



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**PATRONES DE COORDINACIÓN DE DITIOFOSFONATOS
FERROCÉNICOS CON ORGANOMETÁLICOS DE ESTAÑO(IV) Y
TELURIO(IV)**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTORA EN CIENCIAS

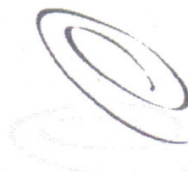
PRESENTA

M. EN C. MARÍA DEL CARMEN HERNÁNDEZ GALINDO



TUTOR
DR. RAYMUNDO CEA OLIVARES

2011.



LIC. BALFRED SANTAELLA HINOJOSA
Coordinador de la Unidad de Administración del Posgrado
Presente

Me es grato informarle que el Comité Académico en su sesión del 13 de abril del 2007, autorizó a la alumna **MARÍA DEL CARMEN HERNÁNDEZ GALINDO**, con número de cuenta 505001667, presentar su examen para optar por el grado de Doctora en Ciencias, quien defenderá el proyecto de investigación titulado: **"Patrones de coordinación de ligantes ditiósfonatos ferrocénicos con compuestos organometálicos de Sn(IV) y Te(IV)"**, realizado bajo la supervisión del Dr. Raymundo Cea Olivares.

De acuerdo a la solicitud de la alumna de acogerse a lo establecido en el QUINTO Transitorio del nuevo Reglamento General de Estudios de Posgrado (9 de octubre de 2006), se autorizó que se constituya el jurado con 5 sinodales:

Presidente	Dr. Hugo Torrens Miquel	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dr. Noé Zúñiga Villarreal	Instituto de Química, UNAM
Vocal	Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez	Universidad Aut. del Edo. de Hidalgo
Secretario	Dr. Ronan Marie Le Lagadec	Instituto de Química, UNAM

Nota: Se recuerda a los miembros del jurado que el plazo máximo para revisión de la tesis es de 30 días naturales a partir de la recepción de la misma

Este oficio cancela y sustituye al 297 de fecha 14 de abril de 2009.

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Cd. Universitaria, D.F. a 12 de noviembre de 2010.
A t e n t a m e n t e.

DRA. JOSEFINA DE GYVES MARCINIAK
Coordinadora del Programa

c.c.p. Interesados del Jurado
Interesado
Expediente
Sección Escolar de la Coordinación de Posgrados, Facultad de Química

El presente trabajo se desarrolló en el Laboratorio de Investigación No. 6 de la Sección de Química Inorgánica del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría del Dr. Raymundo Cea Olivares.

Parte de los resultados fueron presentados en:

Simposio Interno del Instituto de Química U.N.A.M, modalidad Cartel “Patrones de Coordinación de Ditiolfosfatos Ferrocénicos con Metalocenos del Grupo 14”, 2005, México, D. F.

Laboratorio de Química Inorgánica, modalidad: Exposición oral, “Patrones de Coordinación de Ditiolfosfonatos Ferrocénicos con Metales del Grupo 14 y 16”, 2006 Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca, România,

Publicación:

2D hydrogen bond networks in the crystals of $[(\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})_2][(\text{RO})(\text{Fc})\text{P}(\text{S})_2]_2$ (R = 3-(BzO)-Bz, 4-(n-Bu)-Bz, Bz = benzyl), Hernández-Galindo María del C., Jancik Vojtech, Moya-Cabrera Mónica M., Toscano Rubén A. and Cea-Olivares Raymundo, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, *692*, 5295-5302.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por permitirme culminar un sueño más en mi vida.

A la U.N.A.M. y a sus maestros, los cuales me forjaron el espíritu para seguir adelante.

Al Dr. Raymundo Cea Olivares, quien compartió conmigo sus conocimientos invaluable, permitiéndome realizar esta etapa de mi vida académica.

A quien me dio una lección de vida: Dr. Ioan Silaghi-Dumitrescu†.

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo otorgado para la realización del Proyecto de Tesis Doctoral “Patrones de Coordinación de Ditiófosfonatos Ferrocénicos con organometálicos de Estaño(IV) y Telurio(IV)”, durante el periodo comprendido entre el 2004 a 2007 con No. de Registro 112623.

Al programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas de la U.N.A.M.

Gracias a mis sinodales: Dr. Hugo Torrens M., Dra. Noráh Y. Barba B., Dr. Noé Zúñiga V., Dr. José Guadalupe Alvarado R., Dr. Ronan Marie Le Lagadec, por dedicar tiempo y esfuerzo para enriquecer mi trabajo con sus valiosas aportaciones.

A los Doctores: Monica Moya, Vojtech Jancik, Verónica García, por su enseñanza en el laboratorio.

A la M. en C. Carmen Márquez por la realización de los espectros de ESI.

A la Q.F. B. Rocío Patiño por la obtención de los espectros de IR.

Al I.Q. Luis Velasco y al Dr. Javier Pérez por la realización de los espectros de Masas.

A todos los técnicos del Instituto de Química.

DEDICATORIA

A mi hijo Albertito, el amor de mi vida.

A mi familia: Cachi, Quiño y Beto, por su apoyo incondicional.

ÍNDICE

RESUMEN	1
ABSTRACT	2
1. INTRODUCCIÓN	3
2. ANTECEDENTES	
2.1. Ligantes 1,1-ditiofosforados.	4
2.1.1. Preparación de ligantes ferrocenilditiofosfonatos.	6
2.2. Compuestos de estaño con ligantes 1,1-ditiofosforados.	8
2.3. Compuestos de telurio con ligantes 1,1-ditiofosforados.	14
3. HIPÓTESIS	19
4. OBJETIVOS	
4.1. Objetivo General	20
4.2. Objetivos Particulares	20
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
5.1. Preparación de los ligantes bencilditiofosfonato ferroceno.	21
5.1.1. Caracterización por espectrometría de Infrarrojo.	23

5.1.2. Caracterización por espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear.	27
5.1.3. Caracterización por espectrometría de Masas.	32
5.1.4. Estructuras cristalinas de los compuestos 1 , 8 – 11 .	
5.1.4.1. Estructura cristalina de $\text{NH}_4\text{Et}_3[\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)]$ (1).	33
5.1.4.2. Estructuras cristalinas de las sales hidratadas $[\text{NH}_4][\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4-4\text{-}^i\text{Pr})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (8), $[\text{NH}_4][\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4-4\text{-}^n\text{Bu})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (9) y $[\text{NH}_4][\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4-3\text{-OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (10).	34
5.1.4.3. Estructura cristalina de $[\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4-4\text{-}^i\text{Pr})]_2$ (11).	41
5.2. Preparación de los Compuestos de Estaño(IV).	44
5.2.1. Caracterización por espectrometría de Infrarrojo.	45
5.2.2. Caracterización por espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear.	47
5.2.3. Caracterización por espectrometría de Masas.	54
5.2.4. Estructuras Cristalinas de los Compuestos 12 , 14 y 19 .	
5.2.4.1. Estructura cristalina de $[\text{Bu}_2\text{Sn}\{\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\}_2]$ (12).	55
5.2.4.2. Estructura cristalina de $[\text{Ph}_2\text{Sn}\{\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\}_2]$ (14).	58
5.2.4.3. Estructura cristalina de $[\text{Ph}_3\text{Sn}\{\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\}]$ (19).	60
5.3. Preparación de los Compuestos de Telurio(IV).	63
5.3.1. Caracterización por espectrometría de Infrarrojo.	65
5.3.2. Caracterización por espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear.	66
5.3.3. Caracterización por espectrometría de Masas.	69
5.3.4. Estructuras cristalinas de los compuestos 21 , 26 y 29 .	
5.3.4.1. Estructura cristalina del compuesto $[\{\text{C}_4\text{H}_8\}\text{Te}\{\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\}_2]$ (21).	70

5.3.4.2. Estructura cristalina del compuesto	
$[\{C_6H_4(CH_2)_2\}Te\{S_2Pfc(OCH_2C_6H_5)\}_2]$ (26).	73
5.3.4.3. Estructura cristalina del compuesto	
$[\{C_6H_4(CH_2)_2\}Te\{S_2Pfc(OCH_2C_6H_4C_6H_5)\}_2]$ (29).	76
6. CONCLUSIONES	80
7. PARTE EXPERIMENTAL	
7.1. Método para la preparación de sales.	82
7.1.1. Preparación de sal de trietilamonio.	82
7.1.2. Preparación de sales de amonio.	83
7.2. Método para la preparación de compuestos de estaño(IV).	88
7.3. Método para la preparación de compuestos de telurio(IV).	93
8. REFERENCIAS	100
9. APÉNDICE	
Tabla I. Datos cristalográficos del compuesto 1 .	107
Tabla II. Datos cristalográficos de los compuestos 8 - 11 .	108
Tabla III. Datos cristalográficos para complejos de estaño 12, 14, 19 .	109
Tabla IV. Datos cristalográficos para complejos de telurio 21, 26, 29 .	110
Publicación: 2D hydrogen bond networks in the crystals of $[(NH_4 \cdot H_2O)_2][(RO)(Fc)P(S)_2]_2$ (R = 3-(BzO)-Bz, 4-(n-Bu)-Bz, Bz = benzyl)	111

RESUMEN

Se prepararon las sales de los ligantes 1,1-ditiofosfonato, $\text{NH}_4\text{Et}_3[\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)]$ (**1**), $\text{NH}_4[\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R})]$ [$\text{R} = 4\text{-H}$ (**2**), $4\text{-}^i\text{Pr}$ (**3**), $4\text{-}^n\text{Bu}$ (**4**), $4\text{-}^t\text{Bu}$ (**5**), $4\text{-C}_6\text{H}_5$ (**6**), $3\text{-OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$] (**7**). Estos compuestos fueron caracterizados por espectroscopía de resonancia magnética multinuclear, espectroscopía de IR y espectrometría de masas (ESI). Asimismo, las sales **3**, **5** y **7** fueron recristalizadas en presencia de THF con lo cual se obtuvieron las sales de amonio hidratadas, $\text{NH}_4[\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}4\text{-}^i\text{Pr})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**8**), $\text{NH}_4[\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}4\text{-}^n\text{Bu})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**9**), $\text{NH}_4[\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}3\text{-OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**10**). Estos compuestos son los primeros ejemplos de sistemas caracterizados estructuralmente que contienen un catión centrosimétrico $[\text{H}_2\text{O}\cdot\text{NH}_4]_2^{2+}$ con átomos de azufre como átomos aceptores, los cuales muestran una red 2D casi idéntica. Estas interacciones pueden ser usadas como modelos de puentes de hidrógeno en sistemas biológicos.

Además, se obtuvo el disulfuro $[\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}4\text{-}^i\text{Pr})]_2$ (**11**) como un subproducto en la reacción de preparación de **3**, el cual presentó características espectroscópicas y estructurales similares a disulfuros reportados.

Se obtuvieron los compuestos de estaño, $[\text{Bu}_2\text{Sn}\{\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-R})\}_2]$ con $\text{R}=4\text{-H}$ (**12**), C_6H_5 (**13**); $[\text{Ph}_2\text{Sn}\{\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-R})\}_2]$ con $\text{R}=4\text{-H}$ (**14**), $4\text{-}^i\text{Pr}$ (**15**), $4\text{-}^t\text{Bu}$ (**16**), $4\text{-C}_6\text{H}_5$ (**17**), $3\text{-OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (**18**); $[\text{Ph}_3\text{Sn}\{\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\}]$ (**19**); $[\{\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\}\text{SnCl}\{\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\}]$ (**20**). Las estructuras cristalinas de **12**, **14** y **19** exhiben átomos de estaño con coordinación anisobidentada hacia los ligantes ferrocenilfosfonatos. La geometría de **12** y **14** puede considerarse como un octaedro distorsionado mientras que para **19** ésta puede considerarse como bipirámide de base triangular: en todos los casos se toman en consideración las interacciones secundarias $\text{Sn}\cdots\text{S}$ para describir las geometrías.

Se prepararon los compuestos de telurio, $[\{\text{C}_4\text{H}_8\}\text{Te}\{\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-R})\}_2]$ con $\text{R}=4\text{-H}$ (**21**), $4\text{-}^i\text{Pr}$ (**22**), $4\text{-}^t\text{Bu}$ (**23**), $4\text{-C}_6\text{H}_5$ (**24**), $3\text{-OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (**25**); y $[\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\}\text{Te}\{\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-R})\}_2]$ donde $\text{R}=4\text{-H}$ (**26**), $4\text{-}^i\text{Pr}$ (**27**), $4\text{-}^t\text{Bu}$ (**28**), $4\text{-C}_6\text{H}_5$ (**29**), $3\text{-OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (**30**). Las estructuras cristalinas de **21**, **26** y **29** mostraron características estructurales similares y, si se toman en consideración las interacciones secundarias $\text{Te}\cdots\text{S}$, la geometría del átomo de Te corresponde a una bipirámide trigonal doblemente apicada, donde el par de electrones no compartidos ocupa una posición ecuatorial.

ABSTRACT

The synthesis of the following ammonium salts, $\text{NH}_4\text{Et}_3[\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)]$ (**1**), $\text{NH}_4[\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-R})]$ with $\text{R}=\text{4-H}$ (**2**), $4\text{-}^i\text{Pr}$ (**3**), $4\text{-}^n\text{Bu}$ (**4**), $4\text{-}^t\text{Bu}$ (**5**), $4\text{-C}_6\text{H}_5$ (**6**), $3\text{-OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$] (**7**) was achieved. These salts were characterized by multi-element NMR, IR spectroscopy and ESI- mass spectrometry. Compounds **3**, **5** and **7** were recrystallized in wet THF leading to the compounds: $\text{NH}_4[\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}4\text{-}^i\text{Pr})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**8**), $\text{NH}_4[\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}4\text{-}^n\text{Bu})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**9**), $\text{NH}_4[\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}3\text{-OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**10**) as revealed by their solid-state structures. These compounds are the first fully structurally characterized compounds that exhibit the presence of an unusual centrosymmetric cation $[\text{H}_2\text{O}\cdot\text{NH}_4]_2^{2+}$ containing sulfur as an acceptor atom. The 2D network of these compounds displays a nearly identical arrangement. These interactions can be used as models of the hydrogen bonding in biological systems. Also, single crystals of the disulfide compound $[\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}4\text{-}^i\text{Pr})]_2$ (**11**) were obtained as a subproduct during the preparation of **3**.

The tin compounds $[\text{Bu}_2\text{Sn}\{\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R})\}_2]$ with $\text{R}=\text{H}$ (**12**), C_6H_5 (**13**); $[\text{Ph}_2\text{Sn}\{\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R})\}_2]$ with $\text{R}=\text{H}$ (**14**), $4\text{-}^i\text{Pr}$ (**15**), $4\text{-}^t\text{Bu}$ (**16**), $4\text{-C}_6\text{H}_5$ (**17**), $3\text{-OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (**18**); $[\text{Ph}_3\text{Sn}\{\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\}]$ (**19**); $[\{\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\}\text{SnCl}\{\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\}]$ (**20**) were obtained by reacting the corresponding tin chlorides with the ligand salts **2** – **7**. The crystal structures of **12**, **14** and **19** exhibit Sn atoms with an anisobidentate coordination mode to the ferrocenyldithiophosphonate ligands. The geometry around the tin atoms in **12** and **14** corresponds to octahedra when the $\text{Sn}\cdots\text{S}$ secondary interactions are taking into account.

In a similar manner, the tellurium compounds $[\{\text{C}_4\text{H}_8\}\text{Te}\{\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-R})\}_2]$ with $\text{R} = 4\text{-H}$ (**21**), $4\text{-}^i\text{Pr}$ (**22**), $4\text{-}^t\text{Bu}$ (**23**), $4\text{-C}_6\text{H}_5$ (**24**), $3\text{-OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (**25**); and $[\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\}\text{Te}\{\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-R})\}_2]$ with $\text{R} = 4\text{-H}$ (**26**), $4\text{-}^i\text{Pr}$ (**27**), $4\text{-}^t\text{Bu}$ (**28**), $4\text{-C}_6\text{H}_5$ (**29**), $3\text{-OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (**30**) were prepared. The crystal structures of **12**, **14** y **19** exhibit Te atoms coordinated in an anisobidentated fashion to the ferrocenyldithiophosphonate group. The geometry in the Te atoms corresponds to a bicapped trigonal bipyramid when the $\text{Te}\cdots\text{S}$ interactions are taken into account.

1. INTRODUCCIÓN

El interés constante en compuestos de estaño y telurio con ligantes multidentados con azufre se debe a la gran variedad de arreglos estructurales asequibles con ellos. En particular, el estudio estructural de compuestos de estaño y telurio con ligantes 1,1-ditiolato es especialmente atractivo por las siguientes razones: a) la habilidad de los ligantes de exhibir una variedad importante de patrones de coordinación; b) la capacidad de los átomos estaño y telurio de incrementar su número de coordinación mediante interacciones inter- e intramoleculares y c) la presencia de pares electrónicos no compartidos que pueden ser estereoquímicamente activos.

Entre los ligantes 1,1-ditiolato más empleados están los ditiocarbamatos, ditiofosfatos y ditiofosfinatos, ya que sus ácidos y compuestos metálicos presentan diversas aplicaciones comerciales [1–3]. Particularmente, los ditiofosfonatos cuya fórmula general corresponde a $\{S_2P(OR)R'\}^-$ han sido poco estudiados. Esto se debe en gran medida a que los métodos de síntesis de estos ligantes representan mayores dificultades que los de otros tipos de ligantes 1,1-ditiolato. En este contexto, Woollins y colaboradores [4, 5] informaron acerca de la síntesis de ligantes ferrocenilditiofosfonato $\{S_2P(OR)Fc\}^-$ y sus propiedades coordinantes en la generación de compuestos con diversos metales como Pb, Au, Rh, Pd. Estos ligantes son interesantes ya que el grupo ferrocenilo (Fc) presenta una gran concentración de densidad electrónica y un impedimento estérico importante. Consecuentemente, con este tipo de ligantes se puede obtener una extensa gama de arreglos estructurales con centros metálicos tales como estaño y telurio. Dentro de este contexto, se presenta como primera parte del presente trabajo de tesis el estudio estructural tanto en estado sólido (difracción de rayos- X) como en disolución (RMN 1H , ^{13}C , ^{31}P) de los ligantes ferrocenilditiofosfonato $\{S_2P(OR)Fc\}^-$. De manera específica, se trabajó con ligantes $\{S_2P(OR)Fc\}^-$ donde R corresponde a grupos bencilo con diversos patrones de sustitución. Asimismo, se plantea en la segunda parte de la tesis el estudio estructural de compuestos de Sn(IV) y Te(IV) conteniendo dichos ligantes con el fin de estudiar la influencia de los grupos –OR en los arreglos estructurales obtenidos.

2. ANTECEDENTES

2.1. Ligantes 1,1-ditiofosforados.

Los ligantes 1,1-ditiofosforados, sus correspondientes ácidos y sus compuestos metálicos tienen diversas aplicaciones relevantes. Históricamente, los compuestos de este tipo han sido usados como agentes de flotación para la obtención de metales a partir de sus disoluciones [1], aditivos para aceites lubricantes [2], pesticidas [3], etc. Recientemente estos compuestos también se han utilizado para formar compuestos volátiles con metales de transición para su uso en la preparación de nanocompositos de polímeros inorgánicos [6].

Los derivados de ligantes 1,1-ditiofosforados, como los ditiofosfatos, (**A**) ditiofosfonatos (**B**) y ditiofosfinatos (**C**), tienen como característica principal la deslocalización de la densidad electrónica en el grupo PS_2 o bien la localización en alguno de los dos átomos de azufre, dependiendo de la naturaleza del catión (Figura 2.1).

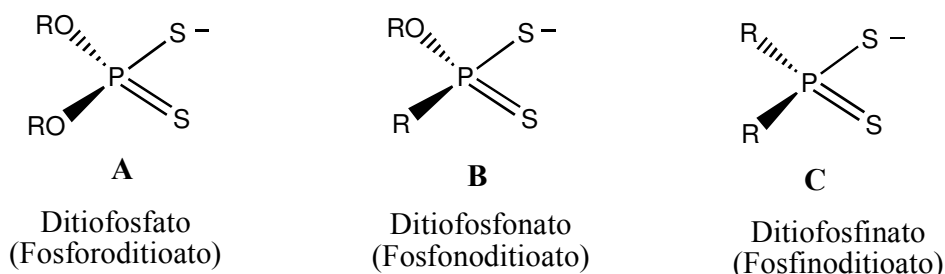


Figura 2.1. Estructura de algunos ligantes 1,1-ditiofosforados.

En la literatura se han detallado extensamente la síntesis y el estudio estructural de compuestos conteniendo ligantes ditiofosfato y ditiofosfinato [7–16]. Sin embargo, debido a las dificultades en la preparación de compuestos con ligantes ditiofosfonatos, éstos han recibido relativamente poca atención.

Los ligantes 1,1-ditiofosforados presentan diversas formas de coordinación con átomos metálicos, definidas por la naturaleza del metal al cual se unen. Cuando se coordinan con metales considerados duros, el modo de coordinación es bidentado, ya sea isobidentado (**D**) o anisobidentado

(E). Sin embargo, cuando se coordinan con metales considerados blandos, el modo de coordinación suele ser monodentado (F), a través de un enlace covalente metal-azufre. (Figura 2.2).

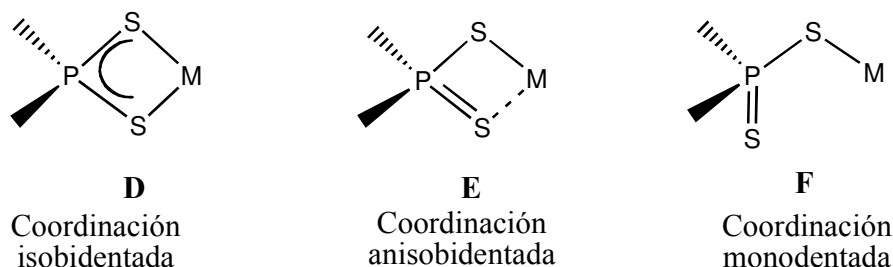


Figura 2.2. Modos de coordinación de los ligantes 1,1-difosforados; isobidentado (D), anisobidentado (E) y monodentado (F).

Uno de los métodos de caracterización usados comúnmente, es el estudio de los compuestos por espectroscopía IR en estado sólido. Haiduc y colaboradores informaron que el modo de coordinación de ligantes 1,1-ditiofosforados hacia un centro metálico está relacionado con la posición de las bandas de estiramiento asimétrico y simétrico de los enlaces S–P. Así, si la diferencia entre las bandas es mayor a 80 cm^{-1} , es indicativo de que se tiene una coordinación anisobidentada en dicho complejo [17].

La difracción de rayos– X de monocristal de los compuestos dotiolato ha sido la técnica considerada como la más adecuada para determinar las formas de coordinación de este tipo de ligantes en compuestos en estado sólido. El criterio que se usa en estos casos para determinar el modo de coordinación del ligante bidentado es el análisis de las distancias de enlace M–S, las cuales son comparadas con las sumas de los radios covalentes y de van der Waals. Cuando las distancias de enlace M–S difieren un par de décimas de Å entre ellas se considera enlace isobidentado, aunque las distancias sean ligeramente mayores a la suma de los radios covalentes de los dos átomos ($\Sigma r_{\text{cov}}M,S$) [18]. Un enlace anisobidentado es considerado cuando una distancia M–S se encuentra cercana a la suma de radios covalentes ($\Sigma r_{\text{cov}}M,S$) y la segunda distancia M··S corresponda a una distancia sensiblemente mayor a ($\Sigma r_{\text{cov}}M,S$) pero menor a la suma de los radio de van der Waals ($\Sigma r_{\text{vdW}}M,S$) [19].

2.1.1. Preparación de ligantes ferrocenilditiofosfonatos.

En años recientes, el interés en compuestos de coordinación derivados de ligantes ditiofosfonato ha aumentado considerablemente [14, 20–28]. Una característica interesante de este tipo de ligantes es la naturaleza asimétrica de los grupos presentes en ellos, OR y R.

El método más utilizado para la formación de ligantes 1,1-ditiofosfonato involucra la reacción entre el reactivo de Lawesson y dos equivalentes de un alcohol. La formación del ácido ditiofosfónico es posible, pero sólo si el alcohol de partida es primario o secundario, ya que la reacción con un alcohol terciario conduce a reacciones de eliminación [29].

Existen informes en la literatura sobre la utilización del reactivo ferrocenil de Lawesson como precursor en la preparación de ligantes del tipo ferrocenilditiofosfonato, ya sea como ácidos [14, 30], sales de sodio [5, 33], sales de trietil-amonio [34, 35], sales de amonio [29] o moléculas de carácter zwitteriónico [34, 36]. Los ligantes de este tipo han llamado grandemente la atención debido a que pueden mejorar sus características de solubilidad y funcionalidad a partir de la elección apropiada del alcohol con el cual se forma el ligante ferrocenilditiofosfonato.

En este contexto, Woollins y colaboradores fueron los primeros en sintetizar el reactivo de Ferrocenil Lawesson **I**, el cual resulta atractivo desde un punto de vista estructural ya que el grupo ferrocenilo puede considerarse estéricamente como un intermedio entre un grupo fenilo y un grupo terc-butilo, además de poseer una alta densidad electrónica (Figura 2.3).

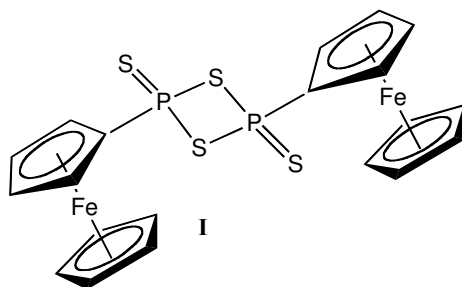
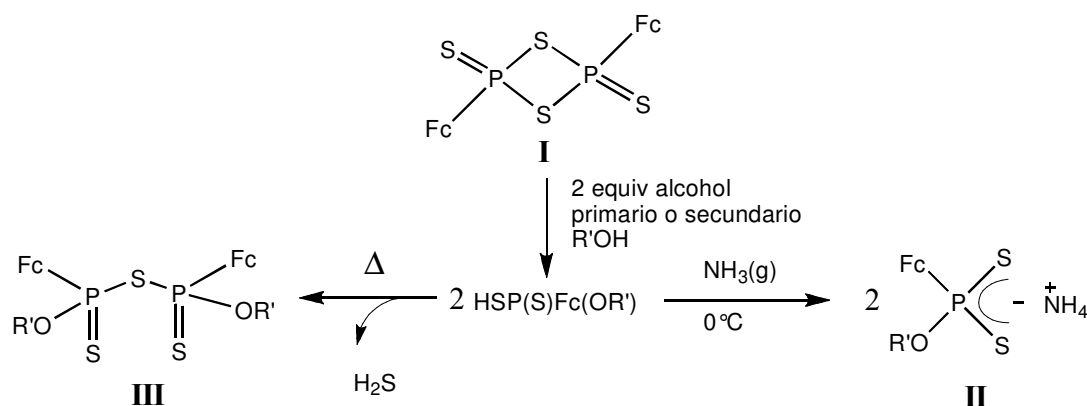


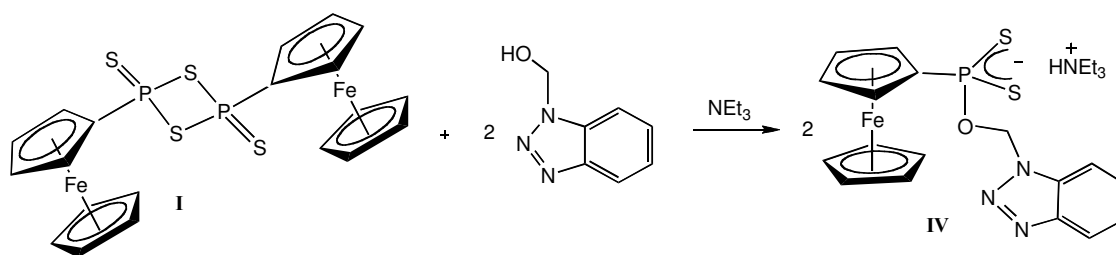
Figura 2.3. Reactivo de Ferrocenil Lawesson (FcLR)

De esta manera, es posible sintetizar ligantes de tipo ferrocenilditiofosfonato a partir de la reacción del reactivo de Ferrocenil Lawesson con alcoholes primarios o secundarios. Fackler y colaboradores [29] sintetizaron ligantes ferrocenilditiofosfonato a partir del reactivo de Ferrocenil Lawesson (FcLR) y un alcohol para producir el ácido ferrocenilditiofosfónico y posteriormente producir la sal de amonio (Esquema 2.1). En este método se mezcla el alcohol con el reactivo FcLR en benceno para formar el ácido ferrocenilditiofosfónico HSP(S)FcOR'. El ácido formado se disuelve en benceno y se burbujea lentamente NH₃ anhidro con agitación vigorosa a 0°C. La sal de amonio del ditiofosfonato **II** se obtiene fácilmente en forma de precipitado. Durante la primera fase de la reacción es importante mantener la temperatura de reacción menor a 100°C, ya que si ésta llegara a incrementarse se produce la eliminación de H₂S lo cual conduce a la formación de compuestos del tipo **III**.



Esquema 2.1.

En este contexto, Süß-Fink preparó un ligante ferrocenilditiofosfonato con un grupo OR voluminoso (**IV**) a partir del reactivo Ferrocenil de Lawesson y el hidroximetilbenzotriazol a temperatura ambiente en presencia de trietilamina (Esquema 2.2) [37].



Esquema 2.2.

Cabe hacer notar que sólo existe un número limitado de ejemplos en la literatura de compuestos de coordinación conteniendo este tipo de ligante, ninguno de los cuales incluye a estaño o telurio.

2.2. Compuestos de estaño con ligantes 1,1-ditiofosforados.

Son relativamente pocos los compuestos de estaño con ligantes tipo ditiofosfinatos que han sido estructuralmente caracterizados por estudios de difracción de rayos-X [37]. En la estructura del compuesto **V** (Figura 2.4), el ligante ditiofosfinato se coordina al metal de manera isobidentada [distancias de enlace Sn—S = 2.530(1), 2.596(2) Å] y la geometría alrededor del átomo de estaño se considera octaédrica [37 a]. Por su parte, en el compuesto **VI** el ligante ditiofosfinato se encuentra coordinado de manera anisobidentada [distancias de enlace Sn—S = 2.482(1) y 2.499(1), 3.3199(1) y 3.325(1) Å] al centro metálico, confiriendo al átomo metálico una geometría octaédrica altamente distorsionada [37 b].

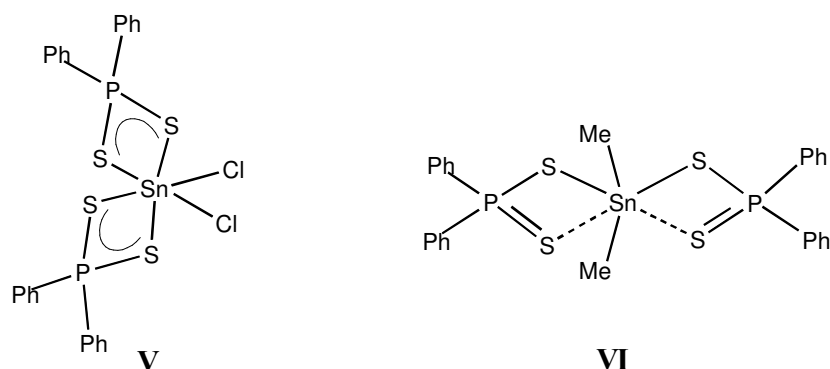


Figura 2.4. Ditiiofosfinatos de estaño.

Otro ejemplo de compuestos con ligantes ditiiofosfinato fue informado por el grupo de investigación de Casas; este compuesto además mostró actividad antitumoral [38]. La estructura cristalina del compuesto **VII** (Figura 2.5) exhibe a un átomo de estaño heptacoordinado con una geometría de bipirámide de base pentagonal y con una coordinación anisobidentada del ligante ditiiofosfinato al metal con distancias Sn—S y Sn···S de 2.722(3) y 3.302(3) Å, respectivamente.

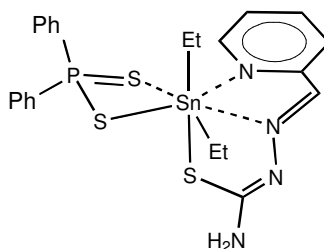


Figura 2.5. Compuesto de estaño con ligante ditiiofosfinato **VII**.

En contraste con los ligantes ditiiofosfinato, los ligantes ditiiofosfato han sido ampliamente utilizados en la preparación de compuestos con estaño. En la Figura 2.6 se presenta la estructura cristalina del compuesto **VIII**, el cual presenta dos ligantes ditiiofosfato con coordinación anisobidentada al centro metálico [11].

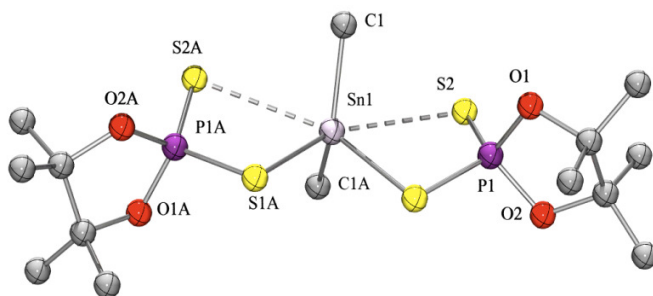


Figura 2.6. Estructura molecular del compuesto **VIII** exhibiendo coordinación anisobidentada del ligante ditioposfato [distancias de enlace Sn–S y Sn \cdots S = 2.495(1) y 3.130(1) Å]. Los átomos de H se han omitido para efectos de claridad.

En la literatura se han documentado diversos ejemplos de compuestos de estaño con ligantes ditioposforados que poseen actividad biológica. Xie y colaboradores [7] informaron sobre la preparación de ditioposfosatos, los cuales generan compuestos de estaño con propiedades acaricidas que además son más eficientes y económicos que otros informados en la literatura, tal como el complejo **IX** (Figura 2.7).

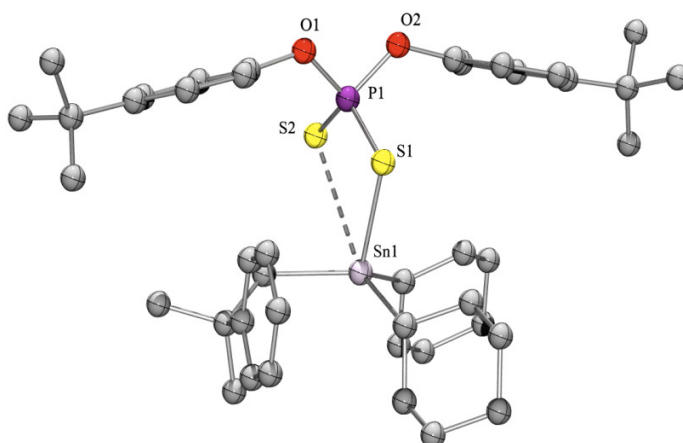


Figura 2.7. Estructura molecular de **IX** mostrando una coordinación anisobidentada del ligante ditioposfato [distancias de enlace Sn–S y Sn \cdots S = 2.477(3) y 3.597(2) Å, respectivamente]. Los átomos de H se han omitido para efectos de claridad.

En el compuesto (O,O'-dietilditiofosfato)trifenilestano (**X**) [12] se observa una unidad del ligante que se une de manera monodentada al átomo de estaño. Este es el único ejemplo informado en la literatura de un compuesto de tipo triorganoestaño conteniendo ligantes ditiofosfato con este modo de coordinación (Figura 2.8).

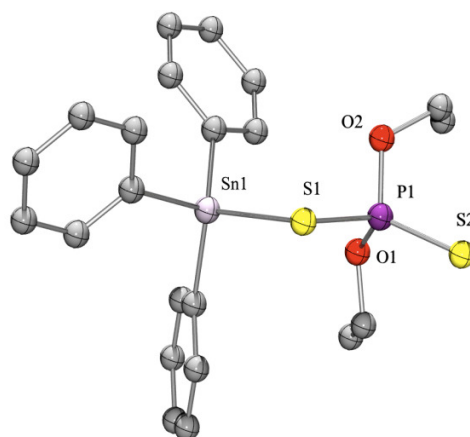


Figura 2.8. Estructura molecular de **X** exhibiendo una coordinación monodentada del ligante ditiofosfato [distancia de enlace Sn—S = 2.458 (1) Å]. Los átomos de H se han omitido para efectos de claridad.

Algunos compuestos presentan estructuras poco usuales; tal es el caso del compuesto bis(O,O'-diisopropilditiofosfato)difenilestano (**XI**) [13], en el cual los ligantes ditiofosfato se encuentran coordinados de manera isobidentada al átomo de estaño (Figura 2.9) La coordinación de los ligantes genera una geometría de bipirámide de base cuadrada entorno al átomo de estaño, donde los ligantes ditiofosfato se encuentran en el plano ecuatorial de manera equidistante del átomo de estaño.

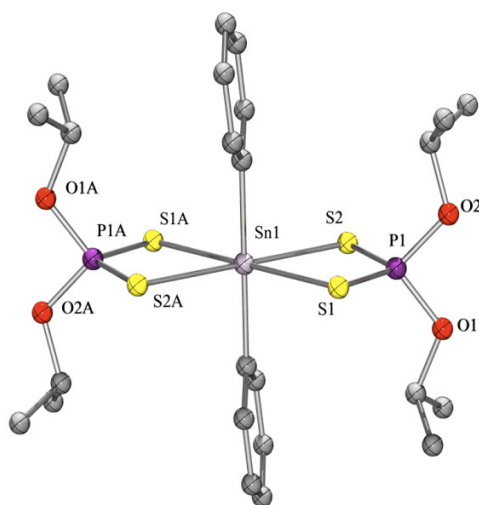


Figura 2.9. Estructura molecular del compuesto **XI** donde se presenta una coordinación isobidentada de los ligantes ditiofosfato [distancias de enlace Sn—S = 2.678(1), 2.688(1) Å]. Los átomos de H se han omitido para efectos de claridad.

Por otra parte, nuestro grupo de investigación ha estudiado las tendencias conformacionales de estanocanos coordinados a ligantes de tipo ditiofosfato [39]. Los compuestos $[\{O(CH_2CH_2S)_2\}Sn^nBu\{S_2P(OCH_2CEt_2CH_2O)\}]$ (**XII**) y $[\{S(CH_2CH_2S)_2\}Sn^nBu\{S_2P(OCH_2CEt_2CH_2O)\}]$ (**XIII**) (Figura 2.10) presentan diferencias en la coordinación del ligante ditiofosfato: monodentado para **XII** y anisobidentado en **XIII**. Las diferencias entre las dos formas de coordinación están directamente relacionadas con la fuerza del enlace transanular presente en estos compuestos. En el caso del compuesto **XII**, la distancia transanular Sn \cdots O(1) es igual a 2.468(1) Å mientras que la distancia Sn—S(1) del ligante ditiofosfato corresponde a 2.509(3) Å. Es importante mencionar que aunque existe una interacción débil Sn \cdots S(4) [3.711(2) Å], ésta no se considera parte de la esfera de coordinación del metal ya que es sensiblemente mayor a cualquier distancia informada para sistemas de estaño conteniendo ligantes fosforados coordinados de manera anisobidentada. Consecuentemente la geometría en el átomo de Sn de la molécula **XII** puede describirse como una bipirámide de base triangular. El estanocano **XII** presenta un enlace transanular débil Sn \cdots S(2) [2.940(2) Å] con una coordinación anisobidentada del ligante tiofosfato al átomo de estaño (con distancias Sn—S y Sn \cdots S correspondientes a 2.538(2) y 3.457(3) Å, respectivamente). Asimismo, el átomo de estaño se encuentra hexacoordinado

exhibiendo una geometría de octaedro distorsionado. Es importante mencionar que los dos estanocanos **XII** y **XIII**, presentan características estructurales distintas en disolución comparadas con el estado sólido. De acuerdo con los experimentos de RMN de ^{119}Sn e IR en disolución, los átomos de estaño se encuentran pentacoordinados y la coordinación del centro metálico a los ligantes ditiofosfato corresponde a un modo isobidentado.

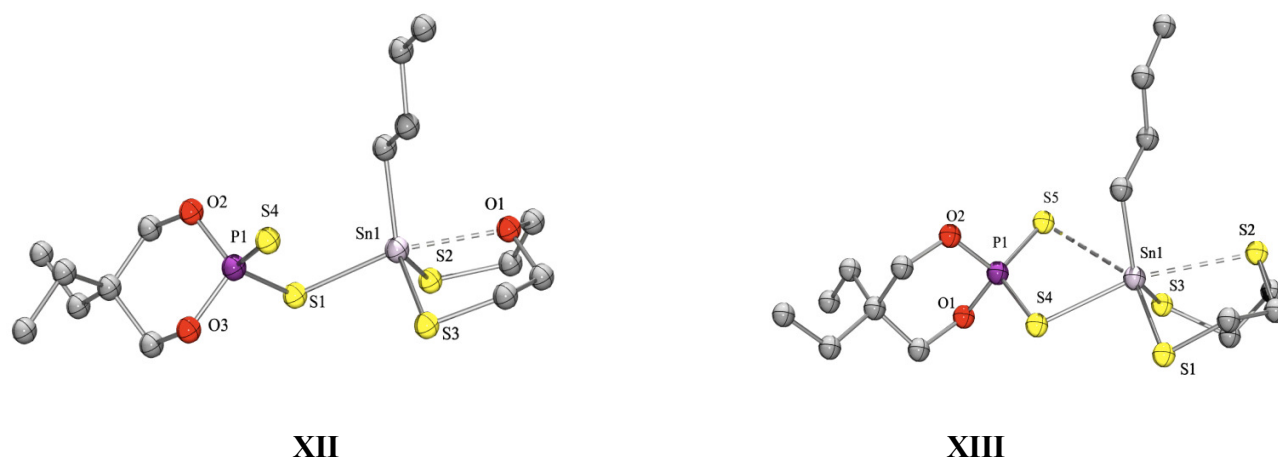


Figura 2.10. Estructuras moleculares de metalocanos mostrados con modos de coordinación monodentado y anisobidentado para **XII** y **XIII**, respectivamente. Los átomos de H se han omitido para efectos de claridad.

Finalmente, existen sólo tres ejemplos de compuesto de estaño estructuralmente caracterizados que contienen ligantes ditiofosfonato [40] (Figura 2.11). El primero, **XIV** es un compuesto en el cual el centro metálico exhibe una geometría de bipirámide de base trigonal con distancias de enlace $\text{Sn}-\text{S}$ (2.461(1) Å) y $\text{Sn}\cdots\text{S}$ (2.810(2) Å) con una diferencia de 0.35 Å que puede considerarse aún como una coordinación isobidentada. El compuesto **XV** por su parte exhibe dos unidades del ligante ditiofosfonato coordinadas de manera anisobidentada ($\text{Sn}-\text{S} = 2.503(2)$ Å y $\text{Sn}\cdots\text{S} = 3.153(3)$ Å) con el átomo de estaño exhibiendo una geometría octaédrica distorsionada. El tercer ejemplo informado en la literatura corresponde a $[\text{Me}_2\text{Sn}\{\text{S}_2\text{P}^i(\text{PrO})(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-p-Me})\}]$ de características estructurales análogas a **XV**.

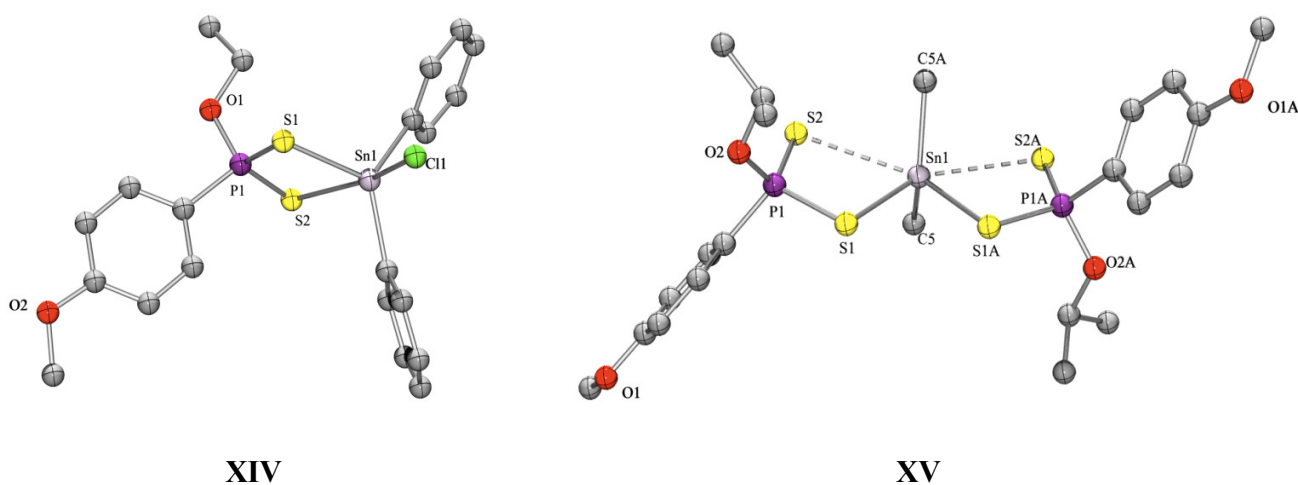
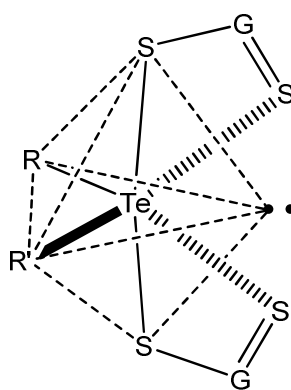


Figura 2.11. Estructuras moleculares de los compuestos **XIV** y **XV** conteniendo ligantes ditioposfonatos coordinados de manera isobidentada y anisobidentada, respectivamente. Los átomos de H se han omitido para efectos de claridad.

2.3. Compuestos de telurio con ligantes 1,1-ditioposforados.

En las últimas tres décadas se han sintetizado compuestos de organotelurio (IV) utilizando ligantes 1,1-ditiolato tales como los ditioposfonatos, ditioposfonatos, ditioposfinatos, ditiocarbamatos, ditiocarbonatos, etc. [8–10, 41–52]. En la mayoría de estos casos la coordinación de estos ligantes al centro metálico se encuentra descrito como un modo anisobidentado. Los compuestos informados muestran una gran diversidad estructural en la coordinación del átomo de telurio debido a la gran tendencia para formar asociaciones supramoleculares a través de interacciones inter- e intramoleculares $\text{Te}\cdots\text{S}$ y del par electrónico no compartido del átomo de Te(IV). En compuestos de telurio con números de coordinación bajos, los pares electrónicos no compartidos suelen presentarse como estereoquímicamente activos [8, 9, 41–44, 47–53] mientras que en compuestos con números de coordinación mayores los pares electrónicos no compartidos pueden ser o no estereoquímicamente activos [8, 10, 43, 45, 46]. Particularmente, la formación de enlaces secundarios (interacciones entre átomos separados por una distancia mayor a la suma de sus radios covalentes, pero menor a la suma de los radios de van der Waals), se debe a la mordida pequeña o restringida de los ligantes y a efectos

de repulsión entre los ligantes, evitando así la interacción cercana de los átomos de azufre con el par electrónico libre del telurio [8, 9, 41–44, 47-52]. Los compuestos con Te(IV) descritos en la literatura muestran que existe un par no compartido estereoquímicamente activo, además de la presencia de interacciones secundarias cerca de la región en donde se esperaba encontrar un par electrónico no compartido (Figura 2.12). La geometría de estos compuestos puede describirse como pseudo-bipirámide trigonal, en donde dos átomos de azufre ocupan las posiciones axiales, y en las posiciones ecuatoriales se encuentran los ligantes orgánicos y en la posición ecuatorial vacante el par libre. Las interacciones secundarias conducen a la formación de sistemas cíclicos.



Donde $G = -PR_2, -PR(OR), -P(OR)_2, -CNR_2, -COR$.

Figura 2.12. Arreglo de pseudo-bipirámide de base trigonal para compuestos de Te(IV).

Se han informado ejemplos con ditiofosfatos **XVI** y ditiofosfinatos **XVII** en los cuales cada ligante se coordina de manera anisobidentada formando un enlace primario Te–S y un enlace secundario Te⋯S con el átomo central, formando anillos quelatos cíclicos de cuatro miembros [54-55].

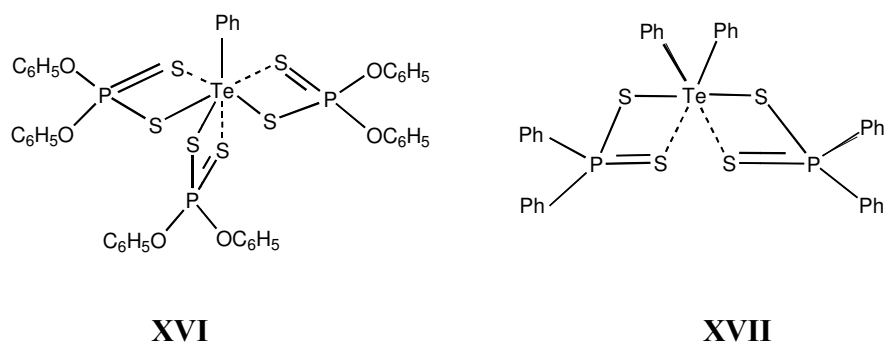


Figura 2.13. Compuestos de telurio con ligantes tipo ditiofosfato (**XVI**) y ditiofosfinato (**XVII**) coordinados de manera anisobidentada.

En la literatura se ha informado sobre diversos compuestos de organotelurio (IV) que utilizan como precursor al compuesto $C_4H_8TeI_2$ con ligantes ditiofosfato voluminosos [9]. Particularmente, la estructura cristalina del compuesto $[C_4H_8]Te\{S_2P(OCH_2)_2CMe^nPr\}_2$ (**XVIII**) muestra que se trata de un compuesto monomérico (Figura 2.14). En esta estructura el átomo de telurio está unido a cuatro átomos de azufre de manera anisobidentada. Cuando no se toman en cuenta las interacciones secundarias $Te\cdots S$, la geometría en torno al átomo metálico corresponde a una bipirámide de base triangular donde el par de electrones no compartido del átomo de telurio ocupa una de las posiciones ecuatoriales. Si se toma en cuenta las interacciones secundarias intermoleculares $Te\cdots S$ la geometría del átomo metálico puede ser descrita como bipirámide de base triangular doblemente apicada.

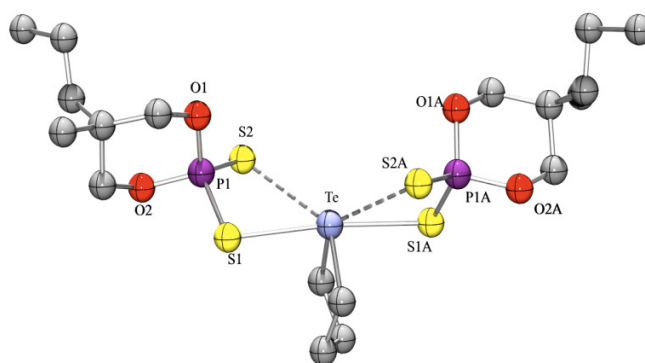


Figura 2.14. Estructura molecular del compuesto **XVIII** exhibiendo dos unidades ligantes ditiofosfato con coordinación anisobidentada al centro metálico [las distancias de enlace $Te-S$ y $Te\cdots S$ corresponden a 2.641(2) y 3.495(2)Å respectivamente]. Los átomos de H se han omitido para efectos de claridad.

Por otra parte, Dakternieks y colaboradores [45] informaron sobre la preparación del compuesto ditiofosfato [$\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\}\text{Te}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2\}_2$] (**XIX**), el cual presenta una geometría alrededor del metal cercana a una bipirámide de base triangular, con los átomos de azufre de los ligantes unidos al átomo de telurio en posiciones apicales y en las posiciones ecuatoriales los átomos de carbono y el par de electrones libre del Te (Figura 2.15). La estructura exhibe además la presencia de interacciones inter e intramoleculares $\text{Te}\cdots\text{S}$ con dos interacciones intramoleculares de los átomos de azufre de los ligantes y una tercera interacción de un átomo de azufre de una molécula cercana (interacción intermolecular).

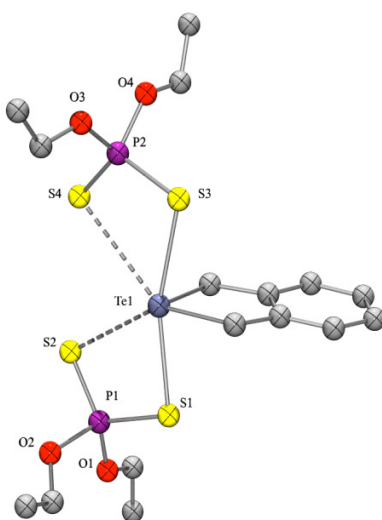


Figura 2.15. Estructura cristalina del compuesto **XIX** exhibiendo dos unidades del ligante ditiofosfato con coordinación anisobidentada al centro metálico [las distancias de enlace $\text{Te}-\text{S}$ corresponden a 2.621(3), 2.627(4) y $\text{Te}\cdots\text{S}$ a 3.447(4) y 3.493(4) Å]. Los átomos de H se han omitido para efectos de claridad.

Por otra parte, se informó sobre un trisquelato de $\text{Te}(\text{IV})$ con ligantes ditiofosfato [$\text{C}_6\text{H}_5\text{Te}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\}$] (**XX**) (Figura 2.16) [56]. Los ligantes ditiofosfato se coordinan de manera anisobidentada y consecuentemente el átomo de Te se encuentra heptacoordinado con una geometría de bipirámide de base pentagonal distorsionada. Esta distorsión se debe a la presencia de un par electrónico no compartido, el cual es estereoquímicamente activo, de modo que el ángulo axial corresponde a $156.6(1)^\circ$ en lugar del valor esperado de 180° [56].

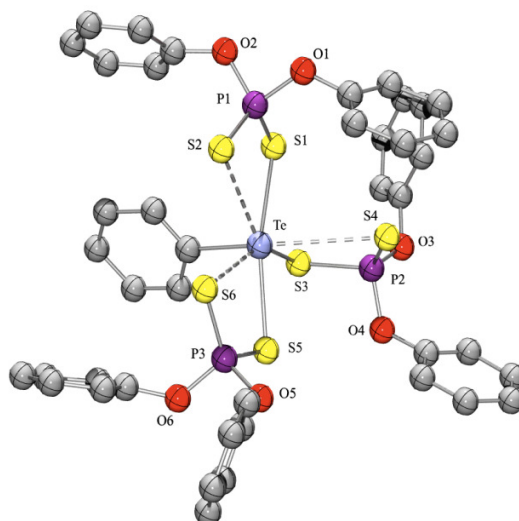


Figura 2.16. Estructura cristalina del compuesto **XX** exhibiendo tres unidades de ligante ditiofosfato con coordinación anisobidentada al centro metálico [las distancias de enlace Te—S corresponden a 2.660(2), 2.612(2), 2.481(3) Å y Te···S a 3.108(3), 3.291(2) y 3.372(2) Å]. Los átomos de H se han omitido para efectos de claridad.

Finalmente, los ejemplos de compuestos estructuralmente caracterizados de Te(IV) conteniendo ligantes ditiofosfato son escasos debido a la tendencia pronunciada de estos a una eliminación reductiva de [(O,O-diorganotiofosforil)disulfuranos $[S_2P(OR)_2]_2$ en disolución [57] y el compuesto de dialquiltelurio(II). Éste a su vez descompone, propiciando la formación de telurio metálico.

2. HIPÓTESIS

La presencia del grupo ferrocenilo así como de los grupos OR (R= bencilo, 3-isopropil-bencilo, 3-*n*-butil-bencilo, 3-terc-butil-bencilo, 3-fenil-bencilo, 2-oxibencil-bencilo) en los ditioligantes del tipo ferrocenilditiofosfonatos permitirá modular la presencia de interacciones intermoleculares en el estado sólido en compuestos con centros organometálicos de estaño(IV) y telurio(IV).

Una vez limitada la capacidad de formar interacciones secundarias intermoleculares se podrán estudiar las interacciones intramoleculares que den lugar a la hipercoordinación de los metales propuestos con estos ditioligantes para evaluar su influencia en el modo de coordinación del ligante y la influencia de los diferentes sustituyentes del mismo en la geometría de coordinación obtenida.

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo General

Realizar un estudio estructural de sistemas heterobimetálicos obtenidos a partir de organometálicos de Sn(IV) y Te (IV) con ligantes ferrocenilditiofosfonatos.

4.2. Objetivos Particulares

Llevar a cabo la síntesis de complejos organometálicos de estaño(IV) y de telurio(IV) que contengan diferentes ligantes ferrocenilditiofosfonatos.

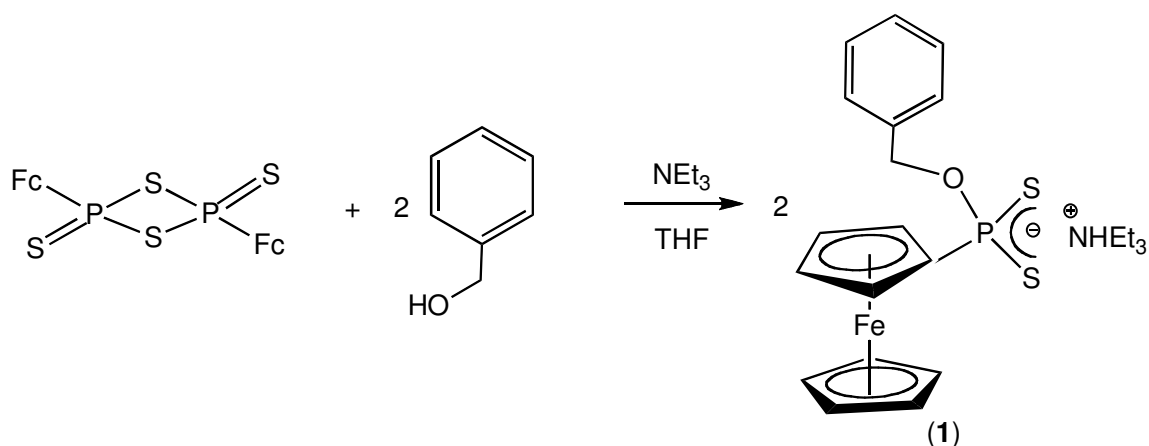
Conocer la forma de coordinación de los ligantes ferrocenilditiofosfonatos frente a sistemas organometálicos y evaluar la influencia de la variación de los grupos OR sobre los modos de coordinación de estos ligantes.

Establecer la relación entre la presencia de hipercoordinación de los centros metálicos de Sn(IV) y Te(IV), y el impedimento estérico de los grupos presentes en los ligantes ditiofosfonato.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

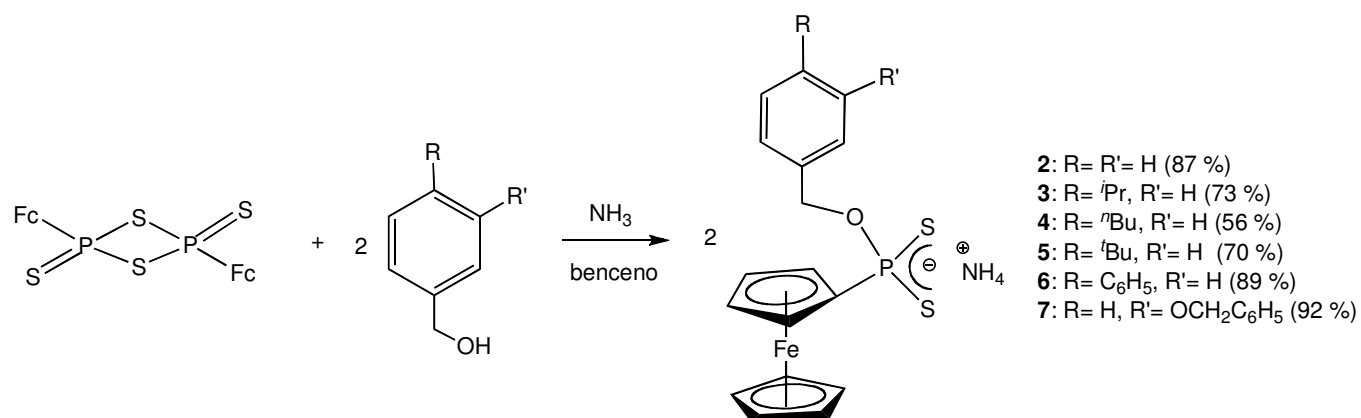
5.1. Preparación de los ligantes bencilditiofosfonato ferroceno.

El bencilditiofosfonato **1** se obtuvo utilizando la metodología informada por Süss-Fink con buen rendimiento (86%) [35] (Esquema 5.1). Sin embargo, cuando se aplicó este método en la preparación de ligantes bencilditiofosfonato ferroceno con alcoholes bencílicos sustituidos, el proceso de purificación de los productos resultó difícil y la pureza y rendimientos de los mismos fueron bajos.



Esquema 5.1. Método de preparación de la sal **1**.

Por lo anterior, se probó el método de Fackler [29], este método consiste en calentar a reflujo de benceno el reactivo Ferrocenil de Lawesson y el alcohol bencílico correspondiente, seguido del burbujeo de amoníaco. Los productos son insolubles en benceno lo que los hace fácilmente aislables. Con este método se obtuvieron los ligantes bencilditiofosfonato ferroceno **2 – 7** con rendimientos del 56 – 92% (Esquema 5.2).



Esquema 5.2. Preparación de sales de amonio de ligantes bencilditiofosfonato ferroceno **2 – 7**.

Los compuestos **2 – 7** mostraron ser estables al aire y a la humedad, así como ser solubles en metanol, etanol y DMSO. Además, cuando los compuestos **3, 4** y **6** se recrystalizaron en THF, se obtuvieron los compuestos monohidratados **8 – 10**, respectivamente, con rendimientos cuantitativos en los tres casos (Figura 5.1).

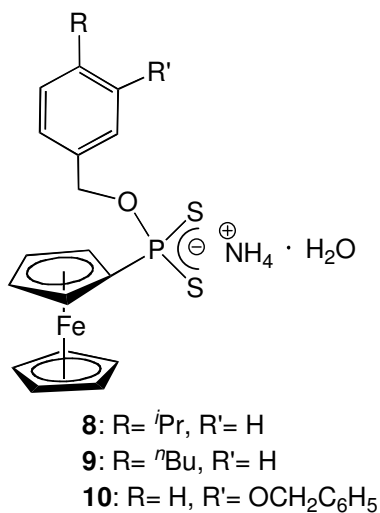


Figura 5.1. Compuestos **8 – 10**.

Adicionalmente, se obtuvo el compuesto $[\text{PS}_2(\text{OBn})(\text{Fc})]_2$ (**11**) (Figura 5.2) como un subproducto de las aguas madres del compuesto **3** con rendimiento del 5%. Éste es un compuesto de tipo disulfuro, con una estructura similar a los sintetizados por Gray y colaboradores [33].

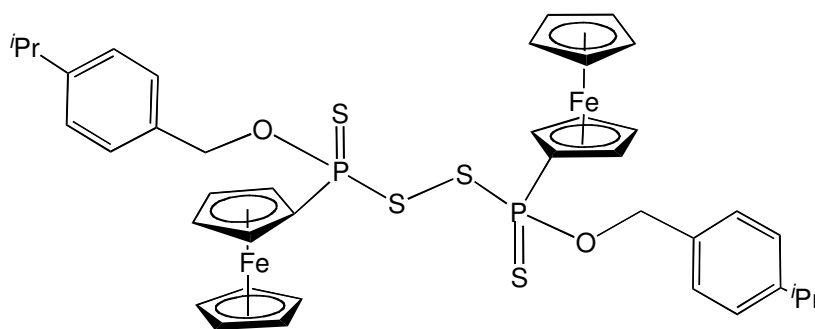


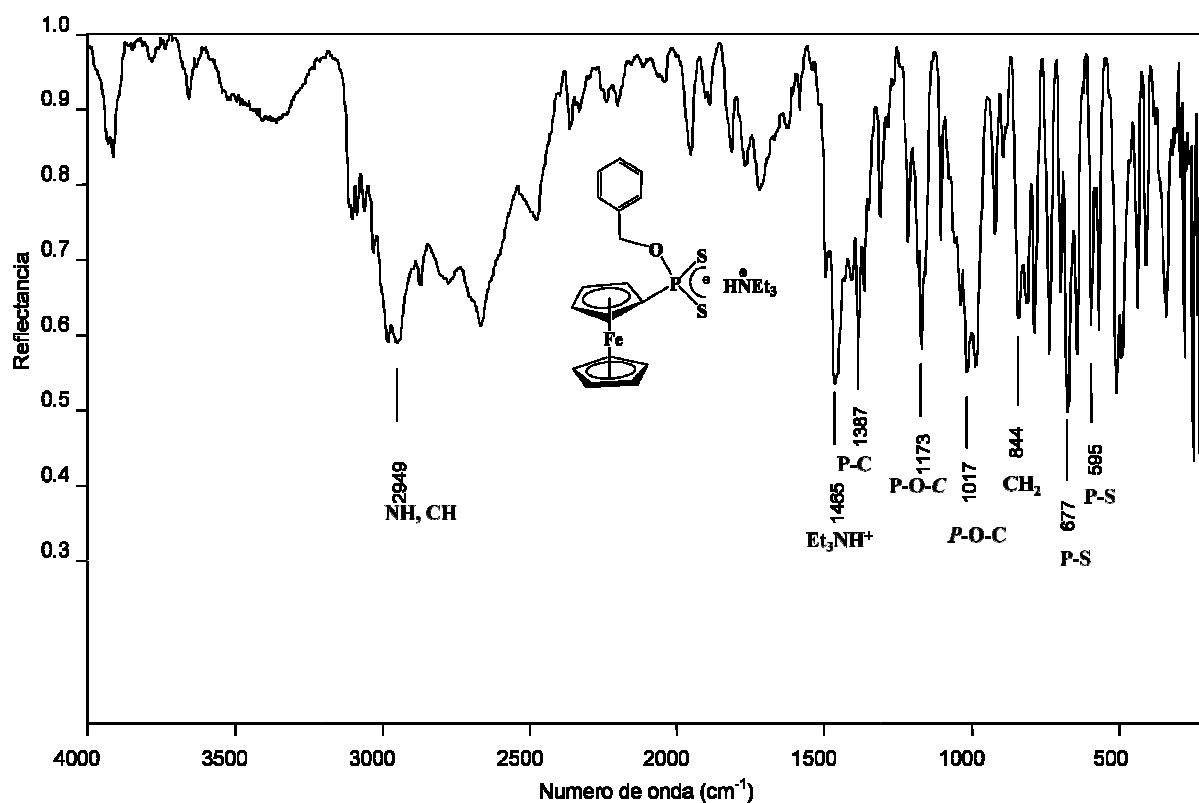
Figura 5.2. Estructura del compuesto **11**.

5.1.1. Caracterización por espectrometría de Infrarrojo.

Los espectros de IR de los compuestos **1** – **11** en KBr, mostraron bandas de estiramiento simétrico y asimétrico para el grupo PS_2 en las regiones de 580 y 660 cm^{-1} , respectivamente (Tabla 5.1). La diferencia en las posiciones de las bandas en los distintos compuestos fue relativamente pequeña, aproximadamente 20 cm^{-1} , lo que sugirió que las posiciones de estas bandas no se ven afectadas de manera significativa por la variación de los grupos presentes en el grupo bencilo, excepto en **11** debido a que se trata de un disulfuro. Ver ejemplo Espectro 5.1.

Tabla 5.1. Bandas de vibración características de los compuestos **1 – 11** en la región del infrarrojo.

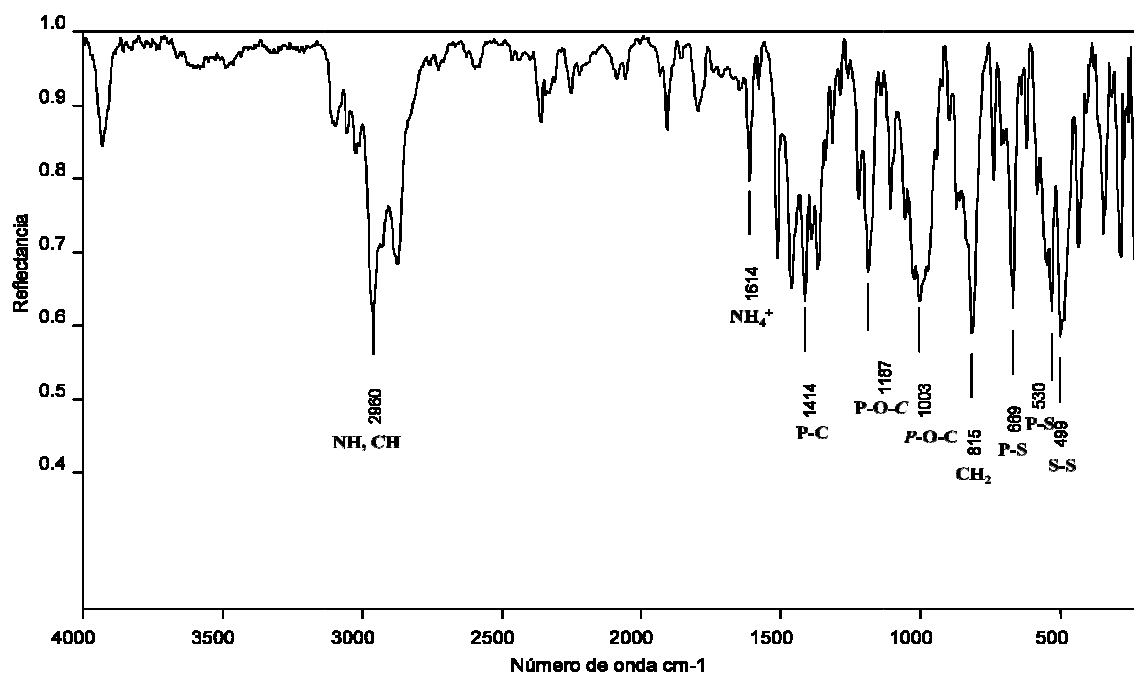
Compuesto	(cm ⁻¹)					
	ν P–C	ν O–C	ν P–O	δ CH ₂	ν_{as} PS ₂	ν_s PS ₂
1	1387	1173	1017	844	677	595
2	1414	1175	1012	834	675	593
3	1415	1176	1008	813	652	585
4	1406	1171	986	822	655	583
5	1412	1170	1025	815	670	586
6	1409	1177	1024	822	649	584
7	1444	1272	1046	824	650	584
8	1416	1176	1008	820	652	585
9	1416	1177	1009	821	652	585
10	1444	1175	1013	823	651	586
11	1414	1187	1003	815	669	530



Espectro 5.1. Espectro infrarrojo del compuesto 1.

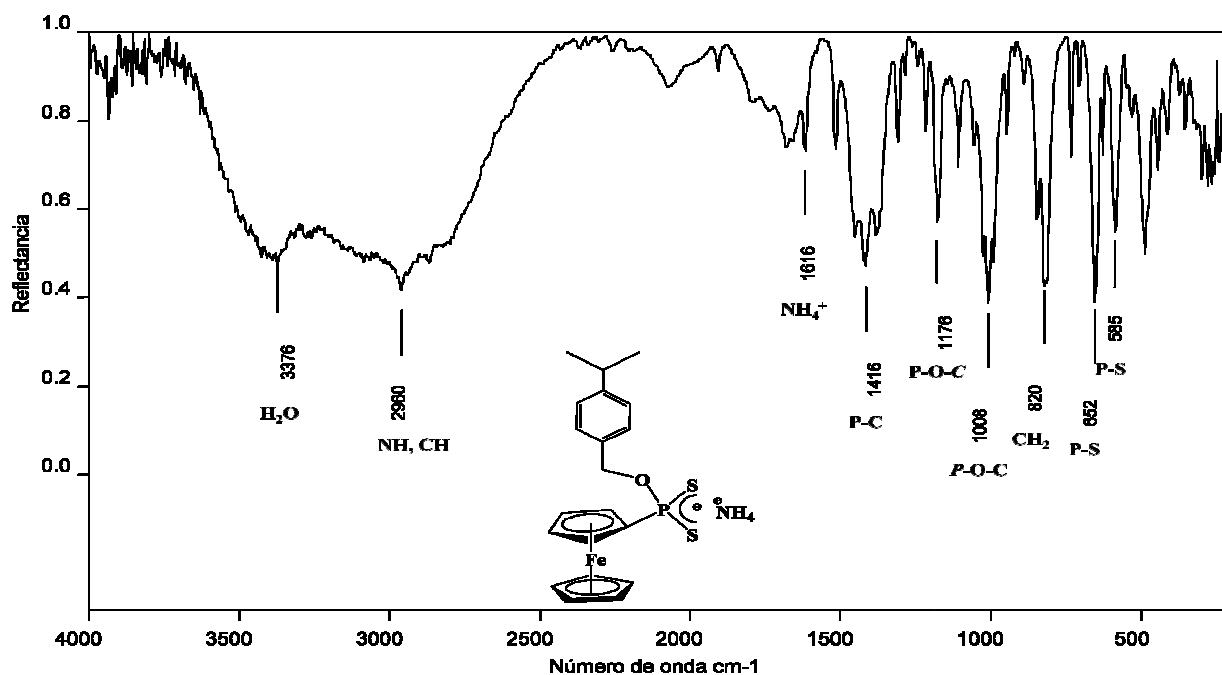
Los compuestos **1-10** presentaron una diferencia entre los valores de los números de onda asignados a los estiramientos asimétrico y simétrico del grupo PS_2 en un intervalo de $60 - 80 \text{ cm}^{-1}$. Lo anterior indica la presencia de una notable deslocalización electrónica en el grupo PS_2^- [17].

El compuesto **11** presentó, además de los valores tabulados, una banda de vibración S—S en 499 cm^{-1} (Espectro 5.2.). Este valor es consistente con el intervalo informado para diversos disulfuros ($488 - 492 \text{ cm}^{-1}$) [52].



Espectro 5.2. Espectro infrarrojo del compuesto **11**.

En los compuestos **8** – **10** se observó la presencia de las bandas correspondientes a las vibraciones O—H del agua de hidratación en 3376, 3385 y 3261 cm⁻¹, respectivamente tal como se muestra en el Espectro 5.3. para el compuesto **8**.



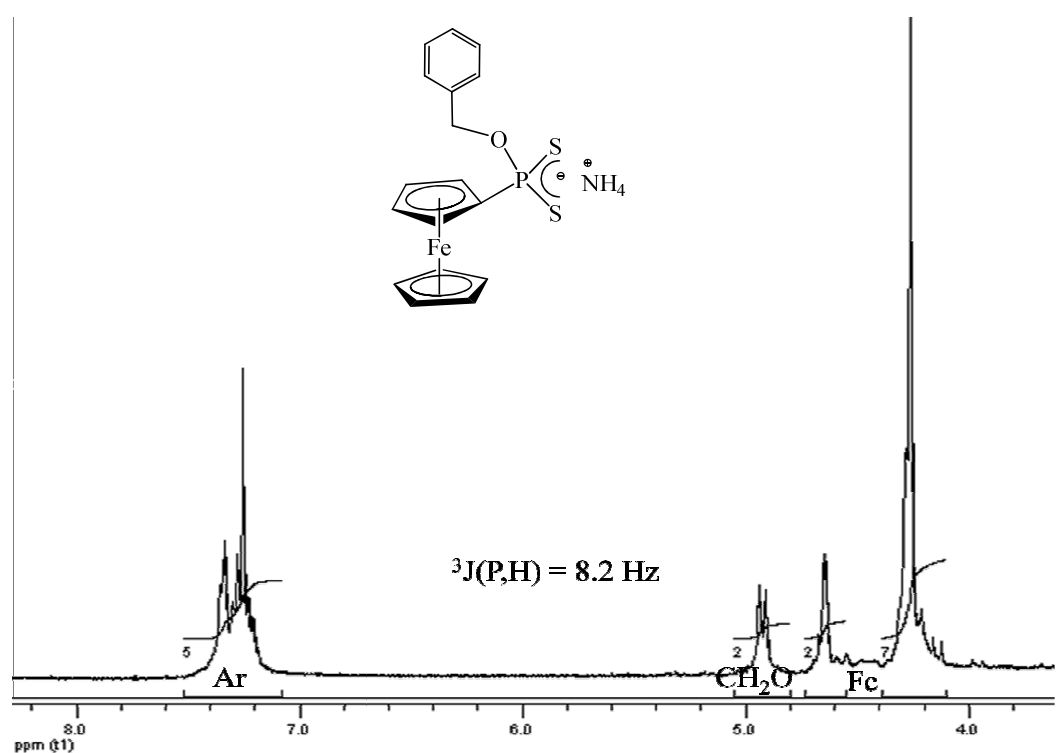
Espectro 5.3. Espectro infrarrojo del compuesto **8**.

5.1.2. Caracterización por espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear.

Resonancia Magnética Nuclear de ^1H .

Los desplazamientos químicos más significativos en los espectros de RMN- ^1H de los compuestos **1** – **11** se encuentran enlistados en la Tabla 5.2. La asignación de los grupos ferrocenilo se hizo en congruencia con los valores de δ informados para las sales de sodio de ferrocenilditiofosfonatos $[\text{Na}\{\text{PS}_2(\text{OR})(\text{Fc})\}]$ (Fc = ferrocenildiilo; R = Me, Et, ^iPr) [5, 32], ver Espectro 5.4. De manera general, no se observó diferencia significativa entre los desplazamientos de los grupos ferrocenilo o bencilo de los distintos compuestos. Las señales de los hidrógenos del CH_2O , correspondieron a dobletes agudos en todos los casos, sin observarse un desplazamiento representativo en los compuestos **1** al **10**. El desplazamiento mayor de CH_2O correspondió al disulfuro **11** similar a lo reportado en la bibliografía [33]. El compuesto **1** por su parte, presentó

además las señales de los grupos trietilamonio en δ 3.24 y 1.67 ppm, pero el protón enlazado al átomo de nitrógeno no se observó. En este sentido, las señales de los protones del grupo amonio, sólo fueron observables para los compuestos **4** y **7**. Los compuestos monohidratados **8** – **10** exhibieron además de las señales correspondientes al esqueleto básico, aquellas correspondientes a los protones del agua en δ 2.30, 2.40 y 1.32 ppm respectivamente.



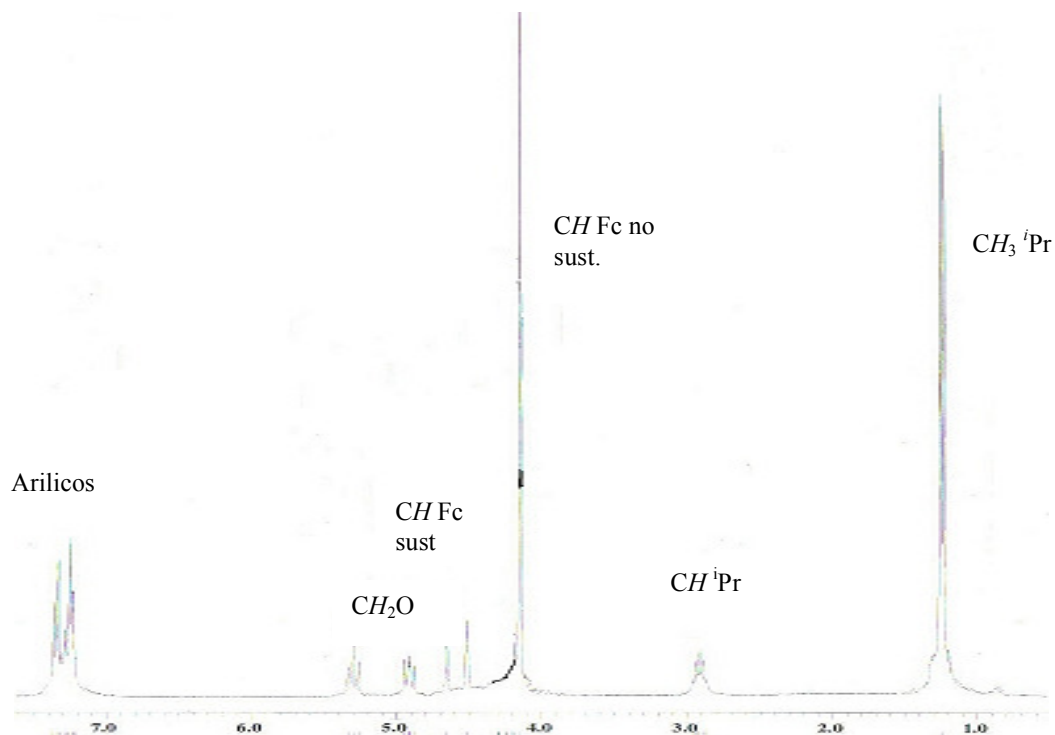
Espectro 5.4. Espectro de RMN- ^1H del compuesto **2**.

Tabla 5.2. Valores de desplazamiento químico de RMN-¹H de compuestos **1**–**11** obtenidos en CDCl₃/DMSO-d₆ a temperatura ambiente.

Compuesto	C ₅ H ₄ (PS ₂)	C ₅ H ₅	CH ₂ (³ J _{P,H})	NH ₄
	δ ppm	δ ppm	δ ppm	δ ppm
1	4.27, 4.66	4.29	4.97 (8.2 Hz)	
2	4.16, 4.54	4.16	4.84 (8.2 Hz)	–
3	4.23, 4.60	4.23	4.87 (8.2 Hz)	–
4	4.30, 4.58	4.26	4.93 (8.2 Hz)	6.81
5	4.19, 4.59	4.21	4.86 (8.2 Hz)	–
6	4.22, 4.62	4.28	5.00 (8.2 Hz)	–
7	4.32, 4.60	4.26	4.90 (8.2 Hz)	6.76
8	4.23, 4.61	4.23	4.87 (8.2 Hz)	–
9	4.17, 4.58	4.20	4.84 (8.2 Hz)	–
10	4.20, 4.61	4.20	4.87 (8.2 Hz)	–
11	4.14, 4.66	4.15	5.30 (10.8 Hz)	–

El disulfuro **11** presentó un solo grupo de señales correspondientes a los protones de los grupos ferrocenilo y bencilo. Esto contrasta con lo observado para el disulfuro [PS₂(OMe)(Fc)]₂, el cual presentó dos conformaciones en disolución [33]. Para [PS₂(OMe)(Fc)]₂, se reportaron dos formas isoméricas distintas, lo cual se cree que es debido a la quiralidad de la sal de sodio a partir de la cual se sintetizó el compuesto. Esto sucede cuando se forma el puente S–S, el átomo de fósforo puede tomar una orientación *R* o *S*, permitiendo que se formen dos isómeros distintos: uno cuando

ambos átomos de fósforo tienen la misma orientación (*R-R*, *S-S*) o tienen diferentes orientaciones (*R-S*). Por lo que los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C mostraron claramente la presencia de ambos sustituyentes aromáticos y alcoxi. Por todo lo anterior se propone que para el compuesto **11**, los átomos de fósforo presentan la misma orientación (*R-R* o *S-S*), ya que presentaron un solo grupo de señales por cada tipo de grupo sustituyente.



Espectro 5.5. Espectro de RMN ^1H del compuesto **11**.

Resonancia Magnética Nuclear de ^{31}P .

Los valores de desplazamiento químico observados en los espectros de ^{31}P de los compuestos **1** – **11** se encuentran enlistados en la Tabla 5.3. Con excepción del compuesto **11**, los espectros de RMN- ^{31}P de los compuestos **1** – **10** exhiben un señal sencilla en un intervalo de δ 106 – 109 ppm, estos valores se encuentran dentro de los valores informados para otros compuestos ferrocenilditiofosfonato (90–112 ppm) [5, 29, 32].

Tabla 5.3. Valores de desplazamiento químico de RMN-³¹P de los compuestos **1** – **11** obtenidos en CDCl₃/DMSO-d₆ a temperatura ambiente.

Compuesto	δ, ppm
1	108.4
2	108.1
3	107.7
4	106.5
5	107.9
6	108.4
7	107.4
8	107.9
9	106.8
10	108.4
11	94.8

El desplazamiento químico de las señales de ³¹P en los diversos compuestos es muy similar entre ellos, sin poder establecer una tendencia de desplazamiento con respecto al tipo de sustituyentes [29]. Para el compuesto **11**, el δ corresponde a 94.8 ppm, indicando que no se trata de una sal de ditiófosfonato sino de un compuesto disulfuro. Si comparamos este valor con el desplazamiento del compuesto bis[(etoxi)ferroceniltiofosfono]disulfuro (**XXI**) informado por Woollins y colaboradores obtenido en dos formas isoméricas (**a** y **b**), que muestra un desplazamiento de 94.6 y 93.0 respectivamente, se observa que **11** presenta un valor muy cercano al obtenido para el compuesto

informado **XXIa** (Figura 5.3). El desplazamiento de **11** se encuentra en el intervalo para disulfuros similares informados previamente (89.2 – 98.3 ppm) [33].

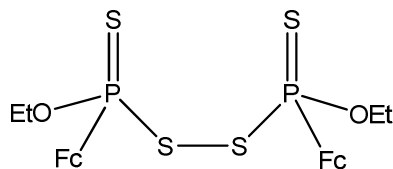


Figura 5.3. Estructura propuesta para el compuesto **XXI**.

5.1.3. Caracterización por espectrometría de Masas.

Para el compuesto **1** se usó la técnica de FAB(+), la cual proporcionó como ión molecular al ácido correspondiente con m/z . Los espectros de masas ESI(-) de las sales **2** – **10** mostraron como pico más intenso la fracción correspondiente al anión bencilditiofosfonato ferroceno. Los valores más significativos obtenidos para los compuestos **2** – **11** se presentan en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Fragmentos observados en los espectros de masas ESI(-) de los compuestos **2** – **10**.

Compuesto	$[M^+]$ m/z
2	387
3	429
4	443
5	443
6	463
7	493
8	429
9	443
10	493
11	429

5.1.4. Estructuras cristalinas de los compuestos **1**, **8** – **11**.

5.1.4.1. Estructura cristalina de $\text{NHEt}_3[\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)]$ (**1**).

Se lograron obtener monocristales óptimos para la elucidación estructural por difracción de rayos-X del compuesto **1**. Se dejó a evaporación lenta a temperatura ambiente el compuesto **1** en la mezcla de disolventes etanol-diclorometano-hexano.

El compuesto **1** cristalizó en un sistema monoclinico, grupo espacial $\text{P}2_1/\text{c}$, con una unidad del anión y una del catión en la unidad asimétrica. La estructura cristalina de **1** mostró como rasgo más relevante la presencia de un puente de hidrógeno tricéntrico, formado entre los dos átomos de azufre del grupo ditiofosfonato y el átomo de hidrógeno enlazado al átomo de nitrógeno del grupo trietilamonio (Figura 5.4). Las distancias de enlace y ángulos de enlace selectos se encuentran enlistados en la Tabla 5.5.

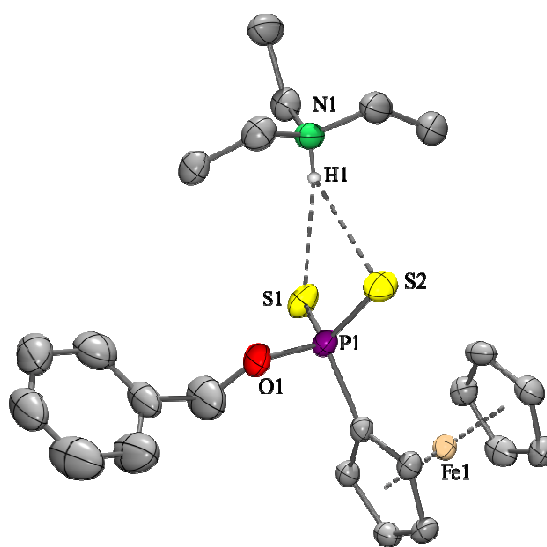


Figura 5.4. Estructura molecular del compuesto **1** con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad.

Los átomos de H se han omitido para efectos de claridad, excepto el implicado en el puente de hidrógeno.

Las distancias de enlace $\text{P}(1)\text{—S}(1)$ y $\text{P}(1)\text{—S}(2)$, con 1.973(13) y 1.962(13) Å respectivamente, indican la deslocalización del enlace doble en estos átomos. Las distancias de

enlace S \cdots H, que conforman el puente de hidrógeno tricéntrico corresponden a 2.71(4) y 2.88(3) Å, mientras que la distancia de enlace N–H del grupo trietilamonio corresponde a 0.84(3) Å. Estos puentes de hidrógeno mostraron distancias características para los enlaces electrostáticos presentes en un puente de hidrógeno, formando un puente débil (ya que se encuentra en el intervalo de 2.20 – 3.20 Å) [58].

Tabla 5.5. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) selectos para el compuesto **1**.

N–H \cdots S	Distancia N–H	Distancia H \cdots S	Distancia N \cdots S	Ángulo NHS
N(1)–H(1) \cdots S(1)	0.84(3)	2.71(4)	3.494(3)	156(3)
N(1)–H(1) \cdots S(2)	0.84(3)	2.88(3)	3.473(3)	130(3)

5.1.4.2. Estructuras cristalinas de las sales hidratadas [NH₄][S₂PFc(OCH₂C₆H₄-4-ⁱPr)]·(H₂O) (8**), [NH₄][S₂PFc(OCH₂C₆H₄-4-ⁿBu)]·(H₂O) (**9**) y [NH₄][S₂PFc(OCH₂C₆H₄-3-OCH₂C₆H₅)]·(H₂O) (**10**).**

Se obtuvieron monocristales de los compuestos **8** – **10** de calidad suficiente para estudios de difracción de rayos– X a partir de una disolución concentrada de estos compuestos en THF. El compuesto **8** mostró un sistema cristalino monoclinico, con grupo espacial P2₁/c. El compuesto **9** cristalizó en un sistema triclinico con un grupo espacial P $\bar{1}$ con dos moléculas cristalográficamente independientes. El compuesto **10** por su parte, cristalizó en un sistema monoclinico con grupo espacial P2₁/c, con una molécula en la unidad asimétrica. Las Figuras 5.5 –5.7 muestran las estructuras moleculares de **8**, **9** y **10**, respectivamente.

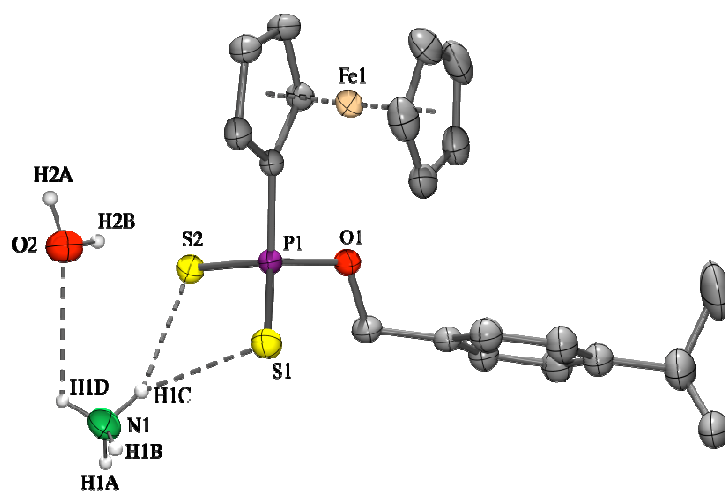


Figura 5.5. Estructura molecular del compuesto **8** con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad. Los átomos de H se han omitido para efectos de claridad, excepto los implicados en los puentes de hidrógeno.

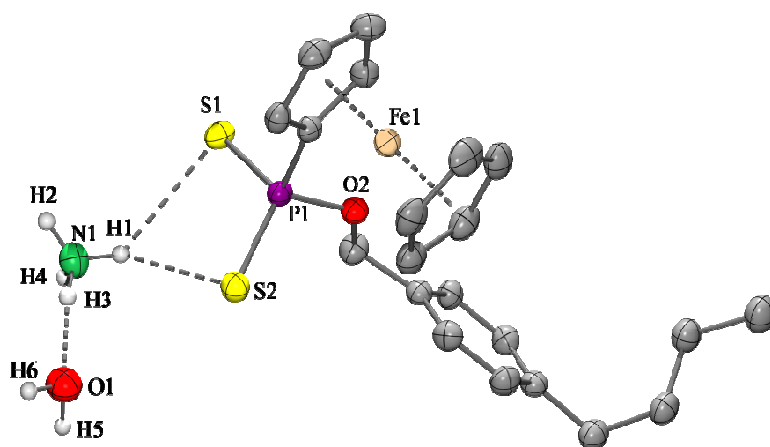


Figura 5.6. Estructura molecular del compuesto **9** con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad. Los átomos de H se han omitido para efectos de claridad, excepto los implicados en los puentes de hidrógeno.

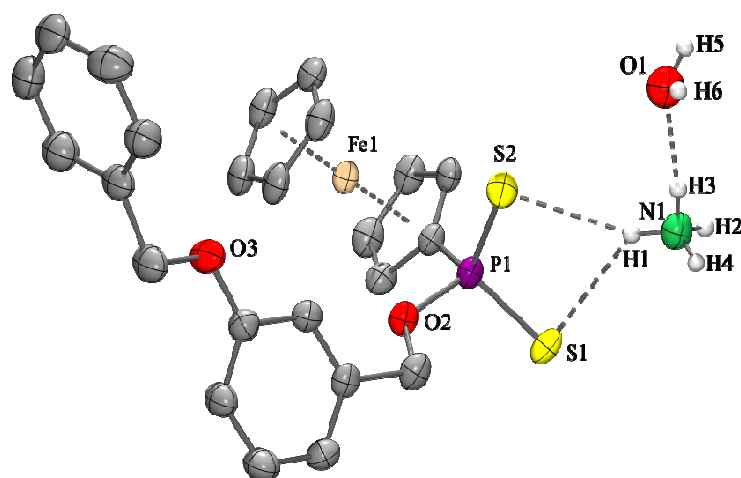


Figura 5.7. Estructura molecular del compuesto **10** con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad. Los átomos de H se han omitido para efectos de claridad, excepto los implicados en los puentes de hidrógeno.

La conectividad de la red bidimensional en los compuestos **8** – **10** es muy similar, aunque los parámetros de celda y la naturaleza de los aniones de estos compuestos sean distintos.

El análisis de las estructuras cristalinas de estos compuestos reveló la presencia de un catión inusual, $[(\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, el cual está formado por cuatro puentes de hidrógeno entre los protones del grupo N–H de los iones amonio y los átomos de oxígeno de las moléculas de agua. En la Figura 5.8 se muestra, como ejemplo de este tipo de arreglo cristalino, el correspondiente al compuesto **10**.

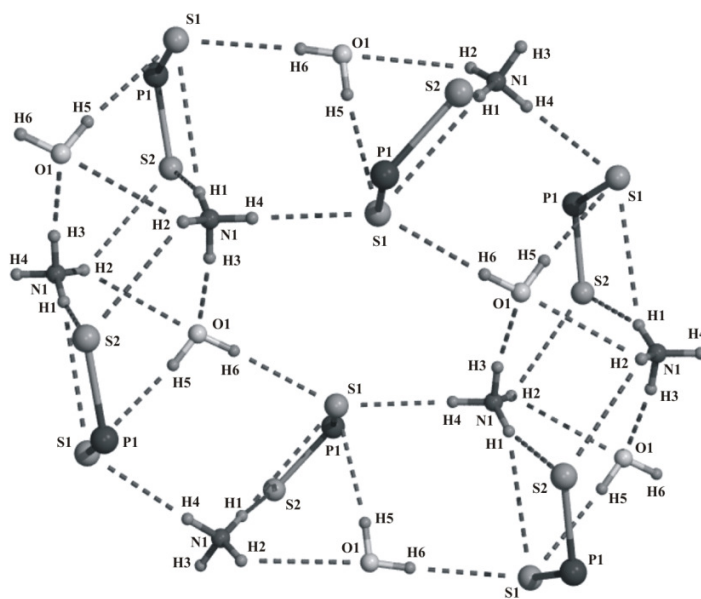
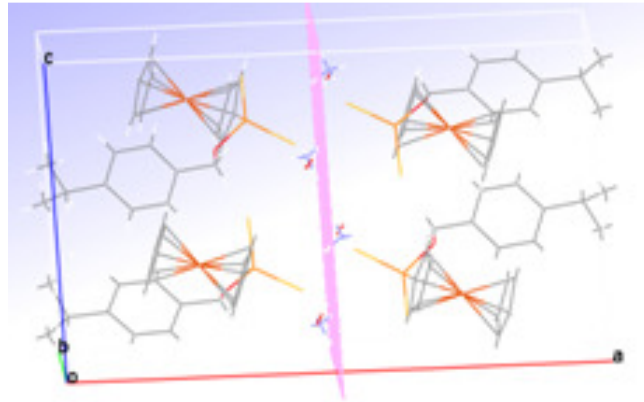
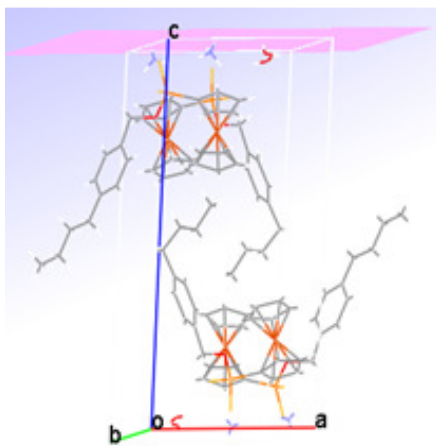


Figura 5.8. Red bidimensional de puentes de hidrógeno en la estructura cristalina de **10**. Los grupos orgánicos enlazados a los átomos de fósforo se han omitido para efectos de claridad.

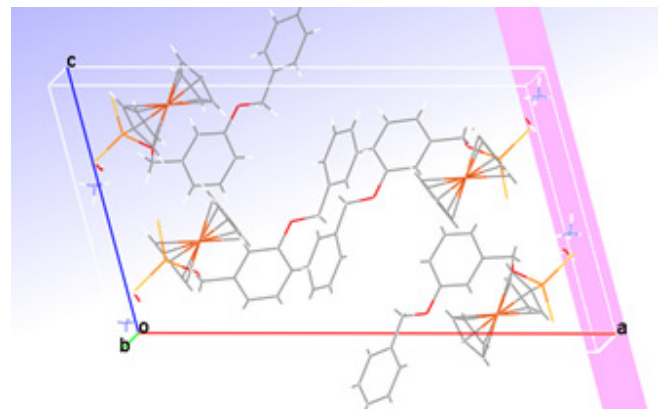
En la literatura se encuentran documentados sólo un número limitado de ejemplos de cationes similares [59]. Cabe resaltar que sólo en tres de los casos citados en literatura, el catión no se encuentra situado en algún elemento de simetría, como ocurre en el compuesto **9**. Además los cationes de **9** y **10** presentaron una estructura cíclica formando puentes a través de las unidades $[S_2PFc(OCH_2C_6H_4R)]^-$ generando estructuras bidimensionales sin precedente. Este arreglo está estrictamente formado por puentes de hidrógeno bicéntricos o tricéntricos, $N-H\cdots O$, $N-H\cdots S$ o $O-H\cdots S$. Estos arreglos bidimensionales se localizan en los planos (0.5 0 0) para **8**, (0 0 1) para **9** y (1 0 0) para **10**, tal como se muestran en la figura 5.9 en color rosa. Los grupos orgánicos, así como las unidades del ferroceno llenan la celda en los tres casos.



Compuesto 8



Compuesto 9



Compuesto 10

Figura 5.9. Planos donde se localizan los puentes de hidrógeno en las estructuras cristalinas

Este comportamiento puede compararse con las atracciones hidrofóbicas e hidrofílicas presentes en las membranas celulares en sistemas biológicos. En este sentido, existen numerosos informes en la literatura sobre los puentes de hidrógeno en proteínas, donde el átomo aceptor es oxígeno o nitrógeno [58, 60], sin embargo los ejemplos donde el átomo donador es azufre son escasos [61-63]. A este respecto, en la literatura no se especifica con claridad que distancia debe de

existir entre los átomos de azufre e hidrógeno en un sistema $A-H\cdots S$ ($A = O, N$) para que éste pueda ser considerado como un puente de hidrógeno. La Unión Internacional de Cristalografía (IUCr), utiliza la suma de los radios de van der Waals como criterio para establecer la existencia de un puente de hidrógeno de acuerdo con la siguiente fórmula: $R_{vdW}(H) + R_{vdW}(A) - 0.12 \text{ \AA}$ [64]. De acuerdo con la fórmula anterior, la distancia máxima para que exista un puente de hidrógeno sería 2.60 \AA para $H\cdots O$, 2.63 \AA para $H\cdots N$ y 2.88 \AA para $H\cdots S$. Sin embargo, comúnmente son aceptadas distancias más largas para puentes de hidrógeno tricéntricos en proteínas. En el caso de $H\cdots O$, existen dos intervalos de distancias observadas para los puentes tricéntricos, siendo $1.6 - 2.9 \text{ \AA}$ el intervalo más común y $2.05 - 3.0 \text{ \AA}$ como un componente minoritario, ambos con ángulos de $90 - 175^\circ$ [65]. De esta manera, si se toma en cuenta las diferencias entre los radios de van der Waals del átomo de oxígeno (1.62 \AA) y del de azufre (1.80 \AA) y se extrapola este dato a los intervalos antes mencionados, entonces la distancia máxima aceptada para puentes de hidrógenos tricéntricos con azufre corresponde a 3.18 \AA .

Un argumento en contra de esta extrapolación de datos podría yacer en el hecho de que es necesario considerar la diferencia de basicidad entre los dos átomos comparados (O y S). Sin embargo, es importante señalar que en el caso de los compuestos **8** – **10**, las distancias de enlace P–S son muy semejantes, lo que sugiere una fuerte deslocalización de la densidad electrónica en el fragmento PS_2 que consecuentemente incrementa la basicidad de los átomos de azufre. Dentro de esta definición, es entonces adecuado considerar los contactos $H\cdots S$ presentes en los compuestos **8** – **10** ($2.41 - 3.03 \text{ \AA}$) como puentes de hidrógeno tricéntricos.

Todos los protones del catión $[(NH_4H_2O)_2]^{2+}$ contribuyen a seis puentes de hidrógeno diferentes, de los cuales cuatro puentes de hidrógeno son de naturaleza bicéntrica y dos son tricéntricos. Ambos átomos de azufre de la unidad PS_2^- y el átomo de oxígeno del agua actúan como átomos aceptores. Los átomos de hidrógeno involucrados en puentes de hidrógeno bicéntricos en el compuesto **9** corresponden a los átomos H(3) (aceptor O) e H(5) (aceptor S) del amonio, los átomos H(5) (aceptor S) e H(6) (aceptor S) de una molécula de agua, los protones H(9) (aceptor O) e H(10) (aceptor S) de una segunda unidad de amonio y finalmente los H(11) (aceptor S) e H(12) (aceptor S) de una segunda molécula de agua.

La Tabla 5.6 muestra las distancias y ángulos de enlace de los puentes de hidrógeno presente en la red cristalina de los compuestos **8 – 10**.

Tabla 5.6. Datos seleccionados de ángulos y distancias para **8 – 10**.

D—H···A	d(D—H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
Compuesto 8				
N(1)—H(1C)···S(1)#2	0.89(1)	2.62(2)	3.342(2)	137(1)
N(1)—H(1C)···S(2)#2	0.89(1)	2.79(1)	3.564(3)	146(2)
N(1)—H(1D)···O(2)	0.85(1)	2.64(2)	3.123(3)	117(1)
Compuesto 9				
<i>Molecula A</i>				
N(1)—H(1)···S(1)#1	0.88(1)	3.03(2)	3.658(3)	130(2)
N(1)—H(1)···S(2)#1	0.88(1)	2.49(2)	3.299(3)	153(2)
N(1)—H(2)···S(2)#2	0.88(1)	3.01(3)	2.808(3)	171(3)
N(1)—H(2)···O(1)#3	0.88(1)	2.49(3)	3.060(3)	123(2)
N(1)—H(3)···O(1)	0.89(1)	1.92(1)	2.809(3)	175(3)
N(1)—H(4)···S(3)#4	0.88(1)	2.42(1)	3.291(2)	170(3)
O(1)—H(5)···S(1)#2	0.87(2)	2.41(2)	3.277(2)	176(3)
O(1)—H(6)···S(3)#3	0.87(2)	2.48(2)	3.300(2)	172(3)

Molécula B

N(2)—H(7)⋯S(3)	0.89(1)	2.96(2)	3.610(3)	131(2)
N(2)—H(7)⋯S(4)	0.89(1)	2.50(2)	3.314(2)	152(2)
N(2)—H(9)⋯O(2)	0.89(1)	1.93(1)	2.814(3)	172(3)

Compuesto **10**

N(1)—H(1)⋯S(1)#1	0.85(2)	3.00(3)	3.618(3)	131(3)
N(1)—H(1)⋯S(2)#1	0.85(2)	2.53(2)	3.325(3)	155(3)
N(1)—H(3)⋯O(1)	0.85(2)	1.97(2)	2.809(4)	170(3)

5.1.4.3. Estructura cristalina de [S₂PFc(OCH₂C₆H₄-4-ⁱPr)]₂ (11).

Se obtuvieron monocristales del compuesto **11** de calidad suficiente para estudios de difracción de rayos-X, los cuales crecieron en las aguas madres de [NH₄][S₂PFc(OCH₂C₆H₄-4-ⁱPr)] (**3**), producto de una dimerización. El compuesto **11** mostró un sistema cristalino triclinico, con un grupo espacial P $\bar{1}$ (Figura 5.10). Las distancias de enlace y geometrías de enlace selectas de este compuesto se encuentran enlistadas en la Tabla 5.7.

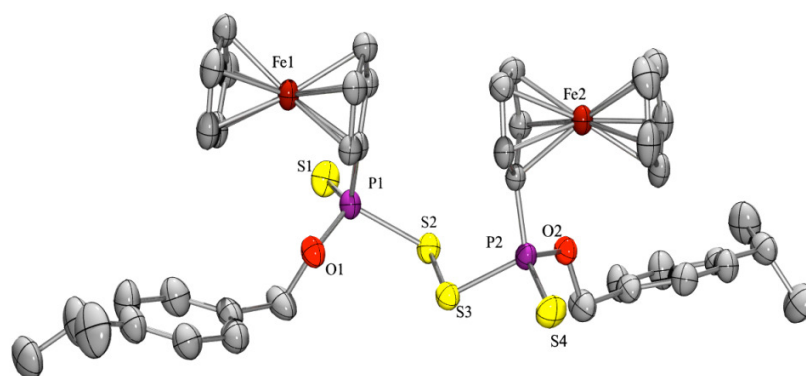


Figura 5.10. Estructura molecular de **11** con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad. Los átomos de H se han omitido para efectos de claridad.

Tabla 5.7. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) selectos para el compuesto **11**.

Distancias	(Å)	Ángulos	(°)
P(1)–S(1)	1.931(13)	S(1)–P(1)–S(2)	103.37(6)
P(1)–S(2)	2.104(12)	P(1)–S(2)–S(3)	103.93(5)
P(2)–S(3)	2.105(12)	S(2)–S(3)–P(2)	104.97(5)
P(2)–S(4)	1.924(13)	S(3)–P(2)–S(4)	103.78(6)
S(2)–S(3)	2.066(13)		

Los compuestos de disulfuros pueden adoptar diversos arreglos geométricos. Las tres geometrías que se pueden adoptar son: **(i)** *anti-anti* en la cual los átomos de azufre unidos por enlaces dobles apuntan en sentidos inverso al puente de disulfuros, **(ii)** *syn-syn* cuando ambos azufres apuntan hacia el centro del puente de disulfuros, **(iii)** *anti-syn* cuando uno de los azufres apunta en sentido del puente de disulfuros (Figura 5.11). Cuando el ángulo de torsión entre el azufre terminal, el átomo de fósforo y los dos átomos de azufre que forman el puente corresponde a un valor entre 0 y

90°, se hace referencia a que se tienen un sistema con geometría *syn*; mientras que cuando el ángulo de torsión adquiere un valor entre 90 y 180° se hace referencia a una geometría *anti*.

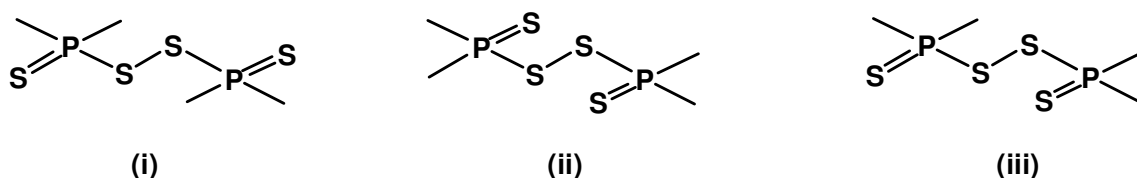
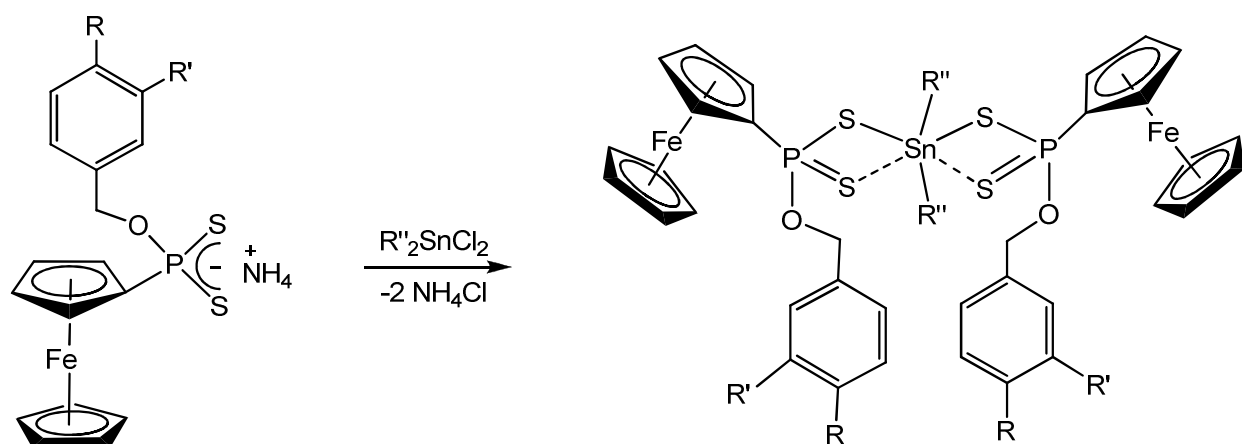


Figura 5.11. Geometrías adoptadas por unidades P_2S_4 .

La estructura molecular de **11** muestra un compuesto con geometría *anti-anti*, con ángulos de torsión para $S1=P1-S2-S3$ de 166.34° y para $S2-S3-P2=S4$ corresponde a 170.33° ; valores menores que el reportado para el bis[ferrocenil-(isopropiloxi)-tiofosforil]disulfuro [33] que es de -177.10° . En **11**, los grupos ferrocenilo se encuentran en posición casi eclipsada con una distancia entre los ciclopentadienilos de 3.85 \AA , dicho valor es muy cercano al informado para el bis[ferrocenil-(isopropiloxi)-tiofosforil]disulfuro [33] cuya distancia es de $3.78(1) \text{ \AA}$, mostrando así que en estado sólido el volumen de los sustituyentes no interfiere con el tipo de geometría que adopten, sino de la orientación de los sustituyentes cuando se forma el puente entre los átomos de azufre. Al trazar un plano entre los átomos de carbono del ciclopentadienilo unidos a los átomos de P ($C-P-P-C$) se tiene que son prácticamente coplanares, ya que la desviación máxima del plano es de 0.18 \AA correspondiente al átomo de carbono del ciclopentadienilo, mientras que la desviación mínima de los átomos en el plano es de 0.15 \AA mostrada por el átomo de fósforo en la contraparte. La desviación del paralelo entre los anillos ciclopentadienilo es de 10.86° , valor mayor al mostrado por el compuesto análogo informado, el cual es de 15° . La distancia entre los centros de los anillos para el compuesto reportado es de $3.78(1) \text{ \AA}$ [33], mientras que para **11** es de 3.556 \AA . Es posible por lo tanto que el factor que afecte la distorsión del paralelismo entre los anillos ciclopentadienilos, así como la reducción de la distancia entre los centros de los anillos, sea la presencia de un grupo voluminoso como lo es el p-isopropilbenciloxi en comparación con el isopropiloxi.

5.2. Preparación de los Compuestos de Estaño(IV).

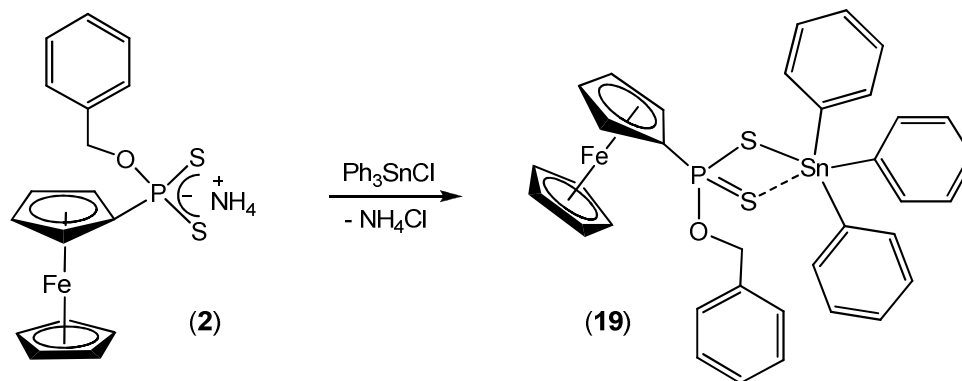
Los compuestos **12** y **13** se obtuvieron al hacer reaccionar las sales **2** y **6** con el ${}^n\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ a temperatura ambiente. En condiciones semejantes, se sintetizaron los compuestos de estaño **14** – **18** a partir de las sales **2**, **3**, **5** – **7** con el Ph_2SnCl_2 (Esquema 5.3). Los compuestos **12** – **18** mostraron estabilidad al aire y a la humedad, así como solubilidad en diclorometano y cloroformo.



- 12:** $\text{R}'' = {}^n\text{Bu}$, $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$ (40%) **14:** $\text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$ (84%)
13: $\text{R}'' = {}^n\text{Bu}$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{H}$ (54%) **15:** $\text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R} = i\text{Pr}$, $\text{R}' = \text{H}$ (58%)
16: $\text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R} = t\text{Bu}$, $\text{R}' = \text{H}$ (44%)
17: $\text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{H}$ (86%)
18: $\text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (55%)

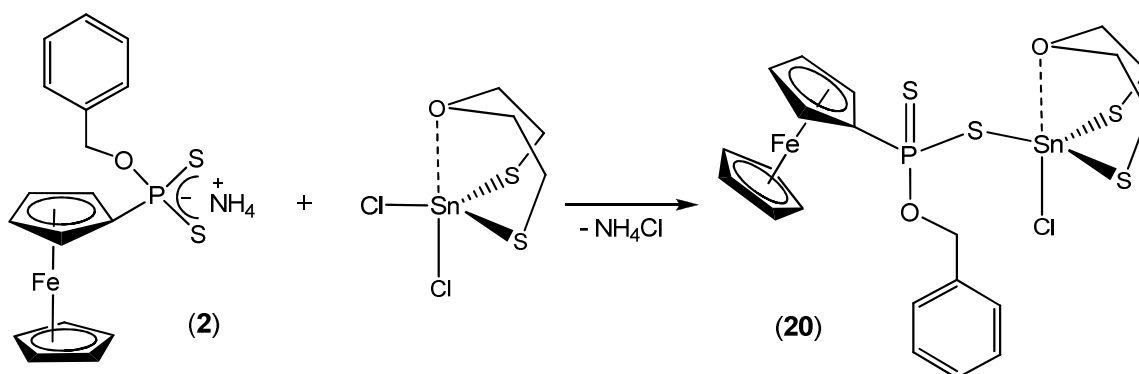
Esquema 5.3. Preparación de los compuestos **12** – **18**.

El compuesto **19** se obtuvo con el mismo método usado para la síntesis de los compuestos anteriores (Esquema 5.4). Este compuesto presentó estabilidad al aire y la humedad, mostrando también solubilidad en diclorometano y cloroformo.



Esquema 5.4. Preparación del compuesto **19**.

Por otra parte, el compuesto **20** se obtuvo al hacer reaccionar el 5-dicloro-1-oxa-4,6-ditia-5-estanocono con la sal de amonio **2** a temperatura ambiente en tolueno (Esquema 5.5).



Esquema 5.5. Preparación del compuesto **20**.

5.2.1. Caracterización por espectrometría de Infrarrojo.

La tabla 5.8 resume las bandas más representativas observadas por espectrometría de IR para los compuestos de Sn(IV). Las vibraciones de la parte de ditiofosfonato no presentaron desplazamientos significativos con respecto a las sales de las cuales proceden. Sin embargo, mostraron bandas adicionales provenientes de las vibraciones Sn—C, las cuales pueden informar respecto a la geometría de la parte SnC_n [19, 67]. Al comparar los valores obtenidos para este tipo de

compuestos con los informados para otros similares [19, 67], se puede proponer que la unidad SnC_2 es no lineal, mientras que para la unidad SnC_3 es no plana, donde los valores para $\nu_{\text{as}} \text{Sn-C}$ varían desde los 441 a 531 cm^{-1} y para $\nu_{\text{s}} \text{Sn-C}$ varían desde 409 a 509 cm^{-1} . La diferencia entre los valores de los números de onda asignados a los estiramientos asimétrico y simétrico del grupo PS_2 son mayores a 80 cm^{-1} , lo que sugiere la anisobidentación de los ligantes ditiofosfonato en los complejos [17].

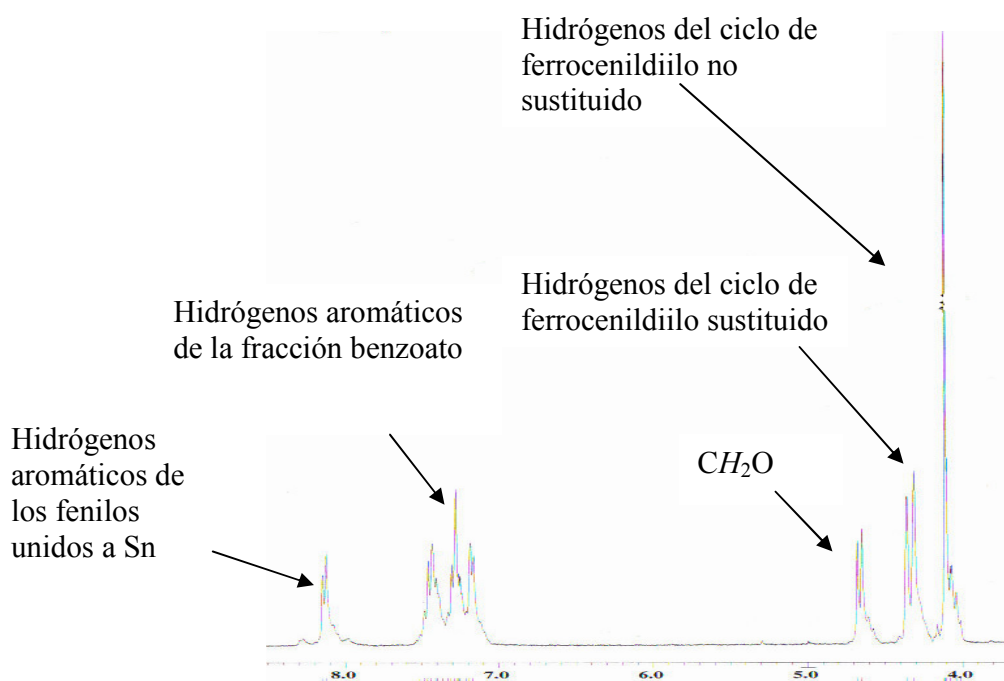
Tabla 5.8 Bandas de vibración características de los compuestos **12 – 20** en la región del infrarrojo, en KBr.

Compuesto	(cm^{-1})							
	$\nu \text{P-C}$	$\nu \text{O-C}$	$\nu \text{P-O}$	δCH_2	$\nu_{\text{as}} \text{PS}_2$	$\nu_{\text{s}} \text{PS}_2$	$\nu_{\text{as}} \text{Sn-C}$	$\nu_{\text{s}} \text{Sn-C}$
12	1461	1105	1008	807	656	654	486	
13	1487	1184	1007	867	660	564	492	
14	1433	1184	1033	818	654	557	449	
15	1431	1185	1026	815	666	553	493	450
16	1431	1269	1027	817	667	555	495	450
17	1431	1186	995	813	695	615	498	454
18	1451	1185	1026	824	693	563	494	449
19	1431	1172	977	833	678	553	506	442
20	1414	1111	980	829	646	578	379 Sn-S	352 Sn-Cl

5.2.2. Caracterización por espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear.

Resonancia Magnética Nuclear de ^1H .

Las señales observadas en los espectros de RMN de ^1H (ejemplo: Espectro 5.6), mostraron una relación 2:1 respecto a la integración de los fragmentos ditiofosfonato/organoestaño para los compuestos **12** – **18**.



Espectro 5.6. Espectro de RMN- ^1H del compuesto **14**.

En forma general, los desplazamientos químicos de los protones de los grupos ditiofosfonatoferrocenilo no presentaron cambios significativos con relación a los obtenidos para las sales de ditiofosfonato ferrocénico de las cuales proceden (Tabla 5.9). **17** presentó un singulete debido a que se realizó el espectro en una solución muy concentrada.

Tabla 5.9 Señales de RMN-¹H de compuestos de Sn(IV) en CDCl₃ a temperatura ambiente.

Comp.	Cp no sust. (ppm)	Cp sust. (ppm)	CH ₂ O (ppm)	³ J _(P,H) (Hz)
	C ₅ H ₅	C ₅ H ₄	Doblete	
12	4.23	4.40, 4.58	5.18	7.5
13	4.21	4.32, 4.61	5.24	8.2
14	4.11	4.31, 4.37	4.66	8.8
15	4.10	4.17, 4.30	4.99	8.8
16	4.12	4.19, 4.33	4.64	8.5
17	4.20	4.46, 4.58	5.01	
18	4.11	4.31, 4.35	4.66	8.9
19	4.18	4.31, 4.47	4.81	9.1
20	4.25	4.47, 4.64	5.40	9.3

Los protones del grupo CH₂O presentaron en los compuestos **12** - **19** una señal doble con un acoplamiento hacia el P de magnitud muy similar entre ellos, concluyendo que los diversos sustituyentes no generan valores que puedan indicar un patrón de desplazamiento respecto al tipo de sustituyente en el ligante ditiofosfonato.

El cambio más significativo ocurre en el compuesto **20** en los protones del grupo CH₂O, el cual se puede atribuir a la presencia de un átomo de cloro en la molécula. El espectro mostró dos señales (3.08, 3.54 ppm) múltiples para los protones del enlace CH₂S, así como para CH₂O (3.58, 4.00 ppm), indicando que los protones en el metalocano son diastereotópicos (que no son

equivalentes), esto es similar a lo informado para un metalocano de estaño(IV) conteniendo un ligante ditiofosfato [39]. El compuesto informado mostró dos señales para CH_2O del fragmento de metalocano (3.60 y 3.97 ppm), valores muy similares a los obtenidos para el compuesto **20** (3.58, 4.00 ppm).

Resonancia Magnética Nuclear de ^{31}P .

Los espectros de RMN de ^{31}P de los compuestos **12** – **20** presentaron una señal sencilla con un desplazamiento químico ligeramente desplazado a menores frecuencias con respecto a aquellas observadas en la sal de ditiofosfonatoferrocénico de la cual proceden. Los valores de los desplazamientos químicos de los compuestos **12** – **20** se encuentran enlistados en la Tabla 5.10.

Tabla 5.10. Señales de RMN de ^{31}P de compuestos de Sn(IV) en $CDCl_3$ a temperatura ambiente.

Compuesto	δ ppm
12	99.4
13	99.6
14	96.5
15	96.2
16	96.2
17	95.2
18	96.5
19	95.8
20	95.0

Los desplazamientos químicos de los compuestos **12** – **19** son similares a los informados por Woollins para compuestos de ditiofosfonatoferrocénico con estaño(II) presentados en la tabla 5.11 [5, 32].

Tabla 5.11. Señales de RMN de ^{31}P de compuestos de Sn(II) en CDCl_3 a temperatura ambiente

Compuestos	δ ppm	Referencia
[Bis{(metoxi)ferocenilfosfonoditioato}Estaño]	98.46	5
[Bis{(Etoxi)ferocenilfosfonoditioato}Estaño]	95.2	32
[Bis{(Isopropoxi)ferocenilfosfonoditioato}Estaño]	89.59	5

Observando los valores reportados, se puede establecer que entre más voluminoso es el grupo unido al estaño, el valor de la señal de fósforo se desplaza más a campo bajo (frecuencias más bajas), afectando el tipo de organoestaño unido al ditiofosfonato el desplazamiento.

Al analizar los desplazamientos de los compuestos **12** – **19**, se puede establecer una relación similar a la mencionada anteriormente. En primer lugar, comparando **12** y **13** que tienen la misma parte de organoestaño pero diferente sustituyente en el ditiofosfonato, el desplazamiento es casi similar, pero la presencia de un segundo anillo bencénico en la parte ditiofosfonato en **13**, genera una movilidad limitada del sustituyente causando que la señal se presente ligeramente a campo alto en comparación con **12**. Analizando el siguiente grupo de compuestos **14-18** donde la parte de organoestaño es la misma (difenilestaño), se encuentran tres valores diferentes. Primeramente, los compuestos **14** y **18** presentaron una señal con valor de 96.5 ppm, la cual corresponde a la señal en campo alto (frecuencias más altas) indicando que estos dos complejos contienen sustituyentes ditiofosfonato con volúmenes similares, mientras que los compuestos **15** y **16** presentaron señales a campo un poco más bajo que los anteriores (96.2 ppm) y el compuesto **17** a campo más bajo en comparación con los anteriores (95.2 ppm). Para **19** no se contó con otro complejo similar con el cual referenciar, pero sin embargo se pudo ver que la cantidad de sustituyentes de la parte del

organoestaño y el volumen del sustituyente ditiofosfonato, generó que la señal de fósforo se desplazara a frecuencia más baja en comparación con el compuesto **14** que es el que más se asemeja a **19**.

El valor del desplazamiento químico en el espectro de ^{31}P para **20** fue cercano a los valores observados para compuestos formados por metalocanos con grupos ditiolato [39]. El valor reportado para la señal de fósforo del compuesto $[\{\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\}\text{Sn}^n\text{Bu}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2\text{CEt}_2\text{CH}_2\text{O})\}]$ es de 89.33 ppm y para $[\{\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\}\text{Sn}^n\text{Bu}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2\text{CEt}_2\text{CH}_2\text{O})\}]$ es de 93.04 ppm. Por lo que se observó que el hecho de tener ligantes tipo ditiofosfonato desplaza la señal a mayores frecuencias que los grupos ditiolato.

Resonancia Magnética Nuclear de ^{119}Sn .

Los estudios de RMN de ^{119}Sn permiten obtener información sobre aspectos estructurales relevantes sobre la geometría del centro de estaño. Los valores de desplazamientos químicos de ^{119}Sn cambian dependiendo de la naturaleza de los ligantes quelantes.

Los siguientes factores han sido sugeridos que tienen efectos significativos sobre el fenómeno de protección magnética de ^{119}Sn : (a) electronegatividad de los sustituyentes, (b) enlaces múltiples, (c) circulación diamagnética de electrones en sustituyentes, (d) energías electrónicas de excitación, (e) ángulos, (f) polarizabilidad de los sustituyentes [68].

Los desplazamientos químicos en los espectros de ^{119}Sn para los compuestos **12** y **13**, presentaron un desplazamiento a frecuencias más bajas con respecto al δ de la materia prima ($^n\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ $\delta^{119}\text{Sn} = 122$ ppm en CDCl_3). Otera ha propuesto un intervalo de valores para determinar el número de coordinación alrededor del centro metálico, a partir del desplazamiento químico de la señal de ^{119}Sn , [69]. Los δ de ^{119}Sn han sido localizados en el intervalo de -90 a -330 ppm en los compuestos pentacoordinados y entre -125 y -515 ppm en los compuestos hexacoordinados [69]. Con esto en consideración y tomando en cuenta el $\delta^{119}\text{Sn}$ en los compuestos y la diferencia en el valor contra la materia prima, se puede sugerir el número de coordinación de estos compuestos.

Tabla 5.12. Señales de RMN- ^{119}Sn de compuestos de Sn(IV) en CDCl_3 a temperatura ambiente.

Compuesto	δ ppm
12	-176.8
13	-175.4
14	-311.5
15	-309.9
16	-309.8
17	-265.2
18	-309.0
19	-94.7
20	-15.4

En la literatura existen compuestos de organoestaño con ligantes bidentados, en los cuales la parte orgánica es alifática, lo que influye en el desplazamiento de la señal de estaño en resonancia. Se observó que para el complejo de estaño ligantes difenilditiofosfónico $[\text{SnMe}_2\{\text{S}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2]$ la señal de ^{119}Sn se presenta a -139.3 ppm [37b], y para el complejo [Bis(2-amino-ciclopentil-1-ene-carboditioato)dietilestaño] la señal se muestra en -191.62 ppm [71d]. En ambos casos se tienen ligantes bidentados con azufre unidos al átomo de estaño, los cuales presentan número de coordinación de seis (cuatro enlaces sencillos y dos interacciones secundarias). Por ello se estableció por comparación con los datos obtenidos en los complejos, que el átomo de estaño presenta una hexacoordinación en solución para los complejos **12** y **13**.

Para los compuestos **14** – **18**, los espectros de RMN de ^{119}Sn presentaron una señal sencilla con desplazamientos químicos correspondientes a átomos de estaño hexacoordinados en disolución

(Tabla 5.12). Los complejos **14** – **18** tienen grupos arilos unidos directamente al átomo de estaño, similar a los reportados por Otera [69]. Por ello se hizo la comparación entre los desplazamientos de los complejos obtenidos contra los reportados, encontrando que se trata de compuestos hexacoordinados en disolución. Dicha hexacoordinación en los compuestos se debe a que el átomo de estaño cuenta con cuatro enlaces sencillos (dos hacia la parte orgánica y dos hacia cada uno de los azufres de los ligantes ditioposfonato) y aunado a esto existen dos interacciones secundarias (con cada uno de los azufres que se encuentran unidos por enlaces dobles al átomo de fósforo).

La señal de δ de ^{119}Sn para los fragmentos Ph_3SnS en compuestos sulfanilcarboxilatos de trifenilestaño(IV) se encuentra entre δ -90 y -100 ppm, correspondiente a estructuras pentacoordinadas (contando con cuatro enlaces sencillos y una interacción secundaria) [70]. Con esto en consideración, se puede sugerir que el compuesto **19** presenta un átomo de estaño con número de coordinación de cinco en disolución.

Por otra parte, el espectro de RMN de ^{119}Sn de **20** muestra una señal sencilla en -15.4 ppm, dicho valor se encuentra en el intervalo observado en otros compuestos los cuales contienen fracciones de metalocanos (de -8.85 a -40.9 ppm) [39, 71 a]. Cuando se comparó a **20** con complejos que contienen metalocanos tales como los complejos $[\{\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\}\text{Sn}^n\text{Bu}\{\text{Cl}\}]$ y $[\{\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\}\text{Sn}^n\text{Bu}\{\text{Cl}\}]$, se observó que las señales de ^{119}Sn son señales sencillas con desplazamientos químicos de -10.93 y -8.83 ppm respectivamente [71 a], los cuales permiten proponer que se encuentra presente el átomo de estaño(IV) formando parte del metalocano. Y los valores reportados para la señal de ^{119}Sn correspondiente a los complejos $[\{\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\}\text{Sn}^n\text{Bu}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ y $[\{\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\}\text{Sn}^n\text{Bu}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$ son de -19.87 y -42.76 ppm respectivamente [39], observándose que el valor obtenido para **20** es muy cercano al reportado para el oxiditiometalocano con el ligante ditiolato. Esto indica la presencia del átomo de estaño en el metalocano con un número de coordinación en solución de cinco.

5.2.3. Caracterización por espectrometría de Masas.

Los compuestos **12** – **19** presentaron en los espectros de ESI (-) a la fracción correspondiente al ditiofosfonato, mientras que para ESI(+) mostraron la fracción formada por una parte de organoestaño y una parte del ligante ditiofosfonato (Tabla 5.13).

Tabla 5.13. Fragmentos obtenidos por espectrometría de masas de los compuestos de Sn(IV).

Compuesto	$[M^-] m/z$	$[M^+] m/z$
12	387	621
13	463	
14	387	661
15	429	701
16	443	717
17	463	737
18	493	767
19	387	
20	387	643

Para el compuesto **20**, el espectro de ESI(-) mostró el ión molecular correspondiente al fragmento ditiofosfonatoferrrocénico, mientras que en ESI(+) y en FAB(+) se presentó el ión molecular correspondiente a la molécula con pérdida del átomo de cloro. No es posible proponer un patrón de fragmentación debido a que los complejos son inestables y generan diversos fragmentos los cuales se unen con otros generados en ese momento sin poder proponer un patrón claro de fragmentación.

5.2.4. Estructuras Cristalinas de los Compuestos **12**, **14** y **19**.

Fueron obtenidos monocristales de los compuestos **12** y **14** a partir de disoluciones de diclorometano/hexano a temperatura ambiente, mientras que para **19** se obtuvieron monocristales a partir de una mezcla de THF/diclorometano/hexano en condiciones similares.

5.2.4.1. Estructura cristalina de $[\text{Bu}_2\text{Sn}\{\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\}_2]$ (**12**).

El compuesto $[\text{Bu}_2\text{Sn}\{\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\}_2]$ (**12**) cristalizó en un sistema monoclinico con grupo espacial C_2/c con media molécula por unidad asimétrica. La estructura de **12** exhibe un átomo de estaño tetracoordinado, con una geometría tetraédrica distorsionada (Figura 5.12). En la Tabla 5.14 se muestran valores de las distancias y ángulos selectos del compuesto **12**.

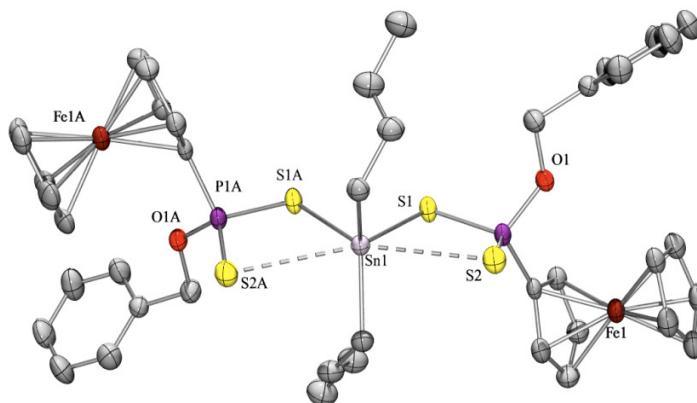


Figura 5.12. Estructura molecular del compuesto **12** con elipsoides térmicas al 30% de probabilidad.

Los átomos de H se han omitido por claridad.

Tabla 5.14. Datos seleccionados de ángulos y distancias de enlace de **12**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Sn(1)—S(1)	2.495(1)	S(1)—Sn(1)—S(1A)	80.5(1)
Sn(1)⋯S(2)	3.303(2)	S(1)—Sn(1)—C(18)	113.7(1)
S(1)—P(1)	2.050(1)	S(1)—Sn(1)—C(18A)	107.5(1)
S(2)—P(1)	1.944(1)	C(18)—Sn(1)—C(18A)	125.2(2)

El ángulo formado entre el plano C—Sn—C y el plano S—Sn—S es de 84.89°, tomando en cuenta que para una geometría tetraédrica dicho ángulo sería de 90° y de 0° para la geometría de plano cuadrado [63], la geometría que presenta el complejo es de tetraédrica distorsionada. Los ángulos C—Sn—C y S—Sn—S (125.0° y 80.6°) presentan valores alejados del valor propuesto para un tetraedro ideal (109.5°). Los datos anteriores permiten considerar una geometría de tetraedro distorsionado para el átomo de estaño. La distancia existente entre Sn(1)⋯S(2) es de 3.30 Å, menor a la suma de radios de van der Waals (3.97 Å) [18]. Pauling [72] propuso una fórmula para calcular los órdenes de enlace parciales: $d_n - d = -0.60 \log n$, donde d_n es la longitud de enlace para un número de enlace n , y d es la longitud del enlace sencillo del tipo de muestra. Él realizó un cálculo se basado en la longitud del enlace sencillo C—C de 1.54 Å, y encontró que aplicando esta fórmula por ejemplo para la longitud de enlace de 1.36 Å se obtiene un orden de enlace $n = 2$, 1.72 Å para $n = 0.5$, y 1.90 Å para $n = 0.25$. Este porcentaje incrementa la longitud de enlace para los enlaces parciales de aproximadamente 12 y 23%, para $n = 0.5$ y 0.25 respectivamente. Es razonable asumir que relaciones similares pueden relacionar el orden de enlace para distancias interatómicas más grandes como interacciones secundarias o enlaces parciales. Para el caso del enlace Sn—S debemos usar diferencias porcentuales “normalizadas” a 1.54 más que las diferencias absolutas. Por lo tanto, la relación de Pauling puede ser reescrita como $n = 10^X$, donde $X = (d - d_n)/0.6$, pudiendo ser modificado para permitir diferencias porcentuales normalizadas a 1.54 para dar $X = [1.54(d - d_n)/d]/0.6$ o bien $X = 2.5(d - d_n)/d$ [72]. Basados en la longitud del enlace sencillo Sn—S de 2.40 Å [67], el orden de enlace en la

interacción Sn(1)⋯S(2) es $n = 0.12$. Estas interacciones secundarias confirman la anisobidentación observada por espectroscopía infrarroja.

El ángulo C—Sn—C presenta un valor de $125.2(2)^\circ$, que es muy cercano al valor del ángulo en compuestos de dibutil estaño con ligantes tipo tetrazol-tiol (129.2°) [19]. Los átomos S(1), S(2), Sn(1), S(1A) y S(2A) son esencialmente coplanares (con una desviación del plano de 0.15 \AA). Con estos datos, se propone que la geometría en torno al átomo de estaño es de bipirámide trapezoidal distorsionada, semejante a la presentada por el compuesto de dibutilestaño con ligantes tipo tetrazoltiol [19].

En la estructura cristalina del compuesto **12**, los átomos de carbono se encuentran en las posiciones axiales y el plano trapezoidal está definido por los dos enlaces covalentes Sn—S y las dos interacciones secundarias Sn⋯S. Además de estas interacciones, en el plano axial se localizan los enlaces Sn—C. En la estructura cristalina las moléculas discretas se encuentran unidas con moléculas superiores e inferiores a través de interacciones entre Sn(1)—S(1)⋯S(2)' con una longitud de enlace de 3.52 \AA y un ángulo Sn(1)—S(1)—S(2)' de 164.0° . Ya que la molécula es simétrica, los valores para las interacciones y el ángulo de Sn(1)—S(1A)⋯S(2A)' son los mismos. Estas interacciones crean una red monodimensional en la red cristalina (Figura 5.13).

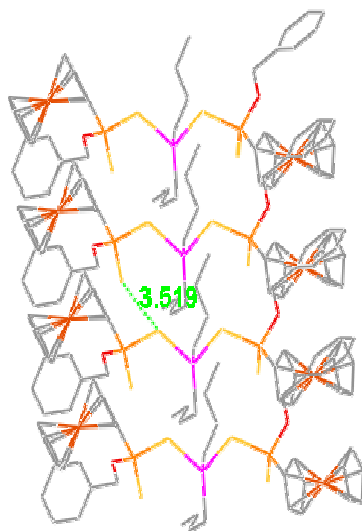


Figura 5.13. Red monodimensional de **12**. Los hidrógenos se han omitido para efectos de claridad.

5.2.4.2. Estructura cristalina de $[\text{Ph}_2\text{Sn}\{\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\}_2]$ (**14**).

La estructura cristalina de **14** mostró al átomo de estaño tetracoordinado (Figura 5.14), con una geometría tetraédrica distorsionada, con valores de los ángulos S—Sn—S (84.9°) y C—Sn—C (136.6°) bastante diferentes a los de un tetraedro ideal (109.5°).

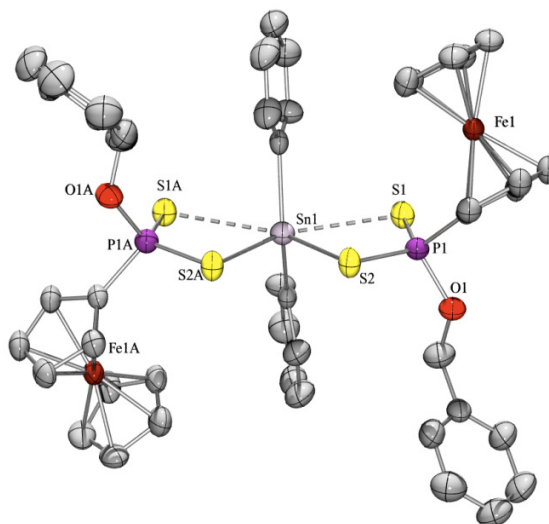


Figura 5.14. Estructura molecular del compuesto **14** con elipsoides térmicos al 50 % de probabilidad. Los átomos de H se han omitido para efectos de claridad.

La Tabla 5.15 muestra los valores de distancias y ángulos más representativos de la estructura molecular **14**. En esta estructura el átomo de estaño se encuentra hexacoordinado considerando la presencia de dos interacciones secundarias Sn \cdots S {3.223(2) Å} las cuales tienen valores menores a la suma de los radio de van der Waals ($\Sigma_{\text{Sn,S}} = 3.97$ Å) [18] y un orden de enlace de $n = 0.14$. Tomando en cuenta estas interacciones secundarias, la geometría en torno al átomo de estaño es octaédrica distorsionada. El plano formado por los átomos S(1), S(2), Sn(1), S(1A), S(2A), tiene un valor de desviación máximo de 0.05 Å {para S(2) y S(2A)}, siendo estos átomos coplanares. El ángulo formado entre el plano C—Sn—C y el plano S—Sn—S es de 88.9° , siendo el porcentaje de distorsión de 1.20%. Esta geometría observada en la estructura cristalina, se ha encontrado en algunos compuestos de dibutilestaño con ligantes bidentados [19].

Al comparar esta estructura cristalina con la estructura del compuesto **XI**: Bis(O,O'-diisopropilditiofosfato)difenilestano(IV) [13], se observó que mientras **14** presenta dos valores diferentes de distancias Sn—S (un enlace sencillo y una interacción secundaria), para el compuesto **XI** se tienen valores prácticamente iguales para tal distancia {2.689 (1) y 2.678(1) Å}, con deslocalización del enlace doble entre los átomos S—P—S (Figura 5.15). Además en el compuesto **XI** se encontró que el ángulo formado entre átomos de azufre colocados en posiciones opuestas es de 180°, mismo valor para el ángulo formado por los átomos C—Sn—C [13]. La gran diferencia entre estos dos compuestos son los sustituyentes existentes en la parte ditiolato, mientras para **14** se tienen como ligantes dos moléculas ditioposfonato con una geometría octaédrica distorsionada para **XI** se tienen dos ditioposfonatos con una geometría octaédrica perfecta. Por lo tanto, se concluye que la parte organometálica de difenilestano no es responsable de la geometría del compuesto, sino el tipo de sustituyente ditiolato enlazado al átomo de estaño.

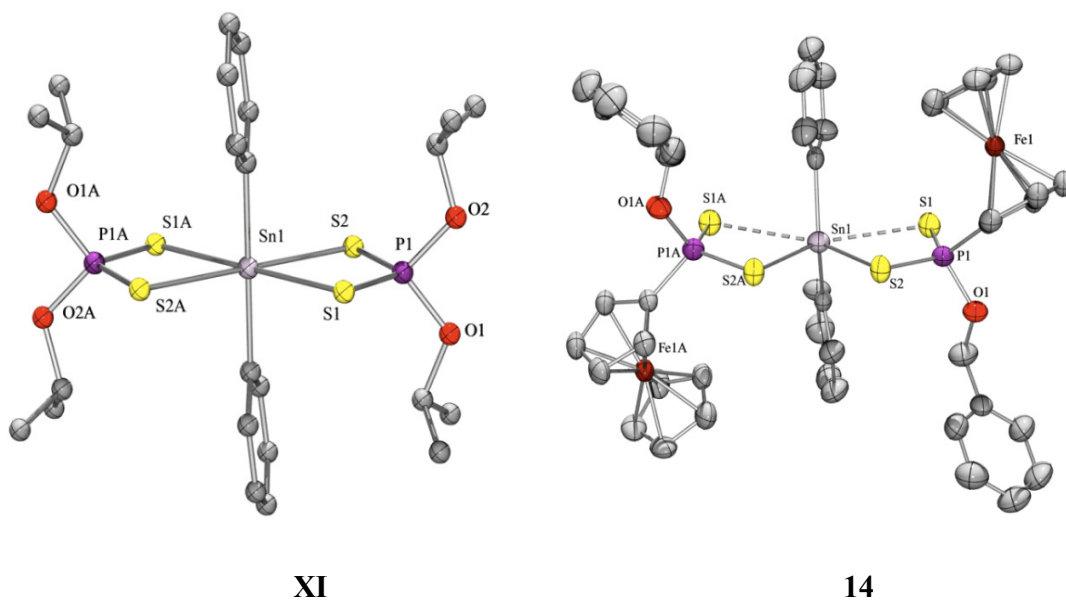


Figura 5.15. Estructuras moleculares de los compuestos **XI** y **14**. Los átomos de H se han omitido para efectos de claridad.

Tabla 5.15. Distancias y ángulos de enlace selectos para **14**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Sn(1)—S(2)	2.512(3)	S(1)—Sn(1)—S(1A)	133.4(2)
Sn(1)⋯S(1)	3.223(1)	S(1)—Sn(1)—S(2)	69.6(1)
Sn(1)—S(2A)	2.409(1)	S(2)—Sn(1)—C(18)	105.3(3)
P(1)—S(1)	1.940(2)	S(2)—Sn(1)—S(2A)	82.4(2)
P(1)—S(2)	2.172(1)	C(18)—Sn(1)—C(18A)	136.3(4)

5.2.4.3. Estructura cristalina de [Ph₃Sn{S₂PFc(OCH₂C₆H₅)}] (19).

El compuesto [Ph₃Sn{S₂PFc(OCH₂C₆H₅)}] (**19**) cristalizó en un sistema triclinico con un grupo espacial Pī con una molécula en la unidad asimétrica. En la Tabla 5.16 se enlistan los parámetros geométricos selectos para el compuesto **19**.

El compuesto **19** exhibe un átomo de estaño enlazado de manera anisobidentada al grupo ditiofosfonato con distancias de enlace Sn(1)—S(1) de 2.439(1)Å y Sn(1)⋯S(2) de 3.696(2) Å, esta última es menor a la suma de sus radios de van de Waals ($\Sigma_{\text{Sn,S}} = 3.97 \text{ Å}$) (Figura 5.16).

Tomando en consideración la interacción secundaria Sn⋯S, el número de coordinación alrededor del átomo de estaño puede considerarse como cinco.

Para cuantificar el grado de trigonalidad de una estructura, se usa índice τ ($\tau = 0$ cuando se trata de una geometría de pirámide cuadrada, $\tau = 1$ cuando se tiene una geometría de bipirámide trigonal):

$$\tau = (\beta - \alpha)/60$$

donde α y β son los ángulos más grandes alrededor del átomo pentacoordinado [73].

Por lo tanto si se buscan los dos ángulos más grandes alrededor del átomo de estaño(IV) se encuentra que corresponden al ángulo formado por S(1)-Sn(1)-C(30) con un valor de 116.2 Å y el ángulo formado por S(2)-Sn(1)-C(18) con un valor de 159.46 Å, y sustituyendo estos valores como α y β en la fórmula del índice estructural, se obtiene que $\tau = 0.72$. Este valor indica que la geometría alrededor del átomo de estaño es de bipirámide de base trigonal distorsionada, ya que este valor es cercano a 1.

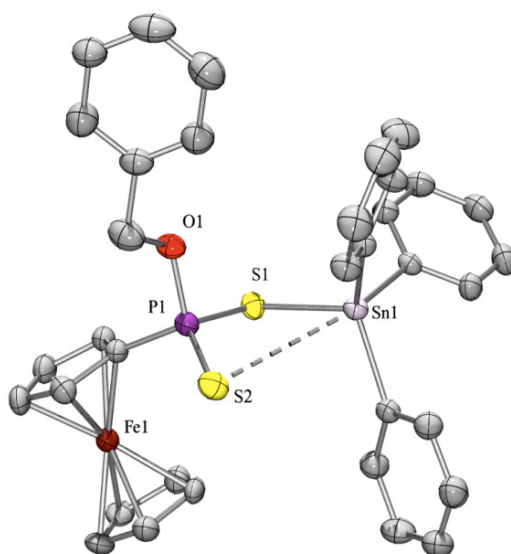


Figura 5.16. Estructura molecular del compuesto **19** con elipsoides térmicos al 30% de probabilidad. Los átomos de H se han omitido por claridad.

Los ángulos C—Sn—C son cercanos al valor para un tetraedro perfecto, pero el ángulo C(18)—Sn(1)—S(1) es más agudo, esto es debido posiblemente a la interacción secundaria Sn(1)⋯S(2). La geometría alrededor del átomo metálico es comparable con la geometría que presenta el compuesto de trifeníl estaño con el ligante 1-(4-hidroxifenil)-1*H*-tetrazol-5-tiol [19].

Tabla 5.16. Distancias y ángulos de enlace selectos para **19**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Sn(1)—S(1)	2.439(1)	S(1)—Sn(1)—C(18)	95.9(1)
Sn(1)⋯S(2)	3.696(2)	S(1)—Sn(1)—C(24)	112.2(1)
S(1)—P(1)	2.054(1)	S(1)—Sn(1)—C(30)	116.2(1)
S(2)—P(1)	1.934(1)	C(18)—Sn(1)—C(24)	110.2(1)
		C(18)—Sn(1)—C(30)	109.0(1)
		C(24)—Sn(1)—C(30)	112.0(1)

Al comparar los valores de distancias y ángulos de enlace entre el compuesto **X**: (O,O'-dietilditiofosfato)trifenilestaño(IV) [12] y el compuesto **19**, se encuentra que la primera similitud son las distancias de enlace P–S. Para el compuesto **X** la distancia P=S es de 1.931(1) Å y para P–S es 2.054(1) Å, y la distancia Sn(1)-S(1) es de 2.4582(9) Å, valores casi idénticos que en el caso del compuesto **19**.

Los valores de los ángulos de los carbonos de los grupos fenilo en el fragmento trifenilestaño son muy cercanos a los informados para el compuesto **X** (figura 5.17), que se encuentran en el intervalo de 110.8(2)° a 113.2(2)° [12]. Además, en el compuesto **19**, los ángulos que involucran al átomo de azufre directamente unido a la parte de trifenilestaño se encuentran entre los 95.9(7)° a 116.2(7)°, para el compuesto **X** informado en la literatura se encuentran en el intervalo de 100.1(1)° a 114.5(1)° [12].

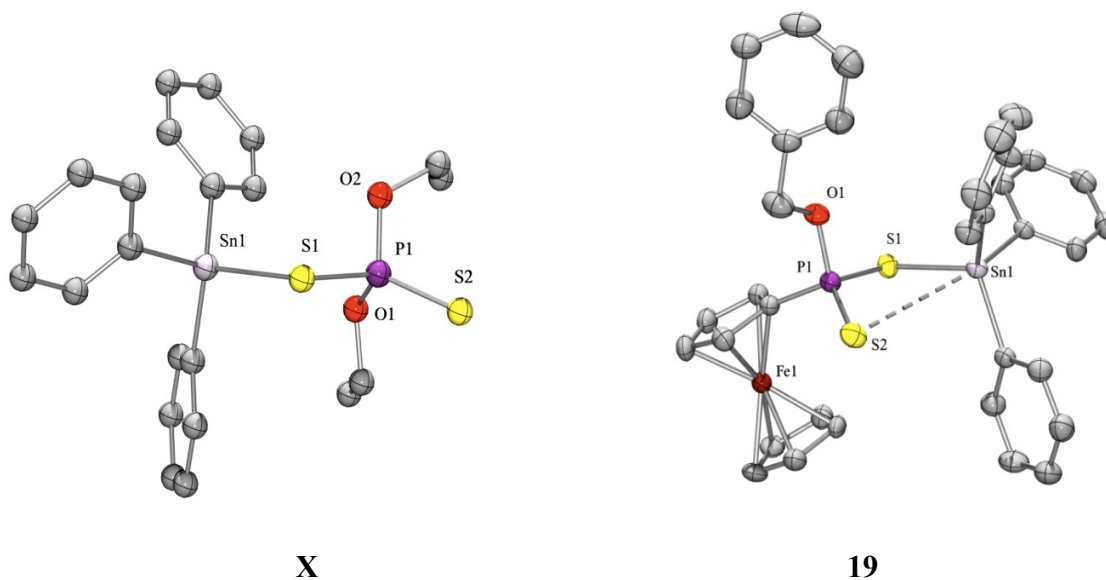


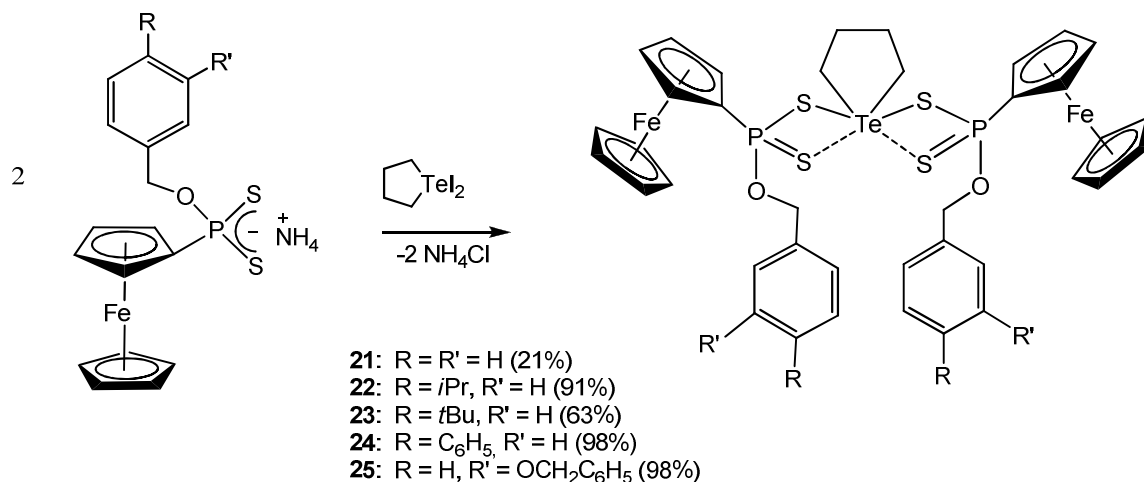
Figura 5.17. Estructuras moleculares de los compuestos **X** y **19**. Los átomos de H se han omitido para efectos de claridad.

Sin embargo, la diferencia entre estas dos estructuras se basa en la distancia Sn-S(2), la cual es de 5.326 Å para **X**, valor superior a la suma de sus radios de van de Waals ($\Sigma_{\text{Sn,S}} = 3.97 \text{ \AA}$), por tanto el ligante ditiofosfonato se encuentra unido de forma monodentada en **X**.

Con lo anteriormente observado, se puede concluir que la diferencia de coordinación radica en el tipo de sustituyente ditio enlazado al átomo de estaño.

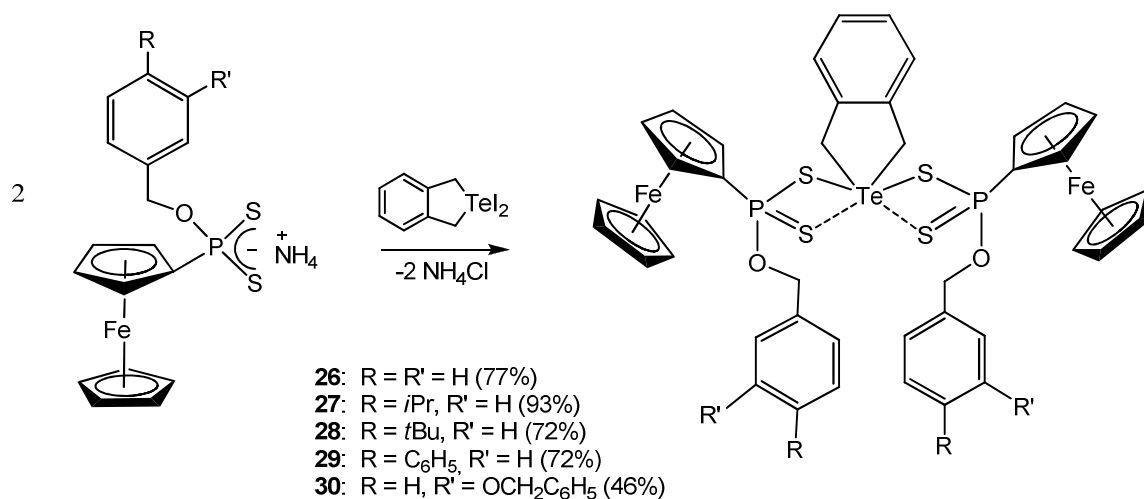
5.3. Preparación de los Compuestos de Telurio(IV).

Para el estudio de habilidad coordinativa del ligantes bencilferrocenilditio con reactivos organometálicos de telurio, se utilizaron los compuestos de organotelurio $\text{C}_4\text{H}_8\text{TeI}_2$ y $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{TeI}_2$.



Esquema 5.6. Preparación de los compuestos de telurio **21** – **25**.

Los compuestos **21** – **28** se obtuvieron al hacer reaccionar las sales ditioposfonato ferroceno correspondientes con el reactivo de organotelurio respectivo a temperatura ambiente (Esquemas 5.6 y 5.7). Los compuestos **21** – **28** mostraron estabilidad al aire y a la humedad y solubilidad en cloroformo, diclorometano y THF pero fueron insolubles en hexano y pentano.



Esquema 5.7. Preparación de los compuestos de telurio **26** – **30**.

5.3.1. Caracterización por espectrometría de Infrarrojo.

Los compuestos de telurio(IV) mostraron bandas P–S con valores similares a los informados para compuestos de telurio con ligantes tipo ditiolato (Tabla 5.17) [9].

Tabla 5.17. Vibraciones observadas por espectroscopía IR de compuestos de telurio en KBr.

Compuesto	ν (cm ⁻¹)							
	O–C	P–O	δ CH ₂	P–S _{as}	P–S _s	Te–C	Te–S _{as}	Te–S _s
21	1185	991	814	743	655	499	352	297
22	1183	1001	804	649	552	491	402	297
23	1181	1025	808	737	650	565	408	297
24	1183	1002	815	650	565	492	407	289
25	1007	974	826	662	558	487	403	280
26	1129	1034	801	734	627	530	409	
27	1184	1046	980	740	656	555	390	270
28	1184	1026	981	737	657	555	406	330
29	1182	1026	820	654	553	489	406	292
30	1180	1026	801	655	563	495	405	280

Al analizar los valores de las vibraciones para Te-S en compuestos que contienen ligantes ditiocarbato y ditioposfinato [41], se observó que dicha vibración se encuentra en el intervalo de los 380 a 389 cm⁻¹, cercanos a los mostrados en los complejos sintetizados con ligantes ditioposfonato.

Cuando se observó la diferencia entre los valores de los números de onda asignados a los estiramientos asimétrico y simétrico del grupo PS₂, se encontró que son mayores a 80 cm⁻¹, estos datos sugieren que los ligantes ditiofosfonato se unen de forma anisobidentada en los complejos [17].

5.3.2. Caracterización por espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear.

Resonancia Magnética Nuclear de ¹H.

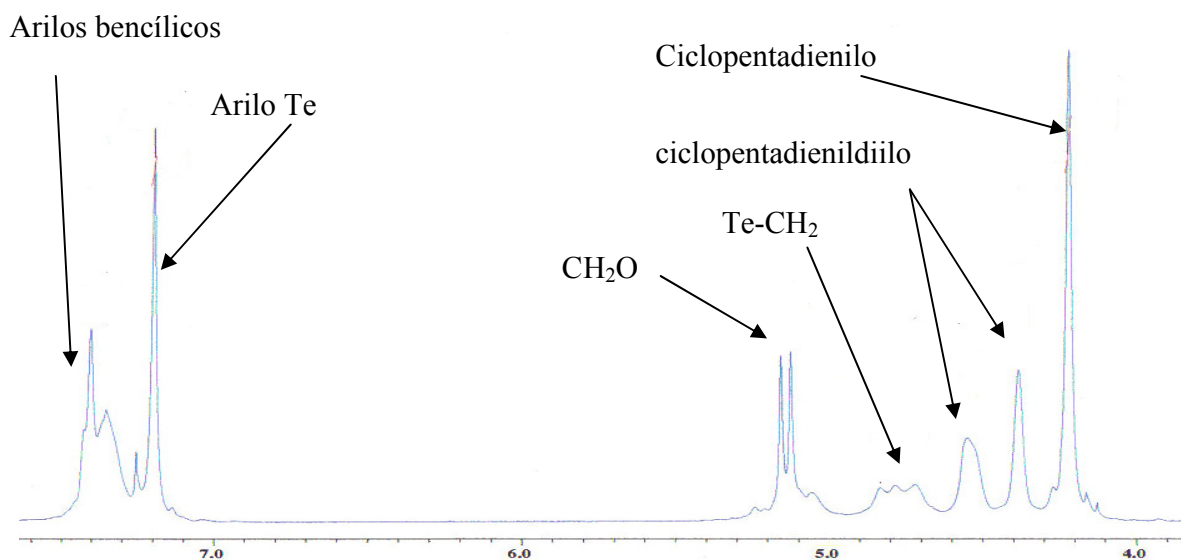
En la Tabla 5.18 se encuentran enlistadas las señales más representativas observadas en los espectros de RMN de ¹H para los compuestos **21** – **30**. La asignación de las señales se realizó en comparación con las reportadas en la literatura [9, 41, 45].

Tabla 5.18. Señales representativas de RMN de ¹H de compuestos **21** – **30**.

Compuesto	CH ₂ Te (ppm)	Cp no sust. C ₅ H ₅ (ppm)	Cp sust. C ₅ H ₄ (ppm)	CH ₂ O (ppm) doblete	³ J(P,H) (Hz)
21	3.42	4.27	4.39, 4.61	4.18	9.3
22	3.40	4.27	4.38, 4.61	5.14	9.1
23	3.73	4.23	4.42, 4.56	5.13	8.3
24	3.43	4.29	4.41, 4.63	5.23	9.3
25	3.93	4.26	4.44, 4.55	5.10	5.5
26	4.78	4.22	4.38, 4.55	5.14	9.1
27	4.71	4.25	4.37, 4.57	5.12	9.1
28	4.71	4.26	4.37, 4.58	5.13	8.8
29	4.74	4.26	4.39, 4.61	5.20	8.5
30	4.70	4.13	4.32, 4.43	5.03	6.6

En todos los compuestos se presentaron dos señales para los protones correspondientes a los hidrógenos del ciclopentadiendiilo, indicando la inequivalencia química de los mismos, así como una sola señal para los protones del ciclopentadienilo no sustituido. El grupo CH₂O mostró un

acoplamiento ${}^3J_{31P-1H}$, consistente con otros compuestos de telurio conteniendo ligantes ditiolato [9], tal como se observa en el espectro 5.7.



Espectro 5.7. Espectro de RMN de 1H de **26**.

Los compuestos **25** y **30** presentan una $J(P-H)$ menor que los compuestos similares a ellos, por lo que se puede proponer que el sustituyente tiene un efecto en los protones de CH_2-O-P .

Resonancia Magnética Nuclear de ${}^{31}P$.

La Tabla 5.19 muestra los valores obtenidos para los espectros de RMN de ${}^{31}P$ de los compuestos de telurio(IV) **21** – **30**. En todos los casos, las señales se encontraron desplazadas a frecuencias más bajas en comparación con los obtenidos para las sales de ditioposfonato utilizados como precursores.

Tabla 5.19. Señales de RMN de ^{31}P de los compuestos **21** – **30**, en CDCl_3 a temperatura ambiente.

Compuesto	δ ppm
21	98.4
22	98.3
23	96.9
24	98.9
25	97.5
26	99.3, 98.3
27	98.9
28	98.9
29	99.4, 98.5
30	98.4

Los espectros de **26** y **29** muestran dos señales para ^{31}P , consistente con la presencia de un equilibrio químico en la molécula, en la cual se puede tener dos especies en equilibrio (donde el ligante esté unido de forma anisobidentada y bidentada) o bien dos grupos ditiofosfato no equivalentes químicamente. Para elucidar este fenómeno es necesario realizar estudios de RMN con variación de temperatura, sin embargo, esto no fue posible debido a que los compuestos se descomponen en solución a altas temperaturas (más de 30°C).

Resonancia Magnética Nuclear de ^{125}Te .

Los espectros de RMN de ^{125}Te de **21** mostraron señales sencillas correspondientes a un sólo tipo de átomo de Te (Tabla 5.20), los valores de δ de estas señales se encontraron a frecuencias más bajas en comparación con los precursores de telurio utilizados en la síntesis ($\text{C}_4\text{H}_8\text{TeI}_2$, 796 ppm, CDCl_3) [74].

El desplazamiento químico obtenido en la resonancia de los diversos complejos, no permite establecer un patrón de desplazamiento respecto al tipo de sustituyentes que se tienen.

Los compuestos de Telurio con ditiocarbamatos reportados en la literatura presentaron una señal de telurio entre los 725 a 737 ppm. Comparando esos valores con los obtenidos en éste trabajo podemos concluir que los sustituyentes ditiofosfonato permiten el desplazamiento a frecuencias menores respecto a los ditiocarbamatos, no permitiendo la presencia de la señal a frecuencias altas.

Tabla 5.20. Señales de RMN de ^{125}Te de compuestos **21** – **30**, en CDCl_3 a temperatura ambiente.

Compuesto	δ ppm
21	707.3
22	706.3
23	709.9
24	707.7
25	706.7
26	705.7
27	707.8
28	707.5
29	708.9
30	705.1

5.3.3. Caracterización por espectrometría de Masas.

Los compuestos **21** – **30** presentaron en los espectros de masas ESI (–), el fragmento correspondiente al ligante ditiofosfonato mientras que para ESI(+) se observó un fragmento formado por el grupo organotelurio y el ligante. No es posible proponer un patrón de fragmentación debido a que los complejos son inestables y generan diversos fragmentos los cuales se unen con otros generados en ese momento sin poder mostrar un claro patrón de fragmentación.

Tabla 5.21. Datos de espectrometría de masas de los compuestos **21 – 30**.

Compuesto	$[M^-]$ m/z	$[M^+]$ m/z
21	387	571
22	429	
23	443	629
24	463	545
25	493	679
26	387	617
27	429	661
28	443	677
29	463	973
30	493	723

5.3.4. Estructuras cristalinas de los compuestos 21, 26 y 29.

5.3.4.1. Estructura cristalina del compuesto $[\{C_4H_8\}Te\{S_2Pfc(OCH_2C_6H_5)\}_2]$ (21).

El compuesto **21** se recristalizó de la mezcla de disolventes hexano/diclorometano/THF obteniéndose monocristales de las características adecuadas para estudios de difracción de rayos- X (Figura 5.18).

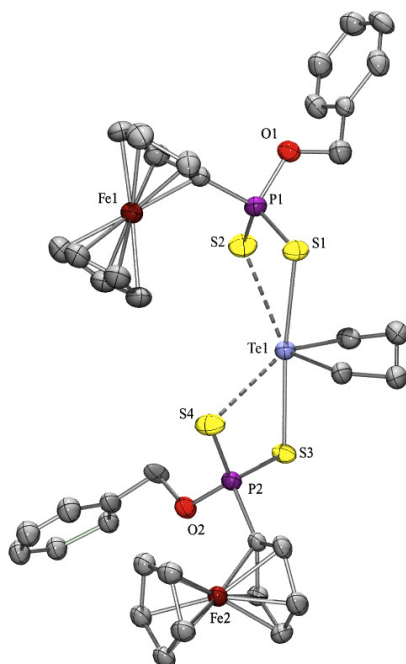


Figura 5.18. Estructura molecular del compuesto **21**, con elipsoides térmicos al 30% de probabilidad. Los átomos de H se han omitido por claridad.

El compuesto **21** cristalizó como un sistema triclinico con un grupo espacial $\bar{P}1$ con dos moléculas cristalográficamente independientes, presentando dos moléculas en la unidad asimétrica. Los parámetros geométricos selectos para **21** se encuentran enlistados en la Tabla 5.22.

La estructura de **21** exhibe un átomo de Te unido a dos unidades del ligante ditiofosfato, enlazado de manera asimétrica a los átomos de azufre. Las distancias de enlace Te(1)—S(1) (2.632(1) y Te(1)—S(3) [2.622(1) Å] son comparables con aquellas presentes en los compuestos de telurio conteniendo ligantes ditiofosfonato; [$\{C_4H_8\}Te\{S_2P(OCH_2)_2CMe^rPr\}_2$] {2.641(2) Å} [9], [$\{C_6H_4(CH_2)_2\}Te\{S_2P(OEt)_2\}_2$] {2.621(3), 2.627(4) Å} [45] y [$Ph_2Te\{S_2P(OC_6H_5)_2\}_2$] {2.660(2), 2.612(2) Å} [54]. Asimismo, las distancias Te \cdots S con 3.257(2) y 3.438(2) Å, son comparables a las correspondientes encontradas en los compuestos anteriores (prom. 3.368 Å).

Si no se toman en consideración las interacciones Te \cdots S, la geometría en el átomo de Te puede describirse como una bipirámide de base triangular, donde una de las posiciones ecuatoriales

puede considerarse ocupada por el par electrónico no compartido estereoquímicamente activo del átomo de Te. En cambio si se toman en cuenta las interacciones Te⋯S para describir la geometría del átomo de telurio, ésta corresponde a una bipirámide de base triangular doblemente apicada.

Tabla 5.22. Datos seleccionados de ángulos y distancias de enlace de **21**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Te(1)—S(1)	2.632(1)	S(1)—Te(1)—S(3)	171.0(1)
Te(1)⋯S(2)	3.438(1)	C(2)—Te(1)—C(5)	82.8(1)
Te(1)—S(3)	2.622(1)	C(2B)—Te(1)—C(5B)	88.4(1)
Te(1)⋯S(4)	3.257(1)	C(2B)—Te(1)—C(5)	93.4(1)
S(1)—P(1)	2.040(2)	C(2)—Te(1)—C(5B)	77.8(1)
S(2)—P(1)	1.934(2)	S(1)—Te(1)—S(2)	65.3(2)
S(3)—P(2)	2.057(2)	S(3)—Te(1)—S(4)	68.7(2)
S(4)—P(2)	1.940(2)		

Para calcular el orden de enlace, basado en la longitud del enlace sencillo Te—S de 2.632 Å [75], el orden de enlace de la interacción secundaria Te⋯S es de $n=0.18$ y 0.26 , respectivamente.

El ángulo S—Te—S es de 171.0° (ligeramente desviado del ángulo ideal de 180°), el cual es ligeramente más pequeño que el observado en compuestos de ditiofosfatos con teluro [174.6 (1) y 174.1 (1) Å] [9].

Comparando el compuesto [C_4H_8]Te{S₂P(OCH₂)₂CMeⁿPr}₂] (**XVIII**) [9] con **21**, se observa la misma geometría en la molécula (figura 5.19). Los ligantes ditio en ambos casos se coordinan de

manera anisobidentada. Pero principalmente se observa la presencia del par libre de electrones del átomo de Telurio, el cual se encuentra estereoquímicamente activo en éstos complejos, razón por la cual la geometría en torno al átomo de telurio se describe como bipirámide trigonal, característica de los complejos de Te(IV).

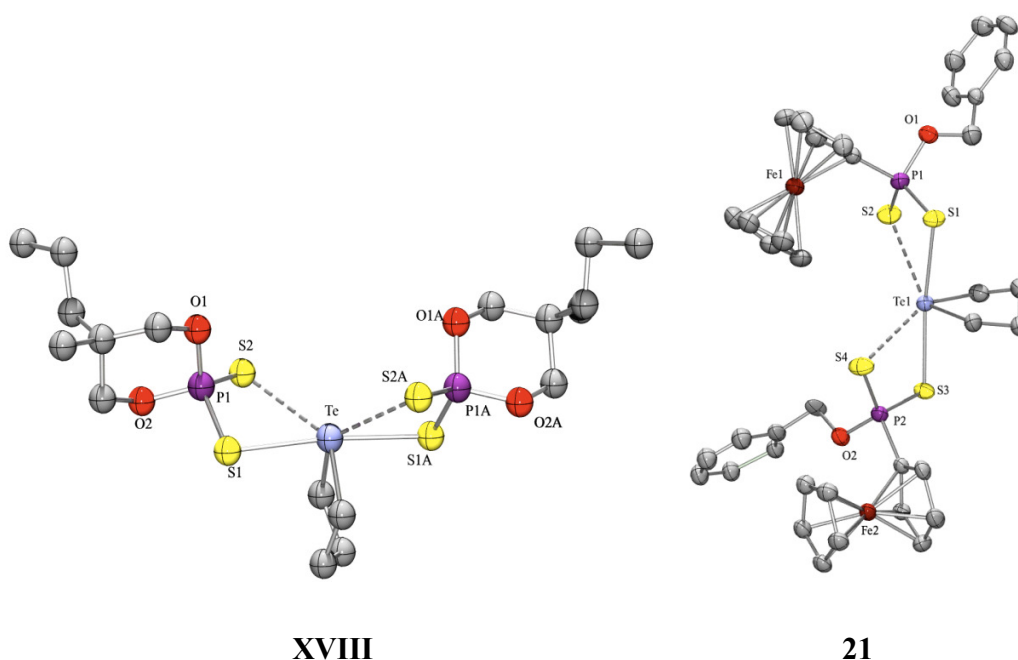


Figura 5.19. Estructuras moleculares de compuestos de Telurio(IV) con ligantes ditio.
Los átomos de H se han omitido por claridad.

5.3.4.2. Estructura cristalina del compuesto $[\{C_6H_4(CH_2)_2\}Te\{S_2Pfc(OCH_2C_6H_5)\}_2]$ (**26**).

El compuesto **26** cristalizó en un sistema monoclinico con un grupo espacial C2 con media molécula en la unidad asimétrica. Las distancias y ángulos de enlace más representativas de este compuesto se encuentran enlistadas en la Tabla 5.23.

Al igual que el compuesto **21**, el compuesto **26** exhibe un átomo de telurio enlazado de manera anisobidentada a dos unidades del ligante ditiofosfonato, y su geometría puede describirse como una estructura de burro (o sube y baja), cuando no se toman en cuenta las interacciones secundarias $Te \cdots S$ (Figura 5.20), geometría típica de compuestos de telurio(IV).

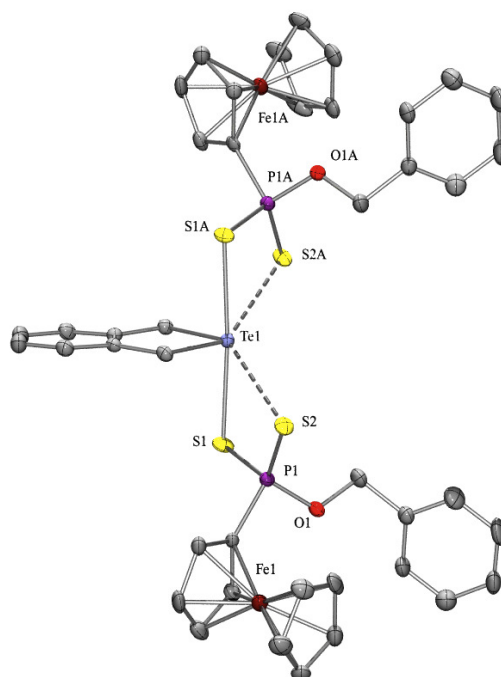


Figura 5.20. Estructura molecular del compuesto **26**, con elipsoides térmicos al al 50% de probabilidad. Los átomos de H se han omitido para efectos de claridad.

Las posiciones axiales se encuentran ocupadas por los átomos de azufre enlazados covalentemente al Te y dos posiciones ecuatoriales están ocupadas por los átomos de carbono del anillo. Lo anterior sugiere que la tercera posición ecuatorial está ocupada por el par electrónico no compartido estereoquímicamente activo del átomo de Te(IV). Tomando en cuenta la presencia del par de electrones, la estructura puede ser descrita como una bipirámide de base triangular. Las distancias de enlace Te(1)—S(1) [2.621(1) Å] y Te(1)⋯S(2) [3.305(1) Å] en **26** son comparables con las observadas en el compuesto **21**. Para calcular el orden de enlace, basados en la longitud de enlace sencillo Te—S de 2.63 Å [75], el orden de enlace de las interacciones Te⋯S es de $n=0.23$.

Tabla 5.23. Datos seleccionados de ángulos y distancias de enlace de **26**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Te(1)—S(1)	2.621(1)	C(1)—Te(1)—C(1)#1	84.9(2)
Te(1)···S(2)	3.305(1)	S(1)—Te(1)—S(1)#1	175.9(1)
S(1)—P(1)	2.050(2)	C(1)—Te(1)—S(1)	91.0(2)
S(2)—P(1)	1.950(2)	C(1)#1—Te(1)—S(1)	86.0(2)
		C(1)—Te(1)—S(1)#1	86.0(2)
		C(1)#1—Te(1)—S(1)#1	91.0(2)

Comparando el complejo [$\{C_6H_4(CH_2)_2\}Te\{S_2P(OEt)_2\}_2$] (**XIX**) [45] con **26**, se encuentra una diferencia importante en la red cristalina: ambos forman redes, sin embargo el complejo **XIX** lo hace a través de interacciones $Te \cdots S(2^1)$, esto es entre el átomo de telurio de una molécula con el azufre de una molécula vecina con una distancia de 3.729 Å, valor menor a $\sum \Gamma_{VDW} = 3.86$ Å, formando una red polimérica en zigzag. **26** crea una red monodimensional a través de interacciones secundarias $C(1)-H(1B) \cdots S(1\#)$ 2.72 Å y $C(1)-H(1B)-S(1)$ 142.7°, con los mismos valores para $C(1\#)-H(1B\#) \cdots S(1)$ Figura 5.21.

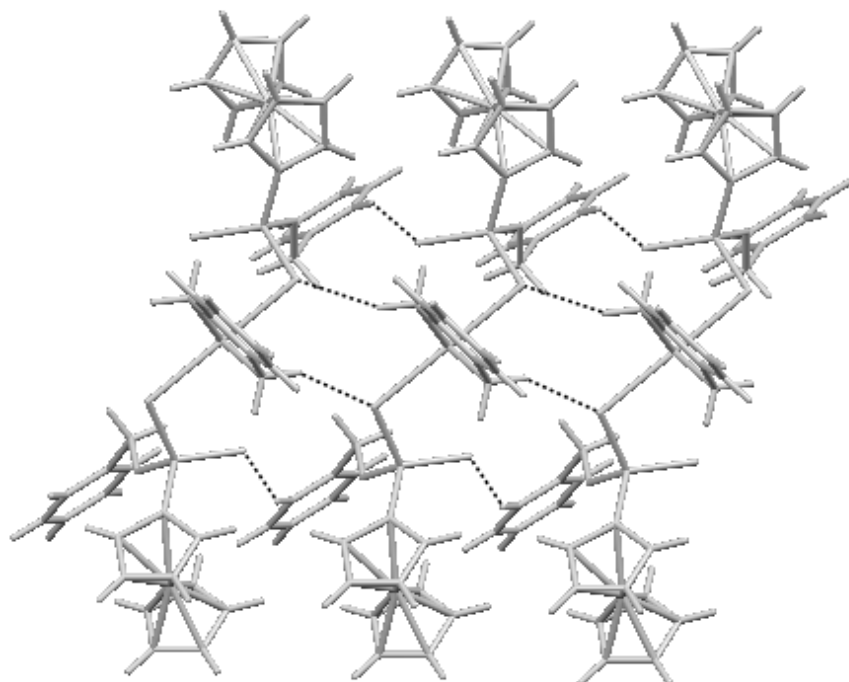


Figura 5.21. Red unidimensional de la estructura cristalina del compuesto **26**. Los átomos de H se han omitido para efectos de claridad.

5.3.4.3. Estructura cristalina del compuesto $[\{C_6H_4(CH_2)_2\}Te\{S_2Pfc(OCH_2C_6H_4C_6H_5)\}_2]$ (**29**).

El compuesto $[\{C_6H_4(CH_2)_2\}Te\{S_2Pfc(OCH_2C_6H_4C_6H_5)\}_2]$ (**29**) cristalizó en un sistema monoclinico con un grupo espacial C2 con media molécula en la unidad asimétrica. El compuesto **29** exhibe un átomo de Te enlazado de manera anisobidentada a dos unidades del ligante (Figura 5.22).

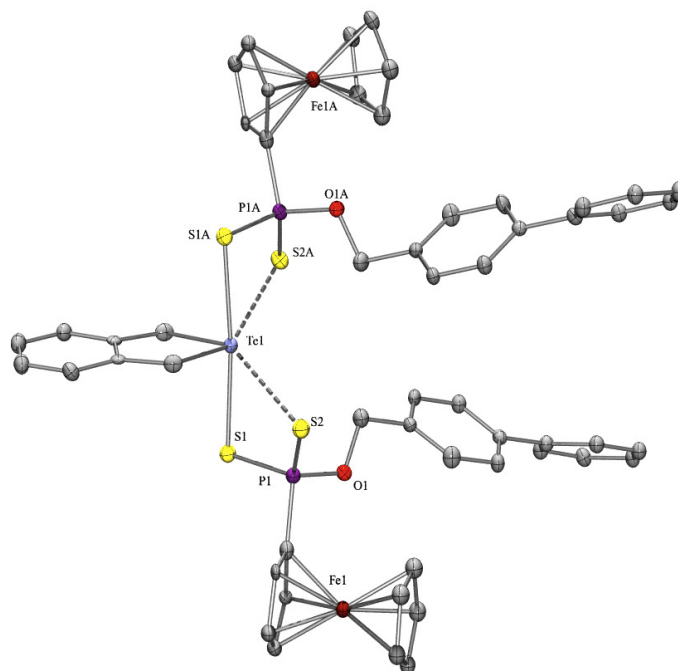


Figura 5.22. Estructura molecular del compuesto **29**. Los átomos de H se han omitido para efectos de claridad.

Las distancias de enlace Te(1)—S(1) con 2.625(1) Å y Te(1)⋯S(2) [3.335(2) Å] (Tabla 5.24) son comparables con los compuestos **21** y **26**, y al igual que éstos, exhibe una geometría de bipirámide de base triangular. Las posiciones de los átomos son semejantes a los dos compuestos de telurio anteriores. El ángulo de enlace S(1)—Te(1)—S(1A) tiene un valor de 174.9(1)°, cercano a los 180° para una geometría de bipirámide trigonal perfecta, semejante a los valores observados en **21** [171.0(1)°] y **26** [175.9(1)°].

Tabla 5.24. Datos seleccionados de ángulos y distancias de enlace de **29**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Te(1)—S(1)	2.63(2)	S(1)—Te(1)—S(1)#1	174.9(1)
Te(1)⋯S(2)	3.34(2)	C(2)—Te(1)—C(2)#1	86.7(4)
S(1)—P(1)	2.06(3)	S(1)—Te(1)—S(2)	67.3(5)
S(2)—P(1)	1.95(3)		

La red cristalina está formada de moléculas discretas, las cuales están conectadas por interacciones secundarias $H\cdots S$, $C(1)-H(1B)\cdots S(1\#)'$ 2.72 Å y $S(2)\cdots H(20)'\cdots C(20)'$ 2.80 Å, mostrando los mismos valores para $C(1\#)-H(1B\#)\cdots S(1)'$ y $S(2\#)\cdots H(20\#)'\cdots C(20\#)'$ respectivamente. Estas interacciones forman una red monodimensional en el cristal (Figura 5.23). Red similar a la mostrada en el complejo **26**.

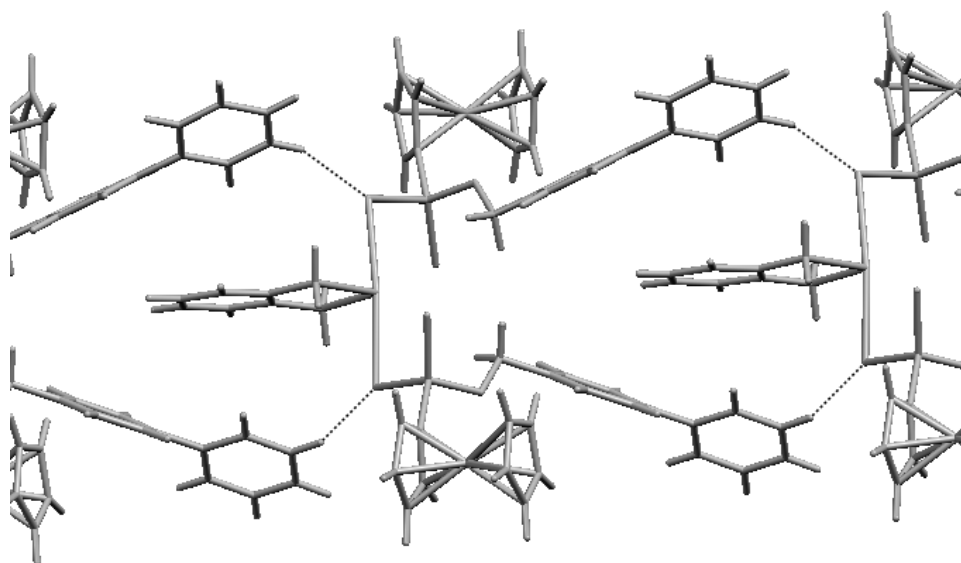


Figura 5.23. Red monodimensional en el cristal del compuesto **29**. Los átomos de H se han omitido para efectos de claridad.

En el empaquetamiento cristalino, los anillos fenílicos de dos moléculas vecinas parecieran tener interacciones. Sin embargo, al realizar el análisis de las distancias y los ángulos entre éstos podemos observar que no es así. La distancia existente entre los anillos A, B y C que se muestran en la figura 5.24, es de 5.01 Å entre los centroides, y el ángulo entre los planos fenílicos es de 27.7°. Este último dato claramente muestra que no existe interacción $\pi-\pi$ entre los anillos bencénicos en el empaquetamiento cristalino.

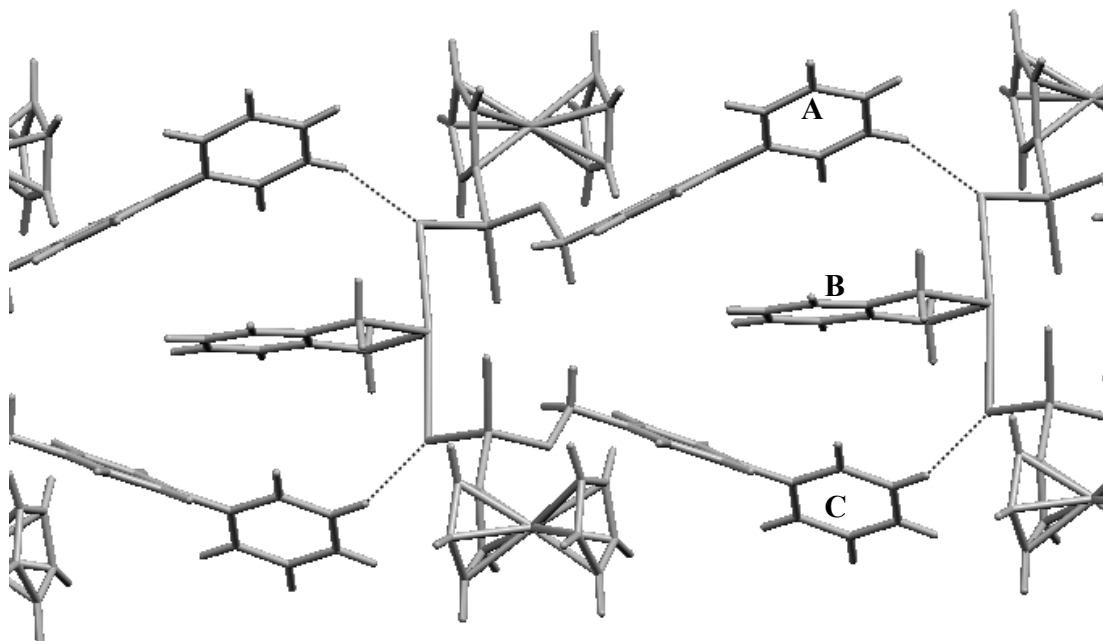


Figura 5.24. Anillos bencénicos en el empaquetamiento cristalino del compuesto **29**. Los átomos de H se han omitido para efectos de claridad.

6. CONCLUSIONES

Los ligantes obtenidos presentaron en sus estructuras cristalinas puentes de hidrógeno similares a los presentes en sistemas biológicos, los cuales pueden ser usados como modelos de puentes de hidrógeno.

Se elucidó por RMN-¹H de los complejos en solución que los grupos ditiofosfonato ferrocénicos se coordinan al centro metálico de manera isobidentada. En estado sólido, por espectroscopía IR se propone que los ligantes ditiofosfinato se coordinan de manera anisobidentada.

Los compuestos de estaño **12-18**, mostraron una coordinación anisobidentada de los ligantes de acuerdo a los datos de IR. Las estructuras cristalinas de **12**, **14** y **19** informaron de una coordinación anisobidentada del átomo de estaño(IV) con los ligantes ditiofosfonato. **12** presentó una red monodimensional en la estructura cristalina, mientras que un compuesto similar formó un polímero. Un complejo similar en la parte organometálica a **19** presenta una monodentación, mientras que **19** es anisobidentado. Por lo que la parte organometálica de los complejos no es determinante para concluir el modo de coordinación de los ligantes. En la serie de complejos de estaño(IV) sintetizados en este trabajo, podemos concluir que la variación de los sustituyentes en los ligantes ditiofosfonato, no son un factor determinante para cambiar la geometría en torno del átomo metálico del complejo, sino las características del tipo de ligante ditio que se use para generar dichos complejos (es decir ditiofosfonato, ditiofosfinato, ditiocarbamato, etc).

Los compuestos de telurio **21-30**, exhiben también coordinación anisobidentada de los ligantes ditiofosfonato hacia el centro metálico, de acuerdo con los resultados sugeridos por los datos de IR. Las estructuras cristalinas de los compuestos de telurio(IV) **21**, **26** y **29** exhiben geometrías de bipirámide de base triangular con doblemente apicada, en las cuales se sugiere la existencia de un par de electrones no compartidos estereoquímicamente activo en posición axial, característica de

complejos de Te(IV). Las distancias Te...S en estos compuestos son sensiblemente menores a la suma de los radios de van der Waals (Te,S) y se consideran interacciones secundarias. Las interacciones intermoleculares presentes en **26** y **29** son de naturaleza diferente a las encontradas en complejos de 3,4-benzo-1-teluraciclopentano con ligantes ditiofosfato. Por lo anterior concluimos que la geometría de los complejos de telurio exhiben las geometrías de bipirámide trigonal doblemente apicada debido a la presencia del par libre estereoquímicamente activo del telurio y que el uso de sustituyentes diversos en los ligantes ditiofosfonato no son determinantes para generar un cambio en la geometría de las moléculas, sino el uso de diversos tipos de ligantes ditio.

De manera general, los ligantes ferrocencilditiofosfonato estudiados en este trabajo presentaron patrones de coordinación similares a los observados con derivados ditiofosfato y ditiofosfinato con centros metálicos de Sn(IV) y Te(IV). No se logró elucidar un patrón de coordinación de los ligantes al cambiar el volumen de los sustituyentes en los ligantes ditiofosfonatoferrocénico.

7. PARTE EXPERIMENTAL

La preparación de las sales anhidras y los compuestos fueron llevadas a cabo en atmósfera libre de humedad y de oxígeno (N₂ o Ar) usando técnicas de Schlenk. Los disolventes fueron purificados antes de usarse sobre agentes secantes apropiados bajo atmósfera inerte. El reactivo ferrocenilo de Lawesson (FcLR) fue preparado usando procedimientos reportados en la literatura [29, 35]. Todos los demás reactivos fueron comprados de Aldrich y se usaron sin tratamiento previo. Los espectros de infrarrojo fueron realizados en polvos de KBr o CsI en el intervalo de 4000-250 cm⁻¹ en un espectrómetro de transformada de Fourier marca Bruker modelo Tensor 27, usando el método de reflectancia difusa. Los espectros de RMN multinucleares (¹H, ¹³C, ³¹P, ¹¹⁹Sn, ¹²⁵Te) fueron realizados en un espectrómetro JEOL ECLIPSE 300 RMN. Los espectros de masas (ESI-TMS) fueron realizados en un espectrómetro Bruker Daltonics Esquire 600. Los análisis elementales (C, H, N) fueron realizados por Galbraith Laboratories Inc. (Knoxville, TN, EE.UU.).

Los estudios de difracción de rayos-X se realizaron en un difractómetro marca Bruker SMART Apex CCD de tres ciclos, con un monocromador de grafito, de radiación MoK α ($\lambda = 0.71073$) a 173 K. Los datos fueron colectados con un barrido tipo omega e integrados utilizando una celda unitaria del programa de paquetería Bruker SAINT.[76] La resolución de las estructuras se realizó utilizando el programa SHELXLS [77], y posteriormente el refinamiento de las estructuras se realizó utilizando el método de mínimos cuadrados sobre F^2 con SHELXL [78].

7.1. Método para la preparación de sales.

7.1.1. Preparación de sal de trietilamonio.

(Oxibencil)ferrocenilfosfonoditioato de trietilamonio, NHEt₃[S₂PFc(OCH₂C₆H₅)] (1).

Se usó el método de síntesis de Süß-Fink [35]. Se colocó una mezcla de FcLR (1.78 mmol), alcohol bencílico (3.56 mmol) y trietilamina (3.56 mmol) en THF (40 mL) a temperatura ambiente por 3 horas. El disolvente se removió con vacío. El producto se enjuagó con mezcla de CH₂Cl₂/Hexano

(3:10, 20 mL) dos veces. El producto se secó con vacío. El compuesto se recrystalizó de una mezcla de hexano/diclorometano/etanol a temperatura ambiente.

Rendimiento: 86%; **P. f.** 103-104°C; **IR** (KBr): 2949 (ancho fuerte, ν NH + ν CH), 1465 (fuerte, δ Et₃NH⁺), 1387 (fuerte, ν P—C), 1173 (muy fuerte, ν P—O—C), 1017 (muy fuerte, ν P—O—C), 844 (fuerte, δ CH₂), 677 (muy fuerte, ν_{asym} P—S), 595 (muy fuerte, ν_{sym} P—S) cm⁻¹. **RMN** de ¹H (CD₃OD, 20°C, TMS): δ = 4.27 (s, 2H, *H* de Cp sustituido), 4.29 (s, 5H, *H* de Cp no sustituido), 4.66 (s ancho, 2H, *H* de Cp sustituido), 4.97 (d, ³J(P,H) = 8.2 Hz, 2H, CH₂—O), 7.25-7.27 ppm (m, 5H, *H* de Ar); **RMN** de ³¹P (CD₃OD, 20°C, TMS): δ = 108.4 ppm, **EM** (FAB⁺): *m/z* 388 [SHPSFc(OCH₂C₆H₅)]⁺.

7.1.2. Preparación de sales de amonio.

Se usó el método de síntesis de Fackler [29]. Se colocó una mezcla de FcLR (1.78 mmol) y el correspondiente alcohol bencílico (3.56 mmol) en benceno (40 mL) a reflujo por 3 horas. La solución café-naranja resultante es colocada en un baño de hielo, y la mezcla es agitada por 30 minutos. Posteriormente fue burbujeadado NH₃ a través de la solución por una hora a 0°C. El color de la solución cambia de café naranja a café oscuro. En alcoholes de menor peso molecular la formación de la sal es inmediata formándose precipitado de color amarillo, la mezcla es filtrada y el precipitado es lavado con hexano. Con algunos alcoholes de peso molecular alto no se observa formación de precipitado, por lo que la mezcla de reacción es filtrada y todos los volátiles son removidos con vacío. El crudo del producto se recrystaliza usando una mezcla de hexano/diclorometano para obtener la sal como un polvo amarillo.

(Oxibencil)ferrocenilfosfonoditioato de amonio, NH₄[S₂PFc(OCH₂C₆H₅)] (2).

Rendimiento: 87%; **P.f.** 126-127°C; **Fórmula mínima:** C₁₇H₂₀FeNOPS₂; **P.M.** 405.29 g/mol; **IR** (KBr): 2996 (ancho muy fuerte, ν NH + ν CH), 1619 (medio, δ NH₄⁺), 1414 (muy fuerte, ν P—C), 1175 (fuerte, ν P—O—C), 1012 (muy fuerte, ν P—O—C), 834 (fuerte, δ CH₂), 675 (fuerte, ν_{asym} P—S), 593 cm⁻¹ (medio, ν_{sym} P—S); **RMN** de ¹H (CDCl₃/DMSO-d₆, 20°C, TMS): δ = 4.16 (s, 7H, *H* de Cp), 4.54 (s ancho, 2H, *H* de Cp), 4.84 (d, ³J(P,H) = 8.2 Hz, 2H, CH₂—O), 7.11-7.25 ppm (m, 5H, *H* de

Ar); **RMN** de ^{13}C ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$, 20°C , TMS): $\delta = 65.5$ ($\text{CH}_2\text{—O}$), 70.2 (C de Cp no subst.), 71.6 (d, $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 14.7$ Hz, C de Cp subst.), 127.3 , 127.9 , 128.2 ppm (C de Ar); **RMN** de ^{31}P ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$, 20°C , TMS): $\delta = 108.1$ ppm; **EM** (ESI-ITMS): m/z 387 [$\text{S}_2\text{PFc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$].

(p-isopropil-oxibencil)ferrocenilfosfonoditioato de amonio, $\text{NH}_4[\text{S}_2\text{PFc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_3\text{H}_7)]$ (3).

Rendimiento: 73%; **P.f.** $121\text{--}123^\circ\text{C}$; **Fórmula mínima:** $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{FeNOPS}_2$; **P. M.** 447.38 g/mol; **IR** (KBr): 2960 (muy fuerte ancho, ν NH + ν CH), 1616 (débil, δ NH_4^+), 1415 (fuerte, ν P—C), 1176 (fuerte, ν P—O—C), 1008 (muy fuerte, ν P—O—C), 813 (muy fuerte, δ CH_2), 652 (muy fuerte, ν_{asym} P—S), 585 cm^{-1} (fuerte, ν_{sym} P—S); **RMN** de ^1H ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$, 20°C , TMS): $\delta = 1.15$, 1.17 (s, 6H, CH_3), 2.81 (sept, 1H, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 6.7$ Hz, $\text{CH}_3\text{—CH—CH}_3$), 4.23 (s, 7H, H de Cp), 4.60 (s, 2H, H de Cp), 4.87 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{H}) = 8.0$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{—O}$), $7.10\text{--}7.24$ ppm (dd, 4H, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.6$ Hz H de Ar); **RMN** de ^{13}C ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$, 20°C , TMS): $\delta = 24.1$ (CH_3), 33.9 ($\text{CH}_3\text{—CH—CH}_3$), 65.8 ($\text{CH}_2\text{—O}$), 70.3 (C de Cp no subst.), 71.6 (d, $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 15.0$ Hz, C de Cp subst.), 126.4 , 128.1 (C de Ar), 135.7 , 148.2 ppm (C ipso de Ar, $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 9.8$ Hz); **RMN** de ^{31}P ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$, 20°C , TMS): $\delta = 107.7$ ppm; **EM** (ESI-ITMS): m/z 429 [$\text{S}_2\text{PFc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_3\text{H}_7)$].

(p-nbutil-oxibencil)ferrocenilfosfonoditioato de amonio, $\text{NH}_4[\text{S}_2\text{PFc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_4\text{H}_9)]$ (4)

Rendimiento: 56%; **P.f.** $114\text{--}116^\circ\text{C}$; **Fórmula mínima:** $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{FeNOPS}_2$; **P. M.** 461.40 g/mol; **Análisis Elemental** (%) calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{FeNOPS}_2$: C 54.67, H 6.12, N 3.04, observado: C 54.32, H 6.05, N 3.10; **IR** (CsI): 2955 (muy fuerte y ancho, ν NH + ν CH), 1514 (medio, δ NH_4^+), 1406 (fuerte, ν P—C), 1171 (medio, ν P—O—C), 986 (fuerte, ν P—O—C), 822 (fuerte, δ CH_2), 655 (fuerte, ν_{asym} P—S), 583 cm^{-1} (medio, ν_{sym} P—S). **RMN** de ^1H ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$, 20°C , TMS): $\delta = 0.91$ (t, 3H, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.6$ Hz, $\text{CH}_2\text{—CH}_3$), 1.33 (sext, 2H, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.6$ Hz, $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$), 1.57 (q, 2H, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.6$ Hz, $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$), 2.57 (t, 2H, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.6$ Hz, $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—Ar}$), 4.26 (s, 5H, H de Cp no sust.), 4.30 (s ancho, 2H, H de Cp sust.), 4.58 (s ancho, 2H, H de Cp sust.), 4.93 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{H}) = 8.6$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{—O}$), 6.81 ppm (s ancho, 4H, NH_4^+), $7.13\text{--}7.28$ ppm (4H, H de Ar); **RMN** de ^{13}C ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$, 20°C , TMS): $\delta = 14.1$ ($\text{CH}_2\text{—CH}_3$), 22.5 ($\text{CH}_2\text{—CH}_3$), 33.7

(CH₂—CH₂—CH₃), 35.5 (CH₂—Ar), 66.3 (CH₂—O), 70.5 (C de Cp no subst.), 70.7, 70.8 (C de Cp subst.), 71.5 (d, ¹J(P,C) = 15.2 Hz, C de Cp subst.), 128.3, 128.8 (C de Ar), 135.0, 142.9 ppm (C ipso de Ar); **RMN** de ³¹P (CDCl₃/DMSO-d₆, 20°C, TMS): δ = 106.5 ppm, **EM** (ESI-ITMS): *m/z* 443 [S₂PFc(OCH₂C₆H₄C₄H₉)].

2(p-tertbutil-oxibencil)ferrocenilfosfonoditioato de amonio, NH₄[S₂PFc(OCH₂C₆H₄C₄H₉)] (5).

Rendimiento: 70%; **P.f.** 148-150°C; **Fórmula mínima:** C₂₁H₂₈FeNOPS₂; **P. M.** 461.40 g/mol; **Análisis Elemental (%)** calculado para C₂₁H₂₈FeNO₂PS₂: C 54.67, H 6.12, N 3.04, observado: C 53.36, H 6.44, N 3.00; **IR** (KBr): 2968 (muy fuerte ancho, ν NH + ν CH), 1659 (débil, δ NH₄⁺), 1412 (fuerte, ν P—C), 1170 (fuerte, ν P—O—C), 1025 (fuerte, ν P—O—C), 815 (fuerte, δ CH₂), 670 (medio, ν_{asym} P—S), 586 cm⁻¹ (fuerte, ν_{sym} P—S); **RMN** de ¹H (CDCl₃/DMSO-d₆, 20°C, TMS): δ = 1.21 (s, 9H, CH₃), 2.34 (s muy ancho, 4H, NH₄⁺), 4.19 (s ancho, 2H, H de Cp), 4.21 (s, 5H, H de Cp), 4.59 (s ancho, 2H, H de Cp), 4.86 (d, ³J(P,H) = 8.2 Hz, 2H, CH₂—O), 7.22, 725 ppm (s, 4H, H de Ar); **RMN** de ¹³C (CDCl₃/DMSO-d₆, 20°C, TMS): δ = 31.4 (CH₃), 34.5 (C—(CH₃)₃), 65.3 (d, ²J(P,C) = 6.3 Hz, CH₂—O), 70.0 (d, ¹J(P,C) = 11.5 Hz, C de Cp subst.), 70.2 (C de Cp no subst.), 71.6 (d, ²J(P,C) = 15.0 Hz, C de Cp subst.), 125.2, 127.7 ppm (C de Ar); **RMN** de ³¹P (CDCl₃/DMSO-d₆, 20°C, TMS): δ = 107.9 ppm; **EM** (ESI-ITMS): *m/z* 443 [S₂PFc(OCH₂C₆H₄C₄H₉)].

(p-fenil-oxibencil)ferrocenilfosfonoditioato de amonio, NH₄[S₂PFc(OCH₂C₆H₄C₆H₅)] (6).

Rendimiento: 89%; **P.f.** 117-119°C; **Fórmula mínima:** C₂₃H₂₄FeNOPS₂; **P. M.** 481.39 g/mol; **IR** (KBr): 3028 (muy fuerte ancho, ν NH + ν CH), 1655 (debil, δ NH₄⁺), 1409 (muy fuerte, ν P—C), 1177 (fuerte, ν P—O—C), 1024 (muy fuerte, ν P—O—C), 822 (fuerte, δ CH₂), 649 (muy fuerte, ν_{asym} P—S), 584 cm⁻¹ (fuerte, ν_{sym} P—S). **RMN** de ¹H (CDCl₃/DMSO-d₆, 20°C, TMS): δ = 4.22 (s, 2H, H de Cp sust.), 4.28 (s, 5H, H de Cp no sust.), 4.62 (s, 2H, H de Cp sust.), 5.00 (d, ³J(P,H) = 8.0 Hz, 2H, CH₂—O), 7.44-7.63 ppm (m, 9H, H de Ar); **RMN** de ¹³C (CDCl₃/DMSO-d₆, 20°C, TMS): δ = 64.0 (CH₂—O), 69.2 (C de Cp subst., ²J(P,C) = 10.4 Hz), 70.2 (C de Cp no subst.), 71.7 (d, ¹J(P,C) = 15.0 Hz, C de Cp subst.), 126.9, 128.2, 129.0 (C de Ar), 139.5 ppm (C ipso de Ar); **RMN** de ³¹P

(CDCl₃/DMSO-d₆, 20°C, TMS): δ = 108.4 ppm, **EM** (ESI-ITMS): m/z 463 [S₂PFc(OCH₂C₆H₄C₆H₅)]⁻.

(m-oxibencil-oxibencil)ferrocenilfosfonoditioato de amonio,

NH₄[S₂PFc(OCH₂C₆H₄OCH₂C₆H₅)] (7)

Rendimiento: 92%; **P.f.** 123-125°C; **Fórmula mínima:** C₂₄H₂₆FeNO₂PS₂; **P. M.** 511.42 g/mol; **IR** (CsI): 2905 (muy fuerte ancho, ν NH + ν CH), 1598 (fuerte, δ NH₄⁺), 1444 (fuerte, ν P–C), 1272 (fuerte, ν P–O–C), 1046 (medio, ν P–O–C), 824 (medio, δ CH₂), 650 (fuerte, ν_{asym} P–S), 584 cm⁻¹ (fuerte, ν_{sym} P–S); **RMN de ¹H** (CDCl₃/DMSO-d₆, 20°C, TMS): δ = 4.26 (s, 5H, H de Cp), 4.32 (s ancho, 2H, H de Cp), 4.60 (s ancho, 2H, H de Cp), 4.90 (d, ³J(P,H) = 8.3 Hz, 2H, CH₂–O), 5.01 (s, 2H, Ar–CH₂–O–Ar), 6.76 (s ancho, 4H, NH₄⁺), 6.86-7.43 ppm (m, 9H, H de Ar); **RMN de ¹³C** (CDCl₃/DMSO-d₆, 20°C, TMS): δ = 66.4 (CH₂–O), 70.1 (Ar–CH₂–O–Ar), 70.5 (C de Cp no subst.), 70.8, 70.9 (C de Cp subst.), 71.6 (d, ¹J(P,C) = 15.6 Hz, C de Cp subst.), 114.5, 114.8, 120.7, 127.8, 128.1, 128.7, 129.9 (C de Ar), 136.9, 139.5, 158.9 ppm (C ipso de Ar); **RMN de ³¹P** (CDCl₃/DMSO-d₆, 20°C, TMS): δ = 107.4 ppm, **EM** (ESI-ITMS): m/z 493 [S₂PFc(OCH₂C₆H₄OCH₂C₆H₅)].

(p-isopropil-oxibencil)ferrocenilfosfonoditioato de amonio monohidratado,

[NH₄][S₂PFc(OCH₂C₆H₄C₃H₇)](H₂O) (8).

Rendimiento: 100%; **P.f.** 128-130°C; **Fórmula mínima:** C₂₀H₂₈FeNO₂PS₂; **P. M.** 465.39 g/mol; **Análisis Elemental (%)** calculado para C₂₀H₂₆FeNO₂PS₂: C 51.62, H 6.06, N 3.01; observado: C 51.91, H 6.45, N 3.18; **IR** (KBr): 3376 (muy fuerte y ancho, ν H₂O), 2960 (muy fuerte ancho, ν NH + ν CH), 1616 (débil, δ NH₄⁺), 1416 (fuerte, ν P–C), 1176 (fuerte, ν P–O–C), 1008 (muy fuerte, ν P–O–C), 820 (muy fuerte, δ CH₂), 652 (muy fuerte, ν_{asym} P–S), 585 cm⁻¹ (fuerte, ν_{sym} P–S); **RMN de ¹H** (CDCl₃/DMSO-d₆, 20°C, TMS): δ = 1.14, 1.17 (s, 6H, CH₃), 2.30 (s, 4+2H, NH₄⁺ y H₂O), 2.81 (sept, 1H, ³J(H,H) = 6.9 Hz, CH₃–CH–CH₃), 4.23 (s, 7H, H de Cp), 4.61 (s, 2H, H de Cp), 4.87 (d, ³J(P,H) = 8.2 Hz, 2H, CH₂–O), 7.10-7.25 ppm (m, 4H, H de Ar); **RMN de ³¹P** (CDCl₃/DMSO-d₆, 20°C, TMS): δ = 107.9 ppm.

(p-nbutil-oxibencil)ferrocenilfosfonoditioato de amonio monohidratado,

[NH₄][S₂PFc(OCH₂C₆H₄C₄H₉)](H₂O) (9).

Rendimiento: 100%; **P.f.** 74-76°C; **Fórmula mínima:** C₃₁H₃₀FeNO₂PS₂; **P. M.** 479.40 g/mol; **Análisis Elemental (%)** calculado para C₃₁H₃₀FeNO₂PS₂: C 52.61, H 6.31, N 2.92; observado: C 51.45, H 6.12, N 2.83; **IR** (CsI): 3385 (muy fuerte y ancho, v H₂O), 2957 (muy fuerte y ancho, v NH + v CH), 1514 (medio, δ NH₄⁺), 1416 (fuerte, v P-C), 1177 (medio, v P-O-C), 1009 (medio, v P-O-C), 821 (medio, δ CH₂), 652 (fuerte, v_{asym} P-S), 585 cm⁻¹ (medio, v_{sym} P-S); **RMN de ¹H** (CDCl₃/DMSO-d₆, 20°C, TMS): δ = 0.81 (t, 3H, ³J(H,H) = 7.4 Hz, CH₂-CH₃), 1.23 (sext, 2H, ³J(H,H) = 7.4 Hz, CH₂-CH₃), 1.43 (q, 2H, ³J(H,H) = 7.4 Hz, CH₂-CH₂-CH₃), 2.40 (s, 4+2H, NH₄⁺ y H₂O), 2.49 (t, 2H, ³J(H,H) = 7.4 Hz, CH₂-CH₂-Ar), 4.17 (dd, 2H, ³J(H,H) = 3.9 Hz, ³J(H,H) = 4.1 Hz, H de Cp sust.), 4.20 (s, 5H, H de Cp no sust.), 4.58 (s, 2H, H de Cp sust.), 4.84 (d, 2H, ³J(H,H) = 8.3 Hz, CH₂-O), 7.00-7.20 ppm (m, 4H, H de Ar); **RMN de ¹³C** (CDCl₃/DMSO-d₆, 20°C, TMS): δ = 14.0 (CH₂-CH₃), 22.5 (CH₂-CH₃), 33.7 (CH₂-CH₂-CH₃), 35.5 (CH₂-CH₂-Ar), 66.4 (CH₂-O), 70.5 (C de Cp no subst.), 70.5, 70.8 (C de Cp sust.), 71.6 (d, ¹J(P,C) = 13.8 Hz, C de Cp subst.), 128.3, 128.7 (C de Ar), 135.0, 142.8 ppm (C ipso de Ar); **RMN de ³¹P** (CDCl₃/DMSO-d₆, 20°C, TMS): δ = 106.8 ppm, **EM** (ESI-ITMS): m/z 443 [S₂PFc(OCH₂C₆H₄C₄H₉)]⁻.

(m-oxibencil-oxibencil)ferrocenilfosfonoditioato de amonio monohidratada,

[NH₄][S₂PFc(OCH₂C₆H₄OCH₂C₆H₅)](H₂O) (10).

Rendimiento: 100%; **P.f.** 154-155°C; **Fórmula mínima:** C₂₄H₂₈FeNO₃PS₂; **P. M.** 529.43 g/mol; **Análisis elemental (%)** calculado para C₂₄H₂₈FeNO₃PS₂: C 54.45, H 5.33, N 2.65; observado: C 54.12, H 5.42, N 2.55; **IR** (CsI): 3393 (medio y ancha, v H₂O), 3261 (fuerte y ancha, v H₂O), 2491 (muy fuerte y ancha, v NH + v CH), 1598 (fuerte, δ NH₄⁺), 1444 (fuerte, v P-C), 1175 (fuerte, v P-O-C), 1013 (muy fuerte, v P-O-C), 823 (muy fuerte, δ CH₂), 651 (muy fuerte, v_{asym} P-S), 586 cm⁻¹ (fuerte, v_{sym} P-S); **RMN de ¹H** (CDCl₃/DMSO-d₆, 20°C, TMS): δ = 1.32 (s ancho, 4+2H, NH₄⁺ y H₂O), 4.20 (s ancho, 5+2H, H de Cp no sust. y Cp sust.), 4.61 (s ancho, 2H, H de Cp sust.), 4.87 (d, 2H, ³J(P,H) = 8.5 Hz, 2H, CH₂-O), 4.96 (s, 2H, Ar-CH₂-O-Ar), 6.75-7.37ppm (m, 9H, H de Ar); **RMN de ¹³C** (CDCl₃/DMSO-d₆, 20°C, TMS): δ = 65.8 (CH₂-O), 70.0 (Ar-CH₂-O-Ar), 70.0 (C de

Cp subst.), 70.4, (*C* de Cp no subst.), 71.7 (d, $^1J(\text{P,C}) = 13.8$ Hz, *C* de Cp subst.), 114.2, 120.5, 127.7, 127.9, 128.6, 129.4 (*C* de Ar), 137.1, 140.1, 158.8 ppm (*C* ipso de Ar); **RMN** de ^{31}P ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$, 20°C, TMS): $\delta = 108.4$ ppm, **EM** (ESI-ITMS): *m/z* 493 [$\text{S}_2\text{PFc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$].

bis[ferrocenil-(*p*-isopropiloxibencil)-tiofosforil]disulfuro, [$\text{S}_2\text{PFc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_3\text{H}_7)$] $_2$ (11).

Rendimiento: 5%; **P.f.** 110-112°C; **Fórmula mínima:** $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{Fe}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_4$; **P. M.** 858.63 g/mol; **Análisis Elemental** (%) calculado para $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{Fe}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_4$: C 55.95, H 5.17, observado: C 57.40, H 5.31; **IR** (KBr): 2960 (muy fuerte ancho, ν NH + ν CH), 1614 (medio, δ NH_4^+), 1414 (fuerte, ν P–C), 1187 (fuerte, ν P–O–C), 1003 (fuerte, ν P–O–C), 815 (muy fuerte, δ CH_2), 669 (fuerte, ν_{asym} P–S), 530 cm^{-1} (fuerte, ν_{sym} P–S) 499 cm^{-1} (muy fuerte, ν S–S). **RMN** de ^1H (CDCl_3 , 20°C, TMS): $\delta = 1.24, 1.26$ (s, 12H, CH_3), 2.92 (2H, $\text{CH}_3\text{--CH--CH}_3$), 4.15 (s, 10H, *H* de Cp no sust.), 4.24, 4.30, 4.52, 4.66 (8H, *H* de Cp sust.), 4.92 (t, $^3J(\text{P,H}) = 10.9$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{--O}$), 5.30 (t, $^3J(\text{P,H}) = 10.8$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{--O}$), 7.21-7.37 ppm (m, 8H, *H* de Ar); **RMN** de ^{13}C (CDCl_3 , 20°C, TMS): $\delta = 24.1$ (CH_3), 34.0 ($\text{CH}_3\text{--CH--CH}_3$), 66.7 ($\text{CH}_2\text{--O}$), 70.4 (*C* de Cp no subst.), 72.0, 72.2, 72.5, 72.8 (*C* de Cp subst.), 126.8, 127.3, 128.5 (*C* de Ar), 133.2 ppm (*C* ipso de Ar, $^3J(\text{P,C}) = 9.8$ Hz); **RMN** de ^{31}P ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$, 20°C, TMS): $\delta = 94.8$ ppm; **EM** (ESI-ITMS): *m/z* 429 [$\text{S}_2\text{PFc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_3\text{H}_7)$].

7.2. Método para la preparación de compuestos de estaño(IV).

Una solución de la correspondiente sal de alcohol bencílico (3 mmol) en etanol (15 mL) fue adicionado por goteo a la sal del metal (6 mmol) en etanol (5 mL). La mezcla fue agitada por 30 minutos a temperatura ambiente. El precipitado fue filtrado y secado bajo vacío. Los compuestos fueron polvos amarillos. Los compuestos fueron recristalizados de una mezcla de hexano/diclorometano/THF.

Bis[(Oxibencil)ferrocenilfosfonoditioato]dibutilestaño, [ⁿBu₂Sn{S₂PFc(OCH₂C₆H₅)₂}]₂] (12).

Rendimiento: 40%; **P.f.** 118-120°C; **Fórmula mínima:** C₄₂H₅₀Fe₂O₂P₂S₄Sn; **P. M.** 1007.39 g/mol; **Análisis Elemental (%)** calculado para C₄₂H₅₀Fe₂O₂P₂S₄Sn: C 50.07, H 5.00, observado: C 48.80, H 5.22; **IR** (KBr): 3083 (fuerte, v CH), 2959 (muy fuerte, v CH), 1461 (muy fuerte, v P-C), 1105 (ancho fuerte, v P-O-C), 1008 (muy fuerte ancho, v P-O-C), 807 (fuerte, δ CH₂), 656 (muy fuerte, v_{asym} P-S), 564 (fuerte, v_{sym} P-S), 486 (muy fuerte, v Sn-C), 403 cm⁻¹ (fuerte, v Sn-S); **RMN de ¹H** (CDCl₃, 20°C, TMS): δ = 0.93 (t, 6H, ³J(H,H)= 7.42 Hz, CH₃), 1.44 (sx, 4H, ³J(H,H)= 7.42 Hz, CH₃-CH₂-CH₂), 2.02 (q, 4H, ³J(H,H)= 7.42 Hz, CH₃-CH₂-CH₂), 2.26 (t ancho, ³J(H,H)= 6.88 Hz, 4H, CH₂-Sn), 4.23 (s, 10H, H de Cp), 4.40 (t ancho, 4H, ³J(H,H)= 1.8 Hz, H de Cp), 4.58 (t ancho, 4H, ³J(H,H)= 1.8 Hz, H de Cp), 5.18 (d, ³J(P,H) = 7.5 Hz, 4H, CH₂-O), 7.33-7.47 ppm (m, 10H, H de Ar); **RMN de ¹³C** (CDCl₃, 20°C, TMS): δ = 13.8 (CH₃-CH₂), 26.4 (CH₃-CH₂-CH₂), 28.2 (CH₃-CH₂-CH₂), 35.1 (CH₂-Sn), 66.3 (CH₂-O), 70.4 (C de Cp no subst.), 71.2 (d, ¹J(P,C) = 13.8 Hz, C de Cp subst.), 128.1, 128.3, 128.6 ppm (C de Ar); **RMN de ³¹P** (CDCl₃, 20°C, TMS): δ = 99.4 ppm (s, ³J(P,C) = 15.6 Hz), **RMN de ¹¹⁹Sn** (CDCl₃, 20°C, TMS): δ = -176.8 ppm; **EM** (ESI-ITMS) *m/z* : 387 [S₂PFc(OCH₂C₆H₅)]⁻, 621 [n-Bu₂SnS₂PFc(OCH₂C₆H₅)]⁺.

Bis[(p-fenil-oxibencil)ferrocenilfosfonoditioato]dibutil estaño,

[ⁿBu₂Sn{S₂PFc(OCH₂C₆H₄C₆H₅)₂}]₂] (13).

Rendimiento: 54%; **P.f.** 129-131°C; **Fórmula mínima:** C₅₄H₅₈Fe₂O₂P₂S₄Sn; **P. M.** 1159.63 g/mol; **Análisis Elemental (%)** calculado para C₅₄H₅₈Fe₂O₂P₂S₄Sn: C 55.93, H 5.04, observado: C 55.87, H 5.45; **IR** (KBr): 2955, 2924 (medio, v CH), 1487 (medio, v P-C), 1184 (medio, v P-O-C), 1007 (muy fuerte, v P-O-C), 867 (medio, δ CH₂), 660 (muy fuerte, v_{asym} P-S), 564 (fuerte, v_{sym} P-S), 492 cm⁻¹ (fuerte, Sn-C); **RMN de ¹H** (CDCl₃, 20°C, TMS): δ = 0.96 (t ancho, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 6H, CH₃), 1.46 (t ancho, ³J(H,H) = 7.2 Hz, 4H, CH₂-Sn), 2.05 (s ancho, 4H, CH₂-CH₂-Sn), 2.26 (d ancho, ³J(H,H) = 7.2 Hz, 4H, CH₂-CH₃), 4.21 (s, 10H, H de Cp no sust.), 4.32 (s ancho, 4H, H de Cp sust.), 4.61 (s ancho, 4H, H de Cp sust.), 5.24 (d, ³J(P,H) = 8.2 Hz, 4H, CH₂-O), 7.33-7.65 ppm (m, 18H, H de Ar); **RMN de ¹³C** (CDCl₃, 20°C, TMS): δ = 13.6 (CH₃), 26.7 (CH₂-CH₃), 27.1 (CH₃-CH₂-CH₂), 35.1 (CH₂-Sn), 66.1 (CH₂-O), 70.2 (C de Cp no subst.), 71.1, 71.2, 71.3 (C de Cp

subst.), 127.1, 127.3, 127.5, 127.7, 128.5, 128.8 ppm (*C* de Ar); **RMN** de ^{31}P (CDCl_3 , 20°C, TMS): δ = 99.6 ppm; **RMN** de ^{119}Sn (CDCl_3 , 20°C, TMS): δ = -175.4 ppm; **EM** (ESI-ITMS) *m/z* : 463 [$\text{S}_2\text{PFc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5)$] $^-$.

Bis[(Oxibencil)ferrocenilfosfonoditioato]difenilestaño, [(C₆H₅)₂Sn{S₂PFc(OCH₂C₆H₅)₂}] (14).

Rendimiento: 84%; **P.f.** 154-155°C; **Fórmula mínima:** C₄₆H₄₂Fe₂O₂P₂S₄Sn; **P. M.** 1047.41 g/mol; **Análisis Elemental** (%) calculado para C₄₆H₄₂Fe₂O₂P₂S₄Sn: C 52.75, H 4.04, observado: C 51.72, H 4.25; **IR** (KBr): 3052 (muy fuerte y ancha, ν CH), 1433 (fuerte, ν P–C), 1184 (medio, ν P–O–C), 1033 (muy fuerte, ν P–O–C), 818 (fuerte, δ CH₂), 654 (muy fuerte, ν_{asym} P–S), 557 (muy fuerte, ν_{sym} P–S), 449 (Sn–C) cm⁻¹; **RMN** de ^1H (CDCl_3 , 20°C, TMS): δ = 4.11 (s, 10H, *H* de Cp), .), 4.31 (s ancho, 4H, *H* de Cp sust.), 4.37 (s ancho, 4H, *H* de Cp sust.), 4.66 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{H}) = 8.8$ Hz, 4H, CH₂–O), 7.17-7.46 ppm (m, 20H, *H* de Ar); **RMN** de ^{13}C (CDCl_3 , 20°C, TMS): δ = 66.0 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 6.6$ Hz, CH₂–O), 70.3 (*C* de Cp no sust.), 70.3 (*C* de Cp sust.), 71.2 (d, $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 14.4$ Hz, *C* de Cp sust.), 127.7, 127.9, 128.5, 128.8, 129.1, 129.6 (*C* de Ar), 135.7 ppm (*C* ipso de Ar); **RMN** de ^{31}P (CDCl_3 , 20°C, TMS): δ = 96.5 ppm; **RMN** de ^{119}Sn (CDCl_3 , 20°C, TMS): δ = -311.5 ppm; **EM** (ESI-ITMS) *m/z* : 387 [$\text{S}_2\text{PFc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$] $^-$, 661 [$\text{Ph}_2\text{SnS}_2\text{PFc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$] $^+$.

Bis[(p-isopropil-oxibencil)ferrocenilfosfonoditioato]difenil estaño, [(C₆H₅)₂Sn{S₂PFc(OCH₂C₆H₄C₃H₇)₂}] (15).

Rendimiento: 58%; **P.f.** 64-68°C; **Fórmula mínima:** C₅₂H₅₄Fe₂O₂P₂S₄Sn; **P. M.** 1131.57 g/mol; **IR** (KBr): 2960 (muy fuerte ancho, ν CH), 1431 (fuerte, ν P–C), 1185 (fuerte, ν P–O–C), 1026 (muy fuerte, ν P–O–C), 815 (muy fuerte, δ CH₂), 666 (fuerte, ν_{asym} P–S), 553 (fuerte, ν_{sym} P–S), 493, 450 cm⁻¹ (muy fuerte, ν Sn–C); **RMN** de ^1H (CDCl_3 , 20°C, TMS): δ = 1.25 (s, 6H, CH₃), 2.87 (s, 2H, CH₃–CH–CH₃), 4.10 (s, 10H, *H* de Cp no sust.), 4.17 (s ancho, 4H, *H* de Cp sust.), 4.30 (d, 4H, $^2\text{J}(\text{P},\text{H}) = 9.0$ Hz, *H* de Cp no sust.), 4.99 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{H}) = 8.8$ Hz, 4H, CH₂–O), 7.00-7.41 (m, 16H, *H* de Ar), 8.11 ppm (s, 10H, *H* de Ar–Sn); **RMN** de ^{13}C (CDCl_3 , 20°C, TMS): δ = 24.1 (CH₃), 33.9 (CH₃–CH–CH₃), 65.9 (CH₂–O), 70.3 (*C* de Cp no subst.), 70.5, (*C* de Cp subst.), 71.1 (d, $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 13.8$ Hz,

C de Cp subst.), 126.5, 127.8, 128.1, 128.8, 129.1, 129.6 (*C* de Ar), 135.7 ppm (*C* de Ar–Sn); **RMN** de ^{31}P (CDCl_3 , 20°C, TMS): $\delta = 96.2$ ppm; **RMN** de ^{119}Sn (CDCl_3 , 20°C, TMS): $\delta = -309.9$ ppm; **EM** (ESI-ITMS) *m/z* : 429 $[\text{S}_2\text{PFc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_3\text{H}_7)]^-$, 701 $[\text{Ph}_2\text{SnS}_2\text{PFc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_3\text{H}_7)]^+$, 609 $[\text{SnS}_3\text{P}_2\text{Fc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_3\text{H}_7)]^+$.

Bis[(p-tertbutil-oxibencil)ferrocenilfosfonoditioato]difenil estaño,
 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}\{\text{S}_2\text{PFc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_4\text{H}_9)\}_2]$ (16).

Rendimiento: 44%; **P.f.** 137-140°C; **Fórmula mínima:** $\text{C}_{54}\text{H}_{58}\text{Fe}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_4\text{Sn}$; **P. M.** 1159.63 g/mol; **IR** (KBr): 2962 (muy fuerte ancho, ν CH), 1431 (fuerte, ν P–C), 1269 (muy fuerte, ν P–O–C), 1027 (muy fuerte, ν P–O–C), 817 (muy fuerte, δ CH₂), 667 (fuerte, ν_{asym} P–S), 555 (fuerte, ν_{sym} P–S), 495, 450 cm^{-1} (muy fuerte, ν C–Sn); **RMN** de ^1H (CDCl_3 , 20°C, TMS): $\delta = 1.29$ (s, 9H, (CH₃)₃–C), 4.12 (s, 5H, *H* de Cp no sust), 4.19 (s, 2H, *H* de Cp sust), 4.33 (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{H}) = 14.8$ Hz, 2H, *H* de Cp sust), 4.64 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{H}) = 8.5$ Hz, 2H, CH₂–O), 7.10-7.56 (m, 13H, *H* de Ar), 8.09-8.16 ppm (m, 5H, *H* de Ar); **RMN** de ^{13}C (CDCl_3 , 20°C, TMS): $\delta = 31.4$ (CH₃–CH₂), 65.9 (CH₂–O), 70.3 (*C* de Cp no subst.), 70.5, 71.1 (d, $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 15.1$ Hz, *C* de Cp subst.), 125.4, 127.5, 128.7, 128.8, 129.1 (*C* de Ar), 135.7 ppm (*C* ipso de Ar); **RMN** de ^{31}P (CDCl_3 , 20°C, TMS): $\delta = 96.2$ ppm; **RMN** de ^{119}Sn (CDCl_3 , 20°C, TMS): $\delta = -309.8$ ppm; **EM** (ESI-ITMS) *m/z* : 443 $[\text{S}_2\text{PFc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_4\text{H}_9)]^-$, 717 $[\text{Ph}_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{PFc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_4\text{H}_9)]^+$.

Bis[(p-fenil-oxibencil)ferrocenilfosfonoditioato]difenil estaño,
 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}\{\text{S}_2\text{PFc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5)\}_2]$ (17).

Rendimiento: 86%; **P.f.** 112-114°C; **Fórmula mínima:** $\text{C}_{58}\text{H}_{50}\text{Fe}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_4\text{Sn}$; **P. M.** 1199.61 g/mol; **IR** (KBr): 3048 (fuerte ancho, ν CH), 1431 (fuerte, ν P–C), 1186 (muy fuerte, ν P–O–C), 995 (fuerte, ν P–O–C), 813 (medio, δ CH₂), 695 (muy fuerte, ν_{asym} P–S), 615 (fuerte, ν_{sym} P–S), 498, 454 (fuerte, ν C–Sn), 354 cm^{-1} (medio, ν Sn–S); **RMN** de ^1H (CDCl_3 , 20°C, TMS): $\delta = 4.20$ (s, 10H, *H* de Cp no sust.), 4.46 (s ancho, 4H, *H* de Cp sust.), 4.58 (s ancho, 4H, *H* de Cp no sust.), 5.01 (s, 4H, CH₂–O), 7.34-8.17 ppm (m, 18H, *H* de Ar); **RMN** de ^{13}C (CDCl_3 , 20°C, TMS): $\delta = 67.3$ (CH₂–O), 70.5 (*C* de

Cp no subst.), 71.5 (*C* de Cp subst.), 72.1 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 13.3$ Hz, *C* de Cp subst.), 127.2, 127.4, 127.6, 128.5, 128.9, 129.1, 130.5, 135.8, ppm (*C* de Ar); **RMN** de ^{31}P (CDCl_3 , 20°C, TMS): $\delta = 95.2$ ppm; **RMN** de ^{119}Sn (CDCl_3 , 20°C, TMS): $\delta = -265.2$ ppm; **EM** (ESI-ITMS): *m/z* 463 $[\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5)]^-$, 737 $[\text{Ph}_2\text{SnS}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5)]^+$.

Bis[(*o*-oxibencil-oxibencil)ferrocenilfosfonoditioato]difenil estaño, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}\{\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\}_2]$ (18).

Rendimiento: 55%; **P.f.** 66-68°C; **Fórmula mínima:** $\text{C}_{58}\text{H}_{50}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_4\text{Sn}$; **P. M.** 1231.61 g/mol; **IR** (KBr): 3065 (medio ancho, ν CH), 1451 (muy fuerte, ν P–C), 1185 (s, ν P–O–C), 1026 (muy fuerte, ν P–O–C), 824 (s, δ CH₂), 693 (muy fuerte, ν_{asym} P–S), 563 (s, ν_{sym} P–S), 494, 449 cm^{-1} (ν Sn–C); **RMN** de ^1H (CDCl_3 , 20°C, TMS): $\delta = 4.11$ (s, 10H, *H* de Cp no sust.), 4.31 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 1.7$ Hz, 4H, *H* de Cp sust.), 4.35 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 1.7$ Hz, 4H, *H* de Cp sust.), 4.66 (d, $^3J(\text{P},\text{H}) = 8.9$ Hz, 4H, CH₂–O), 7.18-7.43 (m, 18H, *H* de Ar), 8.13 ppm (d, 10H, *H* de Ar–Sn); **RMN** de ^{13}C (CDCl_3 , 20°C, TMS): $\delta = 65.9$ (CH₂–O–P), 67.0 (CH₂–O–Ar), 70.3, 70.6 (*C* de Cp no subst.), 70.8, 70.9 (*C* de Cp subst.), 71.6 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 16.0$ Hz, *C* de Cp subst.), 120.1, 120.4, 127.6, 128.1, 128.7, 128.8, 129.1, 130.6, 135.7, 135.8 ppm (*C* de Ar); **RMN** de ^{31}P (CDCl_3 , 20°C, TMS): $\delta = 96.5$ ppm; **RMN** de ^{119}Sn (CDCl_3 , 20°C, TMS): $\delta = -309.9$ ppm; **EM** (ESI-ITMS) *m/z* : 493 $[\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)]^-$, 767 $[\text{Ph}_2\text{SnS}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_5)]^+$.

[(Oxibencil)ferrocenilfosfonoditioato]trifenilestaño, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}\{\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\}_2]$ (19).

Rendimiento: 31%; **P.f.** 108-110°C; **Fórmula mínima:** $\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{FeOPS}_2\text{Sn}$; **P. M.** 737.26 g/mol; **Análisis Elemental** (%) calculado para $\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{FeOPS}_2\text{Sn}$: C 57.02, H 4.24, observado: C 57.70, H 4.61; **IR** (KBr): 3063 (muy fuerte ancho, ν CH), 1431 (fuerte, ν P–C), 1172 (fuerte, ν P–O–C), 977 (muy fuerte, ν P–O–C), 833 (fuerte, δ CH₂), 678 (muy fuerte, ν_{asym} P–S), 553 (muy fuerte, ν_{sym} P–S), 506 (muy fuerte, ν_{asim} Sn–C), 442 (muy fuerte, ν_{asim} Sn–C), 356 cm^{-1} (fuerte, ν_{asim} Sn–S); **RMN** de ^1H (CDCl_3 , 20°C, TMS): $\delta = 4.18$ (s, 5H, *H* de Cp), 4.31 (c, 2H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 1.9$ Hz, *H* de Cp), 4.47 (c, 2H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 1.9$ Hz, *H* de Cp), 4.81 (d, $^3J(\text{P},\text{H}) = 9.1$ Hz, 2H, CH₂–O), 7.15-7.75 ppm (m, 20H, *H*

de Ar); **RMN** de ^{13}C (CDCl_3 , 20°C , TMS): $\delta = 66.4$ (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 6.6\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{-O}$), 70.5 (C de Cp no subst.), 71.1 , 71.3 , 71.4 , 71.6 (C de Cp subst.), 127.8 , 127.9 , 128.4 , 128.9 , 129.3 , 129.8 (C de Ar), 137.2 (t, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 21.8\text{ Hz}$, C ipso de Ar), 139.2 ppm (C - ipso de Ar); **RMN** de ^{31}P (CDCl_3 , 20°C , TMS): $\delta = 95.8$ ppm (s, $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 19.5\text{ Hz}$); **RMN** de ^{119}Sn (CDCl_3 , 20°C , TMS): $\delta = -94.3$, -94.7 ppm; **EM** (ESI-ITMS) m/z : 387 [$\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$] $^-$, 351 [$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnH}$] $^+$.

5-Cloro-5-[(Oxibencil)ferrocenilfosfonoditioato]-1-oxa-4,6-ditia-5-estanocano, [{O(CH₂CH₂S)₂}SnCl{S₂Pfc(OCH₂C₆H₅)}] (20).

Rendimiento: 94 %; **P.f.** $110\text{-}112^\circ\text{C}$; **Fórmula mínima:** $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{FeO}_2\text{PS}_4\text{ClSn}$; **P. M.** 677.63 g/mol ; **Análisis Elemental** (%) calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{FeO}_2\text{PS}_4\text{ClSn}$: C 37.22, H 3.57, observado: C 36.47, H 3.77; **IR** (KBr): 2935 , 2871 (medio ancho, v CH), 1414 (medio, v P-C), 1186 (fuerte, v C-S), 1111 (fuerte, v P-O-C), 980 (medio, v P-O-C), 829 (medio, δ CH_2 , $\nu_{\text{asym, sim}}$ S-C), 646 (muy fuerte, ν_{asym} P-S), 578 (fuerte, ν_{sym} P-S), 509 (v Sn-S), 379 cm^{-1} (v Sn-C); **RMN** de ^1H (CDCl_3 , 20°C , TMS): $\delta = 3.08$, 3.54 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-S}$), 3.58 , 4.00 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 4.25 (s, 5H, H de Cp), 4.47 (q ancho, 2H, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 1.9\text{ Hz}$, H de Cp), 4.64 (q ancho, 2H, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 1.9\text{ Hz}$, H de Cp), 5.40 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{H}) = 9.3\text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$), $7.38\text{-}7.50$ ppm (m, 5H, H de Ar); **RMN** de ^{13}C (CDCl_3 , 20°C , TMS): $\delta = 28.6$ (Sn-S- CH_2), 30.9 (S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 67.5 (d, $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 6.6\text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-OP}$), 69.6 (C de Cp no subst.), 70.6 (C de Cp no subst.), 71.6 (C de Cp subst.), 71.9 (d, $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 3.6\text{ Hz}$, C de Cp subst.), 72.0 , 72.2 (C de Cp subst.), 128.4 , 128.6 , 128.7 , (C de Ar), 136.0 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 10.4\text{ Hz}$, C -ipso); **RMN** de ^{31}P (CDCl_3 , 20°C , TMS): $\delta = 95.0$ ppm; **RMN** de ^{119}Sn (CDCl_3 , 20°C , TMS): $\delta = -15.4$ ppm; **EM** (ESI-ITMS) m/z : 387 [$\text{S}_2\text{Pfc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$] $^-$, 473.4 [$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{SnS}_2\text{PO}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$] $^+$; (ESI $^+$, FAB $^+$) m/z : 643 [$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}(\text{S}_2\text{PfcOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$] $^+$.

7.3. Método para la preparación de compuestos de telurio(IV).

Una solución de la correspondiente sal de alcohol bencílico (3 mmol) en etanol (15 mL) fue adicionado por goteo a la sal del metal (6 mmol) en diclorometano/etanol (1:4; 5 mL). La mezcla fue agitada por 30 minutos a temperatura ambiente. El precipitado fue filtrado y secado bajo vacío. Los

compuestos fueron polvos amarillos. Los compuestos fueron recristalizados de una mezcla de hexano/diclorometano/THF.

**1-Bis[(Oxibencil)ferrocenilfosfonoditioato]-1-teluraciclopentano,
[$\{C_4H_8\}Te\{S_2Pfc(OCH_2C_6H_5)\}_2$] (21).**

Rendimiento: 21%; **P.f.** 137-138°C; **Fórmula mínima:** $C_{38}H_{40}Fe_2O_2P_2S_4Te$; **P. M.** 958.22 g/mol; **Análisis Elemental (%)** calculado para $C_{38}H_{40}Fe_2O_2P_2S_4Te$: C 47.63, H 4.21, observado: C 47.32, H 4.21; **IR** (KBr): 3092, 2945, 2874 (fuerte y ancho, ν CH), 1455 (fuerte, ν P-C), 1185 (fuerte, ν P-O-C), 991 (muy fuerte, ν P-O-C), 814 (fuerte, δ CH₂), 743 (fuerte, ν_{asim} P-S), 655 (fuerte, ν_{sim} P-S), 499 (muy fuerte, ν C-Te), 352 (medio, ν_{asim} S-Te), 297 cm⁻¹ (muy fuerte, ν_{sim} S-Te); **RMN de ¹H** (CDCl₃, 20°C, TMS): δ = 2.71 (s, 4H, CH₂-CH₂-Te), 3.42 (s, 4H, CH₂-Te), 4.27 (s, 10H, H de Cp), 4.39 (d ancho, ³J(H,H) = 1.9 Hz, 4H, H de Cp), 4.61 (d ancho, ³J(H,H) = 1.7 Hz, 4H, H de Cp), 4.18 (d, ³J(P,H) = 9.3 Hz, 4H, CH₂-O), 7.34-7.46 ppm (m, 9H, H de Ar); **RMN de ¹³C** (CDCl₃/DMSO-d₆, 20°C, TMS): δ = 33.4 (CH₂-Te), 43.1 (CH₂-CH₂-Te), 66.2 (CH₂-O), 70.4 (C de Cp no sust.), 71.1, 71.3 (C de Cp sust.), 128.1, 128.5 ppm (C de Ar); **RMN de ³¹P** (CDCl₃/DMSO-d₆, 20°C, TMS): δ = 98.4 ppm; **RMN de ¹²⁵Te** (CDCl₃/DMSO-d₆, 20°C, TMS): δ = 707.1, 707.3 ppm, ³J(Te,P) = 23.2 Hz; **EM** (ESI-ITMS) *m/z*: 387 [$S_2Pfc(OCH_2C_6H_5)$]⁻, 571 [$C_4H_8TeS_2Pfc(OCH_2C_6H_5)$]⁺.

**1-Bis[(p-isopropil-oxibencil)ferrocenilfosfonoditioato]-1-teluraciclopentano,
[$\{C_4H_8\}Te\{S_2Pfc(OCH_2C_6H_4C_3H_7)\}_2$] (22).**

Rendimiento: 91%; **P.f.** 118-120°C; **Fórmula mínima:** $C_{44}H_{52}Fe_2O_2P_2S_4Te$; **P. M.** 1042.38 g/mol; **IR** (KBr): 2958 (muy fuerte, ν CH), 1450 (s, ν P-C), 1183 (s, ν P-O-C), 1001 (muy fuerte, ν P-O-C), 804 (muy fuerte, δ CH₂), 649 (muy fuerte, ν_{asim} P-S), 552 (muy fuerte, ν_{sim} P-S), 491 (muy fuerte, ν C-Te), 402 (débil, ν_{asim} Te-S), 297 cm⁻¹ (medio, ν_{sim} Te-S); **RMN de ¹H** (CDCl₃, 20°C, TMS): δ = 1.22, 1.24 (s, 12H, CH₃), 2.69 (anchos, 4H, CH₂-CH₂-Te), 2.89 (q, 2H, CH), 3.40 (anchos, 4H, CH₂-Te), 4.27 (s, 10H, H de Cp), 4.38 (s, 4H, H de Cp), 4.61 (s, 4H, H de Cp), 5.14 (d, ³J(P,H) = 9.1 Hz, 4H, CH₂-O), 7.20-7.38 ppm (m, 8H, H de Ar); **RMN de ¹³C** (CDCl₃, 20°C, TMS):

δ = 24.1 (CH₃), 29.7 (CH-(CH₃)₂), 33.4, 33.9 (CH₂-CH₂-Te), 43.1 (CH₂-Te), 66.1 (CH₂-O), 70.4 (C de Cp no subst.), 71.0, 71.1, 71.2, 71.3 (C de Cp subst.), 126.6, 128.2 (C de Ar), 134.2, 148.8 ppm (C ipso de Ar); **RMN** de ³¹P (CDCl₃, 20°C, TMS): δ = 98.3 ppm; **RMN** de ¹²⁵Te (CDCl₃, 20°C, TMS): δ = 706.3 ppm; **EM** (ESI-ITMS) *m/z*: 429 [S₂PFc(OCH₂C₆H₄C₃H₇)]⁻.

1-Bis[(p-tertbutil-oxibencil)ferrocenilfosfonoditioato]-1-teluraciclopentano,
[{C₄H₈}Te{S₂PFc(OCH₂C₆H₄C₄H₉)}₂] (23).

Rendimiento: 63%; **P.f.** 98-101°C; **Fórmula mínima:** C₄₆H₅₆Fe₂O₂P₂S₄Te; **P. M.** 1070.43 g/mol; **IR** (KBr): 2965 (fuerte ancho, v CH), 1399 (fuerte, v P-C), 1181 (s, v P-O-C), 1025 (fuerte, v P-O-C), 808 (muy fuerte, δ CH₂), 737 (medio, ν_{asym} P-S), 650 (muy fuerte, ν_{sym} P-S), 565 (muy fuerte, v C-Te), 408(débil, ν_{asim} Te-S), 297 cm⁻¹ (medio, ν_{sim} Te-S); **RMN** de ¹H (CDCl₃, 20°C, TMS): δ = 1.33 (s, 18H, CH₃), 3.42 (s, CH₂-CH₂-Te), 3.73 (s, CH₂-CH₂-Te), 4.23 (s, 5H, H de Cp), 4.42 (s, 2H, H de Cp), 4.56 (s, 2H, H de Cp), 5.13 (d, ³J(P,H) = 8.3 Hz, 2H, CH₂-O), 7.40 ppm (m, 8H, H de Ar); **RMN** de ¹³C (CDCl₃, 20°C, TMS): δ = 31.5, 33.9, 34.9 (CH₃), 44.7 (Te-CH₂-CH₂), 47.9 (Te-CH₂), 66.5 (CH₂-O), 70.5 (C de Cp no subst.), 71.3 (d, ¹J(P,C) = 16.2 Hz, C de Cp subst.), 125.7, 127.9 ppm (C de Ar); **RMN** de ³¹P (CDCl₃, 20°C, TMS): δ = 96.9 ppm; **RMN** de ¹²⁵Te (CDCl₃, 20°C, TMS): δ = 709.9 ppm; **EM** (ESI-ITMS) *m/z*: 443 [S₂PFc(OCH₂C₆H₄C₄H₉)]⁻, 629 [C₄H₈TeS₂PFc(OCH₂C₆H₄C₄H₉)]⁺.

1-Bis[(p-fenil-oxibencil)ferrocenilfosfonoditioato]-1-teluraciclopentano,
[{C₄H₈}Te{S₂PFc(OCH₂C₆H₄C₆H₅)}₂] (24).

Rendimiento: 98%; **P.f.** 131-132°C; **Fórmula mínima:** C₅₀H₄₈Fe₂O₂P₂S₄Te; **P. M.** 1110.41 g/mol; **Análisis Elemental** (%) calculado para C₅₀H₄₈Fe₂O₂P₂S₄Te: C 54.08, H 4.36; observado: C 52.69, H 4.00; **IR** (KBr): 3083 (mediana, v CH), 1488 (fuerte, v P-C), 1183 (fuerte, v P-O-C), 1002 (muy fuerte, v P-O-C), 815 (muy fuerte, δ CH₂), 650 (fuerte, ν_{asym} P-S), 565 (muy fuerte, ν_{sym} P-S), 492 (fuerte, v C-Te), 407 (medio, ν_{asim} Te-S), 289 cm⁻¹ (débil, ν_{sim} Te-S); **RMN** de ¹H (CDCl₃, 20°C, TMS): δ = 2.27 (s, 4H, CH₂-CH₂-Te), 3.43 (s, 4H, CH₂-CH₂-Te), 4.29 (s, 10H, H de Cp sust.), 4.41

(s, 4H, *H* de Cp sust.), 4.63 (s, 4H, *H* de Cp sust.), 5.23 (d, $^3J(\text{P},\text{H}) = 9.3$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 7.31-7.60 ppm (m, 18H, *H* de Ar); **RMN** de ^{13}C (CDCl_3 , 20°C, TMS): $\delta = 33.4$ ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Te}$), 43.1 ($\text{CH}_2\text{-Te}$), 66.0 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 70.5 (*C* de Cp no subst.), 71.3 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 13.7$ Hz, *C* de Cp subst.), 127.2, 127.3, 127.5, 128.5, 128.9 (*C* de Ar), 136.1, 140.8 ppm (*C* ipso de Ar); **RMN** de ^{31}P (CDCl_3 , 20°C, TMS): $\delta = 98.9$ ppm; **RMN** de ^{125}Te (CDCl_3 , 20°C, TMS): $\delta = 707.7$ ppm; **EM** (ESI-ITMS) *m/z*: 463 [$\text{S}_2\text{PFc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5)$] $^-$, 545 [$\text{C}_4\text{H}_8\text{TeS}_3\text{P}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5)\text{SPOH}_2$] $^+$.

1-Bis[(*o*-oxibencil-oxibencil)ferrocenilfosfonoditioato]-1-teluraciclopentano,
[{C₄H₈}Te{S₂PFc(OCH₂C₆H₄OCH₂C₆H₅)}₂] (25).

Rendimiento: 98%; **P.f.** 137-138°C; **Fórmula mínima:** C₅₀H₄₈Fe₂O₄P₂S₄Te; **P. M.** 1142.41 g/mol; **IR** (KBr): 2951 (medio y ancho, ν CH), 1445 (fuerte, ν P-C), 1007 (fuerte, ν P-O-C), 974 (medio, ν P-O-C), 826 (medio, δ CH₂), 662 (muy fuerte, ν_{asym} P-S), 558 (fuerte, ν_{sym} P-S), 487 (fuerte, C-Te), 403 (débil, ν_{asim} Te-S), 280 cm⁻¹ (débil, ν_{sim} Te-S); **RMN** de ^1H (CDCl_3 , 20°C, TMS): $\delta = 2.99$ (s, 4H, Te-CH₂-CH₂), 3.93 (s, 4H, Te-CH₂), 4.26 (s, 10H, *H* de Cp), 4.44 (d ancho, $^3J(\text{H},\text{H}) = 1.9$ Hz, 4H, *H* de Cp no sust.), 4.55 (d ancho, $^3J(\text{H},\text{H}) = 1.9$ Hz, 4H, *H* de Cp no sust.), 5.10 (d, $^3J(\text{P},\text{H}) = 5.5$ Hz, 4H, CH₂-O), 5.15 (s, 4H, Ar-CH₂-O-Ar), 6.94-7.46 ppm (m, 18H, *H* de Ar); **RMN** de ^{31}P (CDCl_3 , 20°C, TMS): $\delta = 97.5$ ppm (s, $^3J(\text{P},\text{C}) = 15.6$ Hz); **RMN** de ^{125}Te (CDCl_3 , 20°C, TMS): $\delta = 706.7$ ppm; **EM** (ESI-ITMS) *m/z*: 493 [$\text{S}_2\text{PFc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$] $^-$, 679 [$\text{C}_4\text{H}_8\text{TeS}_2\text{PFc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$] $^+$.

1-Bis[(Oxibencil)ferrocenilfosfonoditioato]-3,4-benzo-1-teluraciclopentano,
[{C₆H₄(CH₂)₂}Te{S₂PFc(OCH₂C₆H₅)}₂] (26).

Rendimiento: 77%; **P.f.** 141-142°C; **Fórmula mínima:** C₄₂H₄₀Fe₂O₂P₂S₄Te; **P. M.** 1006.00 g/mol; **IR** (KBr): 3050 (medio, ν CH), 2972, 2922 (s ancho, ν CH), 1443 (muy fuerte, ν P-C), 1129 (medio, ν P-O-C), 1034 (medio, ν P-O-C), 801 (muy fuerte, δ CH₂), 734 (muy fuerte, ν_{asim} P-S), 627 (medio, ν_{sim} P-S), 530 (débil, ν C-Te), 409 cm⁻¹ (medio, ν S-Te); **RMN** de ^1H (CDCl_3 , 20°C, TMS): $\delta = 4.22$ (s, 10H, *H* de Cp), 4.38 (s, 4H, *H* de Cp), 4.55 (s ancho, 4H, *H* de Cp), 4.78 (t ancho, 4H,

CH_2-Te), 5.14 (d, $^3J(P,H) = 9.1$ Hz, 4H, CH_2-O), 7.20 (s, 4H, $C_6H_4-CH_2-Te$), 7.35-7.40 ppm (m, 9H, H de Ar); **RMN** de ^{13}C ($CDCl_3$, 20°C, TMS): $\delta = 49.80$ (sp, $Te-CH_2$, $3J(P,C) = 10.4$ Hz), 66.3, 66.7 (d, $^1J(C,H) = 4.6$ Hz, CH_2-O), 70.4 (C de Cp no subst.), 71.2 (d, $^1J(P,C) = 13.8$ Hz, C de Cp subst.), 128.1, 128.6, 129.9 ppm (C de Ar); **RMN** de ^{31}P ($CDCl_3$, 20°C, TMS): $\delta = 99.3$, 98.3 ppm; **RMN** de ^{125}Te ($CDCl_3$, 20°C, TMS): $\delta = 706.1$, 705.7 ppm; **EM** (ESI-ITMS) m/z : 387 $[S_2PFc(OCH_2C_6H_5)]^-$, 617 $[C_8H_8Te[S_2PFc(OCH_2C_6H_5)]]^+$.

1-Bis[(p-isopropil-oxibencil)ferrocenilfosfonoditioato]-3,4-benzo-1-teluraciclopentano, $[\{ C_6H_4(CH_2)_2 \} Te \{ S_2PFc(OCH_2C_6H_4C_3H_7) \}_2]$ (27).

Rendimiento: 93%; **P.f.** 131-133°C; **Fórmula mínima:** $C_{48}H_{52}Fe_2O_2P_2S_4Te$; **P. M.** 1090.42 g/mol; **IR** (KBr): 3077, 2871 (medio ancho, ν CH), 2960 (muy fuerte ancho, ν CH), 1446 (s, ν P-C), 1184 (s, ν P-O-C), 1046 (s, ν P-O-C), 980 (muy fuerte, δ CH_2), 740 (muy fuerte, ν_{asym} P-S), 656 (s, ν_{sym} P-S), 555 (muy fuerte, ν C-Te), 390(medio, ν_{asim} Te-S), 270 cm^{-1} (medio, ν_{sim} Te-S); **RMN** de 1H ($CDCl_3$, 20°C, TMS): $\delta = 1.22$, 1.25 (s, 12H, $CH_3-CH-CH_3$), 2.90 (sp, 2H, $CH_3-CH-CH_3$), 4.25 (s, 10H, H de Cp), 4.37 (s ancho, 4H, H de Cp), 4.57(s ancho, 4H, H de Cp), 4.71(s ancho, 4H, $C_6H_4-CH_2-Te$), 5.12 (d, $^3J(P,H) = 9.1$ Hz, 4H, CH_2-O), 7.19-7.36 ppm (m, 12H, H de Ar); **RMN** de ^{13}C ($CDCl_3$, 20°C, TMS): $\delta = 24.1$ (CH_3), 33.9 ($CH-CH_3$), 66.3 (CH_2-O), 70.5 (C de Cp no subst.), 71.2 (d, $^1J(P,C) = 15.2$ Hz, C de Cp subst.), 126.7, 127.7, 128.2 ppm (C de Ar); **RMN** de ^{31}P ($CDCl_3$, 20°C, TMS): $\delta = 98.9$ ppm; **RMN** de ^{125}Te ($CDCl_3$, 20°C, TMS): $\delta = 707.8$ ppm; **EM** (ESI-ITMS) m/z : 429 $[S_2PFc(OCH_2C_6H_4C_3H_7)]^-$, 661 $[C_8H_8TeS_2PFc(OCH_2C_6H_4C_3H_7)]^+$.

1-Bis[(p-tertbutil-oxibencil)ferrocenilfosfonoditioato]-3,4-benzo-1-teluraciclopentano, $[\{ C_6H_4(CH_2)_2 \} Te \{ S_2PFc(OCH_2C_6H_4C_4H_9) \}_2]$ (28).

Rendimiento: 72%; **P.f.** 129-131°C; **Fórmula mínima:** $C_{50}H_{56}Fe_2O_2P_2S_4Te$; **P. M.** 1118.48 g/mol; **Análisis Elemental** (%) calculado para $C_{50}H_{56}Fe_2O_2P_2S_4Te$: C 53.69, H 5.05, observado: C 51.18, H 4.92; **IR** (KBr): 2964 (fuerte ancho, ν CH), 1414 (fuerte, ν P-C), 1184 (fuerte, ν P-O-C), 1026 (fuerte, ν P-O-C), 981 (muy fuerte, δ CH_2), 737 (fuerte, ν_{asym} P-S), 657 (muy fuerte, ν_{sym} P-S), 555

(muy fuerte, ν C–Te), 406 (débil, ν_{asim} Te–S), 330 cm^{-1} (medio, ν_{sim} Te–S); **RMN** de ^1H (CDCl_3 /, 20°C, TMS): δ = 1.30 (s ancho, 9H, CH_3), 4.26 (s, 10H, H de Cp no sust.), 4.37 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 1.7$ Hz, 4H, H de Cp sust.), 4.58 (d, $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 1.9$ Hz 4H, H de Cp sust.), 4.71 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{--Te}$), 5.13 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{H}) = 8.8$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{--O}$), 7.19-7.36 ppm (m, 12H, H de Ar); **RMN** de ^{13}C (CDCl_3 , 20°C, TMS): δ = 31.4 (CH_3), 46.4 ($\text{CH}_2\text{--Te}$), 53.5 (C--CH_3), 66.1 ($\text{CH}_2\text{--O}$), 70.4 (C de Cp no subst.), 71.2 (d, $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 13.8$ Hz, C de Cp subst.), 125.5, 127.8, 130.1 (C de Ar), 139.3 ppm (C ipso de Ar); **RMN** de ^{31}P (CDCl_3 , 20°C, TMS): δ = 98.9 ppm; **RMN** de ^{125}Te (CDCl_3 , 20°C, TMS): δ = 707.5 ppm; **EM** (ESI-ITMS) m/z : 443 [$\text{S}_2\text{PFc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_4\text{H}_9)$], 677 [$\text{C}_8\text{H}_8\text{TeS}_2\text{PFc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_4\text{H}_9)$].

1-Bis[(p-fenil-oxibencil)ferrocenilfosfonoditioato]-3,4-benzo-1-teluraciclopentano,
[{C₆H₄(CH₂)₂}Te{S₂PFc(OCH₂C₆H₄C₆H₅)₂}]₂] (29).

Rendimiento: 72%; **P.f.** 136-138°C; **Fórmula mínima:** C₅₄H₄₈Fe₂O₂P₂S₄Te; **P. M.** 1158.46 g/ mol; **IR** (KBr): 3028 (muy fuerte ancho, ν CH), 1447 (fuerte, ν P–C), 1182 (muy fuerte, ν P–O–C), 1026 (muy fuerte ancho, ν P–O–C), 820 (muy fuerte, δ CH₂), 654 (fuerte, ν_{asym} P–S), 553 (fuerte, ν_{sym} P–S), 489 (muy fuerte, ν C–Te), 406 (débil, ν_{asim} Te–S), 292 cm^{-1} (débil, ν_{sim} Te–S); **RMN** de ^1H (CDCl_3 , 20°C, TMS): δ = 4.74 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{--Te}$), 4.26 (s, 10H, H de Cp no sust.), 4.39, 4.60 (s ancho, 4H, H de Cp sust.), 5.20 (d, $^3\text{J}(\text{P},\text{H}) = 8.5$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{--O}$), 7.21-7.58 ppm (m, 18H, H de Ar); **RMN** de ^{13}C (CDCl_3 , 20°C, TMS): δ = 29.0 (sp, $^3\text{J}(\text{P},\text{C}) = 19.6$ Hz, $\text{CH}_2\text{--Te}$), 66.0 ($\text{CH}_2\text{--O}$), 70.4 (C de Cp no subst.), 71.1 (d, $^1\text{J}(\text{P},\text{C}) = 13.8$ Hz, C de Cp subst.), 127.0, 127.5, 127.8, 128.9 (C de Ar), 130.0 ppm (C ipso de Ar); **RMN** de ^{31}P (CDCl_3 , 20°C, TMS): δ = 99.4, 98.5 ppm; **RMN** de ^{125}Te (CDCl_3 , 20°C, TMS): δ = 708.9 ppm; **EM** (ESI-ITMS) m/z : 463 [$\text{S}_2\text{PFc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5)$], 973 [$\text{C}_8\text{H}_8\text{TeS}_4\text{P}_2\text{Fc}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5)_2$]⁺.

1-Bis[(o-oxibencil-oxibencil)ferrocenilfosfonoditioato]-3,4-benzo-1-teluraciclopentano,
[{C₆H₄(CH₂)₂}Te{S₂PFc(OCH₂C₆H₄O CH₂C₆H₅)₂}]₂] (30).

Rendimiento: 46%; **P.f.** 174-176°C; **Fórmula mínima:** C₅₄H₄₈Fe₂O₄P₂S₄Te; **P. M.** 1190.46 g/mol; **IR** (KBr): 2974, (muy fuerte ancho, ν CH), 1445 (muy fuerte, ν P–C), 1180 (fuerte, ν P–O–C), 1026

(fuerte, ν P–O–C), 801 (muy fuerte, δ CH₂), 655 (medio, ν_{asym} P–S), 563 (medio, ν_{sym} P–S), 495 (fuerte, ν Te–C), 405 (débil, ν_{asim} Te–S), 280 cm⁻¹ (débil, ν_{sim} Te–S); **RMN** de ¹H (CDCl₃, 20°C, TMS): δ = 4.13 (s, 10H, *H* de Cp), 4.32 (s ancho, 4H, *H* de Cp), 4.43 (s ancho, 4H, *H* de Cp), 4.70 (s ancho, 4H, CH₂–Te), 5.03 (d, ³J(P,H) = 6.6 Hz, 4H, CH₂–O), 6.95 (s ancho, 4H, Ar–CH₂–O–Ar), 7.12-7.32 ppm (m, 22H, *H* de Ar); **RMN** de ³¹P (CDCl₃, 20°C, TMS): δ = 98.4 ppm; **RMN** de ¹²⁵Te (CDCl₃, 20°C, TMS): δ = 705.1 ppm; **EM** (ESI-ITMS) *m/z*: 493 [S₂PFc(OCH₂C₆H₄OC₆H₅)], 723 [C₈H₈TeS₂PFc(OCH₂C₆H₄O CH₂C₆H₅)]⁺, 429 [C₈H₈TeSPOCH₂C₆H₄OCH]⁺.

8. REFERENCIAS

- [1] M. Fuller, M. Kasrai, J. S. Sheasby, G. M. Bancroft, K. Fyfe, K. H. Tan, *Tribology Lett.*, **1995**, *1*, 367-378.
- [2] P. G. Harrison, M. J. Begley, T. Kikabhai, F. Killer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1986**, 925-928.
- [3] N. K. Roy, *Pesticides A*, **1990**, *1989-90*, 13-17.
- [4] M. R. St. J. Foreman, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3653-3657.
- [5] I. P. Gray, H. L. Milton, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 3450-3457.
- [6] M. Gianini, W. R. Caseri, V. Gramlich, U. W. Suter, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, *299*, 199-208.
- [7] F. Yuan, Y. Huang, Q. Xie, *Appl. Organomet. Chem.*, **2002**, *16*, 660-664.
- [8] J. E. Drake, L. N. Khasrou, A. G. Mislankar, R. Ratnani, *Polyhedron*, **2000**, *19*, 407-412.
- [9] A. M. Cotero-Villegas, R.-A. Toscano, M. Muñoz-Hernández, M. López-Cardoso, P. García y García, R. Cea-Olivares, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 2872-2879.
- [10] D. Dakternieks, R. Di Giacomo, R. W. Gable, B. F. Hoskins, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 6541-6546.
- [11] H. Preut, V.-D. Ngo, F. Huber, *Acta Cryst.*, **1986**, *C42*, 809-811.
- [12] K. C. Molloy, M. B. Hossain, D. van der Helm, J. J. Zuckerman, I. Haiduc, *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 3507-3511.
- [13] K. C. Molloy, M. B. Hossain, D. van der Helm, J. J. Zuckerman, I. Haiduc, *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 2041-2045.

- [14] G. Sánchez, J. García, D. J. Meseguer, J. L. Serrano, J. Pérez, E. Molins, G. López, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 677-683.
- [15] I. Haiduc, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 623, 29-42.
- [16] A. Kumar, K. R. Sharma, S. K. Pandey, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **2007**, 182, 1023-1031.
- [17] I. Haiduc, I. Silaghi-Dumitrescu, R. Grecu, R. Constantinecu, L. Silaghi-Dumitrescu, *J. Mol. Struct.*, **1984**, 114, 467-470.
- [18] A. J. Bondi, *Phys. Chem.*, **1964**, 68, 441-451.
- [19] Chunlin Ma, Jiafeng Sun, *Polyhedron*, **2004**, 23, 1547-1555.
- [20] (a) N. W. Alcock, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1972**, 15, 1; (b) N. W. Alcock, *Bonding and structure. Structural Principles in Inorganic and Organic Chemistry*, Ellis Horwood, New York, **1993**, p. 195; (c) N. W. Alcock, R. M. Countryman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1977**, 217-219; (d) N. W. Alcock, J. F. Sawyer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1977**, 1090-1095.
- [21] (a) M. Karakus, H. Yilmaz, E. Bulak, P. Lönnecke, *Appl. Organometal. Chem.*, **2005**, 19, 396-397; (b) M. Karakus, H. Yilmaz, Y. Ozcan, S. Ide, *Appl. Organometal. Chem.*, **2004**, 18, 141-142.
- [22] A. Maspero, I. Kani, A. A. Mohamed, M. A. Omary, R. J. Staples, J. P. Fackler Jr., *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 5311-5319.
- [23] M. Karakus, H. Yilmaz, E. Bulak, *Russ. J. Coord. Chem.*, **2005**, 31, 316-358.
- [24] M. Karakus, H. Yilmaz, *Russ. J. Coord. Chem.*, **2005**, 32, 437-443.
- [25] Y Özcan, S. İde, M. Karakuş, H. Yilmaz, *Acta Cryst.*, **2002**, C58, m388-m389.
- [26] Y Özcan, S. İde, M. Karaku, H. Yilmaz, *Analytical Sciences*, **2002**, 18, 1285-1286.
- [27] W. E. van Zyl, R. J. Staples, J. P. Fackler Jr., *Inorg. Chem. Comm.*, **1998**, 1, 51-54.

- [28] O. Cozar, R. Micu-Semeniuc, L. David, I. Haiduc, *Modern Physics Letters B*, **2002**, *16*, 401-407.
- [29] W. E. van Zyl, J. P. Fackler Jr., Phosphorus, *Sulfur and Silicon*, **2000**, *167*, 117-132.
- [30] M. Karakus, P. Lönnecke, D. Yakhvarov, E. Hey-Hawkins, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, *630*, 1444-1450.
- [31] I. P. Gray, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2004**, 2477-2486.
- [32] I. P. Gray, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, *630*, 1851-1857.
- [33] I. P. Gray, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *New J. Chem.*, **2004**, *28*, 1383-1389.
- [34] M. Karakus, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Polyhedron*, **2004**, *23*, 2281-2284.
- [35] C. M. Thomas, A. Neels, H. Stöckli-Evans, G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *633*, 85-90.
- [36] P. I. Gryaznov, O. E. Naumova, D. R. Alimova, D. B. Krivolapov, I. A. Litvinov, V. A. Al'fonsov, *Russ. J. Gen. Chem.*, **2005**, *75*, 1744-1749.
- [37] (a) R. G. Ramirez, R. A. Toscano, C. Silvestru, I. Haiduc, *Polyhedron*, **1996**, *15*, 3857-3867;
(b) J. S. Casas, A. Castiñeiras, M. C. Rodríguez-Argüelles, A. Sánchez, J. Sordo, A. Vázquez-López, E. M. Vázquez-López, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, *22*, 4056-4063.
- [38] J. S. Casas, A. Castiñeiras, M. C. Rodríguez-Argüelles, A. Sánchez, J. Sordo, A. V. López, S. Pinelli, P. Lunghi, P. Ciancianaini, A. Bonati, P. Dall'Aglio, R. Albertini, *J. Inorg. Biochem.*, **1999**, *76*, 277-284.
- [39] P. García y García, R. Cruz-Almanza, R.-A. Toscano, R. Cea-Olivares, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *598*, 160-166.
- [40] M. Fild, O. Kruger, I. Silaghi-Dumitrescu, C. Thone, A. Weinkauff, *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.*, **2007**, *182*, 2283-2310.

- [41] G. Canseco-Melchor, V. García-Montalvo, R. A. Toscano, R. Cea-Olivares, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, *627*, 2391-2396.
- [42] V. García-Montalvo, R. A. Toscano, A. Badillo-Delgado, R. Cea-Olivares, *Polyhedron*, **2001**, *20*, 203-208.
- [43] R. K. Chadha, J. E. Drake, N. T. McManus, B. A. Quinina, A. B. Sarkar, *Organometallics*, **1987**, *6*, 813-819.
- [44] M. Necas, J. Novosad, S. Husebye, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *623*, 124-130.
- [45] D. Dakternieks, R. Di Giacomo, R. W. Gable, B. F. Hoskins, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 6753-6761.
- [46] D. Dakternieks, R. Di Giacomo, R. W. Gable, B. F. Hoskins, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 6762-6768.
- [47] V. García-Montalvo, A. Marcelo-Polo, R. Montoya, R. A. Toscano, S. Hernández-Ortega, R. Cea-Olivares, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *623*, 74-80.
- [48] G. Canseco-Melchor, V. García-Montalvo, R. A. Toscano, R. Cea-Olivares, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *631*, 99-104.
- [49] J. E. Drake, L. N. Khasrou, A. G. Mislankar, R. Ratnani, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 3994-4004.
- [50] J. E. Drake, L. N. Khasrou, A. G. Mislankar, R. Ratnani, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 2831-2840.
- [51] J. E. Drake, L. N. Khasrou, A. G. Mislankar, R. Ratnani, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 6154-6162.
- [52] V. García-Montalvo, M. K. Zamora-Rosete, D. Gorostleta, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, S. Hernández-Ortega, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 2279-2285.
- [53] (a) R. J. Gillespie, *J. Chem. Educ.*, **1970**, *47*, 18-23. (b) R. J. Gillespie, *J. Chem. Educ.*, **1963**, *40*, 295-301.
- [54] M. Wieber, S. Lang, *Z. Anorg. All. Chem.*, **1994**, *620*, 1397.

- [55] J. E. Drake, L. N. Khasrou, A. G. Mislankar, R. Ratnani, *Can. J. Chem.*, **1994**, *72*, 1328-1337.
- [56] M. Wieber, S. Lang, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1397.
- [57] (a) S. Husebye, Phosphorus, *Sulfur and Silicon*, **1988**, *38*, 271; (b) A. M. Bond, D. Dakternieks, R. Di-Giacomo, A. F. Hollenkamp, *Organometallics*, **1991**, *10*, 3310-3319.
- [58] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, NY, USA, **1997**.
- [59] Los códigos CDS de 15 estructuras que contienen el catión $[\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2^{2+}$ son: AMOROT, BOMCUB, BQCLCU, CERZAB, CUAMOX01, EXENUQ, FODRAS, GADXUE, GOQRUZ, HURRAN, IFUDAO, KELXII, LAJDUV, LULRAL, QEXZEY, QURFOY, YIJXOE y ZODKAE, los cuales fueron encontrados en la versión 5.28 de CDS (hasta Mayo de 2007); los cationes de las siguientes estructuras no se localizan en algún elemento de simetría: EXENUQ, KELXII, y ZODKAE.
- [60] (a) G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer-Verlag, NY, USA, **1991**; (b) M. Alajarin, A. E. Aliev, A. D. Burrows, K. D. M. Harris, *Supramolecular assembly via Hydrogen Bonds I, Structure and bonding*, Springer-Verlag, Berlin, Germany, **2004**; (c) G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond: In Structural Chemistry and Biology, International Union of Crystallography Monographs on Crystallography*, vol. 9, Oxford University Press, Oxford, Great Britain, **2002**.
- [61] (a) F.H. Allen, C M. Bird, R. S. Rowland, P. R. Raithby, *Acta Crystallogr. B*, **1997**, *53*, 680-695; (b) F.H. Allen, C M. Bird, R. S. Rowland, P. R. Raithby, *Acta Crystallogr. B*, **1997**, *53*, 696-701.
- [62] P. J. Stephens, D. R. Jollie, A. Warshel, *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 2491-2513; (b) A. R. Klingen, G. M. Ullmann, *Biochemistry*, **2004**, *43*, 12383-12389; (c) A. T. Maynard, D. G. Covell, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1047-1058; (d) S. Karlin, Z.-Y. Zhu, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1997**, *94*, 14231-14236; (e) T. Simonson, N. Climent, *Proteins*, **2002**, *49*, 37-48; (f) T. Dudev, C. Lim, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 6759-6766; (g) L. C. Myers, G. L. Verdine, G. Wagner, *Biochemistry*, **1993**, *32*, 14089-14094.

- [63] (a) M.M. Morlok, A. Docrat, K. E. Janak, J. M. Tanski, G. Parkin, *Dalton Trans*, **2004**, 3448-3452; (b) M.M. Morlok, K. E. Janak, G. Zhu, D. A. Quarless, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 14039-14050; (c) W. P. Chung, J. C. Dewan, M. A. Walters, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 525-530; (d) V. Jancik, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 5556-5558; (e) L. W. Pineda, V. Jancik, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem.*, **2004**, *116*, 5650-5652; (f) L. W. Pineda, V. Jancik, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 5534-5536.
- [64] <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/ccp14/ftp-mirror/platon-spek/pub/special/check.def>;
<http://journals.iucr.org/services/cif/checking/PLAT420.html>
- [65] (a) G. A. Jeffrey, *Crist. Rev.*, **2003**, *9*, 135-176; (b) G. A. Jeffrey, *Hydrogen-bonding in carbohydrates and hydrate inclusion compounds, Advances in enzymology and Related Areas of Molecular Biology*, vol. 65, John Wiley and Sons, Inc. N. Y. USA, **1992**; (c) R. Preissner, V. Engen, W. Saenger, *Eur. Biochem. Soc.*, **1991**, *288*, 192-196; (d) J. Sponer. P. Hobza, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 709-714; (e) T. Steiner, W. Saenger, *Acta Crystallogr. B*, **1992**, *48*, 819-827.
- [66] R. C. Poller, *The Chemistry of Organotin Compounds*, Logos Press, London, **1970**.
- [67] J. E. Drake, J. Yang, *Can. J. Chem.*, **2000**, *78*, 1214-1221.
- [68] J. D. Kennedy, W. McFarlane, G. S. Pyne, P. L. Clarke, J. L. Wardell, *J. Chem. Soc. Perkin II*, **1975**, 1234-1239.
- [69] J. Otera, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, *221*, 57-61.
- [70] P. Álvarez-Boo, J. S. Casas, M. D. Couce, R. Farto, V. Fernández-Moreira, E. Freijanes, J. Sordo, E. Vázquez-López, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, *691*, 45-52.
- [71] (a) 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*, 215-220; (b) M. Dräger, U. Kolb, M. Beuter, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 4522-4530; (c) O. K. Jung, J. H. Jeong, Y. S. Sohn, *Organometallics*, **1991**, *10*, 2217-2221; (d) . J. Barroso-

- Flores, R. Cea-Olivares, R. A. Toscano, J. A. Cogorgan, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 2096-2102.
- [72] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, 69, 542; L. Pauling, *The nature of the chemical bond*, 3rd ed. Cornell University Press, Ithaca, York, **1960**, p. 260.
- [73] (a) M. A. Romero, J. M. Salas, M. Quiros, M. P. Sánchez, J. Romero, D. Martín, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 5477-5481; (b) A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, Rij. Van, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1984**, 1349-1356.
- [74] A. Z. Al-Rubaie, H. A. Y. Alshirayda, P. Granger, S. Chapelle, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 287, 321-327.
- [75] J. H. Bailey, J. E. Drake, L. N. Khasrou, J. Yang, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 124-133.
- [76] BRUKER, AXS, in *SAINTE Software Reference Manual v. 6.23 C*, Madison, WI, **2002**.
- [77] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 467-473.
- [78] G. M. Sheldrick, in *SHELXL-97. Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.

9. APÉNDICE

Tabla I. Datos cristalográficos del compuesto **1**.

	1
Fórmula	C ₂₃ H ₃₂ FeNOPS ₂
Peso molecular	489.44
Tamaño de cristal (mm)	0.29x0.10x0.09
Longitud de onda (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 2 ₁ /c
a (Å)	12.646(3)
b (Å)	7.737(2)
c (Å)	25.719(4)
α (°)	90
β (°)	101.70(3)
γ (°)	90
V(Å ³)	2464(1)
Z	4
D _{calc} (mg m ⁻³)	1.319
Coef. Absorción (mm ⁻¹)	0.860
F(000)	1032
Temperatura (K)	294(2)
Intervalo θ (°)	1.62 a 25.03
Intervalo de hkl	-15 ≤ h ≤ 15 -9 ≤ k ≤ 9 -30 ≤ l ≤ 30
Reflecciones colectadas	19224
Reflecciones indep. (R _{int})	4333(0.0522)
No. datos/ret./param.	4333 / 74 / 320
GOF	0.872
Índices finales R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0394 wR ₂ = 0.0779
Índices finales (todos los datos)	R ₁ = 0.0593 wR ₂ = 0.0827
Máximo/mínimo (e Å ⁻³)	0.500 y -0.251
Desorden residual (%)	0

Transformaciones de simetría para generar átomos equivalentes para **1**: #1 x,y,z+1

Tabla II. Datos cristalográficos de los compuestos **8 - 11**.

	8	9	10	11
Fórmula	C ₂₀ H ₂₈ FeNO ₂ PS ₂	C ₂₁ H ₃₀ FeNO ₂ PS ₂	C ₂₄ H ₂₂ FeNO ₃ PS ₂	C ₄₀ H ₄₄ Fe ₂ O ₂ P ₂ S ₄
Peso molecular	465.37	497.40	529.41	858.63
Tamaño de cristal (mm)	0.41x0.30x0.11	0.49x0.28x0.28	0.25x0.21x0.08	0.422x0.126x0.108
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	P 2 ₁ /c	Pī	P 2 ₁ /c	Pī
a (Å)	20.028(1)	9.426(2)	21.754(4)	12.9955(1)
b (Å)	9.480(1)	11.747(3)	9.316(2)	13.105(1)
c (Å)	11.839(1)	21.338(4)	12.445(3)	13.759(1)
α (°)	90	74.19(3)	90	76.026(2)
β (°)	91.970(1)	82.79(3)	104.78(3)	84.402(2)
γ (°)	90	89.05(3)	90	63.623(2)
V(Å ³)	2246.4(3)	2255.0(9)	2439(1)	2030.7(3)
Z	4	4	4	2
D _{calc} (mg m ⁻³)	1.376	1.412	1.442	1.404
Coef. Absorción (mm ⁻¹)	0.943	0.942	0.882	1.032
F(000)	976	1008	1104	892
Temperatura (K)	298(2)	173(2)	173(2)	298(2)
Intervalo θ (°)	2.03 a 25.36	1.80 a 25.06	2.39 a 25.35	1.53 a 25.46
Intervalo de hkl	-24 ≤ h ≤ 24	-11 ≤ h ≤ 11	-25 ≤ h ≤ 26	-15 ≤ h ≤ 15
	-11 ≤ k ≤ 11	-13 ≤ k ≤ 13	-14 ≤ k ≤ 5	-15 ≤ k ≤ 15
	-14 ≤ l ≤ 14	-25 ≤ l ≤ 15	-25 ≤ l ≤ 25	-16 ≤ l ≤ 16
Reflecciones colectadas	18393	24457	9804	22501
Reflecciones indep. (R _{int})	4110(0.0396)	7940(0.0346)	4320(0.0396)	7458(0.0379)
No. datos/ret./param.	4110/41/281	7940 / 34 / 543	4320 / 7 / 307	7458 / 77 / 485
GOF	1.035	1.034	1.019	0.999
Índices finales R [I>2σ(I)]	R ₁ = 0.0407	R ₁ = 0.0348	R ₁ = 0.0420	R ₁ = 0.0487
	wR ₂ = 0.0979	wR ₂ = 0.0826	wR ₂ = 0.0917	wR ₂ = 0.1153
Índices finales (todos los datos)	R ₁ = 0.0490	R ₁ = 0.0415	R ₁ = 0.0559	R ₁ = 0.0733
	wR ₂ = 0.1025	wR ₂ = 0.0863	wR ₂ = 0.0984	wR ₂ = 0.1276
Máximo/mínimo (e Å ⁻³)	0.420 y -0.185	0.525 y -0.201	0.406 y -0.254	0.592 y -0.258

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes para **8**: #1 -x+1, -y+1, -z #2 -x+1,y-1/2, -z+1/2 #3 x, -y+3/2, z-1/2 #4 x, y-1,z; para **9**: #1 x-1,y-1,z #2 -x+1,-y+1,-z #3 -x,-y,-z #4 -x+1,-y,-z #5 x-1,y,z; para **10**: #1 x,-y+3/2,z-1/2 #2 -x,y-1/2,-z+3/2 #3 -x,-y+1,-z+1 #4 x,y-1,z.

Tabla III. Datos cristalográficos para complejos de estaño **12**, **14**, **19**.

	12	14	19
Fórmula	C ₂₄ H ₅₀ Fe ₂ O ₂ P ₂ S ₄ Sn	C ₄₆ H ₄₂ Fe ₂ O ₂ P ₂ S ₄ Sn	C ₃₅ H ₃₁ FeOPS ₂ Sn
Peso molecular	1007.39	1047.37	737.23
Tamaño de cristal (mm)	0.316x0.102x0.102	0.308x0.096x0.066	0.274x0.268x0.094
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Triclinico
Grupo espacial	C 2/c	P 2/n	Pī
a (Å)	39.625(2)	12.076(1)	8.936(1)
b (Å)	6.0837(3)	6.68546(4)	9.490(1)
c (Å)	19.536(1)	27.782(2)	20.830(1)
α (°)	90	90	82.175(1)
β (°)	111.548(1)	98.291(1)	79.550(1)
γ (°)	90	90	66.720(1)
V(Å ³)	4380.3(4)	2219.1(2)	1591.6(3)
Z	4	2	2
D _{calc} (mg m ⁻³)	1.528	1.567	1.538
Coef. Absorción (mm ⁻¹)	1.517	1.501	1.449
F(000)	2056	1060	744
Temperatura (K)	294(2)	298(2)	298(2)
Intervalo θ (°)	2.10 a 25.36	1.48 a 25.36	1.99 a 25.38
Intervalo de hkl	-47 ≤ h ≤ 47 -7 ≤ k ≤ 7 -23 ≤ l ≤ 23	-14 ≤ h ≤ 14 -8 ≤ k ≤ 8 -33 ≤ l ≤ 33	-10 ≤ h ≤ 10 -11 ≤ k ≤ 11 -25 ≤ l ≤ 25
Reflecciones colectadas	17672	17893	17629
Reflecciones indep. (R _{int})	4014(0.0521)	4061(0.0428)	5844(0.0340)
Transmisión máx. y mín.	0.8729 y 0.6511	0.9130 y 0.7320	0.8744 y 0.6470
No. datos/ret./param.	4014 / 206 / 287	4061 / 749 / 441	5844 / 180 / 416
GOF	0.863	1.039	0.903
Índices finales R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0312 wR ₂ = 0.0552	R ₁ = 0.0450 wR ₂ = 0.0971	R ₁ = 0.0267 wR ₂ = 0.0521
Índices finales (todos los datos)	R ₁ = 0.0425 wR ₂ = 0.0578	R ₁ = 0.0622 wR ₂ = 0.1052	R ₁ = 0.0338 wR ₂ = 0.0535
Máximo/mínimo (e Å ⁻³)	0.625 y -0.350	0.758 y -0.427	0.561 y -0.244
Desorden residual (%)	0	41	11

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes para **12**: #1 -x,y,-z+1/2; para **14**: #1-x+3/2,y,-z+1/2.

Tabla IV. Datos cristalográficos para complejos de telurio **21**, **26**, **29**.

	21	26	29
Fórmula	C ₃₈ H ₄₀ Fe ₂ O ₂ P ₂ S ₄ Te	C ₄₂ H ₄₀ Fe ₂ O ₂ P ₂ S ₄ Te	C ₅₄ H ₄₈ Fe ₂ O ₂ P ₂ S ₄ Te
Peso molecular	958.18	1006.22	1158.40
Tamaño de cristal (mm)	0.226x0.144x0.036	0.290x0.120x0.100	0.216x0.072x0.038
Longitud de onda (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P $\bar{1}$	C2	C2
a (Å)	10.208(1)	33.309(8)	27.661(4)
b (Å)	12.950(1)	10.321(3)	13.257(2)
c (Å)	16.004(1)	6.160(2)	6.629(1)
α (°)	92.001(1)	90	90
β (°)	101.921(1)	90.82(4)	96.200(3)
γ (°)	106.514(1)	90	90
V(Å ³)	1974.7(3)	2117.5(11)	2416.6(6)
Z	2	2	2
D _{calc} (mg m ⁻³)	1.611	1.578	1.592
Coef. Absorción (mm ⁻¹)	1.784	1.668	1.473
F(000)	964	1012	1172
Temperatura (K)	294(2)	173(2)	173(2)
Intervalo θ (°)	1.31 a 25.38	2.07 a 25.42	1.71 a 25.40
Intervalo de hkl	-12 \leq h \leq 12 -15 \leq k \leq 15 -19 \leq l \leq 19	-40 \leq h \leq 40 -12 \leq k \leq 12 -7 \leq l \leq 7	-33 \leq h \leq 32 -15 \leq k \leq 15 -7 \leq l \leq 7
Reflecciones colectadas	22477	4655	8264
Reflecciones independientes (R _{int})	7240(0.0446)	4655(0.0000)	4371(0.0508)
Transmisión máx. y mín.	0.93944 y 0.70306	0.8563 y 0.6451	0.9467 y 0.8505
Datos/ret./param.	7240 / 585 / 626	4655 / 1 / 243	4371 / 546 / 431
GOF	1.012	1.018	1.047
Índices finales R [I \geq 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0404 wR ₂ = 0.0855	R ₁ = 0.0304 wR ₂ = 0.0677	R ₁ = 0.0533 wR ₂ = 0.0998
Índices finales (todos los datos)	R ₁ = 0.0570 wR ₂ = 0.0922	R ₁ = 0.0313 wR ₂ = 0.0682	R ₁ = 0.0641 wR ₂ = 0.1040
Máximo/mínimo (e Å ⁻³)	0.632 y -0.319	0.798 y 0.305	1.327 y -0.735
Desorden residual (%)	29	0	32

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes para **21**: #1 -x+4,y,-z+2, para **29**: #1 -x+1,y,-z+1.



2D hydrogen bond networks in the crystals of $[(\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})_2][(\text{RO})(\text{Fc})\text{P}(\text{S})_2]_2$ ($\text{R} = 3\text{-(BzO)-Bz}$, $4\text{-(}n\text{-Bu)-Bz}$, $\text{Bz} = \text{benzyl}$)

María del C. Hernández-Galindo, Vojtech Jancik, Mónica M. Moya-Cabrera,
Rubén A. Toscano, Raymundo Cea-Olivares *

Instituto de Química, Universidad Nacional de México, Circuito Exterior s/n, Del. Coyoacán, 04510, México, D.F., México

Received 27 June 2007; received in revised form 9 August 2007; accepted 9 August 2007
Available online 16 August 2007

Dedicated to Prof. Ionel Haiduc on the occasion of his 70th birthday.

Abstract

Herein we report on the preparation of hydrated ammonium salts of the dithiophosphonic acids $(\text{RO})(\text{Fc})\text{P}(\text{S})(\text{SH})$ ($\text{R} =$ derivative of benzyl) featuring $[(\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ cations formed by $\text{N-H} \cdots \text{O}$ hydrogen bonds. Interaction of these cations with the PS_2^- units gives rise to unprecedented 2D networks, formed solely by hydrogen bonds. These unique networks containing two- and three centered hydrogen bonds are valuable examples of the acceptor properties of sulfur atoms.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: 2D network; Ammonium ion; Water; Hydrogen bond; Phosphorus

1. Introduction

The concept of *Nebenvaleanz* published in 1902 by Werner [1], and the term “Hydrogen bridge atoms” used by Atsbury in 1933 [2] were one of the first stones in the description of the phenomenon defined later as a Hydrogen Bridge or a Hydrogen Bond. Nonetheless, it was Pauling who first introduced in 1939 the concept of hydrogen bond as an important principle in structural chemistry in *The Nature of Chemical bond* [3]. Currently, its importance has been well documented by the over 355,000 references in the chemical abstracts and by numerous monographs [4]. Moreover, many papers describing unusual 1D, 2D or 3D water chains, sheets or clusters, respectively, formed by hydrogen bonds have been reported [5]. Although, there

are not many reports on the acceptor properties of sulfur atoms, the hydrogen bonds dealing with sulfur as the acceptor atom have proven to be determinant in the tuning of the reactivity of the $\text{Zn} \cdots \text{cystein thiolate}$ moiety and the Fe-S clusters in proteins [6,7].

In our group, there is a long history in the chemistry of phosphorus-chalcogen moieties containing ligands as $\text{HN}(\text{PR}_2\text{E})_2$ or $\text{HN}(\text{PR}_2\text{E})(\text{PR}'_2\text{E})$ ($\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ and their combination, $\text{R}, \text{R}' =$ alkyl, aryl, alkoxy), $(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})(\text{SH})$ ($\text{R} =$ alkyl, aryl) and their main-group elements derivatives [8]. Recently, we have focused our research on investigating the influence of the R group in tellurium complexes of the $[(\text{RO})(\text{Fc})\text{P}(\text{S})_2]^-$ ($\text{R} =$ benzyl derivative) anion on the resulting geometry. We decided to use the method of Fackler for the preparation of ferrocene bearing ligands [9], although several other preparations have been published [10], as the resulting ammonium salts were reported to be stable. During the isolation of the ammonium salts $[(\text{NH}_4)_2][(\text{RO})(\text{Fc})\text{P}(\text{S})_2]_2$ ($\text{R} = 3\text{-(BzO)-Bz}$ (**1a**), $4\text{-(}n\text{-Bu)-Bz}$ (**2a**), $\text{Bz} = \text{benzyl}$) we observed inclusion of water into the

* Corresponding author. Tel.: +52 55 56 22 45 05; fax: +52 55 56 16 22 17.

E-mail address: cea@servidor.unam.mx (R. Cea-Olivares).

samples and the formation of hydrated salts $[(\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})_2][(\text{RO})(\text{Fc})\text{P}(\text{S})_2]_2$ ($\text{R} = 3\text{-(BzO)-Bz}$ (**1**), 4-(n-Bu)-Bz (**2**), $\text{Bz} = \text{benzyl}$). Compounds **1** and **2** contain unusual examples of 2D networks formed solely by hydrogen bonds and involving the rare $[(\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ cation.

2. Experimental

2.1. Materials

Gaseous ammonia was purchased from Praxair and dried by passing through a column filled with sodium wire. All solvents were dried prior to use.

2.2. Physical measurements

Infrared spectra were recorded as CsI powders in the range $4000\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ on a Bruker Tensor 27 Fourier-transform spectrometer using the method of diffused reflectance; ^1H , ^{13}C and ^{31}P NMR spectra were recorded using a JEOL ECLIPSE 300 NMR spectrometer. Mass spectra (ESI-ITMS) were recorded using a Bruker Daltonics Esquire 6000 spectrometer. Elemental analyses (C, H, N) were carried out by Galbraith Laboratories Inc. (Knoxville, TN).

2.3. Preparation of compounds

The preparation of the anhydrous salts **1a** and **2a** were performed in a dry and oxygen-free atmosphere (N_2 or Ar) by using Schlenk-line and glove-box techniques. Ferrrocenyl Lawesson's Reagent [**11**] (FcLR) was prepared using the literature procedures.

2.3.1. Synthesis of $[(\text{NH}_4)[(3\text{-(BzO)-BzO})(\text{Fc})\text{P}(\text{S})_2]$ (**1a**)

A mixture of FcLR (1.00 g, 1.78 mmol) and 3-benzyl-oxybenzyl alcohol (0.76 g, 3.56 mmol) in benzene (40 mL) was refluxed for 3 h. The resulting brown-orange solution was placed in an ice bath, and the mixture stirred for 30 min. Anhydrous gaseous NH_3 was slowly bubbled through the solution at 0°C for 1 h. The color of the solution changed from orange to dark brown and a small amount of insoluble material precipitated out. The reaction mixture was filtrated and all volatiles were removed under vacuum. The crude product was recrystallized from a $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane}$ mixture to yield **1a** as a pale yellow powder. Yield: 1.42 g (78%); m.p. $116\text{--}118^\circ\text{C}$; Elemental analysis (%) calcd. for $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{FeNO}_2\text{PS}_2$ (511.42): C 56.37, H 5.12, N 2.74; found: C 56.62, H 5.20, N 2.81%; IR (CsI): $\tilde{\nu}$ 2905 (vs br, $\nu\text{NH} + \nu\text{CH}$), 1598 (s, δNH_4^+), 1444 (s, $\nu\text{P-C}$), 1272 (s, $\nu\text{P-O-C}$), 1046 (m, $\nu\text{P-O-C}$), 824 (m, δCH_2), 672 (vs, $\nu_{\text{asym}}\text{P-S}$), 584 cm^{-1} (s, $\nu_{\text{sym}}\text{P-S}$). ^1H NMR ($(\text{CDCl}_3/\text{DMSO-}d_6)$, 20°C , TMS): $\delta = 4.26$ (s, 5H, H of Cp), 4.32 (bs, 2H, H of Cp), 4.60 (bs, 2H, H of Cp), 4.90 (d, $^3J(\text{H,P}) = 8.3\text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 5.01 (s, 2H, $\text{Ar-CH}_2\text{-O-Ar}$), 6.76 (br s, 4H, NH_4^+), 6.86–7.43 ppm (m, 9H, H of Ar); ^{13}C NMR ($(\text{CDCl}_3/\text{DMSO-}d_6)$, 20°C ,

TMS): $\delta = 66.4$ ($\text{CH}_2\text{-O}$), 70.1 ($\text{Ar-CH}_2\text{-O-Ar}$), 70.5 (C of Cp unsubst.), 70.8, 70.9 (C of Cp subst.), 71.6 (d, $^1J(\text{C,P}) = 16\text{ Hz}$, C of Cp subst.), 114.5, 114.8, 120.7, 127.8, 128.1, 128.7, 129.9, 136.9, 139.5, 158.9 ppm (C of Ar); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ($(\text{CDCl}_3/\text{DMSO-}d_6)$, 20°C , 85% H_3PO_4): $\delta = 107.4$ ppm. Mass Spec (ESI-ITMS): m/z 493 $[\text{M-NH}_4]^-$.

2.3.2. Synthesis of $[(\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})_2][3\text{-(BzO)-BzO}(\text{Fc})\text{P}(\text{S})_2]_2$ (**1**)

1a (1.00 g, 1.96 mmol) was dissolved in wet THF (30 mL) and stirred for 10 min. All the volatiles were removed under vacuum to give **1** as a brown-orange microcrystalline material in a quantitative yield (1.04 g, 100%); m.p. $154\text{--}155^\circ\text{C}$. Elemental analysis (%) calcd. for $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{FeNO}_3\text{PS}_2$ (529.43): C 54.45, H 5.33, N 2.65; found: C 54.12, H 5.42, N 2.55%; IR (CsI): $\tilde{\nu}$ 3393 (m br, $\nu \text{H}_2\text{O}$), 3261 (s br, $\nu\text{H}_2\text{O}$), 2941 (vs br, $\nu\text{NH} + \nu\text{CH}$), 1598 (s, δNH_4^+), 1444 (s, $\nu\text{P-C}$), 1175 (s, $\nu\text{P-O-C}$), 1013 (vs, $\nu\text{P-O-C}$), 823 (vs, δCH_2), 651 (s, $\nu_{\text{asym}}\text{P-S}$), 586 cm^{-1} (s, $\nu_{\text{sym}}\text{P-S}$). ^1H NMR ($(\text{CDCl}_3/\text{DMSO-}d_6)$, 20°C , TMS): $\delta = 1.32$ (br s, 4 + 2H, NH_4^+ and H_2O), 4.20 (bs, 5 + 2H, H of Cp unsubst. + subst.), 4.61 (bs, 2H, H of Cp subst.), 4.87 (d, 2H, $^3J(\text{H,P}) = 8.5\text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-O}$), 4.96 (s, 2H, $\text{Ar-CH}_2\text{-O-Ar}$), 6.75–7.37 ppm (m, 9H, H of Ar); ^{13}C NMR ($(\text{CDCl}_3/\text{DMSO-}d_6)$, 20°C , TMS): $\delta = 65.8$ (s, $\text{CH}_2\text{-O}$), 70.0 (s, $\text{Ar-CH}_2\text{-O-Ar}$), 70.4 (C of Cp unsubst.), 70.4, 70.4 (C of Cp subst.), 71.7 (d, $^1J(\text{C,P}) = 14\text{ Hz}$, C of Cp subst.), 114.2, 114.2, 120.5, 127.7, 127.9, 128.6, 129.4, 137.1, 140.1, 158.8 ppm (H of Ar); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR ($(\text{CDCl}_3/\text{DMSO-}d_6)$, 20°C , H_3PO_4): $\delta = 108.4$ ppm.

2.3.3. Synthesis of $[\text{NH}_4][4\text{-(n-Bu)-BzO}(\text{Fc})\text{P}(\text{S})_2]$ (**2a**)

A mixture of FcLR (0.85 g, 1.52 mmol) and 4-*n*-butylbenzyl alcohol (0.50 g, 3.04 mmol) in benzene (40 mL) was refluxed for 3 h. The resulting brown-orange solution was placed in an ice bath, and stirred for 30 min. Anhydrous gaseous NH_3 was slowly bubbled through the solution at 0°C for 1 h. The color of the solution changed from brown-orange to dark green and a small amount of insoluble material precipitated out. The reaction mixture was filtrated and all volatiles were removed under vacuum. The crude product was recrystallized from $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane}$ mixture to yield **2a** as a pale green yellow powder. Yield: 0.79 g (56%); m.p. $114\text{--}116^\circ\text{C}$. Elemental analysis (%) calcd. for $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{FeNOPS}_2$ (461.40): C 54.67, H 6.12, N 3.04; found: C 54.32, H 6.05, N 3.10%; IR (CsI): $\tilde{\nu}$ 2955 (vs br, $\nu\text{NH} + \nu\text{CH}$), 1514 (m, δNH_4^+), 1406 (s, $\nu\text{P-C}$), 1171 (m, $\nu\text{P-O-C}$), 986 (s, $\nu\text{P-O-C}$), 822 (s, δCH_2), 675 (s, $\nu_{\text{asym}}\text{P-S}$), 579 cm^{-1} (s, $\nu_{\text{sym}}\text{P-S}$). ^1H NMR (CDCl_3 , 20°C , TMS): $\delta = 0.91$ (t, 3H, $^3J(\text{H,H}) = 7.6\text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.33 (sext, 2H, $^3J(\text{H,H}) = 7.6\text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 1.57 (q, 2H, $^3J(\text{H,H}) = 7.6\text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 2.57 (t, 2H, $^3J(\text{H,H}) = 7.6\text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Ar}$), 4.26 (s, 5H, H of Cp unsubst.), 4.30 (bs, 2H, H of Cp subst.), 4.58 (bs, 2H, H of Cp subst.), 4.93 (d, 2H, $^3J(\text{H,P}) = 8.6\text{ Hz}$, $\text{CH}_2\text{-O}$),

6.81 (bs, 4H, NH_4^+), 7.13–7.28 ppm (4H, H of Ar); ^{13}C (CDCl_3 , 20 °C, TMS): δ = 14.1 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 22.5 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 33.7 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 35.5 ($\text{CH}_2\text{-Ar}$), 66.3 ($\text{CH}_2\text{-O}$), 70.5 (C of Cp unsubst.), 70.7, 70.8 (C of Cp subst.), 71.5 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 15$ Hz, C of Cp subst.), 128.3, 128.8, 135.0, 142.9 ppm (C of Ar); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 20 °C, H_3PO_4): δ = 106.5 ppm. Mass Spec (ESI-ITMS): m/z 443 $[\text{M-NH}_4]^+$.

2.3.4. Synthesis of $[(\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})_2][4-(n\text{-Bu})\text{-BzO}(\text{Fc})\text{P}(\text{S})_2]_2$ (**2**)

2a (1.00 g, 2.17 mmol) was dissolved in wet THF (30 mL) and stirred for 10 min. All the volatiles were removed under vacuum to give **1** as a brown-orange microcrystalline material in a quantitative yield (1.04 g, 100%); m.p. 74–76 °C. Elemental analysis (%) calcd. for $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{FeNO}_2\text{PS}_2$ (479.40): C 52.61, H 6.31, N 2.92; found: C 51.45, H 6.12, N 2.83%; IR (CsI): $\tilde{\nu}$ 3385 (vs br, $\nu\text{H}_2\text{O}$), 2957 (vs br, $\nu\text{NH} + \nu\text{CH}$), 1514 (m, δNH_4^+), 1416 (s, $\nu\text{P-C}$), 1177 (m, $\nu\text{P-O-C}$), 1009 (m, $\nu\text{P-O-C}$), 821 (m, δCH_2), 652 (s, $\nu_{\text{asym}}\text{P-S}$), 484 cm^{-1} (m, $\nu_{\text{sym}}\text{P-S}$). ^1H NMR (CDCl_3 , 20 °C, TMS): δ = 0.81 (t, 3H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.4$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.23 (sext., 2H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.4$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.46 (q, 2H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.4$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 2.40 (s, 4 + 2H, NH_4^+ and H_2O), 2.49 (t, 2H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.4$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Ar}$), 4.17 (dd, 2H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 3.9$ Hz, $^3J(\text{H},\text{H}) = 4.1$ Hz, H of Cp subst.), 4.20 (s, 5H, H of Cp unsubst.), 4.58 (s, 2H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 3.9$ Hz, $^3J(\text{H},\text{H}) = 4.1$ Hz, H of Cp subst.), 4.84 (d, 2H, $^3J(\text{H},\text{P}) = 8.3$ Hz, $\text{CH}_2\text{-O}$), 7.00–7.20 ppm (m, 4H, H of Ar); ^{13}C (CDCl_3 , 20 °C, TMS): δ = 14.0 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 22.5 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 33.7 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 35.5 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Ar}$), 66.4 (s, $\text{CH}_2\text{-O}$), 70.5 (C of Cp unsubst.), 70.5, 70.8 (C of Cp subst.), 71.6 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 14$ Hz, C of Cp subst.), 128.3, 128.7, 135.0, 142.8 ppm (C of Ar); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 20 °C, TMS): δ = 106.8 ppm.

2.4. X-ray data collection and structure solution and refinement

Orange block-shaped single crystals of compounds **1** and **2** were obtained by slow evaporation of their saturated solutions in wet THF. A suitable crystal of each compound was covered with paraffin oil, mounted on a nylon loop, and placed immediately to the cold nitrogen stream (173 K). Diffraction data for **1** and **2** were collected on a Bruker three-circle diffractometer equipped with an APEX CCD area-detector using graphite monochromated $\text{Mo K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073$ Å). Structures were solved by direct methods (SHELXS-97) [12] and refined by full-matrix least-squares methods on F^2 with SHELXL-97 [13]. The non-hydrogen atoms were refined anisotropically; hydrogen atoms were included at geometrically idealized positions and refined with the riding model except those attached to nitrogen and oxygen, which were localized from the electron density map and refined with distance restraints with U_{ij} set to 1.5 times the U_{ij} of the parent atom. Crystal data

and refinement details for compounds **1** and **2** are presented in Table 1. Selected bond lengths and angles for **1** and **2** are given in Table 2.

Table 1
Crystallographic data for the structural analyses of compounds **1** and **2**

	1	2
Empirical formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{FeNO}_3\text{PS}_2$	$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{FeNO}_2\text{PS}_2$
Formula weight	529.41	479.40
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
Temperature, K	173(2)	173(2)
Wavelength, Å	0.71073	0.71073
a , Å	21.754(4)	9.426(2)
b , Å	9.316(2)	11.747(3)
c , Å	12.445(3)	21.338(4)
α , °	90	74.19(3)
β , °	104.78(3)	82.79(3)
γ , °	90	89.05(3)
Volume, Å ³	2439(1)	2255(1)
Z	4	4
Density _{calc} , g cm ⁻³	1.442	1.412
Absorption coefficient, mm ⁻¹	0.882	0.942
$F(000)$	1104	1008
Crystal size, mm ³	0.25 × 0.21 × 0.08	0.49 × 0.28 × 0.28
θ Range for data collection, °	2.39–25.35	1.80–25.06
Index ranges	–25 ≤ h ≤ 26 –11 ≤ k ≤ 11 –14 ≤ l ≤ 5	–11 ≤ h ≤ 11 –13 ≤ k ≤ 13 –25 ≤ l ≤ 25
Reflections collected	9804	24457
Independent reflections (R_{int})	4320 (0.0396)	7940 (0.0346)
Data/restraints/parameters	4320/7/307	7940/34/543
Goodness-on-fit on F^2	1.019	1.034
R_1^a , wR_2^b ($I > 2\sigma(I)$)	0.0420, 0.0917	0.0348, 0.0826
R_1^a , wR_2^b (all data)	0.0559, 0.0984	0.0415, 0.0863
Largest difference in peak/hole, e Å ⁻³	0.406/–0.254	0.525/–0.201

$$^a R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$$

$$^b wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$$

Table 2
Selected bond lengths [Å] and angles [°] of **1** and **2**

Compound 1			
P(1)–S(1)	2.013(1)	S(1)–P(1)–O(2)	108.8(1)
P(1)–S(2)	1.968(1)	S(2)–P(1)–O(2)	111.9(1)
P(1)–O(2)	1.606(2)	S(1)–P(1)–C(15)	108.0(1)
P(1)–C(15)	1.782(2)	S(2)–P(1)–C(15)	113.6(1)
S(1)–P(1)–S(2)	114.5(1)	O(2)–P(1)–C(15)	98.9(1)
Compound 2			
Molecule 1			
P(1)–S(1)	2.012(1)	S(1)–P(1)–O(3)	108.7(1)
P(1)–S(2)	1.971(1)	S(2)–P(1)–O(3)	111.6(1)
P(1)–O(3)	1.607(2)	S(1)–P(1)–C(12)	108.5(1)
P(1)–C(12)	1.783(2)	S(2)–P(1)–C(12)	113.2(1)
S(1)–P(1)–S(2)	114.6(1)	O(3)–P(1)–C(12)	99.1(1)
Molecule 2			
P(2)–S(3)	2.012(1)	S(3)–P(2)–O(4)	108.6(1)
P(2)–S(4)	1.968(1)	S(4)–P(2)–O(4)	111.8(1)
P(2)–O(4)	1.608(2)	S(3)–P(2)–C(33)	108.1(1)
P(2)–C(33)	1.786(2)	S(4)–P(2)–C(33)	113.1(1)
S(3)–P(2)–S(4)	114.8(1)	O(4)–P(2)–C(33)	99.4(1)

6.81 (bs, 4H, NH_4^+), 7.13–7.28 ppm (4H, H of Ar); ^{13}C (CDCl_3 , 20 °C, TMS): δ = 14.1 ($\text{CH}_2\text{--CH}_3$), 22.5 ($\text{CH}_2\text{--CH}_3$), 33.7 ($\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$), 35.5 ($\text{CH}_2\text{--Ar}$), 66.3 ($\text{CH}_2\text{--O}$), 70.5 (C of Cp unsubst.), 70.7, 70.8 (C of Cp subst.), 71.5 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 15$ Hz, C of Cp subst.), 128.3, 128.8, 135.0, 142.9 ppm (C of Ar); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 20 °C, H_3PO_4): δ = 106.5 ppm. Mass Spec (ESI-ITMS): m/z 443 $[\text{M--NH}_4]^+$.

2.3.4. Synthesis of $[(\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})_2][4-(n\text{-Bu})\text{-BzO}(\text{Fc})\text{P}(\text{S})_2]_2$ (**2**)

2a (1.00 g, 2.17 mmol) was dissolved in wet THF (30 mL) and stirred for 10 min. All the volatiles were removed under vacuum to give **1** as a brown-orange microcrystalline material in a quantitative yield (1.04 g, 100%); m.p. 74–76 °C. Elemental analysis (%) calcd. for $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{FeNO}_2\text{PS}_2$ (479.40): C 52.61, H 6.31, N 2.92; found: C 51.45, H 6.12, N 2.83%; IR (CsI): $\tilde{\nu}$ 3385 (vs br, $\nu\text{H}_2\text{O}$), 2957 (vs br, $\nu\text{NH} + \nu\text{CH}$), 1514 (m, δNH_4^+), 1416 (s, $\nu\text{P--C}$), 1177 (m, $\nu\text{P--O--C}$), 1009 (m, $\nu\text{P--O--C}$), 821 (m, δCH_2), 652 (s, $\nu_{\text{asym}}\text{P--S}$), 484 cm^{-1} (m, $\nu_{\text{sym}}\text{P--S}$). ^1H NMR (CDCl_3 , 20 °C, TMS): δ = 0.81 (t, 3H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.4$ Hz, $\text{CH}_2\text{--CH}_3$), 1.23 (sext., 2H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.4$ Hz, $\text{CH}_2\text{--CH}_3$), 1.46 (q, 2H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.4$ Hz, $\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$), 2.40 (s, 4 + 2H, NH_4^+ and H_2O), 2.49 (t, 2H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.4$ Hz, $\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--Ar}$), 4.17 (dd, 2H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 3.9$ Hz, $^3J(\text{H},\text{H}) = 4.1$ Hz, H of Cp subst.), 4.20 (s, 5H, H of Cp unsubst.), 4.58 (s, 2H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 3.9$ Hz, $^3J(\text{H},\text{H}) = 4.1$ Hz, H of Cp subst.), 4.84 (d, 2H, $^3J(\text{H},\text{P}) = 8.3$ Hz, $\text{CH}_2\text{--O}$), 7.00–7.20 ppm (m, 4H, H of Ar); ^{13}C (CDCl_3 , 20 °C, TMS): δ = 14.0 ($\text{CH}_2\text{--CH}_3$), 22.5 ($\text{CH}_2\text{--CH}_3$), 33.7 ($\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$), 35.5 ($\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--Ar}$), 66.4 (s, $\text{CH}_2\text{--O}$), 70.5 (C of Cp unsubst.), 70.5, 70.8 (C of Cp subst.), 71.6 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 14$ Hz, C of Cp subst.), 128.3, 128.7, 135.0, 142.8 ppm (C of Ar); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 20 °C, TMS): δ = 106.8 ppm.

2.4. X-ray data collection and structure solution and refinement

Orange block-shaped single crystals of compounds **1** and **2** were obtained by slow evaporation of their saturated solutions in wet THF. A suitable crystal of each compound was covered with paraffin oil, mounted on a nylon loop, and placed immediately to the cold nitrogen stream (173 K). Diffraction data for **1** and **2** were collected on a Bruker three-circle diffractometer equipped with an APEX CCD area-detector using graphite monochromated $\text{Mo K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073$ Å). Structures were solved by direct methods (SHELXS-97) [12] and refined by full-matrix least-squares methods on F^2 with SHELXL-97 [13]. The non-hydrogen atoms were refined anisotropically; hydrogen atoms were included at geometrically idealized positions and refined with the riding model except those attached to nitrogen and oxygen, which were localized from the electron density map and refined with distance restraints with U_{ij} set to 1.5 times the U_{ij} of the parent atom. Crystal data

and refinement details for compounds **1** and **2** are presented in Table 1. Selected bond lengths and angles for **1** and **2** are given in Table 2.

Table 1
Crystallographic data for the structural analyses of compounds **1** and **2**

	1	2
Empirical formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{FeNO}_3\text{PS}_2$	$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{FeNO}_2\text{PS}_2$
Formula weight	529.41	479.40
Crystal system	Monoclinic	Triclinic
Space group	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
Temperature, K	173(2)	173(2)
Wavelength, Å	0.71073	0.71073
a , Å	21.754(4)	9.426(2)
b , Å	9.316(2)	11.747(3)
c , Å	12.445(3)	21.338(4)
α , °	90	74.19(3)
β , °	104.78(3)	82.79(3)
γ , °	90	89.05(3)
Volume, Å ³	2439(1)	2255(1)
Z	4	4
Density _{calc} , g cm ⁻³	1.442	1.412
Absorption coefficient, mm ⁻¹	0.882	0.942
$F(000)$	1104	1008
Crystal size, mm ³	0.25 × 0.21 × 0.08	0.49 × 0.28 × 0.28
θ Range for data collection, °	2.39–25.35	1.80–25.06
Index ranges	–25 ≤ h ≤ 26 –11 ≤ k ≤ 11 –14 ≤ l ≤ 5	–11 ≤ h ≤ 11 –13 ≤ k ≤ 13 –25 ≤ l ≤ 25
Reflections collected	9804	24457
Independent reflections (R_{int})	4320 (0.0396)	7940 (0.0346)
Data/restraints/parameters	4320/7/307	7940/34/543
Goodness-on-fit on F^2	1.019	1.034
R_1^a , wR_2^b ($I > 2\sigma(I)$)	0.0420, 0.0917	0.0348, 0.0826
R_1^a , wR_2^b (all data)	0.0559, 0.0984	0.0415, 0.0863
Largest difference in peak/hole, e Å ⁻³	0.406/–0.254	0.525/–0.201

$$^a R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$$

$$^b wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)]^{1/2}$$

Table 2
Selected bond lengths [Å] and angles [°] of **1** and **2**

Compound 1			
P(1)–S(1)	2.013(1)	S(1)–P(1)–O(2)	108.8(1)
P(1)–S(2)	1.968(1)	S(2)–P(1)–O(2)	111.9(1)
P(1)–O(2)	1.606(2)	S(1)–P(1)–C(15)	108.0(1)
P(1)–C(15)	1.782(2)	S(2)–P(1)–C(15)	113.6(1)
S(1)–P(1)–S(2)	114.5(1)	O(2)–P(1)–C(15)	98.9(1)
Compound 2			
Molecule 1			
P(1)–S(1)	2.012(1)	S(1)–P(1)–O(3)	108.7(1)
P(1)–S(2)	1.971(1)	S(2)–P(1)–O(3)	111.6(1)
P(1)–O(3)	1.607(2)	S(1)–P(1)–C(12)	108.5(1)
P(1)–C(12)	1.783(2)	S(2)–P(1)–C(12)	113.2(1)
S(1)–P(1)–S(2)	114.6(1)	O(3)–P(1)–C(12)	99.1(1)
Molecule 2			
P(2)–S(3)	2.012(1)	S(3)–P(2)–O(4)	108.6(1)
P(2)–S(4)	1.968(1)	S(4)–P(2)–O(4)	111.8(1)
P(2)–O(4)	1.608(2)	S(3)–P(2)–C(33)	108.1(1)
P(2)–C(33)	1.786(2)	S(4)–P(2)–C(33)	113.1(1)
S(3)–P(2)–S(4)	114.8(1)	O(4)–P(2)–C(33)	99.4(1)

found search in the CSD database gave to our surprise only 18 examples of such cation [14a]. Only in three cases, the cation is not localized on any symmetry element, as was also found in **2** [14b]. Moreover, these cyclic cations are in **1** and **2** bridged by the $[(RO)(Fc)P(S)_2]^-$ units into unprecedented 2D networks formed strictly by N–H···O, N–H···S or O–H···S two or three centered hydrogen bonds (Fig. 3) [15]. These 2D networks are localized in the (100) plane in the crystal of **1**, or in the (001) plane in case of **2**, respectively, while the organic residues and ferrocenyl moieties are in both cases filling the cell. This behavior can be compared to the hydrophobic and hydrophilic attractions present in cell membranes in biological systems.

There are numerous publications and reviews about hydrogen bonding in proteins, where the acceptor atom is either oxygen or nitrogen [4], but the publications corresponding to hydrogen bonding – where the acceptor atom is sulfur – are relatively scarce [6,7,16]. Therefore the definition regarding the distance between the hydrogen and sulfur atom which can be still considered as a part of the

A–H···S (A = O, N) hydrogen bond is not clear. The Jeffrey criterion for hydrogen bond used also by the International Union of Crystallography [17] defines the largest distance between the hydrogen and the acceptor atoms as $vdWR(H) + vdWR(A) - 0.12 \text{ \AA}$ ($vdWR$ = van der Waals Radii; which would be 2.60 Å for H···O, 2.63 Å for H···N and 2.88 Å for H···S, respectively, for these hydrogen – acceptor pairs), but longer distances are commonly accepted for asymmetric three centered hydrogen bonds occurring in proteins. The major components for such bonds have the O···H bond lengths from 1.6 to 2.9 Å (peak at 2.1 Å) with angles 90 to 175°, whereas the minor components have bond lengths from 2.05 to 3.0 Å (peak at 2.8 Å) with angles 90–175° [18]. Thus, taking into account the difference in vdW radii of oxygen (1.62 Å) and sulfur (1.80 Å) [19] – for a sulfur atom involved in an asymmetric three centered hydrogen bond – the distance to the hydrogen could be up to 3.18 Å. One can argue, that the basicity of the sulfur atom is lower than that of oxygen [20], but the fact, that the P–S bond lengths in **1** and **2** are very similar (2.013(1) and 1.969(1) for **1** and 2.012(1), 1.971(1), 2.012(1)

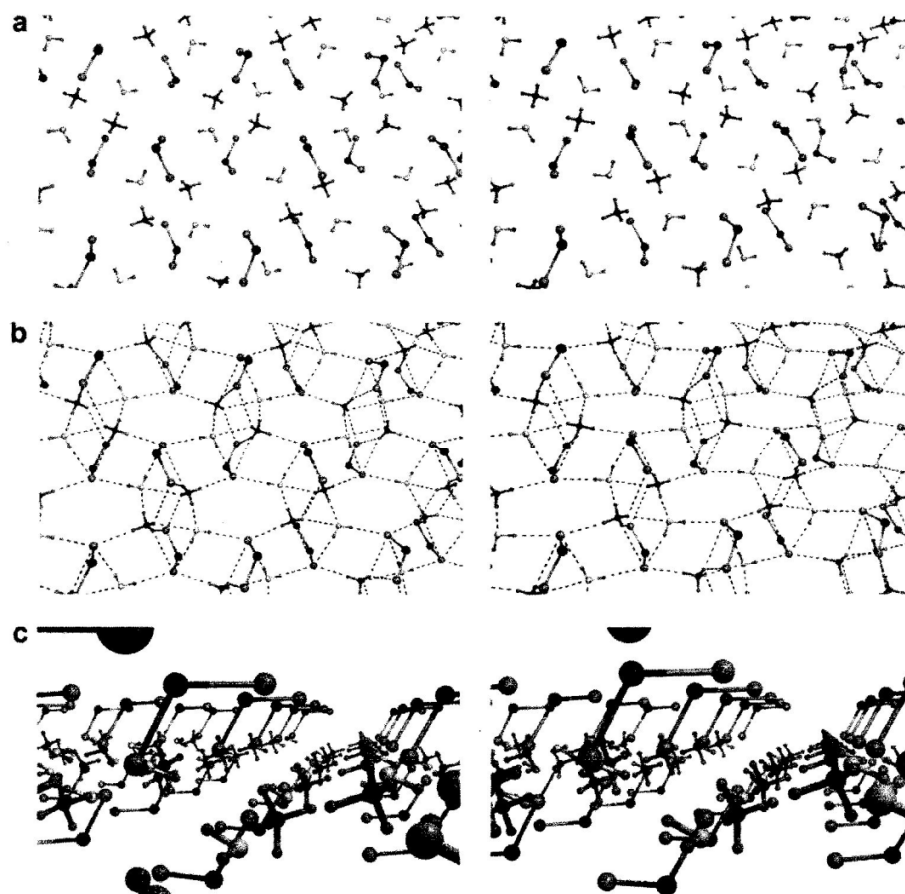


Fig. 3. First column: compound **1**, second column: compound **2**. View along the *a* cell axis in the crystal of **1**, along *c* axis in the crystal of **2**, respectively, without (a) and with (b) hydrogen bonds. View along the *b* cell axis in the crystal of **1**, along *a* axis in the crystal of **2**, respectively (c). All organic residues have been omitted for clarity.

Table 3
Bond lengths [Å] and angles [°] for the hydrogen bonds in **1** and **2**

D–H...A	<i>d</i> D–H	<i>d</i> H...A	<i>d</i> D...A	∠DHA
Compound 1				
N(1)–H(1)···S(1)#1	0.85(2)	3.00(3)	3.618(3)	131(3)
N(1)–H(1)···S(2)#1	0.85(2)	2.53(2)	3.325(3)	155(3)
N(1)–H(2)···S(2)#2	0.85(2)	2.94(3)	3.568(3)	132(3)
N(1)–H(2)···O(1)#3	0.85(2)	2.68(3)	3.089(4)	111(3)
N(1)–H(3)···O(1)	0.85(2)	1.97(2)	2.809(4)	170(3)
N(1)–H(4)···S(1)#3	0.86(2)	2.43(2)	3.279(3)	169(3)
O(1)–H(5)···S(1)#2	0.81(3)	2.49(3)	3.284(3)	170(4)
O(1)–H(6)···S(1)#4	0.83(3)	2.47(3)	3.297(2)	176(4)
Compound 2				
<i>Molecule 1</i>				
N(1)–H(1)···S(1)#1	0.88(1)	3.03(2)	3.659(3)	130(2)
N(1)–H(1)···S(2)#1	0.88(1)	2.49(2)	3.300(2)	153(2)
N(1)–H(2)···S(2)#2	0.88(1)	3.01(3)	3.572(3)	124(2)
N(1)–H(2)···O(1)#3	0.88(1)	2.49(3)	3.060(3)	123(2)
N(1)–H(3)···O(1)	0.89(1)	1.92(1)	2.809(3)	175(3)
N(1)–H(4)···S(3)#4	0.88(1)	2.42(1)	3.291(2)	170(3)
O(1)–H(5)···S(1)#2	0.87(2)	2.41(2)	3.277(2)	176(3)
O(1)–H(6)···S(3)	0.87(2)	2.48(2)	3.300(2)	172(3)
<i>Molecule 2</i>				
N(2)–H(7)···S(3)	0.89(1)	2.95(2)	3.610(3)	133(2)
N(2)–H(7)···S(4)	0.89(1)	2.51(2)	3.314(4)	151(2)
N(2)–H(8)···S(4)#2	0.88(1)	2.98(2)	3.559(3)	125(2)
N(2)–H(8)···O(2)#2	0.88(1)	2.54(3)	3.028(3)	115(2)
N(2)–H(9)···O(2)	0.89(1)	1.93(1)	2.815(3)	172(3)
N(2)–H(10)···S(1)#2	0.89(1)	2.43(1)	3.298(2)	165(3)
O(2)–H(11)···S(1)#5	0.88(2)	2.42(2)	3.297(2)	174(3)
O(2)–H(12)···S(3)#2	0.87(2)	2.44(2)	3.294(2)	166(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms for compound **1**: #1 $x, y-1, z$; #2 $-x, -y+1, -z+1$; #3 $-x, y-1/2, -z+3/2$; #4 $x, -y+3/2, z-1/2$; Symmetry transformations used to generate equivalent atoms for compound **2**: #1 $-x+1, -y+1, -z$; #2 $-x+1, -y, -z$; #3 $x-1, y, z$; #4 $x-1, y-1, z$; #5 $-x, -y, -z$.

and 1.968(1) in **2**) compared to the theoretical values for a single (2.09 Å) [21] and double (1.86 Å) [22] phosphorus sulfur bond – suggests the occurrence of delocalization of the negative charge between both sulfur atoms of the PS₂ unit, thus enhancing their basicity. Although the cell parameters and the anions for **1** and **2** are different, the connectivity of the atoms in the 2D network is in both compounds very similar (Fig. 3 and supporting information) and the parameters for the hydrogen bonds are nearly identical (Table 3). All the protons from the [(NH₄·H₂O)]⁺ pair are contributing to six different hydrogen bonds (two sets of six bonds for the two independent molecules in **2**), which can be further divided into 4 two centered and 2 three centered hydrogen bonds. Both sulfur atoms from the PS₂[−] unit and the oxygen atom from the water molecule act as acceptor atoms in these bonds. For clarity, only the acceptor atom type and not the symmetry code will be noted in the following lines. The two centered hydrogen bonds involve protons H(3) (acceptor O) and H(4) (acceptor S) from the ammonium cation, H(5) (acceptor S) and H(6) (acceptor S) from the water molecule (for **1** and molecule 1 of **2**), the protons H(9) (acceptor O) and H(10) (acceptor S) from the second ammonium cation and H(11) (acceptor S) and H(12) (acceptor S) from the second molecule of water in **2**. These hydrogen bonds have the values of the D–H...A angle of 165–176° and the H...A separation 1.92–1.97 Å (acceptor O) or 2.41–2.49 Å (acceptor S), respectively, and can be thus considered as strong [4a,18]. The three centered hydrogen bonds are asymmetric and involve the remaining N–H protons H(1) (acceptors S, S), H(2) (acceptors O – main component, S – minor component) for **1** and molecule 1 of **2**,

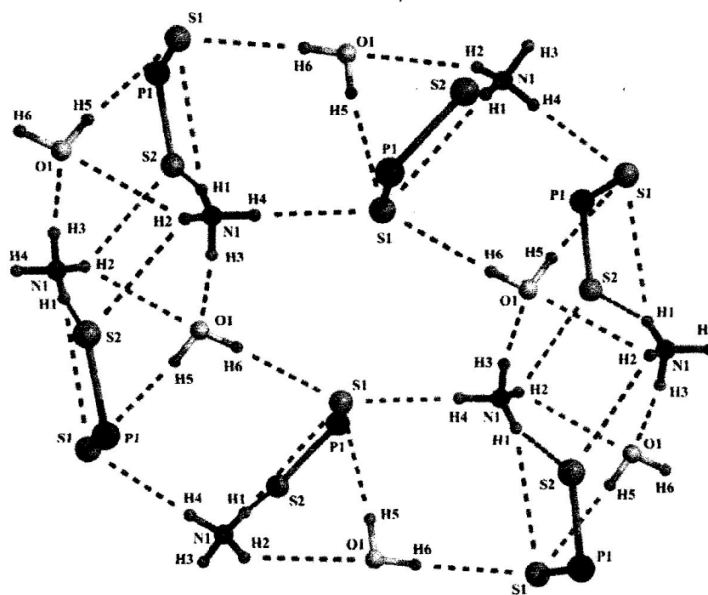


Fig. 4. Detail of the hydrogen bonding in the crystal of **1**. View along the *a* cell axis. All organic residues and the symmetry codes have been omitted for clarity.

and H(7) (acceptors S, S), H(8) (acceptors O – main component, S – minor component) in molecule 2 of 2. The binding of the protons to two instead of one acceptor atom is obvious from the similar H...A distances in all six bonds present in 1 and 2 (2.49–2.68 Å for the major and 2.94–3.03 Å for the minor component) and is also reflected in less obtuse values for the D–H...A angles – 111–155°. Furthermore, as mentioned above, values of 3 Å are commonly accepted for the minor component of a three centered hydrogen bonds in proteins [18], thus, we can consider 1 and 2 as complexes containing asymmetric three centered hydrogen bond having sulfur atoms as the acceptors. The sulfur atom S(1) is involved in four hydrogen bonds (3 two centered and 1 three centered), whereas the atom S(2) acts as an acceptor in 2 three centered hydrogen bonds. For a full list of the parameters and details of these hydrogen bonds, see Table 3. A detail of the hydrogen bonding pattern with a numbering scheme for compound 1 is shown in Fig. 4. The fact, that it is not possible to dehydrate 1 and 2 back to 1a and 2a in vacuum at ambient temperature, demonstrates the stability of this 2D network formed solely by hydrogen bonds. The conversion of 1 and 2 back to 1a and 2a can be however achieved by heating 1 and 2 in vacuum for 5 h at 70 °C.

4. Concluding remarks

In summary, we have prepared two chemically and crystallographically different systems containing nearly identical 2D network formed by wide hydrogen bonding between water molecules, ammonium ions and [(RO)(Fc)P(S)₂][–] units. These systems are valuable sources of information regarding the sulfur acceptor properties in hydrogen bonds and can serve as unique models for biological systems.

Acknowledgements

This work was supported by PAPIIT Grant No. IN209706. V.J. wishes to thank to UNAM for his postdoctoral fellowship.

Appendix A. Supplementary material

CCDC 619853 and 619854 contain the supplementary crystallographic data for 1 and 2. These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html> (or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK; fax: +44 1223 336 033; or deposit@ccdc.cam.ac.uk). Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.jorganchem.2007.08.014.

References

- [1] A. Werner, *Liebigs Ann.* 322 (1902) 147–159; A. Werner, *Liebigs Ann.* 322 (1902) 261–297.
- [2] W.T. Atsbury, H.J. Woods, *Trans. R. Soc. A232* (1933) 333–394.
- [3] L. Pauling, in: *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, NY, USA, 1939.
- [4] For example, see: (a) G.A. Jeffrey, W. Saenger, in: *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer-Verlag, NY, USA, 1991; (b) G.A. Jeffrey, in: *An Introduction to Hydrogen Bonding* Topics in Physical Chemistry, Oxford University Press, NY, USA, 1997; (c) M. Alajarin, A.E. Aliev, A.D. Burrows, K.D.M. Harris, in: *Supramolecular Assembly via Hydrogen Bonds* IStructure and Bonding, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 2004; (d) G.R. Desiraju, T. Steiner, in: *The Weak Hydrogen Bond: In Structural Chemistry and Biology* International Union of Crystallography Monographs on Crystallography, vol. 9, Oxford University Press, Oxford, Great Britain, 2002.
- [5] (a) P.S. Lakshminarayanan, E. Suresh, P. Ghosh, *Angew. Chem.* 118 (2006) 3891–3895; P.S. Lakshminarayanan, E. Suresh, P. Ghosh, *Angew. Chem., Int. Ed.* 45 (2006) 3807–3811; R. Ludwig, A. Appelhagen, *Angew. Chem., Int. Ed.* 44 (2005) 811–815; J.M. Ugalde, I. Alkorta, J. Elguero, *Angew. Chem., Int. Ed.* 39 (2000) 717–721; P. Rodriguez-Cuamatzi, G. Vargas-Diaz, H. Hoepfl, *Angew. Chem., Int. Ed.* 43 (2004) 3041–3044; (b) M. Yoshizawa, T. Kusukawa, M. Kawano, T. Ohhara, I. Tanaka, K. Kurihara, N. Niimura, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 2798–2799; (c) R. Ludwig, A. Appelhagen, *Angew. Chem.* 117 (2005) 821–826; (d) K. Raghuraman, K.K. Katti, L.J. Barbour, N. Pillarsetty, C.L. Barnes, K.V. Katti, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 6955–6961; (e) J.M. Ugalde, I. Alkorta, J. Elguero, *Angew. Chem.* 112 (2000) 733–737; (f) B.K. Saha, A. Nangia, *Chem. Commun.* (2005) 3024–3026; (g) P. Rodriguez-Cuamatzi, G. Vargas-Diaz, H. Hoepfl, *Angew. Chem.* 116 (2004) 3103–3106.
- [6] (a) F.H. Allen, C.M. Bird, R.S. Rowland, P.R. Raithby, *Acta Crystallogr. B* 53 (1997) 680–695; (b) F.H. Allen, C.M. Bird, R.S. Rowland, P.R. Raithby, *Acta Crystallogr. B* 53 (1997) 696–701.
- [7] (a) P.J. Stephens, D.R. Jollie, A. Warshel, *Chem. Rev.* 96 (1996) 2491–2513; (b) A.R. Kligen, G.M. Ullmann, *Biochemistry* 43 (2004) 12383–12389; (c) A.T. Maynard, D.G. Covell, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 1047–1058; (d) S. Karlin, Z.-Y. Zhu, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 94 (1997) 14231–14236; (e) T. Simonson, N. Climent, *Proteins* 49 (2002) 37–48; (f) T. Dudev, C. Lim, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 6759–6766; (g) L.C. Myers, G.L. Verdine, G. Wagner, *Biochemistry* 32 (1993) 14089–14094.
- [8] For example, see: (a) J. Morales-Juarez, R. Cea-Olivares, M. Moya-Cabrera, V. Garcia-Montalvo, A.R. Toscano, *Main Group Chem.* 4 (2005) 23–31; (b) J. Morales-Juarez, R. Cea-Olivares, M.M. Moya-Cabrera, V. Jancik, V. Garcia-Montalvo, R.A. Toscano, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 6924–6926; (c) M. Moya-Cabrera, R. Cea-Olivares, J. Alcantara-Garcia, R.A. Toscano, V. Jancik, V. Garcia-Montalvo, S. Hernandez-Ortega, *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 3054–3060; (d) A.M. Cotero-Villegas, R.-A. Toscano, M. Munoz-Hernandez, M. Lopez-Cardoso, P. Garcia y Garcia, R. Cea-Olivares, *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 2872–2879; (e) M. Hernandez-Arganis, S. Hernandez-Ortega, R.A. Toscano, V. Garcia-Montalvo, R. Cea-Olivares, *Chem. Commun.* (2004) 310–311.
- [9] (a) W.E. van Zyl, R.J. Staples, J.P. Fackler Jr., *Inorg. Chem. Commun.* (1998) 51–54; (b) W.E. van Zyl, J.P. Fackler, *Phosphorus Sulfur Silicon* 167 (2000) 117–132.

- [10] (a) C.M. Thomas, A. Neels, H. Stöckli-Evans, G. Süß-Fink, J. Organomet. Chem. 633 (2001) 85–90;
 (b) M. Karakus, P. Lönnecke, D. Yakhvarov, E. Hey-Hawkins, Z. Anorg. Allg. Chem. 630 (2004) 1444–1450;
 (c) G. Sánchez, J. García, D.J. Meseguer, J.L. Serrano, J. Pérez, E. Molins, G. López, Inorg. Chim. Acta 357 (2004) 677–683;
 (d) I.P. Gray, A.M.Z. Slawin, J.D. Woolins, Z. Anorg. Allg. Chem. 630 (2004) 1851–1857;
 (e) I.P. Gray, H.L. Milton, A.M.Z. Slawin, J.D. Woolins, Dalton Trans. (2003) 3450–3457.
- [11] M.R.St.J. Foreman, A.M.Z. Slawin, J.D. Woolins, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1996) 3653–3657.
- [12] SHELXS-97, Program for Structure Solution: G.M. Sheldrick, Acta Crystallogr. A 46 (1990) 467–473.
- [13] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, Göttingen, 1997.
- [14] (a) The CSD codes of the 15 structures containing the $[(\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ cation are: AMOROT, BOMCUB, BQCLCU, CERZAB, CUAMOX01, EXENUQ, FODRAS, GADXUE, GOQRUZ, HURRAN, IFUDAO, KELXII, LAJDUV, LULRAL, QEXZEY, QURFOY, YUXOE and ZODKAE, as found in the CSD version 5.28 (last update May 2007);
 (b) The cations in the following structures are not located on any symmetry element: EXENUQ, KELXII, and ZODKAE.
- [15] By definition, the two-centered hydrogen bond contains only one acceptor atom attached to the hydrogen atom, whereas there are two acceptor atoms attached to one hydrogen atom in a three-centered hydrogen bond. These three-centered hydrogen bonds can be either symmetric – both acceptor atom in comparable distance from the hydrogen atom – or asymmetric. In the asymmetric three-centered hydrogen bonds, there are major and minor components. The Major component features shorter H...acceptor distance than the minor component.
- [16] For example, see: (a) M.M. Morlok, A. Docrat, K.E. Janak, J.M. Tanski, G. Parkin, Dalton Trans. (2004) 3448–3452;
 (b) M.M. Morlok, K.E. Janak, G. Zhu, D.A. Quarless, G. Parkin, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 14039–14050;
 (c) W.P. Chung, J.C. Dewan, M.A. Walters, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 525–530;
 (d) V. Jancik, H.W. Roesky, Inorg. Chem. 44 (2005) 5556–5558;
 (e) L.W. Pineda, V. Jancik, H.W. Roesky, R. Herbst-Irmer, Angew. Chem. 116 (2004) 5650–5652;
 (f) L.W. Pineda, V. Jancik, H.W. Roesky, R. Herbst-Irmer, Angew. Chem., Int. Ed. 43 (2004) 5534–5536.
- [17] <<http://www.ccp14.ac.uk/ccp/ccp14/ftp-mirror/platon-spek/pub/special/check.def>>;
 <<http://journals.iucr.org/services/cif/checking/PLAT420.html>>.
- [18] (a) G.A. Jeffrey, Cryst. Rev. 9 (2003) 135–176;
 (b) G.A. Jeffrey, in: A. Meeister (Ed.), Hydrogen-bonding in carbohydrates and hydrate inclusion compounds, Advances in Enzymology and Related Areas of Molecular Biology, vol. 65, John Wiley and Sons, Inc., NY, USA, 1992;
 (c) R. Preissner, V. Engen, W. Saenger, Eur. Biochem. Soc. 288 (1991) 192–196;
 (d) J. Sponer, P. Hobza, J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 709–714;
 (e) T. Steiner, W. Saenger, Acta Crystallogr. B 48 (1992) 819–827.
- [19] <<http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/radii/>>.
- [20] (a) J.A. Platts, S.T. Howard, B.R.F. Bracke, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 2726–2733;
 (b) P.G. Senikov, J. Phys. Chem. 98 (1994) 4973–4981.
- [21] J. Emsley, D. Hall, in: The Chemistry of Phosphorus, Harper & Row Publishers, London, Great Britain, 1976, p. 34.
- [22] J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, in: Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity, third ed., Harper Collins College Publishers, NY, USA, 1993, p. A-31.