



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD ZACATENCO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**5-Alquil-[1,3,5]-ditiazinanos, excelentes bloques para la
construcción de compuestos multipodales del bloque “p”**

Tesis que presenta:

Pedro Montes Tolentino

Para obtener el grado de

Doctor en Ciencias

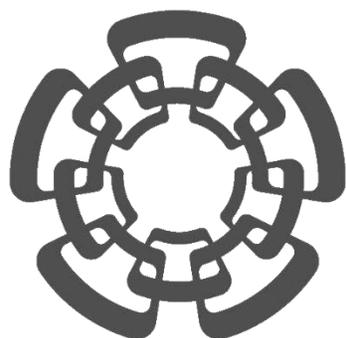
En la Especialidad de

Ciencias Químicas

Directora de la Tesis: Dra. Angelina Flores Parra

Ciudad de México

Junio, 2017

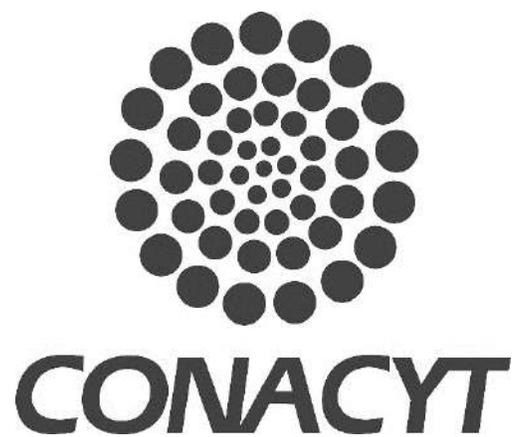


Cinvestav

Este proyecto de Investigación se desarrolló en el Departamento de Química del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, unidad Zacatenco, bajo la asesoría de la Dra. Angelina Flores Parra.

Agradezco a la Coordinación General de Tecnologías de Información y Comunicaciones (CGSTIC) en el Cinvestav por la provisión de recursos en el HPC Cluster superordenador híbrido “Xihcoatl”.

Agradezco al Consejo Mexiquense de Ciencia y Tecnología (COMECYT), por la beca otorgada para la culminación de la tesis de doctorado con número de folio 17ABTD017.



Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero a través de la beca doctoral otorgada 256402 y los proyectos de investigación 128411 y 178851.

Agradecimientos

Mi más sincero agradecimiento a la **Dra. Angelina Flores Parra** por brindarme su apoyo, asesoramiento, consejos valiosos y la paciencia a lo largo de estos años fructíferos. También, por la libertad y confianza brindada para el desarrollo de mi proyecto doctoral. Gracias por mostrarme que la investigación es una excelente opción de desarrollo profesional, ya que en la ciencia, aún queda mucho por descubrir.

Agradezco a la **Dra. Rosalinda Contreras**, por las discusiones científicas y sugerencias para la realización del proyecto.

Agradezco también a los sinodales:

Dra. María de Jesús Rosales Hoz

Dra. María de los Ángeles Paz Sandoval

Dr. Jean-Michel Grévy

Dr. Juan Olguín Talavera

Dr. Vojtech Jancik

Por el tiempo valioso que invirtieron en la revisión de la tesis, ya que con sus observaciones, sugerencias críticas y objetivas mejoraron la calidad de la misma.

A la **Dra. Galdina Suarez Moreno** y al **Dr. Osvaldo Villaseñor Granados**, gracias por su apoyo en el desarrollo de los cálculos computacionales. En especial al **Dr. Osvaldo**, por la discusión en la tesis de los análisis de Bader.

Agradezco a las auxiliares de investigación de los laboratorios 22 y 24: **L.C.Q. Sonia Araceli Sánchez Ruiz, Q.F.B. Iris Ramos García y Q.I. Aurora Vásquez Badillo**, por su valioso apoyo en el laboratorio, en la determinación de algunos experimentos de infrarrojo y en la determinación de los análisis elementales respectivamente.

Quiero agradecer a los auxiliares de investigación: **Q.F.B María Luisa Rodríguez Pérez**, al **Q. Víctor Manuel González Díaz** y a la **Q. María Teresa Cortez Picasso** por su apoyo en la adquisición de los experimentos de RMN de 300 MHz, 400 MHz y 500 MHz respectivamente, les doy gracias también por el entrenamiento que me dieron en el los equipos y poder permitirme ser usuario.

Gracias al **I.Q. Geiser Cuéllar Rivera**, por su apoyo en la espectrometría de masas ESI-TOF-MS.

Mi más sincero agradecimiento a **Marco A. Leyva Ramírez** por su apoyo incondicional en la capacitación para poder hacer el uso de los equipos de difracción de rayos-X de monocristal, así también por el asesoramiento en la resolución de estructuras difíciles.

Gracias al **Dr. Edgar Mijangos** por la resolución de algunos compuestos cristalinos.

Muchas gracias a los técnicos en investigación: **Guadalupe Arceo Rodríguez, Jessica Eva Monroy Gutiérrez, Antonio Gómez Pérez**, por el secado y destilación de disolventes.

Gracias por el apoyo durante mi estancia a todo el personal de la biblioteca de química: **Alicia Hernández Monroy, Gonzalo Trejo Santamaría, Belem García Villegas y Alejandra Rodríguez García**.

De la misma manera, agradezco a **María Teresa Contreras** por su apoyo secretarial y a **Gloria León Maturano** por su apoyo secretarial en la coordinación académica.

Agradezco a los amigos de los laboratorios 22 y 24: **Jess** (Amiguita), **Iris, Aurora, Aldo, Belem, Marcos, Gabriela, Sonia, Alfonso Xotlanihua** (Chochalas), **Germán Rodríguez, Héctor Rojas** (Ganso), **Mijangos, Omar Cid** (Rey Juan) por darme palabras de aliento en momentos difíciles y gracias por pláticas extracurriculares que hicieron de mi estancia más amena. De igual manera agradezco a todos aquellos que tuvieron un paso fugaz pero que dejaron anécdotas difíciles de olvidar: **Maela, Sara, Judas, María** (Mariquita), **Analleli** y **David**. De manera muy especial les agradezco a mis amigos, camaradas y colegas del *Main Group* **Alfonso, Héctor** y **Germán** con quienes compartí múltiples discusiones, sugerencias y propuestas acerca de nuestros proyectos de investigación, créanme que aprendí mucho de ustedes, más que amigos los considero como mis hermanos.

Al doctorado no entre solo, estuve acompañado de una generación sui generis, gracias a mis amigos de generación y colegas: **Carito, Eli, Trini, Catalán** y **Miguelon** por todos los momentos académicos y de diversión que compartimos juntos a lo largo de esta etapa. Con ellos, vinieron otros amigos a los cuales también les estoy agradecido: **Anita, Clau, Denhy, Mayte, Alonso, Gabo** y **Tavo**.

Sin lugar a dudas, uno de las cosas más importantes durante mi etapa doctoral fue el apoyo recíproco a estudiantes de licenciatura. A los practicantes **Diego López García, Ricardo Hugo Blanco Mendoza** (Mario Hugo), si bien es tiempo de trabajo fue corto, agradezco enormemente su apoyo. A los chicos de servicio social **Araceli Moreno Reyes** (Arale), **Sajid Sánchez Márquez, Oscar Miranda Marín**, muchas gracias por su apoyo en el laboratorio y espero haberles enseñado lo suficiente, que bueno que dejaron su granito de arena (en términos del laboratorio 24 ese granito creo que fue algún cristal derivado de 5-alquil-[1,3,5]-ditiazinano). A **Judith García Escobar** mi única tesista de licenciatura, muchas gracias por todo tu apoyo, nos tocaron momentos difíciles y una química muy sensible, pero tu motivación y ganas de trabajar te permitieron salir adelante. Muchas gracias a mis estimados pupilos.

Agradecimientos Especiales

Quiero agradecer de manera muy especial a mi madre **Andrea Tolentino Martínez** y a mi padre **Pedro Montes Flores**, por los valores morales que me han inculcado desde niño. Gracias también a todos mis hermanos y hermanas: **Isabel, Andrea, Aureliano, José, Victorino**. No puedo dejar pasar a mis **sobrinos** y **cuñadas**. Todos ustedes son los que me motivan para cumplir mis sueños.

Los últimos años de doctorado suelen ser los más difíciles y en esta etapa, quiero dar gracias a **Laura** y a **Memés**, porque me han apoyado y arropado como un miembro de su familia. De igual manera, gracias a los jóvenes entusiastas: **Irari, Mextli, Jhony** y **Aldo**. Por supuesto, no pueden faltar los negritos **Alonso** y **Ely**. Muchas gracias familia RR.

Por último, pero no por eso menos importante, al contrario, es la cereza del pastel, quiero agradecer infinitamente a mi novia **Carolina** quien también es mi mejor amiga, muchas gracias por hacerme feliz y estar conmigo en los momentos más difíciles. Te admiro como no tienes idea: tú sencillez, inteligencia, sentido de la justicia y pasión por la ciencia, son valores que me contagian. Creo en el destino y estoy convencido que hacemos un excelente equipo, sin lugar a duda, eres lo mejor que me ha pasado en la vida.

CONTENIDO

CONTENIDO	I
Símbolos y abreviaturas	IX
Índice de figuras.....	X
RESUMEN	XIII
ABSTRACT.....	XV
INTRODUCCIÓN GENERAL.....	XVII
OBJETIVOS.....	XXIII

CAPÍTULO 1

Síntesis y caracterización de bis(5-alquil-[1,3,5]-ditiазinan-2-il)-dialquilsilanos y dialquilestanos

1.1.- INTRODUCCIÓN.....	1
1.2.- ANTECEDENTES.....	1
1.2.1.- [1,3,5]-Heterociclohexanos	1
1.2.2.- Organosilanos y organoestanos derivados de [1,3]- y [1,3,5]-heterociclohexanos.....	3
1.2.3.- Organosilanos y organoestanos derivados [1,3,5]-ditiазinanos	7
1.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	8
1.3.1.- Síntesis de <i>bis(5-alquil-[1,3,5]-ditiазinan-2-il)-SiR'₂</i> y <i>bis(5-alquil-[1,3,5]-ditiазinan-2-il)-SnR'₂</i>	8
1.3.2.- Caracterización y análisis estructural por RMN multinuclear.....	10
1.3.2.1.- RMN de ¹ H del <i>bis(5-metil-[1,3,5]-ditiазinan-2-il)-dimetilsilano (4)</i>	10
1.3.2.2.- Funcionalización de la posición dos del ditiазinano.....	11
1.3.2.3.- Equilibrio conformacional de <i>bis(5-alquil-[1,3,5]-ditiазinan-2-il)-dialquilsilanos y dialquilestanos</i>	16

1.3.2.4.- RMN de ^{13}C	19
1.3.2.5.- RMN de ^{29}Si y ^{119}Sn de los compuestos 4-15	21
1.3.3.- Análisis estructural por difracción de rayos X	21
1.3.3.1.- Disimetría en moléculas bis-ditiazinanyl silanos y estanos (R_2ERDtz_2)	22
1.3.3.2.- Análisis estructural de los <i>bis</i> (ditiazinanyl)silanos y estanos ($\text{R}'_2\text{ERDtz}_2$) en el estado sólido	24
1.3.4.- Síntesis y caracterización de <i>siloxanos</i> (16-18) derivados de 5-alkil-[1,3,5]-ditiazinanos	31
1.3.4.1.- Síntesis de los siloxanos 16-18	31
1.3.4.1.- Caracterización por RMN multinuclear	32
1.3.4.2.- Caracterización por espectrometría de masas TOF(+)	33
1.3.4.3.- Estructura cristalina del <i>bis</i> [(5-isopropil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-dimetilsililoxano (17)]	33
1.4.- CONCLUSIONES	34

CAPÍTULO 2

Compuestos tris- y tetrapodales del grupo 14 derivados de 5-alkil-[1,3,5]-ditiazinanos

2.1.- INTRODUCCIÓN	37
2.2.- ANTECEDENTES	37
2.2.1.- Compuestos tripodales y <i>tetrapodales</i>	37
2.2.2.- Análisis conformacional de moléculas con tres y cuatro ciclos	39
2.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	42
2.3.1.- Síntesis de derivados <i>tris-</i> y <i>tetrapodales</i>	43
2.3.2.- Caracterización de los compuestos <i>tris-</i> y <i>tetrapodales</i>	45
2.3.2.1.- Caracterización por RMN multinuclear	45

2.3.2.1.a.- RMN de ^1H y ^{13}C del <i>tris</i> (5-isopropil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-fenilestaño (32).....	45
2.3.2.1.b.- Datos de RMN ^{29}Si de los compuestos <i>tris</i> - y <i>tetra</i> heterociclos.....	51
2.3.2.1.c.- RMN de ^{119}Sn de los compuestos <i>tris</i> - y <i>tetra</i> podales	52
2.3.2.2.- Equilibrio conformacional de los compuestos tripodales y tetrapodales	53
2.3.3.- Difracción de rayos-X de los compuestos <i>tris</i> - y <i>tetra</i> ditiazinanos	56
2.3.3.1.- Análisis estructural	57
2.3.3.2.- Polimorfismo e isomorfismo en las moléculas tripodales.....	60
2.3.3.3.- Simetría en las moléculas multipodales	61
2.3.3.4.- Quiralidad en moléculas <i>tris</i> - y <i>tetra</i> podales.	64
2.3.3.5.- Confórmeros axiales y ecuatoriales.	67
2.3.3.6.- Interacciones intramoleculares en los compuestos tripodales y <i>tetra</i> podales.....	70
2.3.3.7.- Interacciones intermoleculares en los compuestos tripodales y <i>tetra</i> podales.....	75
2.4.- CONCLUSIONES.....	80

CAPÍTULO 3

Compuestos de fósforo, antimonio, azufre y selenio derivados del 5-metil-[1,3,5]-ditiazinano. Síntesis, estructura y reactividad

3.1.- INTRODUCCIÓN.....	83
3.2.- ANTECEDENTES.....	84
3.2.1.- Fosfinas y estibinas.	84
3.2.2.- Propiedades ácido-base de Lewis de fosfina y estibinas.	85
3.2.3.- Química de coordinación de fosfinas y estibinas.....	87

3.2.4.- [1,3,5]-Heterociclohexanos portadores de fosfinas y sus óxidos en la posición C2.....	87
3.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	89
3.3.1.- Síntesis de las fosfinas 37-40 y 48	89
3.3.2.- Caracterización por RMN multinuclear	90
3.3.2.1.- RMN de ^{31}P de las fosfinas 37-39	90
3.3.2.2.- RMN de ^1H de los compuestos 37-39	91
3.3.2.3.- RMN de ^{13}C de los compuestos 37-39	92
3.3.3.- Reacción del PCl_3 con el 2-litio-5-metil-[1,3,5]-ditiazinano	93
3.3.4.- Caracterización de <i>tris</i> (5-Metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-antimonio (48)	94
3.3.5.- Oxidación de las fosfinas 37-39 con azufre y selenio y caracterización de los compuestos 41-47	96
3.3.5.1.- RMN de ^{31}P de los compuestos 42-47	97
3.3.5.2.- RMN de ^1H de los sulfuros y selenuros de fósforo 42-47	98
3.3.5.3.- RMN de ^{13}C de sulfuros y selenuros de fósforo 42-47	101
3.3.5.4.- Análisis estructural de los óxidos de <i>bis</i> (ditiazinanil)fosfinas 44 y 45 en solución a temperatura ambiente.	103
3.3.6.- Estudio conformacional en solución de la (5-Metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-difenilfosfina (37) y del óxido de (5-Metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-difenilfosfina (41).	105
3.3.6.1.- Estudio en solución del equilibrio conformacional en la (5-metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-difenilfosfina (37).....	107
3.3.6.2.- Estudio en solución del óxido de 5-Metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-difenilfosfina (41).	110
3.3.6.3.- Estudio en solución del equilibrio conformacional en el sulfuro de (5-Metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-difenilfosfina (42).....	111

3.3.7.- Estudio estructural en el estado sólido de los derivados de fósforo por difracción de rayos-X.....	113
3.3.7.1.- Estructura molecular del compuesto 41	113
3.3.7.2.- Estructuras moleculares de los compuestos 42 y 43	115
3.3.7.3.- Estructura del selenuro de <i>bis</i> (5-Metil-[1,3,5]-ditiазinan-2-il)-fosfina (45)	117
3.3.7.4.- Estructura del selenuro de la <i>tris</i> (5-Metil-[1,3,5]-ditiазinan-2-il)-fosfina (47)	120
Estudio cristalográfico preliminar de la <i>tris</i> (5-metil-[1,3,5]-ditiазinan-2-il)-estibina (48)	123
3.3.8.- Reacción de la estibina 48 con selenio y azufre, síntesis de <i>bisditiазinanilsulfuro</i> y <i>bisditiазinanilselenuro</i>	124
3.3.8.1.- Reacción de la estibina 48 con selenio	124
3.3.8.2.- Reacción de la estibina 48 con azufre.	129
3.3.8.3.- Propuesta de mecanismo para la formación del sulfuro y selenuro de <i>bis</i> (5-metil-[1,3,5]-ditiазinanilo).....	130
3.4.- CONCLUSIONES	133

CAPÍTULO 4

Compuestos tripodales derivados del grupo 14, evaluación de los sitios reactivos

4.1.- INTRODUCCIÓN.....	135
4.2.- ANTECEDENTES.....	135
4.2.1.- Reacciones con borano	136
4.2.1.1.- Reacción de 5-alkil-ditiазinanos con borano (BH ₃ ·THF).....	136
4.2.1.2.- Estereoquímica de los 5-alkil-ditiазinanos	139
4.2.2.- Reacción con otros elementos del grupo 13.....	141
4.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	143

4.3.1.- Reacciones de borano con los compuestos tripodales 19 , 22 , 25 y 31 .	144
4.3.1.1.- Reacción del compuesto 19 con tres equivalentes de BH ₃ ·DMS y su estudio por RMN multinuclear.	145
4.3.1.2.- Reacción del compuesto 19 con uno y dos equivalentes de BH ₃ ·DMS y su estudio por RMN multinuclear.	146
4.3.1.2.a.- Estudio por RMN de ¹¹ B	146
4.3.1.2.b.- Estudio por RMN de ²⁹ Si	147
4.3.1.2.c.- Estudio por RMN de ¹ H	148
4.3.1.2.d.- Estudio y caracterización por RMN de ¹³ C.	152
4.3.1.3.- Reacciones de <i>tris</i> [5-metil-[1,3,5]-ditiазinan-2-il]-metilsilano 25 y del <i>tris</i> [5-metil-[1,3,5]-ditiазinan-2-il]-alquilestanano 22 y 31 con tres equivalentes de BH ₃ ·DMS.	153
4.3.2.- Apertura de los ditiазinanilos en los derivados MeSiDtz ₃ mono-, di- y triaductos N→BH ₃	157
4.3.2.1.- Isomerización de los heterociclos en los compuestos de coordinación 51 , 52 y 53	158
4.3.2.1.a- Isomerización de los compuestos mono (51) y dicoordinado (52).	158
4.3.2.1.b- Isomerización del compuesto tricoordinado 53	160
4.3.2.2.- Isomerización de los heterociclos en el compuesto <i>bis</i> (5-metil-[1,3,5]-ditiазinan-2-il)-dimetilsilano 7	162
4.4.-CONCLUSIONES	166

CAPÍTULO 5

Análisis de las interacciones S··Si y S··Sn en los compuestos (5-alquil-[1,3,5]-ditiазinan-2-il)_nSiR_{4-n} y (5-alquil-[1,3,5]-ditiазinan-2-il)_nSnR_{4-n}

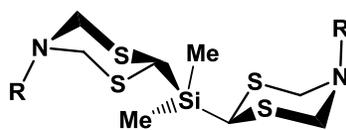
5.1.- INTRODUCCIÓN	169
5.2.- ANTECEDENTES	169

5.2.1.- Interacciones intramoleculares S→Si y S→ Sn	170
5.2.2.- Interacciones en 5-alkil-[1,3,5]-ditiazinanos.....	172
5.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	174
5.3.1.- Interacción entre los átomos de azufre y estaño en los (5-alkil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-alkilestananos.....	176
5.3.1.1.- Análisis de la RMN de ^{119}Sn	176
5.3.1.2.- Análisis de la constante de acoplamiento $^1J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn})$ y $^2J(^1\text{H}, ^{117,119}\text{Sn})$	178
5.3.2.- Influencia de los átomos de azufre sobre el átomo de silicio en los (5-alkil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-alkilsilanos.....	179
5.3.3.- Análisis de interacciones intramoleculares S··Si o S··Sn, en el estado sólido.....	183
5.3.4.- Estudio computacional de las interacciones intramoleculares S··Sn en el compuesto 22	185
5.3.4.1.- Optimización de la geometría del compuesto 22	186
5.3.4.2.- Cálculo de los orbitales moleculares del compuesto 22	186
5.3.4.3.- Análisis de Bader para el compuesto 22	187
5.4.- CONCLUSIONES	189
CONCLUSIONES GENERALES	191
PARTE EXPERIMENTAL	195
REFERENCIAS	223
ANEXOS	231

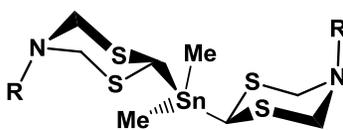
Símbolos y abreviaturas

$\Delta\delta$	Diferencia entre desplazamientos químicos
$\sum r_{vdW}$	Sumatoria de los radios de van der Waals
ΔG^\ddagger	Energía libre de activación
ΔG°	Energía libre de formación
δ	Desplazamiento químico
ϵ	Constante dieléctrica
σ^*	Orbital de antienlace
APT	Attached Proton Test, prueba de protones unidos
ax	Axial
<i>i</i> PrDtz	5-isopropil-[1,3,5]-ditiazinano
DMS	Dimetil sulfuro
MeDtz	5-metil-[1,3,5]-ditiazinano
ec	Ecuatorial
Z	Número de moléculas por celda unitaria
HETCOR	H eteronuclear C orrelation, correlación heteronuclear
NOESY	N uclear O verhauser E nhancement and E xchange S pectroscopy, espectroscopia de intercambio y mejoramiento nuclear Overhauser
P.f.	Punto de fusión
ESI-TOF-MS	E lectrospray I onization T ime- o f- f light m ass s pectrometry, espectrometría de masas por tiempo de vuelo y ionización por electrospray
RMN	R esonancia M agnética N uclear
RDtz	5-alquil-[1,3,5]-ditiazinano
<i>t</i> BuDtz	5-terbutil-[1,3,5]-ditiazinano
<i>t</i> -BuLi	tert-butil-litio
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -butil-litio
THF- <i>d</i> ₈	Tetrahidrofurano deuterado
Tol- <i>d</i> ₈	Tolueno deuterado

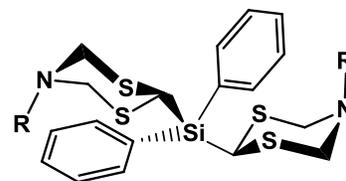
Índice de figuras



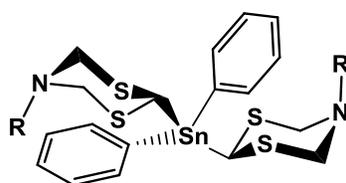
4 R = Me
5 R = *i*Pr
6 R = *t*Bu



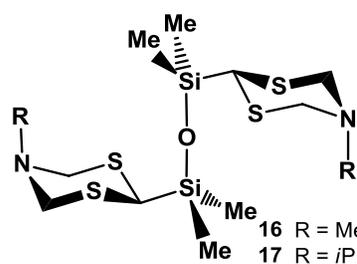
7 R = Me
8 R = *i*Pr
9 R = *t*Bu



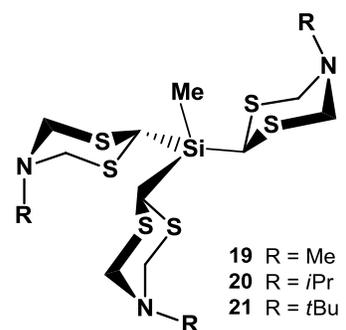
10 R = Me
11 R = *i*Pr
12 R = *t*Bu



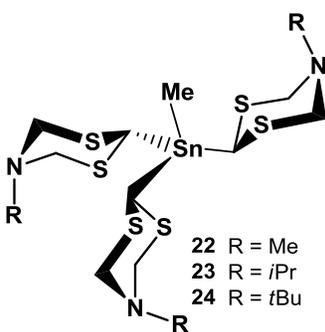
13 R = Me
14 R = *i*Pr
15 R = *t*Bu



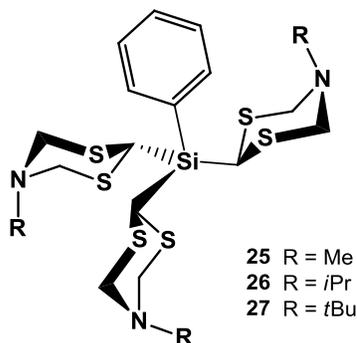
16 R = Me
17 R = *i*Pr
18 R = *t*Bu



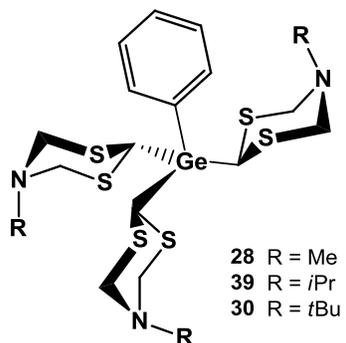
19 R = Me
20 R = *i*Pr
21 R = *t*Bu



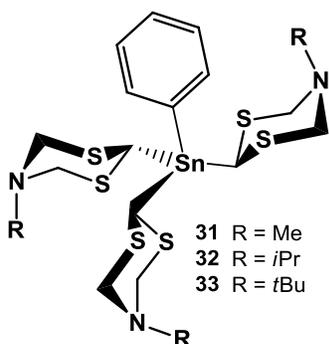
22 R = Me
23 R = *i*Pr
24 R = *t*Bu



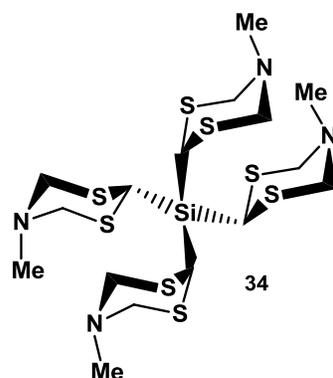
25 R = Me
26 R = *i*Pr
27 R = *t*Bu



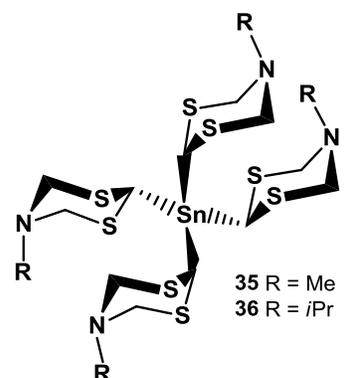
28 R = Me
29 R = *i*Pr
30 R = *t*Bu



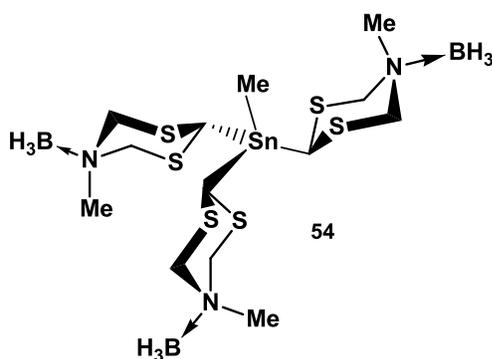
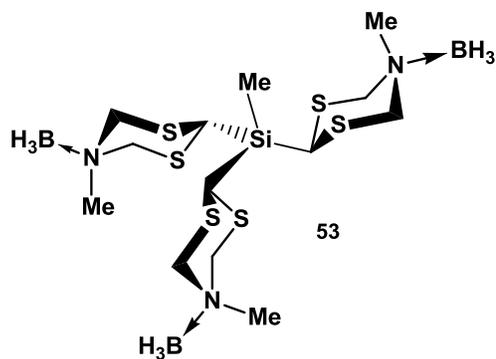
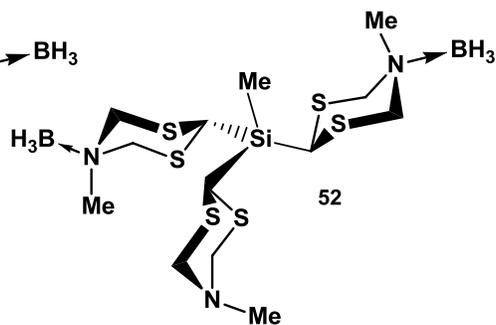
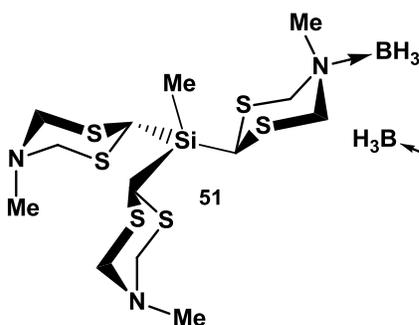
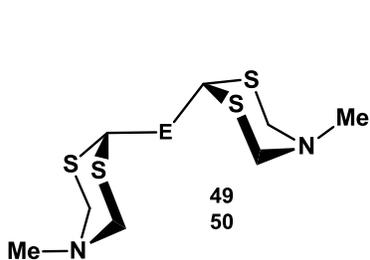
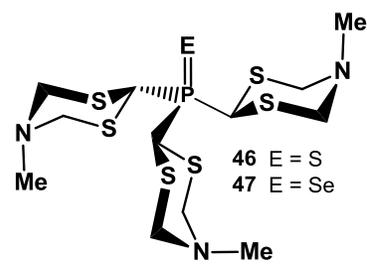
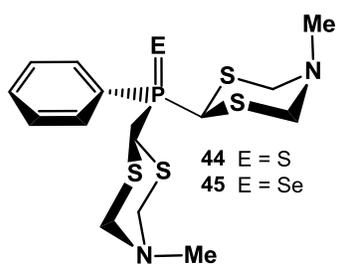
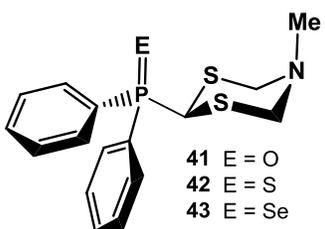
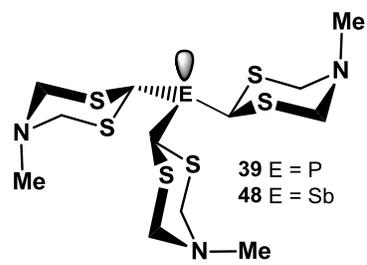
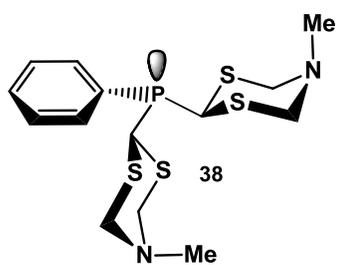
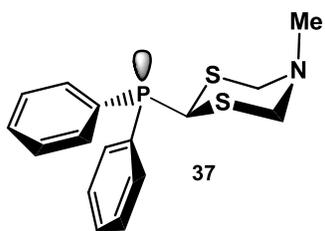
31 R = Me
32 R = *i*Pr
33 R = *t*Bu

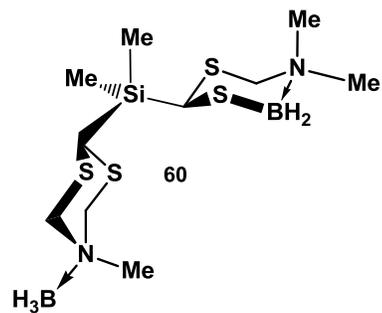
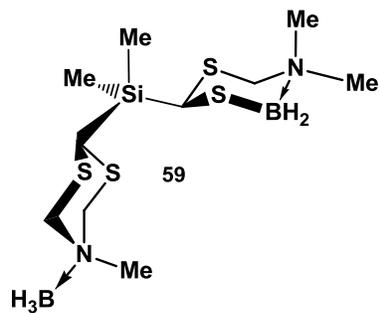
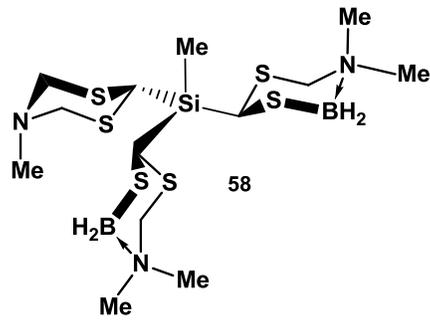
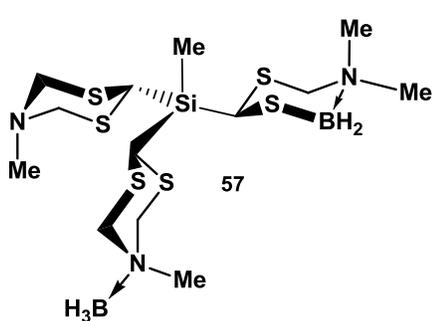
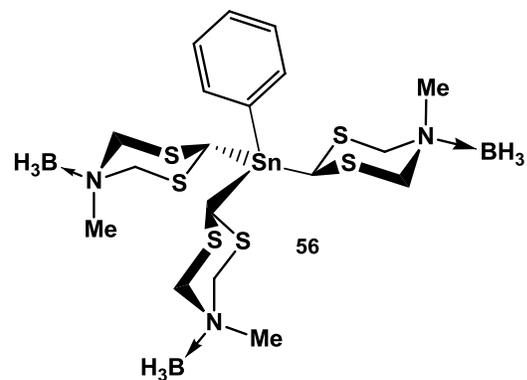
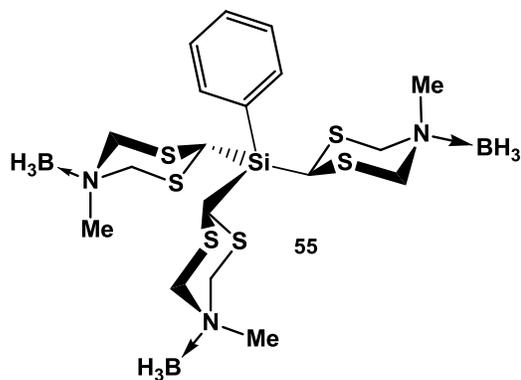


34



35 R = Me
36 R = *i*Pr





RESUMEN

Se reporta la síntesis y análisis estructural de nuevos compuestos *bis*-, *tris*- y *tetra*(ditiazinan-2-il)-silanos (**19-21**, **25-27** y **34**), germananos (**28-30**), estanos (**22-24**, **31-33**, **35** y **36**), *tris*(ditiazinan-2-il)-fosfinas (**37-39**) y la *tris*(ditiazinan-2-il)-estibina (**48**). Los compuestos se obtuvieron por reacción de los 2-litio-5-*R*-[1,3,5]-ditiazinanos **1-3** ($R = \text{Me}, i\text{Pr}$ o $t\text{Bu}$) con haluros metálicos: $R'_n\text{ECl}_{4-n}$ ($n = 0-2$, $E = \text{Si}$ o Sn , $R' = \text{Me}$ y Ph), PhGeCl_3 , fosfinas $\text{Ph}_n\text{PCl}_{3-n}$ ($n = 0-2$) y SbCl_3 . La oxidación de las fosfinas (**37-39**) con oxígeno, azufre o selenio, dio lugar a sus respectivos óxidos, sulfuros o selenuros (**41-47**), mientras que la oxidación de la estibina **48** (SbMeDtz_3) generó el sulfuro y el selenuro del *bis*(5-metil-[1,3,5]-ditiazinanilo) (**49** y **50**). También se reporta la adición de $\text{BH}_3\cdot\text{DMS}$ a los compuestos (**4**, **19**, **22**, **25** y **31**) $R'\text{EMeDtz}_3$ ($E = \text{Si}$ o Sn , $R' = \text{Me}$ y Ph).

Las estructuras de los cincuenta y seis compuestos se determinaron por RMN de ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{119}Sn , ^{11}B , ^{31}P o ^{77}Se , por espectrometría de masas de alta resolución, difracción de rayos-X y análisis elemental.

Se establecieron condiciones de síntesis óptimas para evitar técnicas de purificación como la cromatografía o la destilación que destruían los compuestos.

Se realizó el análisis conformacional de los heterociclos en solución. Se encontró la preferencia ecuatorial de los grupos sililos y estanilos, mientras que los átomos de fósforo y de antimonio prefieren la posición axial.

Se encontraron los primeros ejemplos de derivados organometálicos de silicio, estaño, antimonio y fósforo derivados de ditiazinilos. También se estudió la dependencia entre la simetría y el sustituyente R' , en los derivados trisustituidos $R'\text{EMeDtz}_3$ ($E = \text{Si}$ o Sn , $R' = \text{Me}$ y Ph) que da lugar a la generación de moléculas disimétricas y simétricas. En veintinueve estructuras cristalinas se analizaron las interacciones estabilizantes intramoleculares ($\text{S}\cdots\text{H-C}$) e intermoleculares ($\text{S}\cdots\text{S}$, $\text{S}\cdots\text{H-C}$ y $\text{N}\cdots\text{H-C}$).

Se propone la existencia de interacciones intramoleculares estabilizantes $\text{S}\cdots\text{Si}$ y $\text{S}\cdots\text{Sn}$ en los organosilanos y organoestanos, las cuales se dedujeron entre otros datos de las distancias atómicas menores que la sumatoria de los radios

de van der Waals [$\sum r_{vdW} (S, Si) = 3.9$ y $\sum r_{vdW} (S, Sn) = 4.05 \text{ \AA}$], y de los datos de RMN, en particular de los desplazamientos químicos de ^{29}Si , ^{119}Sn y de las constantes de acoplamiento [$^1J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn})$ y $^2J(^1\text{H}, ^{119}\text{Sn})$].

Los compuestos discutidos aquí tienen como características principales:

a) los heteroátomos y los átomos centrales se encuentran alternados por carbonos;

b) los átomos centrales se encuentran rodeados de átomos de azufre (de dos a ocho átomos) en posición β (estos sistemas han sido poco estudiados debido a la dificultad de su síntesis);

c) el nitrógeno en posición cinco es una base de Lewis, el par libre afecta la densidad electrónica en el ciclo, como se observó al comparar los ditiazinanos sin coordinar con los aductos de borano ($\text{N} \rightarrow \text{BH}_3$);

d) la presencia de átomos de azufre, a pesar de su tamaño y de sus pares de electrones libres, estabiliza los compuestos *tris*- y tetrasustituidos, se deduce del hecho que la síntesis de los compuestos *tris*- y tetrasustituidos reportados en este trabajo resulta más fácil que la de sus análogos de carbono y silicio derivados del ciclohexano que presentan un gran efecto estérico.

ABSTRACT

The synthesis and structural analysis of new compounds *bis*-, *tris*- and *tetra* (dithiazinan-2-yl)-silanes (**19-21**, **25-27** and **34**), germananes (**28-30**), stannanes (**22- 24**, **31-33**, **35** and **36**), *tris*(dithiazinan-2-yl)-phosphines (**37-39**) and *tris*(dithiazinan-2-yl)-stibine (**48**) are reported. Compounds were obtained by reacting 2-lithio-5-R-[1,3,5]-dithiazinanes **1-3** (R = Me, *i*Pr or *t*Bu) with metal halides as R'_nECl_{4-n} (n = 0-2, E = Si or Sn, R' = Me and Ph), PhGeCl₃, Ph_nPCl_{3-n} phosphines (n = 0-2) and SbCl₃. Oxidation of the phosphines (**37-39**) with oxygen, sulfur or selenium, gave rise to their respective oxides, sulfides or selenides (**41-47**), while the oxidation of stibine **48** (SbMeDtz₃) generated the sulfide and selenide of *bis*(5-methyl-[1,3,5]-dithiazinanyl) (**49** and **50**). Addition of BH₃·DMS to compounds R'EMeDtz₃ (E = Si or Sn, R' = Me and Ph; **4**, **19**, **22**, **25** and **31**) is also reported.

¹H, ¹³C, ²⁹Si, ¹¹⁹Sn, ¹¹B, ³¹P or ⁷⁷Se NMR spectroscopy, high-resolution mass spectrometry, X-ray diffraction and elemental analyses were used to determine the structures of the 56 compounds.

Optimal synthesis conditions were established to avoid purification techniques such as chromatography or distillation that decompose the compounds.

Conformational analysis of the heterocycles in solution by NMR made evident the equatorial preference of the silyl and stannyl groups and that the phosphorus and antimony groups prefer the axial position.

The first examples of organometallic derivatives of silicon, tin, antimony and phosphorus derived from dithiazinanes are reported. The relationship of the symmetry with the R' substituent nature on the trisubstituted derivatives R'EMeDtz₃ (E = Si or Sn, R' = Me and Ph), leads the generation of symmetric and asymmetric molecules. The intramolecular (S...H-C) and intermolecular (S...S, S...H-C and N...H-C) interactions in twenty-nine crystalline structures were analyzed.

We report the presence of stabilizing S...Si and S...Sn interactions in organosilanes and organostannanes, which was deduced from the shorter atomic

distances than the sum of the van der Waals radii [$\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{S}, \text{Si}) = 3.9$ and $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{S}, \text{Sn}) = 4.05 \text{ \AA}$], as well as from the ^{29}Si and ^{119}Sn chemical shifts, and coupling constants $^1J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn})$ and $^2J(^1\text{H}, ^{117,119}\text{Sn})$.

Compounds have as relevant characteristics:

- a) Heteroatoms and central atoms are alternated by carbons;
- b) The central atoms are surrounded by sulfur atoms (from two to eight atoms) in position β (systems that have been poorly studied until now due to the difficulty of their synthesis);
- c) The nitrogen atom in position five is a Lewis base whose lone pair affects the electron density in the heterocycle, as was observed when comparing dithiazinanyl with the borane adducts ($\text{N} \rightarrow \text{BH}_3$);
- d) The presence of the sulfur atoms stabilizes the *tris*- and tetrasubstituted compounds despite their size and their lone pair electrons as is deduced by comparison with the *tris*- and tetracyclohexyl analogous compounds which synthesis is very difficult.

INTRODUCCIÓN GENERAL

Los compuestos derivados de ciclohexilmetano (Cy_nCH_{4-n} , $n = 2-4$) presentan un equilibrio conformacional complejo debido a su comportamiento fluxional y a los diferentes rotámeros ocasionados por el giro de los enlaces centrales.¹⁻³ El interés del análisis estructural de los *bis*-, *tris*- y *tetra*-(heterociclohexil)silanos y estanos radica en que pueden presentar varios conformeros de baja energía, algunos de ellos quirales como en la molécula de tetraciclohexilmetano.⁴ La síntesis del tetraciclohexilmetano y -silano es difícil debido al impedimento estérico que se produce al enlazar los ciclohexilos al átomo central. El tetraciclohexilmetano sólo ha podido ser sintetizado mediante la hidrogenación catalítica del tetrafenilmetano.⁵ De igual forma, se ha reportado la síntesis del tetraciclohexilsilano por la hidrogenación del tetrafenilsilano⁶ o por reacción del ciclohexil-litio con triciclohexilfluorosilano.⁷ Sin embargo, la preparación del tetraciclohexilestanano requiere de condiciones menos severas debido a que los cuatro ciclohexanos se acomodan mejor alrededor de un átomo más grande.⁸ En esta investigación se planeó utilizar ciclos estructuralmente análogos al ciclohexano, tales como los 5-alkil-[1,3,5]-ditiazinanos, para construir derivados *bis*-, *tris*- y tetrasustituídos de silicio, germanio y estaño y trisustituídos de antimonio y fósforo. Se obtuvieron también los compuestos disustituídos de azufre y selenio.

En los heterociclos estudiados, los pares de electrones libres de los dos átomos de azufre, en posición β al átomo central, pueden proporcionar contactos atractivos con átomos metaloides (Se, o Si) o metálicos (Sn, Ge o Sb) que a su vez pueden facilitar la adición de más ciclos al disminuir los efectos estéricos y de repulsión electrónica. El balance entre las fuerzas repulsivas y atractivas así como la naturaleza del átomo central provocan conformaciones preferidas en las moléculas, tal y como se encontró en los compuestos tripodales de boro o fósforo derivados de [1,3,5]-ditiazinanos.⁹ El interés de utilizar un bloque de construcción molecular como los 5-alkil-[1,3,5]-ditiazinanos radica en la alta densidad

electrónica que contienen. La densidad electrónica interacciona con los átomos centrales y modifica su reactividad.

Importancia de los [1,3,5]-ditiazinanos

Los [1,3,5]-heterociclohexanos constituyen un conjunto pequeño dentro del numeroso y diverso grupo de los compuestos heterocíclicos. Los [1,3,5]-heterociclohexanos tienen tres heteroátomos en las posiciones 1, 3 y 5 (bases de Lewis) alternados por metilenos que a su vez tienen propiedades de ácidos de Brønsted. Estos compuestos han recibido atención debido a sus múltiples aplicaciones: como fármacos,^{10,11} saborizantes de alimentos,^{12,13} fungicidas¹⁴ y secuestradores de iones de plata y mercurio.¹⁵

Comportamiento dinámico de los 5-alquil-[1,3,5]-ditiazinanos.

La presencia de heteroátomos en el ciclohexano modifica drásticamente sus propiedades físicas, por ejemplo el ciclohexano ebulle a + 81 °C, mientras que el 5-metil-[1,3,5]-ditiazinano es un sólido con un punto de fusión de + 61 °C. Las propiedades de este último se deben en parte al mayor peso de los sustituyentes y a la participación de los pares de electrones libres del azufre y nitrógeno en interacciones intra- e intermoleculares. Además, ambos compuestos tienen en común la inversión del ciclo en solución a temperatura ambiente, con una energía de 43.0 kJ·mol⁻¹ para el ciclohexano y de 46.0 kJ·mol⁻¹ en el 5-metil-[1,3,5]-ditiazinano. La naturaleza fluxional de los [1,3,5]-ditiazinanos se debe a la combinación de dos equilibrios: la inversión del átomo de nitrógeno y la del ciclo, Figura 1. Esta última depende del tamaño del N-alquilo (R = *t*Bu > *i*Pr > Me), mientras más grande el sustituyente en el nitrógeno menor es la energía necesaria para la inversión del heterociclo (38.9 < 43.0 < 46.0 kJ·mol⁻¹, respectivamente), debido a que con sustituyentes grandes provocan un mayor carácter *sp*² en el nitrógeno favoreciendo el estado de transición para la inversión del heterociclo.¹⁶

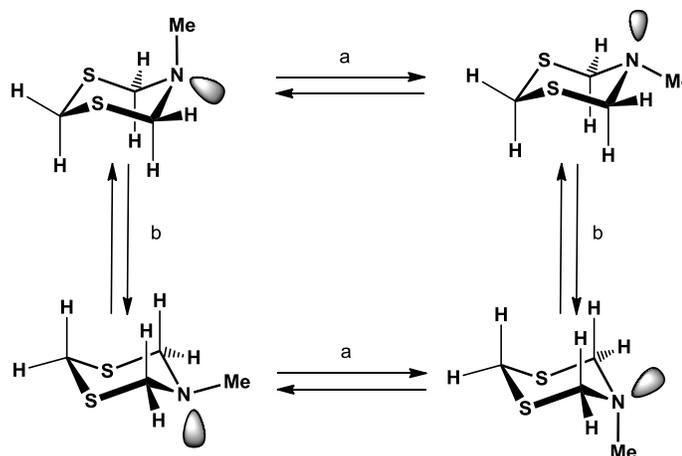


Figura 1. Equilibrios conformacionales y configuracionales en solución del 5-metil-[1,3,5]-ditiazinano por: a) inversión del nitrógeno y b) inversión del ciclo.

De los estudios sobre el comportamiento fluxional de los 5-alkil-[1,3,5]-ditiazinanos, se sabe que el ciclo se encuentra, como en el ciclohexano, en equilibrio entre tres conformeros: silla, bote y bote torcido, todos ellos de diferente energía. El más estable y de menor energía es el conformero silla, con el sustituyente alquilo en posición axial, donde se minimiza la repulsión electrónica de los pares de electrones libres.

Reactividad química de los 5-alkil-[1,3,5]-ditiazinanos.

Los 5-alkil-[1,3,5]-ditiazinanos son muy reactivos debido a que los pares de electrones libres en el nitrógeno y en los átomos de azufre les permiten comportarse como bases de Lewis. Mientras que los protones de la posición dos del heterociclo se comportan como ácidos de *Brønsted-Lowry*. Es notable también que un metileno de las posiciones 4 o 6 intercambie su posición con un grupo BH_2 en los derivados N-BH_3 formando un bora-heterociclo.¹⁷ Lo anterior indica que los enlaces de los metilenos son lábiles.

La reactividad del metileno en la posición 2, facilita la utilización del [1,3,5]-ditiazinano como bloque de construcción molecular, la sustitución de un protón ácido de C2 permite introducir un átomo de los elementos del bloque p (no-metálico,

metaloide o metálico) que puede funcionar como átomo central o broche para el diseño de moléculas mono-, *bis*-, *tris*-, o *tetraditiazin*anilos.

Compuestos organometálicos de los grupos 14 y 15^{18,19}

Uno de los aspectos principales de esta investigación es la síntesis de compuestos organometálicos del bloque “p”, en específico de los grupos 14 y 15. La síntesis de dichos organometálicos se realiza principalmente por reacciones de metátesis ($RM + M'X \rightarrow RM' + MX$, para X = halógeno y M = metal), el equilibrio se dirige hacia los productos en donde M es más electropositivo que M'. Esta ruta de síntesis es ampliamente utilizada con los organoalcalinos (RM), ya que la formación de MX es una gran fuerza motriz de las reacciones.¹⁸

Los elementos del grupo 14 y 15 tienen un valor de electronegatividad de Pauling que varía entre 1.8 y 2.2. Al unir estos elementos con el carbono, cuya electronegatividad es de 2.5, se producen enlaces covalentes no polares o débilmente polares. La energía del enlace σ M-C varía desde $301 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para Si-C hasta $130 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para Pb-C. La energía es menor a medida que se baja en la tabla periódica, debido a la extensión radial de los orbitales metálicos que hace que el traslape orbital sea progresivamente menos favorable. Por lo tanto, los compuestos organometálicos de los elementos pesados se descomponen térmica y homolíticamente liberando radicales libres.¹⁹

Los metales del grupo 14 en compuestos del tipo ER_4 (E = Si, Ge, Sn; R = alquilo o arilo) siguen la regla del octeto y su química está ampliamente dominada por el estado de oxidación 4 y número de coordinación 4. Conforme se desciende en el grupo, el estado de oxidación 2 es más estable debido al efecto del par inerte característico en los elementos del bloque p.

Los compuestos organometálicos con los elementos del grupo 15 resultan importantes como ligantes donadores σ y aceptores π en compuestos de coordinación con metales de transición. El fósforo y el antimonio también pueden comportarse como ácidos de Lewis, debido a la presencia de orbitales *d* vacíos. La energía de los enlaces E-C (E = P o Sb) disminuye cuando se baja en el grupo.

La formación de compuestos organometálicos con dos, tres o hasta cuatro ditiazinanos, provoca que estas moléculas discretas muestren interacciones no covalentes estabilizantes debido a la presencia de los heteroátomos.

Interacciones no covalentes S...S, S...Si, S...Sn.

La presencia de heteroátomos con capacidad donadora y aceptora en los compuestos multipodales puede dar origen a interacciones intramoleculares.

Las interacciones intramoleculares S...Si, S...Sn se han estudiado más en heterociclos de ocho y nueve miembros y en compuestos de coordinación.²⁰ El estudio de la naturaleza coordinante en organoestannos se ha evaluado por cambios en los desplazamientos químicos en la RMN de ¹¹⁹Sn.²¹ Otra herramienta importante para el análisis de las interacciones intramoleculares S...Sn, es el apoyo de la difracción de rayos-X mediante la cual se puede determinar la distancia que existe entre los átomos involucrados en la interacción.²² En los organosilanos se ha encontrado que la interacción S...Si depende de los cambios conformacionales y de los sustituyentes sobre el silicio.²³

Por otra parte las interacciones S...S, se encuentran en muchas estructuras cristalinas con distancias menores a la sumatoria de los radios de van der Waals.^{24,25} De hecho, los análisis de las estructuras cristalinas de proteínas presentan ampliamente este tipo de interacción.^{26,27} Las interacciones S...S han demostrado ser de gran importancia para las reacciones enzimáticas.^{28,29}

Los pocos reportes que involucran interacciones S...Si, S...Sn, nos motivaron a estudiarlos, y de esta manera contribuir al entendimiento del papel que juegan en la estabilización de los conformeros más estables.

Contenido y distribución de los capítulos

En este trabajo se profundiza el conocimiento de la química de los 5-alkil-[1,3,5]-ditiazinanos, creando compuestos multipodales con gran una concentración de densidad electrónica y haciendo su análisis conformacional y electrónico. Se investigó y analizó el diseño y la síntesis de nuevas moléculas en las que dos, tres

o cuatro [1,3,5]-ditiazinanos se unen por sustitución de un protón de la posición dos a un átomo del bloque “p” (Si, Ge, Sn, P, Sb, S y Se). Se estudió la estructura y reactividad de los nuevos compuestos policíclicos y sobre todo las interacciones inter- e intramoleculares. Los resultados se presentan en cinco capítulos.

En el primer capítulo se reporta la síntesis de compuestos organosilanos, organoestananos y siloxanos portadores de dos ditiazinanos. Las estructuras se estudiaron en solución por RMN y en estado sólido por difracción de rayos-X.

En el segundo capítulo se evaluó la capacidad de los elementos del grupo 14 (Si, Ge y Sn) de soportar tres y hasta cuatro grupos ditiazinanos. De los compuestos organosilanos, organogermanos y organoestananos se reportan el análisis conformacional en solución y la configuración en el estado sólido.

En el tercer capítulo se reportan los resultados de la síntesis y análisis conformacional de los derivados del grupo 15 y 16 por RMN. Se describe la síntesis de fosfinas y sus óxidos portadores de uno, dos y tres ditiazinanos. También se discuten derivados de antimonio, azufre y selenio.

En el cuarto capítulo se presentan las reacciones de los compuestos tripodales de organosilanos y organoestananos con borano ($\text{BH}_3\cdot\text{DMS}$). En estos sistemas, la formación del aducto $\text{N}\rightarrow\text{BH}_3$ causa cambios en la distribución electrónica. En solución, las reacciones se siguieron por RMN de ^1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{29}Si y ^{119}Sn .

En el capítulo 5 se presenta la recopilación de evidencia experimental que propone la presencia de interacciones débiles $\text{S}\cdots\text{E}$ ($\text{E} = \text{Si}$ o Sn) en los organosilanos y organoestananos.

Con esta investigación se muestra el interés y la importancia de una serie numerosa de compuestos multipodales derivados de los 5-alkil-[1,3,5]-ditiazinanos.

OBJETIVOS

En este proyecto se ha planeado el diseño y síntesis de nuevas moléculas en las que un protón de la posición dos en los 5-alkuil-[1,3,5]-ditiazinanos se sustituye por átomos del bloque “p” (Si, Ge, Sn, S, Se, P y Sb). Los compuestos con elementos como Si, Ge, Sn y Sb tienen como característica una menor electronegativo que el carbono y por definición son organometálicos. La síntesis permitiría generar estructuras policíclicas más complejas y estudiar su reactividad y sobre todo las interacciones inter- e intramoleculares que definen su arreglo conformacional.

La amplia variedad de moléculas diseñadas permite analizar diferentes aspectos, entre ellos el análisis conformacional de los sistemas policíclicos derivados de los 5-alkuil-[1,3,5]-ditiazinanos y la influencia del sustituyente N-alkuílico (R = Me, *i*Pr o *t*Bu) en la energía de inversión de los nuevos derivados. También, es importante conocer la influencia del átomo broche (Si, Sn, Ge, P, Sb, S y Se) en la posición 2, en términos de conformación, distribución electrónica y la modificación de su entorno químico por el incremento sistemático de átomos de azufre en posición “β”. Además, interesa conocer la participación de los heteroátomos en la estabilización de las moléculas policíclicas por las interacciones intra- e intermoleculares y en este sentido particular analizar la posible presencia de las interacciones débiles S⋯Si, S⋯Sn, y S⋯Ge.

En el proyecto también se planeó estudiar la modificación de la densidad electrónica del ciclo por coordinación del nitrógeno a un ácido de Lewis como el borano y analizar su efecto electroatractor en el sistema heterocíclico.

Con este trabajo pretendo profundizar en la química de los 5-alkuil-[1,3,5]-ditiazinanos policíclicos, creando compuestos multipodales con gran concentración de densidad electrónica y llevando a cabo su análisis conformacional y electrónico.

CAPÍTULO 1

Síntesis y caracterización de bis(5-alkil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-dialquilsilanos y dialquilestananos

1.1.- INTRODUCCIÓN

Los 5-alkil-[1,3,5]-ditiazinanos son heterociclos saturados que permiten generar un número importante de nuevos derivados, porque el anillo se utiliza como bloque de construcción molecular. En este capítulo se describe la síntesis y caracterización de derivados que tienen dos anillos de 5-alkil-[1,3,5]-ditiazinanos alrededor de un átomo central (silicio y estaño) que funciona como broche. La estructura y el comportamiento conformacional de las nuevas moléculas en solución se ha estudiado por RMN multinuclear, en particular se ha investigado la influencia de los sustituyentes en la posición dos del ditiazinano. Se discute también la estructura y la estereoquímica en el estado sólido de los compuestos que fueron analizados por difracción de rayos-X.

Durante la exploración de sistemas con dos anillos de 5-R-[1,3,5]-ditiazinanos (R = Me, *i*Pr o *t*Bu) se obtuvieron tres derivados de siloxanos (R₃Si)₂O (**16-18**), su síntesis y plena caracterización también se abordan en este trabajo.

1.2.- ANTECEDENTES

1.2.1.- [1,3,5]-Heterociclohexanos

Los 5-alkil-[1,3,5]-ditiazinanos son moléculas heterocíclicas de seis miembros que tienen dos átomos de azufre en las posiciones 1 y 3 y uno de nitrógeno en la 5. En el heterociclo, los heteroátomos están intercalados con grupos metilénicos. Los cinco pares de electrones libres hacen a estos heterociclos sustancias ricas en densidad electrónica, Figura 1.1.

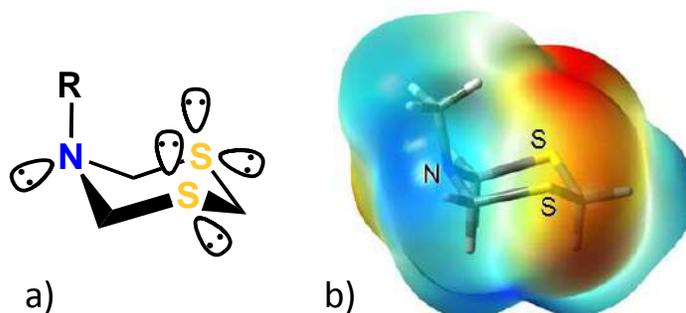


Figura 1.1. a) Representación de los 5-alquil-[1,3,5]-ditiazinanos y b) Mapa de potencial electrostático del 5-metil-[1,3,5]-ditiazinano.³⁰ Potencial negativo (rojo) y positivo (azul).

Los 5-alquil-[1,3,5]-ditiazinanos poseen potencial como agentes coordinantes. En la literatura existen ejemplos de derivados de estos heterociclos *N*-coordinados con ácidos de Lewis del grupo 13 tales como boranos,^{17,30–33} alanos e indanos,³⁴ Figura 1.2.

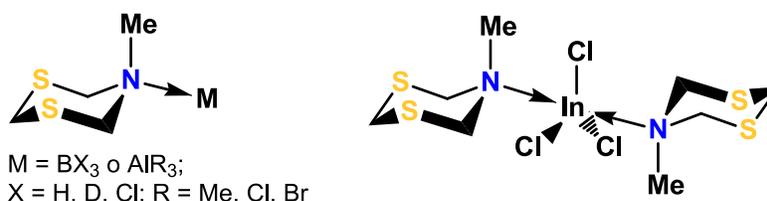


Figura 1.2. Ejemplos de compuestos de coordinación del 5-metil-[1,3,5]-ditiazinano.

En los estudios anteriores se menciona que la coordinación por el azufre solo se ha puesto en evidencia en reacciones de reducción del ciclo,¹⁷ Figura 1.3. La coordinación S→BH₃ es débil y se rompe al evaporar el disolvente.

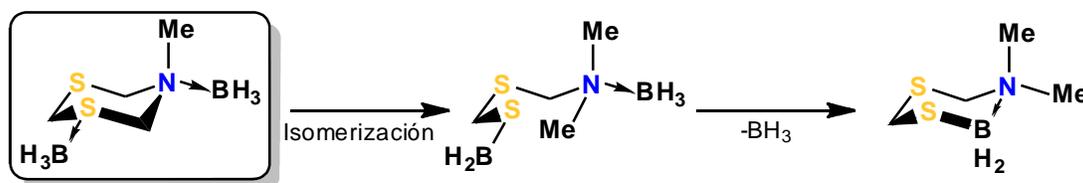


Figura 1.3. El compuesto de coordinación S→B es intermediario en la reacción de isomerización.

Por otro lado, se han reportado la participación de los átomos de azufre en compuestos de coordinación de [1,3]-ditanos con diferentes sales metálicas, entre ellas de potasio,^{35–37} rutenio,^{38–40} osmio,⁴¹ cobre,⁴² plata,⁴³ rodio e iridio.⁴⁴ En esos

derivados, los ditionos muestran una gran variedad de modos de coordinación, dependiendo de la relación estequiométrica de los reactivos. En el [1,3]-ditiono es posible coordinar simultáneamente los cuatro pares de electrones libres de los azufres con átomos de plata, Figura 1.4.

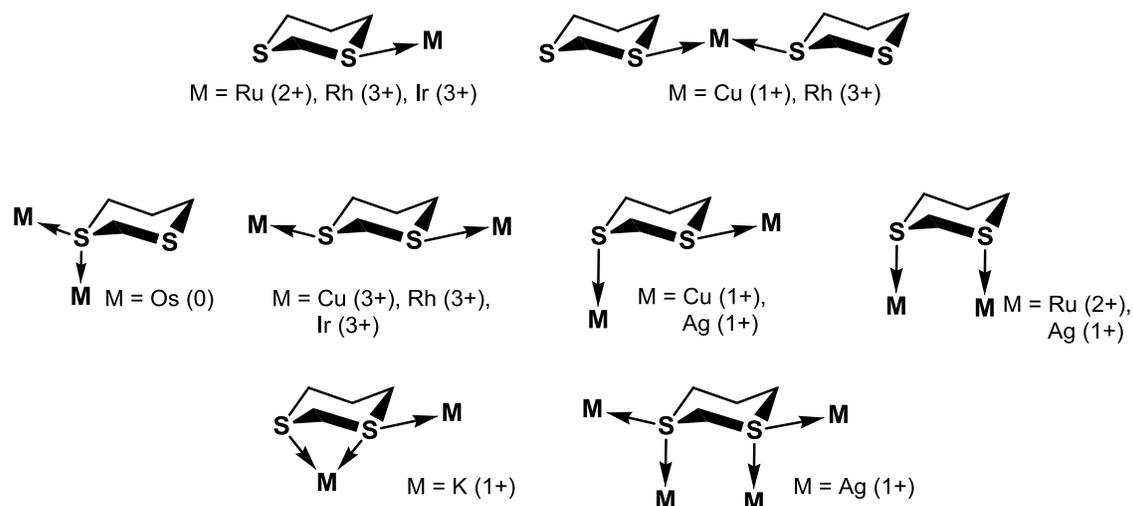


Figura 1.4. Modos de coordinación de [1,3]-ditionos.

1.2.2.- Organosilanos y organoestranos derivados de [1,3]- y [1,3,5]-heterociclohexanos

La química de organosilanos y organoestranos derivados de 5-alkil-[1,3,5]-ditiazinanos no ha sido explorada, por lo que la presente investigación contribuye de una manera importante al conocimiento de su síntesis y sus propiedades fisicoquímicas.

Los protones metilénicos en los [1,3]-heterociclohexanos son ácidos, debido al efecto electroattractor de los heteroátomos. El anión en C2 de los [1,3]-ditionos se estabiliza por la deslocalización de la carga negativa sobre los átomos de azufre,⁴⁵ Figura 1.5. La acidez de los protones permite que sean buenos grupos salientes, esta propiedad permite sintetizar otros derivados como los reportados en esta tesis. De los posibles heterociclohexanos que pueden existir por la combinación de diversos heteroátomos (como nitrógeno, oxígeno, azufre y selenio) solamente los

[1,3]-ditianos han sido empleados para sintetizar organosilanos y organoestanos unidos al C2.

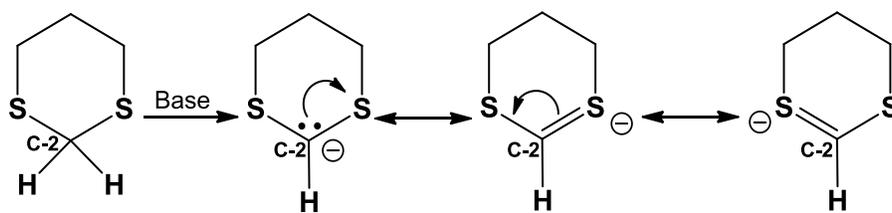


Figura 1.5. Estabilización de la carga negativa en el carbono C2 del [1,3]-ditiano.

1.2.2.2.a.- ([1,3]-Heterociclohexil)silanos y ([1,3]-heterociclohexil)estanos

La introducción de organosilanos y organoestanos en la posición dos de [1,3]-ditianos se realiza primero por la abstracción de un protón con derivados organolitados y segundo por la metalación con halogenuros de silicio o estaño. Los reportes del análisis conformacional indican que en los [1,3]-ditianos, los sustituyentes ocupan generalmente la posición ecuatorial del ciclo.⁴⁶

En general, los organosilanos y organoestanos son susceptibles al ataque por electrófilos⁴⁷ en donde el enlace C-Sn es particularmente sensible a la hidrólisis,⁴⁸ Figura 1.6.

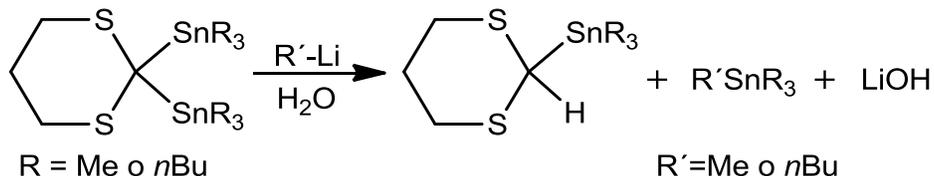


Figura 1.6. Hidrólisis de organoestanos derivados de [1,3]-ditianos.

La reactividad del fragmento C-E (E = Si y Sn) se ha utilizado en síntesis orgánica para generar moléculas con actividad biológica como la roflamycoina,⁴⁹ potente anticancerígeno o el roflamycoín, un macrólido poliénico usado como antibiótico.⁵⁰ En síntesis orgánica, los organosilanos funcionan como excelentes intermediarios en la generación de grupos cetónicos, Figura 1.7.

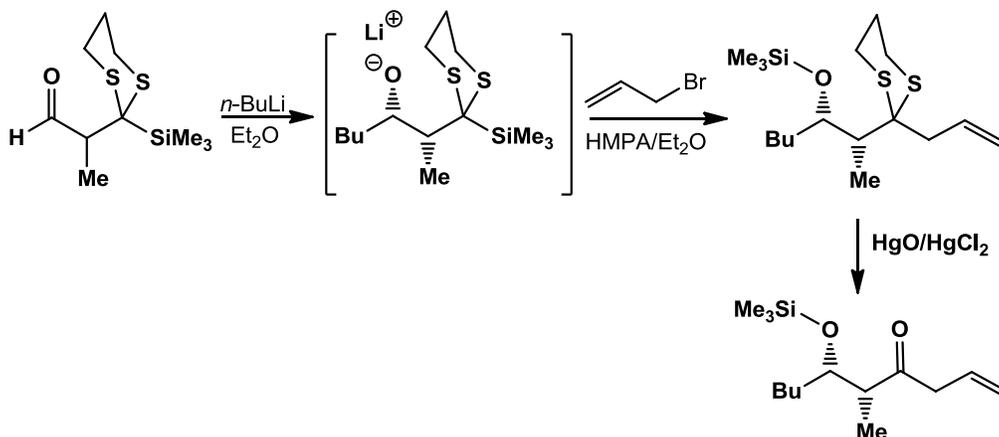


Figura 1.7. Uso de organosilanos derivados de [1,3]-ditanos en la síntesis de moléculas con actividad biológica.

Los ditanilsilanos y ditanilestananos se han utilizado también desde los años sesenta como precursores de silil- y estanilcetonas difíciles de obtener por otros métodos.^{51,52}

Los ([1,3]-ditan-2-il)-dimetilsilanos son buenos ligantes y forman compuestos de coordinación de plata estables,⁵³ Figura 1.8.

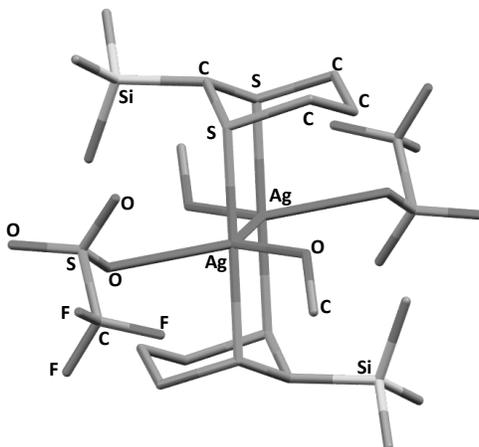


Figura 1.8. Estructura molecular del compuesto de coordinación derivado del 2-trimetilsilil-[1,3]-ditano.

1.2.2.2.b.- Bis([1,3]-heterociclo)-silanos y bis([1,3]-heterociclo)-estananos

La presencia de silicio o estaño en la posición dos de los [1,3]-heterociclohexanos implica que es posible aumentar el número de heterociclos

unidos al átomo central. Esto permite tener una concentración de átomos donadores en un espacio reducido y con una geometría rígida y por lo tanto, moléculas con uso potencial como ligantes. En la literatura, según nuestro conocimiento, no hay derivados con dos [1,3]-heterociclohexanos unidos por la posición dos a un átomo de estaño. Se ha encontrado solo una decena de publicaciones que describen derivados de silicio. Algunos de estos silanos se han utilizado como materia prima para la doble alquilación de reactivos SiX_2R_2 (R = alquilo; X = Cl o Br) seguida de la formación de silaciclohexanos,^{54,55} Figura 1.9. Los compuestos reportados tienen aplicación potencial como cristales líquidos.⁵⁶

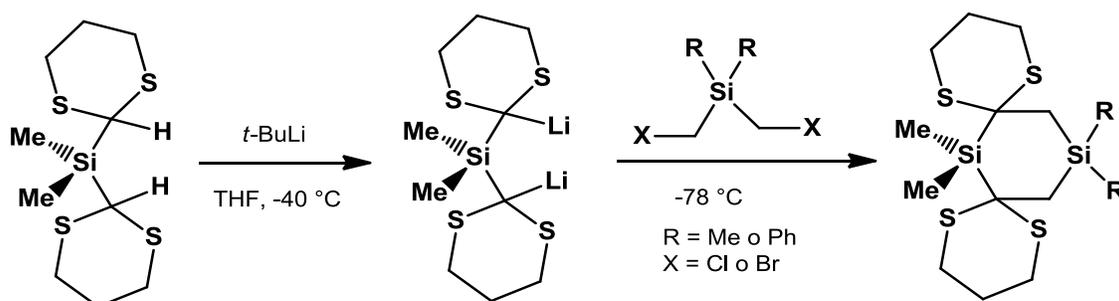


Figura 1.9. Síntesis de silaciclohexanos.

1.2.2.3.- Silanos y estanos con [1,3,5]-heterociclohexanos

En la búsqueda de información sobre otros estanos derivados de [1,3,5]-heterociclohexanos se encontró únicamente un artículo acerca de la síntesis de un trimetilestano y de un trimetilsilano derivados del [1,3,5]-tritanio.⁵⁷ También se ha descrito la síntesis de trimetilsilanos derivados de [1,3,5]-trioxanano⁵⁸ y de [1,3,5]-triazinano,^{59,60} Figura 1.10. No se conoce ningún derivado de estaño que tenga dos [1,3,5]-heterociclohexanos.

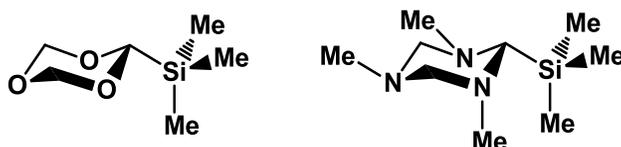


Figura 1.10. [1,3,5]-Heterociclohexilsilanos.

1.2.3.- Organosilanos y organoestranos derivados [1,3,5]-ditiazinanos

El grupo de Flores-Parra ha reportado, desde los noventas, compuestos derivados de [1,3,5]-ditiazinanos. Recientemente ha publicado la síntesis de los primeros organosilanos y organoestranos derivados de 5-alkil-[1,3,5]-ditiazinanos ($R = \text{Me}, i\text{Pr}, t\text{Bu}$).⁶¹

En los [1,3,5]-ditiazinanos, los protones más ácidos del heterociclo son los que se encuentran entre los dos átomos de azufre (C2).⁶² La reacción con $n\text{BuLi}$ permite extraer un protón de la posición dos para generar el carbanión correspondiente. Este último se estabiliza formando dímeros mediante dos enlaces de coordinación $\text{S} \rightarrow \text{Li}$, Figura 1.11. De estudios previos en nuestro grupo, se sabe que la reacción de ditiazinanil-litio permite la introducción de grupos alquilo en C2.³⁰ Estas reacciones permiten también la introducción de grupos organosilanos y organoestranos⁶¹ y por lo tanto tienen un gran potencial en síntesis, Figura 1.11. Una primera etapa de la investigación fue la generación de organosilanos y organoestranos portadores de dos heterociclos.

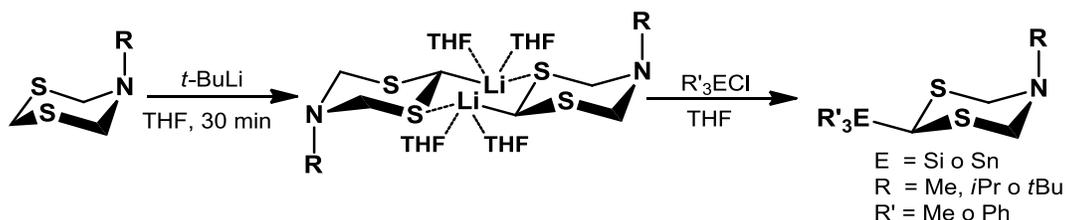


Figura 1.11. Dímero de 2-litio-5-alkil-[1,3,5]-ditiazinano como precursor de compuestos organometálicos de Si y Sn.

Los escasos ejemplos de [1,3,5]-heterociclohexanos que tienen como sustituyentes elementos del grupo 14 fue un motivo para iniciar este proyecto. Para lo anterior fue necesario investigar las condiciones de síntesis, optimizarlas y después de realizar las reacciones determinar la estructura de los productos y su comportamiento conformacional en solución. Un aspecto importante de este trabajo fue investigar el efecto electrónico de los sustituyentes en la reactividad y estabilidad de los productos. Además, en los productos cristalinos fue importante analizar las interacciones intra- e intermoleculares en el estado sólido.

1.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se reporta la obtención de compuestos *bis*(5-alkil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-SiR'₂ y *bis*(5-alkil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-SnR'₂ (**4-15**) y los *bis*(5-alkil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)dimetilsiloxanos (**16-18**), en donde el grupo alquilo es metilo, *isopropilo* o *terbutilo* y R' es metilo o fenilo. Los nuevos compuestos se caracterizaron en solución por RMN de ¹H, ¹³C y ²⁹Si o ¹¹⁹Sn, por espectrometría de masas de alta resolución TOF (+), por análisis elemental y los compuestos cristalinos por difracción de rayos-X.

1.3.1.- Síntesis de *bis*(5-alkil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-SiR'₂ y *bis*(5-alkil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-SnR'₂

En la preparación de los nuevos compuestos organometálicos se requiere la formación de un enlace C-E, en donde E es un átomo metaloide (Si⁴⁺) o metálico (Sn⁴⁺). La formación de estos enlaces C-E se logró por ataque nucleofílico de dos equivalentes de 2-litio-5-alkil-[1,3,5]-ditiazinano (alquilo = Me, *i*Pr o *t*Bu) adicionado a los reactivos halogenados R'₂ECl₂ (E= Si⁴⁺ o Sn⁴⁺), Figura 1.12.

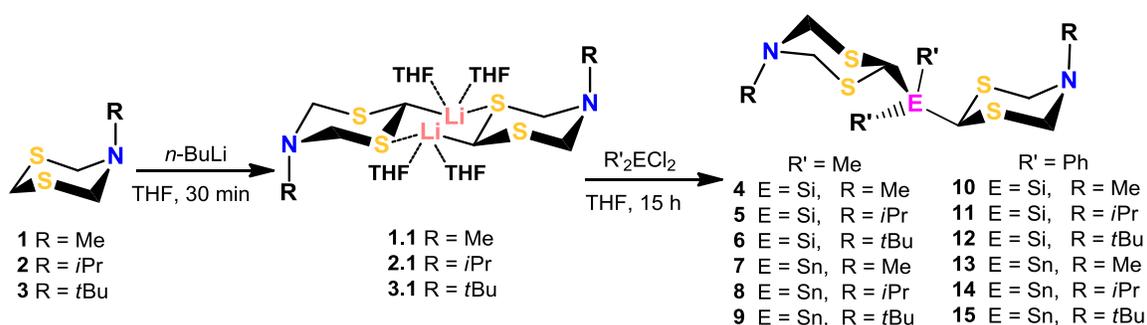


Figura 1.12. Síntesis de *bis*(5-alkil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-SiR'₂ (**4-6** y **10-12**) y *bis*(5-alkil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-SnR'₂ (**7-9** y **13-15**).

Los enlaces C-Li en los intermediarios organolitiados **1.1**, **2.1** y **3.1** se encuentran polarizados, el carbono es más electronegativo (2.55) que el litio (0.98) y tiene carácter de carbanión. En los [1,3]-ditanos se sabe que el carbanión en posición ecuatorial se encuentra estabilizado por interacción del orbital de no-enlace

con el par de electrones (n_C) y el orbital sigma de antienlace C-S (σ_{C-S}^*),⁴⁵ Figura 1.13, mientras que la posición axial se desestabiliza. En los [1,3,5]-ditiazinanos, la presencia del par libre de electrones del nitrógeno no interviene en la preferencia conformacional, de tal forma que aún a temperatura ambiente y en disolventes polares, los heterociclos en el dímero organolitiado se observan anclados.

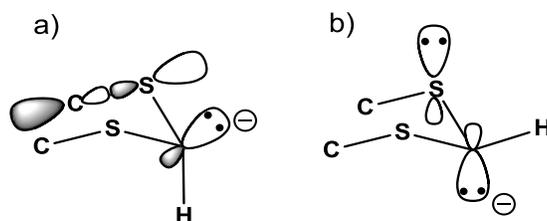


Figura 1.13. a) Estabilización ecuatorial $n_C \rightarrow \sigma_{C-S}^*$ y b) desestabilización axial $n_C \rightarrow n_S$, del carbanión en [1,3]-ditanos.

En el 5-isopropil-[1,3,5]-ditiazinano (**2**) se calcularon las estructuras de los dos posibles carbaniones, uno con el par de electrones en posición ecuatorial y otro en posición axial. Se encontró que el carbanión con el par de electrones libre en la posición ecuatorial es $15.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ más estable que en la posición axial.⁶¹ Considerando lo anterior, se deduce que el sustituyente adopta la posición ecuatorial. En este trabajo, se investigó la conformación preferida en solución y estado sólido, de los compuestos $R'_2E(RDtz)_2$ ($R' = \text{Me}$ o Ph , $E = \text{Si}$ o Sn , $R = \text{Me}$, $i\text{Pr}$ o $t\text{Bu}$).

Durante la exploración de las mejores condiciones de síntesis (tiempo, disolventes, concentración y estequiometría) de los derivados *bis*-ditiazinanilo se observó que se obtuvieron mezclas de compuestos (*bis*-ditiazinanilo con *mono*-ditiazinanilo e hidróxidos de silicio, sin embargo, los subproductos no se caracterizaron, porque fueron difíciles de separar debido a la solubilidad semejante de los diferentes productos. La separación por cromatografía en placa o en columna con sílice como fase estacionaria resultó difícil debido a que los derivados de ditiazinanos se retenían. Los compuestos son sólidos, característica que no permitió utilizar técnicas de purificación como la destilación, tampoco fue posible sublimarlos. Los primeros intentos de síntesis se realizaron con 3 horas de reacción y soluciones

diluidas de los compuestos **1-3** (0.04 mmol / 1 mL de THF) con rendimientos del 30 al 40%. Lo anterior hizo que un primer reto fuera encontrar reacciones selectivas con altos rendimientos. Las mejores condiciones se encontraron al usar soluciones concentradas del 5-alkil-[1,3,5]-ditiazinano (0.7 mmol en 1 mL de THF) en reacciones de ~15 horas a temperatura ambiente. En estas concentraciones, el compuesto puro precipitó del seno de reacción y se purificó por filtración. Los rendimientos fueron del 70 al 80%. También se encontró que en la extracción de los crudos de reacción con agua, los productos no se hidrolizan, lo que muestra la estabilidad de los compuestos en presencia de humedad.

1.3.2.- Caracterización y análisis estructural por RMN multinuclear

Los compuestos **4-15** presentan el mismo comportamiento conformacional. A diferencia del equilibrio conformacional de los ditiazinanos **1-3**, al substituir uno de los protones de C2 por un grupo voluminoso, como alquilestananos o alquilsilanos, la conformación de las moléculas se ancla. Los espectros de RMN de ^1H muestran la diferenciación de los protones ecuatoriales y axiales y su acoplamiento, Figura 1.14. Este efecto se observó en todos los nuevos derivados por lo que solamente se discutirá en detalle el *bis*(5-metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-dimetilsilano (**4**). Los espectros de ^{119}Sn , ^{29}Si y ^{13}C también proporcionaron información importante que se discutirá más adelante.

1.3.2.1.- RMN de ^1H del *bis*(5-Metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-dimetilsilano (4**)**

La simetría del compuesto **4** se ve reflejada en el espectro de ^1H , en donde se aprecia un solo grupo de señales para los dos ditiazinanos. Se observó una señal doble para los protones ecuatoriales y otra para los axiales en C4 y C6, que corresponden a un sistema AB y una constante de acoplamiento geminal de $^2J(\text{Hax}, \text{Hec}) = 13.3$ Hz. Los hidrógenos H4ax/H6ax aparecen en $\delta = 4.90$ ppm mientras que los hidrógenos H4ec/H6ec en posición *trans* al par libre de electrones del nitrógeno, aparecen en $\delta = 3.95$ ppm. El par libre de electrones provoca un efecto anisotrópico que protege a los hidrógenos ecuatoriales.¹⁶ Una tercera señal sencilla a frecuencia alta corresponde al H2 ($\delta = 4.38$ ppm). Las otras dos señales a

frecuencias bajas en el espectro corresponden a los N-Me en $\delta = 2.67$ ppm y a los dos grupos Si-Me que resuenan en $\delta = +0.30$ ppm.

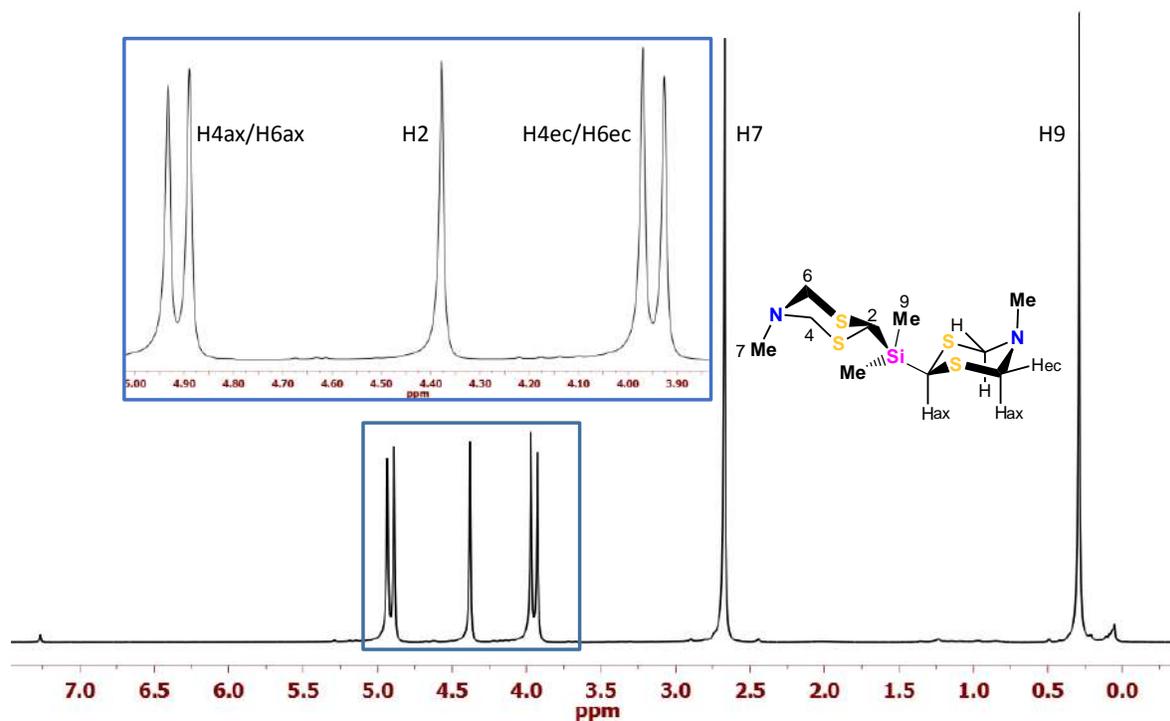


Figura 1.14. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C) del compuesto **4**.

1.3.2.2.- Funcionalización de la posición dos del ditiazinano.

El desplazamiento del H2 proporciona información de la posición axial o ecuatorial que adopta el sustituyente. Con este dato se sabe que en los derivados [1,3]-ditianos, el grupo EMe_3 prefiere la posición ecuatorial [δ $^1\text{H}_{2\text{ax}}$ para E = Si (3.70 ppm), Ge (3.85 ppm), Sn (3.98 ppm) y Pb (4.26 ppm)].⁶³ Por otra parte, nuestro grupo de investigación reportó que los derivados de ditiazinanos portadores de grupos ER_3 (E = Si o Sn; R = Me o Ph) también presentan los sustituyentes en posición ecuatorial.⁶¹ Como ejemplo, en la figura 1.15 se muestran los desplazamientos químicos de H2 en tres estanoanos (a), (b) y **7**. La comparación de los valores refleja que un nitrógeno en la posición cinco provoca el desplazamiento de H2ax a frecuencia alta debido a su efecto electroattractor. Además, la sustitución de un grupo Me en Sn-Me por un ditiazinano provoca mayor desprotección en el protón H2 atribuido a los efectos inductivos de los átomos de azufre y nitrógeno.

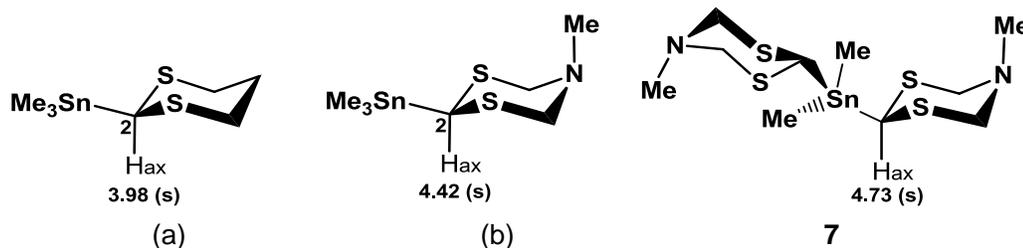


Figura 1.15. Desplazamiento químico (δ , ppm, CDCl₃) del protón H2 en los compuestos: (a) ([1,3]-ditian-2-il)trimetilestanano, (b) (5-metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)trimetilestanano y 7.

Una evidencia de que el sustituyente ER₂ prefiere la posición ecuatorial se encuentra en los acoplamientos a cuatro enlaces en arreglo W entre los protones H4_{ec}/H6_{ec} y los isótopos de estaño ¹¹⁷Sn y ¹¹⁹Sn, Figura 1.16b. La geometría adecuada para el acoplamiento se encuentra únicamente cuando el grupo ER₂ está en la posición ecuatorial. En este arreglo W los acoplamientos son más efectivos, ⁴J(M,H) (M = Hg, Sn), como se ha mostrado en [1,3]-ditianos ⁴J(¹¹⁹Sn, ¹H) = 12 Hz,⁶³ y norbornenos ⁴J(¹⁹⁹Hg, ¹H) = 7 Hz.⁶⁴ Los protones H4/H6 ecuatoriales en los compuestos **7-19** y **13-15** se acoplan con los núcleos de ¹¹⁹Sn y ¹¹⁷Sn dando un sistema ABX que se observa como un doble de dobles abajo de la señal doble AB de los protones H4_{ec}/H6_{ec} en arreglo W con los núcleos de estaño magnéticamente inactivos. En el espectro de protón también se pueden medir las constantes de acoplamiento geminales ²J(¹H_{2ax},^{117,119}Sn), Tabla 1.2, la magnitud puede estar relacionada con interacciones S...Sn (véase capítulo 5).

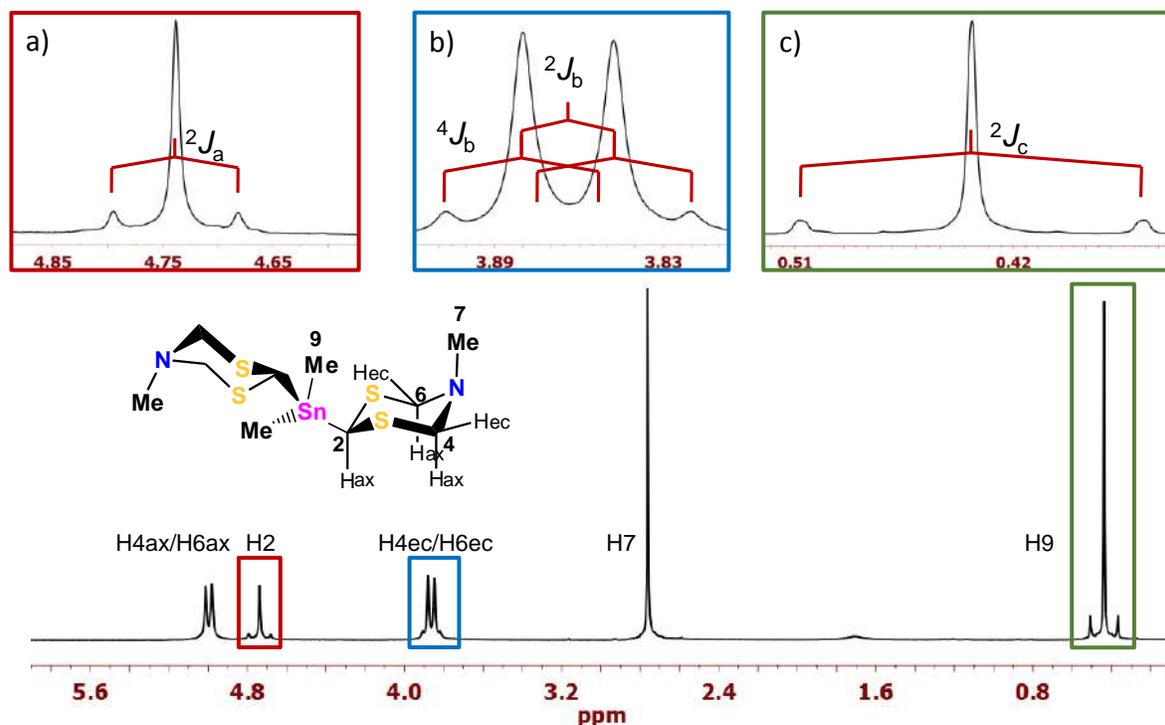
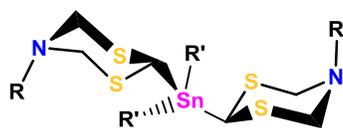


Figura 1.16. Ampliaciones del espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) del compuesto **7**; a) $^2J_a = ^2J(^1\text{H}_2, ^{117,119}\text{Sn})$, b) $^4J_b = ^4J(^1\text{H}_{4\text{ec}}/^1\text{H}_{6\text{ec}}, ^{117,119}\text{Sn})$, $^2J_b = ^2J(^1\text{H}_{4\text{ec}}/^1\text{H}_{6\text{ec}}, ^1\text{H}_{4\text{ax}}/^1\text{H}_{6\text{ax}})$ y c) $^2J_c = ^2J(^1\text{H}_9, ^{117,119}\text{Sn})$.

Para medir con exactitud las constantes de acoplamiento $^4J(^1\text{H}_{4\text{ec}}/^1\text{H}_{6\text{ec}}, ^{117,119}\text{Sn})$, se hicieron experimentos de irradiación selectiva de los átomos de hidrógeno axiales para anular el acoplamiento AB y observar sola la señal de los protones $\text{H}_{4\text{ec}}/\text{H}_{6\text{ec}}$ con los satélites de los núcleos de ^{117}Sn y ^{119}Sn . En la señal simplificada de los protones $\text{H}_{4\text{ec}}/\text{H}_{6\text{ec}}$ se mide el acoplamiento con los núcleos de ^{117}Sn y ^{119}Sn a cuatro enlaces, Figura 1.17b, Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Constantes de acoplamiento [$^2J(^1\text{H}_{2\text{ax}}, ^{117,119}\text{Sn})^a$ y $^4J(^1\text{H}_{4\text{ec}}/^1\text{H}_{6\text{ec}}, ^{117,119}\text{Sn})^b$, Hz] en los compuestos **7-9** y **13-15**.



	$\text{R}' = \text{Me}$	$\text{R}' = \text{Ph}$
7	$\text{R} = \text{Me}$	13 $\text{R} = \text{Me}$
8	$\text{R} = i\text{Pr}$	14 $\text{R} = i\text{Pr}$
9	$\text{R} = t\text{Bu}$	15 $\text{R} = t\text{Bu}$

	$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{RDtz})_2$		$\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{RDtz})_2$	
$\text{R} = \text{Me}$	45.4 ^a	(7)	49.2 ^a	(13)
	23.7 ^b		25.0 ^b	
$\text{R} = i\text{Pr}$	44.2 ^a	(8)	48.2 ^a	(14)
	24.5 ^b		25.7 ^b	
$\text{R} = t\text{Bu}$	43.5 ^a	(9)	48.7 ^a	(15)
	23.0 ^b		24.7 ^b	

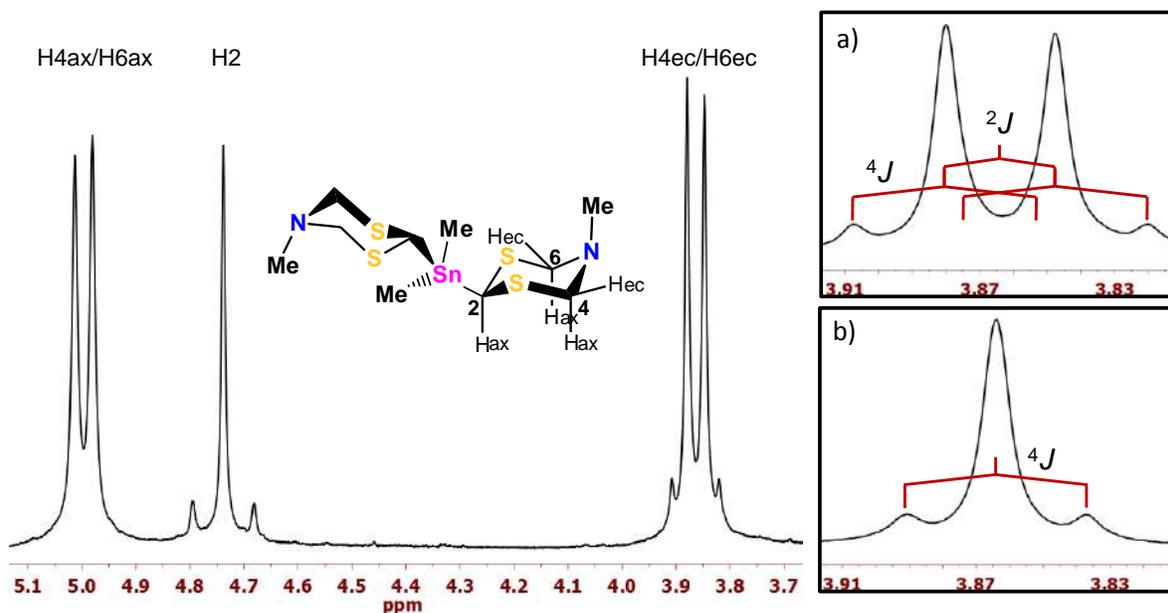


Figura 1.17. Ampliación del espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) del compuesto **7**; a) protones $^1\text{H}_{4\text{ec}}/^1\text{H}_{6\text{ec}}$ y b) protones $^1\text{H}_{4\text{ec}}/^1\text{H}_{6\text{ec}}$ $\{^1\text{H}_{4\text{ax}}/^1\text{H}_{6\text{ax}}\}$. $^4J(^1\text{H}_{4\text{ec}}/^1\text{H}_{6\text{ec}}, ^{117,119}\text{Sn})$ y $^2J(^1\text{H}_{4\text{ec}}/^1\text{H}_{6\text{ec}}, ^1\text{H}_{4\text{ax}}/^1\text{H}_{6\text{ax}})$.

En los derivados de silicio no fue posible observar acoplamiento a cuatro enlaces del ^{29}Si con los $^1\text{H}_{4\text{ec}}/^1\text{H}_{6\text{ec}}$. La preferencia ecuatorial del grupo silano se confirmó con un experimento NOESY en donde los átomos de hidrógeno $\text{H}_{4\text{ax}}/\text{H}_{6\text{ax}}$ se correlacionan espacialmente con el hidrógeno axial H_2 , Figura 1.18.

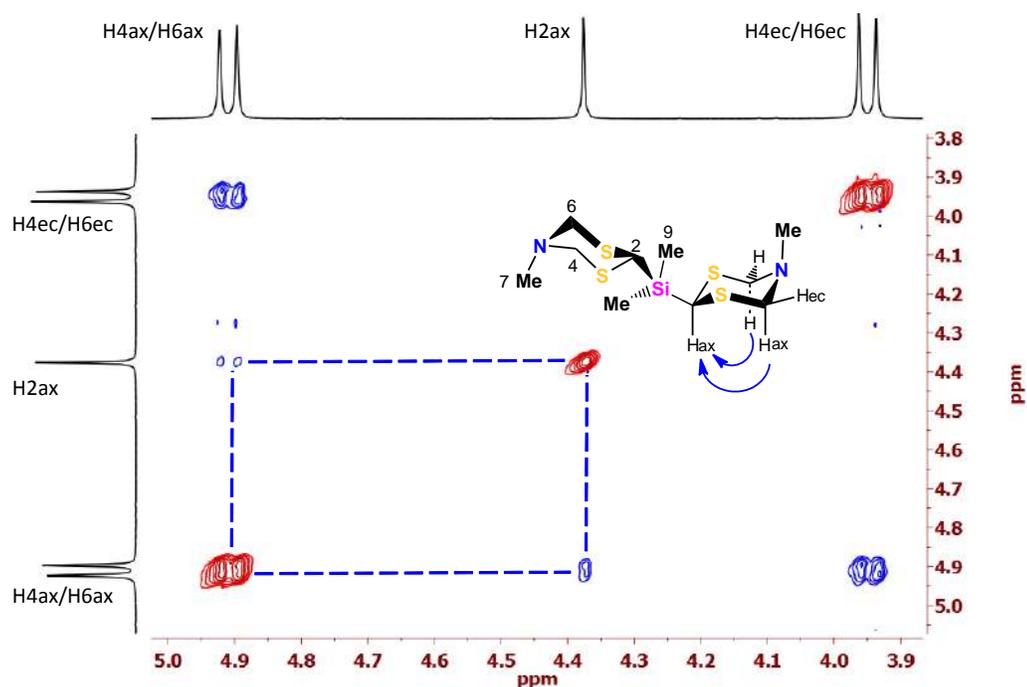
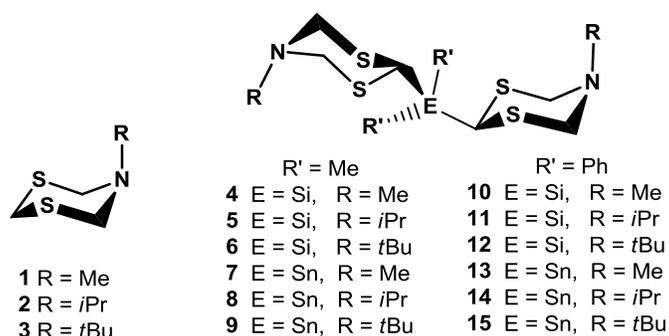


Figura 1.18. Ampliación del espectro NOESY (400 MHz, CDCl_3 , $20\text{ }^\circ\text{C}$) del compuesto **4**.

Los efectos más importantes en la RMN de ^1H provocados por la sustitución de un protón por silicio o estaño en el grupo $[\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}]$ se encuentran en H2. Ahora sabemos que los hidrógenos H2 en los compuestos dipodales **4-15** se encuentran en posición axial, la comparación con los hidrógenos axiales de los precursores **1-3** determinados a baja temperatura,¹⁶ indican que el intercambio de un hidrógeno por un grupo Me_2Si provoca efectos de protección ($\Delta\delta \sim 0.22$ ppm, Tabla 1.1). Mientras que el grupo en Me_2Sn en los compuestos **7-9** desprotege a los hidrógenos H2 ($\Delta\delta \sim 0.33$ ppm) con respecto a los organosilanos **4-6**, y puede estar relacionado con la electronegatividad de los átomos de estaño (1.96) y silicio (1.90). Los efectos inductivos de los grupos fenilos en los átomos de silicio y estaño (Ph_2Si y Ph_2Sn) provocan una desprotección en H2 con respecto a los grupos Me_2Si y Me_2Sn , Tabla 1.2. Es importante señalar que no se encontró ningún efecto importante sobre el H2 provocado por el cambio de la naturaleza del N-alquilo.

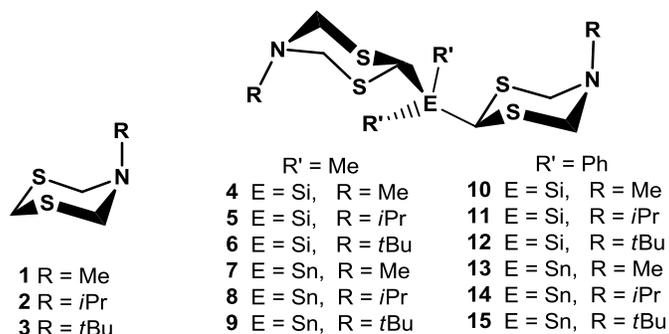
Tabla 1.2. Comparación de los desplazamientos químicos (δ , ppm) de RMN de ^1H (270 MHz, THF-d_8 , -65 °C) del H2ax en los ditiazinanilos **1-3** y RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C) en los *bis*-ditiazinanilos **4-15**.



	<i>RDtz</i>	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{RDtz})_2$	$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{RDtz})_2$	$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{RDtz})_2$	$\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{RDtz})_2$
<i>R</i> = Me	4.60(s) (1)	4.38(s) (4)	4.73(s) (7)	4.92(s) (10)	5.20(s) (13)
<i>R</i> = <i>i</i> Pr	4.65(s) (2)	4.42(s) (5)	4.73(s) (8)	4.93(s) (11)	5.23(s) (14)
<i>R</i> = <i>t</i> Bu	4.72(s) (3)	4.52(s) (6)	4.85(s) (9)	5.06(s) (12)	5.36(s) (15)

1.3.2.3.- Equilibrio conformacional de bis(5-alkil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-dialquil-silanos y dialquilestanos

De los espectros de RMN de ^1H en solución se deduce que los 5-alkil-[1,3,5]-ditiazinanos (RDtz) **1-3** se encuentran en equilibrio conformacional a temperatura ambiente⁶⁵ y para anclar el sistema se requiere bajar la temperatura.^{16,32,66} Contrario a ello, en los espectros de protón (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C) de los nuevos compuestos (**4-15**) se observan moléculas ancladas con diferenciación de los hidrógenos H4ax/H6ax y H4ec/H6ec, Tabla 1.3, que indican que la sustitución en C2 por un grupo voluminoso aumenta la energía de inversión del ciclo.

 Tabla 1.3. Desplazamientos químicos (δ , ppm) de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C) de H4ax/H6ax y H4ec/H6ec en los compuestos **4-15**.


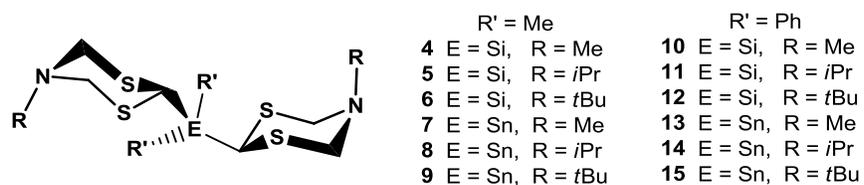
R	RDtz	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{RDtz})_2$	$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{RDtz})_2$	$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{RDtz})_2$	$\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{RDtz})_2$
Me	4.41(s) (1)	4.90(d)ax ^a (4)	4.98(d)ax ^a (7)	4.96(d)ax ^a (10)	5.02(d)ax ^a (13)
		3.95(d)ec ^a	3.85(d)ec ^a	3.95(d)ec ^a	3.90(d)ec ^a
<i>i</i> Pr	4.50(s) (2)	4.68(d)ax ^b (5)	4.83(d)ax ^b (8)	4.80(d)ax ^d (11)	4.91(d)ax ^a (14)
		4.28(d)ec ^b	4.15(d)ec ^b	4.28(d)ec ^d	4.21(d)ec ^a
<i>t</i> Bu	4.59(s) (3)	4.73(d)ax ^c (6)	4.79(d)ax ^c (9)	4.80 (d)ax ^d (12)	4.88(d)ax ^c (15)
		4.48(d)ec ^c	4.36(d)ec ^c	4.50(d)ec ^d	4.39(d)ec ^c

² $J(^1\text{H}, ^1\text{H})$: (a) 13.0 Hz, (b) 13.3 Hz, (c) 13.2 Hz, (d) 13.5 Hz.

En las moléculas **4-15** se considera que los anillos están anclados cuando la diferencia del desplazamiento químico de los protones axiales y ecuatoriales es máxima, es decir, que a diferentes temperaturas ya no aumente su valor. Para

determinar la energía de activación de inversión del anillo con la ecuación de Eyring se debe conocer la temperatura de coalescencia y la separación máxima del sistema AB expresada en Hertz. La temperatura de coalescencia se determina cuando las señales del sistema AB se juntan en una sola y se ensanchan. En la tabla 1.4 se reporta la diferencia de los desplazamientos químicos en los protones axiales y ecuatoriales de las posiciones 4 y 6 en los compuestos **4-15** a temperatura ambiente, correspondiendo el de menor diferencia al compuesto **6** ($\Delta\delta = 0.25$ ppm). Todas las moléculas se encuentran ancladas.

Tabla 1.4. Diferencia de desplazamientos químicos ($\Delta\delta$ ^1H , ppm) entre H4ax/H6ax y H4ec/H6ec de los compuestos **4-15** (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C).



R	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{RDtz})_2$	$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{RDtz})_2$	$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{RDtz})_2$	$\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{RDtz})_2$
Me	0.95 (4)	1.13 (7)	1.01 (10)	1.12 (13)
<i>i</i> Pr	0.40 (5)	0.68 (8)	0.52 (11)	0.70 (14)
<i>t</i> Bu	0.25 (6)	0.43 (9)	0.30 (12)	0.49 (15)

Por el contrario, en los compuestos **4-15** con estructuras ancladas a temperatura ambiente se requirió aumentar la energía del sistema para llevarlas al equilibrio y de esta manera calcular la temperatura de coalescencia y la energía de inversión. Por lo anterior se hicieron experimentos de RMN ^1H (400 MHz, $\text{Tol}-d_3$) a temperatura variable, desde +20 °C hasta +105 °C para medir la energía de activación de la inversión del heterociclo. Los límites de este experimento dependieron de la frecuencia del equipo de RMN y del disolvente empleado. Para ejemplificar este estudio se describe el experimento para el compuesto **6**, Figura 1.19.

El experimento también permitió establecer la estabilidad térmica hasta +105 °C de los compuestos **4-15**. Es importante señalar que en las moléculas **4-15**, como es esperado, se observa la inversión de ambos ciclos, sus señales coinciden en el

espectro, Figura 1.19. En el compuesto **6**, su espectro en tolueno deuterado a +20 °C presenta una diferencia de los desplazamientos químicos del sistema AB ($\Delta\delta = 0.24$ ppm) igual a la observada en CDCl_3 (Tabla 1.4). Durante el aumento gradual de la temperatura hasta +105 °C, las señales del sistema AB se aproximan muy poco ($\Delta\Delta\delta = 0.03$ ppm) y no se observa la coalescencia. Lo anterior indica que se requiere una temperatura mayor para alcanzar el equilibrio. En consecuencia, se deduce que la solución de la molécula necesita calentarse arriba de +105 °C para observar la inversión del heterociclo, lo que implica una energía de activación mayor a $76.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Es evidente que los efectos estéricos y electrónicos son responsables del comportamiento conformacional. El hidrógeno H2ax presenta una ligera protección ($\Delta\delta = 0.12$ ppm) debido a la rotación de los enlaces Si-C2. El resto de las señales de protón no presenta cambios significativos.

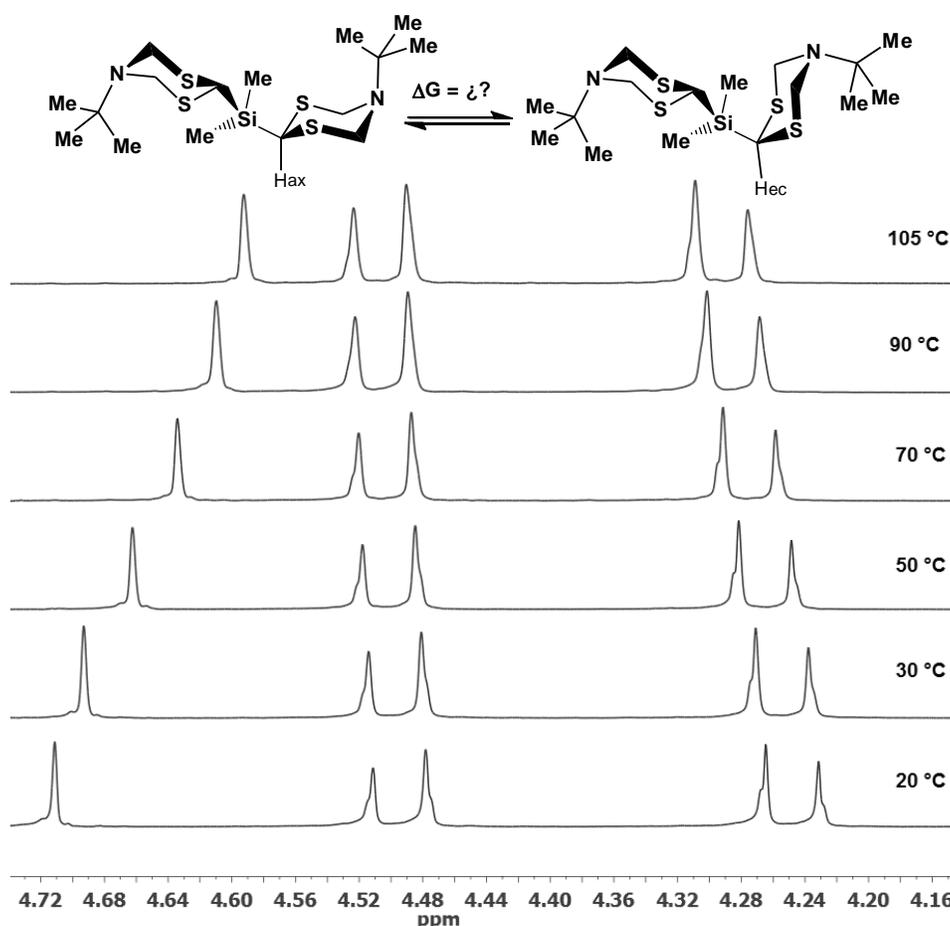


Figura 1.19. Experimentos de RMN de temperatura variable (de +20 a +105 °C) de ^1H (400 MHz, Tol- d_6) del compuesto **6** (solo se muestra la zona de los protones H2, H4ax/H6ax y H4ec/H6ec).

También se realizó el experimento de RMN de ^1H de temperatura variable del estanano **9** ($\text{Me}_2\text{SntBuDtzt}_2$). Este compuesto mostró el mismo comportamiento que el organosilano **6**, los dos sistemas están perfectamente anclados y la energía de activación de la inversión del heterociclo es muy alta.

1.3.2.4.- RMN de ^{13}C

La simetría de los compuestos **4-15** se refleja también en los espectros de RMN de ^{13}C que, como se espera, muestran un solo juego de señales para los dos ditiazinanos. La presencia del silicio en los anillos es muy clara en el espectro de APT, donde C2 se convierte en un metino, Figura 1.20.

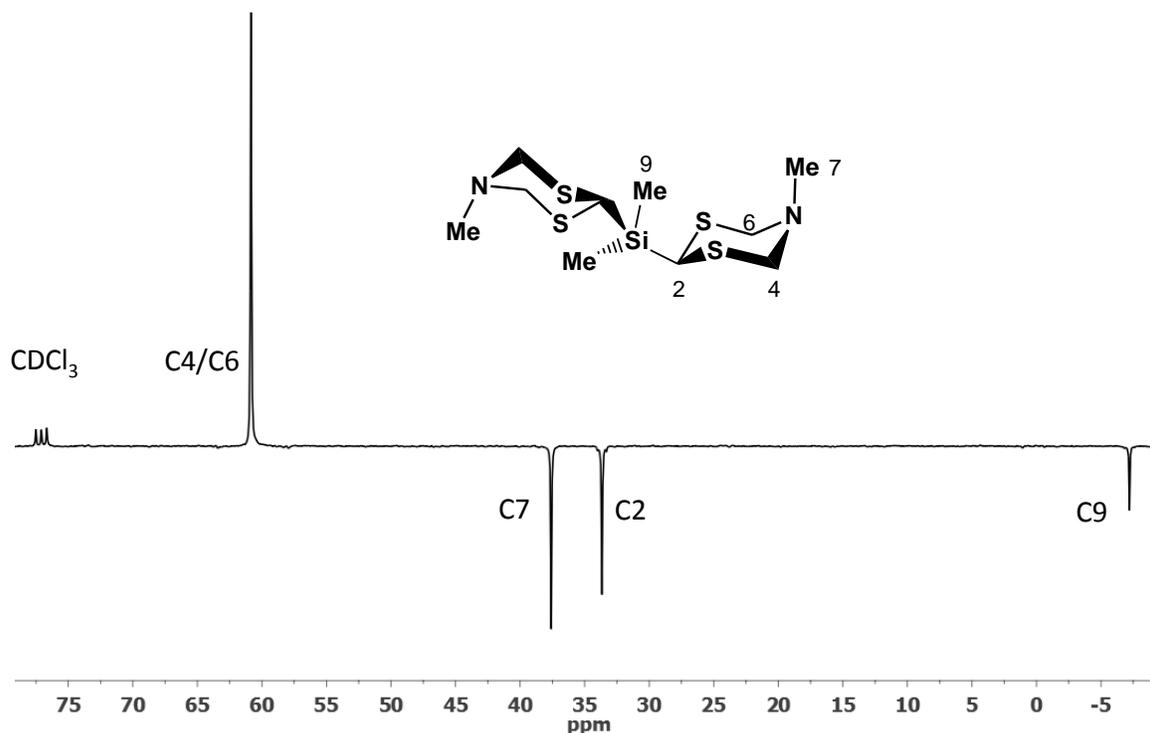


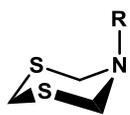
Figura 1.20. Espectro APT del compuesto **4**.

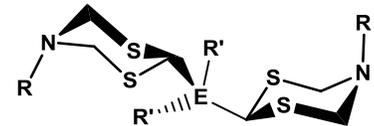
La sustitución de un protón en C2 por el grupo silano o estanano (**4-15**) originó pocos cambios en el entorno químico de los carbonos C4/C6 y C7, mientras que C2 se protege ligeramente con respecto a los precursores **1-3**, debido a la sustitución. El efecto es mayor en los estananos $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{MeDtzt})_2$ ($\Delta\delta = 4.7$ ppm) que

en los silanos $\text{Me}_2\text{Si}(\text{MeDtz})_2$ ($\Delta\delta = 0.6$ ppm) por la mayor densidad electrónica del estaño, Tabla 1.5. Los efectos inductivos de los Sn-fenilos (**13-15**) respecto a los Sn-metilos (**7-9**) desplazan la señal del C2 a frecuencias altas ($\Delta\delta \sim 2.0$ ppm).

En los espectros de ^{13}C de los estananos **7-9** y **13-15** se observan acoplamientos a un enlace $^1J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn})$ del C2 con el estaño, Tabla 1.6. La diferencia en las constantes de acoplamiento por el intercambio de los metilos por fenilos, está asociado con la disminución del carácter “s” del enlace C2-Sn.^{67,68}

Tabla 1.5. Comparación de los desplazamientos químicos (δ , ppm) de RMN ^{13}C (75.46 MHz, CDCl_3) de C2, en los compuestos **1-3** y **4-15**.

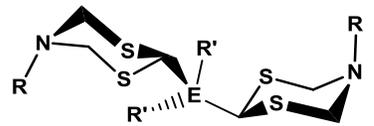




	R' = Me	R' = Ph
1 R = Me	4 E = Si, R = Me	10 E = Si, R = Me
2 R = <i>i</i> Pr	5 E = Si, R = <i>i</i> Pr	11 E = Si, R = <i>i</i> Pr
3 R = <i>t</i> Bu	6 E = Si, R = <i>t</i> Bu	12 E = Si, R = <i>t</i> Bu
	7 E = Sn, R = Me	13 E = Sn, R = Me
	8 E = Sn, R = <i>i</i> Pr	14 E = Sn, R = <i>i</i> Pr
	9 E = Sn, R = <i>t</i> Bu	15 E = Sn, R = <i>t</i> Bu

R	RDtz	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{RDtz})_2$	$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{RDtz})_2$	$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{RDtz})_2$	$\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{RDtz})_2$
Me	34.3 (1)	33.7 (4)	29.6 (7)	33.1 (10)	31.3 (13)
<i>i</i> Pr	34.0 (2)	33.5 (5)	29.2 (8)	32.1 (11)	31.2 (14)
<i>t</i> Bu	35.2 (3)	33.7 (6)	29.7 (9)	33.4 (12)	31.8 (15)

Tabla 1.6. Constantes de acoplamiento de C2 [$^1J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn})$, Hz] de los compuestos **7-9** y **13-15**.



	R' = Me	R' = Ph
7 R = Me	13 R = Me	
8 R = <i>i</i> Pr	14 R = <i>i</i> Pr	
9 R = <i>t</i> Bu	15 R = <i>t</i> Bu	

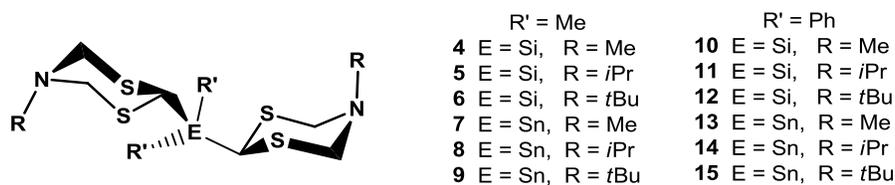
R	$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{RDtz})_2$	$\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{RDtz})_2$
Me	308.3 (7)	348.5 (13)
<i>i</i> Pr	308.8 (8)	341.5 (14)
<i>t</i> Bu	308.6 (9)	356.8 (15)

1.3.2.5.- RMN de ^{29}Si y ^{119}Sn de los compuestos **4-15**

Al comparar los desplazamientos químicos de los compuestos clorados de silicio y estaño [$\text{R}'_2\text{SiCl}_2$ y $\text{R}'_2\text{SnCl}_2$; $\text{R}' = \text{Me}$ o Ph] con los compuestos **4-15** se confirma la sustitución de los átomos de cloro por grupos ditiazinilos y la formación de los dos nuevos enlaces E-C (E = Si o Sn).

Las señales de resonancia de ^{119}Sn o ^{29}Si de los derivados **4-15** indican que son átomos tetraalquilados, Tabla 1.7.^{69,70} Como se esperaba, la naturaleza del sustituyente *N*-alquilo no afecta el desplazamiento químico de los átomos centrales debido a que se encuentra a cinco enlaces de distancia.

Tabla 1.7. Desplazamientos químicos (δ , ppm) de RMN ^{29}Si (59.62 MHz, CDCl_3 , 20 °C) y ^{119}Sn (111.92 MHz, CDCl_3 , 20 °C) en los compuestos **4-15**



R	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{RDtz})_2$	$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{RDtz})_2$	$\text{Me}_2\text{Sn}(\text{RDtz})_2$	$\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{RDtz})_2$
Me	+2.0 (4)	-16.3 (10)	-31.5 (7)	-170.7 (13)
<i>i</i> Pr	+2.0 (5)	-16.5 (11)	-32.7 (8)	-169.2 (14)
<i>t</i> Bu	+1.7 (6)	-16.2 (12)	-35.5 (9)	-175.2 (15)
R_2ECl_2	+32.0 ^a	+6.12 ^b	+145.1 ^c	-28.1 ^d

(a) E = Si, R = Me; (b) E = Si, R = Ph; (c) E = Sn, R = Me; (d) E = Sn, R = Ph

1.3.3.- Análisis estructural por difracción de rayos X

En las estructuras cristalinas de los compuestos **4-11**, **13** y **14**, la conformación de los ditiazinilos es la misma. Los ciclos adoptan una conformación de silla con el sustituyente *N*-alquilo en posición axial, mientras que los enlaces C-E (E = Si o Sn) se acomodan en posición ecuatorial. Esta conformación también prevalece en solución, como se deduce de los espectros de RMN.

En los compuestos **4-11**, **13** y **14** cuando R = Me, el átomo de nitrógeno tiene una geometría trigonal piramidal y aumenta el porcentaje de hibridación sp^2

conforme aumenta el volumen de R (R = *i*Pr o *t*Bu) y por consecuencia el carácter sp^3 disminuye en el orden Me>*i*Pr>*t*Bu (93, 58 y 24%). El porcentaje del carácter sp^3 se determinó con la ecuación de OKi (Anexo B).^{71,72} Los átomos de carbono endocíclicos son tetraédricos con ángulos internos de 116 a 117° (N-C4-S y N-C6-S) y de 111.5 a 113.1° (S-C2-S) y mayores a lo esperado para un carbono tetraédrico ideal (109.5°). Los ángulos cerrados [C-S-C] de 98.3 a 99.3° indican la participación de los orbitales *p* del azufre en la formación del enlace S-C.^{16,73} Los ángulos y longitudes de enlace más representativos se encuentran en el anexo de rayos-X.

1.3.3.1.- Disimetría en moléculas bis-ditiazinanil silanos y estananos (R_2ERDtz_2).

El análisis conformacional de las moléculas con grupos fenilos en el estado sólido, muestra que se pueden generar moléculas disimétricas de simetría C_2 y estructura helicoidal.⁷⁴ El arreglo helicoidal de los grupos arilos se ha observado también en fosfinas⁷⁵. Para asignar el giro de la hélice se utilizan los descriptores estereoquímicos Λ (giro en sentido contrario a las manecillas del reloj) y Δ (giro en sentido a las manecillas del reloj), Figura 1.21.

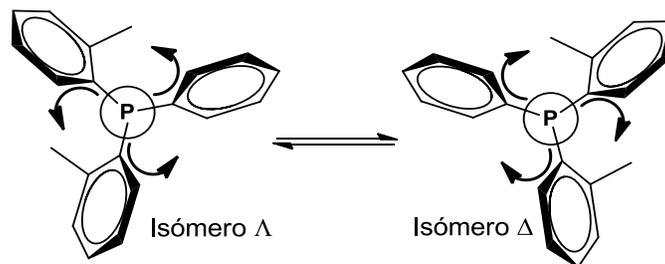


Figura 1.21. Isomería Λ y Δ en hélices moleculares de triarilfosfinas.

En el estado sólido, cinco organosilanos **4-6**, **10** y **11** y dos organoestananos **9** y **14** presentan como elementos de simetría únicamente un eje de rotación C_2 y por consecuencia son moléculas disimétricas C_2 . Por ejemplo, para el compuesto **4**, el eje pasa a través del silicio y entre los metilos, Figura 1.22; ambos ditiazinanilos son químicamente equivalentes y, al igual que los fenilos en la fosfina, generan una hélice.

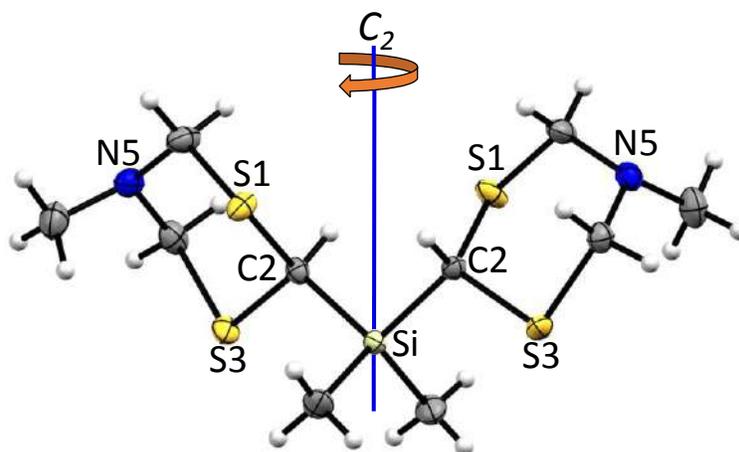


Figura 1.22. Eje C_2 presente en el compuesto **4**.

Tomando como referencia el plano del papel, Figura 1.23a, los dos metilos (grupos de menor prioridad) se encuentran dirigidos hacia atrás mientras que los ditiazinanilos se dirigen hacia delante del plano. De manera análoga a los arilos, los carbonos que salen del plano determinan el giro de la hélice. En los bis-ditiazinanilos con un eje de rotación C_2 , el par de enlaces Si-C2 y C2-S que salen del plano de manera helicoidal determinan el giro de la hélice. Para el ejemplo representado en la figura 1.23b, los enlaces Si-C2A y C2A-S3A indican que el giro es en sentido contrario a las manecillas del reloj, al igual que en los enlaces Si-C2B y C2B-S1B (isómero Λ).

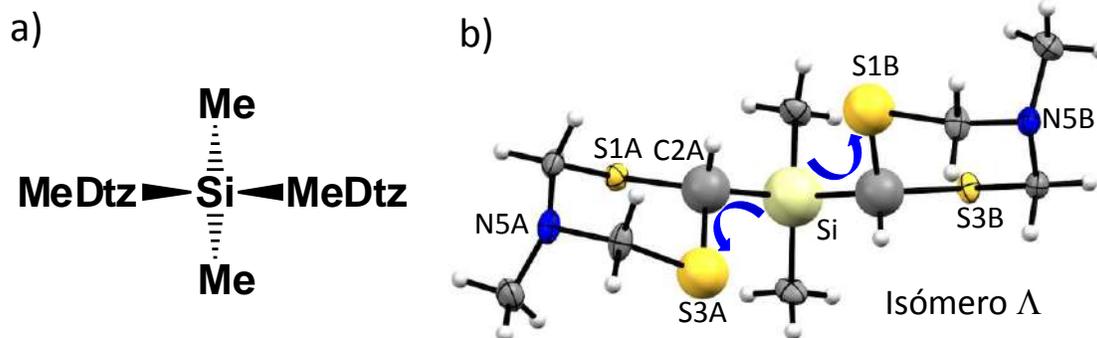


Figura 1.23. Generación de hélices, en sistemas *bis*(ditiazinanyl)silanos y estananos.

Los cristales de estas moléculas con simetría C_2 están conformados por una mezcla racémica, por lo tanto, se observan los dos enantiómeros Λ y Δ del compuesto **4**, generados a partir de un centro de inversión en la celda unitaria, Figura 1.24.

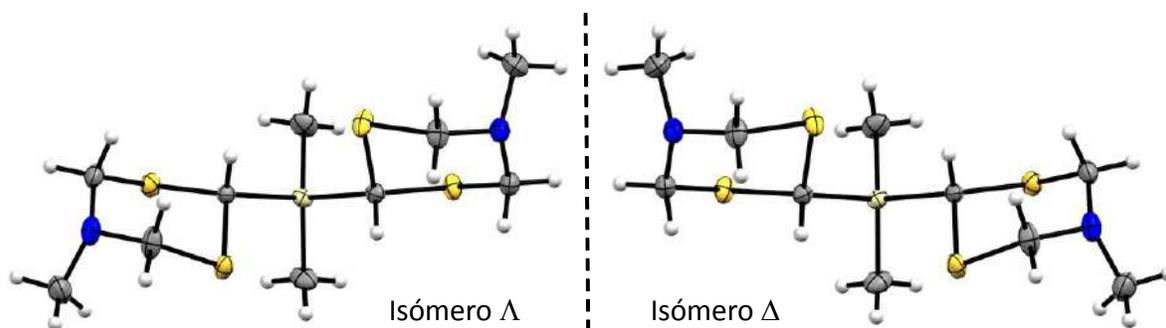


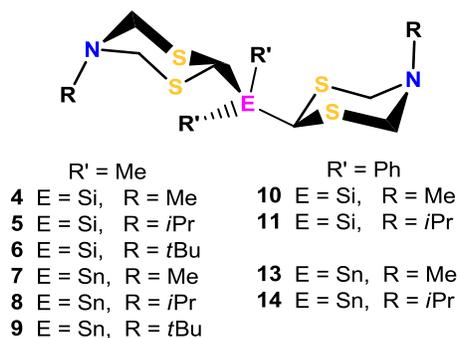
Figura 1.24. Isomería Δ y Λ del compuesto **4**

1.3.3.2.- Análisis estructural de los bis(ditiazinanil)silanos y estanoanos (R'_2ERDtz_2) en el estado sólido.

El giro a través de los enlaces sencillos puede originar una gran variedad de rotámeros, sin embargo, por razones estéricas y electrónicas el giro de los enlaces está restringido y cristalizan los rotámeros de mínima energía, como ocurrió con las moléculas estudiadas en este capítulo. La caracterización de los compuestos (**4-11**, **13** y **14**) por difracción de rayos-X, mostró una gran diversidad del empaquetamiento cristalino, que dio origen a diferentes sistemas, Tabla 1.8.

Los diferentes confórmeros encontrados en los cristales se diferencian por el arreglo espacial de los ciclos. Los diferentes arreglos son ocasionados por el giro de los enlaces C-E (E = Si o Sn). Los rotámeros de menor energía encontrados en el estado sólido muestran diferentes interacciones intra- e intermoleculares.

Tabla 1.8. Datos de los cristales de los compuestos **4-11**, **13** y **14**.



No. Compto.	Formula	Sistema cristalino	Grupo espacial	Grupo puntual	Disimétrico	Disolvente de cristalización.
4	Me ₂ Si(MeDtz) ₂	monoclínico	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>C</i> ₂	si	CH ₂ Cl ₂
5	Me ₂ Si(<i>i</i> PrDtz) ₂	triclínico	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> ₂	si	CH ₂ Cl ₂
6	Me ₂ Si(<i>t</i> BuDtz) ₂	monoclínico	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> ₂	si	CH ₂ Cl ₂
7	Me ₂ Sn(MeDtz) ₂	triclínico	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> ₁	no	CH ₂ Cl ₂
8	Me ₂ Sn(<i>i</i> PrDtz) ₂	monoclínico	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> ₁	no	CDCl ₃
9	Me ₂ Sn(<i>t</i> BuDtz) ₂	monoclínico	<i>P</i> 2/ <i>n</i>	<i>C</i> ₂	si	CDCl ₃
10	Ph ₂ Si(MeDtz) ₂	triclínico	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> ₂	si	CH ₂ Cl ₂
11	Ph ₂ Si(<i>i</i> PrDtz) ₂	ortorrómbico	<i>Pbcn</i>	<i>C</i> ₂	si	CH ₂ Cl ₂
13	Ph ₂ Sn(MeDtz) ₂	monoclínico	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> ₁	no	CH ₂ Cl ₂
14	Ph ₂ Sn(<i>i</i> PrDtz) ₂	monoclínico	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>C</i> ₂	si	CH ₂ Cl ₂

Interacciones intra- e intermoleculares en el estado sólido de los compuestos **4-11**, **13** y **14**

En los cristales de los *bis*-ditiazinanos **4-11**, **13** y **14** se encontraron interacciones intermoleculares débiles con distancias menores a la suma de los radios de van der Waals⁷⁶, principalmente enlaces de hidrógeno H...N [Σr_{vdW} (H, N) = 2.8 Å], H...S [Σr_{vdW} (H, S) = 3.0 Å] e interacciones S...S [Σr_{vdW} (S, S) = 3.6 Å]

En el compuesto **4** se encontraron interacciones intramoleculares débiles S...H2-C2 con distancias de 3.20(1) y 2.83(2) Å y ángulos de enlace de 102.9 (1) y 114.0 (1) °, Figura 1.25.

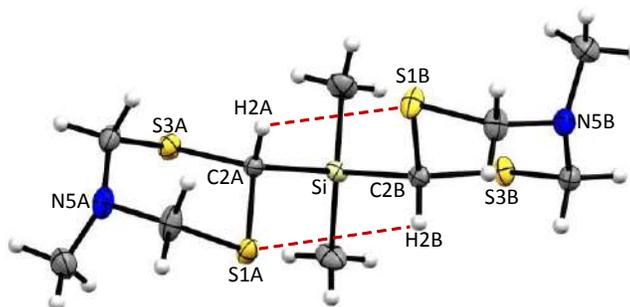


Figura 1.25. Estructura molecular del isómero Λ e interacciones intramoleculares S...H-C del compuesto **4**.

Además, en el arreglo cristalino del compuesto **4** se encontraron dos interacciones intermoleculares entre los isómeros Λ y Δ , entre un protón Hax y un átomo de azufre con una distancia [S...Hax] de 2.99 (2) Å y un ángulo de [S...Hax-C] 134.3(1) °, Figura 1.26. También se observaron contactos débiles N...Hec-C [2.75(1) Å].

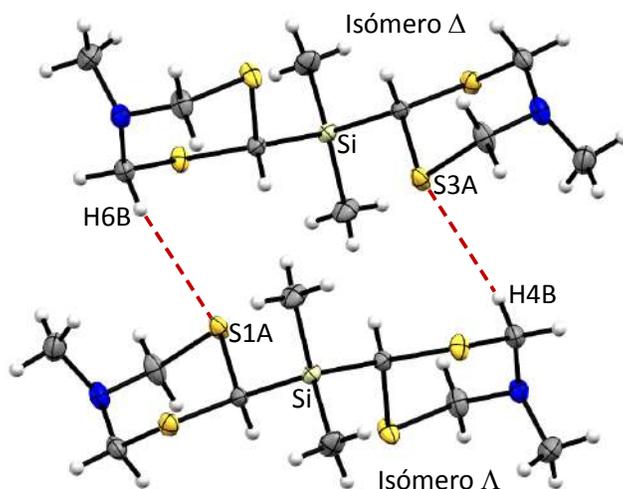


Figura 1.26. Interacciones intermoleculares en el compuesto **4**.

En la celda unitaria del compuesto **6**, entre el par de enantiómeros, existe una interacción débil S1A del conformero Δ con H4ec del conformero Λ [2.93(3) Å] con un ángulo [S1A...H4ec-C] de 143.7(1)°, Figura 1.27.

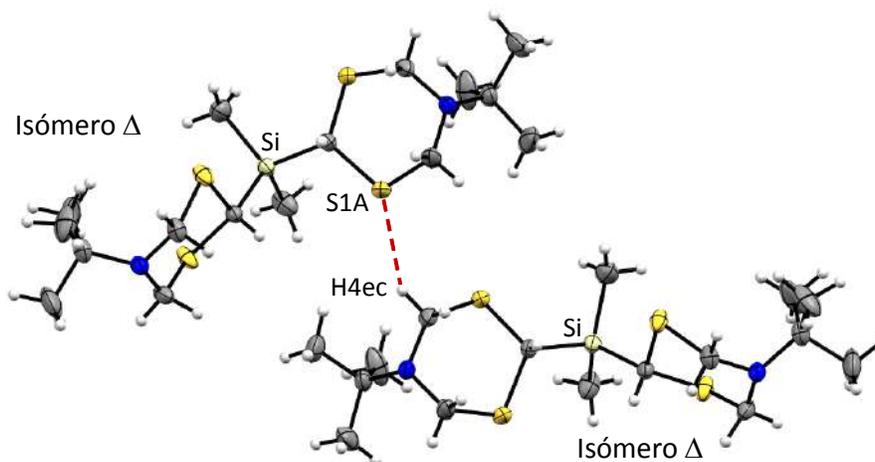


Figura 1.27. Interacción intermolecular en el compuesto **6**.

En el compuesto **7**, los dos anillos presentan interacciones entre el nitrógeno (N5A) de una molécula con el H2 del anillo B [2.69(2) Å] de otra molécula con un ángulo [C-H2B...N5A] de 152.7(2)°. También presenta una interacción del azufre S1B de la primera molécula con un hidrógeno metilénico de una tercera molécula con una distancia [S1B...H] de 2.98 (2) Å y un ángulo [S1B...H-C] de 169.3(1)°, Figura 1.28.

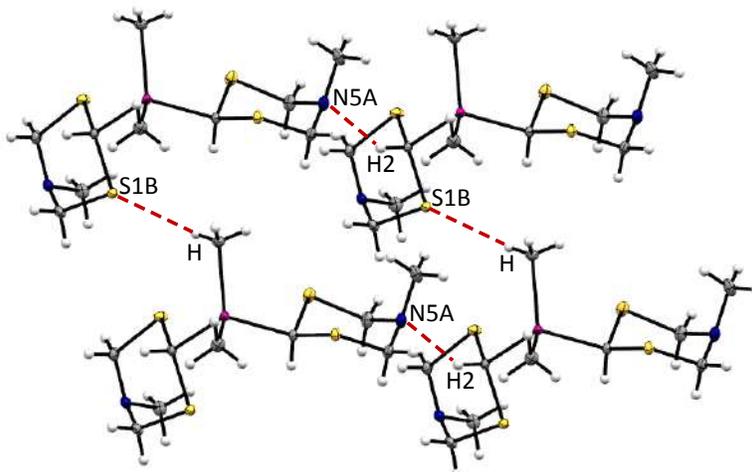


Figura 1.28. Interacciones intermoleculares en la red cristalina del compuesto **7**.

La celda unitaria del compuesto **8** presenta un empaquetamiento soportado únicamente por una interacción intermolecular débil entre átomos de azufre [S1...S3] con una distancia de 3.554(2) Å menor a la $\Sigma r_{dvw}(S, S) = 3.60$ Å, Figura 1.29, la orientación de los planos generados a través C2-S3-C4 y C2-S1-C6 en las dos moléculas es paralela y es similar al reportado en la literatura, se ha propuesto que estas interacciones no covalentes son de tipo electrostático.⁷⁷

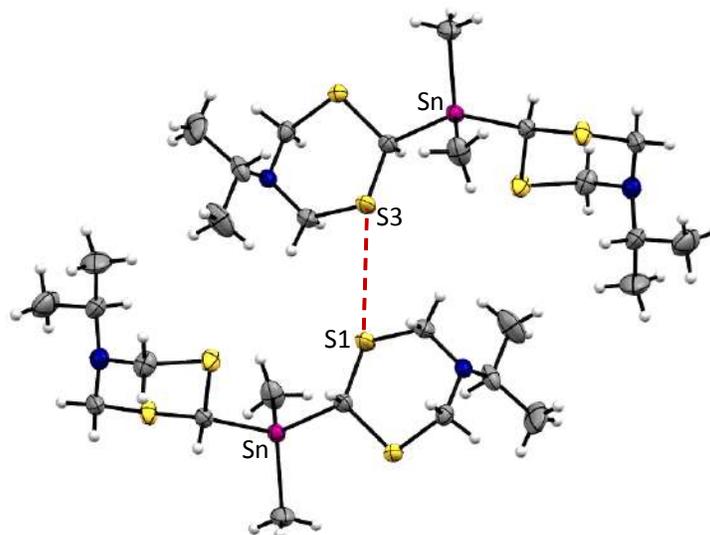


Figura 1.29. Empaquetamiento cristalino del compuesto **8**.

El empaquetamiento cristalino en **9** está soportado por una interacción S1...S1 entre moléculas distintas [3.411(1) Å], Figura 1.30. A pesar de la presencia de diferentes pares libres de electrones de los átomos de N y S solo se observa la

interacción S...S y se puede explicar al considerar que los grupos *N*-alquilo voluminosos impiden el acercamiento a través del nitrógeno de las moléculas.

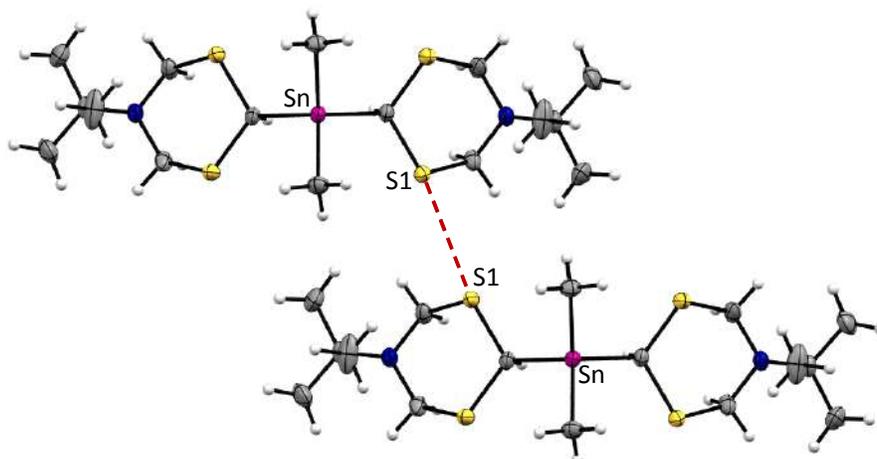


Figura 1.30. Interacción S...S en el arreglo cristalino **9**.

En la estructura cristalina del compuesto **10** se encontró que en la unidad asimétrica están presentes dos rotámeros cristalográficamente independientes (rotámeros 1 y 2) isoestructurales y con una configuración Δ , Figura 1.31.

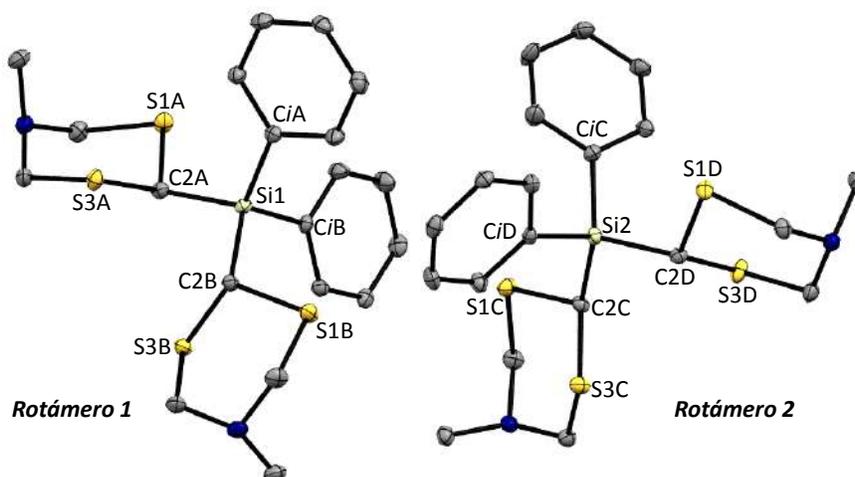


Figura 1.31. Estructura cristalina de los rotámeros 1 y 2 del compuesto **10**, de configuración Δ . Para mayor claridad de la representación se omitieron los hidrógenos .

La repulsión entre los grupos fenilos y ditiazinilos provoca la apertura del ángulo C2C-Si-C;D [112.8 (1)°] y cierra el ángulo C2C-Si-C2D [104.5 (1)°]. El rotámero presenta enlaces de hidrógeno intramoleculares con los átomos de azufres S3D...H2C-C2C [2.80(3) Å], S3D...HoD-CoD [2.90(3) Å], S1D...HoC-Co [2.97(4) Å], S3C... HoC'-Co [2.87(3) Å], Figura 1.32.

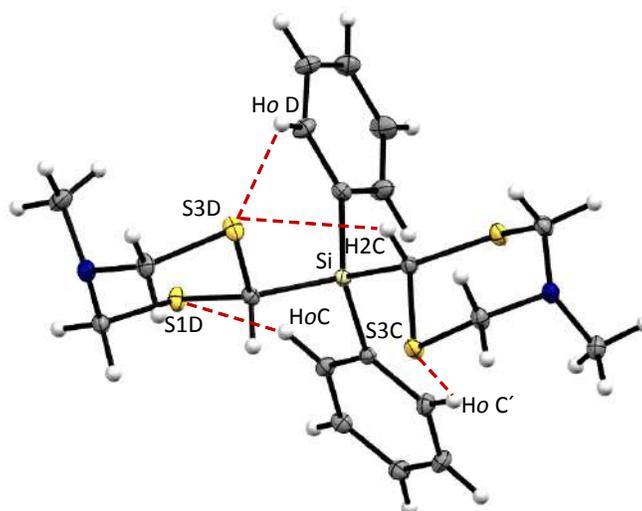


Figura 1.32. Enlaces de hidrógeno intramoleculares en el rotámero 2 del compuesto **10**.

Por otra parte, en el empaquetamiento cristalino se observa la interacción $S3B \cdots S1B$ [3.51(1) Å] entre el par de enantiómeros (Δ y Λ) del rotámero 1. La interacción se genera a través de un centro de inversión en el cristal. Los rotámeros 1 y 2, ambos con configuración Δ , interactúan por dos enlaces de hidrógeno de los H2 con los átomos de azufre: $S3D \cdots H2B-C2B$ [2.81(4) Å] y $S3A \cdots H2C-C2C$ [3.02(4) Å], Figura 1.33.

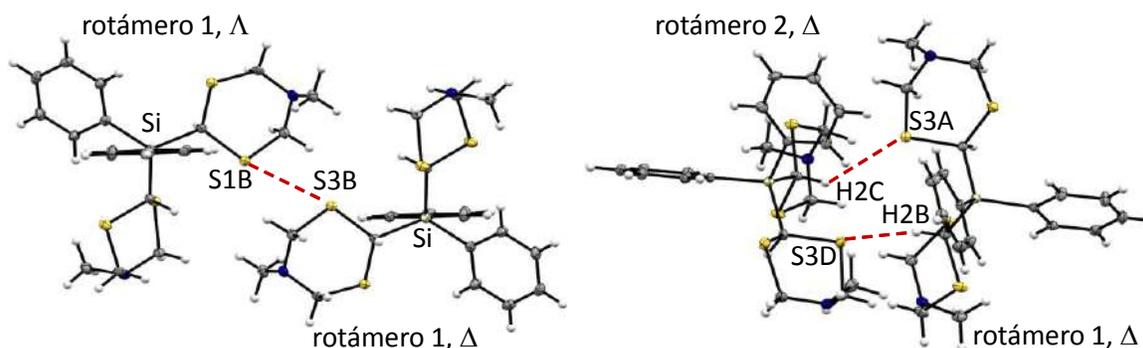


Figura 1.33. Interacciones intermoleculares en el compuesto **10**.

En el empaquetamiento cristalino se encontraron interacciones cooperativas que unen a cuatro isómeros, Figura 1.34. Los rotámeros 1 y 2 de configuración Δ interactúan con los rotámeros 1' y 2' de configuración Λ a través de dos enlaces de hidrógeno equivalentes $N5B \cdots H2-C2$ [2.74(4) Å]. Otras dos interacciones no clásicas ($C-H \cdots \pi$) se observan entre el carbono C_p , de uno de los fenilos y uno de los hidrógenos metilénicos, del ditiazinano C del rotámero 1, $C_p \cdots H7-C7C$

[2.82(3) Å]. El arreglo cristalino también está soportado por dos interacciones equivalentes de un carbono C_m , del rotámero 1, con el H4ec del ditiazinano C en el rotámero 2, $C_m \cdots H4ec-C4C$ [2.62(2) Å], que une a rotámeros de configuración Δ .

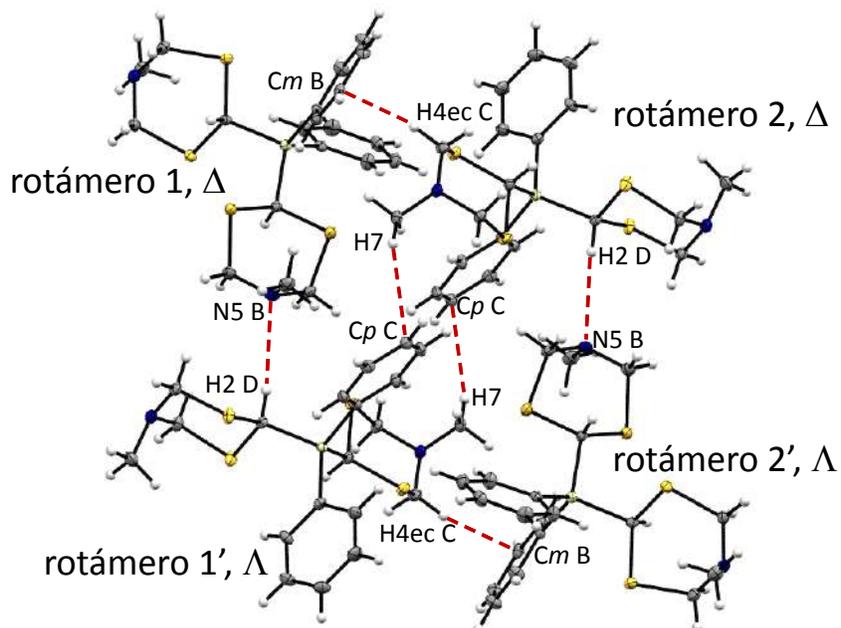


Figura 1.34. Interacciones intermoleculares en el cristal del compuesto **10**.

En el compuesto **11**, el silicio tiene una geometría tetraédrica distorsionada con ángulos que varían de 103.4(1) a 111.4(1)°. La distorsión es provocada por la repulsión de los grupos fenilos y los ditiazinanos que generan un ángulo más cerrado C2A-Si-C2A' [103.4(1)°]. En el compuesto se observaron interacciones intramoleculares débiles [S \cdots H2] con una distancia de 2.98(2) Å y un ángulo [S1B \cdots H-C] de 107.7(2)°, Figura 1.35.

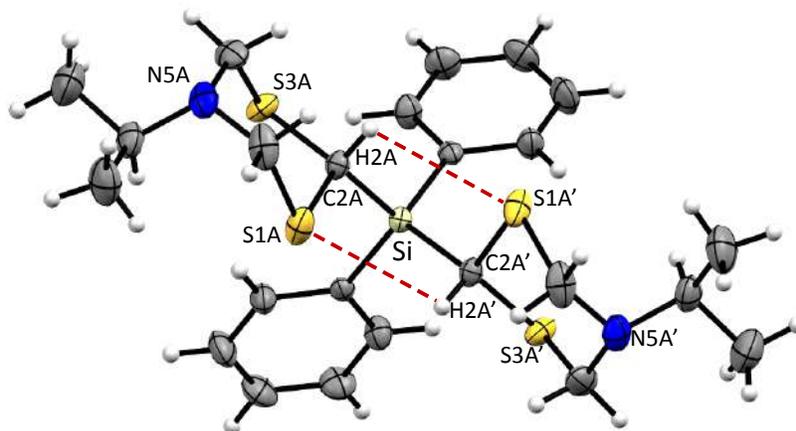


Figura 1.35. Estructura molecular del compuesto **11** y sus interacciones intramoleculares.

En **11**, el arreglo espacial de los ditiazinanos genera helicidad (isómeros Λ y Δ). En el cristal se encontraron interacciones intermoleculares $S \cdots H_{6ax}-C_6$ [2.92(3) Å] entre los enantiómeros.

En el cristal del compuesto **14** se encontraron también interacciones débiles equivalentes $S1 \cdots H_{ax4}-C$ y $S3 \cdots H_{ax6}-C$ [2.95(3) Å] entre los enantiómeros Λ y Δ , Figura 1.36.

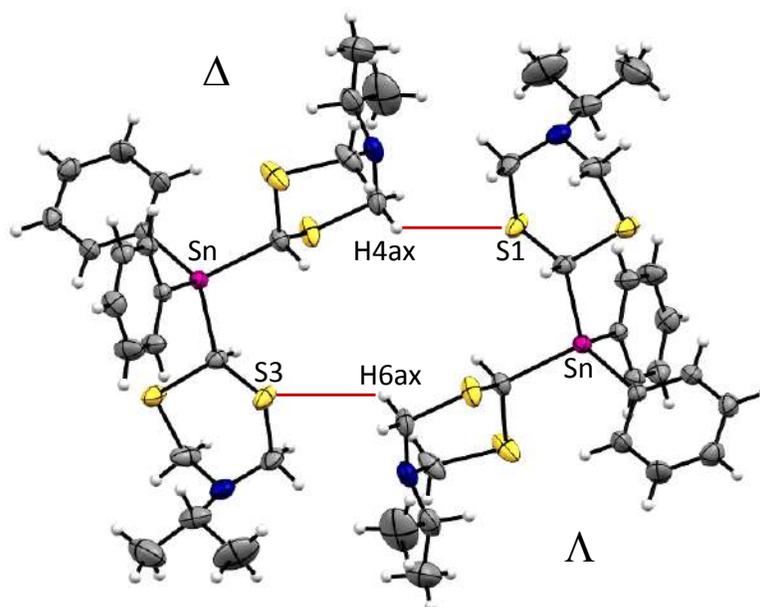


Figura 1.36. Interacciones $S \cdots H$ en el compuesto **14**.

1.3.4.- Síntesis y caracterización de *siloxanos* (16-18) derivados de 5-alkil-[1,3,5]-ditiazinanos

1.3.4.1.- Síntesis de los *siloxanos* 16-18

Para sintetizar los *bis*(ditiazin-2-il)-dimetilsilanos **4-6** se exploró también la reacción de un equivalente de los 2-litio-ditiazinanos (**1a-3a**) con dos de Me_2SiCl_2 , la hidrólisis *in situ* condujo a nuevos siloxanos **16-18**. Se propone que en estas condiciones de reacción se favorece la monosustitución del Me_2SiCl_2 y la formación del (ditiazin-2-il)-dimetilclorosilano **A**, cuya hidrólisis genera el (ditiazin-2-il)-dimetilhidroxisilano **B**, Figura 1.37. La condensación de dos moléculas del hidroxisilano conduce a los disiloxanos **16-18** y una molécula de agua. En estas reacciones, los intermediarios A y B no fueron identificados.

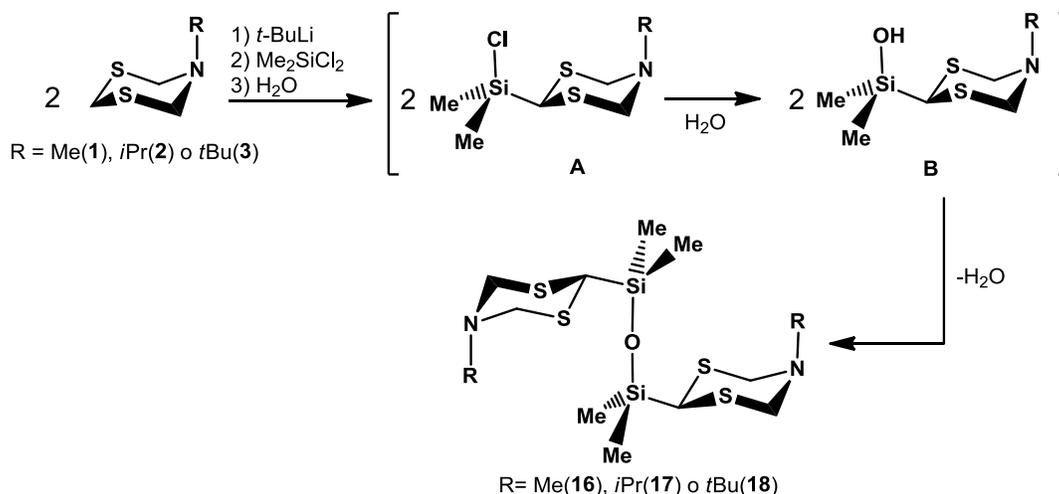


Figura 1.37. Esquema de síntesis de los siloxanos **16-18**.

1.3.4.1.- Caracterización por RMN multinuclear

Los siloxanos **16-18** se caracterizaron por RMN de ^{29}Si , para los tres compuestos se encontraron señales en -21.0 ppm, características del fragmento $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$.⁷⁸ En los espectros de RMN de ^1H y de ^{13}C solo se observó, debido a su simetría, un juego de señales correspondiente a la mitad de la molécula. La incorporación del grupo siloxilo a los ditiagianos **1-3** provocó el anclaje de los heterociclos. En el espectro de ^1H a temperatura ambiente, se observó un sistema AB para los hidrógenos axiales y ecuatoriales. En la Figura 1.38, la comparación de los desplazamientos químicos en la RMN de ^1H y de ^{13}C de los compuestos **4** y **16**, refleja el efecto electroattractor del oxígeno que desplaza a frecuencias altas los núcleos más cercanos al silicio, los metilos C9 ($\Delta\delta = 5.9$ ppm) y C2 ($\Delta\delta = 4.5$ ppm), mientras que el H2 del siloxano **16** se desplaza a frecuencias bajas. Este comportamiento se puede relacionar con la pérdida de las interacciones intramoleculares $\text{S}\cdots\text{H}-\text{C}$ (sección 1.3.3.2). En la Figura 1.39 se resumen los datos de RMN de **17** y **18**, la comparación con los alquilsilanos $[\text{Me}_2\text{SiRDTz}_2, \text{R} = \text{Me}$ (**4**), *i*Pr (**5**) y *t*Bu (**6**)], mostró que la formación del siloxano afecta significativamente el entorno químico de C2 y H2, como se observó en el compuesto **16**.

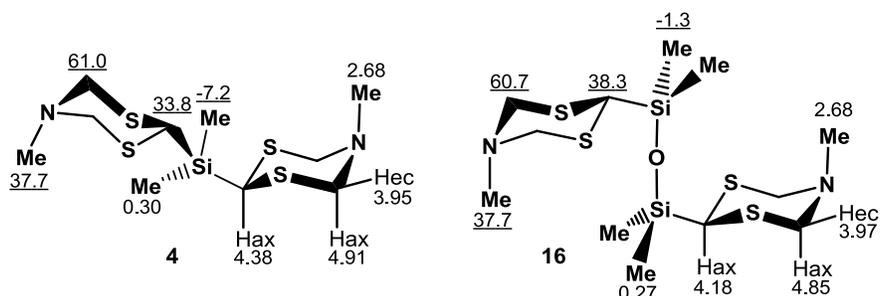


Figura 1.38. Datos de RMN de ^1H (270.16 MHz, CDCl_3 , +20 °C) y ^{13}C (67.93 MHz, CDCl_3 , +20 °C) de los compuestos **4** y **16**.

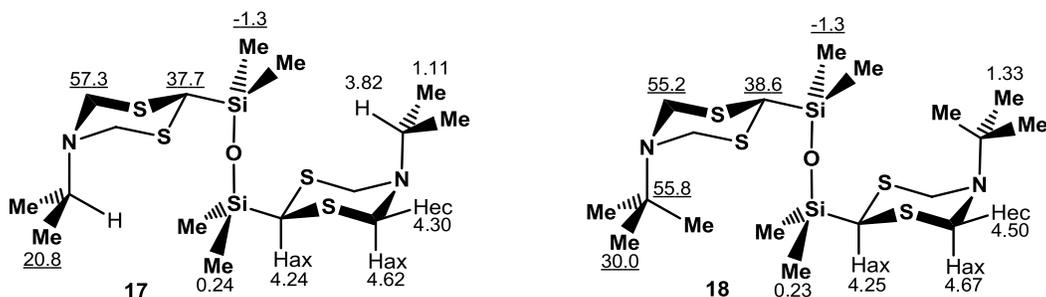


Figura 1.39. Datos de RMN de ^1H (270.16 MHz, CDCl_3 , +20 °C) y ^{13}C (67.93 MHz, CDCl_3 , +20 °C) de los compuestos **17** y **18**.

1.3.4.2.- Caracterización por espectrometría de masas TOF(+)

Los compuestos **17** y **18** se analizaron por espectrometría de masas de alta resolución. La observación del ion molecular con el patrón isotópico evidencia la formación de las nuevas especies. Para el compuesto **17** se observó un pico ($m/z = 457.1324$ uma) correspondiente a la especie protonada $[\mathbf{17} + \text{H}]^+$ (m/z calculado = 457.1321 uma, error = 0.471 ppm) mientras que para el compuesto **18** protonado $[\mathbf{18} + \text{H}]^+$ se encontró un pico en $m/z = 485.1631$ uma (m/z calculado = 485.1634 uma, error = -0.792 ppm).

1.3.4.3.- Estructura cristalina del bis[(5-isoPropil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-dimetilsililoxano (**17**).

El compuesto **17** cristalizó de una solución de cloruro de metileno en un sistema monoclinico y un grupo espacial $\text{P2}_1/\text{c}$, Figura 1.40. La molécula es

simétrica con un centro de inversión en el oxígeno, en consecuencia, solo se observa la mitad de la molécula en la unidad asimétrica.

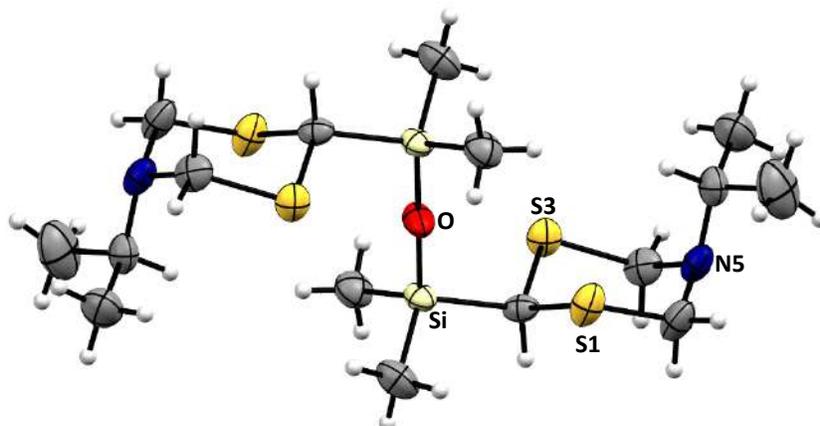


Figura 1.40. Estructura molecular del compuesto 17.

El ángulo de enlace Si-O-Si es de 180° . Esta geometría es poco frecuente, el primer reporte de un fragmento similar data de 1978.⁷⁹ Este arreglo del fragmento [Si-O-Si] requiere que el átomo de oxígeno tenga una hibridación sp , la cual es favorecida por las repulsiones estérica y coulombica de los grupos SiR_3 .⁸⁰ En el compuesto 17, la longitud de enlace Si-O de $1.601(1) \text{ \AA}$ se encuentra en el rango reportado para siloxanos lineales ($1.556\text{-}1.680 \text{ \AA}$, base de datos CSD). Se ha explicado que el acortamiento del enlace Si-O se debe a la retrodonación $p\pi\text{-}d\pi$ entre de los orbitales p puros del oxígeno y un orbital d vacío del silicio.^{80,81}

El empaquetamiento cristalino del compuesto 17 presenta una interacción intermolecular $S\cdots H6_{ec}$ [$2.893(2) \text{ \AA}$] con una distancia menor a la sumatoria de sus radios de van der Waals (3.0 \AA).

1.4.- CONCLUSIONES

La síntesis de quince nuevos compuestos tipo silano y estanano permitió hacer un análisis detallado en solución y en estado sólido de su comportamiento estructural. De los resultados sobresalen los siguientes aspectos:

La sustitución de un hidrógeno en la posición dos por un grupo sililo o estanilo ancla fuertemente al ciclo de ditiazinano, aumentando considerablemente su energía de inversión. Se estimó que la inversión del heterociclo requiere una energía

de activación mayor a $76.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Los factores estéricos y electrónicos frenan la inversión del heterociclo.

La conformación preferida de los compuestos es la que tiene los sustituyentes sililo y estanilo en posición ecuatorial. La RMN evidenció la conformación preferida en solución, que es la misma observada en el estado sólido por difracción de rayos-X.

El estaño y el silicio provocan un efecto de protección sobre el carbono C2. Este efecto es mayor en los derivados de estaño debido a su mayor densidad electrónica. Los efectos inductivos de los grupos fenilos desplazan las señales de los carbonos C2 a frecuencias mayores.

Los hidrógenos H2ax en los organosilanos **4-6** se protegen con respecto los hidrógenos H2ax en los precursores **1-3** debido a la sustitución de un hidrógeno por un grupo sililo en el heterociclo, el efecto observado se puede relacionar con la diferente electronegatividad de Pauling del hidrógeno (2.2) y del silicio (1.9).

Los compuestos **4-18** son estables en condiciones ambientales y resistentes a la hidrólisis. El aumento del volumen de los sustituyentes N-alquilo modifica los ángulos de enlace del nitrógeno y por lo tanto también su hibridación. A mayor volumen del N-sustituyente es menor la disponibilidad del par libre de electrones.

La regularidad del valor de los ángulos de enlace de los átomos de silicio y estaño alrededor de 109° , indicó que no existe repulsión estérica entre los voluminosos ditiazinilos ni tampoco repulsión electrónica entre los pares de electrones libres de los átomos de azufre y el metal.

CAPÍTULO 2

Compuestos tris- y tetrapodales del grupo 14 derivados de 5- alquil-[1,3,5]-ditiazinanos

2.1.- INTRODUCCIÓN

En este capítulo se discuten la síntesis y caracterización de compuestos organometálicos tripodales derivados de silicio, estaño y germanio y tetrapodales derivados de silicio y estaño.

Los 5-alquil-[1,3,5]-ditiazinanos utilizados como bloques de construcción se enlazan covalentemente al átomo central que funciona como broche. Se discute aquí como los átomos del grupo 14 pueden estar unidos hasta con cuatro ditiazinanos. Los heterociclos sustituyentes tienen en posición β átomos de azufre voluminosos y portadores de pares libres de electrones que comparten un espacio reducido. Es interesante analizar cómo estos heterociclos pueden acomodarse y reducir los efectos estéricos y electrónicos. Se puede deducir que el aumento del número de 5-alquil-[1,3,5]-ditiazinanos alrededor de un ácido de Lewis genera interacciones intra- e intermoleculares estabilizantes. Las estructuras en estado sólido, determinadas por la difracción de rayos-X, permitieron analizar estas interacciones débiles y su influencia en la conformación. Como se discutirá adelante, la facilidad de la síntesis y de la purificación de los nuevos compuestos depende de la naturaleza del átomo central. Los desplazamientos químicos de ^{29}Si y ^{119}Sn proveen información del número e interacción de átomos de azufre cercanos al átomo central.

2.2.- ANTECEDENTES

2.2.1.- Compuestos tripodales y tetrapodales

Los ligantes tripodales son un importante tipo de moléculas debido a su mayor capacidad coordinante. Estos compuestos poseen tres grupos unidos a un

átomo o grupo central y pueden coordinar a los metales en forma monodentada, bidentada o tridentada,^{82,83} Figura 2.1.

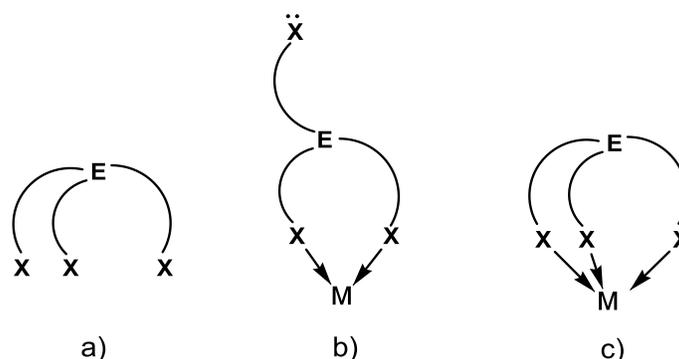


Figura 2.1. Esquema general: a) ligantes tripodales, b) modo de coordinación quelato bidentado, c) modo de coordinación quelato tridentado.

Las moléculas tripodales más estudiadas del bloque p son los aminoboranos. Los *tris*(imidazoli)boranos son interesantes bloques de construcción de sistemas macromoleculares, como por ejemplo de moléculas rotoras.⁸⁴ El alquil-*tris*(pirazoli)borato de simetría C_3 , es usado para construir centros metálicos octaédricos.⁸⁵ Cuando los compuestos tripodales tienen tres sustituyentes iguales, las moléculas pueden presentar en estado sólido una simetría C_3 .^{86,87} Existen otros ejemplos de compuestos tripodales usados como ligantes de iones metálicos.^{88–90}

Nuestro grupo ha publicado los primeros reportes de compuestos tripodales de boro y fósforo portadores de ditiazinanos,⁹ Figura 2.2.

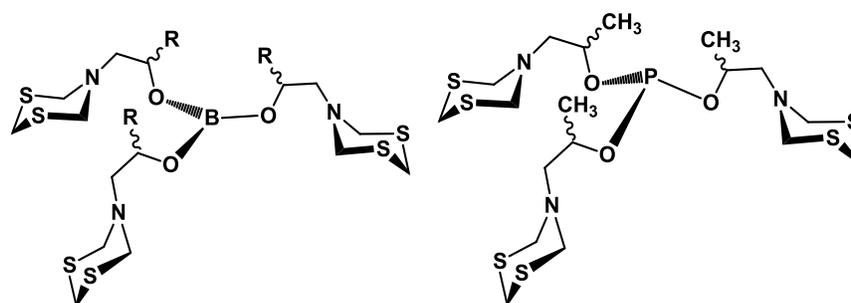


Figura 2.2. Moléculas tripodales portadoras de centros estereogénicos, con un boro central de geometría trigonal plana y con un fósforo de geometría pirámide trigonal.

Existen reportes de moléculas tetrapodales derivadas de átomos del grupo 14. Un ejemplo son los benzoatos de silicio utilizados para formar redes metal-

orgánicas, Figura 2.3.⁹¹ La geometría del átomo central y la flexibilidad de los brazos en las moléculas multipodales pueden provocar interacciones intermoleculares o que la molécula funcione como quelato.⁹²

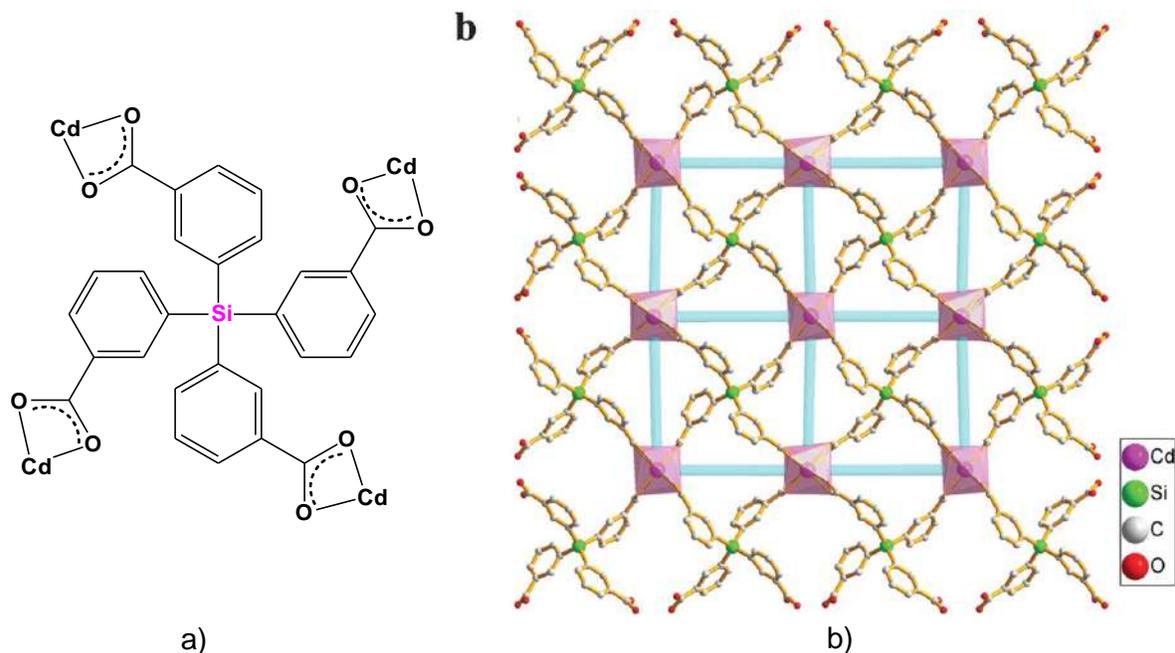


Figura 2.3. a) Monómero en la red metal-orgánica de benzoatos de silicio y cadmio, b) vista de dos dimensiones de la red.

2.2.2.- Análisis conformacional de moléculas con tres y cuatro ciclos

El interés en la preparación de moléculas *tris*- y tetraheterocíclicas se basa en comprender su estructura, conformación y comportamiento dinámico. Se sabe que, a temperatura ambiente, el ditiazinano se encuentra en equilibrio entre dos conformeros de silla y que al substituir uno de los protones del grupo [S-CH₂-S] se detiene el equilibrio anclando el ciclo.⁶¹ Cuando existen varios ditiazinanos unidos a un átomo central, el estudio del equilibrio conformacional se vuelve complejo. Como se comentó en el capítulo 1, solo existían reportes de moléculas similares que portaban dos [1,3]-ditiainos en un átomo broche. Los nuevos compuestos estudiados aquí son estructuralmente análogos al triciclohexilmetano, tetraciclohexilmetano y al tetraciclohexilsilano, Figura 2.4.

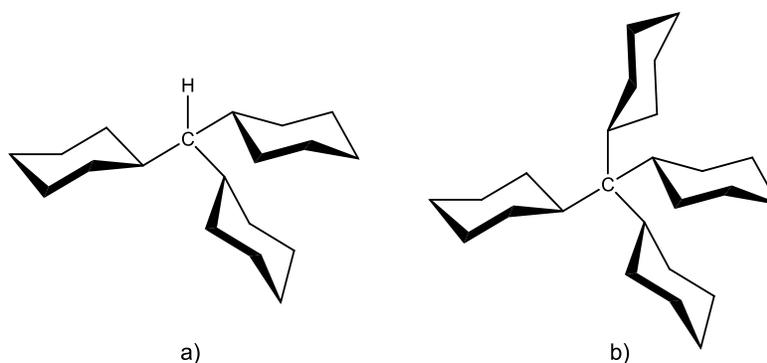


Figura 2.4. a) Triciclohexilmetano, b) tetraciclohexilmetano.

Es importante señalar que los derivados del ciclohexano son difíciles de sintetizar debido a la congestión estérica de los anillos alrededor del átomo de carbono o silicio. Los tetraciclohexilmetano y -silano se han preparado por hidrogenación catalítica del tetrafenilmetano o -silano.^{5,6,93} Este último se ha obtenido también por reacción del triciclohexilfluorosilano con ciclohexil-litio.⁷ La dificultad de la síntesis se ha atribuido a la extremada repulsión estérica de los ciclos.

En publicaciones previas se ha analizado el comportamiento conformacional teórico del triciclohexilmetano⁴ y del tetraciclohexilmetano⁵. En esos reportes se analizaron los diferentes confórmeros posibles. El triciclohexilmetano puede encontrarse en once diferentes conformaciones. Para analizar al tetraciclohexilmetano, se partió en los once confórmeros previamente establecidos del triciclohexilmetano en los que se reemplazó el hidrógeno del carbono central por otro anillo ciclohexilo. Cada confórmero tiene asociado un descriptor conformacional, once para el triciclohexilmetano y veintisiete para el tetraciclohexilmetano, Tabla 2.1.

Los descriptores (+ o -), gauche “g” o anti “a” se refieren a la orientación espacial de los hidrógenos axiales en los ciclohexilos con respecto a un átomo de referencia a tres enlaces. La referencia usada en el triciclohexilmetano es un hidrógeno mientras que en el tetraciclohexilmetano es un carbono de un ciclohexilo, Figura 2.5. Por comodidad el signo “+” se omite en +g y en +a, y los descriptores “g” y “-g” se definen como los ángulos de torsión de 60° a la derecha y a la izquierda

respectivamente. Estas orientaciones se caracterizan por los ángulos de torsión H-C-C-H_{ref} para el triciclohexilmetano y H-C-C_q-C_{ref} para el tetraciclohexilmetano. El análisis anterior muestra lo complejo que puede ser el estudio del comportamiento conformacional de los derivados *tris*- y *tetraditiazin*anilos.

Tabla 2.1. Descriptores de los conformeros ideales en el triciclohexilmetano y tetraciclohexilmetano.

<i>triciclohexilmetano</i>	<i>tetraciclohexilmetano</i>
(-g,-g,-a)/(g,g,a)	(a,-g,-g), (-g,-g,-a), (-g,a,-g)/(g,g,a), (a,g,g), (g,a,g)
(-g,-g,-g)/(g,g,g)	(-g,-g,-g)/(g,g,g)
(-g,a,-g)	(-g,a,g), (a,g,-g), (g,-g,a)
(-g,-g,g)/(g,g,-g)	(g,-g,-g), (-g,g,-g), (-g,-g,g)/(g,g,-g), (g,-g,g), (-g,g,g)
(g,a,-g)	(g,a,-g), (-g,g,a), (a,-g,g)
(-g,a,a)/(a,a,g)	(-g,a,a), (a,-g,a), (a,a,-g)/(a,a,g), (a,g,a), (g,a,a)
(a,a,a)	(a,a,a)

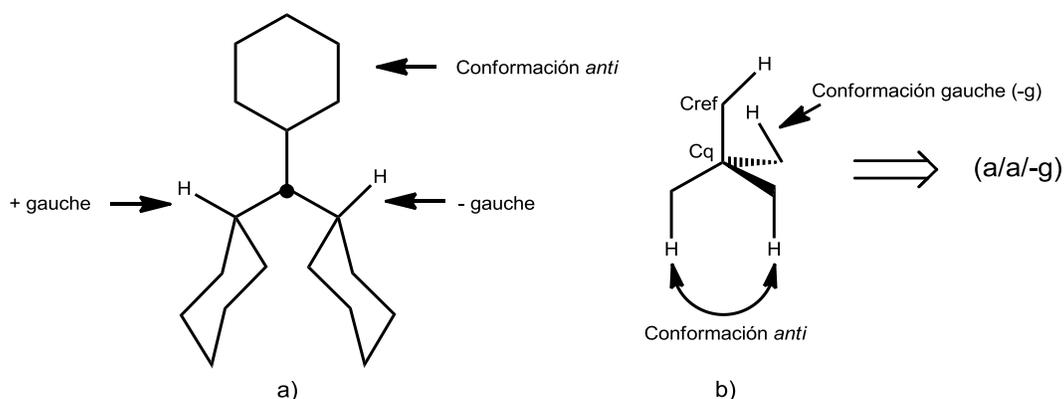


Figura 2.5. a) Representación de los descriptores “g” y “a” del triciclohexilmetano. El átomo de hidrógeno de referencia se presenta como un punto y sale del plano, b) representación de los descriptores en el tetraciclohexilmetano, para mayor claridad solo se muestran los metinos de los ciclohexilos.

En la literatura se conocen estructuras de ciclohexanos unidos a un carbono⁵ o a un silicio y también otras en las que el átomo central es un metal de transición.^{94,95} En este sentido se espera que átomos centrales más grandes que el carbono (Si o Sn) permitan la introducción de un mayor número de ciclos saturados.

Dada la importancia que tienen actualmente los compuestos multipodales como ligantes de elementos metálicos en química de coordinación, en este capítulo se aborda el diseño de compuestos tripodales y tetrapodales derivados de 5-alkil-[1,3,5]-ditiazinanos de elementos del grupo 14 (Si, Ge y Sn) con tres y cuatro ciclos. La diferencia de los nuevos compuestos con los derivados de ciclohexilos está en la presencia de átomos de azufre y nitrógeno en los anillos, de sus numerosos pares libres de electrones y de la mayor acidez de los protones metilénicos. Lo novedoso de los compuestos y el reto que significaba su síntesis, fue una motivación para analizar su estructura y estabilidad. Uno de los objetivos de la investigación es conocer los efectos estéricos y electrónicos de la presencia de los heteroelementos en los anillos.

2.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se discute la síntesis y caracterización de *tris*(5-alkil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-alkilsilanos (**19-21** y **25-27**) -alkilestananos (**22-24** y **31-33**), -fenilgermananos (**28-30**), *tetra*(5-alkil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-silano (**34**) y -estananos (**35** y **36**). Los compuestos se prepararon usando las reacciones de los organolitados derivados de 5-alkil-[1,3,5]-ditiazinanos (alkil = Me, *i*Pr o *t*Bu) con *trichloroalkilsilanos* o estananos [RECl₃; E = Si, Sn, R = Me o Ph] y *trichlorofenilgermanano*, PhGeCl₃.

Los compuestos *tetra*(5-alkil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-silano (**34**) y -estananos (**35** y **36**) se prepararon por sustitución de los *tetracloruros* de silicio y de estaño. Los compuestos se caracterizaron en solución por RMN de ¹H, ¹³C y ²⁹Si o ¹¹⁹Sn, por espectrometría de masas de alta resolución TOF, por análisis elemental y los ocho compuestos cristalinos (**19**, **20**, **22**, **23**, **25**, **28**, **35** y **36**) por difracción de rayos-X.

En este capítulo se discute también la estereoquímica de las moléculas en el estado sólido y se analizan las interacciones estabilizantes que permiten la compactación de los heterociclos alrededor de los átomos centrales.

2.3.1.- Síntesis de derivados tris- y tetrapodales

En el capítulo 1 se reportó la formación de los derivados de silicio y estaño con dos sustituyentes heterocíclicos. La preparación de los compuestos *tris*- y *tetrasustituidos* ocurre por reacciones de sustitución nucleofílica sucesivas sobre los clorosilanos y cloroestannanos. En estas reacciones, la relación estequiométrica determina el número de heterociclos que sustituyen a los átomos de cloro en los $RECl_3$. En la síntesis de los derivados *tris*(ditiazinan-2-il)-alquilsilanos (**19-21** y **25-27**), -alquilestannanos **22-24** y **31-33**) y fenilgermananos (**28-30**) se utilizaron tres equivalentes de los derivados organolitados y un equivalente del alquiltricloro $R'ECl_3$, para $R' = Me$ o Ph . Los derivados *tetraditiazinanilos* **35-38** se sintetizaron a partir de cuatro equivalentes de los (5-alkil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)litios ($R = Me$ o iPr) y de un equivalente de $SiCl_4$ o $SnCl_4$. En la Figura 2.6 se describen las condiciones generales de reacción.

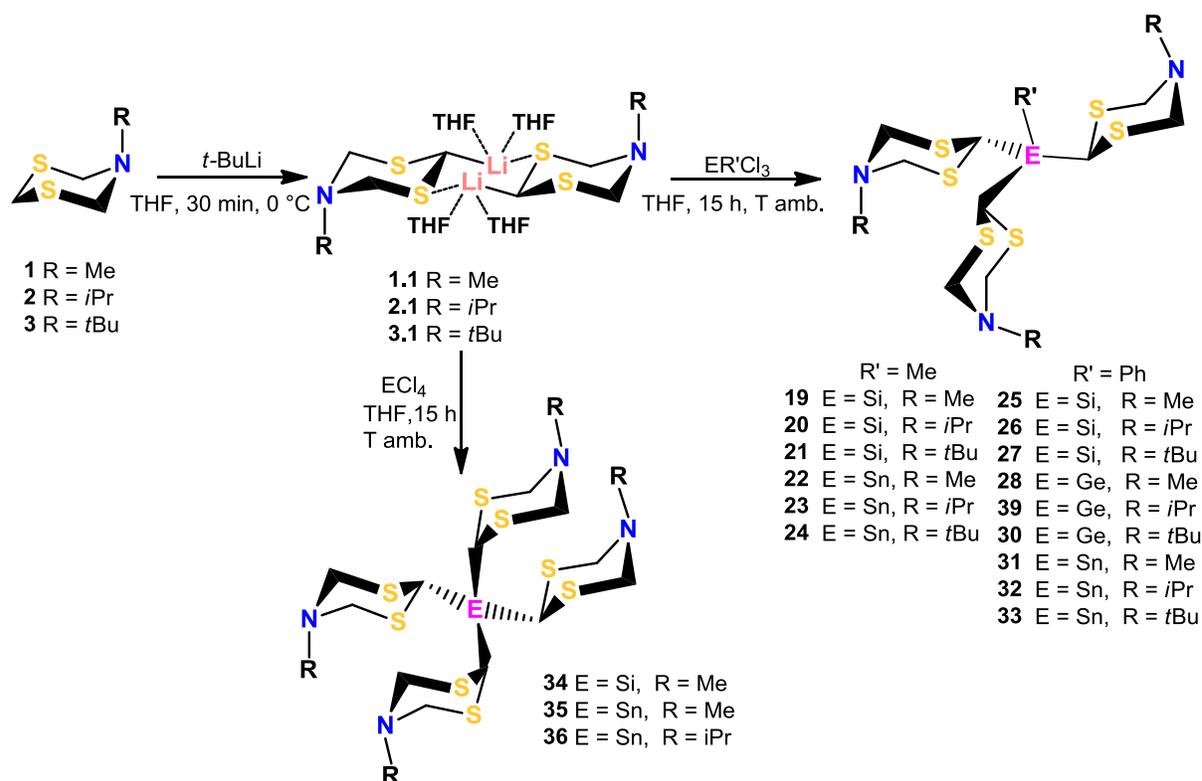


Figura 2.6. Síntesis de compuestos *tris*- y *tetrapodales*.

Es interesante la comparación entre la facilidad de síntesis del tetraditiazinansilano y la extrema dificultad para obtener el tetraciclohexilsilano.^{7,93} Tomando además en cuenta que los átomos de azufre en el ditiazinano son grandes.

La incorporación de los grupos ditiazinilos de manera sistemática sobre el átomo central es más difícil a medida que aumenta el número de sustituyentes, debido al efecto estérico en una reacción S_N2 que impide el ataque del anión del ditiazinano por la parte posterior al enlace del grupo saliente E-Cl (E = Si o Sn). El mejor aislamiento y por lo tanto mejor rendimiento de los compuestos silanos con respecto al de los estannanos se puede relacionar con la mayor estabilidad del enlace C-Si, con respecto al C-Sn. Los nuevos compuestos son estables en condiciones ambientales. Los rendimientos de los sistemas *mono-*, *bis-*, *tris-* y *tetra-*ditiazinilos en sistemas organometálicos de silicio y estaño se representan en la Figura 2.7.

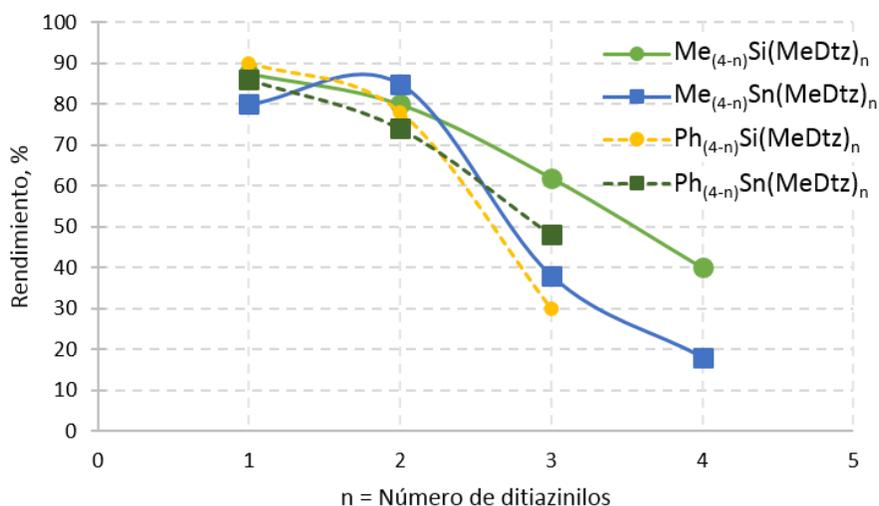


Figura 2.7. Rendimiento de las reacciones de síntesis de *tris-* y *tetra*heterociclos.

2.3.2.- Caracterización de los compuestos tris- y tetrapodales.

2.3.2.1.- Caracterización por RMN multinuclear

En solución, los compuestos *tris*- **19-33** y *tetra*heterociclos **34-36** presentan un comportamiento semejante al de los diheterociclos **4-15**. Los espectros de RMN de ^{119}Sn y ^{29}Si confirmaron la obtención de los nuevos compuestos, como se discutirá más adelante. Para simplificar la discusión de la estructura de los nuevos compuestos se describe como ejemplo la asignación de las señales de los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C del *tris*(5-*isopropil*-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-fenilestaño (**32**).

2.3.2.1.a.- RMN de ^1H y ^{13}C del *tris*(5-*isoPropil*-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-fenilestaño (**32**)

Una característica de los anillos C2-substituidos es la disminución de su velocidad de inversión. En los espectros de RMN de ^1H se pueden diferenciar los protones ecuatoriales de los axiales y sus acoplamientos AB.

En el espectro de RMN de ^1H del *tris*(5-*isopropil*-[1,3,5]-ditiazinanil-2-il)-fenilestanano (**32**), los hidrógenos *orto* de los fenilos resuenan a frecuencias altas ($\delta = 7.90$ ppm, *Ho*) mientras que los hidrógenos *meta* y *para* aparecen en $\delta = 7.41$ ppm (*Hm*). En la zona alifática, solo aparece un juego de señales para los tres ditiazinanilos que son química y magnéticamente equivalentes. El protón H2 da una señal (5.24 ppm) acoplada a dos enlaces con el estaño [$^2J(^1\text{H}, ^{117,119}\text{Sn}) = 46.5$ Hz] que confirma la formación del enlace Sn-C2. Los hidrógenos metilénicos de C4 y C6 presentan un sistema AB [$^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 13.0$ Hz] que indica que el ciclo está anclado a temperatura ambiente. Es decir, la inversión del heterociclo no se observa en la escala de tiempo de la RMN, por lo tanto los hidrógenos axiales y ecuatoriales se ven diferentes. Los protones H7 resuenan en $\delta = 3.99$ ppm [$^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 6.3$ Hz] y aparecen como una señal séptuple, mientras que los metilos dan una señal doble en $\delta = 1.14$ ppm [$^3J(^1\text{H}8, ^1\text{H}7) = 6.3$ Hz], Figura 2.8.

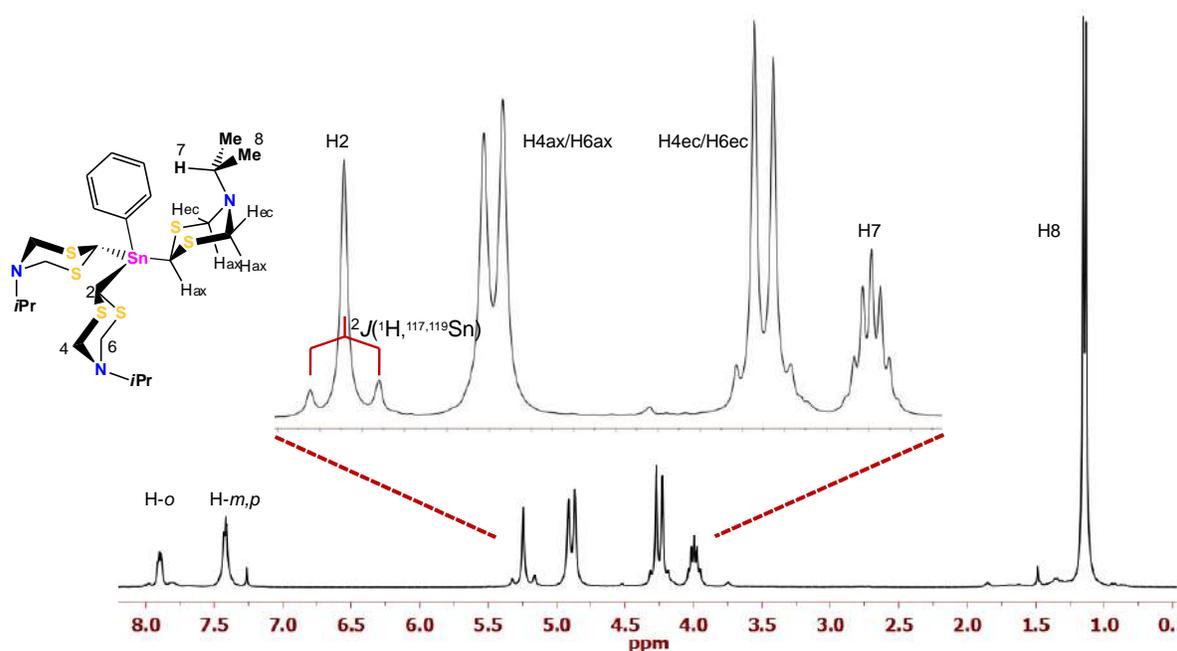
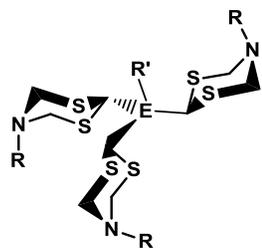


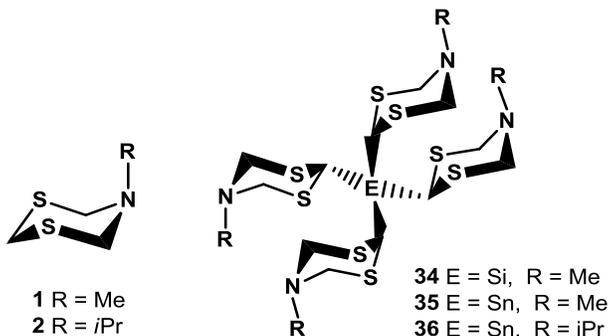
Figura 2.8. RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz, 20 °C) del compuesto **32**.

Uno de los cambios más significativos en los compuestos es la desprotección del H2, con respecto al de los precursores [$\delta = 4.07$ ppm (**1**), $\delta = 4.12$ ppm (**2**) y $\delta = 4.07$ ppm (**3**)], Tabla 2.2. El análisis de la serie PhE(RDtz)₃ (E = Si, Ge o Sn; R = Me, *i*Pr o *t*Bu) muestra que el protón H2 se desprotege a medida que aumenta el carácter metálico del átomo central Sn > Ge > Si. Los grupos 5-alkilo no provocan cambios importantes en los desplazamientos de la posición dos. La señal de H2 en los sistemas *tetra*heterocíclicos **34-36** también se desprotege con respecto a los precursores **1-3** como sucede en los trisheterociclos, Tabla 2.3. La causa de este comportamiento se atribuye además a la presencia de interacciones intramoleculares S⋯H-C, como las observadas en los compuestos cristalinos (sección 2.3.3.6).

Tabla 2.2. Desplazamientos químicos (δ , ppm) de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) del H2 en los *tris*-heterociclos **19-33**


	R' = Me	R' = Ph	
19	E = Si, R = Me	25	E = Si, R = Me
20	E = Si, R = <i>i</i> Pr	26	E = Si, R = <i>i</i> Pr
21	E = Si, R = <i>t</i> Bu	27	E = Si, R = <i>t</i> Bu
22	E = Sn, R = Me	28	E = Ge, R = Me
23	E = Sn, R = <i>i</i> Pr	29	E = Ge, R = <i>i</i> Pr
24	E = Sn, R = <i>t</i> Bu	30	E = Ge, R = <i>t</i> Bu
			R' = Ph
		31	E = Sn, R = Me
		32	E = Sn, R = <i>i</i> Pr
		33	E = Sn, R = <i>t</i> Bu

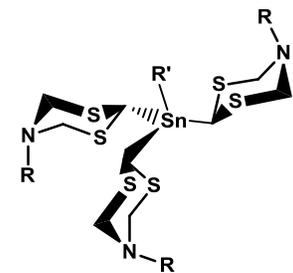
R	$\text{MeSi}(\text{RDtz})_3$	$\text{MeSn}(\text{RDtz})_3$	$\text{PhSi}(\text{RDtz})_3$	$\text{PhGe}(\text{RDtz})_3$	$\text{PhSn}(\text{RDtz})_3$
Me	4.62(s) (19)	4.99(s) (22)	4.86(s) (25)	5.10 (s) (28)	5.22(s) (31)
<i>i</i> Pr	4.65(s) (20)	5.04(s) (23)	4.92 (s) (26)	5.11 (s) (29)	5.24(s) (32)
<i>t</i> Bu	4.68(s) (21)	5.12(s) (24)	5.00(s) (27)	5.15 (2) (30)	5.13(s) (33)

 Tabla 2.3. Desplazamiento químico (δ ppm) de RMN de ^1H (300 Hz, CDCl_3) del H2 en los *tetra*heterocíclicos **34-36**.


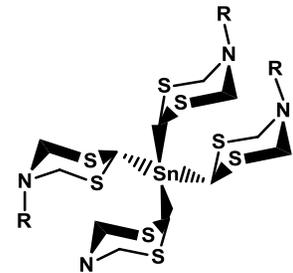
R	RDtz	$\text{Si}(\text{RDtz})_4$	$\text{Sn}(\text{RDtz})_4$
Me	4.07(s) (1)	4.75(s) (34)	5.21(s) (35)
<i>i</i> Pr	4.12(s) (2)	---	5.23(s) (36)

En los *tris*ditiagianilestananos se observan acoplamiento en W del estaño ecuatorial con los protones ecuatoriales en C4 y C6, Tabla 2.4. Este fenómeno ya se había observado en los compuestos *bis*ditiagiananos, capítulo 1. Es interesante que ninguno de los compuestos *tetrapodales* **35** y **36** más congestionados muestra estos acoplamiento. Lo anterior puede atribuirse a una mayor fluxionalidad de los anillos en solución.

Tabla 2.4. Constantes de acoplamiento (Hz) ${}^2J({}^1\text{H}_{2\text{ax}}, {}^{117,119}\text{Sn})^{\text{a}}$ y ${}^4J({}^1\text{H}_{4\text{ec}}/{}^1\text{H}_{6\text{ec}}, {}^{117,119}\text{Sn})^{\text{b}}$ de los compuestos **22-24**, **31-33**, **35** y **36**.



$\text{R}' = \text{Me}$
22 $\text{R} = \text{Me}$
23 $\text{R} = i\text{Pr}$
24 $\text{R} = t\text{Bu}$



$\text{R}' = \text{Ph}$
31 $\text{R} = \text{Me}$
32 $\text{R} = i\text{Pr}$
33 $\text{R} = t\text{Bu}$

<i>R</i>	<i>MeSn(RDtz)₃</i>		<i>PhSn(RDtz)₃</i>		<i>Sn(RDtz)₄</i>	
<i>Me</i>	48.3 ^a	(22)	49.4 ^a	(31)	49.2 ^a	(35)
	25.2 ^b		-		-	
<i>iPr</i>	46.5 ^a	(23)	49.0 ^a	(32)	48.0 ^a	(36)
	26.0 ^b		26.2 ^b		-	
<i>tBu</i>	55.3 ^a	(24)	48.9 ^a	(33)		
	24.4 ^b		25.0 ^b			

En el espectro de RMN de ${}^{13}\text{C}$, los carbonos del fenilo resuenan a frecuencias altas, las señales de los carbonos *orto* (138.2 ppm, C_o) y *meta* (128.8 ppm, C_m) muestran el acoplamiento con el estaño a dos [${}^2J({}^{13}\text{C}_o, {}^{119}\text{Sn}) = 37.0$ Hz] y tres enlaces [${}^3J({}^{13}\text{C}_m, {}^{119}\text{Sn}) = 56.3$ Hz] mientras que en los carbonos *ipso* (134.0 ppm, C_i) y *para* (130.3 ppm, C_p) no se observan acoplamientos, Figura 2.9.

En la zona alifática se observan cuatro señales para C4, C6, C7, C2 [${}^1J({}^{13}\text{C}, {}^{119}\text{Sn}) = 350.5$ Hz] y C8. En el espectro de ${}^{13}\text{C}$, como se esperaba, solo se observó un juego de señales para los tres ditiazinanos. La comparación de los desplazamientos químicos del compuesto **2** con los del **32** muestra que los cambios son del orden de 0.5 ppm. Los carbonos metilénicos C4 y C6 aparecen en $\delta = 58.9$ ppm mientras que los exocíclicos resuenan en $\delta = 45.5$ ppm y 21.0 ppm y C2 se protege ligeramente ($\Delta\delta = 2.7$ ppm). La formación del enlace C-Sn se confirmó por la presencia de acoplamientos con el ${}^{119}\text{Sn}$ [${}^1J({}^{13}\text{C}2, {}^{119}\text{Sn}) = 346.8$ Hz] y con el ${}^{117}\text{Sn}$ [${}^1J({}^{13}\text{C}2, {}^{117}\text{Sn}) = 331.8$ Hz], Tabla 2.5.

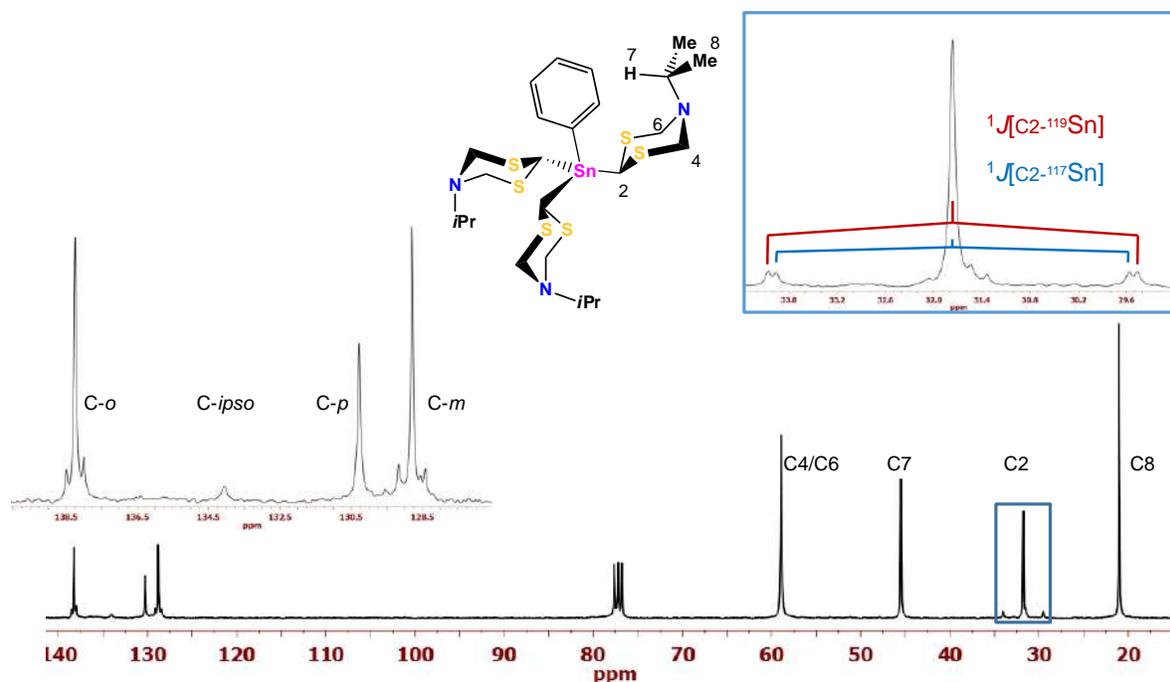


Figura 2.9. Espectro de RMN de ^{13}C (75.46 MHz, CDCl_3 , 20 °C) del compuesto **32**.

En la tabla 2.6 se resumen los desplazamientos de C2 en los derivados tripodales. Se puede observar la ligera protección de C2 con respecto a los ditiazinanos iniciales [$\delta = 34.3$ ppm (**1**), $\delta = 34.0$ ppm (**2**), $\delta = 35.2$ ppm (**3**)]. No se encontraron efectos importantes en los espectros de ^{13}C provocados por el cambio del átomo central (Si, Ge, Sn).

Se observó que los derivados tetrapodales no mostraron cambios en el desplazamiento del C2 cuando se compararon con los tripodales, es decir que los efectos inductivos, al aumentar el número de ciclos, no afectan significativamente el desplazamiento químico de C2, Tabla 2.7.

Tabla 2.5. Constantes de acoplamiento (Hz), $^1J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn})^a$, $^1J(^{13}\text{C}, ^{117}\text{Sn})^b$

$R' = \text{Me}$ $R' = \text{Ph}$
22 $R = \text{Me}$ **31** $R = \text{Me}$
23 $R = i\text{Pr}$ **32** $R = i\text{Pr}$
24 $R = t\text{Bu}$ **33** $R = t\text{Bu}$

35 $R = \text{Me}$
36 $R = i\text{PrDtz}$

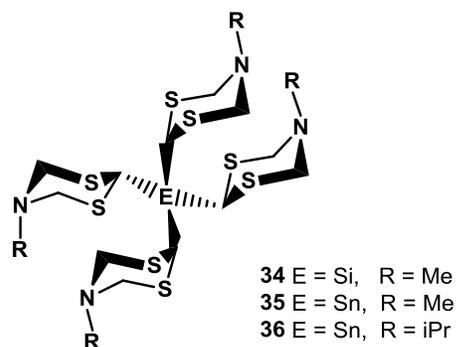
R	$\text{MeSn}(\text{RDtz})_3$	$\text{PhSn}(\text{RDtz})_3$	$\text{Sn}(\text{RDtz})_4$
Me	332.2 ^a 318.2 ^b (22)	348.0 ^a 316.6 ^b (31)	331.6 ^a (35)
$i\text{Pr}$	331.3 ^a 316.7 ^b (23)	350.5 ^a 312.8 ^b (32)	328.3 ^a (36)
$t\text{Bu}$	337.2 ^a 318.4 ^b (24)	349.8 ^a (33)	---

 Tabla 2.6. Desplazamientos químicos (δ , ppm) de RMN ^{13}C (75.46 MHz, CDCl_3) del C2 en los compuestos **19-33**.

$R' = \text{Me}$ $R' = \text{Ph}$
19 $E = \text{Si}, R = \text{Me}$ **25** $E = \text{Si}, R = \text{Me}$
20 $E = \text{Si}, R = i\text{Pr}$ **26** $E = \text{Si}, R = i\text{Pr}$
21 $E = \text{Si}, R = t\text{Bu}$ **27** $E = \text{Si}, R = t\text{Bu}$
22 $E = \text{Sn}, R = \text{Me}$ **28** $E = \text{Ge}, R = \text{Me}$
23 $E = \text{Sn}, R = i\text{Pr}$ **29** $E = \text{Ge}, R = i\text{Pr}$
24 $E = \text{Sn}, R = t\text{Bu}$ **30** $E = \text{Ge}, R = t\text{Bu}$
 31 $E = \text{Sn}, R = \text{Me}$
 32 $E = \text{Sn}, R = i\text{Pr}$
 33 $E = \text{Sn}, R = t\text{Bu}$

R	$\text{MeSi}(\text{RDtz})_3$	$\text{MeSn}(\text{RDtz})_3$	$\text{PhSi}(\text{RDtz})_3$	$\text{PhGe}(\text{RDtz})_3$	$\text{PhSn}(\text{RDtz})_3$
Me	32.7 (19)	29.6 (22)	32.6 (25)	33.5 (28)	31.7 (31)
$i\text{Pr}$	32.0 (20)	30.3 (23)	31.9 (26)	33.0 (29)	31.7 (32)
$t\text{Bu}$	32.9 (21)	30.1 (24)	33.1 (27)	32.8 (30)	31.8 (33)

Tabla 2.7. Desplazamientos químicos (δ , ppm) de RMN ^{13}C (75.46 MHz, CDCl_3) del C2 en los compuestos **34** y **36**.



R	$\text{Si}(\text{RDtz})_4$	$\text{Sn}(\text{RDtz})_4$
Me	31.1 (34)	32.8 (35)
<i>i</i> Pr	--	32.8 (36)

2.3.2.1.b.- Datos de RMN ^{29}Si de los compuestos tris- y tetraheterociclos

Los datos de la RMN de ^{29}Si de los organosilanos **19-21**, **25-27** y **34** se resumen en la Tabla 2.8. Los desplazamientos químicos indican que se trata de especies *tetra*alquiladas.⁶⁹ La diferencia del desplazamiento químico entre los derivados MeSiR_3 y PhSiR_3 es la esperada ($\Delta\delta \sim 12.9$ ppm). Los ditiazinilos interactúan con el núcleo de silicio provocando que resuene a frecuencias bajas, su efecto es equiparable al de los fenilos como se dedujo al comparar el desplazamiento químico del SiPh_4 ($\delta = -14$ ppm) con el de los compuestos $\text{Si}(\text{MeDtz})_4$ (**34**, $\delta = -16.9$ ppm) y con $\text{SiPh}(\text{MeDtz})_3$ (**25**, $\delta = -16.8$ ppm). Además, se observa que los efectos inductivos del grupo N-alkilo no influyen en el desplazamiento químico del silicio debido a que se encuentran muy lejanos.

Los efectos protectores equivalentes de los grupos ditiazinilos y fenilos en los compuestos *tris*- y *tetra*ditiazinilsilanos se pueden extrapolar al analizar los derivados *mono* y *bis*-ditiazinilsilanos en la serie $[\text{Ph}_{4-n}\text{Si}(\text{MeDtz})_n]$; $n = 1, 2, 3$ o 4 . El análisis muestra que los desplazamientos químicos son similares (-14.1 , -16.3 , -16.8 y -16.9 ppm, respectivamente). Por otra parte, el análisis de la serie $\text{Me}_{4-n}\text{Si}(\text{MeDtz})_n$, $n = 1, 2, 3$ o 4 , mostró que al aumentar el número de ditiazinilos aumenta la protección del silicio. Su señal se desplaza a frecuencias bajas. Lo anterior permite relacionar directamente el valor del desplazamiento químico del ^{29}Si con el número de átomos de azufre en posición β alrededor del silicio. A mayor

número de átomos de azufre mayor es la protección, esta tendencia sugiere la presencia de interacciones S...Si intramoleculares (capítulo 5).

Tabla 2.8. Desplazamientos químicos (δ , ppm) de RMN ^{29}Si (59.62 MHz, CDCl_3 , 20 °C) de los compuestos **19-21**, **25-27**, **34** y $\text{R}_{4-n}\text{SiCl}_n$.

$\text{R}' = \text{Me}$ $\text{R}' = \text{Ph}$
19 $\text{R} = \text{Me}$ **25** $\text{R} = \text{Me}$
20 $\text{R} = i\text{Pr}$ **26** $\text{R} = i\text{Pr}$
21 $\text{R} = t\text{Bu}$ **27** $\text{R} = t\text{Bu}$

R	$\text{MeSi}(\text{RDtz})_3$	$\text{PhSi}(\text{RDtz})_3$	$\text{Si}(\text{RDtz})_4$
<i>Me</i>	-3.9 (19)	-16.8 (25)	-16.9 (34)
<i>iPr</i>	-3.8 (20)	-16.4 (26)	---
<i>tBu</i>	-3.8 (21)	-16.5 (27)	---
$\text{R}_{4-n}\text{SiCl}_n$	+12.7 ^a	-0.3 ^b	-18.4 ^c

a) $\text{R} = \text{Me}$, $n=3$; b) $\text{R} = \text{Ph}$, $n=3$; c) $n=4$

2.3.2.1.c.- RMN de ^{119}Sn de los compuestos tris- y tetrapodales

La obtención de compuestos de estaño **22-24**, **31-33**, **35** y **36** permitió la asignación inequívoca de las señales de RMN de ^{119}Sn al observar señales únicas en los espectros. Los átomos de cloro se substituyen por los ditiazinanos. Los desplazamientos químicos de ^{119}Sn de los compuestos **22-24**, **31-33**, **35** y **36** aparecen a frecuencias menores que las de los cloroestanoanos $\text{R}_{4-n}\text{SnCl}_n$ ($\text{R} = \text{Me}$ o Ph , $n = 3$ o 4). Los valores de los desplazamientos químicos son característicos de átomos de estaño *tetracoordinados*, Tabla 2.9.⁷⁰

Tabla 2.9. Desplazamientos químicos (δ , ppm) de RMN ^{119}Sn (111.92 MHz, CDCl_3 , 20 °C) de los compuestos **22-24**, **31-33**, **35** y **36**.

$\text{R}' = \text{Me}$ $\text{R}' = \text{Ph}$
22 $\text{R} = \text{Me}$ **31** $\text{R} = \text{Me}$
23 $\text{R} = i\text{Pr}$ **32** $\text{R} = i\text{Pr}$
24 $\text{R} = t\text{Bu}$ **33** $\text{R} = t\text{Bu}$

35 $\text{R} = \text{Me}$
36 $\text{R} = i\text{Pr}$

R	$\text{MeSn}(\text{RDtz})_3$	$\text{PhSn}(\text{RDtz})_3$	$\text{Sn}(\text{RDtz})_4$
Me	-101.8 (22)	-190.2 (31)	-220.3 (35)
iPr	-100.0 (23)	-191.2 (32)	-212.5 (36)
tBu	-102.8 (24)	-195.1 (33)	
$\text{R}_{4-n}\text{SnCl}_n$	+20.0 ^a	-61.5 ^b	-150.0 ^c

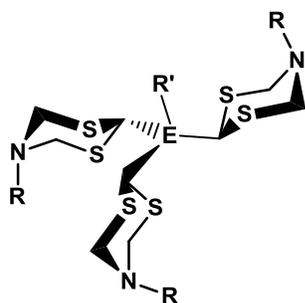
a) $\text{R} = \text{Me}$, $n = 3$; b) $\text{R} = \text{Ph}$, $n = 3$; c) $n = 4$

Los desplazamientos a frecuencias menores en los derivados $\text{PhSn}(\text{RDtz})_3$ con respecto a los de $\text{MeSn}(\text{RDtz})_3$ ($\text{R} = \text{Me}$, $i\text{Pr}$ o $t\text{Bu}$) corresponden con la tendencia observada entre el tetrafenilestanano y el tetrametilestanano ($\delta \text{SnPh}_4 = -128.0 \text{ ppm}$ vs $\delta \text{SnMe}_4 = 0.0 \text{ ppm}$). Como en los otros casos, no se observó ninguna influencia del grupo 5-alquilo sobre el átomo central.

2.3.2.2.- Equilibrio conformacional de los compuestos tripodales y tetrapodales

Los compuestos **19-33** muestran moléculas ancladas. Lo anterior indica que la sustitución de un protón en C2 por un heteroátomo del grupo 14 (Si, Ge o Sn) provoca un aumento en la energía de activación de la inversión del anillo. Las moléculas ancladas permiten la diferenciación de los protones axiales y ecuatoriales de los metilenos 4 y 6, Tabla 2.10. Se realizaron experimentos de temperatura variable con los compuestos *tris*(5-metil-[1,3,5]-ditiазinan-2-il)-metilsilano (**19**) y *tris*(5-metil-[1,3,5]-ditiазinan-2-il)-metilestanano (**22**). Se encontró en ambos un comportamiento muy parecido, por lo que aquí solo se discutirán los resultados del compuesto **22**.

Tabla 2.10. Desplazamientos químicos (δ , ppm) de RMN ^1H (300 Hz, CDCl_3) de H4ax/H6ax y H4ec/H6ec, en los compuestos **19-33**



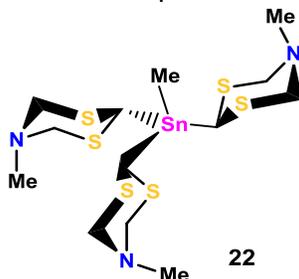
R' = Me		R' = Ph	
19	E = Si, R = Me	25	E = Si, R = Me
20	E = Si, R = <i>i</i> Pr	26	E = Si, R = <i>i</i> Pr
21	E = Si, R = <i>t</i> Bu	27	E = Si, R = <i>t</i> Bu
22	E = Sn, R = Me	31	E = Sn, R = Me
23	E = Sn, R = <i>i</i> Pr	32	E = Sn, R = <i>i</i> Pr
24	E = Sn, R = <i>t</i> Bu	33	E = Sn, R = <i>t</i> Bu

R		$\text{MeSi}(\text{RDtz})_3$	$\text{MeSn}(\text{RDtz})_3$	$\text{PhSi}(\text{RDtz})_3$	$\text{PhSn}(\text{RDtz})_3$
<i>Me</i>	Hax	4.95(d) ^a	4.98(d) ^d	4.95(d) ^a	4.99(d) ^a
	Hec	3.98(d) ^a (19)	3.89(d) ^d (22)	3.98(d) ^a (25)	3.95(d) ^a (31)
<i>i</i> Pr	Hax	4.82(d) ^b	4.88(d) ^c	4.78 (d) ^c	4.88(d) ^a
	Hec	4.33(d) ^b (20)	4.21(d) ^c (23)	4.28 (d) ^c (26)	4.24(d) ^a (32)
<i>t</i> Bu	Hax	4.75(d) ^c	4.83(d) ^c	4.78 (d) ^c	4.87(d) ^b
	Hec	4.51(d) ^c (21)	4.38(d) ^c (24)	4.50(d) ^c (27)	4.41(d) ^b (33)

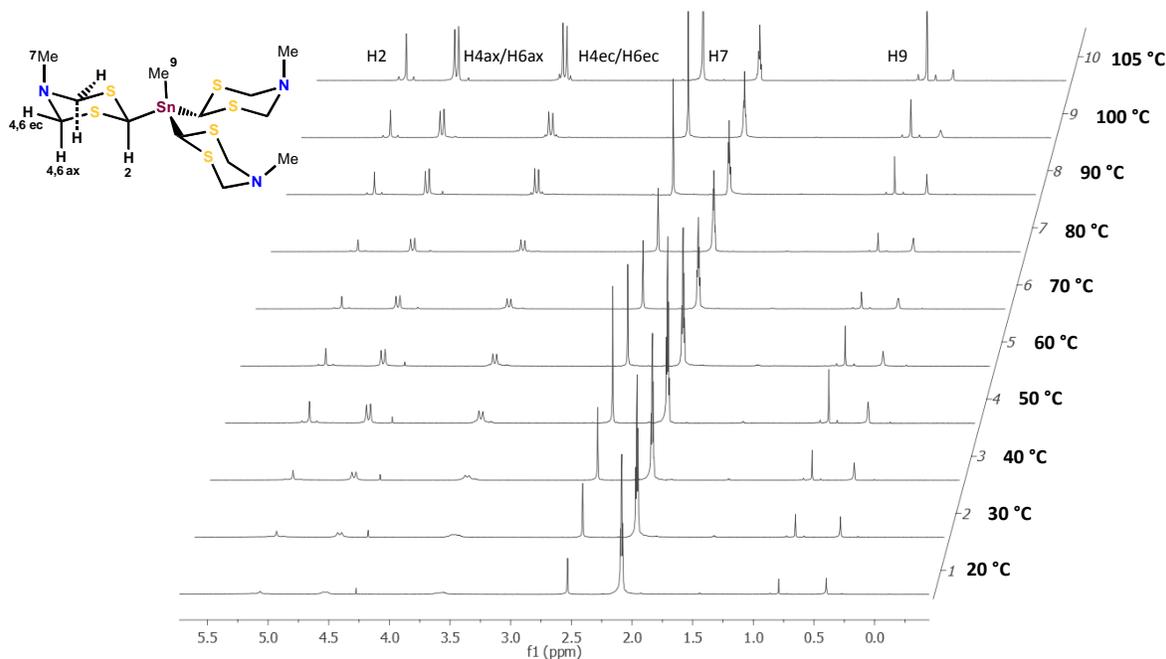
$^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 13.0 \text{ Hz (a)}, 13.3 \text{ Hz (b)}, 13.5 \text{ Hz (c)}, 12.6 \text{ Hz (d)}$.

Con el fin de determinar la energía de inversión de los ditiazinanos se decidió calentar la solución del compuesto **22** para llevarlo de una conformación anclada al equilibrio conformacional de los anillos y de los átomos de nitrógeno. Durante el experimento se adquirieron espectros cada 10 °C en tolueno deuterado, de +25 °C a +105 °C, Tabla 2.11. A temperatura ambiente, el compuesto **22** no fue muy soluble, pero se disolvió al aumentar la temperatura. A lo largo del experimento no se observaron cambios significativos en los espectros ni se observó el equilibrio, Figura 2.10.

Los datos anteriores muestran que la energía de activación es superior a los 77 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, energía calculada con la ecuación de Eyring suponiendo que a 105 °C ocurriera la coalescencia de las señales. El compuesto mostró una alta estabilidad térmica en solución.

Tabla 2.11. Datos de los espectros de RMN (400 Hz, Tol- d_8) registrados a +20 °C y +105 °C del compuesto **22**.


	<i>Inicial</i>	<i>Final</i>
Temperatura (°C)	+20	+105
Disolvente	Tol-D ₈	Tol-D ₈
δ (ppm) H2	5.09(s)	5.02(s)
$^2J(^1H_2, ^{119}Sn)$ (Hz)	48.9	48.7
δ H4ax/H6ax(ppm)	4.55	4.60
δ H4ec/H6ec(ppm)	3.58	3.71


 Figura 2.10. Experimentos de temperatura variable de RMN de 1H (400 MHz, Tol- d_8 , +20 a +105°C).

2.3.3.- Difracción de rayos-X de los compuestos tris- y tetraditiazinilos

Por difracción de rayos-X se obtuvieron nueve estructuras de los cristales de siete compuestos *tris*ditiazinilos [MeE(MeDtz)₃ **19** (E = Si) y **22** (E = Sn); PhE(MeDtz)₃ **25** (E = Si) y **28** (E = Ge); MeSi(*i*PrDtz)₃ **20** y dos polimorfos de MeSn(*i*PrDtz)₃ **23** y los *tetraditiazinilos* Sn(MeDtz)₄ **35** y Sn(*i*PrDtz)₄ **36**. Todos los cristales se obtuvieron de soluciones en CH₂Cl₂, con excepción del compuesto **23b** que cristalizó de THF, Fig. 2.11. Los detalles de la colección de datos y refinamiento se encuentran en el anexo de rayos-X. Cabe mencionar que los átomos de hidrógeno en estas moléculas se encontraron en el mapa diferencial de la densidad electrónica.

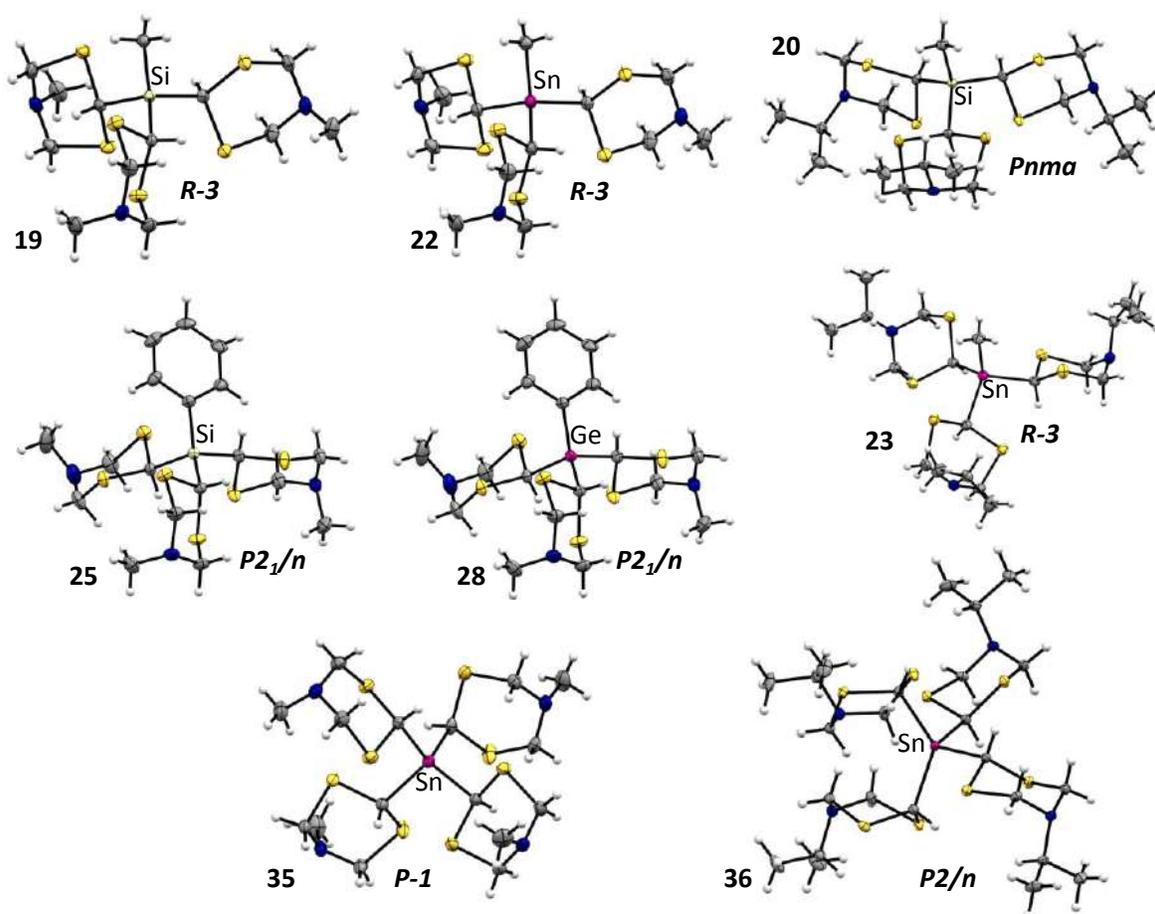


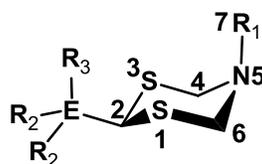
Figura 2.11. Estructuras moleculares obtenidas por difracción de rayos-X y sus grupos espaciales de los compuestos **19**, **20**, **22**, **23a**, **25**, **28**, **35** y **36**.

2.3.3.1.- Análisis estructural

En todas las estructuras moleculares los ditiazinanos adoptan una conformación de silla con el sustituyente N-alquilo en posición axial mientras que el grupo sililo o estanilo en C2 en los compuestos **19**, **20**, **22**, **23a**, **25** y **28** se encuentra en posición ecuatorial. En los compuestos multipodales **23b**, **35** y **36** el grupo estanilo en C2 puede ocupar la posición axial (sección 2.3.3.5).

El átomo de nitrógeno tiene una geometría trigonal piramidal, cuando R es metilo tiene 55 % de carácter sp^3 mientras que cuando R es *isopropilo* de 58%, la determinación del carácter sp^3 se hizo con la ecuación de OKi (Anexo B).^{71,72} En la tabla 2.12 se resumen los ángulos de enlace endocíclicos de los compuestos tripodales **19**, **20**, **22**, **23a**, **25** y **28** y tetrapodales **35** y **36**, los valores no muestran variaciones significativas respecto a las estructuras moleculares de los compuestos dipodales (sección 1.3.3).

Tabla 2.12. Ángulos de enlace (°) de los átomos de N y S en los compuestos tripodales (**19**, **20**, **22**, **23**, **25** y **28**) y tetrapodales (**35** y **36**).

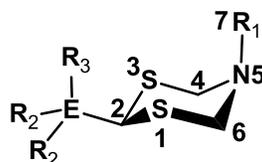


		C7-N5-C4	C7-N5-C6	C4-N5-C6	C2-S1-C6	C2-S3-S4
19	MeSi(MeDtz) ₃	115.2(4)	114.8(4)	112.6(3)	97.8(2)	98.4(2)
20	MeSi(<i>i</i> PrDtz) ₃	115.1(2)	114.7(4)	110.7(3)	98.3(2)	98.1(2)
22	MeSn(MeDtz) ₃	115.2(3)	115.2(3)	113.1(2)	97.4(1)	97.9(1)
23	MeSn(<i>i</i> PrDtz) ₃	114.5(2)	116.3(2)	110.8(2)	97.8(1)	97.7(1)
25	PhSi(MeDtz) ₃	113.7(3)	114.1(4)	112.6(2)	96.7(2)	95.2(2)
28	PhGe(MeDtz) ₃	113.4(4)	114.7(4)	113.3(3)	96.9(2)	95.7(2)
35	Sn(MeDtz) ₄	113.8(3)	115.1(3)	113.3(3)	97.9(2)	97.2(2)
36	Sn(<i>i</i> PrDtz) ₄	114.4(3)	115.1(2)	110.7(2)	98.7(1)	98.8(2)

En todos los sistemas tripodales, los enlaces que unen a los ciclos (E-C2) son ligeramente mayores a los del metal-alquilo (E-C'R', R' = Me o Ph), Tabla 2.13.

Como se espera, la longitud de los enlaces E-C2 depende del tamaño del átomo central [Si 1.17 < Ge 1.22 < Sn 1.40 Å], esto se observa claramente al comparar los valores de los enlaces en los compuestos **25** [1.902(3) Å], **28** [1.981(3) Å] y **22** [2.172(2) Å]. La presencia del nitrógeno y su par libre de electrones en posición ecuatorial alarga el enlace S-C en las posiciones 4 y 6 [1.846(1) Å], mientras que los enlaces S-C2 [1.806(1) Å] son más cortos debido a efectos estereoelectrónicos del heterociclo.⁹⁶ Cuando no está presente un nitrógeno en la posición 5 como en los [1-3]-ditianos los enlaces de S-C en las posiciones 2, 4 y 6 son prácticamente iguales [1.817(2) y 1.808(2) Å].⁹⁷

Tabla 2.13. Ángulos de enlace (°) de “E” y longitudes de enlace (Å) en los compuestos tripodales R'E(RDt_z)₃ (**19**, **20**, **22**, **23**, **25** y **28**) y tetrapodales E(RDt_z)₄ (**35** y **36**) donde E = Si, Ge o Sn, R = Me o *i*Pr y R' = Me o Ph.



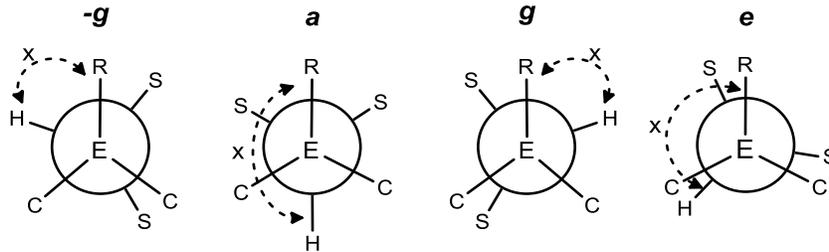
		<i>E</i> -C'	<i>E</i> -C2	S3-C2	S3-C4	C2-E-C2
19	MeSi(MeDt _z) ₃	1.855(6)	1.902(4)	1.802(3)	1.854(2)	108.6(2), 110.3(2)
20	MeSi(<i>i</i> PrDt _z) ₃	1.854(2)	1.895(4)	1.809(1)	1.833(1)	111.0(2), 109.7(2)
22	MeSn(MeDt _z) ₃	2.127(4)	2.172(2)	1.796(2)	1.848(3)	108.2(1), 110.7(1)
23	MeSn(<i>i</i> PrDt _z) ₃	2.127(4)	2.169(4)	1.809(4)	1.840(4)	112.1(1), 106.7(1)
25	PhSi(MeDt _z) ₃	1.867(3)	1.902(3)	1.813(3)	1.851(3)	110.7(1), 109.0(1)
28	PhGe(MeDt _z) ₃	1.938(3)	1.981(3)	1.807(3)	1.855(3)	110.8(1), 108.6(1)
35	Sn(MeDt _z) ₄	2.184(2)	2.169(2)	1.809(3)	1.838(2)	105.9(1), 114.0(1)
36	Sn(<i>i</i> PrDt _z) ₄	2.206(2)	2.189(2)	1.810(2)	1.850(1)	102.2(2), 129.6(3)

En los sistemas tripodales **19**, **20**, **22**, **23**, **25**, **28** y tetrapodal **35** no se observaron repulsiones estéricas ni electrónicas provocadas por la cercanía de los ditiazinanos. Los ángulos de enlace alrededor del átomo central (E) varían entre 108.6° y 111.0° e indican una geometría tetraédrica en los átomos de Si, Ge y Sn.

El compuesto tetrapodal **36** presentó la misma tendencia que los compuestos tripodales, excepto en los ángulos de enlace C-Sn-C del estaño (129.0° y 102.2°) que muestran una geometría tetraédrica distorsionada, provocada por la repulsión de los dos ditiazinanilos que tienen el estaño en posición axial (sección 2.3.3.5).

Para clasificar los diferentes conformeros de los *tris-* y *tetraditiazinanos* silanos y estananos (Sección 2.2.2), es necesario tomar como referencia un grupo metilo o fenilo (R_{ref}) en los *trisditiazinanilos* (**19**, **20**, **22**, **23**, **25** y **28**); y el sustituyente axial en C2 en los *tetraditiazinanilos* (**35** y **36**). Los conformeros más estables en el estado sólido se analizaron midiendo los ángulos de torsión R_{ref} -E-C2-H (E = Si, Ge o Sn) y los resultados se resumen en la Tabla 2.14.

Tabla 2.14. Ángulos de torsión R_{ref} -E-C2-H (E = Si, Ge o Sn, R_{ref} = Me, Ph o $C2_{ax}$), en los compuestos *tripodales* $R'E(RDtz)_3$ (**19**, **20**, **22**, **23**, **25** y **28**) y *tetrapodales* $E(RDtz)_4$ (**35** y **36**) donde E = Si, Ge o Sn, R = Me o *i*Pr y R' = Me o Ph.



	Ángulos de torsión (x)			Conformero
$MeSi(MeDtz)_3$	-80.5(1)	-80.5(1)	-80.5(1)	-g,-g,-g
$MeSi(iPrDtz)_3$	180.0(1)	+77.7(2)	-77.7(2)	a,g,-g
$MeSn(MeDtz)_3$	-80.6(1)	-80.6(1)	-80.6(1)	-g,-g,-g
$MeSn(iPrDtz)_3$	-147.0(1)	-147.0(1)	-147.0(1)	e,e,e
$PhSi(MeDtz)_3$	+169.3(2)	-69.4(1)	-34.3(1)	a,-g,-g
$PhGe(MeDtz)_3$	+165.4(1)	-71.3(1)	-35.6(1)	a,-g,-g
$Sn(MeDtz)_4$	+164.6(2)	-75.5(2)	-34.0(1)	a,-g,-g
$Sn(iPrDtz)_4$	-172.0(1)	-131.6(1)	-33.0(2)	a,e,-g

La disposición de H2 con respecto al grupo de referencia " R_{ref} " define el arreglo espacial del ditiazinanilo. En los ciclos se encontraron solo cuatro

orientaciones diferentes: -gauche (-g), +gauche (g), anti (a) y eclipsado (e). La orientación en los tres ciclos genera el conformero más estable. En todos los organosilanos se observaron conformaciones alternadas (g), similares a las de los tres ciclohexilos. Por otro lado, los derivados de estaño (**23** y **36**) mostraron ciclos de conformación eclipsada (e), una explicación de esta conformación poco común, se debe a la mayor longitud del enlace C-Sn (~2.17 Å), que disminuya la repulsión de los sustituyentes.

2.3.3.2.- Polimorfismo e isomorfismo en las moléculas tripodales.

El organoestano **23** dio lugar a dos polimorfos que se estudiaron por difracción de rayos-X. Uno de ellos cristalizó de una solución de cloruro de metileno (polimorfo **23a**) y el otro de THF (polimorfo **23b**), no se encontró disolvente en ninguna estructura. Ambos polimorfos cristalizaron en un sistema trigonal con un grupo espacial $R\bar{3}$. La diferencia en las celdas unitarias se resume en la Tabla 2.15. El polimorfo **23a** se refina para un tercio de molécula en la unidad asimétrica, lo que indica que solo un tercio de ella es cristalográficamente independiente. Por otra parte, en el polimorfo **23b** están presentes tres conformeros [rotámeros A (RA), B (RB) y C (RC)], solo una tercera parte de cada rotámero es cristalográficamente independiente. El número de moléculas en la unidad asimétrica de **23b** triplica el volumen de la celda comparado con la del polimorfo **23a**, las moléculas en ambos polimorfos son disimétricas, como se discute en la sección 2.3.3.3.

Tabla 2.15. Parámetros de celda unitaria de los polimorfos del compuesto **23**.

	23a	23b
$a = b$	18.5116(3)	16.0878(2)
c	13.6859(4)	54.3878(7)
V (Å ³)	4061.51	12190.6
Z	6	18

Sistema trigonal; $\alpha = \beta = 90, \gamma = 120$

El análisis de las celdas unitarias de los compuestos **25** y **28** indicó que son especies isomorfas que cristalizaron en un sistema monoclinico y un grupo espacial

$P2_1/n$, Tabla 2.16. Los conforméros termodinámicamente más estables encontrados en los sistemas tripodales **25** y **28** presentan ángulos diedros equivalentes C-E (E = Si vs Ge), Ci-E-C2-S1A (55.4 vs 54.4°), Ci-E-C2-S1B (-152.4 vs -152.0°) y Ci-E-C2-S1C (170.8 vs 170.1°), Figura 2.12.

Tabla 2.16. Celdas unitarias de los isomorfos $\text{PhSi}(\text{MeDtz})_3$ y $\text{PhGe}(\text{MeDtz})_3$.

	25	28
<i>a</i>	10.1984(3)	10.2386(2)
<i>b</i>	22.8109(7)	22.9054(4)
<i>c</i>	10.6784(3)	10.7356(2)
<i>V</i> (Å ³)	2414.75	2446.49
β	103.68	103.66

Sistema monoclinico; $\alpha = \gamma = 90$

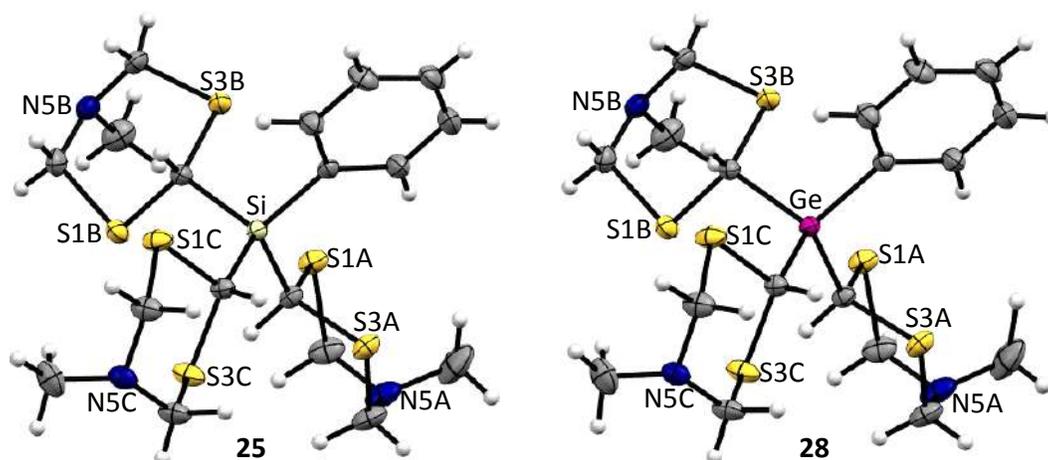


Figura 2.12. Representación de la estructura molecular obtenida por difracción de rayos-X de los compuestos **25** y **28**.

2.3.3.3.- Simetría en las moléculas multipodales

La presencia de tres o cuatro ditiazinanos unidos al átomo central E (E = Si, Ge o Sn) lleva a pensar que existe una gran variedad de conforméros posibles, generadas por el giro del enlace E-C2 y considerando únicamente las conformaciones alternadas, como se reporta para los derivados de ciclohexilo (sección 2.2.2). En los cristales analizados por difracción de rayos-X se encontraron los conforméros termodinámicamente más estables.

Las operaciones de simetría en un cristal describen el orden del acomodo de las moléculas, sus conformaciones y las interacciones intra- e intermoleculares. En las nueve estructuras **19**, **20-23**, **25**, **28**, **35** y **36** estudiadas por difracción de rayos-X se observan elementos de simetría, entre ellos ejes de rotación (C_3 y C_2) y planos de reflexión (σ), mismas que se describen a continuación: seis son simétricas (**19**, **20**, **22**, **23a**, **23b** y **36**) y tres asimétricas (**25**, **28** y **35**).

Los compuestos *tripodales* **19**, **22** y **23** presentan un eje de rotación C_3 que pasa a través del enlace E-CH₃ (E = Si o Sn) de tal manera que en la resolución de las estructuras solo aparece una tercera parte de la molécula en la unidad asimétrica y los tres ciclos son equivalentes por simetría del grupo espacial (ditiazinanilos A, A' y A''), Figura 2.13. Las moléculas en esta conformación son disimétricas y pertenecen al grupo puntual C_3 .

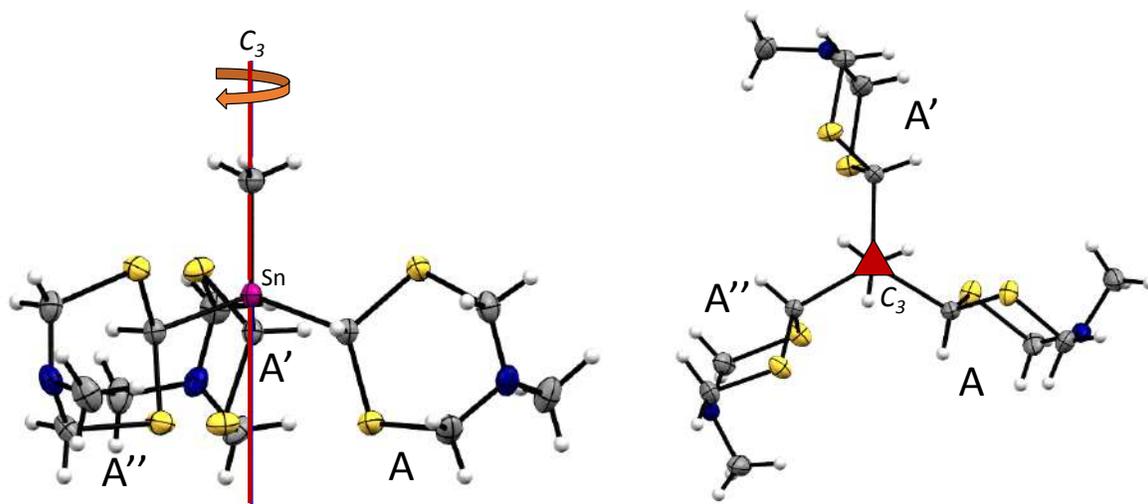


Figura 2.13. Representaciones del eje de rotación C_3 en las estructuras moleculares de MeSn(MeDtz)₃ (**22**).

El compuesto *tetrapodal* **36**, con grupo puntual C_2 , presenta un eje de rotación de 180° (C_2), de tal manera que los cuatro ciclos unidos al estaño se agrupan en dos fragmentos equivalentes, los ditiazinanilos A, A' unidos al estaño por la posición ecuatorial y los B, B' unidos por la axial. El eje pasa entre cada par de carbonos (C2A:C2A' y C2B:C2B') de manera equidistante y atraviesa el estaño, Figura 2.14. De los cuatro ditiazinanilos en la unidad asimétrica, solo aparecen dos, el resto de la molécula se genera por simetría.

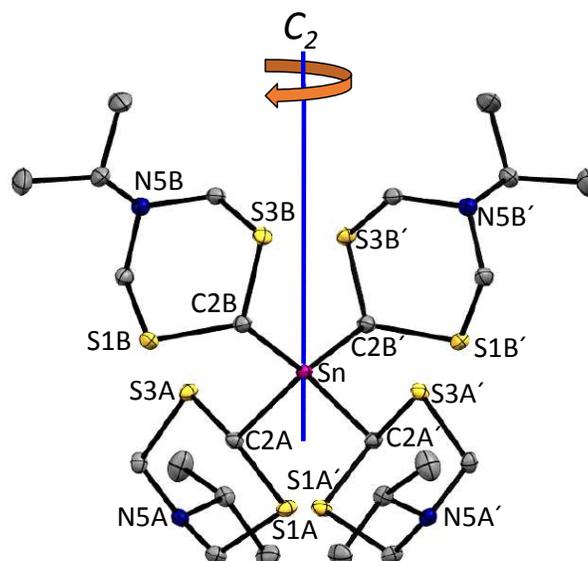


Figura 2.14. Estructura molecular del compuesto **36** obtenida por difracción de rayos-X, los hidrógenos se omitieron para mayor claridad de la estructura.

La molécula *tripodal* **20**, con un grupo puntual C_3 , posee un plano de reflexión (σ) que pasa a través de la mitad de un ditiazinanilo (A) y bisecta los átomos C2A y N5A, el grupo *isopropilo* y al enlace Si-Me, Figura 2.15. Uno de los ciclos tiene un entorno químico distinto (ditiazinanilo A) a los otros dos que son equivalentes (ditiazinanilos B y B'). Debido a este plano solo aparece la mitad de la molécula en la unidad asimétrica.

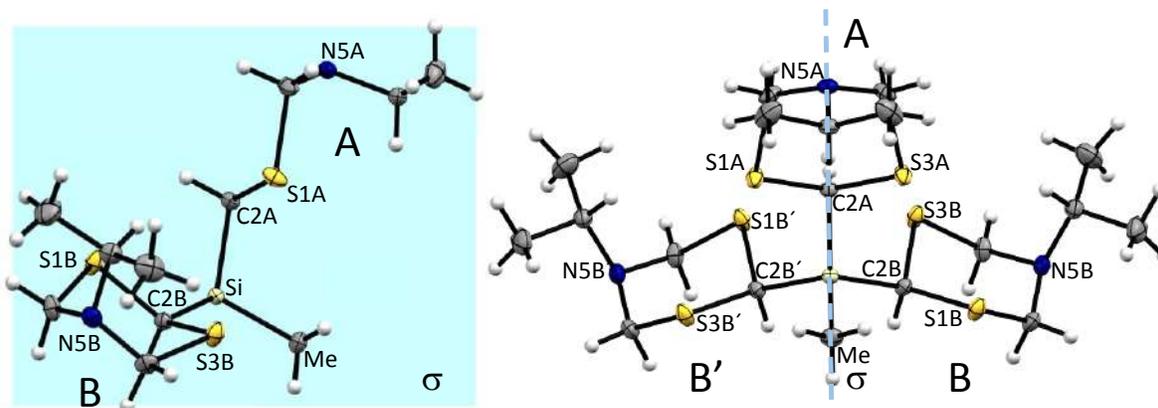


Figura 2.15. Dos perspectivas del compuesto **20** que muestran el plano de simetría (σ).

En los sistemas tripodales **25** y **28**, la presencia del grupo fenilo rompe la simetría C_3 de los compuestos tripodales **19**, **22** y **23** en donde el grupo es metilo. La pérdida de simetría C_3 en **25** y **28** provoca que los heterociclos adopten

orientaciones distintas. Con esto en mente, con la selección del grupo adecuado en los sistemas tripodales se pueden diseñar moléculas disimétricas o no-disimétricas. En la tabla 2.17 se resumen los datos cristalográficos de los compuestos **19**, **20**, **22**, **23a**, **23b**, **25**, **28**, **35** y **36**.

Tabla 2.17. Datos cristalográficos de las moléculas encontradas en las estructuras obtenidas por difracción de rayos-X de monocristal.

No. Compto.	Formula	Sistema cristalino	Grupo espacial	Grupo puntual	disimétrica
19	MeSi(MeDtz) ₃	trigonal	$R\bar{3}$	C ₃	si
20	MeSi(<i>i</i> PrDtz) ₃	ortorrómbico	<i>Pnma</i>	C _s	no
22	MeSn(MeDtz) ₃	trigonal	$R\bar{3}$	C ₃	si
23a, 23b	MeSn(<i>i</i> PrDtz) ₃	trigonal	$R\bar{3}$	C ₃	si
25	PhSi(MeDtz) ₃	monoclínico	<i>P2₁/n</i>	C ₁	si
28	PhGe(MeDtz) ₃	monoclínico	<i>P2₁/n</i>	C ₁	si
35	Sn(MeDtz) ₄	triclínico	$P\bar{1}$	C ₁	si
36	Sn(<i>i</i> PrDtz) ₄	monoclínico	<i>P2₁/n</i>	C ₂	si

2.3.3.4.- Quiralidad en moléculas tris- y tetrapodales.

Las moléculas con ejes de rotación únicos son disimétricos y forman enantiómeros. Los compuestos *tripodales* **19**, **22** y **23** en el estado cristalino son disimétricos. Por ejemplo, la estructura de **19** tiene un eje de rotación C₃, que pasa por el enlace Si-CH₃, en el cristal se tienen dos enantiómeros. En cada uno, los heterociclos están inclinados a la izquierda o la derecha formando hélices (Λ y Δ respectivamente, Sección 1.3.3.1). Como se espera, en los grupos espaciales centrosimétricos se encuentran los dos isómeros en la celda unitaria, Figura 2.16.

Es importante señalar que el cristal de **23a** se obtuvo de una mezcla racémica. No obstante, en la unidad asimétrica solo se observa el isómero Λ y con un grupo espacial $R\bar{3}$ que es centrosimétrico, Figura 2.17. El isómero con configuración Δ se genera por un centro de inversión.

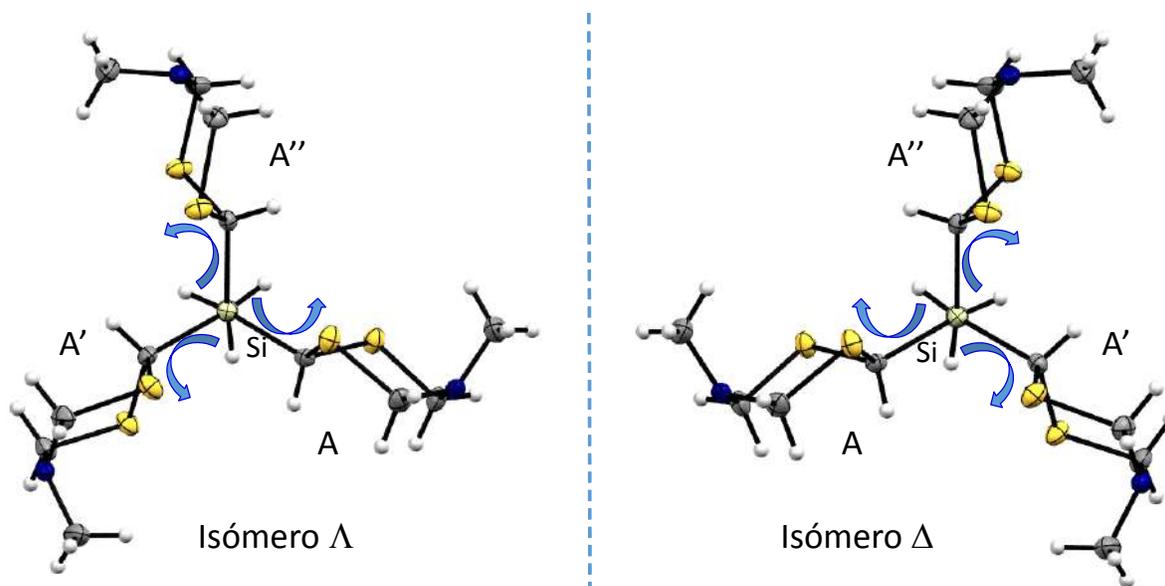


Figura 2.16. Isómeros Λ y Δ en el compuesto **19**.

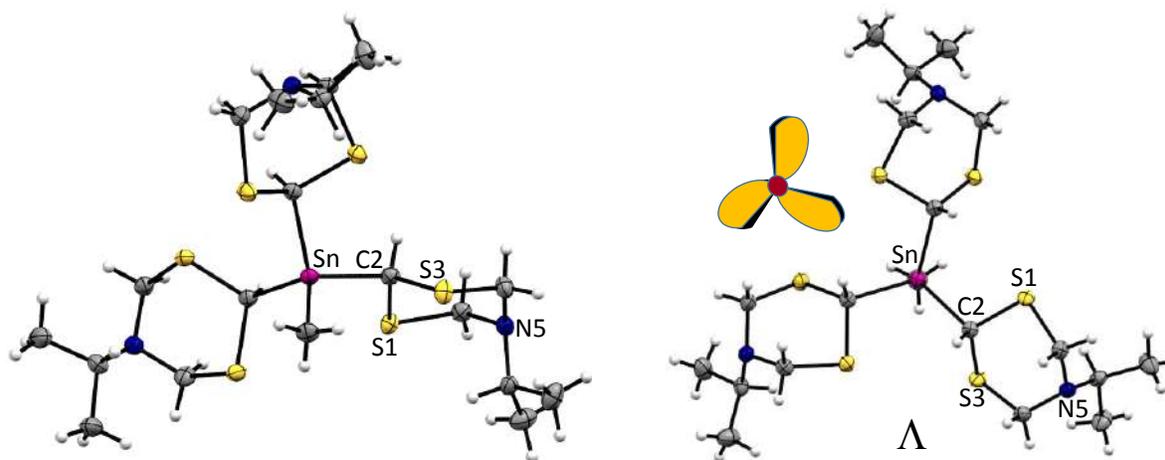


Figura 2.17. Proyecciones diferentes de la estructura del isómero Λ en el polimorfo **23a**.

El polimorfo de *tris*(5-isopropil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-metilestaño (**23b**) cristalizó con tres moléculas cristalográficamente independientes en la unidad asimétrica [*RA*, *RB* y *RC*], Figura 2.18. Cada rotámero presenta quiralidad [*RA*- Δ , *RB*- Λ y *RC*- Λ] y sus enantiómeros se obtienen al aplicar la simetría del eje de rotoinversión $\bar{3}$.

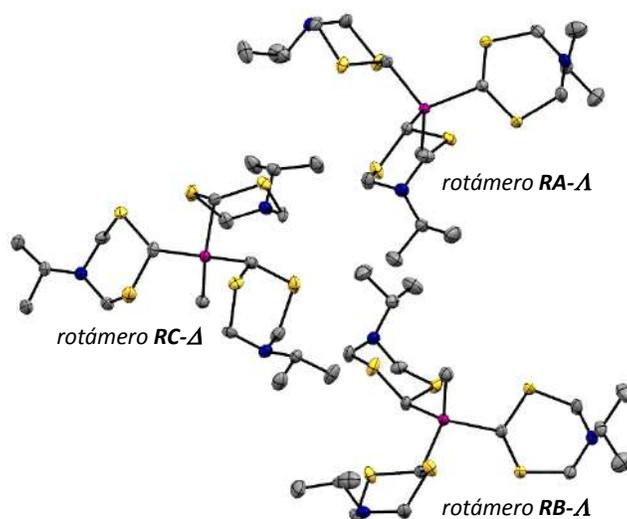


Figura 2.18. Isómeros configuracionales en el polimorfo **23b**, los hidrógenos se omitieron para una mejor claridad de la figura.

Como se mencionó, en la molécula del *tetra*-ditiazinano **36**, el eje C_2 transforma los dos pares de ditiazinanos equivalentes (A:A' y B:B'). Cada par forma una hélice de dos propelas. Los ciclos enlazados al estaño por la posición ecuatorial (A:A') y los enlazados por la axial (B:B') presentan una configuración Δ , Figura 2.19. El isómero con configuración Δ del compuesto **36**, se encuentra al crecer la red cristalina.

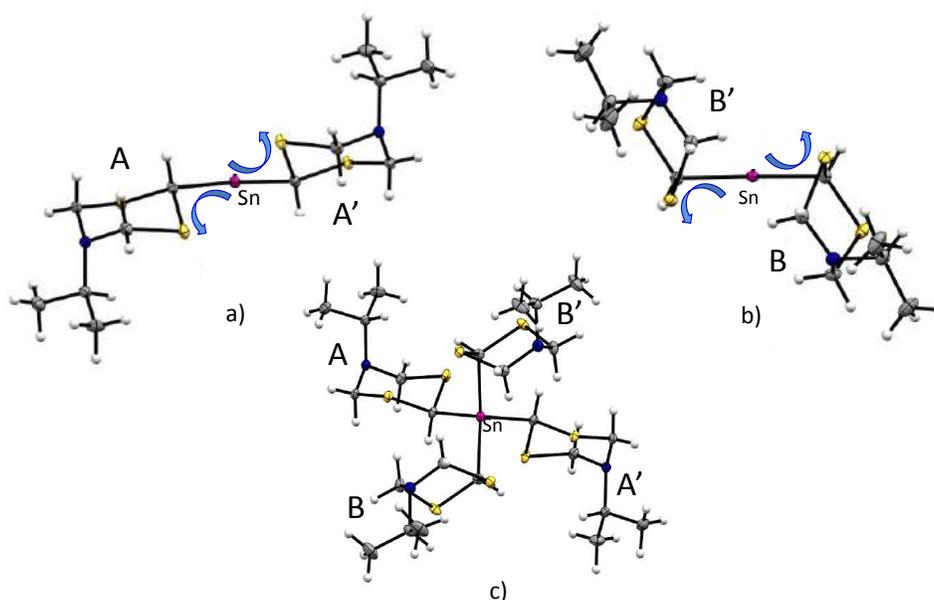


Figura 2.19. Perspectiva de la helicidad del compuesto **36**: a) ditiazinanos A y A', b) ditiazinanos B y B', c) representación del isómero Δ del compuesto **36**.

2.3.3.5.- *Confórmeros axiales y ecuatoriales.*

El estudio en solución por RMN de ^1H mostró que los sustituyentes sililo y estanilo en C2 siempre adoptan la posición ecuatorial. En todas las estructuras de rayos-X de los organosilanos se comprobó esta preferencia, sin embargo, las estructuras de rayos-X de los organoestannanos **23b**, **35** y **36** muestran evidencia de que el grupo estanilo puede adoptar la posición axial, siendo este el primer reporte de esta observación. Esto se debe en gran medida a que la diferencia de energía entre los confórmeros axiales y ecuatoriales disminuye al cambiar de átomo central y también a la congestión estérica, tal y como se determinó de teóricamente para los derivados de silicio y estaño con un ditiazinanilo ($\text{Me}_3\text{SiMeDtz}$ y $\text{Me}_3\text{SnMeDtz}$). La diferencia entre los confórmeros axial y ecuatorial en los derivados de $\text{Me}_3\text{SiMeDtz}$ es de $13.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mientras que es menor en $\text{Me}_3\text{SnMeDtz}$ ($6.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).⁶¹

El polimorfo de **23b** cristalizó con tres tercios de molécula cristalográficamente independientes [*rotámeros A (RA), B (RB) y C (RC)*] en la unidad asimétrica. El *rotámero C* resultó muy interesante ya que es el primer ejemplo de estaño enlazado en posición axial a los tres ditiazinanos, Figura 2.20. Este isómero no se esperaba ya que la RMN de ^1H muestra que en solución a temperatura ambiente y hasta $-90 \text{ }^\circ\text{C}$, los tres enlaces C-Sn adoptan la posición ecuatorial. Por lo tanto, la formación del rotámero *RC* implica la inversión de los tres ditiazinanos durante el proceso de cristalización. Mientras que en los rotámeros *RA* y *RB*, el grupo estanilo, se coloca en la posición ecuatorial como en el polimorfo **23a**.

Las longitudes de enlace Sn-C2ax [$2.192(6) \text{ \AA}$] y Sn-C2ec [$2.190(5) \text{ \AA}$] son iguales en los rotámeros A y C. En *RA* y *RB*, los ángulos de enlace del estaño C2-Sn-C2 son $109.1(2)$ y $107.9(2)^\circ$, respectivamente. Estos ángulos indican que no hay repulsión entre los grupos ditiazinanos, a diferencia de lo observado en el rotámero *RC*. En este último, la repulsión se refleja en la apertura del ángulo C2C-Sn-Me [$114.4(2)^\circ$] y la contracción de C2C-Sn-C2C' [$104.0(2)^\circ$]. Los cambios de los ángulos minimizan la repulsión de los pares de electrones libres en el azufre. En el rotámero

RC, las mismas repulsiones dan lugar a la apertura de los ángulos Sn-C2-S1 [113.5(2)°] y Sn-C2-S3 [114.3(2)°], respecto a Sn-C2-S1 [108.1(3)°] y Sn-C2-S3 [107.5(2)°] en los rotámeros RA y RB.

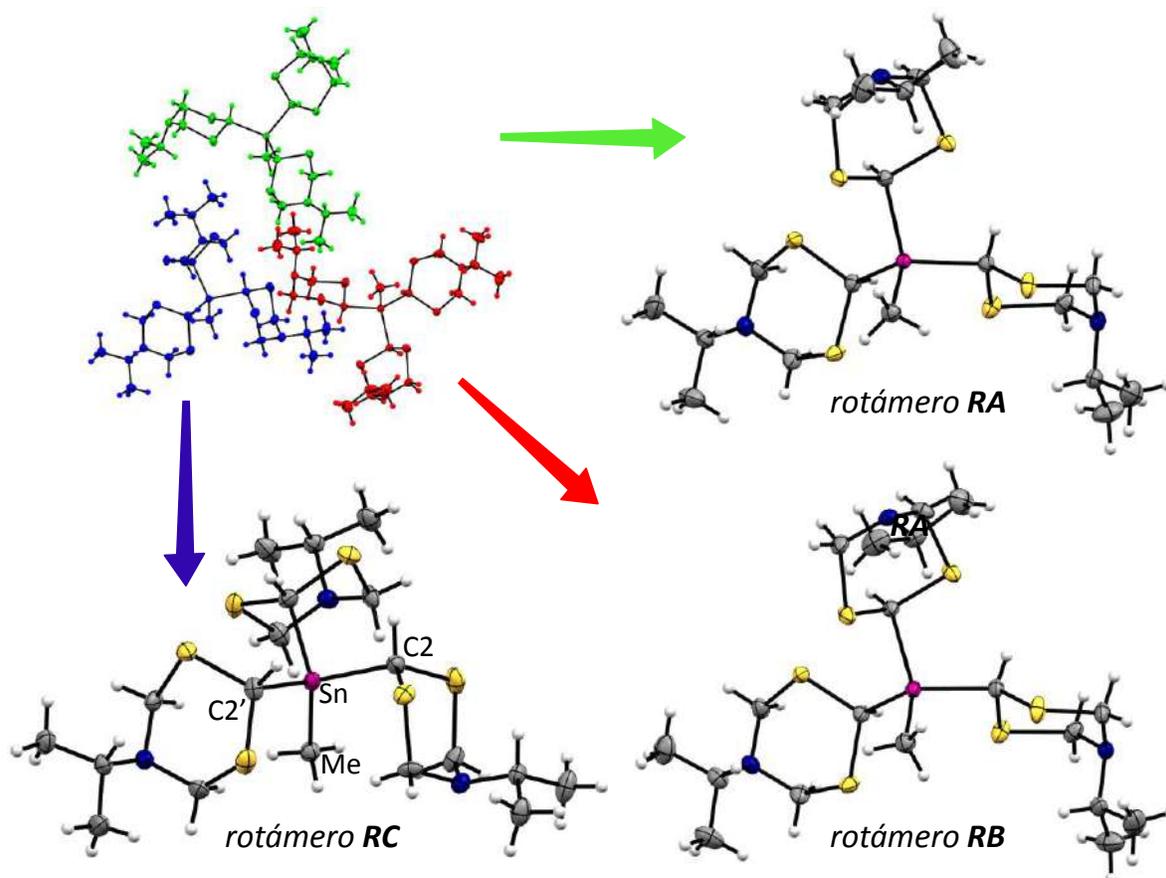


Figura 2.20. Isómeros RA- Δ , RB- Δ y RC- Δ en la red cristalina del compuesto **23b**.

La estructura del compuesto *tetrapodal* **35** carece de elementos de simetría por lo que cada uno de los ditiazinilos alrededor del estaño tiene un arreglo diferente. Se determinó que, en tres de ellos, el estaño adopta la posición ecuatorial mientras que en el cuarto heterociclo el estaño se encuentra en posición axial, Figura 2.21. Resulta interesante señalar que la preferencia conformacional axial en un ditiazinilo de **35** y en la estructura del polimorfo **23b** no se esperaba ya que en los derivados *bis*- y *tris*(ditiazinanil)silanos y estanos, el enlace C-M está en posición ecuatorial. Los distintos ambientes químicos de los hidrógenos H2ax o H2ec para compuestos anclados no se detectaron en solución y por lo tanto se deduce que en los compuestos **23b**, **35** y **36** solo está presente el conformero con

el estaño en posición ecuatorial, por lo tanto, la formación de los conformeros con el estaño en axial es producto del empaquetamiento cristalino.

La longitud de enlace axial Sn-C2 [2.184(3) Å] difiere ligeramente de los enlaces ecuatoriales [2.174(3), 2.169(2) y 2.178(4) Å]. Los ángulos de enlace del átomo broche con los cuatro ditiazinanos, C2(A)-Sn-C2(B) [107.8(1)°], C2(A)-Sn-C2(C) [105.9(1)°], C2(A)-Sn-C2(D) [106.8(1)°], C2(B)-Sn-C2(C) [109.4(1)°], C2(B)-Sn-C2(D) [112.5(1)°] y C2(C)-Sn-C2(D) [114.0(1)°], no corresponden con el ángulo ideal del tetraedro (109.5°) e indican por lo tanto una geometría distorsionada. También es relevante señalar que en el heterociclo D del compuesto **35**, el carbono C2 con el estaño en posición axial es un carbono tetraédrico distorsionado con ángulos de S1-C2D-S3 113.5(2)°, S1-C2(D)-Sn 112.4(2)°, S3-C2(D)-Sn 117.0(2)°.

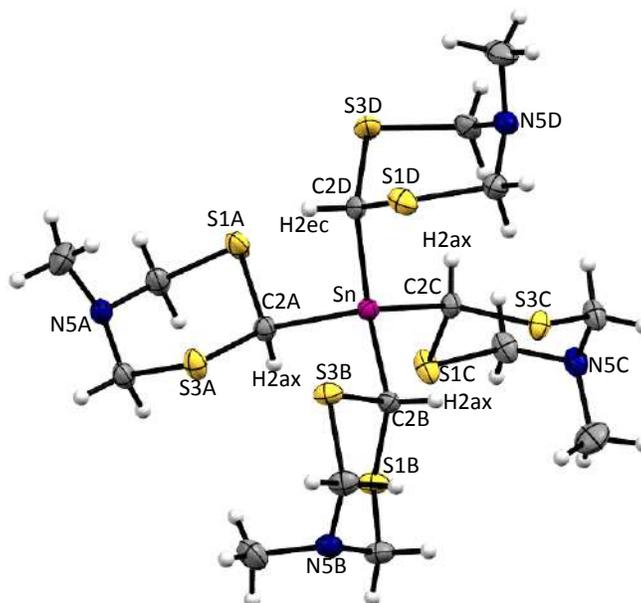


Figura 2.21. Estructura molecular del compuesto **35**.

La molécula tetrapodal **36** es análoga a la **35** y tiene el mismo comportamiento en solución, la diferencia radica en el N-sustituyente. En el compuesto **36** se encontró que en los ditiazinanos A y B, el enlace Sn-C2 es ecuatorial en A y axial en B. Además, en este compuesto tampoco existe ninguna diferencia importante en la longitud del enlace axial Sn-C2 [2.202(2) Å] respecto al ecuatorial [2.189(2) Å], a pesar de las repulsiones entre los ciclos. La repulsión de los ciclos B y B' provoca en el compuesto **36** una apertura mayor de la esperada para un estaño(IV) sp^3 , C2(B)-Sn-C2(B') [129.57(9)°] y al mismo tiempo ocasiona la

contracción de los ángulos C2(A)-Sn-C2(B) [102.18(8)°] y C2(A)-Sn-C2(A') [104.76(8)°], Figura 2.22.

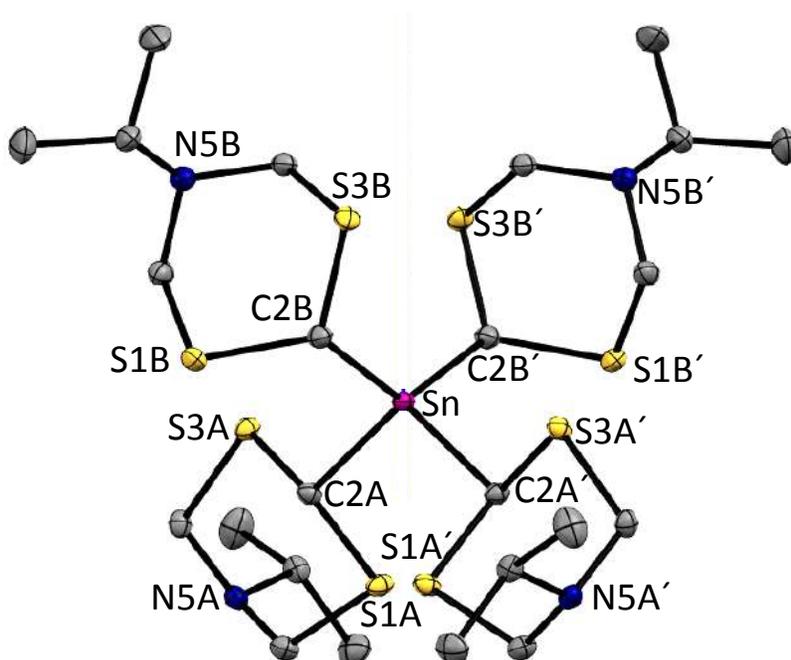


Figura 2.22. Estructura molecular del compuesto **36**, los hidrógenos fueron omitidos para mayor claridad de la figura.

2.3.3.6.- Interacciones intramoleculares en los compuestos tripodales y tetrapodales

Los rotámeros de los ditiazinanos derivados del Si, Ge y Sn presentan diferente disposición espacial de los sustituyentes y distintas interacciones intramoleculares, en esta sección se discuten las interacciones intramoleculares de las estructuras **19**, **20**, **22**, **23a**, **23b**, **25**, **28**, **35** y **36**.

En todas las estructuras moleculares de los derivados de 5-metil- y 5-isopropil-[1,3,5]-ditiazinano, uno de los hidrógenos de C7 se encuentra orientado hacia los dos átomos de azufre, Figura 2.23. Las distancias entre ellos son del orden de 2.86(1)-2.94(3) Å, menores a la suma de los radios de van der Waals [$\Sigma r_{vdW}(\text{S}, \text{H}) = 3.0 \text{ Å}$] y corresponden a enlaces de hidrógeno débiles que actúan cooperativamente.

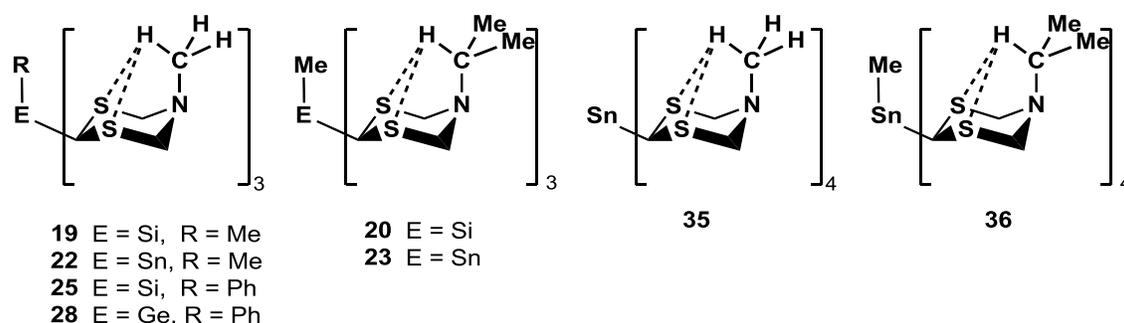


Figura 2.23. Representación de los enlaces de hidrógeno S...H-C7 con distancias del orden de 2.86 a 2.94 Å.

Otras interacciones observadas en los nuevos compuestos se discuten a continuación:

a) *MeSi(5-Me-[1,3,5]-ditiazinanilo)₃* (**19**) y *iPrSn(5-Me-[1,3,5]-ditiazinanilo)₃* (**22**)

Los parámetros de la celda unitaria de los compuestos *tripodales* **19** y **22** indican que ambos cristales son *isomorfos*, Tabla 2.18. Del análisis de los ángulos de torsión Me-E-C2-S1 (E = Si o Sn), 159.6(2)° y 160.1(2)°, se deduce que son *isoestructurales* con la misma interacción intramolecular S...H7-C7.

Tabla 2.18. Parámetros de celda unitaria de los compuestos **19** (E = Si, R' = Me) y **22** (E = Sn, R' = Me).

	19	22
<i>a</i> = <i>b</i>	10.315	10.502
<i>c</i>	33.692	33.913
<i>V</i> (Å ³)	3104.53	3239.22
Sistema trigonal; α = β = 90, γ = 120		

En la estructura molecular del compuesto **19** se encontraron interacciones intramoleculares entre los átomos S3 y un hidrógeno del grupo Si-metilo S...H-C9 [2.93(3) Å], Figura 2.24. Mientras que en el compuesto **22** dichas interacciones son de 3.21(4) Å.

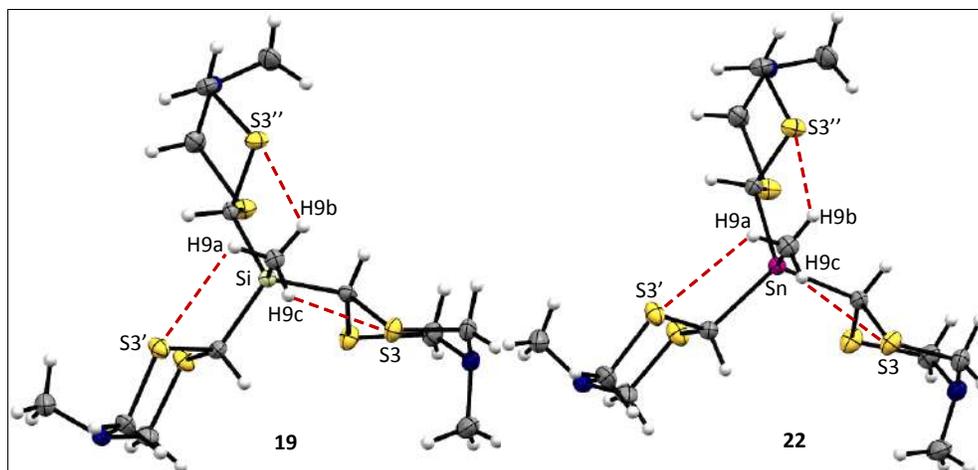


Figura 2.24. Estructura molecular de los compuestos **19** y **22**. Se muestra la interacción intramolecular S...H.

b) *MeSi(5-*i*Pr-[1,3,5]-ditiazinanilo)₃* (**20**)

El compuesto **20** presenta una interacción S...S [3.570(1) Å], Figura 2.25. No se encontraron interacciones intermoleculares importantes en el empaquetamiento cristalino.

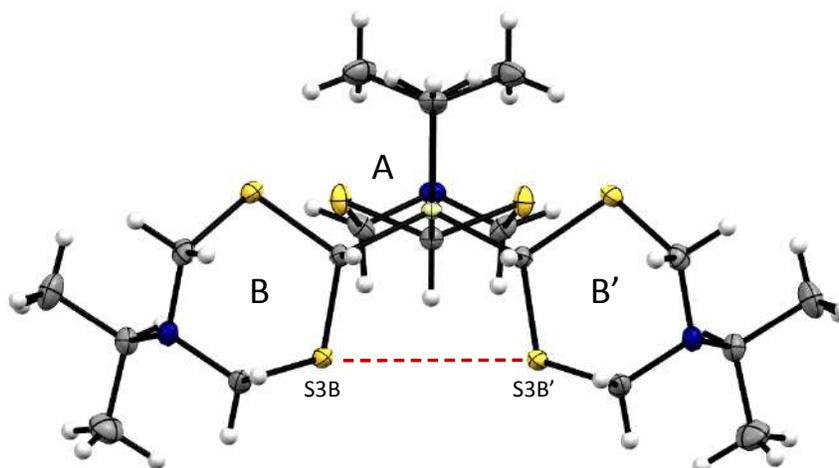


Figura 2.25. Interacción intramolecular S...S entre los ditiazinanos equivalentes en el compuesto **20**.

c) *MeSn(5-*i*Pr-[1,3,5]-ditiazinanilo)₃* (**23**)

Solo el rotámero *RC* en **23b**, donde el estanio se encuentra enlazado axial a los tres ditiazinanos, presentó seis interacciones intramoleculares anagósticas,^{98,99} del estaño con los hidrógenos axiales de los carbonos metilénicos (C4 y C6), Sn...Hax-

C [3.294(3) y 3.196(3) Å] menores a la suma de radios de van der Waals [$\sum r_{vdW}(\text{Sn}, \text{H}) = 3.4$ Å], con ángulos de Sn \cdots Hax-C [113.3(3) y 116.5(5)°], Figura 2.26.

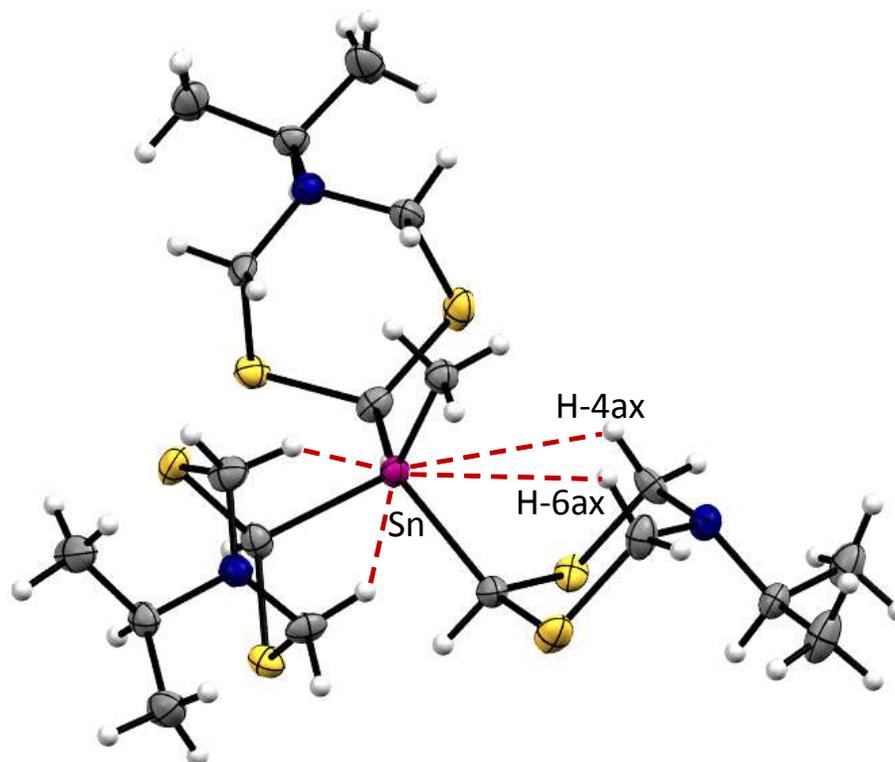


Figura 2.26. Interacción intramolecular Sn \cdots Hax-C en el rotámero C del compuesto **23b**.

d) *PhSi*(5-Me-[1,3,5]-ditiazinanilo)₃ (**25**) y *PhGe*(5-Me-[1,3,5]-ditiazinanilo)₃ (**28**).

En los compuestos *tripodales* **25** y **28**, el ángulo formado entre los ditiazinanilos A y C, C2C-Si-C2A [104.7(1)°] y C2C-Ge-C2A [104.5(1)°] es más cerrado de lo esperado para una hibridación sp^3 de los átomos de Si y Ge. La proximidad de los heterociclos provoca una interacción intramolecular entre el azufre y el hidrógeno H2A del heterociclo A con una distancia S1 \cdots H2ax de 2.68(3) Å y un ángulo de enlace S1 \cdots H2ax-C2 de 113.1(2)°. Entre el azufre S2 del mismo heterociclo C y el hidrógeno H2B existe otro enlace débil [2.88(3) Å]. En las moléculas **25** y **28**, el plano formado por S1, S3 y N5 en el heterociclo A está perpendicular al plano del fenilo. Se observaron también otros puentes de hidrógeno intramoleculares S \cdots Ho [2.97(3) y 2.98(3) Å] con S1(A) y S3(C) y los hidrógenos *orto* del fenilo, Figura 2.27.

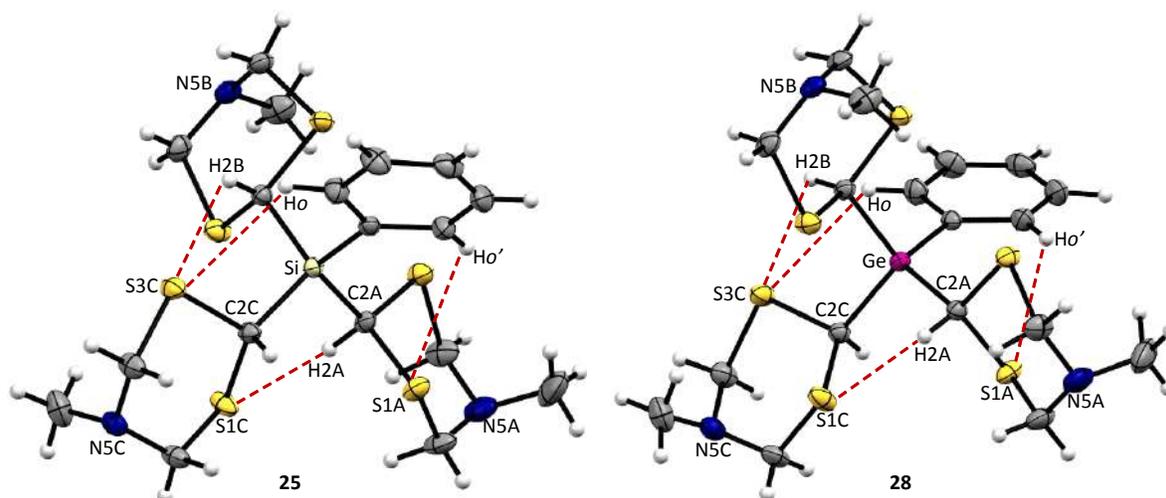


Figura 2.27. Interacciones intramoleculares en los compuestos **25** y **28**.

e) *Sn*(5-Me-[1,3,5]-ditiazinanilo)₄ (**35**)

En la estructura del compuesto **35** se encontraron puentes de hidrógeno intramoleculares entre H4ax y H6ax del ditiazinanilo D y el azufre S3 del heterociclo C con distancias Hax...S3C de 2.97(4) Å y 3.00(4) Å y ángulos de enlace C4D-Hax...S3C y C4D-Hax...S3C de 160.8(3)°, estos mismos protones interactúan con el estaño [3.32(3) Å] con ángulos C4D-Hax...Sn y C6D-Hax...Sn de 112.6(2) y 114.3(2)°, Figura 2.28b.

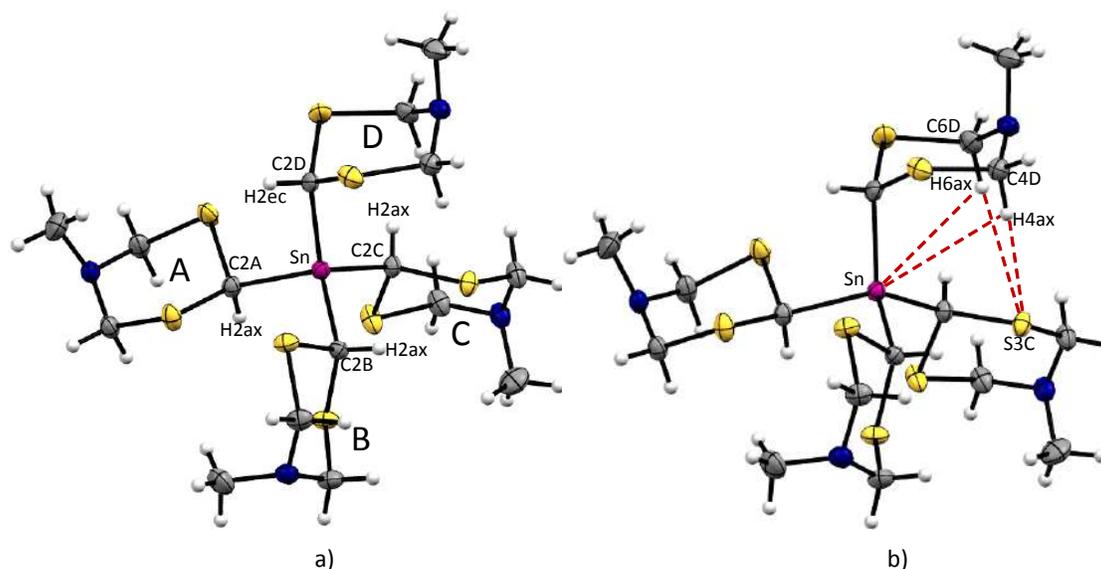


Figura 2.28. Estructuras moleculares: a) compuesto **35**, b) interacciones intramoleculares H...Sn, H...S.

f) $\text{Sn}(5\text{-}i\text{Pr}\text{-}[1,3,5]\text{-ditiazinanilo})_4$ (**36**)

En el organoestano *tetrapodal* **36** se encontraron puentes de hidrógeno de los átomos de azufre en los ditiazinanilos (A y B') y los hidrógenos de los ditiazinanilos equivalentes (B y B') con distancias $\text{S3A}\cdots\text{H6ax}$ y $\text{S3(B)}\cdots\text{H4ax}$ de 2.83(3) Å y 2.85(3) Å y ángulos $\text{S3A}\cdots\text{H6ax}\text{-CB}'$ y $\text{S3B}'\cdots\text{H4ax}\text{-B}$ de 146.6(2) y 123.6(1) °. Además, se observa una interacción del estaño con el hidrógeno axial del ditiazinanilo B' $\text{Sn}\cdots\text{H4ax}$ de 3.31(3) Å y un ángulo de enlace $\text{Sn}\cdots\text{H4ax}\text{-B}'$ de 121.3(1) °, Figura 2.29.

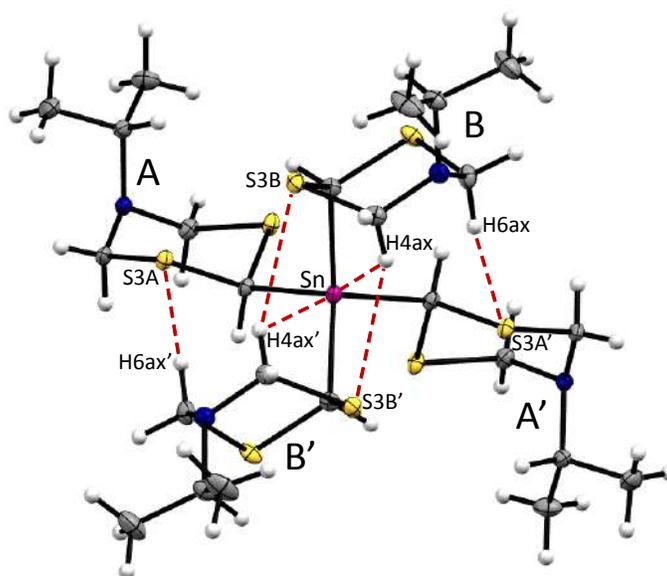


Figura 2.29. Interacciones intramoleculares en el compuesto **36**.

2.3.3.7.- Interacciones intermoleculares en los compuestos tripodales y tetrapodales

a) $\text{MeSi}(5\text{-Me}\text{-}[1,3,5]\text{-ditiazinanilo})_3$ (**19**) y $\text{MeSn}(5\text{-Me}\text{-}[1,3,5]\text{-ditiazinanilo})_3$ (**22**)

En el arreglo cristalino de **19**, al igual que en **22**, los enantiómeros Δ y Λ tienen tres interacciones intermoleculares $\text{S1}\cdots\text{H-C}$ [2.86(3) Å] para el silano y $\text{S1}\cdots\text{H-C}$ [2.96(4) Å] el estano, ambas distancias son menores a la suma de radios de van der Waals [$\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{S}, \text{H}) = 3.0$ Å]. Como ejemplo, en la figura 2.30 se muestra como el grupo metilo del isómero Λ interactúa con tres isómeros Δ . En el silano **19**, cada hidrógeno del metilo interactúa con los átomos de azufre (S1) del confórmero de configuración opuesta.

Por otra parte, los isómeros con la misma configuración se mantienen unidos en la red cristalina a través de interacciones $N\cdots Hax-C6$ [2.65(4) Å], Figura 2.31. Estas interacciones generan arreglos supramoleculares que tienen apilamientos de isómeros $\Lambda\cdots\Delta$ en dos dimensiones y $\Delta\cdots\Delta$ o $\Lambda\cdots\Lambda$ en una dimensión.

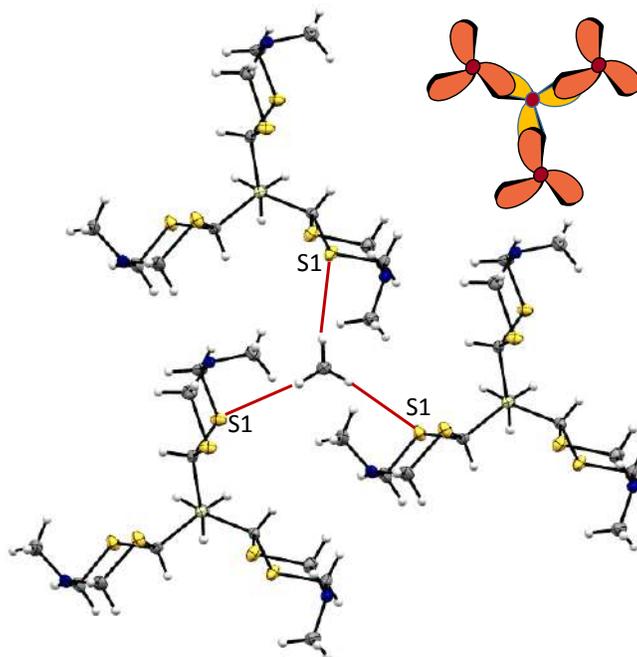


Figura 2.30. Interacciones intermoleculares $N\cdots Hax$ entre isómeros $\Lambda\cdots\Delta$, del compuesto **19** en la red cristalina. En el centro solo se muestra el metilo del isómero Λ .

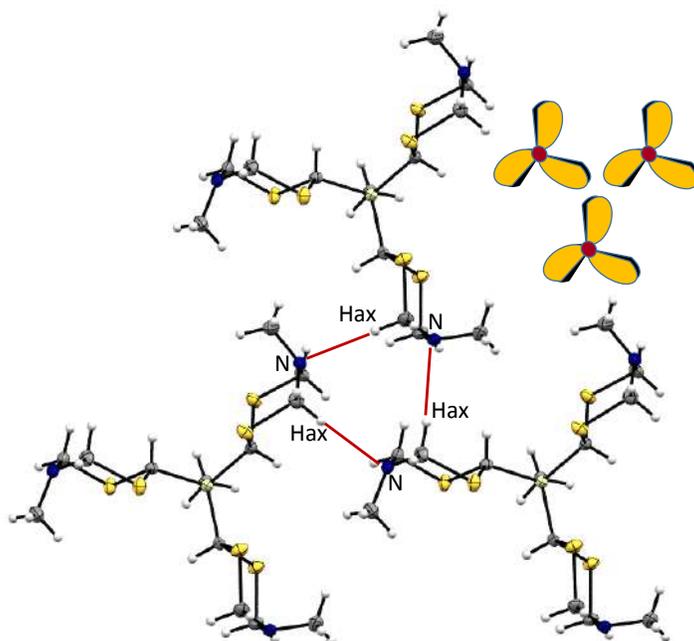


Figura 2.31. Interacciones intermoleculares $N\cdots Hax$ entre isómeros $\Lambda\cdots\Lambda$, del compuesto **19** en el empaquetamiento cristalino.

b) $\text{MeSn}(5\text{-iPr-[1,3,5]-ditiazinanilo})_3$ (**23**)

El arreglo cristalino del conformero **23a** posee otro tipo de interacción intermolecular que involucra los tres nitrógenos y los hidrógenos de un metilo del grupo axial N-*isopropilo*. Son tres las interacciones cooperativas $\text{N}\cdots\text{H-C}$ [2.629(2) Å] que unen a los isómeros de la misma configuración.

c) $\text{PhSi}(5\text{-Me-[1,3,5]-ditiazinanilo})_3$ (**25**) y $\text{PhGe}(5\text{-Me-[1,3,5]-ditiazinanilo})_3$ (**28**)

En los compuestos *isomorfos* **25** y **28**, los tres ditiazinanilos adoptan la misma conformación y las mismas interacciones intermoleculares, en la Figura 2.32 se ejemplifican para el compuesto **28**. Se han encontrado recurrentemente en los sistemas con ditiazinanilos enlaces de hidrógeno intermoleculares $\text{S}\cdots\text{H4ec-C4}$ [2.81(4) Å] y $\text{S}\cdots\text{S}$ [3.579(1) Å]. Además, en estos cristales se encontró otra interacción no clásica $\text{N}\cdots\text{S}$, con una distancia de 3.234(3) Å y un ángulo $\text{N}\cdots\text{S-C2}$ de $175.5(1)^\circ$, menor a la suma de radios de van der Waals [$\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{N}, \text{S}) = 3.4$ Å]. En la literatura se ha explicado que la interacción intramolecular $\text{N}\cdots\text{S}$ se debe transferencia del par de electrones libres del nitrógeno a un orbital de antienlace S-R ($n_{\text{N}} \rightarrow \sigma_{\text{S-R}}^*$),^{100,101} con un ángulo $\text{N}\cdots\text{S-R}$ de $\sim 170^\circ$.

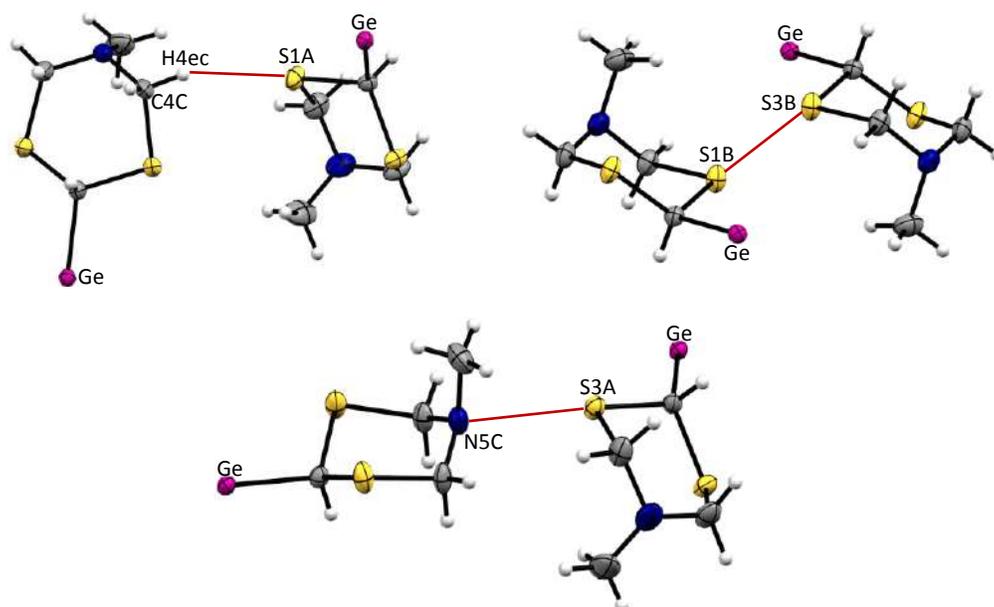


Figura 2.32. Representación de interacciones intermoleculares no clásicas $\text{N}\cdots\text{S}$ y $\text{S}\cdots\text{S}$ encontradas en la estructura cristalina del compuesto **28**. Para mayor claridad en la figura solo se muestran los pares de heterociclos que interaccionan y se eliminaron los otros tres sustituyentes del germanio.

d) *Sn*(5-Me-[1,3,5]-ditiazinanilo)₄ (**35**)

Los veinte pares libres de electrones que tiene el ligante *tetrapodal* **35**, proporcionados por los cuatro átomos de nitrógeno y ocho de azufre, participan en interacciones intra- e intermoleculares en la red cristalina. Se puede resumir que todos los nitrógenos participan con enlaces de hidrógeno N5(A)⋯H4ec(C) [2.72(3) Å], N5(B)⋯H6ec(A) [2.53(4) Å], N5(C)⋯H4ec(A) [2.59(4) Å], N5(D)⋯H4ax(B) [2.60(4) Å]. El azufre S1(D) no participa en interacciones, mientras que S3(A), S1(C) y S3(C) participan intramolecularmente (Sección 2.3.3.6). Los cuatro azufres restantes [S1(A), S1(B), S3(B) y S3(D)] interaccionan intermolecularmente, S1A⋯H4ec(D) [2.81(4) Å], S1(B)⋯H4ec(B) [2.81(4) Å], S3(B)⋯S1(B') [3.58(2) Å], S3(D)⋯H7(B) [2.97(7) Å]. En el empaquetamiento cristalino también se encontraron interacciones que conectan a los heterociclos A:D, A:C, B:B', B:A, B:B'D, C:A', D:B.

e) *Sn*(5-*iPr*-[1,3,5]-ditiazinanilo)₄ (**36**)

Los átomos de azufre en el compuesto **36** participan también en el arreglo supramolecular. Los azufres S1 en los heterociclos A y A' y S3 en B y B' tienen cuatro enlaces de hidrógeno S⋯HC, S1(A)⋯H6ec(B) [2.88(3) Å] y S1(A')⋯H6ec(B') = S3(B)⋯H6ec(A) = S3(B')⋯H6ec(A') [2.95(3) Å]. En la red, los ditiazinanilos B se conectan con los A, de tal forma que interaccionan moléculas con la misma configuración $\Lambda \cdots \Lambda$ o $\Delta \cdots \Delta$, Figura 3.33. En este arreglo, dos nitrógenos forman puentes de hidrógeno N⋯H-C [2.64(3) Å] que crecen la red cristalina al alternar los isómeros de configuración opuesta $\Delta \cdots \Lambda$, Figura 3.34.

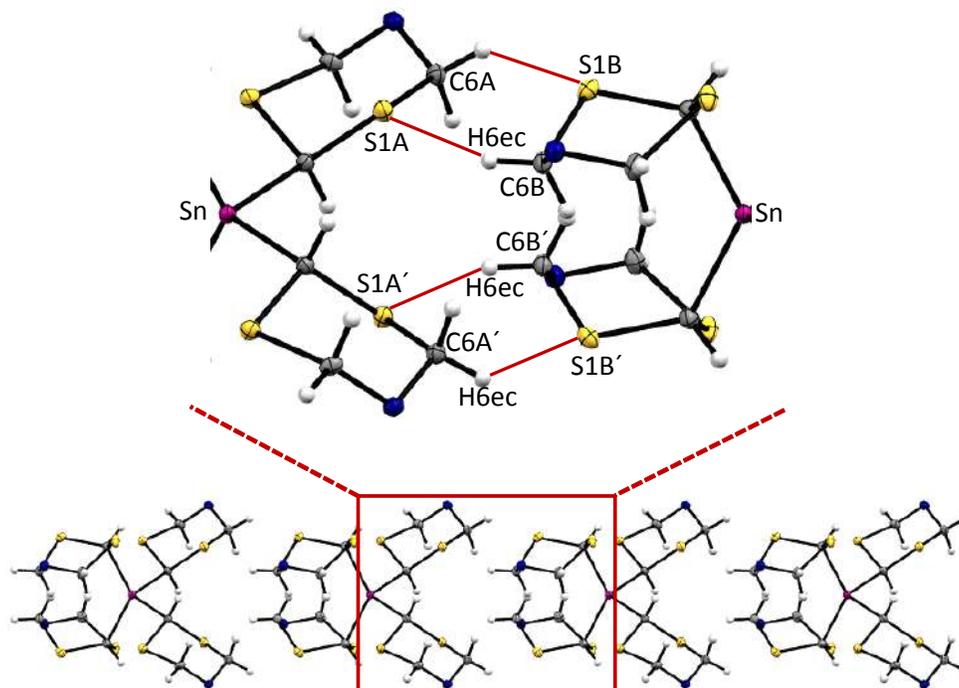


Figura 2.33. Interacciones intermoleculares $\Delta \cdots \Delta \cdots \Delta$ a través del eje b, en el compuesto **36**.

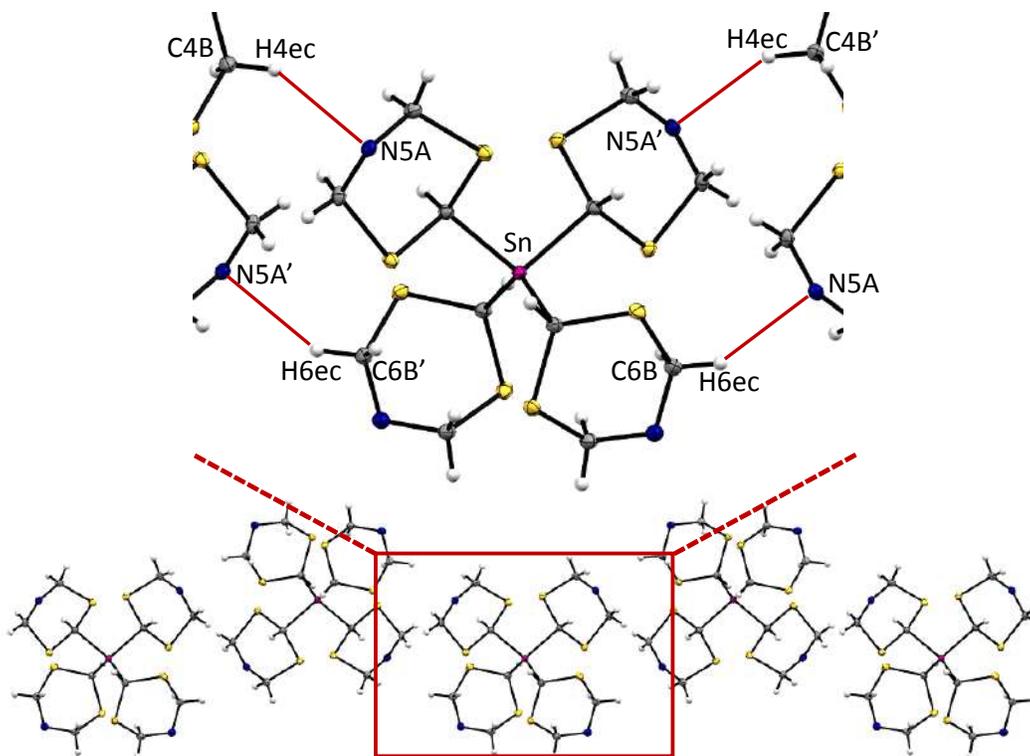


Figura 2.34. Interacciones intermoleculares $\Lambda \cdots \Lambda \cdots \Lambda$ en el compuesto **36**.

2.4.- CONCLUSIONES

Se obtuvieron 15 sistemas *tripodales* y 3 *tetrapodales* con un átomo broche E (E= Si, Ge o Sn) y el sustituyente N-R (R = Me, *i*Pr o *t*Bu). Se caracterizaron principalmente por RMN (^1H , ^{13}C , ^{29}Si y ^{119}Sn) y difracción de rayos-X.

De la literatura se infiere que los sistemas policíclicos con un átomo broche pequeño como el carbono son difíciles de sintetizar. Si partimos de la suposición que los ditiazinanos son estéricamente análogos a los ciclohexilos, se espera que también la síntesis de compuestos policíclicos unidos a un átomo central con ditiazinanos sea difícil. La síntesis del *tetraciclohexilsilano* extraordinariamente difícil contrasta con la fácil síntesis del *tetraditiazinansilano* reportada en este capítulo. Este hecho y la síntesis de compuestos con tres y cuatro N-alquil-ditiazinanos sobre silicio, estaño y germanio merece un análisis detallado. La facilidad de sintetizarlos podría estar relacionada al mayor tamaño del átomo central que disminuye los efectos estéricos y electrónicos entre los heterociclos. Sin embargo, esto no justifica del todo la facilidad de síntesis y la estabilidad de los compuestos, sobre todo porque el mayor volumen del ditiazinano por la presencia de los átomos de azufre indicaría lo contrario. También se esperaría que los pares libres de los átomos de azufre ejercieran un efecto de repulsión importante. Lo anterior se contrapone con la observación de que en las estructuras moleculares obtenidas por difracción de rayos-X se observó que la repulsión entre heterociclos no es significativo.

Como se esperaba, la estabilidad de los nuevos organosilanos **19-21**, **25-27** y **34**, organogermanos **28-30** y organoestanos **22-24**, **31-33**, **35** y **36** derivados de 5-alquil-[1,3,5]-ditiazinanos se debe en gran medida a la fuerza del enlace covalente C-E y a una estabilización por interacciones intramoleculares.

En solución por RMN de ^1H , se estableció la prevalencia de los confórmers con los sustituyentes sililo y estanilo en posición ecuatorial. Lo anterior se dedujo de la observación de constantes de acoplamiento a cuatro enlaces [$^4J(^1\text{H}, ^{119}\text{Sn})$], con un arreglo en "W". Debido a la fluxionalidad de los ditiazinanos, en los derivados *tris*- o *tetra*heterociclohexanos **19-35** se observó solo un juego de señales para los

anillos. Lo anterior indicó que los rotámeros posibles provocados por el giro del enlace ecuatorial C-E (Si, Sn o Ge) se encuentran en equilibrio.

Se observó que la sustitución de la posición C2 por los átomos del grupo 14, en los 5-alkil-[1,3,5]-ditiazinanos frena fuertemente la inversión del ciclo a temperatura ambiente. El anclaje del anillo se comprobó por RMN de ^1H , al observar un sistema AB entre los protones metilénicos de los carbonos 4 y 6. La sustitución en C2 aumenta la barrera de energía requerida para la inversión del heterociclo. No fue posible determinar dicha energía experimentalmente debido a que los experimentos de RMN a temperatura variable (de +25 a +105 °C) no alcanzaron la temperatura de coalescencia del sistema AB. Esta observación indica que la inversión del heterociclo requiere una energía superior a $76 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. También, muestran que las moléculas son térmicamente estables hasta 105 °C.

Existe una protección importante de los átomos de azufre en posición β sobre el silicio y el estaño lo cual se refleja en el desplazamiento químico de la RMN de ^{29}Si y de ^{119}Sn . Esta protección se incrementa con el número de átomos de azufre. Esta tendencia se atribuye a la presencia de interacciones $\text{S}\cdots\text{Si}$ y $\text{S}\cdots\text{Sn}$.

En el estado sólido la conformación de los anillos determina la quiralidad de los compuestos *tripodales* **19**, **22** y **23** y *tetrapodales* **36**. En los sistemas *tripodales* MeSiMeDtz_3 (**19**), MeSnMeDtz_3 (**22**) y $\text{MeSn}i\text{PrDtz}_3$ (**23a** y **23b**), la presencia del metilo junto con los tres ditiazinanos establece un eje de rotación C_3 . Mientras que en los *tripodales* PhSiMeDtz_3 (**25**) y $\text{PhSn}i\text{PrDtz}_3$ (**28**), el fenilo provoca la pérdida de simetría C_3 para originar una molécula con simetría C_1 . Lo anterior indica que en estos sistemas el sustituyente del metal central tiene un papel fundamental en la simetría de la molécula.

Las fuerzas de empaquetamiento cristalino provocó la formación de los primeros ejemplos en los que el átomo de estaño adquiere la posición axial en los (5-alkil-[1,3,5]-ditiazin-2-il)-estanos **23b**, **35** y **36**. Esta conformación no se observó en los organosilanos. La mayor longitud de enlace Sn-C [$2.172(2) \text{ \AA}$] vs Si-C [$1.902(3) \text{ \AA}$] podría favorecer la inversión del heterociclo en el proceso de cristalización. Los cálculos computacionales del compuesto **35** revelaron que, la

diferencia en energía entre dos conformeros de **35**: uno con el estaño enlazado a los cuatro ditiazinilos en ecuatorial y otro unido a dos ditiazinilos en ecuatorial y dos en axial, es baja ($\Delta G^\circ = 6.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) y hace posible la existencia de ambos conformeros (C-Snax y C-Snec).

En los compuestos *tripodales* **19**, **20**, **22**, **23a**, **23b**, **25**, **28** y **35** los grupos ditiazinilos aportan una gran concentración de densidad electrónica en un mismo átomo (Si, Ge o Sn), que no ejerce efectos de repulsión estérica ni electrónica para cambiar la geometría tetraédrica del átomo de silicio o estaño. Tampoco los grupos N-R (R= Me, *i*Pr o *t*Bu) tienen efecto sobre la estructura de los compuestos, por lo que se mantiene una geometría tetraédrica en el átomo broche. Únicamente en el compuesto *tetrapodal* **36** analizado por la difracción de rayos-X, se observó una distorsión de la geometría tetraédrica probablemente por el acomodo de los dos heterociclos con el estaño en posición axial y ángulos de enlace C2-Sn-C2 (129.0 ° y 102.2°).

La participación de los heteroátomos (N o S) en interacciones intra- e intermoleculares del tipo S...E (E = Si, Ge o Sn), S...H, N...H y S...S puede ser la responsable de la cristalinidad en los compuestos *tri-* y *tetrapodales*. La disponibilidad de los quince pares libres de electrones en los compuestos *tripodales* y de veinte en los *tetrapodales*, les confiere un gran potencial para actuar como ligantes con diferentes metales.

CAPÍTULO 3

Compuestos de fósforo, antimonio, azufre y selenio derivados del 5-metil-[1,3,5]-ditiazinano. Síntesis, estructura y reactividad

3.1.- INTRODUCCIÓN

La fascinante arquitectura molecular de los compuestos *tripodales* derivados de elementos de grupo 14, dio pauta para diseñar nuevas moléculas de fósforo y antimonio derivadas del 5-metil-[1,3,5]-ditiazinano (1), en donde el átomo central se enlaza en la posición dos del heterociclo. Los elementos del grupo 15, tienen un comportamiento químico diferente a los del grupo 14. Por otro lado, el azufre y el selenio también pueden dar lugar a *bisditiazinanilsulfuro* y *selenuro*. Los heteroátomos del grupo 15 en el estado de oxidación (3+) tienen un par libre de electrones y se comportan como bases y ácidos de Lewis. Los del grupo 16 pueden ser divalentes, con estado de oxidación de -2. Es importante señalar que el fósforo (2.19) y el antimonio (2.05), tienen menor electronegatividad que el carbono (2.55) y por lo tanto sus enlaces pueden clasificarse como organometálicos, mientras que el azufre (2.58) y el selenio (2.55) son un poco más o igualmente electronegativos que el carbono. Esta relación de átomos centrales es un motivo importante para analizar con detalle las características de estas moléculas.

Los átomos de fósforo y antimonio pueden funcionar como broches para sostener uno, dos o tres ditiazinanos y dar compuestos mono-, di- y *tripodales*. Una característica importante de esta nueva familia de compuestos son los ángulos cerrados que presentan los compuestos trivalentes de fósforo y antimonio.

En esta tesis se reportan los sistemas: mono, di y *tripodal* de fósforo y un sistema *tripodal* de antimonio y los sistemas oxidados con oxígeno, azufre y selenio. Se analizan también sistemas *dipodales* derivados del azufre y del selenio.

La caracterización de los nuevos derivados se realizó por RMN multinuclear, espectrometría de masas TOF (+), análisis elemental y difracción de rayos-X para los compuestos cristalinos **41-43, 45, 47-50**.

3.2.- ANTECEDENTES

3.2.1.- Fosfinas y estibinas.

Las organofosfinas y organoestibinas contienen en su estructura al menos un enlace E-C (E = P o Sb), el cual se polariza y genera una mayor densidad electrónica en el carbono ($E^{\delta+}-C^{\delta-}$). Los elementos del grupo 15 presentan comúnmente varios estados de oxidación (-3, +3 o +5).

En las fosfinas y estibinas, la geometría del átomo central es piramidal con ángulos de enlace que disminuyen de acuerdo al siguiente orden $P > Sb > Bi$.¹⁰²

Las fosfinas tienen un uso importante como ligantes en química de coordinación debido a su fácil coordinación con elementos metálicos del bloque d. Las estibinas han sido menos utilizadas como ligantes debido a la dificultad de su manipulación y a que el par libre de electrones que poseen se encuentra menos disponible y por lo tanto menos reactivo en comparación con los de las fosfinas. Algunas fosfinas y estibinas coordinadas al platino (II) han sido utilizadas para inhibir el desarrollo y multiplicación de células malignas.¹⁰³ La reacción de síntesis más utilizada para preparar fosfinas y estibinas es la reacción metátesis con organolitados o reactivos de Grignard y derivados halogenados de fósforo o de antimonio, Figura 3.1. Este método ha dado lugar a la preparación de compuestos *tripodales* novedosos, como por ejemplo un compuesto de antimonio que funciona como ligante, en donde los átomos coordinantes son el nitrógeno y el antimonio.¹⁰⁴

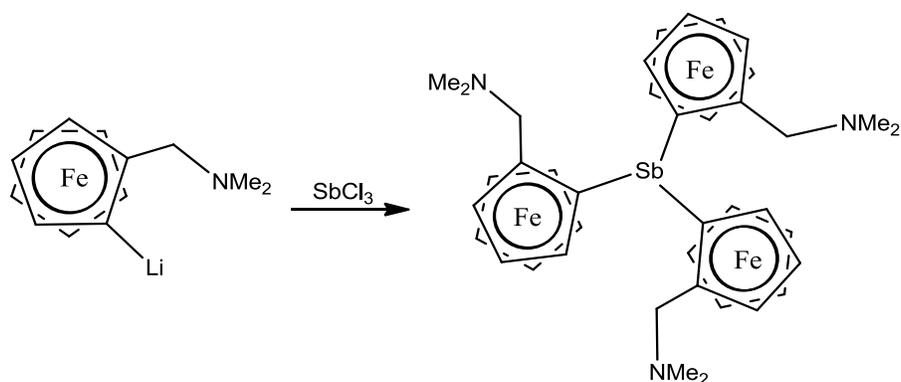


Figura 3.1. Síntesis de la *tris*-(1,2-N,N-dimetilaminometilferrocenil)estibina.

3.2.2.- Propiedades ácido-base de Lewis de fosfina y estibinas.

La presencia de un par de electrones libres en las fosfinas y estibinas les confiere propiedades de bases de Lewis y un carácter donador σ . En el enlace de coordinación $E \rightarrow M$, existe además el fenómeno de retrodonación de densidad electrónica del metal hacia el orbital σ^* del enlace E-C y los orbitales d del heteroelemento E.

En la literatura existen varios reportes de estibinas multidentadas que se han utilizado como agentes estabilizantes de compuestos de platino. Es importante señalar que al igual que el fósforo, el antimonio presenta un comportamiento anfótero al funcionar como base de Lewis hacia el metal o como ácido de Lewis al aceptar un par de electrones de un átomo donador $D \rightarrow E$,¹⁰³ Figura 3.2.

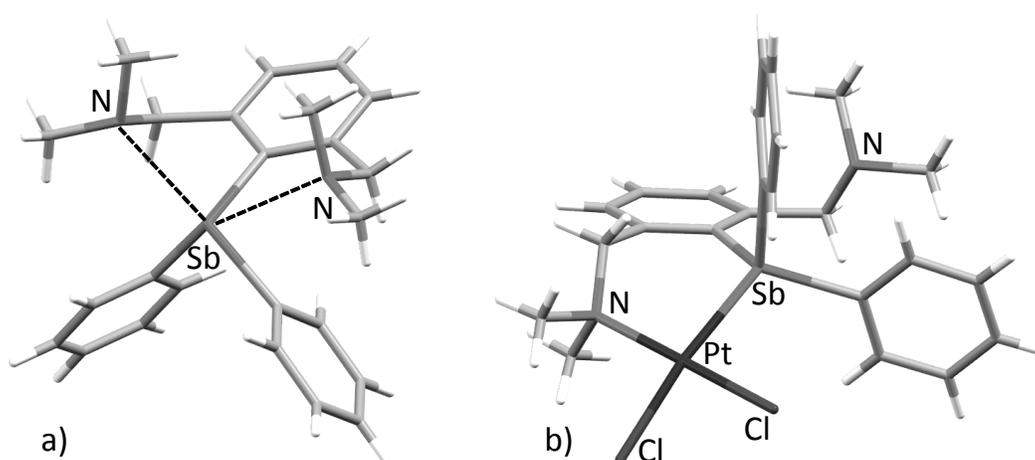


Figura 3.2 Estibinas con diferente comportamiento: a) ácido, b) base.

El carácter ácido del antimonio (3+) se demuestra por la coordinación N→Sb y se infiere de la direccionalidad del par libre de electrones del nitrógeno al antimonio y también en la distancia N...Sb que debe ser menor que la suma de los radios de van der Waals [$\sum r_{vdW}(\text{N}, \text{Sb}) = 3.8 \text{ \AA}$]. Esta coordinación se ha observado en el estado sólido por el análisis de las estructuras de estibinas por difracción de rayos-X.^{105–107} El comportamiento ácido del Sb (3+) ha sido poco estudiado y es una motivación para el análisis estructural de las fosfinas y estibinas reportadas en este capítulo.

La interacción del átomo de azufre en el tiofurano-2-estibina se ha observado también en el estado sólido por difracción de rayos-X.^{108,109} La figura 3.3 muestra la interacción Sb...S (3.897 Å), la distancia entre los átomos es menor a la suma de sus radios de van der Waals [$\sum r_{vdW}(\text{S}, \text{Sb}) = 4.0 \text{ \AA}$]. Las estibinas han mostrado ser ligantes útiles con metales de transición tales como en el oro,¹¹⁰ la plata,¹¹¹ el renio, el manganeso¹¹² y el rodio.¹¹³

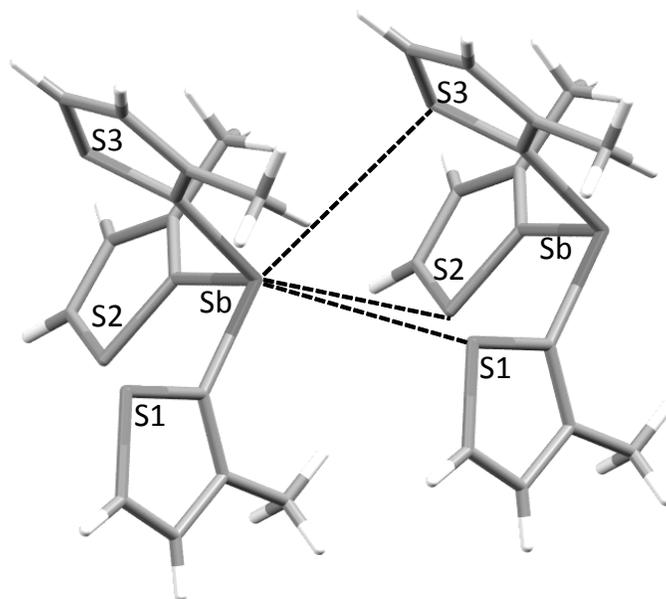


Figura 3.3. Interacciones Sb...S en el compuesto tiofurano-2-estibina.

La acidez de Lewis del fósforo se ha encontrado en sales de fosfenio provenientes de las reacciones de carbonilación de Sonogashira.¹¹⁴ Esta naturaleza ácida se ha observado también en carbenos y en compuestos donadores como aminas, iminas y fosfinas.^{115,116}

3.2.3.- *Química de coordinación de fosfinas y estibinas.*

La habilidad coordinante de fosfinas y estibinas terciarias con metales está controlada por factores estéricos y electrónicos. La diferencia de energía de los orbitales “ns” y “np” aumenta conforme se desciende en el grupo periódico y provoca que los ángulos de enlace C-E-C disminuyan, en la PPh_3 (103°), AsPh_3 (100°), SbPh_3 (96°) y en la BiPh_3 (94°). La diferencia de energía entre orbitales “ns” y “np” también refleja el aumento del carácter “p” de los enlaces C-E. La disminución del poder coordinante del par de electrones libres se debe al mayor carácter “s” que hace que el par libre de electrones se contraiga hacia el centro del átomo.¹¹⁷

La química de coordinación de estibinas con metales del bloque “p” ha sido poco explorada, los primeros reportes de sistemas de coordinación $\text{Sb} \rightarrow \text{M}$ (M= Ga, Al) son del año 2000.¹¹⁸ Parte del interés radica en su potencial como precursores en la fabricación de semiconductores. En la última década, esta aplicación generó un gran interés en el estudio por difracción de rayos-X de los aductos $\text{Sb} \rightarrow \text{Ga}$.^{119,120} Las estibinas derivadas de ciclohexilos tienen actividad biológica¹²¹ mientras que las ciclohexilfosfinas son buenos agentes coordinantes de halogenuros de oro¹²² y de cobre.¹²³

3.2.4.- *[1,3,5]-Heterociclohexanos portadores de fosfinas y sus óxidos en la posición C2.*

Existe únicamente un estudio teórico de 5-alkil-[1,3,5]-ditiainanos sustituidos en la posición dos por nitrógeno.¹²⁴ Según nuestro conocimiento, no existen otros ejemplos de derivados del grupo 15 en esta posición de los ditiainanos. Por otro lado se han reportado varios compuestos con fósforo en la posición C2 de [1,3,5]-tritanos y [1,3]-ditanos.¹²⁵ Los autores indican que la preferencia del átomo de fósforo por la posición axial del sustituyente en los [1,3]-ditanos se atribuye al efecto anomérico, provocado por una interacción estereoelectrónica entre el par de electrones libre del heteroátomo en la posición axial (n_s) y el orbital de antienlace $\sigma^*_{\text{C-P}}$,¹²⁶ Figuras 3.4 y 3.5.

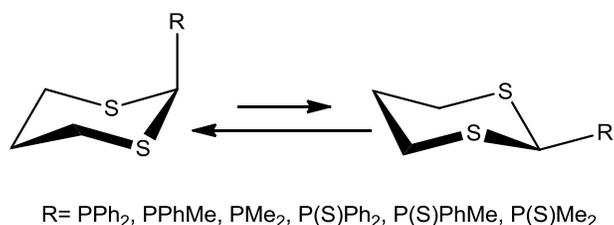


Figura 3.4. Preferencia conformacional de fosfinas derivadas del [1,3]-ditiano

El óxido de ([1,3]-ditian-2-il)-difenilfosfina ha sido el más estudiado. La magnitud de las constantes de acoplamiento [$^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{Hec}) = 15 \text{ Hz}$ y $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{Hax}) = 4.2 \text{ Hz}$] y la estructura molecular obtenida por difracción de rayos-X muestra que el óxido de difenilfosfina prefiere adoptar la posición axial.¹²⁷ Al respecto, los estudios computacionales atribuyen esta situación a la contribución de la deslocalización electrónica.¹²⁸ La diferencia de energía entre los conformeros axial y ecuatorial, determinada experimentalmente es de $14.22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.¹²⁹

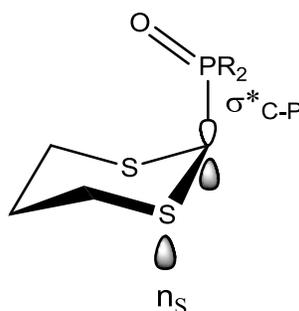


Figura 3.5. Interacción estereoelectrónica $n_S \rightarrow \sigma^*_{\text{C-P}}$.

Es importante señalar que la presencia de un átomo de nitrógeno con un par de electrones adicional en la posición cinco de los 2-fosfinil-5-alquil-[1,3,5]-ditiazinanos puede cambiar su comportamiento electrónico y conformacional, por lo que su estudio se vuelve muy relevante.

En este trabajo se presenta la síntesis y el estudio de la estructura de fosfinas y de sus derivados oxidados con azufre y selenio, en las que el fósforo está unido por la posición dos a uno, dos o tres ditiazinilos. Además, se realizó la síntesis de la estibina *tripodal* y se hizo reaccionar con azufre y selenio. La reacción resultó en la síntesis de las bisditiazinanos sulfuro y selenuro cuya síntesis y estudio estructural fue de gran interés.

3.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.1.- Síntesis de las fosfinas 37-40 y 48

La síntesis de las organofosfinas (**37-39**) y organoestibina (**48**), Figura 3.6, se llevó a cabo a través de la reacción del 2-litio-5-metil-[1,3,5]-ditiazinano con cloruros de fósforo (PPh_2Cl , PPhCl_2 y PCl_3) y antimonio (SbCl_3). La síntesis procede en condiciones anhidras estrictas, en atmósfera de nitrógeno, utilizando las técnicas Schlenk. La formación de las fosfinas se siguió por RMN de ^{31}P .

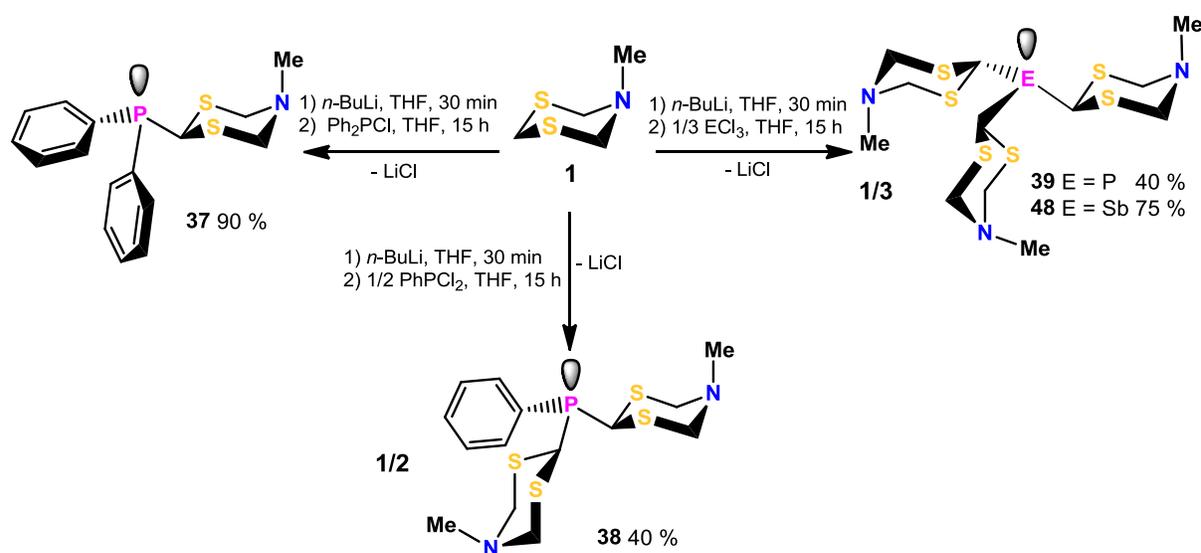


Figura 3.6. Esquema general de síntesis de las fosfinas **37-39** y de la estibina **48**.

Durante la exploración de las condiciones de síntesis se observó que en las reacciones con soluciones concentradas se provoca una reacción rápida y poco selectiva que da una mezcla de compuestos difícil de separar y analizar. Las condiciones óptimas de reacción para mejorar el rendimiento se encontraron al aumentar la dilución de la mezcla de reacción y agregar, vía cánula, el reactivo de fósforo disuelto en THF a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ a una solución también a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ del compuesto organolitado **1.1** en THF. El tiempo de reacción óptimo es de tres horas a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ seguido de doce horas en agitación a temperatura ambiente. La síntesis de fosfinas con dos (**38**) y tres (**39**) heterociclos fue más complicada, lo anterior atribuido al impedimento estérico que ocasiona rendimientos bajos ($\sim 40\%$). Estos se

cuantificaron por RMN de ^1H y ^{31}P , ya las fosfinas **37-39** no se pudieron aislar del crudo de reacción. Las condiciones de reacción para la obtención de **48** son las mismas que para los derivados organosilanos y organoestananos tripodales (capítulo 2).

3.3.2.- Caracterización por RMN multinuclear

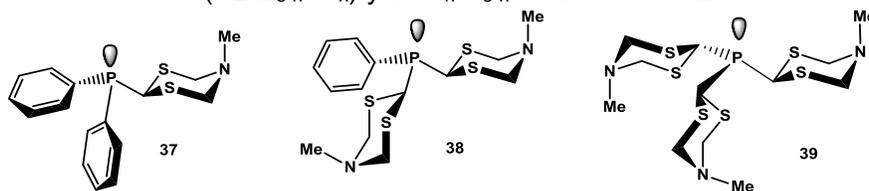
3.3.2.1.- RMN de ^{31}P de las fosfinas **37-39**

Los desplazamientos químicos de los compuestos **37-39** se resumen en la Tabla 3.1. La señal de ^{31}P del compuesto **37** ($\delta = -3.8$ ppm) se asignó por comparación con los desplazamientos de difenilalquilfosfinas $[\text{RP}-(\text{Ph})_2]$.¹³⁰ El intercambio en la fosfina de un átomo de cloro (PPh_2Cl , $\delta = +83.0$ ppm) por un grupo [1,3,5]-ditiazinanilo provoca que la señal de ^{31}P se desplace a frecuencias bajas. La protección se debe al intercambio del cloro por un elemento menos electronegativo como el carbono. El mismo efecto se encuentra en las *bis* y *tris*-ditiazinanilfosfinas **38** y **39**, en las que se observan claramente los efectos protectores ($\Delta\delta$) en el fósforo, al unir dos o tres ditiazinanilos, Tabla 3.2.

Tabla 3.1. Datos [δ , ppm] de RMN ^{31}P (121.5 MHz, CDCl_3 , 20 °C) de los compuestos **37-39**.

	37	38	39
δ	-3.8	-10.0	+3.3

Tabla 3.2 Datos (δ y $\Delta\delta$, ppm) de RMN ^{31}P (121.5 MHz, CDCl_3 , 20 °C) de las fosfinas **37-39** ($\text{PDtz}_{3-n}\text{Ph}_n$) y $\text{PPh}_n\text{Cl}_{3-n}$ cuando $n = 0-2$.



n	$\text{PPh}_n\text{Cl}_{3-n}$	$\text{PDtz}_{3-n}\text{Ph}_n$	$\Delta\delta$
2	+81	-3.8	84.4
1	+162	-10.0	172
0	+220	+3.3	216.7

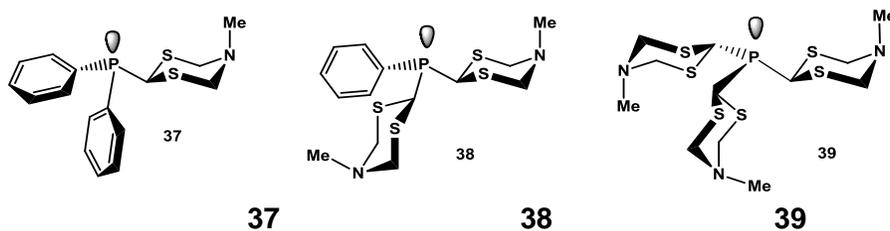
La comparación de los desplazamientos químicos de la trifenilfosfina ($\delta = -6.0$ ppm) y el tricloruro de fósforo ($\delta = +220.0$ ppm) permitió establecer que el efecto protector de los ditiazinanos y fenilos son similares (73 ppm y 75 ppm), con lo cual es posible predecir los desplazamientos químicos del ^{31}P en las diferentes fosfinas de 5-alquil-[1,3,5]-ditiazinanos.

3.3.2.2.- RMN de ^1H de los compuestos **37-39**

Los cambios de las señales de los protones también permiten establecer la formación de los enlaces P-C, Tabla 3.3. Los espectros de RMN de ^1H a temperatura ambiente, de los compuestos **37** y **39** presentan señales anchas, indicativo de que los ditiazinanos se encuentran en equilibrio conformacional. Así, para el compuesto **37**, en la zona alifática aparecen tres señales sencillas en una relación [1:4:3]. La señal en 4.87 ppm se asignó a H2. El cambio de desplazamiento químico ($\Delta\delta = 0.8$ ppm) a frecuencias altas con respecto a H2 del precursor **1** se atribuye al efecto electroatractor de la fosfina. Otra señal sencilla en 4.46 ppm, que integra para cuatro protones corresponde a los metilenos en C4 y C6. Las señales de los fenilos son anchas, razón por la cual no fue posible medir las constantes de acoplamiento $^nJ(^1\text{H}, ^{31}\text{P})$, $n = 2$ o 3. El comportamiento fluxional en las fosfinas **37** y **39** difiere del comportamiento analizado anteriormente para los derivados de silicio, germanio y

estaño (capítulo 1 y 2), en donde se frena la velocidad de inversión del anillo y se observan sistemas anclados a temperatura ambiente.

Tabla 3.3 Datos [δ , ppm; $^2J(^1H, ^1H)$] de los espectros de 1H (300 MHz, $CDCl_3$, 20 °C) de las fosfinas **37-39**.



<i>H7</i>	2.60 (s)	2.49 (s)	2.64 (s)
<i>H4, H6</i>	4.46 (s)	Hec 4.20 (d) Hax 4.54 (d) [$^2J(^1H, ^1H) = 13.2$ Hz]	4.47 (s)
<i>H2</i>	4.87 (s)	4.92 (s)	4.95 (s)
<i>H_m, H_p</i>	7.34 (sa)	7.33 (m)	---
<i>H_o</i>	7.58 (sa)	7.60 (m)	---

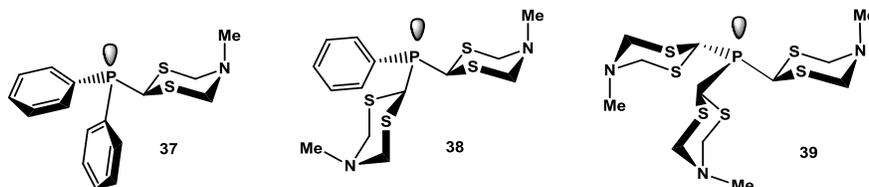
La fosfina **38** tiene un comportamiento diferente al de **37** y **39**, en el espectro de protón a temperatura ambiente, los protones de los metilenos en C4 y C6 aparecen como un sistema AB que indica que el heterociclo se encuentra anclado. Es interesante observar que en los compuestos **37-39**, el protón H2 es una señal sencilla sin acoplamiento con el fósforo, debido a que el ditiazinanilo se encuentra en un equilibrio dinámico a temperatura ambiente y solo se observa el promedio de los isómeros axial y ecuatorial (Sección 3.3.6.1).

3.3.2.3.- RMN de ^{13}C de los compuestos **37-39**

En la Tabla 3.4 se resumen los desplazamientos químicos de los compuestos **37-39**. El intercambio de un protón H2 por un grupo difenilfosfino provoca un efecto inductivo que desprotege C2. El fósforo se acopla con el C2 y da una señal doble en el espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **37** [$^1J(^{13}C, ^{31}P) = 29.5$ Hz] mientras que en el espectro de **38** y **39** aparecen señales anchas, posiblemente por la superposición de dos o tres señales dobles. Los carbonos C4, C6 y el grupo metilo

sufren cambios poco significativos. Los datos de los grupos aromáticos se encuentran en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Datos [δ y $\Delta\delta$, ppm; $^nJ(^{13}\text{C},^{31}\text{P})$, Hz] de RMN de ^{13}C (75.46 MHz, CDCl_3 , 20 °C) de las fosfinas **37-39**.



	37	38	39
C_7	37.5	37.6	37.7
C2	44.8 [d, $^1J(^{13}\text{C},^{31}\text{P}) = 29.5$]	42.0 (sa)	41.3 (sa)
$\Delta\delta$	10.4	7.6	6.9
C_4, C_6	59.5	59.1 y 58.7	59.9
C_m	128.3 [d, $^3J(^{13}\text{C},^{31}\text{P}) = 6.9$]	128.1 [d, $^3J(^{13}\text{C},^{31}\text{P}) = 7.8$]	---
C_p	129.3	130.3	---
C_o	133.9 [d, $^2J(^{13}\text{C},^{31}\text{P}) = 19.8$]	134.9 [d, $^2J(^{13}\text{C},^{31}\text{P}) = 20.8$]	---
C_i	[*]	131.1 [d, $^1J(^{13}\text{C},^{31}\text{P}) = 16.1$]	---

*no se observó, sa = señal ancha.

La sustitución del enlace P-Cl por uno P-ditiazinano disminuye el valor de las constantes de acoplamiento $^nJ(^{13}\text{C},^{31}\text{P})$ en los carbonos aromáticos. La constante de acoplamiento entre el carbono *ipso* y el fósforo es de 51.1 Hz en el PhPCl_2 y disminuye a 16.1 Hz en la fosfina **38**. En la señal de C_o se observó la misma tendencia y la constante pasa de 31.4 Hz a 20.8 Hz.

3.3.3.- Reacción del PCl_3 con el 2-litio-5-metil-[1,3,5]-ditiazinano

Las reacciones de sustitución de las clorofosfinas al aumentar el número de ditiazinanos requieren de mayor energía de formación, mayor tiempo de reacción y ello conduce a menores rendimientos. Así, la formación del compuesto **39** requiere de al menos diez horas de reacción a temperatura ambiente. A tiempos de reacción menores se obtienen mezclas del compuesto **39** (RMN de ^{31}P $\delta = +3.3$ ppm) con

PMeDtz₂Cl (**40**, 5 %) el cual todavía tiene un enlace P-Cl de acuerdo a la RMN de ³¹P ($\delta = +93.0$ ppm).

En el espectro de masas de alta resolución TOF(+) de la mezcla de reacción se ve el patrón isotópico de la fosfina **39** ($m/z = 434.0106$ uma, ion molecular de [C₁₂H₂₄N₃PS₆ + H]⁺). Un patrón isotópico adicional de C₈H₁₈N₂OPS₄, $m/z = 317.0038$ uma que corresponde al ión [HOPMeDtz₂ + H]⁺ producto de hidrólisis del compuesto **40**.

3.3.4.- Caracterización de tris(5-metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-antimonio (**48**)

El compuesto *tris*(5-metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-antimonio (**48**) precipitó de la mezcla de reacción, lo que facilitó su purificación. Este compuesto es un sólido beige, muy sensible al aire que aún en condiciones anhidras se transforma a un sólido de color anaranjado. Los sólidos anaranjados resultaron ser insolubles en la mayoría de disolventes orgánicos polares apróticos (CH₂Cl₂, CHCl₃, THF, DMSO) por lo cual no pudieron ser caracterizados.

En el espectro de RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃) de la estibina **48** (sólido beige), Figura 3.7 (a), las señales sencillas indican un equilibrio dinámico. Al cambiar el CDCl₃ ($\epsilon = 4.81$) por CD₂Cl₂ ($\epsilon = 8.93$) como disolvente, los heterociclos se anclan y se observan señales anchas para los protones AB de los carbonos C4 y C6, Figura 3.7 (b), separando los hidrógenos H4ax y H6ax de H4ec y H6ec. La mayor polaridad del disolvente podría explicar este fenómeno. Un disolvente más polar favorece el isómero con mayor polaridad, en el caso de la estibina **48**, éste es el isómero que tiene el antimonio en la posición axial. La estructura molecular del compuesto **48** con tres ditiazinanos en la posición axial determinado por difracción de rayos-X (Figura 3.38) contrasta con esta propuesta. El desplazamiento del equilibrio hacia los confórmeros de mayor polaridad debido al incremento de la constante dieléctrica en los disolventes, ha sido ampliamente documentado.¹³¹

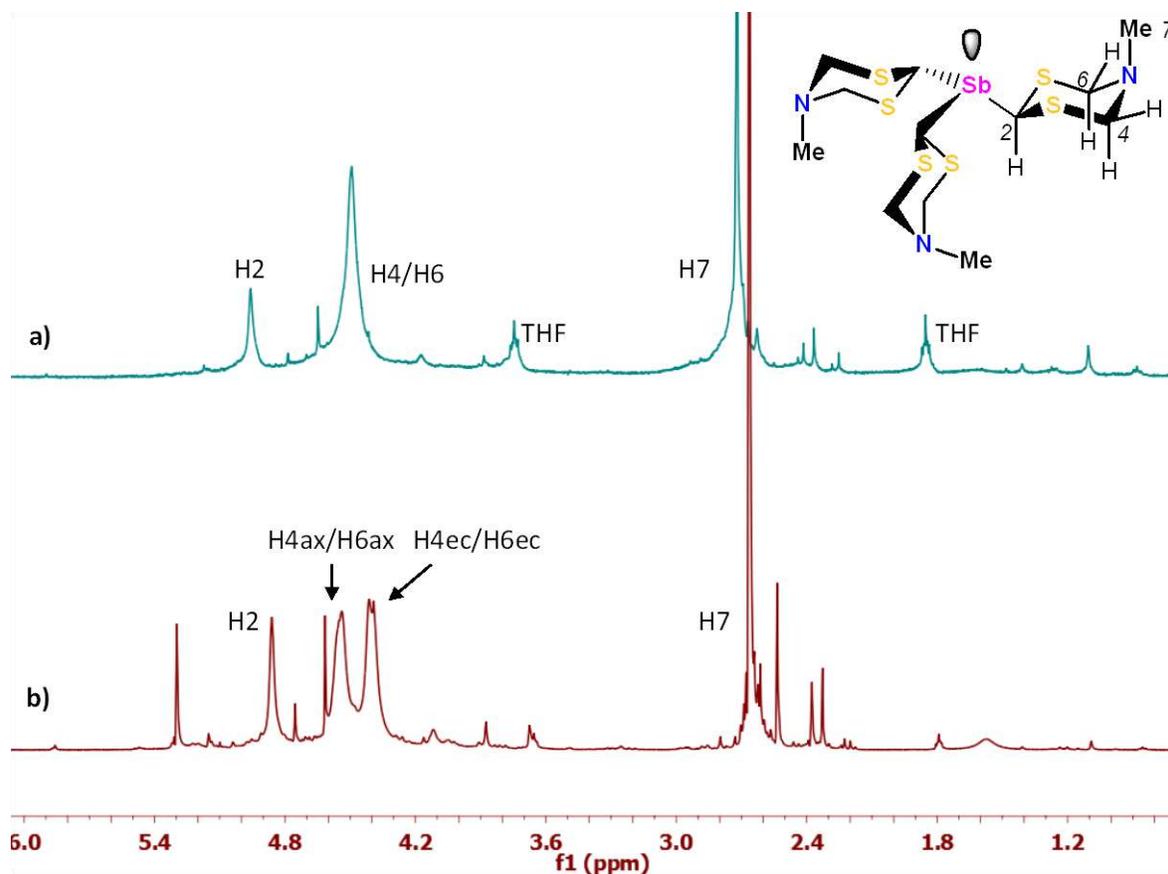


Figura 3.7. Espectro de RMN de ^1H (500 MHz, 20 °C) del compuesto **48**: a) en CDCl_3 y b) en CD_2Cl_2 .

La Tabla 3.5 muestra los datos de RMN del compuesto **48** en donde se aprecia que el antimonio produce un efecto desprotector menor en C2, respecto al compuesto de fósforo **39** y esto se puede atribuirse a la diferencia de electronegatividad de Pauling entre el antimonio (2.05) y el fósforo (2.19), Figura 3.8.

Tabla 3.5. Datos (δ , ppm) de RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3 , 20 °C) y ^{13}C (125.76 MHz, CDCl_3 , 20 °C) del compuesto **48**.

posición	^1H	^{13}C
7	2.71 (s)	38.1
4,6	4.34 (s)	60.7
2	4.50 (s)	37.0

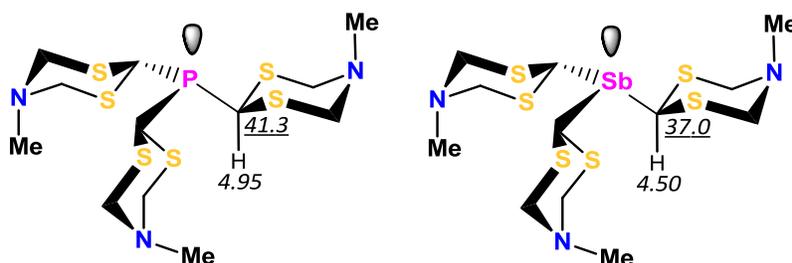


Figura 3.8. Datos (δ , ppm) de RMN ^1H y ^{13}C de la posición C2 en los compuestos **39** y **48**.

3.3.5.- Oxidación de las fosfinas **37-39** con azufre y selenio y caracterización de los compuestos **41-47**

Las fosfinas **37-39** se oxidaron *in situ* en presencia de azufre y selenio en condiciones anhidras y a temperatura ambiente, Figura 3.9. Como se esperaba, los compuestos oxidados resultaron más estables, característica que permitió aislarlos y manipularlos en condiciones ambientales.

El tiempo de reacción se optimizó monitoreando la reacción por RMN de ^{31}P , la oxidación completa de las fosfinas **37-39** derivadas de 5-metil-[1,3,5]-ditiazinano ocurre después de 10 h de agitación a temperatura ambiente. La purificación de la mezcla de reacción por cromatografía flash en columna en sílice permitió la obtención de cristales del óxido de fosfina **41**, del sulfuro de fosfina **42** y los selenuros de fosfina **43**, **45** y **47** derivados de 5-metil-[1,3,5]-ditiazinano.

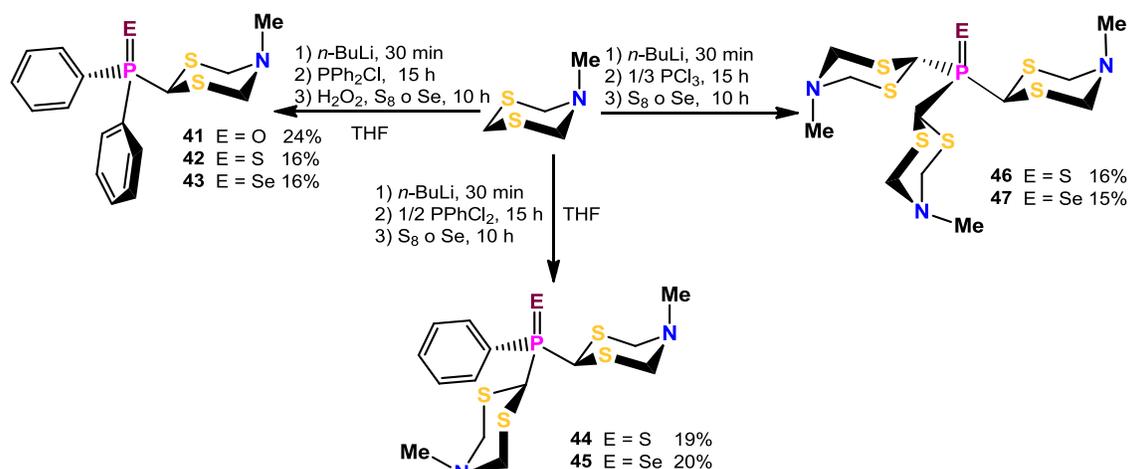
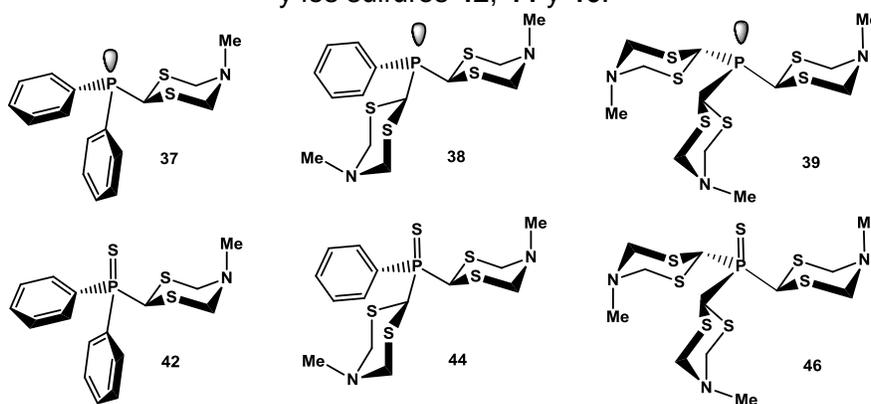


Figura 3.9 Síntesis de sulfuros y selenuros de fosfina **41-43**, **45** y **47**.

3.3.5.1.- RMN de ^{31}P de los compuestos **42-47**

En los espectros de RMN ^{31}P de los sulfuros de fosfinas **42**, **44**, **46** y de los selenuros de fosfina **43**, **45** y **47** derivados de 5-metil-[1,3,5]-ditiazinano se observa una sola señal. En la Tabla 3.6 se resumen los desplazamientos químicos de los sulfuros de fosfina **42**, **44** y **46**. El cambio de oxidación de 3+ a 5+ se refleja en el cambio del desplazamiento químico $\Delta\delta$ de 50 a 65 ppm.

Tabla 3.6. Datos ($\Delta\delta$, ppm) de RMN ^{31}P (121.5 MHz, CDCl_3 , 20 °C) de las fosfinas (**37-39**) y los sulfuros **42**, **44** y **46**.



n	$\text{PDtz}_{3-n}\text{Ph}_n$	$\text{SPDtz}_{3-n}\text{Ph}_n$
2	37 -3.8	42 +50.0
1	38 -10.1	44 +55.3
0	39 +3.3	46 +60.0

En los selenuros de fosfinas, los espectros de RMN de ^{77}Se permitieron caracterizar también los compuestos **43**, **45** y **47**. Los datos espectroscópicos para los selenuros de fósforo **43**, **45** y **47** se resumen en la tabla 3.7. En la Figura 3.10 se presenta como ejemplo, el espectro de ^{77}Se del compuesto **45**. La señal es doble por acoplamiento entre ^{77}Se y ^{31}P [$^1J(^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se}) = -760.5 \text{ Hz}$]. En el espectro de RMN de ^{31}P , el mismo compuesto **45** presenta una señal con un acoplamiento $^1J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P})$ igual a -760 Hz. La señal sencilla corresponde a los núcleos de ^{31}P enlazados a los cinco isótopos de selenio magnéticamente inactivos (^{74}Se , ^{76}Se , ^{78}Se , ^{80}Se , ^{82}Se).

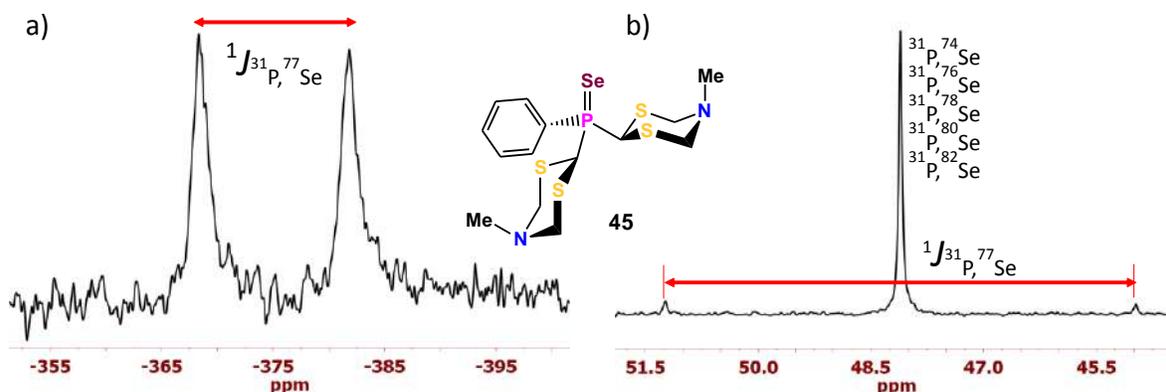


Figura 3.10. Espectros de: a) RMN de ^{77}Se y b) RMN de ^{31}P del compuesto **45**.

Tabla 3.7. Datos [δ , ppm, $^1J(^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se})$, Hz] de RMN ^{31}P (121.5 MHz, CDCl_3 , 20 °C) y ^{77}Se (57.23 MHz, CDCl_3 , 20 °C) de los compuestos **43**, **45** y **47**.

	43	45	47
^{31}P	42.9	48.1	53.7
	$[^1J(^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se}) = -750.6]$	$[^1J(^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se}) = -760.5]$	$[^1J(^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se}) = -767.2]$
^{77}Se	-326.9	-375.0	-361.7
	$[^1J(^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se}) = -750.6]$	$[^1J(^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se}) = -773.2]$	$[^1J(^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se}) = -763.5]$

3.3.5.2.- RMN de ^1H de los sulfuros y selenuros de fósforo **42-47**

El análisis de los espectros de ^1H reflejó cambios electrónicos importantes en las fosfinas oxidadas **42-47**. El protón H2 se desplaza a frecuencias altas ($\Delta\delta = 0.4$ ppm) con respecto a las fosfinas iniciales **37-39**, provocado por el efecto electroatractor de los enlaces $\text{P}=\text{S}$ o $\text{P}=\text{Se}$ que hacen más ácido al H2. A temperatura ambiente, el espectro de protón muestra que los heterociclos están anclados, Figura 3.11, la ausencia de un par libre de electrones en el átomo de fósforo del compuesto **42** está relacionado con el fenómeno de inversión en los heterociclos. En la zona alifática del espectro del compuesto **42** se observa este comportamiento, los metilenos en C4 y C6 dan un patrón de acoplamiento AB con

constantes $^2J(^1\text{H}_{\text{ax}}, ^1\text{H}_{\text{ec}})$ de 12 Hz. En $\delta = 5.05$ ppm, las señales de H2 se encuentran traslapadas con las de H4ax y H6ax.

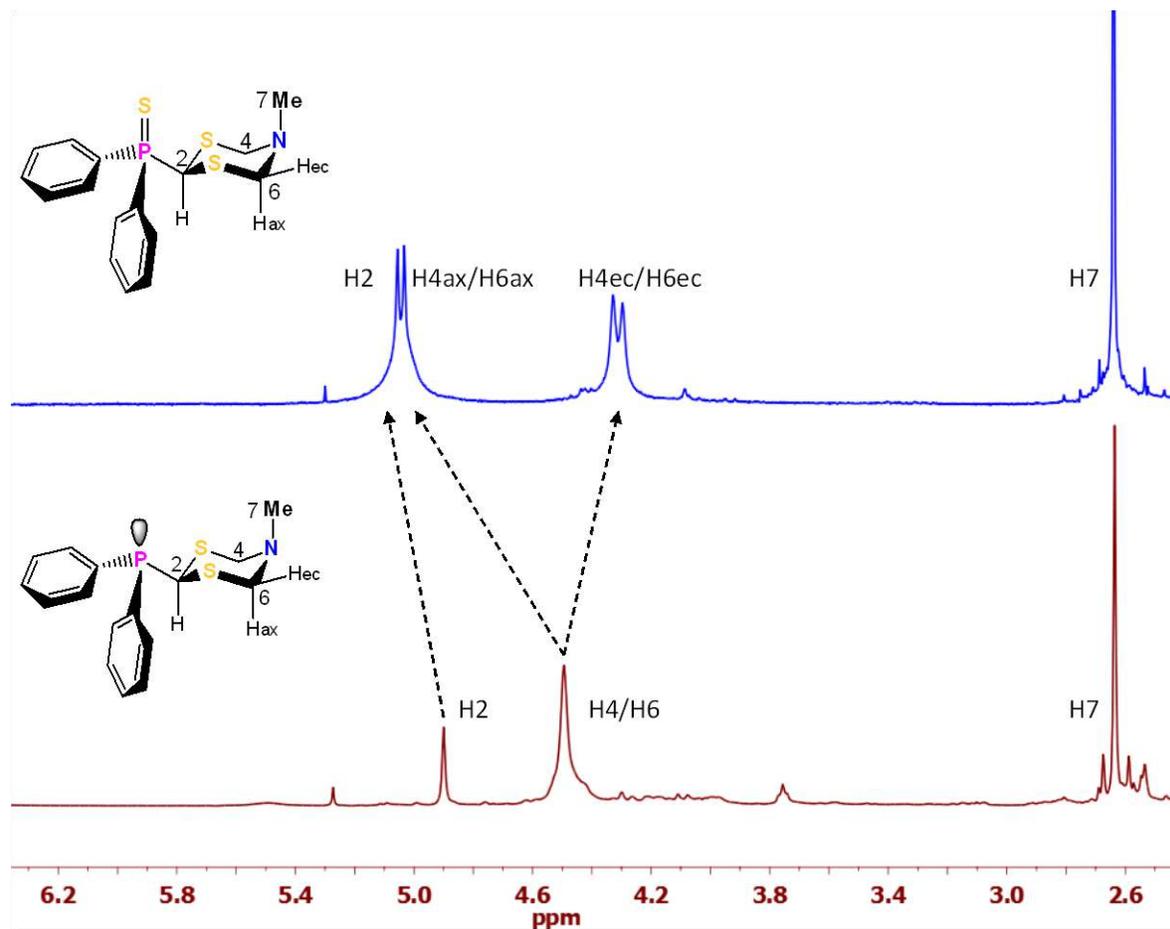
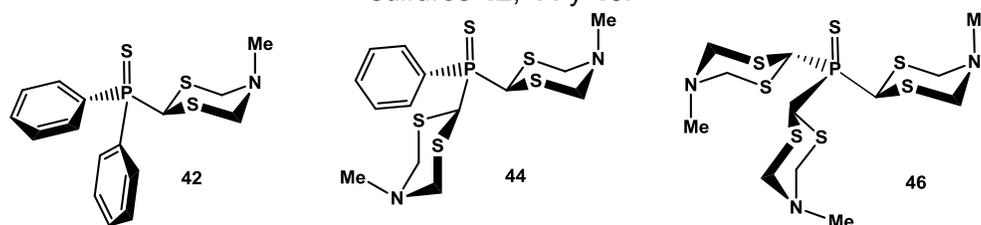


Figura 3.11. Zona alifática de los espectros de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C) de los compuestos **42** y **37**.

En las Tablas 3.8 y 3.9 se encuentran los datos de la RMN de ^1H de los sulfuros **42**, **44** y **46** y selenuros de fósforo **43**, **45** y **47**, respectivamente. El análisis y comparación de los patrones de acoplamiento de los hidrógenos H4ec y H6ec en los sulfuros **42** y **46** y selenuros de fósforo **43** y **47** derivados del 5-metil-[1,3,5]-ditiazinano, muestra desplazamientos muy parecidos. Mientras que en el sulfuro de la bis(ditiazinanil)fosfina **44** y de su selenuro **45**, los protones H4ec y H6ec son magnéticamente diferentes y aparecen como dos señales dobles. El comportamiento diferente observado en los compuestos **44** y **45** se atribuye a interacciones intramoleculares, de acuerdo a lo observado en la estructura en el estado sólido del compuesto **45**, misma que se discutirá en la sección 3.3.7.3.

Los desplazamientos químicos de H2 en los selenuros **43**, **45** y **47** muestran una tendencia muy parecida a la de los sulfuros **42**, **44** y **46**. Los cambios en los desplazamientos químicos entre los sulfuros y selenuros de fósforo se deben a la variación de la electronegatividad de Pauling entre el azufre (2.58) y el selenio (2.55). Este cambio se observa a tres enlaces y provoca la desprotección de H2 ($\Delta\delta$ de 0.07 a 0.16 ppm) en los selenuros.

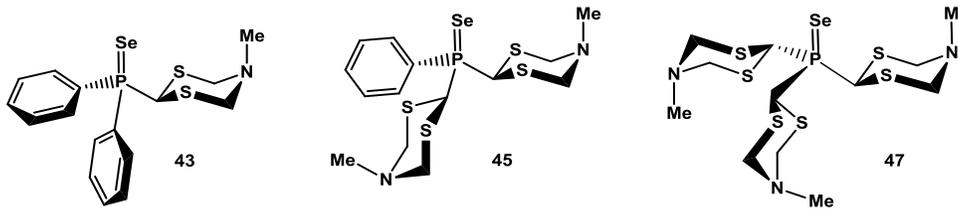
Tabla 3.8. Datos [δ , ppm; $^2J(^1H, ^1H)$, Hz] de RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$, 20 °C) de los sulfuros **42**, **44** y **46**.



	42	44	46
<i>H7</i>	2.64 (s)	2.59 (s)	2.67(s)
<i>H4ec, H6ec</i>	4.30 (d)	4.09 (d); 4.16 (d)	4.34 (d)
<i>H4ax, H6ax</i>	5.05 (d) $[^2J(^1H, ^1H) = 12.7]$	5.02 (sa) $[^2J(^1H, ^1H) = 12.7]$	4.97 (sa) $[^2J(^1H, ^1H) = 12.0]$
<i>H2</i>	5.05 (d)*	5.21 (d) $[^2J(^1H, ^{31}P) = 9.2]$	5.23 (d) $[^2J(^1H, ^{31}P) = 9.5]$
<i>Hm, Hp</i>	7.50 (m)	7.56(m)	---
<i>Ho</i>	7.96 (m)	8.04(m)	---

* Traslapado con H4ax/H6ax

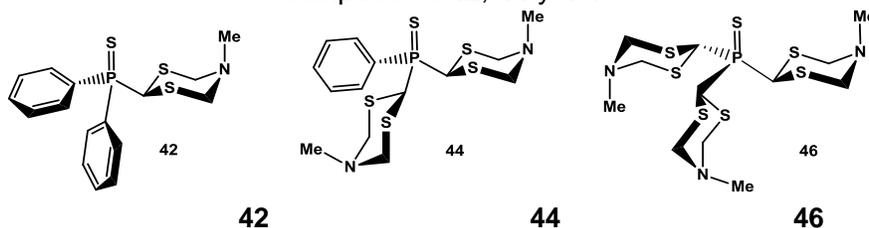
Tabla 3.9. Datos [δ , ppm; $^2J(^1H, ^1H)$, Hz] de RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$, 20 °C) de los selenuros **43**, **45** y **47**.



	43	45	47
<i>H7</i>	2.61(s)	2.55(s)	2.61(s)
<i>H4ec, H6ec</i>	4.37(d)	4.14(d), 4.08(d)	4.29(sa)
<i>H4ax, H6ax</i>	4.81(sa)	5.00(sa)	4.97(sa)
	$[^2J(^1H, ^1H) = 12.8]$	$[^2J(^1H, ^1H) = 12.6]$	
<i>H2</i>	5.21 (d)	5.36 (d)	5.30 (d)
	$[^2J(^1H, ^{31}P) = 10.4]$	$[^2J(^1H, ^{31}P) = 9.2]$	$[^2J(^1H, ^{31}P) = 9.3]$
<i>H_m, H_p</i>	7.50(m)	7.52(m)	---
<i>H_o</i>	7.97(m)	8.05(m)	---

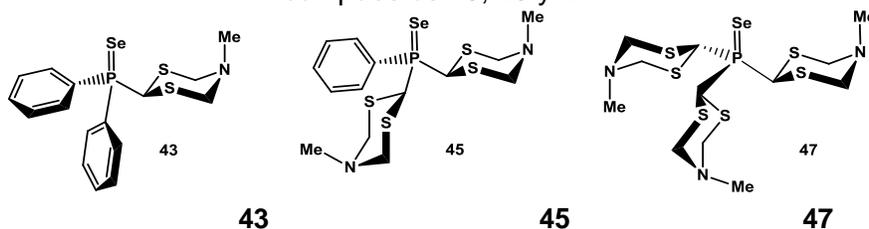
3.3.5.3.- RMN de ^{13}C de sulfuros y selenuros de fósforo **42-47**

Por la RMN de ^{13}C , de los sulfuros **42** y **46** y en los selenuros **43** y **47** se observó un solo juego de señales para los ditiazinanos, lo que refleja la simetría de las moléculas debida a un equilibrio dinámico. El análisis de los espectros de RMN de ^{13}C de los compuestos **42** y **43** muestra la misma tendencia, la desprotección del carbono C2 ($\Delta\delta = 1.1$ ppm) respecto a las fosfinas **37-39** y el aumento de la constante de acoplamiento $^1J(^{13}C, ^{31}P)$ de 29.5 Hz a 54.0 Hz debida a la oxidación,¹³² Tablas 3.10 y 3.11. La diferenciación de los carbonos metilénicos C4 y C6, en los compuestos **44** y **45**, se discutirá en la siguiente sección.

Tabla 3.10. Datos [δ , ppm; $^nJ(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P})$, Hz] de RMN ^{13}C (75.46 MHz, CDCl_3 , 20 °C) de los compuestos **42**, **44** y **46**.


	42	44	46
C_7	37.8	37.4	37.8
C_2	45.8 (d) [$^1J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 54.0$]	42.5 (sa)	43.0 (sa)
C_4, C_6	59.4	58.4, 58.7	60.4
C_m	128.5 (d) [$^3J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 12.0$]	128.6 (d) [$^3J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 12.0$]	---
C_p	131.9	132.6	---
C_o	132.2 [d, $^2J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 9.6$]	132.9 [d, $^2J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 8.8$]	---
C_i	130.7 [d, $^1J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 81.5$]	NSO	---

NSO= No se observó

 Tabla 3.11. Datos [δ , ppm; $^nJ(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P})$, Hz] de RMN ^{13}C (75.46 MHz, CDCl_3 , 20 °C) de los compuestos **43**, **45** y **47**.


	43	45	47
C_7	37.8	37.5	37.7
C_2	46.7 [d, $^1J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 46.6$]	42.1(sa)	43.1 (sa)
C_4, C_6	60.2	58.4, 58.8	60.2
C_m	128.6 [d, $^3J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 12.0$]	128.6 [d, $^3J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 11.4$]	---
C_p	132.2	132.7	---
C_o	133.0 [d, $^2J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 9.7$]	133.7 [d, $^2J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 8.7$]	---
C_i	NSO	NSO	---

NSO = No se observó

3.3.5.4.- Análisis estructural de los óxidos de bis(ditiazinanyl)fosfinas **44** y **45** en solución a temperatura ambiente.

En el sulfuro **44** y selenuro **45**, los espectros de ^1H y de ^{13}C son diferentes de los de **41-43,46** y **47**. La diferencia principal se encontró en el espectro de protón, en donde el patrón de acoplamiento de H4ec y H6ec es de dos sistemas AB diferentes que aparecen como dos señales dobles con la misma constante de acoplamiento [$^2J(^1\text{H},^1\text{H}) = 11.3 \text{ Hz}$], Figura 3.12a. El espectro de ^1H desacoplado con el fósforo ($^1\text{H} \{^31\text{P}\}$) permitió descartar que la multiplicidad del sistema fuera provocada por acoplamientos “W” a cuatro enlaces ($^1\text{H},^31\text{P}$), Figura 3.12b, y por lo tanto se deduce que el fósforo se encuentra en posición axial en el ditiazinanyl.

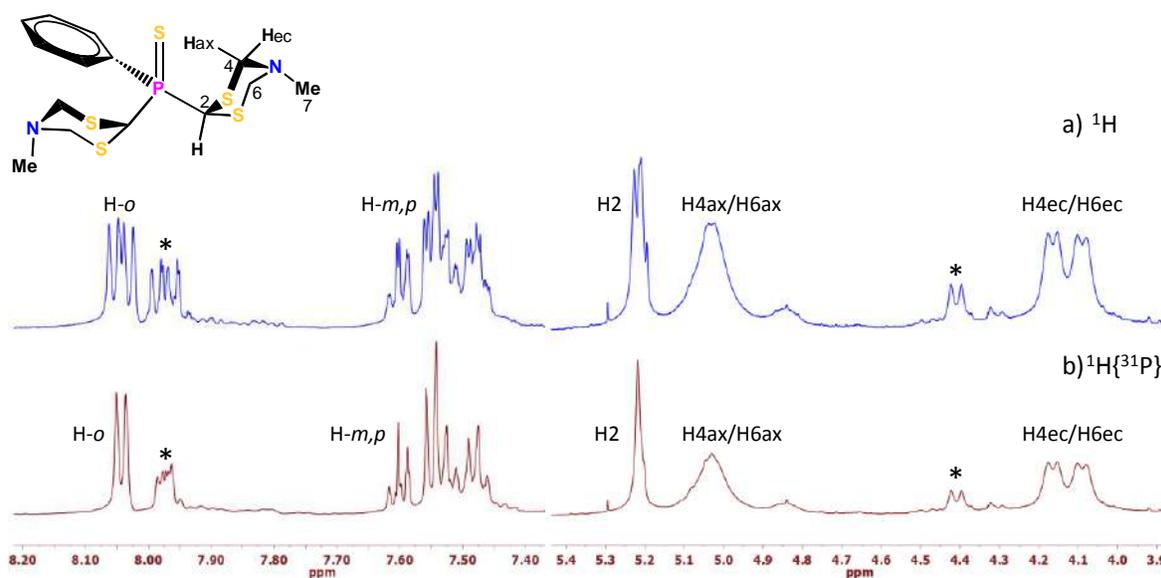


Figura 3.12. Ampliaciones del espectro de ^1H (500 MHz, CDCl_3 , 20 °C) del compuesto **44**: a) acoplado al fósforo, b) desacoplado del fósforo. * Impurezas.

En el espectro de RMN de ^{13}C de **44** se observa que los carbonos C4 y C6 aparecen como dos señales simples ($\delta = 58.7$ y 58.4 ppm) en los dos ditiazinanyl, Figura 3.13. La anchura de la señal de C2 se atribuye a la inversión de los heterociclos o a la rápida disociación del protón H2.

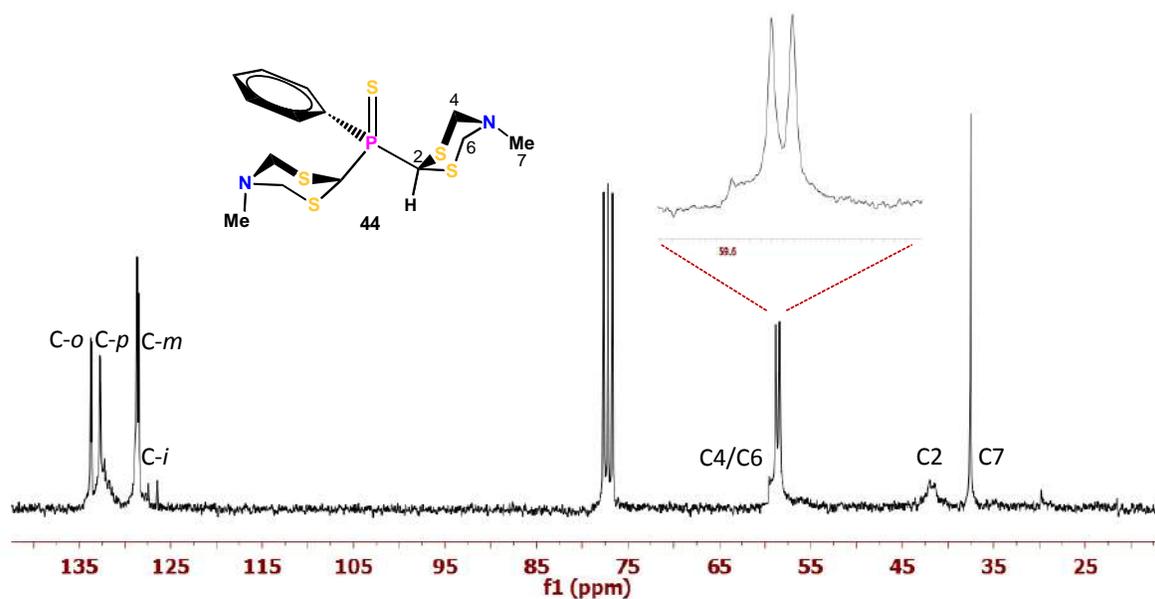


Figura 3.13. Espectro de RMN de ^{13}C (125.76 MHz, CDCl_3 , 20 °C) del compuesto **44**.

En el espectro COSY, la correlación muestra que las dos señales de H4ec/H6ec y H4ax/H6ax en los dos sistemas AB de cada heterociclo, se encuentran traslapadas. Mientras que el espectro HETCOR muestra dos señales. Lo anterior se puede interpretar como una diferenciación entre C4 y C6 de los anillos, o la existencia de dos anillos diferentes, Figura 3.14. La difracción de rayos-X del compuesto **45** permitió conocer la causa de esta singularidad. La diferenciación de los ditiazinanos es provocada por interacciones intramoleculares de los protones H4ax/H6ax de un ditiazinano con el fenilo y de otro anillo con los pares libres del selenio, Figura 3.15. Las interacciones intramoleculares provocan un efecto parecido en los protones H4ax/H6ax de los ditiazinanos en el compuesto **45**, efecto que se refleja en la diferenciación de los protones H4ec y H6ec.

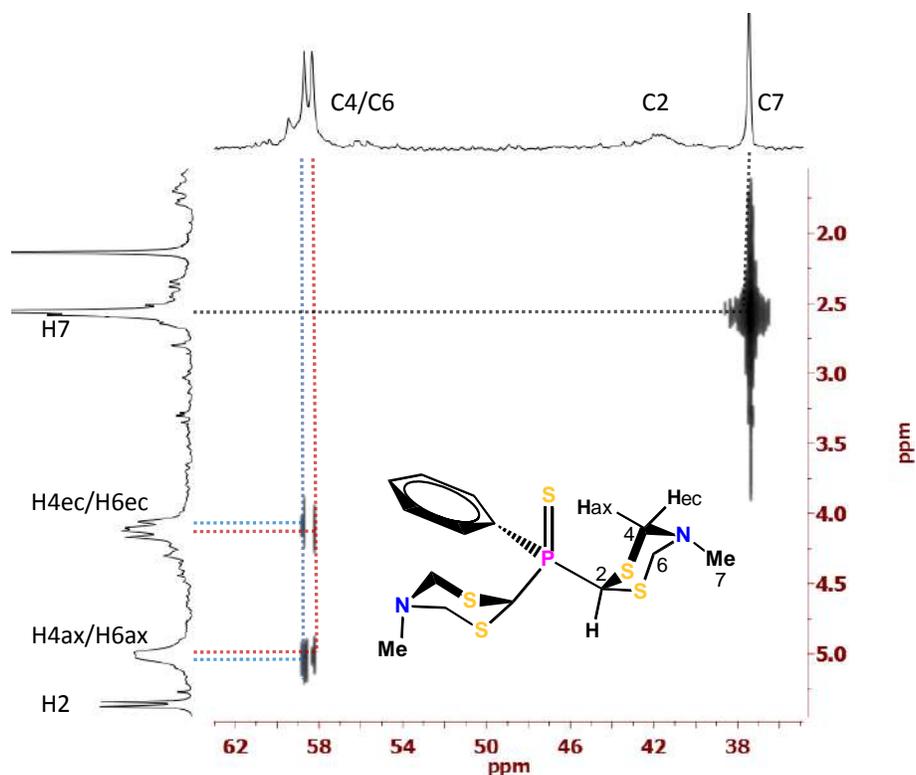


Figura 3.14. Ampliación de 2D HETCOR (300 MHz, CDCl_3), zona alifática.

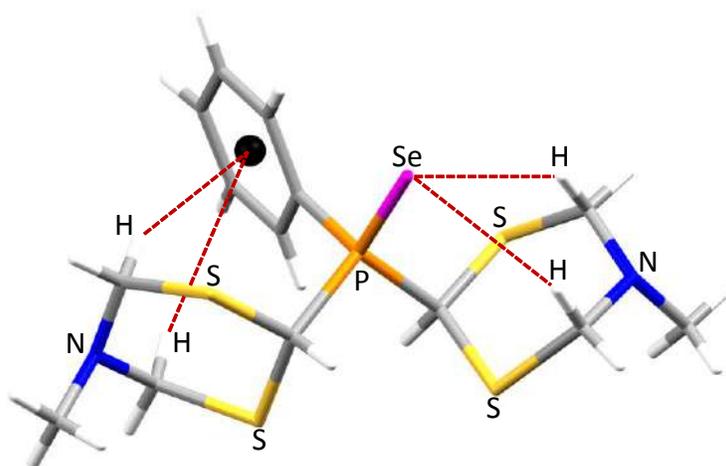


Figura 3.15. Estructura molecular del compuesto **45** en donde se muestran las interacciones intramoleculares de los ditiazinanos.

3.3.6.- Estudio conformacional en solución de la (5-metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-difenilfosfina (**37**) y del óxido de (5-metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-difenilfosfina (**41**).

Los derivados [1,3,5]-ditiazinanos en solución y a temperatura ambiente se encuentran en equilibrio entre dos conformeros de silla. Al sustituir la posición C2,

por un grupo voluminoso, los anillos se anclan y conducen a dos conforméromos diferentes por su disposición ecuatorial o axial. El hecho de que la fosfina **37** no presente el mismo comportamiento dio la pauta para estudiar esta molécula en detalle y determinar la energía relativa de los conforméromos axial y ecuatorial, Figura 3.16.

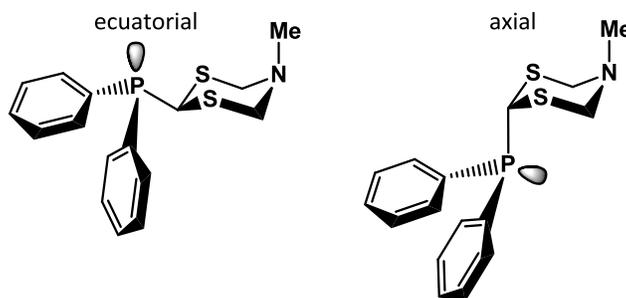


Figura 3.16. Conforméromos de silla de la fosfina **37**.

En los compuestos **37** y **38**, la presencia del átomo de fósforo con un par libre de electrones en C2 provoca la inversión del heterociclo a temperatura ambiente, sin embargo, el mecanismo por el cual sucede aún no está claro. En el estado sólido, la posición axial o ecuatorial del fósforo depende de las interacciones débiles que estabilizan el arreglo cristalino. En la literatura no existen reportes de síntesis de fosfinas con dos o tres heterociclohexanos unidos a un átomo de fósforo, lo que muestra la importancia de su estudio.

Se ha reportado que en el óxido del 2-difenilfosfinil-[1,3]-ditiano, figura 3.5, existe la preferencia del grupo fosfinilo por la posición axial y se ha argumentado un efecto anomérico, en donde la conformación está estabilizada por interacciones electrostáticas entre el oxígeno y los hidrógenos axiales (H4ax/H6ax).¹²⁷

Partiendo de un sistema con ditiazinanos en conformación de silla, con el N-alquilo en posición axial y sin considerar los diferentes rotámeros del enlace P-C, se puede tener un conforméromo axial y otro ecuatorial. El aumento de heterociclos alrededor del fósforo genera un mayor número de conforméromos. Así, para fosfinas con dos heterociclos se pueden tener tres conforméromos (ax,ax; ax,ec y ec,ec)

mientras que con tres ditiazinanos se tienen cuatro, Figuras 3.17 y 3.18. Si los confórmeros se anclan es posible distinguirlos en solución o en el estado sólido.

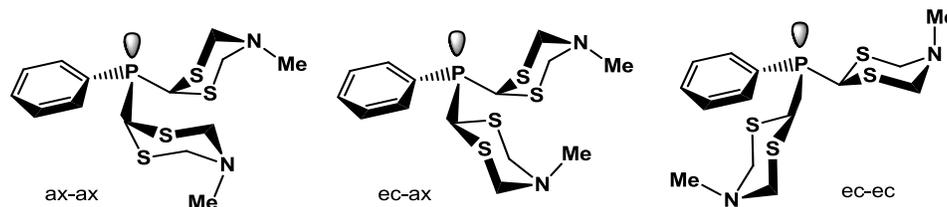


Figura 3.17. Diferentes confórmeros para la *bis*(ditiazinan-2-il)-fenilfosfina **38**.

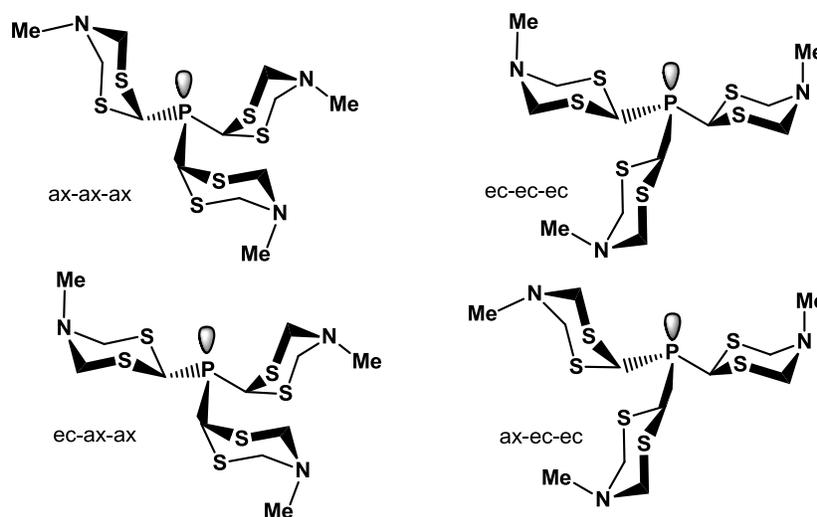


Figura 3.18. Confórmeros de la *tris*(ditiazinan-2-il)-fosfina **39**.

3.3.6.1.- Estudio en solución del equilibrio conformacional en la (5-metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-difenilfosfina (**37**).

Como se describió anteriormente, la fosfina **37** a temperatura ambiente se encuentra en equilibrio dinámico, para analizar los confórmeros en solución, fue necesario realizar experimentos de RMN (^{31}P , ^1H y ^{13}C) de temperatura variable (+20 a -70 °C) en THF- d_8 .

En el espectro de RMN de ^{31}P a +20 °C, Figura 3.20, el compuesto **37** presenta una señal ancha en $\delta = -4.6$ ppm. Al disminuir la temperatura, la señal se ensancha hasta coalescer a -10 °C. A temperaturas aún más bajas, un par de señales aparece a -40 °C y a -70 °C, las señales se hacen finas y corresponden a

los conformeros axial ($\delta = -24.7$ ppm) y ecuatorial ($\delta = 0.5$ ppm). La señal a frecuencia más baja se ha atribuido al fósforo en posición axial. La asignación se realizó por comparación con los desplazamientos químicos de los conformeros ecChex-PMe₂ ($\delta = -44.2$ ppm) y axChex-PMe₂ ($\delta = -57.2$ ppm).¹³³ Los núcleos de fósforo en la posición axial aparecen más desprotegidos que los ecuatoriales, Mikotajczk y colaboradores asignaron inequívocamente los desplazamientos químicos de los 2-Ph₂P-[1,3]-ditianos anclados las posiciones axial y ecuatorial, Figura 3.19, basándose en la medición de los tiempos de relajación (T_1^{DD}).¹³⁴ La proporción de las especies a -70 °C corresponde **37ec** (60 %) y **37ax** (40%), indica que la repulsión con el grupo fosfilo en ecuatorial es menor.



Figura 3.19. RMN de ³¹P, ¹H y ¹³C en C2 para los conformeros de la (4,6-dimetil-[1,3]-ditian-2-il)-difenilfosfina.¹³⁴

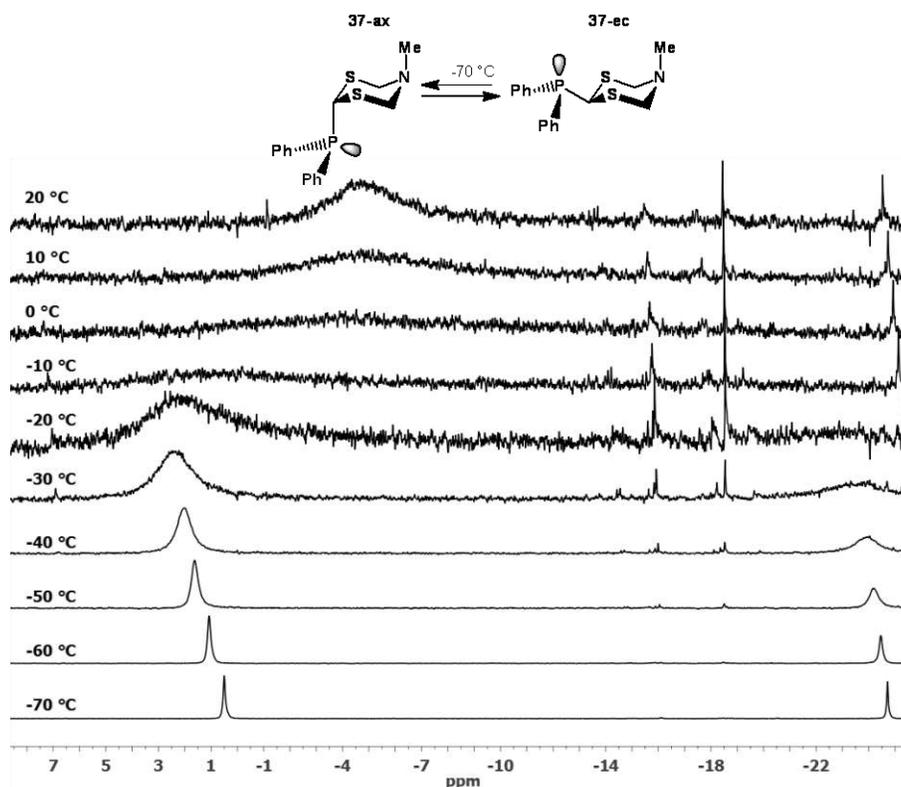
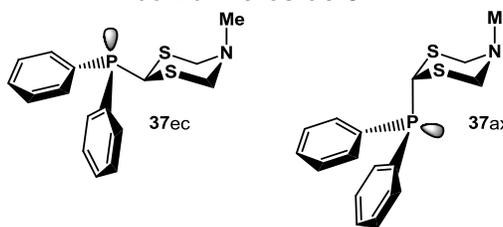


Figura 3.20. RMN ³¹P (161.83 MHz, THF-*d*₈) a temperatura variable (+20 °C a -70 °C) del compuesto **37**.

Los conformeros axial y ecuatorial de **37** detectados a $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ se identificaron también por RMN de ^1H y ^{13}C , los datos se resumen en las tablas 3.12 y 3.13. La proporción diferente de las especies **37ec** y **37ax** (60:40) a $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ permitió asignar los desplazamientos químicos de ambas especies.

Tabla 3.12. Datos [δ , ppm; $^nJ(^1\text{H}, ^{31}\text{P})$, Hz] de RMN ^1H (400 MHz, THF- D_8 , $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$) de los conformeros de **37**.



	37ec	37ax
<i>H7</i>	2.60 (s)	2.70 (s)
<i>H2</i>	5.70 (sa)	4.93 (sa)
<i>H4ax/H6ax</i>	4.06 (d)	4.02 (d)
<i>H4ec/H6ec</i>	5.16 (d)	5.56 (d)
	$[^2J(^1\text{H}, ^{31}\text{P}) = 12.4]$	$[^2J(^1\text{H}, ^{31}\text{P}) = 12.4]$

Las señales de C4 y C6 entre los conformeros tienen el diferentes desplazamientos químicos ($\Delta\delta = 5.8$ ppm), mientras que las de C2, presentan un cambio de ($\Delta\delta = 6.9$ ppm) a frecuencia alta para el conformero axial respecto al ecuatorial. El metilo (C7) resuena en la misma frecuencia para ambos isómeros.

Tabla 3.13. Datos [δ , ppm; $^nJ(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P})$, Hz] de RMN ^{13}C (100.52 MHz, THF- d_8 , $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$) de los conformeros de **37**.

	37ec	37ax
<i>C7</i>	38.2	38.3
<i>C2</i>	47.0 (d) $[^1J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 22.3]$	40.9 (d) $[^1J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 22.9]$
<i>C4, C6</i>	61.8	56.0

El traslape de las señales en los espectros de RMN de ^{13}C y ^1H de los carbonos e hidrógenos de los fenilos hizo difícil su asignación. Se observó que el entorno de los fenilos no se modifica por la disposición espacial del grupo (Ph_2P) con respecto al heterociclo.

La energía de inversión del anillo del ditiazinano (ΔG^\ddagger) se determinó aplicando la ecuación de Eyring a los datos experimentales descritos en la Tabla 3.14.

Tabla 3.14. Información para la determinación de la inversión del ciclo ΔG^\ddagger ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

T_c / K	$\Delta\nu / \text{ppm}$	K_{T_c}	$\Delta G^\ddagger / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
238	1.54	1354.4	45.5

$$\Delta G^\ddagger = 19.1T_c \left[10.32 + \log \frac{T_c}{K_{T_c}} \right] 10^{-3} [=] \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$K_{T_c} = 2.2 \Delta\vartheta = 2.2(\vartheta_A - \vartheta_B)$$

$$K_{T_c} = \text{Constante de velocidad}(\text{Hz})$$

$$T_c = \text{Temperatura de coalescencia} (\text{K})$$

3.3.6.2.- Estudio en solución del óxido de 5-metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-difenilfosfina (41).

Se mostró previamente que la oxidación de la fosfina **37** aumenta la energía de inversión del ciclo de ditiazinano en el compuesto **41**, los espectros a temperatura ambiente muestran un sistema anclado. El análisis de **41** en RMN (^{31}P , ^1H y ^{13}C) a temperatura variable no mostró cambios significativos de los desplazamientos químicos. En la RMN de ^{31}P a $+20\text{ }^\circ\text{C}$, la señal de fósforo resuena en $\delta = +36.4$ ppm mientras que a $-70\text{ }^\circ\text{C}$ lo hace en $\delta = +35.5$ ppm, el ligero cambio en el desplazamiento químico ($\Delta\delta = 0.9$ ppm) se atribuye a un efecto de la temperatura. En el espectro de ^1H a $+20\text{ }^\circ\text{C}$, los hidrógenos del ciclo dan señales anchas que

indican que el anillo está en equilibrio, mientras que a $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ se observan los acoplamientos del sistema AB [$^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 12.7\text{ Hz}$], Figura 3.21.

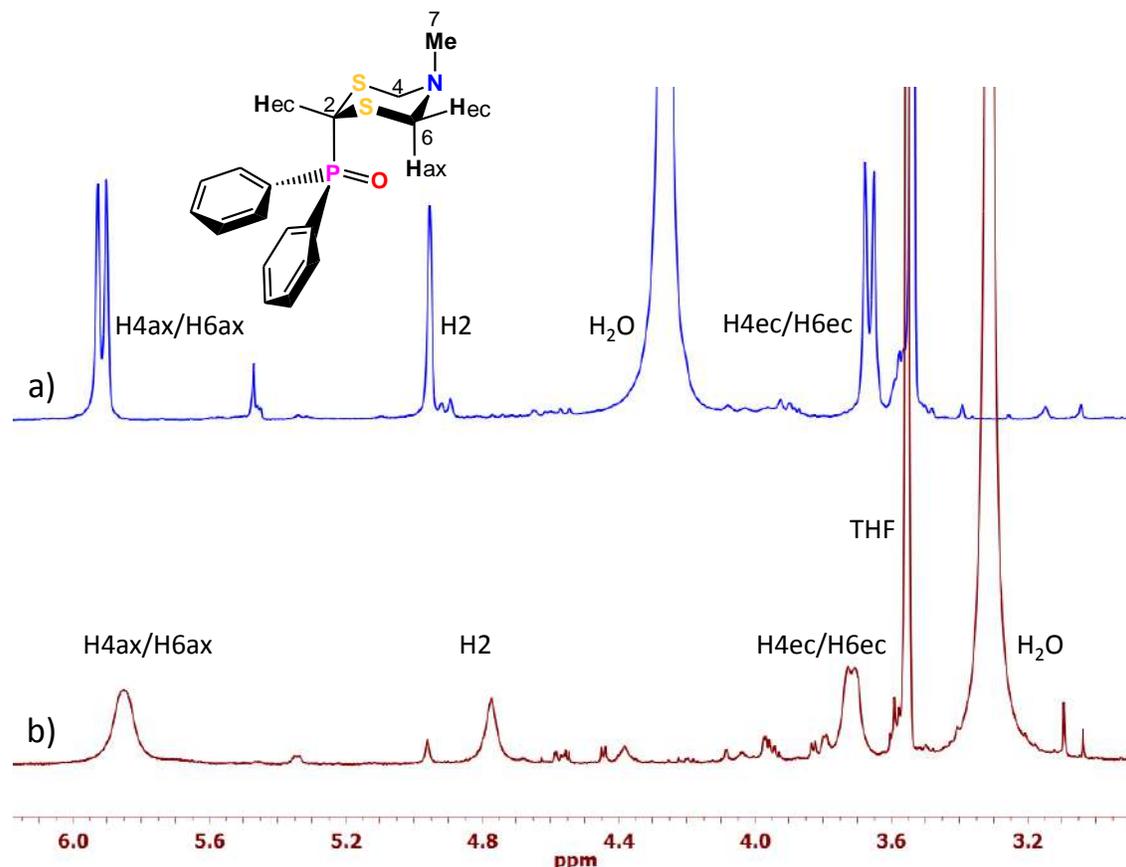


Figura 3.21. Ampliación del espectro de RMN ^1H (400 MHz, THF- d_6) del compuesto **41**; a) $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, b) $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.3.6.3.- Estudio en solución del equilibrio conformacional en el sulfuro de (5-metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-difenilfosfina (**42**).

En los experimentos de RMN de temperatura variable del sulfuro de la fosfina **42** se observan efectos parecidos a los del óxido de fosfina **41**. Partiendo del hecho de que a $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$, en el ditiazinanilo **42** se favorece la estructura anclada, se decidió determinar la energía de inversión del heterociclo. Así, para calcular la temperatura de coalescencia (T_c) del compuesto, la solución se calentó de $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $+105\text{ }^{\circ}\text{C}$. En ese rango de temperatura, la RMN de ^{31}P no mostró cambios, se observó una señal única en $\delta = +50.0\text{ ppm}$.

La RMN de ^1H a temperatura variable de **42** (Figura 3.22) muestra que los hidrógenos de la zona aromática y el metilo (C7) no sufren cambios con la

temperatura y que para H2 son poco significativos. La diferencia entre los protones metilénicos (H4ax/H6ax y H4ec/H6ec) disminuye con el aumento de la temperatura ($\Delta\delta_{20\text{ }^\circ\text{C}} = 2.34\text{ ppm}$ y $\Delta\delta_{105\text{ }^\circ\text{C}} = 1.78\text{ ppm}$). Esta tendencia indica que puede llegarse al equilibrio con una mayor temperatura. Por razones técnicas no se pudo calentar más, sin embargo, se puede estimar la temperatura de coalescencia.

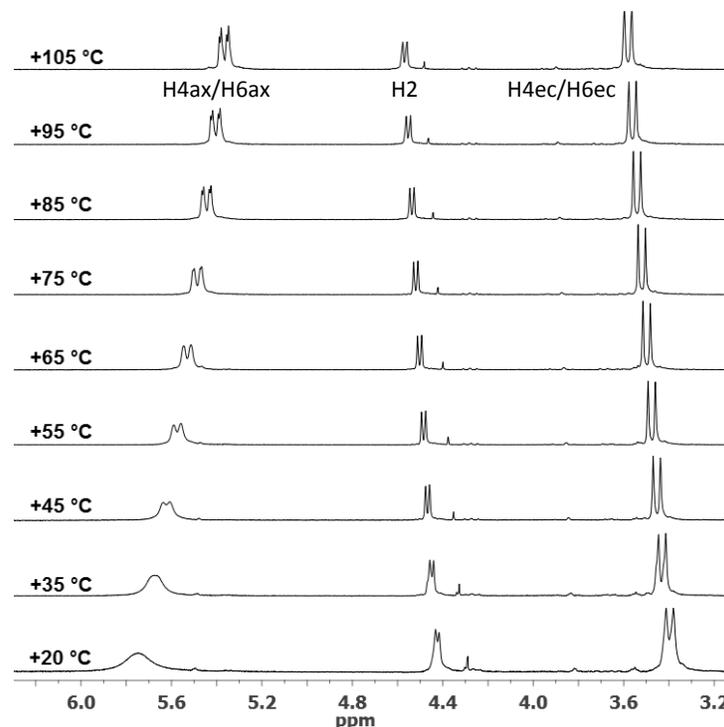


Figura 3.22. RMN de ^1H (400 MHz, Tol- d_8) a temperatura variable del compuesto **42**.

En estos experimentos se encontró una correlación lineal de la variación de los desplazamientos químicos en H4ax/H6ax y H4ec/H6ec con la temperatura, Figura 3.23. Si se considera que esta tendencia se mantiene a temperaturas mayores de 105°C, se calcula que la temperatura a la cual las señales coalescerían (T_c) sería de +363 °C. Esta información y los datos de la diferencia máxima de los desplazamientos químicos del sistema AB a -90 °C ($\delta\Delta_{AB} = 3.06\text{ ppm} = 1439.2\text{ Hz}$) permitieron estimar la energía de inversión del heterociclo con la ecuación de Eyring. Para el compuesto **42**, la energía de inversión estimada es de $\Delta G^\ddagger = 117\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mayor a la necesaria para invertir tanto el 5-metil-[1,3,5]-ditiazinano **1** ($46.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) y la fosfina **37** ($45.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). La alta energía de activación estimada para la inversión es una manifestación de que el congestionamiento estérico y los

enlaces de hidrógeno intramoleculares del azufre con los protones axiales C4 y C6 detienen este fenómeno.

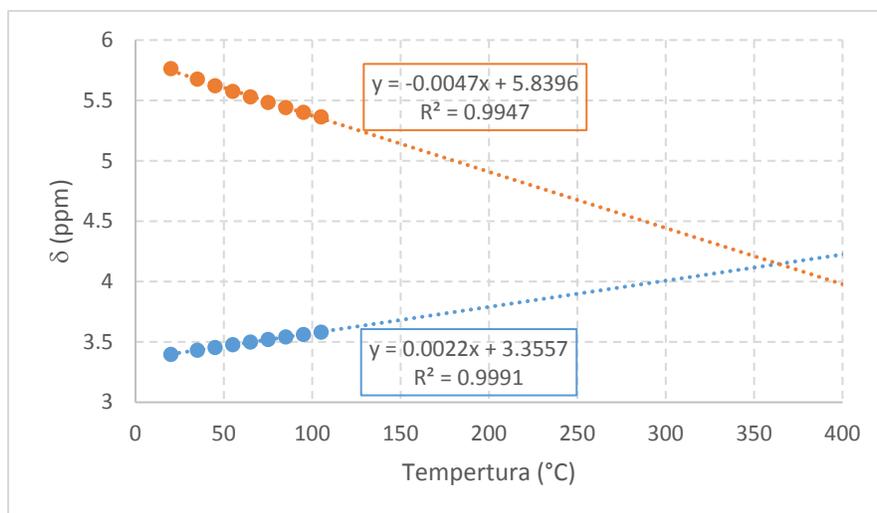


Figura 3.23. Variación del desplazamiento químico de los Hax y Hec con la temperatura en el compuesto **42**.

3.3.7.- Estudio estructural en el estado sólido de los derivados de fósforo por difracción de rayos-X.

En esta sección se discute la versatilidad estructural de los derivados de 5-metil-[1,3,5]-ditiazinano sustituidos en C2 por un fósforo o antimonio, así como la preferencia conformacional en el estado sólido. Se presentan las estructuras del óxido, sulfuro y selenuro del 2-difenilfosfinil-[1,3,5]-ditiazinano (**41-43**), de los selenuros de la bis(5-metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)fenilfosfina (**45**) y de la *tris*(5-metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)fosfina **47**. En este punto, la comparación con el óxido de ([1,3]-ditiain-2-il)-difenilfosfina¹³⁵ es pertinente.

3.3.7.1.- Estructura molecular del compuesto **41**

El compuesto **41** cristalizó de CDCl_3 en un sistema monoclinico y un grupo espacial $P2_1/c$, Figura 3.24. En el ciclo ditiazinano, el grupo P(O)Ph_2 está axial y el enlace P-C mide 1.825(2) Å. Los ángulos O=P-C, {113.5(7)°, 111.0(6)°, 111.8(8)°} indican una geometría tetraédrica distorsionada, el oxígeno se encuentra en posición gauche en relación a los átomos de azufre (S-1 y S-3). El confórmero

termodinámico está estabilizado por diferentes interacciones. Los hidrógenos *orto* de los fenilos C-H_o...O [2.59(3) y 2.68(2) Å] y los H4/H6 axiales C-H_{ax}...O [2.56(2) y 2.47(2) Å], Σr_{vdW} (O, H) = 2.75 Å] forman enlaces de hidrógeno con el oxígeno. El arreglo cristalino está soportado por enlaces de hidrógeno intermoleculares entre el oxígeno y los hidrógenos H_o y H₂ [2.35(2) y 2.25(2) Å].

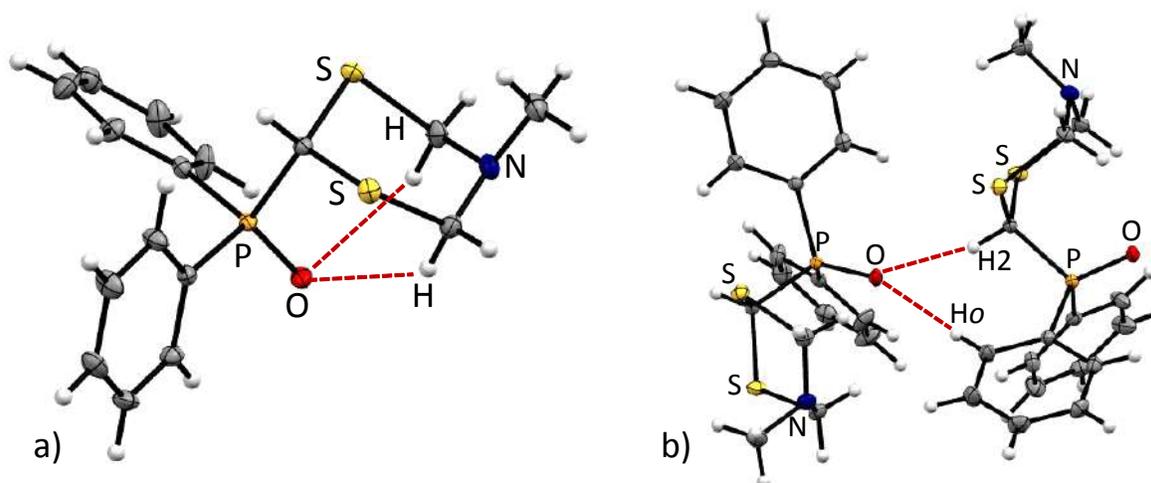


Figura 3.24. Enlaces de hidrógeno (a) intra- e (b) intermoleculares en el compuesto **41**.

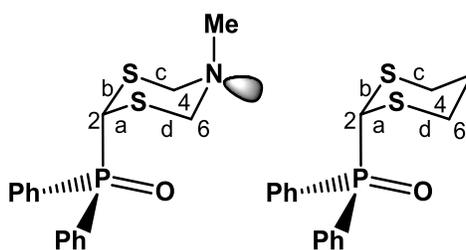
El óxido 2-difenilfosfil-[1,3]-ditiano y el compuesto **41** son isomorfos. Los datos selectos de ambos compuestos se resumen en la Tabla 3.15. La ligera diferencia conformacional entre ambas especies se debe a la orientación del oxígeno con respecto a los átomos de azufre.

La diferencia entre los dos heterociclos [OPh₂MeDtz y OPPh₂Dt] es la presencia del átomo de nitrógeno en la posición cinco del ciclo de [1,3,5]-ditiazinano. Esto provoca variaciones importantes en la longitud del enlace C-S por la presencia del par de electrones del nitrógeno en posición ecuatorial. La longitud de los enlaces S-C₂ en el ditiazinano (**1**) es menor que la de S-C₄ y S-C₆, Tabla 3.16. Mientras que en el ditiano los enlaces son prácticamente iguales, esta diferencia se explica por las interacciones estereoelectrónicas ($n_N \rightarrow \sigma^*_{C-S}$) en el ditiazinano.

Tabla 3.15. Longitudes de enlace (Å), ángulos y ángulos de torsión (°) de los óxidos ([1,3]-ditian-2-il)difenilfosfina (OPPh₂Dt) y (5-alkil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il) (**41**).

		OPPh ₂ MeDtz 41	OPPh ₂ Dt ¹³⁵
Longitudes	P-C2	1.825(2)	1.824(2)
	P=O	1.494(1)	1.486(2)
Ángulos	O-P-Ci	111.0(7)	112.7(7)
	Ci-P-C2	105.7(7)	107.0(3)
	Ci-P-Ci	108.0(7)	104.7(6)
	O-P-Ci2	113.5(7)	113.8(3)
Ángulos de torsión	O-P-C2-S1	68.5(1)	55.4(5)
	O-P-C2-S3	61.0(1)	77.2(6)

Tabla 3.16. Longitud de los enlaces C-S (Å) en el compuesto **41** y [1,3]-ditiatil-2-fosfinilo.



	OPPh ₂ MeDtz 41	OPPh ₂ Dt ¹³⁵
C2-S1	1.815(2)	1.795(3)
C2-S2	1.816(2)	1.821(3)
S1-C6	1.852(2)	1.807(2)
S2-C4	1.851(2)	1.811(2)

3.3.7.2.- Estructuras moleculares de los compuestos **42** y **43**

El sulfuro **42** y el selenuro **43** cristalizaron de una mezcla de hexano-CH₂Cl₂ (50:50) en un sistema monoclinico y grupo espacial *P*₂₁/*c*. En la Figura 3.25 se muestra las representaciones ORTEP de los compuestos *isomórficos* **42** y **43**. En las moléculas, el anillo de ditiazinano adopta una conformación de silla con el grupo metilo en posición axial y el átomo de fósforo en ecuatorial. Las longitudes de enlace

P-C2 son: 1.825(2) Å (**42**) y 1.830(3) Å (**43**). Los ángulos C-N-C {114.2(3) y 113.5(3)° (**42**) y 114.4(3)° y 113.0(3)° (**43**)}, reflejan una hibridación del nitrógeno intermedia entre sp^2 y sp^3 . La geometría del fósforo es tetraédrica con ángulos C2-P-Ci ligeramente cerrados {~106.4(1)°}. La geometría descrita es provocada por la repulsión de los pares de electrones libres entre los calcógenos. Mientras que los ángulos E-P-Ci se abren significativamente {113.10(9) y 113.26(9)°} y E-P-C2 {~106.1(1)°}. El hidrógeno H2 y el enlace P=S o P=Se se encuentran en relación *anti* {H2-C2-P-E, 175.0(5)° (S) y 178.0(5)° (Se)}.

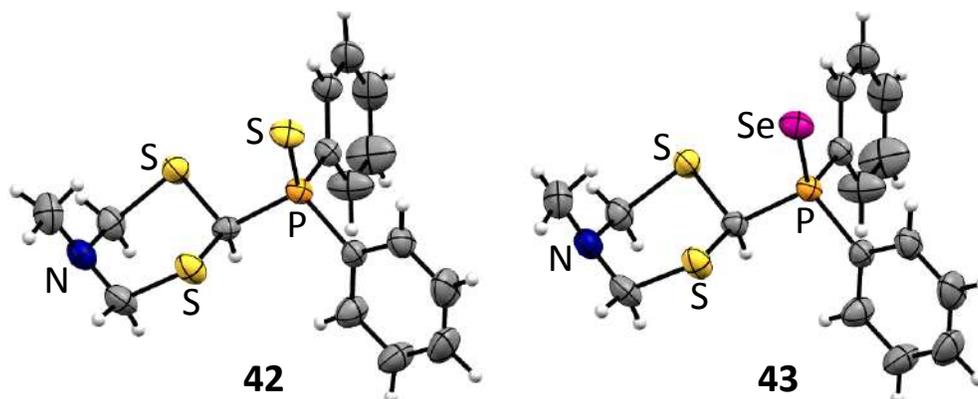


Figura 3.25. Estructuras moleculares de los compuestos **42** y **43**.

En la Tabla 3.17 se presentan valores seleccionados que describen la conformación de las moléculas. La comparación de los datos muestra que los compuestos son *isomorfos*.

Tabla 3.17. Longitudes de enlace (Å), ángulos y ángulos de torsión (°)

	<i>SPP</i> h ₂ MeDtz 42	<i>SePP</i> h ₂ MeDtz 43	
Longitudes	P-C2	1.825(2)	1.830(3)
	P=E	1.950(1)	2.0956(8)
Ángulos	E-P-Ci	113.10(9)	113.26(9)
	Ci-P-C2	106.1(1)	106.4(1)
	Ci-P-Ci	106.4(1)	106.5(1)
	C4-N-C7	114.2(3)	114.4(3)
	C4-N-C6	113.5(3)	113.0(3)
Ángulos de torsión	E-P-C2-S1	-55.9(1)	-56.5(2)
	E-P-C2-S3	69.1(1)	68.0(1)

3.3.7.3.- Estructura del selenuro de bis(5-metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-fosfina (**45**)

El compuesto **45** cristalizó de una solución de CH_2Cl_2 en un sistema monoclinico y un grupo espacial $P2_1/n$. La estructura de rayos-X se muestra en la Figura 3.26. A diferencia de lo observado en los compuestos **42** y **43**, en donde la posición preferida del fósforo es ecuatorial, en el compuesto **45** el fósforo está en posición axial con longitudes de enlace P-C de 1.852(8) y 1.842(7) Å.

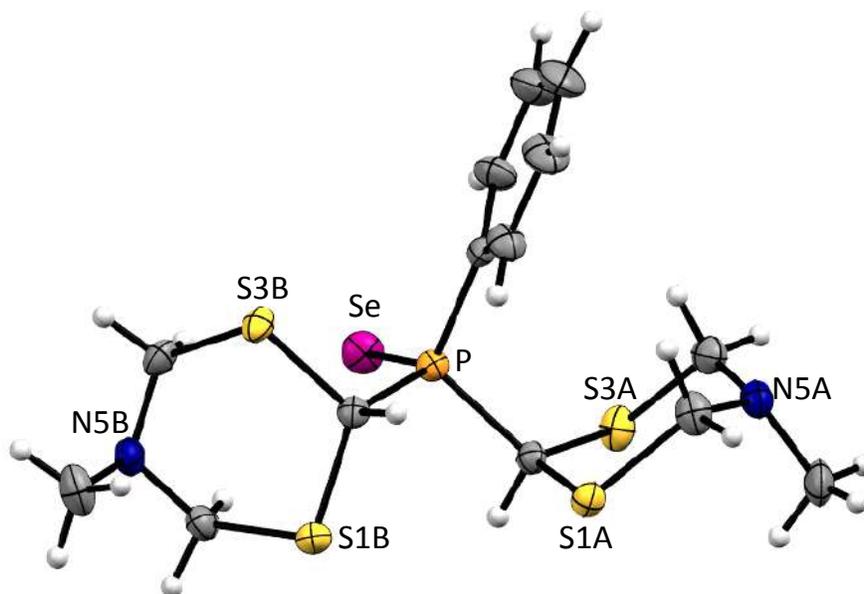


Figura 3.26. Estructura molecular del compuesto **45**.

Los heterociclos tienen conformación de silla con el sustituyente metilo en axial. Se puede notar que el arreglo espacial de los dos heterociclos respecto al fenilo es diferente, y por lo tanto tienen entornos químicos distintos que se reflejan en los desplazamientos químicos de ^1H y ^{13}C (Sección 3.3.5.4). La estructura molecular del compuesto **45** presenta puentes de hidrógeno intramoleculares de los protones H4ax y H6ax con el selenio $\text{C4-Hax}\cdots\text{Se}$ y $\text{C6-Hax}\cdots\text{Se}$ (2.974 y 2.897 Å) o con el anillo aromático $\text{C4-Hax}\cdots\pi$ y $\text{C6-Hax}\cdots\pi$ (3.298 y 3.116 Å), Figura 3.27.

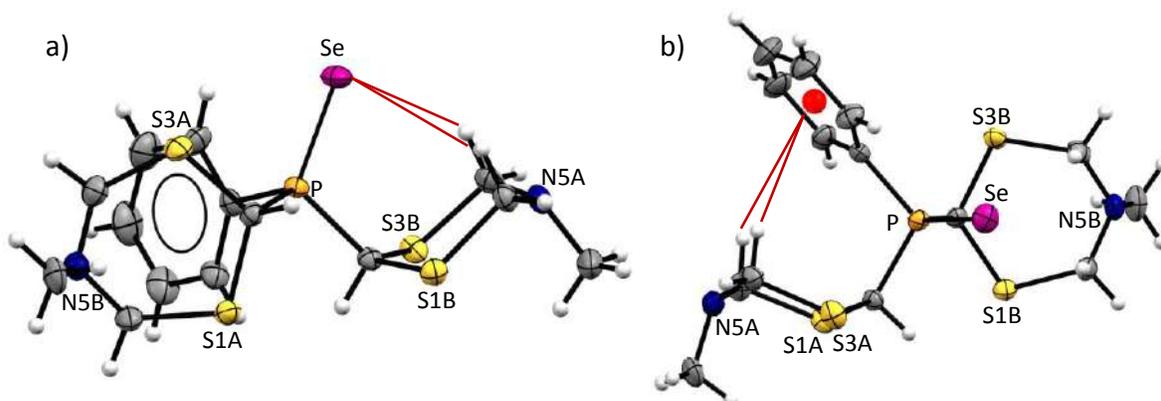


Figura 3.27. Enlaces de hidrógeno: a) C4-Hax...Se y C6-Hax...Se y b) C4-Hax... π y C6-Hax... π en el compuesto **45**.

Los dos ditiazinanos del compuesto **45** contribuyen con diez pares libres de electrones y por lo tanto, la molécula tiene un mayor número de lugares de interacción electrónica, respecto a los óxidos de fosfina **41-43**, Figura 3.28. Este hecho se manifiesta en el empaquetamiento cristalino.

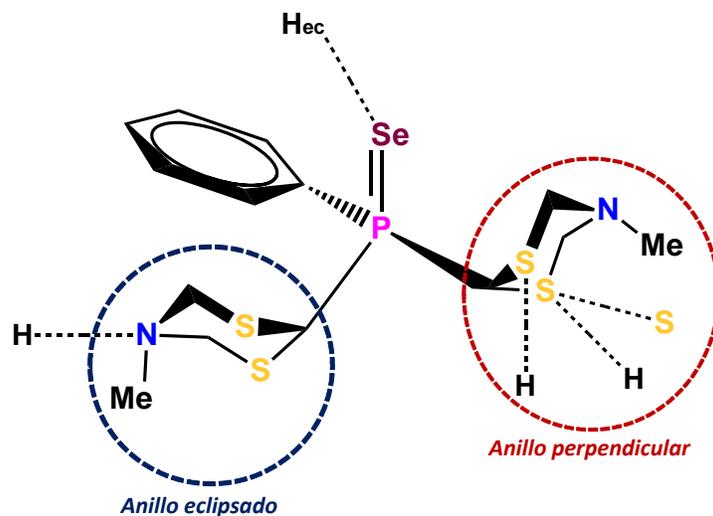


Figura 3.28. Enlaces de hidrógeno intermoleculares en el cristal del compuesto **45**.

En la red cristalina dos ditiazinanos presentan dos enlaces de hidrógeno C2-H...S (2.990 Å), mientras que los átomos de azufre (S1 y S3) de diferentes moléculas presentan interacciones S1B...S3B (3.241 Å), Figura 3.29.

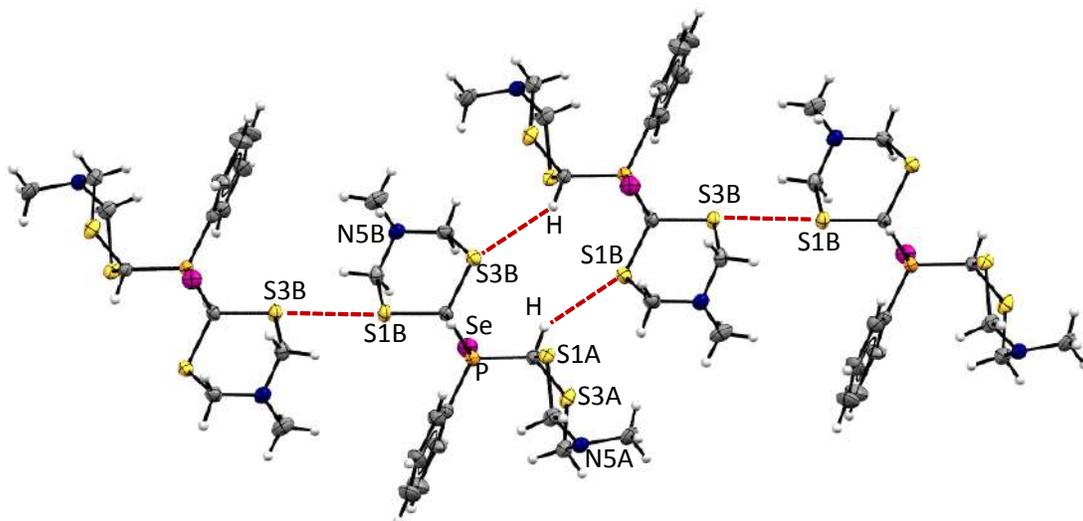


Figura 3.29. Interacciones S1B... S3B y C2-H...S en el compuesto **45**.

Otra asociación intermolecular en el estado sólido es el enlace de hidrógeno C6-Hec...S3 (2.934 Å), Figura 3.30.

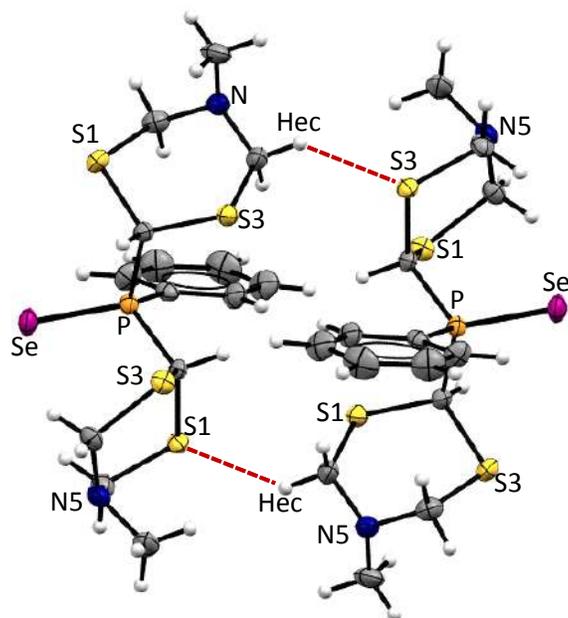


Figura 3.30. Interacciones C6-Hec...S3 en el compuesto **45**.

En el empaquetamiento cristalino también existen enlaces de hidrógeno N...H-C_p (2.579 Å) por la interacción de uno de los nitrógenos con el H_p del fenilo, Figura 3.31. El átomo de selenio también forma un enlace con un hidrógeno H4ec, Se...H4ec (2.869 Å), Figura 3.32.

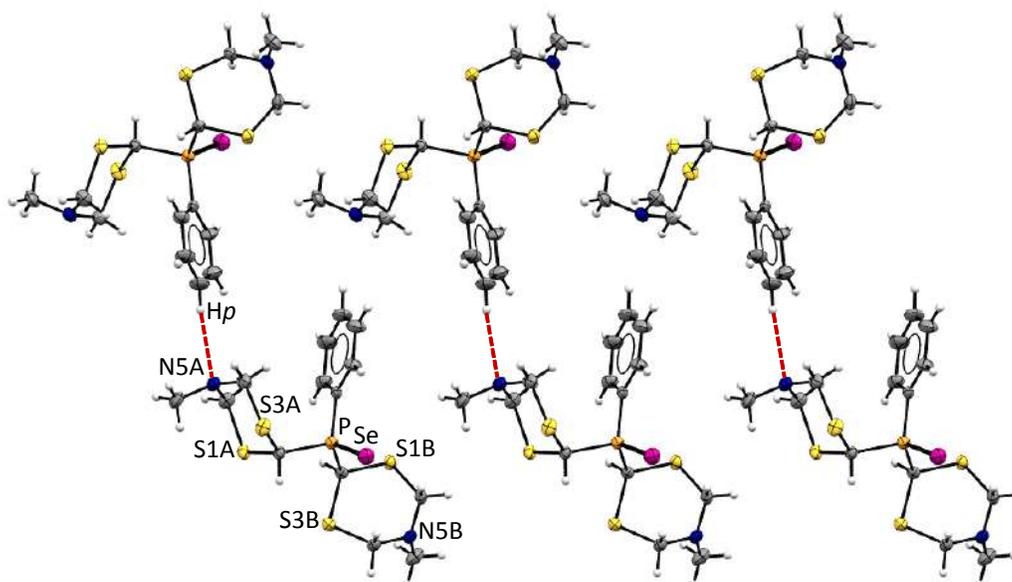


Figura 3.31. Enlaces de hidrógeno $N \cdots H_p$ en el compuesto **45**.

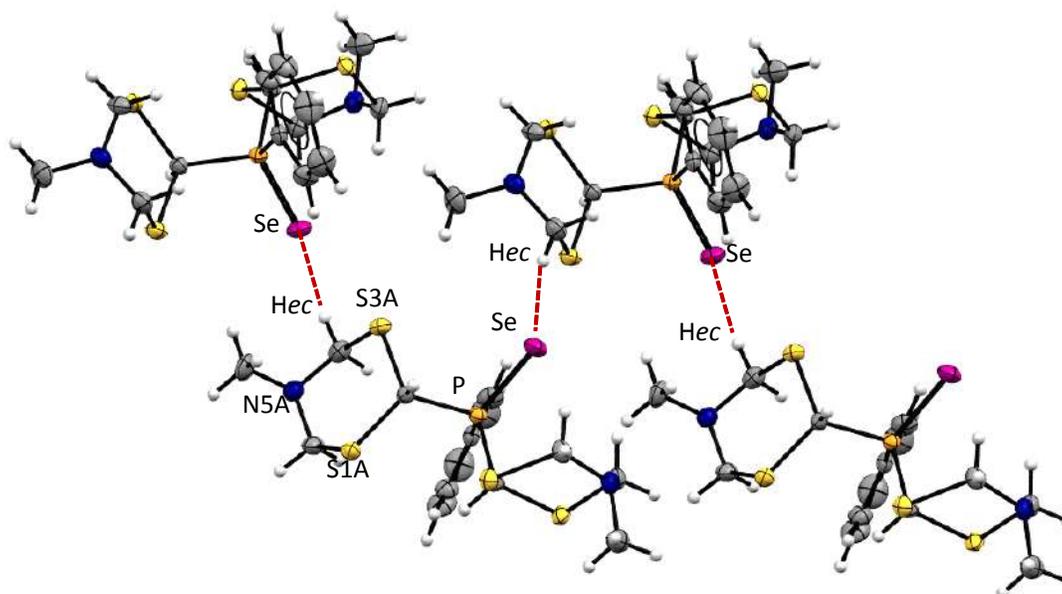


Figura 3.32. Enlaces de hidrógeno $Se \cdots H6ec$ en el compuesto **45**.

3.3.7.4.- Estructura del selenuro de la tris(5-metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-fosfina (**47**)

La molécula *tripodal* **47** cristalizó de CH_2Cl_2 en un sistema monoclinico centrado con un grupo espacial $C2/c$. El compuesto **47** puede tener varios confórmeros por lo que es relevante analizar el estado sólido. En el compuesto, el átomo de fósforo se encuentra enlazado a dos heterociclos por la posición axial (ditiazinanilo A y C) y a un heterociclo por la ecuatorial (ditiazinanilo B), Figura 3.33.

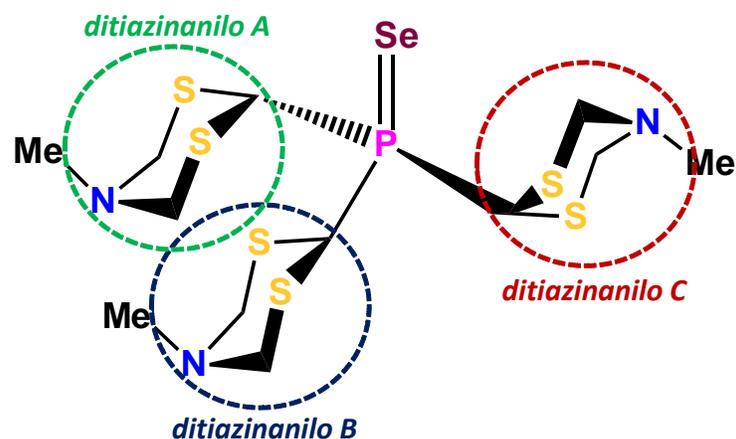


Figura 3.33. Representación del isómero ax-ec-ax (ditiazinanilo A-ditiazinanilo B-ditiazinanilo C) del compuesto **47**.

Algo muy interesante de los compuestos **45** y **47** es la conformación de los anillos. Ambas moléculas son *isoestructurales*. En el compuesto **47** se encontraron interacciones intramoleculares entre los hidrógenos H4ax y H6ax del ditiazinanilo A y los átomos de azufre (S1B y S3B) del ditiazinanilo B, C-H6ax...S3B [2.917(2) Å] y C-H4ax...S1B [2.792(1) Å], Figura 3.34. Los hidrógenos H4ax y H6ax en el ditiazinanilo C presentan enlaces de hidrógeno con el selenio, C-H6ax...Se [3.090(8) Å] y C-H4ax...Se [3.015(7) Å].

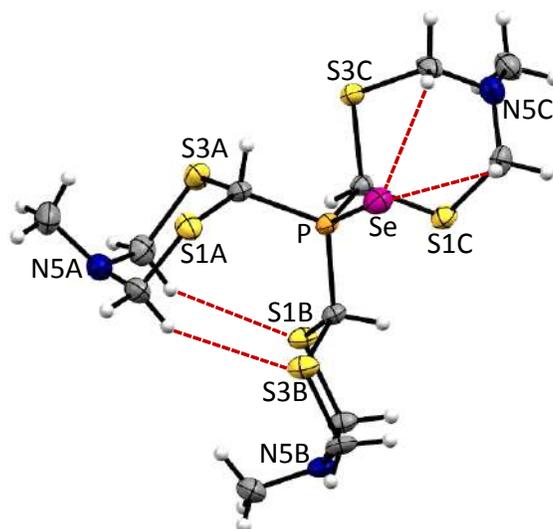


Figura 3.34 Interacciones intramoleculares en el compuesto **47**.

Como se mencionó anteriormente, la estructura de **47** contiene un mayor número de heteroátomos con pares libres de electrones, lo que provoca un mayor

número de interacciones intra- e intermoleculares estabilizantes. En la red cristalina de **47** es evidente la participación de los heteroátomos en interacciones intermoleculares, Figura 3.35.

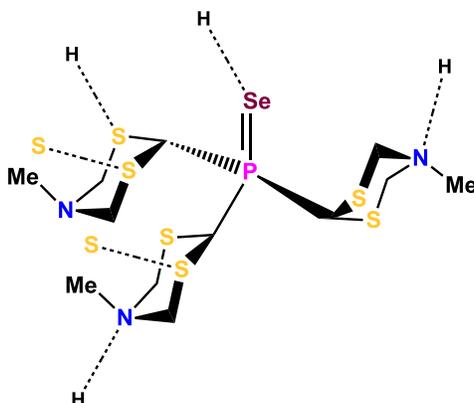


Figura 3.35. Participación de heteroátomos en interacciones intermoleculares en el compuesto **47**.

En arreglo cristalino del compuesto **47** se destacan diferentes tipos de interacciones intermoleculares entre los átomos de azufre de los ditiazinanilos A y B, con distancias menores a la suma de los radios de van der Waals (3.549 \AA , $\Sigma r_{vdW}(\text{S}, \text{S}) = 3.60 \text{ \AA}$), Figura 3.36. También se presenta un enlace de hidrógeno C2-H2...N1B (2.510 \AA) del ditiazinanilo B al hidrógeno del metino del ditiazinanilo A. El átomo de azufre (S3A) en el ditiazinanilo A forma un enlace con el hidrógeno ecuatorial del ditiazinanilo C (C4C-H4Cec...S3A, 2.829 \AA).

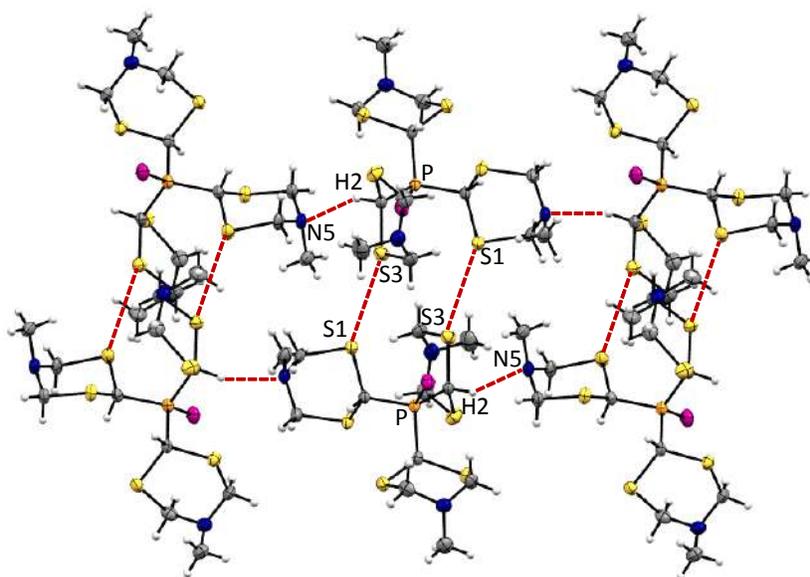


Figura 3.36. Interacciones intermoleculares en la red cristalina de **47**.

El ditiazinanilo C solo forma un enlace de hidrógeno C6B-H6Bax...N5C [2.664(2) Å] del nitrógeno hacia el hidrógeno axial del ditiazinanilo B. El átomo de selenio tiene un enlace de hidrógeno con un protón ecuatorial del ditiazinanilo C [2.664 (1) Å], Figura 3.37.

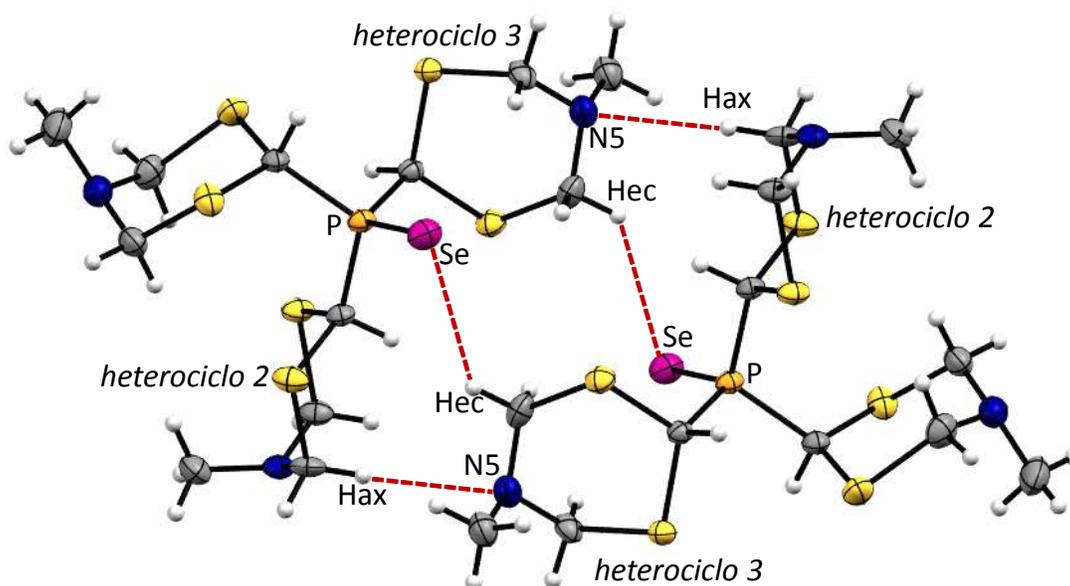
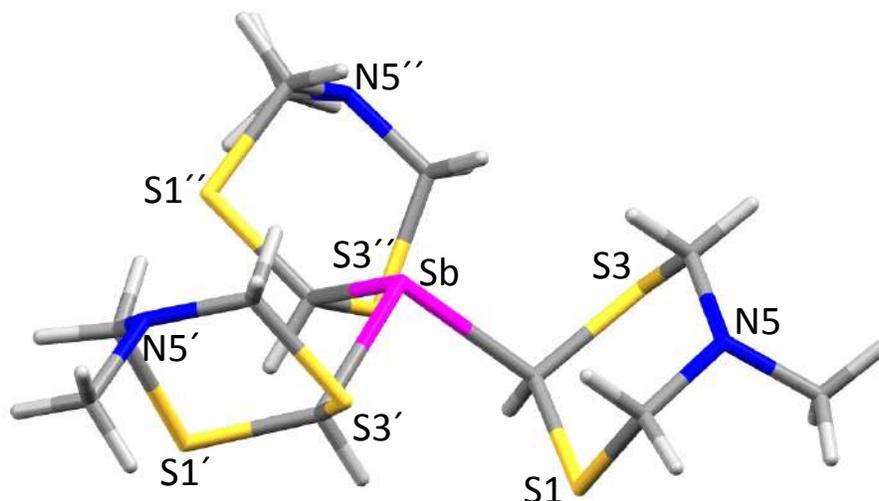


Figura 3.37. Interacciones intermoleculares N...H6ax y Se...H6ec, en la red cristalina del compuesto **47**.

Estudio cristalográfico preliminar de la tris(5-metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-estibina (48)

Del compuesto **48** se obtuvo un monocristal de una solución de CH₂Cl₂ que se mantuvo a temperatura ambiente y en condiciones anhidras. El disolvente se evaporó gradualmente durante un día. El compuesto cristalizó en un sistema trigonal en un grupo espacial *P3c1*. En la unidad asimétrica aparece solo un tercio del átomo de antimonio y un ditiazinanilo que representan un tercio de la molécula, el resto se genera por simetría a través de un eje de rotación *C*₃.

En la estibina con tres ditiazinanilos, el antimonio se encuentra enlazado en posición axial a los heterociclos. Este comportamiento se ha observado con mayor frecuencia en los derivados de fósforo. En esta conformación, los hidrógenos axiales tienen una interacción intramolecular con el par libre de electrones del antimonio, Figura 3.38.

Figura 3.38. Estructura molecular del compuesto **48**.

La longitud del enlace Sb-C [2.17(1) Å] se encuentra en el intervalo de lo reportado.¹⁰⁸ Los ángulos de enlace C2-Sb-C2' [93.9(5)°] indican que los orbitales participan en el enlace con el carbono son de carácter “p”. En la Tabla 3.18 se reporta una selección de datos.

Tabla 3.18. Longitudes (Å) y ángulos de enlace y ángulos de torsión (°) del compuesto **48**.
SPPh₂MeDtz **48**

Longitud	Sb-C2	2.17(1)
Ángulos	C2-Sb-C2	93.9(5)
	Sb-C2-S1	108.9(6)
	Sb-C2-S3	119.2(7)
Ángulos de torsión	Sb-C2-S1-C6	73.1(8)
	Sb-C2-C3-C4	73.4(8)

3.3.8.- Reacción de la estibina **48** con selenio y azufre, síntesis de bisdítiazinanielsulfuro y bisdítiazinanielsenuro

3.3.8.1.- Reacción de la estibina **48** con selenio

La estibina **48**, se hizo reaccionar con el selenio elemental. Las reacciones se realizaron por dos métodos: a) el ligante tripodal se sintetizó y sin previa purificación se adicionó de selenio, b) el compuesto **48** se aisló y caracterizó. Es

interesante que en ambos casos se obtuvieron derivados *bisditiazinanos* unidos por un calcógeno (S y Se), Figura 3.39. La propuesta de un posible mecanismo de reacción de **49** y **50** se abordará en la sección 3.3.8.3.

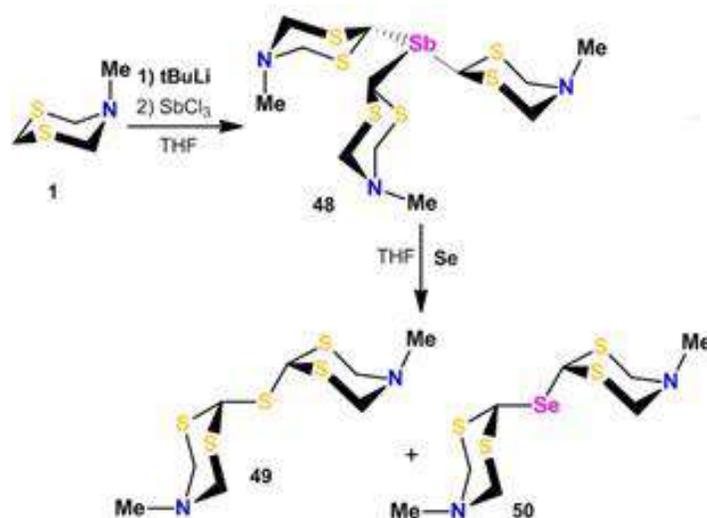


Figura 3.39. Reacción de la estibina **48** con selenio (Se^0).

En las reacciones de **48** con Se^0 , la mezcla se agitó durante 12 horas. De la reacción se obtuvieron dos compuestos **49** y **50** (1/1). La estructura de los compuestos se dedujo del análisis de espectrometría de masas TOF(+) en donde se encontraron los patrones isotópicos de los iones moleculares, $m/z = 300.99833$ uma, para $(\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_5 + \text{H})^+$ (**49**) y $m/z = 348.94224$ uma, para $(\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_4\text{Se} + \text{H})^+$ (**50**). Las dos nuevas moléculas contienen dos ditiazinanos unidos por un átomo de azufre (**49**) o por un átomo de selenio (**50**), esto se confirmó por la difracción de rayos-X como se describe adelante.

Por RMN de ^1H se establece que la transformación del compuesto **48** fue del 100%. En el espectro se observaron señales ancladas para dos nuevos compuestos, **49** y **50**. Todos los protones aparecen desplazados a diferentes frecuencias respecto a **48**, principalmente los protones H2, Figura 3.40.

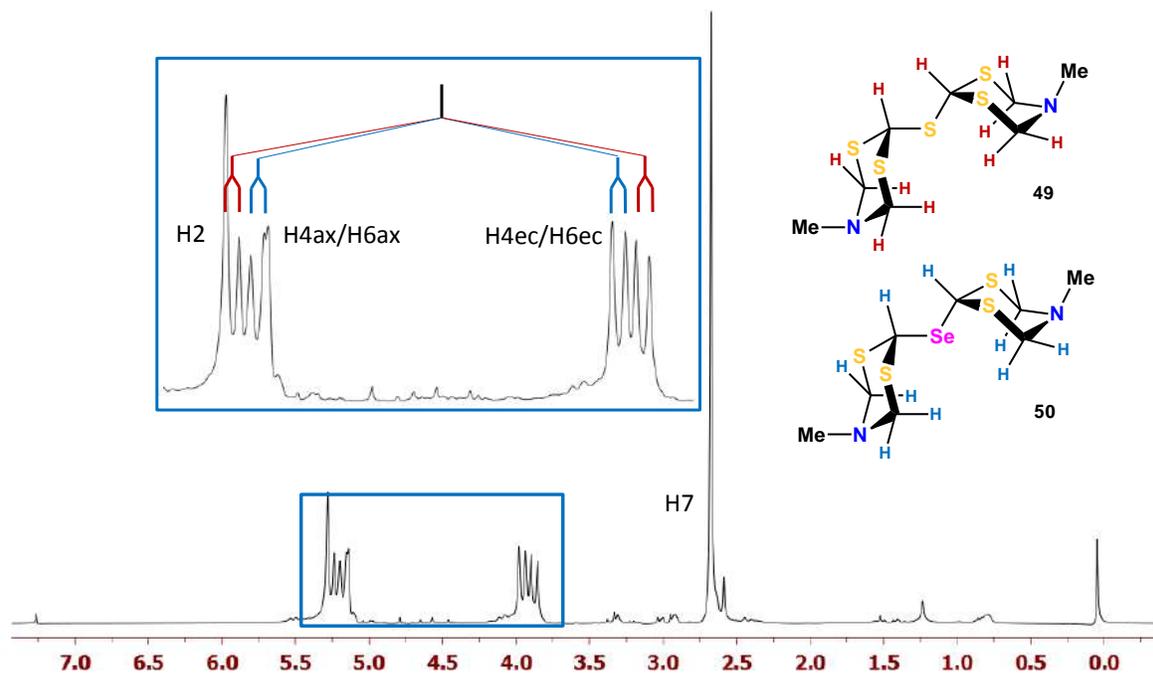


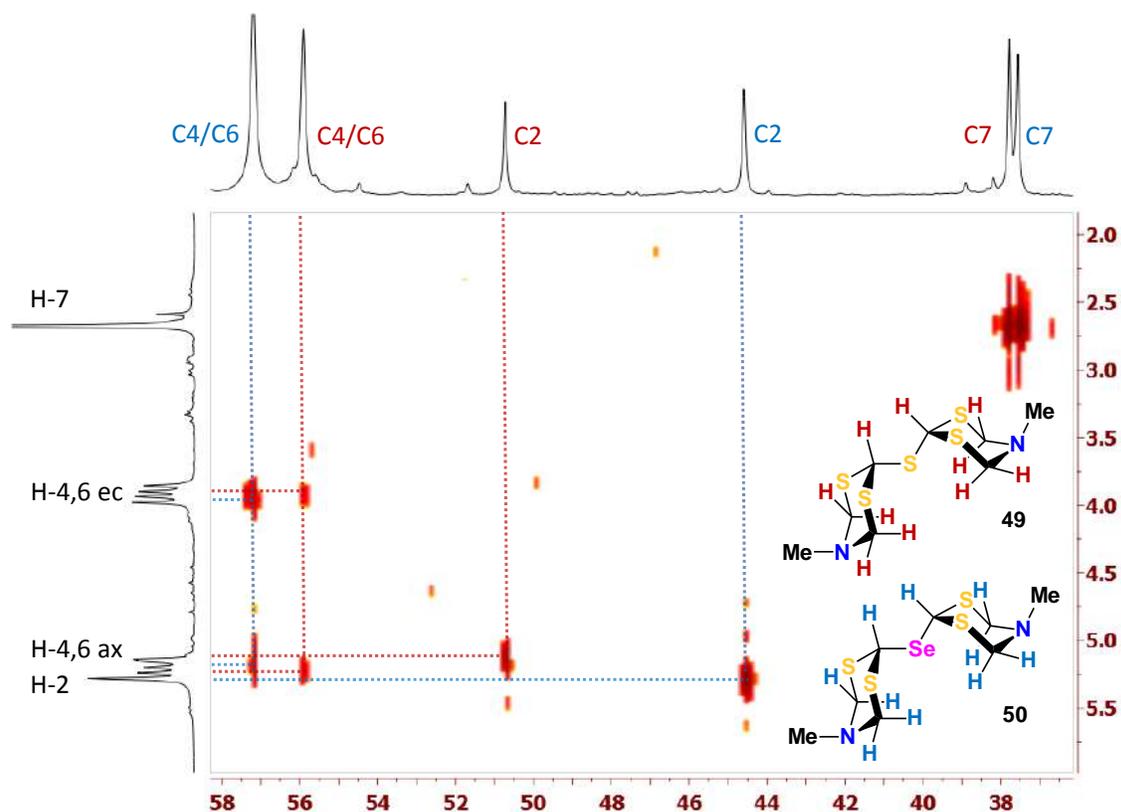
Figura 3.40. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C) de la mezcla de compuestos **49** y **50**.

En los dos compuestos hay intercambio del átomo de antimonio por uno de azufre o de selenio. Los calcógenos en la posición C2 provocan que el heterociclo se ancle a temperatura ambiente mostrando dos sistemas AB. En la zona entre $\delta = 5.0$ y 5.5 ppm se encuentran traslapados los protones H4ax/H6ax y H2 de ambas moléculas mientras que en $\delta = 3.9$ ppm aparecen muy cercanos los H4ec y H6ec. La pequeña diferencia de electronegatividad entre S (2.58) y Se (2.55) y el mayor radio covalente del selenio (1.16 Å) respecto al azufre (1.02 Å) provocó cambios significativos en los desplazamientos químicos que permiten asignar inequívocamente los desplazamientos químicos de las dos moléculas. En la tabla 3.19 se muestra la caracterización completa de ambos compuestos, en la RMN de ^{13}C destaca el acoplamiento del C2 con el núcleo de selenio [$^1J(^{13}\text{C}, ^{77}\text{Se}) = 94.6$ Hz].

Tabla 3.19. Datos [δ , ppm; $^2J(^1\text{H},^1\text{H})$ y $^1J(^{13}\text{C},^{77}\text{Se})$, Hz] de RMN ^{13}C y ^1H de los compuestos **49** y **50**.

	<i>S</i> (MeDtz) ₂ 49		<i>Se</i> (MeDtz) ₂ 50	
	^1H	^{13}C	^1H	^{13}C
7	2.67(s)	37.9	2.67	37.7
2	5.14(s)	50.8	5.29(s)	44.7 [$^1J(^{13}\text{C},^{77}\text{Se}) = 13.3\text{Hz}$]
4,6	3.86	56.0	3.96	57.3
	[d, $^2J(^1\text{H},^1\text{H}) = 13.3\text{Hz}$]ec		[d, $^2J(^1\text{H},^1\text{H}) = 13.3\text{Hz}$]ec	
	5.25		5.18	
	[d, $^2J(^1\text{H},^1\text{H}) = 13.3\text{Hz}$]ax		[d, $^2J(^1\text{H},^1\text{H}) = 13.3\text{Hz}$]ax	

La asignación de los dos sistemas AB se basó en un experimento HETCOR que muestra la correlación de los carbonos C4/C6 para cada sistema anclado y las de los carbonos 2. Las señales sencillas de los metilos se encuentran poco afectadas por la presencia del heteroátomo en la posición C2, Figura 3.41.


 Figura 3.41. Experimento HETCOR de la mezcla de compuestos **49** y **50**.

La mezcla de compuestos **49** y **50** obtenida de la oxidación del compuesto **48** con selenio, cristalizó de CH₂Cl₂ en un sistema ortorrómbico en un grupo espacial *Pbca*. En el cristal se observa que la molécula se encuentra desordenada, los compuestos **49** y **50** cocrystalizan presentando un desorden posicional, Figura 3.42. Para la resolución de esta estructura resultó indispensable considerar la información del espectro de RMN de ¹H en donde se determinó que en la mezcla estaban presentes dos moléculas en relación (1:1). Razón por la cual se utilizó la misma relación para la resolución de la estructura cristalina, lo que permitió la asignación del 50% de la ocupación de cada fragmento. En la Tabla 3.20 se comparan los datos del refinamiento considerando ocupaciones al 100 % de cada heteroátomo y se encontró que la mezcla 1:1 muestra los parámetros de refinamiento óptimos.

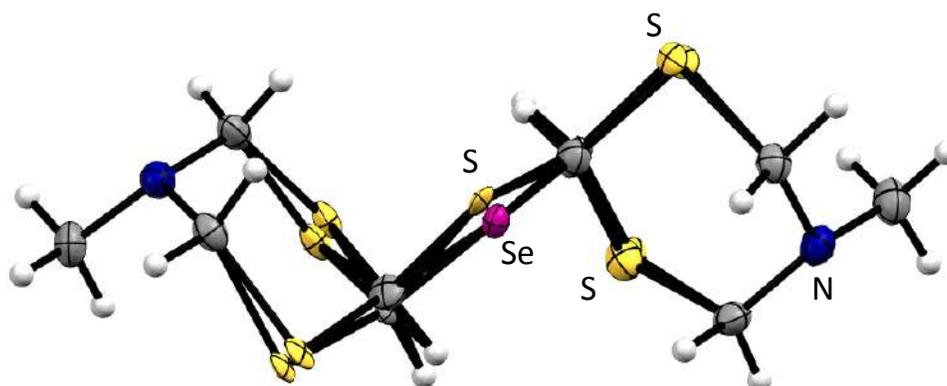


Figura 3.42. Estructura molecular de los compuestos **49** y **50**.

Tabla 3.20. Parámetros de refinamiento, de la mezcla de **49** y **50**, con diferente ocupación.

	S (100 %)	Se (100%)	S:Se (50:50)
<i>Goof</i>	1.50	1.23	1.04
<i>R</i> (4σ)	14.48	9.97	5.95
<i>R wR2</i>	42.79	35.90	17.2
<i>Residual peak</i> (e/ Å ³)	3.75, -1.22	1.41, -2.82	1.17, -0.67

Las moléculas son *isoestructurales* y tienen el mismo arreglo en el empaquetamiento cristalino, por lo tanto, presentan las mismas interacciones intermoleculares que se ejemplificará solo para el compuesto **49**.

En los heterociclos se encontró la preferencia del heteroátomo por la posición axial y la conformación de silla del ciclo y una conformación alternada del enlace C2-S. En los ditiazinanos la interacción cooperativa $S\cdots H$ (2.762 Å y 2.997 Å) es recurrente, Figura 3.43.

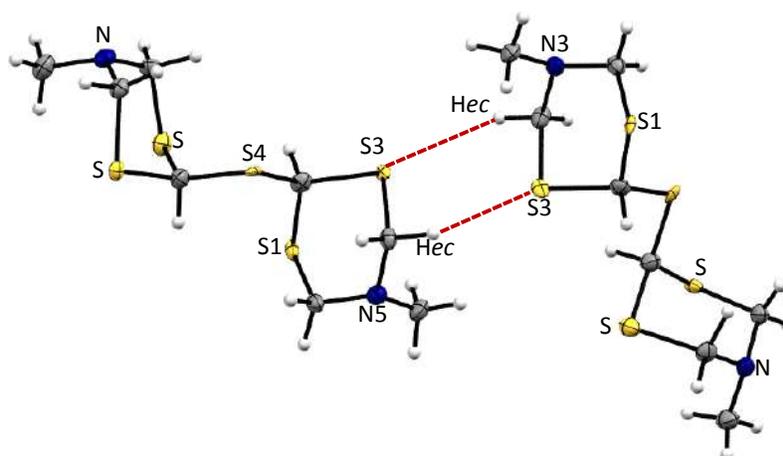


Figura 3.43. Interacciones $S\cdots H$ en el cristal del compuesto **49**.

3.3.8.2.- Reacción de la estibina **48** con azufre.

Cuando la estibina **48** reaccionó con S_8 , sin previa purificación, se obtuvo el compuesto **49**, Figura 3.44. Las señales de 1H y ^{13}C coincidieron con los datos de **49** obtenidos en la mezcla (1:1), Tabla 3.20. Por espectrometría de masas TOF(+) se determinó el pico ($m/z = 300.9990$ uma) del ion molecular $(C_{18}H_{16}N_2S_5 + H)^+$ (m/z calculado = 300.9989 uma, error = - 0.007 ppm).

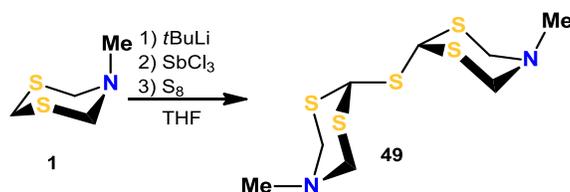


Figura 3.44. Síntesis selectiva del compuesto **49**.

De una solución en CH_2Cl_2 de la mezcla de reacción se obtuvieron cristales del compuesto **49** que cristalizó en un sistema monoclinico y en un grupo espacial $P2_1/c$, Figura 3.46. El azufre broche “S5” se enlaza a ambos ditiazinanos en posición axial, el mismo conformero observado en la mezcla de **49** y **50**. El cristal de **49** presenta interacciones intermoleculares $S\cdots S$ [3.505(1) Å], Figura 3.45,

mientras que en el cristal de la mezcla, se observaron interacciones S...H (Figura 3.46).

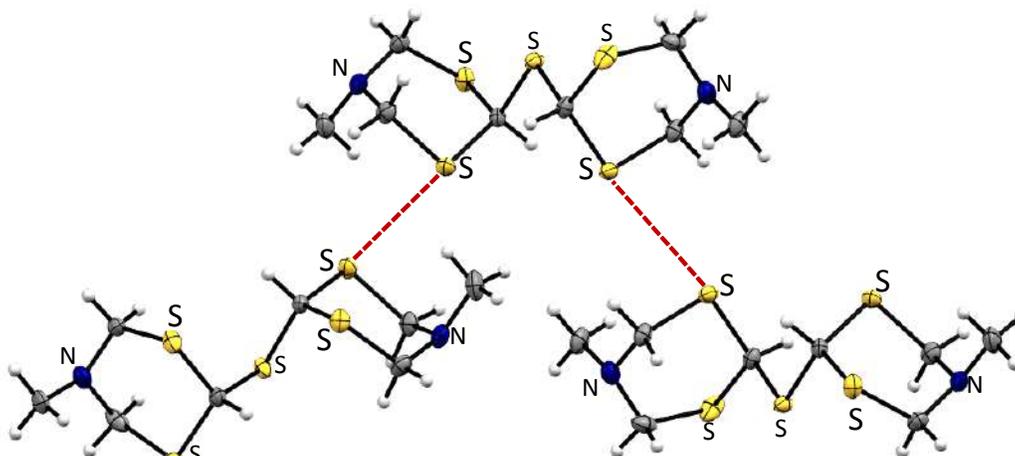


Figura 3.45. Interacciones intermoleculares S...S en el compuesto **49**.

3.3.8.3.- Propuesta de mecanismo para la formación del sulfuro y selenuro de bis(5-metil-[1,3,5]-ditiazinanilo)

Se conoce de la literatura que el sulfuro de trietilantimonio (Et_3SbS) se descompone en sulfuro de etilo (SEt_2) y sulfuro de antimonio (Sb_2S_3). También el selenuro de trietilantimonio (Et_3SbSe) se transforma en el selenuro de etilo (SeEt_2) y selenuro de antimonio (Sb_2Se_3), Figura 3.46.¹³⁶ El mecanismo de reacción para la descomposición no está claro, pero se propone que tiene lugar por radicales libres.

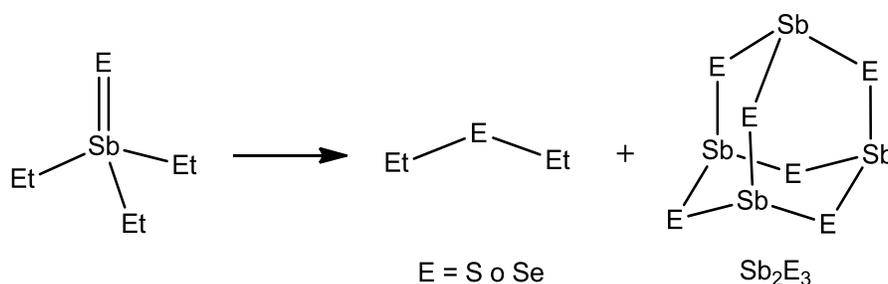


Figura 3.46. Descomposición del sulfuro y selenuro de trietilantimonio.

Basado en lo anterior, la formación de los compuestos **49** y **50** debe seguir una transformación similar. El rearrreglo de ditiazinanilos para la formación de **49** y **50** a partir de la estibina **48** solo sucede en presencia de un calcógeno (S^0 o Se^0),

en estas condiciones no se observó el derivado de estibina (V) oxidado. Una consideración interesante para proponer un mecanismo de formación del bis(ditiazinanil)sulfuro **49**, es que en estas reacciones se forma y separa un de precipitado insoluble de color naranja, mezcla de varios compuestos no identificados (P.f. superior a los 260 °C) que se atribuyeron a los compuestos de antimonio Sb_2E_3 (E= S o Se, P.f. 620 y 611 °C).¹³⁶

El mecanismo propuesto se basa en la coordinación del azufre al antimonio que polariza el enlace Sb=Se de la estibina **A**, con la consecuente ruptura del enlace S-C y generación de una sal de iminio y un ciclo de tres miembros [Sb-S-CH₂] **B** Figura 3.47. El rearreglo de **B** da lugar a un ciclo tiazolidina **C** y la resonancia del doble enlace entre los átomos de Se y S [**C** ↔ **D**] favorece la migración del grupo tiazolidinilo al átomo de azufre generando dos intermediarios isoelectrónicos e isoestructurales en una proporción 1/1. La repetición de dos reacciones: la migración de un grupo ditiazinanilo y oxidación del antimonio, conduce a los intermediarios **E** para finalmente liberar los compuestos estables S(MeDtz)₂ (**49**) o Se(MeDtz)₂ (**50**). El compuesto de antimonio (V) posiblemente dé lugar al sulfuro o selenuro de antimonio (Sb_2E_3 , E = S o Se).

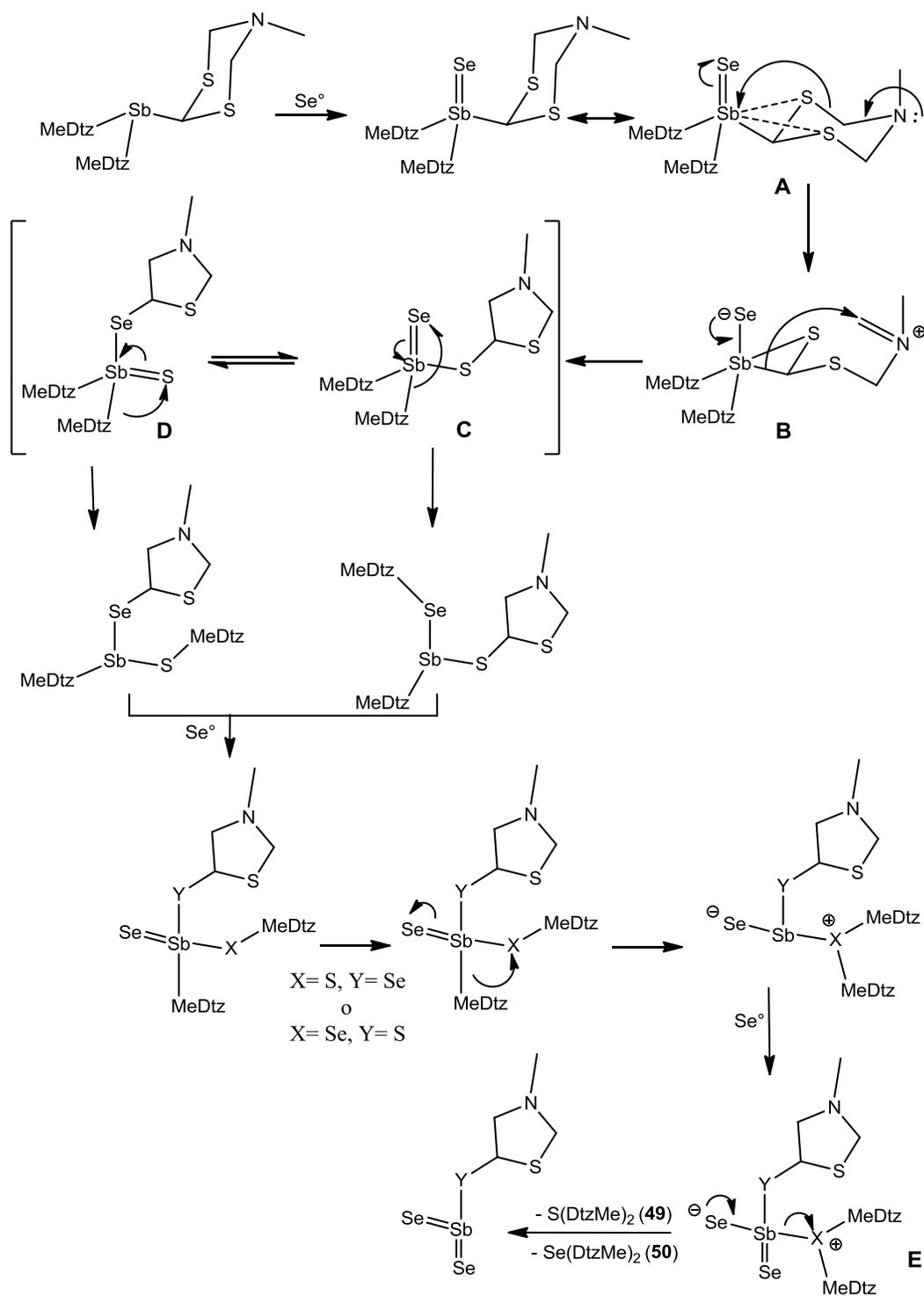


Figura 3.47. Mecanismo propuesto para la formación de los compuestos **49** y **50**.

3.4.- CONCLUSIONES

Se sintetizaron ditiazinanil fosfinas **37-39** y sus óxidos con diferentes calcógenos O (**41**), S (**42, 44 y 46**) y Se (**43, 45 y 47**). Es importante señalar que la síntesis de las fosfinas fue un reto importante debido a su alta labilidad cinética en reacciones de hidrólisis y oxidación. Los compuestos se caracterizaron detalladamente a través de la RMN y de la difracción de rayos-X.

La oxidación controlada de las ditiazinanil fosfinas **37, 38 y 39** con diferentes calcógenos (O, S o Se), permitió obtener compuestos cinéticamente estables en condiciones de temperatura ambiente y al aire, cinco de ellos cristalinos (**41-43, 45 y 47**).

Es importante señalar que la trisorganoestibina **48** es muy sensible a la humedad. La estabilidad en la organoestibinas, respecto a las organofosfinas, radica en la baja energía de enlace C-Sb (208 kJ mol^{-1}) y C-P ($264 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Es interesante señalar que se sintetizó la estibina **48** en buenos rendimientos (75%) y que su reacción con selenio o azufre condujo a los compuestos *bis*(5-metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-sulfuro y selenuro termodinámicamente estables.

Las ditiazinanil fosfinas **37 y 39** se encuentran en equilibrio dinámico a temperatura ambiente por la presencia del par libre de electrones en el fósforo, la energía de inversión de ciclo en **37** ($\Delta G^\ddagger = 45.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) es equiparable a la del 5-metil-(1,3,5)-ditiazinano (**1**) ($\Delta G^\ddagger = 46.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), mientras que la oxidación con calcógenos genera heterociclohexanos anclados a temperatura ambiente que presentan una energía mayor de inversión de los ciclos ($\Delta G^\ddagger > 117 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

El giro de los enlaces P-C, en los compuestos *bis*(ditiazinan-2-il)-fosfinas oxidadas con azufre (**44**) y selenio (**45**), está impedido por fuertes enlaces de hidrógeno, además del efecto estérico y electrónico de los ciclos. Este efecto es el responsable de su diferente comportamiento en solución, respecto de los otros derivados de fósforo con uno y tres ditiazinanilos (**41-43, 46 y 47**).

Los pares libres de electrones del nitrógeno y del azufre dan lugar a interacciones intermoleculares, lo cual permite deducir que pueden actuar como

bases de Lewis con un amplio potencial para estabilizar y coordinar diferentes metales. La presencia de una base de Lewis dura (N) y otra blanda (S), podría coordinar selectivamente de manera mono, di o *tridentada* ácidos duros y blandos.

CAPÍTULO 4

Compuestos tripodales derivados del grupo 14, evaluación de los sitios reactivos

4.1.- INTRODUCCIÓN

Cuando los átomos de los elementos del grupo catorce se encuentran rodeados de sustituyentes con heteroátomos en posición β se pueden establecer interacciones intra- e intermoleculares múltiples. Estas interacciones muestran la disponibilidad de los pares de electrones en los compuestos sintetizados en esta investigación y su potencial para coordinar ácidos de Lewis.

En este capítulo se presenta la evaluación de la capacidad donadora de los compuestos *tripodales* $RE(\text{MeDtz})_3$ ($E = \text{Si}$ o Sn ; $R = \text{Me}$ o Ph) usando el $\text{BH}_3 \cdot \text{DMS}$. Se discute la influencia de la coordinación $\text{N} \rightarrow \text{B}$ sobre el átomo central y los núcleos del ciclo. El análisis se basa principalmente en los datos de RMN de ^1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{29}Si y ^{119}Sn .

También se discuten las reacciones secundarias de la apertura reductiva del ciclo de ditiazinano que conduce a diferentes borataheterociclos.

4.2.- ANTECEDENTES

En nuestro grupo de investigación se ha estudiado la coordinación de ácidos de Lewis del bloque p (B, Al, Ga e In) con [1,3,5]-heterociclohexanos. Los trabajos previos mostraron que los [1,3,5]-heterociclohexanos son excelentes bases de Lewis. Se encontró que el átomo de nitrógeno es el sitio de coordinación preferente con un ácido de Lewis como el BH_3 , mientras que la coordinación de los átomos de azufre es débil y solo se ha observado a $-55\text{ }^\circ\text{C}$ en exceso de BH_3 .¹⁷

4.2.1.- Reacciones con borano

4.2.1.1.- Reacción de 5-alquil-ditiazinanos con borano ($BH_3 \cdot THF$)

Como ya se ha descrito en capítulos previos, los [1,3,5]-heterociclohexanos saturados se encuentran en equilibrio conformacional. En los 5-alquil-[1,3,5]-ditiazinanos, la reacción con borano ($BH_3 \cdot THF$ o $BH_3 \cdot SMe_2$) conduce al aducto $N \rightarrow BH_3$. La presencia del borano influye drásticamente en el comportamiento dinámico de los [1,3,5]-ditiazinanos, los espectros a temperatura ambiente de RMN de 1H muestran que los heterociclos se encuentran anclados.^{32,137} La acción del borano como un agente de bloqueo conformacional y configuracional es bien conocida y será discutida más adelante.

La estabilización de la conformación de los aductos $N \rightarrow BH_3$ se ha atribuido a las interacciones intramoleculares hidruro-protón ($B-H \cdots H-C$) que ocurren a distancias menores a 2.67 Å (el radio covalente de un protón es 1.20 y el de un hidruro de 1.47 Å).³³ La distancia entre hidruros y protones se midió en las estructuras del estado sólido, por difracción de rayos-X, Figura 4.1.^{30,33} Estas interacciones son fuertes y se han analizado en solución por RMN. Se encontraron contactos estabilizantes a distancias atómicas de 2.1 ± 0.1 Å de magnitud similar a lo observado en difracción de rayos-X.¹³⁸ Recientemente se ha adicionado más información de las interacciones hidruro-protón [$H^{\delta-} \cdots H^{\delta+}$] por análisis teóricos de puntos críticos y gradientes de densidad.¹³⁹

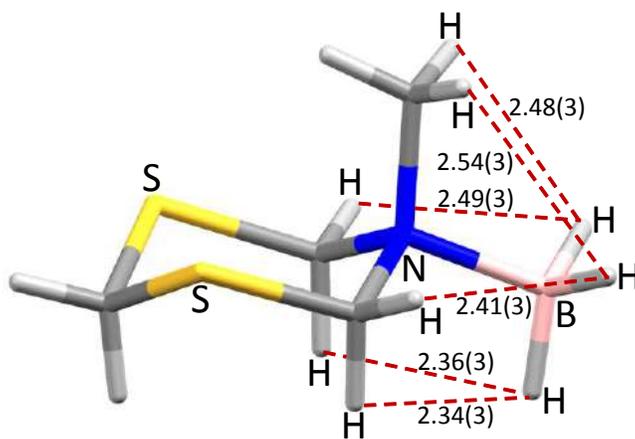


Figura 4.1. Interacciones enlazantes entre hidruros y protones medidos por difracción de rayos-X en cristales del aducto $MeDtz \rightarrow BH_3$.

De los dos heteroátomos, azufre y nitrógeno, presentes en los 5-alkil-[1,3,5]-ditiazinanos solo el nitrógeno se coordina. El borano se coloca siempre en posición ecuatorial independientemente del volumen del sustituyente del nitrógeno, Figura 4.2. Se ha calculado la diferencia de energía entre los confórmeros con el borano axial y ecuatorial de varios N-alkil-[1,3,5]-ditiazinanos. Se encontró por ejemplo que el aducto N→BH₃ derivado del N-metil-[1,3,5]-ditiazinano con el borano en la posición ecuatorial es 42.3 kJ·mol⁻¹ más estable que el confórmero con el borano en la posición axial.³⁰ La posición del borano axial o ecuatorial se puede determinar por los desplazamientos químicos en los espectros de RMN de ¹H, ¹³C y ¹¹B, ya que el borano se coordina preferentemente al nitrógeno en la posición ecuatorial, la cual se estabiliza por interacciones hidruro-protón [H^{δ-}-H^{δ+}], Figura 4.1.³²

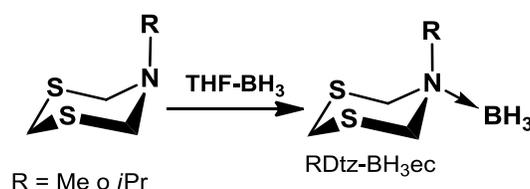


Figura 4.2. Coordinación quimioselectiva y estereoselectiva de BH₃ en 5-alkil-[1,3,5]-ditiazinanos.

Cuando los grupos N-alkilos son voluminosos, como por ejemplo el *ter*butilo (*t*Bu) o el metilbencilo [-CH(CH₃)Ph], los aductos N→B son inestables y reaccionan tan rápido que no se han podido aislar, solamente han sido observados en solución por RMN. Las reacciones conducen a los aductos alquildimetilamina-boranos (RMe₂N→BH₃) originados por la apertura reductiva del ditiazinano,^{17,66} Figura 4.3. Estas reacciones ocurren rápido aún a baja temperatura (-70 °C). Los intermediarios en estas reacciones son heterociclos de boro, estables solo cuando el N-sustituyente R es metilo o *isopropilo*. En solución, los heterociclos borata presentan una señal triple característica en los espectros de ¹¹B ($\delta = -3.0$ ppm).¹⁴⁰

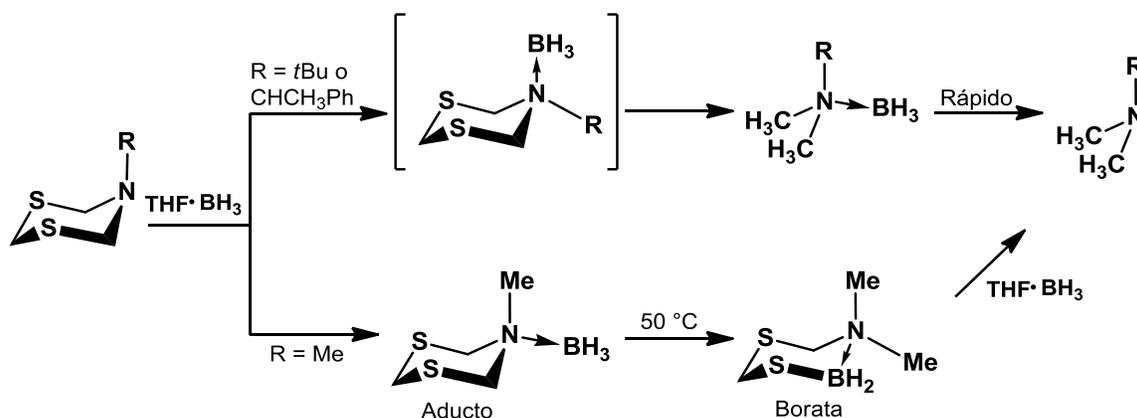


Figura 4.3. Isomerización del aducto de borano de [1,3,5]-ditiazinano.

La formación de los heterociclos de boro es una reacción de isomerización del aducto $N \rightarrow BH_3$ que requiere de calor o de un exceso de borano. La reducción de los heterociclos borata necesita de dos equivalentes de borano. En los ditiazinanos, la causa de esta apertura es la formación de aductos $S \rightarrow BH_3$ que cambia la polaridad de la molécula. Los cálculos de los momentos dipolares muestran la inversión de la dirección del momento dipolar en los aductos $N \rightarrow BH_3$ (2.9 D) dirigido hacia el borano, con respecto del 5-metil-[1,3,5]-ditiazinano (2.4 D) en donde el momento dipolar se dirige del centro del anillo a los átomos de azufre, Figura 4.4.³⁰ La apertura del heterociclo se favorece cuando la especie borata es más estable que el aducto, como es el caso de $R = Me$ con $\Delta G^\circ = 70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Lo anterior se explica comparando las cargas atómicas en las moléculas. El cálculo de las cargas de Mülliken indica que el boro proporciona densidad electrónica al azufre (-0.00 y -0.03) en el borata mientras que en los aductos ambos átomos de azufre poseen carga positiva (+0.22).¹³⁹

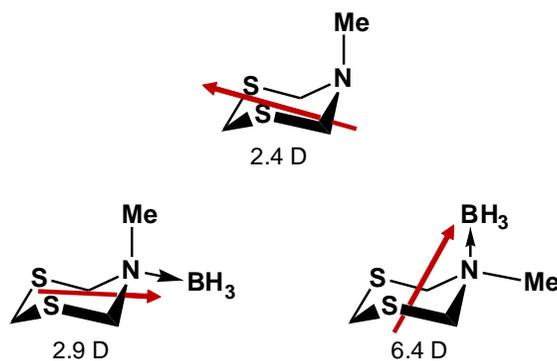


Figura 4.4. Momentos dipolares calculados con [HF/6-31++G].

4.2.1.2.- Estereoquímica de los 5-alquil-ditiazinanos

En la isomerización de los N-boranos (BH_3 , BD_3 o BH_2Cl), el ditiazinano sufre la ruptura de un enlace S-C, la formación de un nuevo enlace S- BH_2 y la migración de uno de los hidruros hacia el metileno para formar el grupo N- CH_3 . Cuando la isomerización no ocurre en un ambiente quiral, permite que la migración del BH_2 se efectúe hacia cualquiera de los lados del anillo, de manera que se tienen dos isómeros. La isomerización implica el intercambio de un grupo $-\text{CH}_2-$ por un $-\text{BX}_2-$ ($\text{X} = \text{H}, \text{D}$) o $\text{BH}(\text{Cl})$. El resultado es una molécula quiral aun cuando se parta de moléculas simétricas. La estereoquímica en los boratas depende de dos variables: a) del 5-alquil-ditiazinano inicial y b) de la sustitución del boro que puede generar en solución especies enantioméricas o diastereoméricas. Lo anterior se ejemplifica en la Figura 4.5. En **I**, la reducción con BH_3 da lugar a un par de enantiómeros.¹⁷ En **II**, la cuaternización del átomo de nitrógeno detiene la inversión de configuración presente en aminas terciarias y fija la configuración del nitrógeno.⁶⁶ Cuando los cuatros sustituyentes del nitrógeno son diferentes se genera un centro estereogénico, que es lo que ocurre con el aducto $\text{N} \rightarrow \text{BD}_3$ del 5-metil-[1,3,5]-ditiazinano con una configuración estable. Al analizar las moléculas ancladas a -55°C por RMN de ^1H , se generan átomos de nitrógeno de configuración (*R*) y (*S*) y la apertura del heterociclo conduce a la formación de diastereómeros cada uno de ellos con su enantiómero.

En la reacción **III**, el aducto $\text{N} \rightarrow \text{BH}_3$ del 5-*isopropil*-[1,3,5]-ditiazinano produce un centro estereogénico (*R* o *S*) en el nitrógeno. Además, el grupo *isopropilo* más voluminoso que un metilo, adopta la posición ecuatorial y genera un par de enantiómeros. El boro también puede ser un centro estereogénico que se logra cuando el 5-metil-[1,3,5]-ditiazinano reacciona con BH_2Cl (reacción **IV**).³¹ En este heterociclo, el boro es un centro estereogénico que a temperatura ambiente se encuentra en equilibrio entre cuatro isómeros.

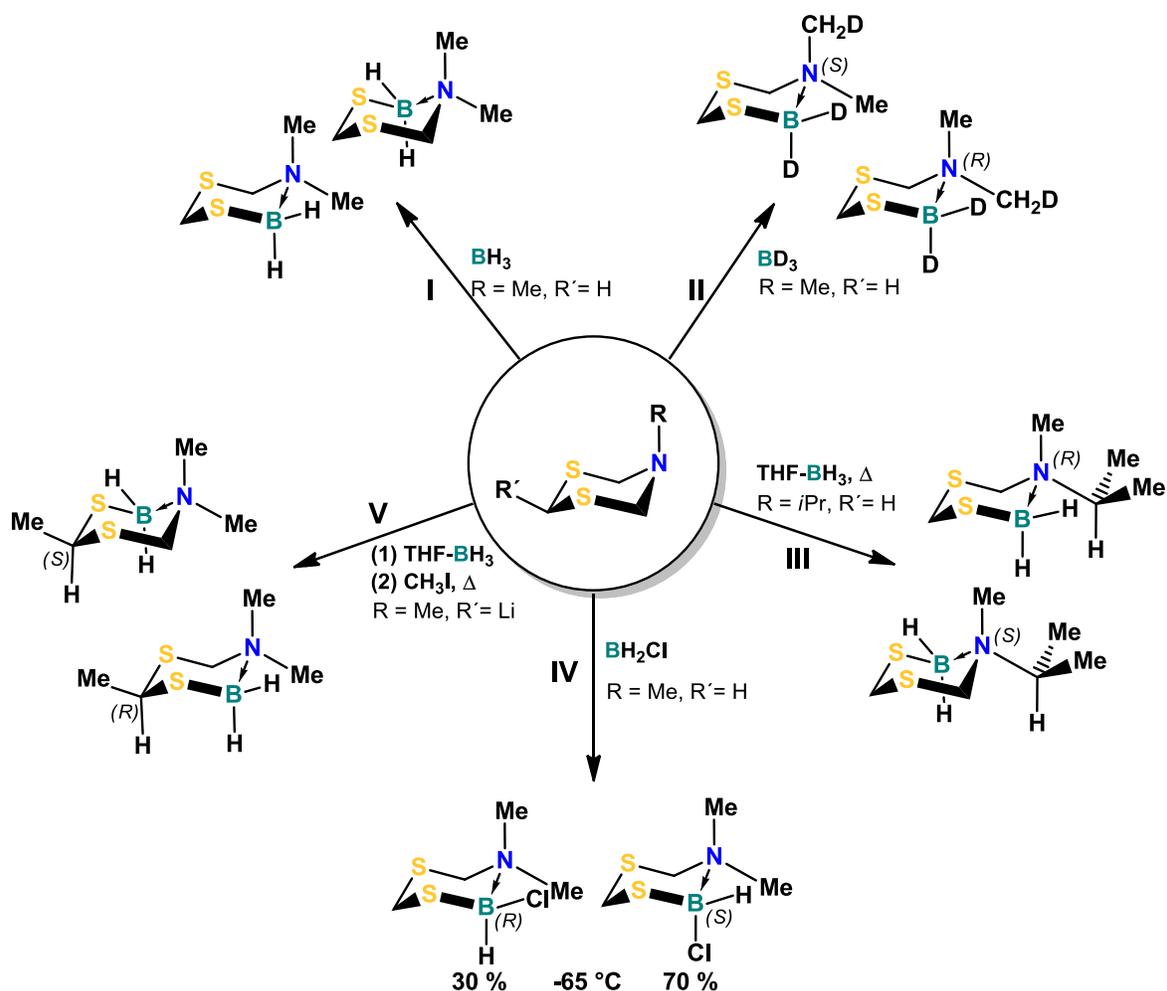


Figura 4.5. Estereoquímica de los ditiazinanos.

El análisis de los isómeros a baja temperatura (-65°C) por RMN de ^1H muestra en mayor proporción (70%) el diastereómero con el cloro en posición axial y el 30 % con el cloro en ecuatorial. A esta temperatura se obtiene información valiosa para determinar la configuración del átomo de boro como las constantes de acoplamiento B-H ecuatorial (161 Hz) y B-H axial (127 Hz). Cuando se utiliza el 2,5-dimetil-[1,3,5]-ditiazinano y $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ (reacción V),³⁰ los carbonos metilénicos C4 y C6 son enantiotópicos, la isomerización del heterociclo en una de esas posiciones genera un centro estereogénico en C2 (R o S). El ditiazinano se encuentra anclado a temperatura ambiente y con el grupo C2-Me en la posición ecuatorial.⁶²

Los reportes de la reacción de 2,5-dimetil-[1,3,5]-ditiazinano (anclado a temperatura ambiente) con un equivalente de $\text{BH}_2\text{Cl}\cdot\text{DMS}$ a $40\text{ }^\circ\text{C}$, conduce a cuatro isómeros configuracionales en proporciones iguales, dos pares de enantiómeros,³¹ Figura 4.6. En donde A y B son enantiómeros de C y D respectivamente.

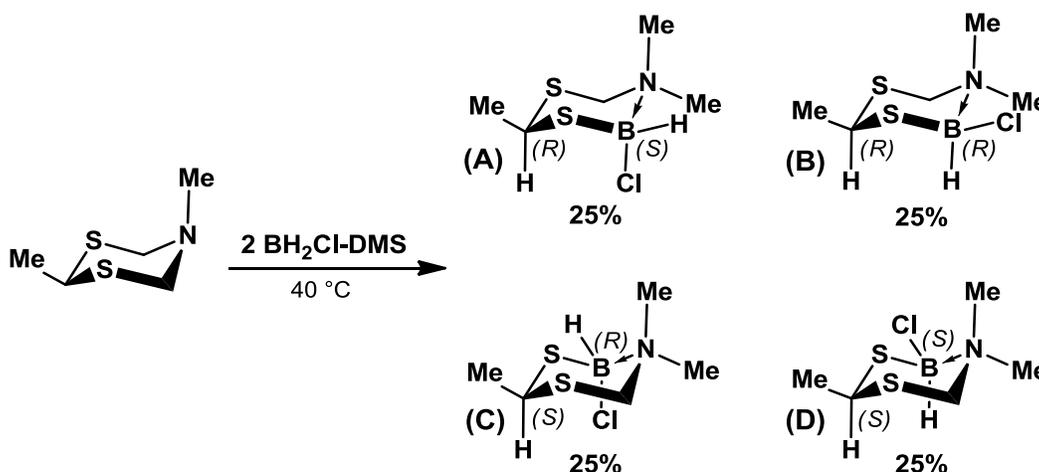


Figura 4.6. Relación de isómeros configuracionales.

4.2.2.- Reacción con otros elementos del grupo 13

Las reacciones de 5-metil-[1,3,5]-ditiazinano con reactivos de aluminio (AlMe_3 , AlMe_2Cl , AlCl_3 o AlBr_3) en tolueno dan exclusivamente los monoadductos $\text{N}\rightarrow\text{Al}$. La RMN de ^{27}Al (110-183 ppm) indica que el aluminio y el nitrógeno son tetracoordinados. El calentamiento del aducto $\text{N}\rightarrow\text{Al}$ por encima de $75\text{ }^\circ\text{C}$ no provoca la isomerización. En estos compuestos, los autores proponen interacciones haluro protón, responsables de la conformación del heterociclo. La hidrólisis de los compuestos de coordinación origina compuestos iónicos que muestran la fragilidad de los enlaces $\text{N}\rightarrow\text{M}$ ($\text{M} = \text{Al}$ o Ga),³⁴ Figura 4.7.

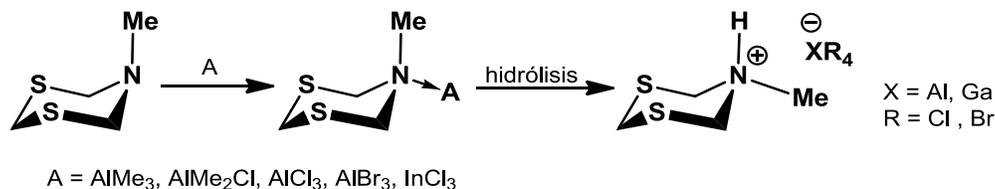


Figura 4.7. Aductos de ácidos Lewis del grupo 13 del 5-metil-[1,3,5]-ditiazinano.

Cuando el sustituyente en el nitrógeno de los [1,3,5]-ditiazinanos contiene un grupo OH, el heterociclo funciona como un quelato. Las reacciones con AlMe_2R ($\text{R} = \text{CH}_3$ o Cl) forman enlaces O-Al covalentes. La formación de dímeros simétricos genera especies de aluminio pentacoordinadas. Modificando la proporción de los reactivos es posible obtener compuestos de aluminio en la misma molécula con diferentes entornos químicos y números de coordinación,¹⁴¹ Figura 4.8. Reacciones similares con GaCl_3 , presentan el mismo comportamiento.¹⁴²

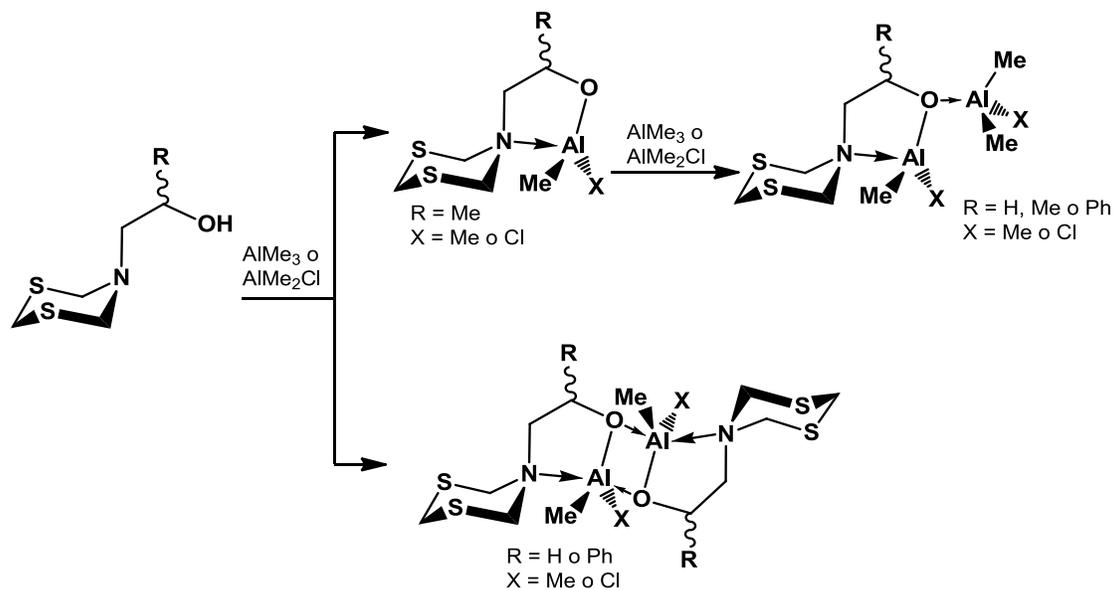


Figura 4.8. Compuestos de aluminio *tetra* y *pentacoordinados* derivados de [1,3,5]-ditiazinanos.

Los resultados anteriores muestran la versatilidad de las reacciones de los [1,3,5]-ditiazinanos. El aumento de sitios básicos puede mejorar su poder coordinante. Con esto en mente se estudiaron compuestos tripodales estables derivados del 5-metil-[1,3,5]-ditiazinano con metaloides y metales como el silicio y el estaño. Los nuevos compuestos permitirán abundar sobre el conocimiento de su química heterocíclica, su reactividad y la influencia del átomo central en la estereoquímica y las propiedades físicas y químicas.

En este apartado se discuten los aductos $\text{N} \rightarrow \text{BH}_3$ de compuestos *tripodales* derivados de 5-metil-[1,3,5]-ditiazinano. Las moléculas escogidas para este análisis

producen diferentes efectos estéricos y electrónicos que influyen en la estabilidad de los compuestos de coordinación formados.

4.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las moléculas estudiadas son el *bis*(5-metil-[1,3,5]-ditiазинан-2-il)-dimetilsilano **4**, *tris*(5-metil-[1,3,5]-ditiазинан-2-il)-metilsilano **19** y -metilestanano **22**, el *tris*(5-metil-[1,3,5]-ditiазинан-2-il)-fenilsilano **25** y el *tris*(5-metil-[1,3,5]-ditiазинан-2-il)-fenilestanano **31**. También se describe e síntesis de diez nuevos compuestos **51-60**, Figura 4.9, cuya caracterización se llevó a cabo exclusivamente a través de la RMN.

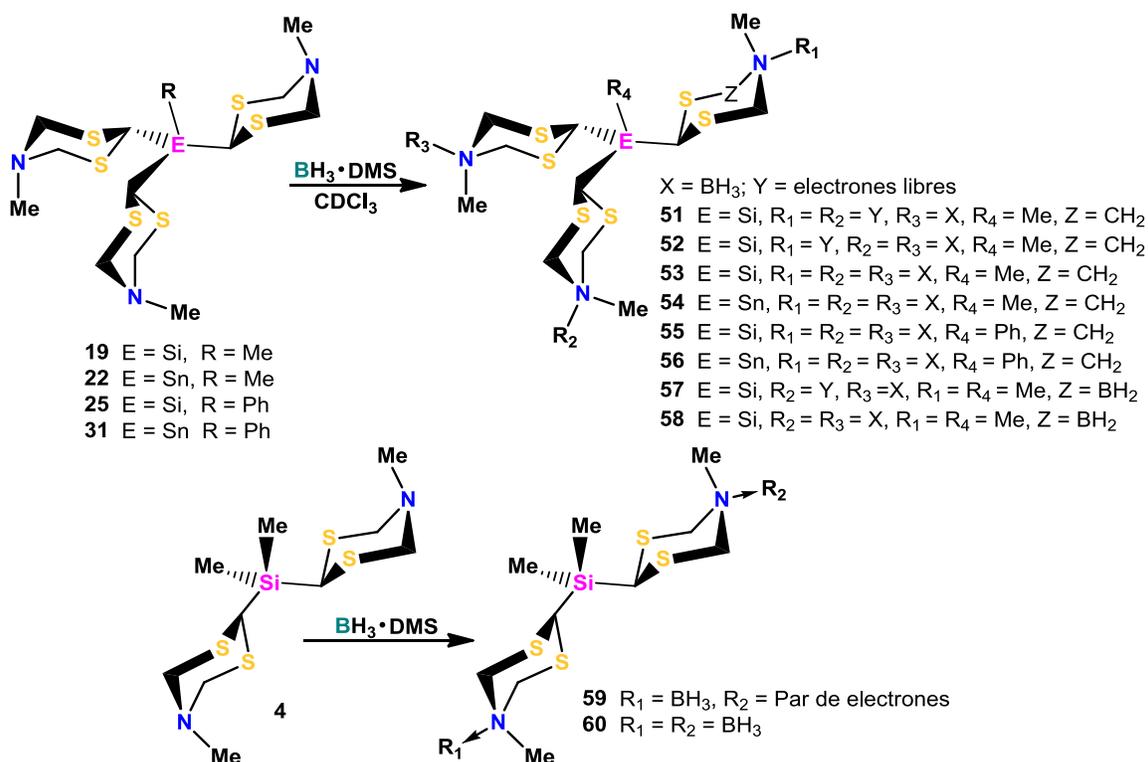


Figura 4.9. Síntesis de aductos N→BH₃, en sistemas tripodales y bipodales derivados de [1,3,5]-ditiазинанос.

Los compuestos **52-56** resultaron ser altamente reactivos, se isomerizan a temperatura ambiente y son inestables en condiciones ambientales y en presencia de humedad. Los heterociclos en los compuestos de silicio **19** y **25** y de estaño **22** y **31** se encuentran anclados con una conformación de silla y el grupo Sn-C2 en

posición ecuatorial, mientras que el sustituyente en N-CH₃ está en posición axial. Se espera que la formación de los aductos en el nitrógeno ancle las moléculas y permita estudiar la selectividad y la estereoquímica de los sitios coordinantes.

4.3.1.- Reacciones de borano con los compuestos tripodales **19**, **22**, **25** y **31**.

Los compuestos *tripodales* derivados de 5-metil-[1,3,5]-ditiazinano tienen quince pares de electrones libres disponibles para coordinarse y un centro metálico (Sn⁴⁺) o metaloide (Si⁴⁺). En esta sección se discute la reactividad del BH₃ con los compuestos tripodales representativos **19**, **22**, **25** y **31** considerando: a) el átomo central E (Si o Sn) en la posición C2 del ditiazinano, b) el efecto estérico de los heterociclos y c) el efecto del E-sustituyente metilo electrodonador o fenilo electroattractor.

La formación de aductos N-borano impide la inversión del anillo y del átomo de nitrógeno a temperatura ambiente. Los tres ciclos del (5-metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il) en los alquilsilanos **19** y **25** y los alquilestananos **22** y **31** no muestran la inversión del heterociclo. La formación del aducto convierte al átomo de nitrógeno en un centro de configuración estable. El análisis de los espectros de ¹H, ¹³C, ¹¹B, ²⁹Si o ¹¹⁹Sn proporciona información acerca de la distribución de la densidad electrónica en los compuestos **51-60**.

Los primeros aductos N→BH₃ se sintetizaron en matraz Schlenk por adición del BH₃·DMS en THF a -78°C. El análisis de la solución después de cinco minutos de reacción y de la evaporación del disolvente en vacío, mostró una mezcla de productos de coordinación y de isomerización como se discutirá más adelante.

Para observar los productos coordinación antes de su isomerización, se decidió realizar un estudio espectroscópico de las reacciones de los ligantes tripodales **19**, **22**, **25** y **31** con tres equivalentes de BH₃·DMS directamente en tubos de RMN. Los productos fueron los triaductos N→B, en los cuales con el paso del tiempo uno de los brazos se isomeriza para formar un borataheterociclo-hexano.

Con la idea de observar el proceso de isomerización se decidió realizar la reacción del *tris*(5-metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-metilsilano (**19**) con uno, dos y tres equivalentes de $\text{BH}_3 \cdot \text{DMS}$, Figura 4.10.

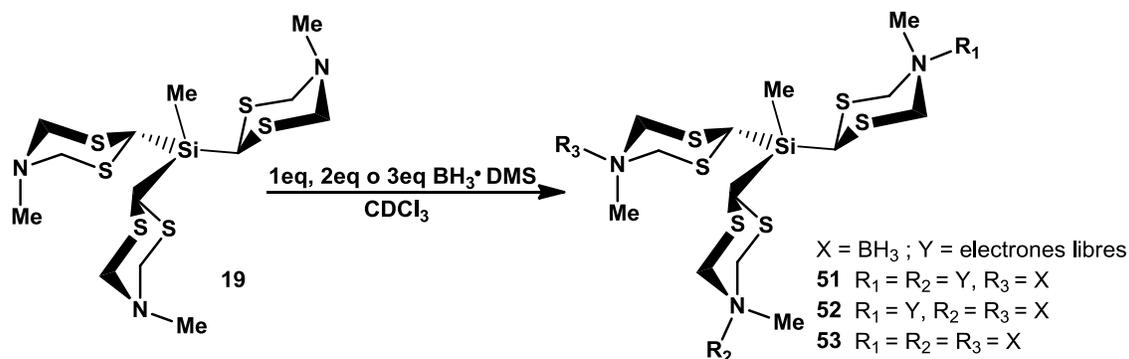


Figura 4.10. Síntesis de los aductos $\text{N} \rightarrow \text{BH}_3$ derivados del compuesto *tripodal* **19**.

4.3.1.1.- Reacción del compuesto **19** con tres equivalentes de $\text{BH}_3 \cdot \text{DMS}$ y su estudio por RMN multinuclear.

Una solución del compuesto **19** en CDCl_3 con tres equivalentes de $\text{BH}_3 \cdot \text{DMS}$, en un tubo de RMN y a -78°C , se agitó por cinco minutos y se dejó calentar a temperatura ambiente. La muestra se analizó por resonancia multinuclear y se encontró el compuesto tricoordinado **53**, como único producto, Figura 4.11. El seguimiento de la reacción por RMN de ^{11}B , mostró que en solución el compuesto **53** se mantiene durante ~ 5 horas ($\delta = -8.3$ ppm), después aparece una segunda señal a -3.0 ppm del compuesto **58**, característico de un borataheterociclohexano (sección 4.3.2). El compuesto **53** también se identificó por RMN de ^{29}Si , ^1H y ^{13}C .

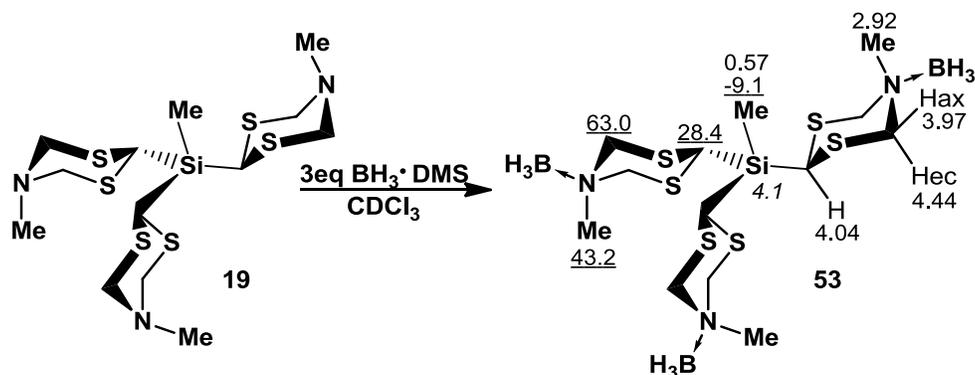


Figura 4.11. Datos [δ , ppm] de RMN ^{29}Si , ^1H y ^{13}C del compuesto **53**.

4.3.1.2.- Reacción del compuesto **19** con uno y dos equivalentes de $\text{BH}_3\cdot\text{DMS}$ y su estudio por RMN multinuclear.

Las reacciones del compuesto **19** con uno y dos equivalentes de borano ($\text{BH}_3\cdot\text{DMS}$) se hicieron en un tubo de RMN en CDCl_3 y a $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Las mezclas de reacción se analizaron a $20\text{ }^\circ\text{C}$, después de cinco minutos de agitación. Las reacciones se siguieron periódicamente durante un mes, con el fin de seguir la evolución de la formación de los diferentes compuestos, así como la naturaleza de los enlaces de coordinación ($\text{N}\rightarrow\text{B}$).

4.3.1.2.a.- Estudio por RMN de ^{11}B

El seguimiento por RMN de ^{11}B , de las reacciones de uno y dos equivalentes de borano con el compuesto **19** indicó el mismo resultado. Las mezclas de reacción se observaron a los veinte minutos de agitación a $-78\text{ }^\circ\text{C}$. En el espectro aparece una sola señal ancha en $\delta = -8.3\text{ ppm}$ característica del aducto $\text{N}\rightarrow\text{BH}_3$. En la misma mezcla de reacción analizada cinco horas después, aparece gradualmente una señal en -3.0 ppm que corresponde a un compuesto borata ($\text{N}\rightarrow\text{BH}_2\text{—S}$). Después de varios días se observa que la isomerización no es completa. En la Figura 4.12 se presentan los espectros de ^{11}B a diferentes tiempos, en donde se ve que los $\text{N}\rightarrow\text{BH}_3$ aductos **51-53** son los compuestos cinéticos y que su isomerización da los compuestos termodinámicos **57** y **58**.

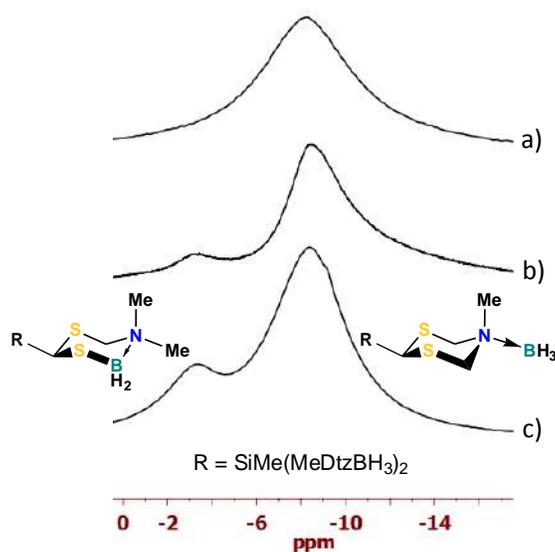


Figura 4.12. Espectros de RMN de ^{11}B (96.29 MHz, CDCl_3 , $20\text{ }^\circ\text{C}$) del seguimiento de la reacción de **19** con 2 equivalentes de $\text{BH}_3\cdot\text{DMS}$ a: (a) 20 min, (b) 5 horas y (c) 20 días.

La preferencia de la coordinación del nitrógeno sobre la del azufre indica que las reacciones son quimioselectivas. Una explicación a este comportamiento sería el cambio del momento dipolar que se produce en el ditiazinano al coordinarse. Al establecerse la N-coordinación se origina un efecto inductivo importante del borano y provoca que los electrones en los átomos de azufre se encuentren menos disponibles.

4.3.1.2.b.- Estudio por RMN de ^{29}Si

La resonancia de ^{29}Si también resultó ser una importante herramienta para diferenciar los nuevos compuestos de coordinación. Así, a una hora de reacción, y presencia de un equivalente de $\text{BH}_3\cdot\text{DMS}$ se observan tres compuestos ($\delta = -3.9$ {17 %}, -1.8 {50 %} y $+0.8$ ppm {33 %}). En la reacción con dos equivalentes de borano aparece una cuarta señal a $\delta = +4.1$ ppm en relación { $\delta = -3.9$ (4.5 %), -1.8 (23.0 %), $+0.8$ (54.5 %) y $+4.1$ (18.0 %)}.

La primera señal a frecuencias bajas ($\delta = -3.9$ ppm) corresponde a **19** y las otras tres a los compuestos mono- (**51**), di- (**52**) y tricoordinado (**53**) respectivamente, Figura 4.13. El cambio de la densidad electrónica en el átomo central se refleja en el desplazamiento químico que depende del número de grupos $\text{N}\rightarrow\text{BH}_3$ en cada molécula.

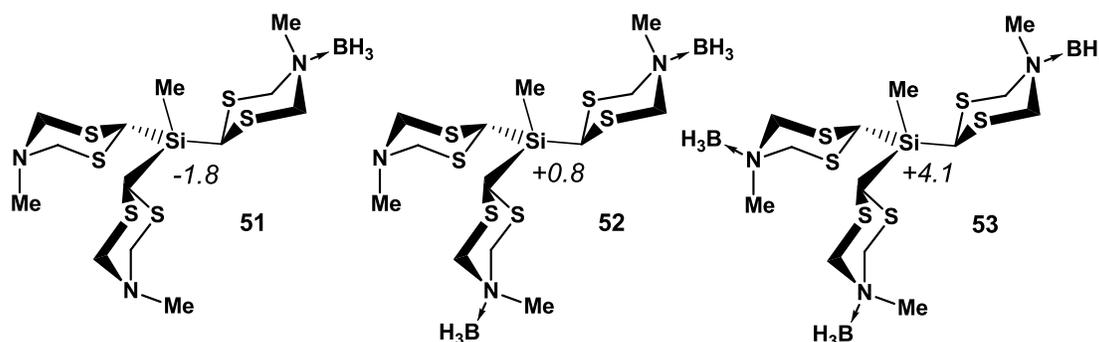


Figura 4.13. Desplazamientos de RMN de ^{29}Si en los compuestos monocoordinado **51**, dicoordinado **52** y tricoordinado **53**.

De la comparación de los desplazamientos químicos de la RMN de ^{29}Si de los cuatro compuestos **19** y **51-53** se establece que la señal se desplaza a frecuencias altas al aumentar los aductos $\text{N}\rightarrow\text{BH}_3$ en la molécula, $\Delta\delta$ de +2 ppm en el monoadducto, +2.6 ppm en el diadducto y +3.3 ppm en el triadducto, Figura 4.14. El cambio podría indicar la disminución de la densidad electrónica alrededor del átomo de silicio y es provocado por la formación del aducto $\text{N}\rightarrow\text{BH}_3$ que atrae la densidad electrónica de los átomos de azufre hacia el nitrógeno. Esta tendencia puede estar relacionada con la disminución de las interacciones intramoleculares $\text{S}\cdots\text{Si}$ (Capítulo 5), ya que la coordinación con BH_3 disminuye estas interacciones.

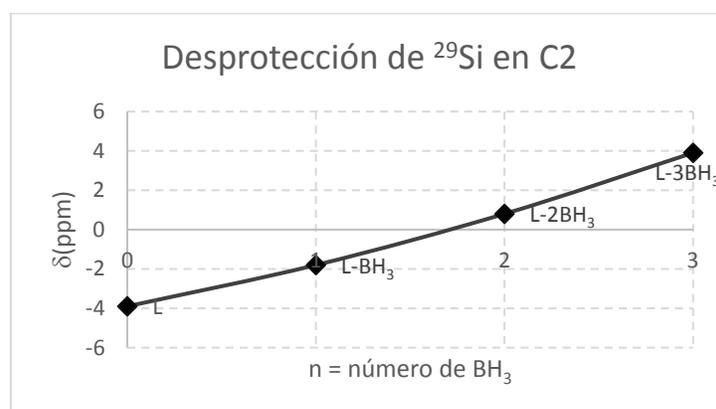


Figura 4.14. Efectos de desprotección del átomo de silicio en el compuesto **19**, por formación de aductos ($\text{N}\rightarrow\text{B}$).

4.3.1.2.c.- Estudio por RMN de ^1H

La densidad electrónica en los compuestos **51-53**, respecto a **19**, no se limita solo al átomo central, si no también se refleja de forma importante en los desplazamientos químicos de ^1H y ^{13}C de todo el heterociclo a seis y siete enlaces en un sistema saturado. El seguimiento de la reacción permite ver diferentes señales para los carbonos endocíclicos y para los hidrógenos de las posiciones 2, 4 y 6. Además, ayuda a identificar los heterociclos N-aductos y los heterociclos sin coordinar, con base en sus diferentes entornos químicos.

De los cuatro compuestos detectados por RMN de ^{29}Si , la estructura de **51** y **52** se corroboró por la RMN de ^1H . El monoadducto **51** se forma preferentemente (50%) en presencia de un equivalente de $\text{BH}_3\cdot\text{DMS}$ con **19** (17%) y **52** (33%),

mientras que el diaducto **52** se favorece (54.5%) con dos equivalentes de $\text{BH}_3\cdot\text{DMS}$ mezclado con **19** (4.5%), **51** (23.0%) y **53** (18%), y con tres equivalentes solo se obtiene el triaducto **53**.

Para una mejor comprensión de la mezcla de compuestos en las reacciones con uno y dos equivalentes de borano se debe analizar el cambio de la simetría en la molécula de **19**, al formar mono, di y tri aductos $\text{N}\rightarrow\text{BH}_3$, Figura 4.15. Los espectros de RMN de ^1H del compuesto **19** (capítulo 2) demuestran que en solución la molécula posee una simetría " C_3 ". En general e idealizando la equivalencia química de los heterociclos, se espera que la coordinación con BH_3 de uno o dos de los heterociclos reduzca la simetría a C_s . Por otra parte, la formación del *triaducto* conduce nuevamente a la simetría del compuesto a C_3 .

La reacción de **19** con uno y dos equivalentes de borano genera mezclas de compuestos **19**, **51-53**, por RMN se observan seis ditiazinanilos químicamente no equivalentes. En los espectros, los núcleos en los heterociclos presentan diferentes señales dependiendo del número de aductos $\text{N}\rightarrow\text{BH}_3$ en cada molécula. La asignación inequívoca de los compuestos **51** y **52** se basó en la comparación de los espectros puros de **19** y **53** y la intensidad de las señales en los espectros de las mezclas. En los espectros de ^1H también se cuantificaron los cambios de los desplazamientos químicos.

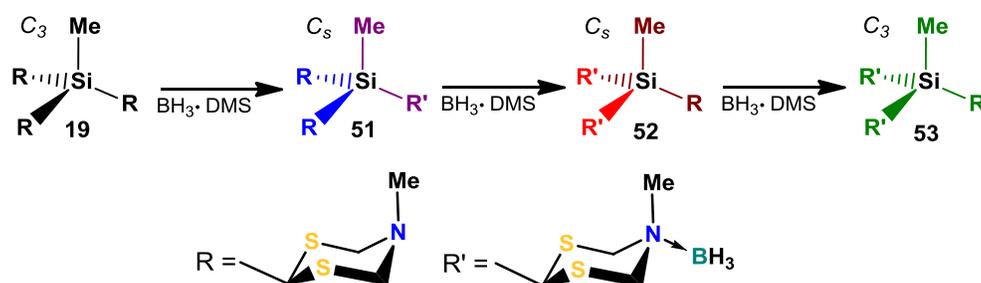


Figura 4.15. Simetría molecular de los compuestos **19**, **51-53** en solución, en donde para simplificar se considera la equivalencia química de los heterociclos.

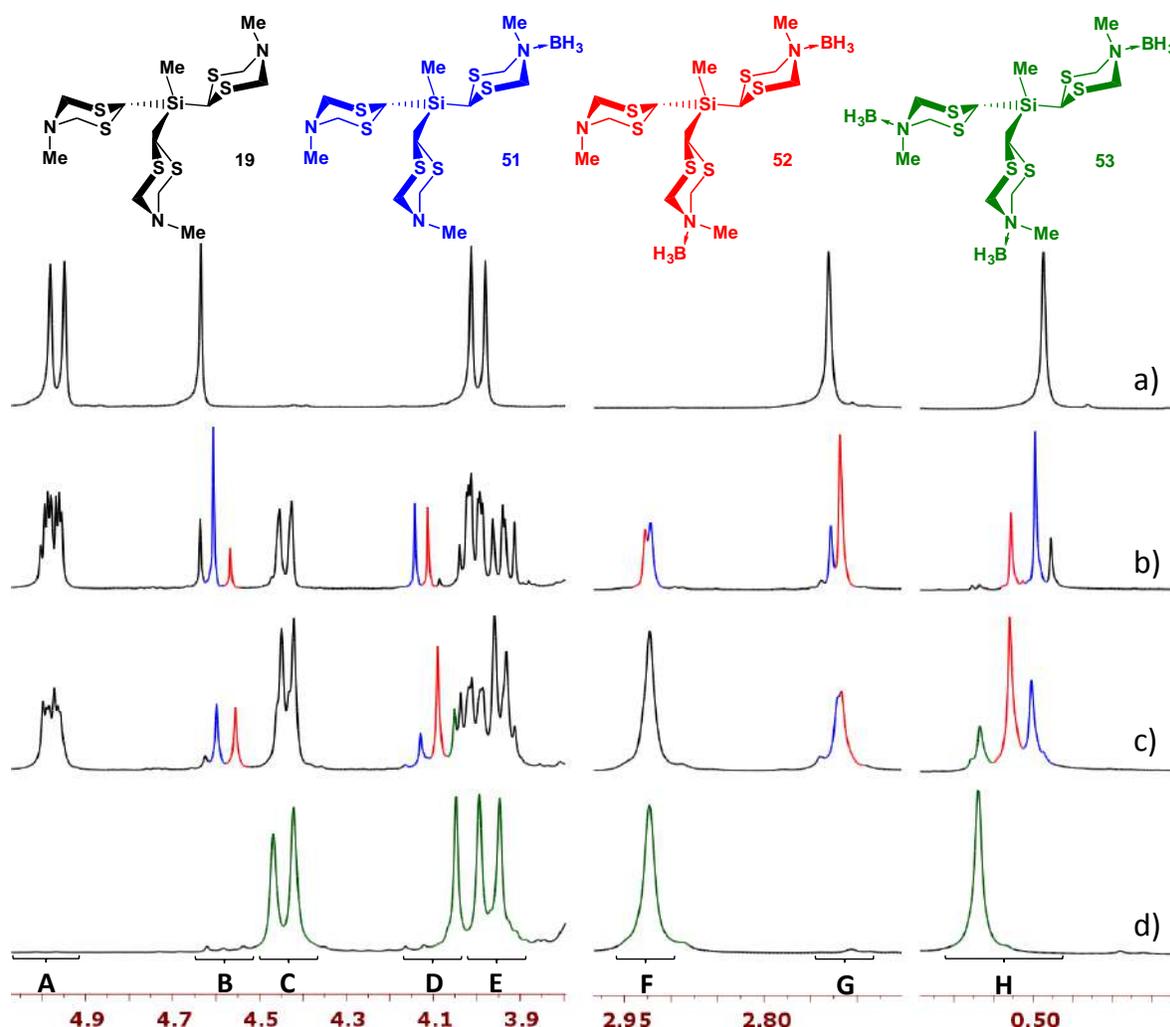


Figura 4.16. Ampliación de los espectros de ^1H (CDCl_3 , 500 MHz, 20 °C), a) compuesto **19**, b) **19** y un equivalente de $\text{BH}_3\cdot\text{DMS}$, c) **19** y dos equivalentes de $\text{BH}_3\cdot\text{DMS}$ y d) **19** y tres equivalentes de $\text{BH}_3\cdot\text{DMS}$.

En los espectros de protón se observan a frecuencias bajas (Fig. 4.16 **H**), los grupos Si-Me (~ 0.50 ppm). La pequeña desprotección de la señal del grupo Si-Me al formar el aducto $\text{N}\rightarrow\text{BH}_3$ es aditiva [en el derivado mono-coordinado $\text{N}\rightarrow\text{BH}_3$ es $\delta\Delta = 0.02$ ppm, en el di- $\delta\Delta = 0.04$ y en el tricoordinado $\delta\Delta = 0.04$ ppm]. Los grupos N-Me coordinados y N-Me sin coordinar también se diferencian por ~ 0.2 ppm aproximadamente, Fig. 4.16 **F** y Fig. 4.16 **G**. Los protones H2 en los heterociclos coordinados (Fig. 4.16 **D**), respecto de los no coordinados (Fig. 4.16 **B**) se desplazan a frecuencias bajas, (~ 0.55 ppm). Además, la protección sobre H2 se

incrementa con el número de átomos de nitrógeno $N \rightarrow BH_3$. Los hidrógenos H4ax y H6ax de los ditiazinanos coordinados, mono, di, o tricoordinados resuenan a $\delta = \sim 4.43$ ppm [$d, {}^2J({}^1H, {}^1H) = 14.0$ Hz], Fig. 4.16 **C**. En los heterociclos sin borano, los hidrógenos axiales tienen pequeñas diferencias respecto a los heterociclos coordinados y aparecen como señales dobles traslapadas en $\delta = 4.98$ ppm, Fig. 4.16 **A**. Los hidrógenos H4ec y H6ec, en los ditiazinanos libres o coordinados se traslapan en $\delta = \sim 3.9$ ppm. En ningún experimento fue posible asignar los protones del borano, Figura 4.16 **E**.

En los espectros de protón, la intensidad de las señales, las constantes de acoplamiento y los efectos de la coordinación $N \rightarrow BH_3$ permitieron asignar las señales de **51** y **52**. Otro aspecto que modifica los desplazamientos químicos es la rigidez de los heterociclos coordinados, que afecta a su vez a los heterociclos vecinos. Los cambios más importantes se observan en los heterociclos coordinados, los cuales presentan efectos de protección, mientras que el grupo axial $N-CH_3$ se desprotege, Figura 4.12. Este análisis permitió determinar la variación de los desplazamientos químicos por la modificación de la densidad electrónica que origina la coordinación del BH_3 . La caracterización completa por RMN de 1H de **51** y **52** se resume en la figura 4.17.

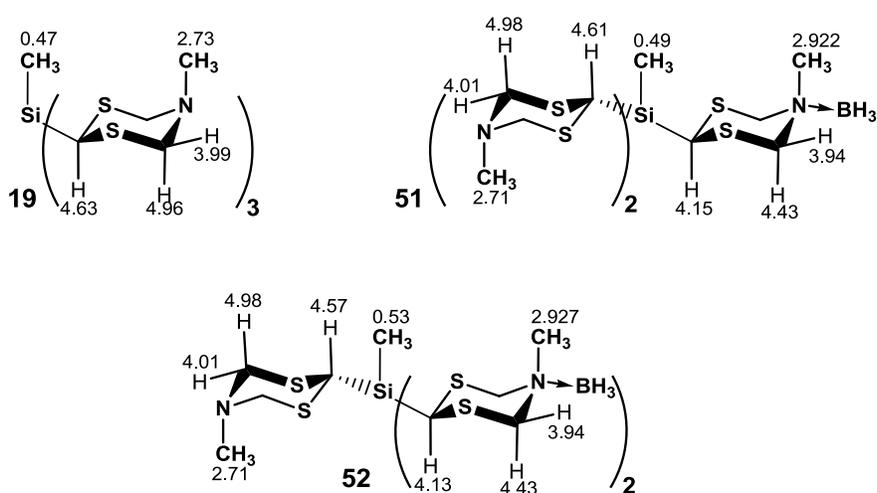


Figura 4.17. Datos de RMN 1H [δ , ppm] de los compuestos **19**, **51** y **52**.

4.3.1.2.d.- Estudio y caracterización por RMN de ^{13}C .

La asignación de las señales de ^{13}C para los compuestos **51** y **52** se describe en la Figura 4.18. Los efectos de la coordinación $\text{N}\rightarrow\text{BH}_3$ provocan sistemáticamente una ligera desprotección ($\Delta\delta = 0.02$ ppm) de los grupos Si-CH_3 ; la señal se desplaza a frecuencias altas con el aumento de heterociclos coordinados. En los N-CH_3 , la desprotección es más evidente ($\Delta\delta = 5.5$ ppm). En la mezcla de **19**, **51-53**, los carbonos endocíclicos C2, C4 y C6 presentan entornos químicos diferentes y dan señales para seis ditiazinanos químicamente no equivalentes. En la zona de $\delta = 32.1$ a 28.4 ppm en el espectro de RMN de ^{13}C aparecen cinco señales con diferente intensidad que corresponden a los carbonos C2, tres de ellas ($\delta = 32.1$, 32.2 y 32.3 ppm) se encuentran a frecuencias mayores respecto de las otras dos señales ($\delta = 28.7$ y 28.4 ppm) y corresponden a todos los ditiazinanos. Los carbonos C2 de los compuestos **52** y **53** aparecen juntos en $\delta = 28.4$ ppm. En la zona esperada para los carbonos metilénicos C4 y C6 aparecen seis señales que muestran la no equivalencia de los ditiazinanos, hay tres señales en $\delta = 63.0$, 63.2 y 63.4 ppm para los heterociclos coordinados y otras tres en $\delta = 61.3$, 61.36 y 61.40 ppm para los no coordinados. Los cambios en los desplazamientos químicos ejemplifican la influencia de la coordinación del nitrógeno en el cambio de la polaridad de los ditiazinanos.

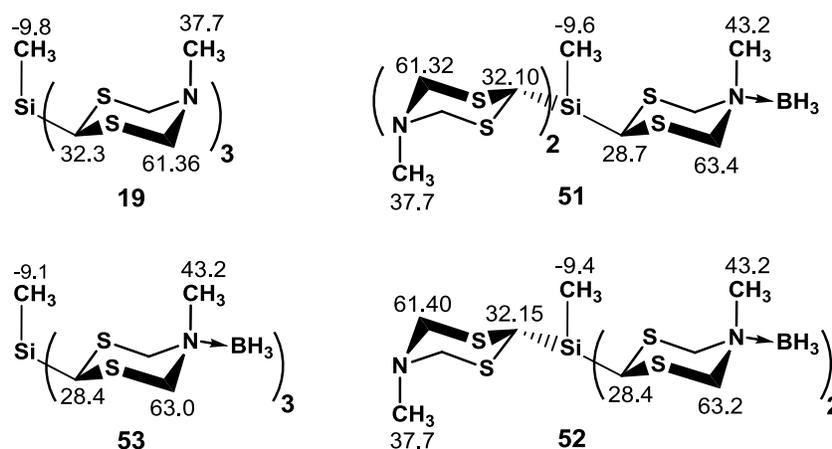


Figura 4.18. Desplazamientos químicos de RMN de ^{13}C de los compuestos **19**, **51**, **52** y **53**.

4.3.1.3.- Reacciones de tris[5-metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il]-metilsilano **25** y del tris[5-metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il]-alquilestanano **22** y **31** con tres equivalentes de $BH_3 \cdot DMS$.

Las reacciones de adición de 3 equivalentes de $BH_3 \cdot DMS$ a los compuestos $MeSn(MeDtz)_3$ (**22**), $PhSi(MeDtz)_3$ (**25**) y $PhSn(MeDtz)_3$ (**31**) se llevaron a cabo en un tubo de resonancia a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ y dieron lugar a los compuestos *tricoordinados* **54**, **55** y **56**, Figura 4.19. Las mezclas de reacción se siguieron a temperatura ambiente y se analizaron a los cinco minutos de reacción. Las reacciones son selectivas y dan un solo producto que permanece por 5 horas, y que posteriormente se isomeriza uno de los heterociclos coordinados. Los efectos inductivos causados por la coordinación $N \rightarrow B$ permitieron la asignación inequívoca de **54-56** a través del estudio de RMN de ^{11}B , ^{29}Si , ^{119}Sn , ^1H y ^{13}C .

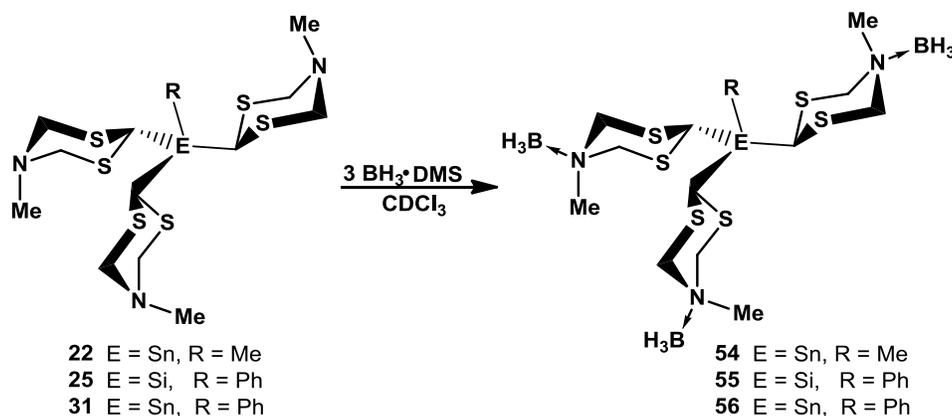


Figura 4.19. Síntesis de compuestos tricoordinados $N \rightarrow B$ derivados de triditiazinanil silanos **55** y estananos **54** y **56**

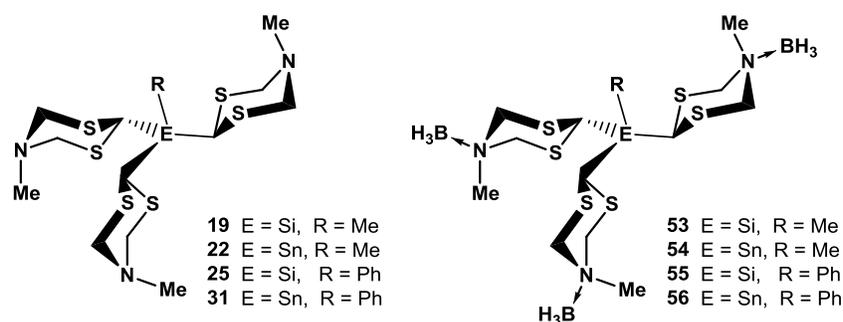
4.3.1.3.a.- Análisis por RMN multinuclear.

La formación del enlace $N \rightarrow B$ en los compuestos **54-56** se confirmó por RMN de ^{11}B , en los espectros aparece una señal en $\delta = -8.3$ ppm. Las reacciones se siguieron por cinco horas, tiempo en el cual apareció una señal en $\delta = -3.0$ ppm característica del isómero borata. La asignación de las señales en los espectros de RMN de ^{29}Si y ^{119}Sn de los compuestos **54-56** se encuentra en la Tabla 4.1. En general, se observa que los núcleos centrales se desprotegen de manera importante

y aparecen a frecuencias mayores respecto a **22**, **25** y **31**. El efecto de la naturaleza de los E-sustituyentes se establece al comparar los organosilanos **53** y **55** e indica que la densidad electrónica del grupo fenilo provoca un efecto protector sobre el átomo de silicio y lo hace resonar a frecuencias menores. La misma tendencia se observa en los organoestanoanos **54** y **56**.

La RMN de ^1H confirmó la formación de los tres aductos ($\text{N}\rightarrow\text{B}$), en el caso de **56** el espectro muestra un juego de señales para los ditiazinanos coordinados que sugiere la presencia de una molécula simétrica (C_3), Figura 4.20. Al igual que el átomo central, el hidrógeno H7 se desplaza a frecuencias altas, mientras que H2, H4 y H6 se desplazan a frecuencias bajas respecto a los compuestos precursores **22**, **25** y **31**. La caracterización completa de las señales de protón se presenta en la Tabla 4.2. Los hidrógenos axiales (H2, H4ax y H6ax) se protegen de manera significativa ($\Delta\delta \sim 0.5$ ppm) mientras que en los hidrógenos ecuatoriales el cambio es mínimo ($\Delta\delta \sim 0.02$ ppm), lo opuesto ocurre en los hidrógenos H7 que se desprotegen ($\Delta\delta \sim 0.1$ ppm). La comparación de H2 en los organosilanos **53** y **55** indica que el alquilo R-Si (R = Me o Ph) ejerce una influencia importante y es H2 el más afectado por la desprotección del fenilo. Se observó la misma tendencia en los organoestanoanos **54** y **56**. El protón H2 se desplaza a frecuencias mayores en los organoestanoanos **54** y **56** en comparación con los organosilanos **53** y **55**.

Tabla 4.1. Datos [δ y $\Delta\delta$, ppm] de RMN de ^{29}Si (59.62 MHz, CDCl_3 , 20 °C) y ^{119}Sn (111.92 MHz, CDCl_3 , 20 °C) de los compuestos **53-56** y las materias primas **19**, **22**, **25** y **31**.



	$RE(MeDtz)_3$	$RE(MeDtz-BH_3)_3$	$\Delta\delta$	
19	-3.9	53	+4.1	8.0
25	-17.0	55	-8.7	8.3
22	-101.8	54	-43.0	58.8
31	-190.2	56	-123.0	67.2

En los espectros de RMN de ^{13}C de **54-56** también se refleja la simetría C_3 debido a que solo se observó un juego de señales para los tres heterociclos coordinados. La presencia del aducto $N \rightarrow BH_3$ desprotege los carbonos C7 ($\delta\Delta \sim 5$ ppm), C4 y C6 ($\delta\Delta = 1.5$ ppm), mientras que los C2 se protegen ($\delta\Delta \sim 4$ ppm) en comparación con los precursores **22**, **25** y **31**.

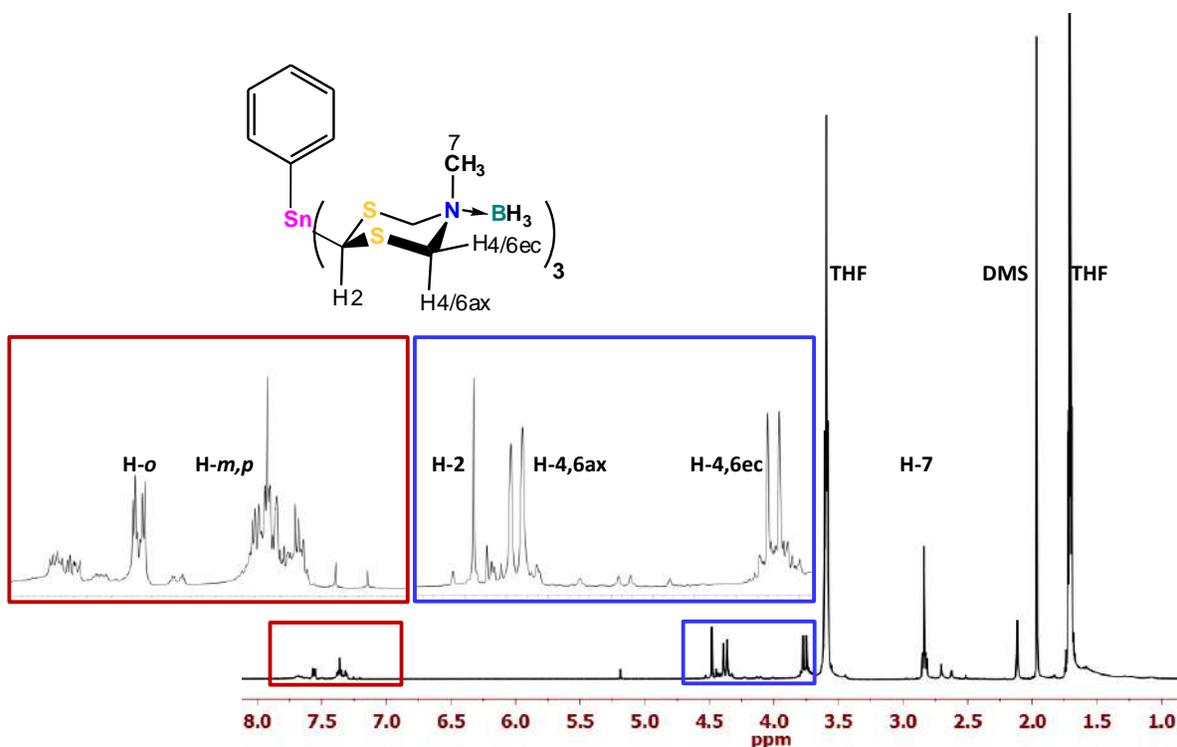
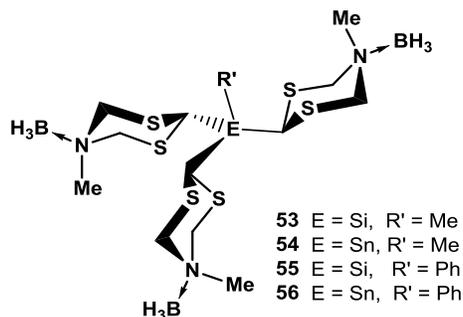


Figura 4.20. Espectro de 1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$, 20 °C) del compuesto **56**.

Se encontró que los ditiazinanos en los $REDtz_3$ están anclados y la inversión del nitrógeno se detiene a temperatura ambiente. Además, se observó que la presencia del borano en los derivados $RE(Dtz \rightarrow BH_3)_3$ actúa como un agente de bloqueo configuracional del nitrógeno y del anillo. Se sabe que en los ditiazinanos

anclados, los grupos metilos adoptan la posición axial y se confirma por el desplazamiento del N-CH₃ (C7) en $\delta = 43.2$ ppm.³² La caracterización completa se presenta en la Tabla 4.3.

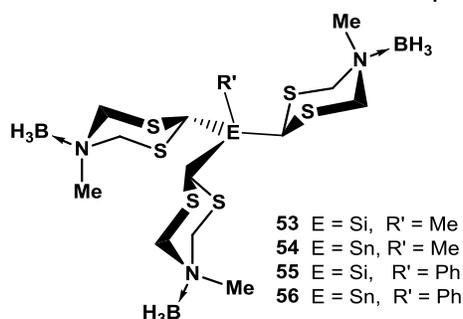
Tabla 4.2. Desplazamientos químicos (δ ppm) de RMN de ¹H (500 MHz, CDCl₃, 20 °C) de los compuestos **53-56**.



	<i>MeSiR₃</i> , 53	<i>MeSnR₃</i> , 54	<i>PhSiR₃</i> , 55	<i>PhSnR₃</i> , 56
<i>H2</i>	4.04	4.50	4.35	4.62
<i>H4ax, H6ax</i>	4.44	4.45	4.49	4.51
<i>H4ec, H6ec</i>	3.97	3.90	3.97	3.90
<i>H7</i>	2.92	2.96	2.93	2.97
<i>H9</i>	0.57	0.71	7.92	7.69

*R = MeDtz→BH₃

Tabla 4.3. Desplazamientos químicos (δ ppm) de RMN de ¹³C (125.76 MHz, CDCl₃, 20 °C) de los triaductos derivados de **53-56** tripodales.



	<i>MeSiR₃</i> , 53	<i>MeSnR₃</i> , 54	<i>PhSiR₃</i> , 55	<i>PhSnR₃</i> , 56
<i>C2</i>	28.4	26.4	28.7	27.2
<i>C4,6</i>	63.0	63.4	63.3	63.5
<i>C7</i>	43.2	43.0	43.4	43.2
<i>C9 o C_o</i>	-9.1	-12.5	135.9	137.3

*R = MeDtz→BH₃

4.3.2.- Apertura de los ditiazinanos en los derivados $\text{MeSiDtz} \rightarrow \text{BH}_3$ mono-, di- y triaductos $\text{N} \rightarrow \text{BH}_3$.

Los derivados $\text{Me}_3\text{SiDtz} \rightarrow \text{BH}_3$ y $\text{Me}_3\text{SnDtz} \rightarrow \text{BH}_3$ son compuestos muy estables, no se isomerizan ni en presencia de exceso de borano, este comportamiento se ha explicado suponiendo que las interacciones de los azufres con el silicio o estaño ($\text{S} \cdots \text{Si}$ o $\text{S} \cdots \text{Sn}$)⁶¹ inhiben la apertura del anillo y la habilidad del azufre de coordinar a BH_3 para formar un aducto ($\text{S} \rightarrow \text{BH}_3$), intermediario previo a la isomerización,¹⁷ Figura 4.21.

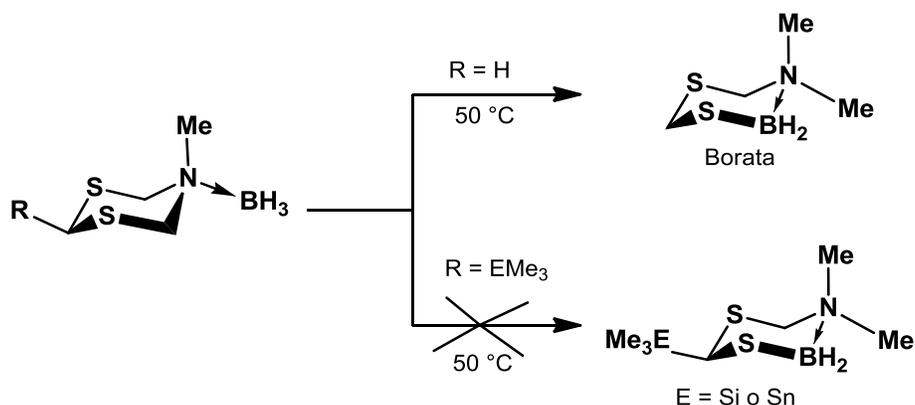


Figura 4.21. Isomerización en derivados de 5-alkil-[1,3,5]-ditiazinanos con $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$.

A diferencia de lo observado en los compuestos organometálicos $\text{Me}_3\text{SiMeDtz}$ y $\text{Me}_3\text{SnMeDtz}$ que poseen un solo ditiazinano, los $\text{RSi}(\text{MeDtz} \rightarrow \text{BH}_3)_3$ (**53** y **55**) y $\text{RSn}(\text{MeDtz} \rightarrow \text{BH}_3)_3$ (**54** y **56**) son susceptibles a la isomerización en condiciones suaves, por lo que resultó intrigante la inestabilidad en las nuevas moléculas. Motivados por comprender la reactividad en los derivados triditiazinanos, se abordó el análisis de la isomerización del $\text{MeSi}(\text{MeDtz} \rightarrow \text{BH}_3)_3$, la estabilidad de los nuevos isómeros borata y el estudio de su conformación y configuración.

4.3.2.1.- Isomerización de los heterociclos en los compuestos de coordinación **51**, **52** y **53**.

Como se describió en secciones anteriores, los compuestos $\text{MeSiDtz}_2(\text{Dtz}\rightarrow\text{BH}_3)$ (**51**), $\text{MeSiDtz}(\text{Dtz}\rightarrow\text{BH}_3)_2$ (**52**) y $\text{MeSi}(\text{Dtz}\rightarrow\text{BH}_3)_3$ (**53**) son susceptibles a isomerizarse después de unas horas en solución, lo que indica que **51**, **52** y **53** son inestables. Por RMN de ^{11}B se estableció que **52** y **53** tienen un tiempo de vida de aproximadamente cinco horas. Partiendo de este hecho, se buscaron las condiciones para evaluar la isomerización de estos compuestos.

4.3.2.1.a- Isomerización de los compuestos mono (**51**) y dicoordinado (**52**).

Las reacciones *in situ* con dos equivalentes de $\text{BH}_3\cdot\text{DMS}$ para obtener por separado el compuesto mono **51** y el dicoordinado **52**, derivados del compuesto **19**, condujeron a mezclas de compuestos en diferentes proporciones (Sección 4.3.1.2.c). Las reacciones se monitorearon por RMN de ^{11}B y ^{29}Si y se confirmó la formación del compuesto borataheterociclo. Después de cinco horas de reacción, el análisis por RMN de ^{11}B de la solución a temperatura ambiente, indica la presencia de dos señales asignadas a ditiazinanos coordinados ($\text{N}\rightarrow\text{B}$, $\delta = -8.3$ ppm) y a borataheterociclos ($\text{S-B}\leftarrow\text{N}$, $\delta = -3.0$ ppm) en menor proporción. La relación se mantuvo constante después de siete días, las proporciones no se modificaron durante un mes. En la RMN de ^{29}Si se observaron señales pequeñas (1:1) asignadas a los isómeros borataheterociclo, Figura 4.22. Basado en la aparición de señales cercanas a las del compuesto dicoordinado **52** y la disminución de la señal de éste, se propone la formación del compuesto **57**, Figura 4.23. La isomerización de un brazo del compuesto **53** genera **58** (Sección 4.3.2.1.b). No se encontraron indicios de la isomerización del compuesto monocoordinado **51**. La pequeña proporción de las especies isomerizadas impidió la caracterización de los espectros de ^1H y ^{13}C .

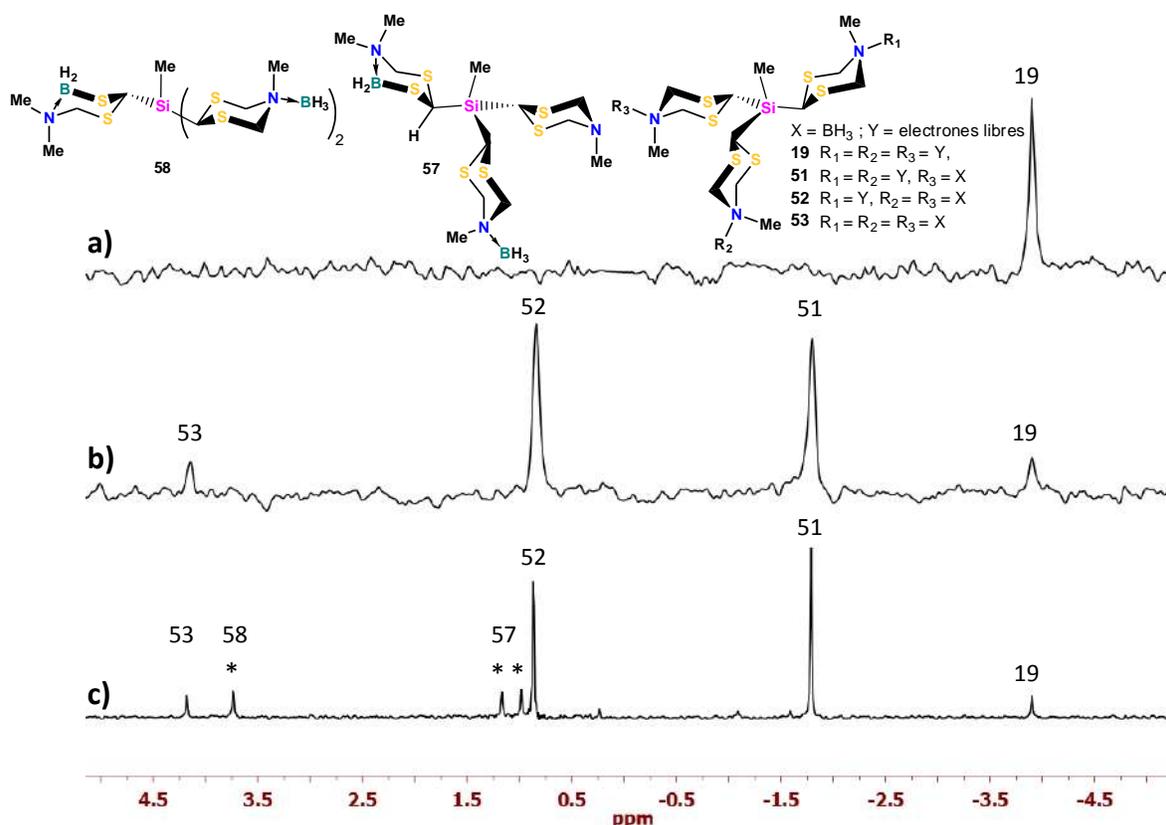


Figura 4.22. RMN de ^{29}Si (79.42 MHz, CDCl_3 , 20 °C) de: a) compuesto **19**, b) **19** con 2 equivalentes de $\text{BH}_3 \cdot \text{DMS}$ a 1 hora de reacción, c) **19** con 2 equivalentes de $\text{BH}_3 \cdot \text{DMS}$ y 6 días de reacción.

En el espectro de la Figura 4.22 c), dos de las señales pequeñas (*), en $\delta = 1.16$ y 0.98 ppm, se asignaron a los isómeros configuracionales del compuesto **57**, Figura 4.23. Las nuevas moléculas con dos centros estereogénicos generados por la isomerización de uno de los ditiazinanos son asimétricas. La isomerización del heterociclo que puede ocurrir por reacción de uno de los metilenos C4 o C6 hace que C2 se convierta en un centro de estereogénico, *R* o *S*, generando compuestos enantioméricos. Lo mismo ocurre con el átomo de silicio, al reducirse solo uno de los ditiazinanos coordinados con $\text{N} \rightarrow \text{BH}_3$, el átomo central tiene ahora tres heterociclos diferentes, un ditiazinano, un aducto $\text{N} \rightarrow \text{BH}_3$ de ditiazinano y un borataheterociclo. La combinación de los dos centros estereogénicos genera dos parejas de enantiómeros, diastereoméricas entre sí, Figura 4.23.

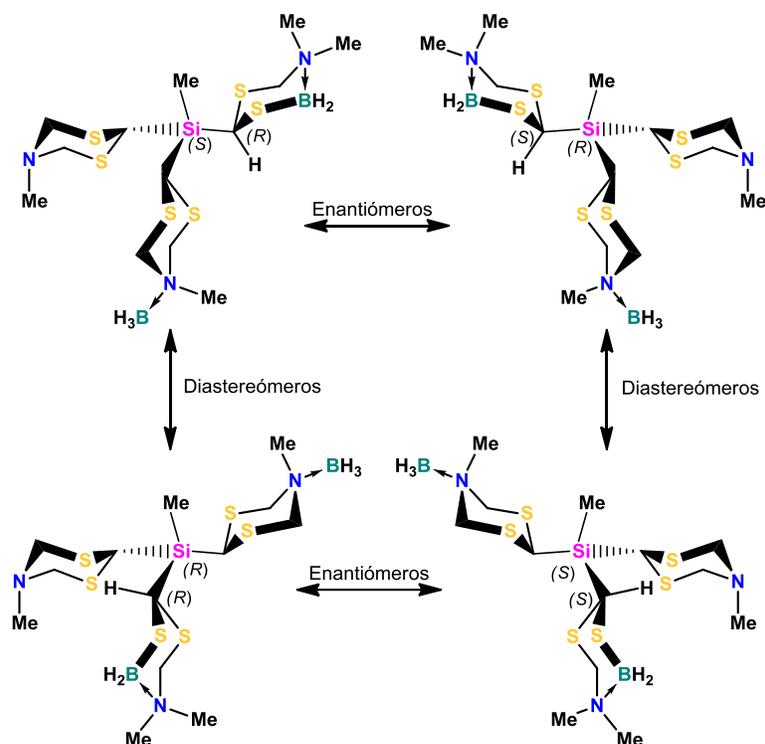


Figura 4.23. Isomería configuracional del compuesto **57**.

La isomerización de los ditiazinilos en ausencia de $\text{BH}_3\cdot\text{DMS}$ libre indica que las coordinaciones $\text{N}\rightarrow\text{BH}_3$ son lábiles y se establecen equilibrios entre ditiazinilos coordinados y no coordinados. La labilidad del enlace $\text{N}\rightarrow\text{B}$ ayuda en el proceso de isomerización a través de rearrreglos intermoleculares.

4.3.2.1.b- Isomerización del compuesto tricoordinado **53**

Se sabe que la isomerización del 5-borano-5-metil-[1,3,5]-ditiazinano requiere de un exceso de un equivalente de borano y que la solución se caliente a $+40\text{ }^\circ\text{C}$. El análisis de la isomerización del 5-borano-5-metil-[1,3,5]-ditiazinano es sencillo. Sin embargo, el estudio de moléculas que contienen más de un ditiazinano es complicado por lo que es necesario partir de un compuesto puro para esclarecer las etapas de la isomerización.

Para favorecer la isomerización de los heterociclos del compuesto **53**, su síntesis se realizó a partir del compuesto **19** con seis equivalentes de $\text{BH}_3\cdot\text{DMS}$ en

un tubo de resonancia a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. El compuesto **53** se mantuvo como único producto de la reacción *in situ* por cinco horas. En el compuesto tricoordinado **53** se observó un comportamiento similar al descrito para el **52** descrito en la sección 4.3.2.1.b. Al monitorear la reacción por una hora en la RMN de ^{11}B se observaron dos señales, una del aducto $\text{N}\rightarrow\text{BH}_3$ a $\delta = -8.3\text{ ppm}$ y otra del aducto $\text{S}\rightarrow\text{BH}_3$ del $\text{BH}_3\cdot\text{DMS}$ ($\delta = -20.9\text{ ppm}$). Por RMN de ^{29}Si se observa una señal en $\delta = +4.1\text{ ppm}$. Después de cinco horas de reacción, en la RMN de ^{11}B aparece otra señal en $\delta = -3.3\text{ ppm}$, que se asignó al borataheterociclo **58**, lo que confirma el tiempo de vida de cinco horas para el aducto $\text{N}\text{-BH}_3$ (**53**). En el espectro de RMN de ^{29}Si se observaron dos señales, en $\delta = +4.1\text{ ppm}$ del compuesto **53** y en $\delta = +3.6\text{ ppm}$ del **58**, Figura 4.24. El análisis una semana después, no mostró cambios en las señales, por lo tanto, no ocurre la isomerización de todos los ditiazinanos en esas condiciones.

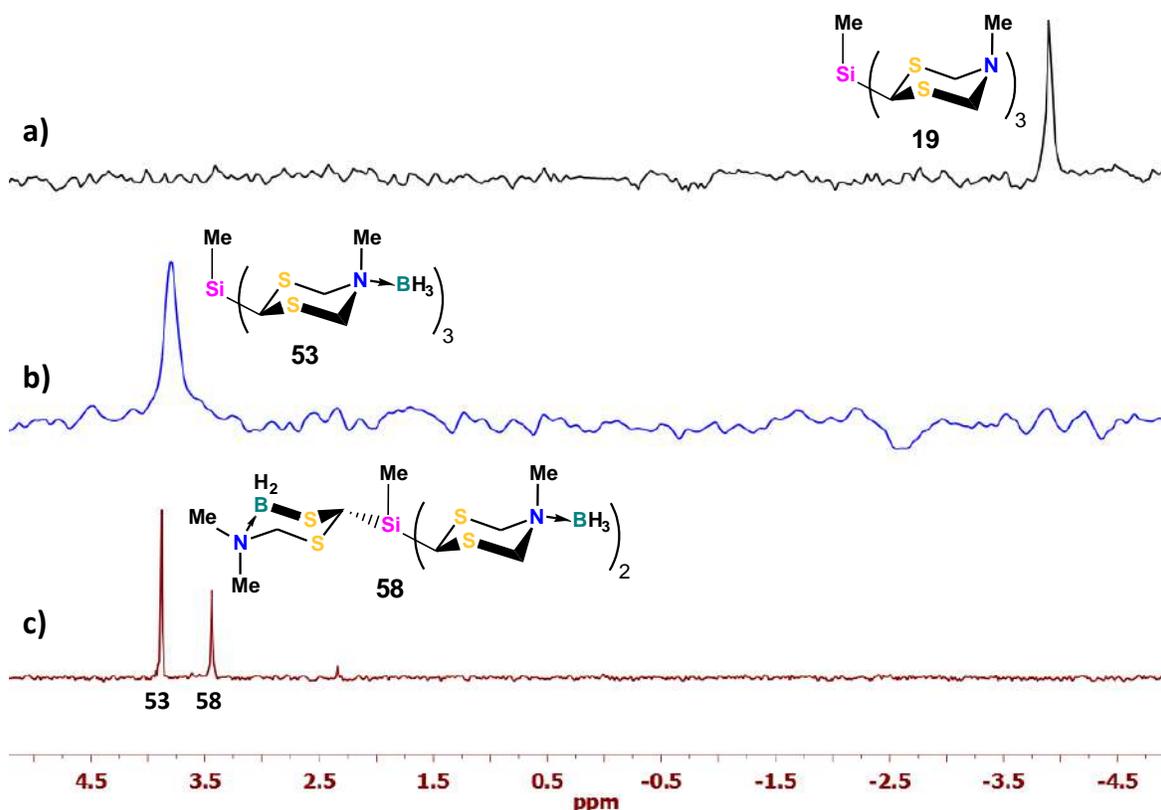


Figura 4.24. RMN de ^{29}Si (79.42 MHz, CDCl_3 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$), a) compuesto **19**, b) **19** con 6 equivalentes de $\text{BH}_3\cdot\text{DMS}$, después de 1 hora de reacción, c) **19** con 6 equivalentes de $\text{BH}_3\cdot\text{DMS}$, después de 5 horas de reacción.

La formación del compuesto **58** se comprobó por la RMN de ^1H , en el espectro se observan a frecuencias bajas dos señales para hidrógenos de dos grupos Si-CH_3 diferentes, uno del *tri*aducto **53** en $\delta = 0.57$ ppm y otro en $\delta = 0.56$ ppm del compuesto **58**.

En estos heterociclos, el cambio del momento dipolar origina variaciones importantes en los entornos químicos de los núcleos de ^1H , los $\text{H}_{4\text{ax}}$, $\text{H}_{6\text{ax}}$ y $\text{H}_{4\text{ec}}$, $\text{H}_{6\text{ec}}$, la cuales se protegen y aparecen a $\delta = 4.45$ y 3.93 ppm respectivamente. Los grupos N-CH_3 en el borataheterociclo están anclados, resuenan en $\delta = 2.94$ ppm (N-CH_3 ec) y en $\delta = 2.70$ ppm (N-CH_3 ax). Los datos de la RMN de ^{13}C de **53** y **58** se presentan en la Figura 4.25, en donde se observan variaciones importantes en el C2 del borataheterociclo ($\Delta\delta = 3.8$ ppm) y en C4 ($\Delta\delta = 2.6$ ppm).

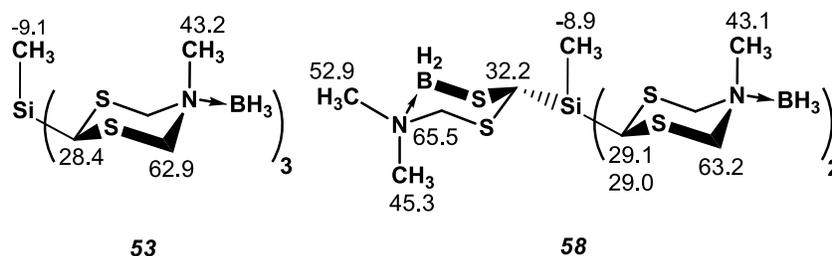


Figura 4.25. Comparación de los desplazamientos químicos (δ , ppm) de RMN de ^{13}C (125.76 MHz, CDCl_3 , 20°C) de los compuestos **53** y **58**.

4.3.2.2.- Isomerización de los heterociclos en el compuesto bis(5-metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-dimetilsilano **7**.

La reacción del compuesto bis(5-metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-dimetilsilano (**4**) con uno o dos equivalentes de borano ($\text{BH}_3\cdot\text{DMS}$) se hizo en un tubo de RMN en CDCl_3 . A -78°C , la mezcla de reacción se agitó durante 5 minutos y se analizó por RMN a 20°C , Figura 4.26. La evolución de la reacción se siguió durante una semana hasta que ya no se observaron cambios.

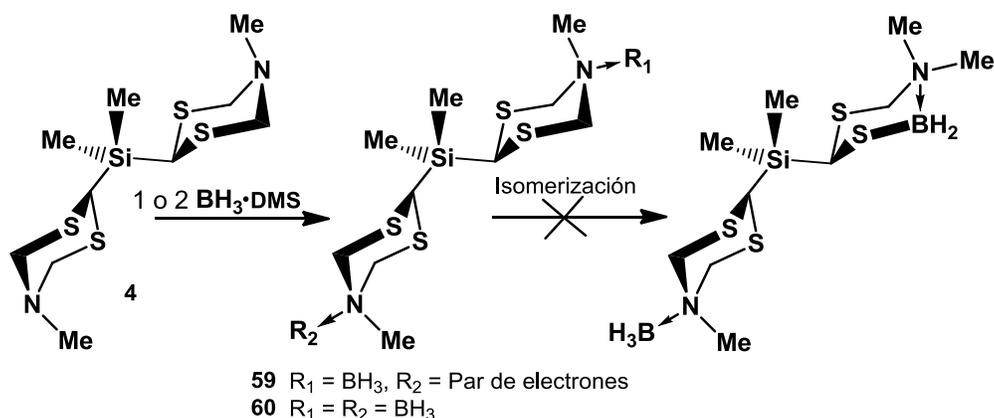


Figura 4.26. Esquema general de síntesis de los aductos del compuesto **4** y su isomerización.

La reacción *in situ* con un equivalente de borano, para obtener selectivamente el aducto monocordinado **59**, condujo a una mezcla de **59** (59.0 %), el compuesto dicoordinado **60** (14.0 %) y el precursor **4** (27.0%). Mientras que, en la reacción con dos equivalentes, solo se observó el compuesto **60**. Las reacciones se monitorearon por RMN de ^{11}B y ^{29}Si , después de un mes no se observó la isomerización del ditiazinanilo en solución. El análisis por RMN de ^{11}B a temperatura ambiente, con una señal en -8.3 ppm indica la presencia de ditiazinanilos N→B coordinados.

En la RMN de ^{29}Si , la formación de los mono y diaducto (N→B) se detectan al observar una desprotección del silicio $\Delta\delta = \sim 2.0$ ppm y ~ 5.0 ppm respectivamente, con respecto de **4**. El núcleo de ^{29}Si en el compuesto **59** resuena en $\delta = +4.1$ ppm. De la reacción con dos equivalentes de $\text{BH}_3\cdot\text{DMS}$, el compuesto **60** muestra una señal en $\delta = +6.9$ ppm, siendo muy estable en solución, por lo que la apertura de uno de los heterociclos resultó difícil a temperatura ambiente, se observan solo trazas en $\delta = +6.3$ ppm.

La reacción con dos equivalentes de borano en condiciones anhidras, después de una semana en solución, generó cristales frágiles con forma de placas del compuesto **60**. La estructura por rayos-X se presenta en la Figura 4.27. La molécula cristaliza en CDCl_3 , en un sistema monoclinico y un grupo espacial $C2/c$. El conformero obtenido tiene un eje de rotación C_2 , en la unidad asimétrica solo se

observa la mitad de la molécula. El heterociclo adopta una conformación de silla con el grupo alquilo en posición axial y el borano en ecuatorial. La estereoquímica de los sustituyentes en el nitrógeno resultó ser la misma a la determinada en solución. La coordinación $N \rightarrow B$ provocó cambios estereoelectrónicos importantes, como lo es la pérdida de la interacción $n_N \rightarrow \sigma^*_{C-S}$, que originó la disminución de las longitudes de enlace S-C4 [1.810(1) Å] y S-C6 (1.797(1) Å] del compuesto **60** con respecto a **4** [S-C4 (1.831(2) Å] y S-C6 (1.841(2) Å)]. La longitud de los enlaces Si-C [1.893(1) Å] son las esperadas para sistemas con ditiazinanos (*Capítulos 1 y 2*). En este mismo sentido, el enlace de coordinación $N \rightarrow B$ [1.636 (2) Å] también es el esperado para [1,3,5]-ditiazinanos.^{30,33}

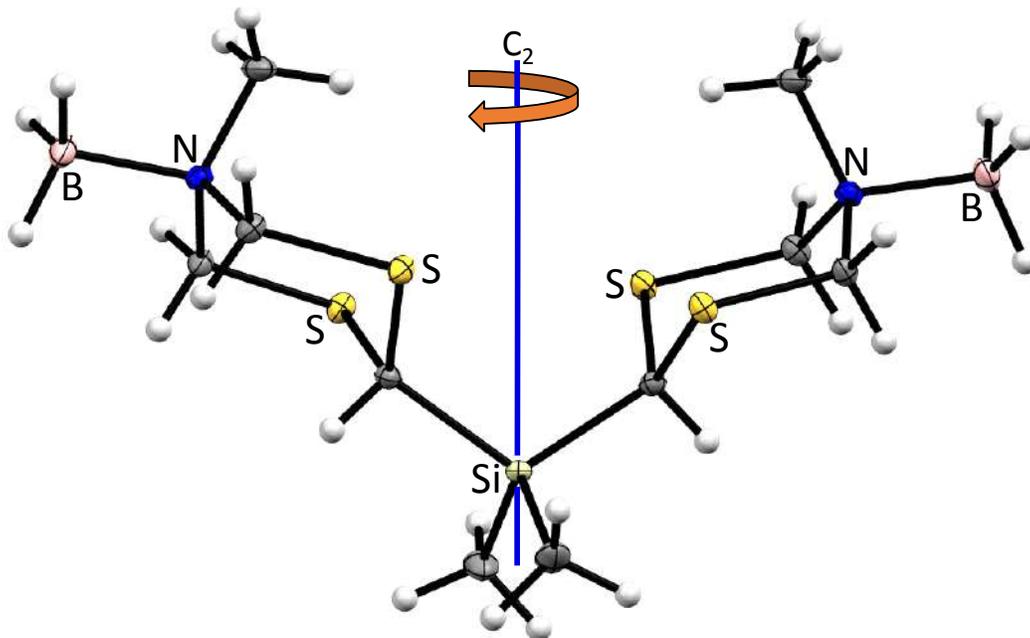


Figura 4.27. Estructura molecular del compuesto **60**, molécula con simetría C_2 .

El confórmero obtenido se encuentra estabilizado por una serie de interacciones intramoleculares hidruro-protón {2.35 (3) y 2.38(3) Å, $\sum r_{vdW}(H, H) = 2.4$ Å}, Figura 4.28, mismas a las que se le ha atribuido el aumento de la barrera energética para la inversión de heterociclo, que ancla a los [1,3,5]-ditiazinanos a temperatura ambiente.³⁰

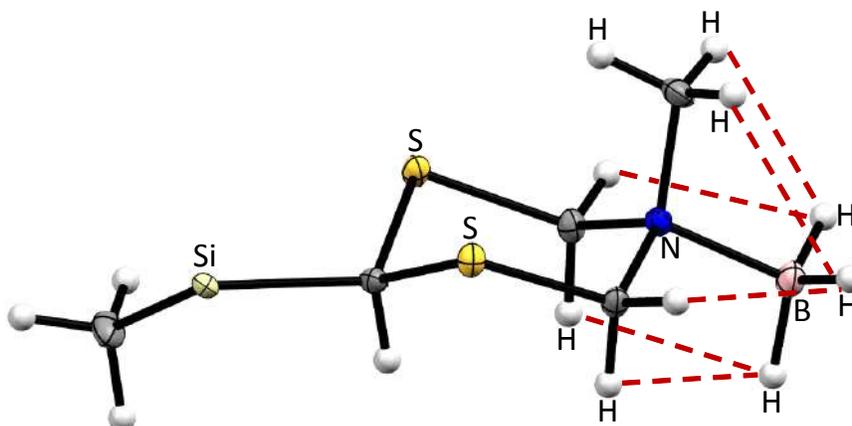


Figura 4.28. Interacciones intramoleculares en el compuesto **60**, solo se representa la unidad asimétrica.

El arreglo cristalino muestra interacciones de naturaleza electrostática por la formación de dipolos entre H2 y un hidruro de borano [$2.32(3) \text{ \AA}$, $\Sigma r_{vdW}(\text{H}, \text{H}) = 2.67 \text{ \AA}$], junto con una interacción B...H-C [$3.16(3) \text{ \AA}$, $\Sigma r_{vdW}(\text{B}, \text{H}) = 3.25 \text{ \AA}$] que origina una cadena lineal, Figura 4.29.

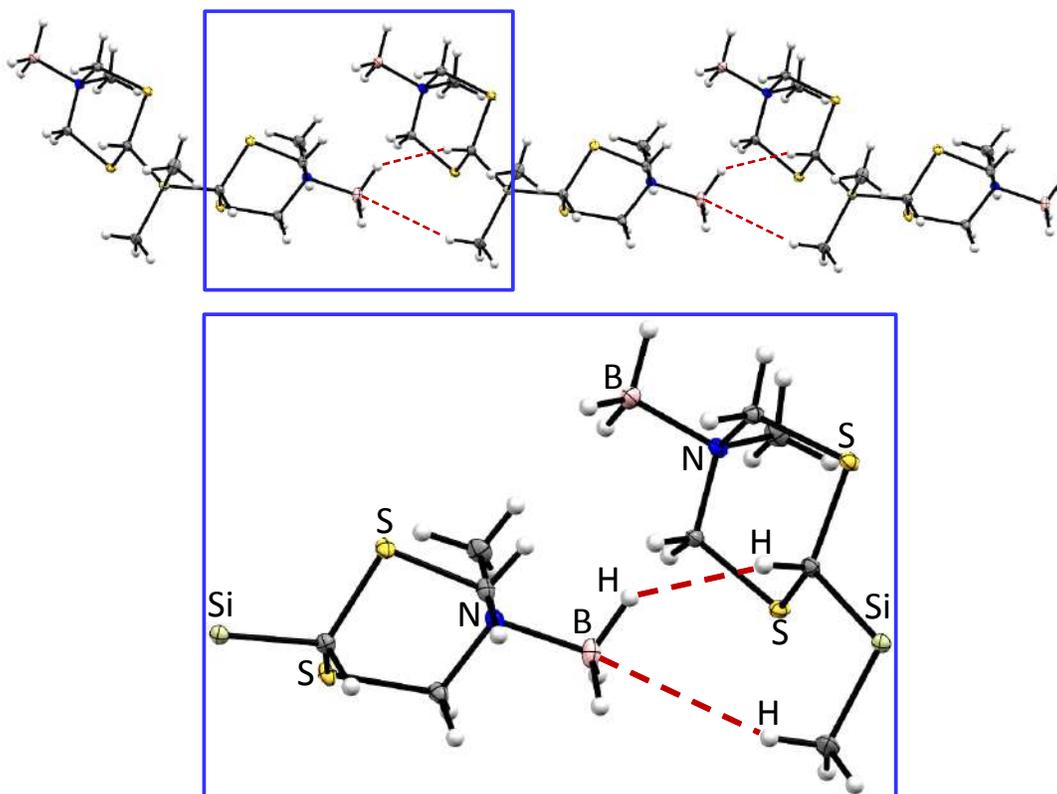


Figura 4.29. Interacciones intermoleculares en el compuesto **60**.

4.4.-CONCLUSIONES

La reacción de los compuestos *tripodales* (**19**, **22**, **25** y **31**) con $\text{BH}_3\cdot\text{DMS}$, permitió establecer la naturaleza coordinante de los heteroátomos presentes en los heterociclos de ditiazinano. Todos los compuestos R-E-MeDtz_3 ($\text{R} = \text{Me}$ o Ph , $\text{E} = \text{Si}$ o Sn) **4**, **19**, **22**, **25** y **31** se coordinaron con $\text{BH}_3\cdot\text{DMS}$. De la formación de los aductos $\text{N}\rightarrow\text{BH}_3$ destacan los siguientes puntos:

a) Las reacciones resultaron ser quimiosselectivas, el BH_3 se coordinó exclusivamente en los átomos de nitrógeno debido al mejor traslape de orbitales entre elementos del mismo periodo.

b) El grupo N-Me prefiere adoptar la posición axial y el borano la ecuatorial, en esta conformación se maximizan las interacciones hidruro-protón [$\text{H}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$]. Todos los sistemas en solución están anclados y con una configuración estable.

c) La coordinación del BH_3 modifica la distribución de la densidad electrónica en el ditiazinanilo. El silicio y el estaño son los más afectados. La acidez del BH_3 retira densidad de los átomos de azufre y cambia el momento dipolar en la molécula, por lo que el silicio y el estaño se desprotegen. El cambio en la distribución de la densidad electrónica es importante, se encontraron efectos a larga distancia, a seis y siete enlaces. Este no es un comportamiento común en sistemas saturados. La reacción de **19** con uno, dos o tres equivalentes de $\text{BH}_3\cdot\text{DMS}$ mostró que la desprotección del silicio es aditiva al coordinar secuencialmente cada heterociclo ($\Delta\delta = 2.0, 2.6$ y 3.3 ppm en **51-53** respectivamente).

d) La observación de los espectros de ^{11}B mostró que los compuestos de coordinación **52-56** son intermediarios cinéticos con tiempos de vida de aproximadamente cinco horas, en las cuales uno de los heterociclos se isomeriza para dar los compuestos termodinámicamente más estables **57** y **58**.

e) La isomerización de los aductos ditiazinano \rightarrow borano ($\text{DtzN}\rightarrow\text{BH}_3$) tiene efecto en la estereoquímica de las moléculas. En el compuesto de coordinación **52**, la isomerización del anillo genera dos centros estereogénicos, uno en C2 y otro en

el silicio. En ausencia de un medio quiral, se forma una mezcla de diastereómeros caracterizados por RMN de ^{29}Si .

f) El compuesto **60** es estable en condiciones ambientales, lo que permitió la obtención de cristales para su estudio estructural. Las interacciones intra e intermoleculares $\text{H}^{\delta-}\cdots\text{H}^{\delta+}$ encontradas en **60**, son las responsables de la estabilidad del conformero en el que el grupo sililo y el borano ocupan la posición ecuatorial, mientras que el N-metilo se mantiene en posición axial. El ciclo de ditiazinano adopta una conformación silla. El cristal del compuesto **60** proporcionó evidencia experimental de la pérdida de los efectos estereoelectrónicos ($n_{\text{N}}\rightarrow\sigma^*_{\text{C-S}}$) en los 5-alquil-[1,3,5]-ditiazinanos.

g) El arreglo cristalino del compuesto **60** permite proponer a los compuestos multipodales, con un mayor número de sitios de unión, como sintones para polímeros de coordinación.

CAPÍTULO 5

Análisis de las interacciones S...Si y S...Sn en los compuestos (5-alkuil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)_nSiR_{4-n} y (5-alkuil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)_nSnR_{4-n}

5.1.- INTRODUCCIÓN

La presencia de heteroátomos como nitrógeno y azufre, en los 5-alkuil-[1,3,5]-ditiazinanos, induce la formación de interacciones intermoleculares, que en gran medida son las responsables de la cristalinidad y estabilidad de los derivados *mono-*, *bis-*, *tris-* y *tetraditiazinanil-*alkuilsilanos y -estananos presentados en capítulos 1 y 2.

Cuando el átomo central en los nuevos compuestos es un ácido de Lewis que puede aumentar su número de coordinación, como el silicio o el estaño, las interacciones intramoleculares resultan importantes. A medida que los elementos del grupo 14 son más grandes pueden aceptar mayor densidad electrónica.

En este capítulo se presenta evidencia experimental obtenida por la RMN heteronuclear (²⁹Si y ¹¹⁹Sn) y difracción de rayos-X de las interacciones intramoleculares del tipo S...E (E = Si o Sn) en los compuestos organosilanos y organoestananos con formula general (RDtz)_nER'_{4-n}.

5.2.- ANTECEDENTES

Las fuerzas intramoleculares en las moléculas estudiadas, involucran la participación de heteroátomos que actúan como ácidos o bases de Lewis. Los elementos del grupo 16 (calcógenos) poseen dos pares de electrones libres y se comportan como bases de Lewis, mientras que los metales son ácidos de Lewis con orbitales vacíos (*p* o *d*).

5.2.1.- Interacciones intramoleculares S→Si y S→Sn

En la química heterocíclica, el análisis conformacional es importante porque permite conocer el comportamiento dinámico en diferentes compuestos, lo son también las interacciones enlazantes intra- e intermoleculares. Las interacciones intramoleculares se han estudiado más en heterociclos de ocho y nueve miembros y a través de enlaces de coordinación.²⁰

En organosilanos cíclicos de ocho miembros se han documentado interacciones intramoleculares donador-aceptor (S→Si) que dependen de los cambios conformacionales,²³ Figura 5.1. El estudio teórico indica que el confórmero de menor energía es el bote-bote (BB), mientras que bote-silla (BS) es de mayor energía, por 4.48 kcal·mol⁻¹. La interacción S→Si se favorece bajo dos condiciones: (1) la disposición espacial favorable de los átomos donador-aceptor y (2) la presencia de sustituyentes electroattractores sobre el átomo de silicio.¹⁴³

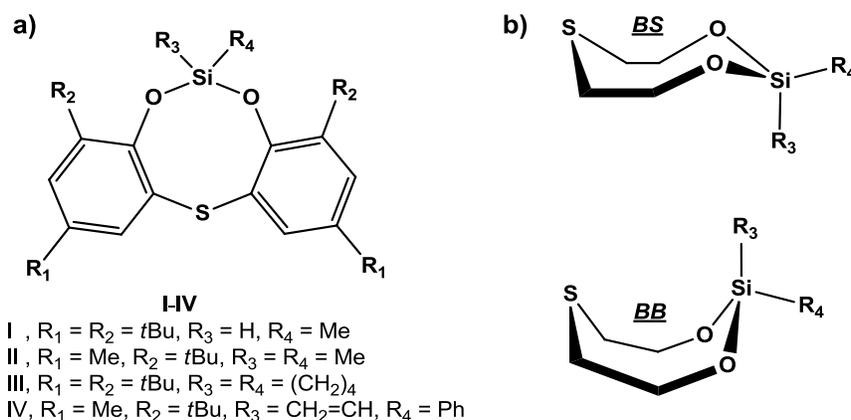


Figura 5.1. a) Heterociclos de ocho miembros y b) confórmeros de menor energía.

En las estructuras moleculares obtenidas mediante difracción de rayos-X se observa que las distancias de los átomos que se coordinan (S...Si) son siempre menores a la suma de los radios de van der Waals ($\sum r_{vdW} = 3.9 \text{ \AA}$), Figura 5.2. El acortamiento en la distancia S...Si se debe a la modificación de la capacidad donadora del azufre, la introducción de grupos *ter*butilo en los anillos aromáticos ejercen un efecto inductivo importante. En estos compuestos, la coordinación

provoca un cambio en la geometría del silicio, que pasa de una estructura tetraédrica a una bipirámide trigonal.²²

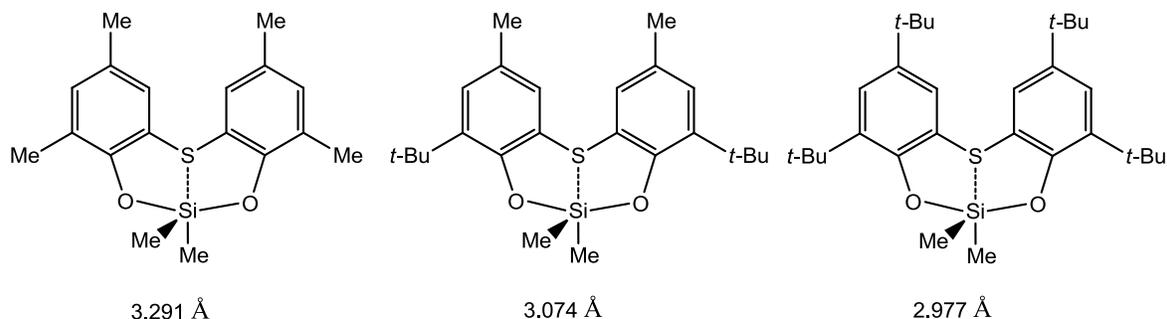


Figura 5.2. Interacciones intramoleculares S...Si.

El grupo de Oestreich ha reportado recientemente investigaciones de interacciones intramoleculares S...Si, dicha interacción estabiliza organosilanos catiónicos,^{144,145} Figura 5.3. Los cationes de silicio coordinados intramolecularmente a través del azufre, en los ejemplos de Oestreich, son compuestos quirales y se sintetizan de diversos 1,3-ditiofanos, 1,3-ditianos o derivados de naftilos. Resulta importante destacar que los cationes en organosilanos se comportan como ácidos de Lewis y se han utilizado satisfactoriamente para reacciones de Diels-Alder.

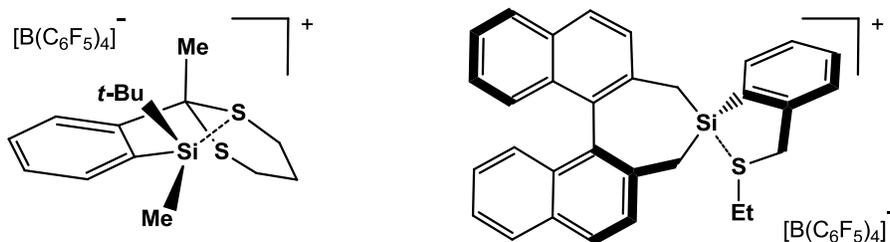


Figura 5.3. Interacciones intramoleculares S...Si en organosilanos catiónicos.

Es bien conocida la habilidad de los organoestranos para aumentar su número de coordinación a través de coordinación intramolecular con átomos

donadores como N, O y S.¹⁴⁶ También existen reportes de organoestananos con coordinaciones intramoleculares S \cdots Sn analizadas por difracción de rayos-X.¹⁴⁷

En los 4-tiometilbencil-estananos (MeS-C₆H₄)CH₂SnPh_{3-n}Cl_n; n = 0, 1 o 2) se ha evaluado el grado de coordinación intramolecular S \rightarrow Sn, la longitud de los enlaces de coordinación en las estructuras de rayos-X son menores a la suma de los radios de van der Waals. La fuerza de la interacción depende de la acidez del estaño que a su vez depende del número de grupos electroattractores (Cl), la distancia entre los átomos S \cdots Sn es de 3.669, 3.062 y 2.99 Å.¹⁴⁸ En sistemas análogos se obtuvo una evidencia experimental de coordinaciones intramoleculares basada en los desplazamientos químicos de la RMN de ¹¹⁹Sn de moléculas con y sin átomos de azufre, Figura 5.4; cuando no hay átomos de azufre en la molécula, el núcleo de ¹¹⁹Sn resuena en $\delta = +40.3$ ppm y cuando tiene azufre la señal del estaño sufre una protección importante a $\delta = -54.7$ ppm ($\Delta\delta = 95$ ppm).²¹ La protección del núcleo está asociada al aumento del número de coordinación del estaño.⁷⁰

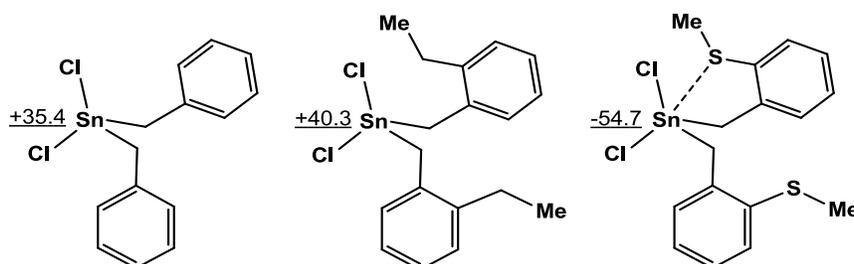


Figura 5.4. Variación de la RMN de ¹¹⁹Sn por la presencia de interacciones intramoleculares S \rightarrow Sn.

5.2.2.- Interacciones en 5-alkil-[1,3,5]-ditiazinanos

El nuestro grupo de investigación se han estudiado extensamente las interacciones estabilizantes en 5-alkil-[1,3,5]-ditiazinanos (R = Me, *i*Pr o *t*Bu) que son heterociclos estables y cristalinos,⁷³ Figura 5.5.

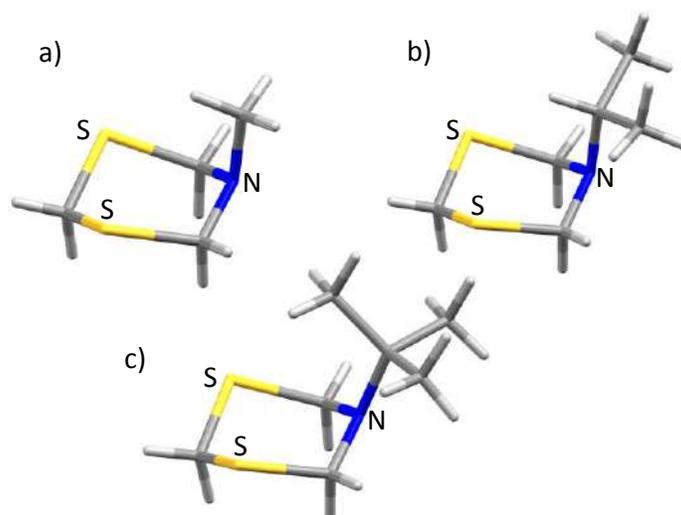


Figura 5.5. Estructuras moleculares: a) 5-metil-[1,3,5]-ditiazinano, 5-*isopropil*-[1,3,5]-ditiazinano y c) 5-*terbutil*-[1,3,5]-ditiazinano.

La estabilidad del arreglo cristalino está soportada por múltiples interacciones intermoleculares S \cdots H (2.941 y 2.969 Å), S \cdots S (3.485 Å) y N \cdots H (2.693 Å), Figura 5.6. Ambos átomos de azufre en el heterociclo interaccionan de manera intramolecular con C7-H en el N-CH₃ y NCH(CH₃)₂, (S \cdots H, 2.930 y 2.941 Å). Se ha reportado que la participación del azufre juega un rol importante en la cristalinidad.

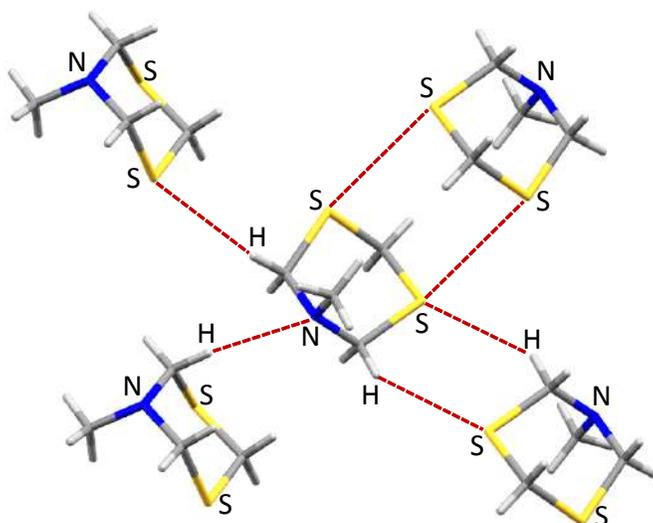


Figura 5.6. Interacciones intermoleculares en el 5-metil-[1,3,5]-ditiazinano.

En una investigación reciente se describió el efecto de un átomo del grupo 14 (Si o Sn) en la posición 2, en los derivados (ditiazinanil)SiMe₃ y (ditiazinanil)-SnMe₃. En estos derivados silano, estano y en el ditiazinano **1**, los pares de electrones en los átomos de azufre generan una densidad electrónica importante,

como se observa en el cálculo de los potenciales electrostáticos representados en la Figura 5.7.⁶¹

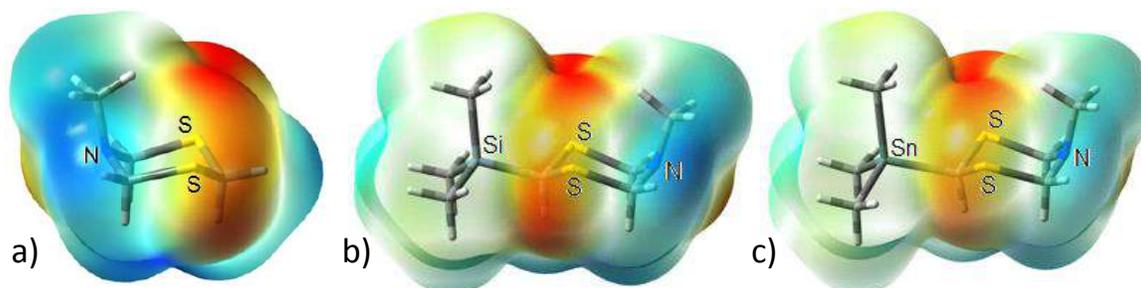


Figura 5.7. Representación de los potenciales electrostáticos: (a) del 5-metil-[1,3,5]-ditiazinano (**1**), (b) (5-metil-[1,3,5]-ditiazin-2-il)-trimetilsilano⁶¹ y (c) (5-metil-[1,3,5]-ditiazin-2-il)-trimetilestanano⁶¹. Potencial negativo (rojo) y positivo (azul).

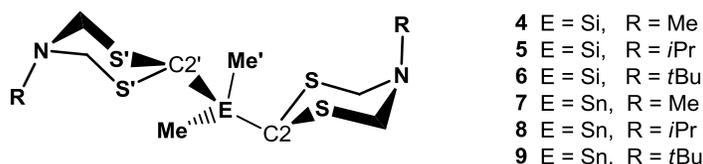
En las estructuras de rayos-X de los organosilanos y organoestanos derivados, de 5-alkil-[1,3,5]-ditiazinanos, se encontró que las distancias entre los átomos S...Si y S...Sn son menores a la suma de los radios de van der Waals ($\Sigma r_{vdW} = 3.9$ y 4.05 Å respectivamente) y se propuso la existencia de interacciones intramoleculares.⁶¹ Considerando lo anterior, se espera que la presencia de un mayor número de átomos de azufre provoque una mayor interacción entre los átomos de azufre con los átomos de silicio y estaño. Por esta razón, este capítulo se centra en el análisis de la influencia de los átomos de azufre en el átomo central (Si o Sn), cuantificado por la RMN de ^{29}Si y ^{119}Sn y la difracción de rayos-X.

5.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

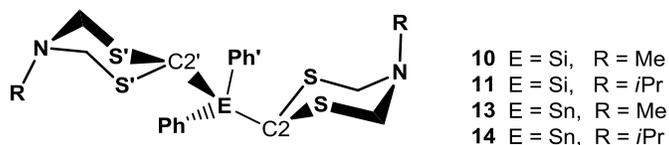
En este apartado se discuten las interacciones intramoleculares S...E (E = Si o Sn) en derivados *mono*⁶¹, *bis*-, *tris*- y *tetra*(5-*R*-[1,3,5]-ditiazin-2-il)-silano y estano, del tipo $\text{R}'_n\text{E}(\text{RDtz})_{4-n}$, donde R = Me, *i*Pr o *t*Bu; R' = Me o Ph y E = Si o Sn en los compuestos **4**, **7**, **10**, **13**, **19**, **22**, **25**, **31**, **34** y **35**.

Uno de los argumentos más importantes para señalar la diferencia del *tetraciclohexilsilano* y los compuestos *tetraditiazinilsilanos* y *-estanos* es la forma como se preparan. La síntesis del *tetraciclohexilsilano* es muy difícil y solo se logra por la hidrogenación del *tetrafenilsilano*.^{5,6} Otra forma conocida de preparar el *tetraciclohexilsilano* es por reacción del triciclohexnilfluorosilano con ciclohexil-litio.⁷ La dificultad de la síntesis se ha atribuido a repulsión estérica de los ciclos. En contraste, la estabilidad y facilidad relativa para la preparación de los derivados de ditiazinanilo, indica que los átomos de azufre voluminosos portadores de pares de electrones libres no ejercen efectos de repulsión estérica sino más bien hay una estabilización por su presencia que permite compactar y estabilizar la molécula. Un argumento importante para mostrar que no hay repulsión entre los grupos de ditiazinanilo, es el análisis de los ángulos alrededor de los átomos de Si y Sn en los compuestos *bisditiazinanilo*, Tabla 5.1. Se puede apreciar que los ángulos C2-E-C2 están más cerrados que los ángulos Me-E-Me y Ph-E-Ph (E = Si o Sn).

Tabla 5.1. Distancias S...S (Å) y ángulos (°) R-E-R' en los organosilanos **4-6, 10, 11, 19, 20, 25** y los organoestanos **7-9, 13, 14, 22, 23, 35 y 36**.



	Comp. 4	Comp. 5	Comp. 6	Comp. 7	Comp. 8	Comp. 9
C2-E-C2'	105.0(1)	105.4(2)	104.5(1)	107.3(1)	107.9(2)	103.1(1)
C2-E-Me	109.5(1)	110.2(2)	110.6(1)	107.2(2)	107.6(2)	109.2(1)
C2-E-Me'	109.6(2)	109.1(2)	110.7(1)	110.3(2)	110.0(2)	109.8(1)
C2'-E-Me	109.0(2)	108.6(2)	109.5(1)	109.0(1)	111.0(2)	109.8(1)
C2'-E-Me'	109.1(1)	110.1(2)	109.8(1)	106.8(1)	110.5(2)	109.2(1)
Me-E-Me'	113.4(1)	113.1(2)	111.5(2)	115.9(1)	109.8(2)	115.1(1)



	Comp. 10	Comp. 11	Comp. 13	Comp. 14
C2-E-C2'	105.1(2)	103.4(1)	108.7(2)	104.2(1)
C2-E-Ph	112.7(2)	111.2(1)	105.0(2)	110.6(2)
C2-E-Ph'	108.5(1)	111.4(1)	109.4(1)	110.9(1)
C2'-E-Ph	111.1(2)	111.4(1)	115.3(2)	110.9(1)
C2'-E-Ph'	110.3(1)	111.2(1)	105.0(1)	110.6(2)
Ph-E-Ph'	109.1(1)	108.3(1)	113.3(1)	109.6(2)

5.3.1.- Interacción entre los átomos de azufre y estaño en los (5-alkil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-alquilestananos.

Para determinar los efectos que provocan los átomos de azufre en posición "β" sobre el estaño en los derivados $R_{4-n}Sn(R'Dtz)_n$, fue imprescindible el análisis de los desplazamientos químicos de la RMN de ^{119}Sn . La comparación sistemática con compuestos estructuralmente análogos a los *tetraorganoestananos* (Capítulo 2) no fue posible debido a la escasez de datos espectroscópicos en la literatura, por lo que para la mayoría de las comparaciones se tomaron estructuras con sustituyentes cicloalquilo. Se encontró que los efectos observados en la RMN de ^{119}Sn nos permiten proponer la presencia de interacciones débiles azufre-estaño.

5.3.1.1.- Análisis de la RMN de ^{119}Sn

Se analizaron los desplazamientos químicos de ^{119}Sn en diferentes *tetraorganoestananos*; se consideró la variación del volumen del sustituyente y la presencia de átomos de azufre en posición "β" al estaño.

La comparación de los datos de NMR de ^{119}Sn en la serie $Me_{4-n}Sn(MeDtz)_n$ ($n = 1, 2, 3$ o 4) mostró claramente una mayor protección del núcleo de estaño, resonando a frecuencias bajas en orden descendente debido a la presencia de átomos de azufre en posición β: $Me_3SnMeDtz$ ($\delta +1.6$ ppm)⁶¹ > $Me_2Sn(MeDtz)_2$ (**7**, $\delta -31.5$ ppm) > $MeSn(MeDtz)_3$ (**22**, $\delta -101.8$ ppm) > $Sn(MeDtz)_4$ (**35**, $\delta -212.5$ ppm).

La tendencia observada en la RMN de ^{119}Sn puede interpretarse como efectos de protección del estaño por la presencia de los átomos de azufre.

En los compuestos Ph_2SnR_2 ($\text{R} = \text{Me}$, ciclohexil o ditiazinanyl) es claro el cambio del desplazamiento químico de ^{119}Sn al variar los sustituyentes (R) del estaño, Tabla 5.2. Los grupos voluminosos como los ciclohexilos protegen al estaño, respecto a los metilos; mientras que los ditiazinanyl provocan una mayor protección debido a la presencia de los átomos de azufre. En el $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{MeDtz})_2$ (**13**), la señal del estaño aparece protegida 64.4 ppm respecto a la señal del $\text{Ph}_2\text{SnChex}_2$. Lo anterior nos indica que los cuatro átomos de azufre interactúan intramolecularmente con el átomo de estaño. El mismo comportamiento se observó en los compuestos PhSnR_3 ($\text{R} = \text{Me}$, ciclohexil, o ditiazinanyl), en donde los efectos de protección mayor están relacionados con número de creciente de átomos de azufre, los cuales forman interacciones débiles $\text{S}\cdots\text{Sn}$.

Tabla 5.2. Comparación de los desplazamientos químicos de ^{119}Sn (δ , ppm) en CDCl_3 .

	$n = 2$	$n = 3$
$\text{Ph}_{4-n}\text{SnMe}_n$	-60.0	-28.6
$\text{Ph}_{4-n}\text{SnChex}_n$	-106.3	-102.5
$\text{Ph}_{4-n}\text{SnMeDtz}_n$	-170.7	-190.2

Es pertinente la comparación de los desplazamientos químicos de la RMN de ^{119}Sn en las series $\text{Ph}_{4-n}\text{SnR}_n$ ($\text{R} = \text{MeDtz}$ o Chex , $n = 1, 2, 3$ o 4), en donde en ciclohexilo y el ditiazinanyl pueden contribuir con efectos estéricos similares.

La resonancia de ^{119}Sn de los ditiazinanylfenilestananos $[\text{Ph}_{4-n}\text{Sn}(\text{MeDtz})_n]$; $n = 1-4$], muestra la misma tendencia que sus análogos $\text{Me}_{4-n}\text{Sn}(\text{MeDtz})_n$.

Las señales de ^{119}Sn en los compuestos con ciclohexilo ($\delta = -113.7$ ppm $[\text{Ph}_3\text{SnChex}]$, -106.5 $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{Chex})_2]$, -102.5 $[\text{PhSn}(\text{Chex})_3]$ y -137.0 ppm $[\text{Sn}(\text{Chex})_4]$)¹⁴⁹ aparecen a frecuencias altas, mayores que con ditiazinanyl ($\delta = -146.1$ ppm $[\text{Ph}_3\text{SnMeDtz}]$,⁶¹ -170.7 $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{MeDtz})_2]$, **13**], -190.2 $[\text{PhSn}(\text{MeDtz})_3]$, **31**]

y -212.5 ppm [$\text{Sn}(\text{MeDtz})_4$, **35**]. En estos últimos derivados se encontró que el intercambio de fenilos por ditiazinanos contribuye de manera sistemática con la protección del estaño en una magnitud de ~ 23 ppm. Los resultados resumidos en la Figura 5.8 apuntan a la existencia de interacciones débiles del tipo $\text{S}\cdots\text{Sn}$. La ausencia de una tendencia en los desplazamientos químicos de RMN de ^{119}Sn de los organoestananos ($\text{Ph}_{4-n}\text{Sn}(\text{Chex})_n$; $n = 1-4$) descartó que la protección de estaño sea producto de factores estéricos.

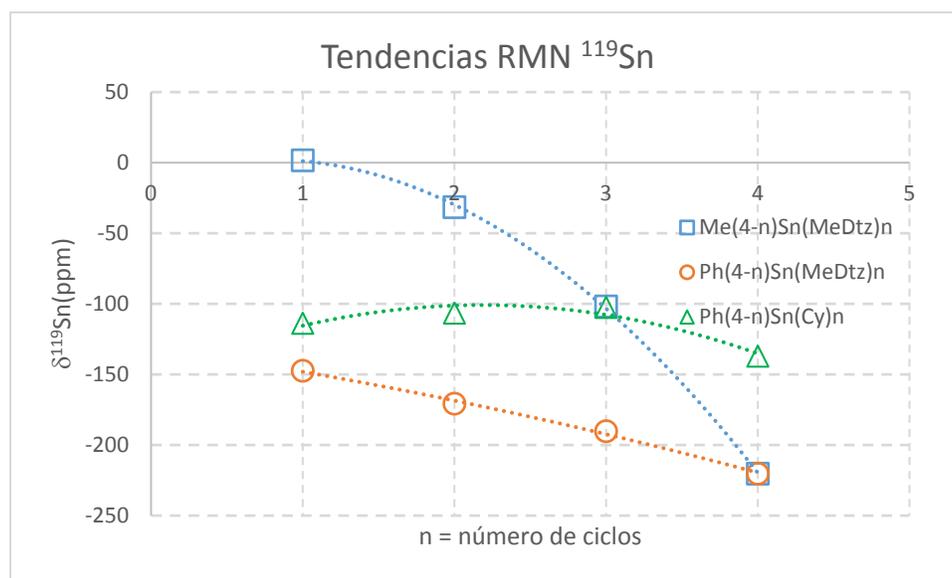
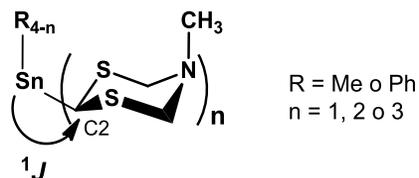


Figura 5.8. Tendencia observada en los organoestananos ($\text{R}'_{4-n}\text{SnR}_n$; $n = 1-4$)
 $\text{R} = \text{MeDtz-}$ o Chex- ; $\text{R}' = \text{Me}$ o Ph .

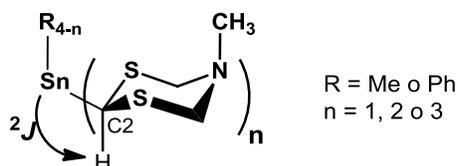
5.3.1.2.- Análisis de la constante de acoplamiento $^1J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn})$ y $^2J(^1\text{H}, ^{117,119}\text{Sn})$

Del análisis de las constantes de acoplamiento a un enlace (1J), del estaño con C2, en la serie $\text{R}_{4-n}\text{Sn}(\text{MeDtz})_n$ ($n = 1-3$; $\text{R} = \text{Me}$ o Ph), se observa que a medida que el estaño se encuentra rodeado por más átomos de azufre, los valores de " 1J " aumentan, Tabla 5.3. Los valores más grandes de " 1J " en los fenilestananos respecto a los metilestananos, radican en el carácter electroatractor del fenilo. Las tendencias encontradas, complementan la propuesta de la presencia de interacciones del tipo $\text{S}\cdots\text{Sn}$.

Tabla 5.3. Constantes de acoplamiento (Hz) $^1J(^{13}\text{C}2, ^{119}\text{Sn})$ en los compuestos **7**, **13**, **22** y **31**.


R	$R_3\text{SnMeDtz}$	$R_2\text{Sn}(\text{MeDtz})_2$	$R\text{Sn}(\text{MeDtz})_3$
Me	281.9	309.3 (7)	332.2 (22)
Ph	321.1	348.6 (13)	361.1 (31)

Las constantes de acoplamiento $^2J(^1\text{H}, ^{117,119}\text{Sn})$ de los organoestannanos $R_{4-n}\text{Sn}(\text{MeDtz})_n$ ($n = 1-3$; R = Me o Ph), Tabla 5.4, mostraron la misma tendencia que las constantes $^1J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn})$. El incremento de los valores de las constantes, está estrechamente relacionado con el aumento en el número de coordinación del estaño.⁷⁰ Este comportamiento permite proponer las interacciones débiles $\text{S}\cdots\text{Sn}$.

 Tabla 5.4. Constantes de acoplamiento (Hz) $^2J(^1\text{H}2, ^{117,119}\text{Sn})$ en los compuestos **7**, **13**, **22** y **31**.


R	$R_3\text{SnMeDtz}$	$R_2\text{Sn}(\text{MeDtz})_2$	$R\text{Sn}(\text{MeDtz})_3$
Me	42.0	45.4 (7)	48.3 (22)
Ph	47.8	48.9 (13)	49.8 (31)

5.3.2.- Influencia de los átomos de azufre sobre el átomo de silicio en los (5-alkuil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-alquilsilanos.

La RMN de ^{29}Si fue imprescindible en el análisis de las interacciones débiles $\text{S}\cdots\text{Si}$, a pesar de que el rango en el que aparece la mayoría de los compuestos de

silicio preparados en esta investigación es pequeño (δ de +4.0 a -18.0 ppm), fue posible establecer tendencias claras. La comparación de los datos espectroscópicos con compuestos estructuralmente análogos a los *tetraorganosilanos* discutidos en este capítulo, no fue posible debido a la falta de datos de RMN ^{29}Si en la literatura. Sin embargo, con los compuestos reportados en este trabajo (Capítulos 1 y 2), se encontró que los efectos sobre la resonancia de ^{29}Si son debidos a la presencia de una mayor densidad electrónica de los átomos de azufre en posición β que rodea al átomo de silicio, e indican la presencia de interacciones débiles $\text{S}\cdots\text{Si}$, tal y como se propone en los organosilanos con un ditiazinanilo.⁶¹ Los efectos son más evidentes cuando el sustituyente es metilo.

La comparación de los desplazamientos químicos de la RMN de ^{29}Si en los ditiazinanil-alquilsilanos ($\text{Me}_{4-n}\text{SiMeDtzn}$; $n = 1-4$): $\text{Me}_3\text{SiMeDtzn}$ ($\delta = +3.3$ ppm),⁶¹ $\text{Me}_2\text{Si}(\text{MeDtzn})_2$ [**4**, $\delta = +2.0$ ppm], $\text{MeSi}(\text{MeDtzn})_3$ [**19**, $\delta = -3.9$ ppm] y $\text{Si}(\text{MeDtzn})_4$ [**34**, $\delta = -16.9$ ppm] establece que al aumentar el número de ditiazinanilos de manera gradual de 1 hasta 4, la protección del silicio aumenta proporcionalmente al incrementar el número de átomos de azufre (2 hasta 8) en posición “ β ”. Esta tendencia se muestra en la figura 5.9 y complementa el efecto protector de los átomos de azufre sobre el silicio.

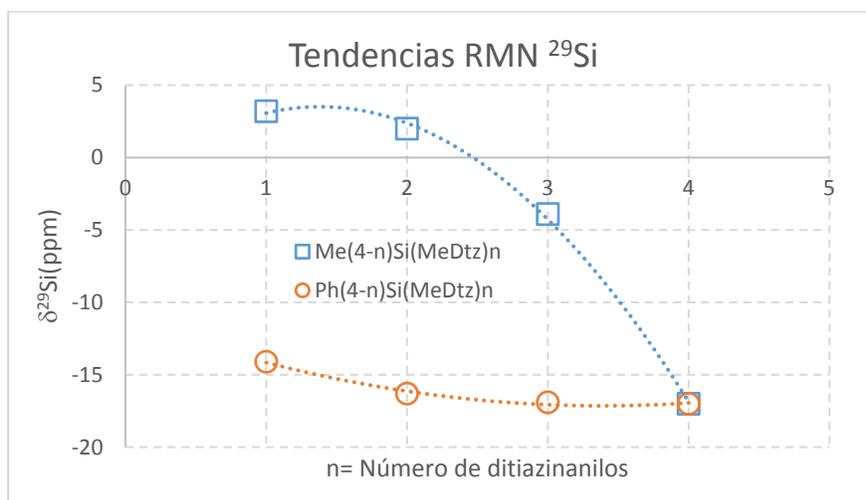


Figura 5.9. Gráfico del cambio del desplazamiento químico de ^{29}Si con el número de ditiazinanilos.

El *tetrafenilsilano* (SiPh_4) da una señal con $\delta^{29}\text{Si}$ de $\delta = -14.0$ ppm. Cuando se sustituye un fenilo por un ditiazinano, el silicio se protege y resuena en $\delta = -13.4$ ppm como en el (5-metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-trifenilsilano ($\text{Ph}_3\text{SiMeDtz}$).⁶¹ La comparación de estos valores muestra que los grupos ditiazinanos ejercen un efecto protector equivalente al de los fenilos. En la serie $\text{Ph}_{4-n}\text{SiMeDtz}_n$ ($n = 1-4$), con desplazamientos químicos en la RMN de ^{29}Si : $\delta = -16.3$ ppm [$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{MeDtz})_2$ (**10**)], $\delta = -16.8$ ppm [$\text{PhSi}(\text{MeDtz})_3$ (**25**)] y para $\text{Si}(\text{MeDtz})_4$ (**34**) en $\delta = -16.9$ ppm. Dicha diferencia es menos evidente que las observadas en los derivados $\text{Me}_{4-n}\text{SiMeDtz}_n$ ($n = 1-4$). El aumento del número de ditiazinanos provocó un efecto mayor de protección del silicio ($\Delta\delta = 2.9$ ppm), ocasionada por la mayor cantidad de átomos de azufre cercanos al silicio.

Con el fin de entender mejor las interacciones $\text{S}\cdots\text{Si}$ en los organosilanos ($\text{Me}_{4-n}\text{SiMeDtz}_n$; $n = 1-3$) se prepararon sus aductos $\text{N}\rightarrow\text{BH}_3$ [$\text{Me}_3\text{Si}(\text{MeDtz}\rightarrow\text{BH}_3)_3$, **53** y **60**] por reacción con $\text{BH}_3\cdot\text{DMS}$, Fig. 5.10, y se analizaron los cambios en los desplazamientos químicos de ^{29}Si respecto a los precursores $\text{Me}_3\text{SiMeDtz}$,⁶¹ **4** y **19**.

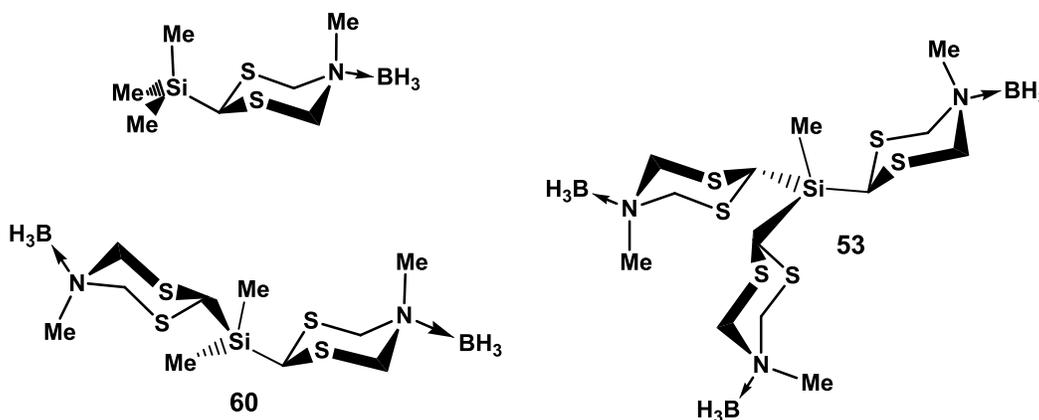
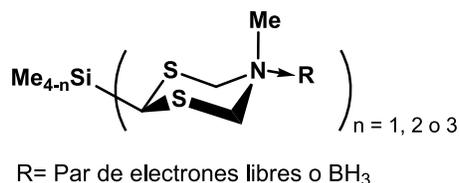


Figura. 5.10. Aduetos $\text{Me}_3\text{SiMeDtz}\rightarrow\text{BH}_3$, **53** y **60**.

Se sabe que la formación de los aductos de borano provoca un cambio en la polaridad en el ditiazinano y dirige la densidad electrónica hacia el nitrógeno. Este fenómeno se ha demostrado con el análisis de los mapas de potencial electrostático en el $\text{MeDtz}\rightarrow\text{BH}_3$.³⁰ En los aductos $\text{Me}_{4-n}\text{SiMeDtz}_n$, al desplazarse la densidad

electrónica de los átomos de azufre hacia el nitrógeno, origina que la densidad hacia el átomo de silicio disminuya y se debiliten las interacciones $S\cdots Si$. En la Tabla 5.5 se presentan los desplazamientos químicos de ^{29}Si de los MeDtz de trimetilsilanos, dimetilsilano **4** y metilsilano **19**, así como de sus aductos $N\rightarrow BH_3$ $Me_3SiMeDtz\rightarrow BH_3$, $Me_2Si(MeDtz\rightarrow BH_3)_2$ (**60**) y $MeSi(MeDtz\rightarrow BH_3)_3$ (**53**). La comparación de los valores de δ (ppm) muestra claramente que la coordinación desplaza la resonancia del silicio a frecuencias altas, y lo interpretamos como una disminución de la interacción $S\cdots Si$.

Tabla 5.5. Desplazamientos químicos (δ , ppm) de RMN ^{29}Si (59.62 MHz, $CDCl_3$, 20 °C) de los compuestos **53** y **60** y los precursores **4** y **19**.



R	$Me_3SiMeDtzR$	$Me_2Si(MeDtzR)_2$	$MeSi(MeDtzR)_3$
Par libre	+3.2	+2.0 (4)	-3.9 (19)
BH_3	+5.9	+6.9 (60)	+4.1 (53)
$\delta\Delta$	2.7	4.9	8.0

Los derivados $Me_3SiDtz\rightarrow BH_3$ y $Me_3SnDtz\rightarrow BH_3$ son compuestos muy estables, no se isomerizan ni en presencia de exceso de borano, este comportamiento muy diferente del de los $N-BH_3$ ditiainanos extremadamente lábiles a la isomerización, se ha explicado diciendo que las interacciones de los azufres con el silicio o estaño ($S\cdots Si$ o $S\cdots Sn$)⁶¹ inhiben la apertura del anillo y la habilidad del azufre de coordinarse al BH_3 para formar un aducto ($S\rightarrow BH_3$), intermediario previo a la isomerización,

5.3.3.- Análisis de interacciones intramoleculares S...Si o S...Sn, en el estado sólido.

En el estado sólido los átomos de azufre en los 5-alkil-[1,3,5]-ditiazinanos participan en enlaces de hidrógeno intermoleculares S...H, que originan las estructuras cristalinas de los compuestos.^{34,141} Por otra parte, el azufre también tiene la capacidad de estabilizar átomos metálicos por contactos intramoleculares, hecho que no se ha estudiado de manera extensa debido a la escasez de ejemplos en la literatura. Las estructuras en los cristales de los 5-alkil-[1,3,5]-ditiazinanos funcionalizados en la posición C2, por un metaloide (Si) o un metal (Sn), son sistemas en los que pueden existir interacciones S...E (E = Si o Sn).

En la representación “spacefill” de las estructuras de rayos-X de los organoestananos $\text{Me}_{4-n}\text{Sn}(\text{MeDtz})_n$ ($n = 1-4$) se pueden visualizar los radios de van der Waals de los átomos de estaño y de azufre, Figura 5.11. Las interacciones S...E pueden ser de carácter electrostático debido a la generación de dipolos en la molécula. Los átomos de azufre están también muy cercanos y la distancia entre ellos es menor a la sumatoria de sus radios de van der Waals.

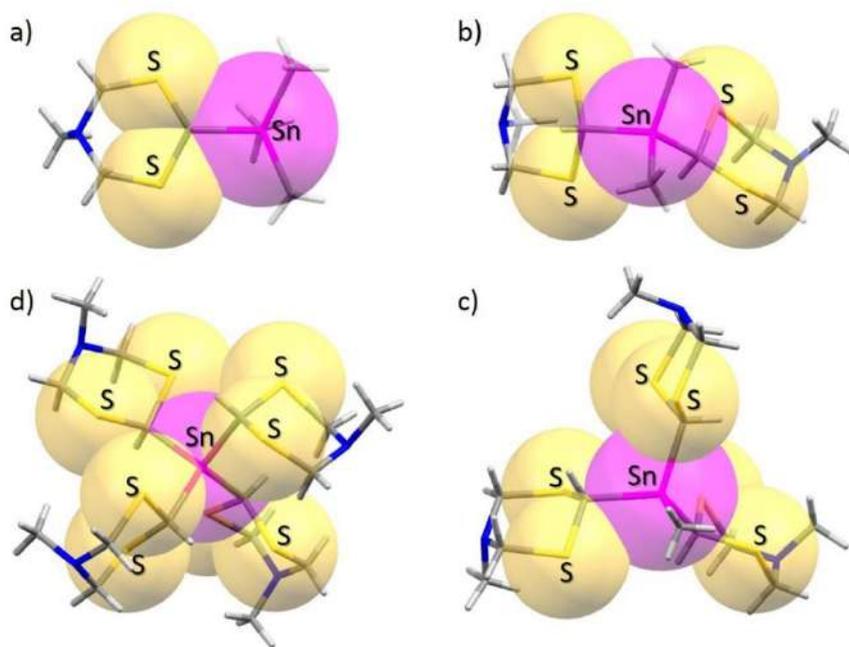
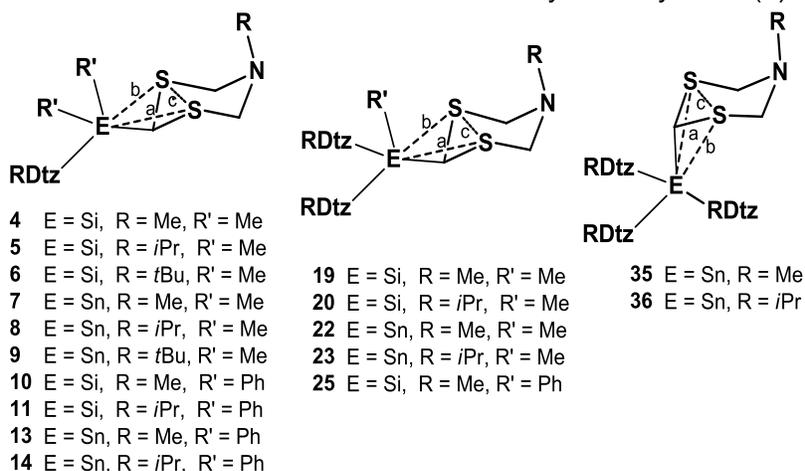


Figura 5.11. Representación “spacefill” de las estructuras moleculares de los compuestos; a) $\text{Me}_3\text{SnMeDtz}$ ⁶¹, b) $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{MeDtz})_2$ (**7**), c) $\text{MeSn}(\text{MeDtz})_3$ (**22**) y d) $\text{Sn}(\text{MeDtz})_4$ (**35**).

De la gama de organosilanos y organoestanos derivados de 5-alkil-[1,3,5]-ditiazinano cristalizaron ocho y nueve respectivamente. En cada ditiazinanilo, la distancia intramolecular de los dos átomos de azufre con el silicio o estaño $S \cdots E$ ($E = \text{Si}$ o Sn) es del orden de 3.017 a 3.160 Å para organosilanos y de 3.209 a 3.425 Å para organoestanos. Todas las distancias reportadas en la Tabla 5.6, son menores a la suma de los radios de van der Waals [$\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{S}, \text{Si}) = 3.9$ y $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{S}, \text{Sn}) = 4.05$ Å] lo que da pauta a proponer la presencia de interacciones intramoleculares débiles $S \cdots E$ que protegen al átomo central (E). Este hecho está estrechamente relacionado con la tendencia de los desplazamientos químicos observados en la RMN de ^{29}Si y ^{119}Sn , discutida en la sección anterior, en donde a mayor número de átomos de azufre mayor es la protección sobre E ($E = \text{Si}$ o Sn).

La regularidad del valor de los ángulos de enlace de los átomos de silicio y estaño alrededor de 109° , indicó que no existe repulsión estérica entre los voluminosos ditiazinanilos ni tampoco repulsión electrónica entre los pares de electrones libres de los átomos de azufre y el metal.

Tabla 5.6. Distancias de contactos $\text{Si} \cdots \text{S}$ y $\text{Sn} \cdots \text{S}$ y $\text{S} \cdots \text{S}$ (Å).



Distancias de contacto $\text{Si} \cdots \text{S}$ (Å) en compuestos bipodales

	4	5	6	10	11	19	20	25
a	3.018	3.024	3.057	3.052	3.075	3.122	3.066	3.019
b	3.051	3.027	3.017	3.050	3.118	3.030	3.089	3.160
c	3.0123(5)	3.0132(3)	3.0098(8)	3.0281(6)	2.9895(9)	3.0251(5)	3.0067(6)	3.0133(5)

Distancias de contacto Sn...S (Å)						
	7	8	9	13	14	22
<i>a</i>	3.244	3.248	3.266	3.238	3.269	3.210
<i>b</i>	3.277	3.242	3.281	3.209	3.247	3.320
<i>c</i>	3.0094(8)	3.0063(4)	2.9926(5)	3.0219(8)	2.9917(6)	3.0219(8)

	23	35	36
<i>a</i>	3.242	3.327	3.374
<i>b</i>	3.267	3.403	3.425
<i>c</i>	2.9915(6)	3.0219(8)	3.0153(5)

Las interacciones S...Si y S...Sn son débiles, se dedujo del análisis de la densidad electrónica de los átomos de azufre, ya que no ocurren impedimentos electrónicos debido a la cercanía de los heterociclos. Además, no se encontraron deformaciones en la geometría tetraédrica del átomo central (ángulos C2-E-C2 aproximados a 109.5°) a excepción del *tetraditiazinanilestanano* (**36**) que mostró una deformación importante en el ángulo C2-Sn-C2(102.2 y 129.6°).

5.3.4.- Estudio computacional de las interacciones intramoleculares S...Sn en el compuesto 22.

Con el fin de tener más información acerca de la naturaleza de la interacción S...Si y S...Sn en los derivados organosilanos y estananos *bis*, *tris* y *tetraditiazinanilos*, se escogió la molécula del *tris*(5-*iso*Propil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-metilestanano (**22**) para analizarla por métodos teóricos.

Así, se sabe que un estudio teórico sobre interacciones intramoleculares débiles estabilizantes de una molécula específica, implica el análisis de dos contribuciones principales, la covalente o de transferencia de carga y la electrostática. Cuando en realidad, las interacciones químicas poseen, en mayor o menor medida, los dos tipos de contribuciones.

En esta investigación se calcularon los orbitales moleculares que permitió analizar la distribución electrónica en la molécula e identificar posibles interacciones

intramoleculares y se realizó un análisis detallado de los componentes de densidad electrónica y potencial electrostático de la interacción S...Sn en el compuesto **22**.

5.3.4.1.- Optimización de la geometría del compuesto **22**

La optimización de la geometría de **22** se hizo con el paquete Gaussian 03,¹⁵⁰ usando el método híbrido B3LYP y la base el *pseudo*-potencial LANL2DZ que condujo al conformero de menor energía, Figura 5.12. La validación de los resultados se hizo por comparación con los datos de rayos-X del compuesto **22**.

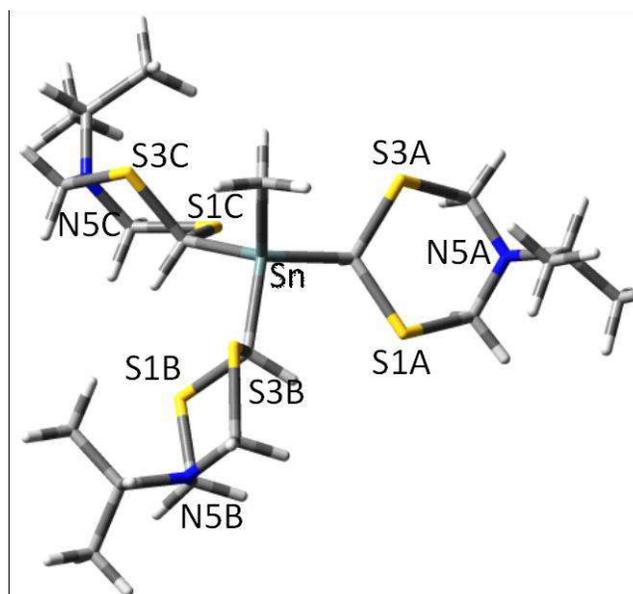


Figura 5.12. Estructura optimizada del organoestano **22**.

5.3.4.2.- Cálculo de los orbitales moleculares del compuesto **22**

Por otro lado, el cálculo de sus orbitales moleculares de la estructura **22** permitió analizar la distribución electrónica en la molécula e identificar posibles interacciones. También se obtuvo el diagrama de energías de 111 orbitales moleculares presente en el Anexo C1.

Del análisis de los orbitales moleculares, se encontró un orbital interno de baja energía ocupado (57), Fig. 5.13. Este orbital tiende a acumular densidad electrónica entre el átomo de estaño y los cuatro átomos de azufre en posición β . Lo anterior indica que entre los pares Sn...S existe menos de un par de electrones compartidos.

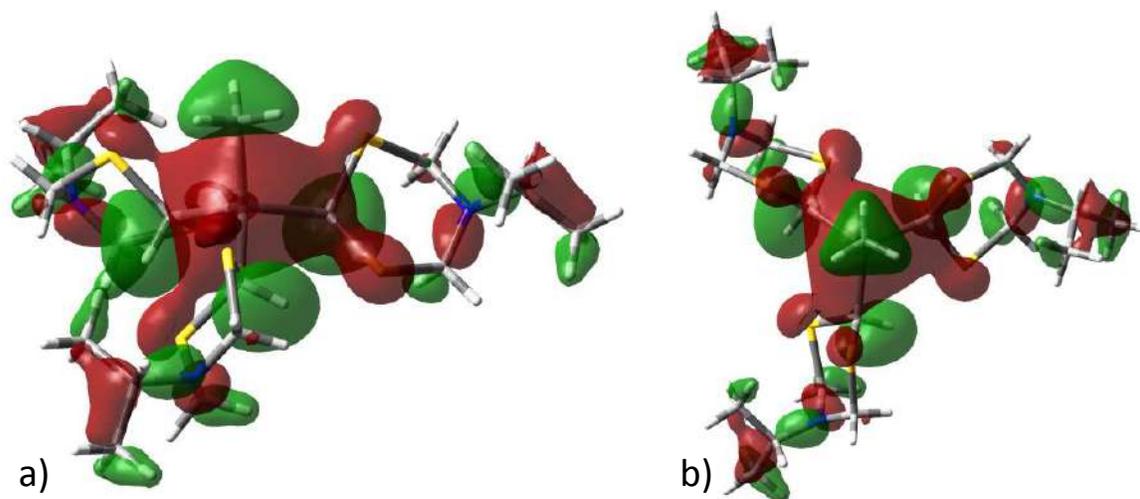


Figura 5.13. Orbital molecular ocupado número 57 del compuesto **22**: a) vista frontal, b) vista superior.

Del análisis de este orbital molecular, se deduce que existe poca densidad electrónica concentrándose entre cualquier par de átomos de estaño y azufre, de tal manera que existe una interacción entre ellos que tiene un componente covalente poco significativo.

5.3.4.3.- Análisis de Bader para el compuesto **22**

Se realizó el análisis de Bader para estudiar los aspectos topológicos de la densidad electrónica y el potencial electrostático que se pueden asociar a los conceptos tradicionales de enlace químico.¹⁵¹ El análisis se realizó en el paquete de DeMon2k VERSION 4.3.6,¹⁵² con la base DZVP y como base auxiliar la GEN-A2.

5.3.4.3.a.- Mapa de contornos de densidad electrónica para el compuesto **22**

Para la molécula **22** se calcularon los contornos de densidad electrónica entre los átomos de S y Sn donde se espera que exista la interacción. En la figura 5.13 a se muestra el plano considerado entre un átomo de azufre y el átomo de estaño. En el contorno de la densidad electrónica generado se observó que existe un pequeño máximo (círculo rojo) que indica una ligera concentración de densidad electrónica

entre los átomos, de tal manera que la componente covalente de la interacción es muy débil, Figura 5.14 b. Es importante señalar que en este análisis de densidad electrónica se encontraron interacciones intramoleculares entre el átomo de azufre y un hidrógeno H2Ax vecino, ver el Anexo C2.

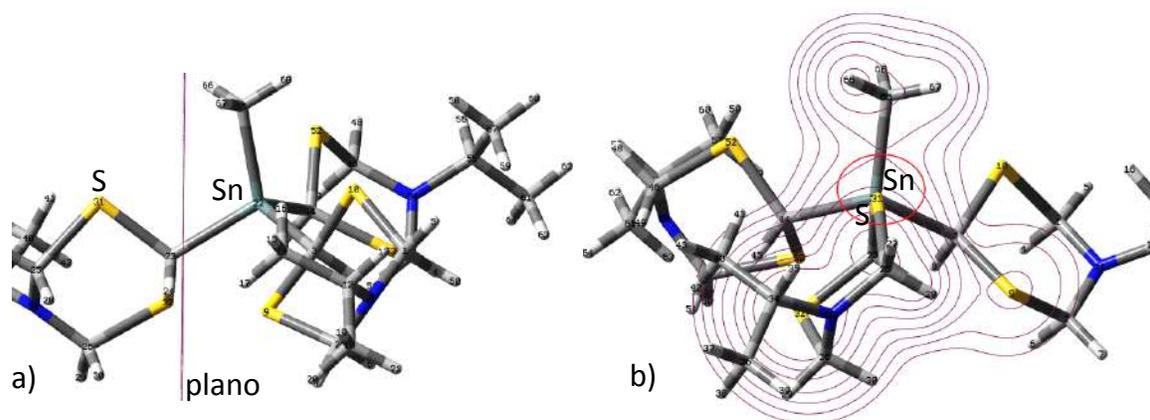


Figura 5.14. Contorno de densidad electrónica en el plano que bisecta a la línea que conecta a los átomos de azufre (S) y estaño (Sn), (a) vista lateral y (b) vista frontal (isovalor de 0.0004). Se indica en un círculo rojo el comportamiento de la densidad electrónica en torno del punto medio de la línea que conecta el par de átomos.

5.3.4.3.b.- Mapa de contornos de potencial electrostático para el compuesto **22**

Por otra parte, se construyó el mapa de potencial electrostático entre los átomos de azufre y estaño. En el mapa de contorno mostrado en la Figura 5.15 b, se observó un máximo muy pronunciado, que se señala con un círculo azul y una flecha roja. Este máximo en la curva indica que la interacción $\text{Sn}\cdots\text{S}$ posee una componente electrostática mayoritaria, respecto al componente de densidad electrostática.

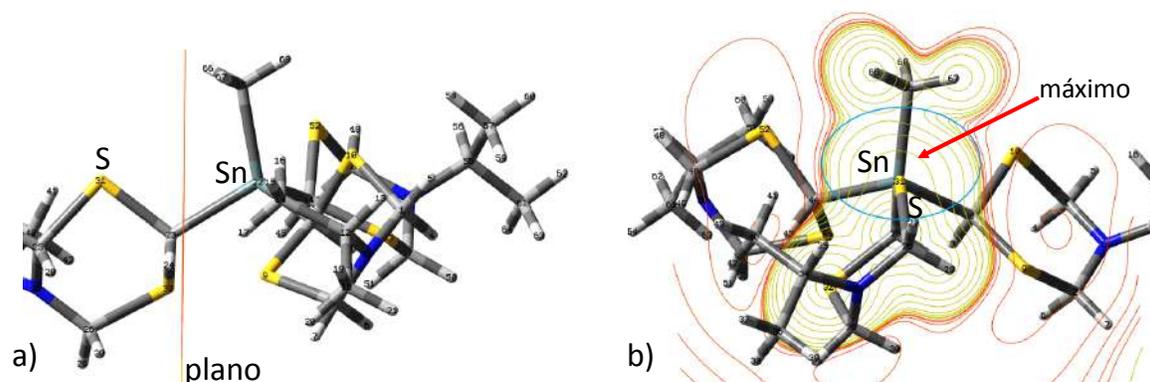


Figura 5.15. Contorno de potencial electrostático en el plano que bisecta a la línea que conecta a los átomos de azufre (S) y estaño (Sn) (isovalor de 0.0004); a) vista lateral y b) vista frontal. Se indica en un círculo azul el comportamiento del potencial electrostático en torno del punto medio de la línea que conecta el par atómico en cuestión.

5.4.- CONCLUSIONES

La estabilidad en los organosilanos y organoestananos sintetizados en este proyecto se atribuye a las interacciones $S\cdots E$ ($E = \text{Sn}$ o Si) debido a la interacción electrónica de los pares de electrones libres de los átomos de azufre con el centro metálico. En este capítulo se analizaron las interacciones intramoleculares $S\cdots\text{Si}$ y $S\cdots\text{Sn}$ en los organosilanos y organoestananos.

a) En el estado sólido, las distancias intramoleculares $S\cdots E$ son del orden de 3.07 \AA ($E = \text{Si}$) y de 3.3 \AA ($E = \text{Sn}$), menores a la sumatoria de radios de van der Waals ($\sum r_{\text{vdW}}(\text{S}, \text{Si}) = 3.9$ y $\sum r_{\text{vdW}}(\text{S}, \text{Sn}) = 4.05 \text{ \AA}$) y por lo tanto proponemos la presencia interacciones débiles entre los átomos de azufre y el átomo central.

b) Se encontró en la RMN de ^{29}Si que el desplazamiento químico puede estar relacionado con las interacciones débiles $S\cdots\text{Si}$. Un incremento en el número de ditiazinanos provoca un aumento de las interacciones débiles $S\cdots\text{Si}$ y un desplazamiento químico de las señales a frecuencias bajas.

c) Los desplazamientos químicos de la RMN de ^{119}Sn a frecuencias bajas en los organoestananos $\text{R}_{4-n}\text{Sn}(\text{MeDtz})_n$ ($n = 1-3$; $\text{R} = \text{Me}$ o Ph) se deben a la presencia un mayor número de átomos de azufre alrededor del estaño, y se relacionó con las

posibles interacciones débiles S...Sn. La comparación de los desplazamientos químicos y las tendencias en la RMN de ^{119}Sn de los organoestananos **13**, **31** y **35** con moléculas estructuralmente análogas como los derivados de ciclohexilo, se encontró que los efectos de protección no se deben exclusivamente a efectos estéricos.

d) El aumento en los valores de las constantes de acoplamiento [$^1J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 281.9$ a 332.2 Hz y $^2J(^1\text{H}, ^{117,119}\text{Sn}) = 42.0$ y 48.3 Hz) en los organoestananos $\text{R}_{4-n}\text{Sn}(\text{MeDtz})_n$ ($n = 1-3$; $\text{R} = \text{Me}$ o Ph), es directamente proporcional a un mayor número de contactos S...Sn.

e) El análisis de la densidad electrónica y el potencial electrostático obtenidos en el estudio teórico, indican que la naturaleza de la interacción S...Sn es mayoritariamente de carácter electrostático.

CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo se demostró la capacidad de los 5-alkuil-[1,3,5]-ditiazinanos de ser usados como bloques de construcción para obtener nuevos compuestos multipodales. En esta investigación, los heterociclos de ditiazinano se enlazaron a un átomo central del bloque “p” (Si, Ge, Sn, P, Sb, S o Se).

La acidez del hidrógeno en la posición C2 de los 5-alkuil-[1,3,5]-ditiazinanos y su fácil abstracción por una base fuerte como los alquil-litio (*t*BuLi o *n*BuLi), produce organolitios estables en condiciones anhidras y muy reactivos para la sustitución gradual de átomos de cloro en los cloruros del grupo 14 ($R_{4-n}ECl_n$ para $n = 2, 3$ o 4 , $E = Si$ o Sn y $R = Me$ o Ph) y 15 ($Ph_{3-n}PCl_n$ para $n = 1, 2, 3$ y $SbCl_3$).

Las condiciones optimizadas para la síntesis de compuestos *bis*-, *tris*-, y *tetrapodales* derivados de 5-alkuil-[1,3,5]-ditiazinano con elementos del bloque 14 facilitó la purificación mediante una simple filtración, evitando con ello otras técnicas de purificación que favorecen la descomposición de los heterociclos.

Los 5-alkuil-[1,3,5]-ditiazinanos (**1-3**) se encuentran en equilibrio conformacional a temperatura ambiente. Este comportamiento fluxional se modifica por la sustitución de un hidrógeno de la posición C2 por un grupo más pesado. La formación de enlaces covalentes C-E (Si, Ge, Sn) aumenta la barrera energética para la inversión del heterociclo, provocando que estos se anclen. Mientras que la formación de enlaces E-C ($E = P$ o Sb) en C2 mantiene el equilibrio conformacional. La elección del heteroátomo en la posición C2, modula sistemas en equilibrio conformacional rápidos o lentos.

Los experimentos de RMN de 1H a temperatura variable (de $+20$ °C hasta 105 °C), y la ausencia de la coalescencia en el sistema AB de los protones axiales y ecuatoriales, indicaron que la energía estimada a $+105$ °C para la inversión del heterociclo es superior a los 76 kJ·mol $^{-1}$.

La observación de isómeros con el sustituyente en C2 en posición ecuatorial o axial analizados en solución por RMN y en el estado sólido por rayos-X, indica que a mayor longitud de enlace, la diferencia en energía entre los isómeros axial y

ecuatorial es menor. En este sentido, experimentalmente se comprobó que la mayor longitud de enlace Sn-C (~2.190 Å) vs Si-C (~1.902 Å) permite a los organoestanos **23**, **35** y **36** adoptar una posición axial, mientras que los organosilanos adoptan exclusivamente la posición ecuatorial.

La energía de la inversión del anillo de ditiazinano es menor en los compuestos con sustituyentes con fósforo (**37-39**) y antimonio (**40**). El comportamiento fluxional es similar al de los 1,3-ditianos reportados en la literatura, este fenómeno puede ser descrito por el efecto anomérico.

Los heteroátomos juegan un papel importante en la estabilización de los sistemas cristalinos debido a interacciones intramoleculares (S...H-C) e intermoleculares (S...S, S...H-C y N...H-C), como se observó en la estructura de 28 compuestos derivados de 5-alkil-[1,3,5]-ditiazinanos [diez organosilanos (**4-6**, **10,11**, **17**, **19**, **20**, **25** y **60**), un organogermano (**28**), nueve organoestanos (**7-9**, **13**, **14**, **22**, **23**, **35** y **36**), un sulfuro (**49**), un selenuro (**50**), una estibina (**48**) y cinco fosfinas (**41-43**, **45** y **47**)]. La cristalinidad de los 5-alkil-[1,3,5]-ditiazinanos (**1-3**) se transfiere a la mayoría de los nuevos compuestos multipodales debido al aumento en el número de heteroátomos por molécula.

Se propone que los átomos de silicio y estaño rodeados de heteroátomos en posición β con pares de electrones libres en los compuestos multipodales presentan interacciones intramoleculares débiles S...Si y S...Sn. Lo que podría explicar las tendencias observadas en la RMN de ^{29}Si y ^{119}Sn de los compuestos multipodales. Las distancias interatómicas S...E (E Si o Sn) determinadas por la difracción de rayos-X fueron menores a la suma de los radios de van der Waals, dichas interacciones son de naturaleza electrostática.

Las moléculas policíclicas **4-36** resultaron ser estables en condiciones normales, excepto las fosfinas **37-39** y la estibina **48**. Las fosfinas **37-38** son susceptibles a la oxidación y a la hidrólisis. La oxidación controlada con azufre y selenio elemental genera los respectivos óxidos (**41-47**) que son estables en condiciones ambientales. La reacción de la estibina **48** con azufre y selenio condujo a dos compuestos **49** y **50** de gran interés estructural, en donde la posición C2 es

ocupada por un átomo de azufre o selenio, dando lugar a un dialquilsulfuro y a un dialquilselenuro.

En este proyecto se demostró la versatilidad química de los 5-alquil-[1,3,5]-ditiazinanos debido a su diferente comportamiento químico ya sea como ácido de *Brønsted-Lowry* o como una base de Lewis. La isomerización del aducto de borano **52** que transfieren un grupo BH₂ a la posición de un metileno es de gran interés debido a la formación de organosilanos quirales. Los rotámeros de los enlaces del átomo central y los ditiazinanos dan lugar en el estado sólido a compuestos quirales del tipo Λ y Δ .

Los compuestos **4-50** mostraron que los análogos multipodales del ciclohexano contribuyen al diseño de nuevas moléculas ricas en pares de electrones que pudieran tener variadas aplicaciones.

PARTE EXPERIMENTAL

Todo el material de vidrio se secó previamente en la estufa a 150 °C y se enfrió en la línea de vacío. Los reactivos se adquirieron de Sigma-Aldrich y se utilizaron directamente sin previa purificación, a excepción de la clorodifenilfosfina que se destiló y el *t*BuLi que se tituló previamente a su uso. Los precursores **1-3** se sintetizaron de acuerdo a la literatura.⁷³

Se emplearon técnicas Schlenk en la línea de vacío para realizar la síntesis y manipular los compuestos sensibles al aire y a la humedad. El THF se secó y destiló con sodio-benzofenona en condiciones anhidras antes de ser usado. El CH₂Cl₂ fue secado con hidruro de calcio previamente a su uso.

Los puntos de fusión se obtuvieron en un equipo Mel-Temp II. Los análisis elementales se realizaron en un equipo Flash (EA) 1112 series. La espectrometría de masas de alta resolución se realizó en un equipo Agilent ESI-TOF-MS.

Los espectros de RMN multinuclear se obtuvieron en diferentes equipos: Jeol GSX-270 con frecuencias de observación de 270.16 MHz (¹H), 67.93 MHz (¹³C), 86.68 MHz (¹¹B), 100.74 MHz (¹¹⁹Sn), 109.36 MHz (³¹P) y 53.67 MHz (²⁹Si). Jeol Eclipse 400 MHz con frecuencias de observación de 399.78 MHz (¹H), 100.52 MHz (¹³C), 128.26 MHz (¹¹B), 149.08 MHz (¹¹⁹Sn), 161.83 MHz (³¹P) y 79.42 MHz (²⁹Si). Jeol Eca 500 con frecuencias de observación de 500.15 MHz (¹H), 125.76 MHz (¹³C), 160.47 MHz (¹¹B), 186.51 MHz (¹¹⁹Sn), 202.46 MHz (³¹P) y 99.36 MHz (²⁹Si) y Bruker Avance 300 con frecuencias de observación de 300.13 MHz (¹H), 75.46 MHz (¹³C), 96.29 MHz (¹¹B), 111.92 MHz (¹¹⁹Sn), 57.23 MHz (⁷⁷Se), 121.50 MHz (³¹P) y 59.62 MHz (²⁹Si). Los disolventes deuterados (CDCl₃, THF-d₈ y Tol-d₈) se mantuvieron con malla molecular para remover la humedad.

Los datos cristalográficos se obtuvieron en un Nonius Kappa CCD instrument con un detector de área CCD utilizando radiación de MoK α , la intensidad se midió utilizando $\varphi + \omega$ scans. También se utilizó un Bruker D8 Venture, con un detector APEX II CCD y radiación de MoK α . Las estructuras se resolvieron por métodos directos con SHELXS¹⁵³ o Sir 2004.¹⁵⁴ El refinamiento de las estructuras (basado

en F^2 de todos los datos) se realizó utilizando mínimos cuadrados de toda la matriz completa con SHELXL-97¹⁵³ usando WinGx.¹⁵⁵ A excepción de los hidrógenos en los grupos *ter*butilo que fueron colocados geoméricamente, los demás fueron encontrados por diferencia de Fourier y refinados libremente.

Método general de síntesis de compuestos organometálicos bipodales

bis(5-Metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-dimetilsilano (4)

En un matraz Schlenk de 100 mL, provisto de un agitador magnético, se colocaron 500 mg (3.7 mmol) del compuesto **1**, se disolvió en 10 mL de THF y se dejó en un baño de hielo seco. Usando una jeringa hipodérmica se adiciono 1.15 mL de una solución 1.0 M de *t*BuLi (3.8 mmol). Se dejó reaccionando 40 min a -78 °C. Posteriormente, con una jeringa hipodérmica se adicionó gota a gota 0.22 mL de Me₂SiCl₂ (1.9 mmol) y se dejó en agitación durante 2 h a -78 °C. Después, se dejó que la mezcla de reacción alcanzara paulatinamente la temperatura ambiente. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación por 15 h a temperatura ambiente; la reacción se detuvo agregando 1.0 mL de agua destilada. El crudo de reacción se extrajo con CH₂Cl₂/H₂O y la fase orgánica se evaporó en vacío. El compuesto **4** es un sólido cristalino (grupo espacial **P2₁/c**) (480 mg, 80%), P.f 123-125 °C.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 4.90 [d, ²J(¹H_{ax}, ¹H_{ec}) = 13.0 Hz, 4H, H_{4ax}/H_{6ax}], 3.95 [d, ²J(¹H_{ec}, ¹H_{ax}) = 13.0 Hz, 4H, H_{4ec}/H_{6ec}], 4.38 [s, 2H, H₂], 2.68 [s, 6H, H₇], 0.30 [s, 6H, H₉]. ¹³C{¹H} (100.52 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 61.0 [C₄/C₆], 37.7 [C₇], 33.8 [C₂], -7.2 [C₉]. ²⁹Si{¹H} (79.42 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): +2.04. TOF (+) calculado para (C₁₀H₂₂N₂S₄Si + H)⁺, m/z (uma): 327.0513; encontrado: 327.0515. Anal. elem. calculado para (C₁₀H₂₂N₂S₄Si): C (36.77), H (6.79), N (8.58); encontrado: C (37.12), H (6.75), N (8.49).

bis(5-isoPropil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-dimetilsilano (5)

Se siguió el mismo método que para la síntesis de **4** partiendo del 5-*isopropil*-[1,3,5]-ditiazinano (860 mg, 5.3 mmol), Me₂SiCl₂ (0.32 mL, 2.6 mmol) y *t*BuLi 1.0 M (5.3 mL, 5.3 mmol). El producto **5** se obtuvo como un sólido beige (750 mg, 75 %),

P.f. 108-109 °C. Los sólidos se disolvieron en CH₂Cl₂ y se dejaron secar a temperatura ambiente, se obtuvieron cristales amarillo claro (grupo espacial **P1**).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 4.68 [d, ²J(¹Hax, ¹Hec) = 13.3 Hz, 4H, H4ax/H6ax], 4.28 [d, ²J(¹Hec, ¹Hax) = 13.3 Hz, 4H, H4ec/H6ec], 4.42 [s, 2H, H2], 3.80 [sept, ³J(¹H7, ¹H8) = 6.3 Hz, 2H, H7], 1.11 [d, ³J(¹H8, ¹H7) = 6.3 Hz, 12H, H8], 0.04 [s, 12H, H10]. ¹³C{¹H} (75.46 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 57.2 [C4/C6], 45.0 [C7], 37.5 [C2], 20.7 [C8], -7.5 [C10]. ²⁹Si{¹H} (59.62 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): +2.01. TOF (+) calculado para (C₁₄H₃₀N₂S₄Si + H)⁺, m/z (uma): 383.1139; encontrado: 383.1137. Anal. elem. calculado para (C₁₄H₃₀N₂S₄Si): C (43.93), H (7.90), N (7.32); encontrado: C (43.91), H (8.29), N (7.67).

bis(5-terButil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-dimetilsilano (6)

Se realizó el mismo método que para la síntesis de **4**, utilizando 5-terbutil-[1,3,5]-ditiazinano (250 gr, 1.4 mmol), Me₂SiCl₂ (0.09 mL, 0.7 mmol) y *t*BuLi 1.0 M (1.4 mL, 1.4 mmol). El producto **6** es un sólido amarillo claro (215 mg, 80%), P.f 150-151 °C. El compuesto se cristalizó en CH₂Cl₂ a temperatura ambiente (grupo espacial **P2₁/n**).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 4.73 [d, ²J(¹Hax, ¹Hec) = 13.2 Hz, 4H, H4ax/H6ax], 4.48 [d, ²J(¹Hec, ¹Hax) = 13.2 Hz, 4H, H4ec/H6ec], 4.52 [s, 2H, H2], 1.31 [s, 18H, H8], 0.05 [s, 12H, H10]. ¹³C{¹H} (75.46 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 55.1 [C4/C6], 55.0 [C7], 38.5 [C2], 29.9 [C8], -1.53 [C10]. ²⁹Si{¹H} (59.62 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): +1.76. TOF (+) calculado para (C₁₆H₃₄N₂S₄Si + H)⁺, m/z (uma): 411.1452; encontrado: 411.1442. Anal. elem. calculado para (C₁₆H₃₄N₂S₄Si): C (46.78), H (8.34), N (6.82); encontrado: C (46.78), H (8.37), N (6.76).

bis(5-Metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-dimetilestanano (7)

Se pesaron 670 mg (5 mmol) de 5-metil-[1,3,5] ditiazinano y se disolvieron en 7 mL de THF seco, el sistema de reacción se dejó en un baño de hielo seco a -78°C. Posteriormente, con una jeringa hipodérmica se agregaron 4.5 mL de *t*BuLi 1.12 M (5 mmol) y la solución se dejó agitando durante 30 min. Mediante cánula se adicionó lentamente una solución 570 mg de Me₂SnCl₂ (2.5 mmol) disuelto en 2 mL de THF

y la mezcla de reacción se dejó agitando durante 15 h. Concluido el tiempo de reacción, se obtuvo una solución con un precipitado que se separó de la solución madre por filtración, los sólidos se disolvieron en CH₂Cl₂ y se filtraron nuevamente, la evaporación del disolvente se efectuó a temperatura ambiente. El producto 85 % (870 mg) está formado por cristales incoloros que se descomponen a 105-108 °C (grupo espacial **P 1**).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 4.92 [d, ²J(¹Hax, ¹Hec) = 13.0 Hz, 4H, H4ax/H6ax], 3.79 [d, ²J(¹Hec, ¹Hax) = 13.0 Hz, ⁴J(¹Hec, ¹¹⁹Sn) = 22.1, 4H, H4ec/H6ec], 4.73 [s, ²J(¹H, ¹¹⁹Sn) = 45.4 Hz, 2H, H2], 2.68 [s, 6H, H7], 0.12 [s, ²J(¹H, ¹¹⁹Sn) = 57.6 Hz, 6H, H9]. ¹³C{¹H} (74.46 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 61.6 [C4/C6, ³J(¹³C, ¹¹⁹Sn) = 20.6 Hz], 37.8 [C7], 29.5 [C2, ¹J(¹³C, ¹¹⁹Sn) = 309.3 Hz], -12.0 [C9, ¹J(¹³C, ¹¹⁹Sn) = 369.5 Hz]. ¹¹⁹Sn{¹H} (111.92 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): -31.5. TOF (+) calculado para (C₁₀H₂₂N₂S₄Sn + H)⁺, m/z (uma): 418.9766; encontrado: 418.9760. Anal. elem. calculado para (C₁₀H₂₂N₂S₄Sn): C (28.78), H (5.31), N (6.71); encontrado: C (29.18), H (5.28), N (7.13).

bis(5-isoPropil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-dimetilestanano (8)

Utilizando la misma ruta de síntesis que para **4**, a partir de 5-isopropil-[1,3,5]-ditiazinano (522 mg, 3.2 mmol), Me₂SnCl₂ (370 mg, 1.6 mmol) disuelto en 2 mL de THF y *t*BuLi 1.1 M (3.0 mL., 3.2 mmol), se obtuvo el producto **8** como un sólido cristalino (grupo espacial **P2₁/n**) (620 mg, 82%) y P.f. 94-95.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 4.83 [d, ²J(¹Hax, ¹Hec) = 13.3 Hz, 4H, H4ax/H6ax], 4.15 [d, ²J(¹Hec, ¹Hax) = 13.3 Hz, ⁴J(¹H, ¹¹⁹Sn) = 35.4 Hz, 4H, H4ec/H6ec], 4.74 [s, ²J(¹H, ¹¹⁹Sn) = 44.2 Hz, 2H, H2], 3.90 [sept, ³J(¹H7, ¹H8) = 6.3 Hz, 2H, H7], 1.10 [d, ³J(¹H8, ¹H7) = 6.3 Hz, 12H, H8], 0.37 [s, ²J(¹H, ¹¹⁹Sn) = 56.2 Hz, 6H, H10]. ¹³C{¹H} (100.52 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 58.5 [C4/C6], 45.1 [C7], 29.3 [C2, ¹J(¹³C, ¹¹⁹Sn) = 256.0 Hz], 20.9 [C8], -12.1 [C10]. ¹¹⁹Sn{¹H} (149.08 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): -32.7. TOF (+) calculado para (C₁₄H₃₀N₂S₄Sn + H)⁺, m/z (uma): 475.0392; encontrado: 475.0391. Anal. elem. calculado para

(C₁₄H₃₀N₂S₄Sn): C (35.52), H (6.39), N (5.92); encontrado: C (35.70), H (6.16), N (6.29).

bis(5-terButil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-dimetilestanano (9)

Se siguió el mismo método que para la síntesis de **7**, utilizando 5-terbutil-[1,3,5]-ditiazinano (690 mg, 3.9 mmol), Me₂SnCl₂ (450 mg, 1.95 mmol) disuelto en 4 mL de THF y *t*BuLi 1.12 M (3.5 mL, 3.9 mmol). El producto **9** se obtuvo como un sólido cristalino incoloro (622 mg, 64%), P.f. 90-92 °C (grupo espacial **P2/n**).

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 4.75 [d, ²J(¹H_{ax}, ¹H_{ec}) = 13.2 Hz, 4H, H_{4ax}/H_{6ax}], 4.32 [d, ²J(¹H_{ec}, ¹H_{ax}) = 13.2 Hz, 4H, H_{4ec}/H_{6ec}], 4.81 [s, ²J(¹H, ¹¹⁹Sn) = 43.4 Hz, 2H, H₂], 1.30 [s, 18H, H₈], 0.34 [s, ²J(¹H, ¹¹⁹Sn) = 57.2 Hz, 6H, H₁₀]. ¹³C{¹H} (100.52 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 56.1 [C₄/C₆, ³J(¹³C, ¹¹⁹Sn) = 22.8 Hz], 55.7 [C₇], 29.5 [C₂, ¹J(¹³C, ¹¹⁹Sn) = 291.0 Hz], 29.6 [C₈], -12.3 [C₁₀]. ¹¹⁹Sn{¹H} (111.92 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): -35.5. TOF (+) calculado para (C₁₆H₃₄N₂S₄Sn + H)⁺, m/z (uma): 503.0705; encontrado: 503.0699. Anal. elem. calculado para (C₁₆H₃₄N₂S₄Sn): C (38.33), H (6.83), N (5.59); encontrado: C (38.44), H (6.73), N (5.64).

bis(5-Metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-difenilsilano (10)

Se utilizó la misma ruta de síntesis que para **7**, a partir de 5-metil-[1,3,5]-ditiazinano (425 mg, 3.2 mmol), Ph₂SiCl₂ (0.28 mL, 1.6 mmol) y *t*BuLi 1.5 M (2.0 mL, 3.2 mmol) se obtuvo **10** (550 mg, 78%) como un sólido cristalino amarillo claro P.f. 173-175 °C (grupo espacial **P1**).

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 4.94 [d, ²J(¹H_{ax}, ¹H_{ec}) = 13.0 Hz, 4H, H_{4ax}/H_{6ax}], 3.96 [d, ²J(¹H_{ec}, ¹H_{ax}) = 13.0 Hz, 4H, H_{4ec}/H_{6ec}], 5.00 [s, 2H, H₂], 2.72 [s, 6H, H₇], 7.87 – 7.41 [m, 10H, Ph]. ¹³C{¹H} (100.52 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 134.6 [C_o], 132.7 [C_i], 130.9 [C_p], 128.0 [C_m], 61.3 [C₄/C₆], 37.8 [C₇], 33.1 [C₂]. ²⁹Si{¹H} (59.62 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): -16.3. TOF (+) calculado para (C₂₀H₂₆N₂S₄Si + H)⁺, m/z (uma): 451.0826; encontrado: 451.0802. Anal. elem. calculado para (C₂₀H₂₆N₂S₄Si): C (53.29), H (5.81), N (6.21); encontrado: C (53.34), H (5.80), N (6.06).

bis(5-isoPropil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-difenilsilano (11)

Se siguió el mismo método que para la síntesis de **4**, utilizando el compuesto **2** (500 mg, 3.1 mmol), Ph₂SiCl₂ (0.33 mL, 1.53 mmol) y *t*BuLi 1.0 M (3.1 mL, 3.1 mmol). El producto **11** se obtuvo como un sólido beige (580 mg, 75%), P.f 165-167 °C. Los sólidos se disolvieron, la evaporación lenta permitió la cristalización, (cristales amarillo claro, grupo espacial **Pbcn**).

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 4.76 [d, ²J(¹Hax, ¹Hec) = 13.5 Hz, 4H, H4ax/H6ax], 4.62 [d, ²J(¹Hec, ¹Hax) = 13.5 Hz, 4H, H4ec/H6ec], 4.96 [s, 2H, H2], 3.69 [sept, ³J(¹H7, ¹H8) = 6.3 Hz, 2H, H7], 1.15 [d, ³J(¹H8, ¹H7) = 6.3 Hz, 12H, H8], 7.83 – 7.30 [s, 10H, Ph]. ¹³C{¹H} (100.52 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 134.7 [C_o], 134.1 [C_i], 130.6 [C_p], 127.8 [C_m], 56.3 [C4/C6], 45.1 [C7], 32.1 [C2], 20.7 [C8]. ²⁹Si{¹H} (59.62 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): -16.5. TOF (+) calculado para (C₂₄H₃₄N₂S₄Si + H)⁺, m/z (uma): 507.1452; encontrado: 507.1449. Anal. elem. calculado para (C₂₄H₃₄N₂S₄Si): C (56.87), H (6.76), N (5.53); encontrado: C (56.54), H (6.88), N (5.63).

bis(5-terButil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-difenilsilano (12)

Se realizó el mismo método que para la síntesis de **4**, partiendo de 5-*ter*butil-[1,3,5]-ditiazinano (512 mg, 2.9 mmol), Ph₂SiCl₂ (0.31 mL, 1.5 mmol) y *t*BuLi 1.1 M (2.7 mL, 2.9 mmol). El producto **12** es un líquido viscoso naranja (509 mg, 66%).

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 4.69 [d, ²J(¹Hax, ¹Hec) = 13.5 Hz, 4H, H4ax/H6ax], 4.49 [d, ²J(¹Hec, ¹Hax) = 13.5 Hz, 4H, H4ec/H6ec], 4.78 [s, 2H, H2], 1.36 [s, 18H, H8], 7.82 - 7.25 [s, H10, Ph]. ¹³C{¹H} (100.52 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 134.4 [C_o], 132.8 [C_i], 130.2 [C_p], 127.8 [C_m], 55.4 [C4/C6], 55.7 [C7], 33.4 [C2], 29.7 [C8]. ²⁹Si{¹H} (59.62 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): -16.2. TOF (+) calculado para (C₂₆H₃₈N₂S₄Si + H)⁺, m/z (uma): 535.1765; encontrado: 535.1776. Anal. elem. calculado para (C₂₆H₃₈N₂S₄Si): C (58.38), H (7.16), N (5.24); encontrado: C (58.46), H (7.08), N (5.10).

bis(5-Metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-difenilestanano (13)

Se utilizó la misma ruta de síntesis que para **7**, a partir de 5-metil-[1,3,5]-ditiazinano (670 mg, 5 mmol), Ph₂SnCl₂ (900 mg, 2.5 mmol) disuelto en 5 mL de THF y tBuLi 1.1 M (4.5 mL, 5 mmol). El producto **13** es un sólido cristalino amarillo claro 990 mg, 74%, P.f. 105-106 °C, (grupo espacial **P2₁/n**).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 5.02 [d, ²J(¹H_{ax}, ¹H_{ec}) = 13.0 Hz, 4H, H_{4ax}/H_{6ax}], 3.90 [d, ²J(¹H_{ec}, ¹H_{ax}) = 13.0 Hz, ⁴J(¹H, ¹¹⁹Sn) = 24.0, 4H, H_{4ec}/H_{6ec}], 5.29 [s, ²J(¹H, ¹¹⁹Sn) = 49.2 Hz, 2H, H₂], 2.80 [s, 6H, H₇], 7.82 – 7.26 [s, 10H, Ph]. ¹³C{¹H} (75.46 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 140.9 [C_i], 136.6 [C_o, ²J(¹³C, ¹¹⁹Sn) = 37.3 Hz], 135.5 [C_p], 130.0 [C_m, ³J(¹³C, ¹¹⁹Sn) = 50.9 Hz], 61.9 [C₄/C₆], 37.9 [C₇], 31.4 [C₂, ¹J(¹³C, ¹¹⁹Sn) = 321.1 Hz]. ¹¹⁹Sn{¹H} (111.92 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): -170.7. TOF (+) calculado para (C₂₀H₂₆N₂S₄Sn + H)⁺, m/z (uma): 543.0079; encontrado: 543.0016. Anal. elem. calculado para (C₂₀H₂₆N₂S₄Sn): C (44.37), H (4.84), N (5.17); encontrado: C (44.45), H (4.83), N (5.15).

bis(5-isoPropil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-difenilestanano (14)

Se siguió el mismo método que para la síntesis de **7**, partiendo de 5-isopropil-[1,3,5]-ditiazinano (500 mg, 3.1 mmol), Ph₂SnCl₂ (550 mg, 1.53 mmol) disuelto en 3 mL de THF y tBuLi 1.0 M (3.1 mL., 3.1 mmol). El producto **14** es un sólido cristalino amarillo claro 590 mg, 65%, P.f. 110-112 °C (grupo espacial **C2/c**).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 7.75 – 7.41 [s, 10H, Ph], 4.91 [d, ²J(¹H_{ax}, ¹H_{ec}) = 13.0 Hz, 4H, H_{4ax}/H_{6ax}], 4.42 [d, ²J(¹H_{ec}, ¹H_{ax}) = 13.0 Hz, 4H, H_{4ec}/H_{6ec}], 5.39 [s, ²J(¹H, ¹¹⁹Sn) = 44.6 Hz, 2H, H₂], 3.65 [sept, ³J(¹H₇, ¹H₈) = 6.3 Hz, 2H, H₇], 1.20 [d, ³J(¹H₈, ¹H₇) = 6.3 Hz, 12H, H₈]. ¹³C{¹H} (74.46 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 137.9 [C_o], 134.8 [C_i], 129.8 [C_p], 128.6 [C_m], 56.6 [C₄/C₆], 55.7 [C₇], 31.8 [C₂, ¹J(¹³C, ¹¹⁹Sn) = 307.6 Hz], 20.9 [C₈]. ¹¹⁹Sn{¹H} (111.92 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): -169.2. TOF (+) calculado para (C₂₄H₃₄N₂S₄Sn + H)⁺, m/z (uma): 599.0705; encontrado: 599.0709. Anal. Elem. Calculado para (C₂₄H₃₄N₂S₄Sn): C (48.24), H (5.74), N (4.69); encontrado: C (48.06), H (5.74), N (4.57).

bis(5-terButil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-difenilestanano (15)

Se realizó el mismo método que para la síntesis de **4**, partiendo de 5-terbutil-[1,3,5]-ditiazinano (690 mg, 3.9 mmol), Ph_2SnCl_2 (700 mg, 1.95 mmol) disuelto en 5 mL de THF y $t\text{BuLi}$ 1.1 M (3.6 mL, 3.9 mmol). La mezcla de reacción se lavó con hexano. El producto **15** es un líquido viscoso naranja (820 mg, 66%).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): 7.75 – 7.38, [s, 10H, Ph], 4.88 [d, $^2J(^1\text{Hax}, ^1\text{Hec}) = 13.5$ Hz, 4H, H4ax/H6ax], 4.38 [d, $^2J(^1\text{Hec}, ^1\text{Hax}) = 13.5$ Hz, $^4J(^1\text{H}, ^{119}\text{Sn}) = 36.1$ Hz, 4H, H4ec/H6ec], 5.39 [s, $^2J(^1\text{H}, ^{119}\text{Sn}) = 44.5$ Hz, 2H, H2], 1.40 [s, 18H, H8]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.46 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): 138.8 [C_o , $^2J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 60.8$ Hz], 135.0 [C_i], 130.1 [C_p], 128.6 [C_m , $^3J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 36.2$ Hz], 56.6 [C4/C6], 55.7 [C7], 31.6 [C2], 29.9 [C8]. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (111.92 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): -175.2. TOF (+) calculado para $(\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{S}_4\text{Sn} + \text{H})^+$, m/z (uma): 627.1018; encontrado: 627.1016.

bis(5-Metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-dimetilsiloxano (16)

En un matraz Schlenk de 100 mL, provisto de un agitador magnético, se colocaron 250 mg (1.8 mmol) del compuesto **1**, se disolvió en 30 mL de THF y se dejó en un baño de hielo seco, se adiciono con una jeringa hipodérmica una solución 1.0 M de $n\text{BuLi}$ (1.9 mL, 1.8 mmol). Se dejó reaccionando 40 min a -78 °C. Posteriormente, se adicionaron gota a gota, con otra jeringa hipodérmica, 0.2 mL de Me_2SiCl_2 (1.8 mmol). La mezcla de reacción se dejó en agitación durante 2 h a -78 °C y después se dejó alcanzar paulatinamente la temperatura ambiente. La mezcla de reacción se dejó 1 h a temperatura ambiente; la reacción se detuvo agregando 1.0 mL de agua destilada. El crudo de reacción se extrajo con $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ y la fase orgánica se evaporó en vacío. El compuesto **16** es un sólido (330 mg, 45 %), P.f. 120-122 °C.

RMN ^1H (270 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): 4.83 [d, $^2J(^1\text{Hax}, ^1\text{Hec}) = 13.0$ Hz, 4H, H4ax/H6ax], 3.97 [d, $^2J(^1\text{Hec}, ^1\text{Hax}) = 13.0$ Hz, 4H, H4ec/H6ec], 4.18 [s, 2H, H2], 2.68 [s, 6H, H7], 0.27 [s, 6H, H9]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (67.93 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): 60.7

[C4/C6], 37.7 [C7], 38.1 [C2], -1.3 [C9]. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (53.67 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): -21.0.

bis(5-isoPropil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-dimetilsiloxano (17)

Se realizó el mismo método que para la síntesis de **16**, partiendo de 5-*isopropil*-[1,3,5]-ditiazinano (250 mg, 1.5 mmol), Me_2SiCl_2 (0.15 mL, 1.5 mmol) diluido en 30 mL de THF y *n*BuLi 1.0 M (1.5 mL., 1.5 mmol). La mezcla de reacción se lavó con hexano. El producto **15** es sólido cristalino (grupo espacial ***P2₁/c***) (460 mg, 66%), P.f. 90-93 °C

RMN ^1H (270 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): 4.70 [d, $^2J(^1\text{Hax}, ^1\text{Hec}) = 13.3$ Hz, 4H, H4ax/H6ax], 4.22 [d, $^2J(^1\text{Hec}, ^1\text{Hax}) = 13.3$ Hz, 4H, H4ec/H6ec], 4.39 [s, 2H, H2], 3.75 [sept, $^3J(^1\text{H7}, ^1\text{H8}) = 6.3$ Hz, 2H, H7], 1.10 [d, $^3J(^1\text{H8}, ^1\text{H7}) = 6.3$ Hz, 12H, H8], 0.06 [s, 12H, H10]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (67.93 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): 58.2 [C4/C6], 45.1 [C7], 38.0 [C2], 20.6 [C8], -1.64 [C10]. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (53.67 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): -21.8. TOF (+) calculado para $(\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{OS}_4\text{Si}_2 + \text{H})^+$, m/z (uma): 457.1327; encontrado: 457.1321.

bis(5-terButil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-dimetilsiloxano (18)

Se siguió el mismo método que para la síntesis de **16**, utilizando 5-*terbutil*-[1,3,5]-ditiazinano (250 mg, 1.4 mmol), Me_2SiCl_2 (0.13 mL, 1.4 mmol) disuelto en 4 mL de THF y *n*BuLi 1.0 M (1.4 mL, 1.4 mmol). El producto **18** es un sólido blanco (270 mg, 40 %).

RMN ^1H (270 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): 4.67 [d, $^2J(^1\text{Hax}, ^1\text{Hec}) = 13.2$ Hz, 4H, H4ax/H6ax], 4.50 [d, $^2J(^1\text{Hec}, ^1\text{Hax}) = 13.2$ Hz, 4H, H4ec/H6ec], 4.25 [s, 2H, H2], 1.33 [s, 18H, H8], 0.23 [s, 12H, H10]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (67.93 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): 55.2 [C4/C6], 55.8 [C7], 38.6 [C2], 30.0 [C8], -1.3 [C10]. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (53.67 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): -21.0. TOF (+) calculado para $(\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{OS}_4\text{Si}_2 + \text{H})^+$, m/z (uma): 485.1634; encontrado: 485.1631.

Procedimiento general de síntesis de compuestos tripodales del grupo 14.***tris(5-Metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-metilsilano (19)***

Un gramo de 5-metil-[1,3,5]-ditiazinano (7.4 mmol) disolvió en 10 mL de THF seco, el sistema de reacción se dejó en un baño de hielo seco a -78°C . Posteriormente, con jeringa hipodérmica se agregaron 4.3 mL de *t*BuLi 1.7 M (7.4 mmol) y la solución se dejó agitando durante 30 min. Con una jeringa hipodérmica, a la mezcla de reacción se adicionaron gota a gota 0.29 mL de MeSiCl₃ (2.5 mmol) y se dejó agitando durante 15 h. En la solución madre se obtuvieron precipitados que se separaron por filtración. Estos sólidos se disolvieron con cloruro de metileno y la solución se filtró nuevamente. La evaporación del disolvente se efectuó a temperatura ambiente. Finalmente se obtuvieron cristales incoloros (*R* $\bar{3}$) que fundieron con descomposición a $195\text{-}200^{\circ}\text{C}$ (680 mg, 62%).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 4.95 [d, ²*J*(¹H_{ax}, ¹H_{ec}) = 13.1 Hz, 6H, H_{4ax}/H_{6ax}], 3.98 [d, ²*J*(¹H_{ec}, ¹H_{ax}) = 12.8 Hz, 6H, H_{4ec}/H_{6ec}], 4.62 [s, 3H, H₂], 2.72 [s, 3H, H₇], 0.48 [s, 3H, H₉]. ¹³C{¹H} (75.46 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 61.7 [C₄/C₆], 38.0 [C₇], 32.7 [C₂], -9.5 [C₉]. ²⁹Si{¹H} (59.62 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): -3.9. TOF (+) calculado para (C₁₃H₂₇N₃S₆Si + H)⁺, *m/z* (uma): 446.0376; encontrado: 446.0371. Anal. elem. calculado para (C₁₃H₂₇N₃S₆Si): C (35.02), H (6.10), N (9.42); encontrado: C (35.07), H (6.26), N (9.35).

tris(5-isoPropil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-metilsilano (20)

Se hicieron reaccionar 640 mg (3.9 mmol) de 5-*isopropil*-[1,3,5]-ditiazinano y se disolvieron en 20 mL de THF seco, la reacción se dejó en un baño de hielo seco a -78°C . Posteriormente, con jeringa hipodérmica se agregaron 3.0 mL de *t*BuLi 1.4 M (3.9 mmol) y se dejó agitando durante 30 min. Con una jeringa hipodérmica se adicionaron gota a gota 0.15 mL de MeSiCl₃ (1.3 mmol), la mezcla de reacción se dejó agitando durante 15 h. Concluido la reacción el disolvente se evaporó en vacío, la mezcla resultante se disolvió en CH₂Cl₂, la solución se filtró y se evaporó en vacío. Se obtuvo un líquido viscoso que mediante lavados con hexano se separó de la

materia prima. Finalmente se obtuvo el compuesto **20** como un sólido amarillo (240 mg, 35 %), que cristalizó de CH₂Cl₂ (grupo espacial *Pnma*), P.f 190-195 °C.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 4.82 [d, ²J(¹Hax, ¹Hec) = 13.3 Hz, 6H, H4ax/H6ax], 4.33 [d, ²J(¹Hec, ¹Hax) = 13.3 Hz 6H, H4ec/H6ec], 4.65 [s, 3H, H2], 3.85 [sep, ³J(¹H7, ¹H8) = 6.7 Hz, 3H, H7], 1.15 [d, ³J(¹H8, ¹H7) = 6.27 Hz, 18H, H8], 0.46 [s, 3H, H10]. ¹³C{¹H} (75.46 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 58.0 [C4/C6], 45.5 [C7], 32.0 [C2], 20.8 [C8], -9.7 [C10]. ²⁹Si{¹H} (59.62 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): -3.8. TOF (+) calculado para (C₁₉H₃₉N₃S₆Si + H)⁺, m/z (uma): 530.1310; encontrado: 530.1307. Anal. Elem. Calculado para (C₁₉H₃₉N₃S₆Si): C (43.06), H (7.42), N (7.93); encontrado: C (42.73), H (7.54), N (7.92).

tris(5-terButil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-metilsilano (21)

Se utilizó la misma ruta de síntesis que para el compuesto **20**, utilizando 5-terbutil-[1,3,5]-ditiazinano (610 mg, 3.7 mmol) disueltos en 7 mL de THF seco, *t*BuLi 1.5 M (2.5 mL, 3.7 mmol) y MeSiCl₃ (0.15 mL, 2.57 mmol). El compuesto **21** es un líquido amarillo viscoso (400mg, 70 %).

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 4.75 [d, ²J(¹Hax, ¹Hec) = 13.5 Hz, 6H, H4ax/H6ax], 4.51 [d, ²J(¹Hec, ¹Hax) = 13.5 Hz 6H, H4ec/H6ec], 4.74 [s, 3H, H2], 1.34 [s, 27H, H8], 0.40 [s, 3H, H10]. ¹³C{¹H} (100.52 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 56.0 [C4/C6], 55.5 [C7], 33.0 [C2], -9.6 [C9]. ²⁹Si{¹H} (59.62 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): -3.8. TOF (+) calculado para (C₂₂H₄₅N₃S₆Si + H)⁺, m/z (uma): 572.1785; encontrado: 572.1779.

tris(5-Metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-metilestanano (22)

Se utilizó el mismo método para sintetizar el compuesto **7**, partiendo de 5-metil-[1,3,5]-ditiazinano (2.9 g, 22 mmol) disueltos en 20 mL de THF seco, *t*BuLi 1.7 M (12.8 mL, 22 mmol) y MeSnCl₃ (1.84 g, 7.4 mmol) disuelto en 10 mL de THF. El producto **22** es un sólido cristalino amarillo claro (1.5 g, 38 %, **R3**), funde con descomposición a 143-146 °C.

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): 4.96 [d, $^2J(^1\text{Hax}, ^1\text{Hec}) = 12.6$ Hz, 6H, H4ax/H6ax], 3.90 [d, $^2J(^1\text{Hec}, ^1\text{Hax}) = 12.6$ Hz, 6H, H4ec/H6ec], 5.00 [s, $^2J(^1\text{H}, ^{119}\text{Sn}) = 48.3$ Hz, 3H, H2], 2.74 [s, 9H, H7], 0.57 [s, $^2J(^1\text{H}, ^{119}\text{Sn}) = 58.4$ Hz, $^2J(^1\text{H}, ^{117}\text{Sn}) = 56.2$ Hz, 3H, H9]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.46 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): 61.9 [C4/C6], 38.0 [C7], 30.6 [C2, $^1J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 332.2$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}, ^{117}\text{Sn}) = 318.2$ Hz], -13.3 [C9, $^1J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 379.0$ Hz, $^1J(^1\text{H}, ^{117}\text{Sn}) = 367.0$ Hz]. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (111.92 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): -101.8. TOF (+) calculado para $(\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{S}_6\text{Sn} + \text{H})^+$, m/z (uma): 537.9624; encontrado: 537.9621. Anal. elem. calculado para $(\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{S}_6\text{Sn})$: C (29.10), H (5.07), N (7.83); encontrado: C (28.90), H (4.97), N (7.52).

tris(5-isoPropil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-metilestanano (23)

Se siguió el mismo método que para la síntesis del compuesto **7**, partiendo del 5-isopropil-[1,3,5]-ditiazinano (606 mg, 3.7 mmol) disuelto en 6 mL de THF seco, *t*BuLi 1.6 M (2.4 mL, 3.7 mmol) y MeSnCl_3 (318 mg, 1.2 mmol). El compuesto **23a** es un sólido cristalino incoloro (**R3**, 320 mg, 43 %), se descompone a 150-155 °C. Se obtuvo también un polimorfo del compuesto **23b** cuando se cristalizó de THF (**R3**).

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): 4.88 [d, $^2J(^1\text{Hax}, ^1\text{Hec}) = 13.3$ Hz, 6H, H4ax/H6ax], 4.21 [d, $^2J(^1\text{Hec}, ^1\text{Hax}) = 13.3$ Hz, 6H, H4ec/H6ec], 5.04 [s, $^2J(^1\text{H}, ^{119}\text{Sn}) = 46.5$ Hz, 3H, H2], 3.95 [sept, $^3J(^1\text{H7}, ^1\text{H8}) = 6.3$ Hz, 3H, H7], 1.12 [d, $^3J(^1\text{H8}, ^1\text{H7}) = 6.3$ Hz, 18H, H8], 0.57 [s, $^2J(^1\text{H}, ^{119}\text{Sn}) = 51.1$ Hz, 3H, H10]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.52 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): 58.7 [C4/C6], 45.3 [C7], 30.3 [C2, $^1J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 331.3$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}, ^{117}\text{Sn}) = 316.7$ Hz], 20.9 [C8], -13.2 [C10, $^1J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 365$ Hz]. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (111.92 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): -100.0. TOF (+) calculado para $(\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{S}_6\text{Sn} + \text{H})^+$, m/z (uma): 622.0568; encontrado: 622.0563. Anal. elem. calculado para $(\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{S}_6\text{Sn})$: C (36.77), H (6.33), N (6.77); encontrado: C (36.73), H (6.36), N (6.91).

tris(5-terButil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-metilestanano (24)

Se utilizó el mismo método que para la síntesis del compuesto **20**, con 5-terbutil-[1,3,5]-ditiazinano (515 mg, 2.9 mmol) disuelto en 5 mL de THF seco, *t*BuLi 1.1 M (2.8 mL, 2.9 mmol) y MeSnCl₃ (244 mg, 1.0 mmol) disuelto en 2 mL de THF. El producto **24** es un sólido amarillo (256 mg, 40%) P.f. 127-128°C.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 4.83 [d, ²J(¹H_{ax}, ¹H_{ec}) = 13.5 Hz, 6H, H_{4ax}/H_{6ax}], 4.38 [d, ²J(¹H_{ec}, ¹H_{ax}) = 13.5 Hz, 6H, H_{4ec}/H_{6ec}], 5.12 [s, ²J(¹H, ¹¹⁹Sn) = 46.1 Hz, 3H, H₂], 1.34 [s, 27H, H₈], 0.43 [s, ²J(¹H, ¹¹⁹Sn) = 58.3 Hz, ²J(¹H, ¹¹⁷Sn) = 55.8 Hz, 3H, H₁₀]. ¹³C{¹H} (75.46 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 56.3 [C₄/C₆], 55.7 [C₇], 30.1 [C₂], 29.8 [C₈], -13.0 [C₁₀, ¹J(¹³C, ¹¹⁹Sn) = 370 Hz]. ¹¹⁹Sn{¹H} (111.92 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): -103.1. TOF (+) calculado para (C₂₂H₄₅N₃S₆Sn + H)⁺, m/z (uma): 664.1037; encontrado: 664.1032. Anal. elem. calculado para (C₂₂H₄₅N₃S₆Sn): C (39.87), H (6.84), N (6.34); encontrado: C (39.73), H (6.87), N (6.20).

tris(5-Metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-fenilsilano (25)

Se siguió el método para la síntesis del compuesto **19**, utilizando 5-metil-[1,3,5]-ditiazinano (1.04 gr, 7.7 mmol) disueltos en 10 mL de THF seco, 4.5 mL de *t*BuLi 1.7 M (7.7 mmol) y 0.43 mL de PhSiCl₃ (2.57 mmol). El compuesto **25** es un sólido cristalino incoloro (**P2₁/n**) (390 mg, 30 %), que funde con descomposición a 187-190 °C.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 8.12 [d, ²J(¹H_o, ¹H_m) = 13.0 Hz, 2H, H_o], 7.46 [m, 3H, H_m, H_p], 4.96 [d, ²J(¹H_{ax}, ¹H_{ec}) = 13.0 Hz, 6H, H_{4ax}/H_{6ax}], 3.98 [d, ²J(¹H_{ec}, ¹H_{ax}) = 13.0 Hz, 6H, H_{4ec}/H_{6ec}], 4.87 [s, 3H, H₂], 2.73 [s, 9H, H₇]. ¹³C{¹H} (75.46 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 137.0 [C_o], 131.3 [C_p], 127.8 [C_m], 126.3 [C_i], 61.8 [C₄/C₆], 38.0 [C₇], 32.5 [C₂]. ²⁹Si{¹H} (59.62 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): -17.0. TOF (+) calculado para (C₁₈H₂₉N₃S₆Si + H)⁺, m/z (uma): 508.0533; encontrado: 508.0530. Anal. elem. calculado para (C₁₈H₂₉N₃S₆Si): C (42.56), H (5.75), N (8.27); encontrado: C (42.47), H (5.73), N (7.87).

tris(5-isoPropil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-fenilsilano (26)

Se realizó el mismo método para la síntesis del compuesto **20**, partiendo de 5-isopropil-[1,3,5]-ditiazinano (305 mg, 1.8 mmol) disuelto en 6 mL de THF seco, *t*BuLi 1.7 M (1.1 mL, 1.8 mmol) y PhSiCl₃ (0.1 mL, 0.62 mmol). El compuesto **26** es un líquido viscoso amarillo (145 mg, 40 %)

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 7.24 [m, 5H, Ph], 4.78 [d, ²J(¹H_{ax}, ¹H_{ec}) = 10.0 Hz, 6H, H_{4ax}/H_{6ax}], 4.28 [d, ²J(¹H_{ec}, ¹H_{ax}) = 13.0 Hz, 6H, H_{4ec}/H_{6ec}], 4.92 [s, 3H, H₂], 3.71 [sep, ³J(¹H₇, ¹H₈) = 6.5 Hz, 3H, H₇], 1.11 [d, ³J(¹H₈, ¹H₇) = 6.5 Hz, 18H, H₈]. ¹³C{¹H} (75.46 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 136.9 [C_o], 131.1 [C_p], 127.7 [C_m], 58.3 [C₄/C₆], 45.7 [C₇], 31.9 [C₂], 20.8 [C₈]. ²⁹Si{¹H} (59.62 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): -16.8. TOF (+) calculado para (C₂₄H₄₁N₃S₆Si + H)⁺, m/z (uma): 592.1472; encontrado: 592.1467.

tris(5-terButil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-fenilsilano (27)

Se siguió el mismo método que para la síntesis del compuesto **20**, partiendo de 5-terbutil-[1,3,5]-ditiazinano (515 mg, 2.9 mmol) disueltos en 10 mL de THF seco, *t*BuLi 1.3 M (2.2 mL, 2.9 mmol) y PhSiCl₃ (0.16 mL, 0.96 mmol). El compuesto **27** es un líquido viscoso amarillo (320 mg, 52 %)

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 8.07 [d, ²J(¹H_o, ¹H_m) = 6.27 Hz, 2H, H_o], 7.36 [m, 3H, H_m y H_p], 4.78 [d, ²J(¹H_{ax}, ¹H_{ec}) = 13.0 Hz, 6H, H_{4ax}/H_{6ax}], 4.50 [d, ²J(¹H_{ec}, ¹H_{ax}) = 13.0 Hz, 6H, H_{4ec}/H_{6ec}], 5.00 [s, 3H, H₂], 1.34 [s, 28H, H₈]. ¹³C{¹H} (75.46 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 137.3 [C_o], 131.0 [C_p], 127.6 [C_m], 56.2 [C₄/C₆], 55.7 [C₇], 33.0 [C₂]. ²⁹Si{¹H} (59.62 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): -17.1. TOF (+) calculado para (C₂₇H₄₇N₃S₆Si + H)⁺, m/z (uma): 634.1942; encontrado: 634.1945.

tris(5-Metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-fenilgermanio (28)

Se utilizó el método que para la síntesis del compuesto **19**, partiendo del 5-metil-[1,3,5]-ditiazinano (307 mg, 2.3 mmol) disuelto en 10 mL de THF seco, *t*BuLi 1.2 M (2 mL, 2.3 mmol) y PhGeCl₃ (0.13 mL, 0.76 mmol). El compuesto **28** se es un sólido cristalino blanco (**P2₁/n**) (280 mg, 67 %), P.f. 205-207 °C.

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): 8.03 [m, 2H, H_o], 7.44 [m, 3H, H_m y H_p], 4.98 [d, $^2J(^1\text{Hax}, ^1\text{Hec}) = 13.0$ Hz, 6H, $\text{H4ax}/\text{H6ax}$], 3.96 [d, $^2J(^1\text{Hec}, ^1\text{Hax}) = 13.0$ Hz, 6H, $\text{H4ec}/\text{H6ec}$], 5.10 [s, 3H, H_2], 2.74 [s, 9H, H_7]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.46 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): 136.3 [C_o], 130.5 [C_p], 129.0 [C_i], 128.2 [C_m], 61.8 [$\text{C4}/\text{C6}$], 38.0 [C7], 33.5 [C2]. TOF (+) calculado para $(\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{S}_6\text{Ge} + \text{H})^+$, m/z (uma): 553.9970; encontrado: 553.9975. Anal. elem. calculado para $(\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{S}_6\text{Ge})$: C (39.13), H (5.39), N (7.61); encontrado: C (38.68), H (5.21), N (7.39).

tris(5-isoPropil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-fenilgermanio (29)

Se utilizó la misma ruta de síntesis que para **19** a partir de 5-isopropil-[1,3,5]-ditiazinano (500 mg, 3.0 mmol), PhGeCl_3 (0.2 mL, 1.0 mmol) disuelto en 5 mL de THF y $t\text{BuLi}$ 1.35 M (2.3 mL, 3.0 mmol). El producto **29** es un líquido viscoso amarillo claro, mezcla de **2** y **29** (30:70).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): 8.00 [m, 2H, H_o], 7.33 [m, 3H, H_m y H_p], 4.81 [d, $^2J(^1\text{Hax}, ^1\text{Hec}) = 13.5$ Hz, 6H, $\text{H4ax}/\text{H6ax}$], 4.26 [d, $^2J(^1\text{Hec}, ^1\text{Hax}) = 13.5$ Hz, 6H, $\text{H4ec}/\text{H6ec}$], 5.11 [s, 3H, H_2], 3.87 [sept, $^3J(^1\text{H7}, ^1\text{H8}) = 6.3$ Hz, 3H, H_7], 1.11 [d, $^3J(^1\text{H8}, ^1\text{H7}) = 6.3$ Hz, 18H, H_8]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.46 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): 136.2 [C_o], 130.3 [C_p], 128.0 [C_m], 58.3 [$\text{C4}/\text{C6}$], 45.3 [C7], 33.0 [C2], 20.9 [C8]. TOF (+) calculado para $(\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{S}_6\text{Ge} + \text{H})^+$, m/z (uma): 639.0915; encontrado: 639.0919.

tris(5-terButil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-fenilgermanio (30)

Se utilizó el mismo método que para la síntesis del compuesto **19**, utilizando 5-metil-[1,3,5]-ditiazinano (500 mg, 2.8 mmol) disuelto en 10 mL de THF seco, $t\text{BuLi}$ 1.35 M (2.0 mL, 2.8 mmol) y PhGeCl_3 (0.19 mL, 0.9 mmol). El compuesto **30** es un líquido viscoso amarillo claro, mezcla de **3** y **30** (40:60).

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): 8.00 [m, 2H, H_o], 7.35 [m, 3H, H_m y H_p], 4.85 [d, $^2J(^1\text{Hax}, ^1\text{Hec}) = 13.5$ Hz, 6H, $\text{H4ax}/\text{H6ax}$], 4.30 [d, $^2J(^1\text{Hec}, ^1\text{Hax}) = 13.5$ Hz, 6H, $\text{H4ec}/\text{H6ec}$], 5.15 [s, 3H, H_2], 1.36 [s, 27H, H_8]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100.52 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): 138.2 [C_o], 129.8 [C_p], 128.0 [C_m], 56.8 [$\text{C4}/\text{C6}$], 55.9 [C7], 32.8 [C2],

30.8 [C8]. TOF (+) calculado para $(C_{27}H_{47}N_3S_6Ge + H)^+$, m/z (uma): 680.1384; encontrado: 680.1376.

tris(5-Metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-fenilestanano (31)

Se utilizó el mismo método que para la síntesis del compuesto **19**, utilizando 5-metil-[1,3,5]-ditiazinano (505 mg, 3.7 mmol) disuelto en 10 mL de THF seco, *t*BuLi 1.5 M (2.5 mL, 3.7 mmol) y PhSnCl₃ (0.2 mL, 1.2 mmol). El compuesto **31** es un sólido color beige (350 mg, 48 %), se descompone a 190-195 °C.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 7.92 [d, ²J(¹H_o, ¹H_m) = Hz, 2H, H_o], 7.42 [m, 3H, H_m y H_p], 4.99 [d, ²J(¹H_{ax}, ¹H_{ec}) = 13.0 Hz, 6H, H_{4ax}/H_{6ax}], 3.95 [d, ²J(¹H_{ec}, ¹H_{ax}) = 13.0 Hz, 6H, H_{4ec}/H_{6ec}], 5.22 [s, ²J(¹H, ¹¹⁹Sn) = 49.5 Hz, 3H, H₂], 2.80 [s, 9H, H₇]. ¹³C{¹H} (75.46 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 138.2 (C_o, ²J(¹³C, ¹¹⁹Sn) = 38.8 Hz), 133.7 [C_i], 130.4 [C_p], 128.8 [C_m, ³J(¹³C, ¹¹⁹Sn) = 56.8 Hz], 62.1 [C₄/C₆], 38.1 [C₇], 31.9 [C₂, ¹J(¹³C, ¹¹⁹Sn) = 348.0 Hz]. ¹¹⁹Sn{¹H} (111.92 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): -190.2. TOF (+) calculado para $(C_{18}H_{29}N_3S_6Sn + H)^+$, m/z (uma): 599.9785; encontrado: 599.9780. Anal. Elem. Calculado para (C₁₈H₂₉N₃S₆Sn): C (36.12), H (4.88), N (7.02); encontrado: C (36.24), H (5.03), N (6.81).

tris(5-isoPropil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-fenilestanano (32)

Se siguió el mismo método que para la síntesis del compuesto **19**, partiendo de 5-isopropil-[1,3,5]-ditiazinano (620 mg, 3.8 mmol) disuelto en 10 mL de THF seco, 2.4 mL de *t*BuLi 1.6 M (3.8 mmol) y PhSnCl₃ (0.22 mL, 1.26 mmol). El compuesto **32** es un sólido amarillo claro (260 mg, 30%), P.f. 146-147 °C.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 7.91 [m, 2H, H_o], 7.43 [m, 3H, H_m y H_p], 4.86 [d, ²J(¹H_{ax}, ¹H_{ec}) = 13.6 Hz, 6H, H_{4ax}/H_{6ax}], 4.22 [d, ²J(¹H_{ec}, ¹H_{ax}) = 13.6 Hz, 6H, H_{4ec}/H_{6ec}], 5.22 [s, ²J(¹H, ¹¹⁹Sn) = 47.4 Hz, 3H, H₂], 3.97 [sept, ³J(¹H₇, ¹H₈) = 6.3 Hz, 3H, H₇], 1.11 [d, ³J(¹H₈, ¹H₇) = 6.3 Hz, 18H, H₈]. ¹³C{¹H} (75.46 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 138.2 [C_o, ²J(¹³C, ¹¹⁹Sn) = 37.0 Hz], 134.9 [C_i], 130.2 [C_p], 128.7 [C_m, ³J(¹³C, ¹¹⁹Sn) = 56.3 Hz], 58.7 [C₄/C₆], 45.3 [C₇], 31.7 [C₂, ¹J(¹³C, ¹¹⁹Sn) = 346.0 Hz, ¹J(¹³C, ¹¹⁷Sn) = 331.8 Hz], 21.0 [C₈]. ¹¹⁹Sn{¹H} (111.92 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): -191.2. TOF (+) calculado para $(C_{24}H_{41}N_3S_6Sn + H)^+$, m/z (uma): 684.0724;

encontrado: 684.0715. Anal. Elem. Calculado para (C₂₄H₄₁N₃S₆Sn): C (42.22), H (6.05), N (6.15); encontrado: C (42.54), H (6.03), N (6.00).

tris(5-terButil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-fenilestanano (33)

Se utilizó el mismo método que para la síntesis del compuesto **19**, utilizando 5-terbutil-[1,3,5]-ditiazinano (505 mg, 2.8 mmol) disuelto en 10 mL de THF seco, *t*BuLi 1.4 M (2.2 mL, 2.8 mmol) y PhSnCl₃ (0.16 mL, 0.94 mmol). El compuesto **32** es un sólido amarillo claro (280 mg, 42 %), P.f. 140-141 °C.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 7.88 [m, 2H, H_o], 7.37 [m, 3H, H_m y H_p], 4.87 [d, ²J(¹H_{ax}, ¹H_{ec}) = 13.7 Hz, 6H, H_{4ax}/H_{6Ax}], 4.41 [d, ²J(¹H_{ec}, ¹H_{ax}) = 13.5 Hz, 6H, H_{4ec}/H_{6ec}], 5.35 [s, ²J(¹H, ¹¹⁹Sn) = 47.6 Hz, 3H, H₂], 1.36 [s, 27H, H₈]. ¹³C{¹H} (100.52 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 138.4 (C_o, ²J(¹³C, ¹¹⁹Sn) = 35.3 Hz], 134.5 [C_i], 130.0 [C_p], 128.5 [C_m, ³J(¹³C, ¹¹⁹Sn) = 56.3 Hz], 56.8 [C₄/C₆], 55.9 [C₇], 32.5 [C₂, ¹J(¹³C, ¹¹⁹Sn) = 353.5 Hz y ¹J(¹³C, ¹¹⁷Sn) = 338.8 Hz], 30.8 [C₈]. ¹¹⁹Sn{¹H} (111.92 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): -195.1. TOF (+) calculado para (C₂₇H₄₇N₃S₆Sn + H)⁺, m/z (uma): 726.11.94; encontrado: 726.1189. Anal. Elem. Calculado para (C₂₇H₄₇N₃S₆Sn): C (44.74), H (6.54), N (5.80); encontrado: C (44.93), H (6.60), N (5.43).

tetra(5-Metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-silano (34)

Se utilizó el mismo método que para la síntesis del compuesto **19**, partiendo de 5-metil-[1,3,5]-ditiazinano (600 mg, 4.5 mmol) disuelto en 6 mL de THF seco, *t*BuLi 1.65 M (2.7 mL, 4.5 mmol) y de SiCl₄ (0.13 mL, 1.04 mmol). El compuesto **34** es un sólido blanco (250 mg, 40 %), P.f 195-198 °C.

RMN ¹H (270 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 4.88 [d, ²J(¹H_{ax}, ¹H_{ec}) = 13.1 Hz, 8H, H_{4ax}/H_{6ax}], 4.11 [d, ²J(¹H_{ec}, ¹H_{ax}) = 13.1 Hz, 8H, H_{4ec}/H_{6ec}], 4.74 [s, 4H, H₂], 2.79 [s, 12H, H₇]. ¹³C{¹H} (67.93 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 62.0 [C₄/C₆], 38.0 [C₇], 31.1 [C₂]. ²⁹Si{¹H} (53.67 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): -16.9. TOF (+) calculado para (C₁₆H₃₂N₄S₈Si + H)⁺, m/z (uma): 565.0234; encontrado: 565.0235. Anal. Elem. Calculado para (C₁₆H₃₂N₄S₈Si): C (34.01), H (5.71), N (9.92); encontrado: C (34.45), H (5.83), N (9.68).

tetra(5-Metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-estanano (35)

Se siguió el método para la síntesis del compuesto **19**, partiendo de 5-metil-[1,3,5]-ditiazinano (610 mg, 4.6 mmol) disuelto en 6 mL de THF seco, *t*BuLi 1.2 M (4.0 mL, 4.6 mmol) y de SnCl₄ (0.15 mL, 1.14 mmol). El compuesto **35** es un sólido cristalino incoloro (130 mg, 18 %, **P1**), se descompone a 184-188 °C.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 4.94 [d, ²J(¹H_{ax}, ¹H_{ec}) = 12.7 Hz, 8H, H_{4ax}/H_{6ax}], 4.12 [d, ²J(¹H_{ec}, ¹H_{ax}) = 12.7 Hz, 8H, H_{4ec}/H_{6ec}], 5.21 [s, ²J(¹H, ¹¹⁹Sn) = 50.0 Hz, 4H, H₂], 2.80 [s, 12H, H₇]. ¹³C{¹H} (75.46 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 62.1 [C₄/C₆], 38.2 [C₇], 33.0 (C₂, ¹J(¹³C, ¹¹⁹Sn) = 331.6 Hz y ¹J(¹³C, ¹¹⁷Sn) = 317.6 Hz]. ¹¹⁹Sn{¹H} (111.92 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): -223.0. TOF (+) calculado para (C₁₆H₃₂N₄S₈Sn + H)⁺, m/z (uma): 656.9487; encontrado: 656.9475.

tetra(5-isoPropil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-estanano (36)

Se realizó el mismo método que para la síntesis del compuesto **19**, a partir de 5-isopropil-[1,3,5]-ditiazinano (670 mg, 4.0 mmol) disuelto en 7 mL de THF seco, *t*BuLi 1.6 M (2.6 mL, 4.0 mmol) y de SnCl₄ (0.12 mL, 1.0 mmol). El compuesto **36** es un sólido cristalino incoloro (150 mg, 20 %), P.f. 164-166 °C. Cristalizó en el tubo de resonancia de CDCl₃ (grupo espacial **P2/n**).

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 4.85 [d, ²J(¹H_{ax}, ¹H_{ec}) = 13.3 Hz, 8H, H_{4ax}/H_{6ax}], 4.21 [d, ²J(¹H_{ec}, ¹H_{ax}) = 11.8 Hz, 8H, H_{4ec}/H_{6ec}], 5.23 [s, ²J(¹H, ¹¹⁹Sn) = 48 Hz, 4H, H₂], 3.99 [sept, ³J(¹H₇, ¹H₈) = 6.1 Hz, 4H, H₇], 1.14 [d, ³J(¹H₈, ¹H₇) = 6.3 Hz, 12H, H₉]. ¹³C{¹H} (100.52 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 58.8 [C₄/C₆], 45.5 [C₇], 32.8 (C₂, ¹J(¹³C, ¹¹⁹Sn) = 328.3 Hz y ¹J(¹³C, ¹¹⁷Sn) = 312.8 Hz], 20.9 [C₈]. ¹¹⁹Sn{¹H} (111.92 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): -212.1. TOF (+) calculado para (C₂₄H₄₈N₄S₈Sn + H)⁺, m/z (uma): 769.0739; encontrado: 769.0742. Anal. elem. calculado para (C₂₄H₄₈N₄S₈Sn): C (37.54), H (6.30), N (7.30); encontrado: C (37.40), H (6.30), N (7.37).

Procedimiento general síntesis de fosfinas

(5-Metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-difenilfosfina (37)

En un matraz Schlenk con salida lateral provisto de un agitador magnético, se colocaron 0.325 g (2.4 mmol) de 5-metil-[1,3,5]-ditiazinano y se disolvieron en 20 mL de THF, la solución se enfrió a 0 °C. Posteriormente, con una jeringa hipodérmica se adicionaron 2 mL (2.4 mmol) de una solución de *n*BuLi 1.2 M, la mezcla de reacción se dejó agitando 30 min a temperatura ambiente. La solución se enfrió a -78 °C y se adicionaron lentamente con un cánula 0.43 mL (2.4 mmol) de Ph₂PCl disuelto en 5 mL de THF. La mezcla de reacción se dejó en agitación en un baño de hielo seco durante 2 h y se continuó la agitación por 12 h a temperatura ambiente. Concluido el tiempo, la solución se evaporó en vacío, el crudo de reacción es un líquido viscoso color anaranjado. El líquido se disolvió en CH₂Cl₂ seco, la solución se filtró en condiciones anhidras y el disolvente se evaporó en vacío. El compuesto **37** es un líquido viscoso anaranjado (280 mg, 36 %).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 7.39-7.80 [m, 10H, H_o, H_m y H_p], 4.85 [s, 1H, H₂], 4.43 [s, 4H, H₄/H₆], 2.57 [s, 3H, H₇]. ¹³C{¹H} (75.46 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 133.9 [C_o], 131.5 [C_i], 129.3 [C_p], 128.2 [C_m], 59.4 [C₄/C₆], 44.8 [d, ¹J(³¹P, ¹³C) = 29.4 Hz, C₂], 37.5 [C₇]. ³¹P{¹H} (121.5 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): -3.8.

bis(5-Metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-fenilfosfina (38)

Se siguió en mismo procedimiento que para la obtención del compuesto **37**, a partir del compuesto **1** (325 mg, 2.4 mmol), *n*BuLi 1.2 M (2.0 mL, 2.4 mmol) y PhPCl₂ (0.16 mL, 1.2 mmol) disuelto el 5 mL de THF. El compuesto **38** es un líquido viscoso anaranjado (168 mg, 45 %).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 7.59 [sa, 2H, H_o], 7.33 [sa, 3H, H_m y H_p], 4.92 [s, 2H, H₂], 4.51 [d, ²J(¹H_{ax}, ¹H_{ec}) = 13.0 Hz, 4H, H_{4ax}/H_{6ax}], 4.20 [d, ²J(¹H_{ec}, ¹H_{ax}) = 13.0 Hz, 4H, H_{4ec}/H_{6ec}], 2.49 [s, 6H, H₇]. ¹³C{¹H} (75.46 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 134.8 [C_o], 130.7 [C_p], 128.1 [C_m], 59.1 [C₄/C₆], 42.1 [sa, C₂], 37.5 [C₇]. ³¹P{¹H} (121.5 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): -10.0.

tris(5-Metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-fosfina (39)

Se siguió en mismo procedimiento que para la obtención del compuesto **37**, a partir del compuesto **1** (325 mg, 2.4 mmol), *n*BuLi 1.2 M (2.0 mL, 2.4 mmol) y PCl₃ (0.07 mL, 0.8 mmol) disuelto el 5 mL de THF. El producto **39** es un líquido viscoso anaranjado (140 mg, 40 %).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 4.90 [s, 3H, H₂], 4.35 [s, 12H, H₄/H₆], 2.60 [s, 9H, H₇]. ¹³C{¹H} (75.46 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 59.4 [C₄/C₆], 41.2 [sa, C₂], 37.6 [C₇]. ³¹P{¹H} (121.5 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): +3.3. TOF (+) calculado para (C₁₂H₂₄N₃S₆P + H)⁺, m/z (uma): 434.0104; encontrado: 434.0106.

Oxido de (5-Metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il-) difenilfosfina (41)

Se sintetizó el compuesto **37**, a partir de 5-metil-[1,3,5]-ditiazinano (500 mg, 3.7 mmol) disueltos en 30 mL de THF seco, *n*BuLi 1.2 M (3.0 mL, 3.7 mmol) y de Ph₂PCI (0.65 mL, 3.7 mmol), el compuesto **37** se oxidó con D₂O (1 mL). El compuesto **41** es un sólido blanco (300 mg, 24 %). Cristalizó en un tubo de resonancia (grupo espacial **P2₁/c**).

RMN ¹H (500 MHz, THF-*d*₈, -70 °C), δ (ppm): 7.99 [m, 4H, H_o], 7.55 [m, 6H, H_m y H_p], 5.04 [s, 1H, H₂], 6.01 [d, ²J(¹H_{ax}, ¹H_{ec}) = 12.7 Hz, 2H, H_{4ax}/H_{6ax}], 3.76 [d, ²J(¹H_{ec}, ¹H_{ax}) = 12.7 Hz, 2H, H_{4ec}/H_{6ec}], 2.70 [s, 3H, H₇]. ¹³C{¹H} (125.76 MHz, THF-*d*₈, -70 °C), δ (ppm): 135.7 [d, ¹J(¹³C, ³¹P) = 95.9 Hz, C_j], 132.4 [d, ²J(¹³C, ³¹P) = 8.6 Hz, C_o], 130.2 [d, ³J(¹³C, ³¹P) = 10.5 Hz, C_m], 133.1 [C_p], 57.6 [C₄/C₆], 37.3 [d, ¹J(¹³C, ³¹P) = 71.0 Hz, C₂], 37.9 [C₇]. ³¹P{¹H} (202.46 MHz, THF-*d*₈, -70 °C), δ (ppm): +35.2. TOF (+) calculado para (C₁₆H₁₈NPS₂O + H)⁺, m/z (uma): 336.0646; encontrado: 336.0641.

Procedimiento general de oxidación de fosfinas**Sulfuro de (5-Metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il-) difenilfosfina (42)**

Al compuesto **37** sintetizado *in-situ* a partir de **1** (325 mg, 2.4 mmol), *n*BuLi 1.2 M (2 mL, 2.4 mmol) y Ph₂PCI (0.45 mL, 2.4 mmol), se adicionó a temperatura ambiente mediante cánula a una suspensión de azufre elemental "S₈" (77 mg, 2.4

mmol) en 5 mL THF anhidro. La mezcla reaccionante se dejó en agitación durante 12 horas, el disolvente se evaporó en vacío. El crudo de reacción se redisolvió en CH_2Cl_2 y la mezcla resultante se filtró. El filtrado se evaporó a presión reducida. La mezcla de reacción se purificó con una columna silica-gel (6 g, columna de 30 cm de altura por 1 cm de diámetro, volumen de poro $0.75 \text{ cm}^3/\text{g}$) utilizando hexano-diclorometano en proporciones variables. El compuesto **42** es un sólido cristalino incoloro (135 mg, 16 %, **P21/a**), P.f. 140-142 °C.

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): 7.96 [m, 4H, H_o], 7.50 [m, 6H, H_m y H_p], 5.04 [d, $^2J(^1\text{H}, ^{31}\text{P}) = 9.5 \text{ Hz}$, 1H, H_2], 5.04 [d, $^2J(^1\text{Hax}, ^1\text{Hec}) = 13.0 \text{ Hz}$, 2H, $\text{H}_{4\text{ax}}/\text{H}_{6\text{ax}}$], 4.30 [d, $^2J(^1\text{Hec}, ^1\text{Hax}) = 13.0 \text{ Hz}$, 2H, $\text{H}_{4\text{ec}}/\text{H}_{6\text{ec}}$], 2.64 [s, 3H, H_7]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.46 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): 132.0 [d, $^2J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 22.5 \text{ Hz}$, C_o], 132.1 [C_p], 130.7 [d, $^1J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 81.0 \text{ Hz}$, C_i], 128.5 [d, $^3J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 12.0 \text{ Hz}$, C_m], 59.4 [C_4/C_6], 45.8 [d, $^1J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 54.0 \text{ Hz}$, C_2], 37.5 [C_7]. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): +49.9. TOF (+) calculado para $(\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NPS}_3 + \text{H})^+$, m/z (uma): 352.0411; encontrado: 352.0400. Anal. elem. calculado para $(\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NPS}_3)$: C (54.67), H (5.16), N (3.98); encontrado: C (54.65), H (5.43), N (4.25).

Selenuro de (5-Metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-difenilfosfina (43)

Se realizó el mismo procedimiento que para la síntesis del compuesto **42** a partir de **1** (325 mg, 2.4 mmol), *n*BuLi 1.2 mL (2 mL, 2.4 mmol), Ph_2PCI (0.45 mL, 2.4 mmol) y selenio elemental (185 mg, 2.4 mmol). El compuesto **43** es un sólido cristalino incoloro (**P21/a**) (150 mg, 16%), P.f 150-153 °C.

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): 7.99 [m, 4H, H_o], 7.50 [m, 6H, H_m y H_p], 5.21 [d, $^2J(^1\text{H}, ^{31}\text{P}) = 10.2 \text{ Hz}$, 1H, H_2], 4.84 [sa, 2H, $\text{H}_{4\text{ax}}/\text{H}_{6\text{ax}}$], 4.41 [d, $^2J(^1\text{Hec}, ^1\text{Hax}) = 13.0 \text{ Hz}$, 2H, $\text{H}_{4\text{ec}}/\text{H}_{6\text{ec}}$], 2.61 [s, 3H, H_7]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.46 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): 132.9 [d, $^2J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 9.75 \text{ Hz}$, C_o], 132.0 [C_p], 128.4 [d, $^3J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 12.2 \text{ Hz}$, C_m], 60.0 [C_4/C_6], 46.5 [d, $^1J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 46.5 \text{ Hz}$, C_2], 37.6 [C_2]. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.5 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): +42.9 [$^1J(^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se}) = 750 \text{ Hz}$]. $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ (57.23 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): -326.9 [$^1J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P}) = 750.6 \text{ Hz}$]. TOF (+) calculado para $(\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NPS}_2\text{Se} + \text{H})^+$, m/z (uma): 399.9856; encontrado: 399.9860.

Sulfuro de bis(5-Metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-fenilfosfina (44)

Se utilizó la misma ruta de síntesis que para el compuesto **42** a partir de **1** (325 mg, 2.4 mmol), *n*BuLi 1.2 mL (2 mL, 2.4 mmol), PhPCl₂ (0.16 mL, 1.2 mmol) y azufre elemental (38 mg, 1.2 mmol). El compuesto **44** es un sólido blanco (93 mg, 19%), P.f 162-164 °C.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 8.04 [m, 2H, H_o], 7.56 [m, 3H, H_m y H_p], 5.22 [d, ²J(¹H, ³¹P) = 9.2 Hz, 2H, H₂], 5.02 [sa, 4H, H_{4ax}/H_{6ax}], 4.16 y 4.09 [d, ²J(¹Hec, ¹Hax) = 13.0 Hz, 4H, H_{4ec}/H_{6ec}], 2.59 [s, 6H, H₇]. ¹³C{¹H} (100.52 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 132.9 [d, ²J(¹³C, ³¹P) = 8.8 Hz, C_o], 132.6 [C_p], 128.7 [d, ³J(¹³C, ³¹P) = 12.0 Hz, C_m], 58.7 y 58.4 [C₄/C₆], 42.6 [sa, C₂], 37.4 [C₇]. ³¹P{¹H} (161.83 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): +52.3. TOF (+) calculado para (C₁₄H₂₁N₂PS₅ + H)⁺, m/z (uma): 409.0118; encontrado: 409.0118.

Selenuro de bis(5-Metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-fenilfosfina (45)

Compuesto **45** se preparó siguiendo el procedimiento del compuesto **42**, a partir de **1** (325 mg, 2.4 mmol), *n*BuLi (2 mL, 1.2 M, 2.4 mmol), PhPCl₂ (0.16 mL, 1.2 mmol) y selenio elemental (92 mg, 1.2 mmol). Del compuesto **45** se obtuvieron algunos cristales incoloros (**P2₁/n**) (109 mg, 20%), P.f. 165-166 °C.

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 8.04 [m, 2H, H_o], 7.52 [m, 3H, H_m y H_p], 5.35 [d, ²J(¹H, ³¹P) = 10.0 Hz, 2H, H₂], 5.01 [sa, 4H, H_{4ax}/H_{6ax}], 4.13 y 4.10 [d, ²J(¹Hec, ¹Hax) = 13.0 Hz, 4H, H_{4ec}/H_{6ec}], 2.58 [s, 6H, H₇]. ¹³C{¹H} (75.46 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 133.7 [d, ²J(¹³C, ³¹P) = 8.3 Hz, C_o], 132.7 [C_p], 128.6 [d, ³J(¹³C, ³¹P) = 11.0 Hz, C_m], 58.8 y 58.4 [C₄/C₆], 41.7 [sa, C₂], 37.5 [C₇]. ³¹P{¹H} (121.5 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 48.1 [¹J(³¹P, ⁷⁷Se) = 760.0 Hz]. ⁷⁷Se{¹H} (57.23 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): -375.0 [¹J(⁷⁷Se, ³¹P) = 773.2 Hz]. TOF (+) calculado para (C₁₄H₂₁N₂PS₄Se + H)⁺, m/z (uma): 456.9563; encontrado: 456.9557.

Sulfuro de tris(5-Metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-fosfina (46)

El compuesto **46** se obtiene siguiendo el procedimiento para preparar el compuesto **42**, a partir de **1** (325 mg, 2.4 mmol), *n*BuLi (2 mL, 1.2 M, 2.4 mmol),

PCl₃ (0.07 mL, 0.8 mmol) y azufre elemental (26 mg, 0.8 mmol). El compuesto **46** es un sólido blanco (60 mg, 16%), P.f 170-172 °C.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 5.23 [d, ²J(¹H,³¹P) = 9.5 Hz, 3H, H₂], 4.97 [sa, 6H, H_{4ax}/H_{6ax}], 4.34 [d, ²J(¹Hec, ¹Hax) = 12.0 Hz, 6H, H_{4ec}/H_{6ec}], 2.67 [s, 9H, H₇]. ¹³C{¹H} (100.52 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 60.2 [C₄/C₆], 42.1 [sa, C₂], 37.7 [C₇]. ³¹P{¹H} (161.83 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): +60.6. TOF (+) calculado para (C₁₂H₂₄N₃PS₇ + H)⁺, m/z (uma): 465.9825; encontrado: 465.9828.

Selenuro de tris(5-Metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-fosfina (47)

El compuesto **47** se preparó siguiendo el procedimiento de síntesis del compuesto **42**, a partir de **1** (325 mg, 2.4 mmol), *n*BuLi (2 mL, 1.2 M, 2.4 mmol), PCl₃ (0.07 mL, 0.8 mmol) y selenio elemental (63 mg, 0.8 mmol). El compuesto **47** es un sólido incoloro, del que se extrajo un cristal para el análisis de difracción de rayos-X (**C2/c**) (60 mg, 15%), P.f 172-174 °C.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 5.30 [d, ²J(¹H,³¹P) = 9.5 Hz, 3H, H₂], 4.97 [sa, 6H, H_{4ax}/H_{6ax}], 4.29 [d, ²J(¹Hec, ¹Hax) = 13.0 Hz, 6H, H_{4ec}/H_{6ec}], 2.61 [s, 9H, H₇]. ¹³C{¹H} (100.52 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 60.2 [C₄/C₆], 43.3 [sa, C₂], 37.7 [C₇]. ³¹P{¹H} (161.83 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): 53.7 [¹J(³¹P,⁷⁷Se) = 767 Hz]. ⁷⁷Se{¹H} (57.23 MHz, CDCl₃, 20 °C), δ (ppm): -361.7 [¹J(⁷⁷Se,³¹P) = 762.5 Hz]. TOF (+) calculado para (C₁₂H₂₄N₃PS₆Se + H)⁺, m/z (uma): 513.9270; encontrado: 513.9288.

tris(5-Metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-antimonio (48)

Se sigue el mismo método que para la síntesis del compuesto **19**, a partir de 5-metil-[1,3,5]-ditiazinano (500 mg, 3.7 mmol) disuelto en 6 mL de THF seco, *t*BuLi 1.6 M (2.3 mL, 3.7 mmol) y SbCl₃ (280 mg, 1.22 mmol). El compuesto **48** es un sólido beige (640 mg, 75%). El compuesto se recristalizó y solo se obtuvo un cristal anaranjado (grupo espacial **P3c1**).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): 4.50 [sa, 4H, H4/H6], 4.95 [s, 2H, H2], 2.71 [s, 9H, H7]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.46 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): 60.7 [C4/C6], 38.1 [C7], 37.0 [C2].

bis(5-Metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-sulfuro (49)

El compuesto **49** fue sintetizado *in situ* a partir de compuesto **48** utilizando el compuesto **1** (500 mg, 3.9 mmol), $t\text{BuLi}$ 1.6 M (2.3 mL, 3.7 mmol) y SbCl_3 (280 mg, 1.22 mmol). Se adicionaron 2 equivalentes de S_8 (80 mg, 2.5 mmol) disueltos en 5 mL de THF temperatura ambiente y se dejó reaccionando 12 h a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se evaporó en vacío, la mezcla resultante de disolvió en CH_2Cl_2 y se filtró, el filtrado se dejó evaporando lentamente. Se obtuvieron algunos cristales del compuesto **49** (grupo espacial ***P2₁/c***).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): 5.26 [d, $^2J(^1\text{Hax}, ^1\text{Hec}) = 13.3$ Hz, 4H, H4ax/H6ax], 3.88 [d, $^2J(^1\text{Hec}, ^1\text{Hax}) = 13.3$ Hz, 4H, H4ec/H6ec], 5.14 [s, 2H, H2], 2.65 [s, 6H, H7]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.46 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): 55.9 [C4/C6], 50.7 [C2] 37.5 [C7]. TOF (+) calculado para $(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_5 + \text{H})^+$, m/z (uma): 300.9995; encontrado: 300.9983.

bis(5-Metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-selenuro (50)

El compuesto **50** se sintetizó *in situ* de acuerdo al procedimiento establecido para **49**, partiendo de 2 equivalentes de Se (190 mg, 2.5 mmol) disuelto en 5 mL de THF. Después de 12 h de reacción a temperatura ambiente, el disolvente se evaporó en vacío y el crudo de reacción se redisolvió en CH_2Cl_2 . La solución se filtró en condiciones normales, el filtrado se dejó evaporando a temperatura ambiente. Se obtuvo una mezcla (1:1) de cristales anaranjado claro de los compuestos **49** y **50** (grupo espacial ***Pbca***).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): 5.18 [d, $^2J(^1\text{Hax}, ^1\text{Hec}) = 13.0$ Hz, 4H, H4ax/H6ax], 3.96 [d, $^2J(^1\text{Hec}, ^1\text{Hax}) = 13.0$ Hz, 4H, H4ec/H6ec], 5.29 [s, 2H, H2], 2.68 [s, 6H, H7]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.46 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): 57.2 [C4/C6], 44.5 [C2], 37.8 [C7]. TOF (+) calculado para $(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_4\text{Se} + \text{H})^+$, m/z (uma): 348.9440; encontrado: 348.9422.

Procedimiento general para el estudio espectroscópico de los aductos $N \rightarrow BH_3$ bis(5-Metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-(5-borano-5-metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-metilsilano (51)

Utilizando condiciones anhidras. En un tubo de RMN previamente enfriado en un baño de hielo seco, se colocó una solución del compuesto **19** (35 mg, 0.08 mmol) en 0.5 mL de $CDCl_3$ (anhidro). Después, con una jeringa hipodérmica se adicionó 1 equivalente de una solución 2M de $BH_3 \cdot DMS$ en THF (0.04 mL, 0.08 mmol). La mezcla de reacción se retiró del hielo seco y se dejó alcanzar la temperatura ambiente durante 5 min para después analizarla por RMN.

RMN 1H (500 MHz, $CDCl_3$, 20 °C), δ (ppm): 4.98 [d, $^2J(^1H_{ax}, ^1H_{ec}) = 13.5$ Hz, 4H, H4Aax/H6Aax], 4.01 [d, $^2J(^1H_{ec}, ^1H_{ax}) = 13.5$ Hz, 4H, H4Aec/H6Aec], 4.61 [s, 2H, H2A], 2.71 [s, 6H, H7A], 4.43 [d, $^2J(^1H_{ax}, ^1H_{ec}) = 13.5$ Hz, 2H, H4Bax/H6Bax], 3.94 [d, $^2J(^1H_{ec}, ^1H_{ax}) = 13.5$ Hz, 2H, H4Bec/H6Bec], 4.15 [s, 1H, H2B], 2.922 [s, 3H, H7B], 0.47 [s, 3H, H9]. $^{13}C\{^1H\}$ (125.76 MHz, $CDCl_3$, 20 °C), δ (ppm): 61.32 [C4A/C6A], 37.7 [C7A], 32.10 [C2A], 63.4 [C4B/C6B], 43.2 [C7B], 28.7 [C2B], -9.6 [C9]. $^{29}Si\{^1H\}$ (99.36 MHz, $CDCl_3$, 20 °C), δ (ppm): -1.8. $^{11}B\{^1H\}$ (160.47 MHz, $CDCl_3$, 20 °C), δ (ppm): -8.3.

(5-Metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-bis(5-borano-5-metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-metilsilano (52)

Utilizando el procedimiento para la síntesis de **51**, se preparó el compuesto **52** a partir de **19** (35 mg, 0.08 mmol) disuelto en 0.5 mL de $CDCl_3$ y $BH_3 \cdot DMS$ 2M (0.08 mL, 0.16 mmol).

RMN 1H (500 MHz, $CDCl_3$, 20 °C), δ (ppm): 4.98 [d, $^2J(^1H_{ax}, ^1H_{ec}) = 13.5$ Hz, 2H, H4Aax/H6Aax], 4.01 [d, $^2J(^1H_{ec}, ^1H_{ax}) = 13.5$ Hz, 2H, H4Aec/H6Aec], 4.57 [s, 1H, H2A], 2.71 [s, 3H, H7A], 4.43 [d, $^2J(^1H_{ax}, ^1H_{ec}) = 13.5$ Hz, 4H, H4Bax/H6Bax], 3.94 [d, $^2J(^1H_{ec}, ^1H_{ax}) = 13.5$ Hz, 4H, H4Bec/H6Bec], 4.13 [s, 2H, H2B], 2.927 [s, 6H, H7B], 0.53 [s, 3H, H9]. $^{13}C\{^1H\}$ (125.76 MHz, $CDCl_3$, 20 °C), δ (ppm): 61.40 [C4A/C6A], 37.7 [C7A], 32.15 [C2A], 63.2 [C4B/C6B], 43.2 [C7B], 28.4 [C2B], -9.4

[C9]. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (99.36 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): +0.8. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (160.47 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): -8.3.

tris(5-Borano-5-metil-[1,3,5]-ditiазinan-2-il)-metilsilano (53)

Utilizando el procedimiento para la síntesis de **51**, se preparó el compuesto **53** a partir de **19** (35 mg, 0.08 mmol) disuelto en 0.5 mL de CDCl_3 y $\text{BH}_3\cdot\text{DMS}$ 2M (0.12 mL, 0.24 mmol).

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): 4.44 [d, $^2J(^1\text{Hax}, ^1\text{Hec}) = 14.0$ Hz, 6H, H4ax/H6ax], 4.04 [d, $^2J(^1\text{Hec}, ^1\text{Hax}) = 14.0$ Hz, 6H, H4ec/H6ec], 4.04 [s, 3H, H2], 2.92 [s, 3H, H7], 0.57 [s, 3H, H9]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125.76 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): 63.0 [C4/C6], 43.2 [C7], 28.4 [C2], -9.1 [C9]. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (99.36 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): +4.1. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (160.47 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): -8.0.

tris(5-Borano-5-metil-[1,3,5]-ditiазinan-2-il)-fenilsilano (55)

El compuesto **55** se sintetizó de la misma manera que el **51**, a partir del compuesto **25** (30.0 mg, 0.06 mmol) disuelto en 0.5 mL de CDCl_3 y una solución $\text{BH}_3\cdot\text{DMS}$ 2M (0.08 mL, 0.18 mmol).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): 7.83 [d, $^3J(^1\text{Ho}, ^1\text{Hm}) = 7.9$ Hz, 2H, H_o], 7.40 [m, 3H, H_m y H_p], 4.40 [d, $^2J(^1\text{Hax}, ^1\text{Hec}) = 14.0$ Hz, 6H, H4ax/H6ax], 3.88 [d, $^2J(^1\text{Hec}, ^1\text{Hax}) = 14.0$ Hz, 6H, H4ec/H6ec], 4.26 [s, 3H, H2], 2.84 [s, 9H, H7]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.46 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): 135.6 [C_o], 132.5 [C_p], 128.5 [C_m], 63.3 [C4/C6], 43.4 [C7], 28.7 [C2]. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (59.62 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): -8.7. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (96.29 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): -8.0.

tris(5-Borano-5-metil-[1,3,5]-ditiазinan-2-il)-fenilestanano (56)

El producto de coordinación **56** se sintetizó de la misma forma que **51**, a partir del compuesto **31** (30.0 mg, 0.06 mmol) disuelto en 0.5 mL de CDCl_3 y una solución $\text{BH}_3\cdot\text{DMS}$ 2M (0.08 mL, 0.18 mmol).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): 7.58 [sa, 2H, H_o], 7.38 [sa, 3H, H_m y H_p], 4.37 [d, $^2J(^1\text{Hax}, ^1\text{Hec}) = 13.7$ Hz, 6H, H4ax/H6ax], 3.76 [d, $^2J(^1\text{Hec}, ^1\text{Hax}) = 13.7$ Hz,

6H, H4ec/H6ec], 4.47 (s, $^2J(^1\text{H}, ^{119}\text{Sn}) = 49.1$ Hz, 3H, H2], 2.83 [s, 9H, H7]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.46 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): 137.2 [C_o], 130.2 [C_i], 131.3 [C_p], 129.3 [C_m], 63.5 [C4/C6], 43.2 [C7], 27.2 [C2, $^1J(^{13}\text{C}, ^{119}\text{Sn}) = 319.5$ Hz]. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (111.92 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): -141.0. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (96.29 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): -8.1.

bis(5-Borano-5-metil-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)-(5,5-dimetil-4-borata-[1,3,5]-ditiazinan-2-il)metilsilano (58)

El compuesto **58** se obtuvo *in situ*, 5 h después de la formación del compuesto **53**.

RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): 4.37 [d, $^2J(^1\text{Hax}, ^1\text{Hec}) = 13.0$ Hz, 1H, H4Aax], 4.12 [d, $^2J(^1\text{Hec}, ^1\text{Hax}) = 13.0$ Hz, 1H, H4Bec], 4.20 [s, 1H, H2B], 2.94 [s, 3H, H7Aax], 2.70 [s, 3H, H7Aec], 4.45 [d, $^2J(^1\text{Hax}, ^1\text{Hec}) = 13.5$ Hz, 4H, H4Bax/H6Bax], 3.93 [d, $^2J(^1\text{Hec}, ^1\text{Hax}) = 13.5$ Hz, 4H, H4Bec/H6Bec], 4.16 [s, 2H, H2B], 2.92 [s, 6H, H7B], 0.56 [s, 3H, H9]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125.75 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): 65.5 [C4A], 55.9 [C7Aec], 45.3 [C7Aax], 32.2 [C2A], 63.2 [C4B/C6B], 43.1 [C7B], 29.1 [C2B], -8.9 [C9]. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (99.36 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): +3.6. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (160.47 MHz, CDCl_3 , 20 °C), δ (ppm): -8.3 (N→BH₃), -3.0 (N→BH₂-S).

REFERENCIAS

- 1 S. I. Kozhushkov, R. R. Kostikov, A. P. Molchanov, R. Boese, J. Benet-Buchholz, P. R. Schreiner, C. Rinderspacher, I. Ghiviriga, A. de Maigerie, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 180–183.
- 2 I. Columbus, S. E. Bialli, *Chirality*, 1998, **10**, 159–168.
- 3 R. A. Howie, M. V. H. Moura, J. I. Wardell, S. M. S. V. Wardell, *Polyhedron*, 2004, **23**, 2331–2336.
- 4 I. Columbus, S. E. Biali, *J. Org. Chem.*, 1993, **58**, 7029–7035.
- 5 I. Columbus, S. E. Biali, *J. Org. Chem.*, 1994, **59**, 8132–8138.
- 6 M. Kanazashi, M. Takakusa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1954, **27**, 441–445.
- 7 L. Spialter, G. R. Buell, C. W. Harris, J. D. Austin, *J. Organomet. Chem.*, 1967, **8**, 69–77.
- 8 G. Grütter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1914, **47**, 3257–3266.
- 9 R. Colorado-Peralta, A. Xotlanihua-Flores, J. C. Gálvez-Ruíz, S. A. Sánchez-Ruíz, R. Contreras, A. Flores-Parra, *J. Mol. Struct.*, 2010, **981**, 21–33.
- 10 N. Demirbas, A. Demirbas, K. Sancak, *Arch. Pharm.*, 1990, **323**, 605–609.
- 11 Z. Wang, T. You, S. Hai-Jian, S. Hao-Xin, *Chem. Abstr.*, 1997, **127**, 95265.
- 12 H. W. Brinkman, H. Copier, J. J. M. de Leuw, S. B. Tjan, *J. Agric. Food Chem.*, 1972, **20**, 177–181.
- 13 G. MacLeod, B. M. Coppock, *J. Agric. Food Chem.*, 1977, **25**, 113–117.
- 14 V. R. Akhmetova, N. N. Murzakova, G. R. Khabibullina, N. F. Galimzyanova, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2011, **84**, 225–229.
- 15 G. R. Anpilogova, N. S. Akhmadiev, G. R. Khabibullina, V. R. Akhmetova, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2011, **84**, 786–791.
- 16 G. Cadenas-Pliego, Tesis doctoral, Departamento de Química, Cinvestav IPN, 1995.
- 17 A. Flores-Parra, G. Cadenas-Pliego, L. M. R. Martínez-Aguilera, M. L. García-Nares, R. Contreras, *Chem. Ber.*, 1993, **126**, 863–867.
- 18 C. Elschenbroich, *Organometallics*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, Third Edit., 2006, 28.
- 19 D. Astruc, *Química Organometálica*, Editorial Reverté, España, 2003, 341–345.
- 20 E. Ovchinnikov, V. E. Shklover, O. G. Rodii, V. I. Rokitskaya, *J. Organomet. Chem.*, 1988, **347**, 33–39.
- 21 D. G. Vargas-Pineda, T. Guardado, F. Cervantes-Lee, A. J. Metta-Magana, K. H. Pannell, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 960–968.
- 22 T. K. Prakasha, S. Srinivasan, A. Chandrasekaran, R. O. Day, R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 10003–10009.
- 23 Y. A. Vereshchagina, E. A. Ishmaeva, A. A. Gazizova, D. V. Chachkov, A. P. Timosheva, N. V. Timosheva, *Russ. J. Org. Chem.*, 2010, **46**, 1029–1037.

-
- 24 R. Gleiter, D. B. Werz, B. J. Rausch, *Chem. Eur. J.*, 2003, **9**, 2676–2683.
- 25 E. W. Reinheimer, M. Fourmigué, K. R. Dunbar, *J. Chem. Crystallogr.*, 2009, **39**, 723–729.
- 26 M. Iwaoka, S. Takemoto, M. Okada, S. Tomoda, *Chem. Lett.*, 2001, 132–133.
- 27 M. Iwaoka, S. Takemoto, M. Okada, S. Tomoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2002, **75**, 1611–1625.
- 28 Y. Nagao, T. Honjo, H. Imori, S. Goto, S. Sano, M. Shiro, K. Yamaguchi, Y. Sei, *Tetrahedron Lett.*, 2004, **45**, 8757–8761.
- 29 T. Nakamura, T. Yamamoto, M. Abe, H. Matsumura, Y. Hagihara, T. Goto, T. Yamaguchi, T. Inoue, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2008, **105**, 6238–6242.
- 30 A. Flores-Parra, C. Guadarrama-Pérez, J. C. Gálvez Ruiz, S. A. Sánchez Ruiz, G. V. Suarez-Moreno, R. Contreras, *J. Mol. Struct.*, 2013, **1047**, 149–159.
- 31 A. Flores-Parra, S. A. Sánchez-Ruiz, C. Guadarrama-Pérez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999, 2063–2068.
- 32 A. Flores-Parra, N. Farfán, A. I. Hernández-Bautista, L. Fernández-Sánchez, R. Contreras, *Tetrahedron*, 1991, **47**, 6903–6914.
- 33 C. Guadarrama, H. Nöth, A. Flores-Parra, S. A. Sánchez-Ruiz, R. Contreras, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999, 2069–2073.
- 34 J. C. Gálvez-Ruiz, C. Guadarrama-Pérez, H. Nöth, A. Flores-Parra, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 601–611.
- 35 H. A. Stefani, R. Cella, J. Zukerman-Schpector, I. Caracelli, *Zeitschrift fur Krist. - New Cryst. Struct.*, 2006, **221**, 167–168.
- 36 I. Caracelli, H. A. Stefani, A. S. Vieira, M. M. Pereira-Machado, J. Zukerman-Schpector, *New Cryst. Struct.*, 2007, **222**, 345–347.
- 37 A. S. Vieira, P. F. Fiorante, J. Zukerman-Schpector, D. Alves, G. V. Botteselle, H. A. Stefani, *Tetrahedron*, 2008, **64**, 7234–7241.
- 38 S. Rossi, K. Kallinen, J. Pursiainen, T. T. Pakkanen, *J. Organomet. Chem.*, 1992, **440**, 367–387.
- 39 T. M. Räsänen, S. Jääskeläinen, T. A. Pakkanen, *J. Organomet. Chem.*, 1998, **553**, 453–461.
- 40 M. Green, M. Draganjac, Y. Jiang, P. M. Nave, A. W. Cordes, C. D. Bryan, J. K. Dixon, S. L. Folkert, C.-H. Yu, *J. Chem. Cryst.*, 2003, **33**, 473–479.
- 41 L. K. Sze-Yin, W. Wing-Tak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 2077–2086.
- 42 J. M. Knaust, S. W. Keller, *CrystEngComm*, 2003, **5**, 459–465.
- 43 L. Brammer, C. S. Rodger, A. J. Blake, N. R. Brooks, N. R. Champness, J. W. Cunningham, P. Hubberstey, S. J. Teat, C. Wilson, M. Schröder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 4134–4142.
- 44 Y. Yamamoto, S. Sakamoto, Y. Ohki, A. Usuzawa, M. Fujita, T. Mochida, *Dalton Trans.*, 2003, 3534–3540.
- 45 J. M. Lehn, G. Wipff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 7498–7505.
- 46 R. S. Glass, A. M. Radspinner, W. P. Singh, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 4921–4923.
- 47 J. Klaveness, F. Rise, K. Undheim, *J. Organomet. Chem.*, 1986, **303**, 189–195.

- 48 D. Seebach, I. Willert, A. K. Beck, G. Bengt-Thomas, *Helv. Chim. Acta*, 1978, **61**, 2510–2523.
- 49 B. Melillo, M. Z. Chen, R. Forestieri, A. B. Smith, *Org. Lett.*, 2015, **17**, 6242–6245.
- 50 S. D. Rychnovsky, U. R. Khire, G. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 2058–2059.
- 51 A. G. Brook, J. M. Duff, P. F. Jones, N. R. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 431–434.
- 52 E. J. Corey, D. Seebach, R. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 434–436.
- 53 C. Rim, H. Zhang, D. Y. Son, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 11993–12003.
- 54 M. Shimizu, M. Iwakubo, Y. Nishihara, T. Hiyama, *Tetrahedron Lett.*, 1998, **39**, 3197–3200.
- 55 M. Shimizu, M. Iwakubo, Y. Nishihara, K. Oda, T. Hiyama, *Arkivoc*, 2007, **10**, 29–48.
- 56 T. Kinsho, T. Shimizu, T. Ogihara, T. Kaneko, M. Nakashima, *Chem. Abstr.*, 1996, **124**, 161201.
- 57 V. M. Schmidt, E. Weissflog, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1975, **418**, 208–216.
- 58 R. F. Cunico, *Synth. Comm.*, 2000, **30**, 433–436.
- 59 I. Kamps, I. Langlitz, A. Mix, B. Neumann, S. Hans-Georg, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.*, 2009, 8363–8369.
- 60 C. Sicking, A. Mix, B. Neumann, S. Hans-Georg, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 104–111.
- 61 R. Colorado-Peralta, C. Guadarrama-Pérez, L. A. Martínez-Chavando, J. C. Gálvez-Ruiz, A. M. Duarte-Hernández, G. V. Suárez-Moreno, A. Vásquez-Badillo, S. A. Sánchez-Ruiz, R. Contreras, A. Flores-Parra, *J. Organomet. Chem.*, 2014, **751**, 579–590.
- 62 C. Guadarrama-Pérez, G. Cadenas-Pliego, L. M. R. Martínez-Aguilera, A. Flores-Parra, *Chem. Ber.*, 1997, **130**, 813–817.
- 63 G. M. Drew, W. Kitching, *J. Org. Chem.*, 1981, **46**, 558–563.
- 64 D. N. Ford, W. Kitching, P. R. Wells, *Aust. J. Chem.*, 1969, **22**, 1157–1168.
- 65 L. Angiolini, R. P. Duke, R. A. Y. Jones, A. R. Katritzky, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1972, 674–680.
- 66 G. Cadenas-Pliego, M. de J. Rosales-Hoz, R. Contreras, A. Flores-Parra, *Tetrahedron Asymm.*, 1994, **5**, 633–640.
- 67 D. Steinborn, R. Taube, R. Radeaglia, *J. Organomet. Chem.*, 1982, **229**, 159–168.
- 68 D. Steinborn, M. Buthge, R. Taube, R. Radeaglia, K. Schlothauer, K. Noway, *J. Organomet. Chem.*, 1982, **234**, 277–285.
- 69 E. A. Williams, J. D. Cargioli, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, 1979, **9**, 221–318.
- 70 B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, 1985, **16**, 73–186.
- 71 S. Toyota, M. Oki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1992, **65**, 1832–1840.
- 72 C. Guadarrama-Pérez, Tesis doctoral, Departamento de Química, Cinvestav IPN, 2004.
- 73 G. Cadenas-Pliego, L. M. R. Martínez-Aguilera, A. M. Bello-Ramírez, M. de J. Rosales-Hoz, R. Contreras, J. C. Daran, S. Halut, A. Flores-Parra, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 1993, **81**, 111–123.
- 74 D. Gust, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 1535–1547.

- 75 M. Dangalov, M. Stoyanova, P. Petrov, M. Putala, N. G. Vassilev, *J. Organomet. Chem.*, 2016, **817**, 1–14.
- 76 S. S. Batsanov, *Inorg. Mater.*, 2001, **37**, 1031–1046.
- 77 I. S. Antonijević, G. V. Janjić, M. K. Milčić, S. D. Zarić, *Cryst. Growth Des.*, 2016, **16**, 632–639.
- 78 R. A. Assink, A. K. Hays, R. W. Bild, B. L. Hawkins, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1985, **3**, 2629–2633.
- 79 C. Glidewell, D. C. Liles, *Acta Cryst. Sect. B*, 1978, **34**, 124–128.
- 80 C. A. Ernst, A. L. Allred, M. A. Ratner, M. D. Newton, G. V. Gibbs, J. W. Moskowitz, S. Topiol, *Chem. Phys. Lett.*, 1981, **81**, 424–429.
- 81 D. W. J. Cruickshank, *J. Chem. Soc.*, 1961, 5486–5504.
- 82 L. H. Gade, *Acc. Chem. Res.*, 2002, **35**, 575–582.
- 83 L. Wa-Hung, Z. Qian-Feng, Y. Xiao-Yi, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 2266–2279.
- 84 G. Rapenne, *Inorg. Chim. Acta*, 2009, **362**, 4276–4283.
- 85 P. J. Bailey, P. Pinho, S. Parsons, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 8872–8877.
- 86 S. P. Shum, S. D. Pastor, A. D. DeBellis, P. A. Odorisio, L. Burke, F. H. Clarke, G. Rihs, B. Piatek, R. K. Rodebaugh, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 5097–5106.
- 87 S. Parihar, R. N. Jadeja, V. K. Gupta, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 43994–43997.
- 88 C. A. Dodds, J. Reglinski, M. D. Spicer, *Chem. Eur. J.*, 2006, **12**, 931–939.
- 89 J. Reglinski, M. Garner, I. D. Cassidy, P. A. Slavin, M. D. Spicer, D. R. Armstrong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 2119–2126.
- 90 L. H. Gade, G. Marconi, C. Dro, B. D. Ward, M. Poyatos, S. Bellemin-Lapponnaz, H. Wadepohl, L. Sorace, G. Poneti, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 3058–3075.
- 91 X. Zhao, L. Zhang, H. Ma, D. Sun, D. Wang, S. Feng, D. Sun, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 5543–5549.
- 92 G. Hundal, M. S. Hundal, S. Obrai, N. S. Poonia, S. Kumar, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 2077–2086.
- 93 L. Spialter, G. R. Buell, C. W. Harris, *J. Org. Chem.*, 1965, **30**, 375–378.
- 94 R. P. Tooze, P. Stavropoulos, M. Motevalli, M. B. Hursthouse, G. Wilkinson, *Chem. Commun.*, 1985, 1139–1140.
- 95 P. Stavropoulos, P. D. Savage, R. P. Tooze, G. Wilkinson, B. Hussain, M. Motevalli, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1987, 557–562.
- 96 H. Senderowitz, B. Fuchs, *J. Mol. Struct. Theochem.*, 1997, **395–396**, 123–155.
- 97 W. Chen, Y. Lam, W. Ming-Wah, H. Hsing-Hua, E. Liang, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 6714–6719.
- 98 W. Scherer, A. C. Dunbar, J. E. Barquera-Lozada, D. Schmitz, G. Eickerling, D. Kratzert, D. Stalke, A. Lanza, P. Macchi, N. P. M. Casati, J. Ebad-Allah, C. Kuntscher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 2505–2509.
- 99 W. I. Sundquist, D. P. Bancroft, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 1590–1596.
- 100 S. Scheiner, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 164313.

- 101 U. Adhikari, ScheinerSteve, *Chem. Phys. Lett.*, 2011, **514**, 36–39.
- 102 Y. Kang, D. Song, H. Schmider, S. Wang, *Organometallics*, 2002, **21**, 2413–2421.
- 103 T. Řezníček, L. Dostál, A. Růžička, J. Vinklársek, M. Řezáčová, R. Jambor, *Appl. Organomet. Chem.*, 2012, **26**, 237–245.
- 104 D. Pérez, P. Sharma, N. Rosas, A. Cabrera, J. L. Arias, F. del Rio-Portilla, J. Vazquez, R. Gutierrez, A. Toscano, *J. Organomet. Chem.*, 2008, **693**, 3357–3362.
- 105 P. Sharma, D. Castillo, N. Rosas, A. Cabrera, E. Gomez, A. Toscano, F. Lara, S. Hernández, G. Espinosa, *J. Organomet. Chem.*, 2004, **689**, 2593–2600.
- 106 L. M. Opris, A. M. Preda, R. A. Varga, H. J. Breunig, C. Silvestru, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, 1187–1193.
- 107 T. Tokunaga, H. Seki, S. Yasuike, M. Ikoma, J. Kuritab, K. Yamaguchi, *Tetrahedron*, 2000, **56**, 8833–8839.
- 108 P. Sharma, N. Rosas, A. Cabrera, M. J. S. Hernández, A. Toscano, S. Hernández, R. Gutierrez, *Appl. Organomet. Chem.*, 2005, **19**, 1121–1126.
- 109 M. Ashizawa, H. M. Yamamoto, A. Nakao, R. Kato, *Tetrahedron Lett.*, 2006, **47**, 8937–8941.
- 110 V. R. Bojan, E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, R. C. Puelles, C. Silvestru, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 5530–5541.
- 111 J. Vela, P. Sharma, A. Cabrera, C. Álvarez, N. Rosas, S. Hernández, A. Toscano, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **634**, 5–11.
- 112 N. J. Holmes, W. Levason, M. Webster, *J. Organomet. Chem.*, 1998, **568**, 213–223.
- 113 S. Otto, A. Roodt, *Inorg. Chim. Acta*, 2002, **331**, 199–207.
- 114 T. Chen, W. Peng, L. Huan, Z. Xiao-Li, L. Yong, L. Ye, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 10871–10874.
- 115 N. Burford, P. J. Ragogna, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 4307–4315.
- 116 N. Burford, P. J. Ragogna, K. N. Robertson, T. S. Cameron, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 382–383.
- 117 W. Levason, G. Reid, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, **250**, 2565–2594.
- 118 S. Schulz, A. Kuczkowski, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **604**, 202–207.
- 119 C. Jones, C. Schulten, A. Stasch, *Main Gr. Met. Chem.*, 2005, **28**, 89–91.
- 120 S. Schulz, A. Kuczkowski, M. Nieger, *J. Chem. Crystallogr.*, 2010, **40**, 1163–1166.
- 121 M. K. Khosa, M. Mazhar, S. Ali, K. C. Molloy, S. Dastgir, F. Shaheen, *Turk. J. Chem.*, 2006, **30**, 731–743.
- 122 G. A. Bowmaker, C. L. Brown, R. D. Hart, P. C. Healy, C. E. F. Rickard, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 881–889.
- 123 F. Schaper, S. R. Foley, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 2114–2124.
- 124 R. Martínez, M. F. Rubio, L. J. Alfaro, R. Salcedo, *J. Mol. Struct. Theochem.*, 1995, **342**, 141–146.
- 125 G. Madrid, A. Rochín, E. Juaristi, G. Cuevas, *J. Org. Chem.*, 2001, **66**, 2925–2931.
- 126 M. Mikołajczyk, P. P. Graczyk, *J. Org. Chem.*, 1995, **60**, 5190–5208.

- 127 E. Juaristi, L. Valle, B. A. Valenzuela, M. A. Aguilar, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 2000–2005.
- 128 F. Cortés, J. Tenorio, O. Collera, G. Cuevas, *J. Org. Chem.*, 2001, **66**, 2918–2924.
- 129 E. Juaristi, G. Cuevas, *Tetrahedron Lett.*, 1992, **33**, 2271–2274.
- 130 A. Xotlanihua-Flores, Tesis doctoral, Departamento de Química, Cinvestav IPN, 2016.
- 131 C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Third Edit., 2003.
- 132 O. Kühn, *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy*, Springer, 2008, 15-19.
- 133 M. D. Gordon, L. D. Quin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1975, 35–36.
- 134 M. Mikołajczyk, K. Wróblewski, P. P. Graczyk, *Magn. Reson. Chem.*, 1992, **30**, 883–885.
- 135 E. Juaristi, L. Valle, C. Mora-Uzeta, B. A. Valenzuela, P. Joseph-Nathan, *J. Org. Chem.*, 1982, **47**, 5038–5039.
- 136 S. Heimann, W. Assenmacher, O. Prymak, S. Schulz, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, 2407–2415.
- 137 A. Xotlanihua-Flores, P. Montes-Tolentino, S. A. Sánchez-Ruiz, G. V. Suárez-Moreno, J. C. Gálvez-Ruiz, R. Contreras, A. Flores-Parra, *J. Mol. Struct.*, 2016, **1106**, 322–330.
- 138 M. Güizado-Rodríguez, A. Flores-Parra, S. A. Sánchez-Ruiz, R. Tapia-Benavides, R. Contreras, V. I. Bakhmutov, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 3243–3246.
- 139 G. V. Suárez-Moreno, A. Xotlanihua-Flores, A. Vela, R. Contreras, A. Flores-Parra, *J. Mol. Struct.*, 2016, **1113**, 112–126.
- 140 A. Cruz, A. Flores-Parra, H. Tlahuext, R. Contreras, *Tetrahedron Asymm.*, 1995, **6**, 1933–1940.
- 141 J. C. Gálvez-Ruiz, H. Nöth, A. Flores-Parra, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 7569–7578.
- 142 J. C. Gálvez-Ruiz, E. Solano-Ruiz, S. A. Sánchez-Ruiz, R. Contreras, A. Flores-Parra, *Arhivoc*, 2008, 81–100.
- 143 Y. A. Vereshchagina, D. V. Chachkov, E. A. Ishmaeva, A. A. Gazizova, G. R. Fattakhova, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 2011, **186**, 830–837.
- 144 V. H. G. Rohde, P. Pommerening, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Organometallics*, 2014, **33**, 3618–3628.
- 145 V. H. G. Rohde, M. F. Müller, M. Oestreich, *Organometallics*, 2015, **34**, 3358–3373.
- 146 A. G. Davies, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Pergamon, 1995, 217-226.
- 147 T. Munguia, I. S. Pavel, R. N. Kapoor, F. Cervantes-Lee, L. Párkányi, K. H. Pannell, *Can. J. Chem.*, 2003, **81**, 1388–1397.
- 148 T. Munguia, M. López-Cardoso, F. Cervantes-Lee, K. H. Pannell, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 1305–1314.
- 149 P. J. Smith, *Annu. Rep. NMR Spectroc.*, 1978, **8**, 291–370.
- 150 Gaussian 03, Revision E.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, V. Bakken, 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, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- 151 R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: a quantum theory*, Clarendon Press, Oxford, 1990, 1-23.
- 152 A. M. Koster, G. Geudtner, A. Alvarez-Ibarra, P. Calaminici, M. E. Casida, J. Carmona-Espindola, V. D. Dominguez, R. Flores-Moreno, G. U. Gamboa, A. Goursot, T. Heine, A. Ipatov, A. de la Lande, F. Janetzko, J. M. del Campo, D. Mejia-Rodriguez, J. U. Reveles, J. Vasquez-Perez, A. Vela, B. Zuniga-Gutierrez, D. R. Salahub, deMon2k, Version 4, The deMon developers, Cinvestav, Mexico City (2016).
- 153 G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. Sect. A*, 2008, **64**, 112–122.
- 154 M.C.Burla, R. Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.*, 2005, **38**, 381–388.
- 155 L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, 2012, **45**, 849–85.

ANEXOS

Tabla A1. Datos Cristalográficos de los compuestos 4-7

Datos del cristal				
Compuesto	4	5	6	7
Formula empírica	C ₁₀ H ₂₂ N ₂ S ₄ Si	2(C ₁₄ H ₃₀ N ₂ S ₄ Si)	C ₁₆ H ₃₄ N ₂ S ₄ Si	C ₁₀ H ₂₂ N ₂ S ₄ Sn
Peso Molecular [g·mol ⁻¹]	326.64	382.75	410.80	417.27
Tamaño del cristal [mm]	0.14x0.1x0.05	0.50x0.17x0.13	0.25x0.15x0.05	0.5x0.15x0.15
Forma del cristal	Fragmento	Prisma	Placa	Prisma
Color del cristal	Incoloro	Amarillo	Incoloro	Incoloro
Sistema Cristalino	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	10.8450(5)	11.2133(4)	6.5101(1)	6.5574(1)
<i>b</i> [Å]	11.4205(5)	12.3524(4)	32.9563(6)	9.2677(2)
<i>c</i> [Å]	13.7591(5)	16.0237(4)	10.3765(2)	14.4387(3)
α [°]	90.0	98.802(1)	90.0	85.924(1)
β [°]	106.940(1)	91.216(1)	93.045(1)	86.498(1)
γ [°]	90.0	106.851(3)	90.0	69.997(1)
<i>V</i> [Å ³]	1630.20(2)	2093.90(2)	2223.12(7)	821.82(3)
<i>Z</i>	4	2	4	2
ρ (calcd) [g·cm ⁻³]	1.331	1.214	1.227	1.686
μ [mm ⁻¹]	0.64	0.25	0.48	0.25
<i>F</i> (000)	696	1001	888	420
Temperatura [K]	150	293	293	293
Datos de colección				
θ Rango para colección de datos [°]	2.4 a 28.7	2.9 a 27.5	2.9 a 27.5	2.9 a 27.5
	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 14	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 8	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8
Índice de rangos	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 15	-16 ≤ <i>k</i> ≤ 16	-41 ≤ <i>k</i> ≤ 42	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12
	-14 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Reflexiones colectadas	24060	38183	33451	15094
Reflexiones independientes	4214	9343	5069	3658
Reflexiones observadas [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	3521	6577	3737	3778
<i>R</i> _{int}	0.034	0.085	0.051	0.032
Refinamiento sobre <i>F</i>²				
Reflexiones/parámetros/restricciones	4214/242/0	9343/551/18	5069/278/0	3658/242/0
GooF = <i>S</i>	1.04	1.14	1.04	1.07
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.026	0.067	0.044	0.017
<i>wR</i> ₂	0.059	0.167	0.108	0.043
$\Delta\rho$ max/ $\Delta\rho$ min (e·Å ⁻³)	0.27/-0.24	0.35/-0.37	0.37/-0.30	0.33/-0.64

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum F_o^2}, R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR_2 = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

Tabla A2. Datos Cristalográficos de los compuestos 8-11

Datos del cristal				
Compuesto	8	9	10	11
Formula empírica	C ₁₄ H ₃₀ N ₂ S ₄ Sn	C ₁₆ H ₃₄ N ₂ S ₄ Sn	2(C ₂₀ H ₂₆ N ₂ S ₄ Si)	C ₂₄ H ₃₄ N ₂ S ₄ Si
Peso Molecular [g·mol ⁻¹]	473.37	501.42	450.78	506.89
Tamaño del cristal [mm]	0.25x0.23x0.15	0.35x0.1x0.08	0.30x0.25x0.20	0.50x0.29x0.21
Forma del cristal	Prisma	Aguja	Prisma	Prisma
Color del cristal	Incoloro	Incoloro	Incoloro	Incoloro
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico	Ortorrómico
Grupo espacial	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P$\bar{1}$</i>	<i>Pbcn</i>
<i>a</i> [Å]	6.1906(2)	8.9548(4)	11.8087(3)	14.4898(7)
<i>b</i> [Å]	19.3715(5)	5.6825(1)	12.3835(4)	7.9146(3)
<i>c</i> [Å]	17.7799(6)	22.0972(8)	15.7109(4)	23.3501(1)
α [°]	90.0	90.0	91.959(2)	90.0
β [°]	94.150(1)	94.235(1)	94.606(2)	90.0
γ [°]	90.0	90.0	105.464(2)	90.0
<i>V</i> [Å ³]	2126.60(1)	1121.36(7)	2203.43(1)	2677.82(2)
<i>Z</i>	4	2	2	4
ρ (calcd) [g·cm ⁻³]	1.478	1.485	1.359	1.257
μ [mm ⁻¹]	1.59	1.51	0.49	0.41
<i>F</i> (000)	968	516	952	1080
Temperatura [K]	293	293	293	296
Datos de colección				
θ Rango para colección de datos [°]	2.9 a 27.5	2.9 a 27.5	2.9 a 27.5	2.9 a 27.5
	$-7 \leq h \leq 7$	$-11 \leq h \leq 11$	$-15 \leq h \leq 15$	$-17 \leq h \leq 17$
Índice de rangos	$-22 \leq k \leq 24$	$-5 \leq k \leq 7$	$-16 \leq k \leq 16$	$-9 \leq k \leq 8$
	$-22 \leq l \leq 21$	$-28 \leq l \leq 28$	$-20 \leq l \leq 19$	$-28 \leq l \leq 27$
Reflexiones colectadas	17810	7626	49257	12670
Reflexiones independientes	4542	2543	10077	2524
Reflexiones observadas [$I > 2\sigma(I)$]	2762	2243	5946	2124
<i>R</i> _{int}	0.102	0.038	0.108	0.032
Refinamiento sobre F²				
Reflexiones/parámetros/restricciones	4542/196/0	2543/109/0	10077/695/0	2524/209/0
GooF = S	0.99	1.05	1.00	1.09
<i>R</i> ₁ [$I > 2\sigma(I)$]	0.043	0.028	0.051	0.040
<i>wR</i> ₂	0.124	0.066	0.127	0.096
$\Delta\rho$ max/ $\Delta\rho$ min (e·Å ⁻³)	0.68/-0.67	0.39/-0.49	0.34/-0.35	0.22/-0.24

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum F_o^2}, R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR_2 = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

Tabla A3. Datos Cristalográficos de los compuestos **13**, **14**, **17** y **19**

Datos del cristal				
Compuesto	13	14	17	19
Formula empírica	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ S ₄ Sn	C ₂₄ H ₃₄ N ₂ S ₄ Sn	C ₁₆ H ₃₆ N ₂ OS ₄ Si ₂	C ₁₃ H ₂₇ N ₃ S ₆ Si
Peso Molecular [g·mol ⁻¹]	541.40	597.51	456.90	445.85
Tamaño del cristal [mm]	0.25x0.13x0.13	0.35x0.1x0.08	0.25x0.2x0.1	0.25x0.15x0.13
Forma del cristal	Prisma	Placa	Prisma	Prisma
Color del cristal	Incoloro	Incoloro	Incoloro	Incoloro
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Trigonal
Grupo espacial	<i>P2₁/n</i>	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>R$\bar{3}$</i>
<i>a</i> [Å]	9.1956(2)	24.0184(4)	9.2769(4)	10.3154(4)
<i>b</i> [Å]	21.2495(5)	16.2842(3)	11.3690(4)	10.3154 (4)
<i>c</i> [Å]	11.7456(2)	7.1444(1)	12.7579(7)	33.6927 (2)
α [°]	90.0	90.0	90.0	90.0
β [°]	96.074(1)	94.749(1)	110.440(1)	90.0
γ [°]	90.0	90.0	90.0	120.0
<i>V</i> [Å ³]	2281.92(1)	2784.73(8)	1260.85(1)	3104.54(2)
<i>Z</i>	4	4	4	6
ρ (calcd) [g·cm ⁻³]	1.576	1.425	1.203	1.431
μ [mm ⁻¹]	1.49	1.22	0.48	0.72
<i>F</i> (000)	1096	1224	492	1416
Temperatura [K]	173	293	293	293
Datos de colección				
θ Rango para colección de datos [°]	1.0 a 27.5	2.9 a 27.5	3.0 a 27.5	1.0 a 27.5
	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11	-30 ≤ <i>h</i> ≤ 30	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 12
Índice de rangos	-22 ≤ <i>k</i> ≤ 27	-20 ≤ <i>k</i> ≤ 20	-14 ≤ <i>k</i> ≤ 11	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12
	-15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-9 ≤ <i>l</i> ≤ 8	-16 ≤ <i>l</i> ≤ 11	-43 ≤ <i>l</i> ≤ 38
Reflexiones colectadas	18835	23635	8786	1398
Reflexiones independientes	5195	3065	2864	802
Reflexiones observadas [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	4574	2784	1193	691
<i>R</i> _{int}	0.028	0.040	0.069	0.018
Refinamiento sobre F²				
Reflexiones/parámetros/restricciones	5195/384/0	3065/143/0	1084/115/0	802/106/0
GooF = <i>S</i>	1.25	1.06	0.99	1.05
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.026	0.030	0.046	0.034
<i>wR</i> ₂	0.083	0.071	0.047	0.079
$\Delta\rho$ max/ $\Delta\rho$ min (e·Å ⁻³)	0.55/-0.78	0.63/-0.51	0.28/-0.17	0.19/-0.18

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum F_o^2}, R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR_2 = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

Tabla A4. Datos Cristalográficos de los compuestos **20-23**

Datos del cristal				
Compuesto	20	22	23a	23b
Formula empírica	C ₁₉ H ₃₉ N ₃ S ₆ Si	C ₁₃ H ₂₇ N ₃ S ₆ Sn	C ₁₉ H ₃₉ N ₃ S ₆ Sn	3(C ₁₉ H ₃₉ N ₃ S ₆ Sn)
Peso Molecular [g·mol ⁻¹]	530.01	536.47	620.63	620.63
Tamaño del cristal [mm]	0.50x0.28x0.20	0.2x0.15x0.08	0.55x0.15x0.1	0.1x0.1x0.1
Forma del cristal	Prisma	Prisma	Prisma	Prisma
Color del cristal	Incoloro	Amarillo	Incoloro	Incoloro
Sistema Cristalino	Ortorrómbico	Trigonal	Trigonal	Trigonal
Grupo espacial	<i>Pnma</i>	<i>R$\bar{3}$</i>	<i>R$\bar{3}$</i>	<i>R$\bar{3}$</i>
<i>a</i> [Å]	17.0131(7)	10.5022(2)	18.5116(3)	16.0878(2)
<i>b</i> [Å]	21.2927(1)	10.5022(2)	18.5116(3)	16.0878(2)
<i>c</i> [Å]	7.1656(3)	33.9135(4)	13.6859(4)	54.3878(7)
α [°]	90.0	90.0	90.0	90.0
β [°]	90.0	90.0	90.0	90.0
γ [°]	90.0	120.0	120.0	120.0
<i>V</i> [Å ³]	2595.84(2)	3239.28(2)	4061.55(1)	12190.63(3)
<i>Z</i>	4	6	6	18
ρ (calcd) [g·cm ⁻³]	1.356	1.650	1.522	1.522
μ [mm ⁻¹]	0.59	1.77	1.42	1.42
<i>F</i> (000)	1136	1632	1920	5760
Temperatura [K]	296	293	173	293
Datos de colección				
θ Rango para colección de datos [°]	2.9 a 27.5	2.9 a 30.0	2.9 a 27.5	2.9 a 27.5
	-30 ≤ <i>h</i> ≤ 23	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 23	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20
Índice de rangos	-37 ≤ <i>k</i> ≤ 38	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 13	-23 ≤ <i>k</i> ≤ 23	-20 ≤ <i>k</i> ≤ 20
	-12 ≤ <i>l</i> ≤ 8	-47 ≤ <i>l</i> ≤ 45	-17 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-65 ≤ <i>l</i> ≤ 70
Reflexiones colectadas	41916	9464	12701	70075
Reflexiones independientes	7888	2045	2053	6217
Reflexiones observadas [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	4991	1835	1732	4708
<i>R</i> _{int}	0.043	0.030	0.052	0.079
Refinamiento sobre <i>F</i>²				
Reflexiones/parámetros/restricciones	7888/220/0	2045/106/0	2053/94/0	6217/327/0
GooF = <i>S</i>	1.03	1.05	1.04	1.04
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.043	0.027	0.028	0.042
<i>wR</i> ₂	0.101	0.062	0.070	0.104
$\Delta\rho$ max/ $\Delta\rho$ min (e·Å ⁻³)	0.37/-0.44	0.5/-0.42	0.33/-0.55	2.52/-1.53

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum F_o^2}, R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR_2 = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

Tabla A5. Datos Cristalográficos de los compuestos **25**, **28**, **35** y **36**

Datos del cristal				
Compuesto	25	28	35	36
Formula empírica	C ₁₈ H ₂₉ N ₃ S ₆ Si	C ₁₈ H ₂₉ N ₃ S ₆ Ge	C ₁₆ H ₃₂ N ₄ S ₈ Sn	C ₂₄ H ₄₈ N ₄ S ₈ Sn
Peso Molecular [g·mol ⁻¹]	507.92	552.47	655.68	767.89
Tamaño del cristal [mm]	0.25x0.13x0.13	0.2x0.08x0.05	0.15x0.1x0.05	0.25x0.1x0.05
Forma del cristal	Fragmento	Aguja	Placa	Prisma
Color del cristal	Amarillo	Incoloro	Incoloro	Amarillo
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P$\bar{1}$</i>	<i>P2/n</i>
<i>a</i> [Å]	10.1982(2)	10.2386(2)	11.2874(2)	11.3745(3)
<i>b</i> [Å]	22.8117(5)	22.9054(4)	11.7301(3)	8.8381(2)
<i>c</i> [Å]	10.6781(2)	10.7356(2)	11.8315(3)	17.0688(4)
α [°]	90.0	90.0	60.466(1)	90.0
β [°]	103.584(9)	103.660(1)	79.336(1)	98.497(1)
γ [°]	90.0	90.0	87.502(1)	90.0
<i>V</i> [Å ³]	2414.63(1)	2446.49(8)	1337.35(5)	1697.07(7)
<i>Z</i>	4	4	2	2
ρ (calcd) [g·cm ⁻³]	1.397	1.497	1.628	1.503
μ [mm ⁻¹]	0.63	1.78	1.59	1.27
<i>F</i> (000)	1072	1140	668	796
Temperatura [K]	293	293	293	293
Datos de colección				
θ Rango para colección de datos [°]	2.9 a 27.5	1.0 a 27.5	2.9 a 27.5	1.0 a 27.5
	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 13	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14
Índice de rangos	-26 ≤ <i>k</i> ≤ 29	-29 ≤ <i>k</i> ≤ 29	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 13	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 11
	-13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-15 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-22 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Reflexiones colectadas	23965	34584	31169	22762
Reflexiones independientes	5465	5586	6135	3879
Reflexiones observadas [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	3944	3855	4940	3418
<i>R</i> _{int}	0.056	0.068	0.040	0.043
Refinamiento sobre F²				
Reflexiones/parámetros/restricciones	5465/336/0	5586/328/0	6135/379/0	3879/212/0
GooF = <i>S</i>	1.12	1.09	1.04	1.27
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.045	0.040	0.030	0.028
<i>wR</i> ₂	0.129	0.117	0.067	0.089
$\Delta\rho$ max/ $\Delta\rho$ min (e·Å ⁻³)	0.70/-0.36	0.60/-0.59	0.77/-0.59	0.66/-1.43

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum F_o^2}, R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR_2 = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

Tabla A6. Datos Cristalográficos de los compuestos 41-43 y 45

Datos del cristal				
Compuesto	41	42	43	45
Formula empírica	C ₁₆ H ₁₈ NOPS ₂	C ₁₆ H ₁₈ NPS ₃	C ₁₆ H ₁₈ NPS ₂ Se	C ₁₄ H ₂₁ N ₂ PS ₄ Se
Peso Molecular [g·mol ⁻¹]	335.42	351.49	398.38	455.52
Tamaño del cristal [mm]	0.14x0.09x0.02	0.2x0.10x0.03	0.2x0.2x0.04	0.2x0.2x0.04
Forma del cristal	Placa	Placa	Placa	Fragmento
Color del cristal	Incoloro	Incoloro	Incoloro	Incoloro
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	8.8705(4)	15.643(3)	15.455(3)	9.0886(4)
<i>b</i> [Å]	16.2067(8)	10.089(2)	10.312(2)	9.7044(5)
<i>c</i> [Å]	11.2474(6)	11.228(2)	11.323(2)	22.1986(2)
α [°]	90.0	90.0	90.0	90.0
β [°]	98.584(2)	93.36(3)	93.52(3)	90.401(2)
γ [°]	90.0	90.0	90.0	90.0
<i>V</i> [Å ³]	1598.83(4)	1769.0(6)	1801.3(6)	1931.61(2)
<i>Z</i>	4	4	4	4
ρ (calcd) [g·cm ⁻³]	1.393	1.32	1.469	1.566
μ [mm ⁻¹]	0.43	0.50	2.40	2.46
<i>F</i> (000)	704	736	808	928
Temperatura [K]	100	293	293	293
Datos de colección				
θ Rango para colección de datos [°]	2.5 a 27.1	3.0 a 27.5	2.9 a 27.5	2.9 a 27.5
	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 20	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 20	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11
Índice de rangos	-20 ≤ <i>k</i> ≤ 20	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 13	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 13	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12
	-14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-14 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-11 ≤ <i>l</i> ≤ 14	-28 ≤ <i>l</i> ≤ 28
Reflexiones colectadas	28064	17137	22245	19624
Reflexiones independientes	3542	4011	4132	4255
Reflexiones observadas [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	3123	2075	2608	2642
<i>R</i> _{int}	0.037	0.076	0.073	0.072
Refinamiento sobre F²				
Reflexiones/parámetros/restricciones	3542/336/0	4011/211/96	4132/191/0	4255/201/31
GooF = <i>S</i>	1.07	1.02	1.03	1.10
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.032	0.045	0.041	0.081
<i>wR</i> ₂	0.068	0.110	0.110	0.209
$\Delta\rho$ max/ $\Delta\rho$ min (e·Å ⁻³)	0.37/-0.32	0.19/-0.26	0.29/-0.51	1.42/-0.82

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum F_o^2}, R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR_2 = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

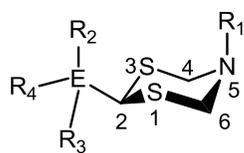
Tabla A7. Datos Cristalográficos de los compuestos 47, 49, 50 y 60

Datos del cristal				
Compuesto	47	49	49-50	60
Formula empírica	C ₁₂ H ₂₄ N ₃ PS ₆ Se	C ₈ H ₁₆ N ₂ S ₅	C ₁₆ H ₃₂ N ₄ S ₉ Se	C ₁₀ H ₂₈ B ₂ N ₂ S ₄ Si
Peso Molecular [g·mol ⁻¹]	512.66	300.55	647.96	354.31
Tamaño del cristal [mm]	0.1x0.05x0.05	0.19x0.04x0.02	0.23x0.15x0.08	0.65x0.35x0.12
Forma del cristal	Placa	Aguja	Prisma	Prisma
Color del cristal	Incoloro	Incoloro	Incoloro	Incoloro
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Ortorrómbico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>Pbca</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> [Å]	25.7584(2)	12.6976(1)	10.7110(5)	19.4447(1)
<i>b</i> [Å]	9.7476(7)	10.8636(9)	10.8064(5)	9.9596(6)
<i>c</i> [Å]	17.5384(1)	10.7088(1)	23.0533(1)	11.0030(7)
α [°]	90.0	90.0	90.0	90.0
β [°]	100.460(6)	114.718(3)	90.0	116.649(2)
γ [°]	90.0	90.0	90.0	90.0
<i>V</i> [Å ³]	4330.30(6)	1341.80(2)	2668.40(2)	1904.50(2)
<i>Z</i>	8	4	4	4
ρ (calcd) [g·cm ⁻³]	1.573	1.488	1.613	1.236
μ [mm ⁻¹]	2.39	0.84	2.13	0.55
<i>F</i> (000)	2096	632	1336	760
Temperatura [K]	293	100	173	100
Datos de colección				
θ Rango para colección de datos [°]	2.9 a 27.5	2.6 a 25.9	2.9 a 27.5	2.3 a 28.8
	-32 ≤ <i>h</i> ≤ 32	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 13	-26 ≤ <i>h</i> ≤ 26
Índice de rangos	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 13	-14 ≤ <i>k</i> ≤ 14	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 13
	-22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-29 ≤ <i>l</i> ≤ 30	-14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Reflexiones colectadas	15987	43416	20436	19080
Reflexiones independientes	4814	2861	3059	2466
Reflexiones observadas [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	2322	2379	1795	2280
<i>R</i> _{int}	0.097	0.101	0.053	0.069
Refinamiento sobre <i>F</i>²				
Reflexiones/parámetros/restricciones	4814/211/0	2861/139/0	3059/231/66	2466/163/0
GooF = <i>S</i>	0.97	1.08	1.04	1.03
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.052	0.044	0.060	0.029
<i>wR</i> ₂	0.133	0.105	0.166	0.076
$\Delta\rho$ max/ $\Delta\rho$ min (e·Å ⁻³)	0.40/-0.54	0.64/-0.30	1.14/-0.74	0.66/-0.39

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum F_o^2}, R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, wR_2 = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

Tabla A8. Longitudes de enlace (Å), ángulos (°) y ángulos de torsión (°).

	4	5	6	7	8	9	10	11	13
Distancias									
R ₂ —E	1.852(2)	1.855(5)	1.851(3)	2.129(2)	2.116(6)	2.130(3)	1.861(3)	1.866(2)	2.135(2)
E—C2	1.896(1)	1.897(3)	1.896(2)	2.186(2)	2.172(5)	2.173(3)	1.892(3)	1.891(2)	2.178(2)
C2—S3	1.818(1)	1.809(5)	1.108(2)	1.808(2)	1.811(5)	1.798(3)	1.818(3)	1.810(2)	1.808(2)
S3—C4	1.845(2)	1.846(5)	1.850(3)	1.841(2)	1.840(6)	1.850(3)	1.838(3)	1.836(3)	1.848(2)
C4—N5	1.435(2)	1.443(7)	1.437(3)	1.443(2)	1.449(6)	1.427(3)	1.439(5)	1.440(4)	1.440(3)
N5—R ₁	1.457(2)	1.451(6)	1.486(3)	1.454(3)	1.464(7)	1.480(3)	1.455(4)	1.469(3)	1.457(3)
Ángulos									
R ₂ -E-R ₄	113.4(1)	113.1(2)	111.5(2)	115.9(2)	109.8(2)	115.1(1)	1.709(1)	108.3(1)	113.3(2)
R ₂ -E-C2	109.0(1)	108.6(2)	110.6(1)	106.8(2)	110.0(2)	109.8(1)	112.8(1)	111.4(1)	105.0(2)
C2-E-C2'	105.0(1)	105.4(2)	104.5(1)	107.3(2)	107.9(2)	103.1(1)	104.5(1)	103.3(1)	108.7(2)
E-C2-S1	108.8(2)	108.4(2)	109.1(1)	109.8(2)	111.7(2)	110.2(1)	110.7(2)	112.4(1)	106.9(1)
E-C2-S3	110.4(1)	110.1(2)	112.6(1)	108.2(1)	109.1(2)	111.1(1)	110.6(2)	114.8(1)	108.3(1)
S1-C2-S3	111.9(2)	113.4(2)	111.5(1)	112.6(1)	112.8(2)	112.6(1)	113.6(2)	111.4(1)	113.4(1)
C2-S3-C4	98.2(1)	98.4(2)	98.0(1)	98.5(1)	98.3(2)	98.4(1)	97.3(2)	98.0(1)	98.5(1)
S3-C4-N5	116.3(1)	115.8(4)	117.7(2)	115.7(1)	115.9(3)	118.0(2)	116.1(2)	116.7(2)	116.1(2)
C4-N5-R ₁	114.6(1)	115.2(4)	118.7(2)	113.9(2)	115.1(4)	120.1(2)	113.3(3)	116.3(2)	113.9(2)
A. Torsión									
R ₂ -E-C2-S1	67.0(2)	50.4(3)	33.3(2)	33.2(1)	92.2(3)	4.6(2)	58.0(2)	68.2(1)	39.8(1)
R ₂ -E-C2-S3	-56.3(2)	-74.2(3)	-91.1(2)	-90.2(1)	-33.2(3)	-120.9(1)	-68.7(2)	-60.5(2)	-82.7(1)
C2'-E-C2-S1	-50.2(1)	-67.8(3)	-84.5(1)	-85.1(1)	-28.4(3)	-111.6(1)	-60.9(2)	-51.3(1)	-84.1(1)
C2'-E-C2-S3	-173.6(1)	167.7(2)	151.2(1)	151.5(1)	-153.8(2)	122.9(1)	172.3(2)	-180.0(1)	153.4(1)



- 4** R₁ = R₂ = R₄ = Me, R₃ = MeDtz, E = Si
5 R₁ = *i*Pr, R₂ = R₄ = Me, R₃ = *i*PrDtz, E = Si
6 R₁ = *t*Bu, R₂ = R₄ = Me, R₃ = *t*BuDtz, E = Si
7 R₁ = R₂ = R₄ = Me, R₃ = MeDtz, E = Sn
8 R₁ = *i*Pr, R₂ = R₄ = Me, R₃ = *i*PrDtz, E = Sn
9 R₁ = *t*Bu, R₂ = R₄ = Me, R₃ = *t*BuDtz, E = Sn
10 R₁ = Me, R₂ = R₄ = Ph, R₃ = MeDtz, E = Si
11 R₁ = *i*Pr, R₂ = R₄ = Ph, R₃ = *i*PrDtz, E = Ge
13 R₁ = Me, R₂ = R₄ = Ph, R₃ = MeDtz, E = Sn

Tabla A9. Longitudes de enlace (Å), ángulos (°) y ángulos de torsión (°).

	14,E=Sn	17,E=Si	19,E=Si	20,E=Si	22,E=Sn	23a,E=Sn	23b, E = Sn		25,E=Si		
Distancias											
							ec	ax			
R ₂ —E	2.131(2)	1.853(6)	1.855(6)	1.854(2)	2.124(4)	2.127(4)	2.122(8)	2.122(7)	1.867(3)		
E—C2	2.169(3)	1.878(4)	1.902(4)	1.895(1)	2.172(3)	2.169(2)	2.190(5)	2.191(5)	1.890(3)		
C2—S3	1.785(3)	1.814(4)	1.826(4)	1.817(1)	1.812(2)	1.809(3)	1.807(5)	1.805(6)	1.815(3)		
S3—C4	1.831(4)	1.826(4)	1.842(5)	1.839(1)	1.848(4)	1.840(3)	1.838(5)	1.834(6)	1.843(4)		
C4—N5	1.438(4)	1.454(7)	1.424(6)	1.444(2)	1.425(3)	1.448(5)	1.443(5)	1.459(7)	1.436(5)		
N5—R ₁	1.457(4)	1.465(6)	1.452(7)	1.478(2)	1.443(6)	1.465(4)	1.473(6)	1.485(6)	1.479(6)		
Si—O		1.601(1)									
Ángulos											
R ₂ -E-R ₄	109.5(1)	112.5(2)									
R ₂ -E-C2	110.5(1)	108.5(2)	108.5(2)	110.3(2)	108.2(1)	112.1(1)	109.8()	114.5(2)	113.8(1)		
C2-E-C2'	104.2(1)		110.4(2)	105.6(2)	110.7(1)	106.7(1)	109.2()	104.0(2)	104.7(1)		
C2-E-O		106.8(1)									
E-C2-S1	109.6(1)	112.0(2)	114.9(2)	111.7(2)	113.3(1)	110.0(1)	108.0(3)	114.3(3)	108.7(2)		
E-C2-S3	111.1(1)	109.4(2)	108.7(2)	112.6(2)	107.0(1)	108.9(1)	107.5(2)	113.5(3)	117.1(2)		
S1-C2-S3	113.3(1)	111.4(2)	111.0(2)	112.8(2)	112.1(2)	113.1(2)	112.8(2)	113.1(3)	111.6(2)		
C2-S3-C4	97.7(2)	99.8(2)	98.4(2)	98.1(1)	97.9(1)	97.8(1)	99.7(2)	99.2(2)	95.2(2)		
S3-C4-N5	116.1(2)	115.9(3)	117.4(3)	116.5(1)	117.0(2)	116.1(2)	116.1(4)	115.6(4)	117.1(3)		
C4-N5-R ₁	114.6(3)	115.4(4)	115.2(4)	115.3(1)	115.2(3)	116.3(2)	115.5(4)	116.3(4)	113.7(3)		
A. Torsión											
R ₂ -E-C2-S1	59.9(1)	-172.6(2)	159.6(2)	165.5(1)	160.1(2)	95.0(2)	98.0(3)	97.7(3)	55.4(2)		
R ₂ -E-C2-S3	-66.1(1)	63.4(3)	34.6(3)	37.3(1)	36.0(2)	-29.5(2)	-24.1(3)	-34.0(4)	-72.1(2)		
C2'-E-C2-S1	-59.3(1)		40.7(2)	-75.3(1)	-81.5(2)	-28.1(2)	-22.4(3)	-27.9(3)	-63.6(2)		
C2'-E-C2-S3	174.6(1)		-84.3(2)	156.4(1)	154.4(1)	-152.6(1)	-144.4(2)	-159.6(3)	168.9(2)		

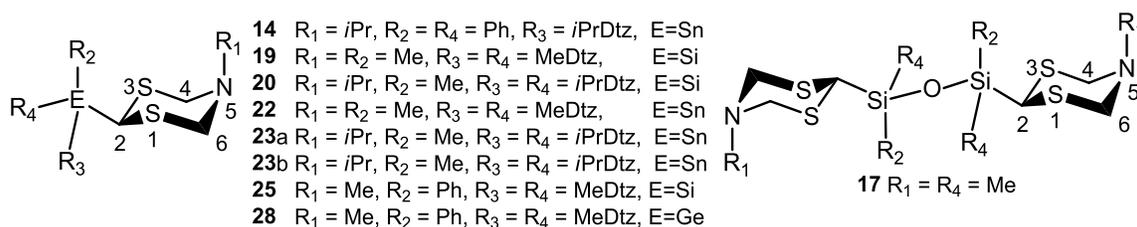
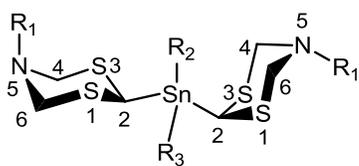
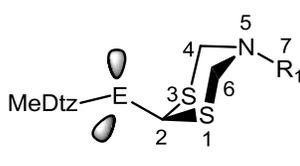


Tabla A10. Longitudes de enlace (Å), ángulos (°) y ángulos de torsión (°).

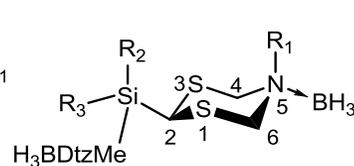
	28, E = Ge		35, E = Sn		36, E = Sn		49, E = S	50, E = Se	60, E = Si
Distancias		ec	ax	ec	ax				
N5—BH ₃									1.636(2)
E—C2	1.972(3)	2.174(3)	2.184(3)	2.189(2)	2.206(2)	1.820(5)	2.016(2)	1.893(1)	
C2—S3	1.807(3)	1.805(4)	1.801(3)	1.810(2)	1.804(3)	1.811(4)	1.819(2)	1.812(1)	
S3—C4	1.847(4)	1.835(3)	1.830(4)	1.850(3)	1.841(3)	1.819(4)	1.844(1)	1.810(1)	
C4—N5	1.444(5)	1.433(4)	1.435(4)	1.445(3)	1.438(3)	1.443(5)	1.451(1)	1.499(1)	
N5—R ₁	1.445(6)	1.443(7)	1.456(5)	1.490(3)	1.481(3)	1.459(4)	1.454(1)	1.489(2)	
Ángulos									
R ₂ -E-C2	114.0(1)	106.8(1)	114.0(1)	102.2(1)	108.0(2)				110.2(2)
C2-E-C2'	104.5(1)	105.9(1)	112.5(1)	104.8(1)	129.6(2)	102.1(2)	97.2(8)	112.1(2)	
E-C2-S1	107.9(1)	108.6(2)	112.4(2)	108.7(1)	114.0(1)	108.3(2)	111.1(1)	110.7(2)	
E-C2-S3	115.8(2)	112.8(2)	117.0(2)	109.5(1)	117.0(1)	114.5(2)	110.1(1)	116.7(2)	
S1-C2-S3	112.3(2)	112.5(2)	113.5(2)	111.7(1)	113.2(1)	113.6(2)	111.2(1)	110.2(1)	
C2-S3-C4	95.7(2)	97.3(2)	98.3(2)	98.8(1)	97.8(1)	98.7(2)	101.0(8)	97.8(1)	
S3-C4-N5	116.2(3)	117.1(2)	116.3(2)	116.3(2)	116.0(2)	116.6(3)	112.0(5)	116.4(1)	
C4-N5-R ₁	113.4(4)	114.4(3)	115.7(3)	114.4(2)	115.9(2)	115.0(4)	114.9(4)	111.2(1)	
A. Torsión									
R ₂ -E-C2-S1	54.4(2)	47.4(2)	-80.3(2)	68.5(1)	-118.4(1)				-171.6(1)
R ₂ -E-C2-S3	-72.4(2)	-78.0(2)	145.9(2)	-53.8(1)	106.3(1)				61.2(1)
C2'-E-C2-S1	-64.0(3)	-74.4(2)	161.7(2)	-44.0(1)	115.5(1)	-179.4(2)	-56.6(1)	70.0(1)	
C2'-E-C2-S3	169.2(3)	160.0(2)	27.8(2)	-166.3(1)	-19.8(2)	52.6(2)	179.6(1)	-57.0(1)	



35 R₁ = Me, R₂ = R₃ = MeDtz
 36 R₁ = *i*Pr, R₂ = R₃ = *i*PrDtz



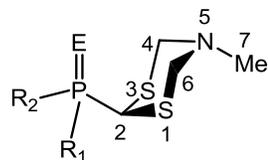
49 R₁ = Me, E = S
 50 R₁ = Me, E = Se



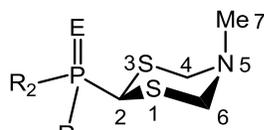
60 R₁ = R₂ = R₃ = Me

Tabla A11. Longitudes de enlace (Å), ángulos (°) y ángulos de torsión (°).

	41, E = O	42, E = S	43, E = Se	45, E = Se	47, E = Se
Distancias					
P=E	1.494(1)	1.950(1)	2.096(3)	2.089(2)	2.106(1)
P—R ₂	1.807(2)	1.806(2)	1.813(3)	1.815(2)	1.858(1)
P—C2	1.825(2)	1.825(2)	1.830(3)	1.842(2)	1.856(1)
C2—S3	1.815(2)	1.803(2)	1.810(3)	1.810(2)	1.817(2)
S3—C4	1.851(2)	1.859(4)	1.856(4)	1.851(2)	1.836(2)
C4—N5	1.438(2)	1.423(4)	1.423(5)	1.412(1)	1.438(2)
N5—Me	1.457(2)	1.446(4)	1.465(5)	1.475(1)	1.455(1)
Ángulos					
R ₂ -P-E	111.8(2)	112.9(1)	113.3(1)	114.6(3)	109.9(2)
E-P-C2	113.5(2)	112.9(1)	112.9(1)	114.8(2)	116.7(2)
P-C2-S1	113.2(2)	109.0(1)	108.5(1)	114.8(4)	114.5(2)
P-C2-S3	111.6(2)	109.5(1)	109.3(1)	111.6(4)	112.4(2)
S1-C2-S3	113.4(2)	113.7(1)	113.6(1)	115.9(4)	115.7(3)
C2-S3-C4	100.4(1)	97.7(3)	97.8(2)	101.4(4)	101.7(2)
S3-C4-N5	116.5(1)	116.0(3)	116.0(3)	116.3(3)	116.0(4)
C4-N5-Me	114.9(1)	114.8(3)	114.4(3)	116.2(3)	116.2(4)
A. Torsión					
E-P-C2-S1	68.5(1)	69.1(1)	68.0(1)	68.8(4)	67.5(3)
E-P-C2-S3	-61.0(1)	-55.9(1)	-56.5(2)	-67.4(4)	-67.1(3)
R ₁ -P-C2-S1	-53.5(1)	-54.1(1)	-55.0(2)	-52.4(5)	-52.4(3)
R ₁ -P-C2-S3	176.9(1)	-179.1(1)	-179.4(1)	173.1(4)	173.0(3)



41 R₁ = R₂ = Ph
 45 R₁ = MeDtz, R₂ = Ph
 47 R₁ = R₂ = MeDtz



42 R₁ = R₂ = Ph
 43 R₁ = R₂ = Ph

Anexo B

Determinación de carácter sp^3 en el nitrógeno.

El porcentaje sp^3 en un átomo está directamente relacionado con porcentaje de carácter tetraédrico y puede ser calculado mediante la ecuación de Oki, Ecuación 1b.⁷¹

$$\%CT = \frac{120^\circ - (\theta_1 + \theta_2 + \theta_3)/3}{120^\circ - 109.5^\circ} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 1b}$$

Donde θ_n ($n = 1, 2$ y 3), representa los ángulos de enlace alrededor del átomo analizado, Figura 1b. Se considera que un átomo tiene 100 % de carácter tetraédrico (100 % de hibridación sp^3) cuando los tres ángulos de enlace son de 109.5° . Por otro lado si los tres ángulos son de 120° se dice que tiene 0 % de carácter tetraédrico, en otras palabras, se asigna un 100 % de hibridación sp^2 .

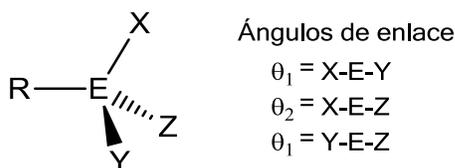


Figura 1b. Ángulos de enlace en torno al átomo analizado E.

El porcentaje de carácter tetraédrico se ha utilizado como una medida para cuantificar el cambio de hibridación de un átomo de boro de trigonal (sp^2) a tetraédrico (sp^3).⁷¹ Sin embargo, este análisis se ha extrapolado para determinar el porcentaje de carácter sp^3 en el átomo de nitrógeno en 5-alkil-[1,3,5]-ditiazinanos, como medida para determinar el grado de repulsión de los sustituyentes.⁷²

Anexo C1

En la Figura C1 se muestra el cálculo de orbitales moleculares para el compuesto **22**. El cálculo fue realizado con Gaussian03¹⁵⁰ mediante el método híbrido B3LYP utilizando como base el pseudo-potencial LANL2DZ.

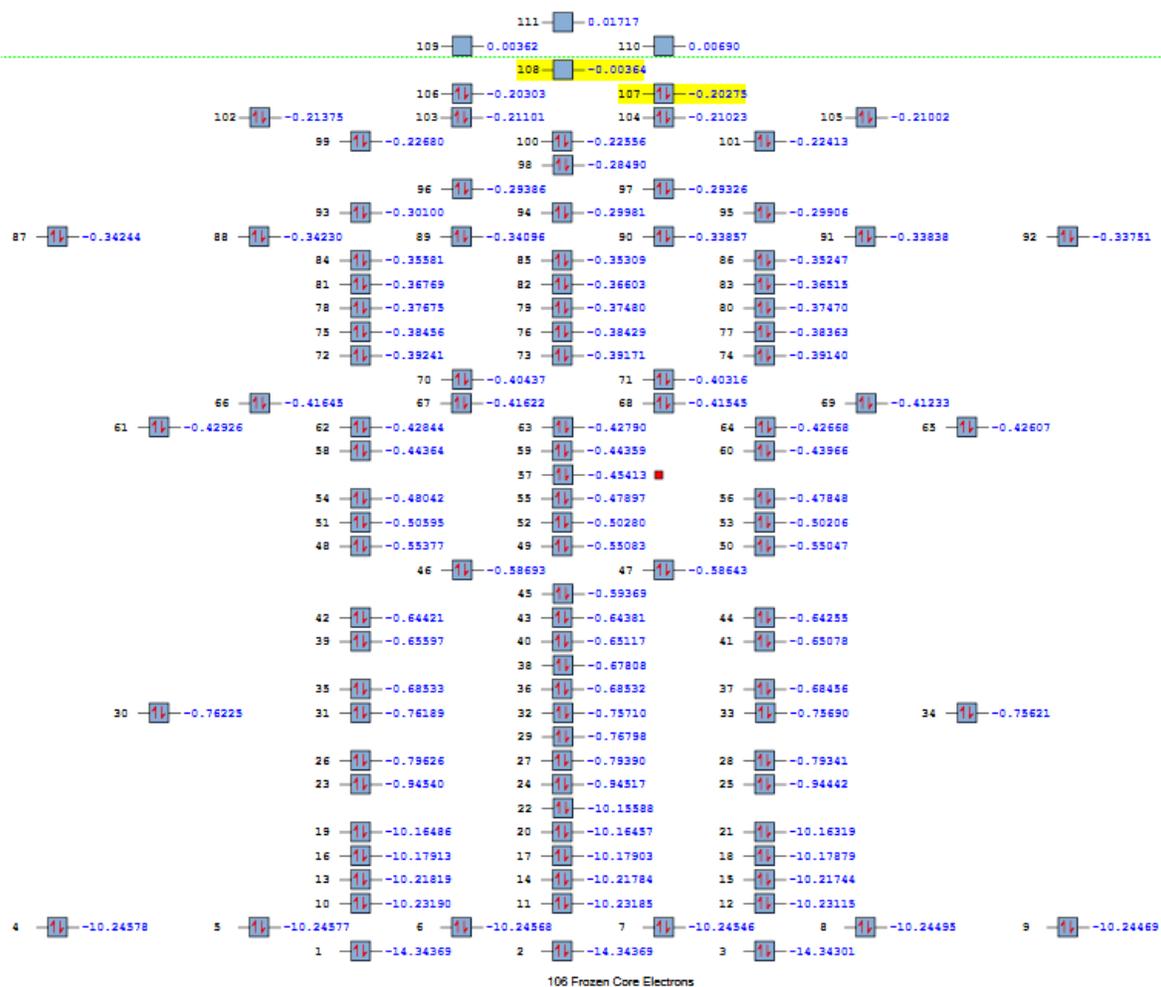


Figura C1. Diagrama energético de orbitales moleculares ocupados para el compuesto **22** (umbral de degeneración=0.005 Hartrees). La energía de cada orbital se proporciona en unidades atómicas (Hartrees). Los orbitales marcados en amarillo corresponden a los orbitales frontera HOMO y LUMO. El orbital interno número 57 mostrado en la Figura 5.12 se marca con un cuadro rojo

Anexo C2. Interacciones intramoleculares S \cdots Hax

Se realizó el análisis de Bader para estudiar los aspectos topológicos de la densidad electrónica y el potencial electrostático entre un átomo de azufre y un hidrógeno H2ax vecino. El análisis se realizó en el paquete de DeMon2k VERSIÓN 4.3.6,¹⁵² con la base DZVP y como base auxiliar la GEN-A2.

En la Figura C2 se pueden observar trayectorias y puntos críticos de enlace S \cdots H desde los hidrógenos axiales de los ditiazinanos hacia los átomos de azufre más cercanos presentes en un ditiazinano contiguo, esto indica la presencia de interacciones estabilizantes por puentes de hidrógeno. El análisis de Bader aplicado al potencial electrostático mostrado en la Figura C2 b, revela un comportamiento similar, observándose no obstante la ausencia de trayectorias de enlace S \cdots H. Este comportamiento observado en el compuesto **22**, indica el carácter covalente preponderante de las interacciones S \cdots H.

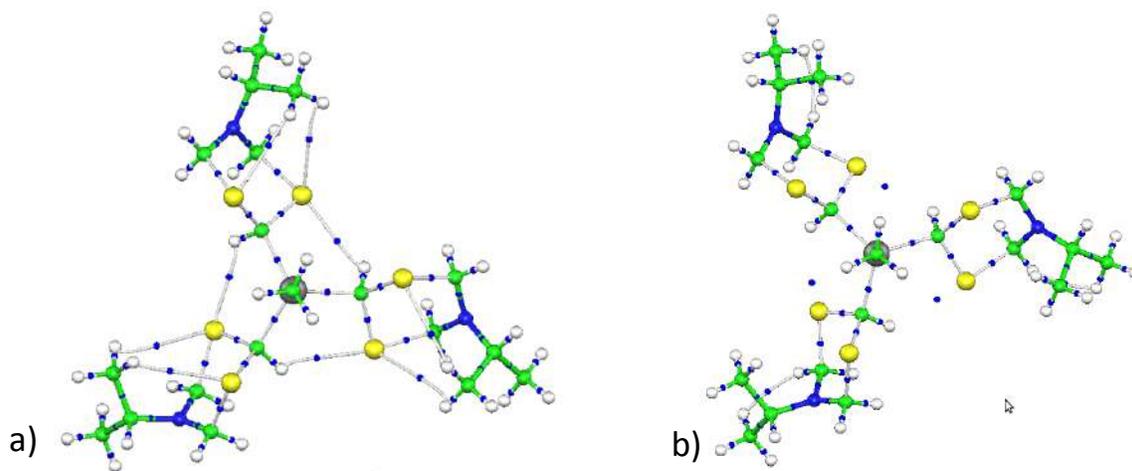


Figura C2. Análisis de Bader de a) la densidad electrónica y b) el potencial electrostático del compuesto **22**. Las líneas grises marcan trayectorias de enlace, que se corresponden con los puntos críticos de enlace (puntos azules) contenidos en las mismas.

Para tratar de racionalizar dichas observaciones, se analizó en detalle el comportamiento de la densidad electrónica y el potencial electrostático de las interacciones S \cdots H. Para ello, se trazaron contornos de densidad electrónica y de potencial electrostático en dos planos distintos. Uno de los cuales contiene el par de átomos que interactúan a lo largo del cual se debe observar un mínimo en la

densidad electrónica o el potencial electrostático, y el segundo que bisecta a la línea que conecta a los átomos de azufre (S) e hidrógeno (H2ax), en el cual ha de observarse un máximo de densidad electrónica o de potencial electrostático. Un punto en el cual la densidad electrónica o el potencial electrostático manifiestan un mínimo en una dirección y un máximo en otra, se conoce como un punto crítico de orden y signatura (3,-1) que es lo que se conoce como un punto crítico de enlace y que tiene la peculiaridad de concentrar densidad electrónica o potencial electrostático en el plano que corta la línea que conecta al par de átomos que interaccionan y que pasa sobre el punto crítico de enlace.

En la Figura C3, se muestra el contorno de densidad electrónica construido en el plano que contiene a un átomo (S) y un protón axial (H2ax), la densidad electrónica en dicho plano muestra un mínimo entre el azufre (S) y el protón (H2ax) en torno del punto crítico de enlace (círculo rojo). Cuando se construye un contorno de este mismo tipo pero en el plano que corta a la línea que conecta a los átomos de azufre (S) y el protón (H2ax), Figura C3 b, se observa que en este contorno la densidad electrónica manifiesta un máximo y tiende a concentrarse en torno del punto crítico, a esta clase de puntos críticos se les denomina atractores nucleares, pues tienden a concentrar densidad electrónica entre pares atómicos enlazados.

Se analizó esta misma clase de contornos construidos para el potencial electrostático, la concentración de potencial electrostático negativo entre los átomos de azufre (S) e hidrógeno (H2ax), es menos pronunciada en comparación con la concentración de densidad electrónica para dicho par atómico en el mismo punto, Figura C4 (círculo azul). Se concluye que las interacciones S...H que se observan en el compuesto **22** tienen una componente covalente importante y una menor contribución electrostática.

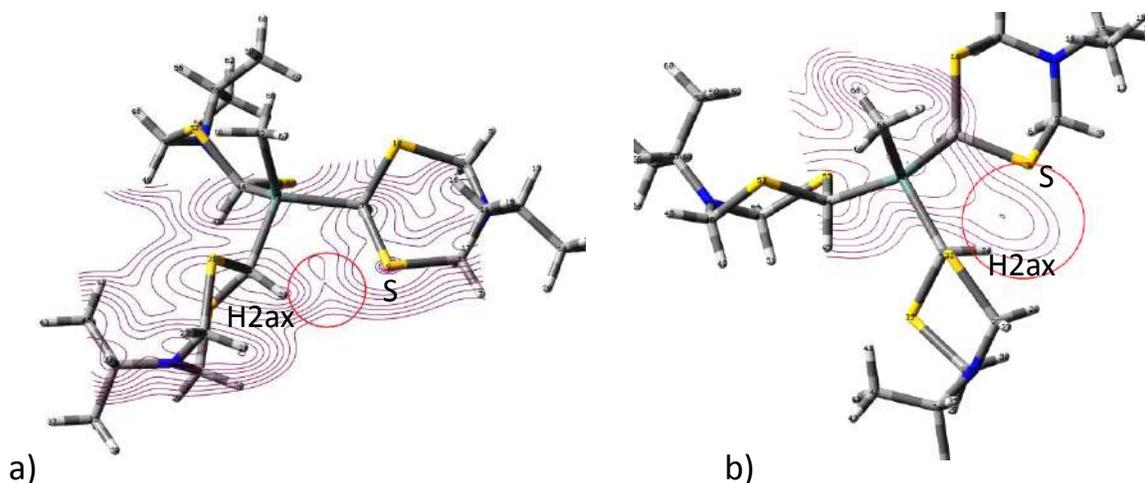


Figura C3. Contornos de la densidad electrónica en el plano que contiene al átomo de azufre (S) y el protón (H2ax). a) Plano que corta a la línea que conecta dichos átomos interactuantes y que pasa por el correspondiente punto crítico de enlace b). En círculos rojos se indica el comportamiento de la densidad electrónica en torno del punto crítico de enlace. En el plano mostrado en a) la densidad electrónica manifiesta un mínimo entre los átomos de azufre (S) e hidrógeno (H2ax), mientras que en el plano mostrado en b) la densidad electrónica manifiesta un máximo en torno al punto.

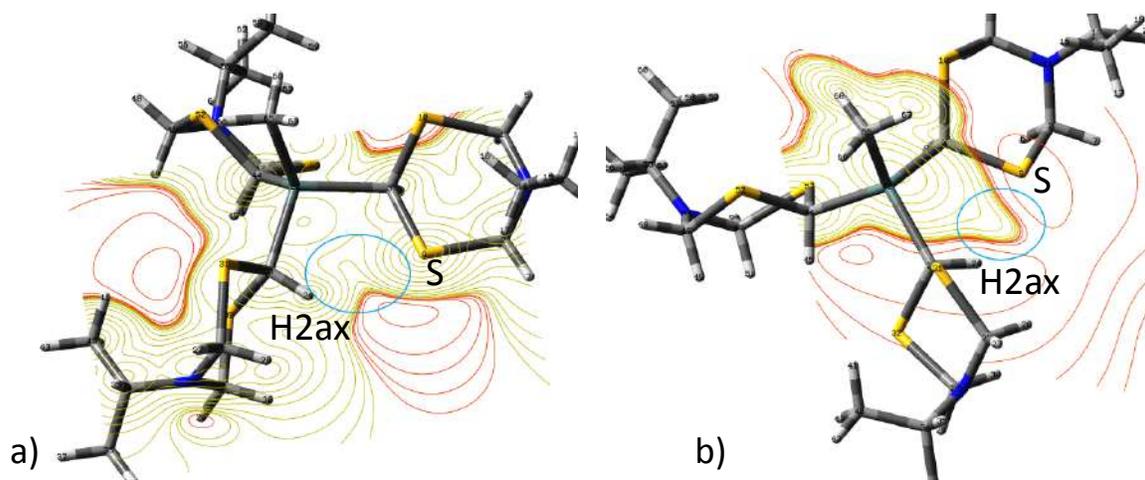


Figura C4. Contornos del potencial electrostático en el plano que contiene al átomo de azufre (S) y el hidrógeno (H2ax). a) Plano que bisecta a la línea que conecta dichos átomos interactuantes b). Las líneas amarillas corresponden a potencial electrostático negativo y las líneas rojas indican regiones de potencial electrostático positivo. En círculos azules se indica el comportamiento del potencial electrostático en cada uno de los planos en torno al punto crítico de enlace identificado en la Figura C2.