

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA

**Facultad de Ciencias y Humanidades
Departamento de Química**

**SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE OXA Y TIO-ESTIBO,
ESTANO Y ARSOCANOS. CARACTERIZACIÓN CON
ANÁLISIS ELEMENTAL, ESPECTROMETRÍA DE MASAS
Y ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA
NUCLEAR.**

Gustavo Luis Santiso Quiñones

Guatemala, 1997

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA

**Facultad de Ciencias y Humanidades
Departamento de Química**

**SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE OXA Y TIO-ESTIBO,
ESTANO Y ARSOCANOS. CARACTERIZACIÓN CON
ANÁLISIS ELEMENTAL, ESPECTROMETRÍA DE MASAS
Y ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA
NUCLEAR.**

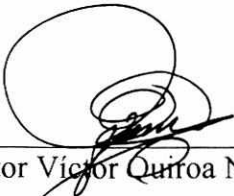
Gustavo Luis Santiso Quiñones



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


Guatemala, 1997

Vo. Bo.:

(f) 

Doctor Víctor Quiroa Noriega
Asesor

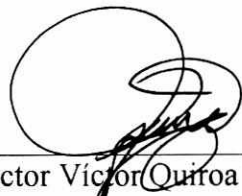
Tribunal:

(f) 

Licenciada Patricia Palacios de Palomo

(f) 

Doctor César A. Estrada Mendizabal

(f) 

Doctor Víctor Quiroa Noriega

Fecha de aprobación: 28 de octubre de 1997.

Dedicatoria

A Dios

A mis padres y hermana

A mi novia

AGRADECIMIENTOS

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

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

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

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

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

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

Filipenses 4:13 (Versículo de la Biblia)

CONTENIDO

	Página
I. INTRODUCCIÓN	1
II. DITIOCARBAMATOS Y HETEROCICLOS DE 8 MIEMBROS	3
A. Ditiocarbamatos	3
B. Heterociclos de 8 miembros	8
1. Aspectos Generales	8
2. Nomenclatura	11
III. SÍNTESIS DE LAS MATERIAS PRIMAS Y COMPLEJOS. CRECIMIENTO DE CRISTALES	14
A. Materias Primas	14
1. Ligando	14
2. Metalocanos	16
B. Complejos Metalocano-ditiocarbamato	17
C. Crecimiento de cristales	20
IV. CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS	22
A. Punto de fusión y análisis elemental	22
B. Espectrometría de masas	23

V. ESPECTROSCOPIA RMN DE ^1H , ^{13}C Y ^{119}Sn	26
VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	31
VII. CONCLUSIONES	33
VIII. BIBLIOGRAFÍA	35
APÉNDICE	39

LISTA DE FIGURAS Y CUADROS

Figura	Página
II.1. Ditiocarbamato.	4
II.2. Tipos de interacciones para los ditiocarbamatos.	4
II.3. Estructuras de los ditiocarbamatos.	7
II.4. Heterociclos análogos al Ciclohexano.	10
II.5. Heterociclos de interés.	13
III.1. 3-Pirrolidil-ditiocarbamato de potasio (1).	14
IV.1. Patrón de fragmentación para los complejos de metalocanos.	23
V.1. Numeración de hidrógenos y carbonos para RMN.	26
 Cuadro	
II.1. Patrones de coordinación para un ditiocarbamato.	6
II.2. Heteroátomos y prefijos.	11
II.3. Sufijos para los diferentes tamaños de anillos.	12
III.1. Compuestos sintetizados, nomenclatura e identificación.	19
IV.1. Punto de fusión, rendimiento y análisis elemental de los compuestos sintetizados.	22
IV.2. EM-IE a 70 eV para los complejos sintetizados [m/z (% intensidad)].	24
V.1. Desplazamientos químicos (δ) y multiplicidad para las señales RMN de los complejos sintetizados.	27

I. INTRODUCCIÓN

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

Este trabajo, presenta la síntesis y caracterización con espectrometría de masas y espectroscopía RMN, de 10 complejos del siguiente tipo $X(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{MYY}'$, en donde $X = \text{O}$ o S , $M = \text{As}$, Sb o Sn y Y es un ligando ditiocarbamato ($\text{S}(\text{S})\text{CNR}_2$). En el caso de Sn , $Y' = \text{Cl}$, $n\text{-Bu}$ o ditiocarbamato.

Tres de estos compuestos, se encuentran reportados ($\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{As}(\text{Dtc})$ (13), $\text{X}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}(n\text{-Bu})(\text{Dtc})$ (28)) y los otros 7, son compuestos no reportados en la literatura.

El procedimiento de síntesis utilizado para estos complejos, útil para unir un ligando al heterociclo, es muy similar al descrito por otros autores (2-5, 13, 18, 19, 22, 23, 25, 27, 30). En este trabajo se sintetizan heterociclos con uno o dos ligandos con el mismo procedimiento.

Estos complejos metalocano-ditiocarbamato, presentan un punto de fusión que va desde 81.2 °C hasta 176.5 °C para un tio y oxa estanocano respectivamente. Los tio-complejos, muestran mayor punto de fusión que su respectivo oxa-complejo.

Los puntos de fusión observados en orden decreciente son: Sn-Cl > Sb > As > Sn(2Dtc) > Sn(n-Bu), tanto para los tio como oxa-metalocanos.

El análisis elemental de H y C, la espectrometría de masas y la espectroscopía RMN de ^1H , ^{13}C , ^{119}Sn , confirman la síntesis de los estibocanos, arsocanos y algunos estanocanos, y la ausencia del complejo $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}(\text{Cl})(\text{Dtc})$.

Para la síntesis de los oxa y tio-estanocanos con 2 ligandos, no es posible confirmar la presencia de estos complejos con la espectrometría de masas y la espectroscopía RMN, por lo que el procedimiento indicado, parece no ser el apropiado.

II. DITIOCARBAMATOS Y HETEROCICLOS DE 8 MIEMBROS

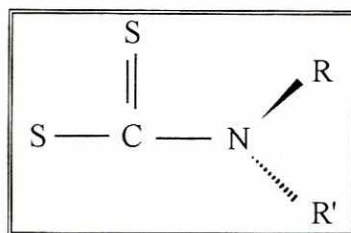
A. Ditiocarbamatos:

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

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

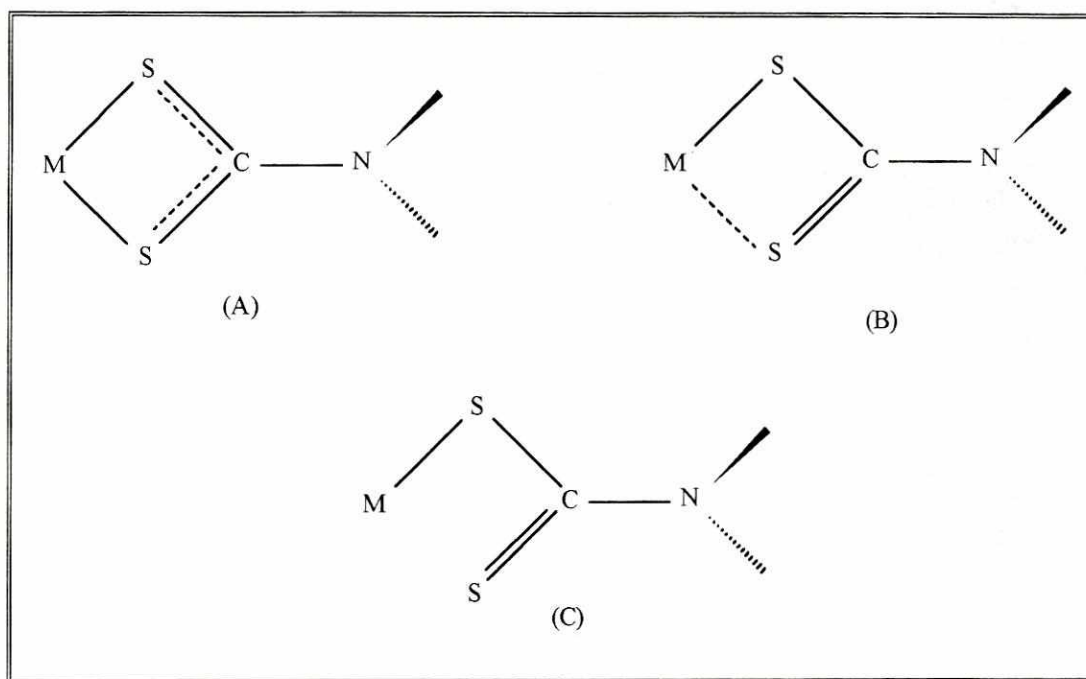
- A) *Interacción de enlace*: ésta se da entre los núcleos ($M-S$) cuando la distancia interatómica corresponde a la suma de radios covalentes de cada átomo.
- B) *Interacción de semienlace o enlace secundario*: ésta se da cuando la distancia interatómica $M\cdots S$ es más grande que la establecida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

FIGURA II.1.
Ditiocarbamato



(1).

FIGURA II.2.
Tipos de interacciones para los ditiocarbamatos



(1).

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

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

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

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

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

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

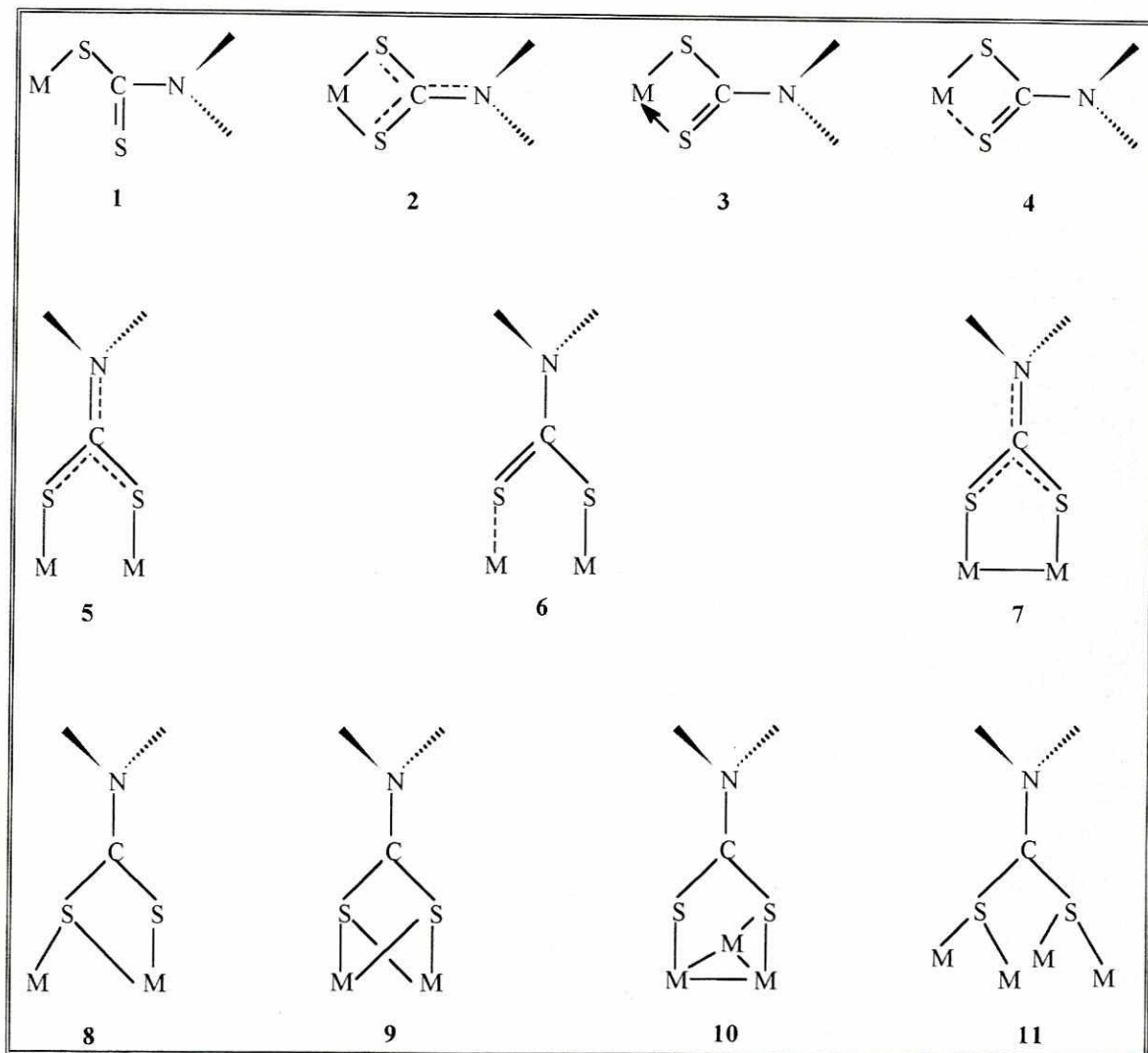
En el Cuadro II.1. se muestran los distintos patrones de coordinación para un ligando ditiocarbamato y un metal.

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

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

(1).

. Figura II.3.
Estructuras de los ditiocarbamatos.



(1).

B. Heterociclos de 8 miembros:

1. Aspectos generales:

Los compuestos heterocíclicos, son sustancias orgánicas cíclicas que contienen en el anillo, por lo menos un átomo diferente de carbono (7). Acheson, 1976, los define como compuestos que poseen una estructura cíclica con por lo menos, dos átomos diferentes en el anillo (8).

Aproximadamente, un tercio de los compuestos orgánicos conocidos, caen en esta categoría. Muchos alcaloides, vitaminas, antibióticos y medicinas sintéticas, son heterociclos, como también lo son muchas sustancias que están íntimamente relacionadas con los procesos biológicos (7), como los azúcares y sus derivados, vitamina C y los miembros del grupo de la vitamina B (8).

Un gran número de los compuestos heterocíclicos obtenidos por síntesis, poseen propiedades valiosas como agentes quimioterapéuticos, fármacos, compuestos dietéticos, etc. (8).

Las moléculas que contienen anillos con más de 7 miembros, se estudian hasta 1920, en donde se aislan de productos naturales o se sintetizan. Antes de esta época, se pensaba que los anillos pequeños o grandes no existían debido a que se suponía que poseían mucha fuerza de tensión (9).

Más adelante, se pudieron comprender los factores involucrados en generar estas tensiones en los "anillos medianos". Un "anillo mediano", es aquel que puede contener entre 8 y 11 ó 12 miembros) y de allí que se han venido estudiando éstos (9).

Los heteroátomos de mayor importancia son el nitrógeno, oxígeno y azufre (7, 8). Sin embargo, en los últimos años, los compuestos heterocíclicos que poseen átomos menos comunes han sido tema de investigación (8).

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

El carbono es el primer miembro del grupo IV de la tabla periódica. Los cuatro electrones de valencia, tienen la configuración $2s^2, 2p^2$ en su estado basal, pero en la mayoría de los compuestos que forma, es tetravalente y utiliza cuatro orbitales híbridos equivalentes sp^3 dirigidos a las esquinas de un tetraedro. Los miembros más pesados de este grupo, silicio, germanio, estaño y plomo, poseen una configuración basal análoga y también son capaces de formar orbitales híbridos sp^3 (7).

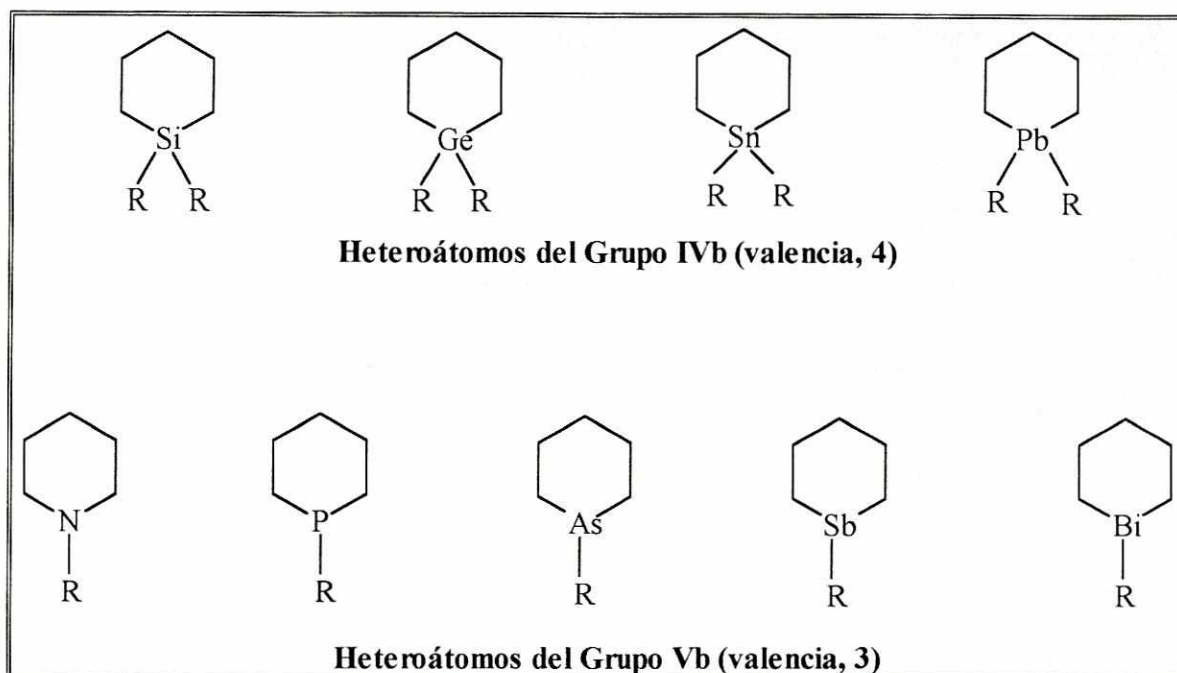
Por tanto, es razonable pensar que todos estos elementos podrían ser capaces de reemplazar al carbono en un sistema cíclico saturado. Se sabe que todos los miembros de este grupo, son capaces de formar compuestos heterocíclicos análogos al Ciclohexano (Figura II.4.) (7).

A diferencia de los elementos del grupo IVa, que poseen cuatro electrones de valencia, los elementos del grupo Va poseen cinco electrones. El primer miembro del grupo es el nitrógeno, el cual posee una configuración electrónica de valencia $2s^2, 2p^3$ en

su estado basal. Los miembros más pesados de este grupo, como el fósforo, arsénico, antimonio y bismuto, poseen configuraciones electrónicas similares (7).

Estos últimos elementos, poseen una valencia usual de tres. Por lo tanto, dos electrones (par libre de electrones) no se ven involucrados en la formación de enlaces. Estos elementos también son capaces de formar compuestos análogos al Ciclohexano (Figura II.4.) (7).

Figura II.4.
Heterociclos análogos al Ciclohexano.



(7).

2. Nomenclatura:

Debido a la gran variedad de ciclos existentes (3 o más miembros, saturados o parcialmente saturados, uno o más heteroátomos similares o diferentes) es necesario tener una nomenclatura que pueda representar dichos compuestos sin ambigüedades (8).

Con todas estas posibilidades, la UIQPA recomendó un sistema simple de prefijos para poder nombrar dichos compuestos (7), conocido como la nomenclatura de sustitución, en donde se considera que un heterociclo resulta del reemplazo de átomos de carbono por otros elementos (10). En el Cuadro II.2. se muestran los prefijos de interés para este trabajo.

Cuadro II.2.
Heteroátomos y prefijos.

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

(7,10).

El sistema de Hantzch-Widman (10) se basa en el uso de sufijos específicos para indicar el tamaño del anillo (10, 11). Estos sufijos se muestran en el Cuadro II.3.

**·Cuadro II.3.
Sufijos para los diferentes tamaños de anillos.**

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

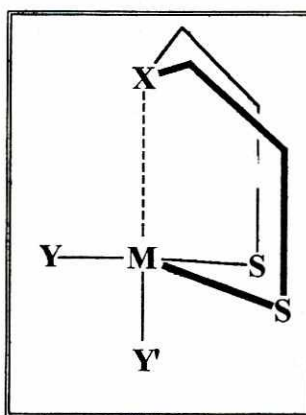
(7).

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

- Para numerar los átomos de un anillo heterocíclico simple, se empieza a numerar a partir del heteroátomo, que es el número 1. A los sustituyentes se les asigna el número más bajo posible y se ordenan en orden alfabético (8).
- Si el sistema contiene 2 heteroátomos del mismo tipo, se utilizan los prefijos "di", "tri", etc., antes del prefijo del Cuadro II.2., dependiendo de la cantidad de heteroátomos presentes (7).
- Si el heterociclo contiene diferentes heteroátomos, el orden de preferencia para la posición 1 es oxígeno, azufre y nitrógeno (7, 8).

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

Figura II.5.
Heterociclos de interés.



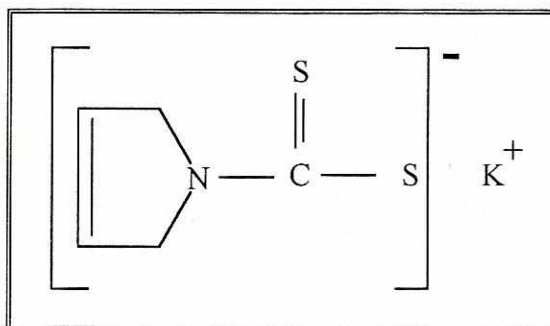
III. SINTESIS DE LAS MATERIAS PRIMAS Y COMPLEJOS. CRECIMIENTO DE CRISTALES

A. Materias primas:

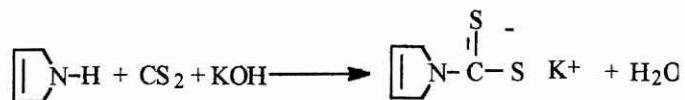
1. Ligando:

El ligando que se utilizó en este estudio, es el 3-Pirrolidil-ditiocarbamato de potasio (1) (Figura III.1.). Para la síntesis de (1) se usó un procedimiento muy similar a los procedimientos llevados a cabo por otros autores (2-4, 12, 13).

Figura III.1.
3-Pirrolidil-ditiocarbamato de potasio (1).



Este ligando es capaz de actuar como un ligando bidentado, formando el entorno metálico muy distinto al de un ligando monodentado. La reacción general para la síntesis de **(1)** es la siguiente:



El procedimiento para sintetizar el 3-Pirrolidil-ditiocarbamato de potasio es

- a) En un erlenmeyer (250 ml), con agitador magnético, se agregan 90 ml de diclorometano anhidro (CH_2Cl_2).
- b) Con un baño de hielo, se mantiene la temperatura del erlenmeyer a 15 °C. Se agrega 1 ml (21 mmol) de 3-Pirrolina y en un lapso de 2 a 3 minutos, 1.5 ml (25 mmol) de disulfuro de carbono (CS_2), cuidando que la temperatura no sobrepase los 20°C.
- c) Se agregan lentamente (de 2 a 3 min.) 1.26 g (23 mmol) de KOH.
- d) La solución se deja en agitación por 5 horas.
- e) El precipitado blancuzco, se filtra al vacío y el erlenmeyer se lava con CH_2Cl_2 anhidro.
- f) Se disuelve el precipitado en aproximadamente 25 ml de etanol absoluto y la solución se filtra por gravedad a un matraz de pera.
- g) El etanol se evapora casi a sequedad en un rotavapor a 70 °C.

- h) El matraz se deja en reposo por 12 horas y luego se decanta el EtOH que queda, obteniéndose cristales amarillos.
- i) Los cristales se lavan con 25 ml de CH₂Cl₂/Hexano 1:1.
- j) La muestra se pesa y se calcula el porcentaje de rendimiento

$$\left(\frac{\text{g obtenidos}}{\text{g esperados}} \times 100 \right)$$

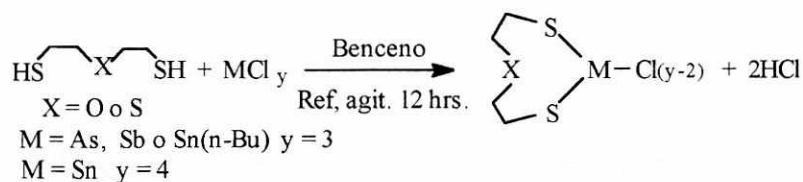
Después de haber llevado a cabo esta síntesis, se obtuvo 1.22 g (6.66 mmol) de compuesto.

2. Metalocanos:

Los metalocanos, sintetizados son los siguientes: X(CH₂CH₂S)₂MCl, en donde X = O o S, M = As o Sb, SnCl y Sn(n-Bu).

Los metalocanos son capaces de experimentar una interacción endocíclica o transanular 1-5 entre M--X (6, 11, 14-30) y experimentan una competencia por la coordinación con el metal entre el heteroátomo X y el azufre y exocíclico (6, 11, 14, 16, 24-28, 30). Además, su geometría como sus conformaciones, pueden variar de un metal a otro, dando así, toda una gama de posibles estudios.

La reacción general para la síntesis de los metalocanos es la siguiente:

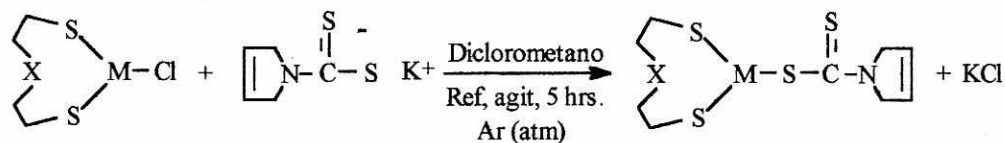


Para la síntesis de estos compuestos se utilizó un procedimiento similar a los procedimientos descritos en la literatura (18, 19, 22, 23, 25, 27, 30), el cual es:

- En un matraz redondo (300 ml) se agregan 150 ml de benceno anhidro. Se agrega tricloruro de antimonio o arsénico (MCl_3), para obtener un estibocano o arsocano respectivamente. Para los estanocanos se agrega tetracloruro de estaño ($SnCl_4$) o $(n-Bu)SnCl_3$.
- Se agrega 2-mercapto-etil-(éter o sulfuro, dependiendo si se quiere $X = O$ o S).
- La solución se deja en reflujo, agitación y bajo una atmósfera inerte de argón durante 12 horas.
- Se filtra al vacío y el precipitado se lava con suficiente etanol absoluto frío.

B. Complejos Metalocano-ditiocarbamato:

La reacción general para estos complejos es:



$X = O$ o S
 $M = \text{As, Sb, SnCl, Sn (n-Bu)}$

Procedimiento:

- a) Se pesa el equivalente a 1.03 mmol del metalocano y se agrega en un matraz redondo Schlenk con agitador magnético.
- b) Se agregan 30 ml de diclorometano anhidro.
- c) Se agrega un 15% de exceso del ligando (1.18 mmol). Para el caso de los complejos con 2 ligandos se agrega el doble de cantidad (2.36 mmol).
- d) La solución se deja en agitación, reflujo y bajo una atmósfera inerte de argón durante 5 horas.
- e) Se filtra en una columna con algodón y sulfato de sodio anhidro. El matraz de Schlenk se lava con diclorometano.
- f) El CH_2Cl_2 de la solución se elimina en un rotavapor.
- g) Al semi-sólido que queda en el matraz, se agrega hexano y se deja en reposo durante 12 horas o hasta que el hexano se evapore. Si aún no hay un sólido presente, es necesario volver a agregar hexano y dejar en reposo otra vez.
- h) En el caso de $\text{X}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SSn}(\text{n-Bu})\text{dte}$, es necesario agregar otra vez hexano y dejarlo reposar para obtener un sólido.
- i) La muestra se pesa y se calcula el porcentaje de rendimiento

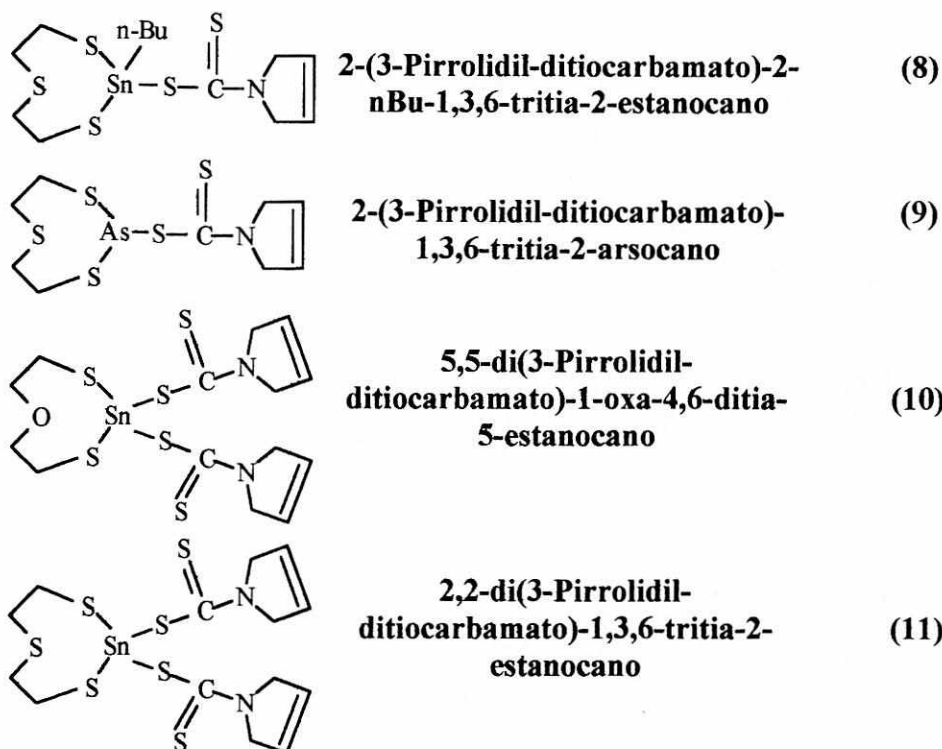
$$\left(\frac{\text{g obtenidos}}{\text{g esperados}} \times 100\right)$$

Los complejos de arsénico (en hexano o diclorometano) no solidificaron sino hasta aproximadamente 10 días en el caso del tia-arsocano y 20 en caso del oxa-arsocano.

En el Cuadro III.1. se encuentran todos los complejos sintetizados, su nomenclatura y el número con el que serán referidos de aquí en adelante.

Cuadro III.1.
Compuestos sintetizados, nomenclatura e identificación.

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



C. Crecimiento de cristales:

Los cristales de los compuestos estudiados, se obtienen por la técnica de difusión en líquido, propuesta por otros investigadores (11, 13, 28) que han trabajado con compuestos similares a éstos.

Esta técnica consiste en lo siguiente:

- a) Se disuelve un poco del compuesto en una mínima cantidad de solvente.
- b) La solución, se coloca en un tubo de ensayo bien lavado y seco.

- c) Se agrega lentamente por las paredes del tubo, un solvente menos denso que el primero y con la característica de que no sea capaz de disolver los compuestos deseados.
- d) El tubo se tapa y se deja en reposo durante varios días.

Las mezclas de solventes como $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexano}$ o $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ permiten obtener cristales aceptables para estos compuestos.

Algunos cristales, tardan hasta 10 ó 15 días en crecer y otros no cristalizan en estas mezclas de solventes. De los 10 complejos del Cuadro III.1., seis cristalizaron en éstas mezclas.

IV. CARACTERIZACION DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS

A. Punto de fusión y análisis elemental:

A todos los complejos sintetizados, se les determinó el punto de fusión en una termocopla Perkin-Elmer. Los complejos se caracterizaron por poseer puntos de fusión que oscilan entre 81 y 172 °C, sin descomposición. La composición elemental de hidrógeno y carbono, corresponde a la fórmula molecular esperada. Todos estos resultados se muestran en el Cuadro IV.1.

Cuadro IV.1.
Punto de fusión, rendimiento y análisis elemental*
de los compuestos sintetizados.

Compuesto	P.f. ^a (°C)	Rendimiento (%)	P.f de Cristales (°C)	A. Elemental %C ^b	A. Elemental %H ^b
(1)	319.0-321.0 ^c	31	---	---	---
(2)	115.0-119.1 (114.1-116.2)	73	---	---	---
(3)	81.2-84.0	42	---	---	---
(4)	169.7-172.7	67	174.5-176.5	24.83 (24.87)	3.32 (3.25)
(5)	95.7-96.7	63	94.6-97.3	34.28 (34.22)	5.19 (5.08)
(6)	147.5-149.7	66	155.9-156.9	25.77 (25.84)	3.50 (3.37)
(7)	108.3-111.3 (112.0-113.5)	42	111.6-113.6	30.37 (30.42)	4.07 (3.97)
(8)	91.0-92.0	82	107.0-109.0	33.17 (33.06)	5.07 (4.91)
(9)	115.0-117.2	88	154.3-156.3	29.01 (29.10)	3.96 (3.80)
(10)	101.0-102.0	54	---	---	---
(11)	114.8-117.0	62	---	---	---

^a El valor entre paréntesis es el punto de fusión de la materia recristalizada.

^b Los valores entre paréntesis indican el porcentaje teórico.

^c El 3-Pirrolidil-ditiocarbamato de potasio se descompone en este rango de temperatura.

* El análisis elemental se mandó a hacer a Estados Unidos

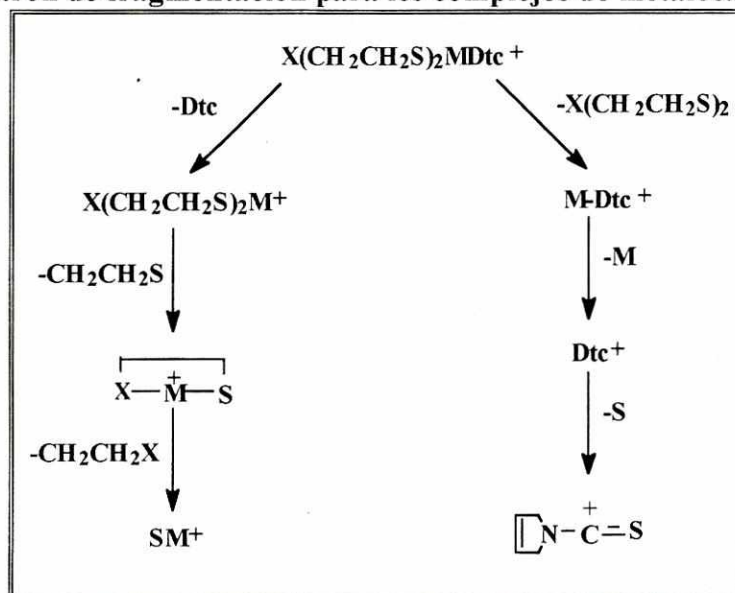
B. Espectrometría de masas:

La espectrometría de masas, es una técnica capaz de suministrar información sobre: (1) la composición cualitativa tanto de analitos orgánicos como inorgánicos, en muestras complejas, (2) las estructuras de una amplia variedad de especies moleculares complejas y (3) las relaciones isotópicas de los átomos en las muestras (31).

La espectrometría de masas, permite identificar la señal correspondiente al ion molecular (la molécula sin un electrón) (28).

El patrón de fragmentación más adecuado, según Muñoz (11), para estas moléculas, se muestra en la Figura IV.1. Para la obtención de los espectros de IE a 70 eV, se utilizó un aparato Hewlett-Packard MS/GC 598, los fragmentos moleculares y su respectiva relación m/z se muestran en el Cuadro IV.2.

Figura IV.1.
Patrón de fragmentación para los complejos de metalocanos.



Los valores m/z para cada fragmento iónico se confirmaron con un programa de computadora, "mass", que genera los patrones isotópicos basados en la riqueza isotópica de los elementos conocidos. Estos patrones isotópicos, se compararon con los obtenidos experimentalmente y si ambos coinciden, entonces el valor m/z asignado al fragmento iónico es el adecuado.

Cuadro IV.2.
EM-IE a 70 eV para los complejos sintetizados [m/z (% intensidad)]

Compuesto	(2) X=O M=Sb	(3) ^a X=S M=Sn Y=Cl	(4) ^a X=O M=Sn Y=Cl	(5) X=O M=Sn Y=nBu	(6) X=S M=Sb
Fragmento iónico					
$[X(CH_2CH_2S)_2Mdtc]^+$	401 (25)	N.O	N.O	400 (98)	417 (10)
$[X(CH_2CH_2S)_2M]^+$	257 (16)	272 (16)	256 (34)	256 (5)	273 (100)
$\overline{X-M-S}^+$	197 (32)	213 (17)	197 (70)	197 (24)	213 (54)
$[SM]^+$	153 (30)	153 (21)	153 (52)	153 (17)	153 (28)
$[Mdtc]^+$	265 (73)	264 ^b (29)	264 ^b (25)	264 (43)	265 (30)
$\boxed{N-C-S}^+$ S 	144 (5)	N.O	N.O	144 (5)	144 (17)
$\boxed{N-C=S}^+$	112 (100)	112 (46)	112 (55)	112 (100)	112 (64)
$[YSndtc]^+$	---	299 (32)	299 (8)	---	---
$[X(CH_2CH_2S)_2]^+$	---	152 (100)	136 (100)	---	---
$[X(CH_2CH_2S)_2SnY]^+$	---	---	---	313 (20)	---

^a N.O: El fragmento esperado no se observa.

^b El fragmento observado no posee el mismo patrón isotópico que el calculado.

EM-IE a 70 eV para los complejos sintetizados [m/z (% intensidad)]

Compuesto	(7)	(8)	(9)	(10) ^a	(11) ^a
	X=O M=As	X=S M=Sn Y=n-Bu	X=S M=As	X=O M=Sn Y=Dtc	X=S M=Sn Y=Dtc
Fragmento iónico					
$[X(CH_2CH_2S)_2Mdtc]^+$	355 (29)	416 (53)	371 (4)	N.O	N.O
$[X(CH_2CH_2S)_2M]^+$	211 (10)	273 (6)	227 (100)	N.O	N.O
$\overline{X-M-S}^+$	151 (26)	213 (16)	167 (34)	N.O	N.O
$[SM]^+$	107 (14)	153 (5)	107 (13)	N.O	N.O
$[Mdtc]^+$	219 (93)	264 (33)	219 (5)	264 (70)	264 (59)
$\left[\begin{array}{c} S \\ \\ N-C-S^+ \end{array} \right]^+$	144 (16)	144 (5)	144 (7)	N.O	N.O
$\left[N-C^+=S \right]^+$	112 (100)	112 (100)	112 (13)	112 (100)	112 (100)
$[YSndtc]^+$	---	---	---	408 (46)	408 (40)
$[X(CH_2CH_2S)_2]^+$	---	---	---	136 (20)	152 (26)
$[X(CH_2CH_2S)_2SnY]^+$	---	329 (63)	---	---	---

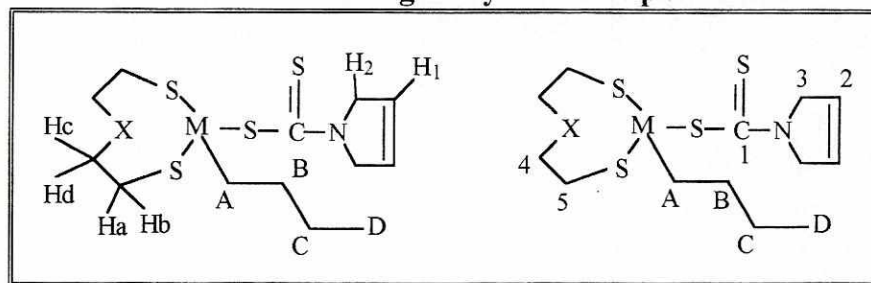
^a N.O: El fragmento esperado no se observa.

V. ESPECTROSCOPIA RMN DE ^1H , ^{13}C Y ^{119}Sn

Los espectros RMN se realizaron en un aparato Varian VXR-300S, utilizando CDCl_3 como solvente. Los espectros de ^1H se obtuvieron a 300 MHz con 32 repeticiones y fueron procesados por transformada de Fourier. Para ^{13}C , éste se hizo desacoplado de H y la frecuencia fue 75 MHz. La resonancia de ^{119}Sn también se hizo desacoplada de H y a una frecuencia de 112 MHz., ambos se procesaron con transformada de Fourier.

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

Figura V.1.
Numeración de hidrógenos y carbonos para RMN



• Cuadro V.1.
Desplazamientos químicos (δ) y multiplicidad para las señales RMN de los
complejos sintetizados.

Compuesto	M	X	Núcleo	Deplazamiento ^a y multiplicidad ^b
(2)	Sb	O	¹ H	5.838s (H ₁) 4.460s (H ₂) 4.112o (Hc o Hd) 3.608hep (Hc o Hd) 3.210o (Ha o Hb) 2.947o (Ha o Hb)
			¹³ C	193.813s (C ₁) 125.55s; 125.416s (C ₂) 70.154s; 73.191s (C ₃) 59.984s; 59.356s (C ₄) 29.244s; 30.699s (C ₅)
(3)	Sn	S	¹ H	5.898s; 5.864s (H ₁) 4.432s; 4.372s (H ₂) 3.093 banda ancha (Ha,b,c,d)
			¹³ C	193.139s (C ₁) 126.037s; 126.154s (C ₂) 62.286s; 76.621s (C ₃) 41.1619s (C ₄) 28.313s; 27.992s (C ₅)
			¹¹⁹ Sn	-15.652s (Sn)
(4)	Sn	O	¹ H	5.844s; 5.889s (H ₁) 4.398s (H ₂) 3.771m (Hc o d) 3.681m (Ha o Hb) 3.193o (Ha o Hb)
			¹³ C	194.367s (C ₁) 125.939s; 126.031s (C ₂) 70.1197s; 72.180s (C ₃) 61.708s; 62.262s (C ₄) 30.739s; 28.602s (C ₅)
			¹¹⁹ Sn	150.944 (Sn)

(5)	Sn	O	^1H	5.839s (H ₁)				
				4.435s (H ₂)				
				3.938hep (Hc o Hd)				
				3.562hep (Hc o Hd)				
				3.030o (Ha o Hb)				
				2.7815o (Ha o Hb)				
				2.052t (H _A)				
				1.886p (H _B)				
				1.494hex (H _C)				
				0.956t (H _D)				
				^{13}C	194.844s (C ₁)			
					125.908s (C ₂)			
					73.257s (C ₃)			
60.786s (C ₄)								
27.6481s (C ₅)								
29.693s (C _A)								
27.986s (C _B)								
25.957s (C _C)								
13.701s (C _D)								
^{119}Sn	-149.896s (Sn)							
(6)	Sb	S	^1H	5.869s (H ₁)				
				4.485s (H ₂)				
				3.585o (Hc o Hd)				
				3.190m (Hc o d, a o b)				
				2.794o (Ha o Hb)				
				^{13}C	195.351s (C ₁)			
					125.508s (C ₂)			
					59.740s (C ₃)			
					42.241s (C ₄)			
					29.247s (C ₅)			
				(7)	As	O	^1H	5.899s (H ₁)
								4.543s (H ₂)
								4.223hep (Hc o Hd)
3.631m (Hc o d, a o b)								
3.140m (Ha o Hb)								
^{13}C	191.34s (C ₁)							
	126.006s; 124.821s (C ₂)							

				74.316s; (C ₃)
				60.689s; 58.018s (C ₄)
				32.394s; (C ₅)
(8)	Sn	S	¹ H	5.841s (H ₁)
				4.437s (H ₂)
				3.218m (Hc o Hd)
				3.055m (Ha o Hb)
				2.867m (Hc o Hd)
				2.6454m (Ha o Hb)
				2.168t (H _A)
				1.937p (H _B)
				1.495hex (H _C)
				0.955t (H _D)
			¹³ C	195.659s (C ₁)
				125.846s (C ₂)
				60.647s (C ₃)
				40.596s (C ₄)
				27.771s (C ₅)
				32.676s (C _A)
				28.3247s (C _B)
				23.957s (C _C)
				13.732s (C _D)
			¹¹⁹ Sn	-166.64s (Sn)
(9)	As	S	¹ H	5.891m (H ₁)
				4.535m (H ₂)
				3.493o (Hc o Hd)
				3.131(2hep) (Ha o b, c o d)
				2.791o (Ha o Hb)
			¹³ C	193.459s (C ₁)
				124.872s; 125.979s (C ₂)
				60.4504s; (C ₃)
				40.6957s; (C ₄)
				32.1305s; (C ₅)

(10)	Sn	O	¹ H	5.851s; (H ₁) 4.40 varios picos (H ₂) 3.781t (Ha, b, c o d) 3.144t (Ha, b, c o d) 3.071t (Ha, b, c o d)
			¹³ C	195.878s (C ₁) 125.95s (C ₂) 73.88s (C ₃) 61.412s; 60.946s (C ₄) 31.139s (C ₅)
(11)	Sn	S	¹¹⁹ Sn	-16.223 (Sn)
			¹ H	≈ 5.8 varios picos (H ₁) 4.376 varios picos (H ₂) ≈ 3.1 banda ancha (Ha,b,c,d)
			¹³ C	195.391s; 195.973 (C ₁) 126.016s (C ₂) 61.508s; 61.7401s;61.973s;61.099s (C ₃) 39.917s; 41.1701s (C ₄) 35.054s; 35.576s (C ₅)
			¹¹⁹ Sn	-15.799s (Sn)

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

^b o = octaplete, hep = heptaplete, hex = hexaplete, p = pentaplete, m = multiplete, t = triplete s = singlete

VI. DISCUSION DE RESULTADOS

Los puntos de fusión más confiables para los complejos (4) al (9) son los valores obtenidos para los monocristales, para (2) el de la materia recristalizada. En el caso de (3), (10) y (11), sólo se poseen los valores de la materia sin recristalizar.

Estos valores cubren un rango desde 81.2 °C para el complejo $S(CH_2CH_2S)_2Sn(Cl)(Dtc)$, hasta 176.5 °C para el caso de $O(CH_2CH_2S)_2Sn(Cl)(Dtc)$.

Con excepción del compuesto (3), todos los complejos con $X = S$ muestran un mayor punto de fusión que los complejos que poseen oxígeno en la misma posición.

El orden decreciente del punto de fusión, en los compuestos con $X = S$ es: Sb (6) \approx As (9) > Sn(2Dtc) (11) > Sn(n-Bu) (8) > Sn(Cl) (3), y cuando $X = O$, el orden es: Sn(Cl) (4) > Sb (2) > As (7) > Sn(2Dtc) (10) > Sn(n-Bu) (5).

Los valores reportados por el análisis elemental de H y C de los compuestos cristalinos, son congruentes con los valores teóricos (Cuadro IV.1), confirmando que los compuestos (4) al (9) se pueden obtener por este método de síntesis.

En espectrometría de masas, los complejos (3), (10) y (11) no muestran la señal del ion molecular, mientras que (2) y (5) al (9) sí la poseen. Esto confirma que: para los complejos en los que se observa el ion meolecular, el procedimiento para la síntesis de éstos es adecuado.

En el caso de **(10)** y **(11)**, no se observan los fragmentos iónicos esperados, esto sugiere que la probabilidad de síntesis, por el método utilizado, es baja.

En resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C , con excepción de **(3)**, **(10)** y **(11)**, los complejos muestran señales que corresponden tanto al desplazamiento químico, como a la multiplicidad esperada. En el caso de **(3)**, **(10)** y **(11)**, se observan señales de más y la multiplicidad no es la esperada, indicando que si dichos compuestos se encuentran presentes, lo están con muchas impurezas.

Al comparar el desplazamiento químico de C_1 entre los complejos con $\text{X} = \text{S}$ y $\text{X} = \text{O}$ se observa que éste es mayor para los compuestos con $\text{X} = \text{S}$, tanto para **(9 y 7)**, **(6 y 2)** y **(8 y 5)**, pero no para **(3 y 4)** y **(10 y 11)**.

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

En base al orden observado en los puntos de fusión, la espectrometría de masas y espectroscopía RMN, parece ser que el complejo $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sn}(\text{Cl})(\text{Dtc})$ **(3)** no es posible sintetizarlo con el mismo procedimiento utilizado para los demás complejos.

VII. CONCLUSIONES

$X(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{M}(\text{Dtc})(\text{Y})$: con $X = \text{O}$, para **(2)** $\text{M} = \text{Sb}$, **(4)** $\text{M} = \text{Sn}$ $\text{Y} = \text{Cl}$, **(5)** $\text{M} = \text{Sn}$, $\text{Y} = n\text{-Bu}$, **(7)** $\text{M} = \text{As}$, **(10)** $\text{M} = \text{Sn}$ $\text{Y} = \text{Dtc}$; con $X = \text{S}$, para **(3)** $\text{M} = \text{Sn}$ $\text{Y} = \text{Cl}$, **(6)** $\text{M} = \text{Sb}$, **(8)** $\text{M} = \text{Sn}$, $\text{Y} = n\text{-Bu}$, **(9)** $\text{M} = \text{As}$ y **(11)** $\text{M} = \text{Sn}$ $\text{Y} = \text{Dtc}$.

- Los puntos de fusión para los complejos sintetizados **(2-11)** se encuentran entre 81.2 °C y 176.5 °C.
- Para un mismo metal, todos los complejos sintetizados con $X = \text{S}$ muestran un mayor punto de fusión que los que poseen oxígeno en la misma posición.
- En los compuestos con $X = \text{S}$, el orden decreciente para el punto de fusión es: **(6)** > **(9)** > **(11)** > **(8)**.
- En los compuestos con $X = \text{O}$, el orden decreciente para el punto de fusión es: **(4)** > **(2)** > **(7)** > **(10)** > **(5)**.
- Para el compuesto **(2)**, la presencia del ion molecular en la espectrometría de masas y la multiplicidad y desplazamientos químicos de los espectros RMN, confirman la síntesis exitosa del compuesto.
- El análisis elemental de H y C de los complejos **(4)** al **(9)**, la espectrometría de masas y la espectroscopía RMN, confirman la síntesis exitosa de los compuestos.

- La ausencia del ion molecular en la espectrometría de masas y las señales de más en los espectros RMN confirman que el procedimiento llevado a cabo para la síntesis de **(3)** no fue exitoso.
- Con la espectrometría de masas y espectroscopía RMN obtenidas, no es posible afirmar la síntesis de los compuestos con dos ligandos.

VIII. BIBLIOGRAFÍA

1. Haiduc, I. **Coordination Patterns of Dithiophosphorus Ligands.** *Rev. Inorg. Chem.*, Vol. 3, 1981, 353-370.
2. Manoussakis, G., Tsipis, C. **Preparation and Study of Some Arsenic and Antimony Trisdithiocarbamates.** *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 35, 1973, 743-750.
3. Bonati, F., Ugo, R. **Organotin (IV) N,N-Disubstituted Dithiocarbamates.** *J. of Organometallic Chemistry*, Vol. 10, 1967, 257-268.
4. Brown, D., Glass, W., Burke, M. **The General use of I.R. Spectral Criteria in Discussions of the Bonding and Structure of Metal Dithiocarbamates.** *Spectrochimica Acta*, Vol. 32A, 1976, 137-143.
5. Fabretti, A., et. al. **Synthesis and Spectroscopic Characterization of Arsenic (III), Antimony (III), Bismuth (III), Tin (II) and Lead (II) Dithiocarbamate Adducts.** *Polyhedron*, Vol. 5, No. 3, 1986, 871-875.
6. Cea, R., et. al. **1-Oxa-4,6-Dithia-5-Arsocane and 1,3,6-Trithia-2-Arsocane Dithiocarbamates. Competition Between Transannular and Exocyclic Secondary Bonding to Arsenic.** *Main Group Chemistry*, Vol. 1, 1995, 159-164.
7. Badger, G. **The Chemistry of Heterocyclic Compounds.** Academic Press. U.S.A. 1961. 498 pp.
8. Acheson, R. **An Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds.** 3ra. ed. John Wiley and Sons. U.S.A. 1976. 501 pp.
9. Glass, R. **Conformational Analysis of Medium-Sized Heterocycles.** VCH Publishers. Inc. U.S.A. 1984. 274 pp.
10. Haiduc, I. **A Survey of the Nomenclature of Inorganic Ring Systems - Proposals for a Unified Nomenclature.** *Rev. Inorg. Chem.*, Vol. 2, 1980, 219-249.
11. Muñoz, M. **Tendencias Conformationales en Metalocanos del Tipo $X(CH_2CH_2S)_2MY$ ($X = O, S$; $M = As, Sb$; $Y =$ Ligante Ditolato) (Tesis).** *Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM.* Mexico, D.F., 1997. 89 pp.

12. Tanaka, T., Watanabe, N. **Internal Rotation Around de Isopropyl-Nitrogen Bond and Stable Conformations of S-methyl-N,N-di-isoprpyldithiocarbamate, Dichlorotin (IV) bis(N,N-di-isopropyldithiocarbamate) and Related Compounds.** *Organic Magnetic Resonance*, Vol. 6, 1974, 165-169.
13. López, M. **Capacidad coordinante del 5-Cloro-1-oxa-4,6-ditia-5-arsocanoco hacia ditiocarbamatos heterociclos (Tesis).** *Universidad Autónoma del Estado de Morelos*. México, 1996. 60 pp.
14. Cea, R., García, V., Muñoz, M., Jiménez, O. **The Conformational Relationships in Group 14 and 15 Oxadithia- and Trithia-metallocanes.** *Main Group Chemistry News*, Vol. 4, No. 2, 1996, 20-27.
15. Dräger, M. **5-Chloro-5-Phenyl-1-Oxa-4,6-dithia-5-stannocane, a Diplanar Transition State for the Racemisation of th Boat-Chair Conformation in an Eight-Membered Ring.** *Z. Naturforsch.*, Vol. 36b, 1981, 437-440.
16. Kolb, U., Beuter, M., Dräger, M. **Heterocyclic Systems Containing Tin (IV). Control of Three-Center Interactions X...Sn-Hal in Stannocanes by Halide Type.** *Inorg. Chem.*, Vol 33, 1994, 4522-4530.
17. Dräger, M., Guttman, H. **Sn-Phenyl Substituierte Stannocane, Übergänge Von Tetraedrischer 4-zu Trigonal-Bipyramidaler.** *Journal of Organometallic Chemistry*, Vol. 212, 1981, 171-182.
18. Dräger, M. **Molecular and Crystal Structure of 2-Chloro-1,3,6,2-trithiarsocane.** *Chem. Ber.*, Vol. 107, 1974, 2601-2611.
19. Dräger, M., Engler, R. **Molecular and Crystal Structure of 2-Chloro-1,3,6-trithia-2-stibocane.** *Z. anorg. allg. Chem.*, Vol. 405, 1974, 183-192.
20. Dräger, M. **5,5-Diphenyl-1,4,6,5-oxadithiastannocane, a Conformational Transition State Stabilized in a Crystal Structure.** *Chem. Ber.*, Vol 114, 1981, 2051-2055.
21. Dräger, M. **Methylphenylstannocanes, Transannular Interactions Sn...O and Sn...S at Asymmetrically Substituted Tin.** *Z. Naturforsch.*, Vol 40b, 1985, 1511-1514.
22. Dräger, M. **Molecular and Crystal Structure of 2,2-Dicloro-1,3,6,2trithia-germanocane.** *Chem. Ber.*, Vol 108, 1975, 1732-1731.
23. Dräger, M. **Molecular and Crystal Structure of 5-Chloro-1-oxa-4,6-dithia-5-stibocane.** *Z. anorg. allg. Chem.*, Vol. 424, 1976, 183-189.

24. Cea, R., Lomelí, V., Hernández, S., Haiduc, I. **Crystal and Molecular Structures of Spiro-bis(trithiastannocane), $\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2$, and Spiro-bis(oxadithiastannocane), $\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2$. Distortion of the SnS_4 Tetrahedral Coordination produced by Transannular $\text{Sn}\dots\text{X}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{O}$) Interactions.** *Pergamon*, Vol. 14, No. 6, 1995, 747-755.
25. Cea, R., Muñoz, M., Hernández, S., Silvestru, S. **On the 5-thia-(substituted)-1-oxa-4,6-dithia-5-stibocanes. Synthesis and characterization of $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{SbS}_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ and crystal and molecular structure of $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{Sb-SCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S-Sb}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$, a compound with two different eight-membered ring conformations.** *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 236, 1995, 31-36.
26. Muñoz, M., Cea, R., Hernández, S. **The Relationship between Transannular Secondary Bonding Strength and Conformation in Diphenyldithiophosphate Stibocanes $\text{X}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{SbS}_2\text{PPh}_2$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$).** *Z. anorg. allg. Chem.*, Vol. 622, 1996, 1392-1398.
27. Muñoz, M., Cea, R., Espinoza, G., Hernández, S. **Conformational Trends in Arsocane Dithiophosphinates. $\text{X}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2\text{AsS}_2\text{PR}_2$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ or Ph).** *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 4135-4141.
28. Gómez, A., Ferrari, R. **Competencia entre los enlaces secundarios, transanulares y exocíclicos en butaditioestannocanos (Tesis Mancomunada).** *Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM.* México, D.F., 1996. 76 pp.
29. Bhattacharya, S., et. al. **A Structural Study on Indium Tris-thiocarbamates.** *Z. Naturforsch.*, Vol. 49b, 1994, 193-198.
30. Muñoz, M., Cea, R., Hernández, S. **Synthesis and Characterization of oxa and thia metallocanes substituted with phosphorodithioate ligands and crystal and molecular structure of 1,3,6-trithia-2-arsocane dimethylphosphorodithioate.** *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 253, 1996, 31-37.
31. Skoog, D., Leary, J. **Análisis Instrumental.** 4ta. ed. *McGraw-Hill.* España. 1994. 935 pp.
32. Dakternieks, D., et. al. **Stereochemical Nonrigidity and Ligand Dynamics in Hypervalent Tin (IV) Compounds. Heteronuclear NMR and Crystallographic Studies of Triorganoyltin (IV) and Diorganoyltin (IV) Complexes with Dithiolate Ligands.** *Inorg. Chem.*, Vol. 31, 1992, 3601-3606.
33. Davies, A., et. al. **Magnetic Double Resonance Studies of ^{119}Sn Chemical Shifts in Organotin Compounds.** *J. Chem. Soc. (C).* 1969, 1139-1141.

34. Engler, R. **Bis(2-mercaptoethyl)ether Complexes of As, Sb, Bi, and Sn (IV)**. *Z. anorg. allg. Chem.*, Vol. 407, 1974, 35-39.
35. Engler, R. **Bis(2-mecaptoethyl)sulfide Complexes with As, Sb, Bi, and Sn**. *Z. anorg. allg. Chem.*, Vol. 406, 1974, 74-79.

Sample: *

Note : Dr-Raymundo-Cea-AX505

Inlet : Direct

Ion Mode : EI+

Spectrum Type : Regular [MF-Linear]

RT : 3.35 min

Scan# : (77,110)

Temp : 141.3 deg.C

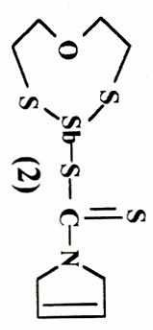
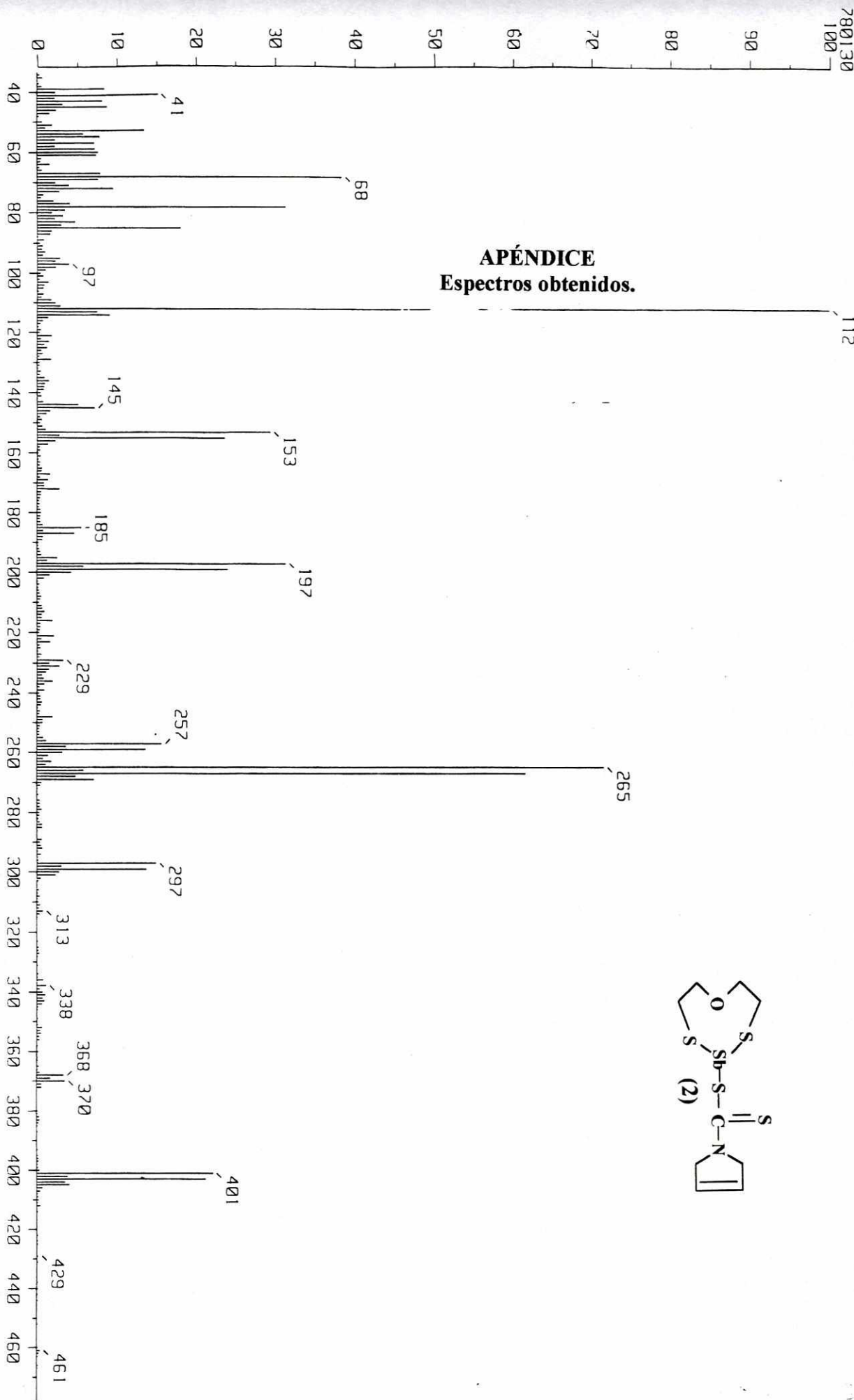
BP : m/z 112.0000

Int. : 74.40

Output m/z range : 33.0000 to 478.4460

Cut Level : 0.00 %

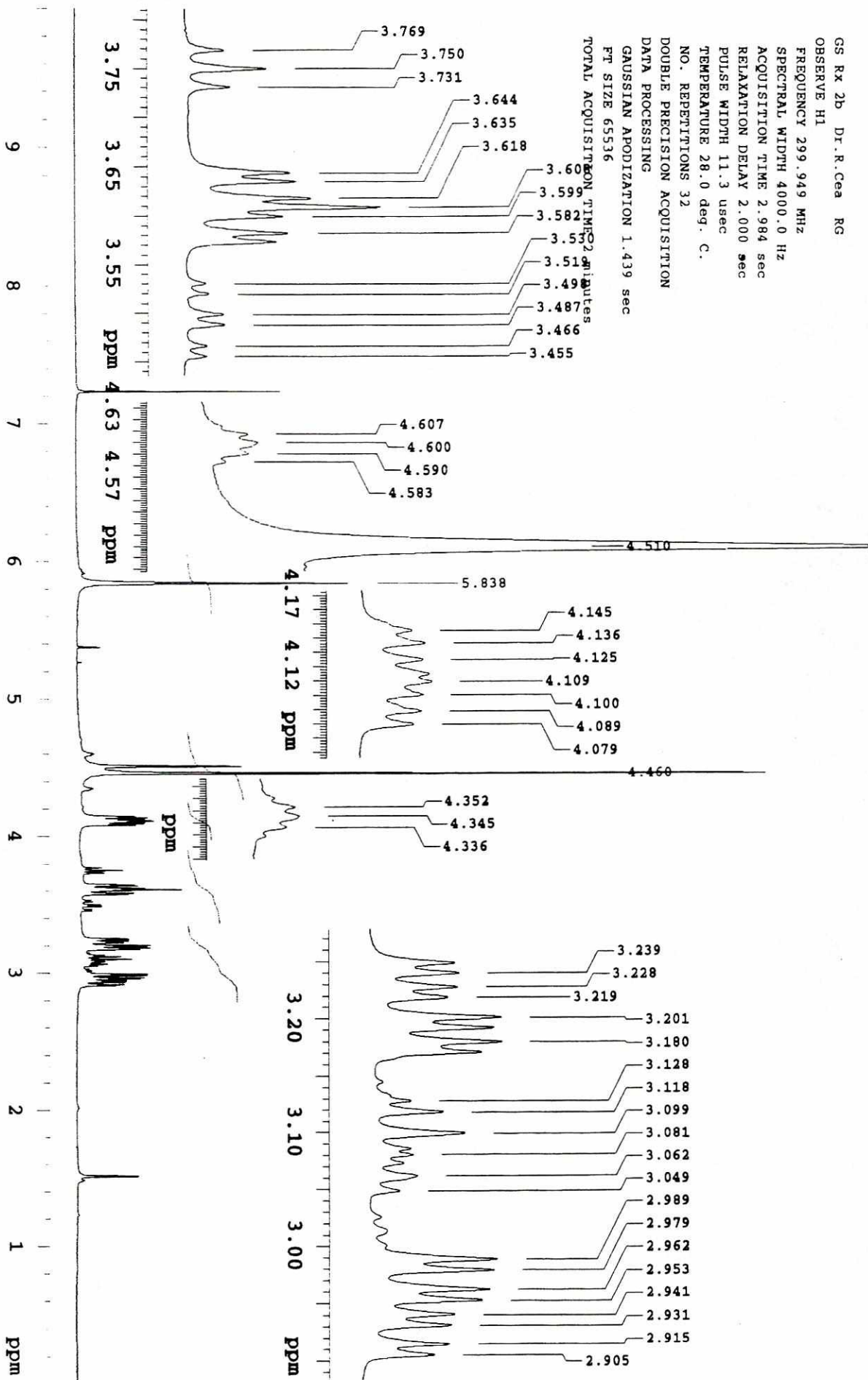
APÉNDICE Espectros obtenidos.



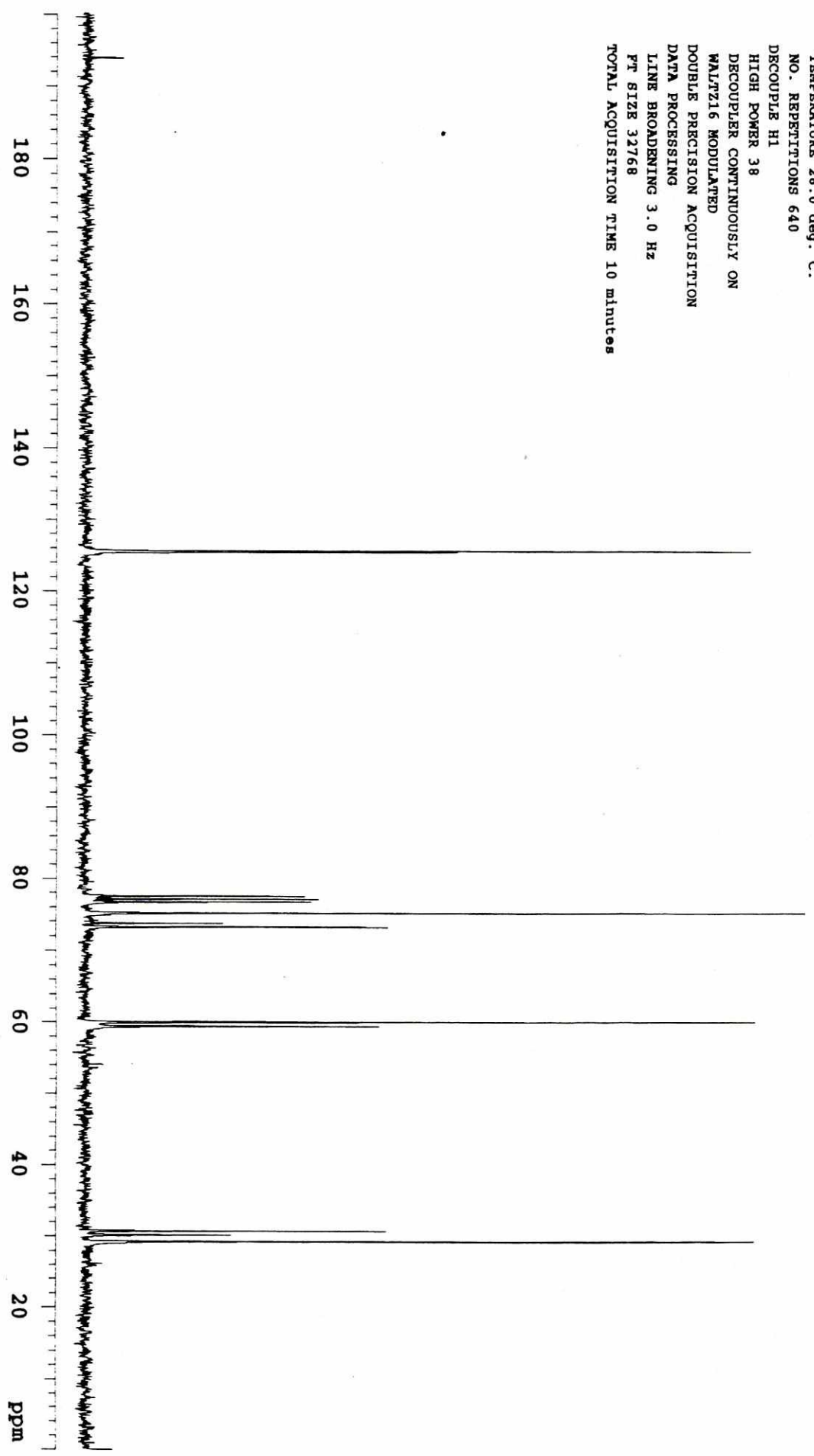
GS RX 2b Dr. R. Cea RG
OBSERVE H1

FREQUENCY 299.949 MHz
SPECTRAL WIDTH 4000.0 Hz
ACQUISITION TIME 2.984 sec
RELAXATION DELAY 2.000 sec
PULSE WIDTH 11.3 usec
TEMPERATURE 28.0 deg. C.

NO. REPEATITIONS 32
DOUBLE PRECISION ACQUISITION
DATA PROCESSING
GAUSSIAN APODIZATION 1.439 sec
FT SIZE 65536
TOTAL ACQUISITION TIME 2.984 sec



GS R#2 Dr. R. Cea RG
OBSERVE C13
FREQUENCY 75.429 MHz
SPECTRAL WIDTH 16501.7 Hz
ACQUISITION TIME 0.399 sec
RELAXATION DELAY 0.600 sec
PULSE WIDTH 3.9 usec
TEMPERATURE 28.0 deg. C.
NO. REPETITIONS 640
DECOUPLE HI
HIGH POWER 38
DECOUPLER CONTINUOUSLY ON
WALTZ16 MODULATED
DOUBLE PRECISION ACQUISITION
DATA PROCESSING
LINE BROADENING 3.0 Hz
PT SIZE 32768
TOTAL ACQUISITION TIME 10 minutes



[Mass Spectrum]

Date : GSRx-3

Date : 12-Feb-97 12:30

Sample : *

Note : Dr-Raymundo-Cea-RX505

Inlet : Reserv.

Ion Mode : EI+

Spectrum Type : Regular [MF-Linear]

RT : 2.26 min

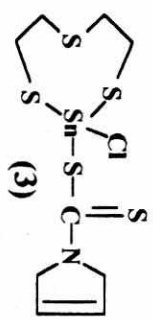
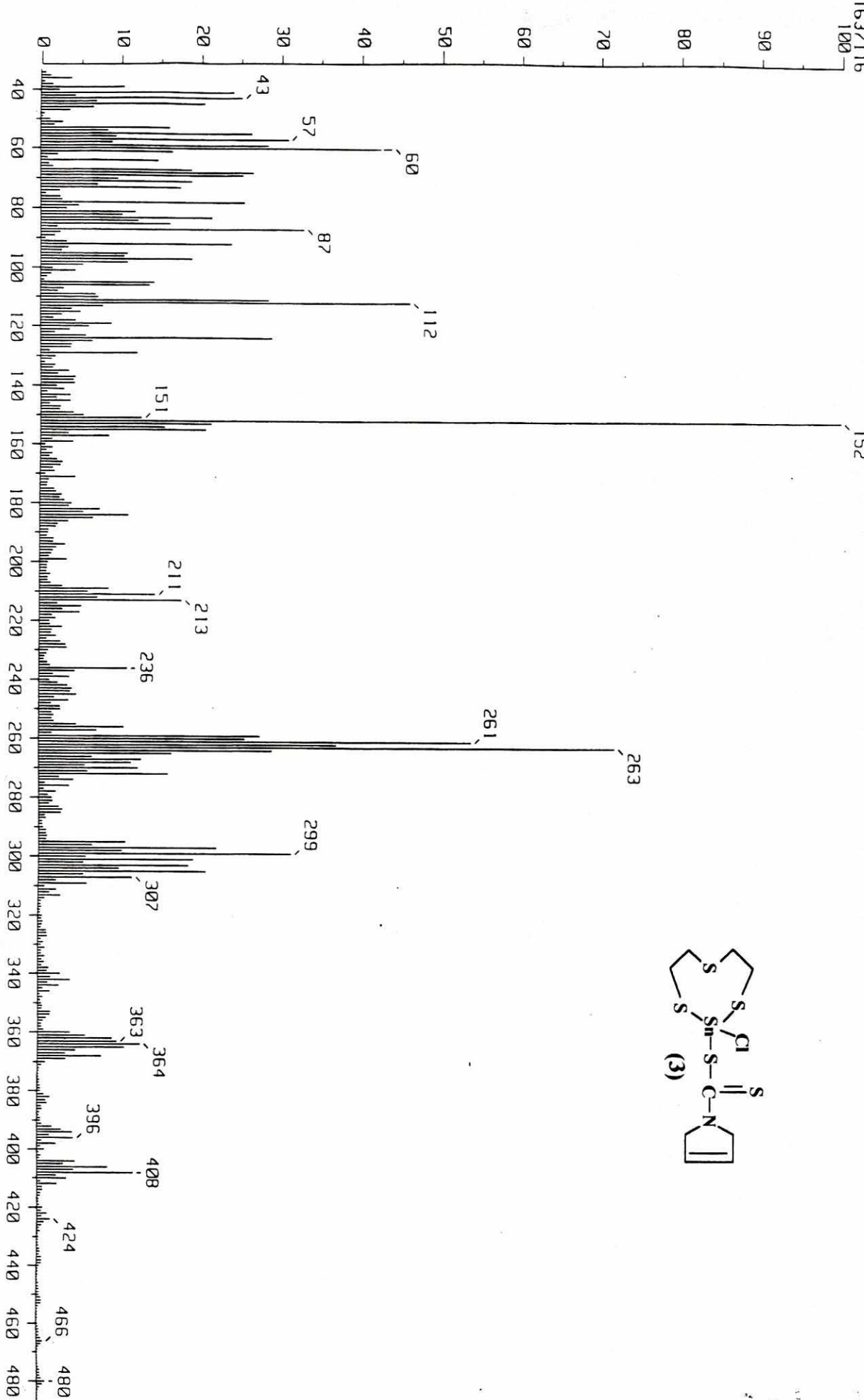
Scan# : (54,73)

BP : m/z 152.0000

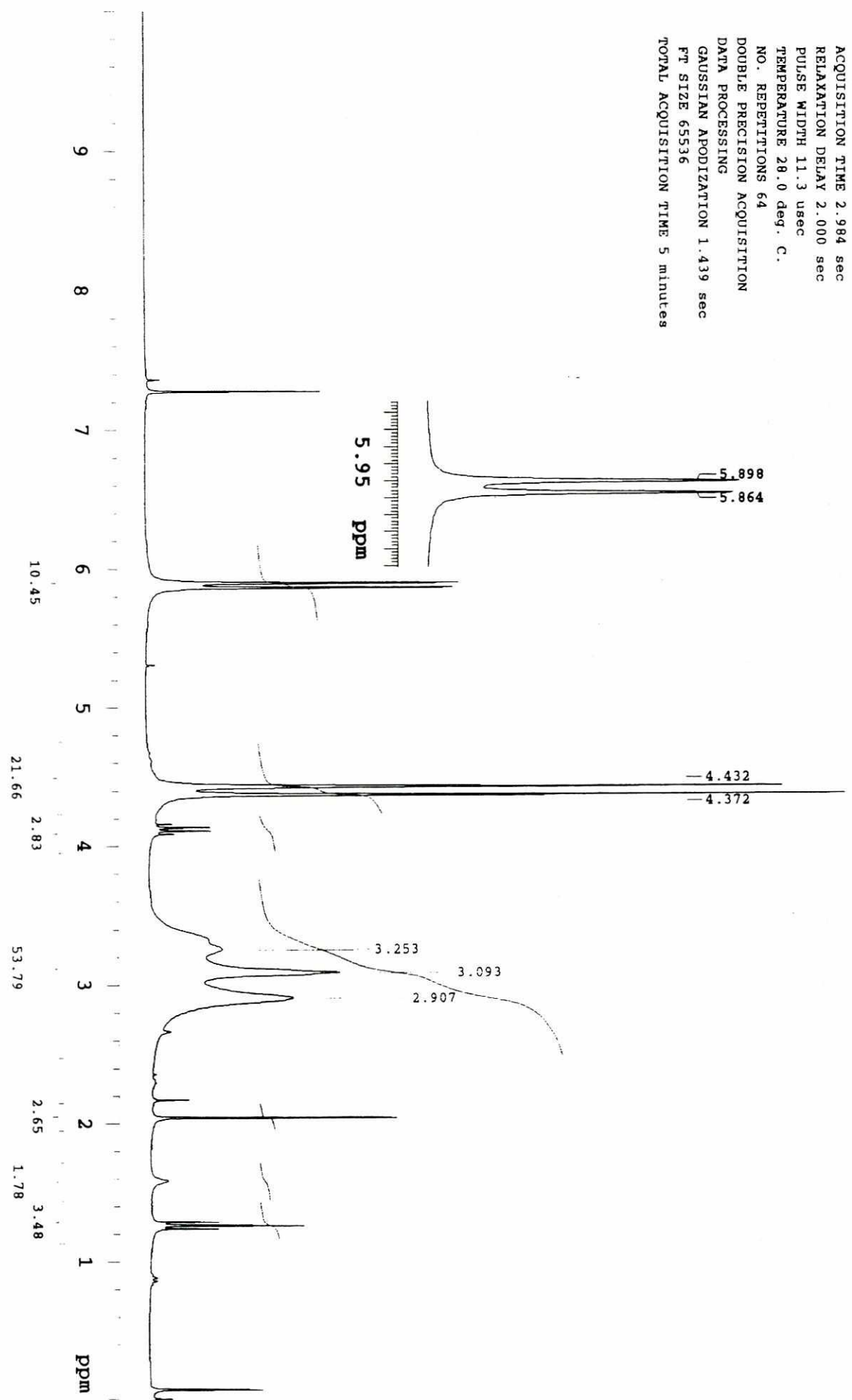
Int. : 156.13

Output m/z range : 33.0000 to 489.7950

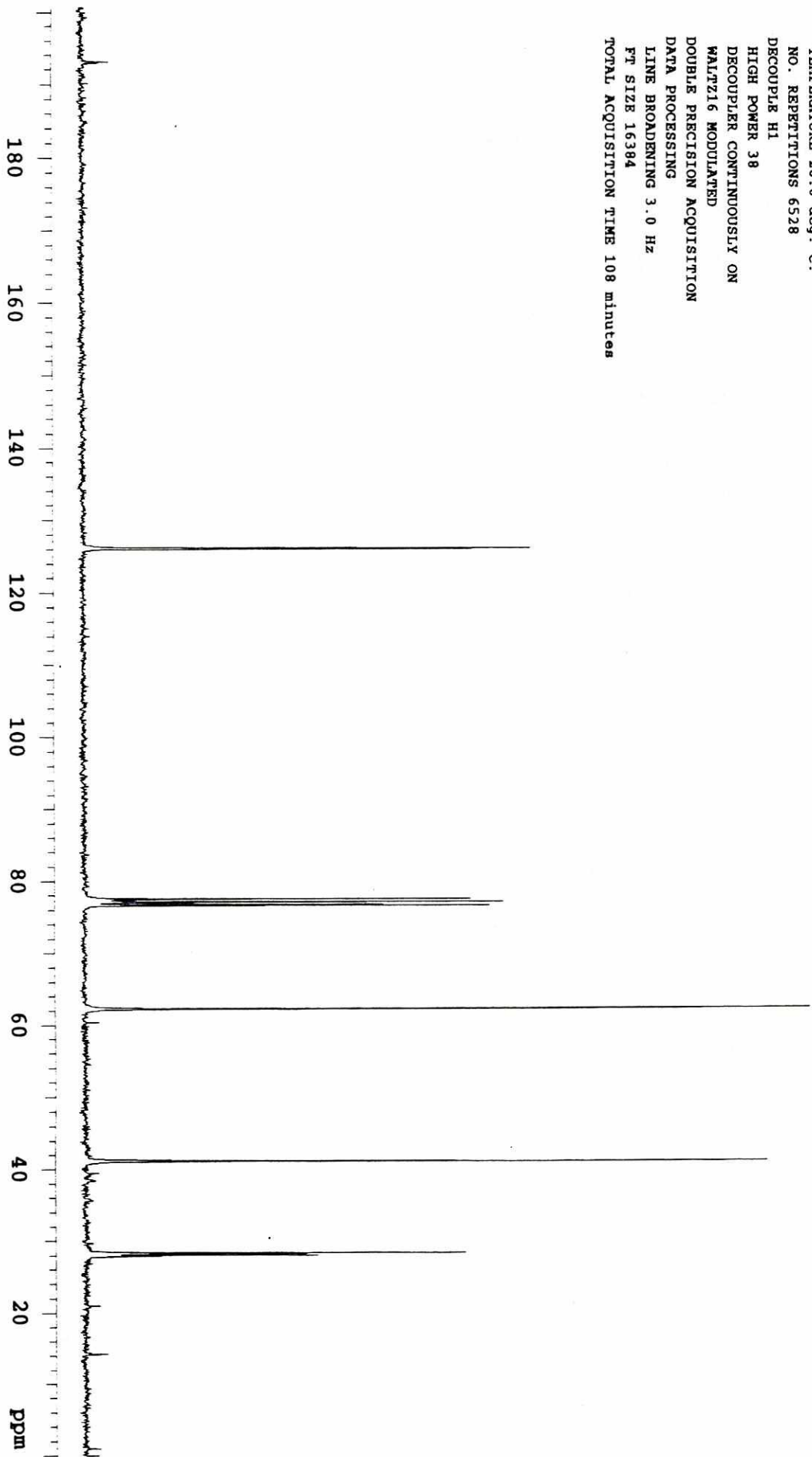
Cut Level : 0.00 %



GS RX 3 Dr.R.Cea RG
OBSERVE H1
FREQUENCY 299.949 MHz
SPECTRAL WIDTH 4000.0 Hz
ACQUISITION TIME 2.984 sec
RELAXATION DELAY 2.000 sec
PULSE WIDTH 11.3 usec
TEMPERATURE 28.0 deg. C.
NO. REPEATITIONS 64
DOUBLE PRECISION ACQUISITION
DATA PROCESSING
GAUSSIAN APODIZATION 1.439 sec
FT SIZE 65536
TOTAL ACQUISITION TIME 5 minutes



GS Rx 3 Dr.R.Cea RG
OBSERVE C13
FREQUENCY 75.429 MHz
SPECTRAL WIDTH 18001.8 Hz
ACQUISITION TIME 0.400 sec
RELAXATION DELAY 0.600 sec
PULSE WIDTH 3.9 usec
TEMPERATURE 28.0 deg. C.
NO. REPEATITIONS 6528
DECOUPLE H1
HIGH POWER 38
DECOUPLER CONTINUOUSLY ON
WALTZ16 MODULATED
DOUBLE PRECISION ACQUISITION
DATA PROCESSING
LINE BROADENING 3.0 Hz
FT SIZE 16384
TOTAL ACQUISITION TIME 108 minutes



SNGS Rk 3 Dr. R. Cea RG
OBSERVE 8h19
FREQUENCY 111.852 MHz
SPECTRAL WIDTH 67567.6 Hz
ACQUISITION TIME 0.947 sec
RELAXATION DELAY 1.000 sec
PULSE WIDTH 3.2 usec
TEMPERATURE 28.0 deg. C.
NO. REPTITIONS 960
DECOUPLE H1
HIGH POWER 38
DECOUPLER CONTINUOUSLY ON
WALTZ16 MODULATED
DOUBLE PRECISION ACQUISITION
DATA PROCESSING
LINE BROADENING 3.0 Hz
PT SIZE 131072
TOTAL ACQUISITION TIME 31 minutes

15.652



[Mass Spectrum]

Date : GrSRx4

Date : 27-Dec-96 17:20

Sample : *

Note : Dr-Raymundo-Cea-RX505

Inlet : Direct

Ion Mode : EI+

Spectrum Type : Regular [MF-Linear]

RT : 3.17 min

Scan# : (79,97)

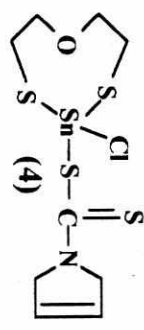
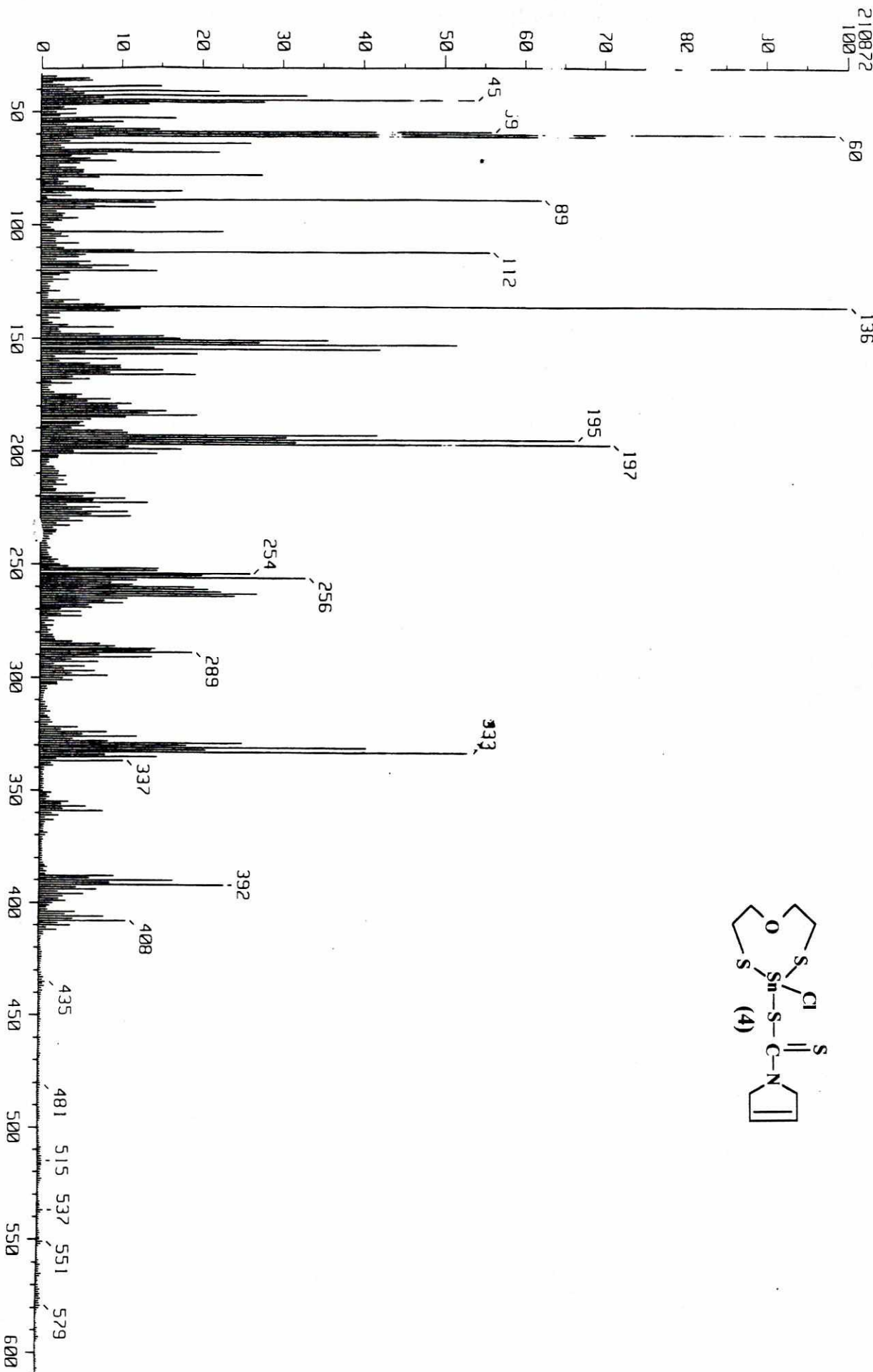
Temp : 143.0 deg.C

BP : m/z 136.0000

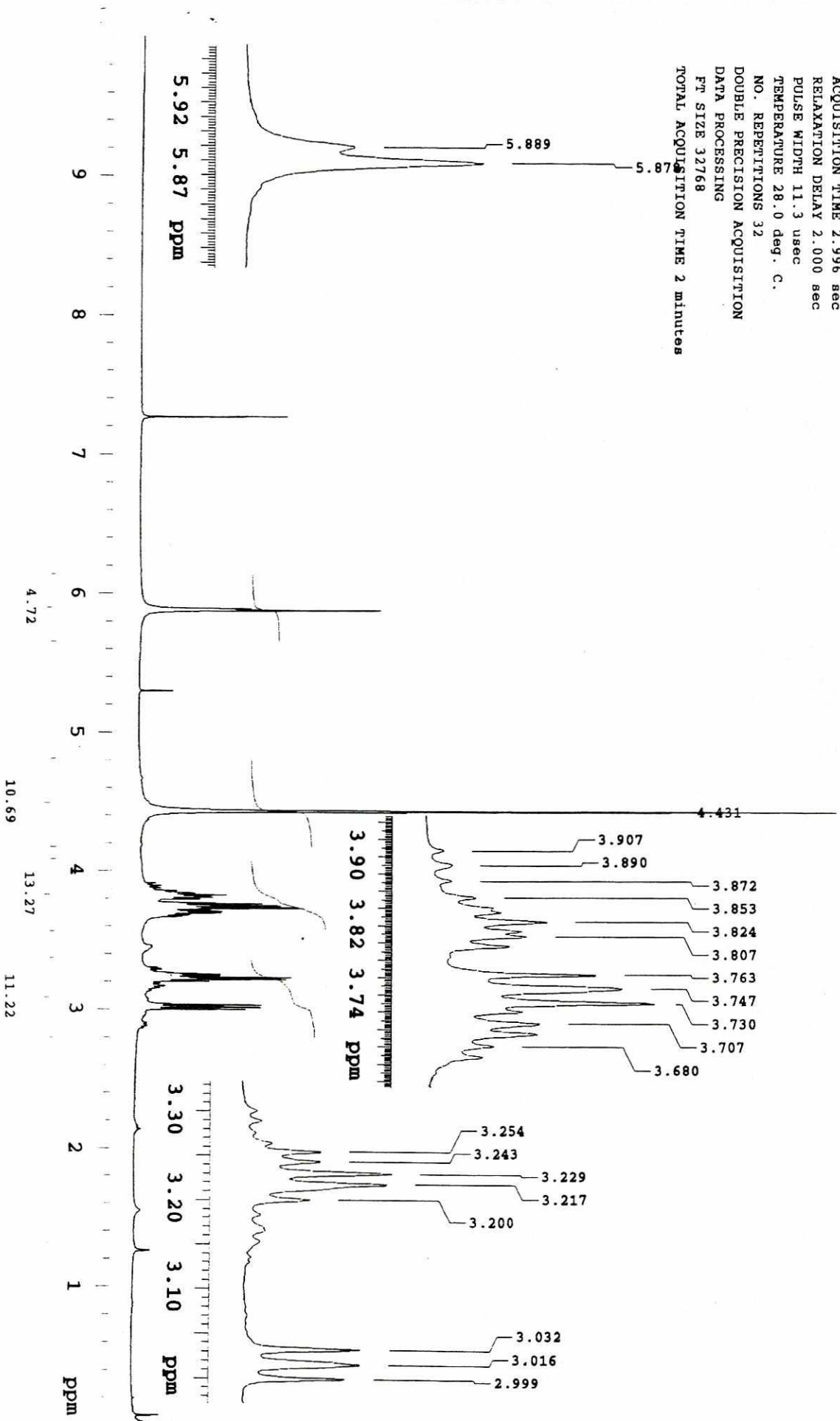
Int. : 20.11

Output m/z range : 33.0000 to 630.7110

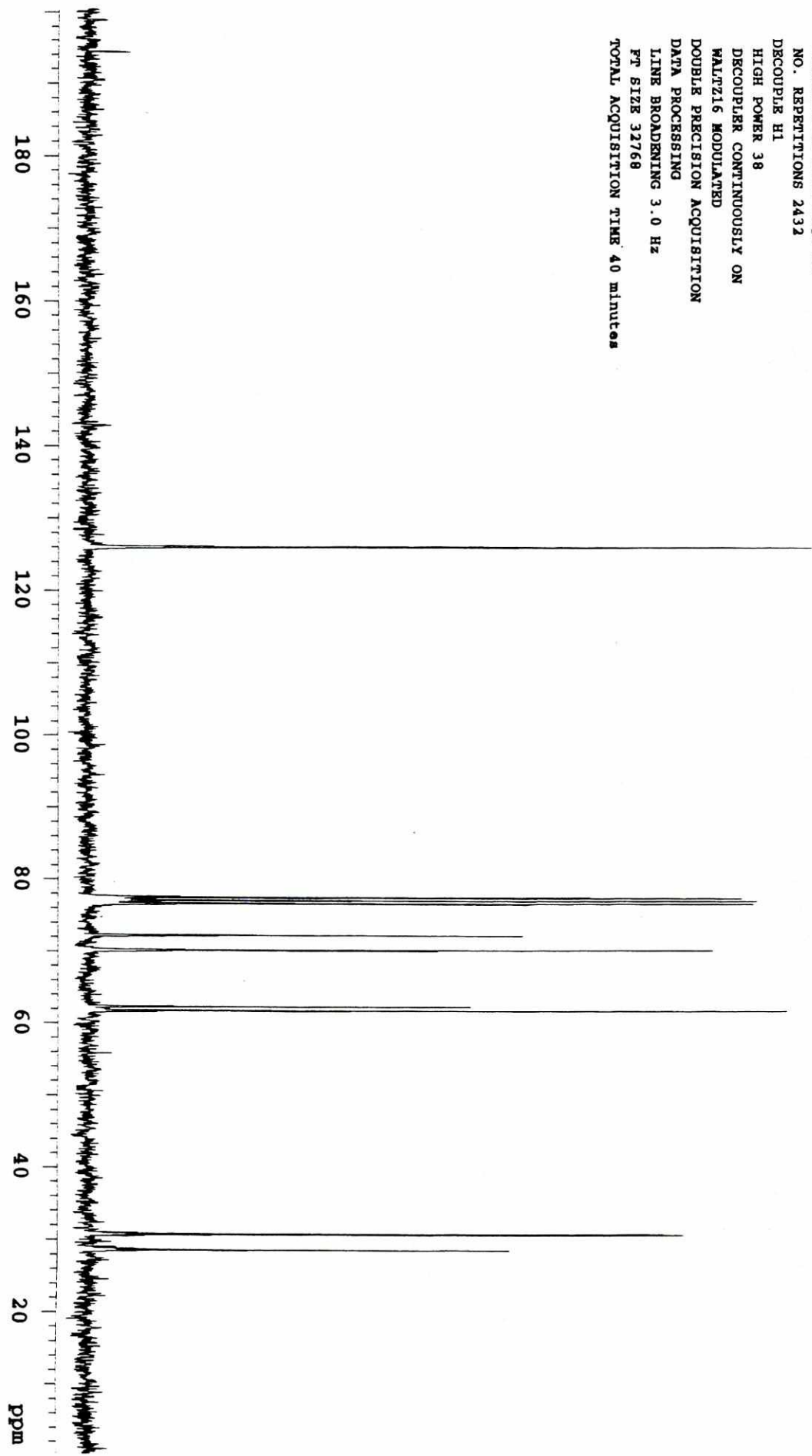
Cut Level : 0.00 %



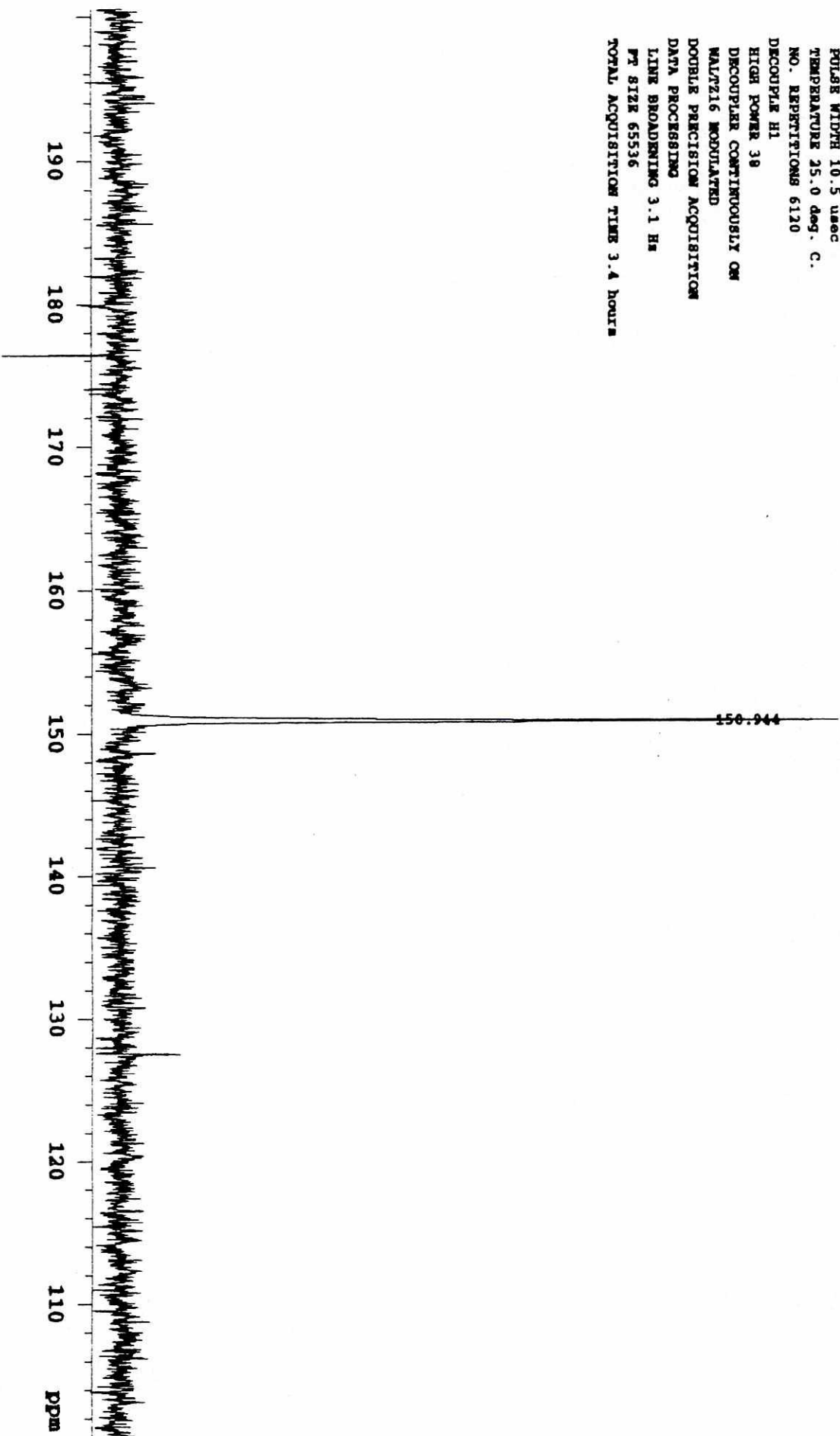
GS RX4 Dr. R. Cea RG
OBSERVE H1
FREQUENCY 299.949 MHz
SPECTRAL WIDTH 4219.4 Hz
ACQUISITION TIME 2.996 sec
RELAXATION DELAY 2.000 sec
PULSE WIDTH 11.3 usec
TEMPERATURE 28.0 deg. C.
NO. REPEATITIONS 32
DOUBLE PRECISION ACQUISITION
DATA PROCESSING
F1 SIZE 32768
TOTAL ACQUISITION TIME 2 minutes



GS Rk4 DE.R.Cea RG
OBSERVE C13
FREQUENCY 75.429 MHz
SPECTRAL WIDTH 19002.4 Hz
ACQUISITION TIME 0.399 sec
RELAXATION DELAY 0.600 sec
PULSE WIDTH 3.9 usec
TEMPERATURE 28.0 deg. C.
NO. REPETITIONS 2432
DECOUPLE H1
HIGH POWER 38
DECOUPLER CONTINUOUSLY ON
WALTZ16 MODULATED
DOUBLE PRECISION ACQUISITION
DATA PROCESSING
LINE BROADENING 3.0 Hz
PT SIZE 32768
TOTAL ACQUISITION TIME 40 minutes



GS R4 DR.R.Cea RG
OBSERVE 8h119
FREQUENCY 111.852 MHz
SPECTRAL WIDTH 64000.0 Hz
ACQUISITION TIME 1.000 sec
RELAXATION DELAY 1.000 sec
PULSE WIDTH 10.5 usec
TEMPERATURE 25.0 deg. C.
NO. REPEATITIONS 6120
DECOUPLE H1
HIGH POWER 38
DECOUPLER CONTINUOUSLY ON
WALTZ16 MODULATED
DOUBLE PRECISION ACQUISITION
DATA PROCESSING
LINE BROADENING 3.1 Hz
PT SIZE 65536
TOTAL ACQUISITION TIME 3.4 hours



[Mass Spectrum]
Data : GSRx5

Date : 27-Dec-96 17:30

Sample : *

Note : Dr-Raymundo-Cea-RX505

Inlet : Direct

Ion Mode : E1+

Spectrum Type : Regular [MF-Linear]

RT : 2.01 min

Scan# : (49,63)

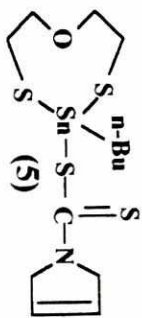
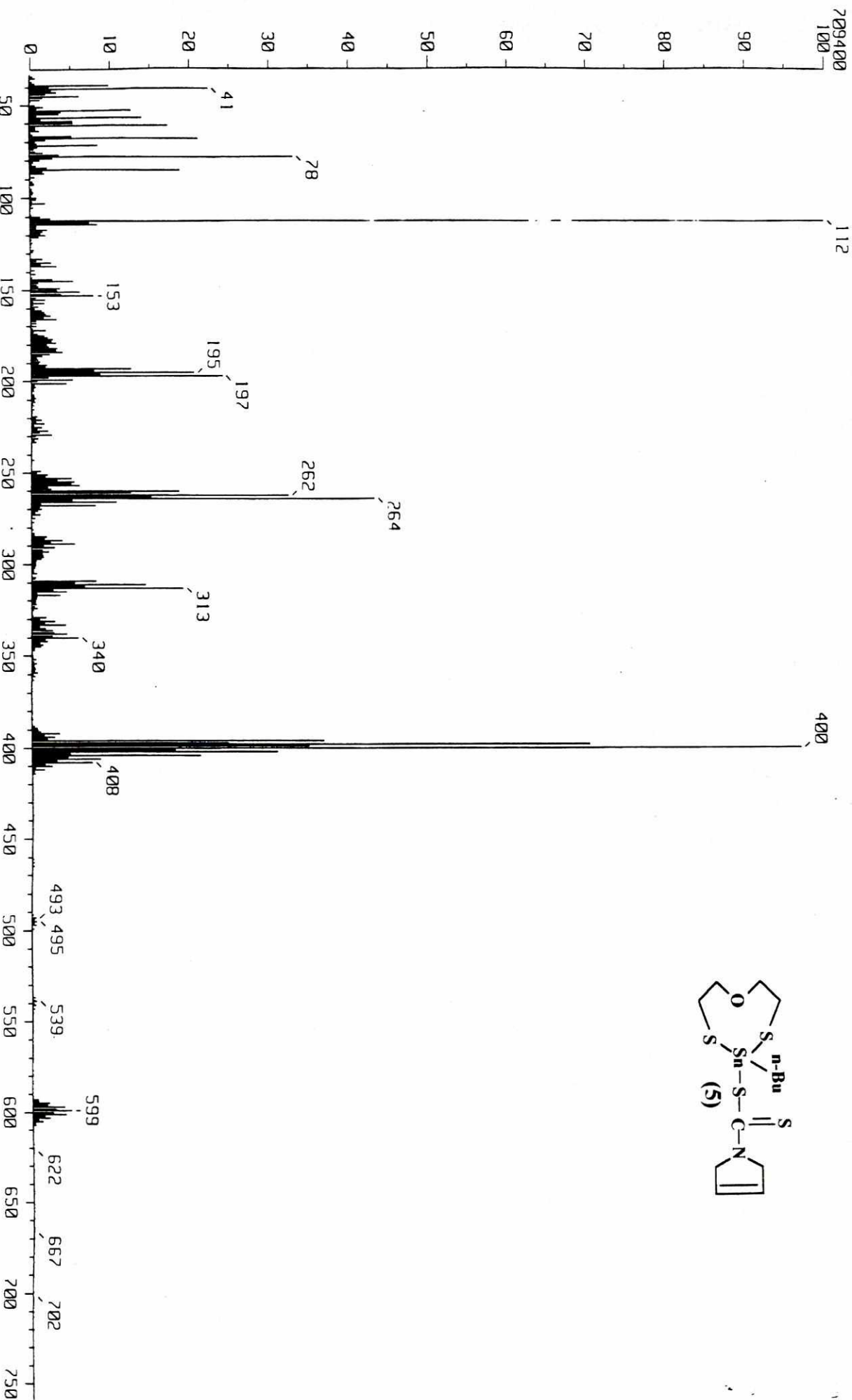
Temp : 76.1 deg.C

BP : m/z 112.0000

Int. : 67.65

Output m/z range : 33.0000 to 759.3330

Cut Level : 0.00 %

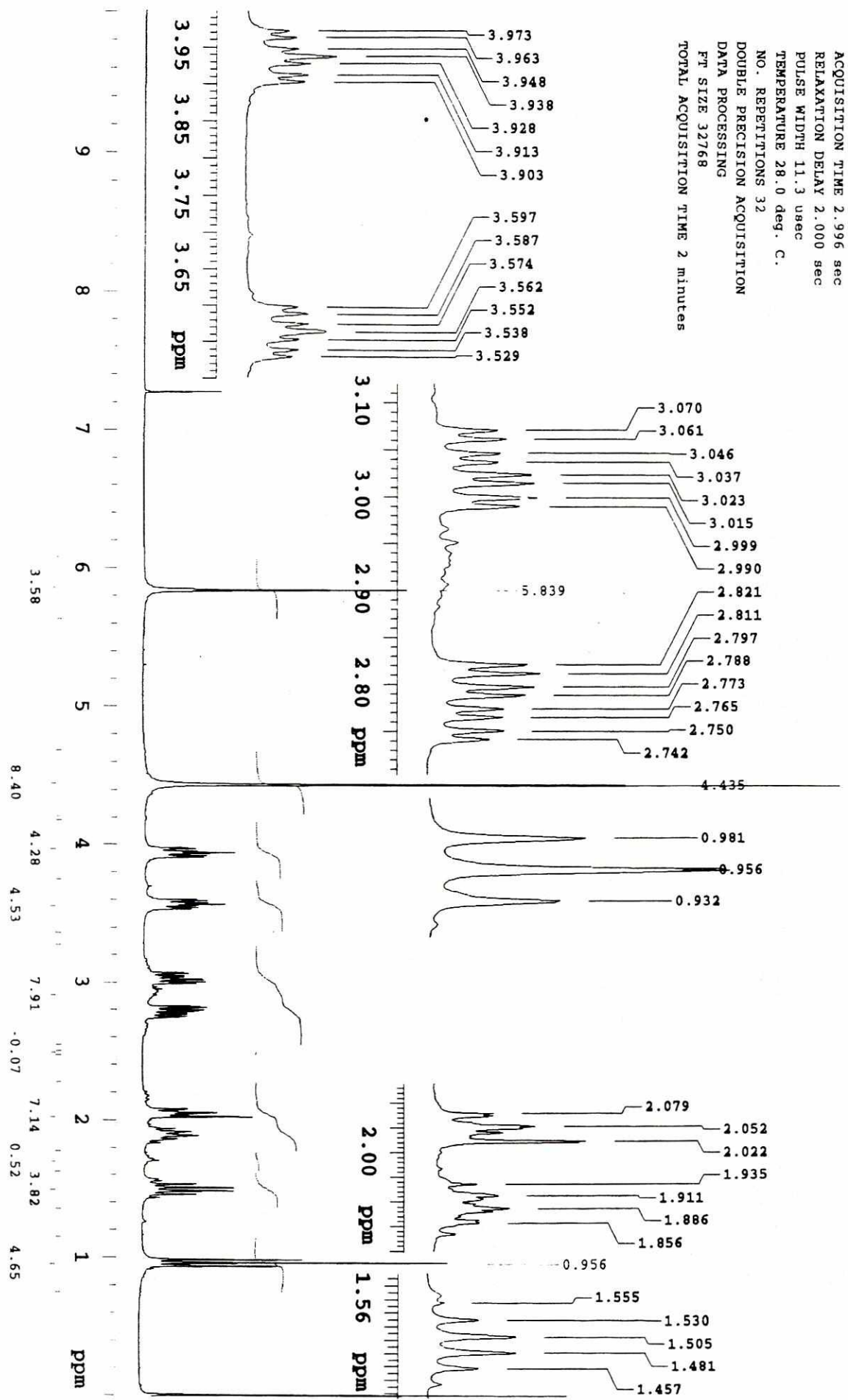


m/z

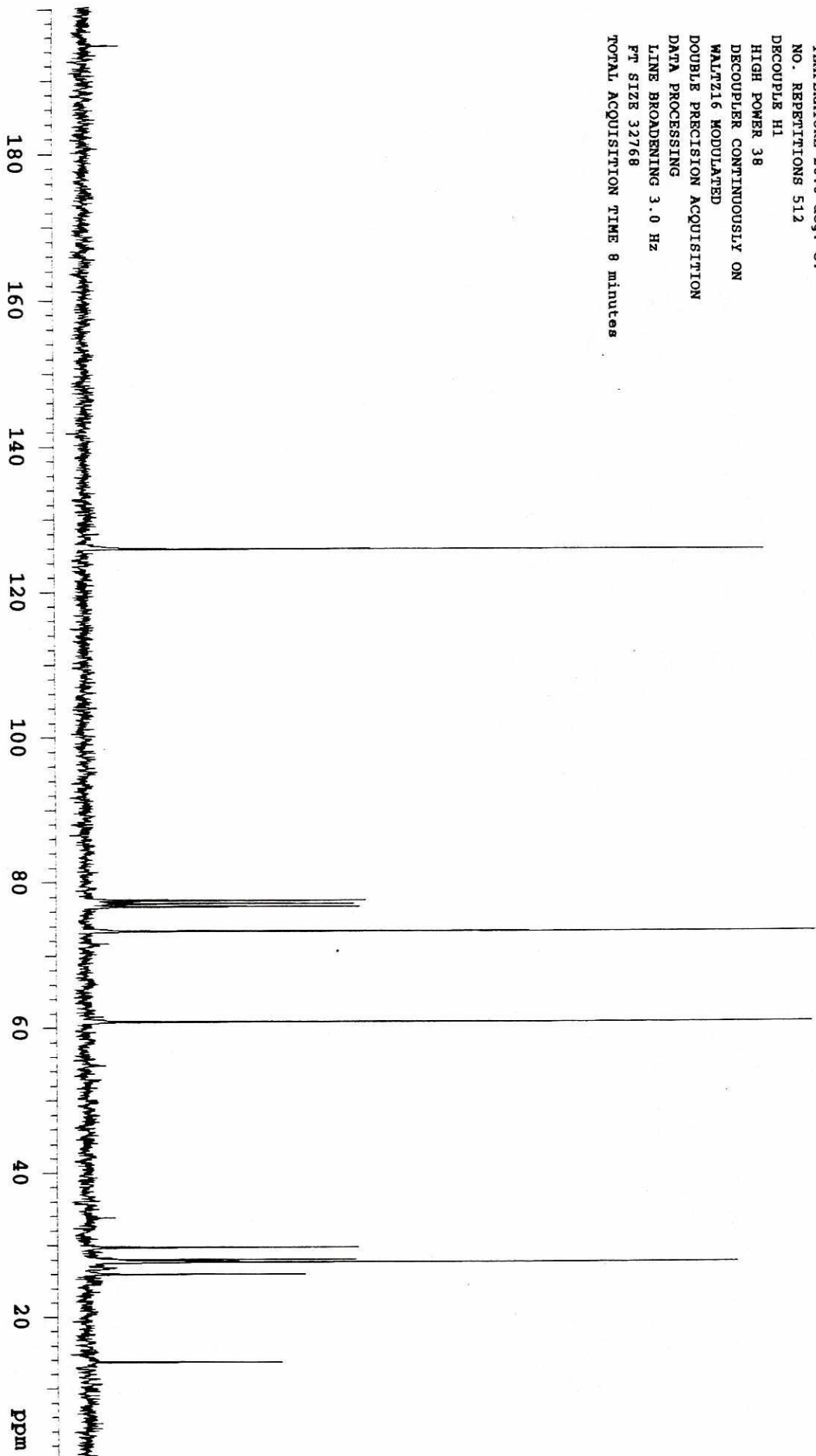
GS R_x5 Dr. R. Cea RG
OBSERVE H1

FREQUENCY 299.949 MHz
SPECTRAL WIDTH 4219.4 Hz
ACQUISITION TIME 2.996 sec
RELAXATION DELAY 2.000 sec
PULSE WIDTH 11.3 usec
TEMPERATURE 28.0 deg. C.

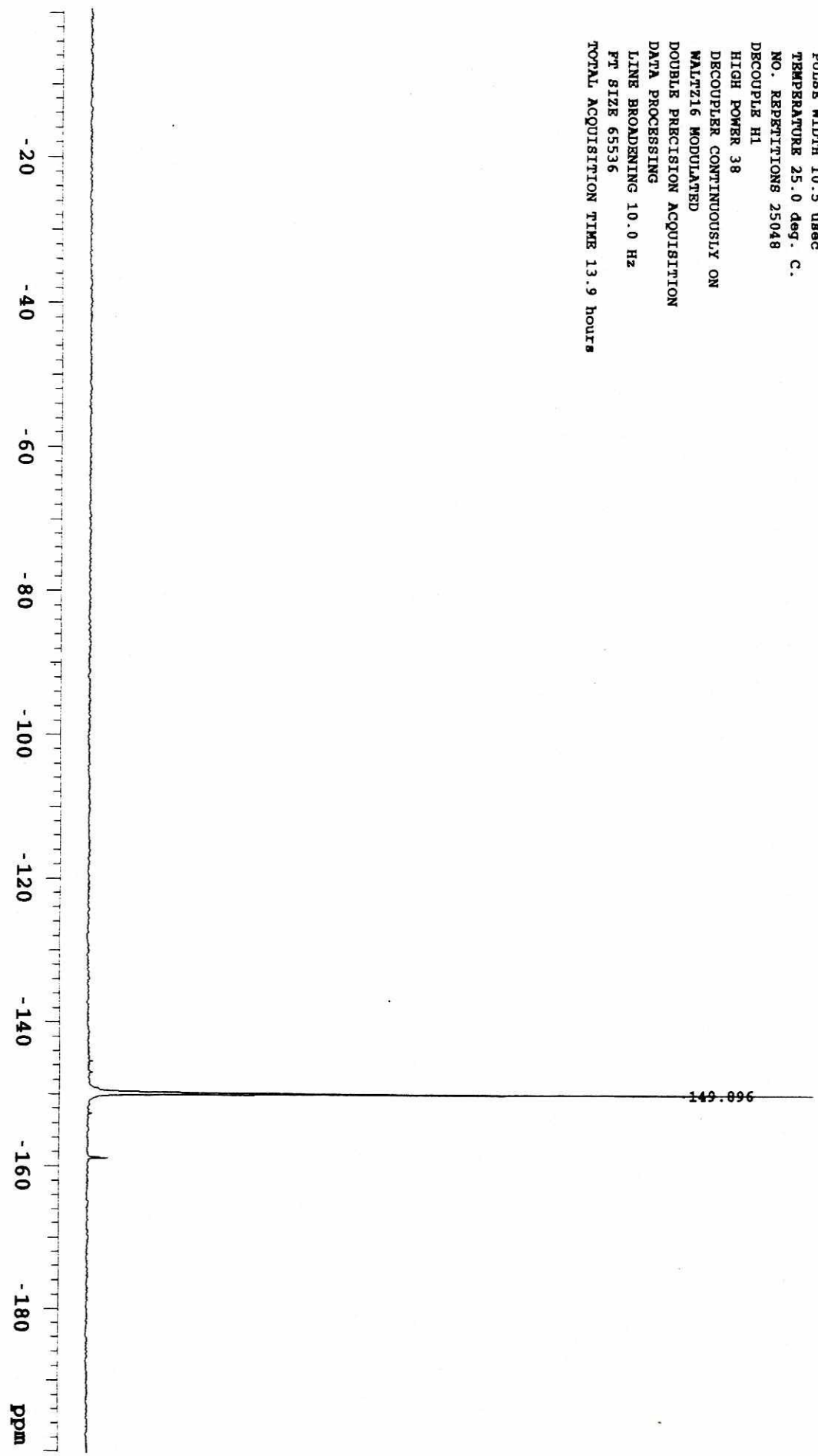
NO. REPEATITIONS 32
DOUBLE PRECISION ACQUISITION
DATA PROCESSING
FT SIZE 32768
TOTAL ACQUISITION TIME 2 minutes



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



GS Rk5 Dr.R.Cea RG
OBSERVE 8h19
FREQUENCY 111.852 MHz
SPECTRAL WIDTH 64000.0 Hz
ACQUISITION TIME 1.000 sec
RELAXATION DELAY 1.000 sec
PULSE WIDTH 10.5 usec
TEMPERATURE 25.0 deg. C.
NO. REPERTITIONS 25048
DECOUPLE H1
HIGH POWER 38
DECOUPLER CONTINUOUSLY ON
MALTZ16 MODULATED
DOUBLE PRECISION ACQUISITION
DATA PROCESSING
LINE BROADENING 10.0 Hz
PT SIZE 65536
TOTAL ACQUISITION TIME 13.9 hours



[Mass Spectrum]

Date : 29-Dec-96 04:27

Data : GSRx6

Sample : *

Note : Dr-Raymundo-Cea-RX505

Inlet : Direct

Spectrum Type : Regular [MF-Linear]

RT : 2.95 min

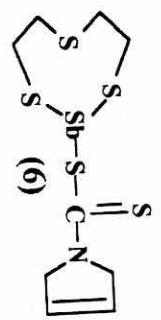
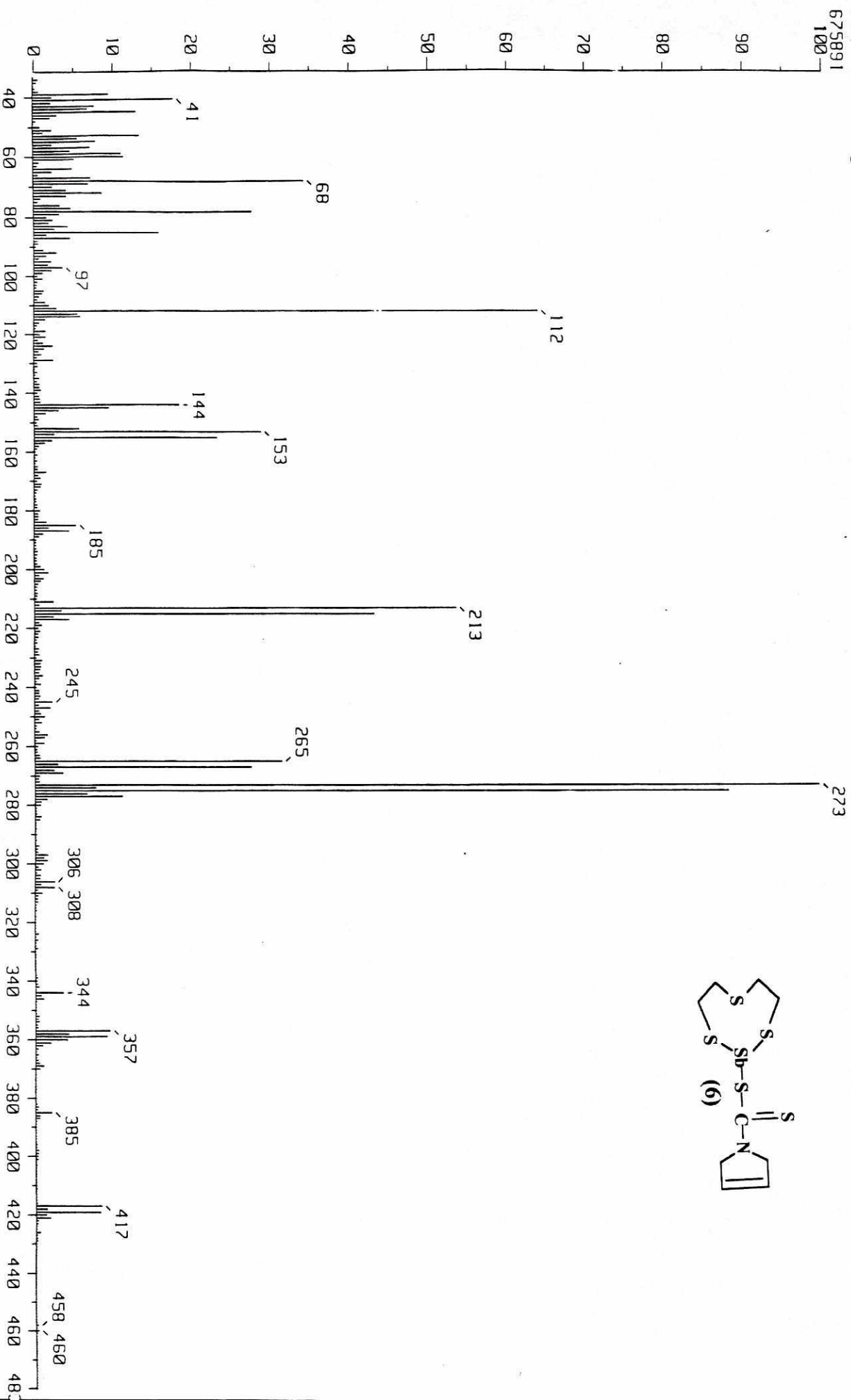
BP : m/z 273.0000

Output m/z range : 33.0000 to 480.3380

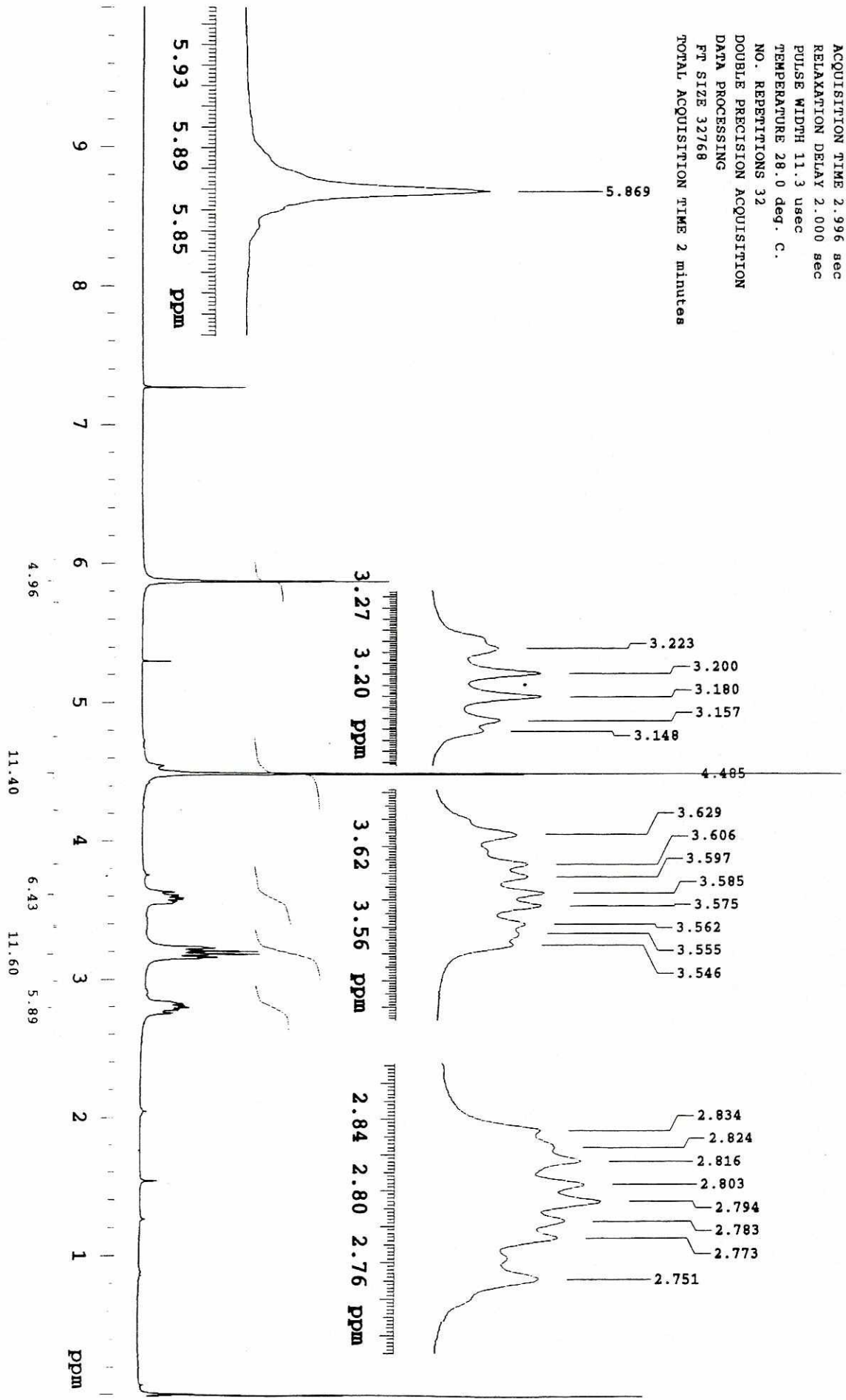
Ion Mode : EI+

Temp : 126.1 deg.C

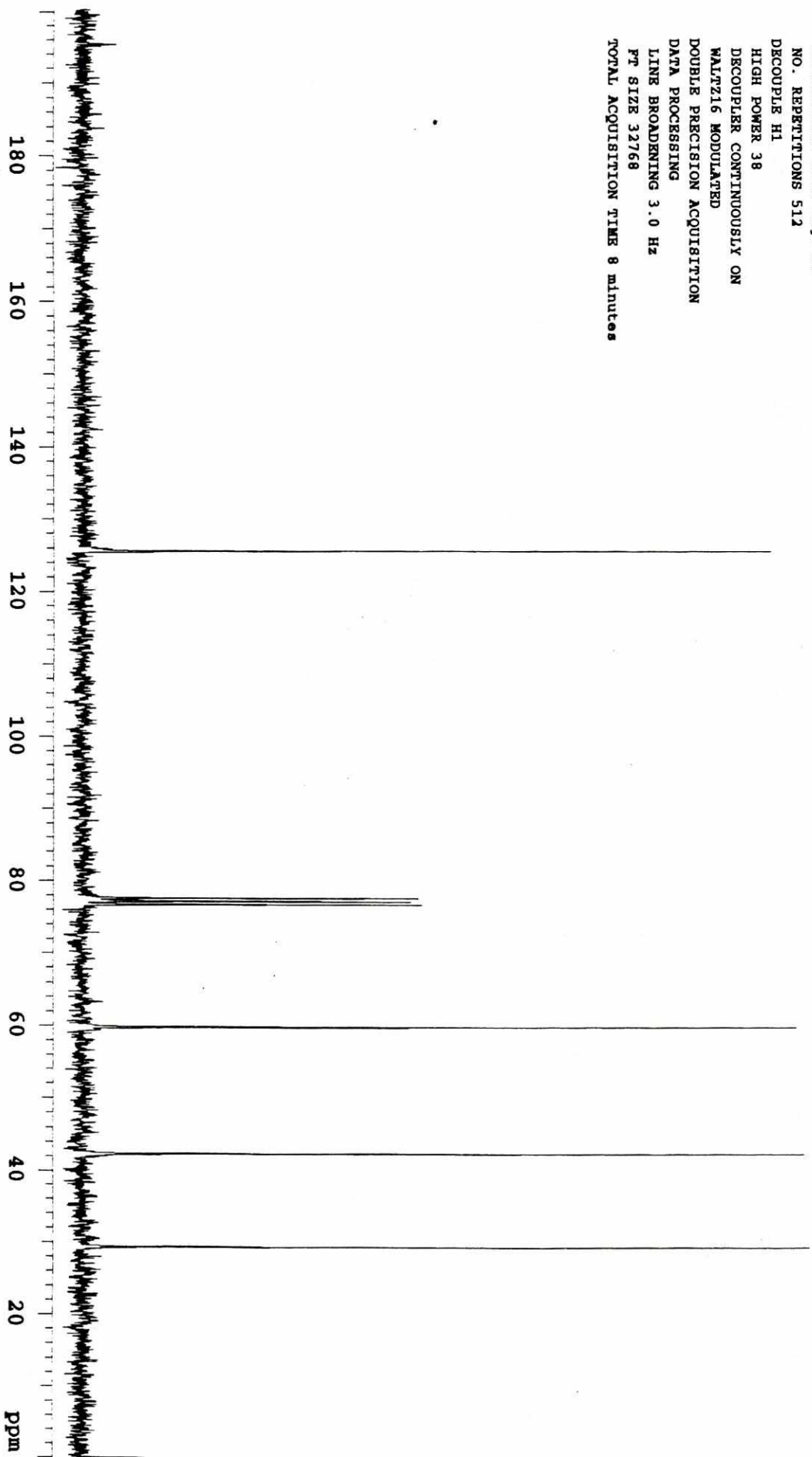
Cut Level : 0.00 %



GS Rk6 Dr.R.Cea RG
 OBSERVE H1
 FREQUENCY 299.949 MHz
 SPECTRAL WIDTH 4219.4 Hz
 ACQUISITION TIME 2.996 sec
 RELAXATION DELAY 2.000 sec
 PULSE WIDTH 11.3 usec
 TEMPERATURE 28.0 deg. C.
 NO. REPEATITIONS 32
 DOUBLE PRECISION ACQUISITION
 DATA PROCESSING
 FT SIZE 32768
 TOTAL ACQUISITION TIME 2 minutes



GS R46 Dr. R. Cea RQ
OBSERVE C13
FREQUENCY 75.429 MHz
SPECTRAL WIDTH 19002.4 Hz
ACQUISITION TIME 0.399 sec
RELAXATION DELAY 0.600 sec
PULSE WIDTH 3.9 usec
TEMPERATURE 28.0 deg. C.
NO. REPEATITIONS 512
DECOUPLE H1
HIGH POWER 38
DECOUPLER CONTINUOUSLY ON
WALTZ16 MODULATED
DOUBLE PRECISION ACQUISITION
DATA PROCESSING
LINE BROADENING 3.0 Hz
PT SIZE 32768
TOTAL ACQUISITION TIME 8 minutes



[Mass Spectrum]

Date : 08-Feb-97 17:22

Data : Cea-R

Sample: G5-Rx-7a

Note : Dr-Raymundo-Cea-AX505

Ion Mode : EI+

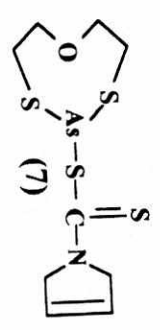
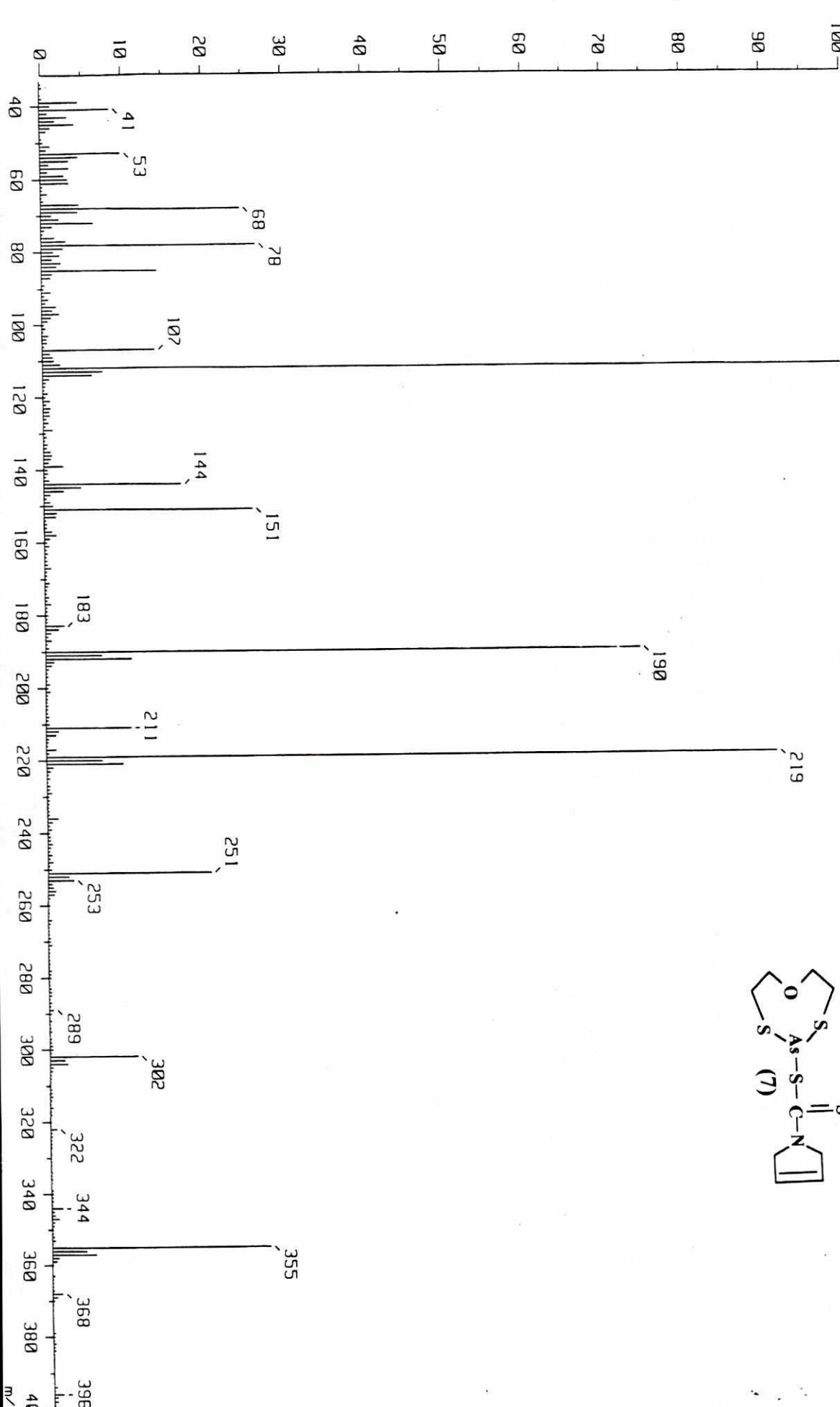
Inlet : Reserv.

Spectrum Type : Regular [MF-Linear]

RT : 1.86 min Scan# : (39,66)

BP : m/z 112.0000 Int. : 556.07

Output m/z range : 33.0000 to 401.8410 Cut Level : 0.00 %



[Mass Spectrum]

Data : GSRx8

Date : 31-Dec-96 02:34

Sample : *

Note : Dr-Raymundo-Cea-AX505

Inlet : Direct

Ion Mode : EI+

Spectrum Type : Regular [M⁺-Linear]

RT : 2.19 min

Temp : 152.3 deg.C

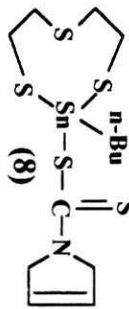
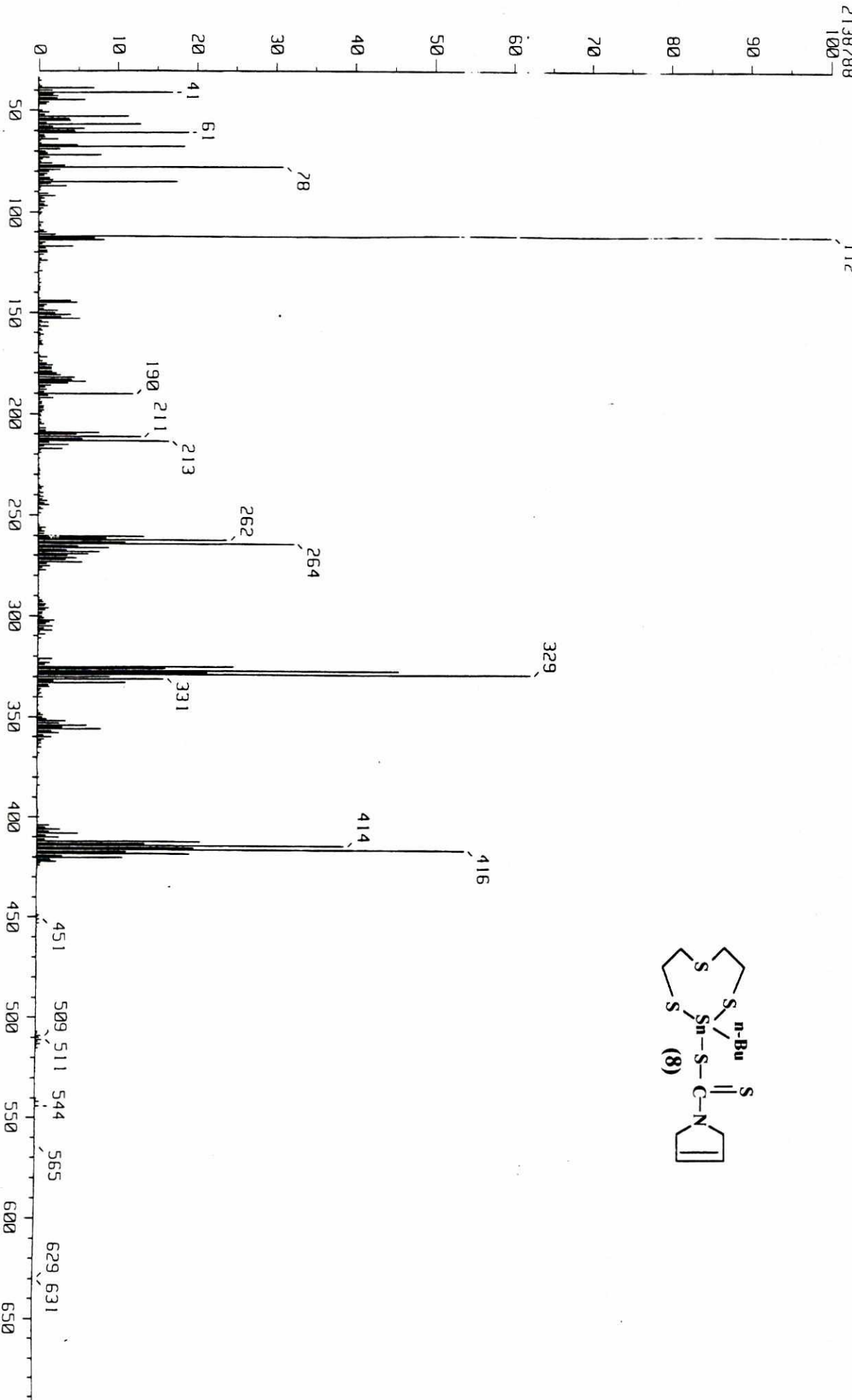
BP : m/z 112.0000

Scan# : (51,72)

Int. : 203.97

Output m/z range : 33.0000 to 692.1850

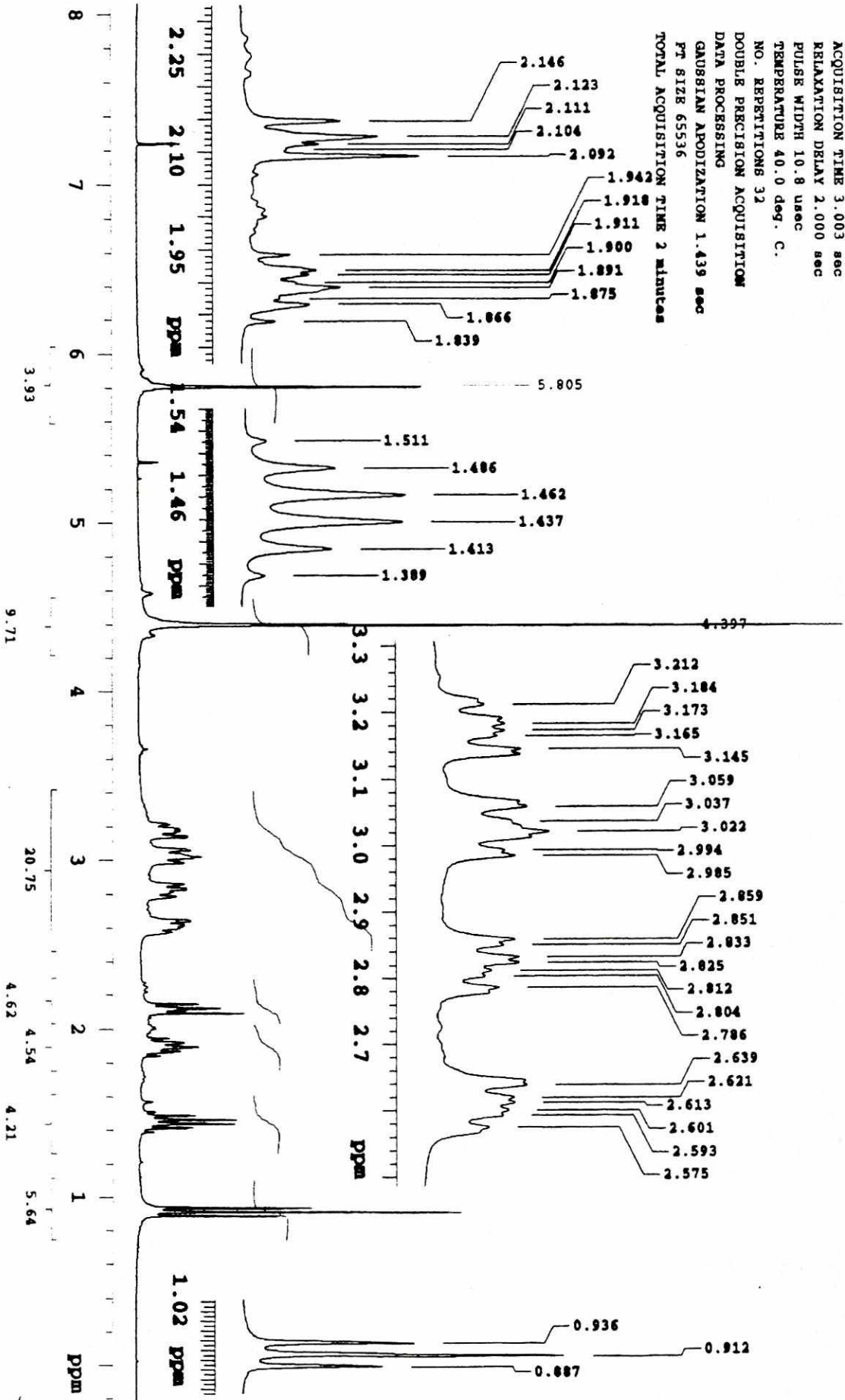
Cut Level : 0.00 %



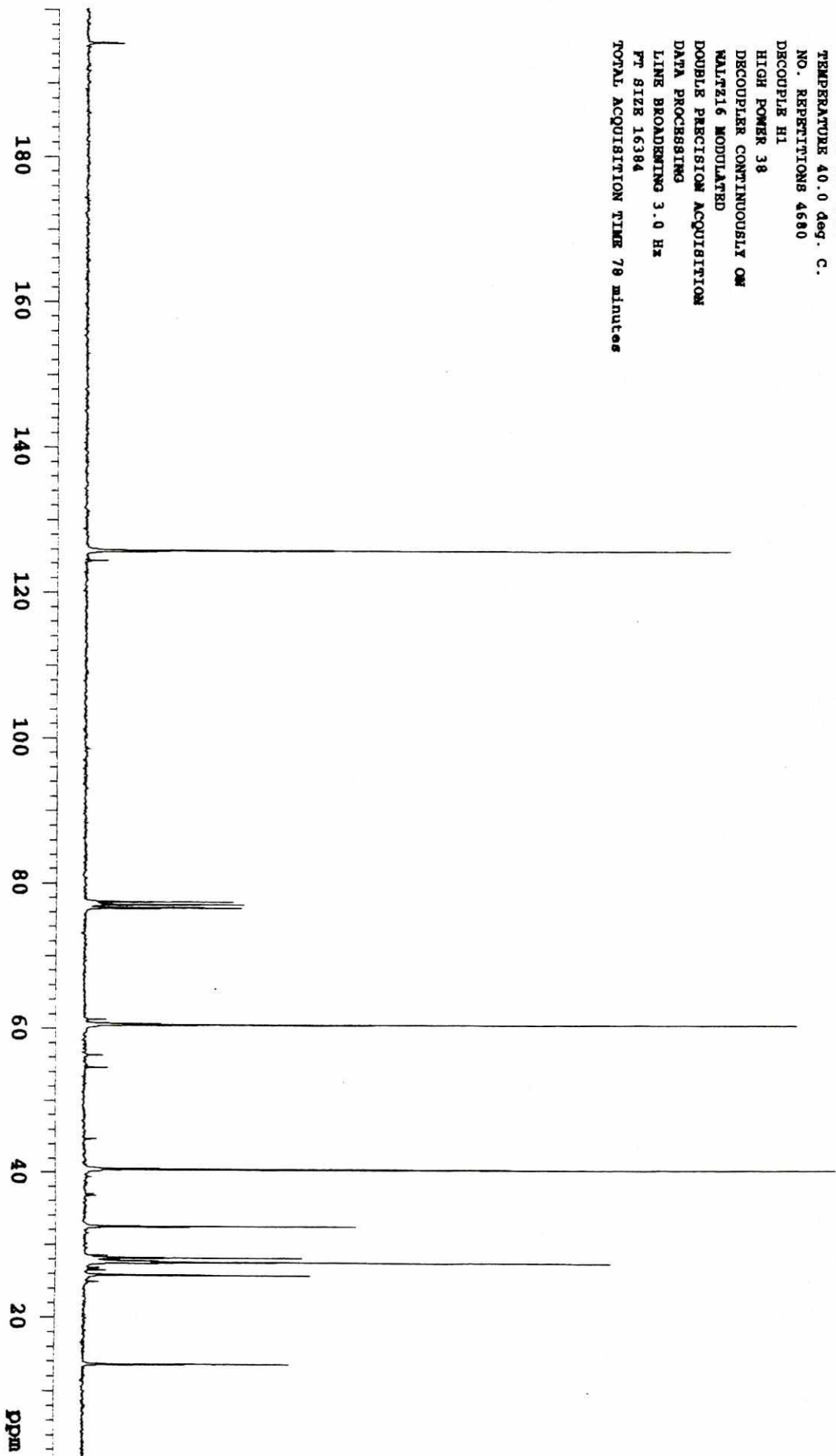
OSIRIS-8 Dr. R. Casse RM3
OBSERVE H1

FREQUENCY 299.948 MHz
SPECTRAL WIDTH 2482.9 Hz
ACQUISITION TIME 3.003 sec
RELAXATION DELAY 2.000 sec
PULSE WIDTH 10.8 usec
TEMPERATURE 40.0 deg. C.
NO. REPEATITIONS 32

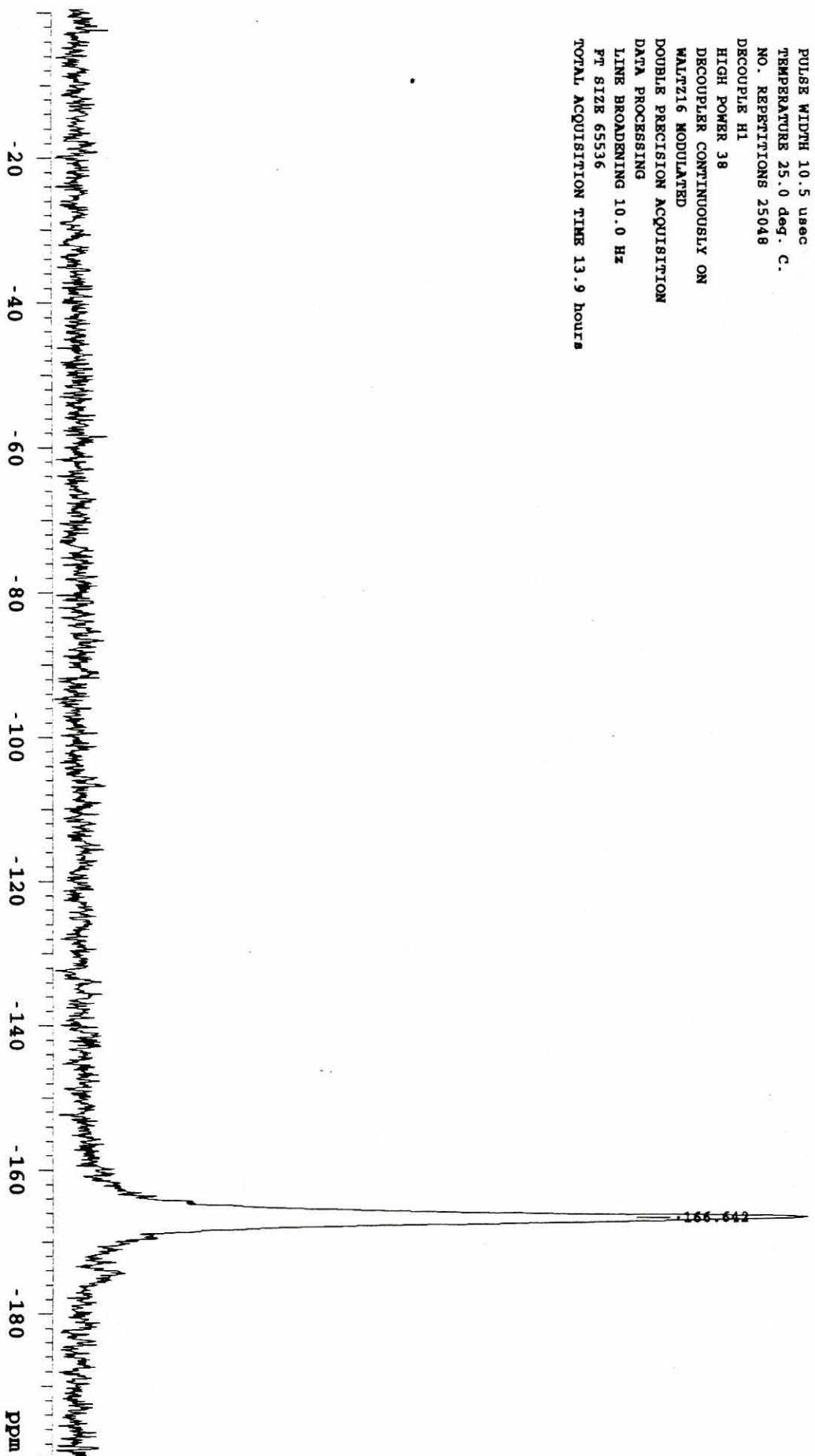
DOUBLE PRECISION ACQUISITION
DATA PROCESSING
GAUSSIAN APODIZATION 1.439 sec
PT SIZE 65536
TOTAL ACQUISITION TIME 2 minutes



GSRX-8 D.F.Cea EG
OBSERVE C13
FREQUENCY 75.429 MHz
SPECTRAL WIDTH 18001.8 Hz
ACQUISITION TIME 0.400 sec
RELAXATION DELAY 0.600 sec
PULSE WIDTH 3.9 usec
TEMPERATURE 40.0 deg. C.
NO. REPEATITIONS 4680
DECOUPLER H1
HIGH POWER 38
DECOUPLER CONTINUOUSLY ON
WALTZ16 MODULATED
DOUBLE PRECISION ACQUISITION
DATA PROCESSING
LINE BROADENING 3.0 Hz
PT SIZE 16384
TOTAL ACQUISITION TIME 78 minutes



GS R28 Dr.R.Cea RG
OBSERVE Sml19
FREQUENCY 111.852 MHz
SPECTRAL WIDTH 64000.0 Hz
ACQUISITION TIME 1.000 sec
RELAXATION DELAY 1.000 sec
PULSE WIDTH 10.5 usec
TEMPERATURE 25.0 deg. C.
NO. REPEATITIONS 25048
DECOUPLE H1
HIGH POWER 38
DECOUPLER CONTINUOUSLY ON
WALTZ16 MODULATED
DOUBLE PRECISION ACQUISITION
DATA PROCESSING
LINE BROADENING 10.0 Hz
PT SIZE 65536
TOTAL ACQUISITION TIME 13.9 hours



[Mass Spectrum]

Date : G-s-Rx-9

Sample : *

Note : Dr-Raymundo-Cea-RX505

Inlet : Reserv.

Spectrum Type : Regular [MF-Linear]

RT : 4.08 min Scan# : (99,128)

BP : m/z 227.0000 Int. : 946.21

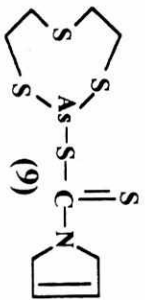
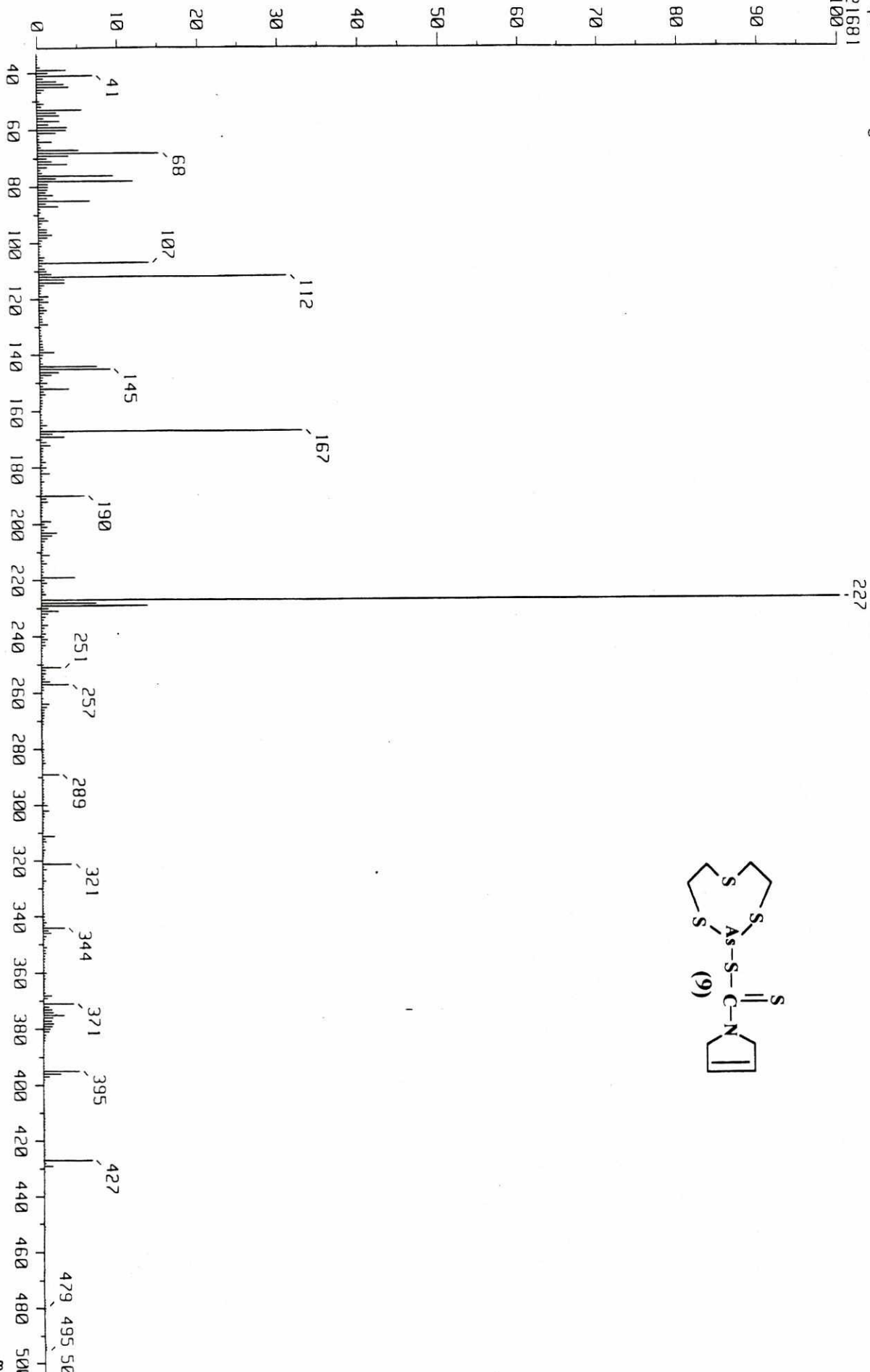
Output m/z range : 33.0000 to 509.6560

9921681

Date : 08-Feb-97 17:29

Ion Mode : EI+

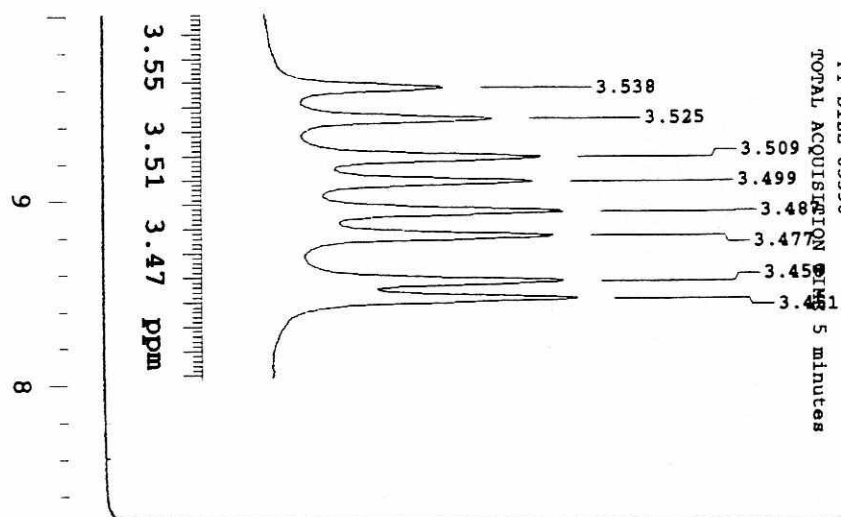
Cut Level : 0.00 %



G.S.Rx9 Dr.R.Cea RG
OBSERVE H1

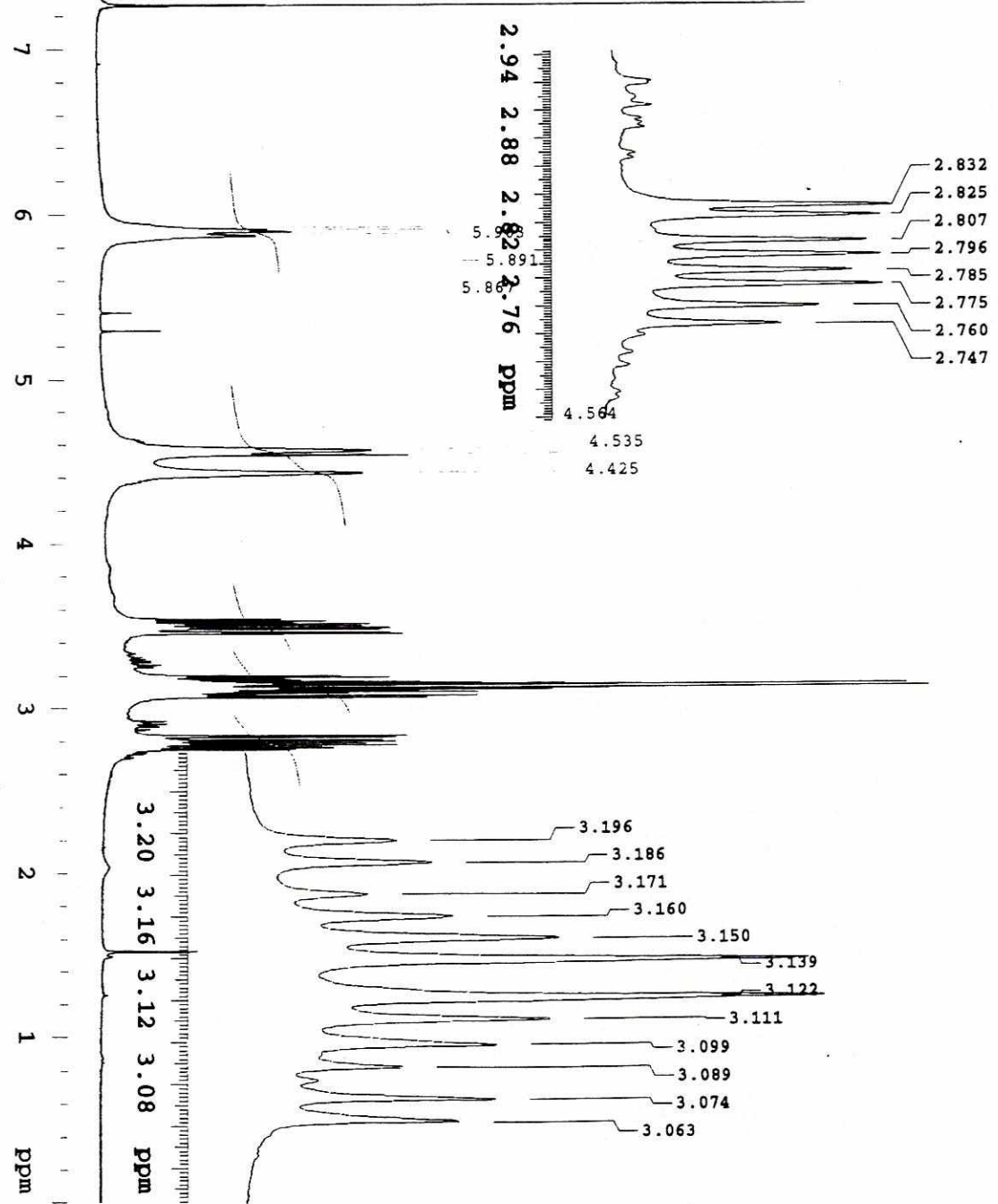
FREQUENCY 299.949 MHz
SPECTRAL WIDTH 4000.0 Hz
ACQUISITION TIME 2.984 sec
RELAXATION DELAY 2.000 sec
PULSE WIDTH 11.3 usec
TEMPERATURE 28.0 deg. C.
NO. REPEATITIONS 64
DOUBLE PRECISION ACQUISITION
DATA PROCESSING

FT SIZE 65536
TOTAL ACQUISITION TIME 5 minutes



3.538
3.525
3.509
3.499
3.488
3.477
3.459
3.449

3.55 3.51 3.47 ppm



2.832
2.825
2.807
2.796
2.785
2.775
2.760
2.747
4.564
4.535
4.425

2.94 2.88 2.82 2.76 ppm

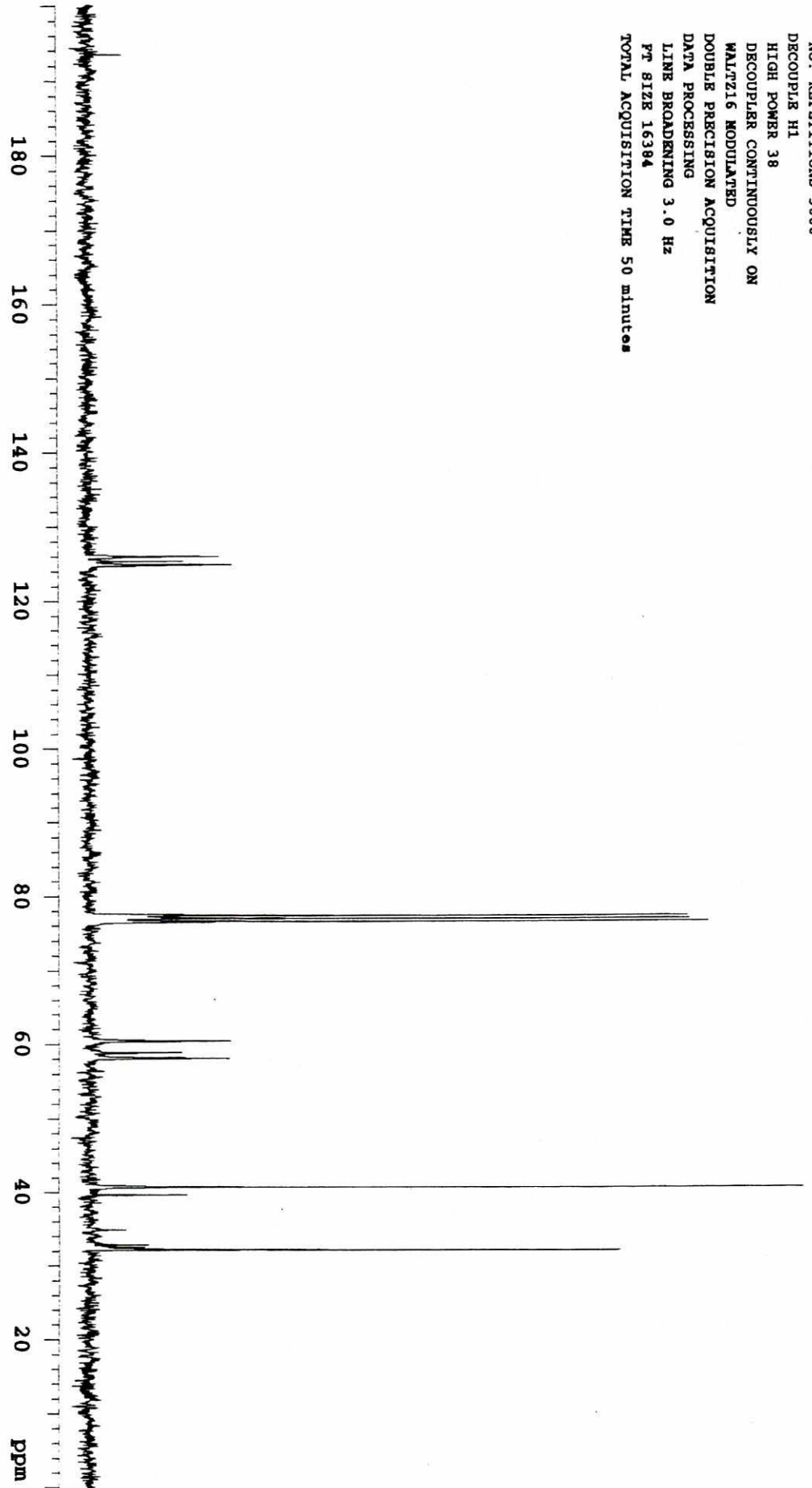
7.16
16.81
8.55
17.36
9.80

3.196
3.186
3.171
3.160
3.150
3.139
3.122
3.111
3.099
3.089
3.074
3.063

3.20 3.16 3.12 3.08 ppm

ppm

G.S.Rx9 Dr.R.Cea RG
OBSERVE C13
FREQUENCY 75.429 MHz
SPECTRAL WIDTH 18001.8 Hz
ACQUISITION TIME 0.400 sec
RELAXATION DELAY 0.600 sec
PULSER WIDTH 3.9 usec
TEMPERATURE 28.0 deg. C.
NO. REPERTITIONS 3000
DECOUPLER H1
HIGH POWER 38
DECOUPLER CONTINUOUSLY ON
WALTZ16 MODULATED
DOUBLE PRECISION ACQUISITION
DATA PROCESSING
LINE BROADENING 3.0 Hz
PT SIZE 16384
TOTAL ACQUISITION TIME 50 minutes



[Mass Spectrum]
Data : G-S-Rx-10

Date : 08-Feb-97 17:49

Sample : *

Note : Dr-Raymundo-Cea-AX505

Inlet : Reserv.

Ion Mode : EI+

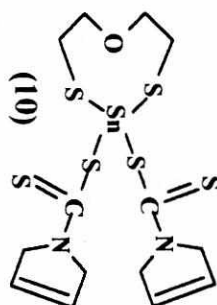
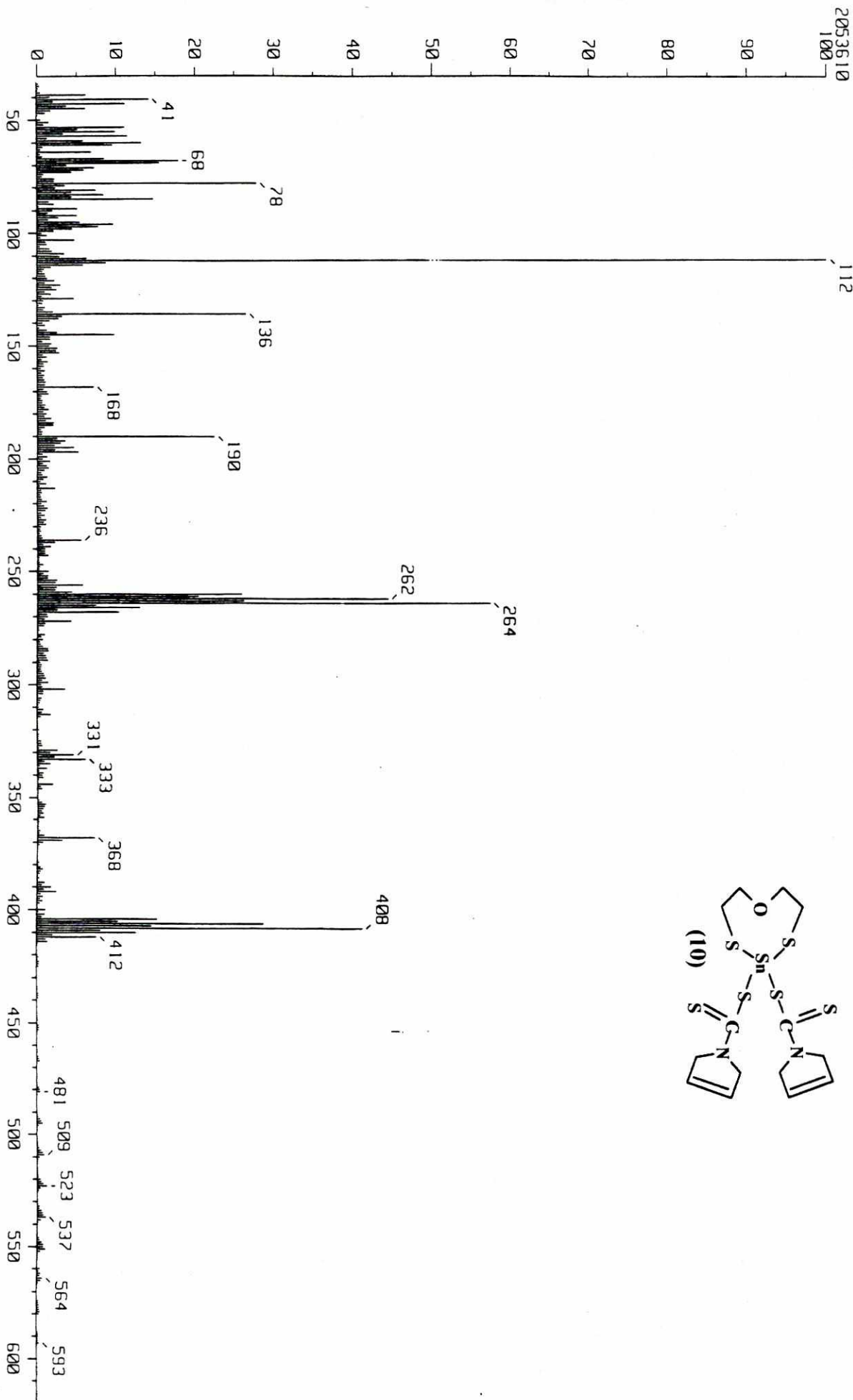
Spectrum Type : Regular [MF-Linear]

RT : 2.62 min Scan# : (58,88)

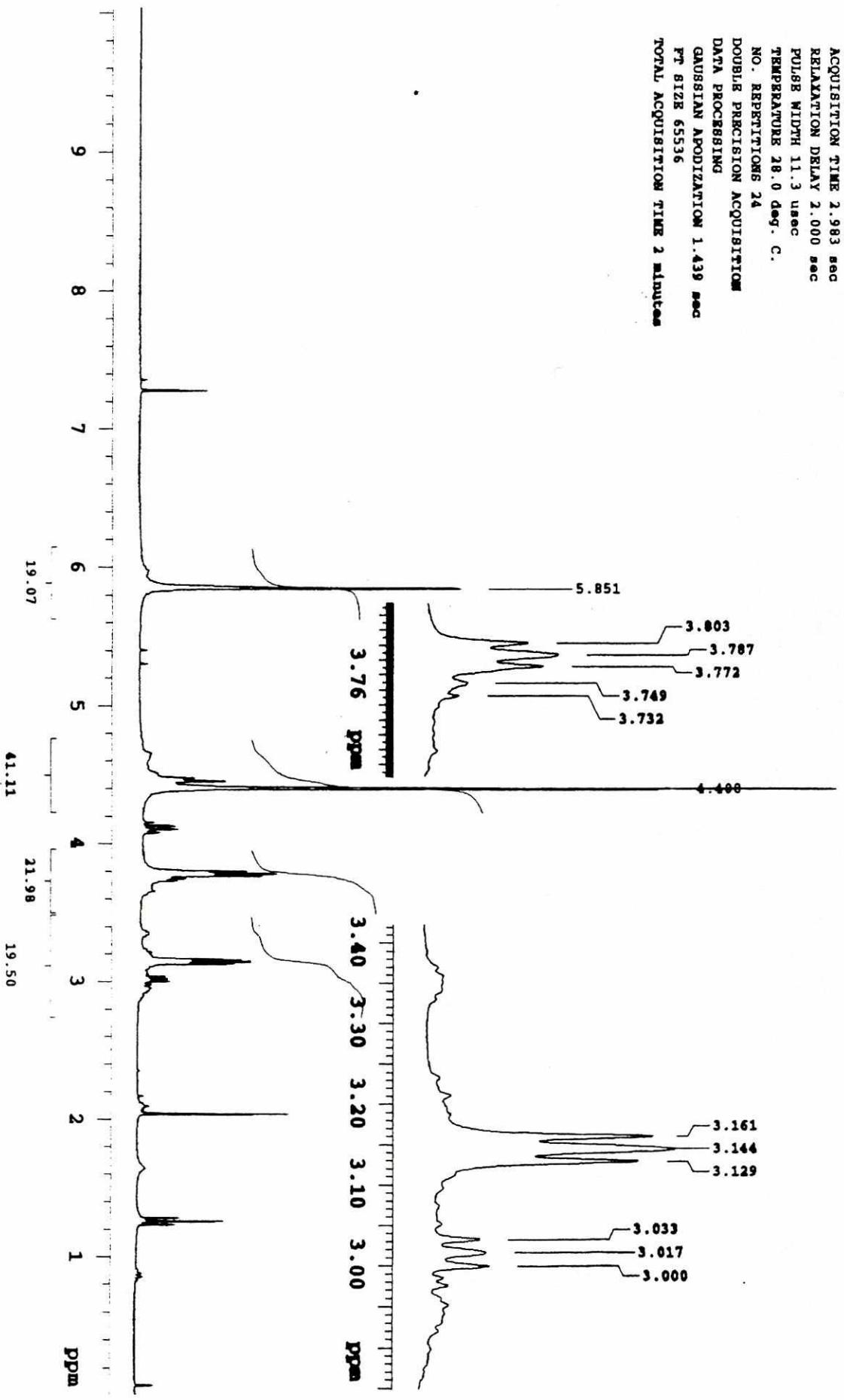
BP : m/z 112.0000 Int. : 195.85

Output m/z range : 33.0000 to 619.3630

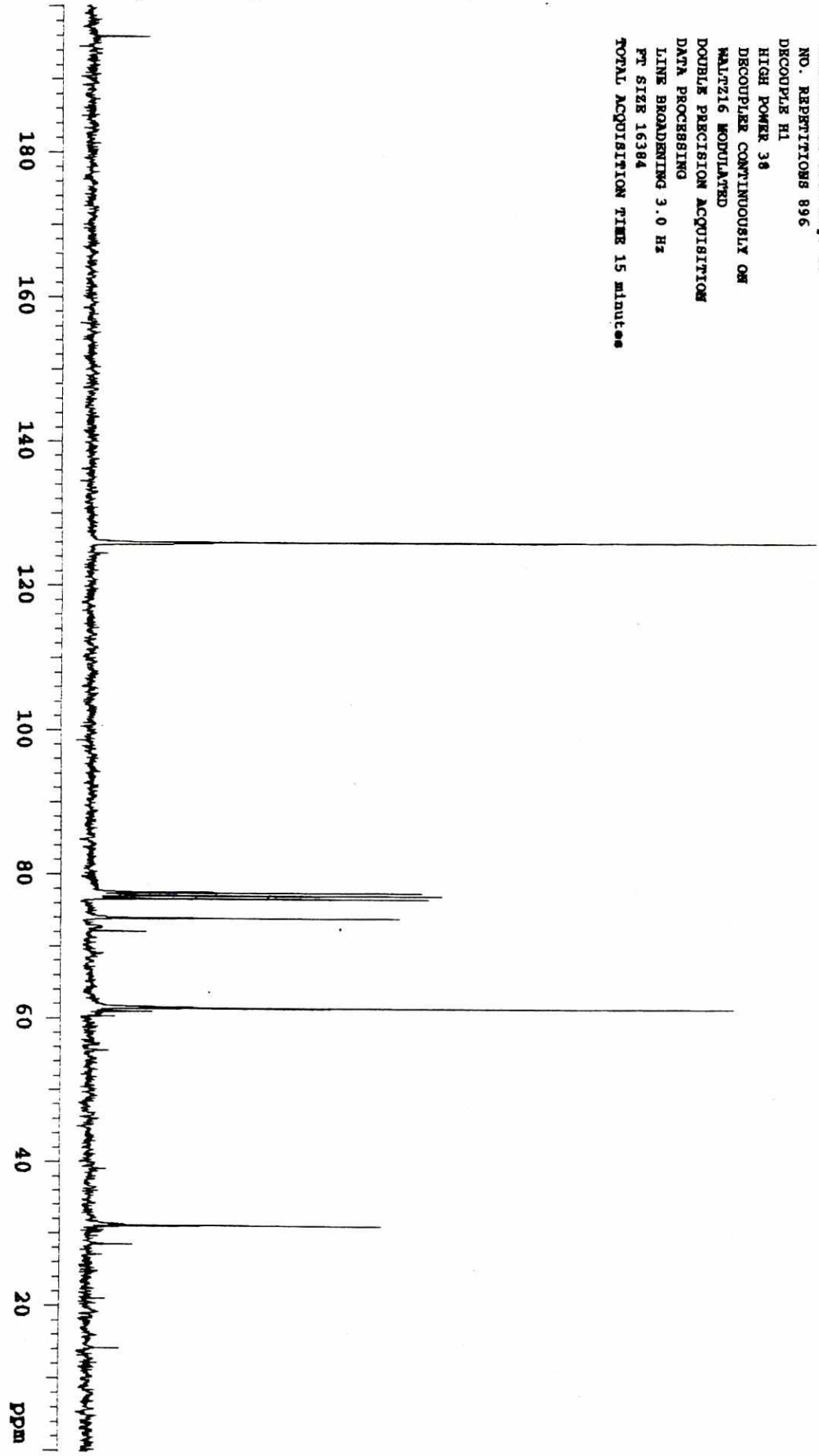
Cut Level : 0.00 %



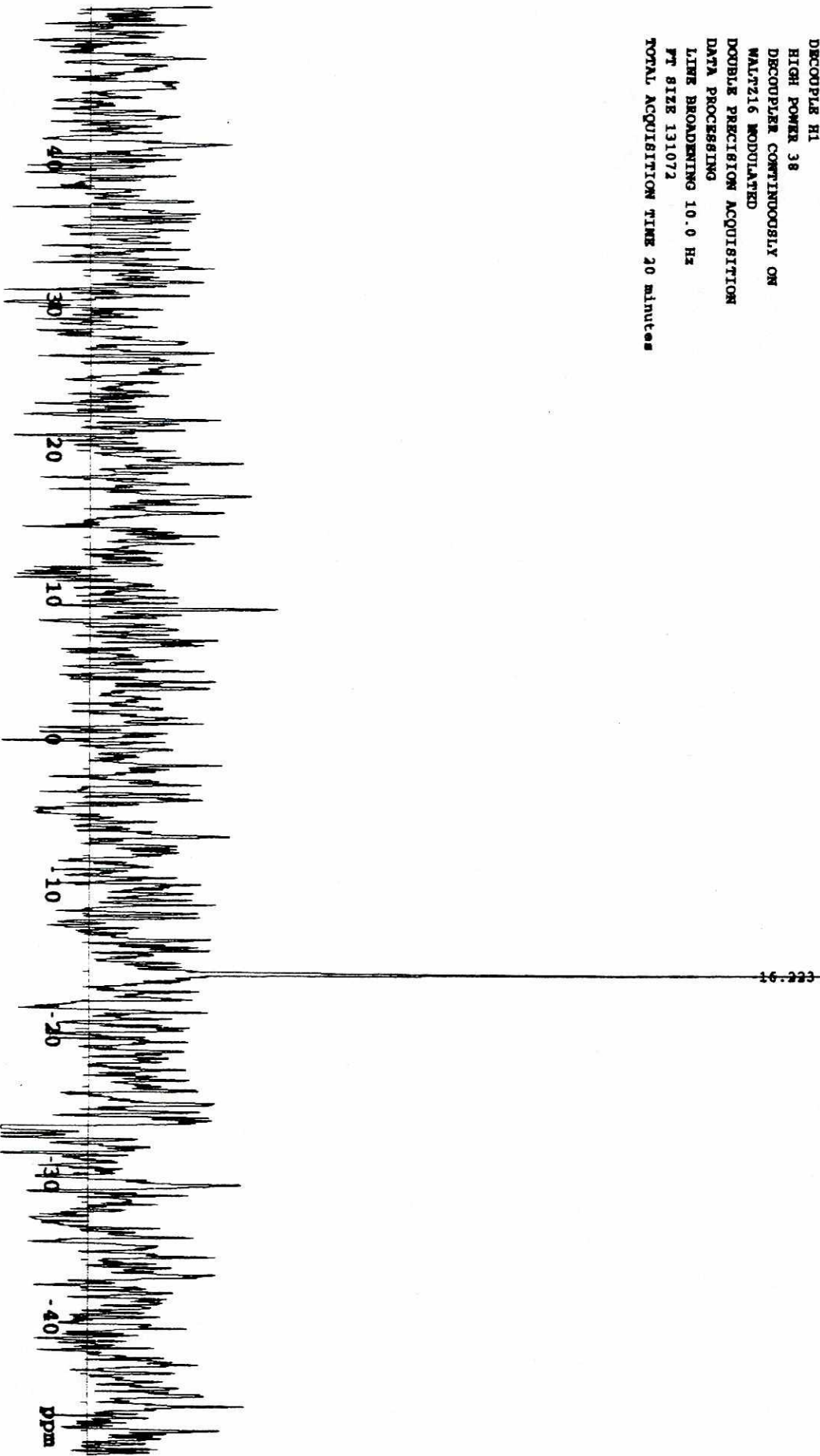
GS R_x 10 Dr. R. Coe RG
 OBSERVE H1
 FREQUENCY 299.949 MHz
 SPECTRAL WIDTH 4515.7 Hz
 ACQUISITION TIME 2.983 sec
 RELAXATION DELAY 2.000 sec
 PULSE WIDTH 11.3 usec
 TEMPERATURE 28.0 deg. C.
 NO. REPERTITIONS 24
 DOUBLE PRECISION ACQUISITION
 DATA PROCESSING
 GAUSSIAN APODIZATION 1.439 sec
 FT SIZE 65536
 TOTAL ACQUISITION TIME 2 minutes



GB Ex 10 Dr.R.Cea RG
OBSERVE C13
FREQUENCY 75.429 MHz
SPECTRAL WIDTH 18001.8 Hz
ACQUISITION TIME 0.400 sec
RELAXATION DELAY 0.600 sec
PULSE WIDTH 3.9 usec
TEMPERATURE 28.0 deg. C.
NO. REPERTITIONS 896
DECOUPLE H1
HIGH POWER 38
DECOUPLER CONTINUOUSLY ON
MALTZ16 MODULATED
DOUBLE PRECISION ACQUISITION
DATA PROCESSING
LINE BROADENING 3.0 Hz
PT SIZE 16384
TOTAL ACQUISITION TIME 15 minutes



SNUGS RX 10 Dr.R.Cea RG
OBSERVE SN119
FREQUENCY 111.852 MHz
SPECTRAL WIDTH 67567.6 Hz
ACQUISITION TIME 0.947 sec
RELAXATION DELAY 1.000 sec
PULSE WIDTH 3.2 usec
TEMPERATURE 28.0 deg. C.
NO. REPETITIONS 640
DECOUPLE H1
HIGH POWER 38
DECOUPLER CONTINUOUSLY ON
WALTZ16 MODULATED
DOUBLE PRECISION ACQUISITION
DATA PROCESSING
LINE BROADENING 10.0 Hz
PT SIZE 131072
TOTAL ACQUISITION TIME 20 minutes



[Mass Spectrum]

Data : GSRx11

Date : 12-Feb-97 12:37

Sample : *

Note : Dr-Raymundo-Cea-AX505

Inlet : Reserv.

Ion Mode : EI+

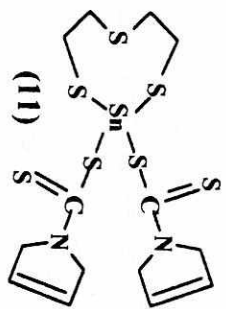
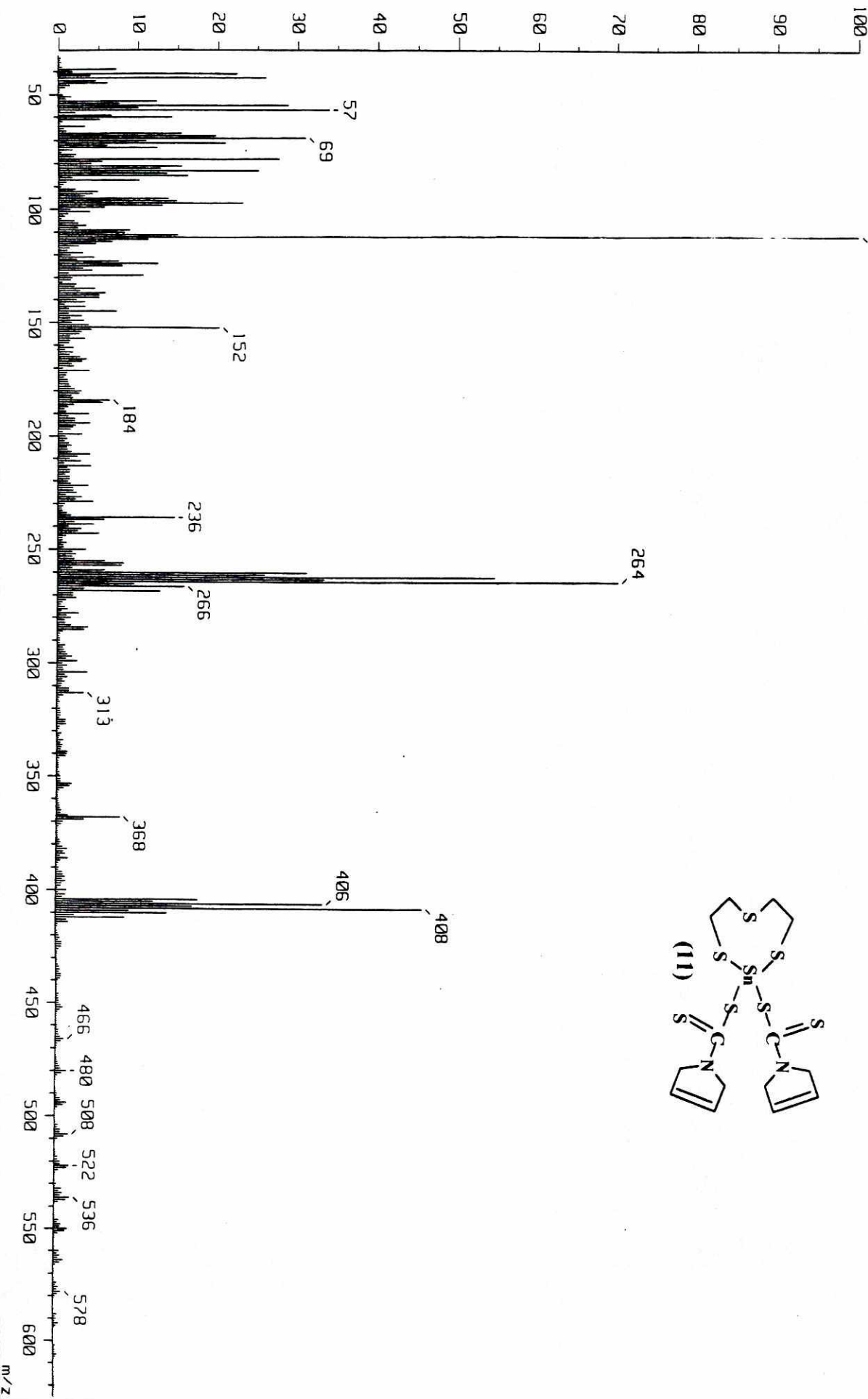
Spectrum Type : Regular [MF-Linear]

RT : 3.90 min Scan# : (96,121)

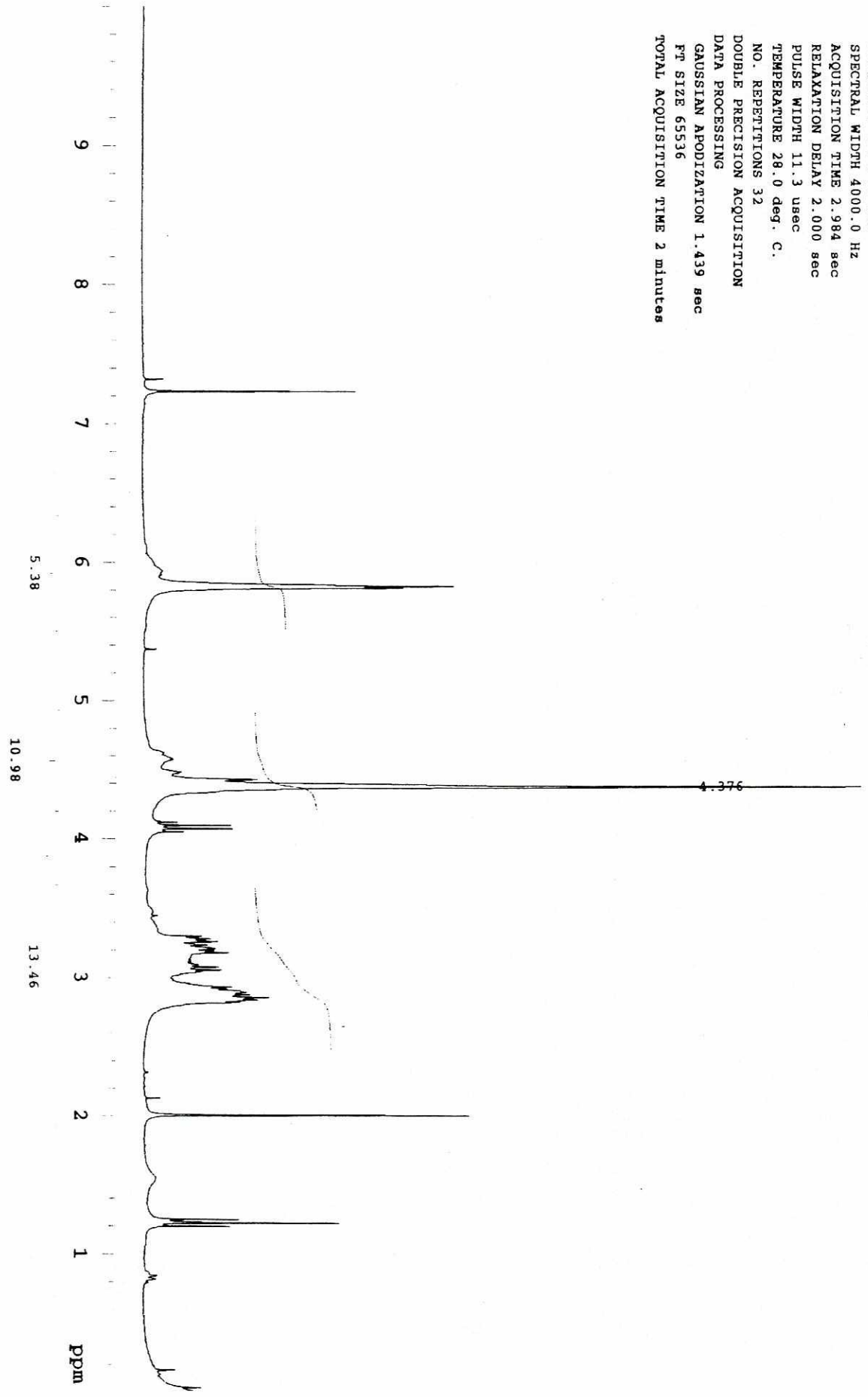
BP : m/z 112.0000 Int. : 207.26

Output m/z range : 33.0000 to 625.0370 Cut Level : 0.00 %

2173312



GS R_x 11 Dr.R.Cea RG
OBSERVE H1
FREQUENCY 299.949 MHz
SPECTRAL WIDTH 4000.0 Hz
ACQUISITION TIME 2.984 sec
RELAXATION DELAY 2.000 sec
PULSE WIDTH 11.3 usec
TEMPERATURE 28.0 deg. C.
NO. REPETITIONS 32
DOUBLE PRECISION ACQUISITION
DATA PROCESSING
GAUSSIAN APODIZATION 1.439 sec
FT SIZE 65536
TOTAL ACQUISITION TIME 2 minutes



GS Rk 11 Dr. R. Cea RG
OBSERVE C13
FREQUENCY 75.429 MHz
SPECTRAL WIDTH 18001.8 Hz
ACQUISITION TIME 0.400 sec
RELAXATION DELAY 0.600 sec
PULSE WIDTH 3.9 usec
TEMPERATURE 28.0 deg. C.
NO. REPERTITIONS 8832
DECOUPLER H1
HIGH POWER 38
DECOUPLER CONTINUOUSLY ON
WALTZ16 MODULATED
DOUBLE PRECISION ACQUISITION
DATA PROCESSING
LINE BROADENING 3.0 Hz
PT SIZE 16384
TOTAL ACQUISITION TIME 2.5 hours

