

**UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA**

**Facultad de Ciencias y Humanidades  
Departamento de Fisicoquímica**

**DILUCIDACIÓN ESTRUCTURAL DE COMPLEJOS DE  
OXA Y TIO-ESTIBO, ESTANO Y ARSOCANOS  
UTILIZANDO ESPECTROSCOPIAS INFRARROJO Y  
RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR Y  
CRISTALOGRAFÍA RX DE MONOCRISTALES.**

**Gustavo Luis Santiso Quiñones**

**BIBLIOTECA  
DE LA  
UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA**

**Guatemala, 1997**

**UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA**

**Facultad de Ciencias y Humanidades  
Departamento de Fisicoquímica**

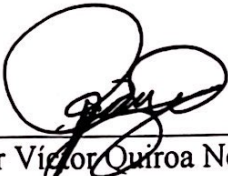
**DILUCIDACIÓN ESTRUCTURAL DE COMPLEJOS DE  
OXA Y TIO-ESTIBO, ESTANO Y ARSOCANOS  
UTILIZANDO ESPECTROSCOPIAS INFRARROJO Y  
RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR Y  
CRISTALOGRAFÍA RX DE MONOCRISTALES.**

**Gustavo Luis Santiso Quiñones**


**Trabajo de graduación presentado  
para optar al grado académico de  
Licenciado en Fisicoquímica**


**Guatemala, 1997**

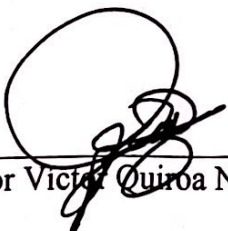
Vo. Bo.:

(f)   
\_\_\_\_\_  
Doctor Víctor Quiroa Noriega  
Asesor

Tribunal:

(f)   
\_\_\_\_\_  
Doctor Raymundo Cea Olivares  
(UNAM)

(f)   
\_\_\_\_\_  
Doctor César A. Estrada Mendizabal

(f)   
\_\_\_\_\_  
Doctor Víctor Quiroa Noriega

Fecha de aprobación: 24 de octubre de 1997.

## AGRADECIMIENTOS

A Dios, por darme el don de la vida y el privilegio de poder alcanzar mi meta.

A mis padres y hermanos, por apoyarme en todo momento y saber todo, en las decisiones que tomé para mi vida profesional.

A mi novia, Ana Regina Flores, por amarme y esperarme todo el tiempo que pasé en el extranjero, realizando este trabajo de investigación.

Un agradecimiento muy especial, al Dr. Raymundo Ceballos Olivares, Investigador titular en el área de Química Inorgánica, del Instituto de Química de la UNAM. Gracias por todo el apoyo, tiempo, reactivos, materiales y equipo, y por darme la oportunidad de realizar este trabajo de investigación bajo su dirección y supervisión.

A mis dos asesores, Dr. José Alvarado (asesor experimental) y Dr. Víctor Quiroz (asesor de tesis) por todo el tiempo y apoyo brindado para la realización exitosa de dicho trabajo.

Por último, a todas aquellas personas que me ayudaron en México, tanto en el laboratorio, como en mi estancia allí. A todos los que hicieron posible de alguna u otra manera la realización de mi trabajo de graduación.

### **Dedicatoria**

A Dios  
A mis padres y hermana  
A mi novia

Hidalgo 413 (Veracruz de la Sierra)

## AGRADECIMIENTOS

A Dios, por darme el don de la vida y el privilegio de poder alcanzar mis metas.

A mis padres y hermana, por apoyarme en todo momento y, sobre todo, en las decisiones que tomé para mi vida profesional.

A mi novia, Ana Regina Flores, por amarme y esperarme todo el tiempo que pasé en el extranjero realizando este trabajo de investigación.

Un agradecimiento muy especial, al Dr. Raymundo Cea Olivares. Investigador titular en el área de Química Inorgánica, del Instituto de Química de la UNAM. Gracias por todo el apoyo, tiempo, reactivos, materiales y equipo, y por darme la oportunidad de realizar este trabajo de investigación bajo su dirección y supervisión.

A mis dos asesores, Dr. José Alvarado (asesor experimental) y Dr. Víctor Quiroa (asesor de tesis) por todo el tiempo y apoyo brindado para la realización exitosa de dicho trabajo.

Por último, a todas aquellas personas que me ayudaron en México, tanto en el laboratorio, como en mi estadía allá. A todos los que hicieron posible de alguna u otra manera la realización de mi trabajo de graduación.

Filipenses 4:13 (Versículo de la Biblia)

## CONTENIDO

	Página
I. INTRODUCCIÓN	1
II. DITIOCARBAMATOS	4
A. Modos de Coordinación	4
B. Aspectos de Espectroscopía Infrarrojo	8
III. HETEROCICLOS DE OCHO MIEMBROS	12
A. Aspectos generales	12
B. Nomenclatura	14
C. Conformación de los metalocanos	17
D. Geometría de los metalocanos	22
IV. ESPECTROSCOPIAS IR y RMN	27
A. IR de los complejos	28
B. Resonancia Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ , $^{119}\text{Sn}$	29
V. CRISTALOGRAFÍA Rx	34
A. Geometría de los complejos	34
B. Conformación de los complejos	41
VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	45



Cuadro Página

II.5. Ángulos torsión y  $\phi$  31

V.1. Estructuras cristalinas ( $\Delta$ ) y radios de van der Waals ( $\Delta$ ) 28

**Figura** **Página**

II.1. Ditiocarbamato. 5

II.2. Tipos de interacciones para los ditiocarbamatos. 5

II.3. Estructuras de los ditiocarbamatos. 8

III.1. Heterociclos a rálogos al Ciclohexano. 14

III.2. Heterociclos de interés. 17

III.3. Posibles conformaciones para heterociclos de 8 miembros. 19

III.4. Ángulos de Torsión. 20

III.5. Nomenclatura conformacional. 21

IV.1. Numeración de hidrógenos y carbonos para RMN. 30

V.1. Estructuras cristalinas de los compuestos estudiados. 39

**Cuadro** **Página**

II.1. Patrones de coordinación para un ditiocarbamato. 7

III.1. Heteroátomos y prefijos. 15

III.2. Sufijos para los diferentes tamaños de anillos. 15

III.3. Nomenclatura Conformacional. 21

III.4. Geometrías Ideales. 24

<b>Cuadro</b>	<b>Página</b>
III.5. Ángulos axiales y ecuatoriales para varias geometrías.	24
III.6. Radios covalentes ( $\text{Å}$ ) y radios de van der Waals ( $\text{Å}$ ).	26
IV.1. Compuestos estudiados, nomenclatura e identificación.	27
IV.2. Frecuencias de vibración IR para los complejos estudiados.	28
IV.3. Desplazamientos químicos ( $\delta$ ) y multiplicidad para las señales RMN de los complejos estudiados.	30
V.1. Sumatoria de radios covalentes y de van der Waals y distancia de enlace.	34
V.2. Distancias interatómicas ( $\text{Å}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ) para $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{Dtc}$ (4).	35
V.3. Distancias interatómicas ( $\text{Å}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ) para $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{SbDtc}$ (6).	35
V.4. Distancias interatómicas ( $\text{Å}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ) para $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}(\text{n-Bu})\text{Dtc}$ (5).	36
V.5. Distancias interatómicas ( $\text{Å}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ) para $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{AsDtc}$ (7).	36
V.6. Distancias interatómicas ( $\text{Å}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ) para $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}(\text{n-Bu})\text{Dtc}$ (8).	37
V.7. Distancias interatómicas ( $\text{Å}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ) para $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{AsDtc}$ (9a).	37
V.8. Distancias interatómicas ( $\text{Å}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ) para $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{AsDtc}$ (9b).	38
V.9. Interacción transanular (M---X) y exocíclica (M---S).	41
V.10. Ángulos de Torsión para conformaciones silla-silla y bote-bote.	42

<b>Cuadro</b>	<b>Página</b>
V.11. Ángulos de Torsión ( $\Psi$ ) ( $^{\circ}$ ) y conformación para los compuestos Sb.	43
V.12. Ángulos de Torsión ( $\Psi$ ) ( $^{\circ}$ ) y conformación para los compuestos Sn.	43
V.13. Ángulos de Torsión ( $\Psi$ ) ( $^{\circ}$ ) y conformación para los compuestos As.	44

## I. INTRODUCCIÓN

Los complejos son importantes en el funcionamiento de sistemas biológicos y las propiedades de dichos compuestos se rigen en gran parte por el metal de coordinación involucrado.

Para poder entender mejor el funcionamiento de éstos complejos, es necesario conocer el comportamiento del metal de coordinación en diferentes entornos químicos.

Este trabajo de investigación, pretende dar un mayor conocimiento del comportamiento de ciertos metales como: arsénico, antimonio y estaño, involucrados en heterociclos de 8 miembros (metalocanos).

Los metalocanos estudiados son del siguiente tipo:  $X(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{MYY}'$ , en donde X puede ser un átomo de oxígeno o azufre y M es el metal. Para Y se utilizó un ligando ditiolato, que en este caso es un ditiocarbamato ( $\text{S}(\text{S})\text{CNR}_2$ ), y  $\text{Y}' = \text{Cl}$  o n-Bu en el caso de estaño.

Ocho fueron los complejos que se analizaron por medio de espectroscopías IR y RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{119}\text{Sn}$ . Además, en algunos compuestos se obtuvo una cristalografía Rx.

Entre los aspectos estudiados, se encuentran: a) la interacción exocíclica con el azufre del ditiocarbamato; b) la interacción transanular entre el metal y el átomo X; c) el patrón de coordinación adoptado por el ditiocarbamato; d) la geometría que

presenta el átomo de coordinación y e) la conformación adoptada por el heterociclo de 8 miembros.

En general, para estos complejos de metalocano-ditiocarbamato, existe una mayor interacción transanular y menor interacción exocíclica para los compuestos que poseen  $X = O$  que para los que poseen azufre.

La interacción exocíclica, así como la interacción transanular poseen el siguiente orden decreciente:  $Sn > Sb > As$ , y los compuestos con mayor interacción exocíclica ( $X = S$ ) presentan mayor carácter de bidentados con respecto al ligando que los que poseen menor interacción.

Para los compuestos con  $X = S$ , el orden decreciente para el comportamiento bidentado del ligando es:  $Sn > Sb > As$ .

Sólo un complejo de estaño posee un carácter de isobidentado. Los dos complejos de arsénico son monodentados, mientras que el resto de compuestos son anisobidentados.

Dos compuestos de estaño presentan una geometría tetraédrica con sombrero, mientras que otros dos y los compuestos de arsénico y antimonio, presentan una geometría muy similar a la de una bipirámide trigonal.

En ningún compuesto se observó una conformación como bote-bote o silla-silla, pero sí conformaciones como bote-monoplanar y silla-monoplanar para el caso de un estanocano y arsocano respectivamente. Para el resto de complejos, las conformaciones adoptadas fueron bote-silla.

El compuesto que presentó una mayor interacción exocíclica, fue el que adoptó una conformación de bote-monoplanar, mientras que el compuesto con la menor interacción exocíclica posee una conformación de silla-monoplanar.

#### A. Medida de coordinación:

Los compuestos con una interacción exocíclica intermedia entre los dos compuestos con las conformaciones monoplanares, presentan una conformación de bote-silla como en la Figura II.1, en donde R y R' pueden ser grupos iguales, como a

cierto:

Los diencarbonilos pueden formar complejos con metales, y dependiendo de las distancias interatómicas entre estos, así será el tipo de interacción metal-aredo. Hay tres tipos de interacción (Figura II.2):

- Interacción de enlaces:* ésta se da entre los núcleos ( $M^{+}$  y  $\pi$ ) cuando la distancia interatómica corresponde a la suma de radios covalentes de cada átomo.
- Interacción de van der Waals o enlaces secundarios:* ésta se da cuando la distancia interatómica  $M \cdots S$  es más grande que la establecida para el enlace covalente  $M \cdots S$ , pero significativamente menor que la suma de radios de van der Waals de los átomos metal y aredo.
- Interacción no enlazante o de coordinación:* no hay interacción cuando la distancia interatómica  $M \cdots S$  es igual o mayor que la suma de radios de van der Waals de los respectivos átomos (1).

## II. DITIOCARBAMATOS

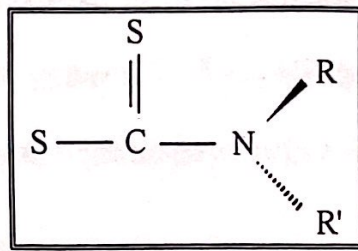
### A. Modos de coordinación:

Los ditiocarbamatos (dtc) son un tipo de ditioácidos, los cuales poseen una estructura como en la Figura II.1, en donde R y R' pueden ser grupos alquilo, arilo o éteres (1).

Los ditiocarbamatos pueden formar complejos con metales, y dependiendo de las distancias interatómicas entre éstos, así será el tipo de interacción metal--azufre. Hay tres tipos de interacción (Figura II.2.):

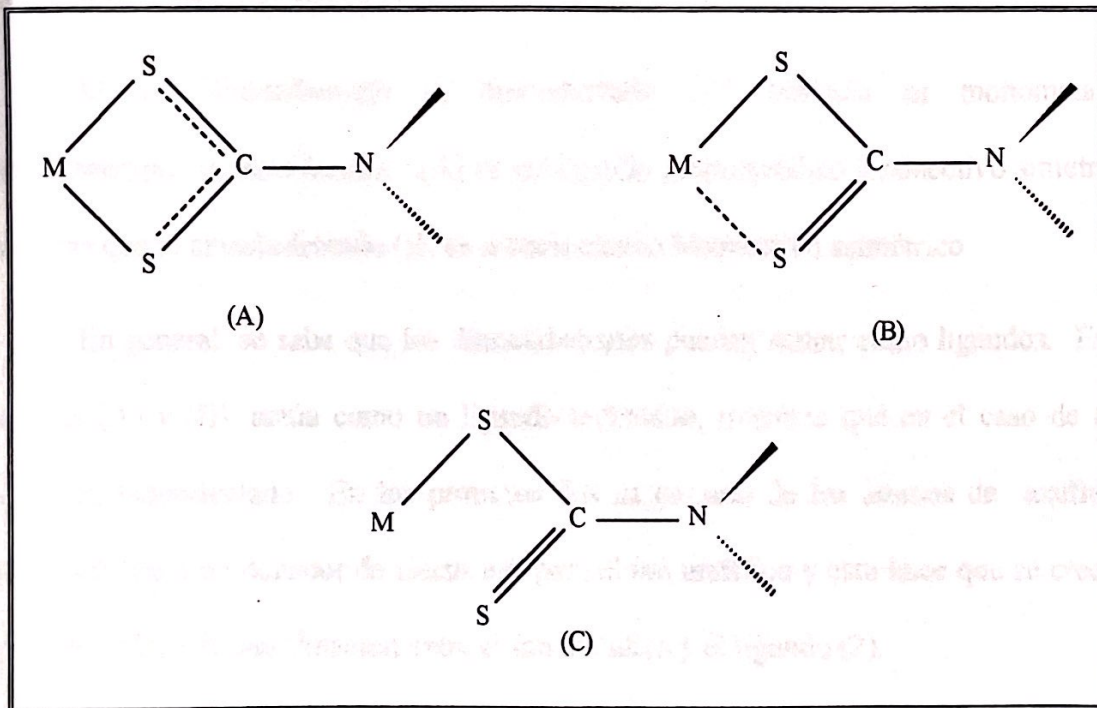
- A) *Interacción de enlace*: ésta se da entre los núcleos ( $M-S$ ) cuando la distancia interatómica corresponde a la suma de radios covalentes de cada átomo.
- B) *Interacción de semienlace o enlace secundario*: ésta se da cuando la distancia interatómica  $M\cdots S$  es más grande que la establecida para el enlace covalente  $M-S$ , pero significativamente menor que la suma de radios de van der Waals de los átomos metal y azufre.
- C) *Interacción no enlazante o sin interacción*: no hay interacción cuando la distancia interatómica  $M\cdots S$  es igual o mayor que la suma de radios de van der Waals de los respectivos átomos (1).

**.FIGURA II.1.**  
**Ditiocarbamato**



(1).

**FIGURA II.2.**  
**Tipos de interacciones para los ditiocarbamatos**



(1).

Un ditiocarbamato puede actuar como bidentado simétrico o **isobidentado** (A), bidentado asimétrico o **anisobidentado** (B) y monodentado (C). En los tres casos, un azufre se encuentra enlazado covalentemente al metal y el segundo puede estar de

acuerdo a una de las tres siguientes posibilidades: en (C) el segundo azufre exhibe una interacción no enlazante con el metal; en (A) el segundo enlace metal-azufre es también covalente y por lo tanto los dos enlaces  $M-S$  son idénticos; en (B) el segundo átomo de azufre se encuentra semienlazado o formando un enlace secundario con el metal (1).

En los tres casos mencionados con anterioridad, el ligando está unido a un sólo átomo metálico, por lo que se llama monometálico. En el caso en el que posee un enlace metal-azufre es monoconectivo, si posee dos enlaces o semienlaces metal-azufre es biconectivo, y tres, triconectivo (1).

Si un ditiocarbamato es monodentado (C), también es monometálico monoconectivo, el isobidentado (A) es un ligando monometálico biconectivo simétrico, mientras que el anisobidentado (B) es monometálico biconectivo asimétrico.

En general, se sabe que los ditiocarbamatos pueden actuar como ligandos. En el caso de (A) y (B), actúa como un ligando bidentado, mientras que en el caso de (C), como un monodentado. En los primeros dos casos, uno de los átomos de azufre se comporta como un donador de electrones para el ion metálico y esto hace que se cree un segundo enlace de coordinación entre el ion metálico y el ligando (2).

En la literatura (2, 3, 4, 5), la mayoría de los ditiocarbamatos se comportan como ligandos bidentados en presencia de metales (el caso monodentado no queda excluido), y esto les da la capacidad de establecer una interacción secundaria, además del enlace principal, con el átomo central de coordinación (6).

Figure II.2

En el Cuadro II.1. se muestran los distintos patrones de coordinación para un ligando ditiocarbamato y un metal.

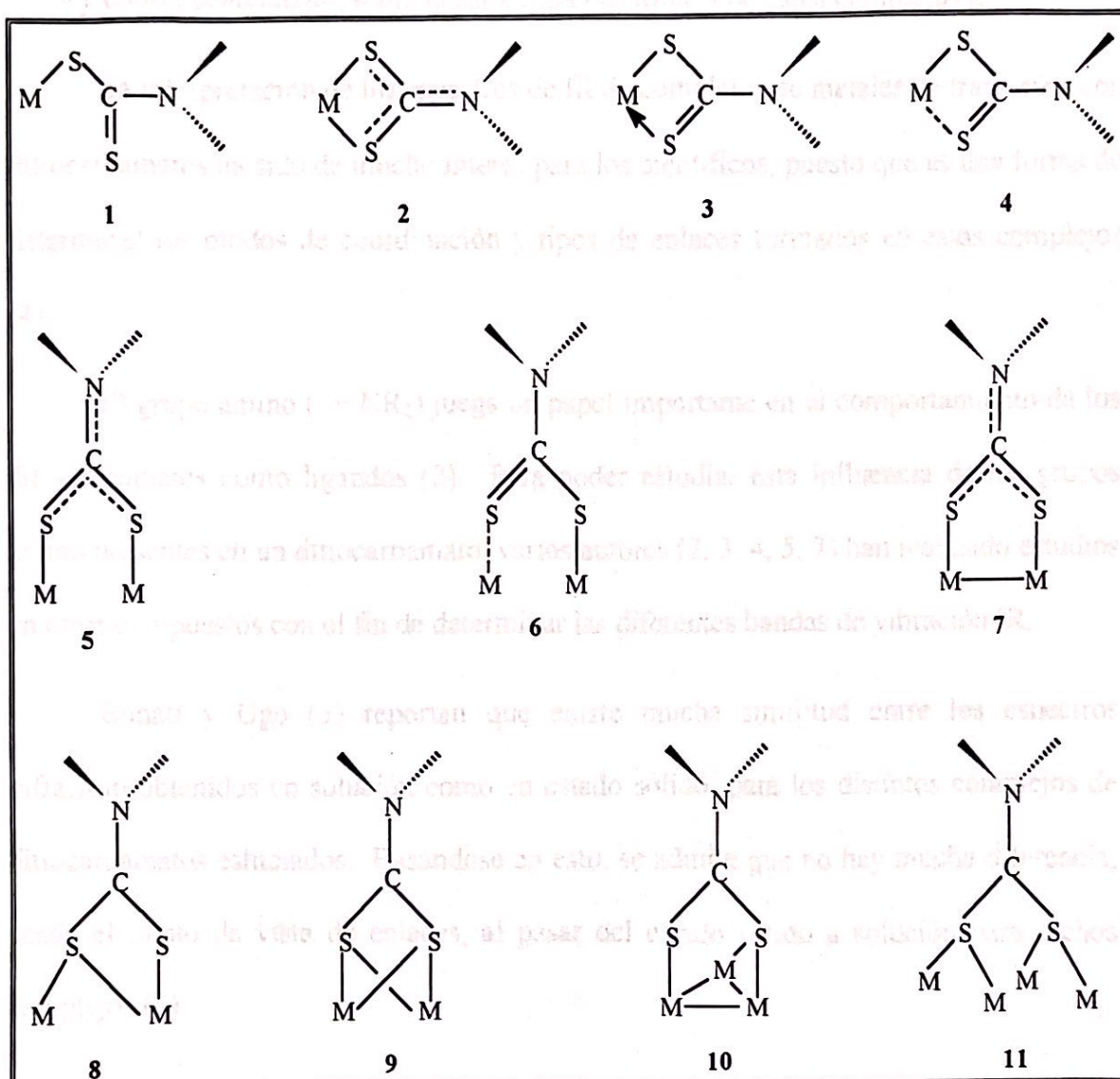
**Cuadro II.1.**  
**Patrones de coordinación para un ditiocarbamato.**

DESCRIPCIÓN	Estructura Ilustrada en Figura II.3.
Monometálico monoconectivo (monodentado)	1
Monometálico Biconectivo	
(A) isobidentado (simétrico)	2
(B) anisobidentado (asimétrico)	3 y 4
Bimetálico Biconectivo	
(A) Puente abierto (sin enlace metal-metal)	
(a) Simétrico	5
(b) Asimétrico	6
(B) Puente cerrado (formando anillo) (con enlace metal-metal)	7
Bimetálico triconectivo (bifurcado)	8
Bimetálico tetraconectivo (doblemente bifurcado)	9
Trimetálico triconectivo	10
Tetrametálico tetraconectivo	11

(1).

**Figura II.3.**

**Figura II.3.**  
**Estructuras de los ditiocarbamatos.**



(1).

### B. Aspectos de espectroscopía infrarrojo:

Manoussakis y Tsipis (2), reportan que muchos complejos formados por elementos del grupo V y un ditiocarbamato, han sido estudiados, pero muy poco es lo que

se sabe con respecto a la influencia de grupos amino de éstos sobre los enlaces C—N y C—S y consecuentemente, sobre la estructura electrónica de éstos complejos (2).

La interpretación de los espectros de IR de complejos de metales de transición con ditiocarbamatos ha sido de mucho interés para los científicos, puesto que es una forma de determinar los modos de coordinación y tipos de enlaces formados en estos complejos (4).

El grupo amino ( $-NR_2$ ) juega un papel importante en el comportamiento de los ditiocarbamatos como ligandos (2). Para poder estudiar esta influencia de los grupos amino presentes en un ditiocarbamato, varios autores (2, 3, 4, 5, 7) han realizado estudios en estos compuestos con el fin de determinar las diferentes bandas de vibración IR.

Bonati y Ugo (3) reportan que existe mucha similitud entre los espectros infrarrojo obtenidos en solución como en estado sólido, para los distintos complejos de ditiocarbamatos estudiados. Basándose en esto, se admite que no hay mucha diferencia, desde el punto de vista de enlaces, al pasar del estado sólido a solución para dichos complejos (3).

También estos autores justifican que la banda de vibración IR encontrada alrededor de los  $1500\text{ cm}^{-1}$ , también llamada banda "thiouriede", ha sido encontrada en muchos quelatos de ditiocarbamato y justifican que esta banda se debe a la vibración C—N que posee carácter tanto de enlace sencillo, como de doble y que es mejor representado como  $C=N$  (3).

En estudios posteriores al de Bonati y Ugo, se reporta que la vibración de la banda "thiouriede" puede aparecer entre los  $1400-1500\text{ cm}^{-1}$  (2; 4) y que esta frecuencia de vibración, corresponde al estiramiento  $\text{C}=\text{N}$ . Fabretti y colaboradores (5) justifican que esta frecuencia de vibración se debe a que los sustituyentes en el átomo de nitrógeno son donadores electrónicos, por lo que hay un desplazamiento de la densidad electrónica hacia los átomos de azufre, dándole así mayor carácter de doble enlace al enlace  $\text{C}-\text{N}$  (5).

Estos autores, también mencionan que el corrimiento de dicha vibración hacia frecuencias más altas, depende de la naturaleza del metal involucrado en el quelato y reportan que el orden de mayor a menor frecuencia para esta banda, es el siguiente:  $\text{Sn} > \text{Pb}$  y  $\text{As} > \text{Sb} > \text{Bi}$  (5).

La banda "thiouriede" es de gran importancia en los complejos de ditiocarbamatos, ya que la presencia de ésta, es indicativa de una coordinación con mayor carácter bidentado que monodentado.

Otras bandas de gran interés en éstos quelatos son las siguientes: la banda alrededor de los  $1000\text{ cm}^{-1}$  asignada al estiramiento  $\text{C}=\text{S}$  (2; 3). Esta misma banda, es reportada por Brown y colaboradores (4) entre  $950-1050\text{ cm}^{-1}$ . La otra región de interés es entre  $350-400\text{ cm}^{-1}$ , asociada a la vibración de  $\text{M}-\text{S}$  (4).

Manoussakis y Tsipis (2) justifican que un aumento en el carácter de doble enlace para  $\text{C}=\text{N}$  está asociado con una disminución en el carácter de doble enlace de  $\text{C}=\text{S}$  (2). Comparando la frecuencia de vibración de esta banda, para distintos complejos con el

mismo ditiocarbamato, se puede saber cuál posee mayor carácter de isobidentado o anisobidentado. La ausencia de bandas características entre 970-980, 1060-1065 y 1260-1265  $\text{cm}^{-1}$  sugiere que la probabilidad de que exista un ligando ditiocarbamato monodentado es muy baja (2).

Bonati y Ugo (3) indican que la aparición de dos bandas entre 950-1050  $\text{cm}^{-1}$  es indicativa de un ligando monodentado. Sin embargo, Brown y colaboradores (4) sustentan que esto es aplicable solamente cuando se compara el mismo ditiocarbamato, y debe observarse una diferencia de 20  $\text{cm}^{-1}$  o más en ambas bandas, para considerarlo como monodentado, pero si esta diferencia es menor, se trata de un ligando anisobidentado (4).

Un gran número de los compuestos heterocíclicos, obtenidos naturalmente por síntesis, poseen propiedades valiosas como agentes quimioterapéuticos, fármacos, compuestos dietéticos, etc. (9).

Los heteroátomos de mayor importancia, son el nitrógeno, oxígeno y azufre (8, 9), sin embargo, en los últimos años, los compuestos heterocíclicos que poseen átomos menos comunes, han sido tema de investigación (9).

En general, cualquier átomo que pueda formar enlaces covalentes es capaz de formar compuestos heterocíclicos. Con algunas excepciones, mercurio y yodo, todos los compuestos heterocíclicos que se conocen, involucran átomos del grupo IVA, Va o VIA de la tabla periódica (7).

### III. HETEROCICLOS DE OCHO MIEMBROS

#### A. Aspectos generales:

Los compuestos heterocíclicos, son sustancias orgánicas cíclicas que contienen en el anillo, por lo menos un átomo diferente de carbono (8). Acheson, 1976, los define como compuestos que poseen una estructura cíclica, con por lo menos, dos átomos diferentes en el anillo (9).

Aproximadamente, un tercio de los compuestos orgánicos conocidos, caen en esta categoría. Muchos alcaloides, vitaminas, antibióticos y medicinas sintéticas, son heterociclos, así como también lo son muchas sustancias que están íntimamente relacionadas con los procesos biológicos (8), como los azúcares y sus derivados, vitamina C y los miembros del grupo de la vitamina B (9).

Un gran número de los compuestos heterocíclicos, obtenidos únicamente por síntesis, poseen propiedades valiosas como agentes quimioterapéuticos, fármacos, compuestos dietéticos, etc. (9).

Los heteroátomos de mayor importancia, son el nitrógeno, oxígeno y azufre (8, 9), sin embargo, en los últimos años, los compuestos heterocíclicos que poseen átomos menos comunes, han sido tema de investigación (9).

En general, cualquier átomo que pueda formar enlaces covalentes es capaz de formar compuestos heterocíclicos. Con algunas excepciones, mercurio y yodo, todos los compuestos heterocíclicos que se conocen, involucran elementos del grupo IVa, Va o VIa de la tabla periódica (8).

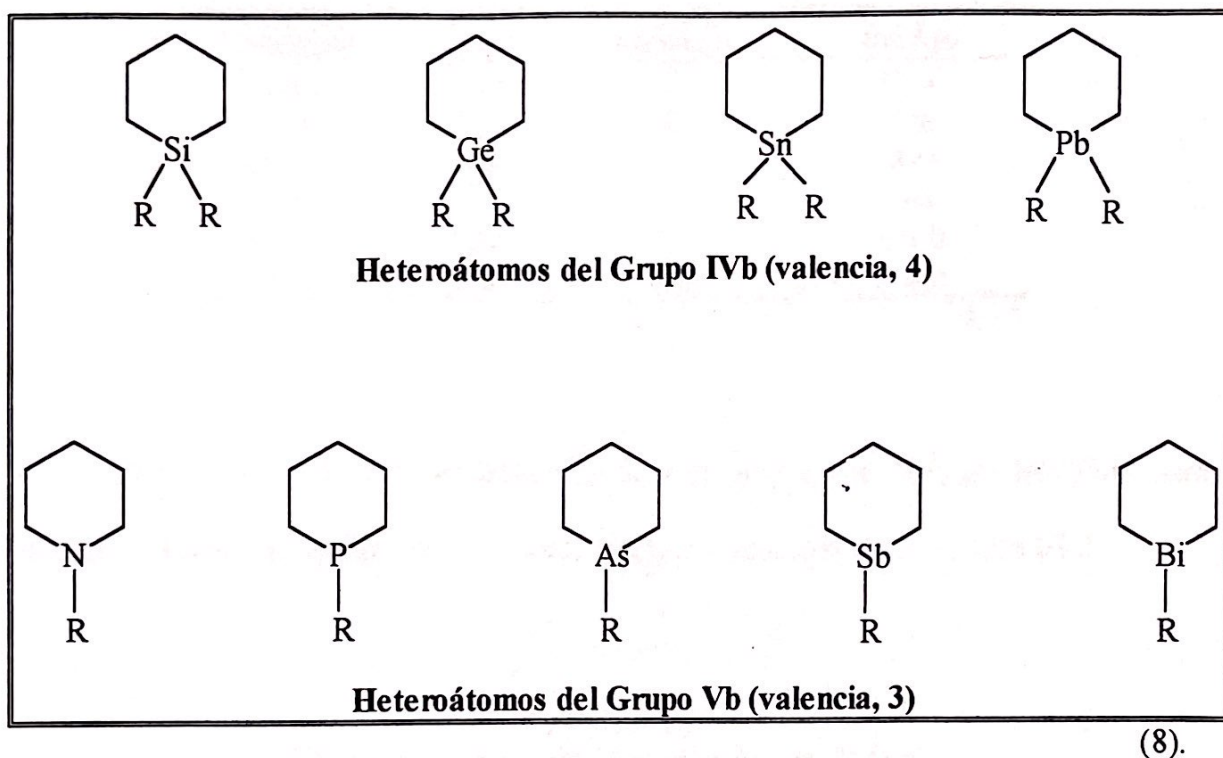
El carbono es el primer miembro del grupo IV de la tabla periódica. Los cuatro electrones de valencia, tienen la configuración  $2s^2, 2p^2$  en su estado basal, pero en la mayoría de los compuestos que forma, es tetravalente y utiliza cuatro orbitales híbridos equivalentes  $sp^3$  dirigidos a las esquinas de un tetraedro. Los miembros más pesados de este grupo, silicio, germanio, estaño y plomo, poseen una configuración basal análoga y también son capaces de formar orbitales híbridos  $sp^3$  (8).

Por lo tanto, es razonable pensar que todos estos elementos, podrían ser capaces de reemplazar al carbono en un sistema cíclico saturado. Se sabe que todos los miembros de este grupo, son capaces de formar compuestos heterocíclicos análogos al Ciclohexano (Figura III.1.) (8).

A diferencia de los elementos del grupo IVa, que poseen cuatro electrones de valencia, los elementos del grupo Va poseen cinco electrones. El primer miembro del grupo, es el nitrógeno, el cual posee una configuración electrónica de valencia  $2s^2, 2p^3$  en su estado basal. Los miembros más pesados de este grupo, como el fósforo, arsénico, antimonio y bismuto, poseen configuraciones electrónicas similares (8).

Estos últimos elementos, poseen una valencia usual de tres. Por lo tanto, dos electrones (par libre de electrones) no se ven involucrados en la formación de enlaces. Estos elementos, también son capaces de formar compuestos análogos al Ciclohexano (Figura III.1.) (8).

**Figura III.1.**  
**Heterociclos análogos al Ciclohexano**



### B. Nomenclatura:

Debido a la gran variedad de ciclos existentes (3 o más miembros, saturados o parcialmente saturados, uno o más heteroátomos similares o diferentes) es necesario tener una nomenclatura que pueda representar dichos compuestos sin ambigüedades (9).

Con todas estas posibilidades, la UIQPA recomendó un sistema simple de prefijos para poder nombrar dichos compuestos (8), conocida como la nomenclatura de sustitución, en donde se considera que un heterociclo resulta del reemplazo de átomos de carbono por otros elementos (10). En el Cuadro III.1 se muestran los prefijos de interés para este trabajo.

**Cuadro III.1.**  
**Heteroátomos y prefijos.**

Elemento	Grupo	Valencia	Prefijo
Oxígeno	VIIa	2	Oxa
Azufre	VIIa	2	Tio
Nitrógeno	Va	3	Aza
Arsénico	Va	3	Ars
Antimonio	Va	3	Estib
Estaño	IVa	2	Estan

(8,10).

El sistema de Hantzsch-Widman (10) se basa en el uso de sufijos específicos para indicar el tamaño del anillo (10, 11). Estos sufijos se muestran en el Cuadro III.2.

**Cuadro III.2.**  
**Sufijos para los diferentes tamaños de anillos.**

Número de miembros en el anillo	Anillos que no contienen nitrógeno	
	Insaturados	Saturados
3	-ireno	-irano
4	-eto	-etano
5	-olo	-olano
6	-ino	-ano
7	-epino	-epano
8	-ocino	-ocano
9	-onino	-onano
10	-ecino	-ecano

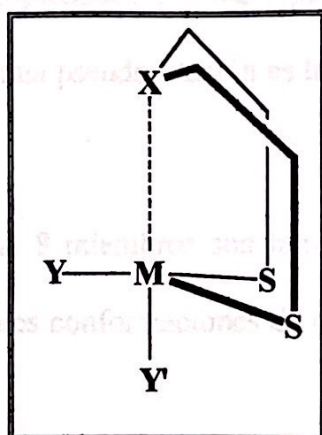
(8).

Por tanto, para poder nombrar los compuestos de interés para este trabajo, se usará una combinación de los dos sistemas descritos con anterioridad, además de las siguientes reglas:

- a) Para numerar los átomos de un anillo heterocíclico simple, se empieza a numerar a partir del heteroátomo, el cual es el número 1. A los sustituyentes se les asigna el número más bajo posible y se ordenan en orden alfabético (9).
- b) Si el sistema contiene 2 heteroátomos del mismo tipo, se utilizan los prefijos "di", "tri", etc., antes del prefijo del Cuadro III.1, dependiendo de la cantidad de heteroátomos presentes (8).
- c) Si el heterociclo contiene diferentes heteroátomos, el orden de preferencia para la posición 1 es oxígeno, azufre y nitrógeno (8, 9).

Por tanto, un heterociclo con una estructura como en la Figura III.2, es nombrado de la siguiente manera: Si  $X = O$ : 5, 5-YY'-1-oxa-4, 6-ditia-5metalocano; si  $X = S$ : 2, 2-YY'-1,3,6 -tritia-2metalocano.

**Figura III.2.**  
**Heterociclos de interés.**



### C. Conformaciones de los metalocenos.

Las moléculas que contienen anillos con más de 7 miembros, se estudian hasta 1920, en donde son aisladas de productos naturales o sintetizadas. Antes de esta época, se pensaba que los anillos pequeños o grandes no existían, debido a que se suponía que poseían mucha fuerza de tensión (12).

Más adelante, se pudieron comprender los factores involucrados en generar estas tensiones en los "anillos medianos" y de allí que éstos se han venido estudiando (12).

Algunos términos como "anillos medianos", "conformación" y pseudorotación" serán definidos para poder tener un mejor conocimiento acerca de dichos ciclos.

Un "anillo mediano", es aquel que puede contener entre 8 y 11 ó 12 miembros (12). La palabra "conformación" o "forma" de una molécula, se utiliza para representar la geometría de ésta. Una molécula puede tener distintas conformaciones, dependiendo

de la temperatura o el estado en el que se encuentre. Estas pueden ser tan diferentes entre sí, que hasta pueden poseer propiedades distintas, por lo que se tendrían "isómeros conformacionales". Por último, una pseudorotación es la interconversión entre una y otra conformación (12).

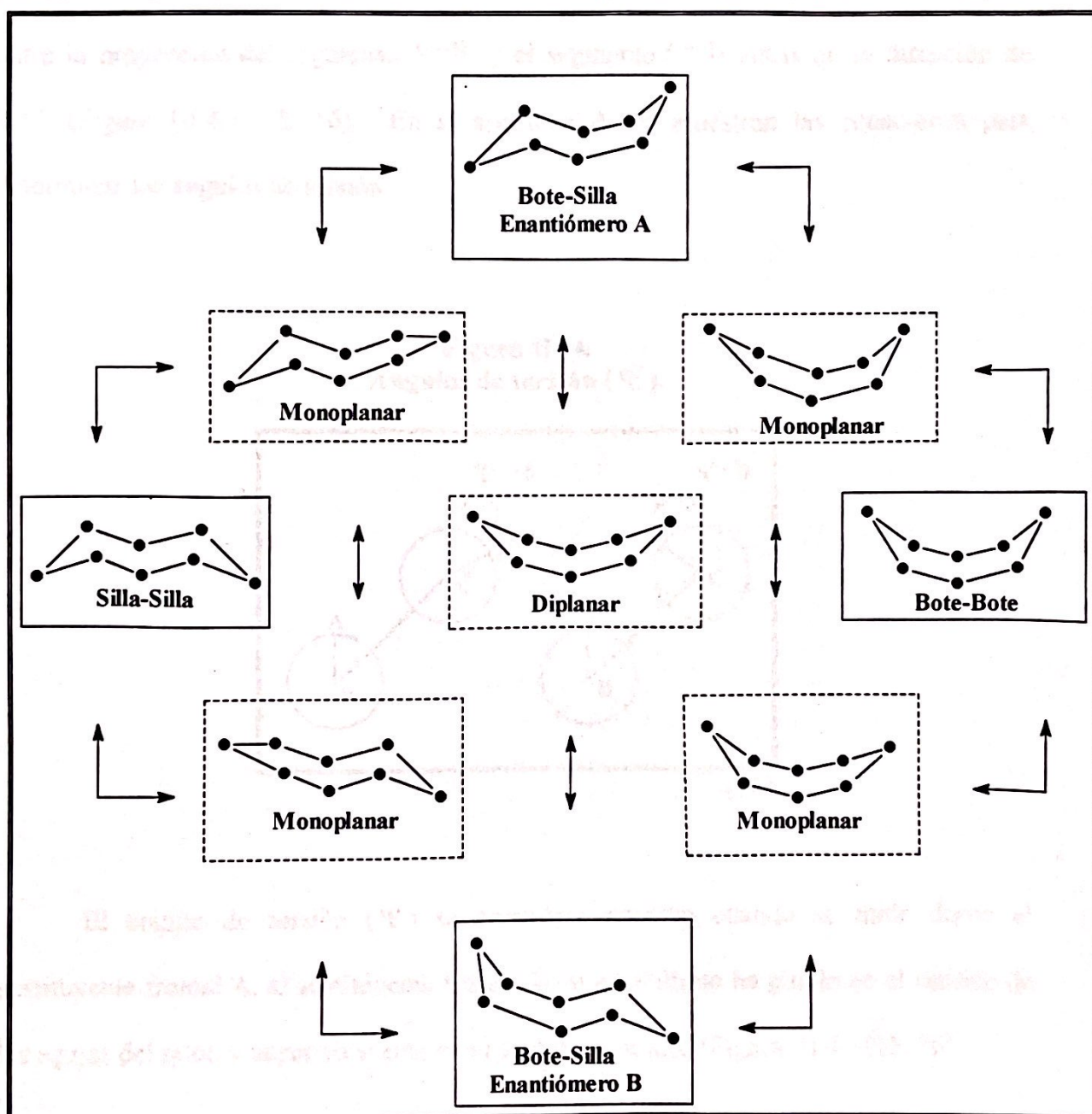
En general, los anillos de 8 miembros son tan flexibles, que puede existir una interconversión entre las diferentes conformaciones de éstos sin que haya una distorsión de ángulos (12).

Para el caso de las conformaciones de los anillos medianos, Hendrickson introdujo una terminología basada en la combinación de palabras como "silla" y "bote", para conformaciones con planos simétricos, y el prefijo "torcido(a)" en la ausencia de esta simetría (12).

Las diferentes conformaciones que puede adoptar un heterociclo de 8 miembros son: silla-silla (S-S), bote-silla (B-S) (2 enantiómeros A y B), bote-bote (B-B) y las conformaciones intermedias como monoplanar y diplanar (11, 13, 14). Estas conformaciones se muestran en la Figura III.3.

Los metalocanos estudiados, poseen una estructura como la mostrada en la Figura III.2, en donde  $X = O$  o  $S$ ,  $M = As$ ,  $Sb$  o  $Sn$  y  $Y, Y' =$  ligando ditiocarbamato y par libre de electrones para el caso de  $As$  y  $Sb$ , para el caso de  $Sn$   $Y =$  ligando ditiocarbamato y  $Y' =$  un grupo alquilo ( $n$ -butilo) o un halógeno ( $Cl$ ).

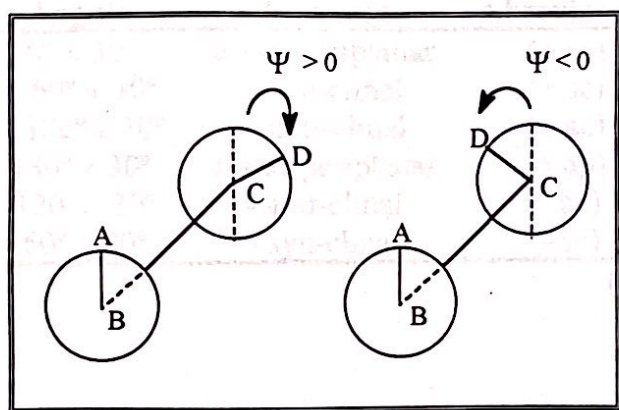
Figura III.3.  
Posibles conformaciones para heterociclos de 8 miembros



(11, 13, 14).

El ángulo de torsión ( $\Psi$ ), o también llamado ángulo conformacional, para un enlace B—C en una serie de átomos A—B—C—D, se define como el ángulo de rotación entre la proyección del segmento A—B y el segmento C—D vistas en la dirección de B—C (Figura III.4.) (15, 16). En el apéndice A se muestran las ecuaciones para determinar los ángulos de torsión.

**Figura III.4.**  
**Ángulos de torsión ( $\Psi$ ).**



(16).

El ángulo de torsión ( $\Psi$ ) se considera positivo, cuando se mide desde el sustituyente frontal A, al sustituyente trasero D, si este último ha girado en el sentido de las agujas del reloj, y negativo si rota en el sentido contrario (Figura III.4.) (15, 16).

La nomenclatura conformacional presentada por Klyne y Prelog (1960), utiliza combinaciones de palabras como "periplanar" y "clinal", "syn" y "anti" y signos positivo y negativo (16).

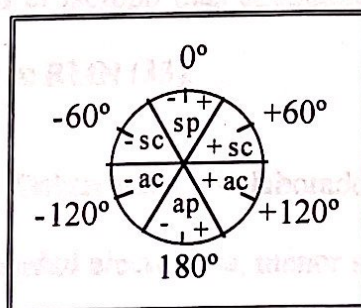
Los términos "periplanar" y "clinal" se utilizan para indicar conformaciones "aproximadamente planas" o "inclinadas" respectivamente. Los términos "syn" y "anti" indican ángulos  $< 90^\circ$  y  $> 90^\circ$  respectivamente. Los signos positivo y negativo, permiten diferenciar entre enantiómeros conformacionales. Esta combinación de términos, se muestra en el Cuadro III.3 y Figura III.5.

**Cuadro III.3.**  
**Nomenclatura conformacional.**

Ángulo	Términos	Abreviación
$0^\circ \pm 30^\circ$	$\pm$ syn-periplanar	( $\pm$ sp)
$+ 60^\circ \pm 30^\circ$	+ syn-clinal	(+ sc)
$+ 120^\circ \pm 30^\circ$	+ anti-clinal	(+ ac)
$180^\circ \pm 30^\circ$	$\pm$ anti-periplanar	( $\pm$ ap)
$-120^\circ \pm 30^\circ$	- anti-clinal	(- ac)
$-60^\circ \pm 30^\circ$	- syn-clinal	(- sc)

(16).

**Figura III.5.**  
**Nomenclatura conformacional.**



(16).

#### D. Geometría de los metalocanos.

Varios metalocanos como el de la Figura III.2, en donde  $X = O, S$  o  $NR$ ,  $M = Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi$  y  $Y, Y' =$  halógenos, alquilos o arilos, han sido sintetizados y estudiados (14, 18-26). En éstos, se reporta una fuerte interacción transanular 1-5. Se sabe que estos metalocanos pueden formar enlaces secundarios exocíclicos, con los ligandos que son potencialmente bidentados (6, 11, 27-31).

Estos dos factores hacen que el metal pueda tener distintos números de coordinación, dependiendo si las interacciones son lo suficientemente fuertes como para considerarse un enlace secundario o formal. Consecuentemente, la geometría del átomo central puede variar de un metal a otro y de un ligando a otro (6, 28-30).

Por medio de la espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de  $^{119}Sn$  se puede determinar, en la mayoría de complejos de estaño, el patrón de coordinación del metal (32).

Tres isótopos del estaño, poseen espín de  $\frac{1}{2}$ , pero al que se le presta mayor atención es al  $^{119}Sn$ , ya que es el isótopo más abundante (8.7%) y el que posee mayor sensibilidad para ser detectado en RMN (33).

Según lo reportado por Dakternieks y colaboradores (32), si el átomo de estaño posee a su alrededor mayor densidad electrónica, menor será la frecuencia observada. Es decir, dicha frecuencia aparecerá a campo más alto. Entre más electronegativos sean los sustituyentes enlazados al estaño, menor será la densidad electrónica alrededor de éste y por lo tanto la frecuencia observada aparecerá a campo más bajo. A pesar de que el

rango de valores pueda variar de acuerdo a los sustituyentes que el estaño posea, se han propuesto algunos rangos para complejos de estaño (IV)-ditiocarbamato. Estos valores son: -150 a -250 ppm para compuestos pentacoordinados, -300 a -500 ppm para hexacoordinados y de -700 a -800 ppm para heptacoordinados (32).

En el Cuadro III.4 se presentan algunas de las geometrías ideales. En el caso de los compuestos estudiados, la geometría designada para cada complejo es la que más se asemeja a las geometrías ideales. En estudios similares (6, 11, 13, 18, 29, 31) se reportan geometrías como " $\Psi$  - Tetraedro" y " $\Psi$  - Trigonal Bipiramidal". Estos términos, se refieren a las geometrías descritas en el Cuadro III.4, pero con algunas distorsiones, es decir, estructuras muy parecidas a un tetraedro o Bipirámide trigonal.

Para determinar cuál geometría es la que más se asemeja a una geometría ideal, se utiliza el siguiente criterio. Para un tetraedro ideal, la suma de:  $90 + \sum \theta_{ax} - \sum \theta_{ec}$  (donde  $\sum \theta$  es la suma de todos los ángulos axiales y ecuatoriales respectivamente) debe ser noventa, para una bipirámide trigonal esta suma debe dar cero. Estos resultados se muestran en el Cuadro III.5 (20).

Si el valor obtenido está entre cero y noventa, la geometría es la de un tetraedro "con sombrero", la cual es una geometría intermedia entre un tetraedro y una bipirámide trigonal (20).

**Cuadro III.4.**  
**Geometrías ideales**

Número de Coordinación	Geometría	Ángulos
4	Tetraedro	109.5° entre todos los átomos
5	Bipirámide trigonal	Axiales: 120°, Ecuatoriales: 90°
6	Octaedro	90° entre todos los átomos

(31).

**Cuadro III.5.**  
**Ángulos axiales y ecuatoriales para varias geometrías.**

Tipo de ángulo	Tetraedro	Bipirámide trigonal
Ángulos ecuatoriales		
$\vartheta_{\text{endo}}$	109.5	120
$\vartheta_{\text{endo-exo}}$	109.5	120
$\sum \vartheta_{\text{ec}}$	328.5	360
Ángulos Axiales		
$\vartheta_{\text{endo-exo}}$	109.5	90
	109.5	90
$\vartheta_{\text{exo}}$	109.5	90
$\sum \vartheta_{\text{ax}}$	328.5	270
$90 + \sum \vartheta_{\text{ax}} - \sum \vartheta_{\text{ec}}$	90	0

(20).

Dos aspectos importantes que todos estos autores consideran para la determinación de la geometría del metal son: la interacción secundaria intramolecular o endocíclica, y la interacción secundaria exocíclica.

Para poder determinar si estas interacciones, pueden considerarse como un enlace secundario, Alcock afirma: "la única forma de poder establecer la presencia de un enlace secundario, es por medio de estructuras cristalinas. Si la interacción intermolecular es menor que la suma de radios de van der Waals y mayor que la suma de radios covalentes de los átomos de interés, entonces sí se podrá considerar como un enlace secundario" (34).

Los radios de van der Waals calculados por Bondi (35) y reportados por Alcock (1972) se encuentran en el Cuadro III.6. Estos valores son utilizados en este estudio para la determinación de la existencia de interacciones secundarias intermoleculares.

Para poder comparar la fuerza de estos enlaces secundarios, Dräger (26) introduce una distancia de no enlace, para la cual, si la distancia observada resulta ser mayor o igual que ésta, la interacción no se considera importante. Esta distancia de no enlaces se define como:  $\text{dis. no enlace} \geq \sum r_{\text{cov}} + 1 \text{ \AA}$  (26).

En un estudio similar a éste, Muñoz (1997) utiliza la distancia de no enlace definida por Dräger y el *orden de enlace* (*oe*) para poder determinar la fuerza de estas interacciones(11). El orden de enlace, se define como la diferencia entre la distancia de no enlace y la distancia que se está considerando ( $\sum r_{\text{cov}} + 1 - d_{\text{M-X}}$ ). Entre más se asemeja esta diferencia a la unidad, mayor es la fuerza de interacción (11).

**Cuadro III.6.**  
**Radios covalentes ( $\text{\AA}$ ) y radios de van der Waals ( $\text{\AA}$ ).**

$r_w^a$		<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>
$r_c^b$		1.55	1.52	1.47
		0.70	0.66	0.64
	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>
$r_w$	2.10	1.80	1.80	1.75
$r_c$	1.17	1.10	1.04	0.99
	<b>Ge</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Br</b>
$r_w$	1.95	1.85	1.90	1.85
$r_c$	1.22	1.18	1.14	1.11
	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>	<b>I</b>
$r_w$	2.10	2.05	2.06	1.98
$r_c$	1.40	1.36	1.32	1.28

<sup>a</sup>  $r_w$  = Radio de van der Waals

<sup>b</sup>  $r_c$  = Radio covalente

(34).

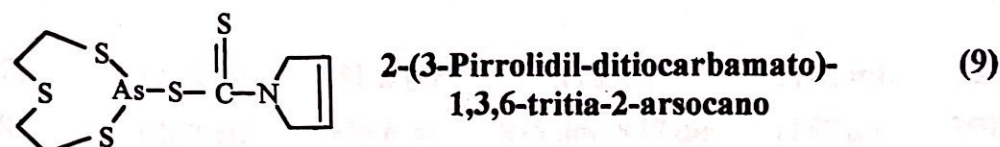
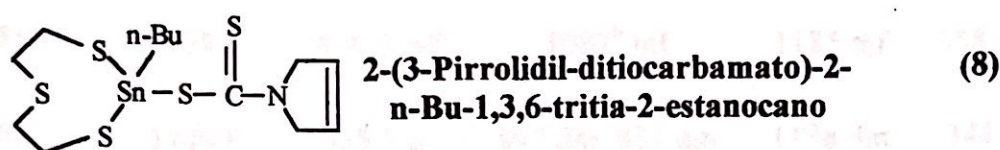
### IV. ESPECTROSCOPIAS IR Y RMN

Los compuestos estudiados y su respectiva identificación, se presentan en el

Cuadro IV.1.

**Cuadro IV.1.**  
**Compuestos estudiados, nomenclatura e identificación.**

Compuesto	Nombre	identificación
	3-Pirrolidil-ditiocarbamato de potasio	(1)
	5-(3-Pirrolidil-ditiocarbamato)-1-oxa-4,6-ditia-5-estibocano	(2)
	2-(3-Pirrolidil-ditiocarbamato)-2-cloro-1,3,6-tritia-2-estanocano	(3)
	5-(3-Pirrolidil-ditiocarbamato)-5-cloro-1-oxa-4,6-ditia-5-estanocano	(4)
	5-(3-Pirrolidil-ditiocarbamato)-5-n-Bu-1-oxa-4,6-ditia-5-estanocano	(5)
	2-(3-Pirrolidil-ditiocarbamato)-1,3,6-tritia-2-estibocano	(6)
	5-(3-Pirrolidil-ditiocarbamato)-1-oxa-4,6-ditia-5-arsocano	(7)



### A. IR de los complejos:

Los espectros para los complejos estudiados, se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 283-B y en pastillas de KBr, para la región 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ . Las regiones infrarrojo de mayor interés en estos complejos son: 1400-1500  $\text{cm}^{-1}$ , 950-1050  $\text{cm}^{-1}$  y 350-400  $\text{cm}^{-1}$ . También se identifican algunas otras frecuencias de vibración como  $\nu(\text{C-X-C})$  y  $\nu(\text{NC}_3)$ .

Las frecuencias observadas son muy similares a los valores reportados por Engler (36, 37) para los compuestos  $\text{X}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{MCl}$ , con  $\text{X} = \text{O}$  o  $\text{S}$ ,  $\text{M} = \text{As}$ ,  $\text{Sb}$ , o  $\text{SnCl}$ . y se encuentran en el Cuadro IV.2.

**Cuadro IV.2.**  
**Frecuencias de vibración IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) para los complejos estudiados.**

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{N})^a$	$\nu(\text{C}=\text{S})^a$	$\nu(\text{C-X-C})^a$	$\nu(\text{NC}_3)^a$	$\nu(\text{M-S})^a$
(1)	---	928.0 f	---	1182 mf	---
(2)	1433 f	935.4 mf	1085 <sup>b</sup> mf	1186 m	356 m; 328 m; 310 m
(3)	1493 f	930.2 f	899 m, 839 m	1182 m	363 m; 344 m; 312 m
(4)	1516 f	932.2 m	1109 <sup>b</sup> mf	1180 m	370 m; 360 m; 347 dm; 310 dm

(5)	1438 f	935.2 mf	1087 <sup>b</sup> mf	1185 mf	358 dm; 347 m; 310 dm
(6)	1440 f	935.1 m	897 dm, 831 dm	1188 dm	344 m; 332 m; 310 m
(7)	1410 mf	941.2 mf	1107 <sup>b</sup> f	1182 mf	368 m; 349m
(8)	1467 mf	936.6 m	895 dm, 837 dm	1187 dm	350 m; 324m; 310 dm
(9)	1436 f	935.3 m	895 dm, 839 dm, 822 dm	1184 mf	353 m; 308 dm

<sup>a</sup> f = Fuerte; m = mediana; d = débil; mf = mediana-fuerte; dm = débil-mediana

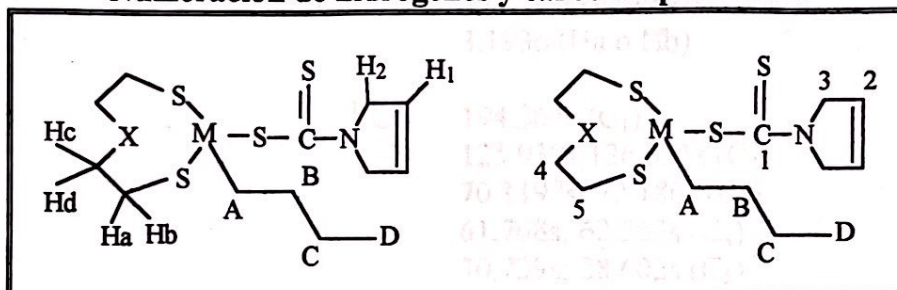
<sup>b</sup> La banda alrededor de los 1,180 se encuentra oculta por la banda más intensa  $\nu(\text{NC}_3)$ .

### B. Resonancia Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ y $^{119}\text{Sn}$ :

Los espectros RMN se realizaron en un aparato Varian VXR-300S, utilizando  $\text{CDCl}_3$  como solvente. Los espectros de  $^1\text{H}$  se obtuvieron a 300 MHz con 32 repeticiones y fueron procesados por transformada de Fourier. Para  $^{13}\text{C}$ , éste se hizo desacoplado de H y la frecuencia fue 75 MHz. La resonancia de  $^{119}\text{Sn}$  también se hizo desacoplada de H y a una frecuencia de 112 MHz., ambos se procesaron con transformada de Fourier.

Todos los desplazamientos químicos y la multiplicidad de las señales se encuentran en el Cuadro IV.3. Para facilitar la asignación de las señales, los hidrógenos y carbonos se numeran como en la Figura IV.1.

**Figura IV.1.**  
Numeración de hidrógenos y carbonos para RMN



**Cuadro IV.3.**  
Desplazamientos químicos ( $\delta$ ) y multiplicidad para las señales RMN de los complejos estudiados.

Compuesto	M	X	Núcleo	Desplazamiento <sup>a</sup> y multiplicidad <sup>b</sup>
(2)	Sb	O	<sup>1</sup> H	5.838s (H <sub>1</sub> )
				4.460s (H <sub>2</sub> )
				4.112o (Hc o Hd)
				3.608hep (Hc o Hd)
				3.210o (Ha o Hb)
				2.947o (Ha o Hb)
				<sup>13</sup> C
			125.55s; 125.416s (C <sub>2</sub> )	
			70.154s; 73.191s (C <sub>3</sub> )	
			(3)	Sn
4.432s; 4.372s (H <sub>2</sub> )				
3.093 banda ancha (Ha,b,c,d)				
<sup>13</sup> C	193.139s (C <sub>1</sub> )			
	126.037s; 126.154s (C <sub>2</sub> )			
	62.286s; 76.621s (C <sub>3</sub> )			
	41.1619s (C <sub>4</sub> )			
	28.313s; 27.992s (C <sub>5</sub> )			
<sup>119</sup> Sn	-15.652s (Sn)			

(4)	Sn	O	$^1\text{H}$	5.844s; 5.889s ( $\text{H}_1$ ) 4.398s ( $\text{H}_2$ ) 3.771m ( $\text{Hc o d}$ ) 3.681m ( $\text{Ha o Hb}$ ) 3.193o ( $\text{Ha o Hb}$ )
			$^{13}\text{C}$	194.367s ( $\text{C}_1$ ) 125.939s; 126.031s ( $\text{C}_2$ ) 70.1197s; 72.180s ( $\text{C}_3$ ) 61.708s; 62.262s ( $\text{C}_4$ ) 30.739s; 28.602s ( $\text{C}_5$ )
			$^{119}\text{Sn}$	150.944 (Sn)
(5)	Sn	O	$^1\text{H}$	5.839s ( $\text{H}_1$ ) 4.435s ( $\text{H}_2$ ) 3.938hep ( $\text{Hc o Hd}$ ) 3.562hep ( $\text{Hc o Hd}$ ) 3.030o ( $\text{Ha o Hb}$ ) 2.7815o ( $\text{Ha o Hb}$ ) 2.052t ( $\text{H}_A$ ) 1.886p ( $\text{H}_B$ ) 1.494hex ( $\text{H}_C$ ) 0.956t ( $\text{H}_D$ )
			$^{13}\text{C}$	194.844s ( $\text{C}_1$ ) 125.908s ( $\text{C}_2$ ) 73.257s ( $\text{C}_3$ ) 60.786s ( $\text{C}_4$ ) 27.6481s ( $\text{C}_5$ ) 29.693s ( $\text{C}_A$ ) 27.986s ( $\text{C}_B$ ) 25.957s ( $\text{C}_C$ ) 13.701s ( $\text{C}_D$ )
			$^{119}\text{Sn}$	-149.896s (Sn)
(6)	Sb	S	$^1\text{H}$	5.869s ( $\text{H}_1$ ) 4.485s ( $\text{H}_2$ ) 3.585o ( $\text{Hc o Hd}$ ) 3.190m ( $\text{Hc o d, a o b}$ ) 2.794o ( $\text{Ha o Hb}$ )

(7) As S  $^{13}\text{C}$  195.351s (C<sub>1</sub>)  
 125.508s (C<sub>2</sub>)  
 59.740s (C<sub>3</sub>)  
 42.241s (C<sub>4</sub>)  
 29.247s (C<sub>5</sub>)

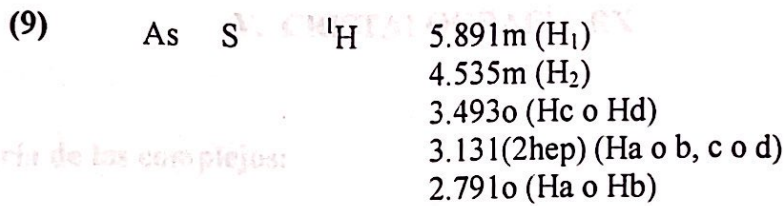
(7) As O  $^1\text{H}$  5.899s (H<sub>1</sub>)  
 4.543s (H<sub>2</sub>)  
 4.223hep (Hc o Hd)  
 3.631m (Hc o d, a o b)  
 3.140m (Ha o Hb)

$^{13}\text{C}$  191.34s (C<sub>1</sub>)  
 126.006s; 124.821s (C<sub>2</sub>)  
 74.316s; (C<sub>3</sub>)  
 60.689s; 58.018s (C<sub>4</sub>)  
 32.394s; (C<sub>5</sub>)

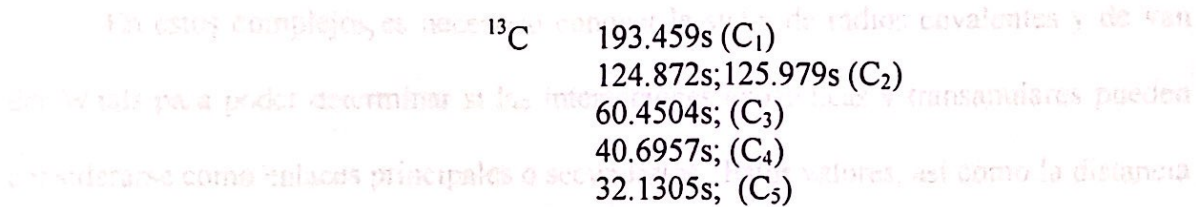
(8) Sn S  $^1\text{H}$  5.841s (H<sub>1</sub>)  
 4.437s (H<sub>2</sub>)  
 3.218m (Hc o Hd)  
 3.055m (Ha o Hb)  
 2.867m (Hc o Hd)  
 2.6454m (Ha o Hb)  
 2.168t (H<sub>A</sub>)  
 1.937p (H<sub>B</sub>)  
 1.495hex (H<sub>C</sub>)  
 0.955t (H<sub>D</sub>)

$^{13}\text{C}$  195.659s (C<sub>1</sub>)  
 125.846s (C<sub>2</sub>)  
 60.647s (C<sub>3</sub>)  
 40.596s (C<sub>4</sub>)  
 27.771s (C<sub>5</sub>)  
 32.676s (C<sub>A</sub>)  
 28.3247s (C<sub>B</sub>)  
 23.957s (C<sub>C</sub>)  
 13.732s (C<sub>D</sub>)

$^{119}\text{Sn}$  -166.64s (Sn)



A. Geometría de los complejos:



<sup>a</sup> Los desplazamientos químicos están en ppm con respecto a TMS, donde  $\delta = (v_{ref} - v_i) / v_i \times 10^6$

<sup>b</sup> o = octaplete, hep = heptaplete, hex = hexaplete, p = pentaplete, m = multiplete, t = triplete s = singlete

Cuadro V.7.

Sumatoria de radios covalentes y de van der Waals y distancias de no enlace.

Átomos	$\sum r_{coval}$ (Å)	$\sum r_{vdw} + 1$ (Å)	$\sum r_{no}$ (Å)
As - S	2.22	3.22	2.65
As - O	1.84	2.34	3.32
Sb - S	2.40	3.40	2.85
Sb - O	2.02	3.02	3.57
Se - S	2.44	3.44	2.90
Sr - O	2.06	3.06	3.52

Los datos para las estructuras cristalinas, se recolectaron en un difractómetro Siemens D4/PC usando radiación monocromada Mo-K $\alpha$  a 298 K. En los Cuadros V.7 y V.8 se muestran las distancias interatómicas y los ángulos, obtenidos para cada compuesto. En el caso de (9), se demuestran dos estructuras en una misma celda cristalina, cada una de ellas denominada como (9a) y (9b).

## V. CRISTALOGRAFÍA RX

### A. Geometría de los complejos:

En estos complejos, es necesario conocer la suma de radios covalentes y de van der Waals para poder determinar si las interacciones exocíclicas y transanulares pueden considerarse como enlaces principales o secundarios. Estos valores, así como la distancia de no enlace, definida por Dräger se muestran en el Cuadro V.1.

**Cuadro V.1.**  
**Sumatoria de radios covalentes y de van der Waals y distancia de no enlace.**

Átomos	$\sum r_{\text{cov}}$ (Å)	$\sum r_{\text{cov} + 1}$ (Å)	$\sum r_{\text{w}}$ (Å)
As - S	2.22	3.22	3.65
As - O	1.84	2.84	3.37
Sb - S	2.40	3.40	3.85
Sb - O	2.02	3.02	3.57
Sn - S	2.44	3.44	3.90
Sn - O	2.06	3.06	3.62

Los datos para las estructuras cristalinas, se recolectaron en un difractor Siemens P4/PC usando radiación monocromada Mo-K $_{\alpha}$  a 298 K. En los Cuadros V.2.-V.8. se muestran las distancias interatómicas y los ángulos, obtenidos para cada complejo estudiado. En el caso de (9), se obtuvieron dos estructuras en una misma celda cristalina. Estas serán numeradas como (9a) y (9b).

Cuadro V.2.

Distancias interatómicas ( $\text{\AA}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ) para  $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}(\text{Cl})\text{Dtc}$  (4).

Sn - Cl	2.491	O(1) - Sn - S(4)	139.0
Sn - S(1)	2.385	Cl - Sn - S(1)	88.8
Sn - S(2)	2.394	Cl - Sn - S(2)	90.3
Sn - S(3)	2.599	Cl - Sn - S(3)	153.8
Sn - S(4)	2.493	Cl - Sn - S(4)	83.2
Sn - O(1)	2.720	S(1) - Sn - S(2)	129.0
		S(1) - Sn - S(3)	102.7
O(1) - Sn - Cl	137.8	S(1) - Sn - S(4)	115.7
O(1) - Sn - S(1)	74.2	S(2) - Sn - S(3)	100.1
O(1) - Sn - S(2)	72.9	S(2) - Sn - S(4)	114.8
O(1) - Sn - S(3)	68.5	S(3) - Sn - S(4)	70.5

Cuadro V.3.

Distancias interatómicas ( $\text{\AA}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ) para  $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{SbDtc}$  (6).

Sb - S(1)	2.467	S(2) - Sb - S(4)	153.1
Sb - S(3)	2.432	S(2) - Sb - S(5)	135.9
Sb - S(4)	2.533	S(1) - Sb - S(3)	100.6
Sb - S(5)	3.062	S(1) - Sb - S(4)	80.7
Sb - S(2)	3.123	S(1) - Sb - S(5)	144.2
		S(3) - Sb - S(4)	96.1
S(2) - Sb - S(1)	76.0	S(3) - Sb - S(5)	78.6
S(2) - Sb - S(3)	75.3	S(4) - Sb - S(5)	64.0

.Cuadro V.4.

Distancias interatómicas ( $\text{\AA}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ) para  $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}(\text{n-Bu})\text{Dtc}$  (5).

Sn - C(5)	2.147	O(1) - Sn - S(4)	135.9
Sn - S(1)	2.407	C(5) - Sn - S(1)	125.3
Sn - S(2)	2.441	C(5) - Sn - S(2)	109.0
Sn - S(3)	2.490	C(5) - Sn - S(3)	109.4
Sn - S(4)	3.037	C(5) - Sn - S(4)	85.4
Sn - O(1)	2.723	S(1) - Sn - S(2)	111.6
		S(1) - Sn - S(3)	108.6
O(1) - Sn - C(5)	82.4	S(1) - Sn - S(4)	77.4
O(1) - Sn - S(1)	75.7	S(2) - Sn - S(3)	85.8
O(1) - Sn - S(2)	73.6	S(2) - Sn - S(4)	149.8
O(1) - Sn - S(3)	158.9	S(3) - Sn - S(4)	64.1

Cuadro V.5.

Distancias interatómicas ( $\text{\AA}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ) para  $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{AsDtc}$  (7).

As - S(1)	2.268	O(1)- As - S(3)	157.6
As - S(2)	2.250	O(1)- As - S(4)	133.1
As - S(3)	2.275	S(1) - As - S(2)	104.1
As - S(4)	3.144	S(1) - As - S(3)	86.8
As - O(1)	2.702	S(1) - As - S(4)	149.6
		S(2) - As - S(3)	94.1
O(1)- As - S(1)	76.9	S(2) - As - S(4)	90.3
O(1)- As - S(2)	75.4	S(3) - As - S(4)	65.3

Cuadro V.6.

Distancias interatómicas ( $\text{\AA}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ) para  $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}(\text{n-Bu})\text{Dtc}$  (8).

Sn - C(10)	2.142	S(2) - Sn - S(5)	133.0
Sn - S(1)	2.439	C(10) - Sn - S(1)	112.0
Sn - S(3)	2.402	C(10) - Sn - S(3)	127.1
Sn - S(4)	2.517	C(10) - Sn - S(4)	107.3
Sn - S(5)	2.987	C(10) - Sn - S(5)	90.0
Sn - S(2)	3.174	S(1) - Sn - S(3)	107.5
		S(1) - Sn - S(4)	84.9
S(2) - Sn - C(10)	80.8	S(1) - Sn - S(5)	147.2
S(2) - Sn - S(1)	76.5	S(3) - Sn - S(4)	109.9
S(2) - Sn - S(3)	75.7	S(3) - Sn - S(5)	73.9
S(2) - Sn - S(4)	161.4	S(4) - Sn - S(5)	64.8

Cuadro V.7.

Distancias interatómicas ( $\text{\AA}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ) para  $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{AsDtc}$  (9a).

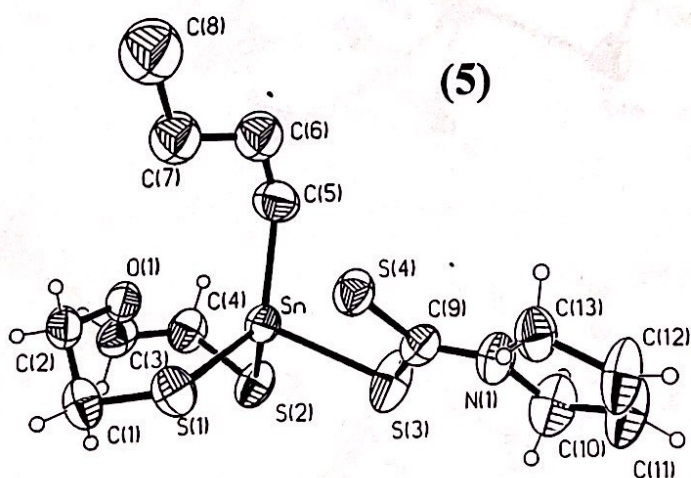
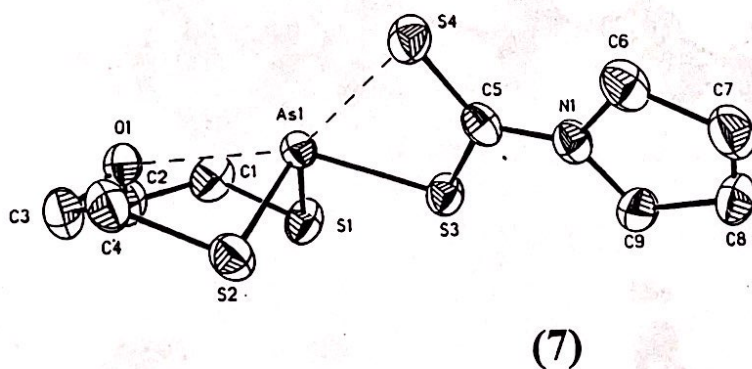
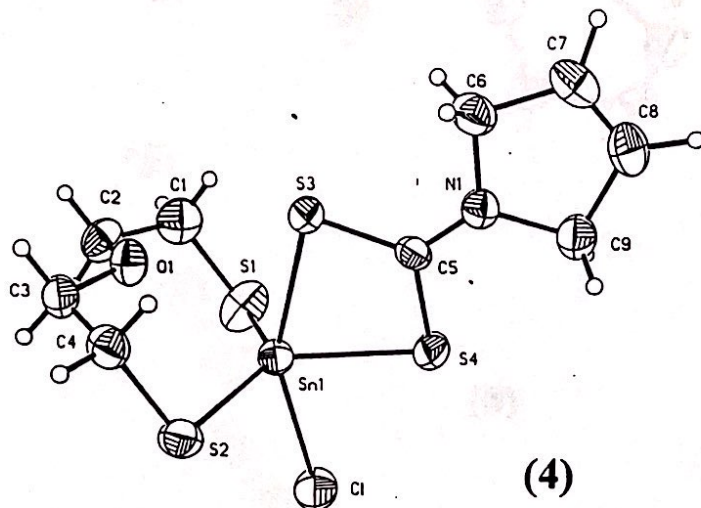
As - S(1)	2.269	S(2) - As - S(4)	158.9
As - S(3)	2.258	S(2) - As - S(5)	130.1
As - S(4)	2.306	S(1) - As - S(3)	102.7
As - S(5)	3.079	S(1) - As - S(4)	83.9
As - S(2)	3.170	S(1) - As - S(5)	148.9
		S(3) - As - S(4)	98.2
S(2) - As - S(1)	77.9	S(3) - As - S(5)	76.5
S(2) - As - S(3)	76.7	S(4) - As - S(5)	65.8

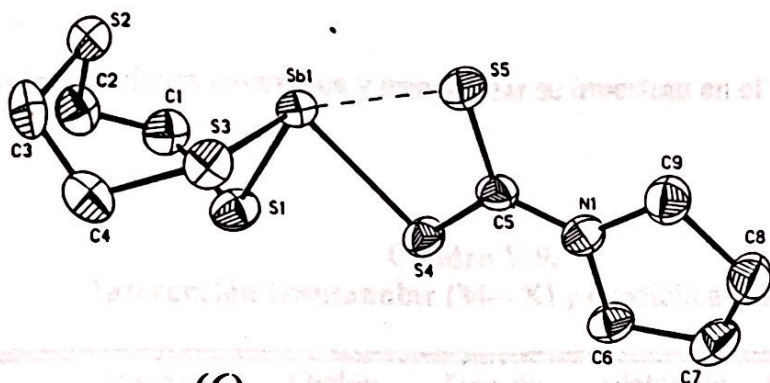
**Cuadro V.8.**  
**Distancias interatómicas ( $\text{\AA}$ ) y ángulos ( $^{\circ}$ ) para  $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{AsDtc}$  (9b).**

<b>As2 - S(1A)</b>	<b>2.279</b>	<b>S(2A) - As2 - S(4A)</b>	<b>165.9</b>
<b>As2 - S(3A)</b>	<b>2.266</b>	<b>S(2A) - As2 - S(5A)</b>	<b>126.2</b>
<b>As2 - S(4A)</b>	<b>2.307</b>	<b>S(1A) - As2 - S(3A)</b>	<b>100.2</b>
<b>As2 - S(5A)</b>	<b>3.011</b>	<b>S(1A) - As2 - S(4A)</b>	<b>87.2</b>
<b>As2 - S(2A)</b>	<b>3.113</b>	<b>S(1A) - As2 - S(5A)</b>	<b>153.64</b>
		<b>S(3A) - As2 - S(4A)</b>	<b>100.9</b>
<b>S(2A) - As2 - S(1A)</b>	<b>79.2</b>	<b>S(3A) - As2 - S(5A)</b>	<b>80.9</b>
<b>S(2A) - As2 - S(3A)</b>	<b>78.1</b>	<b>S(4A) - As2 - S(5A)</b>	<b>66.9</b>

En la Figura V.1 se muestran las estructuras cristalinas obtenidas.

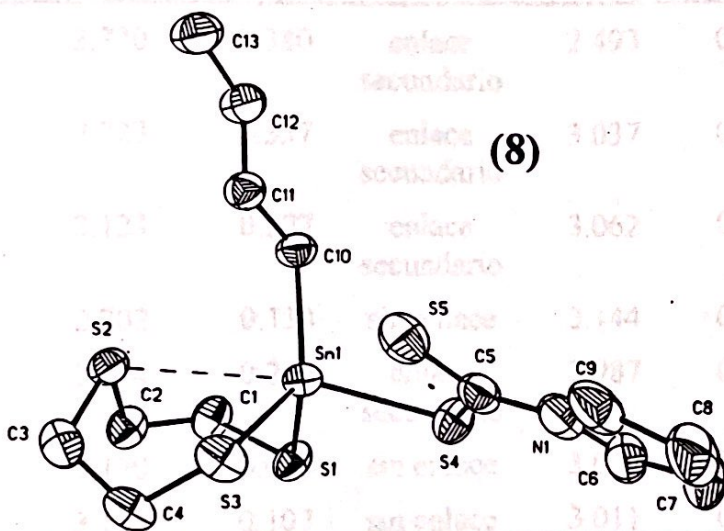
Figura V.1.  
Estructuras cristalinas de los compuestos estudiados.





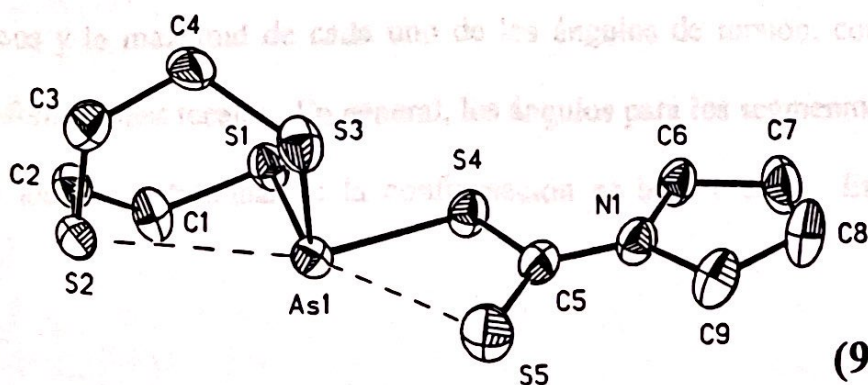
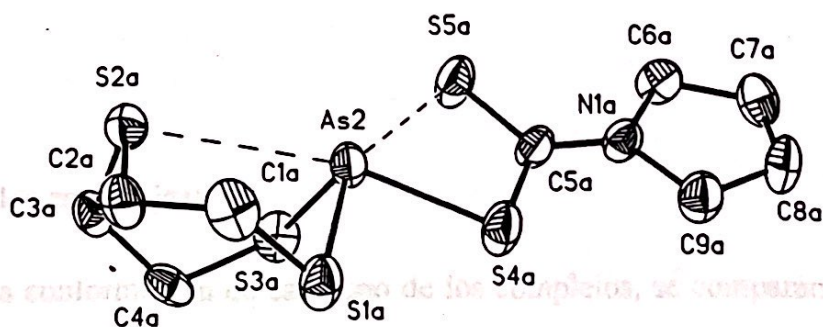
(6)

Compuesto	Orden de enlace	Tipo de interacción	Orden de interacción	Tipo de interacción
(4)	2.770	enlace secundario	2.493	enlace formal
(5)	1.923	enlace secundario	1.037	enlace secundario
(6)	2.123	enlace secundario	3.062	enlace secundario
(7)	2.510	sin enlace	2.144	sin enlace
(8)	1.923	enlace secundario	1.037	enlace secundario
(9a)	1.923	sin enlace	1.141	sin enlace
(9b)	1.923	sin enlace	3.011	sin enlace



(8)

(9b)



(9a)

Las interacciones exocíclica y transanular se muestran en el Cuadro V.9.

**Cuadro V.9.**  
**Interacción transanular (M—X) y exocíclica (M—S).**

Compuesto	Distancia transanular (Å)	Orden de enlace	Tipo de interacción	Distancia exocíclica (Å)	Orden de enlace	Tipo de interacción
(4)	2.720	0.340	enlace secundario	2.493	0.947	enlace formal
(5)	2.723	0.337	enlace secundario	3.037	0.403	enlace secundario
(6)	3.123	0.277	enlace secundario	3.062	0.338	enlace secundario
(7)	2.702	0.138	sin enlace	3.144	0.076	sin enlace
(8)	3.174	0.266	enlace secundario	2.987	0.453	enlace secundario
(9a)	3.170	0.050	sin enlace	3.079	0.141	sin enlace
(9b)	3.113	0.107	sin enlace	3.011	0.209	sin enlace

### B. Conformaciones de los complejos:

Para determinar la conformación de cada uno de los complejos, se comparan los signos y la magnitud de cada uno de los ángulos de torsión, con los valores para las conformaciones ideales. En general, los ángulos para los segmentos numerados 1-4 y 5-8 son los que determinan si la conformación es bote o silla. En el Cuadro V.10. se

presentan los segmentos correspondientes del 1-8 y sus respectivos ángulos de torsión para una conformación ideal.

**Cuadro V.10.**  
**Ángulos de torsión para conformaciones silla-silla y bote-bote.**

#	Segmento	Silla-Silla (°)	Bote-Bote (°)
1)	S(1)-M-S(2)-C(4)	-120 ± 30 ó +60 ± 30	-120 ± 30 ó +60 ± 30
2)	M-S(2)-C(4)-C(3)	+120 ± 30 ó -60 ± 30	-120 ± 30 ó +60 ± 30
3)	S(2)-C(4)-C(3)-X	-120 ± 30 ó +60 ± 30	+120 ± 30 ó -60 ± 30
4)	C(4)-C(3)-X-C(2)	-120 ± 30 ó +60 ± 30	+120 ± 30 ó -60 ± 30
5)	C(3)-X-C(2)-C(1)	+120 ± 30 ó -60 ± 30	-120 ± 30 ó +60 ± 30
6)	X-C(2)-C(1)-S(1)	+120 ± 30 ó -60 ± 30	-120 ± 30 ó +60 ± 30
7)	C(2)-C(1)-S(1)-M	-120 ± 30 ó +60 ± 30	+120 ± 30 ó -60 ± 30
8)	C(1)-S(1)-M-S(2)	-120 ± 30 ó +60 ± 30	+120 ± 30 ó -60 ± 30

Los ángulos de torsión, así como las conformaciones tanto de los compuestos obtenidos como de los clorados, se muestran en los Cuadros V.11.-V.13.

Conformación	Bote-Monoplanoar	Bote-Silla (Fórmula A)	Bote-Silla (Fórmula A)	Bote-Silla (Fórmula A)
1) S(1)-M-S(2)-C(4)	99.5	85.3	-43.0	69.7
2) M-S(2)-C(4)-C(3)	17.0	-21.9	-71.5	-5.6
3) S(2)-C(4)-C(3)-X	-2.29	85.0	52.0	-74.5
4) C(4)-C(3)-X-C(2)	-64.8	-62.0	-69.8	-57.8
5) C(3)-X-C(2)-C(1)	54.7	-48.9	35.7	60.9
6) X-C(2)-C(1)-S(1)	-72.1	47.1	82.3	85.0

**Cuadro V.11.**  
**Ángulos de Torsión ( $\Psi$ ) ( $^{\circ}$ ) y conformación para los compuestos Sb.**

#	Compuesto Segmento	(6)	$S(CH_2CH_2S)_2SbCl_2$
1)	S(1)-Sb-S(3)-C(4)	36.1	62.1
2)	Sb-S(3)-C(4)-C(3)	71.8	47.3
3)	S(3)-C(4)-C(3)-X	-63.0	-59.6
4)	C(4)-C(3)-X-C(2)	-75.9	-65.5
5)	C(3)-X-C(2)-C(1)	-58.3	-41.0
6)	X-C(2)-C(1)-S(1)	-69.1	-65.5
7)	C(2)-C(1)-S(1)-Sb	75.2	54.1
8)	C(1)-S(1)-Sb-S(3)	72.8	82.5
	<b>Conformación</b>	<b>Bote-Silla (Enant.A)</b>	<b>Bote-Silla (Enant. A)</b>
	<b>Referencia</b>	---	(22)

**Cuadro V.12.**  
**Ángulos de Torsión ( $\Psi$ ) ( $^{\circ}$ ) y conformación para los compuestos Sn.**

#	Compuesto Segmento	(4)	(5)	(8) <sup>a</sup>	$S(CH_2CH_2S)_2$ $SnCl_2^a$
1)	S(1)-Sn-S(2)-C(4)	78.3	87.6	35.4	89.3
2)	Sn-S(2)-C(4)-C(3)	-59.5	60.3	72.5	50.4
3)	S(2)-C(4)-C(3)-X	60.5	-65.3	-65.0	-69.7
4)	C(4)-C(3)-X-C(2)	17.6	-21.9	-72.5	-36
5)	C(3)-X-C(2)-C(1)	-7.29	-85.0	-52.0	-74.5
6)	X-C(2)-C(1)-S(1)	-64.8	-62.0	-69.8	-59.8
7)	C(2)-C(1)-S(1)-Sn	54.7	48.9	35.7	60.9
8)	C(1)-S(1)-Sn-S(2)	-72.1	47.1	82.3	46.6
	<b>Conformación</b>	<b>Bote-Monoplanar</b>	<b>Bote-Silla</b>	<b>Bote-Silla</b>	<b>bote-silla</b>
	<b>Referencia</b>	---	<b>(Enant. A)</b>	<b>(Enant. A)</b>	<b>(Enant. A)</b>
		---	---	---	(25)

<sup>a</sup> En este compuesto S(2) es S(3).

**Cuadro V.13.**  
**Ángulos de Torsión ( $\Psi$ ) ( $^{\circ}$ ) y conformación para los compuestos As.**

#	Compuesto	(7)	(9a) <sup>a</sup>	(9b) <sup>a</sup>
<b>Segmento</b>				
1)	S(1)-As-S(2)-C(4)	-74.0	-36.0	-40.3
2)	As-S(2)-C(4)-C(3)	-67.7	-75.0	-71.6
3)	S(2)-C(4)-C(3)-X	60.1	62.9	61.5
4)	C(4)-C(3)-X-C(2)	36.0	70.8	71.7
5)	C(3)-X-C(2)-C(1)	-28.9	61.5	64.0
6)	X-C(2)-C(1)-S(1)	-64.7	67.3	69.0
7)	C(2)-C(1)-S(1)-As	64.2	-73.6	-77.5
8)	C(1)-S(1)-As-S(2)	79.7	-73.6	-67.6
<b>Conformación</b>		<b>Silla-Monoplanar</b>	<b>Silla-Bote (Enant. B)</b>	<b>Silla-Bote (Enant. B)</b>

<sup>a</sup> En este compuesto S(2) es S(3).

## VI. DISCUSION DE RESULTADOS

Para los compuestos que poseen azufre en la posición 5 ( $X = S$ ), el orden decreciente para la  $\nu(C=N)$  es el siguiente: **(3) > (8) > (6) > (9)**. Si se compara esta misma frecuencia para los compuestos con  $X = O$  se obtiene la siguiente secuencia: **(4) > (5) > (2) > (7)**. Al comparar la frecuencia  $\nu(C=S)$  se obtiene el siguiente orden: **(9) > (6) > (3)** y **(7) > (2) > (5) > (4)** para  $X = S$  y  $O$  respectivamente.

Se puede inferir, que **(3)** y **(4)** poseen más carácter de bidentados que los compuestos **(9)** y **(7)** mientras que **(8,6)** y **(5,2)** se encuentran entre estos dos extremos. Esto muestra que el ditiocarbamato presenta una mayor interacción con los compuestos de estaño que con los de antimonio, y ésta última es mayor que con los de arsénico. Esto confirma lo que otros autores han encontrado en estructuras cristalinas de compuestos similares (11, 13).

Al comparar la frecuencia  $\nu(C=N)$  entre las diferentes parejas de complejos, es decir, mismo metal y sustituyente pero diferente átomo  $X$ , con excepción de **(3)** y **(4)**, se tiene el siguiente orden: **(9) > (7); (8) > (5); (6) > (2)**, mientras que para la frecuencia  $\nu(C=S)$ , con excepción de **(5)** y **(8)**, el orden es inverso. Esto indica que los compuestos que poseen azufre en la posición 5, poseen más carácter de bidentados que los que poseen oxígeno en la misma posición. Esto concuerda con las estructuras cristalinas reportadas por otros autores (11, 31) que indican que en los ligandos que son potencialmente bidentados al disminuir la interacción transanular  $M---X$  aumenta la interacción

exocíclica M--S, es decir, en los compuestos con X = O se observa mayor interacción transanular y menor interacción exocíclica que con los que poseen S en la misma posición.

El orden de las frecuencias de vibración IR observadas para (C=N) y (C=S) sugiere que los compuestos con X = S poseen más carácter de bidentados que los que poseen O, lo cual es indicativo de que deberían poseer menor interacción transanular que los compuestos con X = O.

Se podría decir que el criterio de Ugo y Bonati (2) para poder determinar si el ligando se encuentra monodentado, no es aplicable en estos complejos, ya que las frecuencias de vibración que mencionan para dicho caso, son muy similares a algunas frecuencias del heterocíclico reportadas por Engler (36, 37). Por lo tanto, con estas frecuencias IR no se puede afirmar si (7) y (9) (que son los que poseen menor carácter de bidentados) son realmente anisobidentados o monodentados.

Respecto a la frecuencia  $\nu(M-S)$  el orden es el siguiente:  $M = As > M = Sn > M = Sb$ , lo cual es coherente, ya que el arsénico es el que presenta menor masa por lo que su frecuencia de vibración debería ser mayor.

Al comparar el desplazamiento, químico de  $C_1$  entre los complejos con X = S y X = O se observa lo siguiente: éste es mayor para los compuestos que poseen X = S. Esto se cumple tanto para (9 y 7), (6 y 2) y (8 y 5), pero no para (3 y 4).

Un mayor desplazamiento sugiere una menor interacción con  $C_1$ , y un mayor carácter de bidentado. Esto confirma lo descrito por IR. Se puede afirmar que los

compuestos con  $X = S$  poseen más carácter de bidentados que los compuestos con  $X = O$ , lo cual también implica que deberán poseer menor interacción transanular.

Al comparar el desplazamiento químico mencionando con anterioridad para todos los compuestos con  $X = S$  se tiene el siguiente orden: (9) < (6) < (8), en el caso de  $X = O$ : (7) < (2) < (5)  $\cong$  (4). Esto implica que la interacción exocíclica M---S es en el siguiente orden:  $A_s < S_b < S_n$ , lo cual concuerda con las estructuras cristalinas descritas por otros autores (11).

Respecto a los desplazamientos químicos de  $^{119}\text{Sn}$  de (4), (5) y (8) (151, -150 y -166 ppm, respectivamente) éstos parecen estar en el rango correspondiente para una pentacoordinación, mientras que (3) (-16 ppm) se encuentra lejos de este rango. Además, se sabe que (4) posee un enlace con cloro y (5) uno con Butilo, lo cual está de acuerdo con los desplazamientos químicos reportados por Dakternieks y colaboradores (32), y al comparar el valor de (4) con (3), se puede inferir que éste último no es el compuesto deseado ya que no posee cloro.

Respecto a la señal observada para  $C_3$ , en todos los casos el valor es mayor para los compuestos que poseen  $X = O$  que los que poseen  $X = S$ . Esto confirma el hecho de que los compuestos con  $X = O$  poseen menor interacción exocíclica, ya que el enlace  $C=N$  posee más carácter de ser sencillo que doble, y por lo tanto, esto se refleja en un mayor desplazamiento para la señal de  $C_3$ .

Al comparar el orden de enlace de la interacción exocíclica para los compuestos con  $X = S$  se obtiene el siguiente orden:  $Sn > Sb > As$ . Este mismo orden se cumple para los compuestos con  $X = O$ , lo cual es indicativo de que la mayor interacción exocíclica se presenta para el estaño, luego el antimonio y por último el arsénico. En IR la frecuencia  $\nu(C=N)$  es mayor para los compuestos de estaño y menor para los compuestos de arsénico. Así es posible afirmar que los complejos de estaño son los que poseen el mayor carácter de bidentados y los de arsénico el menor.

Lo observado en IR con respecto al orden de las frecuencias  $\nu(C=N)$  y  $\nu(C=S)$ , lo observado en RMN respecto al orden de los desplazamientos químicos y la cristalografía de los compuestos con  $X = S$  (6, 8, 9) evidencian una menor interacción transanular y una mayor interacción exocíclica que los compuestos con  $X = O$  (4, 5, 7). Consecuentemente, es posible afirmar que los tía-metalocanos poseen más carácter de bidentados, que los oxa-metalocanos.

De las seis estructuras cristalinas, se puede decir que el compuesto (4) es el único que posee un carácter de ligando isobidentado, mientras que (5), (6) y (8) anisobidentados y (7) y (9) son monodentados.

Entre las estructuras de (4) ( $Y = Cl$ ) y (5) ( $Y = n-Bu$ ), al sustituir un halógeno por un grupo alquilo, se observa que la interacción exocíclica disminuye a tal grado, que el ligando reduce su carácter isobidentado y muestra mayor carácter de anisobidentado.

Los compuestos (4), (5) y (8) son los que poseen mayor interacción exocíclica, haciendo así, que el número de coordinación para el estaño sea de 5, como lo muestra el desplazamiento químico de  $^{119}\text{Sn}$  (-150 a -250 ó 150 a 250 ppm).

En la geometría del entorno del estaño de (4), las posiciones ecuatoriales están ocupadas por S(1), S(2) y S(4) y las axiales por Cl y S(3), éste presenta una geometría de  $\Psi$  – trigonal bipyramidal. En el caso del estaño de (5), C(5), S(1) y S(2) se encuentran en posiciones ecuatoriales, y S(3) y O(1) en axiales, y la geometría es intermedia entre un tetraedro y una bipirámide trigonal, mejor conocida como tetraedro truncado. El complejo (8) es similar a (5) y posee los mismos átomos en posiciones axiales y ecuatoriales y la geometría también es la de un tetraedro "con sombrero".

En el caso de (6) (antimonio), (7) y (9) (arsénico), los tres poseen el átomo 5 y el azufre exocíclico en posiciones axiales, y en ecuatoriales los dos azufres del anillo y un par libre de electrones. Los tres exhiben una geometría  $\Psi$  – Trigonal Bipyramidal.

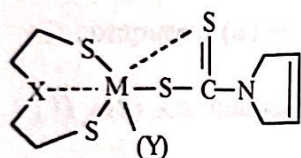
Las conformaciones de los complejos, son: Bote-Monoplanar para (4), mientras que (7) es una Silla-Monoplanar. Ambos compuestos poseen oxígeno en la posición 5, pero (4) posee una mayor interacción transanular y exocíclica, lo cual favorece la conformación bote, mientras que una menor interacción para (7) se refleja en una conformación con aspecto de silla. Esto concuerda con lo descrito por otros autores (28), en donde se confirma que entre más grande sea la interacción transanular, más probables son las conformaciones de bote-bote, bote-silla y silla-silla.

El resto de complejos (5, 6, 8 y 9) poseen conformaciones de bote-silla. Estos son los compuestos que poseen una interacción transanular y exocíclica intermedia entre (4) y (7).

En estos complejos de ditiocarbamato, no se observaron las conformaciones bote-bote y silla-silla, como en algunos otros casos. Lo más cercano a estas conformaciones son el bote-monoplanar de (4) y la silla-monoplanar de (7), lo cual indica que el efecto del ditiocarbamato sobre la conformación adoptada sí es relevante. Quizá esto se deba a impedimento estérico del grupo sustituyente o algún efecto electrónico de dicho grupo.

Al predecir la estructura cristalina de (2), se tiene lo siguiente: a) su interacción transanular debería ser mayor que (6) y muy similar a (5); b) la interacción exocíclica debe estar comprendida entre (6) y (7), con alta probabilidad de que el ligando posea un carácter anisobidentado predominantemente.

## VII. CONCLUSIONES



- La interacción exocíclica M---S para los compuestos estudiados presenta el siguiente orden decreciente:  $\text{Sn} > \text{Sb} > \text{As}$ .
- Para un mismo heteroátomo X, la interacción transanular M---X es en orden decreciente:  $\text{Sn} > \text{Sb} > \text{As}$ .
- Para un mismo metal, la interacción exocíclica M---S es mayor en los compuestos que poseen  $\text{X} = \text{S}$ .
- Para un mismo metal, la interacción transanular es mayor para los compuestos con  $\text{X} = \text{O}$ .
- El ditiocarbamato posee mayor carácter de bidentado en los compuestos que poseen  $\text{X} = \text{S}$ .
- Para los compuestos con  $\text{X} = \text{S}$ , el orden decreciente para el comportamiento bidentado del ligando es:  $\text{Sn} > \text{Sb} > \text{As}$ .
- La interacción exocíclica M---S disminuye al sustituir un cloro por un butilo, haciendo que el ligando deje de poseer carácter de isobidentado y se comporte como anisobidentado.

$X(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{M}(\text{Dtc})(\text{Y})$ : con  $X = \text{O}$ , para (4)  $\text{M} = \text{Sn}$ ,  $\text{Y} = \text{Cl}$ , (5)  $\text{M} = \text{Sn}$ ,  $\text{Y} = \text{n-Bu}$ , (7)  $\text{M} = \text{As}$ ; con  $X = \text{S}$ , para (6)  $\text{M} = \text{Sb}$ , (8)  $\text{M} = \text{Sn}$ ,  $\text{Y} = \text{n-Bu}$ , (9)  $\text{M} = \text{As}$ .

- El compuesto (4) es isobidentado, mientras que (5), (6) y (8) son anisobidentados y (7) y (9) son monodentados.
- Los compuestos (5) y (8) poseen una geometría intermedia entre un tetraedro y una bpirámide trigonal, mientras que el resto de compuestos son  $\Psi$ -trigonal bpiramidal.
- El compuesto (4) presenta la mayor interacción exocíclica y una conformación de bote-monoplanar.
- El compuesto (7) presenta la menor interacción exocíclica y una conformación de silla-monoplanar.
- Los compuestos (5, 6, 8 y 9) con interacción exocíclica intermedia entre (4) y (7) tienen conformaciones de bote-silla.
- El orden de enlace de la interacción exocíclica del complejo con  $\text{M} = \text{Sb}$  y  $\text{X} = \text{O}$  deberá estar comprendida entre 0.076 y 0.338 Å.
- El orden de enlace de la interacción transanular del complejo con  $\text{M} = \text{Sb}$  y  $\text{X} = \text{O}$  deberá estar comprendida entre 0.277 y 0.337 Å.

## VIII. BIBLIOGRAFÍA

1. Haiduc, I. **Coordination Patterns of Dithiophosphorus Ligands.** *Rev. Inorg. Chem.*, Vol. 3, 1981, 353-370.
2. Manoussakis, G., Tsipis, C. **Preparation and Study of Some Arsenic and Antimony Trisdithiocarbamates.** *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 35, 1973, 743-750.
3. Bonati, F., Ugo, R. **Organotin (IV) N,N-Disubstituted Dithiocarbamates.** *J. of Organometallic Chemistry*, Vol. 10, 1967, 257-268.
4. Brown, D., Glass, W., Burke, M. **The General use of I.R. Spectral Criteria in Discussions of the Bonding and Structure of Metal Dithiocarbamates.** *Spectrochimica Acta*, Vol. 32A, 1976, 137-143.
5. Fabretti, A., et. al. **Synthesis and Spectroscopic Characterization of Arsenic (III), Antimony (III), Bismuth (III), Tin (II) and Lead (II) Dithiocarbamate Adducts.** *Polyhedron*, Vol. 5, No. 3, 1986, 871-875.
6. Cea, R., et. al. **1-Oxa-4,6-Dithia-5-Arsocane and 1,3,6-Trithia-2-Arsocane Dithiocarbamates. Competition Between Transannular and Exocyclic Secondary Bonding to Arsenic.** *Main Group Chemistry*, Vol. 1, 1995, 159-164.
7. Tanaka, T., Watanabe, N. **Internal Rotation Around de Isopropyl-Nitrogen Bond and Stable Conformations of S-methyl-N,N-di-isoprpyldithiocarbamate, Dichlorotin (IV) bis(N,N-di-isopropyldithiocarbamate) and Related Compounds.** *Organic Magnetic Resonance*, Vol. 6, 1974, 165-169.
8. Badger, G. **The Chemistry of Heterocyclic Compounds.** Academic Press. U.S.A. 1961. 498 pp.
9. Acheson, R. **An Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds.** 3ra. ed. John Wiley and Sons. U.S.A. 1976. 501 pp.
10. Haiduc, I. **A Survey of the Nomenclature of Inorganic Ring Systems - Proposals for a Unified Nomenclature.** *Rev. Inorg. Chem.*, Vol. 2, 1980, 219-249.
11. Muñoz, M. **Tendencias Conformacionales en Metalocanos del Tipo  $X(CH_2CH_2S)_2MY$  ( $X = O, S$ ;  $M = As, Sb$ ;  $Y =$  Ligante Ditiolato) (Tesis).** *Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM.* Mexico, D.F., 1997. 89 pp.

12. Glass, R. **Conformational Analysis of Medium-Sized Heterocycles.** VCH Publishers. Inc. U.S.A. 1984. 274 pp.
13. Cea, R., García, V., Muñoz, M., Jiménez, O. **The Conformational Relationships in Group 14 and 15 Oxadithia- and Trithia-metallocanes.** *Main Group Chemistry News*, Vol. 4, No. 2, 1996, 20-27.
14. Dräger, M. **5-Chloro-5-Phenyl-1-Oxa-4,6-dithia-5-stannocane, a Diplanar Transition State for the Racemisation of the Boat-Chair Conformation in an Eight-Membered Ring.** *Z. Naturforsch.*, Vol. 36b, 1981, 437-440.
15. Picworth J., Treblood, K. **Crystal Structure. Analysis.** 2nda. ed. *Oxford University Press.* U.S.A. 1985. 269 pp.
16. Klyne, W., Prelog, V. **Description of Steric Relationships Across Single Bonds.** *Experientia.*, Vol XV, No. 12. 1960, 521-523.
17. Huheey, J., et. al. **Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity.** 4ta ed. *HarperCollin College Publishers.* U.S.A. 1993. 1052 pp.
18. Kolb, U., Beuter, M., Dräger, M. **Heterocyclic Systems Containing Tin (IV). Control of Three-Center Interactions X...Sn-Hal in Stannocanes by Halide Type.** *Inorg. Chem.*, Vol 33, 1994, 4522-4530.
19. Kolb, U., et. al. **Heterocyclic Systems Containing Tin (IV). Stannocanes Cl/Br/I/Me-(Me)Sn(S CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>X (X = O, S, NMe): Synthesis and Structural and Vibrational Data.** *Organometallics*, Vol. 13, 1994, 4413-4425.
20. Dräger, M., Guttman, H. **Sn-Phenyl Substituierte Stannocane, Übergänge Von Tetraedrischer 4-zu Trigonal-Bipyramidaler.** *Journal of Organometallic Chemistry*, Vol. 212, 1981, 171-182.
21. Dräger, M. **Molecular and Crystal Structure of 2-Chloro-1,3,6,2-trithiarsocane.** *Chem. Ber.*, Vol. 107, 1974, 2601-2611.
22. Dräger, M., Engler, R. **Molecular and Crystal Structure of 2-Chloro-1,3,6-trithia-2-stibocane.** *Z. anorg. allg. Chem.*, Vol. 405, 1974, 183-192.
23. Dräger, M. **5,5-Diphenyl-1,4,6,5-oxadithiastannocane, a Conformational Transition State Stabilized in a Crystal Structure.** *Chem. Ber.*, Vol 114, 1981, 2051-2055.
24. Dräger, M. **Methylphenylstannocanes, Transannular Interactions Sn...O and Sn...S at Asymmetrically Substituted Tin.** *Z. Naturforsch.*, Vol 40b, 1985, 1511-1514.

25. Dräger, M. **Molecular and Crystal Structure of 2,2-Dicloro-1,3,6,2trithia-germanocane.** *Chem. Ber.*, Vol 108, 1975, 1732-1731.
26. Dräger, M. **Molecular and Crystal Structure of 5-Chloro-1-oxa-4,6-dithia-5-stibocane.** *Z. anorg. allg. Chem.*, Vol. 424, 1976, 183-189.
27. Cea, R., Lomelí, V., Hernández, S., Haiduc, I. **Crystal and Molecular Structures of Spiro-bis(trithiastannocane),  $\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2$ , and Spiro-bis(oxadithiastannocane),  $\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2$ . Distortion of the  $\text{SnS}_4$  Tetrahedral Coordination produced by Transannular  $\text{Sn}\dots\text{X}$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{O}$ ) Interactions.** *Pergamon*, Vol. 14, No. 6, 1995, 747-755.
28. Cea, R., Muñoz, M., Hernández, S., Silvestru, S. **On the 5-thia-(substituted)-1-oxa-4,6-dithia-5-stibocanes. Synthesis and characterization of  $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{SbS}_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  and crystal and molecular structure of  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sb-SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S-Sb}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ , a compound with two different eight-membered ring conformations.** *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 236, 1995, 31-36.
29. Muñoz, M., Cea, R., Hernández, S. **The Relationship between Transannular Secondary Bonding Strength and Conformation in Diphenyldithiophosphinate Stibocanes  $\text{X}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{SbS}_2\text{PPh}_2$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ ).** *Z. anorg. allg. Chem.*, Vol. 622, 1996, 1392-1398.
30. Muñoz, M., Cea, R., Espinoza, G., Hernández, S. **Conformational Trends in Arsocane Dithiophosphinates.  $\text{X}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{AsS}_2\text{PR}_2$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ ;  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$  or  $\text{Ph}$ ).** *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 4135-4141.
31. Gómez, A., Ferrari, R. **Competencia entre los enlaces secundarios, transanulares y exocíclicos en butaditioestannocanos (Tesis Mancomunada).** *Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM.* México, D.F., 1996. 76 pp.
32. Dakternieks, D., et. al. **Stereochemical Nonrigidity and Ligand Dynamics in Hypervalent Tin (IV) Compounds. Heteronuclear NMR and Crystallographic Studies of Triorganoyltin (IV) and Diorganoyltin (IV) Complexes with Dithiolate Ligands.** *Inorg. Chem.*, Vol. 31, 1992, 3601-3606.
33. Davies, A., et. al. **Magnetic Double Resonance Studies of  $^{119}\text{Sn}$  Chemical Shifts in Organotin Compounds.** *J. Chem. Soc. (C)*, 1969, 1139-1141.
34. Alcock, N. **Secondary Bonding to Nonmetallic Elements.** *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 15, 1972, 3-9.
35. Bondi, A. **Van der Waals Volumes and Radii.** *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 68, No. 3, 1964, 441-451.

36. Engler, R. **Bis(2-mercaptoethyl)ether Complexes of As, Sb, Bi, and Sn (IV).** *Z. anorg. allg. Chem.*, Vol. 407, 1974, 35-39.
37. Engler, R. **Bis(2-mercaptoethyl)sulfide Complexes with As, Sb, Bi, and Sn.** *Z. anorg. allg. Chem.*, Vol. 406, 1974, 74-79.
38. Dräger, M. **Conformational Equilibria in Eight-Membered Heterocycles of Arsenic and Antimony.** *Z. anorg. allg. Chem.*, Vol. 482, 1981, 7-18.
39. Muñoz, M., Cea, R., Hernández, S. **Synthesis and Characterization of oxa and thia metallocanes substituted with phosphorodithioate ligands and crystal and molecular structure of 1,3,6-trithia-2-arsocane dimethylphosphorodithioate.** *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 253, 1996, 31-37.
40. Skoog, D., Leary, J. **Análisis Instrumental.** 4ta. ed. *McGraw-Hill*. España. 1994. 935 pp.

## APÉNDICE A

Ecuaciones para calcular distancias, ángulos y ángulos de torsión ( $\Psi$ ) a partir de los parámetros y coordenadas cristalográficas.

### Transformación de coordenadas cristalográficas a Cartesianas:

Las posiciones atómicas  $x, y, z$  en una celda unitaria de dimensiones  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  se pueden expresar en coordenadas Cartesianas ( $\text{Å}$ ) por medio de las siguientes transformaciones:

$$X = xa + yb \cos \gamma + zc \cos \beta$$

$$Y = yb \sin \gamma + z [c(\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma) / \sin \gamma]$$

$$Z = zcW / \sin \gamma$$

donde

$$W = \sqrt{(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)}$$

### Distancias interatómicas:

$$\begin{aligned} \text{Distancia A-B: } (d_{A-B}) &= \sqrt{(X_A - X_B)^2 + (Y_A - Y_B)^2 + (Z_A - Z_B)^2} \\ &= \sqrt{\Delta X_{A-B}^2 + \Delta Y_{A-B}^2 + \Delta Z_{A-B}^2} \end{aligned}$$

### Ángulo entre A-B-C:

$$\text{Ángulo A-B-C} = \arctan\left(\sqrt{1 - c_A^2} / c_A\right)$$

donde

$$c_A = -(\Delta X_{A-B}\Delta X_{B-C} + \Delta Y_{A-B}\Delta Y_{B-C} + \Delta Z_{A-B}\Delta Z_{B-C}) / d_{B-C}d_{A-B}$$

Ángulo de Torsión ( $\Psi$ ):

Ángulo de Torsión A-B-C-D =  $\arctan(s_T / c_T)$

donde

$$s_T = (\Delta X_{AB}v_1 + \Delta Y_{AB}v_2 + \Delta Z_{AB}v_3) / d_{AB}$$

y

$$c_T = u_1v_1 + u_2v_2 + u_3v_3$$

con

$$u_1 = (\Delta Y_{AB}\Delta Z_{BC} - \Delta Z_{AB}\Delta Y_{BC}) / (d_{AB}d_{BC})$$

$$u_2 = (\Delta Z_{AB}\Delta X_{BC} - \Delta X_{AB}\Delta Z_{BC}) / (d_{AB}d_{BC})$$

$$u_3 = (\Delta X_{AB}\Delta Y_{BC} - \Delta Y_{AB}\Delta X_{BC}) / (d_{AB}d_{BC})$$

$$v_1 = (\Delta Y_{BC}\Delta Z_{CD} - \Delta Z_{BC}\Delta Y_{CD}) / (d_{BC}d_{CD})$$

$$v_2 = (\Delta Z_{BC}\Delta X_{CD} - \Delta X_{BC}\Delta Z_{CD}) / (d_{BC}d_{CD})$$

$$v_3 = (\Delta X_{BC}\Delta Y_{CD} - \Delta Y_{BC}\Delta X_{CD}) / (d_{BC}d_{CD})$$

APÉNDICE B.

Parámetros de celda y coordenadas atómicas ( x 10<sup>4</sup>) para los complejos estudiados.

Cuadro B1.  
Complejo O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Sn(<sup>n</sup>Bu)Dtc.

Sistema	a	b	c
Monoclínico	7.943	14.136	8.473
		$\beta = 100.266$	
Átomo	x	y	z
Sn	5787(1)	4048	6824(1)
S(1)	3966(3)	5347(2)	7260(3)
S(2)	7650(3)	3569(2)	9305(3)
S(3)	8425(3)	4695(3)	6019(3)
S(4)	5283(3)	5081(2)	3632(3)
O(1)	3710(8)	3315(5)	8749(8)
N(1)	8431(9)	5484(6)	3234(9)
C(1)	3113(13)	4986(8)	9036(12)
C(2)	2421(10)	3989(12)	8893(10)
C(3)	4679(12)	3013(7)	10268(11)
C(4)	6328(13)	2636(8)	10000(12)
C(9)	7431(10)	5128(6)	4173(10)
C(10)	10317(14)	5576(11)	3653(15)
C(11)	10708(15)	6095(11)	2292(15)
C(12)	9421(15)	6298(10)	1270(16)
C(13)	7803(13)	5924(8)	1680(11)
C(5)	4977(17)	2810(8)	5423(13)
C(6)	3542(33)	2664(19)	4265(27)
C(6A)	2783(49)	3093(29)	4553(39)
C(7)	1920(28)	2880(16)	4841(26)
C(7A)	1987(39)	2249(23)	3774(36)
C(8)	173(35)	2706(28)	3386(37)
C(8A)	216(53)	2299(39)	2977(60)

**Cuadro B2.**  
**Complejo O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Sn(Cl)Dtc.**

Sistema	a	b	c
Monoclínico	7.255	16.187	13.000
		$\beta = 90.43$	
Átomo	x	y	z
Sn(1)	1565 (1)	2066 (1)	3292 (1)
Cl	1363 (3)	3566 (1)	2877 (1)
S(1)	4800 (2)	2130 (1)	2986 (2)
S(2)	-70 (2)	2295 (1)	4858 (1)
S(3)	818 (2)	514 (1)	2988 (1)
S(4)	-426 (2)	1922 (1)	1731 (1)
O(1)	3156 (5)	1093 (3)	4754 (3)
N(1)	-1390 (6)	381 (3)	1358 (3)
C(1)	5666 (8)	1209 (4)	3627 (5)
C(2)	5104 (8)	1168 (4)	4745 (5)
C(3)	2318 (9)	1144 (3)	5732 (4)
C(4)	297 (8)	1323 (3)	5544 (4)
C(5)	-443 (7)	868 (3)	1957 (4)
C(6)	-1412 (9)	-530 (3)	1448 (4)
C(7)	-2220 (9)	-771 (4)	429 (5)
C(8)	-2715 (8)	-140 (4)	-120 (5)
C(9)	-2361 (8)	668 (4)	410 (4)

**Cuadro B3.**  
**Complejo S(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>SbDtc.**

Sistema	a	b	c
Monoclínico	8.503	18.517	9.365
		$\beta = 91.18$	
Átomo	x	y	z
Sb(1)	1059 (1)	3985 (1)	3839 (1)
S(1)	1940 (2)	3348 (1)	1685 (2)
S(2)	-2064 (2)	3468 (1)	2353 (2)
S(3)	196 (2)	2972 (1)	5277 (2)
S(4)	3957 (2)	3866 (1)	4471 (2)
S(5)	2055 (2)	4480 (1)	6843 (2)
N(1)	5148 (5)	4325 (3)	6907 (5)
C(1)	358 (8)	3595 (4)	459 (6)
C(2)	-1179 (8)	3193 (4)	700 (7)
C(3)	-2195 (8)	2633 (3)	3312 (7)
C(4)	-640 (8)	2370 (3)	3949 (7)
C(5)	3816 (6)	4237 (3)	6183 (6)
C(6)	6705 (6)	4091 (3)	6403 (6)
C(7)	7732 (7)	4322 (4)	7630 (7)
C(8)	6957 (7)	4629 (3)	8647 (7)
C(9)	5234 (7)	4676 (3)	8321 (6)

**Cuadro B4.**  
**Complejo S(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>AsDtc.**

Sistema	a	b	c
Monoclínico	11.545	12.052	12.074
	$\alpha = 72.36$	$\beta = 68.45$	$\gamma = 71.83$
Átomo	x	y	z
As (1)	3056 (1)	9469 (1)	3426 (1)
S (1)	3402 (2)	7637 (2)	3055 (2)
S (2)	5597 (2)	9385 (2)	1195 (2)
S (3)	4605 (2)	9224 (2)	4256 (2)
S (4)	1546 (2)	8789 (2)	5179 (2)
S (5)	1826 (2)	11163 (2)	5218 (2)
N (1)	397 (5)	9813 (4)	7042 (5)
C (1)	4096 (8)	7897 (6)	1404 (6)
C (2)	5443 (8)	8040 (6)	947 (6)
C (3)	6604 (7)	8823 (7)	2173 (7)
C (4)	5953 (7)	8226 (7)	3446 (7)
C (5)	1202 (7)	9964 (6)	5908 (6)
C (6)	-127 (7)	8752 (6)	7698 (6)
C (7)	-952 (8)	9062 (8)	8876 (7)
C (8)	-883 (8)	10113 (8)	8928 (8)
C (9)	-60 (8)	10720 (7)	7790 (7)
As (2)	3227 (1)	5795 (1)	9447 (1)
S (1A)	3278 (2)	7748 (2)	8569 (2)
S (2A)	5753 (2)	5514 (2)	7303 (2)
S (3A)	2617 (2)	5325 (2)	8094 (2)
S (4A)	1267 (2)	6478 (2)	10766 (2)
S (5A)	1941 (2)	3816 (2)	11124 (2)
N (1A)	175 (5)	5032 (5)	12696 (5)
C (1A)	4981 (8)	7600 (7)	8144 (7)
C (2A)	5760 (7)	7088 (6)	7017 (6)
C (3A)	4941 (7)	5531 (6)	6271 (6)
C (4A)	3526 (8)	6085 (6)	6639 (6)
C (5A)	1027 (7)	5062 (6)	11638 (7)
C (6A)	-165 (7)	3937 (6)	13553 (7)
C (7A)	-1154 (8)	4389 (7)	14600 (7)
C (8A)	-1427 (8)	5567 (7)	14404 (7)
C (9A)	-628 (8)	6098 (6)	13207 (7)

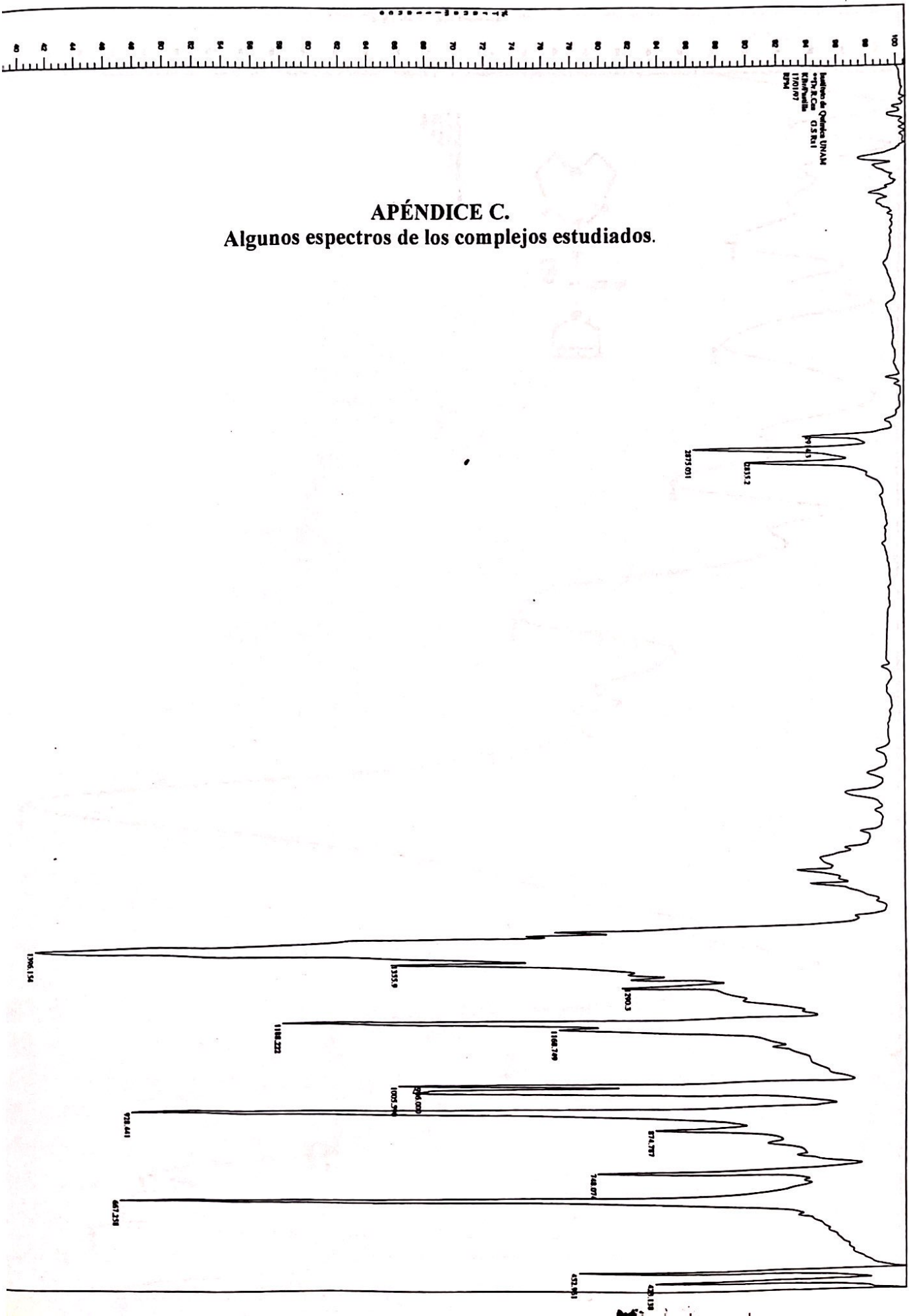
**Cuadro B5.**  
**Complejo S(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Sn(<sup>n</sup>Bu)Dtc.**

Sistema	a	b	c
Monoclínico	14.093	10.176	14.251
		$\beta = 107.49$	
Átomo	x	y	z
Sn(1)	7830(1)	2405(1)	9100(1)
S(1)	8134(1)	4678(1)	8727(1)
S(2)	9782(1)	2218(1)	8433(1)
S(3)	9113(1)	1792(1)	10569(1)
S(4)	6361(1)	3329(1)	9538(1)
S(5)	6880(1)	571(2)	10187(1)
N(1)	5561(3)	2033(5)	10703(3)
C(1)	8791(4)	4556(5)	7811(4)
C(2)	9823(4)	3956(5)	8179(4)
C(3)	10615(4)	2100(5)	9677(4)
C(4)	10194(4)	2665(6)	10445(4)
C(5)	6218(4)	1925(6)	10206(3)
C(6)	4915(4)	3185(8)	10693(5)
C(7)	4432(6)	2824(10)	11443(6)
C(8)	4718(6)	1680(11)	11819(6)
C(9)	5447(5)	1018(8)	11389(5)
C(10)	7258(4)	1253(5)	7793(3)
C(11)	7647(4)	-144(5)	7837(4)
C(12)	7218(4)	-855(5)	6863(4)
C(13)	7502(5)	-2277(5)	6894(5)

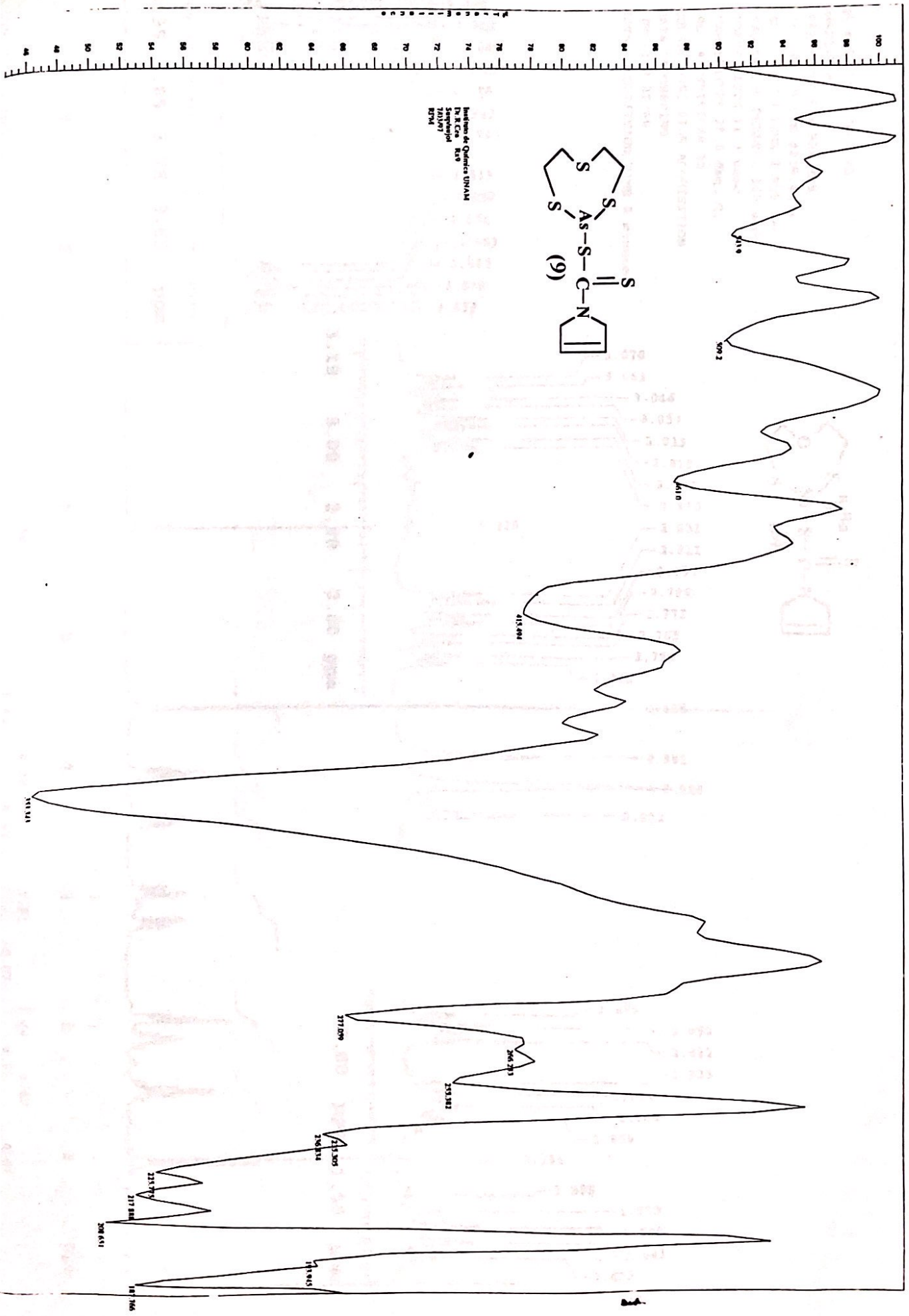
**Cuadro B6.**  
**Complejo O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>AsDtc.**

<b>Sistema</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>
Monoclínico	8.050	12.501	14.018
		$\beta = 95.34$	
<b>Átomo</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>
As (1)	1219 (1)	2283 (1)	4297 (1)
S (1)	1921 (3)	2488 (2)	2778 (1)
S (2)	3455 (2)	1477 (2)	5068 (1)
S (3)	2234 (2)	3963 (1)	4582 (1)
S (4)	316 (2)	3301 (2)	6233 (1)
O (1)	1118 (6)	261 (4)	3613 (3)
N (1)	2034 (7)	5088 (4)	6131 (4)
C (1)	778 (11)	1365 (7)	2237 (5)
C (2)	1407 (11)	307 (6)	2623 (5)
C (3)	2265 (12)	-383 (7)	4203 (6)
C (4)	2567 (11)	131 (6)	5157 (5)
C (5)	1518 (8)	4176 (5)	5725 (4)
C (6)	1596 (10)	5398 (6)	7094 (5)
C (7)	2438 (10)	6445 (7)	7221 (6)
C (8)	3217 (10)	6731 (7)	6490 (6)
C (9)	3040 (9)	5907 (6)	5704 (5)

**APÉNDICE C.**  
**Algunos espectros de los complejos estudiados.**

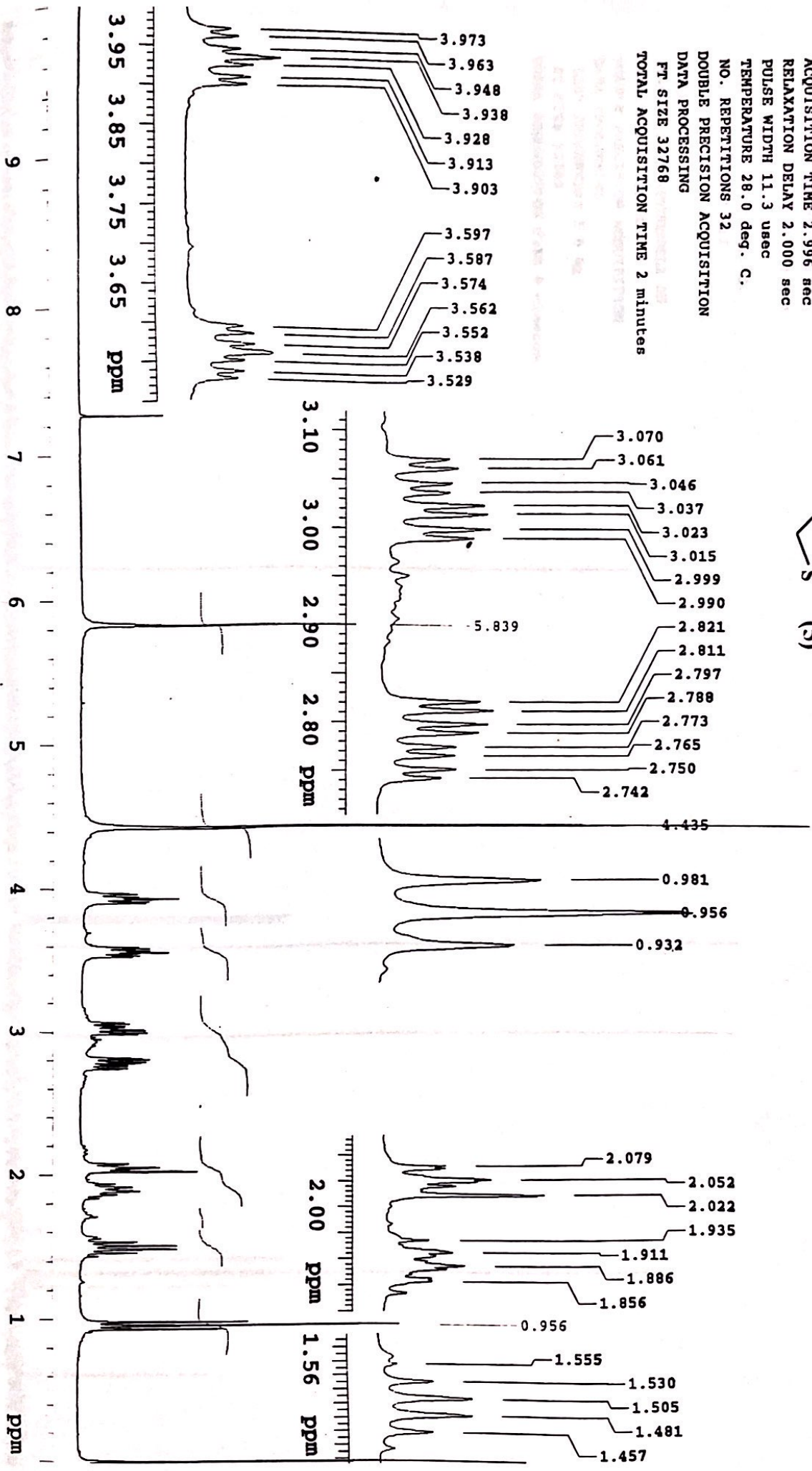
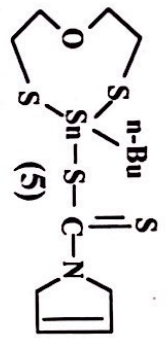


Instituto de Química UNAM  
Dr. R. C. Cas  
1970-1971  
México

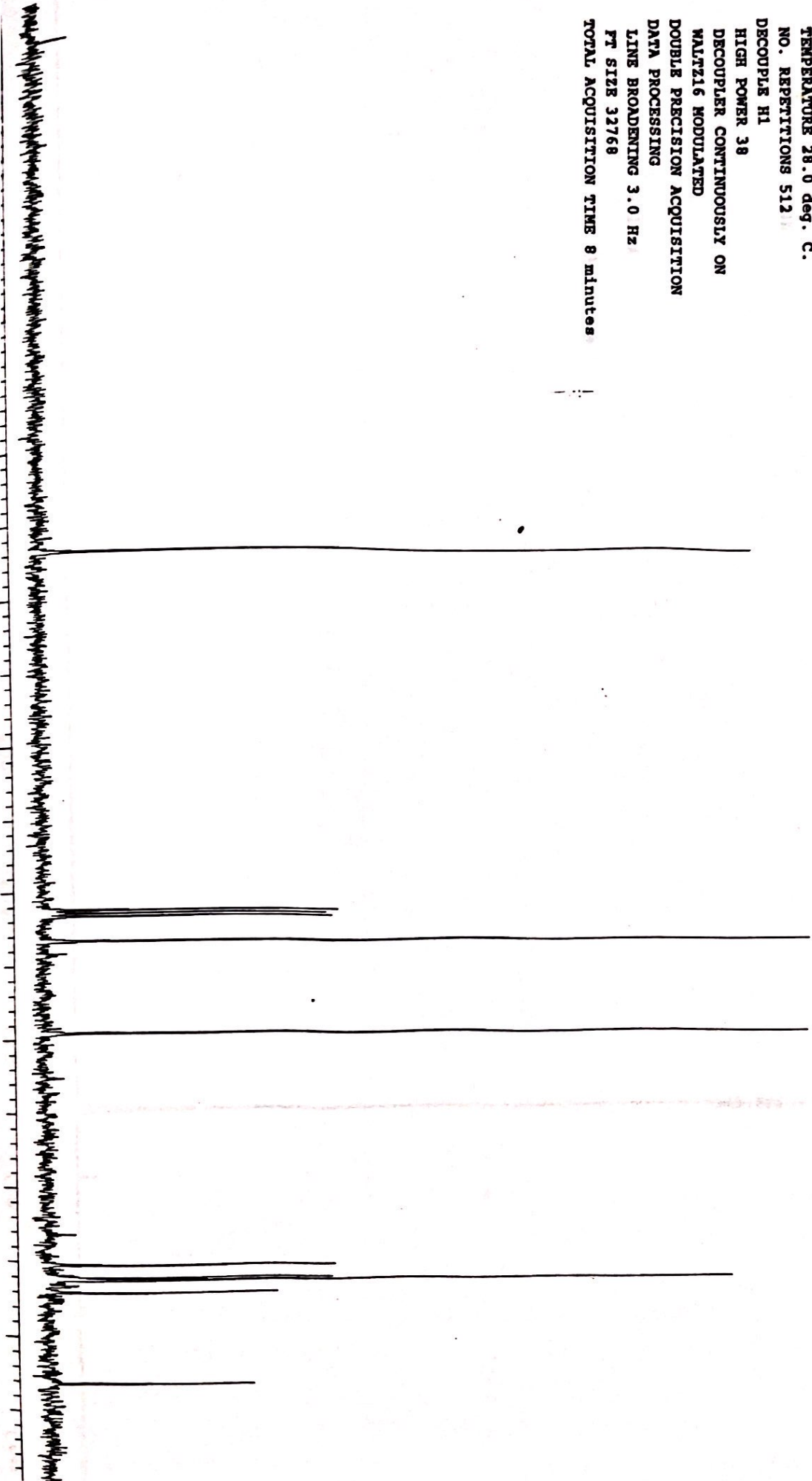


GS RX5 Dr.R.Cea RG  
OBSERVE H1

FREQUENCY 299.949 MHz  
SPECTRAL WIDTH 4219.4 Hz  
ACQUISITION TIME 2.996 sec  
RELAXATION DELAY 2.000 sec  
PULSE WIDTH 11.3 usec  
TEMPERATURE 28.0 deg. C.  
NO. REPERTITIONS 32  
DOUBLE PRECISION ACQUISITION  
DATA PROCESSING  
FT SIZE 32768  
TOTAL ACQUISITION TIME 2 minutes



GS Rr5 Dr.R.Cee RG  
OBSERVE C13  
FREQUENCY 75.429 MHz  
SPECTRAL WIDTH 19002.4 Hz  
ACQUISITION TIME 0.399 sec  
RELAXATION DELAY 0.600 sec  
PULSE WIDTH 3.9 usec  
TEMPERATURE 28.0 deg. C.  
NO. REPETITIONS 512  
DECOUPLE H1  
HIGH POWER 38  
DECOUPLER CONTINUOUSLY ON  
WALTZ16 MODULATED  
DOUBLE PRECISION ACQUISITION  
DATA PROCESSING  
LINE BROADENING 3.0 Hz  
FT SIZE 32768  
TOTAL ACQUISITION TIME 8 minutes



GS R45 Dr.R.Cea RG  
OBSERVE 6n119  
FREQUENCY 111.852 MHz  
SPECTRAL WIDTH 64000.0 Hz  
ACQUISITION TIME 1.000 sec  
RELAXATION DELAY 1.000 sec  
PULSE WIDTH 10.5 usec  
TEMPERATURE 25.0 deg. C.  
NO. REPEATITIONS 25048  
DECOUPLE H1  
HIGH POWER 38  
DECOUPLER CONTINUOUSLY ON  
WALTZ16 MODULATED  
DOUBLE PRECISION ACQUISITION  
DATA PROCESSING  
LINE BROADENING 10.0 Hz  
PT SIZE 65536  
TOTAL ACQUISITION TIME 13.9 hours

