



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

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

Estudio teórico y experimental de complejos de  
ácido 2 amino-1-ciclopentenditiocarboxílico  
(AACD) con metales representativos pesados

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. Joaquín Barroso Flores



TUTOR: Dr. Juan Antonio Cogordan Ramírez  
AÑO: 2007

# **Agradecimientos**

**Al Instituto de Química de la UNAM**

**A la DGEP y el CONACyT por las becas otorgadas durante los años 2001 a 2005**

**A “Facultatea de Chimie și Inginerie Chimica, Universitatea Babes-Bolyai” en Cluj Napoca, Rumania**

El presente trabajo de tesis fue desarrollado en el Instituto de Química de la UNAM en Ciudad Universitaria, México D.F. y en la Facultad de Química de la Universidad Babes-Bolyai en Cluj-Napoca, Rumania

# Índice

Abreviaturas.....	5
Resumen.....	6
Abstract.....	8
Objetivos.....	10
Hipótesis.....	10
1. Introducción.....	12
2. Sección Experimental.....	32
2.1 Síntesis.....	32
2.1.1 Síntesis de ácido 2-amino-1-ciclopentenditiocarboxílico (AACD).....	33
2.1.2 Síntesis de 2-amino-1-ciclopentenditiocarboxilato de sodio (AACD-Na) .....	34
2.1.3 Síntesis de bis(2-amino-1-ciclopentenditiocarboxilato)dietilestaño (IV) .....	35
2.1.4 Síntesis de rac-1-yodo-1-(2-amino-1-ciclopentenditiocarboxilato)telurolano.....	35
2.1.5 Síntesis de bis(2-amino-ciclopentenditiocarboxilato)trifenilarsénico (V) .....	35
2.1.6 Síntesis de bis(2-amino-ciclopentenditiocarboxilato)trifenilantimonio (V) .....	35
2.1.7 Síntesis de bis(2-amino-ciclopentenditiocarboxilato)dimetiltelurio (IV) .....	36
2.1.8 Síntesis de bis(2-amino-ciclopentenditiocarboxilato)diclorotelurio (IV) .....	36
2.1.9 Síntesis de bis(2-amino-ciclopentenditiocarboxilato)difenilplomo (IV) .....	36
2.1.10 Síntesis de bis(2-amino-ciclopentenditiocarboxilato)plomo (II) .....	37
2.1.11 Síntesis de bis(2-amino-ciclopentenditiocarboxilato)estaño (II) .....	37
2.2 Espectroscopía de FT-IR .....	37
2.3 Espectrometría de masas.....	38
2.4 Resonancia Magnética Nuclear.....	39
2.5 Difractometría de Rayos-X.....	40
3. Sección Teórica.....	45
3.1 Detalles computacionales.....	45
3.2 Resultados.....	45
3.3 NBO.....	47
3.4 Orden de Enlace Local (OEL) .....	52
3.5 Xantatos de diorganilestaño (IV) .....	54
4. Resultados.....	70
5. Conclusiones.....	72
6. Referencias.....	78

# Abreviaturas

<b>AACD</b>	Ácido 2-amino-1-ciclopentenditiocarboxílico (también su base conjugada según el contexto)
<b>AIMP</b>	<i>Ab initio</i> Model Potential
<b>DFT</b>	Teoría de Funcionales de la Densidad
<b>ECP</b>	Potencial Efectivo del Carozo
<b>HF</b>	Método Hartree-Fock
<b>HW</b>	Funciones de Base y ECPs de Hay y Wadt
<b>LCAO</b>	Combinación Lineal de Orbitales Atómicos
<b>NBO</b>	Natural Bond Orbitals
<b>NBODel</b>	Natural Bond Orbitals Deletion Analysis
<b>NPA</b>	Natural Population Analysis
<b>OA</b>	Orbital Atómico
<b>OM</b>	Orbital Molecular
<b>QRECP</b>	Potencial Cuasi-Relativista Efectivo del Carozo
<b>RECP</b>	Potencial Relativista Efectivo del Carozo
<b>RHF</b>	Hartree-Fock Restringido
<b>RPES</b>	Superficie Relajada de Energía Potencial
<b>SDB</b>	Pseudopotenciales del grupo de Stuttgart-Dresden- Bonn
<b>vdW</b>	van der Waals

## Objetivos

- 1 Sintetizar sistemas que potencialmente presenten interacciones o enlaces secundarios.
- 2 Obtener mediante métodos *ab initio* funciones de onda con alta calidad que describan de forma precisa la distribución electrónica y de los orbitales involucrados en la formación de interacciones secundarias.
- 3 Realizar una comprensión cuantitativa del perfil energético y de la distribución de la densidad electrónica localizada entre dos átomos involucrados en una interacción secundaria intramolecular.
- 4 Utilizar los criterios electrónicos anteriores para discernir entre interacciones secundarias intramoleculares o enlaces secundarios.
- 5 Obtener información para determinar la influencia de los conceptos teóricos más relevantes para explicar las interacciones en este tipo de compuestos organometálicos.
- 6 Generar un criterio cuantitativo acerca de la fuerza de una interacción secundaria intramolecular y su influencia en la estabilización total de la molécula.

## Hipótesis

La formación de un enlace químico entre dos átomos, cualquiera que sea la naturaleza de este dentro del continuo de posibilidades existentes, requiere el traslape de orbitales atómicos con simetría, orientación y energía adecuados. La definición de un contacto intermolecular ha sido extendida y en ciertos casos mal entendida hacia el terreno de las interacciones intramoleculares. En esta definición la cercanía entre dos átomos hace suponer que parte de la densidad electrónica se ve traslapada dando origen a una interacción débil conocida de forma genérica como contacto de van der Waals. Sin embargo, este tipo de contactos no constituye una forma de enlace covalente puesto que la superficie de energía potencial no presenta un mínimo, lo cual implica que ambos

átomos pueden ser colocados a una distancia arbitraria y el sistema tenderá en todo momento a disociarse. Los enlaces secundarios intramoleculares en compuestos de elementos representativos con ligantes blandos tienen carácter de enlace covalente como consecuencia de la tendencia de estos elementos a formar compuestos hipervalentes. El simple valor de la distancia que separa un par de átomos no supone necesariamente la existencia de un enlace químico. El análisis de la estructura electrónica proveerá de la información necesaria para determinar sin ambigüedad la naturaleza de la interacción entre un par de átomos donadores y el átomo central. El estudio de este tipo de enlaces covalentes débiles ofrecen una oportunidad de entender las fronteras entre el enlace covalente formal y los contactos de van der Waals.

# Resumen

Nuevos complejos de 2-amino-1-ciclopentenditiocarboxilato (AACD) con elementos representativos fueron sintetizados y caracterizados por espectrometría de masas, EM (FAB<sup>+</sup>), y técnicas espectroscópicas como FT-IR y RMN (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y <sup>119</sup>Sn). En el caso de los compuestos bis(2-amino-1-ciclopentenditiocarboxilato)dietilestaño (IV) y *rac*-1-yodo-1-(2-amino-1-ciclopentenditiocarboxilato)telurolano fue posible obtener la estructura molecular en estado sólido por difracción de Rayos-X de monocristal.

Los complejos obtenidos presentan patrones de coordinación anisobidentados en los que la unidad carboditióica del AACD se une al átomo metálico a través de ambos átomos de azufre de forma asimétrica formando un enlace covalente formal M-S y una interacción secundaria M...S. En la presente tesis buscamos dilucidar los efectos electrónicos por los cuales los elementos representativos adoptan este patrón de coordinación, así como entender la naturaleza de las interacciones secundarias intramoleculares dentro del continuo de posibilidades que ofrece el enlace químico. Para tal objeto se realizaron cálculos de la estructura electrónica de los compuestos obtenidos, mediante el método de Hartree-Fock restringido (RHF) empleando diferentes niveles de teoría. Se realizaron análisis de NBO y NBO del sobre las funciones de onda optimizadas de los diferentes compuestos sintetizados para encontrar una descripción localizada tipo Lewis de la distribución de pares electrónicos en la molécula, así como una estimación de la energía de interacción entre los átomos involucrados en los enlaces secundarios.

Como aportación de esta tesis se definió un nuevo orden de enlace bajo el concepto de Orden de Enlace Local (OEL) como la proyección de los OM sobre la base de los orbitales atómicos (OAs) de dos átomos, para obtener una estimación de la importancia relativa de la interacción entre estos. Este esquema es análogo a otros órdenes de enlace descritos con anterioridad en métodos semiempíricos como el de Hückel extendido, sin embargo en este trabajo se hace uso de todo el espacio de los orbitales moleculares para su definición. Los valores obtenidos para el OEL correspondiente a los enlaces secundarios M...S son similares a los correspondientes

para un enlace de hidrógeno y son además significativamente menores que los obtenidos para los enlaces covalentes M-S. Este esquema OEL presenta un gran potencial para la investigación de interacciones atómicas, débiles y fuertes, en sistemas moleculares. Una de sus virtudes reside en el hecho de que es independiente de la conectividad del sistema, lo que permite analizar interacciones a largas distancias mediante el cálculo de los traslapes entre los OAs de los átomos de interés. El único requisito es conocer los coeficientes de la expansión de los OM en la LCAO, además de la forma explícita del conjunto de base utilizado.

Adicionalmente, se realizó un análisis conformacional, incluyendo análisis de NBO, sobre los diferentes patrones de coordinación que ofrece el ligante *O*-metilxantato en tres diferentes compuestos *bis*(*O*-metilxantatos) de diorganilestano (IV), observándose que las interacciones secundarias son las que influyen la adopción de un patrón en particular y no el impedimento estérico ni el arreglo de la red cristalina como se había propuesto anteriormente. Dentro de este estudio se encontró que una mejor descripción electrónica de las interacciones secundarias M...S y M...O es obtenida cuando se emplean conjuntos de base grandes, ya que de lo contrario no se observan diferencias significativas entre los órdenes de enlace respectivos. Cuando descritas propiamente, las interacciones secundarias M...S resultan en una mayor estabilización del sistema dado su mayor carácter covalente respecto a las interacciones M...O, las cuales tienen una naturaleza mayormente coulombica.

# Abstract

New compounds in which the ligand 2-amino-1-cyclopentendithiocarboxylate (AACD) is bound to main group elements were synthesized and characterized through mass spectrometry MS (FAB+) and spectroscopic techniques like FT-IR and NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{119}\text{Sn}$ ). For the specific cases of diethyltin (IV) bis(2-amino-1-cyclopentendithiocarboxylate) and *rac*-1-yodo-1-(2-amino-1-cyclopentendithiocarboxylate)telurolane, their solid state molecular structure were obtained through X-Ray single crystal diffraction methods.

All compounds synthesized exhibit anisobidentate coordination patterns, where the carbodithioic moiety of AACD is bound to the metallic atom through both sulfur atoms in an asymmetric fashion, forming a covalent M-S bond and a secondary interaction M...S. We seek to elucidate the electronic effects by which the main group elements adopt this coordination pattern. Furthermore, we seek to shed light on the nature of intramolecular secondary interactions within the continuum of possibilities offered by the chemical bond. For such effect, electronic structure calculations were performed on the synthesized compounds using the restricted Hartree-Fock (RHF) method at different levels of theory. NBO and NBODEl analyses were performed on the optimized wavefunctions for each compound in order to attain a localized Lewis type description of the electron pair distribution in the molecule, as well as an estimation of the interaction energy between the atoms involved in the secondary bond.

As a contribution the Local Bond Order (LBO) is defined in this thesis, as the MO projection on the basis of two atoms AO's, in order to obtain an estimation of their interaction relative importance. This scheme is analogous to other bond orders previously defined in semiempirical methods such as extended Hückel. LBO values obtained for the secondary interactions M...S are similar to the corresponding ones for a hydrogen bond and are also significantly lower than those obtained for covalent M-S bonds. This LBO scheme exhibits great potential for using in the research of atomic interactions, both weak and strong, in molecular systems. One of its virtues relies in the fact that it's independent of the system's connectivity, which allows the user to analyze long distance interactions by calculating the overlap between the AO's of each atom.

The only requirements are to know the coefficients for each MO in the LCAO expansion and having the explicit form of the employed basis set.

Furthermore, a conformational analysis, along with an NBO analysis, was performed for three different diorganyltin (IV) *bis*(*O*-methylxanthates) compounds. It was observed that secondary interactions are the ones that influence the adoption of a particular pattern and not steric hindrance or the crystal packing effects as it was previously argued. Within this study it was found that a better electronic description of the M...S and M...O secondary interactions is achieved with the usage of large basis sets, otherwise significant differences in bond orders are not observed. When properly described, M...S interactions provide larger system stabilization since its covalent character is larger than for the M...O interactions which are mostly coulombic in nature.

## 1. Introducción

La introducción de la teoría estructural a mediados del siglo XIX constituyó una revolución a la teoría atomística de la materia, en la cual era propuesto que átomos de diferentes elementos se unían entre sí para formar átomos de sustancias compuestas. El concepto de molécula como un conjunto de átomos con un arreglo espacial definido fue introducido originalmente por Amadeo Avogadro a inicios del siglo XIX, y fue promovido entre la comunidad química por Stanislao Cannizzaro en el congreso de Karlsruhe en 1853. La adopción de este concepto fue fundamental en la generación de la teoría estructural que constituye la base de la química moderna. Filosóficamente la concepción de una molécula como un conjunto de átomos que, aunque unidos entre sí, conservan su identidad y propiedades químicas sigue siendo un esquema actual en el que basamos predicciones de reactividad en cuanto al concepto de grupos funcionales, asimismo basamos en ella modelos teóricos en los que partimos del supuesto de que cada átomo retiene sus características esenciales de una molécula a otra. El siguiente paso en el entendimiento de la composición química de la materia consistió en el estudio del conjunto de las fuerzas que mantienen unidos a los átomos, permitiendo la formación de sustancias estables e identificables, ya fueran de origen sintético o natural. El concepto de enlace químico permanece hasta nuestros días como uno de los

paradigmas fundamentales de la química. Desde finales del siglo XIX diferentes tipos de modelos de enlace han sido formulados, algunos de manera heurística, y otros basados en los postulados de la Mecánica Cuántica desarrollada a principios del siglo XX, que son los que han trascendido, con múltiples modificaciones, aproximaciones y métodos hasta nuestros días.

De este modo las distintas formulaciones del concepto de enlace químico fueron basadas en la naturaleza de las interacciones físicas gobernantes en la unión de especies simples para la formación de moléculas. La asignación de los diferentes tipos de interacciones fue hecha de acuerdo con observaciones de fenómenos macroscópicos de las sustancias mismas, lo que tuvo como consecuencia la posterior clasificación del enlace. Se reconocen actualmente tres tipos básicos de enlace químico, de acuerdo con el tipo de interacciones predominantes que gobiernan la unión y estabilización de la entidad molecular como especie química identificable: el enlace metálico, el enlace iónico y el enlace covalente. En la primera clase los electrones externos en un agregado de átomos metálicos tienen una gran movilidad, lo que da origen al fenómeno de conductividad eléctrica y mantiene unidos a un gran número de átomos en una supermolécula. En el enlace iónico, la unión es debida principalmente a una atracción coulombica como resultado de la presencia de cargas eléctricas de signo opuesto en las especies constituyentes. En el caso particular de iones con simetría esférica la interacción es isotrópica, lo que favorece la formación de redes cristalinas, mas en compuestos que presentan una carga neta la atracción se realiza de manera más favorable en las regiones donde hay una mayor acumulación de la carga eléctrica. Por el contrario, el enlace covalente supone el compartir un par de electrones entre un par de átomos por cada una de las valencias de los mismos [1].

Durante los años veinte Linus Pauling introdujo los conceptos de la Mecánica Cuántica a la estructura de átomos y moléculas, siendo la incorporación del concepto de resonancia su principal aportación [2]. En él, la estructura de una molécula queda descrita a través de una función de onda que a su vez resulta de la combinación lineal de varias funciones de onda correspondientes a distintas estructuras plausibles. El estado real de la molécula no resulta ser intermedio entre las estructuras consideradas, sino un estado de menor energía que se encuentra oscilando entre estas. No solo desde sus orígenes, sino que aun actualmente, la designación de un enlace covalente ha resultado

un asunto de definición y en algunos casos hasta de conveniencia. Una densidad electrónica relativamente alta entre dos núcleos, una distancia relativamente pequeña entre ellos y la demostración de un estado electrónico estacionario con las características anteriores son usualmente invocadas en la asignación de un enlace covalente [3]. Es importante destacar que aun cuando para su estudio el enlace químico ha sido dividido en diferentes categorías, la verdadera naturaleza del enlace representa un continuo de posibilidades que varían como función de variables físicas o químicas [4]. Desde su artículo original en 1916, Lewis fue siempre un defensor de la continuidad del enlace químico entre los extremos covalente y iónico. Sidgwick y London [5] por el contrario expresaron que aun cuando la transición entre los dos extremos podría ocurrir de manera continua existe una diferencia esencial entre los dos tipos de enlace y que solo rara vez se encontrarían moléculas que contuvieran un enlace de tipo intermedio, lo cual era contrario a la evidencia encontrada. Lewis resolvió el problema proponiendo que la transición continua es alcanzada siempre que exista la posibilidad de resonancia entre los dos tipos diferentes de enlace en la misma molécula, sin embargo reconoció que para iones complejos y especies con electrones desapareados se pueden observar discontinuidades en la transición de enlace cuando las especies involucradas tienen un número diferente de electrones desapareados. Dicha discontinuidad estaría asociada a la energía de apareamiento que involucra el paso de una estructura a otra. Modelos modernos como el de Orbitales Moleculares o la Teoría Electroestática del Campo Cristalino implican que esta discontinuidad no es consecuencia del tipo de enlace que forma el centro metálico con los ligantes, sino de la energía asociada al desdoblamiento de los orbitales centrales.

Las clasificaciones generales descritas anteriormente no son capaces de englobar las diferentes observaciones que se tienen del enlace químico, puesto que representan únicamente extremos de un continuo de posibilidades entre ellas, tales como el enlace de tres centros dos electrones presente en especies electrodeficientes como los boranos, o el enlace de coordinación en que un par de electrones perteneciente a una especie es utilizado para formar un enlace con otra especie deficiente en electrones y que es observado frecuentemente en compuestos con metales de transición unidos a especies electrodonadoras. A pesar de que la naturaleza del enlace de coordinación es en esencia covalente, el par de electrones permanece localizado principalmente en el grupo donador electronegativo lo que permite que no haya una acumulación de carga negativa

formal sobre el átomo metálico. En particular nos son de interés aquellas interacciones, que aunque son de naturaleza covalente son más débiles que el enlace covalente o de coordinación correspondiente para el mismo par de átomos. A este último tipo de interacciones, que son las que habrán de ocuparnos en la presente tesis hemos de referirnos como interacciones secundarias.

Se define una interacción secundaria cuando dos átomos se encuentran separados por una distancia mayor que la suma de sus radios covalentes pero menor a la suma de sus radios de van der Waals [6].

$$\sum_i r_i^{\text{cov}} < R_{l.s.} < \sum_i r_i^{\text{vdW}}$$

Cuando esta interacción es además el resultado de fuerzas dirigidas, es decir, no resulta de interacciones electrostáticas o de dispersión que son por naturaleza isotrópicas, se dice que existe un enlace secundario, en el cual la interacción atómica involucra el traslape de orbitales atómicos o moleculares bajo los mismos requerimientos de simetría y energía que rigen la formación de un enlace químico covalente. En consecuencia, un enlace secundario cumple con el mismo criterio de distancia interatómica propuesto para una interacción secundaria, siendo la diferencia entre estas dos definiciones que el primero ocurre solo en posiciones estereoquímicamente significativas para los átomos involucrados. De lo anterior se desprende que incluso dentro de la definición de una interacción secundaria existe un continuo de posibilidades dependiente de la transferencia de densidad electrónica entre dos centros. Dado este criterio geométrico de asignación para una interacción secundaria en general, resulta claro que el modo unívoco de asignar una interacción o enlace secundario es a través de la determinación de la estructura molecular del compuesto en cuestión, siendo la técnica de difracción de Rayos-X en monocristal la técnica más recurrente para ello. Sin embargo, esta definición geométrica es enteramente cualitativa y por ende no proporciona información sobre la fuerza o la contribución de esta interacción interatómica a la estabilidad de la molécula.

Resulta claro que una desventaja inherente de este criterio de distancias interatómicas como definición de interacciones secundarias es la definición misma de

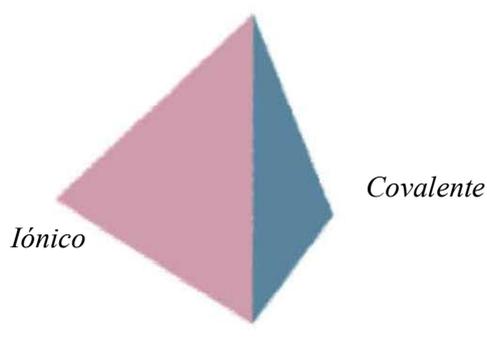
los radios de van der Waals. No solo la dificultad y consecuente ambigüedad en la determinación de estos crean incertidumbre en los valores reportados, sino que además estas mediciones están hechas sobre sistemas atómicos y no hay garantía de que el ambiente electrónico en un sistema molecular no altere su valor. Numerosos intentos por lograr una definición universal para los valores de los radios de van der Waals han sido presentados. Dentro de los más notables se encuentra el de Linus Pauling, quien los definió como el radio iónico de cada átomo en su primer forma aniónica [7], esta definición únicamente supone un límite máximo al valor que el radio de un átomo en estado neutro puede adquirir. Sin embargo esta definición resulta aun ambigua para la determinación de una interacción secundaria o un contacto intermolecular, ya que dentro de un sistema molecular un átomo no puede alcanzar el tamaño del anión correspondiente. Quizá la aproximación más exitosa ha sido la realizada por Bondi quien reportó valores basados en la determinación de volúmenes molares elementales [8]. Una comparación hecha por Bondi sobre contactos intermoleculares muestra que las distancias interatómicas difieren sistemáticamente de los valores de Pauling por  $0.15 \text{ \AA}$ , siendo por exceso para elementos ligeros como N, O y F y por defecto para elementos pesados como Br y I, por lo que el uso de los radios iónicos no es una buena aproximación a los radios de vdW. Sin embargo, estas distancias corresponden dentro de  $0.03 \text{ \AA}$  a los valores medios calculados por el propio Bondi en la determinación de volúmenes molares, por lo que resultan más representativos. Aun cuando los valores de Bondi son los más ampliamente utilizados en química estructural hasta la fecha, existen muchas otras definiciones (algunas de ellas empíricas) menos populares. Batsanov ofrece una amplia fuente de información sobre aquellos trabajos poco conocidos sobre diferentes definiciones, cálculos y mediciones de los radios de vdW [9].

Dentro de este contexto la fuerza de las interacciones secundarias es estimada observando que tan cerca de cada cota se encuentra el valor de la distancia interatómica medida, de este modo tanto más se acerque a la suma de los radios covalentes más fuerte será considerada la interacción. Debido a los problemas de definición de los radios de vdW la comparación de una distancia intermolecular respecto del valor tomado como estándar no es confiable, y en consecuencia la estimación de la fuerza relativa para las interacciones entre pares diferentes de átomos es sumamente dudosa.

Las interacciones secundarias se observan con mucha frecuencia en compuestos

organometálicos con baja funcionalidad de elementos representativos con ligantes blandos [10]. La tendencia de estos elementos a formar compuestos hipervalentes favorece la formación de interacciones intermoleculares en el estado sólido. Estas interacciones se consideran dentro del conjunto de atracciones entre especies con capas llenas [4], por lo que son encontradas con mayor frecuencia en compuestos con elementos representativos que en general son de capa cerrada. El concepto original de interacción secundaria fue creado con base en la observación de sólidos moleculares, en su mayoría correspondientes a compuestos binarios, con el objeto de dar cuenta de las geometrías alrededor de átomos pesados así como de las distancias intermoleculares tan pequeñas. Sin embargo, nada fue dicho acerca de la permanencia de estas *in vacuo*, además poca atención es prestada a la formación de interacciones secundarias intramoleculares, las cuales en principio podrían permanecer aun fuera de la influencia de un campo cristalino y ser consideradas como enlaces verdaderos [11]. La inclusión de las interacciones secundarias en el espectro continuo del enlace químico se ha abordado de diferentes maneras, algunas incluso de tipo gráfico siendo el tetraedro de Laing mostrado en la figura 1.1, una de las más distintivas [12].

*Van der Waals*



**Figura 1.1 Espectro continuo del enlace químico según el tetraedro de Laing**

El estudio de las interacciones secundarias a través de métodos de Mecánica Cuántica se ha llevado a cabo prácticamente desde el hallazgo de estos contactos intermoleculares en sólidos. Uno de los primeros trabajos en este campo se debe a los cálculos de órdenes de enlace por Wiberg y Kracht [13] en sistemas polihalógenos e interhalógenos, usando una modificación al procedimiento semiempírico de Hückel extendido (para una mayor descripción de este método ver [14]). Sin embargo lo único que se realizó en este trabajo fue una correlación entre los órdenes de enlace y las distancias interatómicas observando que guardan una relación directa, mas no hay un

estudio de su naturaleza electrónica.

Se ha observado que a medida que el átomo central es más electropositivo la separación energética entre los orbitales de enlace  $\sigma$  y antienlace  $\sigma^*$  del enlace primario aumenta, llevando a un mejor traslape con el par libre del átomo donador; al mismo tiempo aumenta la fuerza electrostática entre el átomo central y los átomos externos. De forma análoga, cuando el átomo externo se vuelve más electropositivo el par libre se vuelve menos compacto y más disponible a la donación, haciendo que el traslape sea más eficiente con el orbital  $\sigma^*$  de un enlace primario sobre el átomo central. En ambos casos la mayor difusión de los orbitales es el primer paso hacia una deslocalización completa de los electrones.

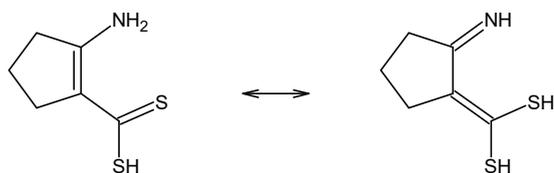
Existen diferentes grupos de ligantes que poseen grupos funcionales capaces de realizar interacciones secundarias intramoleculares cuando son unidas a elementos representativos. De acuerdo con lo mencionado en el párrafo anterior, ligantes bidentados con átomos donadores de baja polarizabilidad son buenos candidatos, toda vez que la mordida del ligante (definida como la distancia interatómica entre ambos átomos donadores en el ligante libre) sea apropiada para realizar uniones anisobidentadas con el átomo central en cuestión. Es sabido que ditiocarboxilatos, tales como xantatos, ditiolatos ditiocarbamatos, e incluso compuestos análogos como ditiofosfatos o ditioarsinatos, entre otros, forman este tipo de compuestos [15]. Este tipo de ligantes tiolatos han servido además en la simulación de ambientes biológicos como sitios activos de enzimas, lo cual resulta más sencillo y fructífero que el uso directo de enzimas o aminoácidos [16].

Dentro del conjunto de los ligantes 1,1-ditiolatos se encuentra el ácido 2-amino-1-ciclopenten-ditiocarboxílico (AACD), el cual fue sintetizado por primera vez en 1969 al probarse una nueva ruta sintética para la formación de tiazinas cíclicas a partir de  $CS_2$  y el compuesto carbonílico correspondiente [17]. Desde entonces la base conjugada del AACD se ha empleado como ligante en la síntesis de complejos tanto con metales de transición como con elementos representativos.

Es posible preparar derivados N-alquilados del AACD a través de una reacción de transaminación [18]. Esto permite la formación de derivados con funcionalidades

diversas que le permitan interactuar con otros grupos. En particular se ha utilizado esta característica para unir el AACD a soportes sólidos para su aplicación como agente de separación en cromatografía [19]. La extensión de este procedimiento sintético a aminas aromáticas resulta en descomposición del producto en vez de a la formación del producto esperado.

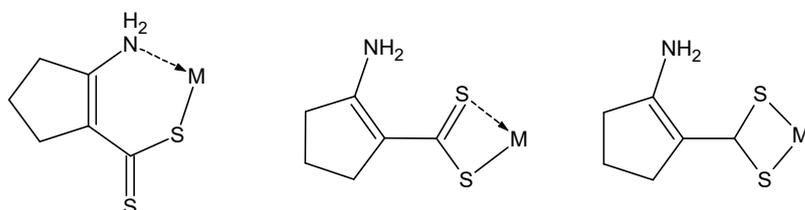
En el esquema 1 se puede observar el equilibrio tautomérico que presenta el AACD en su forma ácida. Durante las primeras publicaciones sobre la elucidación estructural del AACD se suscitó una controversia sobre cual de los tautómeros representa la estructura predominante. Takeshima y colaboradores [17] asignaron la forma imino como la estructura predominante por analogía con el equilibrio ceto-enólico en el que es sabido que la forma carbonílica es la más favorable. El espectro de RMN  $^1\text{H}$  muestra 2 señales separadas debido a protones ácidos desplazados a campo bajo (11.0 ppm) característica para quelatos. La estructura amino fue entonces propuesta como la más probable, toda vez que uno de los átomos de H en el grupo amino se encontrase formando un enlace de hidrógeno con el átomo de S tionílico en la unidad carboditióica, lo cual a su vez también da cuenta de la no equivalencia de los átomos de H en el grupo amino. Este problema fue nuevamente analizado en trabajos recientes a través de cálculos de estructura electrónica [20]. En dicho trabajo se reporta la optimización de geometría del AACD usando el nivel de teoría B3LYP/3-21G\* y B3LYP/6-31G\* partiendo de las coordenadas iniciales correspondientes a ambos tautómeros. Para ambos niveles de teoría el tautómero amino resulta la estructura de mínima energía. El análisis de NBO revela a través de los ordenes de enlace de Wiberg que existe una fuerte deslocalización electrónica a lo largo del fragmento  $\text{NH}_2\text{-C}=\text{C}-\text{C}=\text{S}$  que es maximizada cuando ambos grupos sustituyentes del anillo ciclopenténico se encuentran en posición coplanar.



**Esquema 1.1 Equilibrio tautomérico del AACD**

La presencia conjunta de los grupos amino y carboditióato ofrecen una amplia

gama de posibilidades de coordinación, siendo los patrones bidentados los más comúnmente observados (ver esquema 2). El AACD es capaz de unirse a centros metálicos utilizando el par libre sobre el átomo de N y el par de electrones de la unidad carboditioato, en lo sucesivo esta coordinación es designada como *N;S*. Asimismo es posible el uso exclusivo del grupo funcional carboditioato permitiendo la formación de un intervalo continuo de patrones de coordinación que van desde la unión monodentada con el átomo de S aniónico hasta la isobidentada *S;S* pasando a través de diferentes grados de anisobidentación en los que es posible observar interacciones secundarias de diversas intensidades. Ambos patrones bidentados corresponden al modo monometálico biconectivo [21].



**Esquema 1.2 Patrones de coordinación bidentada del AACD**

El primer complejo de AACD reportado fue el compuesto tris(2-amino-1-ciclopentenditiocarboxilato)níquel (II)  $\text{Ni}[\text{NH}_2(\text{C}=\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{CS}_2]_3$  en un estudio de sensibilidad como reactivo colorimétrico para la determinación de metales en disolución. La complejación de Ni con AACD se ha convertido en un procedimiento común de análisis colorimétrico por su alta sensibilidad de hasta 20 ppb [22]. Además de ser un ligante empleado en colorimetría el AACD ha sido empleado como ligante en estudios de electroquímica, tanto en medios acuosos [23] como en medios micelares [24], como agente de separación, ya sea libre [25] o soportado en columnas cromatográficas [19] y como fungicida [18].

Existen reportados en la literatura un amplio número de complejos de AACD con metales de transición [26], en los que la espectroscopía de IR apunta hacia la participación del grupo amino en la coordinación de tipo *N;S*, aun cuando se observan pocos cambios en la región comprendida entre  $3350$  y  $3100\text{ cm}^{-1}$  para las vibraciones del grupo  $\text{NH}_2$ . La justificación para ello radica en el hecho de que al estar el grupo amino comprometido en un enlace de hidrógeno con la unidad carboditióica no es

posible observar cambios significativos en las vibraciones del primer grupo luego de la coordinación hacia un centro metálico [26(a)]. La banda en  $\sim 880 \text{ cm}^{-1}$  en el espectro del ligante se divide simétricamente luego de la formación de los complejos, en dos bandas en  $900$  y  $860 \text{ cm}^{-1}$ . Anteriormente se ha observado en complejos con ditiocarbamatos que la aparición de una sola banda en  $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$  es indicativo de la coordinación bidentada (S;S) [27], mientras que la coordinación monodentada se observa a través de la presencia de dos bandas simétricas en la misma región. Estos hechos encontrados en sistemas análogos fueron empleados para asignar la coordinación N;S a los diferentes complejos con metales de transición. Únicamente para el compuesto tris(2-amino-1-ciclopentenditiocarboxilato)cobalto (II) se propone una coordinación de tipo S;S, que es corroborada por difracción de Rayos-X en monocristal [28]. Existen varias estructuras de complejos de ésteres del AACD con metales del bloque *d* determinadas por difracción de Rayos-X en los que la coordinación N;S es observada [29]. Sin embargo es difícil no atribuir la adopción de esta coordinación al hecho de que en todos estos casos uno de los átomos de S se encuentra sustituido con un residuo orgánico que impide su participación en la unión al centro metálico. Sería necesario obtener compuestos análogos en donde la unidad carboditíica no se encuentre esterificada para saber si en verdad es el tipo de metal el que está orientando la preferencia conformacional o lo es el ligante.

El número de complejos de AACD con elementos representativos reportados en la literatura es considerablemente menor que el correspondiente a metales de transición. En particular existen reportadas algunas estructuras de compuestos con Sn (IV) que ejemplifican las variaciones del patrón de coordinación adoptado respecto de las características electrónicas del átomo central. Como se ha mencionado anteriormente, las estructuras moleculares de los compuestos con elementos representativos exhiben de manera casi exclusiva la conformación S;S en su variante anisobidentada. Un modo conveniente de definir la asimetría de la coordinación bidentada es tomar la diferencia de longitudes entre ambos enlaces, en este caso:  $\Delta Sn-S = r_{Sn\wedge S} - r_{Sn-S'}$ . El compuesto (2-amino-1-ciclopentenditiocarboxilato)clorodifenilestano (IV) es un ejemplo reciente en la literatura en el que la coordinación resulta cercanamente isobidentada ya que el valor de  $\Delta Sn-S$  es de  $0.21 \text{ \AA}$  [30]. La alta acidez de Lewis del átomo de Sn, debida a la presencia de un átomo de Cl, en este compuesto provoca que ambos átomos de S

participen en la coordinación de manera casi equivalente. Resulta de particular relevancia mencionar la poca o nula influencia del impedimento estérico sobre los patrones de coordinación adoptados por el AACD en diferentes compuestos. En el compuesto bis(2-bencilamino-1-ciclopentenditiocarboxilato)dibencil estaño (IV) [31] el ligante se coordina de manera anisobidentada, con un valor de  $\Delta Sn-S$  de 0.64 Å. La adopción de este patrón es atribuida al impedimento estérico impuesto por los grupos bencilo localizados sobre el átomo de Sn y en los grupos amino del ligante. Sin embargo, en el compuesto bis(2-amino-1-ciclopentenditiocarboxilato)dibutilestaño (IV) [30] la coordinación es prácticamente la misma aun con grupos menos voluminosos en el Sn y grupos amino sin sustitución en el ligante. Para el primer compuesto  $\Delta Sn-S$  tiene un valor de 0.21 Å mientras que para el segundo compuesto el valor es de 0.53 Å en una de las dos moléculas cristalográficamente independientes que se encontraron durante la determinación, mientras que en la otra molécula presente en la unidad asimétrica del cristal se tienen dos coordinaciones distintas por parte de ambos ligantes:  $\Delta Sn-S = 0.69$  y 0.51 Å. En ambos compuestos la longitud de enlace Sn-S es muy cercano a 2.5 Å, por lo que no se puede hablar de una posible compensación mutua para obtener en ambos valores similares para  $\Delta Sn-S$ . Esto muestra que el patrón de coordinación del ligante es el mismo en ambos compuestos y que el impedimento estérico presente es de poca influencia en el modo de coordinación adoptado.

La química de los elementos representativos pesados difiere sustancialmente de aquella de los elementos isoelectrónicos más ligeros. De este modo a lo largo de un grupo se observa un cambio, no siempre gradual, de las propiedades químicas de los elementos. Por ejemplo, en el grupo 14 el C y el Si son estrictamente no metálicos, el Ge es un metaloide mientras que el Sn y en mayor extensión el Pb exhiben un carácter fuertemente metálico. En el caso de la familia de los calcógenos (grupo 16) la química del Te difiere significativamente de la de S y Se aún cuando los elementos de este grupo, a excepción del Po, comparten un carácter no metálico. La creciente participación de orbitales *d* con el incremento del número atómico es posiblemente la razón principal por la que las propiedades químicas de los elementos Se a Po difieran tanto de la del O y el S. Los elementos pesados del bloque *p* tienden a la formación de enlaces débiles con átomos electrodonadores lo que a su vez influye en la estabilización de patrones de coordinación anisobidentados. En particular los elementos pesados del

grupo 14 (Sn y más aun Pb) poseen una muy baja tendencia a la conconcatenación comparados con las especies más ligeras del grupo, esta disminución en la energía de enlace M-M es reflejada en la fortaleza de los enlaces covalentes M-X y es generalmente atribuida a la disminución del traslape entre los orbitales vacíos del átomo metálico y los orbitales llenos de la especie electrodonadora. Esta tendencia energética, sin embargo, no refleja la capacidad de estos enlaces a presentar heterólisis, puesto que la separación de la densidad de carga electrostática juega un papel fundamental en dicho proceso. Los átomos como Sn y Pb son capaces de deslocalizar la carga negativa hacia ellos estabilizando así un enlace covalente débil, a diferencia de átomos como Si para el que los enlaces Si-F y Si-Cl son altamente reactivos a pesar de su carácter fuertemente covalente. Los elementos representativos pesados tienden entonces a generar enlaces covalentes débiles menos polarizados, y en consecuencia menos iónicos, que los generados por átomos isoelectrónicos más ligeros [32].

En el caso del grupo 14 los elementos pesados en su estado tetravalente, pueden adoptar una gran variedad de números de coordinación que van desde 4 hasta 7 dependiendo del tipo de ligantes empleados. La adopción de geometrías correspondientes a números de coordinación altos depende de un balance delicado de energía entre la fuerza del enlace formado y la estabilización de los orbitales del átomo central. La presencia de orbitales *d* en plomo permite que el anión acetato se una de manera isobidentada a diferencia de lo que ocurre en los acetatos de los elementos más ligeros del mismo grupo.

A pesar de la baja energía de los enlaces M-C para los compuestos de elementos representativos pesados, la química organometálica de estos es muy amplia dada su tendencia a la formación de compuestos con altos números de coordinación. En este tipo de compuestos la polaridad del enlace se encuentra de tal forma que el grupo orgánico porta la carga parcial negativa, aumentando la acidez de Lewis del centro metálico. Esto se ve reflejado en el cambio de sus propiedades químicas, tales como la tendencia a la concatenación. En el caso de los compuestos de dialquilestaño existen revisiones en la literatura que dan cuenta de diferentes ejemplos en los que compuestos poliméricos, cíclicos y alicíclicos, de dialquilestaño (IV) han sido sintetizados [33]. Asimismo es muy frecuente observar la formación de estructuras diméricas en compuestos organometálicos de haluros de Te(IV) del tipo  $R_nTeX_{(4-n)}$  ( $n = 1, 2, 3, 4$ ) [34]. Las

interacciones Te--X--Te son del tipo de interacciones secundarias aun cuando son de carácter esencialmente iónico dada la alta polaridad de los enlaces Te-X. En este conjunto de compuestos de Te(IV) son de interés los aniones del tipo  $\text{TeX}_6^{2-}$  ya que exhiben geometrías octaédricas a pesar de la presencia de un par libre sobre el átomo metálico. Esta inactividad estereoquímica del par libre sugiere que este se encuentra ocupando el orbital de valencia  $ns$  [35]. Dentro de los compuestos organometálicos de elementos representativos pesados, el  $\text{PbEt}_4$  y el  $\text{PbMe}_4$  son unos de los más relevantes dada su amplia producción y uso como antidetonantes en gasolinas durante muchos años, antes de su prohibición por resultar altamente tóxicos.

La cantidad de estudios teóricos de las propiedades electrónicas de una molécula con elementos pesados se ha incrementado a medida que los sistemas de cómputo han incrementado su capacidad de cálculo, eficiencia y accesibilidad. Al mismo tiempo, el desarrollo de métodos y algoritmos nuevos ha propiciado la aparición de nuevos programas que hacen cada vez más accesible el número y tamaño de las moléculas que pueden ser estudiados en poco tiempo y con una alta confiabilidad en los resultados obtenidos. Hoy en día existe un gran número de códigos, libres y comerciales, con y sin interfaces gráficas lo que provoca que su uso sea cada vez más extensivo en los laboratorios de química en el mundo. Por esta razón, gran empeño debe ser puesto en la educación a niveles básicos sobre la correcta utilización de esta herramienta, cada vez más ubicua, de modo que la interpretación de los resultados sea siempre acompañada de la intuición que el bagaje de conocimientos en química y física provee al investigador, ya que por lo regular el uso de estos programas a nivel de “caja negra” resulta en la obtención de conclusiones falsas a partir de análisis erróneos.

Los cálculos *ab initio* de la estructura electrónica de moléculas muy grandes o que contienen átomos de un alto número atómico requiere de un esfuerzo computacional considerable, el cual puede ser reducido mediante varias técnicas. En general existen tres razones que dificultan los cálculos en este tipo de moléculas [36], la más evidente de ellas es el incremento en el número de electrones involucrados y por consiguiente el número de orbitales necesarios para realizar esta descripción ya que para métodos como Hartree-Fock (HF) que están basados en el esquema de Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (LCAO) [37] el número de integrales  $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$  incrementa

formalmente como  $N^4$ , donde  $N$  representa el número de funciones de base (para métodos basados en DFT el esfuerzo computacional escala como  $N^3$ ), mientras que el tiempo de cómputo aumenta aproximadamente como  $Z^4$ . Al aumentar el número de electrones en la molécula la correlación electrónica aumenta su contribución a la energía total del sistema. Sin embargo, métodos estándar, como HF, no toman en consideración la repulsión instantánea electrón-electrón. En el caso de moléculas para las que existan estados excitados de baja energía (moléculas con elementos del bloque  $d$ - y/o  $f$ -) la correlación electrónica puede ser fundamental para obtener un entendimiento claro de la amplia fotoquímica de estos sistemas [38]. Una forma de atacar este problema es a través del uso de funciones de onda multireferenciales, las cuales son construidas mediante una combinación lineal de varios determinantes a diferencia de aquellas correspondientes a los métodos basados en HF que utilizan un solo determinante en la descripción de la configuración electrónica del sistema. En general el tiempo de cómputo en los métodos multireferenciales o multiconfiguracionales escala aproximadamente con la quinta o séptima potencia del número de funciones de base. La tercera de las razones que dificultan el cálculo de estos sistemas es la presencia de efectos relativistas [36, 39]. Los electrones más cercanos al núcleo sufren en general una contracción espacial cuando el efecto de la relatividad es tomado en cuenta; esto influye en los electrones de valencia indirectamente en dos maneras: mediante un efecto de apantallamiento mayor que reduce el potencial coulombico del núcleo sobre los orbitales de valencia y cambiando las características espaciales de estos mismos orbitales. Los orbitales  $s$  tienden a contraerse, mientras que los  $d$  a expandirse por la reducción en el potencial electrostático efectivo del núcleo. Los orbitales  $p$  tienden a contraerse para números atómicos pequeños y a expandirse conforme aumenta  $Z$ . Una discusión más extensa sobre el efecto de la relatividad en la química de sistemas con elementos pesados se encuentra más adelante.

Una de las maneras más comunes de abordar el problema de tener demasiados electrones es el uso de la aproximación de pseudopotenciales o potencial de carozo efectivo (ECP). Los ECPs [40] representan una aproximación algorítmica a la solución de los problemas antes mencionados, mediante el reemplazo de los electrones más internos de un átomo por un conjunto de funciones y operadores que simulan el efecto de estos electrones sobre los electrones de valencia. Dado a que en principio la reactividad y estructura molecular es resultado de la energía, distribución y estructura de

los orbitales de los electrones de valencia de cada átomo es posible hacer este reemplazo y reducir el problema computacional de  $Z^4$  a uno de  $(Z - Q)^4$ , donde  $Q$  es el número de electrones internos a ser suplidos. Resulta claro observar que uno de los puntos críticos en el desarrollo y aplicación de un pseudopotencial es la elección del valor de  $Q$ , ya que es deseable hacer  $Q$  tan grande como sea posible pero sin perder precisión química. Al reducirse el número de electrones a ser explícitamente tomados en cuenta es posible dirigir un mayor número de recursos computacionales hacia el cálculo de la correlación electrónica, aumentando así el número de sistemas químicamente relevantes que puede ser tratado a un nivel de teoría dado.

El efecto de la relatividad es parcialmente resuelto por esta aproximación primero por el reemplazo directo de los electrones internos que por tener una mayor energía cinética son más afectados por la relatividad y porque el ECP puede ser generado a partir de un cálculo en que los efectos relativistas sean tomados en cuenta de forma explícita. Dado que el ECP modela el campo de los electrones internos sobre los de valencia este campo puede ser un campo relativista o no-relativista. Los pseudopotenciales relativistas (RECP) son generados a partir de cálculos de la ecuación de Dirac para átomos en estados de oxidación químicamente relevantes. Dentro de los efectos de la relatividad comúnmente incluidos en la generación e implementación de ECPs se encuentran el término masa-velocidad, que da cuenta del aumento de la masa de un electrón a medida que su velocidad se hace menos despreciable frente a la velocidad de la luz; el término de Darwin [41], que consiste en una corrección electrodinámica a la interacción de partículas cargadas en movimiento e involucra el cambio en la descripción de un electrón de una partícula a una distribución finita de carga; y el acoplamiento espín-órbita que se origina de la mezcla entre los eigenvectores de momento angular y de momento de espín.

Es importante hacer notar que aun cuando a lo largo de esta tesis se utilizan pseudopotenciales del tipo ECP existe otra clasificación conocida como *ab initio model potential* (AIMP) [42]. La diferencia entre ambos esquemas estriba en la estructura nodal de los orbitales de valencia, ya que en AIMP se conserva la estructura de los orbitales en un cálculo de todos los electrones, mientras que en el esquema ECP se dice que los orbitales de valencia son “planchados” en la región cercana al núcleo, de modo que pierden los nodos correspondientes al número cuántico principal del orbital en

cuestión, lo cual ofrece la ventaja de poder emplear conjuntos de funciones de base más grandes. Cabe hacer notar que la calidad de los resultados obtenidos con ambos esquemas es comparable usando conjuntos de base de calidades similares [43].

El desarrollo e implementación de los pseudopotenciales se encuentra ampliamente descrito en la literatura [36, 44] y no habrá de ahondarse sobre este tema en la presente tesis.

Como se hizo notar anteriormente uno de los principales efectos de la relatividad sobre los electrones internos de un átomo pesado consiste en la contracción de los orbitales internos dado que el radio de Bohr, que mide la extensión de un orbital atómico, es inversamente proporcional a la masa del electrón y esta a su vez crece a medida que la velocidad del mismo se hace menos despreciable frente a la velocidad de la luz [45]. Esto tiene como consecuencia no solo que la distribución espacial de los orbitales internos disminuya sino que además resulta un efecto estabilizador al disminuir la energía de los mismos. Asimismo, el incremento en el apantallamiento del núcleo provoca que los orbitales de valencia se expandan debido a un menor potencial de interacción coulombico y aumenten en energía. El efecto neto en las longitudes de enlace es un acortamiento de los enlaces que involucran átomos pesados por debajo de los valores observados para enlaces análogos con elementos isoelectrónicos más ligeros, por ejemplo, la distancia de enlace Au-H en AuH es de 1.52 Å mientras que en AgH la distancia es de 1.62 Å [46].

Se mencionó anteriormente que el acoplamiento espín-órbita es un efecto relativista ya que en el tratamiento relativista de la mecánica cuántica la separación en diferentes niveles energéticos de los orbitales con  $l > 0$  en  $j = l + s$  se observa sin necesidad de introducir posteriormente el acoplamiento de los operadores  $\hat{J}$  y  $\hat{S}$ . La importancia de estos efectos de la relatividad en el movimiento electrónico crece aproximadamente como  $Z^2$ , por lo que su inclusión en moléculas con átomos pesados no es despreciable. Existen otros efectos que no contribuyen significativamente en todos los casos a la descripción de la estructura electrónica de moléculas con relevancia química, tal es el caso de la energía de correlación magnética  $B_{ij}$ , que energéticamente representa sólo el 3% de la corrección relativista a la distribución orbital. Son varios los ejemplos de fenómenos comunes en química que surgen a consecuencia de la acción de

la relatividad, como la contracción lantánida [47], el efecto del par inerte [48], la división de la estructura hiperfina en espectroscopía electrónica [49], la baja temperatura de fusión del Hg [50] y las propiedades físicas del Au [51].

El método de campo autoconsistente de Hartree-Fock resulta una poderosa aproximación para el cálculo de la estructura electrónica de moléculas especialmente en el caso de capa cerrada. En este método la función de onda se escribe como un producto antisimetrizado de espín-orbitales ( $\Psi_{i\alpha}$  o  $\Psi_{j\beta}$ ). La energía del sistema está dada por el teorema variacional de Ritz en la forma

$$E_{HF} = \langle \Psi | H_{el} + V_{NN} | \Psi \rangle$$

donde  $\Psi$  representa la función de onda HF en forma de un determinante de Slater,  $V_{NN}$  es el operador de energía potencial que depende únicamente de la posición de los núcleos, el operador Hamiltoniano electrónico,  $H_{el}$ , es la suma de operadores de uno y dos electrones

$$H_{el} = \sum_i f_i + \sum_j \sum_{i>j} g_{ij};$$

$f_i$  y  $g_{ij}$  están dados por (en unidades atómicas):

$$f_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}};$$

$$g_{ij} = \frac{1}{r_{ij}}$$

El método de campo autoconsistente comienza por proponer una función de onda construida a partir de un conjunto apropiado de funciones de base que generen un conjunto de orbitales que minimicen la energía a través de un proceso iterativo. Al estar basado en los principios del cálculo de variaciones y estar sujeto al principio variacional de Ritz existe la garantía de que el valor de la energía obtenida siempre es mayor que el valor exacto que en principio podría calcularse con el uso de una función de onda exacta formada a partir de un conjunto prácticamente infinito de funciones de base. En estricto

sentido este método se conoce como de Hartree-Fock-Roothan, ya que fue este último quien introdujo la expansión de orbitales atómicos en una combinación lineal de funciones de base (LCAO).

Uno de los modelos teóricos ampliamente utilizados en esta tesis para la descripción localizada de la densidad electrónica obtenida de nuestros cálculos *ab initio*, es el modelo de Orbitales Naturales de Enlace (NBO por las siglas en inglés de Natural Bond Orbitals) generado por Frank Weinhold [52]. El análisis NBO tiene su base en el análisis natural de poblaciones (Natural Population Analysis) el cual surgió como un método para calcular cargas atómicas y poblaciones de orbitales en funciones de onda construidas con funciones de base de tipo orbitales atómicos [53]. Los NBOs fueron desde un inicio considerados como un conjunto de base químico en el que la descripción localizada de la densidad electrónica coincide cercanamente a la imagen química de enlaces localizados y pares libres como unidades básicas de la estructura molecular. El análisis natural de poblaciones subsana varias de las deficiencias presentadas por el popular análisis de poblaciones propuesto por Mulliken [54], entre las que se incluyen la sensibilidad al cambio de funciones de base; la obtención de poblaciones negativas carentes de significado físico; y la pobre descripción de la distribución de cargas y ocupación orbital en compuestos con carácter fuertemente iónico.

Los orbitales naturales atómicos (NAOs) se encuentran cercanamente relacionados a los orbitales naturales desarrollados por Per-Olov Löwdin [55]. Los NAOs son los orbitales atómicos ortonormales de máxima ocupación para una función de onda dada, y son obtenidos como funciones propias de la matriz de densidad atómica. Para el caso particular de una función de onda atómica obtenida a partir del método SCF, los NAOs son equivalentes a los AOs del cálculo SCF y los NAOs con ocupación distinta de cero representan la configuración electrónica formal del átomo. El uso de orbitales ortogonales, como los que se obtienen de la transformación simétrica propuesta por Löwdin elimina la obtención de números de ocupación negativos en el subsiguiente análisis de poblaciones. Para una molécula los orbitales naturales son definidos como los orbitales moleculares de máxima ocupación obtenidos como funciones propias de la matriz de densidad de la molécula. En contraste, los NAOs son orbitales ortonormales atómicos (centrados en un solo átomo) de máxima ocupación, y

son obtenidos a partir de bloques de simetría angular en la matriz de densidad correspondientes a un solo átomo. Los NAOs en consecuencia se mantienen localizados sobre un átomo en particular y no se transforman bajo las representaciones irreducibles del grupo puntual molecular.

Asimismo es posible utilizar el análisis NBO en el estudio de efectos de hibridización [52(a)], ya que la formación de un NBO resulta la interacción entre orbitales híbridos naturales (NHO), que a su vez son formados a través de la combinación lineal de NAOs. Se ha observado que las funciones de onda *ab initio* transformadas bajo este esquema coinciden con los conceptos de estructura de Lewis y la imagen de hibridización de orbitales de Pauling. La transformación general de orbitales atómicos a NBOs lleva a la formación de orbitales vacíos que representan, dentro del formalismo de Hartree-Fock, desviaciones de la estructura ideal de Lewis que generan correcciones no-covalentes a la estructura localizada. La energía asociada con esta desviación puede ser calculada eliminando los orbitales de antienlace y recalculando la energía total para determinar la disminución de esta respecto de la función de onda original. Este esquema es conocido como *Deletion Analysis* y puede ser empleado para estimar la energía de una interacción cualquiera dentro de una molécula, mediante la eliminación selectiva de varios elementos  $F_{ij}$  de la matriz de Fock, en la base de los NAOs, donde el índice  $i$  corresponde a los NAOs del átomo 1 y  $j$  designa el conjunto de los del átomo 2. La nueva matriz de Fock así obtenida es rediagonalizada en la misma base para obtener la nueva energía del sistema. La diferencia de energía con la correspondiente a la matriz original es una buena estimación de la energía de la interacción anulada [56]. Estas eliminaciones no necesariamente requieren ser hechas sobre todos los elementos comunes a dos átomos, sino que selectivamente se pueden eliminar aquellos elementos que correspondan a la interacción entre algunos de los NAOs de estos átomos.

---

<sup>1</sup> Lewis, G. N. *J. Am. Chem. Soc.*, 38 (1916) 762.

<sup>2</sup> (a) Molloy, K. C.; Mahon, M. F.; Hibbert, T. G. *Main Group Met. Chem.* 22 (1999) 235. (b) Berceanc, V.; Crainic, C.; Haiduc, I.; Mahon, M. F.; Molloy, K. C.; Venter, M. M.; Wilson, P. J. *J. Chem Soc. Dalton Trans.* 6 (2002) 1036.

<sup>3</sup> Merrifield, R. E.; Simmons, H. E. *Topological Methods in Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc. (1989).

- 
- <sup>4</sup> Pyykkö, P. *Chem. Rev.* 97 (1997) 597.
- <sup>5</sup> London, F. *Naturwiss.* 17 (1929) 525.
- <sup>6</sup> Alcock, N. W. *Inorg. Chem. and Radiochem.* 15 (1972) 1.
- <sup>7</sup> Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1960.
- <sup>8</sup> Bondi, A. J. *Phys. Chem.* 68 (1964) 441.
- <sup>9</sup> Batsanov, S. S. *Inorg. Mater.* 37 (2001) 871.
- <sup>10</sup> Haiduc, I.; Sowerby, D. B. *Polyhedron* 15(15) (1996) 2469.
- <sup>11</sup> Tomadas de [2]: (a) Husebye, S. *Acta Chem. Scand.* 21 (1967) 42. (b) Husebye, S. *Acta Chem. Scand.* 20 (1966) 24 (c) Alcock, N. W.; Timms, R. E. *J. Chem. Soc. A* (1968) 1873.
- <sup>12</sup> Laing, M. *Educ. Chem.* (1993) 160.
- <sup>13</sup> Wibenga, E. H.; Kracht, D. *Inorg. Chem.* 8 (1969) 738.
- <sup>14</sup> McQuarrie, D. A. *Quantum Chemistry*, Oxford University Press (1983).
- <sup>15</sup> (a) Kano, N.; Kawashima, T. *Topics in Current Chemistry* 251, (2005) 141. (b) Haiduc, I. *Comprehensive Coordination Chemistry II* 1, (2004) 349. Editorial Elsevier Ltd., Oxford, UK Editores: McCleverty, J. A.; Meyer, T. J. (c) Haiduc, I. *J. Organometallic Chem.* 623(1-2), (2001), 29.
- <sup>16</sup> (a) Pellerito, L.; Nagy, L. *Coord. Chem. Rev.* 224 (2002) 111. (b) Nath, M.; Pokharia, S.; Yadau, R. *Coord. Chem. Rev.* 215 (2001) 99. (c) Al-Naijar, A. A.; Shehata, M. R.; Shoukry M. M. *Main Group Met. Chem.* 22 (1999) 253.
- <sup>17</sup> Yokoyama, M.; Takeshima, T.; Imamoto, T.; Akano, M.; Asaba, H. *J. Org. Chem.* 34 (1969) 730.
- <sup>18</sup> Bordás, B.; Sohár, P.; Matolcsy, G.; Berencsi, P. *J. Org. Chem.* 37 (1972) 1727.
- <sup>19</sup> (a) Ensafi, A. A.; Bakhshi, M. *Sensors and Aquators B. Chemical.* 96 (2003) 435. (b) Sripada, K.; Andersson J. T. *Anal. Bioanal. Chem.* 382 (2005) 735. (c) Schade, T.; Roberz, B.; Andersson, J. T. *Polycyclic Aromatic Compounds* 22 (2002) 311.

- 
- <sup>20</sup> Amado, A. M.; Ribeiro-Claro, P. J. A. *J. Inorg. Biochem.* 98 (2004) 561.
- <sup>21</sup> Haiduc, I.; Sowerby, D. B.; Lu, S. F. *Polyhedron*, 14 (1995) 3389.
- <sup>22</sup> Yokoyama, M.; Takeshima, T. *Anal. Chem.* 40 (1968) 1344.
- <sup>23</sup> (a) Safavi, A.; Abdollahi, H.; Nezhad, M. R. H.; Kamali, R. *Spectrochimica Acta A.* 60 (2004) 2897.  
(b) Safavi, A.; Fotouhi, L. *J. Electroanal. Chem.* 434 (1997) 93.
- <sup>24</sup> (a) Safavi, A.; Abdollahi, H.; Bagheri, M. *Anal. Chim. Acta* 459 (2002) 119. (b) Safavi, A.; Abdollahi, H. *Anal. Letters* 34 (2001) 2817. (c) Safavi, A.; Abdollahi, H. *Microchem. J.* 69 (2001) 167.
- <sup>25</sup> Shamsipur, M.; Hashemi, O. R.; Safavi, A. *Anal. Sci.* 21 (2005) 1063
- <sup>26</sup> (a) Nag, K.; Joardar, D. S. *Inorg. Chim. Acta* 14 (1975) 133. (b) Pattnaik, K. C.; Sen, D. *J. Indian. Chem. Soc.* 48 (1971) 319. (c) Choi, S. N.; Wasson, J. R. *Inorg. Chem.* 14 (1975) 1964. (d) Monda., S. K.; Joardar, D. S.; Nag, K. *Inorg. Chem.* 17 (1978) 191. (e) Bereman, R. D.; Shields, G.; Bordner, J.; Dorfman, J. R. *Inorg. Chem.* 18 (1979) 3117. (f) Baitalik, S.; Mohanta, S.; Adhikary, B. *Polyhedron* 16 (1997) 983.
- <sup>27</sup> Shankaranarayana, M. L.; Patel, C. C. *Spectrochim. Acta* 21 (1965) 95.
- <sup>28</sup> Mackay, M. F.; Oconnor, M. J.; Oliver, P. J. *J. Cryst. Mol. Struct.* 8 (1978) 161.
- <sup>29</sup> (a) Ghosh, D.; Mukopadhyay, S.; Samanta, S.; Choi, K. Y.; Endo, A.; Chandhury, M. *Inorg. Chem.* 42 (2003) 7189. (b) Steyn, G. J. J.; Roodt, A.; Leipoldt, J. G.; *Inorg. Chem.* 31 (1992) 3477. (c) Belhadi-Tahar, H.; Ouhayounn, E.; Cros, G.; Darbieu, M. H.; Tafani, J. A. M.; Fabre, J.; Esquerre, J. P.; Coulais, Y. *Nucl. Med. And Biol.* 25 (1998) 65. (d) Battacharyya, S.; Kumar, S. B.; Dutta, S. K.; Tiekink, E. R. T. *Inorg. Chem.* 35 (1996) 1967.
- <sup>30</sup> Tarassoli, A.; Sedaghat, T.; Neumüller, B.; Ghassemzadeh, M. *Inorg. Chim. Acta* 318 (2001) 15.
- <sup>31</sup> Tarassoli, A.; Asaadi, A.; Hitchcock, P. B. *J. Organometallic Chem.* 645 (2002) 105.
- <sup>32</sup> Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 5a ed. John Wiley and Sons (1988).
- <sup>33</sup> Azuma, Y.; Newcomb, M. *Organometallics*, 3 (1984) 9.

- 
- <sup>34</sup> (a) Chadha, R. K.; Drake, J. E. *J. Organomet. Chem.* 299 (1986) 331. (b) Chadha, R. K.; Drake, J. E. *J. Organomet. Chem.* 293 (1985) 37. (c) García-Montalvo, V.; Marcelo-Polo, A.; Motoya, R.; Toscano, R. A.; Hernández-Ortega, S.; Cea-Olivares, R. *J. Organomet. Chem.* 623 (2001) 74.
- <sup>35</sup> Milne, J.; Lahie, P. *Inorg. Chem.* 24 (1985) 840.
- <sup>36</sup> Cundari, T. R.; Benson, M. T.; Lutz, M. L.; Sommerer, S. O. *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 8, Cap. 3, Lipkowitz, K. B.; Boyd, D. B. editors. VCH Publishers Inc. (1996), 145.
- <sup>37</sup> Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* 23 (1951) 69.
- <sup>38</sup> Serrano-Andrés, L.; Merchán, M. *J. Mol. Str. TEOCHEM* 729 (2005) 99.
- <sup>39</sup> Pyykkö, P. *Chem. Rev.*, 88, (1988) 563.
- <sup>40</sup> Szasz, L. *Pseudopotential Theory of Atoms and Molecules*, Wiley, New York, (1985)
- <sup>41</sup> Darwin, C. G. *Pil. Mag.* 39 (1920) 537.
- <sup>42</sup> Bonifacic, V.; Huzinaga, S. *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 2779.
- <sup>43</sup> Klobukowski, M. *Theor. Chim. Acta* 83 (1992) 239.
- <sup>44</sup> (a) Cundari, T. R.; Stevens, W. J. *J. Chem Phys.* 98 (1993) 5555. (b) Stevens, W. J.; Basch, H.; Krauss, M. *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 6026.
- <sup>45</sup> Pyykkö, P. *Adv. Quantum Chem.* 11 (1978) 353.
- <sup>46</sup> Almlöf, J.; Gropen, O. *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 8, Cap. 4, Lipkowitz, K. B.; Boyd, D. B. editores. VCH Publishers Inc. 1996.
- <sup>47</sup> (a) Shannon, R. D. *Acta Crystallogr., Sect. A* A32 (1976) 751. (b) Pitzer, K. S. *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 276. (c) Pyykkö, P. *J. Chem Soc., faraday Trans. 2* 75 (1979) 1256. (d) Pyykkö, P.; Desclaux, J. P. *Chem. Phys.* 34 (1978) 261.
- <sup>48</sup> (a) Sidgwick, N. V. *The Covalent Link in Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, (1933) (b) Dunitz, J. D.; Orgel, L. E. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 2 (1960) 40. (c) Sanderson, R. T. *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1856.
- <sup>49</sup> Case, D. A. *Chem. Phys. Lett.* 109 (1984) 66.

- 
- <sup>50</sup> Pyykkö, P. *Adv. Quantum Chem.* 11 (1978) 353.
- <sup>51</sup> (a) Kupratakuln, S. *J. Phys. C: Solid State Phys.* 3 (1970) S109. (b) Pyykkö, P.; Desclaux, J. P. *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 276.
- <sup>52</sup> (a) Foster, J. P.; Weinhold, F. *J. Amer. Chem. Soc.* 102 (1980) 7211. (b) Reed, A. E.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 4066. (c) Reed, A. E.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 1736. (d) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* 88 (1988) 899.
- <sup>53</sup> Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 735.
- <sup>54</sup> Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1833, 1841, 2338, 2343.
- <sup>55</sup> Löwdin, P. O. *J. Chem. Phys.* 18 (1950) 365.
- <sup>56</sup> Weinhold, F. *Encyclopedia of Computational Chemistry*, P. v.R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollman, H. F. Schaefer III, P. R. Schreiner editores, John Wiley & Sons, Chichester, UK, Vol. 3 (1998) 1792.

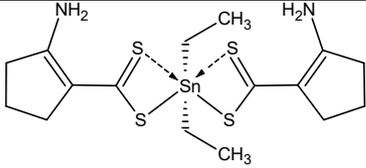
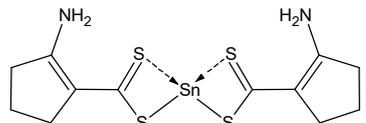
## 2. Sección Experimental

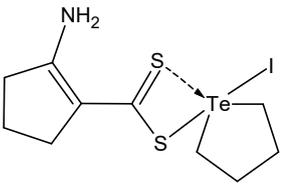
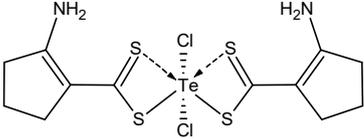
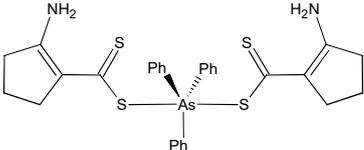
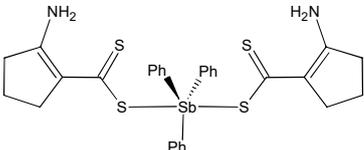
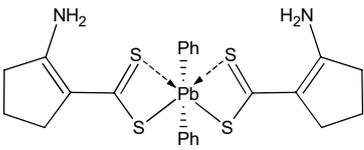
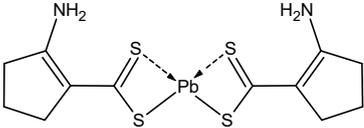
### 2.1 Síntesis

Todos los reactivos fueron utilizados tal como fueron recibidos sin emplear procedimientos de purificación adicionales, salvo en aquellos casos donde se especifica lo contrario. Asimismo, en aquellos casos en que fue necesario, se emplearon técnicas de Schlenk convencionales para el manejo de sustancias bajo atmósfera de N<sub>2</sub> o Ar. La selección de los elementos representativos pesados se hizo con base en el hecho de que es sabido de antemano que estos complejos formarían interacciones secundarias con los ligantes 1,1-ditiotolatos manejados. Si bien el uso de metales de transición hubiese podido ser una alternativa en la que la síntesis fuera más sencilla y directa no existe la misma garantía de obtener los patrones de coordinación esperados, además de que al presentar configuraciones de capa abierta, la descripción de su estructura electrónica requiere de un mayor esfuerzo computacional que hace menos directo el análisis de estas interacciones.

En la tabla 2.1.1 se muestra un resumen general de los complejos de AACD sintetizados junto con algunas de sus propiedades físicas. Las claves de identificación indicadas en la segunda columna se utilizarán a lo largo del presente trabajo para referirse a cada compuesto.

**Tabla 2.1.1 Estructura y propiedades físicas de los complejos de AACD sintetizados.**

Compuesto	Identificación	Apariencia	Punto de fusión [°C]	Rendimiento
	Sn1	Sólido amarillo	~170 (des)	~10%
	Sn2	Sólido amarillo	~130 (des)	~5%

	Te1	Sólido anaranjado	125-135	~55%
	Te2	---	---	---
	As1	Sólido amarillo	140-150	~20%
	Sb1	Sólido amarillo	115-130	~15%
	Pb1	Sólido amarillo pálido	>100 (des)	~10%
	Pb2	Sólido amarillo pálido	> 70 (des)	~5%

### 2.1.1 Síntesis de ácido 2-amino-1-ciclopentenditiocarboxílico (AACD)

Para la síntesis de este ligante fue utilizado el método de Nag y Joardar reportado en la literatura [26(a)], con algunas modificaciones al método de purificación.

Se mezclaron 107 g de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (0.86 moles) junto con 10 g de ciclopentanona (0.12 mol) previamente destilada. La mezcla fue enfriada en un baño de hielo seco y acetona a  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . Posteriormente 11.78 g (0.16 moles) de  $\text{CS}_2$  fueron goteados sobre la mezcla de reacción durante un periodo de 30 minutos bajo agitación y manteniendo en todo momento la temperatura cerca de  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . Al finalizar la primera hora de reacción la disolución adquirió una coloración anaranjada. Posteriormente se observó la aparición paulatina de un precipitado amarillo. Se permitió que la reacción continuara por 8 horas manteniendo en todo momento la agitación y el baño de hielo seco/acetona para

mantener la temperatura a 0 °C.

El sólido amarillo fue filtrado al vacío y lavado con agua fría para remover el exceso de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . El producto crudo corresponde a la sal de amonio del AACD, la cual se sabe que es térmicamente inestable [26(a)], por lo que se procedió a neutralizarla para obtener el ácido libre que es más estable. Se suspendió el sólido amarillo en 100 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  y se gotearon 13.5 mL de  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$  concentrado (0.13 moles, equivalentes a la cantidad de AACD esperada). Se observó la precipitación de un sólido muy fino de color amarillo brillante y la evolución de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  como resultado de la reacción de neutralización. Al alcanzar el punto de equivalencia el sólido amarillo fue filtrado al vacío, lavado con agua fría y secado. Se obtuvieron un total de 17.17 g de AACD (0.108 moles) correspondientes al 90 % de rendimiento. El punto de fusión fue de 97 °C (el valor reportado en la literatura [26(a)] es de 98-99 °C). El compuesto purificado fue guardado bajo refrigeración para preservarlo de la descomposición térmica.

### ***2.1.2 Síntesis de 2-amino-1-ciclopentenditiocarboxilato de sodio (AACD-Na)***

Para la síntesis de los complejos de AACD fue necesario sintetizar la sal de sodio correspondiente bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  en EtOH anhidro para evitar la presencia de iones  $\text{OH}^-$  que son capaces de hidrolizar al AACD. Se hicieron reaccionar 1.15 g de  $\text{Na}^0$  (0.05 mol) con  $\text{EtOH}_{(\text{anh})}$  bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  para formar etóxido de sodio, el cual sería utilizado posteriormente para la desprotonación del AACD. 8 g de AACD (0.05 mol) fueron añadidos lentamente a la disolución etanólica de EtONa bajo agitación a una temperatura de 10 °C, lograda con un baño de hielo. Posteriormente la mezcla de reacción fue aforada a 250 mL con EtOH anhidro para obtener finalmente una disolución 0.2 F de la sal de sodio del AACD. Esta disolución fue almacenada en refrigeración bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  para prevenir la descomposición del ligante.

### ***2.1.3 Síntesis de bis(2-amino-1-ciclopentenditiocarboxilato)dietalesnaño (IV)***

30.5 mL de la disolución etanólica de AACD-Na (6.1 meq de AACD-Na) se añadieron a una disolución bencénica con 1.32g de  $\text{Et}_2\text{SnCl}_2$  (5.3 mmol). La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 4 horas, luego de las cuales el disolvente fue evaporado obteniéndose un aceite de color rojo. Se añadieron posteriormente 15 mL de hexano para solidificarlo. Luego de mantener la agitación por 1 hora se obtuvo un sólido amarillo. (pf: desc. 170 °C; rendimiento: 0.25g, 10 %; análisis elemental: C

(38.44 calc.), 36.16% H (5.27 calc.) 5.79%)

#### **2.1.4 Síntesis de *rac*-1-yodo-1-(2-amino-1-ciclopentenditiocarboxilato)telurolano**

6.6 mL de la disolución de AACD-Na (1.32 meq de AACD-Na) fueron goteados sobre una disolución bencénica con 0.5 g de 1,1-diyodotelurolano (1.15 mmol), el cual fue sintetizado previamente por métodos reportados en la literatura [34(c)]. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 4 horas, luego de las cuales el disolvente fue evaporado al vacío obteniéndose un precipitado de color rojo brillante. (pf: 125-135 °C; rendimiento: 0.3 g, 55 %; análisis elemental: C (25.70 calc.) 23.16%, H (3.43 calc.) 3.96%).

#### **2.1.5 Síntesis de bis(2-amino-ciclopentenditiocarboxilato)trifenilarsénico (V)**

7 mL de la disolución de AACD-Na (1.4 meq de AACD-Na) se añadieron a una disolución de 0.5 g de diclorotriphenilarsénico (V) (1.33 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La mezcla de reacción fue agitada a temperatura ambiente durante un lapso de 4 horas hasta que dejó de observarse la precipitación de NaCl, el cual fue posteriormente filtrado y lavado con éter de petróleo. El disolvente fue evaporado a presión reducida, obteniéndose 0.17 g de un sólido amarillo claro. (pf: 140-150 °C; rendimiento: ~ 20%)

#### **2.1.6 Síntesis de bis(2-amino-ciclopentenditiocarboxilato)trifenilantimonio (V)**

6 mL de la disolución de AACD-Na (1.2 meq de AACD-Na) se añadieron a una disolución de 0.5 g de dibromotriphenilantimonio (V) (~1 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La mezcla de reacción fue agitada a temperatura ambiente durante un lapso de 4 horas hasta que dejó de observarse la precipitación de NaCl, el cual fue posteriormente filtrado y lavado con éter de petróleo. El disolvente fue evaporado a presión reducida dejando 0.1 g de un sólido anaranjado. (pf: 115 -130 °C; rendimiento: ~15%)

#### **2.1.7 Síntesis de bis(2-amino-ciclopentenditiocarboxilato)dimetiltelurio (IV)**

8 mL de la disolución de AACD-Na (1.6 meq de AACD-Na) se gotearon sobre una disolución de 0.3 g de diclorodimetiltelurio (IV) (1.3 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Durante el goteo del ligante se observó la formación de un precipitado de color negro. Se intentaron diferentes cambios en la polaridad del disolvente, cambiando de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a benceno, así como variar la concentración del halogenuro metálico, sin embargo la aparición de este sólido negro fue persistente. El precipitado negro en cuestión se trata

de  $\text{Te}^0$ , lo que es indicativo de una reacción de eliminación reductiva. Más adelante se realiza una discusión sobre este proceso y la influencia que tiene la relación entre los reactivos con él.

#### **2.1.8 Síntesis de bis(2-amino-ciclopentenditiocarboxilato)diclorotelurio (IV)**

10 mL de la disolución de AACD-Na (2 meq de AACD-Na) se gotearon sobre una disolución de 0.4 g de tetraclorotelurio (IV) (1.5 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Durante el goteo del ligante en disolución se observó nuevamente la formación de un precipitado de color negro. Se repitió la reacción en medios de diferentes polaridades desde  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  hasta benceno, así como variando la concentración del  $\text{TeCl}_4$ , sin embargo la aparición de este sólido negro fue persistente. El precipitado negro en cuestión se trata de  $\text{Te}^0$ , lo que es indicativo de una reacción de eliminación reductiva. Más adelante se realiza una discusión sobre este proceso y la influencia que tiene la relación entre los reactivos con él.

#### **2.1.9 Síntesis de bis(2-amino-ciclopentenditiocarboxilato)difenilplomo (IV)**

8 mL de la disolución de AACD-Na (1.6 meq de AACD-Na) se gotearon sobre una disolución de 0.5 g de diclorodifenilplomo (IV) (1.15 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La agitación se prolongó durante aproximadamente 5 horas hasta que no se observó una mayor precipitación de NaCl. La mezcla de reacción fue filtrada y lavada con éter etílico. Se evaporó el disolvente a presión reducida obteniéndose con ello un sólido de color amarillo muy pálido, casi blanquecino. (pf: desc > 100 °C; rendimiento: ~10%)

#### **2.1.10 Síntesis de bis(2-amino-ciclopentenditiocarboxilato)plomo (II)**

8 mL de la disolución de AACD-Na (1.6 meq de AACD-Na) se gotearon sobre una disolución de 0.4 g de dicloroplomo (II) (1.4 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La mezcla de reacción fue agitada durante 2 horas hasta que no se observó una mayor precipitación de NaCl. La mezcla de reacción fue filtrada y lavada con éter etílico. Se evaporó el disolvente a presión reducida obteniéndose con ello un sólido de color amarillo pálido. (pf: desc > 70 °C; rendimiento: ~5%).

#### **2.1.11 Síntesis de bis(2-amino-ciclopentenditiocarboxilato)estaño (II)**

12 mL de la disolución de AACD-Na (2.4 meq de AACD-Na) se gotearon sobre una disolución de 0.4 g de dicloroestaño (II) (2.1 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La mezcla de

reacción fue agitada durante 4 horas hasta que no se observó una mayor precipitación de NaCl. La mezcla de reacción fue filtrada y lavada con éter etílico. Se evaporó el disolvente a presión reducida obteniéndose con ello un sólido de color amarillo. (pf: desc > 130 °C; rendimiento: ~5%).

## **2.2 Espectroscopía de FT-IR**

### **AACD**

La asignación de las bandas observadas fue hecha con base en la información disponible en la literatura [17]. La banda más intensas encontradas para el AACD se encuentran en: 1605  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_2 + \text{C}=\text{C}$ ) y 1469  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2 + \text{C}=\text{C}$ ). Una banda dividida se observa en 926 y 895  $\text{cm}^{-1}$  debida a vibraciones C-S y C=S, repectivamente.

### **Sn1**

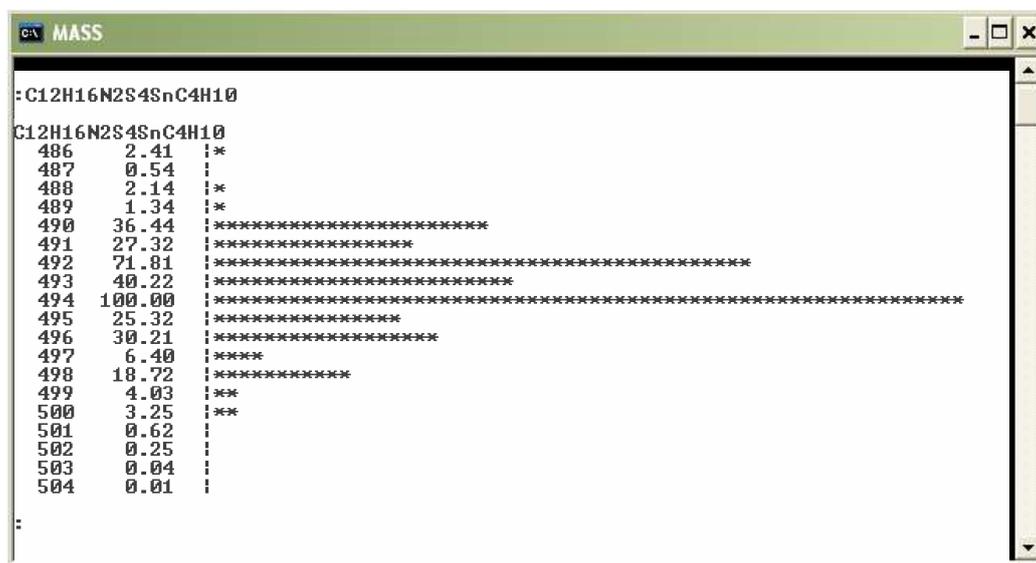
No se observa un cambio significativo en el intervalo correspondiente a las vibraciones del grupo  $\text{NH}_2$ , respecto del ligante libre en su forma ácida (1460  $\text{cm}^{-1}$  y 1469  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente). Sin embargo este hecho no es concluyente por si mismo de la no participación del grupo amino en la coordinación hacia el Sn, dada la presencia de un enlace de hidrógeno entre este y el átomo de S tionílico de la unidad carboditióica.

## **2.3 Espectrometría de masas**

El método de ionización de las muestras fue mediante el uso de la técnica de bombardeo de átomos rápidos ( $\text{FAB}^+$ ) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Parte de los compuestos presentados en esta tesis fueron sintetizados en la Universidad Babes-Bolyai en la ciudad de Cluj-Napoca, Rumanía, en donde no se cuenta con un espectrómetro de masas por lo que únicamente se reportan los resultados de las mediciones para los compuestos sintetizados en el Instituto de Química de la UNAM.

Los patrones isotópicos de los picos observados fue corroborado con las gráficas obtenidas a partir del programa MASS, el cual contiene las proporciones que guardan los diferentes isótopos de los elementos químicos desde H hasta Pu ( $Z = 1, \dots, 94$ ). Introduciendo la composición de un pico dado el programa devuelve el valor de la relación  $m/z$  en la que aparece más la proporción de las diferentes señales que lo forman. En el esquema inferior se observa un ejemplo de dicho programa para el pico

correspondiente al ión molecular para el compuesto Sn1.



De este modo se propusieron composiciones para los picos observados y estas fueron corroboradas por comparación con los patrones obtenidos en el programa antes citado.

### Sn1

El patrón isotópico del ión molecular encontrado en  $m/z = 493$  es consistente con la fórmula molecular propuesta, correspondiendo así al ión  $M^+$ . El pico base se localizó en  $m/z = 335$  y es asignado al dietilestaño unido a una sola unidad de AACD. En todos los grupos de señales se observa el patrón isotópico correspondiente al Sn.

### Te1

Se observa una pico de baja intensidad (menor a 5%) que corresponde al ión molecular en  $m/z = 471$ . Fragmentos que contienen al átomo de Te son observados con altas intensidades: el fragmento que corresponde al teluroloano  $[C_4H_8Te]^+$  ( $m/z = 186$ );  $[C_4H_8TeI]^+$  ( $m/z = 313$ );  $[C_4H_8TeAACD]^+$  ( $m/z = 344$ ); más algunas señales asignables a la fragmentación del AACD. Todos los grupos de señales muestran el patrón isotópico

esperado para su composición.

## **Sn2**

El ión molecular para el compuesto Sn2 no es observado. El espectrograma de este compuesto se encuentra constituido principalmente por el patrón de fragmentación del alcohol *m*-nitrobencílico, el cual es utilizado como matriz. Sin embargo se observa la presencia de un pico correspondiente al fragmento  $[AACDSn]^+$  en  $m/z = 278$  con una intensidad de aproximadamente 25%. Dicho grupo de picos exhiben el patrón isotópico característico del Sn.

## **2.4 Resonancia Magnética Nuclear**

### **Sn1**

El espectro de RMN  $^1H$  exhibe una señal dividida para el grupo amino, lo cual es indicativa de la no equivalencia de ambos protones debido al enlace de hidrógeno entre uno de ellos y el grupo tiocarbonilo. Las señales que pertenecen a los ligantes se encuentran divididas, tanto en  $^1H$  como en  $^{13}C$ , lo que indica que en solución ambos ligantes se encuentran fluctuando en su posición respecto al poliedro de coordinación a tiempos menores que los tiempos de RMN. En el espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{119}Sn$  se observa una sola señal a -191.6 ppm. De acuerdo con la literatura para complejos de diorganilestaño (IV) este desplazamiento químico corresponde a una geometría pentacoordinada [1] (-150 a -250 ppm es el intervalo encontrado para compuestos pentacoordinados). Se puede pensar en esta coordinación como intermedia entre una geometría tetracoordinada y la hexacoordinada en la que las dos interacciones secundarias Sn...S no pueden ser consideradas como un enlace covalente sencillo.

### **Te1**

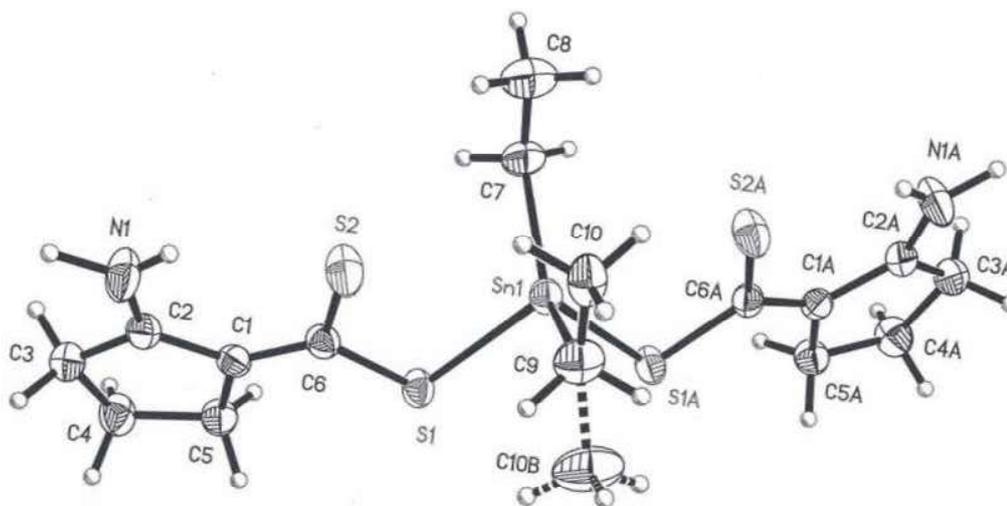
En el espectro de  $^1H$  RMN para este compuesto es posible observar las señales correspondientes al AACD en las mismas regiones que las del anillo telurolano, sin embargo la integración no corresponde a una proporción 1:1. El desplazamiento químico para el núcleo  $^{127}Te$  fue de 772.2 ppm. Se observa una única señal en  $^{127}Te$  RMN lo cual es indicativo de la pureza del compuesto.

## **2.5 Difractometría de Rayos-X**

### **Sn1**

Los datos fueron colectados en un difractómetro Siemens P4/PC y refinados por una matriz completa de mínimos cuadrados en F2. Las dimensiones del cristal fueron 0.52 x 0.40 x 0.22 mm, fórmula molecular C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>Sn, Mr = 489.29, Ortorrómbico, grupo espacial Pnma, a = 13.492(2) Å, b = 19.034(1) Å, c = 8.1358(6) Å, V = 2089.3(4) Å<sup>3</sup>, Z = 4, T = 293(2) K, D<sub>calc</sub> = 1.556 Mg/m<sup>3</sup>, radiación MoKα, 3804 reflexiones colectadas, 1902 reflexiones independientes (R(int) = 0.0492), R1 = 0.0337, wR2 = 0.0766 [I > 2σ(I)], R1 = 0.0535, wR2 = 0.0849 (todos los datos), GOF = 1.030. Las densidades electrónicas máximas y mínimas fueron 0.404 y -0.755 eÅ<sup>-3</sup>, respectivamente. La estructura fue resuelta por métodos directos utilizando el software SHELXS-97, y refinada por una matriz completa de mínimos cuadrados en F2 usando SHELXL-97. Todos los hidrógenos de la unidad amino fueron localizados a partir del mapa de diferencias y sus parámetros posicionales refinados. El grupo metilo (C10) de uno de los ligantes muestra un desorden orientacional que fue modelado sobre dos posiciones (0.56: 0.44).

La estructura de Rayos-X de Sn1 muestra que la coordinación ocurre a través de ambos átomos de S de la unidad carboditióica de forma anisobidentada, con el átomo de N en la misma orientación que los sustituyentes orgánicos sobre el átomo de Sn. Este tipo de geometría ha sido descrita anteriormente como una bipiramide trapezoidal sesgada. El átomo de S que se encuentra más cerca del grupo amino es a la vez el que forma el enlace secundario con el átomo de Sn, lo cual es consistente con la idea de que este átomo de S se encuentra comprometido en un enlace de hidrógeno con el grupo amino. Como se hizo notar en la introducción, este patrón de coordinación es el mismo para los compuestos bis(AACD)diorganilestaño (IV) independientemente del impedimento estérico de los grupos orgánicos presentes, de modo que este último factor tiene poco o nulo efecto sobre el patrón de coordinación adoptado. Aparentemente el enlace de hidrógeno entre el grupo amino y uno de los átomos de azufre de la unidad carboditióica, presente en el ácido libre se conserva en el complejo con dietilestaño (IV). La distancia de enlace Sn-S es de 2.51 Å y se encuentra de acuerdo con las distancias reportadas para un enlace sencillo Sn-S.



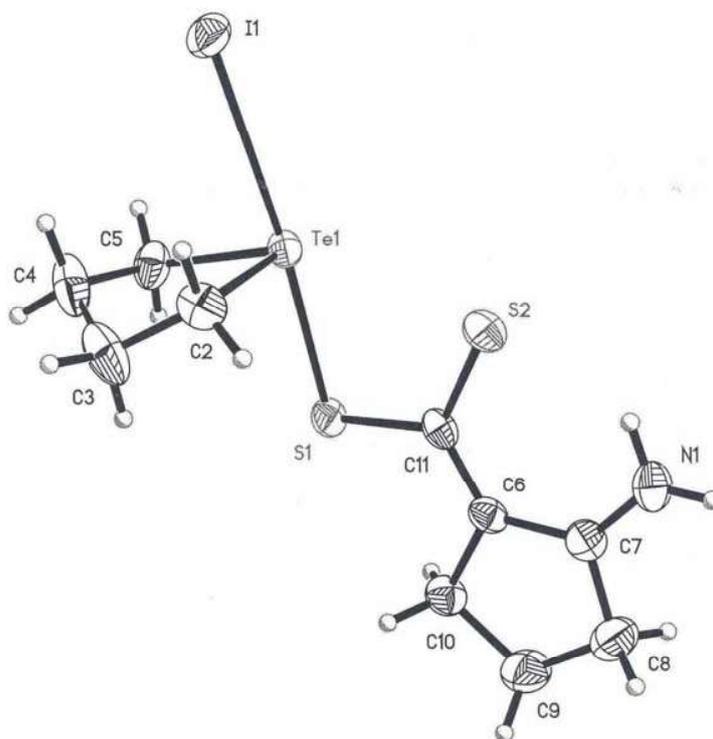
**Figura 2.5.1** Gráfica ORTEP para el compuesto bis(2-amino-1-ciclopentenditiocarboxilato) de dietilestaño (IV) (Sn1)

### Te1

Al igual que para el compuesto anterior los datos fueron colectados en un difractómetro Siemens P4/PC y refinados por una matriz completa de mínimos cuadrados en F2. Las dimensiones del cristal fueron 0.40 x 0.30 x 0.20 mm<sup>3</sup>, fórmula molecular C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>I<sub>2</sub>NS<sub>2</sub>Te, Mr = 468.86, Monoclínico, grupo espacial P2<sub>1</sub>/n, a = 6.677(1) Å, b = 22.018(2) Å, c = 10.442(1) Å, V = 1490.5(3) Å<sup>3</sup>, Z = 4, T = 293(2) K, D<sub>calc</sub> = 2.089 Mg/m<sup>3</sup>, radiación MoKα, 2849 reflexiones colectadas, 2615 reflexiones independientes (R(int) = 0.0300), R1 = 0.0371, wR2 = 0.0750 [I > 2μ(I)], R1 = 0.0575, wR2 = 0.0859 (todos los datos), GOF = 1.083. Las densidades electrónicas máximas y mínimas fueron 0.915 y -0.769 eÅ<sup>-3</sup>, respectivamente

La geometría alrededor del átomo de Te puede en principio ser descrita como bipirámide trigonal en la que una de las posiciones ecuatoriales es ocupada por el par libre, las posiciones axiales se encuentran ocupadas por el átomo de I y S del ligante. La estructura de Rayos-X de Te1 muestra una coordinación asimétrica por parte del ligante, en la que se observan distancias Te-S de 2.5 Å y Te...S de 3.1 Å, mientras que la suma de los radios de vdW para S y Te es de 3.86 Å. Lo anterior implica que a través del criterio geométrico se puede asignar una interacción secundaria entre el átomo de S tionílico y el átomo de Te en Te1.

La descripción anterior de la geometría alrededor del Te es válida toda vez que la interacción con el S tionílico no sea tomada en cuenta. El plano medio del ligante se encuentra casi paralelo al plano descrito por C(5)-Te(1)-I(1), lo que tiene como consecuencia que la molécula, en esta conformación, sea quiral. El hecho de que el plano medio del ligante se encuentre orientado hacia un lado en lugar de bisecar el ángulo C(2)-Te(1)-C(5) apoya en principio las nociones de repulsión electrostática y de repulsión de Pauli entre el átomo de S tionílico y el par de electrones libre sobre el Te. En consecuencia la interacción entre Te...S no puede ser catalogada como un enlace secundario sino únicamente como interacción secundaria.

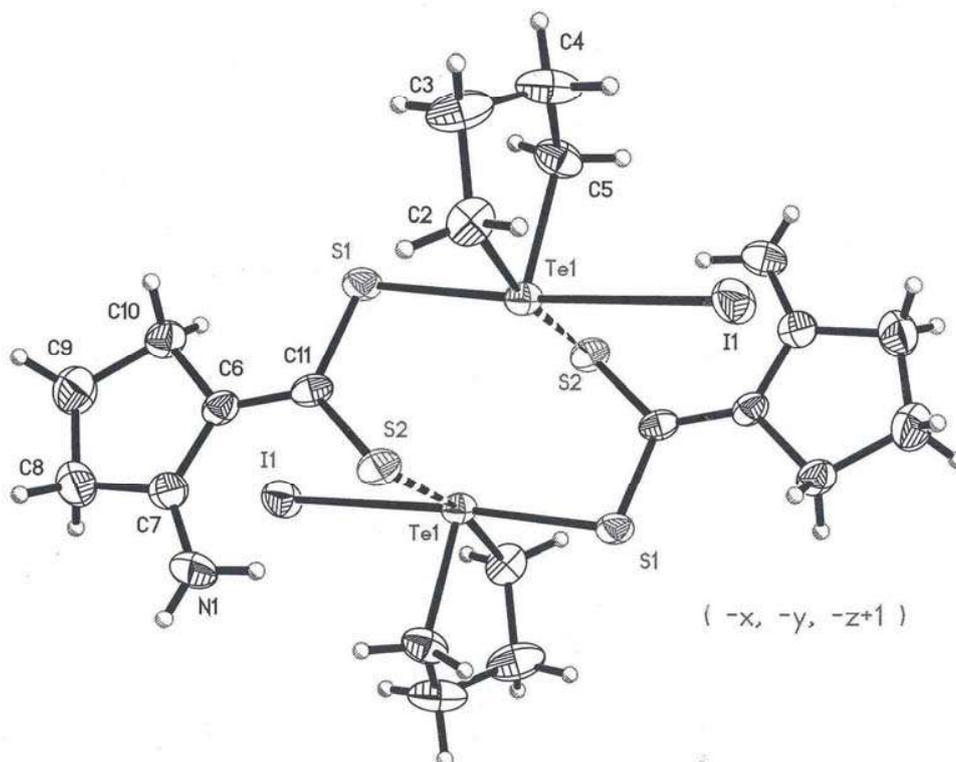


**Figura 2.5.2 Gráfica ORTEP para el compuesto 1-yodo-1-(2-amino-1-ciclopentenditiocarboxilato) Telurolano (Te1)**

En el párrafo anterior se mencionó que la conformación cristalina del compuesto Te1 la hace una molécula quiral. Dentro de la porción asimétrica del cristal se observa la presencia de un dímero compuesto por la mezcla racémica de Te1, el cual está formado a través de la interacción Te(1)...S(2)#1 y S(2)...Te(1)#1 formando un ciclo

de ocho miembros. Las distancias intermoleculares Te...S tienen un valor de 3.593(2) Å y se encuentran dentro del intervalo correspondiente a una interacción secundaria Te...S. Los ángulos de enlace alrededor del Te, tomando en cuenta la interacción intermolecular a través del átomo S(2)#1 asemejan una coordinación octaédrica distorsionada en la que el par libre debiera encontrarse aproximadamente al extremo opuesto del eje internuclear C(5)-Te(1) cercano a la posición del átomo S(2). La formación y orientación de este dímero hace menos simple la asignación del par libre como estereoquímicamente activo o inactivo.

La formación de dímeros en estado sólido entre moléculas enantioméricas de Te (IV) con ligandos blandos es frecuente y se encuentra ampliamente discutida en la literatura [34]. En este tipo de compuestos resulta siempre común, aunque controversial, la asignación del par libre como estereoquímicamente activo en la base a la ocupación de una posición ecuatorial en la geometría de bipirámide trigonal [2]. Cálculos de la estructura electrónica pueden ayudar a la elucidación de si este par libre ocupa un orbital híbrido cuya direccionalidad se encuentre en una posición estereoquímicamente significativa para el átomo central.



**Figura 2.5.3 Gráfica ORTEP para el dímero *rac*-1-yodo-1-(2-amino-1-ciclopentenditiocarboxilato) Telurolano (Te1)**

---

<sup>1</sup> Seth, N.; Gupta, V. D.; Nöth, H.; Toman, M.; *Chem. Ber.* 125 (1992) 1523.

<sup>2</sup> (a) Haiduc, I.; King, R. B.; Newton, M. G. *Chem. Rev.* 94 (1994) 301. (b) Drake, J. E.; Khasrou, L. N.; Mislankar, A. G.; Ratnani, R. *Inorg. Chem.* 33 (1994) 6154.

## 3. Sección Teórica

### 3.1 *Detalles computacionales*

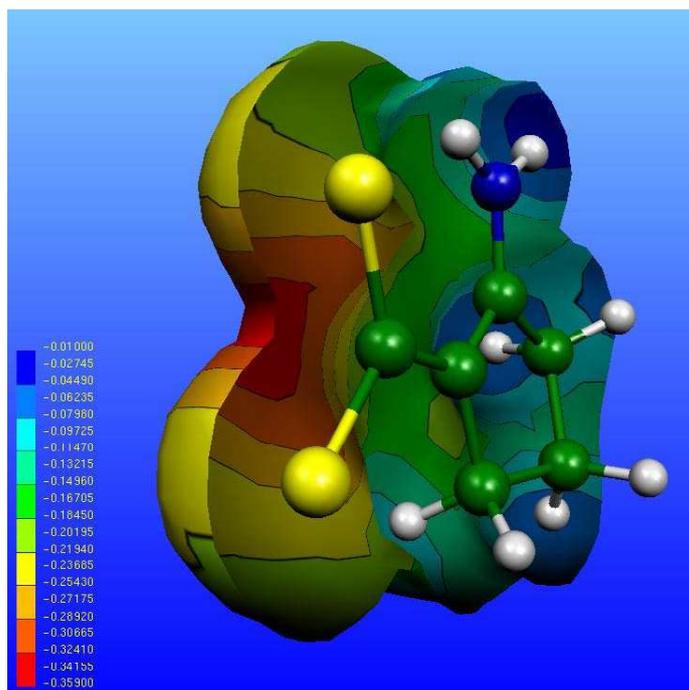
Todos los cálculos fueron llevados a cabo con el conjunto de programas incluidos en los paquetes Gaussian98 [1] y Gaussian03 [2]. El análisis de NBO fue realizado con el programa NBO3.1 [3] incluido en los paquetes antes mencionados. Se emplearon diferentes combinaciones de conjuntos de funciones de base y pseudopotenciales, entre los cuales se encuentran las bases, junto con los ECPs asociados a ellas, generados por Hay y Wadt [4], referidos de aquí en adelante como HW. Los ECPs de HW incluyen correcciones por efectos relativistas como el acoplamiento espín-órbita y el término de Darwin para elementos posteriores al tercer periodo ( $Z > 18$ ). En otra aproximación se emplearon para los átomos metálicos las bases aumentadas de calidad triple zeta (en adelante referidas como TZ) generadas para sus correspondientes ECPs publicados por el grupo conocido como Stuttgart-Dresden-Bonn (SDB) [5]. Se utilizó la combinación de conjunto de base TZ junto con el correspondiente QR-ECP del grupo SDB (que en adelante será referido como SDD) para el átomo metálico, mientras que para el resto de la molécula se emplearon los conjuntos de base generados por Dunning [6] consistentes con la correlación, cc-pVDZ (en adelante referidos como DZ) sin pseudopotencial. A lo largo de esta y las secciones siguientes esta combinación está indicada como TZ-SDD DZ. En algunos casos se realizaron cálculos que tomaron en cuenta explícitamente a todos los electrones, empleándose los conjuntos de base de valencia dividida como 3-21G\*\*, la elección de este conjunto de funciones de base se encuentra descrita más adelante. Todas las figuras y gráficas obtenidas sobre los resultados teóricos fueron realizadas con el programa de visualización molecular Molekel4.3.Win32 [7]

### 3.2 *Resultados*

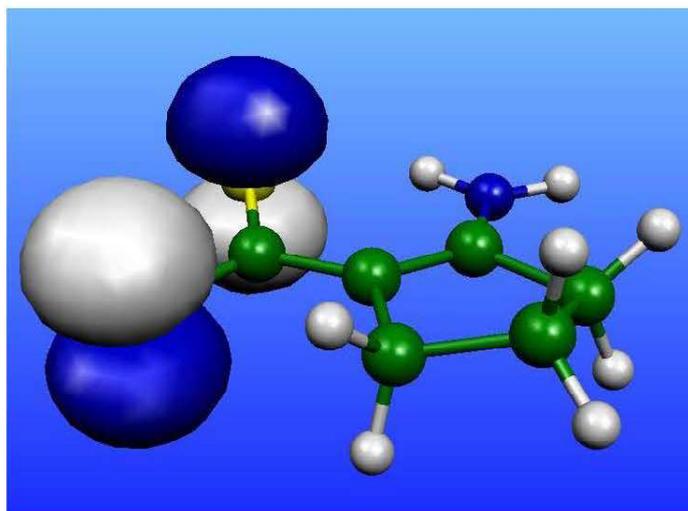
Se llevaron a cabo optimizaciones de geometría para todos los compuestos sintetizados utilizando diferentes combinaciones de conjuntos de funciones de base y pseudopotenciales. En ninguno de los casos de optimización de geometría se efectuaron constricciones de simetría sobre alguno de los grados de libertad de la molécula en consideración. Para cada una de las optimizaciones se realizó un análisis de frecuencias con el fin de corroborar la presencia de un mínimo de energía, a través de la ausencia de

frecuencias imaginarias. En el caso de los compuestos Sn1 y Te1 se utilizaron las coordenadas cristalográficas como geometrías de entrada.

La figura 3.2.1 muestra un corte sobre la superficie de densidad electrónica del anión del AACD calculada al nivel de teoría RHF/HW. Sobre esta superficie se encuentra mapeado el potencial electrostático calculado a partir de las cargas de naturales de cada átomo, obtenidas del análisis NBO calculado al nivel de teoría RHF/HW. Es posible observar que la región de mayor densidad de carga negativa se encuentra sobre el átomo de C del grupo carboxilato y no sobre los átomos de S a diferencia de la localización del HOMO (ver figura 3.2.2). Sin embargo, el átomo cargado más negativamente es el átomo de N en el grupo amino. Los hechos anteriores explican parcialmente por que átomos duros y con altos potenciales iónicos (relación carga/radio) como los metales de transición son capaces de estabilizar coordinaciones de tipo *N*;S.



**Figura 3.2.1** Potencial electrostático del anión AACD graficado sobre la superficie de densidad electrónica (calculada al nivel RHF/HW y graficada a  $0.01e\text{\AA}^{-3}$ )



**Figura 3.2.2 HOMO del anión AACD (calculado al nivel RHF/HW)**

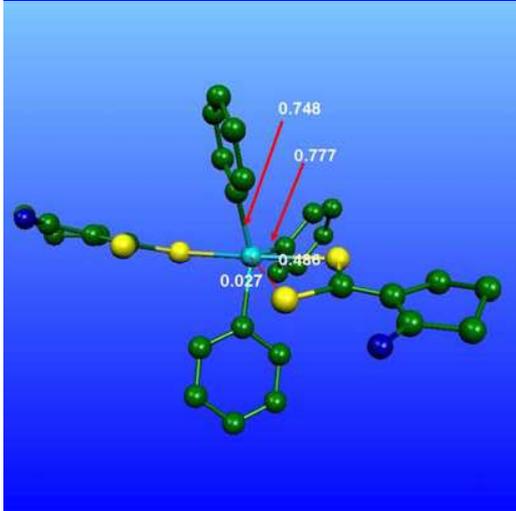
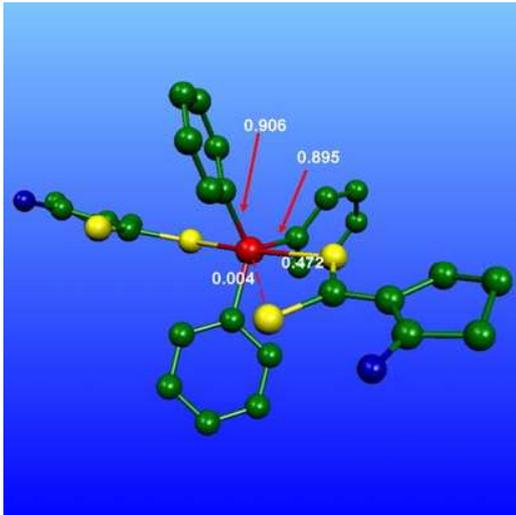
### **3.3 NBO**

Se realizaron cálculos de NBO a diferentes niveles de teoría para los compuestos sintetizados, buscando una descripción localizada de la densidad electrónica que nos permitiera comprender la distribución de la misma sobre las interacciones secundarias en estudio, a través del conocimiento de la distribución de cargas, los órdenes de enlace y la distribución de los OM naturales.

En la figura 3.3.1 se muestran los órdenes de enlace de Wiberg [8] para los enlaces que conforman los poliedros de coordinación en los distintos compuestos sintetizados, incluyéndose las posibles interacciones secundarias.

**a) As1**

**b) Sb1**



c) Te1

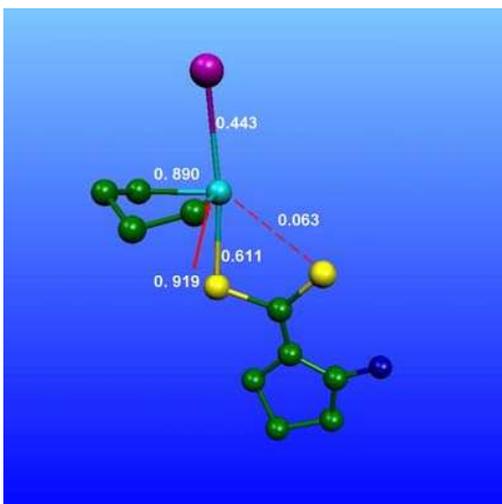


Figura 3.3.1 Índices de enlace de Wiberg para los poliedros de coordinación.

Calculados a nivel RHF/TZ-SDD DZ. Los átomos de H han sido omitidos por claridad. Las líneas punteadas se incluyen como guía visual y no indican necesariamente la presencia de una interacción secundaria.

En la tabla 3.3.1 y 3.3.2 se reportan los índices totales de enlace de Wiberg para los centros metálicos junto con el número de coordinación formal correspondiente a los enlaces covalentes formales presentados por el átomo metálico, calculados a dos diferentes niveles de teoría que incluyen correcciones por efectos relativistas. Estos índices totales se definen como

$$Wt_i = \sum_j W_{ij}$$

donde  $Wt_i$  es el índice total para el átomo  $i$  y  $W_{ij}$  son los órdenes de enlace individuales del átomo  $i$  con el resto de los átomos en la molécula.

**Tabla 3.3.1 Índices de Wiberg totales para los átomos centrales (calculados a nivel RHF/HW)**

Compuesto	N. C.	$Wt_i$	Compuesto	N. C.	$Wt_i$
Sn1	4	3.0152	Pb1	4	2.7802
Sn2	2	1.5021	Pb2	2	1.4602
Te1	4	2.9927	As1	5	3.844
Te2	4	2.9976	Sb1	5	3.579

**Tabla 3.3.2 Índices de Wiberg totales para los átomos centrales (calculados a nivel RHF/TZ-SDD DZ)**

Compuesto	N. C.	$Wt_i$	Compuesto	N. C.	$Wt_i$
Sn1	4	3.1485	Pb1	4	2.5093
Sn2	2	1.6383	Pb2	2	1.5464
Te1	4	3.0110	As1	5	3.2956
Te2	4	3.0435	Sb1	5	3.3168

Se realizó un análisis de eliminación sobre los compuestos en estudio en el que se eliminaron aquellos elementos de la matriz de Fock correspondientes al traslape de

los NAOs de los átomos metálicos con los NAOs de los átomos donadores y viceversa, es decir, los elementos  $F_{ij}$  y  $F_{ji}$  de la matriz de Fock original para eliminar toda interacción entre los NAOs de estos átomos. En el caso de los compuestos disustituidos se eliminaron los elementos  $F_{ij}$ ,  $F_{ji}$ ,  $F_{ik}$  y  $F_{ki}$ , donde los índices  $i$ ,  $j$  y  $k$  representan el conjunto de funciones atómicas del átomo metálico y los dos átomos donadores, respectivamente. Los resultados obtenidos al nivel de teoría RHF/HW son presentados en la tabla 3.3.3, mientras que los resultados a nivel RHF/TZ-SDD DZ se muestran en la tabla 3.3.4. Es importante remarcar que este análisis fue realizado sobre las geometrías optimizadas al mismo nivel de teoría.

**Tabla 3.3.3 Cambio de energía tras la eliminación de las interacciones secundarias M-S (calculadas a nivel RHF/HW)**

Compuesto	Cambio en energía [kCal/mol]	Compuesto	Cambio en energía [kCal/mol]
Sn1	9.708	Pb1	0.002
Sn2	5.183	Pb2	2.522
Te1	1.733	As1	0.286
Te2	2.180	Sb1	4.53

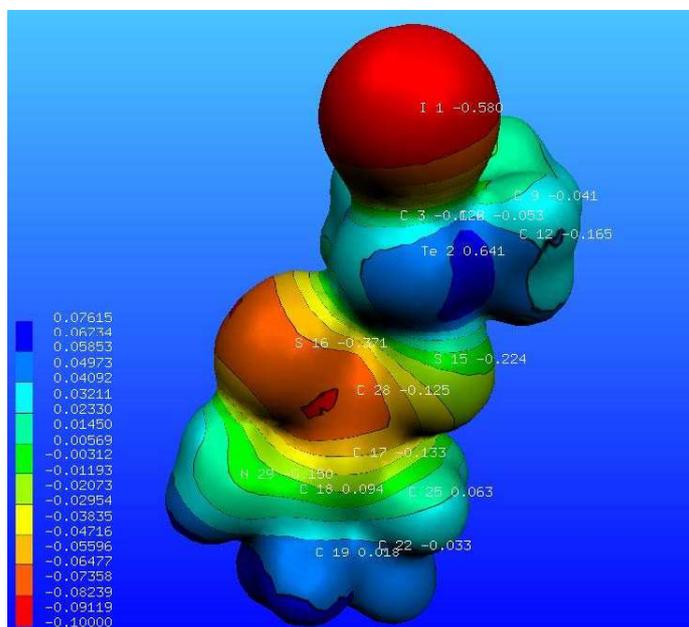
**Tabla 3.3.4 Cambio de energía tras la eliminación de las interacciones secundarias M-S (calculadas a nivel RHF/TZ-SDD DZ)**

Compuesto	Cambio en energía [kCal/mol]	Compuesto	Cambio en energía [kCal/mol]
Sn1	2.45	Pb1	0.001
Sn2	1.162	Pb2	1.924
Te1	1.335	As1	0.161
Te2	2.835	Sb1	3.161

Se realizaron cálculos para la estructura dimérica del compuesto Te1. El índice de enlace de Wiberg para la interacción intramolecular Te--S es de 0.096, mientras que para la interacción intermolecular Te--S#1 es de 0.027. Estos valores fueron calculados en la geometría experimental obtenida por difracción de rayos-X y empleando el nivel de teoría RHF/SDD-3Z. En el análisis de orbitales híbridos naturales (NHO) se observa

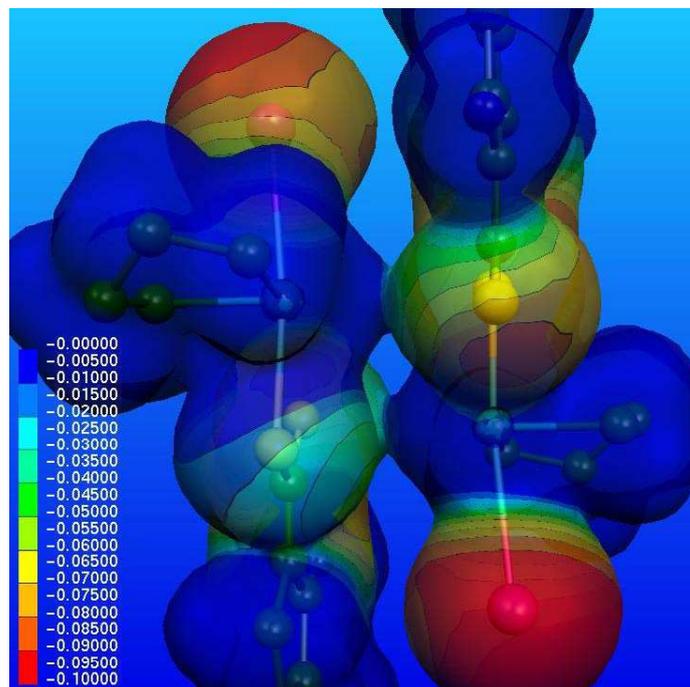
que, de acuerdo a la distribución de pares electrónicos, el ligante AACD se encuentra en su forma imino lo que implica una mayor deslocalización de la densidad electrónica sobre el fragmento  $N=C=C=CS_2$ .

La energía de estabilización por deslocalización calculada con teoría de perturbaciones a segundo orden, dentro del análisis NBO, no presenta valores significativos para las interacciones entre las dos unidades que forman el dímero. Los valores más grandes corresponden a la deslocalización del LP en el C#17 hacia los orbitales BD C-S (434.43 kCal/mol) y BD C-N (257.45 kCal/mol).



**Figura 3.3.2 Cargas de Mulliken y potencial electrostático sobre la superficie de densidad electrónica ( $0.01 \text{ e}^{\text{Å}}^{-3}$ ) del compuesto Te1. Calculado a nivel RHF/TZ-SDD DZ**

La figura 3.3.2 muestra el potencial electrostático sobre la superficie de densidad electrónica calculada a nivel RHF/TZ-SDD DZ para el compuesto Te1. En ella se puede apreciar que las regiones con mayor carga negativa se encuentran sobre los átomos de I(1) y S(16), en contraste, el potencial electrostático presenta un valor positivo sobre el átomo de Te, de donde es posible inferir que aun cuando la densidad electrónica presente entre los átomos Te(2) y S(16) es apreciable, la interacción entre ellos es principalmente coulombica y no covalente.



**Figura 3.3.3** Potencial electrostático sobre la superficie de densidad electrónica (0.01) de la estructura dimérica del compuesto Te1. Calculado a nivel RHF/TZ-SDD DZ (Los átomos de H han sido omitidos por claridad)

### 3.4 Orden de Enlace Local (OEL)

Existen diferentes tipos de órdenes de enlace definidos en la literatura, algunos basados en métodos semiempíricos para el tratamiento de hidrocarburos insaturados conjugados como el de Hückel o Wiberg (este último definido dentro del modelo CNDO), y otros basados en la teoría de Orbitales Moleculares [14,]. En el modelo de Hückel extendido se define el orden de enlace como la suma de los productos de los coeficientes de cada orbital que contribuye al orbital molecular  $i$ , ponderado por la ocupación de dicho orbital.

$$OE_{ab}^{\pi} = \sum_i n_i c_{ia} c_{ib}$$

de este modo el producto  $c_{ia} c_{ib}$  puede definirse como la carga electrónica  $\pi$  entre los átomos  $a$  y  $b$  (que pueden o no ser adyacentes), mientras que  $n_i$  representa el número de electrones en el orbital molecular  $i$ .

Con el objetivo de obtener una cantidad que indicara de forma cuantitativa la densidad electrónica para una interacción secundaria definimos el esquema de Orden de Enlace Local [9] (Local Bond Order, LBO) denotado en lo sucesivo por  $\zeta_{LBO}$ .

Tenemos que un OM es definido como:

$$\Psi_i = \sum_j c_{ji} \varphi_j$$

donde  $\{\varphi_j\}$  representa el conjunto de orbitales atómicos y  $c_{ji}$  son los coeficientes de expansión en la combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO) [37]. De este modo, la contribución al  $OM_i$  por parte de los OAs  $\{\varphi_k\}$ , centrados en un átomo  $A_m$ , está dada por

$$\Psi_{iA_m} = \sum_{k \in A_m} c_{ki} \varphi_k$$

Si tomamos las contribuciones a cada OM para un par de átomos cualesquiera, y tomando en cuenta la doble ocupación en cada espin-orbital,  $\zeta_{LBO}$  queda definido como

$$\zeta_{LBO} = 2 \sum_i \left\langle \sum_{k \in A_1} c_{ki} \varphi_k \left| \sum_{l \in A_2} c_{li} \varphi_l \right. \right\rangle$$

La ecuación anterior se interpreta como la suma sobre todo el espacio de los OM de los productos escalares de los orbitales atómicos de dos átomos arbitrarios, ponderados por los coeficientes de expansión de la LCAO. Tomando los coeficientes de expansión fuera del producto escalar y rescribiendo se obtiene que

$$\zeta_{LBO} = 2 \sum_i \sum_{k \in A_1} \sum_{l \in A_2} c_{ki}^* c_{li} \langle \varphi_k | \varphi_l \rangle ;$$

y finalmente

$$\zeta_{LBO} = 2 \sum_i \sum_{k \in A_1} \sum_{l \in A_2} c_{ki}^* c_{li} S_{kl}$$

donde  $S_{kl}$  representa la integral de traslape para los OAs  $\varphi_k$  y  $\varphi_l$  centrados en los átomos  $A_1$  y  $A_2$ , respectivamente.

En la tabla 3.4.1 se muestran algunos de los resultados obtenidos para el compuesto Sn1 para ilustrar la aplicación de la metodología de OEL.

**Tabla 3.4.1 Valores de  $\zeta_{OEL}$  calculados para el compuesto Sn1 sobre la geometría optimizada al nivel RHF/TZ-SDD DZ**

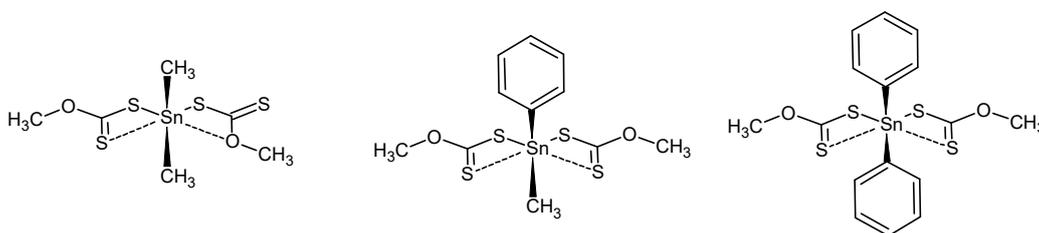
Enlace	$\zeta_{OEL}$	Enlace	$\zeta_{OEL}$
Sn(1) - S(1)	0.2677	Sn(1) - N(1)	0.0002
Sn(1) - S(2)	0.0550	S(2) - HN	0.0370
Sn(1) - C(7)	0.4779	S(2) - C(8)	-0.0010

Este paradigma constituye un modelo comparativo con el cual es posible analizar la fuerza de una interacción A-B comparando los valores de  $\zeta_{OEL}$  para interacciones de naturaleza conocida y los valores calculados para interacciones secundarias. De este modo podemos establecer si dos átomos cercanos se encuentran químicamente enlazados independientemente de la distancia internuclear que los separa. Es claro que este esquema es aplicable no solo a átomos involucrados en interacciones secundarias, sino en cualquier tipo de interacción no-electrostática, y de hecho es necesario tener un conjunto amplio de valores de  $\zeta_{OEL}$  para hacer una comparación eficiente que revele la importancia de cada interacción posible por cada par de átomos en el enlace total de la molécula en estudio.

### 3.5 Xantatos de diorganilestaño (IV)

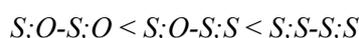
Con el objeto de validar los primeros cálculos computacionales realizados sobre la estructura del compuesto Sn1, se realizó una búsqueda en la literatura sobre trabajos teóricos hechos en sistemas similares para encontrar los niveles de teoría óptimos para la descripción de nuestros sistemas. Encontramos reportado un estudio teórico y experimental sobre los siguientes tres xantatos de diorganilestaño (IV): [10] bis(*O*-metilxantato)dimetilestaño (IV) (**1**), bis(*O*-metilxantato)fenilmetilestaño (IV) (**2**) y bis(*O*-metilxantato)difenilestaño (IV) (**3**). La estructura de Rayos-X para los tres compuestos muestra una geometría alrededor del átomo de Sn, que ha sido descrita previamente como una bipiramide trapezoidal sesgada (ver figura 3.5.1), en la que el plano ecuatorial se halla formado por cuatro átomos donadores y los sustituyentes orgánicos se encuentran en posiciones apicales. Dos de los átomos donadores forman

interacciones secundarias con el átomo central de Sn mientras que los dos restantes se encuentran enlazados covalentemente a este. En los compuestos (2) y (3) ambas unidades del ligante *O*-metilxantato se encuentran coordinadas al átomo de Sn a través de la unidad carboditioato (patrón de coordinación *S*;S-*S*;S), mientras que en el compuesto (1) uno de los ligantes se une covalentemente al Sn mediante uno de los átomos de S y forma una interacción secundaria con el átomo de O del grupo metoxilo, el segundo de los ligantes se une del modo convencional por medio de ambos átomos de S (coordinación *S*;S-*S*;O).



**Figura 3.5.1 Xantatos de diorganilestaño (IV). Compuestos (1), (2) y (3), respectivamente**

En el trabajo antes citado se reportan además optimizaciones de geometría para las tres posibles conformaciones (*S*;S-*S*;S, *S*;O-*S*;S y *S*;O-*S*;O) de los tres compuestos, usando el nivel de teoría RHF/3-21G\*\*, las cuales muestran en todos los casos la siguiente tendencia de energía relativa



es decir, que el conformero más estable es aquel en el que las interacciones secundarias con el estaño son llevadas a cabo por ambos átomos de O y no por los átomos de S. Para el compuesto (1), a este nivel de teoría, el conformero *S*;O-*S*;O resulta ser más estable que el conformero experimental por 20.3 kJ/mol, y este a su vez más estable que el *S*;S-*S*;S por 43.4 kJ/mol. En el caso del compuesto (2) y más aun en el compuesto (3) las diferencias de energías son mayores entre conformeros, pero siempre siguiendo la misma tendencia descrita anteriormente.

Es sabido que en los xantatos de Sn la coordinación *S*;S es la más comúnmente

encontrada cuando el ligante actúa de manera bidentada [11] mientras que sistemas análogos en los que se haya encontrado la coordinación  $S;O$  son más escasos [12] y corresponden a una coordinación monodentada por parte del ligante. El nivel de teoría empleado en el trabajo antes citado no incluye ninguna clase de corrección por efectos relativistas para el átomo de Sn y el conjunto de funciones de base utilizado es pequeño de modo que algunas de las propiedades estructurales no pueden ser reproducidas con precisión, tal es el caso de las interacciones secundarias con el segundo par de átomos donadores de los ligantes empleados. Como parte del trabajo de esta tesis ampliamos el estudio de las preferencias conformacionales de estos tres xantatos de diorganilestaño (IV) realizando cálculos con el método RHF utilizando pseudopotenciales RECP y QR-ECP junto con conjuntos de funciones de base con calidades de doble y triple zeta optimizados para ellos.

En la tabla 3.5.1 y 3.5.2 se muestran los valores de distancias y ángulos de enlace calculados para el compuesto (1) en las coordinaciones  $S;O-S;O$  y  $S;O-S;S$  con diferentes bases y pseudopotenciales, así como una comparación de estos con los reportados en [68] calculados a nivel de RHF/3-21G\*\* y los valores experimentales también reportados en [68]. La primer columna corresponde al nivel de teoría RHF/STO3G; la segunda columna es una corrección a la primera empleando teoría de perturbaciones Møller-Plesset a segundo orden; la tercera columna emplea los pseudopotenciales cuasirelativistas del grupo SDB junto con las bases con calidad triple y doble zeta reportadas para ellos; finalmente la cuarta columna son los resultados obtenidos en el estudio previo [68] a nivel de todos los electrones con el conjunto de base 3-21G\*\* y sin ninguna corrección relativista o de otro tipo. La numeración se esquematiza en la figura 3.5.2.

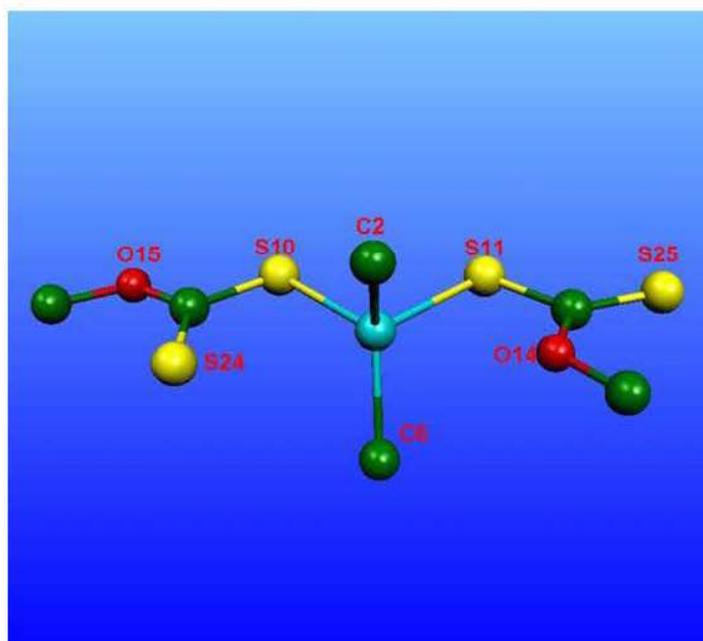


Figura 3.5.2. Esquema de numeración general para los compuestos (1), (2) y (3).

Tabla 3.5.1 Longitudes de enlace (Å) para (1) en la coordinación *S;O-S;O* calculados a diferentes niveles de teoría

Enlace	Coordinación <i>S;O-S;O</i>			
	STO3G (RHF)	STO3G (RHF-MP2)	SDD (RHF)	3-21G** [68]
Sn-C(2)	2.1295	2.1533	2.1351	2.170
Sn-C(6)	2.1295	2.1533	2.1351	2.170
Sn-S(10)	2.3825	2.4108	2.4710	2.519
Sn-S(11)	2.3825	2.4108	2.4710	2.519
Sn-O(14)	2.7611	2.6418	2.8823	2.511
Sn-O(15)	2.7611	2.6418	2.8823	2.512

En la tabla 3.5.2 es posible notar que al usar un conjunto de funciones de base con calidad triple zeta consistentes con la correlación aumenta la correspondencia entre los valores calculados y los experimentales.

Tabla 3.5.2 Longitudes de enlace (Å) en (1) para la coordinación *S;O-S;S* calculados a diferentes niveles de teoría

Enlace	Coordinación <i>S;O-S;S</i>				
	STO3G	STO3G	SDD	3-21G**	Exp

	(RHF)	(RHF- MP2)	(RHF)	[68]	[68]
Sn-C(2)	2.1295	2.1533	2.1351	2.170	2.14
Sn-C(6)	2.1295	2.1533	2.1351	2.170	2.14
Sn-S(10)	2.3825	2.4108	2.4710	2.527	2.48
Sn-S(11)	2.3825	2.4108	2.4710	2.517	2.54
Sn-O(14)	2.7611	2.6418	2.8823	2.473	2.89
Sn-S(24)	4.7386	4.7536	4.8672	3.239	2.90

**Tabla 3.5.3 Longitudes de enlace (Å) en (1) para la coordinación S;S-S;S calculados a diferentes niveles de teoría**

Enlace	Coordinación S;S-S;S			
	STO3G (RHF)	STO3G (RHF-MP2)	SDD (RHF)	3-21G** [68]
Sn-C(2)	□□□□	2.157	2.1283	2.170
Sn-C(6)	□□□□	2.158	2.1283	2.170
Sn-S(10)	□□□□	2.405	2.5102	2.527
Sn-S(11)	□□□□	2.405	2.5102	2.527
Sn...S(24)	□□□□	3.343	3.2645	3.187
Sn...S(25)	□□□□	3.339	3.2642	3.188

Se realizaron optimizaciones de geometría para los compuestos (2) y (3) en sus tres posibles conformaciones a nivel de RHF y utilizando el pseudopotencial SDD y la base triple zeta en el átomo de Sn y una base cc-pVDZ sin pseudopotencial en el resto de los átomos en la molécula. Las tablas 3.5.4 y 3.5.5 muestran una selección de las distancias y ángulos de enlace calculados a este nivel de teoría y una comparación con los resultados experimentales para el caso de la coordinación S;S-S;S.

**Tabla 3.5.4 Longitudes de enlace en (2) en sus tres conformaciones, calculadas al nivel RHF/TZ-SDD DZ.**

	S;O-S,O	S;O-S;S	S;S-S;S	Experimental
	A = O; B = O	A = O; B = S	A = S; B = S	[68]
Sn-S	2.463	2.482	2.497	2.50
Sn-S	2.463	2.482	2.497	2.50
Sn...A	2.940	2.929	3.310	3.02

Sn...B	2.941	3.291	3.310	3.09
Sn-C ( $\Phi$ )	2.128	2.130	2.125	2.11
Sn-C (Me)	2.130	2.129	2.126	2.12

Tabla 3.5.5 Longitudes de enlace en (3) en sus tres conformaciones, calculadas al nivel RHF/TZ-SDD DZ.

	<i>S;O-S;O</i>	<i>S;O-S;S</i>	<i>S;S-S;S</i>	Experimental
	A = O; B = O	A = O; B = S	A = S; B = S	[68]
Sn-S	2.461	2.477	2.487	2.50
Sn-S	2.461	2.474	2.487	2.50
Sn...A	2.970	2.963	3.388	3.13
Sn...B	2.970	3.356	3.388	3.04
Sn-C	2.129	2.130	2.125	2.13
Sn-C	2.129	2.126	2.125	2.14

La tabla 3.5.6 muestra la energía relativa para los tres compuestos calculadas con RHF/TZ-SDD cc-pVDZ. Definimos esta energía relativa como  $E_{rel}n_i = En_i - En_{S;O-S;O}$  donde  $i$  hace referencia a la conformación del compuesto  $n$ , donde  $n = (1, 2, 3)$ . Observamos que al aumentar la calidad del conjunto de funciones de base se observa el siguiente orden de energía relativa:

$$S;S-S;S < S;O-S;S < S;O-S;O$$

Tabla 3.5.6 Energías relativas para los compuestos (1) a (3) calculadas a nivel RHF/TZ-SDD DZ

	(1)	(2)	(3)
<i>S;O-S;O</i>	0	0	0
<i>S;O-S;S</i>	-11.66	-7.14	-2.82
<i>S;S-S;S</i>	-21.52	-10.16	-1.99

El orden de energía relativa anterior es opuesto al reportado en [68]. También se observa que al usar este nivel de teoría la separación energética entre los diferentes conformeros de un compuesto dado sigue el orden

Metilo > Metilo/Fenilo > Fenilo

de tal modo que para el compuesto (3) las diferencias energéticas al cambiar de una coordinación a otra son menos significativas que para el compuesto (1), contrario a lo que se observa al nivel RHF/3-21G\*\*. Esto probablemente es debido a la estabilización por resonancia en la molécula obtenida de cada unidad aromática, disminuyendo así la contribución del enlace secundario a la estabilización de la molécula. Así pues, el patrón de coordinación adoptado prácticamente no hace diferencia en la energía total del compuesto.

Los valores de las cargas naturales para el átomo de Sn (ver tabla 3.5.7), calculadas al nivel RHF/TZ-SDD DZ, exhiben las siguientes tendencias:

(1) < (2) < (3) para una conformación dada, y  
 $S;S-S;S < S;O-S;S < S;O-S;O$  para un compuesto dado

**Tabla 3.5.7 Cargas naturales para el átomo de Sn en los compuestos (1), (2) y (3) en las tres conformaciones estudiadas. Calculadas a nivel de teoría RHF/TZ-SDD DZ**

	(1)	(2)	(3)
<b><i>S;S-S;S</i></b>	1.800	1.840	1.873
<b><i>S;O-S;S</i></b>	1.811	1.843	1.868
<b><i>S;O-S;O</i></b>	1.824	1.851	1.868

De ello que se infiere que el estaño no es capaz de retirar tanta densidad electrónica de los átomos de oxígeno como de los átomos de azufre. Del mismo modo al ser los fenilos sustituyentes más electronegativos que los metilos incrementan la acidez de Lewis del Sn dentro de uno de los diferentes patrones de coordinación. Sin embargo, es observado que el  $\Delta S_n-S$  tiene los siguientes valores para las coordinaciones  $S;S-S;S$ :

0.75 Å para (1); 0.81 Å para (2) y 0.90 Å para (3). Se esperaría que para el átomo de Sn más ácido en (3) el valor de  $\Delta S_{n-S}$  fuese el más pequeño. El enlace secundario debe ser entonces energéticamente menos importante para el compuesto (3) que para el compuesto (1). Se intentó llevar a cabo un análisis de eliminación (NBODel) para este conjunto de moléculas, sin embargo la presencia de degeneraciones accidentales no lo permitieron. Esto provoca que la matriz de Fock resultante se singular (es decir que no puede ser re-diagonalizada) y por lo tanto no existe una función de onda propia que describa al sistema en el estado correspondiente.

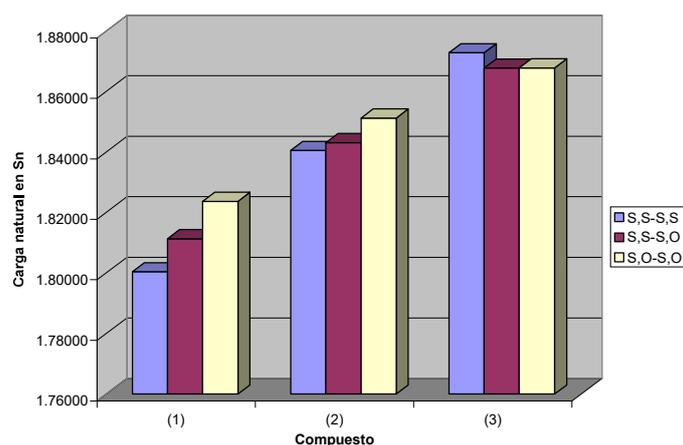
Como alternativa para estudiar el efecto de la correlación electrónica sobre la preferencia conformacional de estos tres compuestos se realizaron optimizaciones de geometría utilizando teoría de perturbaciones a nivel de Møller-Plesset a segundo orden (MP2) utilizando la base STO3G, con corrección posterior a la energía a cuarto orden (MP4) con la misma base. De este modo se pretendía evaluar si la inclusión de la correlación electrónica era suficiente para invertir el orden de energía relativa aun utilizando un conjunto de base reducido en comparación con los conjuntos TZ y DZ utilizados con anterioridad. La tabla 3.5.8 muestra algunos de los resultados obtenidos. Se observa que a este nivel se obtienen las mismas tendencias en la estabilidad molecular relativa que las que son obtenidas al nivel RHF/3-21G\*\*, por lo que la sola correlación electrónica no es capaz de dar cuenta de las diferencias en las coordinaciones adoptadas por estos tres compuestos de forma experimental. Es entonces necesario el uso de conjuntos de base grandes que permitan una fuerte deslocalización electrónica para así poder tomar en cuenta la influencia que tienen las interacciones secundarias en el perfil energético de este tipo de compuestos.

**Tabla 3.5.8 Energía relativa para los compuestos (1), (2) y (3) [kJ/mol]. Calculadas a nivel MP4/STO3G a la geometría MP2/STO3G.**

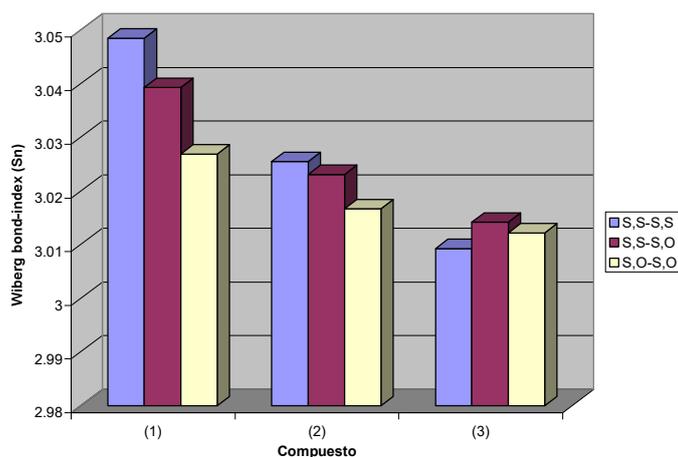
	(1)	(2)	(3)
<i>S;O-S;O</i>	0	0	0
<i>S;O-S;S</i>	13.10	12.33	9.48
<i>S;S-S;S</i>	23.94	23.11	19.35

Habiendo establecido que el número de funciones de base es fundamental para la correcta descripción de sistemas con interacciones intramoleculares débiles

continuamos el presente estudio conformacional a nivel RHF/TZ-SDD DZ. Se realizó entonces un análisis de NBO sobre las geometrías optimizadas a este nivel con el objetivo de obtener una descripción localizada de la densidad electrónica en la región alrededor del Sn. Dentro de este análisis se calculó el índice de enlace de Wiberg para conocer las contribuciones de los enlaces secundarios al enlace total del Sn. Usando además los valores calculados de las cargas naturales sobre estos átomos es posible conocer si la carga negativa del átomo de O es capaz de atraer al átomo de Sn más que el átomo de S, que es más polarizable y se encuentra menos cargado. En la figura 3.5.3 se muestra una gráfica de las cargas naturales del Sn para los tres compuestos en sus tres diferentes conformaciones, mientras que en la figura 3.5.4 se grafica el índice total de enlace de Wiberg para el Sn también para los tres compuestos en sus tres conformaciones. De la segunda figura se desprende que, para un compuesto dado, el índice total de Wiberg para el átomo de Sn disminuye ligeramente cuando un mayor número de átomos de O están presentes en la esfera de coordinación. Para una coordinación fija este índice total de enlace para el Sn sigue el orden (1) > (2) > (3) al variarse los sustituyentes orgánicos sobre dicho átomo. La primera de las gráficas muestra una vez más como el átomo de Sn queda más cargado cuando es rodeado por átomos poco polarizables, teniendo como consecuencia que las interacciones secundarias Sn...O sean de naturaleza principalmente iónica.



**Figura 3.5.3. Cargas naturales para Sn en (1), (2) y (3). Calculados a nivel RHF/TZ-SDD DZ**



**Figura 3.5.4. Índice de enlace de Wiberg total para Sn. Calculados a nivel RHF/TZ-SDD DZ**

En las tablas 3.5.9 se observa la variación de los índices de enlace de Wiberg para los enlaces en el poliedro de coordinación con el cambio en conformación. El índice de enlace para la unión covalente Sn-S aumenta aproximadamente un 10 % al cambiar de la coordinación  $S;S-S;S$  a  $S;O-S;O$  en los tres compuestos, mientras que el índice para el enlace secundario Sn...E disminuye alrededor del 60 % al cambiar E de S a O. Esto es consecuencia de la poca capacidad del Sn para sustraer densidad electrónica del átomo de O respecto del de S, puesto que el primero es menos polarizable. De esta forma se establece una interacción predominantemente electrostática. Esto explica por que los valores de  $\Delta Sn-S$  son menores para la coordinación anisobidentada  $S;O$  ya que el Sn y el O son atraídos electrostáticamente uno hacia el otro sin llevar a cabo la formación de una interacción de tipo químico. Las variaciones en el enlace Sn-C no son significativas, sin embargo muestran una tendencia a disminuir con la participación de átomos de oxígeno en la coordinación.

Por comparación se realizó un segundo análisis de NBO para el compuesto (1) a nivel de RHF/3-21G\*\* sobre la geometría optimizada a este mismo nivel de teoría, los resultados se encuentran en la tabla 3.5.9(d). Se observa que prácticamente no ocurren cambios en los valores de los índices para los enlaces covalentes Sn-S con el cambio de coordinación. La tendencia decreciente notada anteriormente para el enlace secundario Sn...E se conserva a este nivel de teoría, sin embargo la disminución es únicamente del ~16 %, con lo que podemos decir que a este nivel de teoría se subestima la importancia

del enlace secundario en la descripción electrónica de la molécula, así como su contribución energética a la estabilidad de la misma.

**Tabla 3.5.9 (a) Índice de enlace de Wiberg para el compuesto (1) calculados al nivel RHF/TZ-SDD DZ**

<i>S,A-S,B</i>	<b>Sn-S</b>	<b>Sn...-A</b>	<b>Sn-S</b>	<b>Sn...-B</b>	<b>Sn-C</b>	<b>Sn-C</b>
<b><i>S;S-S;S</i></b>	0.6406	0.1114	0.6406	0.1114	0.7292	0.7292
<b><i>S,S-S,O</i></b>	0.67	0.113	0.6782	0.0396	0.7237	0.7237
<b><i>S;O-S;O</i></b>	0.7086	0.0403	0.7086	0.0403	0.7159	0.7159

**Tabla 3.5.9 (b) Índice de enlace de Wiberg para el compuesto (2) calculados al nivel RHF/TZ-SDD DZ**

<i>S,A-S,B</i>	<b>Sn-S</b>	<b>Sn...-A</b>	<b>Sn-S</b>	<b>Sn...-B</b>	<b>Sn-C (ph)</b>	<b>Sn-C</b>
<b><i>S;S-S;S</i></b>	0.6583	0.1002	0.6583	0.1003	0.6456	0.7377
<b><i>S,S-S,O</i></b>	0.6803	0.1045	0.6922	0.0368	0.646	0.7301
<b><i>S;O-S;O</i></b>	0.721	0.0355	0.721	0.0355	0.6398	0.7234

**Tabla 3.5.9 (c) Índice de enlace de Wiberg para el compuesto (3) calculados al nivel RHF/TZ-SDD DZ**

<i>S,A-S,B</i>	<b>Sn-S</b>	<b>Sn...-A</b>	<b>Sn-S</b>	<b>Sn...-B</b>	<b>Sn-C</b>	<b>Sn-C</b>
<b><i>S;S-S;S</i></b>	0.6773	0.0838	0.6773	0.0838	0.6603	0.6603
<b><i>S,S-S,O</i></b>	0.6968	0.0914	0.7038	0.0341	0.6528	0.6595
<b><i>S;O-S;O</i></b>	0.7286	0.0337	0.7286	0.0337	0.6521	0.6521

**Tabla 3.5.9 (d) Índice de enlace de Wiberg para el compuesto (1) calculados al nivel RHF/3-21G\*\***

<i>S,A-S,B</i>	<b>Sn-S</b>	<b>Sn...-A</b>	<b>Sn-S</b>	<b>Sn...-B</b>	<b>Sn-C</b>	<b>Sn-C</b>
<b><i>S;S-S;S</i></b>	0.6076	0.1353	0.6077	0.1352	0.7179	0.7179
<b><i>S,S-S,O</i></b>	0.6081	0.1173	0.616	0.1214	0.7051	0.7051

<i>S;O-S;O</i>	0.6138	0.1128	0.6138	0.1128	0.6917	0.6917
----------------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

---

Para ahondar en la importancia de los enlaces secundarios en la estabilización de la molécula, calculamos la barrera energética para la rotación del ligante de la coordinación *S;O-S;S* a *S;O-S;O* en el compuesto (1). Esto se realizó un barrido del ángulo dihedro  $D1 = \{1,3,9,7\}$  (ver figura 3.5.5), incrementando su valor en cada paso por  $45^\circ$  y optimizando el resto de la estructura, hasta que el ligante diera una vuelta completa. Nuevamente este cálculo fue repetido a diferentes niveles de teoría. El mismo procedimiento fue aplicado a los dos compuestos restantes partiendo de la coordinación experimental *S;S-S;S* y haciendo el giro hasta la coordinación *S;O-S;S*. La energía de la barrera rotacional está definida como

$$E_B = E_{90^\circ} - E_{0^\circ}$$

debido a que el punto de mayor energía en todos los barridos de la superficie de energía potencial ocurren cuando  $D1 = 90^\circ$ .

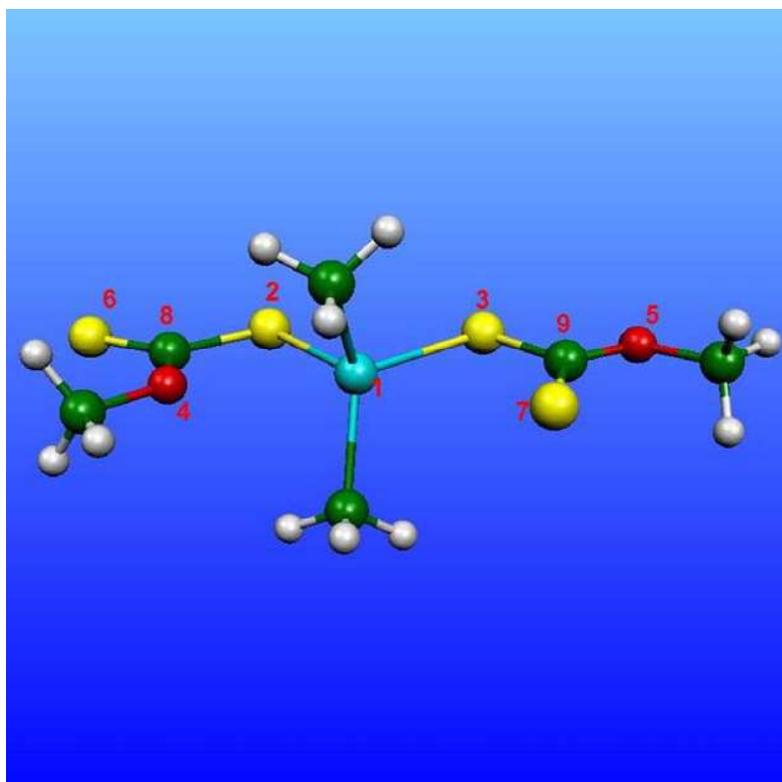


Figura 3.5.5. Esquema de numeración para el compuesto (1). Barrido de D1 = {1,3,9,7} desde 0.0 hasta 180.0°

Tabla 3.5.10. Sumario para los cálculos de inversión de coordinación [kJ/mol].  
Calculados a nivel RHF/TZ-SDD DZ.

Compuesto	Conjunto de base	Barrera Energética ( $E_B$ )	$\Delta E = E_{conformación\ final} - E_{Experimental}$
(1) <i>S;O-S;S</i> a <i>S;O-S;O</i>	TZ /SDD & cc-pVDZ	37.91	11.24
	HW	35.47	3.23
	3-21G**	35.45	-20.23
(2) <i>S;S-S;S</i> a <i>S;O-S;S</i>	TZ /SDD & cc-pVDZ <sup>(i)</sup>	35.05	3.02
	TZ /SDD & cc-pVDZ <sup>(ii)</sup>	30.98	3.02
(3) <i>S;S-S;S</i> a <i>S;O-S;S</i>	TZ /SDD & cc-pVDZ	25.40	-0.82

<sup>(i)</sup> El grupo metoxilo pasa cerca del sustituyente metilo.

<sup>(ii)</sup> El grupo metoxilo pasa cerca del sustituyente fenilo.

La barrera energética calculada con la base 3-21G\*\* es de 35.4 kJ/mol que es ligeramente menor que la calculada con TZ-SDD DZ que tiene un valor de 37.9 kJ/mol. Estos valores son consistentes con una mayor estabilización de la molécula a través de la formación de enlaces secundarios que a su vez son mejor descritos mediante el uso de un conjunto de funciones de base de mayor calidad. En la tabla 3.5.10 se observa que las energías entre conformeros es sensible al ECP y el conjunto de base utilizados, dado que el valor de  $\Delta E$  entre las conformaciones *S;O-S;S* y *S;S-S;S* para el compuesto (1) incrementa con la calidad del conjunto de base, es decir, toma una mayor energía romper los enlaces secundarios que forman el poliedro de coordinación. Con excepción

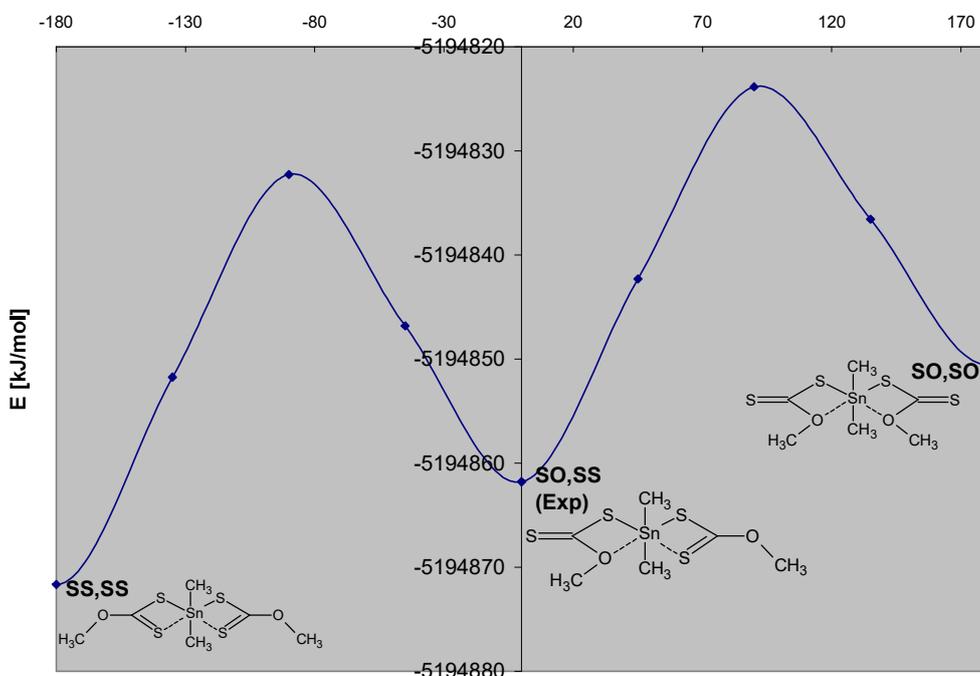
de la superficie de energía potencial calculada a nivel de *todos-los-electrones* con la base 3-21G\*\*, que no incluye ninguna clase de efecto o corrección relativista, todas muestran la misma tendencia: El patrón de coordinación S;S-S;S es el más estable para los tres compuestos.

Debido a la proquiralidad del átomo de Sn en el compuesto (2), se realizaron dos barridos para la conversión de la conformación experimental S;S-S;S a S;O-S;S. En el primero, el grupo metoxilo del ligante se hizo pasar cerca del sustituyente metilo unido al Sn, mientras que en el segundo este grupo pasa por el lado del sustituyente fenilo. Los valores de las barreras energéticas fueron de 35.05 y 30.98 kJ/mol, respectivamente a pesar del mayor impedimento estérico que ofrece el grupo fenilo en el Sn.

En el caso del compuesto (3) la barrera para la interconversión de la conformación S;S-S;S a S;O-S;S es de 25.39 kJ/mol, aun cuando el impedimento estérico es mayor que en el caso de los compuestos (1) y (2). Al analizar la trayectoria por la que atraviesa la molécula para cambiar entre coordinaciones se observa que los anillos aromáticos cambian su orientación relativa mediante el giro de los enlaces Sn-C, disminuyendo así el impedimento estérico en el estado de mayor energía y obligando al ligante a alejarse del segundo anillo aromático que ahora se encuentra más cerca. Para evaluar la importancia del giro de los anillos aromáticos en el intercambio de coordinaciones se realizó un barrido relajado de la orientación relativa de los mismos partiendo de la geometría optimizada en la coordinación S;S-S;S. El valor obtenido para la barrera energética fue de 0.8kJ/mol, por lo que es posible aseverar que el giro de los fenilos no incrementa el valor de la barrera para la interconversión del compuesto (3), por el contrario el hecho de que giren en sentidos opuestos repele al ligante ayudándolo a cambiar de la coordinación S;S a la S;O.

Para completar la información sobre el cambio conformacional de estos compuestos, se calculó para el compuesto (1) la barrera energética para el cambio de la coordinación experimental S;O-S;S a la coordinación S;S-S;S, nuevamente empleando el nivel de teoría RHF/TZ-SDD DZ. Esta barrera tuvo un valor de 37.19 kJ/mol. El procedimiento para el cálculo de esta barrera fue hecho de la misma manera que se realizó anteriormente. El cambio de energía durante el proceso de interconversión entre estos dos conformeros es de -9.87 kJ/mol. Los dos hechos anteriores sugieren que la

geometría experimental debe tender a cambiar hacia la coordinación S;S-S;S tanto porque la barrera energética es menor, como porque el resultado es una conformación más estable. Lo anterior se puede observar gráficamente en la figura 3.5.6.



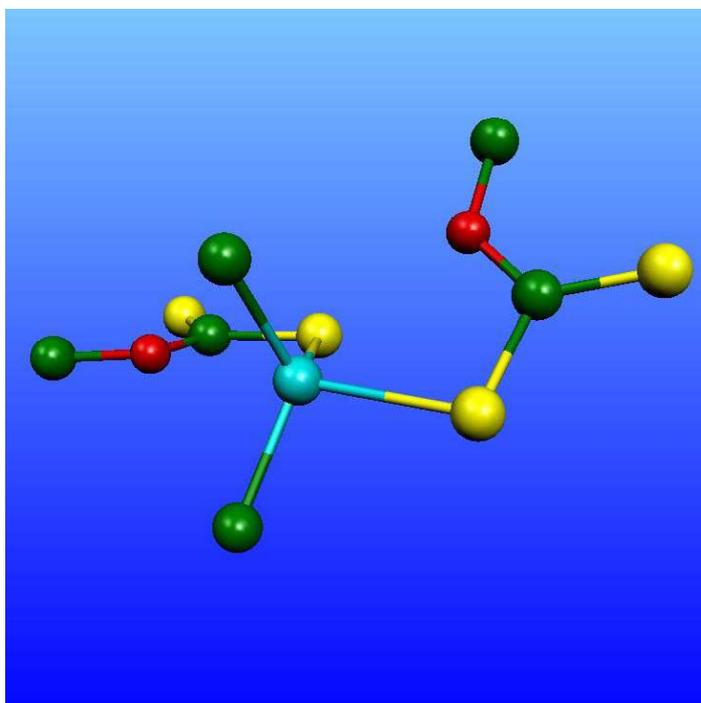
**Figura 3.5.6 Perfil energético para la rotación de ambos ligantes en (1) partiendo de la coordinación experimental. Calculado a nivel RHF/TZ-SDD DZ**

Es importante hacer notar que el valor de las diferencias energéticas entre dos conformaciones dadas calculadas dentro del RPES es igual al valor que se obtiene mediante la sustracción de las energías finales en las optimizaciones de geometría para cada conformero por separado. Es decir, las geometrías de inicio y término del barrido de energía potencial corresponden en efecto a las geometrías optimizadas en cada una de las coordinaciones que conforman la trayectoria de interconversión.

A lo largo de todos los barridos sobre las RPES se observó un hecho interesante que remarca la importancia de las interacciones secundarias en la estabilización molecular. Al barrer D1 el ángulo dihedro D2 = {2,1,3,9}, modifica su valor de modo que la geometría alrededor del átomo de Sn se conservara. Únicamente cuando D1 = 90° la bipiramide trapezoidal sesgada es rota y se alcanza la conformación de mayor

energía. Así pues, el sistema tiende a conservar la geometría inicial oponiéndose al cambio de coordinación del ligante. Esta conservación de geometría es el resultado del efecto estabilizador provisto por los enlaces secundarios, los cuales en todo momento incrementan el número de coordinación del Sn, tal y como es esperado [13].

Sin embargo, para el RPES en el que se utilizó la base no-aumentada para el QR-ECP SDD, D2 cambia dramáticamente al alcanzarse la conformación de mayor energía colocando al átomo donador lejos del Sn. El ligante es así puesto fuera de posición perdiendo la geometría original y dando como resultado una geometría pentacoordinada. La geometría obtenida al final del barrido es mostrada en la figura 3.5.7.



**Figura 3.5.7. Estructura final del compuesto (1) calculada a nivel RHF/SDD DZ (Los átomos de H han sido omitidos para mayor claridad)**

---

<sup>1</sup> Gaussian 98, Revision A.11.3, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, N. Rega, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A.

---

Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2002.

<sup>2</sup> Gaussian 03, Revision B.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

<sup>3</sup> NBO Versión 3.1, E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter y F. Weinhold.

<sup>4</sup> (a) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* 82, (1985) 270. (b) Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* 82, (1985) 284. (c) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 299.

<sup>5</sup> (a) Igel-Mann, G.; Stoll, H.; Preuss, H. *Mol. Phys.* 65 (1988) 1321. (b) Bergner, A.; Dolg.; Kuechle, W.; Stoll, H.; Preuss, H. *Mol. Phys.* 80 (1993) 1431.

<sup>6</sup> Dunning Jr, T. H. *J. Chem. Phys.* 90, (1989) 1007.

<sup>7</sup> MOELKEL 4.0, P. Flükiger, H.P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Switzerland), 2000. Disponible en <http://www.cscs.ch/molekel/>

<sup>8</sup> Wiberg, K. B., *Tetrahedron*, 24, (1968), 1083.

<sup>9</sup> Barroso-Flores, J.; Cea-Olivares, R.; Toscano, R. A.; Cogordan, J. A. *J. Organometallic Chem.* 689, (2004) 2096.

<sup>10</sup> Mohamed-Ibrahim, M. I.; Chee, S. S.; Buntine, M. A.; Cox, M. J.; Tiekink, E. R. *Organometallics* 19, (2000) 5410.

---

<sup>11</sup> (a) Laijin, T. *Appl. Organomet. Chem.* V19(1) (2005) 198. (b) Tsipis, C.; Manousakis, G. E.; Kessissoglou, D. P.; Huffman, J. C.; Lewis, L. N.; Adams, M. A.; Caulton, K. G. *Inorg. Chem.* 19 (1980) 1458.

<sup>12</sup> Tiekink, E. R. T.; Winter, G. *J. Organometallic Chem.* 314 (1986) 85.

<sup>13</sup> (a) Molloy, K. C.; Mahon, M. F.; Hibbert, T. G. *Main Group Met. Chem.* 22 (1999) 235. (b) Berceanc, V.; Crainic, C.; Haiduc, I.; Mahon, M. F.; Molloy, K. C.; Venter, M. M.; Wilson, P. J. *J. Chem Soc. Dalton Trans.* 6 (2002) 1036.

## 4. Resultados

En la tabla 4.1 se muestra un resumen de los compuestos sintetizados en la presente tesis.

**Tabla 4.1 Compuestos sintetizados**

Compuesto (clave)	Apariencia	p.f.	Compuesto (clave)	Apariencia	p.f.
Sn1	Sólido amarillo	~170 (des)	As1	Sólido amarillo	140-150
Sn2	Sólido amarillo	~130 (des)	Sb1	Sólido amarillo	115-130
Te1	Sólido anaranjado	125-135	Pb1	Sólido amarillo pálido	> 100 (des)
Te2	...-	...-	Pb2	Sólido amarillo pálido	> 70 (des)

El compuesto Sn1 presenta una geometría de bipirámide trapezoidal sesgada como es común de observarse en compuestos bisustituidos de diorganilestano (IV). Los valores de OEL obtenidos para las interacciones secundarias Sn...S son del mismo orden de magnitud que los obtenidos para los puentes de hidrógeno NH...S, por lo que ahora podemos asegurar que se tratan de enlaces secundarios débiles y se cuenta además con una referencia conocida en cuanto a la fuerza de estos. Los valores obtenidos para las dos interacciones antes mencionadas son un orden de magnitud menores que los valores obtenidos para los enlaces covalentes Sn-S, lo que pone de manifiesto la importancia relativa de los enlaces secundarios Sn...S respecto de su contraparte covalente. El valor del desplazamiento químico de la señal en la RMN de  $^{119}\text{Sn}$  es ahora entendible en términos del número de enlaces covalentes y secundarios que forma el átomo central, al ser comparados con los valores obtenidos del OEL.

El caso del compuesto Te1 resulta interesante desde la perspectiva de que no presenta un enlace secundario intramolecular como se esperaría para el ligante AACD, sin embargo sí es posible observar la formación de un enlace secundario con la enantiómero vecino en la porción asimétrica del cristal. La geometría alrededor del átomo de Te queda entonces descrita como pirámide de base cuadrada ya que el análisis de NBO revela que el par libre es estereoquímicamente inactivo por encontrarse localizado en el orbital 6s. La base de dicha pirámide se encuentra bloqueada por el átomo de S tionílico que forma una interacción secundaria con el átomo de Te vecino. Lo anterior tiene como consecuencia la formación de un anillo de ocho miembros -Te-S-C-S-Te-S-C-S-.

El compuesto Te2 fue imposible de sintetizar debido a un proceso de descomposición que presumiblemente consiste en una reacción de eliminación reductiva. Se plantea dicho proceso en base a la observación de Te metálico en el seno de la reacción y al conocimiento previo de la capacidad de los derivados del AACD a formar los disulfuros correspondientes.

En el estudio teórico de los xantatos de diorganilestano (IV) se observó que la inclusión de efectos relativistas junto con bases grandes en la descripción de la estructura electrónica provee resultados más acordes con las observaciones experimentales. Al emplearse el nivel de teoría RHF/TZ-SDD DZ se obtiene que el orden de estabilidad relativa para cada compuesto como función de la coordinación de ambos ligantes sigue la tendencia:  $S;S-S;S > S;O-S;S > S;O-S;O$ , a diferencia de lo observado al nivel RHF/3-21G\*\*.

## 5. Conclusiones

Es sabido que no necesariamente existe una relación directa entre la magnitud de una interacción donador-aceptor y la carga electrostática neta de las especies involucradas. De este modo la molécula neutra  $\text{NH}_3$  en disolución acuosa, tiene mayor afinidad por el catión  $\text{H}^+$  que la especie cargada  $\text{I}^-$ , mientras que con el catión  $\text{Ag}^+$  ocurre lo contrario, ya que este es más reactivo frente al anión  $\text{I}^-$  que frente a la especie neutra  $\text{NH}_3$  [1]. Esta competencia entre la contribución electrostática y la contribución orbital en la estabilización de un aducto es la fuerza motriz de una reacción química. A su vez, esta competencia determina el curso de una reacción y en consecuencia la estructura y propiedades de los productos obtenidos. Si bien el AACD se utilizó en su forma aniónica, su reactividad frente a centros de coordinación que incluyen elementos representativos pesados se encuentra determinada no por factores electrostáticos sino por la formación de enlaces químicos covalentes.

En la figura 3.2.1 se observa el potencial electrostático del anión del AACD mapeado sobre su densidad electrónica calculada al nivel de teoría RHF/LANL2DZ (la densidad electrónica es graficada a 0.01 ua). Un análisis de eliminación dentro del esquema NBO muestra que para la estructura optimizada del anión del AACD, a nivel de teoría RHF/LANL2DZ, la energía correspondiente al enlace de hidrógeno calculada al mismo nivel es de 0.078 kCal/mol (0.326 kJ/mol), lo cual representa una interacción muy débil comparada con los valores típicos para un enlace de hidrógeno que por lo regular exhiben valores mayores a 10 kJ/mol [2]. Sin embargo esta interacción débil es suficiente para generar una diferenciación apreciable en las cargas electrostáticas de los átomos de S en la unidad carboditióica. Las cargas naturales para los átomos que conforman dicha unidad son: S -0.385; C -0.194;  $(\text{NH}_2)\dots\text{S}$  -0.434. El átomo de S12 (ver esquema de numeración) tiene una carga negativa 12% mayor que la del átomo S11 y sin embargo este átomo no es el que se une a los centros metálicos electrodeficientes. Estos valores muestran que existe una ligera deslocalización electrónica desde el anillo ciclopenténico hacia el fragmento S-C-S ya que la carga total en la unidad carboditióica es de -1.013. Dado que la diferencia en carga electrostática entre ambos átomos de S es de aproximadamente 12% y que estos son átomos polarizables es de esperarse que se enlacen de forma simétrica a centros catiónicos polarizantes. Este parece ser el caso en

los complejos formados con metales de transición, que son en efecto más polarizantes que los metales representativos.

La energía de interacción entre dos especies puede ser descrita en términos de diferentes contribuciones (electrostática, orbital, polarizante, etc.). Dependiendo de las propiedades de las especies interactuantes alguno o algunos de estos términos dominarán sobre el resto, pudiendo concluirse así el tipo de interacción que opera entre ambas. Un esquema simple que ejemplifica el principio anterior es la ecuación de Klopman y Hudson [3] obtenida a nivel de teoría de perturbaciones a segundo orden

$$\Delta E_{pert} = \Delta E_{elec} + \Delta E_{orb} + \Delta E_{repu}$$

En esta ecuación se observa que la energía de perturbación debida a la interacción de dos especies está constituida de una interacción electrostática que depende únicamente de las cargas parciales en cada uno de los átomos que forman cada especie; un término de interacción atractiva entre los orbitales llenos de una especie y los orbitales vacíos de la otra; y finalmente un término de repulsión entre los orbitales llenos de cada especie. En el caso límite de una interacción ácido-base en la que la primera especie acepta un par de electrones por parte de la segunda, la energía orbital queda dominada por la diferencia de energía entre los orbitales de frontera de las especies interactuantes (HOMO del donador y LUMO del aceptor)

La interacción del AACD con los diferentes centros metálicos propuestos en esta tesis se encuentra dominada principalmente por la interacción orbital y no por la parte electrostática. De este modo, el anión del AACD se enlaza a través de los átomos de S (donde se encuentra principalmente localizado el HOMO), siendo que el átomo con la mayor carga electrostática dentro del anión del AACD es el átomo de N. La presencia de un centro metálico polariza la densidad electrónica del ligante haciendo que la interacción más fuerte se dé preferentemente a través de uno de los dos átomos de S, específicamente el átomo de S que no se halla comprometido en un enlace de hidrógeno con el grupo amino.

La precipitación de  $\text{Te}^0$  durante la síntesis del compuesto  $\text{Te}_2$  es consecuencia de un proceso de eliminación reductiva [4, 34(c)] en la que además es presumible la formación del disulfuro correspondiente al AACD [5]. Ambos procesos se encuentran ampliamente documentados en la literatura.

De acuerdo con el análisis de NBO, el par libre en los compuestos derivados de 1,1-diiodo-1-teluroloano no es estereoquímicamente activo ya que se encuentra localizado principalmente en el orbital 6s, el cual posee simetría esférica

La inclusión de conjuntos de base consistentes con la correlación, junto con el uso de QRECPs permite una completa descripción del enlace en moléculas que contienen átomos pesados, tales como los sintetizados en la presente tesis. En las tablas 3.5.2, 3.5.4 y 3.5.5 se muestra que para el caso de los xantatos de diorganilestano (IV) las longitudes de enlace calculadas con los conjuntos de base TZ y cc-pVDZ se hallan más cercanas a los valores experimentales que aquellas calculadas con la base 3-21G\*\*. Hemos demostrado que en el pequeño grupo de los xantatos de estaño aquí estudiados el orden de energía relativa es  $S;S-S;S < S;O-S;S < S;O-S;O$ , contrario al observado al reportado previamente y de acuerdo con el hecho conocido de que la coordinación  $S;S-S;S$  es la más comúnmente observada en xantatos de Sn(IV) toda vez que el ligante actúe de manera bidentada [6]. La carga atómica del estaño incrementa tanto con el número de átomos de oxígeno presentes en la esfera de coordinación, reflejando la interacción más débil comparada con la que ocurre con los átomos de S.

Las diferencias de energía entre los diferentes conformeros de cada compuesto varían con la naturaleza de los grupos alquilo unidos al estaño. De este modo la separación energética entre conformeros sigue el orden:  $\text{Me}_2 > \text{Me},\Phi > \Phi_2$ . Para el compuesto más grande de la serie, el compuesto (3), las diferencias de energía son casi despreciables. La contribución a la estabilización total por parte de las interacciones secundarias se vuelve menor en este compuesto debido a la estabilización por resonancia provista por los grupos fenilos, lo cual es reflejado en la diferencia energética tan pequeña entre los diferentes conformeros. El índice total de enlace de Wiberg para Sn presenta cambios menores dentro de cada compuesto al cambiar de una coordinación a otra. Por ejemplo, en (1) donde las diferencias son mayores, el índice de

enlace de Wiberg para Sn va de  $\sim 3.05$  en la conformación  $S;S-S;S$  a  $\sim 3.025$  en la conformación  $S;O-S;O$ . Sin embargo cuando se observan los cambios en el orden de enlace de Wiberg para cada uno de los enlaces que forma el Sn se aprecian cambios significativos (ver tablas 3.5.9). Esto indica que el átomo de Sn es capaz de sustraer densidad electrónica de distintos átomos, compensando el efecto de tener átomos menos polarizables a su alrededor, como es el caso en la conformación  $S;O-S;O$ .

La inclusión de correcciones post-Hartree-Fock a nivel de teoría de perturbaciones mediante el método MP4/STO3G para tomar en cuenta el efecto de la correlación electrónica, partiendo de la estructura optimizada a nivel MP2/STO3G, no es suficiente para promover un cambio en el orden relativo de estabilidad con respecto al calculado a nivel RHF/3-21G\*\*. La inversión del orden relativo de estabilidad es únicamente lograda con el uso de un conjunto de funciones de base suficientemente grande con el que una mejor descripción de los enlaces en el poliedro de coordinación es lograda.

Una comparación hecha entre los índices de enlace de Wiberg para **(1)** calculados tanto a nivel RHF/TZ DZ y a RHF/3-21G\*\* muestra que el primer nivel produce una mejor descripción del enlace secundario en la molécula dado que se pueden observar diferencias significativas para los valores de los enlaces Sn...S y Sn...O, mientras que en el segundo nivel de teoría prácticamente no hay diferencia entre tener un átomo de oxígeno o de azufre unido secundariamente al estaño.

Los barridos de RPES muestran que para el compuesto **(1)** el cambio de la coordinación experimental  $S;O-S;S$  a la coordinación  $S;S-S;S$  es más favorable que hacia la coordinación  $S;O-S;O$ , ya que la barrera energética del primer proceso es menor y además el conformero resultante es más estable que para el segundo proceso. Mientras el valor de D1 está siendo variado la molécula tiende a modificar el ángulo D2 de modo que se conserve la geometría de bipirámide trapezoidal sesgada alrededor del átomo de Sn. Esta conservación de la geometría local es una consecuencia del gran efecto de estabilización que tienen las interacciones secundarias sobre la estabilización total de la molécula.

El modelo OEL generado en este trabajo ofrece la oportunidad de trabajar con diferentes tipos de densidades electrónicas, ya que no depende ni de la conectividad de la molécula ni de las características de normalización de la base. En principio este esquema ha sido diseñado para su uso con densidades obtenidas del método RHF, su uso con orbitales tipo Kohn-Sham obtenidos a partir de cálculos hechos con DFT no fue probado, mas se piensa que los resultados pueden no ser consistentes debido a las dificultades de expansión de estos en términos de OAs.

---

<sup>1</sup> Jensen, W. B. *The Lewis Acid-Base Concepts. An Overview*. ed. John Wiley & Sons, (1980) Cap. 6.

<sup>2</sup> Huheey, J. E. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. ed. Oxford University Press, 4a edición. (1997)

<sup>3</sup> Hudson, R.F.; Klopman, G. *Theor. Chim. Acta*, 9 (1967) 165.

<sup>4</sup> (a) Bailey, J. H. E.; Drake, J. E.; Khasrou, L. N.; Yang, J. *Inorg. Chem.* 34 (1995) 124. (b) Drake, J. E.; Khasrou, L. N.; Mislankar, A. G.; Ratnani, R. *Can. J. Chem.* 72 (1994) 1328.

<sup>5</sup> Cea-Olivares, R.; García-Montalvo, V.; Hernández-Ortega, S.; Rodríguez-Narváez, C.; García y García, P.; López-Cardoso, M.; de March, P.; González, L.; Elias, L.; Figueredo, M.; Font, J. *Tetrahedron: Assymetry*, 10 (1999) 3337.

<sup>6</sup> (a) Laijin, T. *Appl. Organomet. Chem.* V19(1) (2005) 198. (b) Tsipis, C.; Manousakis, G. E.; Kessissoglou, D. P.; Huffman, J. C.; Lewis, L. N.; Adams, M. A.; Caulton, K. G. *Inorg. Chem.* 19 (1980) 1458.

## 6. Referencias

1. Lewis, G. N. *J. Am. Chem. Soc.*, 38 (1916) 762.
2. (a) Molloy, K. C.; Mahon, M. F.; Hibbert, T. G. *Main Group Met. Chem.* 22 (1999) 235.  
(b) Berceanc, V.; Crainic, C.; Haiduc, I.; Mahon, M. F.; Molloy, K. C.; Venter, M. M.; Wilson, P. J. *J. Chem Soc. Dalton Trans.* 6 (2002) 1036.
3. Merrifield, R. E.; Simmons, H. E. *Topological Methods in Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc. (1989).
4. Pyykkö, P. *Chem. Rev.* 97 (1997) 597.
5. London, F. *Naturwiss.* 17 (1929) 525.
6. Alcock, N. W. *Inorg. Chem. and Radiochem.* 15 (1972) 1.
7. Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1960.
8. Bondi, A. J. *Phys. Chem.* 68 (1964) 441.
9. Batsanov, S. S. *Inorg. Mater.* 37 (2001) 871.
10. Haiduc, I.; Sowerby, D. B. *Polyhedron* 15(15) (1996) 2469.
11. Tomadas de [2]: (a) Husebye, S. *Acta Chem. Scand.* 21 (1967) 42. (b) Husebye, S. *Acta Chem. Scand.* 20 (1966) 24 (c) Alcock, N. W.; Timms, R. E. *J. Chem. Soc. A* (1968) 1873.
12. Laing, M. *Educ. Chem.* (1993) 160.
13. Wibenga, E. H.; Kracht, D. *Inorg. Chem.* 8 (1969) 738.
14. McQuarrie, D. A. *Quantum Chemistry*, Oxford University Press (1983).

15. (a) Kano, N.; Kawashima, T. *Topics in Current Chemistry* 251, (2005) 141. (b) Haiduc, I. *Comprehensive Coordination Chemistry II* 1, (2004) 349. Editorial Elsevier Ltd., Oxford, UK Editores: McCleverty, J. A.; Meyer, T. J. (c) Haiduc, I. J. *Organometallic Chem.* 623(1-2), (2001), 29.
16. (a) Pellerito, L.; Nagy, L. *Coord. Chem. Rev.* 224 (2002) 111. (b) Nath, M.; Pokharia, S.; Yadau, R. *Coord. Chem. Rev.* 215 (2001) 99. (c) Al-Naijar, A. A.; Shehata, M. R.; Shoukry M. M. *Main Group Met. Chem.* 22 (1999) 253.
17. Yokoyama, M.; Takeshima, T.; Imamoto, T.; Akano, M.; Asaba, H. *J. Org. Chem.* 34 (1969) 730.
18. Bordás, B.; Sohár, P.; Matolcsy, G.; Berencsi, P. *J. Org. Chem.* 37 (1972) 1727.
19. (a) Ensafi, A. A.; Bakhshi, M. *Sensors and Aquators B. Chemical.* 96 (2003) 435. (b) Sripada, K.; Andersson J. T. *Anal. Bioanal. Chem.* 382 (2005) 735. (c) Schade, T.; Roberz, B.; Andersson, J. T. *Polycyclic Aromatic Compounds* 22 (2002) 311.
20. Amado, A. M.; Ribeiro-Claro, P. J. A. *J. Inorg. Biochem.* 98 (2004) 561.
21. Haiduc, I.; Sowerby, D. B.; Lu, S. F. *Polyhedron*, 14 (1995) 3389.
22. Yokoyama, M.; Takeshima, T. *Anal. Chem.* 40 (1968) 1344.
23. (a) Safavi, A.; Abdollahi, H.; Nezhad, M. R. H.; Kamali, R. *Spectrochimica Acta A.* 60 (2004) 2897. (b) Safavi, A.; Fotouhi, L. J. *Electroanal. Chem.* 434 (1997) 93.
24. (a) Safavi, A.; Abdollahi, H.; Bagheri, M. *Anal. Chim. Acta* 459 (2002) 119. (b) Safavi, A.; Abdollahi, H. *Anal. Letters* 34 (2001) 2817. (c) Safavi, A.; Abdollahi, H. *Microchem. J.* 69 (2001) 167.
25. Shamsipur, M.; Hashemi, O. R.; Safavi, A. *Anal. Sci.* 21 (2005) 1063

26. (a) Nag, K.; Joardar, D. S. *Inorg. Chim. Acta* 14 (1975) 133. (b) Pattnaik, K. C.; Sen, D. J. *Indian. Chem. Soc.* 48 (1971) 319. (c) Choi, S. N.; Wasson, J. R. *Inorg. Chem.* 14 (1975) 1964. (d) Monda., S. K.; Joardar, D. S.; Nag, K. *Inorg. Chem.* 17 (1978) 191. (e) Bereman, R. D.; Shields, G.; Bordner, J.; Dorfman, J. R. *Inorg. Chem.* 18 (1979) 3117. (f) Baitalik, S.; Mohanta, S.; Adhikary, B. *Polyhedron* 16 (1997) 983.
27. Shankaranarayana, M. L.; Patel, C. C. *Spectrochim. Acta* 21 (1965) 95.
28. Mackay, M. F.; Oconnor, M. J.; Oliver, P. J. J. *Cryst. Mol. Struct.* 8 (1978) 161.
29. (a) Ghosh, D.; Mukopadhyay, S.; Samanta, S.; Choi, K. Y.; Endo, A.; Chandhury, M. *Inorg. Chem.* 42 (2003) 7189. (b) Steyn, G. J. J.; Roodt, A.; Leipoldt, J. G.; *Inorg. Chem.* 31 (1992) 3477. (c) Belhadi-Tahar, H.; Ouhayounn, E.; Cros, G.; Darbieu, M. H.; Tafani, J. A. M.; Fabre, J.; Esquerre, J. P.; Coulais, Y. *Nucl. Med. And Biol.* 25 (1998) 65. (d) Battacharyya, S.; Kumar, S. B.; Dutta, S. K.; Tiekink, E. R. T. *Inorg. Chem.* 35 (1996) 1967.
30. Tarassoli, A.; Sedaghat, T.; Neumüller, B.; Ghassemzadeh, M. *Inorg. Chim. Acta* 318 (2001) 15.
31. Tarassoli, A.; Asaadi, A.; Hitchcock, P. B. J. *Organometallic Chem.* 645 (2002) 105.
32. Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 5a ed. John Wiley and Sons (1988).
33. Azuma, Y.; Newcomb, M. *Organometallics*, 3 (1984) 9.
34. (a) Chadha, R. K.; drake, J. E. J. *Organomet. Chem.* 299 (1986) 331. (b) Chadha, R. K.; drake, J. E. J. *Organomet. Chem.* 293 (1985) 37. (c) García-Montalvo, V.; Marcelo-Polo, A.; Motoya, R.; Toscano, R. A.; Hernández-Ortega, S.; Cea-Olivares, R. J. *Organomet. Chem.* 623 (2001) 74.
35. Milne, J.; Lahie, P. *Inorg. Chem.* 24 (1985) 840.

36. Cundari, T. R.; Benson, M. T.; Lutz, M. L.; Sommerer, S. O. Reviews in Computational Chemistry, Vol. 8, Cap. 3, Lipkowitz, K. B.; Boyd, D. B. editors. VCH Publishers Inc. (1996), 145.
37. Roothaan, C. C. J. Rev. Mod. Phys. 23 (1951) 69.
38. Serrano-Andrés, L.; Merchán, M. J. Mol. Str. TEOCHEM 729 (2005) 99.
39. Pyykkö, P. Chem. Rev., 88, (1988) 563.
40. Szasz, L. Pseudopotential Theory of Atoms and Molecule, Wiley, New York, (1985)
41. Darwin. C. G. Pil. Mag. 39 (1920) 537.
42. Bonifacic, V.; Huzinaga, S. J. Chem. Phys. 60 (1974) 2779.
43. Klobukowski, M. Theor. Chim. Acta 83 (1992) 239.
44. (a) Cundari, T. R.; Stevens, W. J. J. Chem Phys. 98 (1993) 5555. (b) Stevens, W. J.; Basch, H.; Krauss, M. J. Chem. Phys. 81 (1984) 6026.
45. Pyykkö, P. Adv. Quantum Chem. 11 (1978) 353.
46. Almlöf, J.; Gropen, O. Reviews in Computational Chemistry, Vol. 8, Cap. 4, Lipkowitz, K. B.; Boyd, D. B. editores. VCH Publishers Inc. 1996.
47. (a) Shannon, R. D. Acta Crystallogr., Sect. A A32 (1976) 751. (b) Pitzer, K. S. Acc. Chem. Res. 12 (1979) 276. (c) Pyykkö, P. J. Chem Soc., faraday Trans. 2 75 (1979) 1256. (d)Pyykkö, P.; Desclaux, J. P. Chem. Phys. 34 (1978) 261.
48. (a) Sidgwick, N. V. The Covalent Link in Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, NY, (1933) (b) Dunitz, J. D.; Orgel, L. E. Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 2 (1960) 40. (c) Sanderson, R. T. Inorg. Chem. 25 (1986) 1856.

49. Case, D. A. *Chem. Phys. Lett.* 109 (1984) 66.
50. Pyykkö, P. *Adv. Quantum Chem.* 11 (1978) 353.
51. (a) Kupratakuln, S. *J. Phys. C: Solid State Phys.* 3 (1970) S109. (b) Pyykkö, P.; Desclaux, J. *P. Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 276.
52. (a) Foster, J. P.; Weinhold, F. *J. Amer. Chem. Soc.* 102 (1980) 7211. (b) Reed, A. E.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 4066. (c) Reed, A. E.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 1736. (d) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* 88 (1988) 899.
53. Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 735.
54. Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1833, 1841, 2338, 2343.
55. Löwdin, P. O. *J. Chem. Phys.* 18 (1950) 365.
56. Weinhold, F. *Encyclopedia of Computational Chemistry*, P. v.R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollman, H. F. Schaefer III, P. R. Schreiner editores, John Wiley & Sons, Chichester, UK, Vol. 3 (1998) 1792.
57. Seth, N.; Gupta, V. D.; Nöth, H.; Toman, M.; *Chem. Ber.* 125 (1992) 1523.
58. (a) Haiduc, I.; King, R. B.; Newton, M. G. *Chem. Rev.* 94 (1994) 301. (b) Drake, J. E.; Khasrou, L. N.; Mislankar, A. G.; Ratnani, R. *Inorg. Chem.* 33 (1994) 6154.
59. Gaussian 98, Revision A.11.3, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, N. Rega, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng,

- A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2002.
60. Gaussian 03, Revision B.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomásí, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
61. NBO Versión 3.1, E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter y F. Weinhold.
62. (a) Hay, P. J.; Wadt, W. R. J. Chem. Phys. 82, (1985) 270. (b) Wadt, W. R.; Hay, P. J. J. Chem. Phys. 82, (1985) 284. (c) Hay, P. J.; Wadt, W. R. J. Chem. Phys. 82 (1985) 299.
63. (a) Igel-Mann, G.; Stoll, H.; Preuss, H. Mol. Phys. 65 (1988) 1321. (b) Bergner, A.; Dolg.; Kuechle, W.; Stoll, H.; Preuss, H. Mol. Phys. 80 (1993) 1431.
64. Dunning Jr, T. H. J. Chem. Phys. 90, (1989) 1007.
65. MOELKEL 4.0, P. Flükiger, H.P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Switzerland), 2000. Disponible en <http://www.cscs.ch/molekel/>
66. Wiberg, K. B., Tetrahedron, 24, (1968), 1083.

67. Barroso-Flores, J.; Cea-Olivares, R.; Toscano, R. A.; Cogordan, J. A. *J. Organometallic Chem.* 689, (2004) 2096.
68. Mohamed-Ibrahim, M. I.; Chee, S. S.; Buntine, M. A.; Cox, M. J.; Tiekink, E. R. *Organometallics* 19, (2000) 5410.
69. (a) Laijin, T. *Appl. Organomet. Chem.* V19(1) (2005) 198. (b) Tsipis, C.; Manousakis, G. E.; Kessissoglou, D. P.; Huffman, J. C.; Lewis, L. N.; Adams, M. A.; Caulton, K. G. *Inorg. Chem.* 19 (1980) 1458.
70. Tiekink, E. R. T.; Winter, G. *J. Organometallic Chem.* 314 (1986) 85.
71. (a) Molloy, K. C.; Mahon, M. F.; Hibbert, T. G. *Main Group Met. Chem.* 22 (1999) 235. (b) Berceanc, V.; Crainic, C.; Haiduc, I.; Mahon, M. F.; Molloy, K. C.; Venter, M. M.; Wilson, P. J. *J. Chem Soc. Dalton Trans.* 6 (2002) 1036.
72. Jensen, W. B. *The Lewis Acid-Base Concepts. An Overview.* ed. John Wiley & Sons, (1980) Cap. 6.
73. Huheey, J. E. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity.* ed. Oxford University Press, 4a edición. (1997)
74. Hudson, R.F.; Klopman, G. *Theor. Chim. Acta*, 9 (1967) 165.
75. (a) Bailey, J. H. E.; Drake, J. E.; Khasrou, L. N.; Yang, J. *Inorg. Chem.* 34 (1995) 124. (b) Drake, J. E.; Khasrou, L. N.; Mislankar, A. G.; Ratnani, R. *Can. J. Chem.* 72 (1994) 1328.
76. Cea-Olivares, R.; García-Montalvo, V.; Hernández-Ortega, S.; Rodríguez-Narváez, C.; García y García, P.; López-Cardoso, M.; de March, P.; González, L.; Elias, L.; Figueredo, M.; Font, J. *Tetrahedron: Assymetry*, 10 (1999) 3337.
77. (a) Laijin, T. *Appl. Organomet. Chem.* V19(1) (2005) 198. (b) Tsipis, C.; Manousakis, G. E.; Kessissoglou, D. P.; Huffman, J. C.; Lewis, L. N.; Adams, M. A.; Caulton, K. G. *Inorg. Chem.* 19 (1980) 1458.