un sólido beige **(6)**. Rend. 82.1%. p.f. 191 °C. EM (IE⁺, m/z) 318, 305, 272. IR (Csl, cm⁻¹): 329 (ν_{Sn...S}), 345 (ν_{Sn-S}), 660 (ν_{Sn-O}), 1420 (ν_{S-CH₂}) 1016 (ν_{O-CH₂}). Raman (cm⁻¹): 320 (ν_{Sn...S}), 343 (ν_{Sn-S}), 648 (ν_{Sn-O}), 1409 (ν_{S-CH₂}). RMN ¹H, 1.26-1.3897 (m), 1.5H; 1.5747 (m), 8H; 2.8-3.086 (m), 1.5H; RMN ¹¹⁹Sn -18.5.

- **Síntesis de 1,4,9-Trioxa-6,12-ditia-5-estana-espiro[4.7]dodecano, [O(SCH₂CH₂)₂Sn(OCH₂CH₂O)] (8)**

En baño de hielo y agitación se agrega lentamente la disolución de 1,2-dietanol (3.17 X 10⁻³ mol, 0.18 mL) con la base trietilamina (6.3 x 10⁻³ moles, 0.9 mL) en diclorometano a una disolución del precursor SnO (**2**) (3.2 x 10⁻³ mol, 1.03 g) en diclorometano, al término de la adición, se quita el hielo y continua la agitación por 30 minutos. Se obtiene una disolución incolora a la que se le extrajo el disolvente a presión reducida, siguiendo después pasos similares que para el compuesto anterior. El sólido obtenido es ligeramente amarillo (**8**) e insoluble en disolventes como hexano, diclorometano, THF, tolueno, DMSO. Rend. 59.4 %. p.f. 141 °C desc. . IR (Csl, cm⁻¹): 305 (ν_{Sn...O}), 345 (ν_{Sn-S}), 665 (ν_{Sn-O}), 1417 (ν_{S-CH₂}), 1468 (ν_{O-CH₂}). Raman (cm⁻¹): 332 (ν_{Sn...O}), 359 (ν_{Sn-S}), 666 (ν_{Sn-O}), 1416 (ν_{S-CH₂}), 1469 (ν_{O-CH₂}). RMN (sólidos) ¹³C 27.2 (C-S), 71.0 (C-O), 71.7 (C-O).

- Síntesis de 1,10-Dioxa-7,13-ditia-5-aza-6-estana-espiro[5.7]tridecano, $[\text{O}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})]$ (**7**)

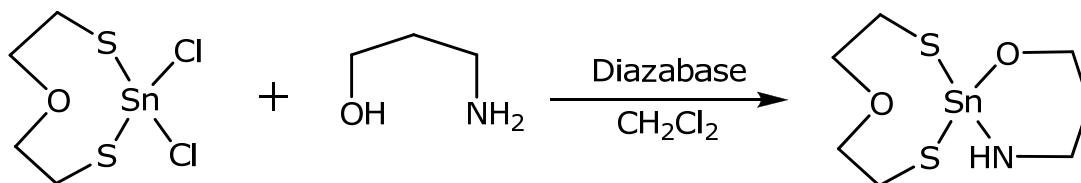


Figura 6. Reacción de síntesis de (**7**)

En el seno del matraz se agregó diclorometano, el ligante 1-aza-3-propanol (7.6×10^{-4} moles, 0.06 mL) y la base 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (7.6×10^{-4} moles, 0.086 g) en agitación. Se agrega gota a gota otra disolución de materia prima SnO (**2**) (7.6×10^{-4} moles, 0.25 mL) en diclorometano. Se deja en agitación por 30 min. Se extrae disolvente y se agrega EtOH, se mantiene en agitación durante un día. Se obtiene un sólido beige (**7**). Rend. 20 %. p.f. 203 °C. IR (CsI, cm^{-1}): 661 ($\nu_{\text{Sn-O}}$), 1413 ($\nu_{\text{S-CH}_2}$), 1465 ($\nu_{\text{O-CH}_2}$). Raman (cm^{-1}): 332 ($\nu_{\text{Sn}\cdots\text{O}}$), 359 ($\nu_{\text{Sn-S}}$), 666 ($\nu_{\text{Sn-O}}$), 1417 ($\nu_{\text{S-CH}_2}$), 1450 ($\nu_{\text{O-CH}_2}$). RMN (sólidos) ^{13}C 22-33 (C-S, C-N), 71.4 (C-O).

3.3 Síntesis de compuestos de germanio

3.3.1 Síntesis de precursores de germanio

La reacción con la que se obtuvo éste precursor es,

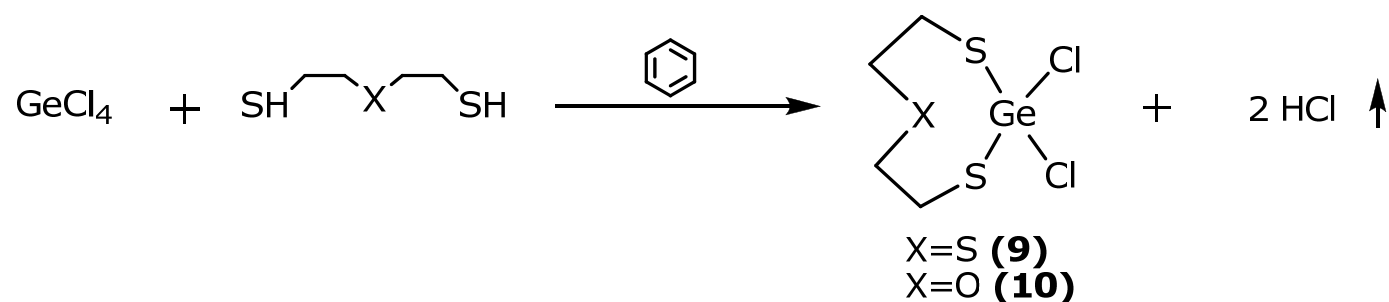


Figura 7. Reacción de síntesis de precursores de germanio

- **Síntesis de 2,2-dicloro-1,3,6-2-germocano, [S(SCH₂CH₂)₂]₂GeCl₂ (9)²⁴**

GeS. Bajo atmósfera de argón, se hizo una mezcla del ligante bis(2-mercaptoetil)sulfuro (1.4 mL, 10.5 mmol) con la base trietilamina (2.9 mL, 21 mmol) en 50 mL de benceno anhidro, que se goteó muy lentamente a otra disolución de GeCl₄ (1.2 mL, 10.5 mmol), también en 100 ml de benceno. La mezcla de reacción estuvo en agitación durante una hora; el filtrado de la reacción se dejó evaporar lentamente, para después agregar hexano formándose casi inmediatamente cristales en forma de agujas (**9**). Rend. 16.3%, p.f. 100 °C. Raman (cm⁻¹): 269 (ν_{Ge...S}), 406 (ν_{Ge-S}), 1416 (ν_{S-CH₂}).

- Síntesis de GeO , 5,5-dicloro-1-oxa-4,6-ditia-5-germocano²⁴, $[\text{O}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2]\text{GeCl}_2$ (**10**)

GeO. En atmósfera inerte se agregó una disolución de la materia prima GeCl_4 (2.28 mL, 20 mmol) en 100 mL de benceno, añadiendo lentamente y gota a gota bis(2-mercaptoetil)éter (2.48 mL, 20mmol) en disolución de benceno. La reacción se puso a reflujo por 10 horas, resultando una disolución incolora, a la que se le extrajeron 3/4 de disolvente a presión reducida para adicionar a la mezcla restante hexano y obtener un precipitado blanco (**10**). Rend. 53.7 %, p.f. 120. Raman (cm^{-1}): 408 ($\nu_{\text{Ge-S}}$), 1420 ($\nu_{\text{S-CH}_2}$), 1474 ($\nu_{\text{O-CH}_2}$).

3.3.2 Síntesis de espirogermocanos²⁴

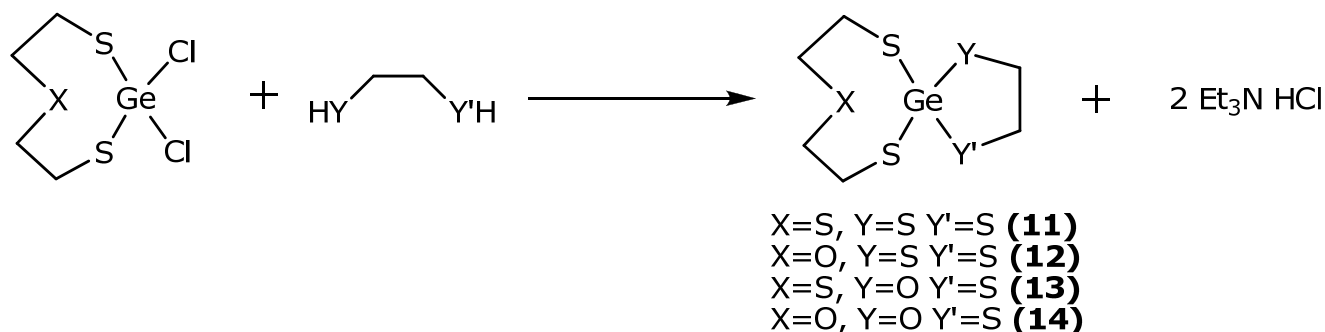


Figura 8. Reacción de síntesis de germocanos

- Síntesis de 5-germaespiro-1,4,6,9,12-pentatia-[4,7]dodecano, $[\text{S}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{Ge}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})]$ (**11**)

A una mezcla del precursor GeS (**9**) (1.58×10^{-3} moles, 4.66 g) en diclorometano, se agrega gota a gota una disolución de 1,2-etanditiol (1.58×10^{-3} moles, 0.13mL) y trietilamina (3.16×10^{-3} moles, 0.44 mL) también en diclorometano. La mezcla de reacción se deja en agitación por 1 hora. Se obtiene una disolución verde. Se

extrae el disolvente a sequedad a presión reducida. Se obtiene un sólido verde, que es lavado con agua y posteriormente con etanol para terminar con un sólido gris verdoso (**11**). Rend. 10%. p.f. 125 °C (lit. 139 °C); EM (IE⁺, m/z), M⁺ 318, 290, 259, 226, 199, 165. Raman (cm⁻¹): 259 (ν_{Ge...S}), 402 (ν_{Ge-S}), 1417 (ν_{S-CH₂}).

- **Síntesis de 5-germaespiro-9-oxa-1,4,6,12-tetratia-[4,7]dodecano, [O(SCH₂CH₂)₂Ge(SCH₂CH₂S)] (12)**

En una disolución de ligante 2-mercaptoetanol (3.32×10^{-3} moles, 0.28 mL) y trietilamina (6.65×10^{-3} moles, 0.93 mL) en diclorometano, se agrega gota a gota una disolución de GeO (**10**) (3.33×10^{-3} moles, 0.93 g) en diclorometano. Se deja en agitación por 2 horas. El resultado es una disolución incolora. El disolvente se extrae a sequedad, obteniéndose un aceite incoloro. Se agrega agua con agitación, para después dejar en reposo. Se obtiene una mezcla de cristales y un sólido chicloso que se filtra y se lava con etanol, obteniéndose un sólido blanco (**12**). Rend. 83%. p.f. 98-103 °C (lit. 104 °C); EM (IE⁺, m/z), M⁺ 302, 269, 243, 227, 212, 199, 183. Raman (cm⁻¹): 406 (ν_{Ge-S}), 1416 (ν_{S-CH₂}), 1667 (ν_{O-CH₂}).

- **Síntesis de 1-Oxa-4,6,9,12-tetratia-5-germaespiro[4.7]dodecano, [S(SCH₂CH₂)₂Ge(OCH₂CH₂S)] (13)**

A una disolución de 2-mercaptoetanol (3.32×10^{-3} moles, 0.23 mL) y sodio (6.64×10^{-3} moles, 0.15 g) en benceno previamente calentada hasta la disolución del último, se agrega gota a gota el precursor GeS (**9**) (3.32×10^{-3} moles, 1 g) en el mismo disolvente. Se deja en reflujo durante 1 hora. El disolvente se extrae a presión reducida. El sólido obtenido se lava con agua y posteriormente con etanol. Se filtra. Se obtiene un sólido blanco (**13**). Rend. 50%. p.f. 146°C (lit. 146 °C).

EM (IE⁺, m/z), M⁺ 286, 256, 242, 210, 182. Raman (cm⁻¹): 274 (ν_{Ge...S}), 407 (ν_{Ge-S}), 223 (ν_{Ge-O}), 1407 (ν_{S-CH₂}), 1457 (ν_{O-CH₂}).

- **Síntesis de 5-germaespiro-1,9-dioxa-4,6,12-tritia-[4,7]dodecano, [O(SCH₂CH₂)₂Ge(OCH₂CH₂S)] (14)**

A una disolución de GeO (**10**) (3.5 x 10⁻³ moles, 0.98 g) en diclorometano, se agrega gota a gota una mezcla de 2-mercaptoetanol (3.5 x 10⁻³ moles, 0.246 mL) y trietilamina (7.03 x 10⁻³ moles, 0.98 mL) en el mismo disolvente. Se deja en agitación durante 1 hora. El disolvente se extrae a presión reducida. El sólido obtenido se lava con agua y posteriormente con etanol. Se filtra, obteniéndose un sólido blanco cristalino (**14**). Rend. 51%. p.f. 114 °C (lit. 114 - 115 °C). EM (IE⁺, m/z), M⁺ 286, 256, 242, 210, 182. Raman (cm⁻¹): 218 (ν_{Ge-O}), 1417 (ν_{S-CH₂}), 1459 (ν_{O-CH₂}).

3.3.3 Síntesis de difenilgermocanos

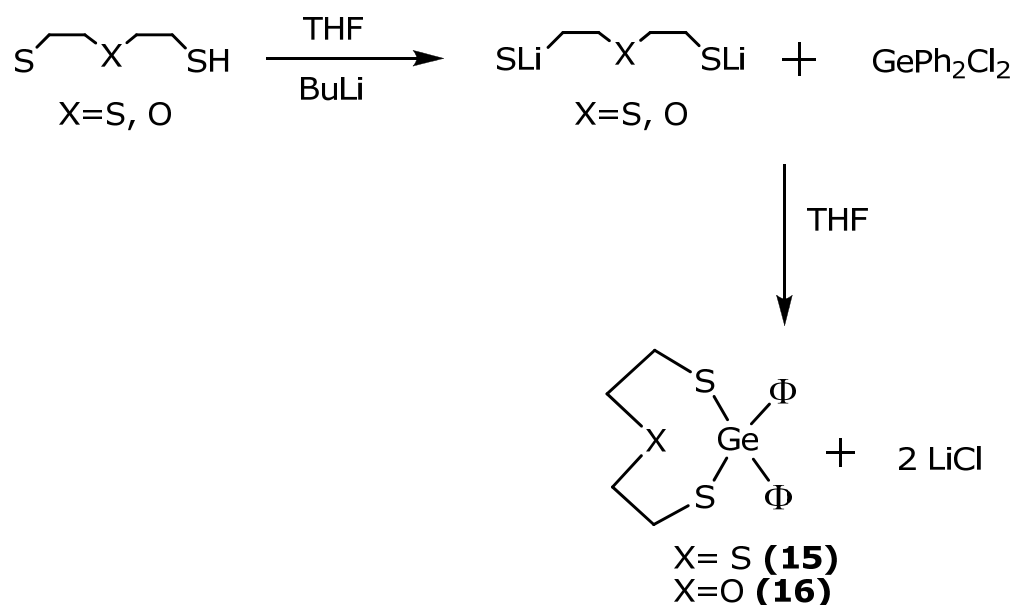


Figura 9. Reacción de síntesis de difenilgermocanos

- **Síntesis de 2,2-Difenil-[1,3,6,2]tritiagermocano, [S(SCH₂CH₂)₂GeΦ₂]
(15)**

En un matraz schlenk con una disolución de bis(2-mercaptoetil)sulfuro (8.4×10^{-4} mol, 0.11 mL) en THF (15 mL) y en baño de hielo, se agrega BuLi 2M en ciclohexano (1.7×10^{-3} mol, 0.9 mL), dejándose en agitación por 30 min. hasta dejar que alcance la temperatura ambiente se forma un precipitado blanco. A éste último se le agrega una disolución de dicloruro de difenilgermanio (8.4×10^{-4} mol, 1.8 mL) en THF (10 mL) y se deja a reflujo por 1 hora. Se obtiene una disol. incolora a la que se agregan 2 mL de hexano para precipitar un sólido blanco. Se extrae el disolvente, formándose más sólido blanco. Se filtra el THF restante y el sólido adquiere apariencia chiclosa por lo que se agregó hexano y se deja agitando por varios días, lográndose desprender un poco de sólido, pero dejando la mayor parte chiclosa y difícil de manejar. Sólido blanco **(15)**, sensible a la atmósfera.

p.f. 98 °C. RMN ¹H: 2.4-3 (m) 8H, 7.2-7.8 (m) 10H. RMN ¹³C: 29.8 (C-S₁), 37.7 (C-S₂), 128.7(C_{meta}), 130.3(C_{para}), 133.3(C_{orto}), 135.5(C_{ipso}).

- **Síntesis de 5,5-Difenil[1,4,6,5]oxaditiagermocano,
[O(SCH₂CH₂)₂GeΦ₂] (16)**

Para este compuesto se siguen las mismas indicaciones que para su análogo de azufre pero con las siguientes cantidades: ligante bis(2-mercaptoetil)éter (8.4×10^{-4} mol, 0.1 mL), BuLi (1.7×10^{-3} mol, 0.9 mL) y dicloruro de difenilgermanio (8.4×10^{-4} mol, 1.8 mL). Se obtiene un sólido blanco chicloso **(16)**, sensible a la atmósfera. p.f. > 315 C°. RMN ¹H: 2.8 (m) 4H, 3.6 (m) 4H, 7.3-7.7 (m) 10H. RMN ¹³C: 28.1 (C-S), 71.1 (C-O), 127.6 (C_{meta}), 128.1 (C_{para}), 132.6 (C_{orto}), 132.8 (C_{ipso}).

4.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizó la síntesis de los compuestos propuestos **(1)** a **(16)**. Los reportados en la literatura y en los cuales hubo modificaciones en la síntesis son: **(3)**, **(4)**, **(9)**, **(10)**, **(11)**, **(12)**, **(13)**, **(14)**, además se obtuvieron los compuestos nuevos **(5)**, **(6)**, **(7)**, **(8)**, **(15)**, **(16)**.

En la mayoría de las síntesis fue una constante el problema de obtención de espirociclos simétricos tipo $[X(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]_2\text{M}$, pues se ve favorecida la formación de los compuestos termodinámicamente más estables $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]_2\text{Sn}$ **(17)**, $[\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]_2\text{Sn}$ **(18)**, $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]_2\text{Ge}$ **(19)**, $[\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]_2\text{Ge}$ **(20)**, a partir del precursor inicial correspondiente, $[X(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]\text{MCl}_2$. Debido a esto, se tuvo preciso cuidado tanto en el tiempo de reacción como la temperatura de la misma. Se observó que los biciclos simétricos se obtienen al calentar por un período largo de tiempo o elevar la temperatura, implicaciones que son relativas y dependen de cada reacción.

Es importante recalcar que muchos de los compuestos, exceptuando los precursores de germanio, son poco o muy poco solubles en la mayoría de los disolventes comunes, lo cual dificultó e incluso impidió el análisis espectroscópico de algunos compuestos nuevos. También resultó que en algunos casos durante la cristalización de los compuestos deseados no pudieron obtenerse cristales de éstos, sino del espirociclo simétrico correspondiente.

En el caso de los compuestos nuevos **(15)** y **(16)** debido a que ambos son sensibles a la atmósfera y se obtuvieron en baja cantidad, no fue posible hacer la caracterización completa de los mismos, por lo que sólo se presenta RMN ^1H y ^{13}C . A continuación se presentan los resultados y la discusión referente a la caracterización de todos los compuestos sintetizados.

4.1 Resultados generales

En los siguientes apartados se enlistan y discuten los datos obtenidos sobre la caracterización de los nuevos compuestos obtenidos, en algunos casos se incluyen los datos obtenidos para los compuestos reportados en el caso que estos no hayan sido informados con anterioridad, como sucede con algunas espectroscopias IR lejano y Raman, o algunos otros casos especificados en el texto.

Todos las temperaturas de fusión fueron obtenidas con un aparato Fisher y por medio de un capilar de vidrio. Los datos no fueron corregidos.

El rendimiento se calculó a partir de las moles obtenidas, por cálculos ya conocidos. Los puntos de fusión ya conocidos aparecen entre paréntesis.

Tabla 2. Resultados generales de compuestos de estaño

Compuesto	P. Fusión (°C)	Rendimiento (%)
(1)	150 (152-155)	98
(2)	155	84.5
(3)	118*	59
(4)	155	62.2
(5)	246 desc.	70.6
(6)	191	82.1
(7)	203 desc.	18.9
(8)	141	59.4
(17)	212 (210)	---
(18)	124 (124)	---

*Se verificó el punto de fusión de **(3)** y **(4)**, ya que había discrepancia en los reportados (118-120^{18b}, 161-163⁵⁰), ahora sabemos que para el compuesto **(3)** el p. f. es 118 °C, el rendimiento con el nuevo método de síntesis fue de 59%, menor al reportado (64%).

Los puntos de fusión informados en esta tesis son ligeramente menores a los reportados para **(1)**, **(2)**, **(3)**, **(4)** y **(17)**. Así mismo en el caso de los compuestos **(17)**, **(18)**, no se realizaron los cálculos de rendimiento pues estos productos no corresponden a los compuestos esperados.

Tabla 3. Resultados generales de compuestos de germanio

Compuesto	P. Fusión (°C)	Rendimiento (%)
(9)	100 (117)	16.3
(10)	120 (121)	53.7
(11)	125 (139)	10
(12)	98-103 (104)	83
(13)	146 (146)	50
(14)	114 (114)	51
(15)	260 desc.	---
(16)	98	---
(19)	> 290 desc. (290)	---
(20)	> 290 desc. (306)	---

Se encontró que los compuestos **(9)**, **(11)** y **(12)** tienen menor punto de fusión que los reportados, lo que indica la posible presencia de impurezas en estos. Esto a pesar de haberse purificado por lo menos dos veces, ya que es posible la formación de subproductos como el biciclo simétrico **(19)** y **(20)**, que es de una solubilidad similar a la de los productos deseados, lo que puede complicar mucho su separación.

No se obtuvieron rendimientos para **(15)**, **(16)**, por las razones antes mencionadas; para **(19)** y **(20)**, que son compuestos bien conocidos, no se realizaron cálculos de rendimiento pues su obtención no corresponde a los compuestos esperados.

4.2 Espectroscopia de masas

Se presentan los resultados espectroscópicos de masas para los compuestos **(3)**, **(5)**, **(6)**, **(8)** en la tabla 4. Dichos espectros fueron obtenidos gracias a las técnicas de impacto electrónico (IE+) o bombardeo de átomos acelerados (por sus siglas en inglés FAB+). De los demás compuestos obtenidos los resultados han sido ya reportados en la referencias citas para cada uno.

Tabla 4. Espectroscopia de masas de compuestos de estaño

Fragmento	(3) (m/z)	(5) (m/z)	(6) (m/z)	(8) (m/z)
Técnica	IE+	IE+	IE+	FAB+
M+1	364	333	365 (M+O)	332 (M+O)
Pico base	184 (S ₂ Sn)	256 [O(CH ₂ CH ₂ S) ₂]Sn	184 (S ₂ Sn)	393 [O(CH ₂ CH ₂ S) ₂] ₂ Sn
Otros fragmentos	272 [S(CH ₂ CH ₂ S) ₂]Sn	302 [O(CH ₂ CH ₂ S) ₂] [SO]Sn	272 [S(CH ₂ CH ₂ S) ₂]Sn	
Otros fragmentos	212 (CH ₂ CH ₂ S ₂)Sn	197 (OCH ₂ CH ₂ S)Sn	213 [S(CH ₂ CH ₂ S)]Sn	
Otros fragmentos		166 (OSSn)		
Otros fragmentos		153 (SSn)		
Otros fragmentos		120 (Sn)		

Todos los fragmentos presentados en las tablas presentan el patrón de fragmentación isotópico esperado para compuestos que contienen estaño.⁴⁹ Se

presenta los fragmentos representativos del compuesto **(3)**, pues de él solo se reporto la estructura cristalina. Se puede observar la presencia del ión molecular en 364 m/z y como pico base en 184 m/z, además del fragmento SnS₂.

A pesar de tener un punto de fusión de descomposición es posible observar un patrón de fragmentación para el compuesto **(5)**, en éste es posible ver el M+1 del monómero que se encuentra en 333 m/z, y no así como dímero (comportamiento que más tarde se verifico por difracción de Rayos X, ver sección de Rayos X). También se puede ver la pérdida del ligante que forma el anillo de cinco miembros, patrón que se presenta como pico base, tanto en éste compuesto como en similares y análogos^{24,18b}. En otros fragmentos se ven los correspondientes a la unión del estaño con uno o dos calcógenos, con y sin etilenos unidos a ellos.

La espectrometría del compuesto **(6)** muestra al anillo de ocho miembros teniendo pérdidas sucesivas de tres fragmentos -S-CH₂-CH₂-S-, sin observarse algún patrón isotópico referente al oxígeno en alguno de éstos.

Para el caso del compuesto **(8)** se observan dos fragmentos, en el primero de éstos se muestra al anillo de ocho miembros con tres ligantes -etilenglicol- unidos a ellos, para después verse la pérdida de uno de éstos y sin observarse pérdidas subsecuentes.

No se obtuvieron datos espectroscópicos para el compuesto **(7)** pues es altamente insoluble, por lo que no se tiene resultados en FAB+, mientras que en IE+ no se volatilizó, pues descompone a 203°C.

4.3 Espectroscopia Vibracional

4.3.1 Espectroscopia en el Infrarrojo

Gracias a los espectros de infrarrojo es posible identificar las bandas que corresponden a las vibraciones $\nu_{M\cdots X}$, ν_{M-Y} , $\nu_{M-Y'}$, ν_{X-CH_2} , $\nu_{CH_2-CH_2}$, siendo estos enlaces activos en IR sólo en algunos de estos compuestos. Las bandas encontradas pueden variar de las reportadas $\pm 10\text{ cm}^{-1}$ y fueron asignadas por comparación con los espectros de sus precursores y los bicíclicos simétricos.

Los espectros se encuentran en una ventana de $200\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ para IR y $200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ para Raman.

4.3.1.1 Espectroscopia IR para compuestos de estaño.

En las tablas 5a y 5b, se muestran las bandas características para los compuestos sintetizados de estaño. En el primer renglón se pueden ver las frecuencias encontradas en la literatura ($\nu_{\text{rep.}}$).

Se presentan los datos espectroscópicos de **(3)** y **(4)** a pesar de ser compuestos ya reportados, ya que la parte de infrarrojo lejano contiene información fundamental para su estudio que no había sido informada, ambos compuestos presentan el enlace secundario Sn \cdots calcógeno como bandas fuertes y bien definidas, además de las señales de enlace primario Sn-calcógeno y la banda de vibración del metalociclo.

Para los compuestos **(5)** y **(8)** se observan todas las señales correspondientes al enlace transanular como bandas de intensidad fuerte y media y los enlaces primarios esperados. En cambio por el compuesto **(6)** no se tiene las señales de vibración del anillo de ocho miembros, así como el de oxígeno- metileno.

Tabla 5a. Espectroscopia IR de metalociclos de estaño.

Compuesto	$\nu_{\text{Sn}\cdots\text{S}}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{Sn}\cdots\text{O}}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{SC2XC2S}}^{45}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{Sn-S}}^{4,42}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{Sn-O}}^{43}$ (cm^{-1})
ν_{rep}	301-325 ⁴⁵ 224 m ²⁹ 125-135 ⁴²	533 m ²⁹ 531 d ²⁹ 306,335 ⁴	S: 825-835 S: 627-656 O: 467-526	300-400	580-780
(3)	313 f	---	633 d	344 f	---
(4)	---	530 d 329 f	470 m	348 m	---
(5)	---	329 f	490 m	354 f	669 m
(6)	329 f	---	825 m 660 m	345 f	660 m
(7)	---	No se ve	468 m	No se ve	661 m
(8)	---	305 m	472 m	345 f	665 f

Intensidad: f, fuerte; m, media; d, débil; md, muy débil.

En el compuesto **(7)** no se ven las bandas de vibración de Sn-O (primario y secundario) además del enlace primario Sn-S. Se encontró en referencias los valores correspondientes a las bandas de vibración para el enlace Sn-N, alrededor de 750-786, pero no se asignaron porque no se encontraron las mismas en el espectro estudiado. Las bandas correspondientes a la vibración N-CH₂ no fueron asignadas ya que a pesar de presentar bandas en la zona normal para esta vibración, no se puede hacer una asignación inequívoca de la misma, en muchas ocasiones estas bandas aparecen mezcladas con las vibraciones C-C.

Tabla 5b. Espectroscopia IR de metalociclos de estaño.

Compuesto	$\nu_{S-CH_2}^{29,45}$ (cm^{-1})	$\nu_{O-CH_2}^{45}$ (cm^{-1})	$\nu_{N-CH_2}^{43,46}$ (cm^{-1})	ν_{C-C}^{29} (cm^{-1})
ν_{rep}	1395-1424 f,m 1270-1295 d,m 910-926 d,m	1450-1471 d,m 1333-1380 d,m 1012-1022 f	1450- 1480f,md 730 f N-H ⁴⁹ 700- 850d	1239-1259 d,f 1110-1138 d- f 1044-1065 d- f
(3)	1422 f 1286 f 928 m	---	---	1260 m 1121 d
(4)	1415 m 1286 f 929 m	1454 d 1385 md 1020 f	---	1248 md 1069 f
(5)	1416 f 1284 f	1454 d 1348 m 1010 f	---	1100 f 1047 f
(6)	1420 f 924 m	1016 f	---	1263 f 1047 f
(7)	1413 m 1286 f	1465 m 1385 md 1021 f	Existen bandas en el intervalo	1242 d 1048 d
(8)	1417 f 1288 f	1468 m 1386 md 1025 f	---	1243 d 1050f

Intensidad: f, fuerte; m, media; d, débil; md, muy débil.

4.3.1.2 Espectroscopia IR para compuestos de germanio

De acuerdo con Dräger y Roß²⁹, es posible ver en IR el enlace transanular correspondiente a Ge...O en 554 cm^{-1} para **(10)**, más no así el Ge...S en 269 cm^{-1} para **(9)** que sólo es activo en Raman. Los espirogermocanos reportados²⁴ **(11)**, **(12)**, **(13)** y **(14)**, cuentan con resultados de IR en la fuente citada.

4.3.2 Espectroscopia Raman

A continuación se presentan las bandas relevantes en espectroscopia Raman para todos los compuestos estudiados de estaño y germanio, excepto **(15)** y **(16)** por las razones expuestas inicialmente.

La asignación de señales fue hecha por comparación con los datos reportados en literatura de sistemas similares, el valor asignado puede variar aprox. $\pm 10\text{ cm}^{-1}$ del reportado.

Para un mayor entendimiento de las tablas, recordamos que los enlaces Sn...S, Sn...O, Ge...S y Ge...O (átomos separados por puntos), serán indicativos de una unión secundaria, y Sn-S, Sn-O, Ge-S y Ge-O (separados por un guión) de una primaria.

4.3.2.1 Espectroscopia Raman de compuestos de estaño

Las tablas 6a y 6b presentan las bandas encontradas para los compuestos de estaño.

Tabla 6a. Espectroscopia Raman de precursores y bicíclcos simétricos de estaño

Compuesto	$\nu_{\text{Sn}\cdots\text{S}}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{Sn}\cdots\text{O}}$ (cm^{-1})	ν_{Sc2Xc2S} ⁴⁵ (cm^{-1})	$\nu_{\text{Sn-S}}$ ^{4,42} (cm^{-1})
ν_{rep}	301-325 ⁴⁵ 224 m ²⁹ 125-135 ⁴²	533 m ²⁹ 531 d ²⁹ 306,335 ⁴	S: 825-835 S: 627-456 O: 467-526	300-400
(1) ²⁹	324 f 222 d	---	632 d	377 d 349 m
(2) ²⁹	---	334 f 303 d	491 md	367 f 321 m
(17)	321 m 234 d	---	626 d	359 d
(18)	---	333 f	517 md 470 md	359 m

Intensidad: f, fuerte; m, media; d, débil; md, muy débil.

Tabla 6b. Espectroscopia Raman de precursores y bicíclcos simétricos de estaño

Compuesto	$\nu_{S-CH_2}^{29,45}$ (cm^{-1})	$\nu_{O-CH_2}^{45}$ (cm^{-1})	ν_{C-C}^{29} (cm^{-1})
ν_{rep}	1395-1424 f,m 1270-1295 d,m 910-926 d,m	1450-1471 d,m 1333-1380 d,m 1012-1022 f	1239-1259 d,f 1110-1138 d-f 1044-1065 d-f
(1) ²⁹	1417 d 1287 md	---	1133 md
(2) ²⁹	1423 d 1293 d	1466 d 1358 d	1056 md
(17)	No se ve	---	No se ve
(18)	1416 d 1287 md 934 md	1449 md 1388 md 1023 md	1227 md 1048 md

Intensidad: f, fuerte; m, media; d, débil; md, muy débil.

Las bandas pertenecientes a los precursores de estaño **(1)** y **(2)** presentan todas las bandas esperadas.

En el caso de los compuestos espirocíclicos simétricos de estaño **(17)** y **(18)**, se puede ver principalmente las debidas al enlace primario y secundario Sn-calcógeno,. La calidad de los espectros no permite la asignación de las bandas correspondientes a las vibraciones ν_{S-CH_2} y ν_{C-C} para **(17)**, pues la línea base se incrementa en el intervalo donde a parecen las señales citadas.

Tabla 7a. Espectroscopia Raman de estanocanos

Compuesto	$\nu_{\text{Sn}\cdots\text{S}}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{Sn}\cdots\text{O}}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{SC2XC2S}}^{45}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{Sn-S}}^{4,42}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{Sn-O}}^{43}$ (cm^{-1})
ν_{rep}	301-325 ⁴⁵ 224 m ²⁹ 125-135 ⁴²	533 m ²⁹ 531 d ²⁹ 306,335 ⁴	S: 825- 835 S: 627- 656 O: 467- 526	300-400	580-780
(3)	331 f 227 m	---	849 d 637 m	362 f	---
(4)	---	327 m	441 md	344 f 369 f	---
(5)	---	No se ve	450 d	350 f 379 m	671 m 783 md
(6)	320 f	---	No se ve	343 d 358 m	648 d
(7)	---	332 f	471 md 517 md	359 m	666 m 781 md
(8)	---	332 f	471 md	359 m	666 m

; Intensidad: f, fuerte; m, media; d, débil; md, muy débil.

En las tablas 7a y 7b se presentan las bandas características a los espirociclos **(3)** a **(8)** de estaño. En éstas se pueden observar al igual que en las de sus precursores, las bandas correspondientes al enlace secundario y primario Sn-calcógeno, en donde los enlaces primarios Sn-S, las señales son más fuertes y marcadas a comparación de las de oxígeno que son de intensidad media o débiles. Se observan todas las bandas esperadas para los compuestos **(3)** al **(8)**, excepto para **(5)** pues no se observa el enlace secundario; en **(6)** no se observan las

señales pertenecientes a las vibraciones del enlace oxígeno metileno, ni las señales de vibración para el anillo de ocho miembros, al igual que en el espectro de IR. Para **(8)** se ven la mayoría de las bandas esperadas pero no las correspondientes a la vibración C-C.

En el espectro del compuesto **(7)** se ven las mismas bandas, en proporción e intensidad a las de **(18)**. Las señales del enlace N-CH₂, aparecen en la misma zona que O-CH₂ y Sn-O, por lo que no pueden asignar inequívocamente. Estos resultados nos hacen pensar que el compuesto **(7)** no se forma, sino que el sólido aislado corresponde al biciclo simétrico **(18)**, pero se debe complementar con otras espectroscopias esta aseveración.

Tabla 7b. Espectroscopia Raman de estanocanos

Compuesto	$\nu_{S-CH_2}^{29,45}$ (cm^{-1})	$\nu_{O-CH_2}^{45}$ (cm^{-1})	$\nu_{N-CH_2}^{43,46}$ (cm^{-1})	ν_{C-C}^{29} (cm^{-1})
ν_{rep}	1395-1424 f,m	1450-1471 d,m	1450-1480 f,md	1239-1259 d,f
	1270-1295 d,m	1333-1380 d,m	730 f N-H ⁴⁹ 700-850	1110-1138 d-f
	910-926 d,m	1012-1022 f	d	1044-1065 d-f
(3)	1286 md 926 md	---	---	1247 md 1117 md
(4)	1417 d 1290 md 929 md	1458 md 1385 md	---	1246 md 1119 md
(5)	1415 d 1280 md	1449 md 1355 md 1016 md	---	1057 md
(6)	1409 md 1286 md 925 md	No se ve	---	1265 md 1140 md
(7)	1417 d 1286 md 934 md	1450 md 1387 md 1022 md	No se ve	1227 md 1049 md
(8)	1416 d 1286 md	1469 md 1387 md	---	No se ve

Intensidad: f, fuerte; m, media; d, débil; md, muy débil.

4.3.2.2 Espectroscopia Raman de compuestos de germanio

En las tablas 8a, 8b y 9a, 9b se pueden ver los datos encontrados para todos los compuestos de germanio estudiados.

Tabla 8a. Espectroscopia Raman de precursores y bicírculos simétricos de germanio.

Compuesto	$\nu_{\text{Ge}\cdots\text{S}}^{29}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{Ge}\cdots\text{O}}^{29}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{Sc2XC2S}}^{45}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{Ge-S}}^{44}$ (cm^{-1})
ν_{rep}	269 m	554 m	S: 825-835 S: 627-656 O: 467-526	365-469 m,f
(9)	269 d	---	631 m	406 d
(10)	---	No se ve	497 d	408 m
(19)	268 m	---	819 md 625 m	400 m
(20)	---	No se ve	492 d	404 f

Intensidad: f, fuerte; m, media; d, débil; md, muy débil.

Como podemos ver en las tablas 8a y 8b, se tienen las bandas de los compuestos precursores de germocanos **(9)** y **(10)**, así como las de los espirociclos simétricos **(19)** y **(20)**.

No se ven las bandas correspondientes a las vibraciones secundarias, es decir, transanulares en $\text{Ge}\cdots\text{O}$ en **(10)** y **(20)**, tanto en el precursor como en el bicírculo, probablemente por el bajo orden de enlace (ver Tabla 1). Si observamos las vibraciones correspondientes al enlace $\text{Ge}\cdots\text{S}$ para **(9)** y **(19)**.

En la tabla 8b observamos la mayoría de señales para los enlaces C-calcógeno y C-C, exceptuando para los bicíclor simétricos **(19)** y **(20)** en las que no se pueden asignar inequívocamente las correspondientes a la vibración C-C.

Tabla 8b. Espectroscopia Raman de precursores y bicíclor simétricos de germanio.

Compuesto	$\nu_{S-CH_2}^{29,45}$ (cm^{-1})	$\nu_{O-CH_2}^{45}$ (cm^{-1})	ν_{C-C}^{29} (cm^{-1})
ν_{rep}	1395-1424 f,m 1270-1295 d,m 910-926 d,m	1450-1471 d,m 1333-1380 d,m 1012-1022 f	1239-1259 d,f 1110-1138 d-f 1044-1065 d-f
(9)	1416 d 1285 md 932 md	---	1135 md
(10)	1420 d 1289 d	1474 d 1359 md 1016 md	1059 md
(19)	1417 d 1283 d 926 md	---	No se ve
(20)	1417 d 1290 d	1468 d 1028 md	No se ve

Intensidad: f, fuerte; m, media; d, débil; md, muy débil.

Tabla 9a. Espectroscopia Raman de germocanos

Compuesto	$\nu_{\text{Ge}\cdots\text{S}}^{29}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{Ge}\cdots\text{O}}^{29}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{Sc2xC2S}}^{45}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{Ge-S}}^{44}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{Ge-O}}^{43}$ (cm^{-1})
ν_{rep}	269 m	554 m	S: 825-835 S: 627-656 O: 467- 526	365-449 m, f	840-1000 m,f 220-230 d
(11)	259 m	---	644 m	402 m	---
(12)	---	No se ve	471 md	406 m	---
(13)	274 m	---	634 m	407 m	223 d
(14)	---	No se ve	476 md	No se ve	218 d

Intensidad: f, fuerte; m, media; d, débil; md, muy débil.

En las tablas 9a y 9b se encuentran los valores de las bandas correspondientes a las vibraciones para los espirogermocanos reportados **(11)**, **(12)**, **(13)** y **(14)**. Se obtuvieron casi todas las señales, exceptuando en **(12)** y **(14)** donde las vibraciones Ge \cdots O, Ge-S (primario) y C-C no pudieron asignarse, ya que probablemente se encuentren enmascaradas con las bandas de mayor intensidad que aparecen en intervalos similares. Las señales se presentan en diferentes intensidades, la mayoría de ellas muy débiles o medias, pero nunca fuertes.

Tabla 9b. Espectroscopia Raman de germocanos

Compuesto	ν_{S-CH_2}^{29,45} (cm^{-1})	ν_{O-CH_2}⁴⁵ (cm^{-1})	ν_{C-C}²⁹ (cm^{-1})
Vrep	1395-1424 f,m 1270-1295 d,m 910-926 d,m	1450-1471 d,m 1333-1380 d,m 1012-1022 f	1239-1259 d,f 1110-1138 d-f 1044-1065 d-f
(11)	1417 d 1284 md 933 md	---	1119 md
(12)	1416 d 1286 md 935 md	1466 md 1365 md	1125 md
(13)	1407 d 1278 md 937 md	1457 md	1138 md
(14)	1417 d 1281 md 940 md	1459 d 1382 md- 1019 md	No se ve

Intensidad: f, fuerte; m, media; d, débil; md, muy débil.

4.4 Resonancia Magnética Nuclear

4.4.1 Resonancia Magnética Nuclear de compuestos de estaño

En la tabla 10 se presentan los desplazamientos encontrados para los compuestos de estaño. Se realizaron estudios de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn en disolución y RMN ^{13}C para sólidos. Los compuestos **(3)**, **(5)** y **(6)**, se estudiaron en disolución, siendo **(3)** muy soluble, mientras que **(5)** y **(6)** son poco solubles. Los compuestos **(7)** y **(8)**, se estudiaron en estado sólido pues son prácticamente insolubles en todos los disolventes comunes y disponibles en el laboratorio.

Se presentan los resultados espectroscópicos de **(3)**, del que ya se comentó que sólo fue reportada la estructura de Rayos X. Se encontró una señal de 2.8 ppm en RMN ^1H , correspondiente a los protones de los metilenos unidos a azufres, que al ser no equivalentes pero tener un desplazamiento muy similar se presentan en forma de multiplete, integrando para los 12 protones. En el caso de RMN ^{13}C , se pueden ver dos singuletes, con desplazamiento diferente, uno en 28.0 (a campo alto) y el otro a campo bajo (40.2 ppm), ambos correspondientes a dos carbonos no equivalentes unidos a azufre. Y por último la señal de RMN ^{119}Sn aparece en 88.6 ppm, de acuerdo con Clark⁵¹ corresponde a un estaño tetracoordinado, lo que sugiere que no se presenta ningún enlace transanular en disolución para este compuesto, pero que en estado sólido sí cuenta con enlace de tipo secundario $\text{Sn}\cdots\text{S}$ ²⁵.

Para el caso del compuesto **(5)**, en RMN ^1H se obtuvieron dos multipletes que integran para 6H c/u, por lo cual se asignan los de campo bajo a los protones que tienen como vecino al oxígeno, mientras que los de campo alto se le asignan a los protones que tienen de vecino al azufre; teniendo en total la presencia de doce protones en disolución. Los resultados de Rayos X muestran un dímero en estado sólido, sin embargo parece que se comporta como monómero en disolución.

Las señales obtenidas por RMN ^{13}C son dos, una a campo alto correspondiente a carbono unido a azufre y otra a campo bajo para carbono unido a oxígeno pues

está más desprotegido. El desplazamiento presentado para RMN ^{119}Sn (-31.77) nos dice que corresponde a un centro metálico pentacoordinado, por lo que suponemos la presencia de enlace transanular en disolución para este compuesto.

Tabla 10. Desplazamientos químicos de RMN en estanocanos

Compuesto	Disolvente	$\delta^1\text{H}$ [18] (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ [18] (ppm)	$\delta^{119}\text{Sn}$ [18] (ppm)
(3)	$\text{CDCl}_3\text{-d}_1$	$\left. \begin{array}{l} 2.8 \text{ (m)} \\ 3.2 \text{ (m)} \end{array} \right\} 12\text{H}$	28.0 (C-S) 40.2 (C-S)	88.6
(5)	DMSO-d_6	2.9 (m) 6H 3.6 (m) 6H	27.4 (C-S) 71 (C-O)	-31.8
(6)	$\text{CDCl}_3\text{-d}_1$	2.9 (s) 6H $\left. \begin{array}{l} 3.1 \text{ (m)} \\ 3.2 \text{ (m)} \end{array} \right\} 6\text{H}$	28.4 (C-S) 41.2 (C-S)	-18.5
(7)	RMN de sólidos	---	22-33 (C-S) 71.4 (C-O)	---
(8)	RMN de sólidos	---	23-32 (C-S) 71 (C-O) 71.7 (C-O)	---

El compuesto (6), vemos que tiene dos señales diferentes en RMN ^1H , un singulete en 2.9 ppm que integran para 6H, la señal a campo bajo (3.1-3.2 ppm) corresponde a un multiplete que también integra para 6H. Se tienen también dos señales en RMN ^{13}C , que por desplazamiento sabemos que corresponden a dos carbonos unidos a azufre no equivalentes. El resultado de RMN ^{119}Sn -18.5 ppm, sugiere la posibilidad de un estaño pentacoordinado. Esto nos hace suponer que

no se obtuvo el compuesto deseado, pues se esperaba una señal para el enlace C-O y sólo se observan 2 señales que por desplazamiento corresponden a enlaces C-S. Los desplazamientos para ^1H y ^{13}C , son muy similares a los del espirociclo simétrico **(17)**, sin embargo el desplazamiento de estaño no concuerda con este último (-350.75), ya que para **(6)** se encuentra en -18.5 ppm.

Después de varias dificultades debido a su baja o casi nula solubilidad, se decidió hacer RMN de sólidos para los compuestos **(7)** y **(8)**, teniendo sólo la posibilidad de hacer RMN ^{13}C .

En el caso **(7)** se tienen dos señales, ambas se presentan como señales anchas en las que se pueden ver picos en la parte superior de estas. La primera señal aparece a campo bajo (71.4) y se pueden ver dos picos que pertenecen a carbono unido a oxígeno, la segunda señal aparece a campo alto en el intervalo 22-33 ppm en ella se pueden apreciar cuatro picos, que corresponden a carbono unido a azufre. No se ven señales de carbono unido a nitrógeno. El espectro muestra enlaces carbono-calcógeno no equivalentes, lo que sugiere una estructura diferente a la propuesta.

Para **(8)** al igual que para **(7)**, se obtuvieron dos señales anchas en las que se pueden distinguir picos en la parte superior, a campo alto aparece una señal muy ancha en donde se ven cuatro señales de diferentes intensidades en el intervalo de 23-32 ppm correspondientes a uniones carbono-azufre, y otra de campo bajo con dos picos pequeños y muy cercanos en 70 ppm, asignados a enlaces carbono-oxígeno.

4.4.2 Resonancia Magnética Nuclear de compuestos de germanio

Como se indicó anteriormente, la dificultad que se suscitó con los compuestos difenílicos de germanio **(15)** y **(16)** es su importante sensibilidad al medio ambiente, lo que dificulta su manejo y caracterización, por lo cual nos dedicamos exclusivamente al estudio de estos en disolución. Como se puede ver en la tabla 11, se realizaron los estudios de RMN ^1H y RMN ^{13}C , para ambos compuestos.

Se encontró para **(15)**, en RMN ^1H dos señales, un multiplete de 2.4-3.0 ppm, que integra para 8H que corresponden al anillo de ocho miembros, y otra señal a campo bajo, en el área de los protones aromáticos y que integra para 10H, cinco

Tabla 11. Desplazamientos químicos de RMN en difenilgermocanos.

Compuesto	Disolvente	$\delta^1\text{H}$ [18] (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ [18] (ppm)
(15)	THF-d ₈	2.4-3 (m) 8H,	29.8 (C-S)
		7.2-7.8 (m) 10H	37.7 (C-S)
			128.7 (m)
			130.3 (p)
			133.3 (o)
		135.5 (i)	
(16)	THF-d ₈	2.8 (m) 4H	28.1 (C-S)
		3.6 (m) 4H	71 .1 (C-O)
		7.3-7.7 (m) 10H	127.6 (m)
			128.1 (p)
			132.6 (o)
		132.8 (i)	

protones por cada fenilo. En RMN ^{13}C se pueden ver seis señales, de seis carbonos diferentes, los primero dos a campo alto, 29.8 y 37.7, son de carbonos unidos a dos azufres diferentes y al estar uno de ellos más desprotegido que el otro, se puede sugerir la existencia de un enlace transanular, que haría no equivalentes a los carbonos; mientras que los de campo bajo corresponden a cuatro carbonos sp^2 del fenilo, que corresponden, de campo alto a bajo, a C-meta, C-para, C-orto, y finalmente C-ipso.

Para el caso de **(16)**, se observan tres señales en RMN ^1H , todas multipletes, y corresponden a protones que tienen vecinos azufre en 2.8 ppm y protones con oxígeno como vecino en 3.6. De 7.3-7.7 se ven las señales de los protones aromáticos que integran para 10 protones. Seis señales son las que aparecen en el espectro de RMN ^{13}C , dos de ellas, 28.1 y 71.1, corresponden a carbono unido a azufre y a oxígeno, respectivamente. Las otras cuatro son de los carbonos aromáticos (meta, para, orto e ipso).

4.5 Análisis elemental

A continuación se encuentran en la tabla 12 los valores de análisis elemental para los compuestos **(3)** a **(8)**, sus valores calculados se encuentran entre paréntesis.

Los valores de R%, son la suma porcentual de los átomos que no son C, H, o N encontrados en la molécula.

Es importante recalcar que los compuestos obtenidos tienen solubilidades muy similares y son poco o muy insolubles en la mayoría de los disolventes comúnmente usados, por lo que no fue posible una purificación satisfactoria, lo cual se ve reflejado en los resultados presentados en la tabla siguiente.

Tabla 12. Resultados de análisis elemental de estanocanos.

Compuesto	C%	H%	N%	R%
(3)	20.50 (19.84)	3.24 (3.33)	---	76.23 (76.28)
(4)	22.12 (20.70)	3.43 (3.48)	--	74.42 (75.83)
(5)	21.69 (21.69)	3.49 (3.64)	---	74.80 (74.67)
(6)	23.13 (20.70)	3.84 (3.48)	--	73.14 (75.83)
(7)	24.59 (25.54)	3.97 (4.60)	0.06 (4.26)	71.38 (65.61)
(8)	6.84 (22.79)	1.17 (3.83)	---	92.02 (76.38)
(17)	(22.65)	(3.80)	---	(73.55)
(18)	(24.50)	(4.11)	---	(71.38)

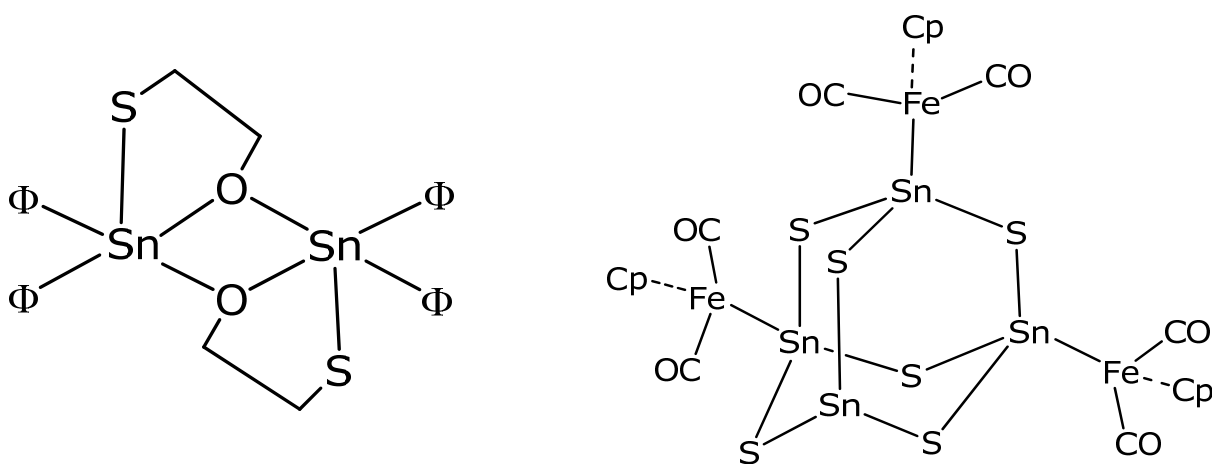
Se presentan los valores calculados para los espirociclos simétricos **(17)** y **(18)** para comparación con los experimentales analizados.

Los valores experimentales corresponden a los calculados para **(3)**, **(4)** y **(5)**, no así para los compuestos **(6)**, **(7)** y **(8)**.

Los resultados para **(6)** se observan valores cercanos a los calculados sin embargo, sabemos por RMN que no existe el enlace C-O.

Para **(7)** podemos detectar la ausencia de N y los valores de H y C son más cercanos a los del espirociclo simétrico **(18)**, como ya se había dicho anteriormente en la sección de espectroscopia vibracional, por lo que suponemos que el compuesto obtenido en la reacción para la formación de **(7)** es **(18)**. aunque encontramos diferencias en solubilidad que en principio podría explicarse por la obtención de impurezas.

Los valores son mucho más bajos de lo esperado para H y C en **(8)** lo cual sugiere que compuesto obtenido no corresponde al esperado, además de un valor de R% muy grande y que probablemente está compuesta de la suma de Sn, O y S. Se sabe de la facilidad con que el estaño estabiliza estructuras complejas polimetálicas a través de puentes oxígeno. En la literatura se pueden encontrar diferentes estructuras con estas características, es decir, con la mayoría de sus enlaces estaño-calcógeno formando moléculas complejas, ver figura 10.



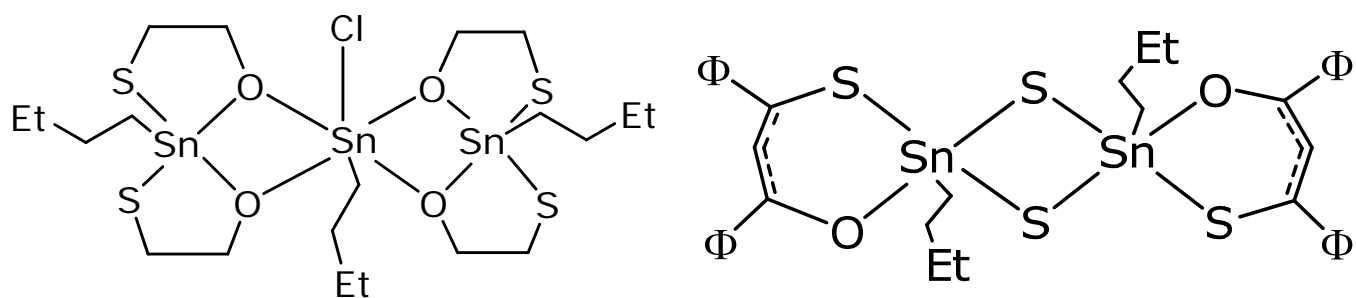


Figura 10. Estructuras de calcogenuros metálicos de estaño ^{52, 53, 47, 54}

4.6 Análisis por difracción de Rayos X

Se logró obtener un monocristal del compuesto **(5)** por medio de una disolución saturada en CHCl_3 en la que se permite la difusión lenta de hexano. Gracias al análisis por difracción de rayos X, sabemos que el compuesto cristaliza en forma de dímero $[\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})]_2$ (figura 11), el cuál es un caso particular, ya que en los demás compuestos de la serie con estructuras cristalinas conocidas, tanto de estaño como germanio, la cristalización se presenta en forma de monómero.

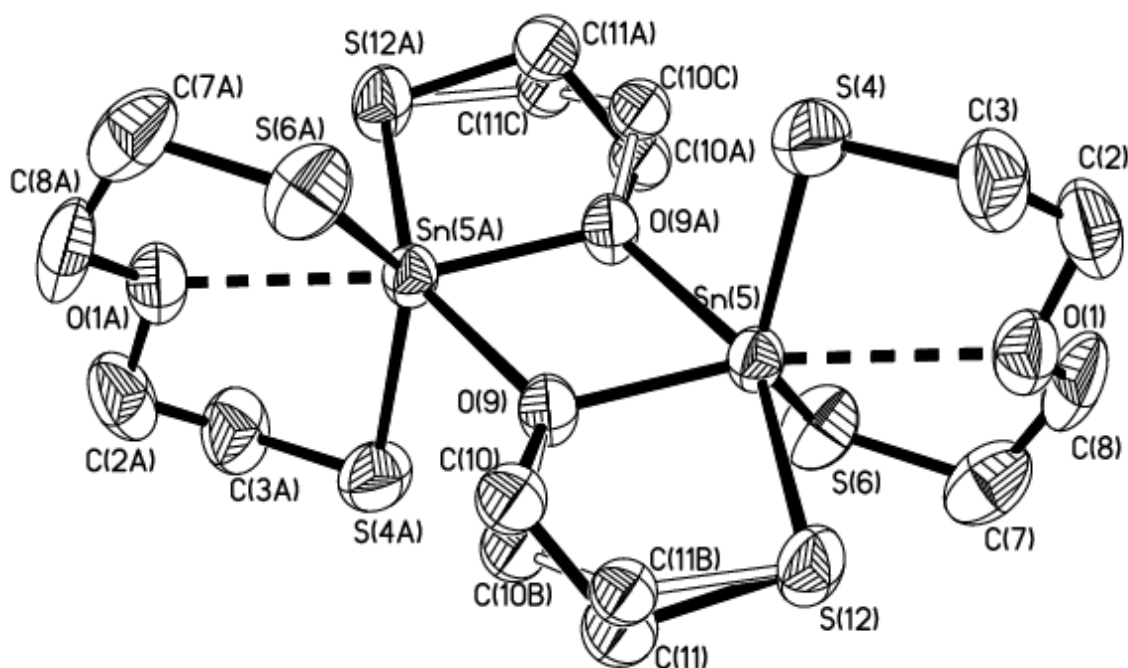


Figura 11. Proyección ORTEP de la estructura molecular del compuesto para *bis(1,9-Dioxa-4,6,12-tritia-5-estana-espiro[4.7]dodecano)*

Los monocristales obtenidos presentan un grupo espacial $P2_1/c$ y un sistema cristalino monoclinico. Los parámetros estructurales se enlistan en la tabla 13. En la figura 10 observamos la proyección del *bis(1,9-Dioxa-4,6,12-tritia-5-estana-espiro[4.7]dodecano)*. En éste se observan las posiciones axiales $[\text{O}(1)\cdots\text{Sn}(5)-\text{O}(9)]$ y las ecuatoriales $[\text{S}(12)-\text{S}(4)-\text{S}(6)-\text{O}(9\text{A})-\text{Sn}(5)]$. Los principales ángulos y longitudes de enlace para el compuesto *bis(1,9-Dioxa-4,6,12-tritia-5-estana-*

Tabla 13. Parámetros estructurales del compuesto para bis(1,9-Dioxa-4,6,12-tritia-5-estana-espiro[4.7]dodecano)

Parámetros	Compuesto (5)
Fórmula	C ₁₂ H ₂₄ O ₄ S ₆ Sn ₂
Peso Molecular	662.15
Tamaño del cristal (mm³)	0.244x0.104x0.016
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 2 ₁ /c
Dimensiones de celda unitaria	a=9.8301(8) Å b=13.417(1) Å c=8.6986(7) Å α=90° β=103.80(2) ° γ=90°
V	1114.1(2) Å ³
Z	2
δ_{calcd}	1.974 Mg/cm ³
Coefficiente de absorción	2.817 mm ⁻¹
F(000)	648
T (K)	293 (2) K
θ = 32.54°	99.6%
Rangos índice	- 14 ≤ h ≤ 14 -20 ≤ k ≤ 19 -13 ≤ l ≤ 13
Reflecciones colectadas	15177
Reflecciones independientes	4027
R (int)	0.0716
R1 final, Rw (I > 2α(I))	0.0540, 0.0633
R1 final, wR2 (all data)	0.0987, 0.0686
GoF on F²	0.990

Tabla 14. Longitud de enlace y ángulos para bis(1,9-Dioxa-4,6,12-tritia-5-estana-espiro[4.7]dodecano)

Longitud de enlace (Å)			
O(1)-C(8)	1.417(5)	S(6)-C(7)	1.828(5)
O(1)-C(2)	1.445(5)	C(7)-C(8)	1.478(6)
O(1)-Sn(5)	2.567(3)	O(9)-C(10)	1.419(7)
C(2)-C(3)	1.469(6)	O(9)-C(10B)	1.441(13)
C(3)-S(4)	1.805(4)	O(9)-Sn(5)#1	2.235(2)
S(4)-Sn(5)	2.377(1)	C(10)-C(11)	1.524(13)
Sn(5)-O(9)	2.071(2)	C(11)-C(12)	1.814(7)
Sn(5)-O(9)#1	2.235(2)	C(10B)-C(11B)	1.49(2)
Sn(5)-S(6)	2.398(1)	C(11B)-S(12)	1.773(13)
Sn(5)-S(12)	2.437(1)		
Angulo (°)			
O(9)-Sn(5)-O(9),#1	67.77(11)	S(12)-Sn(5)-O(1)	78.36(7)
O(9)-Sn(5)-S(4)	107.35(8)	Sn(5)-O(9)-Sn(5)#1	112.23(11)
O(9)#1-Sn(5)-S(4)	82.85(8)	C(8)-O(1)-C(2)	116.5 (4)
O(9)-Sn(5)-S(6)	113.04(8)	C(8)-O(1)-Sn(5)	113.2(3)
O(9)#1-Sn(5)-S(6)	84.52(7)	C(10)-O(9)-Sn(5)	118.0(3)
S(4)-Sn(5)-S(6)	128.80(5)	C(10B)-O(9)-Sn(5)	118.4(5)
O(9)-Sn(5)-S(12)	83.21(7)	C(10)-O(9)-Sn(5)#1	127.1(3)
O(9)#1-Sn(5)-S(12)	150.95 (7)	C(10B)-O(9)-Sn(5)#1	127.3(6)
S(4)-Sn(5)-S(12)	108.23(5)	O(9)-C(10)-C(11)	107.0(7)
S(6)-Sn(5)-S(12)	106.57(4)	O(9)-C(10B)-C(11B)	110.5(14)
O(9)-Sn(5)-O(1)	161.21(9)	C(10)-C(11)-S(12)	111.8(7)
O(9)#1-Sn(5)-O(1)	130.69(10)	C(10B)-C(11B)-S(12)	115.0(12)
S(4)-Sn(5)-O(1)	75.42(8)	C(11)-S(12)-Sn(5)	94.2(2)
S(6)-Sn(5)-O(1)	76.21(8)	C(11B)-S(12)-Sn(5)	95.8(3)

espiro[4.7]dodecano) se enlistan en la tabla 14. Existe desorden en la molécula en los átomos C(11), C(10) en un 68% y en C(10B), C(11B) en un 32%, esto es evidente en la proyección ORTEP.

La estructura molecular del compuesto bis(1,9-Dioxa-4,6,12-tritia-5-estana-espiro[4.7]dodecano) muestra al centro metálico hexacoordinado, y su geometría es tetraedro bicapado, como se puede comprobar en la suma de sus ángulos de coordinación, en donde en los vértices del tetraedro se encuentran S(6), S(12), S(4) y O(9), mientras que en una de las caras sale O(9A) que es el oxígeno del espirociclo vecino y O(1) que forma el enlace transanular con estaño, ver figura 12. Sucede lo contrario en el análogo de germanio, pues es pentacoordinado y se presenta como monómero **(14)**²⁴, además de exhibir una geometría de pseudo-bipirámide trigonal (56.26%), (figura 13).

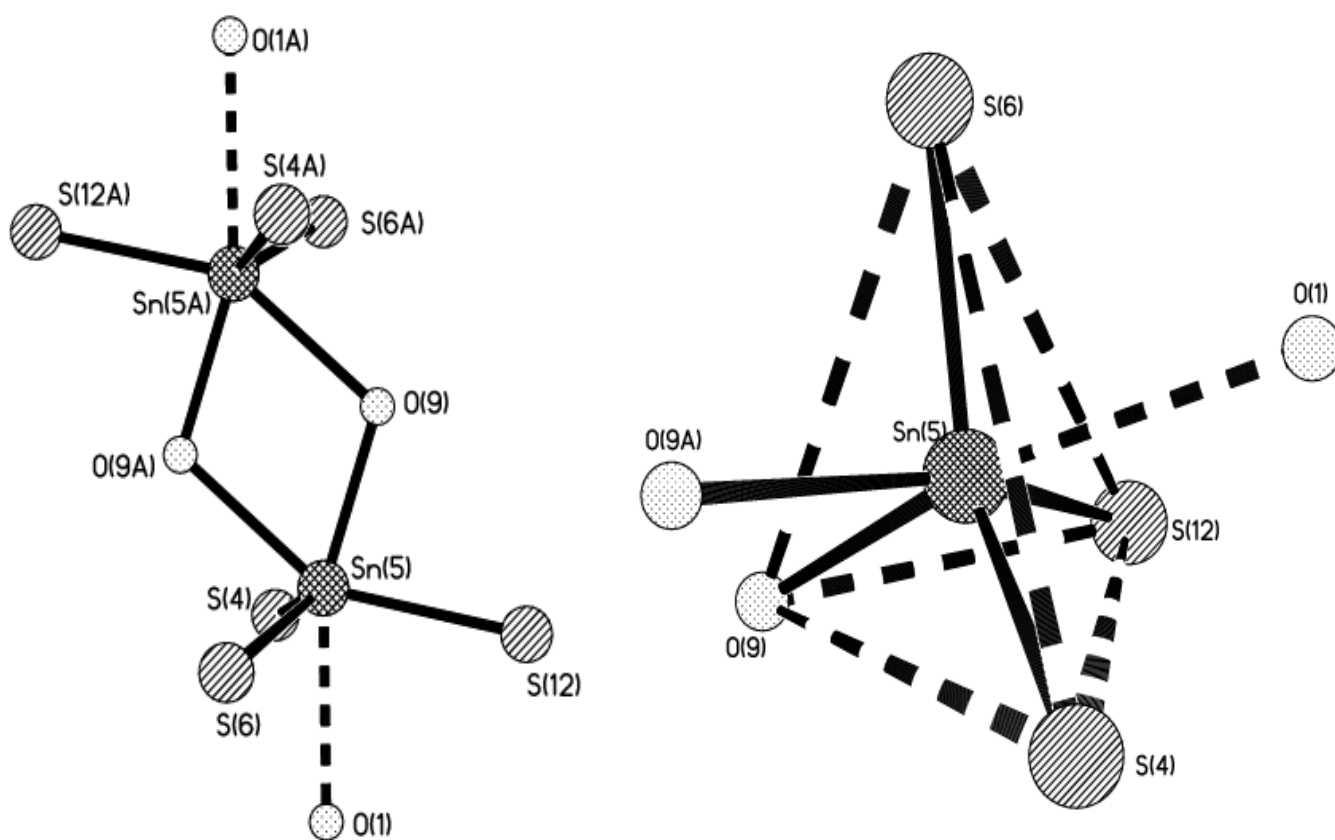


Figura 12. Coordinación y geometría de *bis(1,9-Dioxa-4,6,12-tritia-5-estana-espiro[4.7]dodecano)*

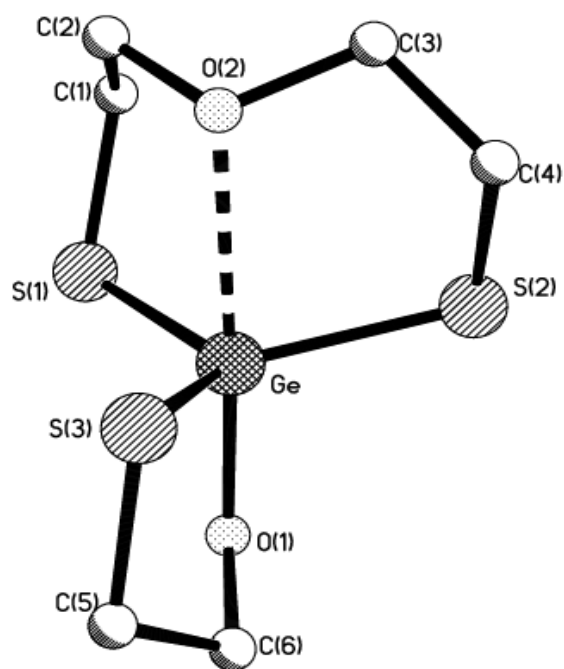


Figura 13. Proyección de la estructura molecular del compuesto *5-germaespiro-1,9-dioxa-4,6,12-tritia-[4,7]dodecano (14)*

La conformación del anillo de 8 miembros es silla-silla (figura 14).

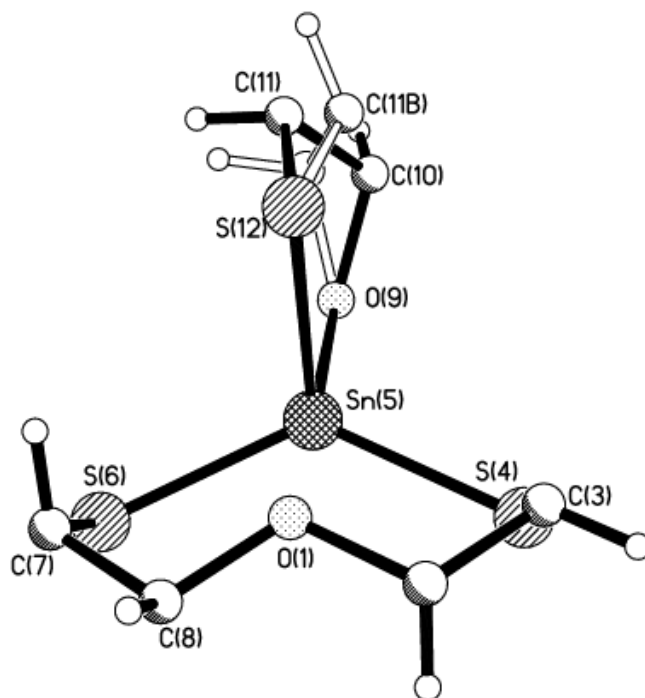


Figura 14. Monómero de *bis(1,9-Dioxa-4,6,12-tritia-5-estana-espiro[4.7]dodecano)*

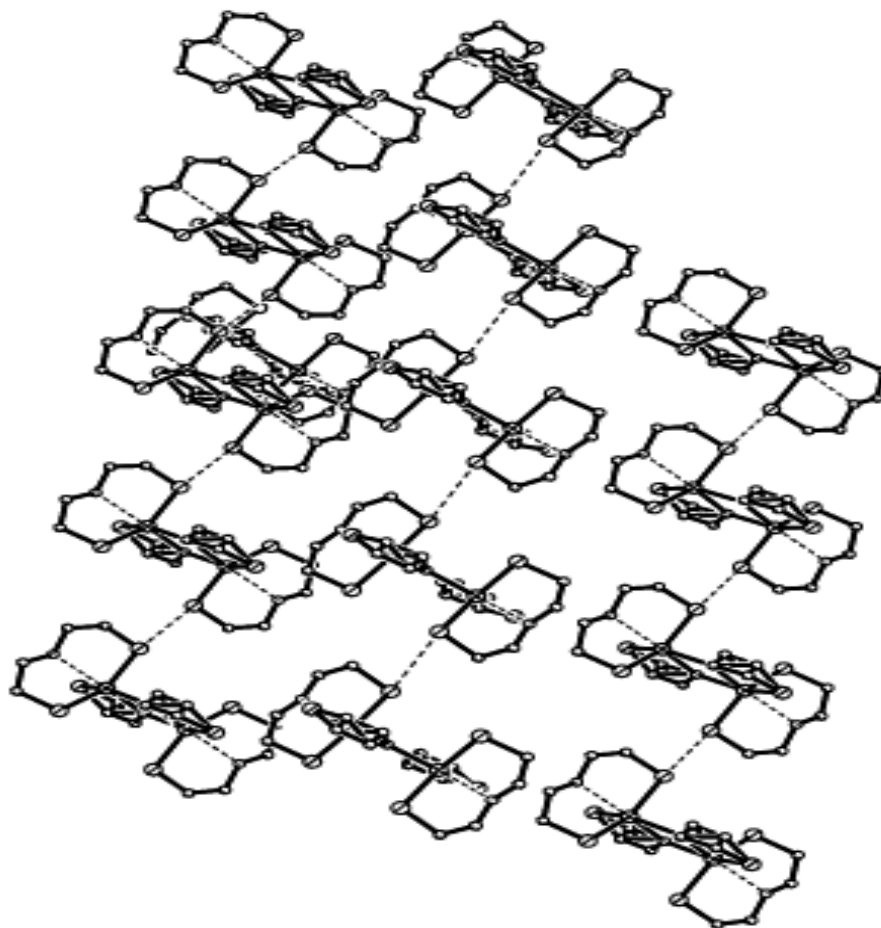


Figura 15. Proyección de interacciones intermoleculares en red cristalina para *bis(1,9-Dioxa-4,6,12-tritia-5-estana-espiro[4.7]dodecano)*

Se puede observar la red cristalina en la figura 15. Existen interacciones intermoleculares entre el azufre del anillo de ocho miembros y un azufre análogo de un dímero vecino, lo que conduce a la formación de cadenas en zig-zag.

4.6.1 Análisis comparativo

En las tablas 15 y 16 se encuentran los principales parámetros estructurales de estanocanos y germocanos estudiados en ésta tesis. Se hará un análisis comparativo de ambas series en estado sólido.

Tabla 15. Principales parámetros estructurales de estanocanos

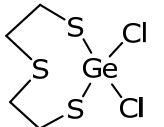
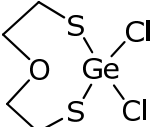
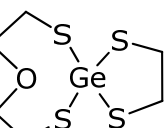
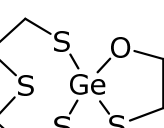
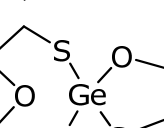
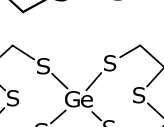
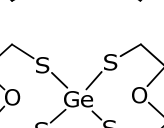
Clave	Compuesto	Longitud de enlace Sn...X (Å)	Orden de enlace Sn...X	Longitud de enlace Sn-Yax (Å)	Orden de enlace Sn-Yax	Conformación de anillo 8 miembros	$\Delta\Sigma(\theta)^c$	
(1)		2.760(3)	0.35	2.392(3)	0.99	BS	60.5	
(2)		2.359(6)	0.37	2.376(3)	0.95	SS	70.1	
(3)		2.815(1)	0.29	2.444(2)	0.99	BB	62.23	
		2.840(1)	0.27	2.426(2)	1.05	BS	65.4	
(4)		2.529(5)	0.22	2.412(3)	1.09	BS	46.9	
		2.454(6)	0.28	2.418(3)	1.08		52.0	
(5)		2.567(3)	0.19	2.071(2)	0.63	SS	40	
(17)		3.074(3)	0.13	2.434(2)	1.02	BS	36.4	
		3.241(3)	0.07	2.424(2)	1.05			
(18)		2.776(4)	0.098	2.412(2)	1.09	BS	23.6	
		2.837(4)	0.08	2.412(2)	1.09			
		2.758(4)	0.103	2.416(2)	1.08			28.5
		2.900(4)	0.065	2.403(4)	1.1			

^a $\Delta d = (d_{\text{exp}} - \Sigma r_{\text{Cov}})$, $d(\text{Sn-N})$ 2.10, $d(\text{Sn-O})$ 2.06, $d(\text{Sn-S})$ 2.44, $d(\text{Sn-Cl})$ 2.39, ¹².

^b Cálculo de OE = $10^{-(1.41\Delta d)}$, ^{6,10}.

^c $\Delta\Sigma(\theta) = \Sigma\theta_{\text{eq}} - \Sigma\theta_{\text{ax}}$, tetraedro perfecto ($\Delta\Sigma(\theta) = 0^\circ$) y bipirámide trigonal ideal ($\Delta\Sigma(\theta) = 90^\circ$) ^{4,6,7,11}.

Tabla 16. Principales parámetros estructurales de germocanos

Clave	Compuesto	Longitud de enlace Ge...X (Å)	Orden de enlace Ge...X	Longitud de enlace Ge-Yax (Å)	Orden de enlace Ge-Yax	Conformación de anillo 8 miembros	$\Delta\Sigma(\theta)^c$	
(9)		3.01	0.08	2.208(3)	1	BS	54.2	
(10)		2.36(1)	0.21	2.212(4)	0.99	SS	60.8	
		2.39(1)	0.2	2.204(4)	1.02		62.7	
(12)		2.616(1)	0.09	2.226(8)	1.11	BS	42.01	
(13)		2.842(1)	0.15	1.796(3)	1.3	BS	64.02	
(14)		2.492(3)	0.14	1.806(2)	1.27	BS	56.26	
(19)		2.237(3)	0.04	2.236(3)	1.1	BS	27.4	
		3.453(3)	0.02	2.210(3)	1.1			
(20)		2.914(3)	0.03	2.218(1)	1.1	BS	21.4	
		3.040(3)	0.02	2.17(1)	1.3			
		2.955(3)	0.03	2.217(1)	1.3			22.3
		2.946(3)	0.03	2.222(1)	1.1			

^a $\Delta d = (d_{\text{exp}} - \Sigma r_{\text{cov}})$, $d(\text{Ge-N})$ 1.92, $d(\text{Ge-O})$ 1.88, $d(\text{Ge-S})$ 2.26, $d(\text{Ge-Cl})$ 2.21, ¹².

^b Cálculo de OE = $10^{-(1.41\Delta d)}$, ^{6,10}.

^c $\Delta\Sigma(\theta) = \Sigma\theta_{\text{eq}} - \Sigma\theta_{\text{ax}}$, tetraedro perfecto ($\Delta\Sigma(\theta) = 0^\circ$) y bipirámide trigonal ideal ($\Delta\Sigma(\theta) = 90^\circ$) ^{4,6,7,11}.

Comparando valores de orden de enlace para ambas series, observamos que la fuerza del enlace (OE) es mayor para los compuestos de estaño que para los de germanio, esto refleja un mayor carácter ácido para el estaño, que se ve influenciado por la estabilización del orbital LUMO del átomo central conforme aumenta el número atómico. Ambas interacciones, primarias y secundarias, contribuyen al número de coordinación alrededor del átomo central, por interacción entre el orbital HOMO del átomo donador y el LUMO del átomo central. Estas interacciones llevan a una disminución de energía del LUMO cuando el ácido de Lewis (Sn o Ge) aumenta su número de coordinación al establecer el enlace transanular.

En general la fuerza donadora de X (S, O) lleva una tendencia similar en ambas series, para la mayoría de los compuestos el OE es más fuerte cuando el átomo donador es azufre que cuando es oxígeno. Para los espirociclos simétricos **(17)**, **(18)**, **(19)**, **(20)** esto apenas es notorio, además observamos que en los cuatro casos los órdenes de enlace son los más bajos de ambas series. En el caso de los metalocanos halogenados **(1)**, **(2)**, **(9)**, **(10)** existe una inversión en la tendencia de la fuerza donadora mencionada, ya que para $M \cdots S$ el orden de enlace es de 0.08 para Ge y 0.35 para Sn, mientras que para $M \cdots O$ es de 0.2 para Ge y 0.37 para Sn, evidentemente la diferencia es mucho mayor cuando el donador es oxígeno. En cuanto al orden de enlace $M-Cl_{ax}$, este está en el intervalo de 0.99 a 1.02 para Ge y de 0.95 a 0.99 para Sn, es decir, el enlace es más fuerte para germocanos.

Cuando se compara la fuerza de enlace metal-ligante axial ($M-Y_{ax}$) de los derivados clorados y los espirocompuestos asimétricos, observamos que para los germocanos asimétricos los órdenes de enlace aumentan (ligera y en algunos casos y en otros más significativamente) cuando aumenta el OE de la interacción transanular, lo que contradice a lo esperado por la influencia *trans* (influencia *anti-trans*⁸) que ha sido observada en otros germocanos, por lo que comparativamente con los estanocanos la fuerza de $M-Y_{ax}$ es mayor para los de germanio, pues el traslape $M-Y_{ax}$ es más efectivo cuando el tamaño del metal es menor.

En el único caso que se observa una disminución clara del orden de enlace M-Yax es en el compuesto dinuclear de estaño **(5)** donde OE es 0.63, pero muy probablemente esta disminución no es consecuencia de la fuerza del enlace transanular (OE 0.19), sino de la formación del dímero a través de unidades rígidas de estanoxano (-Sn-O2-Sn-). Los oxígenos que las conforman corresponden a los enlaces *trans* Sn-O exocíclico y Sn-O transanular.

La conformación del anillo de ocho miembros es bote-silla en la mayoría de los casos, pero es silla-silla para los dos metalocanos halogenados **(2)**, **(10)** y para el dímero de **(5)** que tienen como átomo donador a oxígeno. El único bote-bote corresponde a una de las moléculas del compuesto **(3)**.

Los compuestos con geometría ideal de bipirámide trigonal son los que en la diferencia de ángulos de torsión ecuatoriales y axiales se acercan a 90°, siendo éstos **(1)**, **(2)**, **(3)**, **(4)**, **(9)**, **(10)**, **(13)** y **(14)** y también corresponden a los metalocanos que comparativamente presentan un mayor orden de enlace para la interacción transanular. En cambio los que se acercan al tetraedro perfecto ($\Delta\Sigma(\theta)=0^\circ$) son los espirociclos simétricos de número de coordinación seis **(17)**, **(18)**, **(19)** y **(20)**, el compuesto de germanio **(12)** con X=O y -SCH2CH2S- como ligante exocíclico (el que forma el anillo de cinco miembros), además del dímero de **(5)** en donde el estaño presenta también una geometría pseudo-tetraédrica, con dos de sus enlaces saliendo por sus caras, por lo que la distorsión probablemente se deba a la presencia de los puentes estanoxano de cuatro miembros.

5.0 Conclusiones

Se realizó la síntesis de los compuestos nuevos **(5)**, **(15)** y **(16)**.

Los compuestos $[\text{S}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{Ge}\Phi_2]$ **(15)** y $[\text{O}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{Ge}\Phi_2]$ **(16)**, fueron caracterizados por RMN ^1H y ^{13}C .

Se caracterizó el compuesto nuevo bis(1,9-Dioxa-4,6,12-tritia-5-estana-espiro[4.7]dodecano), dímero de **(5)**, del cual se obtuvo un cristal único cuya fórmula en el estado sólido corresponde a $[\text{O}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S})]_2$.

A partir de su análisis por difracción de Rayos X, la estructura cristalina muestra al espirociclo como un dímero con geometría pseudo-tetraédrica bicapada donde en los vértices del tetraedro se encuentran S(6), S(12), S(4) y O(9), mientras que por una de las caras sale O(9A) que es el oxígeno del espirociclo vecino y O(1) que forma el enlace transanular con estaño. Sin embargo en disolución se encuentra como monómero $[\text{O}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S})]$ con un número de coordinación de cinco de acuerdo con el desplazamiento en RMN ^{119}Sn .

La conformación del anillo de ocho miembros es silla-silla, este mantiene interacciones intermoleculares azufre-azufre con el metalocano vecino.

Se caracterizaron por espectroscopia vibracional, IR y Raman, todos los compuestos sintetizados con el fin de completar los datos de IR de los reportados y realizar Raman en los que no contaban con esta caracterización (excepto los metalocanos halogenados **(1)**, **(2)**, **(9)**, **(10)**).

Fue posible observar las bandas de vibración metal-calcógeno (primaria y secundaria), así como calcógeno-metileno para la mayoría de los compuestos. Para los germocanos no es posible ver la interacción transanular $\text{Ge}\cdots\text{O}$.

La fuerza de enlace transanular es mayor en estanocanos que en germocanos, tendencia atribuible a la estabilización energética del orbital LUMO conforme aumenta el número atómico del átomo central, siendo esta misma estabilización la que favorece el aumento en el número de coordinación cuando existe una interacción transanular.

Para los espirociclos simétricos como asimétricos, existe un aumento de OE, es decir un aumento en la fuerza de la interacción transanular, cuando el átomo donador es azufre que cuando es oxígeno. En cambio en los metalocanos halogenados la tendencia es inversa.

La fuerza de enlace $M-Cl_{ax}$ es mayor en los compuestos de germanio que en los de estaño. Para los espirociclos asimétricos el orden de enlace aumenta cuando aumenta el OE de la interacción transanular.

La conformación del anillo de ocho miembros es bote-silla para **(1)**, **(2)**, **(3)**, **(4)**, **(9)**, **(10)**, **(13)**, **(14)**, silla-silla para **(2)**, **(10)**, el dímero de **(5)** y de bote-bote para **(3)**.

Los compuestos con geometría cercana a la tetraédrica ideal son **(5)**, **(12)**, **(17)**, **(18)**, **(19)**, **(20)**, mientras que los que se acercan a la bipirámide trigonal son **(1)**, **(2)**, **(3)**, **(4)**, **(9)**, **(10)**, **(13)** y **(14)**, lo que también coincide con que son los metalocanos que comparativamente presentan un mayor orden de enlace para la interacción transanular. Por lo que podemos concluir que el aumento de la interacción transanular conlleva a geometrías más cercanas a la bipirámide trigonal.

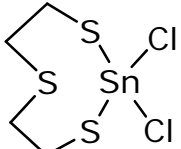
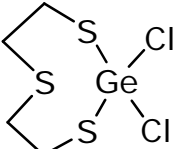
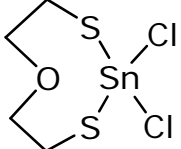
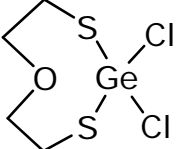
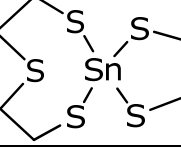
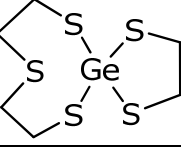
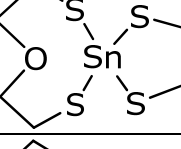
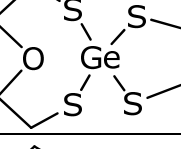
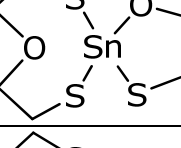
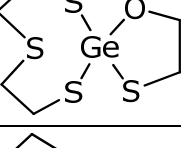
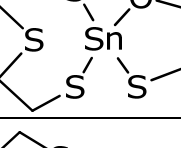
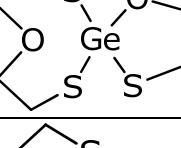
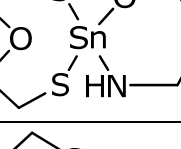
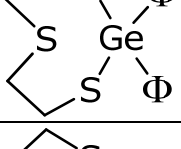
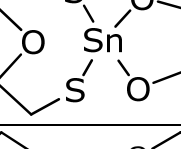
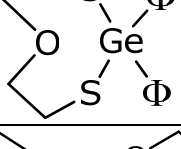
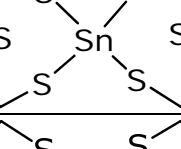
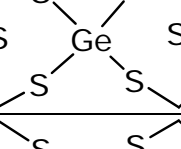
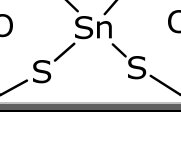
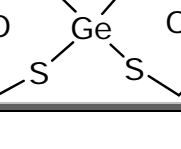
Referencias

1. Moss, G.P., Pure. Appl. Chem., 1999, 71, 531-538.
2. Powell, W.H., Pure. Appl. Chem., 1983, 55, 409-416.
3. a) R. Cea-Olivares, V. García-Montalvo, M. M. Moya-Cabrera, Coord. Chem. Rev.2005, 249, 859; b) Cea-Olivares, R., García-Montalvo, V., Muñoz-Hernández, M.A., Jiménez-Sandoval, O., Main Group Chem. News, 1996, 4, 20.
4. U. Kolb, M. Beuter, M. Dräger, Inorg, Chem., 1994, 33, 4522.
5. M. Dräger, Z. Anorg. Allg. Chem., 1975, 411, 79.
6. U. Kolb, M. Beuter, M. Gerner, M. Dräger, Organometallics, 1994, 13, 4413.
7. K. Jurkschat, J. Schilling, C. Mügge, A. Tzshach, J. Meunier-Piret, M. van Meerssche, M. Gielen, R.Willen, Organometallics, 1988, 7 , 38.
8. M. Beuter, U. Kolb, A. Zickgraf, E. Bräu, M. Bletz, M. Dräger, Polyhedron, 1997, 16, 4005.
9. E. Bräu, A. Zickgraf, M. Dräger, E. Mocellin, M. Maeda, M. Takahashi, M. Takeda, C. Mealli, Polyhedron, 1998, 17 , 2655.
10. L. Pauling 1960; The Nature of the chemical Bond, 3rd ed. Cornell University Press, Ithaca, NY, 239.
11. M. Dräger, J. Organomet. Chem., 1983, 251, 209.
12. N. W. Alcock, Adv. Inorga. Chem. Radiochem., 1972, 15, 1.
13. M. Dräger, Z. Naturforsch., 1985, 40B , 1511.
14. M. Dräger, H. J. Guttmann, J. Organomet. Chem., 1981, 212, 171.
15. M. Dräger, Chem. Ber., 1981, 114, 2055.
16. M. Dräger, Z. Naturforsch., 1981, 36b, 437.
17. M. Dräger, Z. Anorg. Allg. Chem., 1985, 527, 169.
18. a) R. Cea-Olivares, *et al*, trabajo no publicado; b) Lomelí, Viviana. Tesis de Licenciatura. Facultad del Química, UNAM, México D.F., 1994.
19. R. Cea-Olivares, V. García-Montalvo, R. A. Toscano, A. Gómez-Ortíz, R. Ferrari-Zijlstra, P. García y García, A. M. Coterio-Villegas, M. López-Cardoso, Rev. Soc. Quim. Mex.,2000, 44 , 176.

20. P. García y García, *et al*, trabajo no publicado.
21. P. García y García, R. Cruz-Almanza, R. A. Toscano, R. Cea-Olivares, J. Organomet. Chem. 2000, 598, 160.
22. O. Jung, J. H. Jeong, Y.S. Sohn, Organometallics, 1991, 10, 761.
23. R. Cea-Olivares, V. Lomelí, S. Hernández-Ortega, I. Haiduc, Polyhedron, 1995, 14, 747.
24. González, G., S., Guevara, G., A., A. Tesis de Licenciatura. Facultad del Química, UNAM, México D.F., 2002.
25. Z. Jian-Jun, D. Wen-Xin, H. Sheng-Min, X. Sheng-Qing, W. Long-Sheng, W. Xin-Tao, Inorg. Chem. Comm., 2003, 6, 387.
26. R. G. Swisher, R. R. Holmes, Organometallics, 1984, 3, 365.
27. C. Mügge, K. Jurkschat, A. Tzschach, A. Zschunke, J. Organomet. Chem., 1979, 164, 135.
28. M. Dräger, Z Anorg. Allg. Chem., 1976, 423, 53.
29. M. Dräger, L. Ross, Chem. Ber., 1975, 108, 1712.
30. C. Deng-Hai, C. Hung-Cheh, U. Chuen-Her, Inorg.Chim Acta, 1993, 208, 99.
31. S. Gurkova, A. I. Gusev, N. V. Alekseev, T. K. Gar, N. A. Viktorov, Zhur. Struk. Khim., 1990, 31, 158.
32. C. Deng-Hai, C. Hung-Cheh, J. Chinese Chem. Soc., 1993, 40, 373.
33. C. Hung-Cheh, L. Su-Mi, U. Chuen-Her, Acta Cryst., 1992, C48, 993.
34. M. Dräger, N. Kleiner, Z. Anorg. Allg. Chem., 1985, 522, 48.
35. P. García y García, A. M. Cotero-Villegas, M. López-Cardoso, V. García-Montalvo, R. A. Toscano, A. Gómez-Ortíz, R. Ferrari-Zijlstra, R. Cea-Olivares, J. Organomet. Chem., 1999, 587, 215.
36. R. Fiedler, H. Follner, Monatsch. Chem. 1977, 108, 319.
37. H. Follner, Monatsch. Chem. 1972, 103, 1438.
38. J. W. Turley, F. P. Boer, J. Amer. Chem. Soc. 1968, 90, 4026.
39. H. Follner, Monatsch. Chem., 1971, 102, 245.
40. H. Follner, Z. Anorg. Allgem. Chem., 1972, 387, 43.

41. R. Willem, M. Gielen, J. Meunier-Piret, M. van Meerssche, K. Jurkschat, A. Tzshach, J. Organomet. Chem., 1984, 277, 335.
42. U. Kolb, M. Dräger, Spectrochimica Acta, 1997, Part a 53, 517-529.
43. Socrates, George. Infrared and raman characteristic group frequencies, Tables and charts. 3^a. Ed., John Wiley & sons, Ltd., 2001.
44. K. Schenzel., A. Kolbe, A. Sokolovska and P. Reich. Journal of Molecular Structure, 1990, 218, 189-194.
45. H. M Hoffmann, M. Dräger, B. M. Schmidt und N. Kleiner. Spectrochimica Acta, 1986, Vol. 42A, No. 11, pp. 1255-1263.
46. K. Schenzel, A. Kolbe und P. Reich. Monatshefte für Chemie, 1990, 121, 615-623.
47. R. Cea-Olivares, A. Gómez-Ortiz, , V. García.-Montalvo, , R. L. Gaviño-Ramírez, , S. Hernández-Ortega, Inorg. Chem., 2000, 39, 2284-2288.
48. Jolly, W.L. The synthesis and characterization of inorganic compounds., Prentice-Hall, USA, 1970, p.p. 114-121.
49. Pretsch, E., P. Bühlmann & C. Affolter. Structure determination of organic compounds, Tables of spectral data. Springer-Verlag New York, Germany, 2000.
50. Cabrera Nava Ma. Del Coral L. Tesis de Licenciatura. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. *Puebla, Pue.*, 1999.
51. H. C. Clark, V. K. Jain, R. C. Mehrotra, B. P. Singh, G. Srivastava, T. Birchall., J. Organomet. Chem., 1985, 279, 385.
52. G. Engel, K. Futterer, G. Mattern. Z. kristallorg., 1992, 199 , 113.
53. R. M. Harker, M. F. Mahon, K. C. Molloy, Main Group Met. Chem., 1996, 19, 29.
54. N. Seth, V. D. Gupta, G. Linti, H. Noth, Chem. Ber., 1991, 124, 83.

Índice de Compuestos

Compuesto	Clave	Compuesto	Clave
	(1)		(9)
	(2)		(10)
	(3)		(11)
	(4)		(12)
	(5)		(13)
	(6)		(14)
	(7)		(15)
	(8)		(16)
	(17)		(19)
	(18)		(20)

Índice de figuras

Figura 1. Estructura general de espirocíclicos (der.) y metalocanos (izq.) estudiados	9
Figura 2. Metalocanos del grupo 14	11
Figura 3. Conformación de metalocanos	17
Figura 4. Reacción de síntesis de precursores de estaño	22
Figura 5. Reacción de síntesis de espiroestanocanos	23
Figura 6. Reacción de síntesis de (7)	27
Figura 7. Reacción de síntesis de precursores de germanio	28
Figura 8. Reacción de síntesis de germocanos	29
Figura 9. Reacción de síntesis de difenilgermocanos	31
Figura 10. Estructuras de calcogenuros de estaño	57
Figura 11. Proyección ORTEP de la estructura molecular del compuesto bis(1,9-Dioxa-4,6,12-tritia-5-estana-espiro[4.7]dodecano)	59
Figura.12. Coordinación y geometría de bis(1,9-Dioxa-4,6,12-tritia-5-estana-espiro[4.7]dodecano)	62
Figura 13. Proyección de la estructura molecular del compuesto 5-germaespiro-1,9-dioxa-4,6,12-tritia-[4,7]dodecano (14)	63
Figura 14. Monómero de bis(1,9-Dioxa-4,6,12-tritia-5-estanaespiro[4.7]dodecano)	63
Figura 15. Proyección de interacciones intermoleculares en la red cristalina para bis (1,9-Dioxa-4,6,12-tritia-5-estana-espiro[4.7]dodecano)	64

Índice de tablas

Tabla 1. Parámetros Estructurales de los compuestos del grupo 14 estudiados hasta ahora $X(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Y})_2\text{MYY}'$ (M=Ge, Sn, Pb)	13
Tabla 2. Resultados generales de compuestos de estaño	34
Tabla 3. Resultados generales de compuestos de germanio	35
Tabla 4. Espectroscopia de masas de compuestos de estaño	36
Tabla 5a. Espectroscopia IR de metalociclos de estaño	39
Tabla 5b. Espectroscopia IR de metalociclos de estaño	40
Tabla 6a. Espectroscopia Raman de precursores y biciclos simétricos de estaño	42
Tabla 6b. Espectroscopia Raman de precursores y biciclos simétricos de estaño	43
Tabla 7a. Espectroscopia Raman de estanocanos	44
Tabla 7b. Espectroscopia Raman de estanocanos	46
Tabla 8a. Espectroscopia Raman de precursores y biciclos simétricos de germanio	47
Tabla 8b. Espectroscopia Raman de precursores y biciclos simétricos de germanio.	48
Tabla 9a. Espectroscopia Raman de germocanos	49
Tabla 9b. Espectroscopia Raman de germocanos	50
Tabla 10. Desplazamientos químicos de RMN en estanocanos	52
Tabla 11. Desplazamientos químicos de RMN en difenilgermocanos	54
Tabla 12. Resultados de análisis elemental de estanocanos	56
Tabla 13. Parámetros estructurales del compuesto bis(1,9-Dioxa-4,6,12-tritia-5-estana-espiro[4.7]dodecano)	60
Tabla 14. Longitud de enlace y ángulos para bis(1,9-Dioxa-4,6,12-tritia-5-estana-espiro[4.7]dodecano)	61
Tabla 15. Principales parámetros estructurales de estanocanos	65
Tabla 16. Principales parámetros estructurales de germocanos	66