

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA

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

**SINTESIS Y ANALISIS ESTRUCTURAL DE COMPLEJOS DE
1,3-DITIA 2-ARSA, ESTIBA Y ESTANA CICLOPENTANO
CON LOS LIGANTES DIMETIL Y DIFENIL DITIOARSINATO**

Ernesto Rubén Soto Villatoro

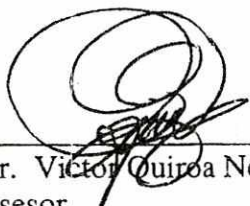


**Trabajo de graduación presentado para optar
al grado académico de Licenciado en Química**

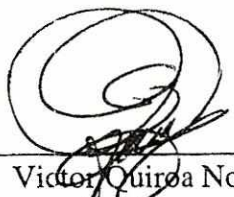
Guatemala, 2000

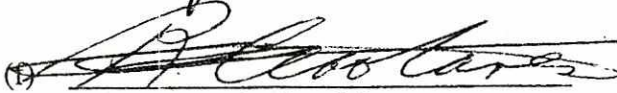
**SINTESIS Y ANALISIS ESTRUCTURAL DE COMPLEJOS DE
1,3-DITIA 2-ARSA, ESTIBA Y ESTANA CICLOPENTANO
CON LOS LIGANTES DIMETIL Y DIFENIL DITIOARSINATO**

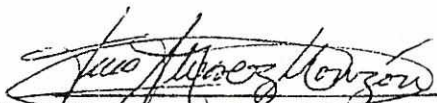
Vo. Bo.

(f) 
Dr. Víctor Quiroa Noriega
Asesor

Tribunal

(f) 
Dr. Víctor Quiroa Noriega

(f) 
Dr. Raymundo Cea-Olivares

(f) 
Lic. Guillermo Álvarez Monzón

Fecha de aprobación: 26 de mayo de 2000

Dedicatoria:

**A mis padres Justo Rubén y Maria Magdalena
A mis hermanos Pavel Iván y Vladimir Hiram**

AGRADECIMIENTOS

A mis padres y hermanos por su incondicional apoyo en todo momento.

A la Universidad del Valle de Guatemala por brindarme la oportunidad de formarme profesionalmente.

El presente trabajo de investigación se realizó en la Sección de Química Inorgánica del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, por lo que agradezco al Dr. Raymundo Cea-Olivares, investigador titular de dicha institución por darme la oportunidad de realizar este trabajo bajo su acertada supervisión. Así como por el apoyo moral y material que me facilitó durante mi estancia en la Ciudad de México.

Al Doctor José Víctor Quiroa Noriega por la asesoría brindada para la interpretación de resultados y redacción de este informe de tesis.

A mis amigos, en especial Maria Graciela Miranda, por la amistad y solidaridad que siempre me han manifestado.

RESUMEN

La reacción de $\text{Cl-MS}_2\text{C}_2\text{H}_4$ ($\text{M} = \text{As, Sb, Sn(n-Bu)}$) con los ligantes dimetil y difenilditioarsinato de sodio o potasio, produjo los complejos correspondientes con la fórmula $\text{R}_2\text{As(S)S--MS}_2\text{C}_2\text{H}_4$ ($\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{M} = \text{As, Sb, Sn(nBu)}$ y $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{M} = \text{As, Sb}$). Las reacciones se realizan a temperatura ambiente, en atmósfera inerte y en solventes como etanol o diclorometano. La caracterización de los compuestos se basa en resultados de: análisis elemental de hidrógeno y carbono, espectrometría de masas (impacto electrónico y bombardeo con átomos rápidos), espectroscopía IR y RMN de ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn . Se determinó la estructura del compuesto 2-dimetilditioarsinato de 1,3-ditia-2-arsaciclopentano por medio de cristalografía de rayos X, revelando un carácter anisobidentado del ligante.

CONTENIDO

	Página
RESUMEN	iv
I. INTRODUCCION	1
II. ANTECEDENTES	4
A. Química de ditioarsinatos	4
1. Síntesis	5
2. Análisis espectroscópicos	6
a. Espectroscopía de infrarrojo	6
b. Espectrometría de masas	8
c. Resonancia magnética nuclear y cristalografía de rayos X	9
3. Estudio de diferentes compuestos con ditioarsinatos	10
a. Estudios cristalográficos de compuestos con dimetilditioarsinato	13
b. Estudios cristalográficos de compuestos con difenilditioarsinato	17
B. Química de los heterociclos 1,3-ditia-2-arsa o estiba ciclopentano	18
1. Síntesis	18
2. Análisis espectroscópico	19
a. Espectroscopía de infrarrojo	19
b. Espectrometría de masas	20
c. Resonancia magnética nuclear	21
d. Cristalografía de rayos X	22
3. Estudio de diferentes compuestos con 1,3 ditia-2-arsa o estibaciclopentano	24

	Página
C. Química del compuesto 2-cloro-2-n-butil 1,3-ditia-2-estana ciclopentano	28
1. Síntesis y análisis espectroscópico	28
2. Estudio de compuestos con 2-cloro-2-n-butil 1,3-ditia 2-estanaciclopentano	30
III. OBJETIVOS	31
IV. HIPOTESIS	32
V. SINTESIS DE MATERIAS PRIMAS Y COMPLEJOS	33
A. Materias primas	33
1. Ligantes	33
a. Dimetilditioarsinato de sodio	33
b. Difenilditioarsinato de potasio	33
2. Heterociclos	37
a. 2-cloro-1,3-ditia-2-arsa y estiba ciclopentano	37
b. 2-cloro-2-n-butil 1,3-ditia-2-estanaciclopentano	38
B. Complejos de arsénico, antimonio y estaño	40
1. Aislamiento y purificación de cada complejo	42
2. Crecimiento de cristales	42
VI. CARACTERIZACION DE COMPUESTOS SINTETIZADOS	45
A. Punto de fusión, solubilidad y análisis elemental	45
B. Espectrometría de masas	47
VII. ANALISIS ESTRUCTURAL POR IR Y RMN	51
A. Espectroscopía de infrarrojo	51
B. Espectroscopía RMN de ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn	52
VIII. CRISTALOGRAFIA DE RAYOS X	55
IX. DISCUSION DE RESULTADOS	62
X. CONCLUSIONES	72

	Página
XI. REFERENCIAS	75
APENDICES	
A. Ecuaciones para calcular distancias y ángulos de enlace a partir de los parámetros y coordenadas cristalográficas	80
B. Coordenadas atómicas, coeficientes de desplazamiento equivalente isotrópico y coeficientes de desplazamiento anisotrópico del complejo 1A	81
C. Espectrometría de masas	83
D. Análisis de resultados IR y EM de las materias primas	89
E. Algunos espectros de los complejos estudiados	93

LISTA DE FIGURAS

	Página
1. Patrones de coordinación posibles para los ligantes dimetil y difenilditioarsinato	5
2. Reacciones para la formación de ditioarsinatos	6
3. Patrón de fragmentación del anión dimetilditioarsinato en técnica por bombardeo con átomos rápidos (FAB)	9
4. Estructura molecular del bis(dimetilditioarsinato) de dimetilestafio (CH ₃) ₂ Sn[S ₂ As(CH ₃) ₂] ₂	14
5. Estructura molecular del dimetilditioarsinato de bismuto (III), Bi(S ₂ As(CH ₃) ₂) ₃	15
6. Estructura del dímero de dimetilditioarsinato de bismuto (III), Bi(S ₂ As(CH ₃) ₂) ₃	16
7. Estructura del dimetilditioarsinato de difenil antimonio, Ph ₂ SbS ₂ As(CH ₃) ₂	16
8. Estructura molecular del dímero de difenilditioarsinato de difenil- antimonio, Ph ₂ SbS ₂ AsPh ₂	17
9. Reacción para la síntesis de los 2-cloro 1,3-ditia-2-heterociclopentanos	19
10. Posible patrón de fragmentación parcial de los 2-cloro 1,3-ditia-2-hetero- ciclopentanos	21
11. Posibles conformaciones de los 2-cloro 1,3 ditia-2-heterociclopentanos en solución	23
12. Estructura del 4-morfolinocarboditioato de 1,3-ditia-2-arsaciclopentano. O(CH ₂) ₄ NC(S)SAsS ₂ C ₂ H ₄	26
13. Estructura del 2-pirrolidona-ditiocarbamato de 1,3-ditia 2-arsaciclo- pentano. (CH ₂) ₃ C(O)NC(S)AsS ₂ C ₂ H ₄	26
14. Estructura del 2(2'-aminociclopenteno-1'-carboditioato) de 1,3 ditia-2- arsaciclopentano, NH ₂ C(CH ₂) ₃ CC(S)S-AsS ₂ C ₂ H ₄	27
15. Estructura del 2-cloro-2-n-butyl-1,3-ditia-2-[1,10-fenantrolina] estana ciclopentano C ₁₈ H ₂₁ N ₂ S ₂ ClSn	30
16. Etapas de la síntesis de difenilditioarsinato de potasio	34

	Página
17. Reacción para la síntesis de los complejos	40
18. Identificación de hidrógenos y carbonos para asignación de señales en RMN	53
19. Estructura cristalina del complejo dimetilditioarsinato de 1,3-ditia-2-arsaciclopentano	57
20. Estructura cristalina del complejo dimetilditioarsinato de 1,3-ditia-2-arsaciclopentano (celda unitaria con 2 moléculas del complejo)	58
21. Representación del empaquetamiento del complejo dimetilditioarsinato de 1,3-ditia-2-arsaciclopentano por interacciones intermoleculares As-S	59
22. Diagrama de los componentes de un espectrómetro de masas	84
23. Diagrama de la fuente iónica de bombardeo con átomos rápidos (FAB)	87

LISTA DE CUADROS

	Página
1. Principales bandas del espectro vibracional del dimetilditioarsinato de sodio dihidratado. $\text{Na}[(\text{CH}_3)_2\text{AsS}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7
2. Solubilidad de algunos compuestos con ditioarsinato	11
3. Principales bandas del espectro vibracional del 2-cloro 1,3-ditia-2-arsaciclopentano	20
4. Datos del análisis cristalográfico de 2-cloro 1,3-ditia-2-estiba ciclopentano	22
5. Puntos de fusión, apariencia y rendimiento de síntesis de las materias primas	40
6. Complejos sintetizados, nomenclatura e identificación	44
7. Punto de fusión de los complejos sintetizados	45
8. Solubilidad de los complejos estudiados	46
9. Análisis elemental de los complejos sintetizados. Rendimiento de la síntesis	46
10. Análisis de los espectros de masas por IE de los complejos 1A, 2A y 2B	48
11. Análisis del espectro de masas por IE del complejo 3A	49
12. Análisis del espectro de masas por FAB del complejo 1B	50
13. Frecuencias de vibración IR de los complejos estudiados	52
14. Desplazamientos químicos, multiplicidad y asignación para las señales de RMN del complejo 1A	53
15. Desplazamientos químicos, multiplicidad y asignación para las señales de RMN del complejo 1B	54
16. Desplazamientos químicos, multiplicidad y asignación para las señales del complejo 3A	54
17. Datos del cristal estudiado	55
18. Distancias interatómicas en el compuesto 1A	56

	Página
19. Ángulos de enlace en el compuesto 1A	56
20. Distancias y ángulos inter e intramoleculares en la estructura del compuesto 1A	56
21. Distancias de enlace As-S y M-S en distintos complejos con ditioarsinatos	60
22. Distancias de enlace covalente y de van der Waals para interacciones M-S	61
B.1. Coordenadas atómicas, coeficientes de desplazamiento equivalente isotrópico y coeficientes de desplazamiento anisotrópico del complejo 1A	81
B.2. Coeficientes de desplazamiento anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$)	81
B.3. Coordenadas atómicas para los hidrógenos ($\times 10^4$) y coeficiente de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$)	82
D.1. Análisis de los espectros de masas por FAB de los ligantes dimetil y difenilditioarsinato	89
D.2. Análisis del espectro de masas por IE del óxido de tetrafenilar Sénico	90
D.3. Análisis de los espectros de masas por IE de los heterociclos de arsénico y antimonio	90
D.4. Análisis del espectro de masas por FAB del compuesto 2-cloro-2-n-butil 1,3-ditia-2-estanaciclopentano	91
D.5. Asignación de frecuencias de vibración del espectro IR del dimetilditioarsinato de sodio	91
D.6. Asignación de frecuencias de vibración del espectro IR del difenilditioarsinato de potasio y del óxido de tetrafenilar Sénico	92
D.7. Asignación de frecuencias de vibración de los espectros IR de los heterociclos de arsénico, antimonio y estaño	92

I. INTRODUCCION

La química de coordinación de sistemas donde el metal está totalmente rodeado por átomos de azufre ha sido extensamente estudiada. Este campo de la química es interesante desde diferentes puntos de vista, tales como los estudios sintéticos, análisis de estructura molecular, estudios de reactividad, etc. Se ha obtenido una cantidad de complejos a partir de diferentes ligantes donadores de azufre, como ditiocarbamatos, ditiocarboxilatos y ditiolosfinatos con diferentes metales de transición y algunos elementos representativos.

Dentro de los elementos del grupo 15, los compuestos heterocíclicos 1,3-ditia-2-arsa o estibaciclopentano han recibido especial atención en investigaciones recientes, debido a que estos compuestos reaccionan fácilmente con diferentes ligantes donadores de azufre por medio de su única valencia disponible. Esto permite estudiar complejos con esqueletos MS_x , desde diferentes enfoques tanto de análisis sintético, estructural o incluso bioinorgánico debido a que los sistemas MS_x tienen implicaciones bioinorgánicas en sistemas metalo enzimáticos (López, 1992).

Otro compuesto heterocíclico de interés es el 2-cloro-2-n-butil-1,3-ditia-2-estanaciclopentano. Este compuesto no ha sido extensamente estudiado y sólo se ha reportado la síntesis de un complejo con 1,10-fenantrolina. En el compuesto, la presencia de una cadena adicional de butilo no se espera que interfiera con la coordinación del metal debido a la capacidad del estaño de aumentar su número de coordinación (Bandoli, et. al. 1991).

En el presente trabajo se reporta la síntesis de cinco compuestos con las unidades heterocíclicas previamente mencionadas y los ligantes dimetil y difenilditioarsinato.

Cuatro de los compuestos se obtienen a partir de la reacción de los dos diferentes ligantes con las materias $\text{Cl-MS}_2\text{C}_2\text{H}_4$. Los compuestos corresponden a las fórmulas $\text{R}_2\text{AsS(S)-MS}_2\text{C}_2\text{H}_4$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{M} = \text{As, Sb}$). El quinto compuesto corresponde a un complejo del heterociclo de estaño con el ligante dimetilditioarsinato, de fórmula $(\text{CH}_3)_2\text{As(S)S-Sn}((\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4$. El compuesto análogo con difenilditioarsinato no es posible sintetizarlo con el método utilizado para los cinco complejos obtenidos.

Los compuestos se caracterizaron con base en su punto de fusión, solubilidad, análisis elemental de carbono e hidrógeno y espectrometría de masas por impacto electrónico, con excepción del 2-difenilditioarsinato de 1,3-ditia-2-arsaciclopentano que es analizado por el método de bombardeo con átomos rápidos. Los resultados confirman la síntesis exitosa de los tres complejos con dimetilditioarsinato.

El análisis estructural se realiza empleando espectroscopía de infrarrojo, resonancia magnética nuclear y cristalografía de rayos X. Los espectros infrarrojos sugieren que la coordinación de los ligantes no es monodentada por la ausencia de dos bandas de absorción para los diferentes enlaces simple y doble arsénico-azufre.

Se empleó espectroscopía de resonancia magnética nuclear de hidrógeno, carbono y estaño para tres de los complejos sintetizados. En los compuestos de antimonio no es posible emplear RMN debido a su insolubilidad en los solventes disponibles para esta técnica. Los resultados presentan información respecto de la aparente equivalencia en solución de los grupos CH_2 del anillo heterocíclico.

Considerando el análisis estructural es importante notar que diferentes estudios han demostrado que variaciones pequeñas en la estructura de los ligantes produce cambios importantes en la geometría de los complejos. Por esto fue importante obtener el análisis cristalográfico de uno de los complejos, el 2-dimetilditioarsinato de 1,3-ditia-2-arsaciclopentano.

La estructura de este complejo muestra la no equivalencia, en estado sólido, de los protones heterocíclicos. La coordinación del ligante es de carácter anisobidentado por la formación de una interacción fuerte As-S y un entace secundario. Se demuestra la presencia de interacciones intermoleculares As-S del tipo de van der Waals debido al empaquetamiento del compuesto en una estructura cristalina con dos moléculas por celda, lo cual sugiere la formación de dímeros inestables.

II. ANTECEDENTES

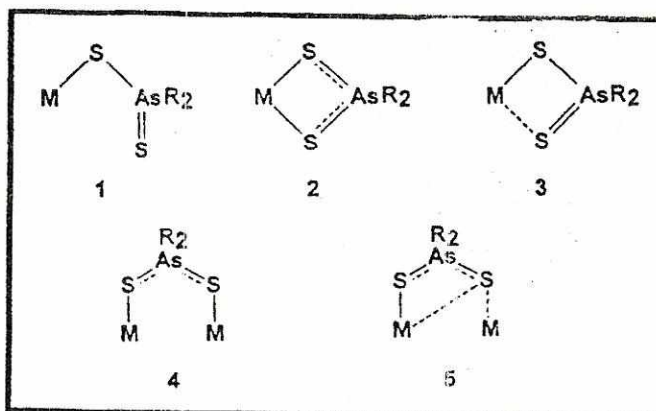
A. Química de ditioarsinatos

Los ditioarsinatos son compuestos de fórmula R_2AsS_2X , donde R es un sustituyente como metilo o fenilo y X algún metal alcalino como sodio o potasio, ya que estos compuestos se utilizan como sales en la preparación de complejos con otros metales. De acuerdo con la revisión presentada por Haiduc y Silaghi-Dumitrescu (1986), los primeros ditioarsinatos del tipo $M(S_2AsR_2)_n$, donde M es un metal de transición, se prepararon en el siglo XIX pero no fue sino hasta hace pocos años que se empezaron a utilizar como ligantes en la formación de anillos quelatos.

Los ditioarsinatos son estructuralmente similares a los grupos ditiofosfato $[(RO)_2PS_2]^-$ y ditiofosfinatos $[R_2PS_2]^-$, los cuales se sabe que forman complejos estables con una gran variedad de metales (Casey et. al., 1971). Debido a la similitud con estos compuestos y a que las determinaciones estructurales con rayos X son escasas, se utilizan analogías en el estudio de los complejos de ditioarsinato. Generalmente los ditioarsinatos se coordinan como ligantes isobidentados o anisobidentados, al menos en los derivados de metales de transición (Haiduc y Silaghi-Dumitrescu, 1986).

Los tipos de coordinación se refieren a la forma en que los átomos de un compuesto, en este caso los de azufre, se enlazan al metal con el que forman el complejo. Se distinguen cinco tipos de coordinación para los ditioarsinatos, análogos a los patrones identificados para los ditiofosfinatos. Estos tipos de coordinación, ilustrados en la Figura 1, son el monometálico conectivo [monodentado (1)], monometálico biconectivo [isobidentado (2) o anisobidentado (3)], bimetálico biconectivo (4) y bimetálico triconectivo (5) (Cea-Olivares, et. al. 1997).

Figura 1
Patrones de coordinación posibles para los ligantes dimetil y difeniltioarsinato



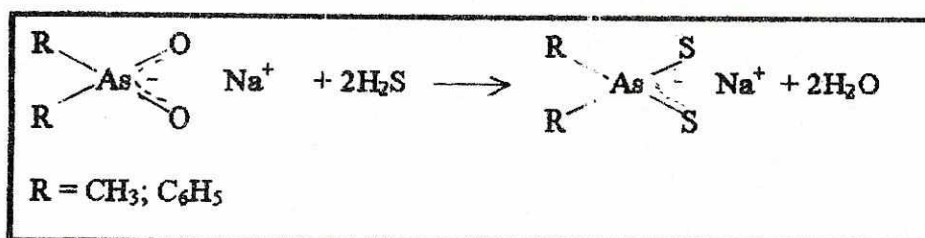
(Cea-Olivares, et. al. 1997)

1. Síntesis

Los ditioarsinatos más estudiados son los que contienen los grupos metilo o fenilo como sustituyentes. Generalmente se utilizan como sal de sodio o potasio debido a que no se ha obtenido un método adecuado para preparar y aislar el ácido libre (Casey, et. al. 1970). De acuerdo con Zingaro, et. al. (1971), el primer método reportado para la síntesis de dimetilditioarsinato de sodio fue presentado por R. Bunsen en 1843, y consiste en la reacción de iones de metales alcalinos con dimetilditioarsinato de dimetilarsénico.

El procedimiento más utilizado consiste en preparar las sales de ditioarsinato a partir de la sal del respectivo ácido dialquil o difenilarsínico y sulfuro de hidrógeno en solución etanólica tal como reportan Förster et. al. (1970) para el dimetilditioarsinato de sodio y Silaghi-Dumitrescu, et. al. (1984) para el caso del difenilditioarsinato de sodio. Las reacciones que conllevan a la formación de los respectivos ditioarsinatos se presentan en la Figura 2.

Figura 2
Reacciones para la formación de ditioarsinatos



2. Análisis espectroscópicos

El único análisis detallado corresponde al del espectro infrarrojo del anión dimetilditioarsinato. La mayoría de datos reportados corresponden a diferentes complejos de ditioarsinato, de los cuales los más importantes son los análisis de infrarrojo porque permiten establecer criterios para el análisis de nuevos compuestos, principalmente relacionados con el tipo de coordinación que presenta el ligante.

a. Espectroscopía de infrarrojo

Para el anión dimetilditioarsinato Silaghi-Dumitrescu et. al. (1982) presentan un análisis de las diferentes bandas de absorción características del espectro. Las frecuencias y sus respectivas asignaciones se presentan en el Cuadro 1. El análisis coordinado normal del espectro infrarrojo del anión dimetilditioarsinato establece que este tiene 27 modos normales de vibración. Esta representación puede ser separada en vibraciones de grupos metilo Γ_{CH_3} y las vibraciones del esqueleto C_2AsS_2 , Γ_s .

Dentro de las características del espectro está la separación que el pesado átomo de arsénico produce sobre los dos grupos metilos y como consecuencia no se genera acoplamiento importante; de ahí que no se espere ningún desdoblamiento en la

región de vibraciones de metilo. El mismo comportamiento se observa para los modos de metilo en el espectro del ácido dimetilarsínico reportado por Vansant et. al. (1974).

Cuadro 1
Principales bandas del espectro vibracional del dimetilditioarsinato de sodio dihidratado
 $\text{Na}[(\text{CH}_3)_2\text{AsS}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

No. de onda (cm^{-1})	Asignación	No. de onda (cm^{-1})	Asignación
80	δ (CAsS)	855 h	
108	δ (SAsS)	878 f	ρ (CH ₃)
127	δ (SAsC)	910 f	ρ (CH ₃)
210	δ (SAsC)	1249 m	δ_s (CH ₃)
424 m	ν_s (AsS)	1261 d	δ_s (CH ₃)
449 m	ν_{as} (AsS)	1410 m	δ_{as} (CH ₃)
475 h		1631 m	
524 m an		1650 h	δ (OH)
600 m	ν_s (AsC)	2995 m	ν_s (CH ₃)
618 m	ν_{as} (AsC)	3010 m	ν_{as} (CH ₃)
683 m an			

m = mediana, f = fuerte; d = débil; h = hombro; an = ancha
 δ = deformación ; ν = estiramiento; ρ = balanceo; as = antisimétrico; s = simétrico
 As = arsénico; S = azufre

(Silaghi-Dumitrescu, et. al., 1982)

Hay dos bandas en la región de estiramiento de metilo a 3010 y 2995 cm^{-1} debido a los estiramientos simétricos y antisimétricos. La banda a 1410 cm^{-1} se asigna al modo de deformación o flexión antisimétrico y las dos bandas a 1249 y 1261 cm^{-1} a los modos de deformación simétrica. En la región debida a vibraciones de balanceo de metilo, entre 900-800 cm^{-1} , sólo se observan dos bandas de las cuatro esperadas. (Silaghi-Dumitrescu, et. al. 1982)

Los estiramientos As-C se espera que ocurran en el rango 630-580 cm^{-1} . En los derivados de dimetilditioarsinato una región más angosta puede establecerse para estas señales, entre 630 y 600 cm^{-1} . El espectro exhibe dos bandas a 618 y 600 cm^{-1} , asignadas a los estiramientos As-C antisimétrico y simétrico, respectivamente (Silaghi-Dumitrescu, et. al. 1982).

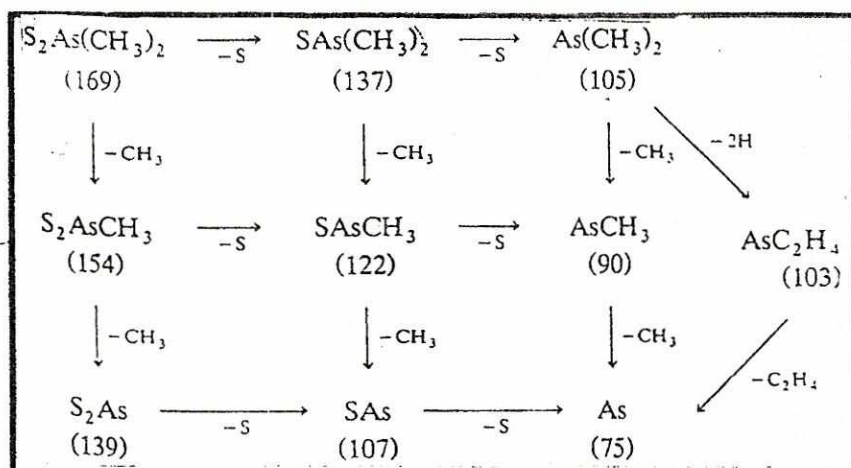
Las vibraciones de la entidad C_2AsS_2 ocurren en el rango $700-300\text{ cm}^{-1}$ y son producidas por los estiramientos y deformaciones As-C y As-S. En el caso de los estiramientos As-S, se ha calculado un límite superior de 555 cm^{-1} para un doble enlace aislado y un límite inferior de 372 cm^{-1} para un enlace simple. En el anión dimetilditioarsinato las vibraciones de los enlaces arsénico azufre, $\nu_s(As-S)$ y $\nu_{as}(As-S)$ se observan a 449 y 424 cm^{-1} . Posteriormente se ejemplifica la importancia de estas bandas, que en los derivados de dimetilditioarsinato pueden ocurrir en el rango $490-400\text{ cm}^{-1}$ y permiten una elucidación preliminar de los tipos de enlaces del ligante con diferentes metales (Zingaro, et. al. 1963; Silaghi-Dumitrescu, et. al. 1982).

En el caso del ion difenilditioarsinato no se encuentra reportado un análisis similar al del dimetilditioarsinato. Observaciones experimentales indican que las frecuencias de estiramiento en compuestos del tipo R_1As , R_2As y R_3As permanecen esencialmente sin cambio en compuestos del tipo $R_1R_2R_3AsS$ (todos los R son sustituyentes alquilo). En el caso de derivados con sustituyentes fenilo, la asignación de frecuencias As-S no puede efectuarse con alto grado de seguridad debido a la presencia de absorciones adicionales de los grupos sustituyentes. Las vibraciones fenil-arsénico se encuentran a mayor frecuencia que las alquil-arsénico, estas últimas entre $600-700\text{ cm}^{-1}$ (Zingaro et. al., 1963).

b. Espectrometría de masas

De acuerdo con la investigación realizada, sólo el análisis de fragmentación del anión dimetilditioarsinato se encuentra reportado. El patrón de fragmentación, que se presenta en la Figura 3, corresponde al que se obtiene al utilizar la técnica de bombardeo con átomos rápidos (FAB).

Figura 3
Patrón de fragmentación del anión dimetilditioarsinato en técnica de bombardeo con átomos rápidos (FAB)



Sowerby, et. al. (1994)

c. Resonancia magnética nuclear y cristalografía de rayos X

No existen análisis específicos de estas técnicas respecto de los compuestos dimetilditioarsinato y difenilditioarsinato de sodio o potasio. Los resultados que se conocen están relacionados con los análisis espectroscópicos y cristalográficos de algunos de los compuestos que han sido sintetizados a partir de ditioarsinatos con diferentes metales de transición o elementos representativos.

Los espectros de resonancia magnética de hidrógeno generalmente exhiben una señal sencilla para los grupos $As-CH_3$ entre 1.98 a 2.05 ppm relativas a TMS (Haiduc, et. al. 1982). La señal en los derivados de dimetilditioarsinato es a desplazamientos mayores que en el dimetilditioarsinato de sodio, tal como se espera después de la coordinación de los átomos de azufre (Silaghi-Dumitrescu y Haiduc, 1983).

En los complejos con difenilditioarsinato, los protones aromáticos generalmente presentan multipletes entre 7.15 y 7.95 ppm (Silaghi-Dumitrescu, et. al., 1984). Los estudios de rayos X se ejemplificarán al presentar diferentes complejos formados con ditioarsinatos.

3. Estudio de diferentes compuestos con ditioarsinatos

En la literatura se encuentran reportados diferentes complejos formados a partir de la reacción de la sal de sodio o potasio del ditioarsinato respectivo con la sal apropiada de algún metal de transición (generalmente en forma de nitratos o cloruros) en solventes como etanol o tetracloruro de carbono. Se han reportado complejos generalmente del tipo ML_n tales como los formados con Mo (V), V(IV), Mn(II), Cr(III) con dimetilditioarsinato de potasio (Baratova, et. al. 1977); los complejos de Co(II), Ni (II), Cu(I), Zn(II), In(III) con dimetilditioarsinato de sodio (Casey, et. al. 1970).

Johnstone, et.al. (1972) reportan la síntesis de un complejo de zinc con dimetilditioarsinato consistente con la fórmula $SZn_4\{As_6S_{12}C_{12}H_{36}\}$. En el caso del difenilditioarsinato, Müller y Werle (1971) reportan la síntesis de complejos de Ni(II), Co (II), Zn(II), In(III), Cr(III) y V(III).

Debido a que las primeras investigaciones con los aniones ditioarsinato demostraron que éstos se coordinaban fácilmente con metales de transición, algunos investigadores iniciaron estudios sobre la habilidad coordinante de estos aniones con elementos de grupos principales. A este respecto se han reportado compuestos de Sn (IV), Pb(II), Sb(III), As(III) y Bi(III) con dimetilditioarsinatos, los cuales concuerdan con las fórmulas $Sn[S_2As(C_6H_5)_2]_4$, $Pb[S_2As(C_6H_5)_2]_2$, $As(S_2AsR_2)_3$, $Sb(S_2AsR)_3$ y $Bi(S_2AsR)_2$ (Silaghi-Dumitrescu, et. al. 1986).

En el análisis estructural de los diferentes complejos con ditioarsinato ha estado limitado el uso de resonancia magnética nuclear y rayos X, en algunos casos debido a que los compuestos son poco o nada solubles en solventes orgánicos e inorgánicos disponibles. En el Cuadro 2 se presentan los resultados de pruebas de solubilidad de varios compuestos de ditioarsinato estudiados por Casey et. al. (1970; 1971) y Förster, et. al. (1970).

Cuadro 2
Solubilidad de algunos compuestos con ditioarsinato

Compuesto	Solvente				
	Cloroformo	Etanol	Benceno	Agua	Otro
Mn[S ₂ As(CH ₃) ₂] ₂	I	S	N.R.	S	---
Co[S ₂ As(CH ₃) ₂] ₂	I	I	I	I	1,2 dicloro- etano (S)
Ni[S ₂ As(CH ₃) ₂] ₂	I	I	N.R.	I	Piridina (S) Metanol (I)
Cu[S ₂ As(CH ₃) ₂]	I	I	N.R.	I	CS ₂ (I) Metanol (I)
Zn[S ₂ As(CH ₃) ₂] ₂	P.S.	I	I	I	---
Cr[S ₂ As(CH ₃) ₂] ₃	S	I	S	I	CCl ₄ (S)
Cd[S ₂ As(CH ₃) ₂] ₂	I	I	I	I	CCl ₄ (I)

I = insoluble; S = soluble; P.S = poco soluble; N.R. = resultado no reportado

(Casey et. al., 1970; 1971; Förster, et. al. 1970)

La espectroscopía infrarrojo ha sido la herramienta principal en el análisis de estos compuestos. La importancia principal de los espectros IR lo constituyen las absorciones características de los estiramientos arsénico-azufre. Las frecuencias producidas por este tipo de estiramientos permiten distinguir si el enlace arsénico-azufre es simple o doble y determinar si el comportamiento es o no de carácter monodentado. El problema surge cuando se quiere distinguir una unión anisobidentada de una isobidentada porque las bandas de infrarrojo ya no son suficientes para determinar este comportamiento (Silaghi-Dumitrescu, et. al. 1986; Sowerby, et. al. 1994).

Con dimetilditioarsinato, las bandas para un ligante monodentado se esperan cerca de 480 cm^{-1} ($\text{As}=\text{S}$) y 405 cm^{-1} para As-S . Es preciso mencionar que en el caso del dimetilditioarsinato, las frecuencias indicadas anteriormente corresponden únicamente a vibración As-S , a diferencia de los compuestos análogos de fósforo Me_2PS_2^- . Por este motivo, las frecuencias de vibración As-S pueden ser utilizadas con mayor seguridad para la interpretación de la estructura de dimetilditioarsinatos (Haiduc y Silaghi-Dumitrescu, 1982).

Los espectros IR de derivados de difenilditioarsinato son mas complicados, debido al número de bandas entre $500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ocasionadas por los grupos fenilo. De datos de varios compuestos metálicos y organometálicos se espera que la frecuencia $\nu(\text{As}=\text{S})$ se localice entre $480\text{-}490\text{ cm}^{-1}$ en los espectros IR de difenilditioarsinatos. Si se admite que los grupos fenilo no influyen en el carácter de los modos normales As-S , se puede hacer la misma correlación como con los derivados de dimetilditioarsinato. La frecuencia $\nu(\text{As-S})$ se espera a energías menores, entre $420\text{-}410\text{ cm}^{-1}$ (Silaghi-Dumitrescu y Haiduc, 1983).

En relación al empleo de análisis cristalográfico, hasta ahora sólo las estructuras cristalinas de $\text{Me}_2\text{AsS}_2\text{AsMe}_2$, $\text{Zn}_4\text{S}(\text{S}_2\text{AsMe}_2)_6$, $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{S}_2\text{AsMe}_2)_2$, $\text{Ph}_2\text{Sb}(\text{S}_2\text{AsPh}_2)$, $\text{Ph}_2\text{SbS}_2\text{AsMe}_2$, $\text{Me}_3\text{PtS}_2\text{AsMe}_2$ y $\text{Bi}(\text{S}_2\text{AsMe}_2)_3$ han sido estudiadas. En algunos casos son posibles las comparaciones directas entre compuestos similares como el caso de $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{S}_2\text{AsMe}_2)_2$ y $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{S}_2\text{PMe}_2)_2$, $\text{Ph}_2\text{Sb}(\text{S}_2\text{PPh}_2)$ y $\text{Ph}_2\text{Sb}(\text{S}_2\text{AsPh}_2)$ o entre $\text{Bi}(\text{S}_2\text{AsMe}_2)_3$ y $\text{Bi}(\text{S}_2\text{PMe}_2)_3$. Los resultados de estos estudios demuestran que las estructuras moleculares son bastante similares. Sin embargo, debido a que el ditioarsinato es un ligante mucho más débil que el ditiofosfinato, las diferencias estructurales significativas entre análogos que contienen P y As no pueden ser establecidas *a priori* (Cea-Olivares, et. al. 1997).

En los compuestos analizados se ha encontrado que los ligantes ditioarsinato presentan coordinaciones del tipo monodentado y anisobidentado. También es posible el puenteo de los grupos ditioarsinato en algunos compuestos, lo que conlleva a la formación de dímeros y polímeros. A continuación se ejemplifican algunas de las estructuras de compuestos con ditioarsinatos.

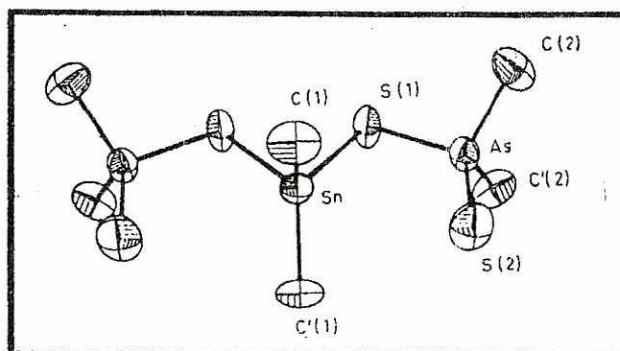
a. Estudios cristalográficos de compuestos con dimetilditioarsinato

En el caso del bis(dimetilditioarsinato) de dimetilestafío, Silaghi-Dumitrescu et al. (1984) determinaron que el ligante es monodentado con una coordinación tetraédrica distorsionada alrededor del átomo central de estafío. La estructura molecular de este compuesto se presenta en la Figura 4. El compuesto resulta isoestructural con el bis(dimetilditiofosfinato) de dimetilestafío.

El comportamiento monodentado del ligante no está completamente definido y por esta razón los autores indican que el comportamiento del dimetilditioarsinato puede considerarse como anisobidentado debido a que las distancias no enlazantes tanto en el compuesto de ditioarsinato como en el ditiofosfinato son más cortas que la suma de los radios de van der Waals de los átomos de azufre y estafío. Esto puede ser resultado de la pequeña mordida del ligando ditio, lo cual atrae al segundo átomo de azufre cerca del centro de coordinación de estafío.

El tipo de coordinación del compuesto bis(dimetilditioarsinato) de dimetilestafío es similar al del compuesto dimetilditioarsinato de dimetilarsénico ($(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{S}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2)$) reportado por Camerman y Trotter (1964). En este compuesto se sugiere el carácter monodentado del ligante dimetilditioarsinato, pero de manera similar que en el complejo de estafío; la distancia no enlazante entre el átomo de arsénico central y el azufre del ligante es menor que la suma de los radios de van der Waals lo que podría sugerir cierto carácter anisobidentado.

Figura 4
Estructura molecular del bis(dimetilditioarsinato) de dimetilestafio
 $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$

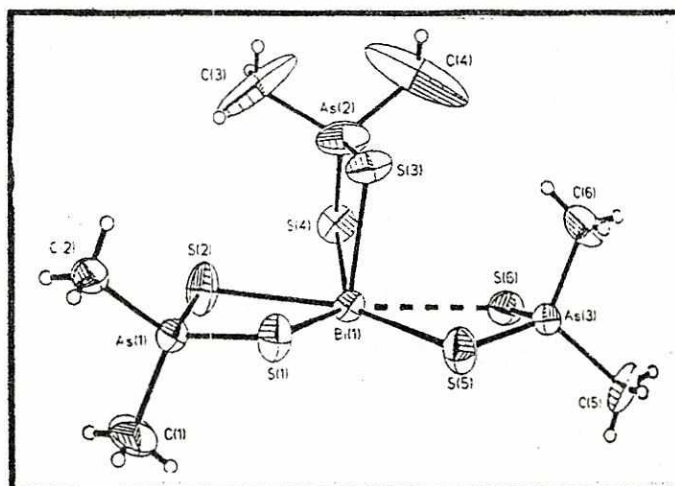


(Silaghi-Dumitrescu, et. al. 1984)

La estructura del dimetilditioarsinato de bismuto (III), $\text{Bi}(\text{S}_2\text{AsMe}_2)_3$, consiste en un dímero asociado por medio de interacciones secundarias bismuto-azufre, y la unidad monomérica exhibe diferente tipo de coordinación con cada ligante. En la unidad monomérica (Figura 5) el átomo de bismuto presenta geometría piramidal pentagonal con dos ligantes en el plano basal, los cuales forman los enlaces ecuatoriales Bi-S y el tercer ligante en la posición apical formando los enlaces axiales. En el dímero, (Figura 6) el bismuto eleva su número de coordinación a 7 y la geometría se vuelve bipiramidal pentagonal (Cea-Olivares, et. al. 1997).

El ligante en la posición ecuatorial que forma el anillo BiS1S2As1 presenta simetría axial en el eje BiAs1 y coordinación isobidentada. El ligante en la posición apical es menos simétrico que el ligante ecuatorial y su coordinación es anisobidentada, lo que resulta en distancias diferentes en los dos enlaces As-S y los dos enlaces Bi-S . El ligante por medio del cual se producen las interacciones intermoleculares presenta coordinación bimetalica triconectiva, formando prácticamente puentes en los enlaces Bi-S (Cea-Olivares, et. al. 1997).

Figura 5
Estructura molecular del dimetilditioarsinato de bismuto (III), $\text{Bi}(\text{S}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2)_3$

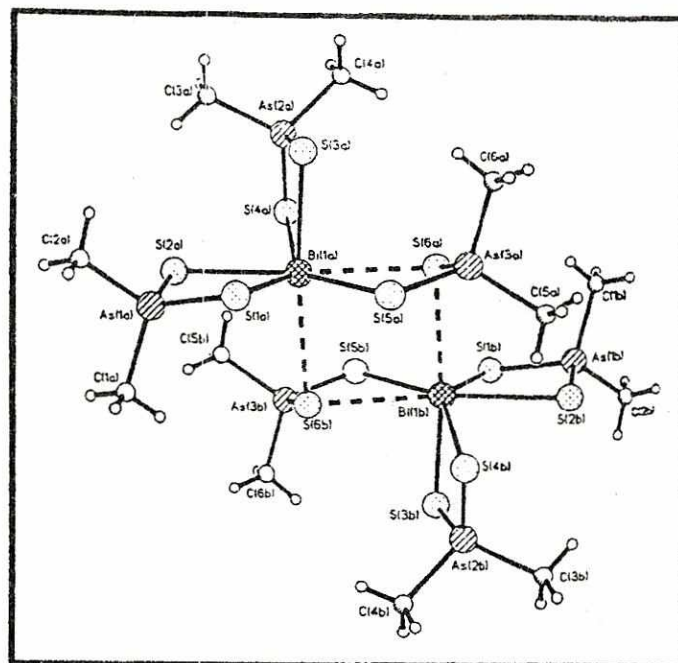


(Cea-Olivares, et. al. 1997)

La capacidad de interacción intermolecular que ocurre en el compuesto de dimetilditioarsinato de bismuto (III) se observa también en la estructura cristalina del dimetilditioarsinato de difenil-antimonio ($\text{Ph}_2\text{SbS}_2\text{AsMe}_2$) reportado por Sowerby et. al. (1994). En este compuesto la unidad monomérica (Figura 7) consiste de ligantes ditioarsinato unidos al átomo de antimonio por coordinación anisobidentada.

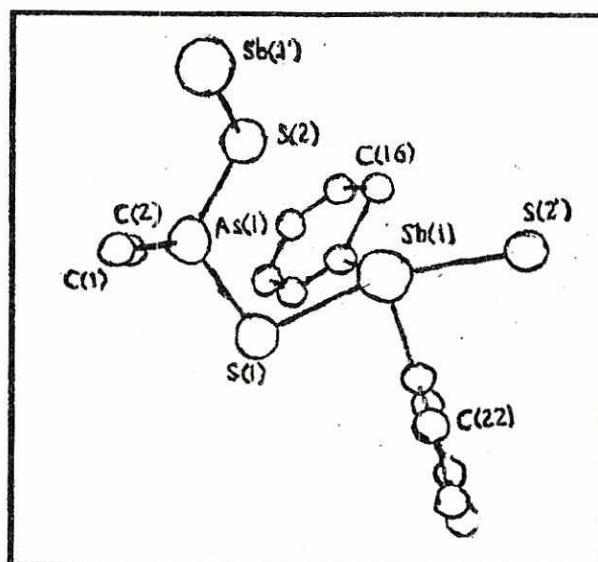
La interacción intermolecular en el dimetilditioarsinato de difenil-antimonio produce un polímero asociado por puentes de los ligantes de dimetilditioarsinato y los átomos centrales de antimonio. En este compuesto las distancias As-S son de un valor intermedio entre los de un doble enlace y un simple enlace As-S, permitiendo asegurar el carácter anisobidentado del ligante, a diferencia de otros compuestos donde la distinción entre carácter monodentado y anisobidentado no es evidente (Sowerby, et. al. 1994).

Figura 6
Estructura del dímero de dimetilditioarsinato de bismuto (III), $\text{Bi}(\text{S}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2)_3$



(Cea-Olivares, et. al. 1997)

Figura 7
Estructura del dimetilditioarsinato de difenil antimonio, $\text{Ph}_2\text{SbS}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2$

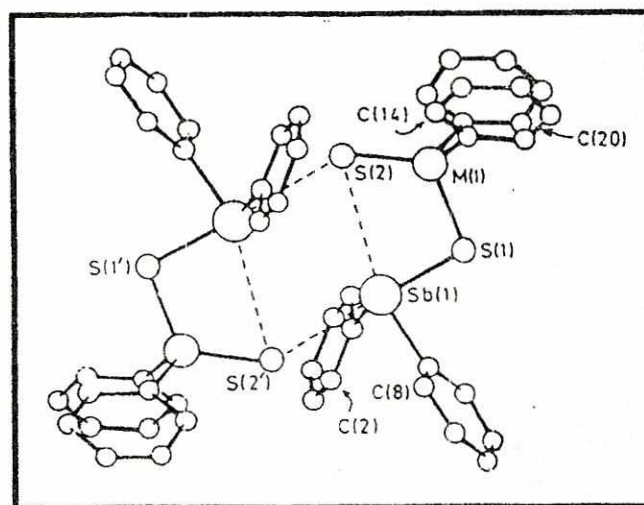


(Sowerby, et. al. 1994)

b. Estudios cristalográficos de compuestos con difenilditioarsinato

La única estructura estudiada con el ligante difenilditioarsinato corresponde al compuesto difenilditioarsinato de difenil antimonio, $\text{Ph}_2\text{SbS}_2\text{AsPh}_2$ (Figura 8). El ligante presenta carácter monodentado. Sin embargo, el átomo de antimonio forma contactos largos, los cuales están dentro de la suma de los radios de van der Waals de los azufres cercanos no enlazados. Esto conlleva a la formación de una interacción intermolecular que produce un dímero. La segunda interacción es intramolecular y da como resultado un azufre tricoordinado. Si se considera esta segunda interacción, el antimonio aumenta su número de coordinación y el ligante presenta un comportamiento anisobidentado (Silvestru et. al. 1986).

Figura 8
Estructura molecular del dímero de difenilditioarsinato de difenil-antimonio
 $\text{Ph}_2\text{SbS}_2\text{AsPh}_2$



(Silvestru, et. al. 1986)

B. Química de los heterociclos 1,3-ditia 2-arsa o estibaciclopentano

Los sistemas que contienen un átomo metálico rodeado totalmente por átomos de azufre constituyen un área de estudio bastante extensa. Complejos con diferentes ligantes tales como ditiocarbamatos, ditioposfinatos, ácidos ditiocarboxílicos, 1-1 ditiolatos, etc. han sido obtenidos para poder correlacionar la estructura de los complejos con sus propiedades químicas. La estructura molecular de complejos de metales pesados del grupo 15 con un núcleo MS_n tiene interés en función de la presencia o ausencia de un par electrónico estereoactivo, así como el estudio de la geometría de los compuestos, la cual es afectada por pequeños cambios en los ligantes (Cea-Olivares et. al. 1990b).

Los compuestos ditiaheterociclopentanos de arsénico y antimonio son materias de interés para la síntesis de complejos con ditiioarsinatos y ditiocarbamatos. Debido a que están enlazados a dos átomos de azufre, el átomo trivalente central sólo tiene capacidad de coordinarse con una molécula del ligante. Diversos estudios se han efectuado con relación a la capacidad coordinante de estos compuestos con ligantes de azufre, los cuales se presentaran posteriormente.

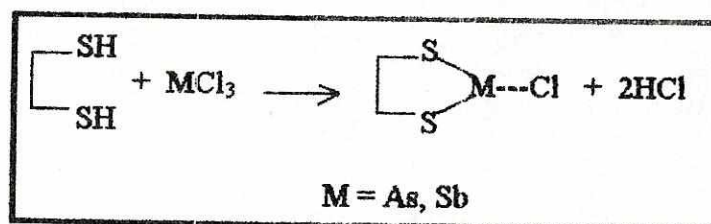
1. Síntesis

Los primeros estudios con compuestos heterocíclicos similares al de arsénico se encuentran reportados por Cohen et. al. (1931) donde se hace mención al efecto de la influencia del ambiente heterocíclico del átomo de arsénico; factor que aparentemente produce una alta solubilidad en solventes orgánicos comunes. Un método bastante práctico para la obtención del 2-cloro 1,3-ditia-2-arsaciclopentano a partir de tricloruro de arsénico y etanoditiol en tetracloruro de carbono lo reporta Rueggeberg et. al. (1946).

Con relación al heterociclo de antimonio, su síntesis es reportada por Clark (1932), a partir de tricloruro de antimonio y sulfuro de hidrógeno en ácido clorhídrico

concentrado. Otro método para la síntesis de ambos heterociclos lo reporta Bush et. al. (1965) y se obtienen a partir del 1,3-ditia-2-silaciclopentano.

Figura 9
Reacción para la síntesis de 2-cloro 1,3-ditia-2-heterociclopentano



2. Análisis espectroscópico

a. Espectroscopía de infrarrojo

Davidson y Ewer (1983) presentan el análisis de los espectros de absorción en infrarrojo y Raman de diferentes compuestos heterocíclicos de forma $\text{RM}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4)$, donde R es el sustituyente cloro o fenilo y R el heteroátomo del grupo 15. Uno de los compuestos analizados es el 2-cloro-1-3-ditia-2-arsaciclopentano y los números de onda y asignación de las vibraciones se indican en el Cuadro 3.

Los espectros infrarrojo de los diferentes compuestos 1,3-ditia-2-heterociclopentano presentan características importantes, entre las cuales está el hecho de que las vibraciones de los grupos metilenos son prácticamente invariantes respecto del cambio del sustituyente en el átomo central, el cual puede ser boro, arsénico o antimonio (Davidson y Ewer, 1981; 1983).

También se observa que los números de onda de los estiramientos del esqueleto del anillo, excepto aquellas que involucran el movimiento directo del átomo central, casi no son afectadas por el cambio de metal. Esto permite utilizar el análisis del espectro del 2-cloro-1-3-ditia-2-arsaciclopentano para estudiar algunas de las vibraciones

en el compuesto con antimonio como átomo central. La presencia de dos bandas resueltas en la región de 2900-3000 cm^{-1} demuestra que hay acoplamiento vibracional entre los dos grupos metileno (Davidson y Ewer, 1981; 1983).

Cuadro 3
Principales bandas del espectro vibracional del 2-cloro 1,3-ditio-2-arsaciclopentano

No. de onda (cm^{-1})	Asignación	No. de onda (cm^{-1})	Asignación
2970 m	v (CH)	995 d	v (C-C)
2950 m	v (CH)	936 m	ρ_s (CH_2)
2930 h	v (CH)	835 f	ρ_{as} (CH_2)
2918 m	v (CH)	665 dm	ν_{as} (C-S)
1411 f	$\nu(\text{tij})_{as}$ CH_2	648 m	ν_s (C-S)
1290 f	$\nu(\text{al})_s$ CH_2	452 m	δ_s (anillo)
1280 f		392 f	ν_s (As-S)
1238 m	$\nu(\text{al})_{as}$ CH_2	362 f	ν_{as} (As-S)
1148 d	$\nu(\text{tw})_s$ CH_2	308 m	ν_{as} (As-Cl)
1110 d	$\nu(\text{tw})_{as}$ CH_2	273 m	δ_{as+s} (anillo)

m = mediana, f = fuerte; d = débil; h = hombro; an = ancha
 δ = deformación ; v = estiramiento; ρ = balanceo; $\nu(\text{tij})$ = tijereteo; $\nu(\text{al})$ = aleteo;
 $\nu(\text{tw})$ = torcedura; as = antisimétrico; s = simétrico
As = arsénico; S = azufre

(Davidson y Ewer, 1983)

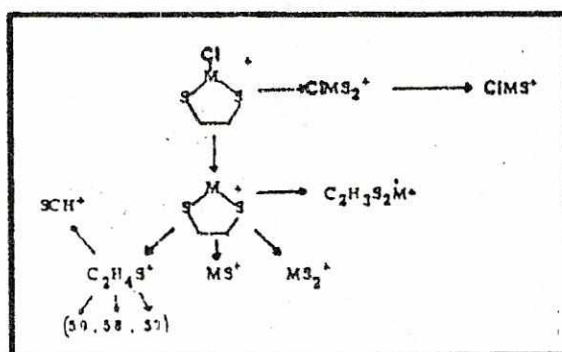
b. Espectrometría de masas

Dentro de los diversos estudios espectroscópicos a que han sido sujetos los ditiaheterociclopentanos del grupo 15 (P, As, Sb, Bi) está el análisis de fragmentación por espectroscopía de masas en impacto electrónico reportado por Cea-Olivares et al. (1990a). El patrón de fragmentación se presenta en la Figura 10.

Los espectros de masas de estos compuestos se caracterizan por la pérdida de cloro en el ion molecular, lo cual produce los iones heterocíclicos $(\text{MS}_2\text{C}_2\text{H}_4)^+$. Este fragmento está presente en proporción abundante, la cual decrece al incrementar el peso atómico del heteroátomo. También debe mencionarse que aunque en baja abundancia se

encuentra presente el ion S_2^+ , lo cual indica el posible rearrreglo estructural del compuesto (Cea-Olivares et. al. 1990a).

Figura 10
Posible patrón de fragmentación parcial de los 2-cloro-1-3 ditia 2-heterociclopentanos



(Cea-Olivares, et. al. 1990a)

c. Resonancia magnética nuclear

Se han realizado un gran número de estudios sobre resonancia magnética protónica de los heterociclos de cinco miembros, sin embargo, la aplicación de esta técnica ha presentado dificultades principalmente en la determinación de conformaciones y configuraciones debido a las fáciles interconversiones entre los conformeros con energías similares (Asknes y Vikane, 1973).

Los protones de los grupos metileno en los compuestos 2-cloro-1,3-ditio 2-arsa o estiba ciclopentano presentan una sola señal (singulete) entre 3-4 ppm. La aparición de un singulete parece indicar la equivalencia de los protones metilénicos en solución a temperatura ambiente. Sin embargo, cuando el sustituyente es un grupo fenilo se observa un patrón AA'BB' en la señal de los protones metilénicos, o si el átomo principal es fósforo y el sustituyente es cloro también presenta un patrón similar, a 60 MHz (Foster y Fyfe, 1965).

Dos razonamientos se han presentado para explicar la aparición de una sola señal para los protones metilénicos. El primero, planteado por Asknes y Vikane (1973), se refiere a la interconversión rápida de los conformeros lo que no da tiempo para que el equipo de resonancia la detecte. El segundo razonamiento, expuesto por Foster y Fyfe (1965), se refiere a que el tamaño del metal arsénico o antimonio comparado con el sustituyente cloro produce un enmascaramiento del efecto estereoquímico del cloro sobre los protones metilénicos.

Este apantallamiento no ocurre cuando el sustituyente es un grupo más voluminoso como fenilo dando lugar a un multiplete, explicando con ésto que un sustituyente más voluminoso estabiliza el confórmero. En el caso de los compuestos de fósforo el efecto del espin de ^{31}P sobre los grupos metileno produce el desdoblamiento de la señal sin importar el sustituyente del anillo (Bush, et. al. 1967).

d. Cristalografía de rayos X

De los 1-3-ditia-2-heterociclopentanos con un elemento del grupo V como heteroátomo sólo el compuesto con antimonio ha sido sujeto a un análisis de estructura cristalina. Los datos importantes de este análisis se resumen en el cuadro 4.

Cuadro 4
Datos del análisis cristalográfico de 2-cloro 1,3-ditia-2-estibaciclopentano

Fórmula empírica	$\text{ClSbS}_2(\text{CH}_3)_2$
Peso molecular	294.4
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$\text{P}2_1/a$
Dimensiones celda unitaria	$a = 6.94 (2) \text{ \AA}$ $b = 10.05 (2) \text{ \AA}$ $c = 9.27 (2) \text{ \AA}$ $\beta = 100.87 (17)^\circ$
Volumen	635.0 \AA^3
Z	4
Densidad	2.61 g/cm^3
F(000)	464

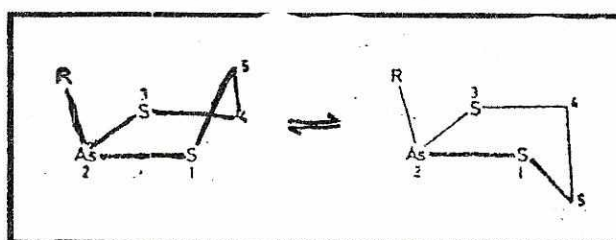
(Bush, .et. al. 1967)

La estructura de la molécula corresponde a un anillo no plano. La conformación de la molécula se puede interpretar fácilmente tomando como referencia el plano S(1)-Sb-S(2), el cual hace un ángulo de 99° con el enlace Sb-Cl. Uno de los átomos de carbono es cercanamente coplanar con el antimonio y los dos azufres, el otro carbono se separa de este plano 0.7 \AA , en la misma dirección que el enlace Sb-Cl (Bush, et al. 1967).

La no planaridad del anillo heterocíclico de antimonio determinado por difracción de rayos X entra en desacuerdo con el singulete que presentan los protones metilénicos en solución al determinar el espectro de resonancia magnética nuclear. Como se explicó anteriormente, la ausencia de una señal desdoblada que demuestre la no planaridad del anillo es causada por diversos factores, el principal de estos es el hecho de que el átomo de cloro quede enmascarado por el tamaño del átomo de antimonio o de arsénico (Bush, et al. 1967).

Basado en la estructura del heterociclo de antimonio, estos compuestos deben presentar en solución dos conformaciones, que se muestran en la Figura 11. Aunque estas son rápidamente interconvertibles, se cree que no son el factor operativo de las diferencias entre los espectros de resonancia protónica y los resultados de cristalografía (Bush, et al. 1967; Asknes y Vikane, 1973).

Figura 11
Posibles conformaciones de los 2-cloro-1,3 ditia 2-heterociclopentano en solución



(Asknes y Vikane, 1973)

3. Estudio de diferentes compuestos con 1,3 ditia 2-arsa o estiba ciclopentano

En los últimos 10 años los compuestos heterocíclicos aquí presentados han sido objeto de varios estudios hacia diferentes ligantes que contienen azufre.. Dentro de los distintos ditioligandos, el ácido 2-aminociclopenteno-1-carboditioico y sus derivados N-alquilados y S-alquilados son de especial interés en el estudio de compuestos con átomos rodeados completamente por azufre. Este tipo de ligantes presentan diferentes formas de enlace, dependiendo de la naturaleza del átomo metálico central.

En una serie de artículos, Singh et. al. (1989 a, b; 1990) presentan la formación de compuestos del tipo AsL_3 , SbL_3 , BiL_3 y Ph_2SbL . Los primeros tres tipos de compuestos, corresponden a complejos neutros de coordinación 6 en los cuales el enlace ocurre por medio de sitios SS dando lugar a la formación de anillos quelatos de cuatro miembros. Los complejos del tipo Ph_2SbL posiblemente corresponden a una coordinación monodentada.

Los complejos derivados de antimonio (III) resultan insolubles en la mayoría de solventes orgánicos comunes, posiblemente como resultado de la naturaleza polimérica de los productos. Para obtener derivados de antimonio solubles, Chourasia y Chauhan (1996) proponen el empleo de 2,5 ditia-1-cloroestibaciclopentano. En este compuesto, existe la ventaja de que dos de las valencias del antimonio están bloqueadas y el cloro se reemplaza por las reacciones con sales de ligantes adecuados.

Los derivados de ditiolatoantimonio (III) presentados por Chourasia y Chauhan (1995, 1996) corresponden a compuestos con alquilditiocarbamatos S_2COR^{-2} y los iones ftalinato y maleanilato. Algunos de estos derivados, como los de ion ftalinato aun presentan el problema de su poca solubilidad en solventes comunes. Los compuestos de especial interés son los derivados de alquilditiocarbamatos donde el átomo de antimonio aparentemente adquiere un número de coordinación cuatro. La presencia de

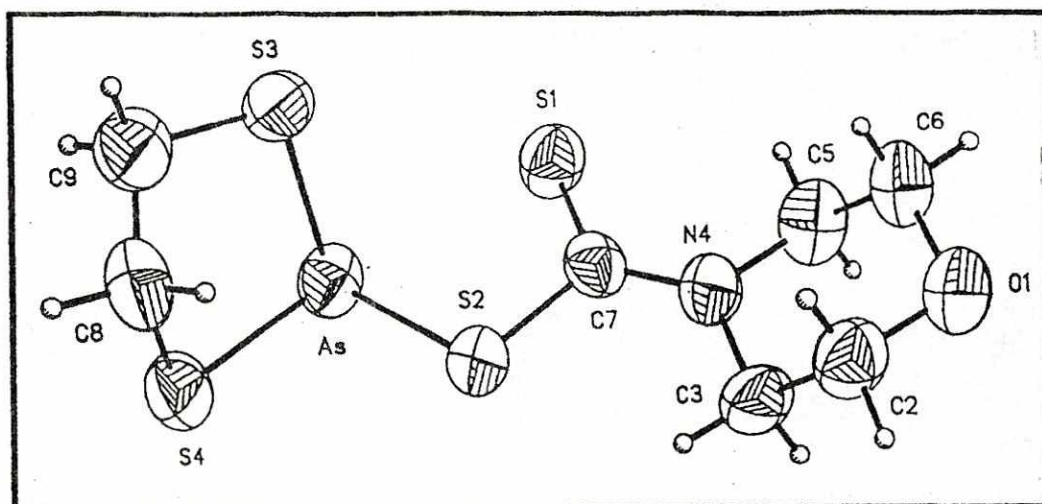
un par de electrones estereoquímicamente activos en estos complejos es bien establecido. La geometría más plausible puede ser la bipiramidal trigonal distorsionada con el par aislado que ocupa una de las posiciones ecuatoriales.

Cea-Olivares et. al. (1990b) reportan la obtención de compuestos del tipo $R_2dtcMS_2(CH_2)_2$, donde R = metilo, etilo o isopropilo; M= As, Sb; dtc= ditiocarbamato; obtenidos por la reacción equimolecular de la sal de sodio del ditiocarbamato correspondiente en etanol con una suspensión de los heterociclos de antimonio y arsénico en etanol bajo atmósfera inerte. El estudio de estos complejos de ditiocarbamato se basa principalmente en los espectros IR, los cuales permiten la determinación de los modos de coordinación del ligante ditiocarbamato. En resonancia magnética de protón, los complejos presentan una sola señal como singulete para los protones de los metilenos del ciclo, como resultado de la aparente equivalencia de los dos metilenos en solución..

Al continuar con el estudio de complejos de ditiocarbamato Cea-Olivares et. al. (1993a) presentan los resultados de la síntesis de complejos del tipo $RNCS_2MS_2C_2H_4$ donde R = pirrolidil, 3-pirrolil, 4-morfolil y 3 metilpiperidil; M = As, Sb. La estructura del 4-morfolinocarboditioato de 1,3 ditia-2-arsa-ciclopentano revela el carácter monodentado del ligante de ditiocarbamato con una distancia grande para el As-S no enlazado (2.943 Å). El anillo heterocíclico del compuesto estudiado es no plano lo que concuerda con la estructura cristalina del compuesto heterocíclico de antimonio análogo, el cual también presenta un anillo no plano. La estructura de este compuesto se presenta en la Figura 12.

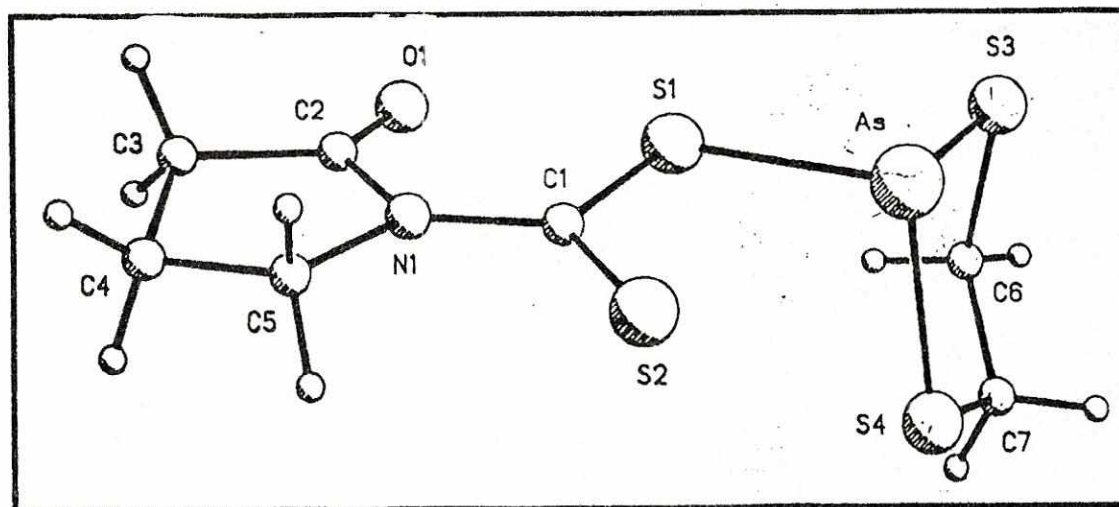
También se han sintetizado complejos de los heterociclos con ditiocarboxilatos. La estructura de rayos X del compuesto 2-pirridolina ditiocarbamato de 1,3-ditia-2-arsaciclopentano (Figura 13) demuestra un carácter monodentado del ditiocarbamato y la ausencia de participación del oxígeno carbonílico en la coordinación. (Cea-Olivares, et. al. 1994)

Figura 12
Estructura del 4-morfolinocarboditioato de 1,3-ditia-2-arsaciclopentano
 $O(CH_2)_4NC(S)SAsS_2C_2H_4$



(Cea-Olivares, et. al. 1993a)

Figura 13
Estructura del 2-pirrolidona-ditiocarbamato de 1,3 ditia-2-arsaciclopentano
 $(CH_2)_3C(O)NC(S)SAsS_2C_2H_4$



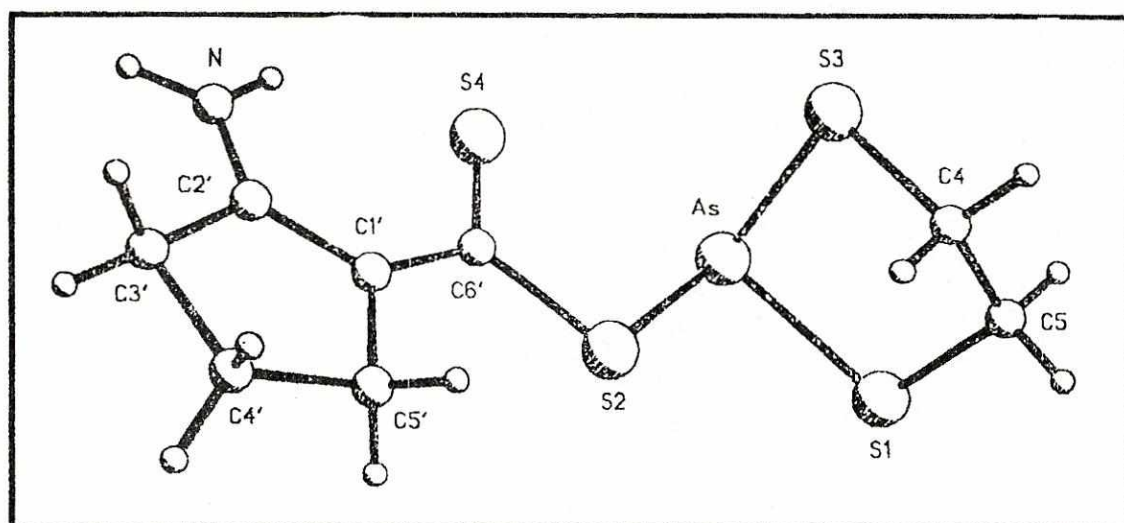
(Cea-Olivares, et. al. 1994)

Chauran y Lunkad (1994) reportan la síntesis de derivados de antimonio (III) con dialquilditiofosfatos de fórmula general $(\text{CH}_2)_2\text{SbS}_2\text{P}(\text{OR})_2$ y $[(\text{RO})_2\text{PS}_2]_2\text{Sb}(\text{CH}_2)_2\text{S}_2\text{Sb}[\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2]_2$ donde R es etilo, propilo y butilo. En estos compuestos, el carácter monofuncional bidentado de los dialquilditiofosfatos se establece con base en los espectros IR y de ^{31}P -NMR. Los anillos heterocíclicos presentan equivalencia en los grupos metileno al aparecer estos como singuletes a 3.72-3.77 ppm

Otro ligante ditio importante que se ha utilizado es el ácido 2-aminociclopenteno-1-carboditioico (ACDA) y sus derivados N-alquilados y S-alquilados. Estos son de gran interés debido a la diversidad de patrones de coordinación y sus implicaciones bioinorgánicas. Dependiendo del metal involucrado en la coordinación, los complejos se forman a través de la entidad N, S o sólo por el grupo 1,1 ditio que forma en este caso un sistema de anillo de cuatro miembros. En los compuestos obtenidos con los heterociclos de arsénico y antimonio, la interacción corresponde sólo al grupo ditio y es de carácter monodentado (Figura 14) (Cea-Olivares et. al. 1993b).

Figura 14

Estructura del 2(2'-aminociclopenteno-1'-carboditioato) de 1,3 ditia-2-arsaciclopentano
 $\text{NH}_2 \text{C}(\text{CH}_2)_3 \text{CC}(\text{S})\text{S}-\text{AsS}_2\text{C}_2\text{H}_4$



(Cea-Olivares, et. al. 1993b)

C. Química del compuesto 2-cloro-2-n-butil 1,3-ditia-2-estanaciclopentano

Domazetis et.al. (1981) reportan que los compuestos de organoestaño que contienen el enlace Sn-S pertenecen a una clase de compuestos en los que los estados de coordinación abarcan desde cuatro hasta siete. Los sulfuros de organoestaño y los tiolatos, por ejemplo son de coordinación cuatro. La inclusión de un ligante con un segundo sitio donador permite una variedad de estructuras que pueden ser anisobidentadas, bidentadas o enlazadas por puentes.

De acuerdo con Bandoli et. al. (1991), los ditiaorganoestanolanos han recibido atención debido a sus propiedades estructurales y de coordinación en adición a su aplicación como estabilizadores de plásticos. Estos compuestos son monoméricos en solución, con un arreglo tetraédrico alrededor del estaño. En estado sólido, los contactos intermoleculares Sn-S enlazan las moléculas en una cadena lineal con estaños penta-coordinados, reflejando la habilidad del estaño para incrementar su número de coordinación. El reemplazo de un grupo alquilo por un cloro en el estaño debería incrementar significativamente la capacidad aceptora del centro metálico.

1. Síntesis y análisis espectroscópico

En el estudio de ditiaorganoestanolanos $\text{SnR}_2[\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{S}]$ ($n = 2,3$) Bandoli et. al. (1991) reportan por primera vez la síntesis del 2-cloro-2-n-butil 1,3-ditia-2-estanaciclopentano. La síntesis del compuesto consiste en la reacción de una solución de tricloruro de n-butilestaño en agua y una solución acuosa de etanoditiol e hidróxido de sodio. La reacción es similar a la de la Figura 9, con $M = \text{Sn}(n\text{Bu})$. El compuesto se obtiene como un aceite incoloro soluble en diclorometano y sensible al aire por lo que la síntesis se trabaja en atmósfera inerte. En infrarrojo presenta máximos de absorción a $595\text{-}530\text{ cm}^{-1}$ correspondiente al estiramiento Sn-C; $380, 340$ y 330 cm^{-1} producidos por los estiramientos Sn-S y Sn-Cl.

En resonancia magnética nuclear se obtiene un desplazamiento químico de 184 ppm para el estaño (^{119}Sn) relativas a tetrametilestaño y utilizando deuterocloroformo como solvente. Los carbonos del grupo butilo presentan desplazamientos químicos de 29.01, 27.58, 25.95 y 13.40 ppm y los carbonos del anillo presentan una sola señal a 35.64 ppm. Los hidrógenos del anillo presentan una sola señal a 3.19 ppm relativos a tetrametilsilano (Bandoli et al. 1991).

Los parámetros de resonancia magnética nuclear de ^{13}C y ^{119}Sn han sido utilizados por Pjechal et al. (1995) para estudiar las estructuras de los compuestos de organoestaño (IV) del tipo $\text{R}_n\text{SnX}_{4-n}$, donde R es n-butyl, vinyl, fenil y benzil; X es un grupo polar. Se ha concluido que una descripción cualitativa de la geometría de la coordinación alrededor del átomo de estaño (o de un esqueleto R_nSn) se logra con dos parámetros: el desplazamiento químico $\delta(^{119}\text{Sn})$ y la constante de acoplamiento $^1\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$. El valor del desplazamiento químico del estaño está relacionado con el número de coordinación del átomo central de estaño y el valor de la constante de acoplamiento depende linealmente del valor de los ángulos de enlace C-Sn-C.

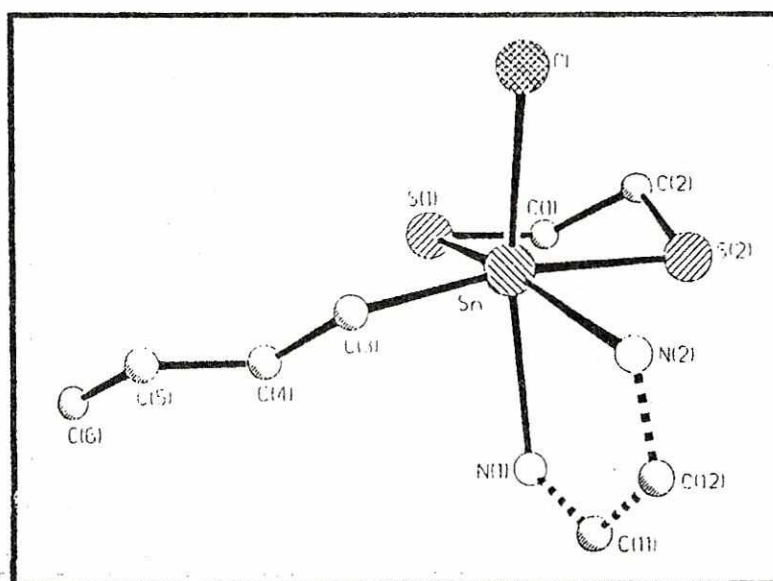
Los valores del desplazamiento químico del estaño en este tipo de compuestos se desplazan hacia arriba del campo al incrementarse el número de coordinación del átomo de estaño, en una forma similar a compuestos tri y di-n-butilestaño. En una aproximación general se puede considerar que los valores de desplazamiento químico entre +180 y -120 ppm para ^{119}Sn , son característicos de compuestos mono-n-butilestaño con un número de coordinación de cuatro y geometría pseudotetraédrica (Pjechal, et al. 1995).

Para compuestos mono-n-butilestaño con coordinación cinco, el desplazamiento químico de estaño se localiza entre -150 y -530 ppm, aquellos con número de coordinación seis se localizan entre -270 y -620 ppm y los de coordinación siete desde -500 a -700 ppm (Pjechal, et al. 1995).

2. Estudio de compuestos con 2-cloro-2-n-butil-1,3-ditiaz-2-estanaciclopentano

Debido a que el compuesto de estaño aquí reportado es relativamente nuevo, sólo se ha determinado la estructura cristalina del complejo con 1,10-fenantrolina (Figura 15). Según Bandoli, et. al. (1991), el reemplazo de un grupo alquilo por un cloro no se espera que incremente el desacoplamiento nuclear del estaño enlazado a dos átomos electronegativos. Es por esto que el desplazamiento químico del ^{119}Sn puede ser comparado con los desplazamientos correspondientes a derivados de dialquilestaño y similarmente se puede considerar este compuesto como una estructura monomérica que involucra los anillos de ditiaestaño, en sustitución de una estructura de cadena polimérica abierta. Se confirma la estructura monomérica por la determinación del complejo del compuesto con 1-10 fenantrolina.

Figura 15
Estructura del 2-cloro-2-n-butil-1,3-ditiaz-2-[1,10-fenantrolina]estanaciclopentano
 $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{S}_2\text{ClSn}$



(Bandoli, et al. 1991)

III. OBJETIVOS

- A. Determinar la simetría de los carbonos enlazados al átomo de arsénico en los diferentes complejos.
- B. Conocer si la interacción de los azufres de los ditioarsinatos en los complejos es de índole bidentada, anisobidentada o monodentada al llevarse a cabo la coordinación.
- C. Conocer la participación o no del par libre de arsénico, antimonio y estaño en la geometría del complejo.
- D. Estudiar la estructura del anillo heterocíclico en los complejos, en función de la equivalencia o no de los protones metilénicos.
- E. Determinar si los compuestos presentan un carácter monomérico o dimérico como resultado de la posible interacción intermolecular de los átomos centrales (As, Sb, Sn) con los ligantes cercanos.

IV. HIPOTESIS

Para el análisis estructural de los compuestos formados por reacción de 2-cloro-1,3-ditia-2-arsa o estiba ciclopentano y el 2-cloro-2-n-butil 1,3-ditia-2-estanaciclopentano con dimetil y difenilditioarsinato de sodio, se establece la siguiente hipótesis:

El número de coordinación en los complejos formados por los heterociclos de arsénico, antimonio y estaño con los ligantes dimetil y difenilditioarsinato, es afectado por los grupos sustituyentes metilo o fenilo en el átomo de arsénico.

V. SINTESIS DE MATERIAS PRIMAS Y COMPLEJOS

A. Materias primas

1. Ligantes

a. Dimetilditioarsinato de sodio

El procedimiento está basado en el presentado por Forster, et. al. (1970). La reacción se presenta en la Figura 2.

Procedimiento:

- Se disuelve el dimetilarsinato de sodio en una cantidad suficiente de etanol.
- Se deja fluir sulfuro de hidrógeno en la solución etanólica durante 1 hora, manteniendo la solución en agitación. En esta etapa la solución se torna amarillo pálido y se observa la formación de un precipitado blanco.
- Se utiliza vacío para filtrar el producto.
- Se seca el producto toda la noche.
- El producto se recristaliza en etanol al 95% y se obtienen cristales incoloros.
- Se determina el punto de fusión.
- Se pesa la cantidad obtenida y se determina el rendimiento de la reacción.
- Se obtiene el espectro IR por técnica de pastilla de KBr y el espectro de masas por el método de FAB al utilizar etanol como solvente.

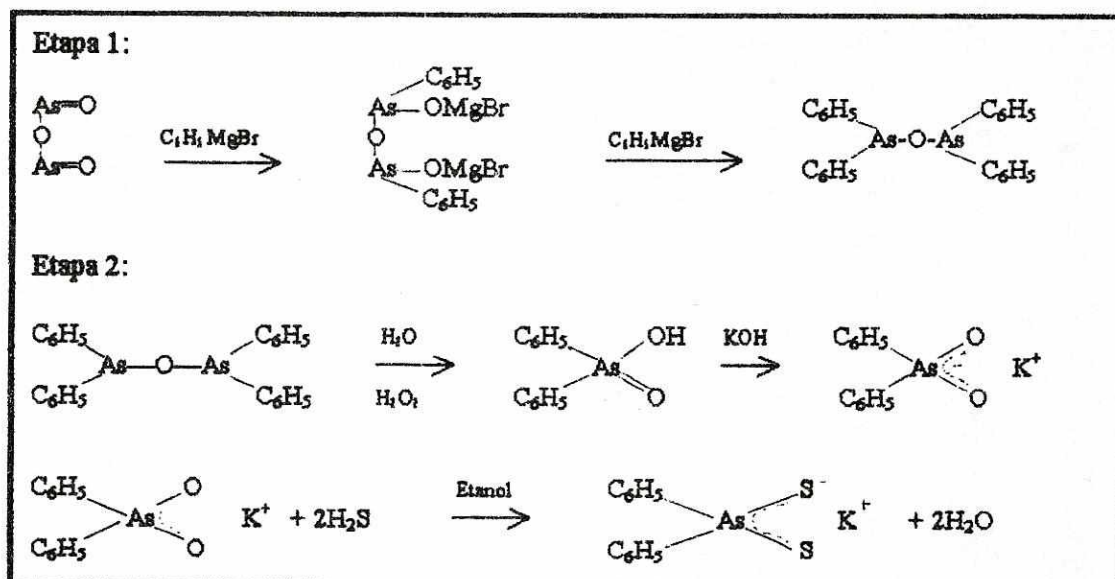
b. Difenilditioarsinato de potasio

Para la síntesis de difenilditioarsinato de potasio (o de sodio) se inició con la preparación de óxido de tetrafenilarsénico a partir del cual se obtiene el difenilarsinato de potasio. La síntesis del óxido de tetrafenilarsénico está basada en el procedimiento

presentado por Blicke y Smith (1929), con modificaciones en el uso de solventes: tetrahydrofurano en sustitución de benceno y éter etílico.

Para la segunda etapa de la reacción el procedimiento está basado en el presentado por Silaghi-Dumitrescu, et. al. (1984). Las diferentes etapas de reacción para la preparación de difenilditioarsinato de potasio se presentan en la Figura 16.

Figura 16
Etapas de la síntesis de difenilditioarsinato de potasio



Procedimiento:

Etapas 1: Síntesis de óxido de tetrafenilarsénico

- Se coloca el magnesio en un balón de tres bocas, adaptado con condensador, embudo de adición y llave con conexión a la línea de nitrógeno.
- Se agrega un volumen pequeño de tetrahydrofurano (10 mL).
- Se efectúa la activación del magnesio para una reacción de Grignard que utiliza 1,4-dibromobutano.
- Después de activar el magnesio, se retira el tetrahydrofurano del balón.

- Se agrega una tercera parte del bromobenceno en tetrahidrofurano como solvente en el balón y el resto en el embudo de adición.
- Se agrega el tetrahidrofurano gota a gota, casi a la misma velocidad que el goteo del reflujo.
- Al terminar la adición de tetrahidrofurano, se procede a dejar el sistema en agitación y reflujo durante 2 horas.
- Se enfría la solución al utilizar un baño de hielo.
- Con la solución enfriada y en agitación se agrega rápidamente el trióxido de arsénico seco. La adición rápida de trióxido de arsénico reduce la formación de productos alternos como trifenilarsina.
- Se retira el baño de hielo y se mantiene la solución en agitación por 4 horas. En esta etapa se observa que la solución cambia de color café oscuro a verde sin formación de precipitado.
- Se agrega hielo a la solución, la cual cambia a color ámbar.
- Se agrega 3 mL de ácido acético.
- Se lava la mezcla con una solución de hidróxido de sodio 0.1 M (3 veces con 10 mL).
- Se deja la solución en agitación por 2 horas. En esta etapa se forma un precipitado blanco de apariencia gelatinosa.
- Se separa la solución de la sustancia precipitada. El material precipitado corresponde a residuos de sales inorgánicas de magnesio.
- La solución de tetrahidrofurano se lava nuevamente con solución de hidróxido de sodio.
- Se evapora el solvente orgánico en el rotavapor y se obtiene un aceite color ámbar.
- Se disuelve el aceite en éter etílico.
- Se agrega sulfato de sodio para secar la solución.
- En éter se obtiene precipitación del compuesto por evaporación lenta del solvente.

- El compuesto se obtiene como un polvo blanco-amarillo, el cual se recristaliza en una mezcla acetona/metanol.
- Se filtra la solución al vacío.
- Se determina el punto de fusión de los cristales y se pesa el producto para calcular el rendimiento de la reacción.
- Se obtiene el espectro IR del compuesto utilizando pastilla de KBr. El espectro de masas se obtiene por impacto electrónico.

Etapas 2: Síntesis de ácido difenilarlésnico y de difenilditioarsinato de potasio

- En un balón se agrega el óxido de tetrafenilarlésnico a una mezcla de agua y peróxido de hidrógeno al 30% en proporción 3:1.
- Se deja la mezcla en agitación por dos horas.
- Se filtra la solución para separar el ácido difenilarlésnico, el cual precipita como un compuesto blanco.
- El compuesto obtenido se disuelve en etanol al 95%.
- Se agrega hidróxido de potasio en lentejas. (en una relación molar de 4:1 respecto del óxido de tetrafenilarlésnico)
- Se deja en agitación durante media hora y se observa la formación de un polvo blanco.
- El compuesto blanco, la sal de potasio del ácido difenilarlésnico, se separa de la solución y se disuelve en etanol al 75%.
- Se coloca la solución en un burbujeador y se deja fluir sulfuro de hidrógeno por 2 horas.
- Se concentra la solución por evaporación del solvente para obtener un compuesto de color amarillo claro.
- Se determina el punto de fusión del compuesto y el rendimiento de la reacción.

- El espectro IR se obtiene al utilizar pastilla de KBr y el espectro de masas por FAB, al utilizar etanol como solvente.

2. Heterociclos

La reacción general empleada para la síntesis de los heterociclos se muestra en la Figura 9. En la síntesis del heterociclo de estaño se utilizó un método diferente al de la síntesis de los otros dos compuestos, principalmente en relación a los solventes de reacción.

a. 2-cloro-1,3-ditia-2-arsa y estiba ciclopentano

El procedimiento está basado en el presentado por Rueggeberg, et. al. (1946) para el compuesto de arsénico

- Se utiliza un sistema que consiste en un balón de tres bocas con embudo de adición, un condensador y una llave con conexión a la línea de gas inerte. El condensador se adapta a una llave con conexión a una trampa con mercurio la cual se dirige a una salida o extractor. El sistema se prepara para trabajar en atmósfera inerte.
- Una solución de tricloruro de arsénico o antimonio en tetracloruro de carbono (en una relación de 200 g del compuesto por 250 mL de solvente) se agrega rápidamente en el balón.
- Se prepara una solución de etanoditiol (equimolecular respecto del tricloruro de arsénico o antimonio) en tetracloruro de carbono y se coloca en el embudo de adición.
- Se adiciona lentamente la solución del embudo al balón (Nota: mantener en agitación constante la solución del balón).

- Se abre la conexión a la trampa para permitir la liberación del cloruro de hidrógeno producido por la reacción. Durante las primeras 2-3 horas de la reacción se verifica que se esté liberando HCl gaseoso y que no exista descompensación de presión en el sistema provocada por la posible entrada de aire.
- Se deja el sistema durante unas 12-14 horas al término de las cuales se verifica que ya no se esté produciendo cloruro de hidrógeno.
- El contenido del balón se enfría en un baño de hielo seco.
- Se filtra al vacío y se deja secar el producto.
- Se determina el punto de fusión del producto y el rendimiento de la reacción. El heterociclo de arsénico se obtiene como cristales incoloros y el heterociclo de antimonio como producto cristalino incoloro, que se torna amarillo por exposición prolongada a la luz.
- Para los dos heterociclos se obtiene el espectro IR utilizando pastilla de KBr y el espectro de masas por impacto electrónico.

b. 2-cloro-2-n-butil 1,3-ditio-2-estanaciclopentano

El procedimiento está basado en el presentado por Bandoli, et. al. (1991)

- Se utiliza un sistema similar al empleado en la síntesis de los compuestos de arsénico y antimonio con excepción de que no se utiliza la trampa.
- En un burbujeador se deja fluir nitrógeno a la cantidad necesaria de agua que se utilizará como solvente. El burbujeo de nitrógeno debe durar de 30 a 60 minutos, hasta desplazar el oxígeno disuelto en el agua y crear así una atmósfera inerte.
- Se prepara una solución acuosa de etanoditiol e hidróxido de sodio en proporción molar 1:2 la cual se coloca en el balón y se mantiene en agitación durante 30-45 minutos.

- Se prepara una solución de tricloruro de n-butyl estaño en agua. Esta solución se coloca en el embudo de adición.
- Se agrega lentamente la solución del embudo al balón.
- Al terminar de agregar la solución se deja el sistema en agitación durante dos horas, observándose la formación de una cera blanca
- Se agrega diclorometano (aproximadamente un volumen igual al de agua)
- Se retira la conexión a nitrógeno.
- Se deja el sistema en agitación durante toda la noche.
- Se retira el agitador y se espera la separación de dos fases.
- Se separan las fases y se extrae la fase acuosa con diclorometano.
- Se combinan los extractos de diclorometano con la primera fase.
- Se evapora el diclorometano a presión reducida, obteniéndose un líquido aceitoso incoloro.
- Se pesa el producto y se determina el rendimiento de la síntesis.
- Se obtiene el espectro IR por técnica de película y el espectro de masas por FAB que se utiliza como solvente diclorometano.

En la primera síntesis de este compuesto se observó que luego de varios días se descomponía formando una cera blanca insoluble en diclorometano, acetona, agua y etanol. Por este motivo, en las siguientes ocasiones que se preparó el compuesto, se evaporó el diclorometano utilizado hasta un volumen de aproximadamente 15 mL. La solución se guardó en el refrigerador hasta el momento de ser utilizada para la síntesis de los complejos.

En el Cuadro 5 se presentan los rendimientos, puntos de fusión y apariencia de las materias primas. Los espectros IR y de masas de las materias primas se obtuvieron para comparar con los datos reportados y así asegurar la formación del compuesto deseado. La interpretación detallada de estos espectros no es el objetivo del trabajo y por ello únicamente se adjuntan en la sección de Apéndices.

Cuadro 5
Puntos de fusión, apariencia y rendimiento de síntesis de las materias primas

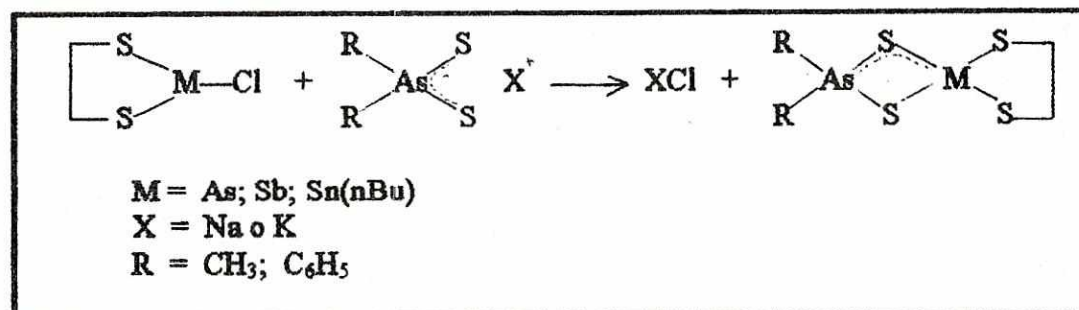
Compuesto	p.f en °C (teórico)	Apariencia	Rendimiento (%)
2-cloro 1,3 ditia 2-arsaciclopentano	37.3-38.0 (37.5-38)	Cristales blancos	79
2-cloro 1,3 ditia 2-estiba ciclopentano	117-118 (123-124)	Polvo blanco	54
2-cloro 2-n-butil 1,3 ditia 2-estana ciclopentano	---	Aceite incoloro	53
Dimetilditioarsinato de sodio	222.2-223.0 (181-182)*	Cristales blancos	79
Óxido de tetrafenilarsénico	91.8-92.2 (92.5-93.5)	Cristales incoloros	16
Difenilditioarsinato de potasio	45.8-46.2 (no reportado)	Polvo anaranjado	50

* Dato reportado por Forster, et. al. (1970) para cristales dihidratados

B. Complejos de arsénico, antimonio y estaño

Se trabajó bajo atmósfera inerte y a temperatura de laboratorio (20°C). El sistema utilizado consiste únicamente en un balón con tapón y una llave con conexión a la línea del gas inerte. El procedimiento está basado en el presentado por Cea-Olivares et. al. (1990b; 1993a; 1993b; 1994) para complejos de los heterociclos de antimonio y arsénico con otros ligantes de azufre como ditiocarbamatos. La reacción de los compuestos a sintetizar se presenta en la Figura 17.

Figura 17
Reacción para la síntesis de los complejos



Procedimiento

- Se prepara una suspensión del compuesto heterocíclico en etanol seco.
- A la suspensión bajo agitación constante se agrega una solución de la sal del ditioarsinato respectivo en etanol seco. El ditioarsinato se agrega con un exceso entre 25-30% en cada reacción.
- Se deja el sistema en agitación por un período de 12-14 horas.
- Se filtra la solución. En esta etapa se procede a separar el producto y purificarlo, procedimiento que difiere para cada compuesto dependiendo del estado físico en que se obtiene.
- Se pesa el producto y se determina el rendimiento y punto de fusión.
- Se efectúan pruebas de solubilidad.
- Se recristaliza el producto.
- Se crecen cristales del compuesto.
- Se obtienen los espectros IR y de masas.
- Se obtienen los espectros de RMN de los compuestos solubles en CDCl_3 y DMSO.

En el caso del compuesto de dimetilditioarsinato con el heterociclo de antimonio, la síntesis también se realizó utilizando tolueno como solvente. Esto se efectuó para verificar que el cambio de polaridad de solvente no afecta la reacción. El compuesto obtenido en etanol y el obtenido en tolueno presentan la misma apariencia, solubilidad y principalmente el mismo patrón de descomposición al determinar el punto de fusión.

Para los complejos de estaño, debido a la inestabilidad del heterociclo, la síntesis se realizó utilizando diclorometano seco como solvente. En este caso se disuelve el heterociclo de estaño en diclorometano y se agrega a una suspensión del ditioarsinato en diclorometano.

1. Aislamiento y purificación de cada complejo

Todos los complejos sintetizados son polvos cristalinos que se obtienen por precipitación en el solvente de reacción, en el caso de etanol, o por evaporación del solvente, en el caso de diclorometano.

De los complejos con el heterociclo de arsénico, el que tiene dimetilditioarsinato como ligante se obtiene como un polvo cristalino por precipitación en etanol. El complejo con difenilditioarsinato se obtiene como una pasta. Esta se disuelve en diclorometano y se forman cristales incoloros por evaporación muy lenta del solvente.

Los complejos de antimonio precipitan en el solvente de reacción, el derivado de dimetilditioarsinato como un polvo amarillo y el de difenilditioarsinato como un polvo anaranjado. Debido a que ambos son prácticamente insolubles en todos los solventes disponibles, no fue posible proceder con la recristalización.

El complejo de dimetilditioarsinato con el heterociclo de estaño se obtiene como una pasta. Esta se disuelve en hexano, se agita la solución por 24 horas y se guarda en el refrigerador durante varios días hasta que se forma un sólido blanco.

No fue posible sintetizar el complejo de estaño con difenilditioarsinato con el método utilizado para los demás complejos. En la etapa de aislamiento del producto y purificación se obtuvieron únicamente residuos de la descomposición de las materias primas.

2. Crecimiento de cristales

Los cristales de los compuestos estudiados se obtuvieron por la técnica de difusión en líquido, propuesta por varios investigadores (Jones, 1981; Torrens, 1990) como uno de los métodos más eficientes para el crecimiento adecuado de cristales.

Procedimiento

- En un tubo de ensayo bien limpio y seco se coloca una pequeña cantidad del producto a cristalizar.
- Se agrega la cantidad mínima de un solvente adecuado para disolver la muestra.
- Se agrega lentamente por las paredes del tubo, un solvente menos denso que el primero y con las características de que no disuelva el compuesto a cristalizar y que sea miscible con el disolvente. La proporción adecuada de líquidos disolvente/no disolvente es 1:4 o 1:5.
- Se cierra el tubo y se deja en reposo de 12 a 36 horas.
- Al formarse cristales, éstos deben retirarse cuidadosamente. Primero se extrae el solvente con una pipeta, hasta dejar menos de una quinta parte del volumen inicial. Los cristales se remueven con extrema precaución para evitar romperlos. Se recomienda utilizar un alambre delgado provisto de una fibra en el extremo para tocar los cristales (un cabello es adecuado para colocar en dicho extremo).

Esta técnica de cristalización se utilizó con los complejos de arsénico y estaño. Se obtuvieron cristales adecuados para RX del compuesto del heterociclo de arsénico con dimetilditioarsinato, utilizando una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{H}_{14}$ (1:5) También con mezcla diclorometano/hexano (1:5) se obtuvo un producto más puro del complejo de estaño aunque la sustancia recristalizada no fue adecuada para el análisis cristalográfico.

En el Cuadro 6 se indican las estructuras de los complejos sintetizados, su nomenclatura e identificación para posteriores referencias dentro del reporte.

Cuadro 6
Complejos sintetizados , nomenclatura e identificación

	2-dimetilditioarsinato de 1,3 ditia 2-arsaciclopentano	1A
	2-difenilditioarsinato de 1,3 ditia 2-arsaciclopentano	1B
	2-dimetilditioarsinato de 1,3 ditia 2-estibaciclopentano	2A
	2-difenilditioarsinato de 1,3 ditia 2-estibaciclopentano	2B
	2-dimetilditioarsinato de 2-n butil 1,3-ditia-2-estana ciclopentano	3A

VI. CARACTERIZACION DE COMPUESTOS SINTETIZADOS

A. Punto de fusión, solubilidad y análisis elemental

Los puntos de fusión de los complejos sintetizados se determinaron en una termocopla Mel-Temp II. Los dos complejos de antimonio y uno de arsénico presentan descomposición en el intervalo de temperatura de 145 a 238°C. Los otros dos complejos se caracterizan por puntos de fusión entre 92 y 121°C, sin descomposición. Los resultados de los puntos de fusión de los complejos se presentan en el Cuadro 7.

Cuadro 7
Punto de fusión de los complejos sintetizados

Complejo	Punto de fusión (°C)
1A	92.3-94.0
1B	Descompone a 236-238
2A	Cambia a rojo entre 90-95 Cambia a café entre 140-145 Descompone a 145-147
2B	Cambia a rojo entre 90-95 Descompone a 178-180
3A	120-121

Los compuestos 2A y 2B presentan el problema de insolubilidad en los solventes orgánicos e inorgánicos disponibles en el laboratorio. Los otros complejos son parcialmente solubles en solventes orgánicos como cloroformo y diclorometano, solubles en dimetilsulfóxido e insolubles en etanol y hexano. En el Cuadro 8 se muestran los resultados de las pruebas de solubilidad de los complejos en los solventes disponibles.

Cuadro 8
Solubilidad de los complejos estudiados

Complejo	EtOH	Hexano	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	DMSO	Otros solventes
1A	I	I	P.S.	P.S.	S	---
1B	I	I	P.S.	P.S.	S	---
2A	I	I	I	I	I	Insoluble en tolueno, benceno, H ₂ O, acetona, THF, CCl ₄
2B	I	I	I	I	I	Insoluble en tolueno, benceno, H ₂ O, acetona, THF, MeOH
3A	I	I	P.S.	S	S	---

I = insoluble; S = soluble; P.S. = poco soluble

Para el análisis elemental de hidrógeno y carbono, los compuestos se enviaron a un laboratorio comercial en Estados Unidos. Los resultados obtenidos en los complejos con dimetilditioarsinato corresponden a los de las respectivas fórmulas moleculares esperadas. Los resultados de los complejos con difenilditioarsinato no concuerdan con los resultados esperados y se observa que la razón C/H se redujo aproximadamente a 6:1 en comparación con el valor 12:1 esperado. En el Cuadro 9 se presentan los resultados de análisis elemental y el rendimiento de las síntesis.

Cuadro 9
Análisis elemental de los complejos sintetizados. Rendimiento de la síntesis

Compuesto	% Rendimiento (solvente)	A. E. de C (% calculado)	A.E. de H (% calculado)
1A	58 (etanol)	13.36 (14.29)	2.18 (3.00)
1B	64 (etanol)	12.44 (36.52)	2.16 (3.06)
2A	76 (etanol) 57 (tolueno)	10.27 (12.54)	2.56 (2.63)
2B	45 (etanol)	11.69 (33.15)	1.97 (2.78)
3A	52 (CH ₂ Cl ₂)	23.42 (21.98)	4.16 (4.38)

B. Espectrometría de masas

Los espectros de masas de 1A y 3A se obtuvieron por impacto electrónico. Para los compuestos 1A, 2A y 2B que se caracterizan por un proceso de descomposición a temperaturas mayores de 140°C, no es recomendable emplear el método de impacto electrónico. El espectro de 1A se obtuvo por el método de FAB, al utilizar cloroformo como solvente.

Debido a la insolubilidad de los compuestos 2A y 2B, no fue posible obtener los espectros de masas por FAB. Se recurrió a la determinación de estos espectros por impacto electrónico aunque no se espera que los resultados revelen información importante respecto a la formación de los complejos, debido a que se desconoce la naturaleza del proceso de descomposición de estos compuestos a temperaturas elevadas.

Para la interpretación de los espectros, se relacionaron los valores m/z obtenidos con los posibles fragmentos iónicos generados por el rompimiento de la molécula. Los valores m/z de cada fragmento iónico se confirmaron con un programa de computadora, "MASS", que genera los patrones isotópicos basados en la abundancia isotópica de los diferentes elementos. Al comparar los patrones generados en la computadora con los obtenidos experimentalmente, se determinó si el valor asignado m/z a cada fragmento es el adecuado.

Los espectros por impacto electrónico se obtuvieron en un espectrómetro Jeol JMS-AX 505 HA, a 70 eV. Para el espectro de 1B obtenido por FAB, se utilizó un espectrómetro Jeol JMS-JX 102 A. Los fragmentos moleculares de cada compuesto y su relación m/z se muestran en los Cuadros 10, 11 y 12

Cuadro 10
Análisis de los espectros de masas por IE de los complejos 1A, 2A y 2B

Fragmento iónico	m/z (% intensidad)		
	1A M = As X = CH ₃	2A M = Sb X = CH ₃	2B M = Sb X = C ₆ H ₅
$[(CH_2)_2S_2MS_2AsX_2]^+$	336 (<5)	N.O.	N.O.
$[(CH_2)_2S_2MSAsX_2]^+$	304* (70)	352 (<5)	N.O.
$[(CH_2)_2S_2MSAsX]^+$	N.O.	335 (<5)	N.O.
$[(CH_2)_2S_2MSAs]^+$	274* (15)	N.O.	321 (30)
$[X_2AsS_2AsX]^+$	259* (58)	259* (60)	N.O.
$[X_2AsSAsX_2]^+$	242* (63)	242 (65)	490* (15)
$[X_2AsSAsX]^+$	227 (85)	227 (100)	N.O.
$[AsSAsX]^+$	197 (64)	197 (90)	N.O.
$[MS_2C_2H_4]^+$	167* (100)	N.O.	213 (21)
$[SAsX_2]^+$	137* (30)	137 (50)	261* (15)
$[As-S]^+$	107* (50)	107 (29)	N.O.
$[AsX_2]^+$	105 (26)	105 (39)	227 (31)
$[MS_2]^+$	N.O.	N.O.	187 (12)
$[AsX_3]^+$	N.O.	N.O.	306* (10)
$[MS_4]^+$	N.O.	N.O.	250 (35)
$[AsX]^+$	90 (<5)	90 (<5)	154 (100)
$[AsCH_2]^+$	89 (5)	89 (10)	---
X^+	N.O.	N.O.	77* (13)
S_3^+	N.O.	N.O.	96 (23)

N.O.: No se observa el fragmento esperado
* = la señal obtenida cumple exactamente con el patrón isotópico esperado

Cuadro 10 (Continuación)
Análisis de los espectros de masas por IE de los complejos 1A, 2A y 2B

Fragmento iónico	m/z (% intensidad)		
	1A M = As X = CH ₃	2A M = Sb X = CH ₃	2B M = Sb X = C ₂ H ₅
S ₂ ⁺	N.O.	N.O.	64 (24)
C ₂ H ₄ S ⁺	N.O.	N.O.	60 (43)
CHS ⁺	45 (3)	45 (5)	45 (30)

N.O.: No se observa el fragmento esperado
 * = la señal obtenida cumple exactamente con el patrón isotópico esperado

Cuadro 11
Análisis del espectro de masas por IE del complejo 3A

Fragmento iónico	m/z (% abundancia)	Fragmento iónico	m/z (% abundancia)
[(CH ₃) ₂ AsS(Sn)SnSAs (CH ₃) ₂] ⁺	512 (100)	[SnS ₂] ⁺	184 (15)
[C ₂ H ₄ S ₂ SnSnS ₂ C ₂ H ₄] ⁺ -3H ⁺	419 (8)	[SAsCH ₃] ⁺ + 2H ⁺	124 (64)
[C ₂ H ₄ S ₂ Sn(nBu)S ₂ C ₂ H ₄] ⁺	361 (7)	[S ₂ C ₂ H ₄] ⁺	92 (15)
[C ₂ H ₄ S ₂ Sn(nBu)S] ⁺	301 (30)	[CH ₃ (CH ₂) ₃] ⁺	57 (36)
[C ₂ H ₄ S ₂ Sn(nBu)] ⁺	269* (19)	[CH ₃ CH ₂] ⁺	29 (28)
[C ₂ H ₄ S ₂ Sn] ⁺	213* (15)		

* = la señal obtenida cumple exactamente con el patrón isotópico esperado

Cuadro 12
Análisis del espectro de masas por FAB del complejo 1B

Fragmento iónico (X = C ₆ H ₆)	m/z (% intensidad)
[X ₂ AsS ₂ AsX ₂] ⁺	523 (6)
[X ₂ AsSAsX ₂] ⁺	490 (19)
[C ₂ H ₄ S ₂ MS ₂ As] ⁺	306 (21)
[X ₂ AsS] ⁺	261 (47)
[AsX ₂] ⁺	229 (96)
[AsX] ⁺ + 2H ⁺	154 (71)
[AsS ₂] ⁺	139 (56)
[CO(C ₄ H ₉)] ⁺	85 ^{**} (100)

* = la señal obtenida cumple exactamente con el patrón isotópico esperado
** : la señal corresponde a impurezas en el compuesto

VII ANALISIS ESTRUCTURAL POR IR y RMN

A. Espectroscopía de infrarrojo

Los espectros de los complejos se obtuvieron en un espectrofotómetro con transformada de Fourier, Nicolet-Magna 750 utilizando la técnica de pastilla de KBr, en la región 4000-400 cm^{-1} .

En los espectros se esperan 3 grupos importantes de señales:

1. Las vibraciones de los grupos metileno del anillo y de los grupos metilo o fenilo del ligante. Todas se esperan entre 830-3100 cm^{-1} .
2. Los estiramientos As-C, entre 600-700 cm^{-1} para los dimetilditioarsinatos y a 685; 1030-1080 cm^{-1} para los difenilditioarsinatos.
3. La absorción de los diferentes enlaces arsénico-azufre entre 400-500 cm^{-1} que permite distinguir si la coordinación es o no monodentada.

La asignación de frecuencias se realizó tomando como referencia los análisis de los espectros vibracionales del dimetilditioarsinato de sodio (Silaghi-Dumitrescu, et. al., 1982), del 2-cloro-1,3-ditiaz-2-estibaciclopentano (Davidson y Ewer, 1983) y del 2-cloro-2-n-butil-1,3-ditiaz-2-estibaciclopentano (Bandoli, et. al. 1991).

En el Cuadro 13 se presentan las diferentes bandas de vibración asignadas a los complejos. Las vibraciones están expresadas en números de onda (cm^{-1}).

Cuadro 13
Frecuencias de vibración IR de los complejos estudiados

Asignación	1A	1B	2A	2B	3A
$\nu(\text{CH}_3)$	2985.7 m	----	3001.1 d	----	2956.2 f 2914.6 f 2857.2 f Incluye νCH_2 de anillo y butilo
$\nu(\text{CH aromático})$	----	3047.7 m	----	3047.4 d	----
$\nu(\text{CH}_2)$	2904.7 m 2950 h	2913.6 m, an	2975 d 2900.8 m	2910.4 m, an	----
$\nu(\text{tij})_{\text{m}} \text{CH}_2$	1404.0 f	1408.0 m	1405.5 f	1409.9 f	1411.4 f
$\delta_{\text{r}}(\text{CH}_3)$	*	----	1253.7 d	----	1252.4 m
$\nu(\text{al})_{\text{m}} \text{CH}_2$	1239.3 f	1240.0 d	*	*	*
$\nu(\text{tw})_{\text{r}} \text{CH}_2$	*	1188.1 d	1186.2 d	1193.9 f	1145.0 d
$\nu(\text{tw})_{\text{m}} \text{CH}_2$	*	*	1107.1 an	1110.9 f	1109.2 m
$\rho_{\text{r}}(\text{CH}_2)$	912.4 f	925.8 d	913.8 f	*	*
$\rho(\text{CH}_3)$	879.8 f	----	*	----	872.5 d
$\rho_{\text{m}}(\text{CH}_2)$	830.4 m	832.0 m	833.2 m	834.4 d	838.1 m
$\nu(\text{C-S})$	*	*	*	640.3 f	676.5 f
$\nu_{\text{m}}(\text{As-CH}_3)$	618 d	---	610 h	---	*
$\nu_{\text{r}}(\text{As-CH}_3)$	598.3 m	---	597.9 f	---	*
$\nu(\text{As-C}_6\text{H}_5)$	----	693f	---	692.4 m	---
$\nu(\text{As-S})$	470.7 f	1070.4 m 476.4 m	461.5 f	1020.3 f 476.4 d	*
$\nu(\text{As=S})$	----	*	----	1477.4 m	----
$\nu(\text{tw}) \text{CH aromático}$	----	*	----	1477.4 m	----
$\nu(\text{Sn-C})$	----	----	----	----	576.2 m

Las frecuencias de vibración están expresadas en cm^{-1}
 * = la señal no aparece bien definida.
 m = mediana, f = fuerte; d = débil; h = hombro; an = ancha
 δ = deformación; ν = estiramiento; ρ = balanceo; $\nu(\text{tij})$ = tijeo; $\nu(\text{al})$ = aleteo;
 $\nu(\text{tw})$ = torcedura; as = antisimétrico; s = simétrico; As = arsénico; S = azufre

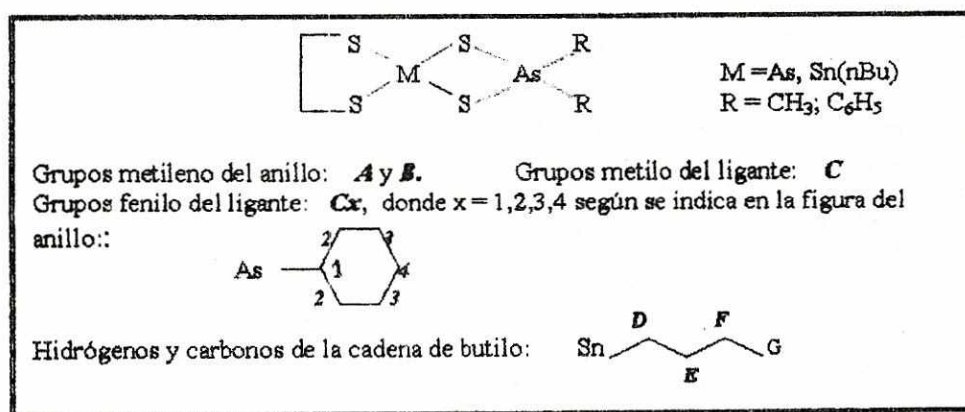
B. Espectroscopía RMN de ^1H , ^{13}C y ^{119}Sn

Los espectros RMN de 1A, 1B y 3A se obtuvieron en un aparato Jeol, al utilizar cloroformo y dimetilsulfóxido deuterados como solventes. No se determinaron los espectros de los complejos 2A y 2B debido a que son insolubles en los solventes utilizados para la técnica.

Los espectros de resonancia de hidrógeno se recolectaron a 300 MHz, con 32 repeticiones. Para ^{13}C y ^{119}Sn , se obtuvo el espectro desacoplado de hidrógeno y a una frecuencia de 75 MHz para carbono y 112 MHz para estaño. Las referencias utilizadas ($\delta = 0$ ppm) fueron tetrametilsilano para hidrógeno y carbono, y tetrametilestaño para ^{119}Sn . Todos los espectros se procesaron con transformada de Fourier.

En la Figura 18 se presenta el sistema utilizado para identificar los diferentes carbonos e hidrógenos. Los desplazamientos químicos y multiplicidad de las señales se muestran en los Cuadros 14, 15 y 16.

Figura 18
Identificación de hidrógenos y carbonos para asignación de señales en RMN



Cuadro 14
Desplazamientos químicos, multiplicidad y asignación para las señales de RMN del complejo 1A

Núcleo	Desplazamiento químico (ppm) y multiplicidad	Asignación
^1H	1.5721 s	---
	2.1691 s	H_C
	3.5829 s	H_A y H_B
^{13}C	27.7754 s	C_C
	43.4318 s	C_A y C_B
s = singulete		

Cuadro 15
Desplazamientos químicos, multiplicidad y asignación para las señales de RMN del complejo 1B

Núcleo	Desplazamiento químico (ppm) y multiplicidad	Asignación
^1H	2.7350 s	H_A y H_B
	7.0645 m	H_{C2} (orto)
	7.1102 m	H_{C4} (para)
	7.2696 m	H_{C3} (meta)
^{13}C	43.0806 s	C_A o C_B
	43.3631 s	C_A o C_B
	128.4921 s	C_4 y C_3
	128.6372 s	C_4 y C_3
	128.9120 s	C_2
	129.0341 s	C_2
	132.4768 s	C_1
	132.5915 s	C_1
s = singlete; m = multiplete		

Cuadro 16
Desplazamientos químicos, multiplicidad y asignación para las señales de RMN del complejo 3A

Núcleo	Desplazamiento químico (ppm) y multiplicidad	Asignación
^1H	0.7443 t	H_G
	1.1884 m	H_F
	1.2772 m	H_E
	1.6133 m	H_D
	2.5903 s	H_C
	2.8312 s	H_A y H_B
	^{13}C	13.5313 s
25.8747 s		C_F
26.9815 s		C_E
29.9128 s		C_D
35.2334 s		C_A y C_B
37.5540 s		C_C
^{119}Sn	143.6402 s	Sn
s = singlete; t = triplete; m = multiplete		

VIII. CRISTALOGRAFIA DE RAYOS X

En el análisis cristalográfico del compuesto 1A el sistema de colección de datos se realizó con un difractómetro Siemens P4/PC, radiación monocromada $\text{MoK}\alpha$ de una longitud de 0.71073\AA a 293 K, el sistema para la solución y refinamiento fue el Siemens SHELXTL PLUS (versión PC), y el método de refinamiento por matriz de mínimos cuadrados.

En los Cuadros del 17 al 20 se presentan los datos relevantes de la estructura del compuesto, ángulos de enlace, distancias de enlace (intra e intermoleculares). En las Figuras 19-21 se presenta la estructura del compuesto.

Cuadro 17
Datos del cristal estudiado

Fórmula empírica	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{As}_2\text{S}_4$
Color y forma del cristal	Prisma incoloro
Tamaño del cristal (mm)	$0.38 \times 0.24 \times 0.08$
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P1
Dimensiones de celda unitaria	$A = 6.952 (2) \text{\AA}$ $B = 9.308 (2) \text{\AA}$ $C = 9.613 (2) \text{\AA}$ $\alpha = 109.55 (2)^\circ$ $\beta = 104.17 (2)^\circ$ $\gamma = 98.92 (2)^\circ$
Volumen de celda unitaria	$548.9 (2) \text{\AA}^3$
Z (número moléculas por celda)	2
Peso molecular	336.2
Densidad (calculada)	2.034 g/cm^3
Coefficiente de absorción	6.784 mm^{-1}
F(000)	328

Cuadro 18
Distancias interatómicas en el compuesto 1A

Átomos *	Distancia en Å **	Átomos *	Distancia en Å **
As(1)-S(1)	2.254 (1)	As(1)-S(2)	2.238 (2)
As(1)-S(3)	2.326 (2)	As(2)-S(3)	2.222 (2)
As(2)-S(4)	2.094 (2)	As(2)-C(3)	1.918 (2)
As(2)-C(4)	1.919 (6)	S(1)-C(1)	1.827 (8)
S(2)-C(2)	1.820 (5)	C(1)-C(2)	1.521 (9)

* Identificación de átomos en Figuras 19, 20, 21
 ** El número entre paréntesis representa la incerteza del último dígito.

Cuadro 19
Ángulos de enlace en el compuesto 1A

Átomos *	Ángulo (°) **	Átomos *	Ángulo (°) **
S(1)-As(1)-S(2)	92.8 (1)	S(1)-As(1)-S(3)	100.6 (1)
S(2)-As(1)-S(3)	96.7 (1)	As(1)-S(1)-C(1)	101.2 (2)
As(1)-S(2)-C(2)	98.9 (2)	As(1)-S(3)-As(2)	95.2 (1)
S(3)-As(2)-S(4)	110.7 (1)	S(3)-As(2)-C(3)	106.6 (2)
S(4)-As(2)-C(3)	113.2 (2)	S(3)-As(2)-C(4)	105.8 (2)
S(4)-As(2)-C(4)	113.0 (2)	C(3)-As(2)-C(4)	107.1 (3)
S(1)-C(1)-C(2)	111.4 (4)	S(2)-C(2)-C(1)	110.9 (4)

* Identificación de átomos en Figuras 19, 20, 21
 ** El número entre paréntesis representa la incerteza del último dígito.

Cuadro 20
Distancias y ángulos inter e intramoleculares en la estructura del compuesto 1A

Átomos *	Distancia (Å) **	Átomos *	Ángulo (°) **
As1-S4	3.201 (2)	As1-S4-As1a	64.72 (6)
As1a-S4	3.609 (1)	As1-S4-As2	75.55 (7)
As1 - As1a	3.661	As1a-S4-As2	85.11 (5)
As1 - As2	3.359		
As1a - As2	4.015		

* Identificación de átomos en Figuras 19, 20, 21
 ** El número entre paréntesis representa la incerteza del último dígito.

Figura 19
Estructura cristalina del complejo dimetilditioarsinato de 1,3-ditia-2-arsaciclopentano

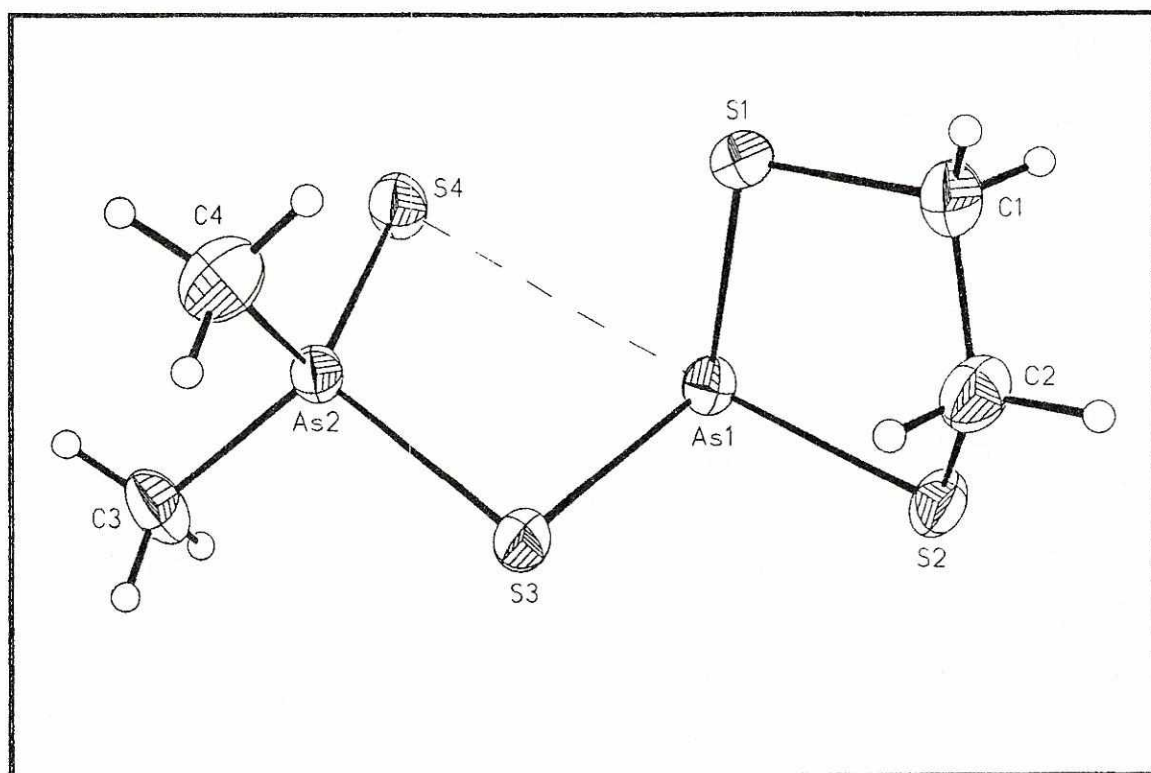


Figura 20
Estructura cristalina del complejo dimetilditioarsinato de 1,3-ditia-2-arsaciclopentano
(celda unitaria con 2 moléculas del complejo)

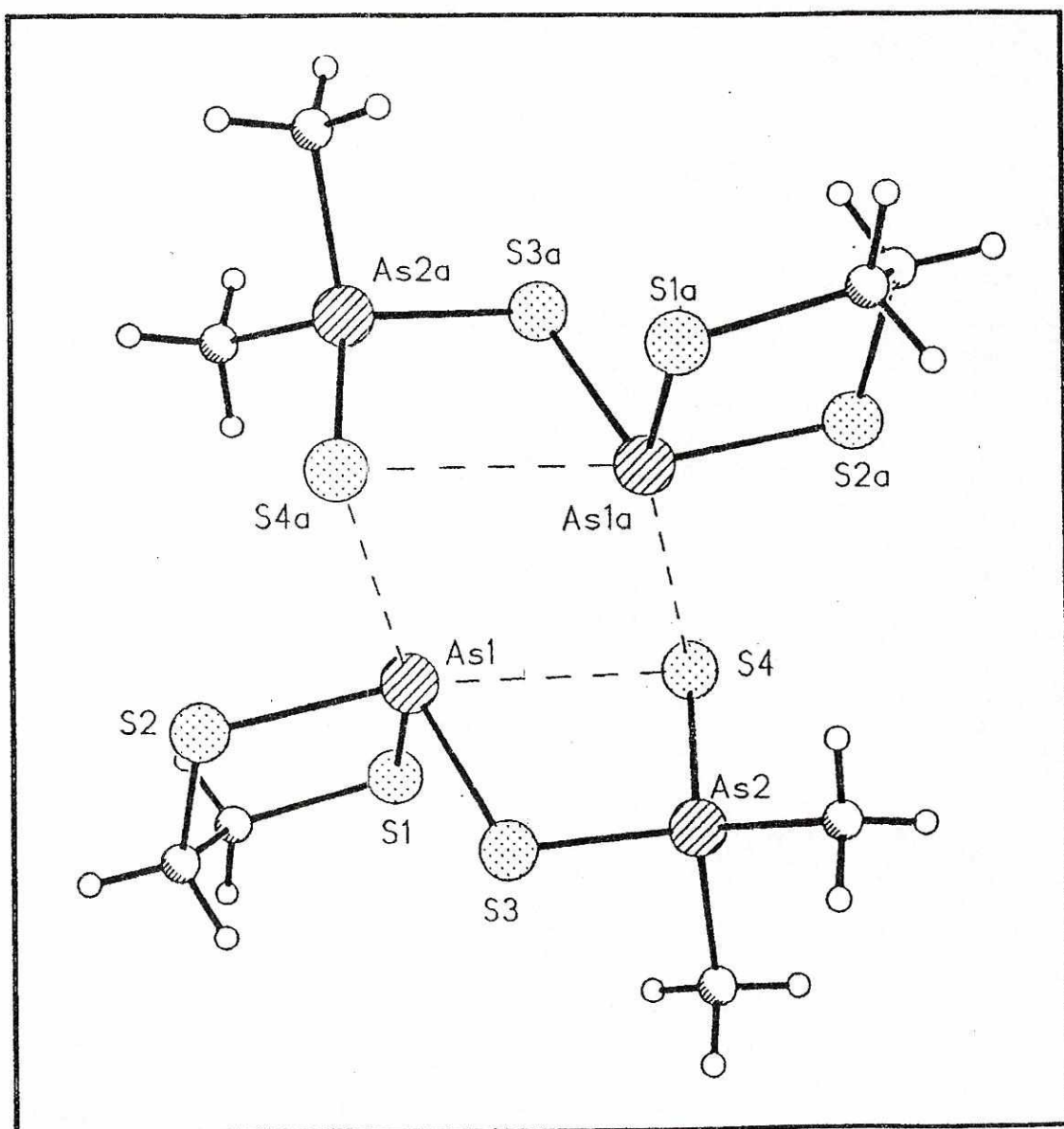
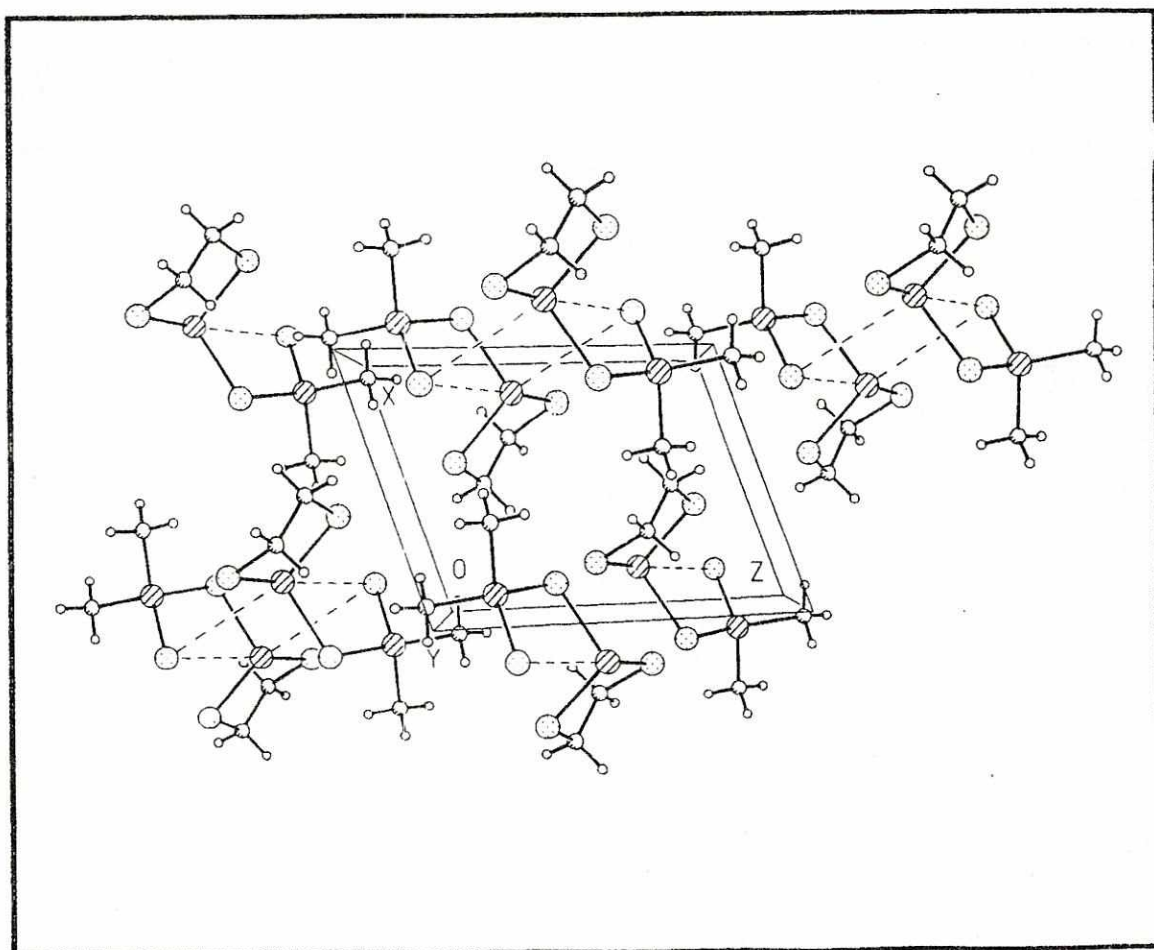


Figura 21
Representación del empaquetamiento del complejo dimetilditioarsinato de 1,3-ditia-2-arsaciclopentano por interacciones intramoleculares As-S



En la estructura de 1A existen dos distancias interatómicas As-S que requieren especial atención. La primera es de carácter intramolecular (As1-S4) y es importante para determinar el tipo de coordinación del ligante. La segunda es intermolecular (As1a-S4) y permite determinar qué clase de interacción existe entre las dos moléculas de la celda unitaria.

Para poder estudiar estas interacciones, en el Cuadro 21 se presentan los valores encontrados para el complejo 1A y los reportados para otros complejos similares. Las distancias presentadas corresponden a las interacciones M-S de los azufres del ligante con el átomo metálico M, la distancia intermolecular M_n -S y los enlaces As-S del ligante ditionoarsinato.

En estos compuestos, para la distancia M-S se emplea el criterio de orden de enlace, en el cual se establece que cuando una interacción es menor que la suma de radios de van der Waals y mayor que la suma de radios covalentes se considera como un enlace secundario. El orden de enlace se define como la diferencia de no enlace y la distancia que se está considerando ($\Sigma r_{cov} + 1 - d_{M-X}$). La fuerza de interacción aumenta al acercarse esta diferencia a la unidad. En el Cuadro 22 se presentan las sumas de radios de van der Waals y de radios covalentes para los enlaces M-S de interés.

Cuadro 21
Distancias de enlace As-S y M-S en distintos complejos con ditionoarsinatos

Distancia	Complejo 1A	$(CH_3)_2Sn$ $[S_7As(CH_3)_2]_2$ ○	$Ph_2SbS_2AsPh_2$ (○)	$Ph_2SbS_2As(CH_3)_2$ (○)
As-S	2.222(2)	2.171(2)	2.214(2)	2.146(3)
As=S	2.094(2)	2.089(2)	2.050(2)	2.124(3)
M-S	2.326(2)	2.471(2)	2.486(2)	2.655(2)
M--S	3.201(2)	3.515(2)	3.590(2)	3.652(2)
M_n --S	3.609(1)	---	3.369(2)	2.830(2)

○: Silaghi-Dumitrescu, et. al. (1984); (○): Silvestru, et. al. (1986);
(○): Sowerby, et. al. (1994)
El número entre paréntesis representa la incertidumbre en el último dígito.

Cuadro 22
Distancias de enlace covalente y de van der Waals para interacciones M-S

Enlace	Σr_{cov} *	$\Sigma r_{(van\ der\ Waals)}$ *
As-S	2.22	3.65
Sb-S	2.42	3.85
Sn-S	2.43	3.90

* Rodgers (1995).

IX. DISCUSION DE RESULTADOS

Puntos de fusión, solubilidad y análisis elemental

Los complejos 1A y 3A se caracterizan por tener puntos de fusión bien definidos, en el caso de 1A el valor reportado corresponde al punto de fusión de los cristales obtenidos para análisis cristalográfico. Los demás complejos se caracterizan por descomponer sin alcanzar la fusión. El complejo 1B descompone a una temperatura alta, en la cual es común la descomposición de compuestos orgánicos e inorgánicos que no alcanzan rápidamente la fusión.

En el caso de los complejos 2A y 2B se observa un proceso termocrómico antes de la descomposición total. El proceso de descomposición de estos compuestos puede atribuirse al anillo heterocíclico de antimonio. Esto se verifica en los espectros de masas, donde la mayoría de señales corresponde a la parte del ligante y las señales esperadas para el anillo heterocíclico son escasas.

Los compuestos 2A y 2B también presentan la característica de ser insolubles en una gran variedad de solventes. Se encontró reportado que es común en complejos con el heterociclo de antimonio el poseer baja solubilidad en muchos solventes (Cea-Olivares, et al., 1994; Chourasia y Chauhan, 1995; 1996). También están reportados problemas con la solubilidad de algunos complejos de ditioarsinato (Cuadro 1).

La insolubilidad de estos compuestos puede ser atribuida al posible número alto de coordinación del átomo central de la molécula. Los compuestos heterocíclicos presentan la aparente ventaja de tener disponible sólo una valencia en el metal, pero en el caso del

antimonio éste probablemente amplía su esfera de coordinación por enlaces que pueden ser tanto intra como intermoleculares.

La síntesis del complejo 2A se realizó en dos solventes con polaridades muy diferentes: etanol y tolueno. La síntesis en tolueno se efectuó para verificar si el uso de un solvente polar como etanol produce un polímero del compuesto por la rápida formación de enlaces intramoleculares Sb-S. El compuesto 2A obtenido en tolueno presentó los mismos resultados de punto de fusión, solubilidad y espectro de masas que el obtenido en etanol. Esto permite descartar que el solvente de reacción afecte la solubilidad del compuesto como resultado de una posible polimerización.

La insolubilidad de los complejos 2A y 2B no permitió obtener resultados completos de estos compuestos.

En el caso de los otros complejos, también se observa baja solubilidad en varios solventes, pero suficiente como para obtener los espectros de RMN en mezclas cloroformo y dimetilsulfóxido deuterado.

El análisis elemental de carbono e hidrógeno permite evaluar qué nivel de pureza presenta el producto obtenido. Esto depende de la variación en el porcentaje encontrado de cada elemento respecto del porcentaje calculado en base al peso molecular del producto esperado.

Los resultados para los complejos con dimetilditioarsinato presentan desviaciones no mayores de 2.27% para el análisis de carbono y de 0.82% para el análisis de hidrógeno. Los valores encontrados permiten asegurar que se obtuvieron los compuestos esperados y que el procedimiento de síntesis utilizado es aceptable para obtener dichos compuestos con un buen nivel de pureza.

Con los complejos de difenilditioarsinato los valores reportados por análisis elemental presentan un error alto. La variación puede ser provocada por presencia de subproductos que estén incluidos en el retículo cristalino, con contenido en hidrógeno pero sin carbono, que se producen durante la síntesis. Esto se concluye, ya que otros análisis (espectros de masas principalmente) permiten verificar la formación de los complejos con difenilditioarsinato.

Espectrometría de masas

En espectrometría de masas, los resultados obtenidos difieren significativamente en todos los complejos. Los espectros por impacto electrónico de 1A, 2A y 2B son los que presentan más similitud en relación al tipo de fragmentos iónicos obtenidos. En estos tres compuestos, el ión molecular (M^+) está presente únicamente en el espectro del complejo 1A y con una abundancia muy baja (3%).

La presencia del ión molecular permite confirmar que se ha obtenido el compuesto esperado. Sin embargo, la ausencia de esta señal en los otros complejos, puede ser resultado de que el bombardeo a 70 eV es demasiado fuerte para que permanezca el ión molecular en una cantidad detectable. Por esta razón deben buscarse señales con un m/z que corresponda a fragmentos consistentes con el complejo esperado.

Los fragmentos iónicos importantes en los complejos 1A y 2A son el $M^+ - S$; $M^+ - S - CH_3$ y $M^+ - S - 2CH_3$. En el compuesto 2B el fragmento que indica la posible formación del complejo se obtiene a m/z 321 y corresponde a $M^+ - S - 2C_6H_5$.

En los espectros de 1A y 2A se observan señales características de la estructura $(CH_3)AsS_2As(CH_3)_2$ y su fragmentación. Estas señales se encuentran entre m/z 274 y m/z 197 y con abundancias relativas muy similares en ambos compuestos. La presencia de estos fragmentos es posible por un rearrreglo de la estructura del ditioarsinato en el

proceso de ionización ya que no se observan señales similares en los espectros de las materias primas obtenidos por FAB. En el espectro de 2B también se obtuvo un fragmento de este tipo, a un valor m/z de 490 consistente con la estructura $(C_6H_5)AsSAs(C_6H_5)$.

En el espectro de 1A el pico base corresponde al ion del anillo heterocíclico. A diferencia de 1A, en los espectros de 2A y 2B no se observan fragmentos intensos del anillo heterocíclico, que confirma que esta parte del complejo ocasiona la descomposición térmica.

El espectro del complejo 3A presenta un pico base a m/z 512 posiblemente producido por la fragmentación de un dímero del compuesto esperado. El espectro presenta dos señales a m/z 269 y m/z 213 que confirman la presencia del anillo heterocíclico en el complejo, con y sin la cadena de butilo. Esto permite asegurar que el heterociclo no se descompone durante la reacción.

Para el complejo 1B el método utilizado fue el de FAB. En el espectro obtenido la presencia del ion $[C_2H_4S_2AsS_2As]^+$ a m/z 306 es la señal que permite verificar la formación del compuesto. Otras señales del espectro dan indicio de la presencia del ligante. El espectro presenta fragmentos que no corresponden al compuesto obtenido, y que se producen por impurezas en el solvente, específicamente por el ftalato de dibutilo presente en el diclorometano.

Espectroscopía de infrarrojo

En espectroscopía de infrarrojo se observan las señales de vibración características de los grupos metilo o fenilo y de metileno (estiramientos, meceo, aleteo, flexión) en todos los complejos. Estas absorciones no presentan información estructural importante de los complejos.

Las señales de los estiramientos As-C tampoco presentan información importante respecto de la estructura, debido a que no difieren las respectivas vibraciones observadas en los espectros de los ditioarsinatos. Las señales As-C se observan en todos los complejos, con excepción de 3A. En este complejo, las absorciones correspondientes a la región de estiramientos As-C son muy débiles para poder asignar correctamente las señales.

En el complejo 3A es importante la señal del estiramiento Sn-C a 576.2 cm^{-1} . Esto permite confirmar que la cadena del butilo permanece en el complejo después de la coordinación del heterociclo con el dimetilditioarsinato.

La región infrarrojo de interés en el estudio de complejos con ditioarsinatos se ubica entre $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$. Las vibraciones arsénico-azufre en esta región permiten establecer una pauta con relación a la coordinación del ligante. En los complejos 1A, 2A, 1B y 2B la vibración arsénico-azufre presenta una sola señal entre $460\text{ y }476\text{ cm}^{-1}$. La ausencia de dos señales definidas, una cercana a 480 cm^{-1} (As=S) y otra a $405\text{-}420\text{ cm}^{-1}$ (As-S) permite descartar la posibilidad de que los ligantes actúen con carácter monodentado. En el espectro de 3A la región de interés no presenta buena resolución y por lo tanto la espectroscopía de infrarrojo no permite deducir nada respecto a la coordinación del ligante en este complejo.

Resonancia magnética nuclear

Los resultados de RMN de ^1H confirman que los protones de los grupos metilo del ditioarsinato son equivalentes. Los protones de los grupos metileno del anillo también son equivalentes. El espectro de hidrógeno se obtuvo contaminado por impurezas, posiblemente grasas.

El espectro de carbono de 1A presenta sólo dos señales, la de los carbonos de metilo y la de los carbonos de metileno que confirman la equivalencia observada para estos grupos en el espectro RMN de hidrógeno. Este espectro de carbono presenta muy baja resolución, como consecuencia de la poca solubilidad del complejo en los solventes utilizados.

El espectro de hidrógeno del complejo 1B también demuestra la equivalencia de los grupos metileno del anillo, los cuales aparecen como un singulete. Sin embargo en el espectro de carbono aparecen dos señales para los carbonos metilénicos, con una diferencia en desplazamiento químico pequeña. Este desdoblamiento de la señal no se obtuvo en 1A posiblemente porque el compuesto era poco soluble para obtener un buen espectro RMN de carbono.

Para los hidrógenos de los grupos fenilo de 1B aparecen en el espectro tres señales correspondientes a los tipos de protones del anillo. El átomo de arsénico vecino a los grupos fenilo no es un atractor fuerte de electrones y provoca que las señales de los hidrógenos se desplacen a campos mayores con relación a los protones del benceno ($\delta = 7.27$ ppm). Los desplazamientos químicos obtenidos se ubican en un rango menor y a valores más bajos que los reportados generalmente para los grupos fenilo del difenilditioarsinato en otros complejos. En el espectro de carbono de 1B, los carbonos aromáticos son equivalentes.

En el compuesto 3A, hay equivalencia de los grupos CH_3 del ligante y de los grupos CH_2 del anillo observándose sólo una señal para cada grupo tanto en el espectro de hidrógeno como de carbono. Los desplazamientos químicos en el espectro de hidrógeno y de carbono producidos por la cadena de butilo no varían significativamente de los valores reportados para la materia prima.

En el caso del espectro de estaño (^{119}Sn) la señal obtenida aparece un valor de desplazamiento químico menor que en la materia prima. El incremento en el número de coordinación del estaño produce un desplazamiento de la señal hacia arriba del campo, lo cual indica una posible interacción Sn-S₂ con el ligante. Sin embargo, el desplazamiento obtenido no se encuentra dentro del intervalo esperado para un compuesto mono-n-butyl estaño con número de coordinación cinco, lo que puede indicar únicamente que el desplazamiento es menor por la sustitución del enlace Sn-S por el original Sn-Cl y que la interacción Sn-S con el segundo azufre del ligante es débil.

Con relación a la equivalencia de los protones de los grupos metileno del anillo, éste es un hecho observado tanto en las materias primas C₂H₄S₂MCl como en diversos complejos. La aparente equivalencia de estos grupos en solución ha sido atribuida a dos factores: la rápida interconversión de los conformeros en solución y que el sustituyente en el átomo de arsénico o antimonio no produzca ningún efecto como consecuencia del apantallamiento producido por el mayor tamaño del metal.

De acuerdo con Foster y Fyfe (1965) el efecto de apantallamiento es el factor que más afecta a los resultados observados en los espectros de varios complejos. Este hecho se explica porque cuando existe un sustituyente de mayor tamaño que el átomo central, el efecto sobre los protones del anillo es observado por el desdoblamiento de la señal en el espectro de hidrógeno, a pesar de las interconversiones de los conformeros.

Aunque los grupos metileno del anillo resultan equivalentes, se observa que aparecen a diferentes desplazamientos químicos en los tres complejos. El orden de aumento de desplazamiento químico para los hidrógenos del anillo es $1\text{B} < 3\text{A} < 1\text{A}$. En el espectro de carbono el orden de aumento es $3\text{A} < 1\text{B} = 1\text{A}$.

La equivalencia de los grupos metilo en 1A y 3A aparece en todos los complejos reportados con dimetilditioarsinato, la equivalencia de estos grupos es lo que permite que

no se observe ningún tipo de acoplamiento entre ambos metilos. El desplazamiento químico en el espectro de hidrógeno es mayor para los protones de 3A que de 1A.

Cristalografía de RX

En el análisis cristalográfico del compuesto 1A, se demuestra que la estructura de la molécula es consistente con la fórmula $C_2H_4S_2AsS_2As(CH_3)_2$; el cristal es triclinico y pertenece al grupo espacial P1.

En la estructura del complejo se observa que en el anillo heterocíclico las distancias As-S y C-S, y los ángulos de enlace dentro del anillo son similares a los observados en la estructura del compuesto 2-cloro 1,3-ditiaz-2-estibaclopentano y a otros complejos con la misma unidad heterocíclica. Esto permite deducir que el anillo no es plano, con grupos metileno en posiciones no equivalentes, aunque resultan equivalentes en solución al igual que otros complejos que han sido estudiados.

En relación a los enlaces As-S del ligante, de los valores encontrados uno es consistente con la distancia de un enlace simple (2.222Å) y el segundo enlace tiene un valor de 2.094 Å cercano al de un doble enlace As=S (2.050 Å). Los azufres del ligante presentan dos interacciones diferentes con el arsénico del anillo. El enlace covalente que une al ligante con el anillo corresponde a una distancia de 2.326Å. El segundo enlace es una interacción de tipo secundario por ser de un valor menor que la suma de radios de van der Waals As-S y mayor que la suma de radios covalentes.

La asimetría de estos enlaces As-S complica la determinación del tipo de coordinación del ligante. Aunque una de las distancias As-S del ligante es cercana a un doble enlace, la ausencia de dos bandas de vibración As-S en el espectro IR y la presencia de una interacción secundaria As-S con el anillo con un carácter de enlace

covalente cercano a 32%, permite sugerir que la coordinación más probable para el complejo 1A es de tipo anisobidentado.

Al comparar las distancias As-S entre los diferentes complejos del Cuadro 21, se observa que los valores encontrados para el complejo 1A y los reportados para el complejo $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}[\text{S}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$ son similares. En el caso del compuesto reportado por Silaghi-Dumitrescu, *et. al* (1984), los autores indican que el ligante es monodentado basados en las bandas observadas en el espectro IR. Sin embargo al considerar las interacciones secundarias As-S, indican que el ligante presenta un carácter anisobidentado. Este tipo de interacción puede ser debido a que el ligante ditio presenta una mordida pequeña, que permite atraer el segundo átomo de azufre cercano al centro de coordinación del estaño en el compuesto reportado o del arsénico en el complejo 1A.

En los otros dos complejos presentados en el Cuadro 21 el carácter de coordinación es estrictamente monodentado. Esto es debido a que la interacción As=S en el ligante corresponde adecuadamente a un doble enlace y que la interacción intramolecular M--S es muy débil (con valores ligeramente menores que la suma de radios de van der Waals M--S). En estos dos complejos la mayor separación del segundo azufre del ligante posiblemente es producida por efectos estéricos de los otros dos sustituyentes fenilo del átomo central.

La interacción S4-As1a del complejo 1A presenta un valor ligeramente menor que la suma de radios de van der Waals de los dos átomos involucrados. Esto establece que la interacción es débil, a diferencia de complejos $\text{Ph}_2\text{SbS}_2\text{AsPh}_2$ y $\text{Ph}_2\text{SbS}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2$, en los cuales la interacción intermolecular es más fuerte que la interacción intramolecular del átomo central con el segundo azufre del ligante dando lugar a la formación de dímeros estables del compuesto.

Puede decirse que en el complejo 1A el empaquetamiento de las moléculas del cristal conduce a la presencia de dos moléculas en una celda unitaria y que entre estas moléculas se establece una interacción secundaria As-S del tipo de van der Waals. El empaquetamiento también permite distancias As-As intra e intermoleculares ligeramente menores que la suma de radios de van der Waals (4.0 Å). Debido a estas interacciones y a que las distancias obtenidas en el análisis RX tienen incerteza pequeña, hay orden en la molécula lo que puede indicar una posible dimerización.

Respecto de la geometría en el complejo 1A, el arsénico tetravalente del dimetilditioarsinato presenta una geometría tetraédrica distorsionada, con valores de ángulos entre 105.8 a 113.2°.

Para el arsénico del anillo heterocíclico, si se consideran sólo interacciones primarias, el átomo es trivalente y el ambiente en torno a él es similar al del compuesto trifeniltriarsina (Pappalardo, et. al., 1983). Los ángulos S-As-S entre 92 a 106° indican que la conformación es tetraédrica, distorsionada por la presencia de un par electrónico libre estereoquímicamente activo. Sin embargo, al considerar las interacciones secundarias (As1-S4 y As1a-S4), la geometría del átomo de arsénico es piramidal alargada.

X. CONCLUSIONES

- Los resultados de análisis elemental permiten establecer que el método utilizado para la síntesis de los complejos con dimetilditioarsinato es adecuada.
- Los espectros de masas de los complejos 2-dimetilditioarsinato de 1,3-ditia-2 arsa y estiba ciclopentano y del 2-difenilditioarsinato de 1,3-ditia-2-estibaciclopentano confirman la obtención de los compuestos por medio de la presencia de fragmentos iónicos tipo M^+-S ; M^+-CH_3-S ; $M^+-S-C_6H_5$.
- En los espectros de masas de 2-dimetilditioarsinato de 1,3-ditia-2 arsa y estiba ciclopentano y del 2-difenilditioarsinato de 1,3-ditia-2-estibaciclopentano obtenidos por impacto electrónico se observan fragmentos abundantes producidos por el posible rearrreglo del ligante en el proceso de ionización..
- La ausencia de fragmentos correspondientes a la unidad heterocíclica de antimonio en los espectros de 2-dimetilditioarsinato y 2-difenilditioarsinato de 1,3-ditia-2-estibaciclopentano confirman la posibilidad de que este segmento es el que descompone térmicamente.
- La presencia de una sola banda de estiramiento arsénico-azufre en los espectros de infrarrojo de los complejos, con excepción del 2-dimetilditioarsinato de 2-n-butyl 1,3-ditia-2-estanaciclopentano, permite establecer que el carácter de coordinación del ligante no es monodentado.

- Los protones de los grupos metileno del anillo heterocíclico en los dos complejos con el heterociclo de arsénico y el complejo con estaño, presentan equivalencia en solución en los espectros de resonancia magnética nuclear de hidrógeno.
- Los protones de los grupos metilo del ligante dimetilditioarsinato en los complejos de arsénico y estaño se comportan como equivalentes.
- Los protones de los sustituyentes fenilo en el 2-difenilditioarsinato de 1,3-ditia-2-arsaciclopentano son equivalentes.
- El desplazamiento químico de la señal del espectro de ^{119}Sn del complejo 2-dimetilditioarsinato de 2-n-butil 1-3 ditia 2-estanaciclopentano, es menor que el reportado para la materia prima, pero no es característico de un compuesto mono-n-butil estaño con número de coordinación cinco y sugiere una posible interacción Sn-S₂ débil con el ligante.
- El análisis cristalográfico del complejo 2-dimetilditioarsinato de 1,3-ditia-2-arsaciclopentano revela que el anillo heterocíclico no es plano, con grupos metileno en posiciones no equivalentes.
- La coordinación del ligante en el 2-dimetilditioarsinato de 1,3-ditia-2-arsaciclopentano es de carácter anisobidentado, con un enlace covalente As-S (2.326 Å) y una interacción secundaria As-S (3.01 Å).
- La celda cristalina contiene dos moléculas del complejo 2-dimetilditioarsinato de 1,3-ditia-2-arsaciclopentano, unidas por una interacción secundaria As-S débil. Esta unión es de tipo van der Waals y sugiere la posible formación de dímeros inestables.

- En el 2-dimetilditioarsinato de 1,3-ditia-2-arsaciclopentano la geometría del arsénico del ligante es de tipo tetraédrica distorsionada y la del arsénico del anillo es piramidal deformada.

XI. REFERENCIAS

- Asknes, D.; O. Vikane. "NMR Studies on cyclic arsenites". Acta Chemica Scandinava 27 (4). 1973. p. 1337-1344.
- Bandoli, G.; U. Casellato, V. Peruzzo y G. Plazzogna. "Synthesis of 2-chloro-2-n-butyl-1,3-dithia-2-stannacyclopentane and the crystal structure of its 1,10-phenanthroline complex". Journal of Organometallic Chemistry. 411 (1-2). 1991. p. 99-105.
- Baratova, Z.R.; P. Solozhenkin, E. Semenov. "EPR study of complex formation of molybdenum (V), vanadium (IV), manganese (II) and chromium (III) with potassium dimethyldithioarsinate". Dokl. Akad. Nauk. SSSR. 236 (5): 1977. p. 1137-1139.
Chemical Abstracts: 88 15311t
- Blicke, F.; F. Smith. "The action of aromatic Grignard reagents on arsenic trioxide". Journal of American Chemical Society. 51. 1929. p. 1558-1565.
- Bush, E. W.; D. Armitage y R. P. Bush. "Preparations and reactions of 1,3 dithia-2-silacyclopentane derivatives". Journal of Chemical Society. 1965. p. 7098-7102
- Bush, M.; P. Lindley y P. Woodward. "The crystal structure of 2-chloro-1,3-dithia-2-stibacyclopentane". Journal of Chemical Society Section A. 1967. p. 221-227.
- Camerman, N.; J. Trotter. "Stereochemistry of Arsenic Part XI. Cacodyl disulphide, dimethylarsino dimethyldithiarsinate". Journal of Chemical Society. 1964. p. 219-223
- Casey, A.; N. Ham, D. Mackey y R. Martin. "Synthesis and infrared spectra of some dithiocacodylate complexes". Australian Journal of Chemistry. 23. 1970. p. 1117-1123.
- Casey, A.; D. Mackey y R. Martin. "The electronic spectra and magnetic behaviour of some dithiocacodylate complexes". Australian Journal of Chemistry. 24. 1971. p. 1587-1598.

- Cea-Olivares, R.; K. Ebert, L. Silaghi-Dumitrescu e I. Haiduc. "Bismuth (III) dimethyldithioarsinate, $\text{Bi}(\text{S}_2\text{AsMe}_2)_3$: a new dimer formed through Bi...S secondary bonding". Heteroatom Chemistry. **8** (4). 1997. p. 317-321.
- Cea-Olivares, R.; A. Hernandez, E. Ríos, J. Wingartz y J. Valdés-Martinez. "Electron impact induced fragmentations of group 15. 2-chloro-1,3-dithia-2 heterocyclopentanes derivatives". Boletín Sociedad Chilena de Química. **35** (2). 1990a. p. 165-168.
- Cea-Olivares, R.; R. Toscano, M. López y P. García. "Coordination ability of the heterocycles 1,3-dithia-2-arsa and stiba cyclopentanes towards sulfur containing ligands, Part II. Diheterocyclic dithiocarbamate complexes. X-ray structure of the 4-morpholinecarbodithioate of 1,3-dithia-2-arsa cyclopentane". Monashefte für Chemie. **124** (2). 1993a. p. 177-183.
- Cea-Olivares, R.; R. Toscano, M. López y P. García. "Coordinating ability of the heterocycles 1,3-dithia 2 arsa and stibacyclopentanes. Part III. Dithiocarboxylate and dithiocarbamate complexes containing a free functional group. Crystal structure of 2-pyrrolidine dithiocarbamate of 1,3 dithiaarsacyclopentane". Heteroatom Chemistry. **4** (4). 1994. p. 313-317.
- Cea-Olivares, R.; R. Toscano, A. Luna y F. Cervantes. "Monodentate compounds of 1,3-dithia-2-arsa and stibacyclopentanes with the ligand 2-aminocyclopentene-1-carbodithioate (ACDA) and its methylated derivative. The crystal and molecular structure of 2-(2'-aminocyclo-pentene-1'-carbodithiato)-1,3-dithia-2-arsacyclopentane". Main Group Metal Chemistry. **16** (3). 1993b. p. 121-127.
- Cea-Olivares, R.; J. Wingartz, E. Ríos y J. Valdés-Martinez. "Coordinating ability of the heterocycles 1,3-dithia-2-arsa and stiba-cyclopentanes toward sulfur containing ligands, Part I. Dialkyl-dithiocarbamate complexes". Monashefte für Chemie. **121**. 1990b. p. 377-383.
- Chauhan, H.; S. Chourasia. "Synthesis and characterization of mixed dithiolate alkyl dithiocarbonate derivatives of antimony (III)". Indian Journal of Chemistry. **34A** (8). 1995. p.664-665.
- Chauhan, H.; S. Lunkad. "Synthetic and structural aspects of mixed dithiolate dialkyl dithiophosphate derivatives of antimony (III)". Main Group Metal Chemistry. **17** (5). 1994. p. 313-318.
- Chourasia, S.; H. Chauhan. "Synthesis and characterization of some antimony (III) derivatives of phthalanilic and maleanilic acids". Indian Journal of Chemistry. **35A** (10). 1996. p. 903-905.

- Clark, R. "Derivatives of cyclo 2:5-dithia-3: 4-dimethylene stibine". Journal of Chemical Society. 134. 1932. p.1826-1830.
- Cohen, A.; H. King y W. Strangeways. "Trypanocidal action and chemical constitution. Part X. Arylthioarsinites". Journal of Chemical Society. 133. 1931. p. 3043-3057.
- Davidson, G.; K. Ewer. "Vibrational spectroscopic studies on some 2-substituted 1,3-dithia-2-boracyclopentanes". Journal of Molecular Structure. 74. 1981. p. 181-191.
- Davidson, G.; K. Ewer. "Vibrational spectroscopic studies on some 2-substituted 1,3-dithia-2-phospha and 2-arsa-cyclopentanes". Spectrochimica Acta. 39A (5). 1983. p. 419-428.
- Davis, R. y M. Frearson. Mass Spectrometry. John Wiley & Sons. England. 1994. 603 pp.
- Domazetis, G.; R. Magee, B. James y J. Cashion. "Synthesis and spectroscopic studies of organotin compounds containing the Sn-S bond". Journal of Inorganic Nuclear Chemistry. 43. 1981. p.1351-1359.
- Förster, M.; H. Hertel y W. Kuchen. "Sodium dimethyldithioarsinate, a new complexing agent". Angew. Chem. International Edition. 9 (10). 1970. p. 811.
- Foster, R.; C. Fyfe. "An investigation by nuclear magnetic resonance spectroscopy of some group V elements in heterocyclic compounds". Spectrochimica Acta. 21 (10). 1965. p. 1785-1793.
- Haiduc, I.; I. Silaghi-Dumitrescu. "Inorganic (carbon free) chelate rings". Coordination Chemistry Reviews. 74 1986. p.127-270.
- Haiduc, I.; L. Silaghi-Dumitrescu. "Organotin and tin (IV) derivatives of dimethyldithioarsinic acid". Journal of Organometallic Chemistry. 225 (1). 1982. p. 225-232.
- Johnstone, D.; J. Fergusson y W. Robinson. "Novel polymetallic cobalt and zinc complexes formed with an arsenic sulphide ligand. The X-ray structure determination of racemic hexa- μ -dithiocacodylato-tetrazincsulphide [SZn₄{AsS₂(CH₃)₂}]₆". Bulletin of the Chemical Society of Japan. 45 (12). 1972. p. 3721.
- Jones, P. "Crystal growing". Chemistry in Britain. 17. 1981. p. 222-224.

- López, E. Capacidad Coordinante de los heterociclos 2-cloro-1,3-ditiaz-2-arsa o estiba ciclopentano hacia ligantes que contienen azufre (Tesis). Universidad Autónoma del Estado de Morelos, UAEM. México. 1992. 60 pp.
- Müller, A.; P. Werle. "Darstellung, Elektronen- und Schwingungsspektren von Kaliumdiphenyldithioarsinat und Diphenyldithioarsinato Komplexen". Chemische Berichte. 104 (12). 1971. p. 3782-3793.
- Pappalardo, G.C.; R. Chakravorty, K. Irgolic y E. Meyers. "Tris(phenylthio)arsine, $C_{18}H_{15}AsS_3$ ". Acta Cryst. C39. 1983. p. 1618-1620.
- Pjechal, V.; J. Holeček, M. Nádvorník y A. Lyčka. " ^{13}C and ^{119}Sn NMR spectra of some mono-*n*-butyltin(IV) compounds". Collection of Czechoslovak Chemical Communications. 60 (9). 1995. p. 1492-1501.
- Rodgers, G. Química Inorgánica: Introducción a la Química de coordinación, del estado sólido y descriptiva. McGraw Hill. España. 1995. 663 pp.
- Rueggeberg, W.; A. Ginsburg y W. Cook. "Some organic arsenicals containing the arsenic-sulfur linkage". Journal of American Chemical Society. 68. 1946. p. 1860-1862.
- Silaghi-Dumitrescu, I.; I. Haiduc. "Organo-silicon, germanium and lead derivatives of dimethyl and diphenyl dithioarsinic acids". Journal of Organometallic Chemistry. 259. 1983. p. 65-69.
- Silaghi-Dumitrescu, I.; L. Silaghi-Dumitrescu e I. Haiduc. "Normal coordinate analysis of the vibrational spectrum of dimethyldithioarsinato anion, $(CH_3)_2AsS_2^-$ ". Revue Roumaine de Chimie. 27 (8). 1982. p. 911-916.
- Silaghi-Dumitrescu, L.; L. Avila-Diaz e I. Haiduc. "Dimethyl and diphenyldithioarsinates of some main group metals". Revue Roumaine de Chimie. 31 (3). 1986. p. 335-340.
- Silaghi-Dumitrescu, L.; I. Haiduc y J. Weiss. "Preparation and properties of some organotin dimethyl and diphenyl dithioarsinates. The crystal structure of $(CH_3)_2Sn[S_2As(CH_3)_2]_2$ ". Journal of Organometallic Chemistry. 263 (2). 1984. p. 159-165.
- Silvestru, C.; L. Silaghi-Dumitrescu, I. Haiduc, M. Begley, M. Nunn y D. Sowerby. "Synthesis of diphenylantimony (III) dialkyldithio and diaryldithio phosphinates and arsenates; crystal structures of $Ph_2SbS_2MPh_2$ (M = P or As)". Journal of Chemical Society Dalton Transactions. (5). 1986. p. 1031-1034.

- Singh, S.; Y. Singh, A. Rai y R. Mehrotra. "Metal complexes of S, N donors: synthesis and characterization of As(III) and Sb(III) complexes with 2-alkylaminocyclopentene-1-carbodithioic acids". Indian Journal of Chemistry. 28A (7). 1989a. p. 585-587.
- Singh, S.; Y. Singh, A. Rai y R. Mehrotra. "Metal complexes of S, N donor ligands: synthesis and characterization of bismuth (III) complexes with 2-alkylaminocyclopentene-1-carbodithioic acids and of their esters". Indian Journal of Chemistry. 28A (9). 1989b. p. 771-773.
- Singh, S.; Y. Singh, A. Rai y R. Mehrotra. "Diphenylantimony (III) complexes of 2-alkylaminocyclopentene-1-carbodithioic acids and of their esters". Indian Journal of Chemistry. 29A (9). 1990. p. 876-880.
- Sowerby, D.; M. Begley, L. Silaghi-Dumitrescu, I. Silaghi-Dumitrescu e I. Haiduc. "Antimony (III) and phenylantimony (III) dimethyldithioarsinates: synthesis and mass spectral study. Crystal structure of $\text{Ph}_2\text{SbS}_2\text{AsMe}_2$, the first coordination polymer associated via bridging dimethyldithioarsinate ligands". Journal of Organometallic Chemistry. 469 (1). 1994. p. 45-53.
- Torrens, H. "Cristalización". Revista de la Sociedad Química de México. 34 (1). 1990. p. 35-39.
- Vansant, F.; B. van der Veken y M. Herman. "Vibrational analysis of dimethylarsinic acid". Spectrochimica Acta. 30A. 1974. p. 69-78.
- Willard, H.; L. Merritt, J. Dean y F. Settle. Métodos Instrumentales de Análisis. Grupo Editorial Iberoamérica. México. 1991. 879 pp.
- Zingaro, R.; K. Irgolic, D. O'Brien y L. Edmonson Jr. "A Rearrangement of Tetramethyldiarsine Disulfide". Journal of the American Chemical Society. 93. (22). 1971. p. 5677-5681
- Zingaro, R.; R. McGlothlin y R. Hedges. "Infrared absorption spectra of eleven arsine sulphides from 15 to 30 μ ". Transactions of the Faraday Society. 59. 1963. p. 798-805.

APENDICE A

Ecuaciones para calcular distancias y ángulos de enlace a partir de los parámetros y coordenadas cristalográficas

Transformación de coordenadas cristalográficas a cartesianas

Para poder expresar en coordenadas cartesianas, las posiciones atómicas x , y , z en una celda unitaria de dimensiones a , b , c , α , β , γ se requieren las siguientes transformaciones:

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

$$Y = yb \operatorname{sen} \gamma + z[c(\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma) / \operatorname{sen} \gamma]$$

$$Z = zcW / \operatorname{sen} \gamma$$

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

Las distancias interatómicas A-B (Å) se calculan con la ecuación:

$$d_{A-B} = [(X_A - X_B)^2 + (Y_A - Y_B)^2 + (Z_A - Z_B)^2]^{1/2}$$

$$d_{A-B} = (\Delta X_{A-B}^2 + \Delta Y_{A-B}^2 + \Delta Z_{A-B}^2)^{1/2}$$

El ángulo entre A-B-C se calcula con:

$$\Theta_{A-B-C} = \arctan [(1 - c_A^2)^{1/2} / c_A]$$

donde:

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

APENDICE B

Coordenadas atómicas, coeficientes de desplazamiento equivalente isotrópico y coeficientes de desplazamiento anisotrópico del complejo 1A

Cuadro B.1
Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento equivalente isotrópico

Átomo	x	y	z	U(eq)
As(1)	-1592 (1)	7963 (1)	4103 (1)	31 (1)
As(2)	1088 (1)	8655 (1)	1819 (1)	30 (1)
S(1)	-4057 (2)	6308 (2)	1872 (2)	41 (1)
S(2)	-1907 (2)	6254 (2)	5259 (2)	38 (1)
S(3)	1338 (2)	7468 (2)	3489 (2)	38 (1)
S(4)	-1291 (2)	9785 (2)	1838 (2)	42 (1)
C(1)	-4879 (10)	4649 (7)	2390 (7)	47 (2)
C(2)	-3101 (10)	4443 (6)	3527 (7)	43 (2)
C(3)	3728 (9)	10074 (7)	2398 (8)	47 (3)
C(4)	668 (11)	7032 (7)	-171 (7)	51 (3)

El equivalente isotrópico U se define como un tercio de la ruta del tensor ortogonalizado U_{ij}
El número entre paréntesis representa la incertidumbre en el último dígito.

Cuadro B.2
Coeficientes de desplazamiento anisotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$)

Átomo	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
As(1)	34(1)	32(1)	31(1)	9(1)	14(1)	14(1)
As(2)	29(1)	30(1)	34(1)	8(1)	13(1)	15(1)
S(1)	36(1)	48(1)	37(1)	4(1)	5(1)	23(1)
S(2)	46(1)	43(1)	30(1)	9(1)	14(1)	20(1)
S(3)	36(1)	49(1)	44(1)	17(1)	17(1)	29(1)
S(4)	38(1)	51(1)	57(1)	23(1)	23(1)	33(1)
C(1)	44(3)	50(3)	47(3)	-2(3)	12(3)	26(3)
C(2)	54(3)	36(3)	40(3)	8(2)	12(2)	20(2)
C(3)	31(3)	44(3)	73(4)	7(2)	23(3)	27(3)
C(4)	67(4)	43(3)	39(3)	16(3)	15(3)	11(2)

El número entre paréntesis representa la incertidumbre en el último dígito

Cuadro B.3
Coordenadas atómicas para los hidrógenos ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento
isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$)

Átomo	x	y	z	U
H(1A)	-5418	3701	1462	60
H(1B)	-5932	4838	2861	60
H(2A)	-3605	3610	3827	60
H(2B)	-2095	4171	3027	60
H(3A)	3993	10906	3392	60
H(3B)	3742	10518	1630	60
H(3C)	4769	9509	2461	60
H(4A)	-644	6295	-501	60
H(4B)	1732	6490	-89	60
H(4C)	706	7498	-919	60

APENDICE C

Espectrometría de masas

Para obtener los espectros de masas de las materias primas y de los complejos sintetizados se utilizaron dos métodos, impacto electrónico (IE) y bombardeo con átomos rápidos (FAB). Estos métodos difieren principalmente en el sistema de introducción de la muestra, lo que permite que cada uno se aplique a diferentes tipos de compuestos. A continuación se presenta una breve explicación de la espectrometría de masas, con énfasis en la relativamente nueva espectrometría de masas por bombardeo con átomos rápidos.

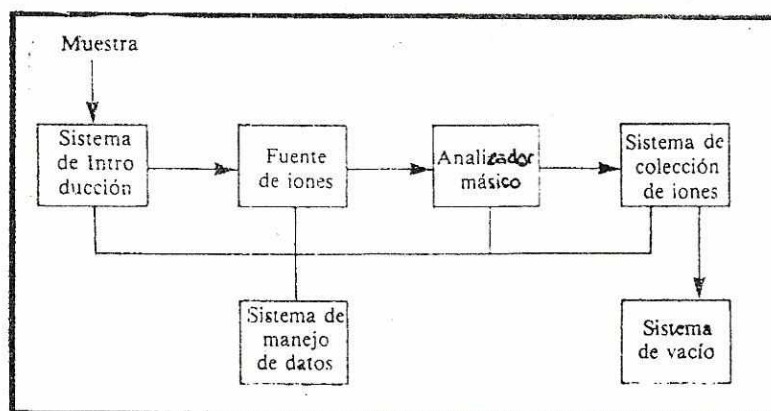
Espectrometría de masas

La espectrometría de masas constituye uno de los medios analíticos de aplicación más generalizada, que aporta información cualitativa y cuantitativa acerca de la composición atómica y molecular de materiales orgánicos e inorgánicos. Un espectrómetro de masas es un equipo que produce partículas cargadas eléctricamente, constituidas por iones completos y iones fragmentarios procedentes de una molécula original, capaz de separarlos de acuerdo con su relación de masa a carga. (Willard, et. al. 1991)

El espectro de masas es un registro de los números relativos de los diferentes tipos de iones que resulta ser característico para cada tipo de compuesto, al incluir sus isómeros. Las principales ventajas de la espectrometría de masas como instrumento analítico se encuentran en su sensibilidad acentuada sobre otras técnicas analíticas, y en su especificidad para la identificación de compuestos desconocidos, o para confirmar la presencia de compuestos conjeturados en una preparación. (Willard, et. al. 1991)

Funcionalmente todos los espectrómetros de masas realizan tres procesos básicos: (1) producir iones gaseosos a partir de una muestra, (2) separar esos iones de acuerdo con su relación masa-carga y (3) determinar la abundancia relativa de cada ion o fragmento. En la Figura 22 se presenta un diagrama de bloques de los componentes de cualquier espectrómetro de masas.

Figura 22
Diagrama de los componentes de un espectrómetro de masas



(Willard, et. al. 1991)

La operación de un espectrómetro requiere una ruta libre de colisiones para los iones producidos. Para alcanzar esto, la presión dentro del espectrómetro debe ser menor a 133.3 Pa. Las muestras se hacen pasar desde el sistema de introducción hasta la cámara de ionización, a través de un orificio de infiltración. Una vez formados, los iones son separados en arreglos discretos de masa-energía, con base en tres propiedades: energía, cantidad de movimiento (impetu) y velocidad. La determinación de dos de esas propiedades permite medir la relación masa-carga de cada partícula (Willard, et. al. 1991).

La forma más común de lograr la separación es acelerar los iones en un campo eléctrico hasta obtener un valor dado de energía y dispersarlo dentro de un campo magnético de acuerdo con su ímpetu. Un detector electrónico acompañado de un procesador de señales y un dispositivo de lectura completan la composición general de un espectrómetro de masas (Willard, et. al. 1991).

Para manejar diferentes tipos de muestras, los sistemas de ionización en espectrometría de masas se dividen en dos categorías. La primera, utilizada en las técnicas de ionización de fase vapor, se trata con muestras volátiles o que son volatilizables mediante procedimientos específicos y cuantitativos de derivatización. La muestra es evaporada en la fuente iónica y se continúa su ionización en fase vapor. En esta categoría se encuentra el método de impacto electrónico, el cual es el más desarrollado y ampliamente utilizado (Willard, et. al. 1991).

La segunda categoría incluye técnicas en las cuales los iones se forman a partir de muestras en fase condensada dispuestas dentro de la cámara de ionización. La técnica que se presenta es la de bombardeo con átomos rápidos (Willard, et. al. 1991).

Ionización por impacto electrónico

La muestra se introduce en fase vapor a la cámara de ionización, mantenida a una presión de 0.005 torr y temperatura de 200°C. Un filamento incandescente emite electrones, los cuales son acelerados y colimados por un par de rendijas, mantenidas a potencial positivo mediante la aplicación de un campo eléctrico, que permite el acceso del haz electrónico al interior del cuerpo de la cámara. Los iones se forman por el intercambio de energía durante el encuentro o interacción del haz electrónico con las moléculas de la muestra (Willard, et. al. 1991).

A un potencial de 70 eV se proporciona la energía suficiente para ionizar y provocar la fragmentación, que resulta ser característica de cada muestra. Las desventajas que

presenta la ionización por impacto electrónico en cuanto al manejo de muestras son las siguientes:

1. Algunos compuestos pueden sufrir descomposición térmica antes de la ionización o pueden ser propensas a fragmentación después de la ionización debido a la temperatura requerida para la vaporización.
2. Pueden ser simplemente muy involátiles para dar un espectro (Davis y Frearson, 1994).

Estas desventajas ocasionan que sea necesario utilizar otros métodos de ionización, por ejemplo en compuestos iónicos (dimetilditioarsinato de sodio) o en compuestos que presentan descomposición térmica (complejos 1B, 2A).

Espectrometría de masas por bombardeo con átomos rápidos

El bombardeo con átomos rápidos es un método de ionización que recientemente ha entrado en uso para la espectrometría de masas de compuestos orgánicos e inorgánicos. Está basado en la siguiente idea: si un haz de átomos neutros moviéndose rápidamente se dirige hacia un plato metálico cubierto con una muestra, entonces la alta energía cinética de los átomos es transferida a las moléculas de la muestra por impacto. Esta energía puede ser disipada en varias formas, algunas de las cuales conducen a la ionización de la muestra (Davis y Frearson, 1994).

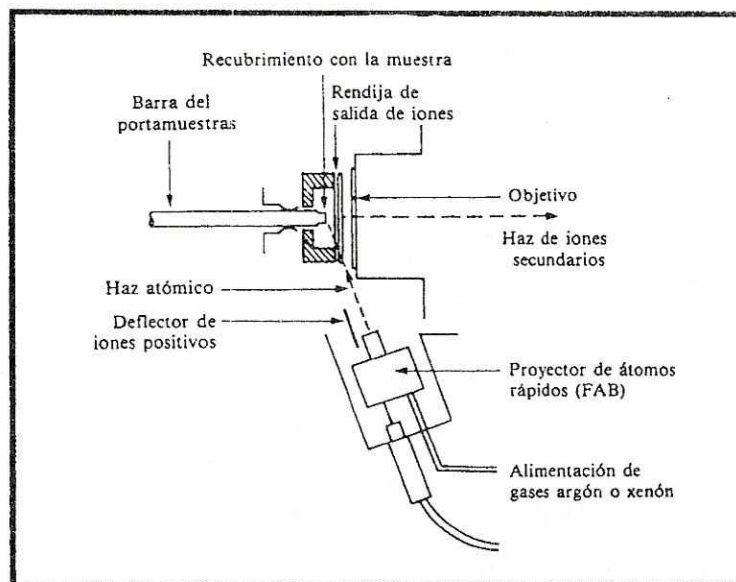
El diagrama de la fuente iónica de FAB se presenta en la Figura 23. Generalmente, se utiliza una atmósfera de argón, a una presión relativamente alta, entre el ionizador y la muestra. Los átomos utilizados para bombardeo son los gases raros xenón o argón. Para que éstos obtengan una energía cinética alta, los átomos del gas son primero ionizados en una fuente equipada con un filamento incandescente, luego son acelerados por la acción de un campo electrostático y enfocados para formar un haz (Davis y Frearson, 1994).

Los iones rápidos pasan por una cámara que contiene más gas y la colisión de los iones con los átomos del gas conduce al intercambio de carga



Los átomos rápidos formados en este proceso retienen la mayor parte de la energía cinética original de los iones rápidos y la conducen en la dirección original. Los iones rápidos remanentes y los iones con energías térmicas se pueden remover antes del bombardeo de la muestra, al utilizar un deflector con potencial negativo, al cual se dirigen los iones (Davis y Frearson, 1994).

Figura 23
Diagrama de la fuente iónica de bombardeo con átomos rápidos (FAB)



(Willard, et. al. 1991)

Cuando los átomos rápidos bombardean la muestra, se forman tanto iones positivos como negativos. Si el cuerpo de la cámara en la cual se encuentra la muestra está adaptada a un potencial adecuado respecto de la rendija de la salida de iones, entonces tanto los iones positivos como negativos pueden ser dirigidos hacia el analizador (Davis y Frearson, 1994).

El método de FAB se utiliza cuando se trabaja con muestras que pueden ser inestables al calentar a las temperaturas requeridas para su evaporación o que pueden sufrir transformaciones moleculares cuando se someten a procedimientos de derivatización química. El único requisito es que la muestra sea soluble en un solvente orgánico (Willard, et. al, 1991).

Para obtener el espectro, la muestra usualmente se aplica al plato en la forma de una solución en un líquido inerte e involátil (a menudo llamado el material matriz), por ejemplo glicerol, monotioglicerol, carbowax, 2,4-dipentilfenol o alcohol nitrobenzílico. La aplicación de una monocapa de la muestra en la superficie de la matriz permite obtener una ionización eficiente. También es importante disolver la muestra en la matriz, una suspensión de la muestra en la matriz no provee un buen espectro (Davis y Frearson, 1994).

La solución de la muestra se aplica a la matriz en la superficie del portamuestras. Este portamuestras se inserta en la fuente de iones a través de un seguro al vacío. Los espectros producidos generalmente proveen iones moleculares o pseudo-moleculares abundantes, además de algunos fragmentos estructuralmente importantes. Los haces de iones persisten por tiempos razonables de 10-15 minutos (Davis y Frearson, 1994).

Una desventaja que puede existir es que la matriz también forma iones al ser bombardeada la muestra. Es obvio que esto puede complicar el espectro, pero como esto es un hecho esperado se puede analizar y descartar las señales que presenta la matriz. También se pueden producir iones del solvente utilizado para aplicar la muestra en la matriz. Los iones pseudo-moleculares que pueden caracterizar un espectro de masas por FAB son de la forma $(M+H)^+$, $(M-H)^+$, o en el caso de utilizar compuestos como sales de sodio se producen iones del tipo $(M+Na)^+$ (Davis y Frearson, 1994).

APENDICE D

Análisis de resultados IR y EM de las materias primas

Espectrometría de masas

Cuadro D.1

Análisis de los espectros de masas por FAB de los ligantes dimetil y difenilditioarsinato

Dimetilditioarsinato de sodio (R = CH ₃)		Difenilditioarsinato de potasio (R = C ₆ H ₅)	
Fragmento iónico	m/z (% Intensidad)	Fragmento iónico	m/z (% Intensidad)
[AsS ₂ (CH ₂)R ₂] ⁺ + 2Na ⁺	229 (7)	R ₂ AsS ₂ AsR ₂ + 2H ⁺	524 (4)
[AsS ₂ R ₃] ⁺ + Na ⁺	207 (52)	R ₂ AsSAsR + K ⁺ + H ⁺	453 (9)
[AsS ₂ R ₃] ⁺ + H ⁺	185 [*] (28)	[AsS ₂ R ₂] ⁺ + 2K ⁺	371 [*] (24)
[AsS ₂ R ₂] ⁺ + 2H ⁺	171 (<5)	[AsS ₂ R] ⁺ + 2K ⁺	339 (13)
[AsSR ₂] ⁺	137 (11)	[AsS ₂ R ₂] ⁺ + K ⁺ + H ⁺	333 (8)
[AsS ₂ R] ⁺ + Na ⁺	115 [*] (100)	[AsSR ₂] ⁺ + K ⁺ + H ⁺	301 [*] (18)
AsR + 3H ⁺	93 (40)	[AsSR ₂] ⁺	261 (5)
As	75 [*] (10)	[AsR ₂] ⁺ + 2H ⁺	231 (15)
SH ₂ + Na ⁺	57 (6)	[AsR] ⁺ + K ⁺ + H ⁺	192 [*] (100)
CHS ⁺	45 (5)	[AsR] ⁺ + 2H ⁺	154 [*] (28)
Na ⁺	23 (6)	K ⁺	39 (80)

* = la señal obtenida cumple exactamente con el patrón isotópico esperado

Cuadro D.2
Análisis del espectro de masas por IE del óxido de tetrafenilarsénico

Fragmento iónico	m/z (% intensidad)
$[(C_6H_5)_2AsOAs(C_6H_5)_2]^+$	474 [*] 100)
$[As(C_6H_5)_3]^+$	306 [*] (46)
$[As(C_6H_5)OH]^+$	246 (7)
$[As(C_6H_5)]^+$	229 (47)
$[AsC_6H_5]^+$	152 (67)

^{*} = la señal obtenida cumple exactamente con el patrón isotópico esperado

Cuadro D.3
Análisis de los espectros de masas por IE de los heterociclos de arsénico y antimonio

Fragmento iónico	m/z (% intensidad)	
	M = As	M = Sb
$[C_2H_4S_2MCl]^+$	N.O.	250 [*] (100)
$[C_2H_4S_2MCl]^+ - 3H^+$	199 (8)	N.O.
$[C_2H_4S_2M]^+$	167 [*] (84)	213 [*] (35)
$[C_2H_3S_2M]^+$	N.O.	212 [*] (32)
$[S_2MCl]^+$	N.O.	222 [*] (25)
$[CH_2SMCl]^+$	N.O.	204 [*] (25)
$[MS_2]^+$	139 [*] (6)	N.O.
$[MCl]^+$	N.O.	158 (6)
$[MS]^+$	107 [*] (31)	153 (24)
$[C_2H_4S_2]^+$	92 (<5)	92 (<5)
S_2^+	64 (<5)	N.O.
$[C_2H_4S]^+$	60 (<5)	60 (10)
$[C_2H_4S_2MS_2C_2H_4]^+$	259 [*] (100)	N.O.

N.O. = no se observa el fragmento.
^{*} = la señal obtenida cumple exactamente con el patrón isotópico esperado

Cuadro D.4
Análisis del espectro de masas por FAB del compuesto
2-cloro-2-n-butil 1,3-ditia 2-estanaciclo pentano

Fragmento iónico	m/z (% intensidad)	Fragmento iónico	m/z (% intensidad)
$[(C_2H_4S_2Sn)_4 nBu]^+ - 6H^+$	895 (5)	$[C_2H_4S_2Sn(nBu)S]^+$	301 (4)
$[(C_2H_4S_2Sn)_4]^+ - 7H^+$	837 (9)	$[C_2H_4S_2Sn(nBu)]^+$	269* (100)
$[(C_2H_4S_2Sn)_3]^+ - 3H^+$	629 (4)	$[C_2H_4S_2Sn]^+ + H^+$	213 (19)
$[(C_2H_4S_2Sn)_2 (nBu)_2S]^+ + 3H^+$	571 (6)	$S_2CH_3CH_2C^+$	105 (5)
$[(C_2H_4S_2Sn)_2 nBuS]^+$	511 (5)	$SCH_3CH_2C^+$	73 (16)
$[(C_2H_4S_2Sn)_2 nBu]^+$	479* (13)	$CH_3(CH_2)_3^+$	57 (30)
$[C_2H_4S_2Sn(nBu)S_2C_2H_4]^+$	361* (10)	$CH_3CH_2C^+$	41 (5)

* = la señal obtenida cumple exactamente con el patrón isotópico esperado

Espectroscopía IR

Todos los espectros, con excepción del de 2-cloro-2-n-butil 1,3-ditia-2-estanaciclopentano, se obtuvieron con la técnica de pastilla de KBr. El espectro del compuesto de estaño se obtuvo por la técnica de película.

Cuadro D.5
Asignación de frecuencias de vibración del espectro IR del dimetilditioarsinato de sodio

Asignación	Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación	Número de onda (cm ⁻¹)
$\nu_s (CH_3)$	2996.2 d	$\rho (CH_3)$	880.1 f
$\delta(OH)$	1646.3 h	$\nu_{as} (As-C)$	618 m
$\delta_{as} (CH_3)$	1405.7 m	$\nu_s (As-C)$	601.8 m
$\delta_m (CH_3)$	1256 m	$\nu_{as} (As-S)$	454.4 m
$\rho (CH_3)$	911.8 m	$\nu_s (As-S)$	428.2 m

m = mediana, f= fuerte; d= débil; h = hombro; an = ancha
 δ = deformación ; ν = estiramiento; ρ = balanceo; $\nu(tij)$ = tjereteo; $\nu(al)$ = aleteo;
 $\nu(tw)$ = torcedura; as = antisimétrico; s = simétrico; As = arsénico; S = azufre

Cuadro D.6

Asignación de frecuencias de vibración del espectro IR del difenilditioarsinato de potasio y del óxido de tetrafenilarsénico

Asignación	Número de onda (cm ⁻¹)	
	Difenilditioarsinato	Óxido tetrafenilarsénico
v (CH aromático)	3048.6 m	3062.0 m
v(tw) CH	1475.4 m	1480.8 m
v(al) (H fuera del plano)	671.2 d	670.0 h
v (As-C)	692.7 f, 1074.6 m	695 f, 1073.8 m
v (As=S)	475.6 f	---
v (As-S)	439.8 d	---
v _{an} As-O-As	---	741.8 f
v _s As-O-As	---	552.1 m

m = mediana, f= fuerte; d= débil; h = hombro; an = ancha
 δ = deformación ; v = estiramiento; ρ = balanceo; v(tij) = tijeeteo; v(al) = aleteo;
 v(tw) = torcedura; as = antisimétrico; s = simétrico; As = arsénico; S = azufre

Cuadro D.7

Asignación de frecuencias de vibración de los espectros IR de los heterociclos de arsénico, antimonio y estaño

Asignación	Número de onda (cm ⁻¹) Compuestos C ₂ H ₄ S ₂ MCl		
	M = As	M = Sb	M = Sn(nBu)
v (CH)	2952.3 m	2945.2 d	2958.7 f
v (CH)	2912.7 m	2908.5 m	2923.9 f, 2869.9 f
v(tij) _{an} CH ₂	1408.7 f	1407.0 f	2854.5 f
v(al) _s CH ₂			1417.6 f
v(al) _{an} CH ₂	1232.9 m	1232.9 m	1286.5 f
v(tw) _s CH ₂	1148 d	1150 d	1247.9 f
v(tw) _{an} CH ₂	1110 d	1106.2 d	1149.5 f
v _s (C-C)	994.0 d		
ρ _s (CH ₂)	931.6 m	923.3 f	923.9 f
ρ _{an} (CH ₂)	833.8 f	833.4 f	844.8 f
v _s (C-S)	647.6 m	636.8 m	632.6 m
δ _s (anillo)	450.5 m	437.8 m	
v (Sn-C)	---	---	576.7 d, 550 d

m = mediana, f= fuerte; d= débil; h = hombro; an = ancha
 δ = deformación ; v = estiramiento; ρ = balanceo; v(tij) = tijeeteo; v(al) = aleteo;
 v(tw) = torcedura; as = antisimétrico; s = simétrico; As = arsénico; S = azufre

APENDICE E

Algunos espectros de los complejos estudiados

1. Espectro de masas por impacto electrónico del 2-dimetilditioarsinato de 1,3-ditia-2-arsaciclopentano.
2. Espectro infrarrojo del 2-difenilditioarsinato de 1,3-ditia-2-arsaciclopentano.
3. Espectro de masas por impacto electrónico del 2-dimetilditioarsinato de 1,3-ditia-2-estibaciclopentano.
4. Espectro de masas por impacto electrónico del 2-difenilditioarsinato de 1,3-ditia-2-estibaciclopentano.
5. Espectro infrarrojo, espectro de masas por impacto electrónico y resonancia magnética nuclear de hidrógeno, carbono y estaño del 2-dimetilditioarsinato de 2-n-butil 1,3-ditia-2-estanaciclopentano.

[Mass Spectrum]

Date : 26-Sep-98 11:50

Data : Dra-Garcia-Veronica-015

Sample: RsCl

Note : -

Inlet : Direct Ion Mode : EI+

Spectrum Type : Normal Ion [M⁺-Linear]

RT : 0.02 min Scan# : (24,33)-(24,29)

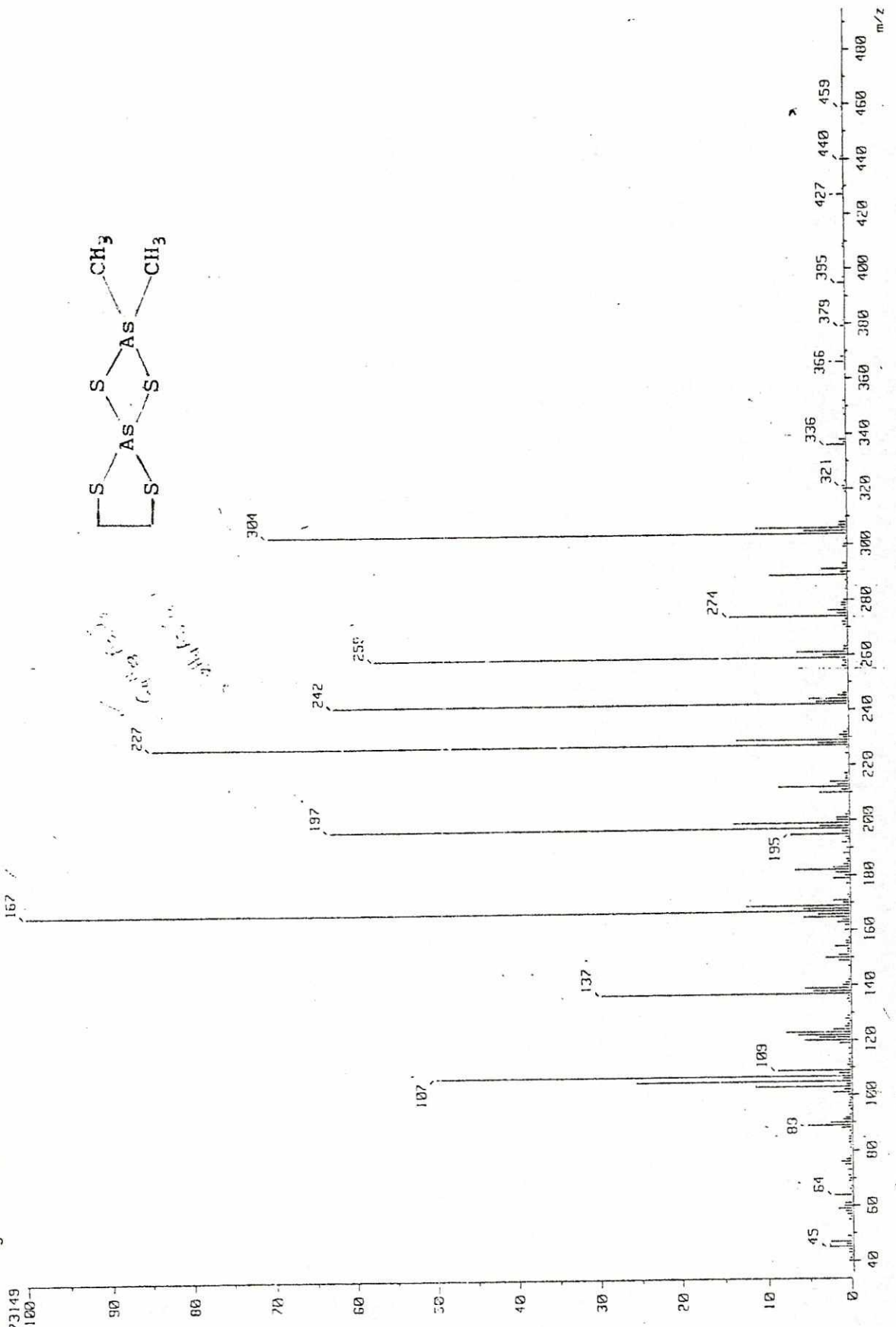
Temp : 87.1 deg.C

BP : m/z 167.0000 Int. : 482.42

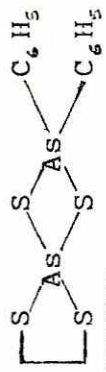
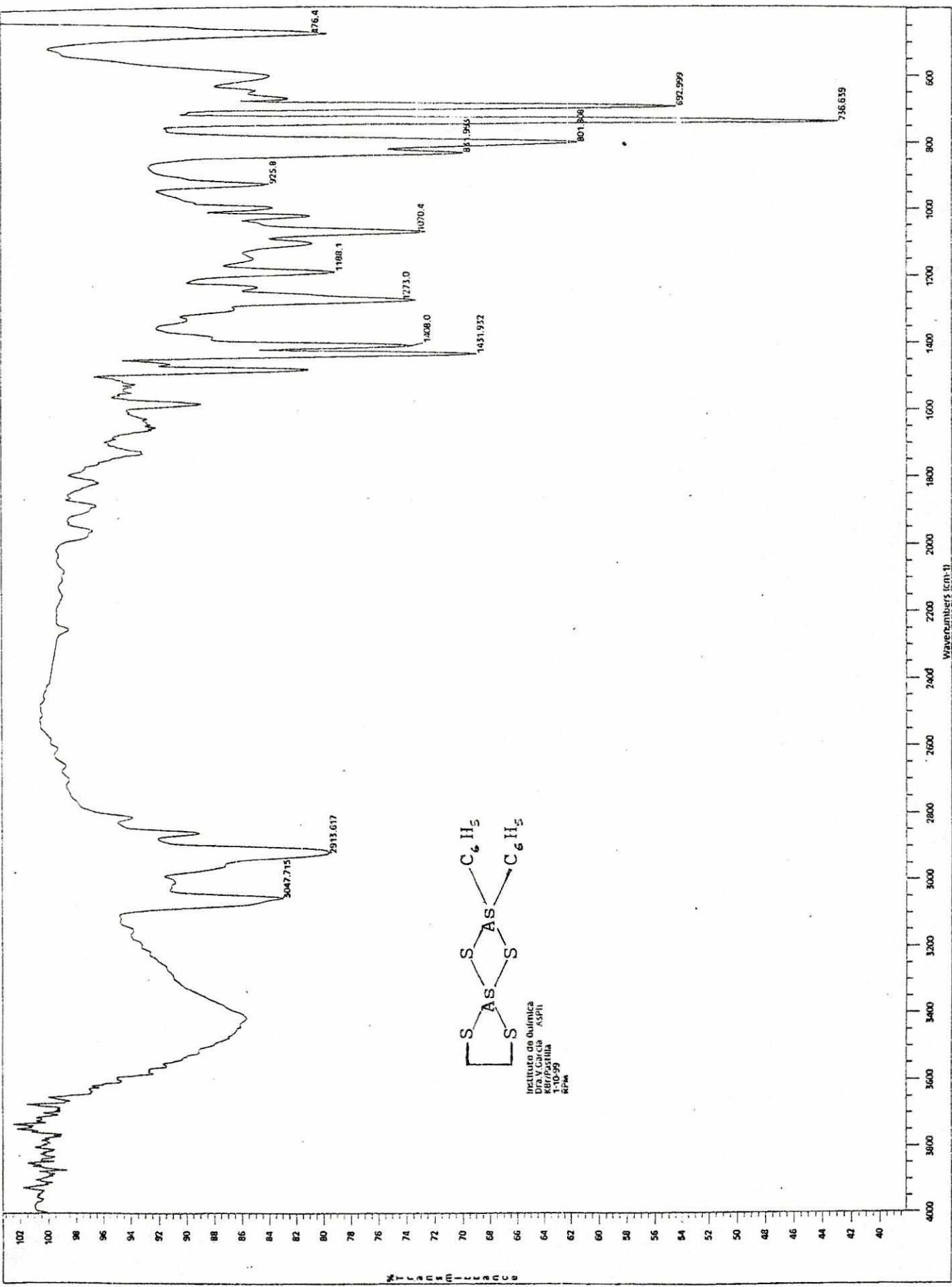
Output m/z range : 35.6003 to 494.9555

Cut Level : 0.00 %

5073149



Handwritten note:
 1. 100% relative intensity
 2. 100% relative intensity



Instituto de Química
 Dra. V. García ASPH
 10-59
 BSM

[Mass Spectrum]

Date : 08-Oct-99 10:06

Data : Dr-Garcia-Veronica-042

Sample: SbCH

Ion Mode : EI+

Temp : 67.4 deg.C

Cut Level : 0.00 %

Inlet : Direct

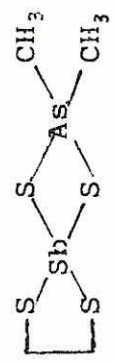
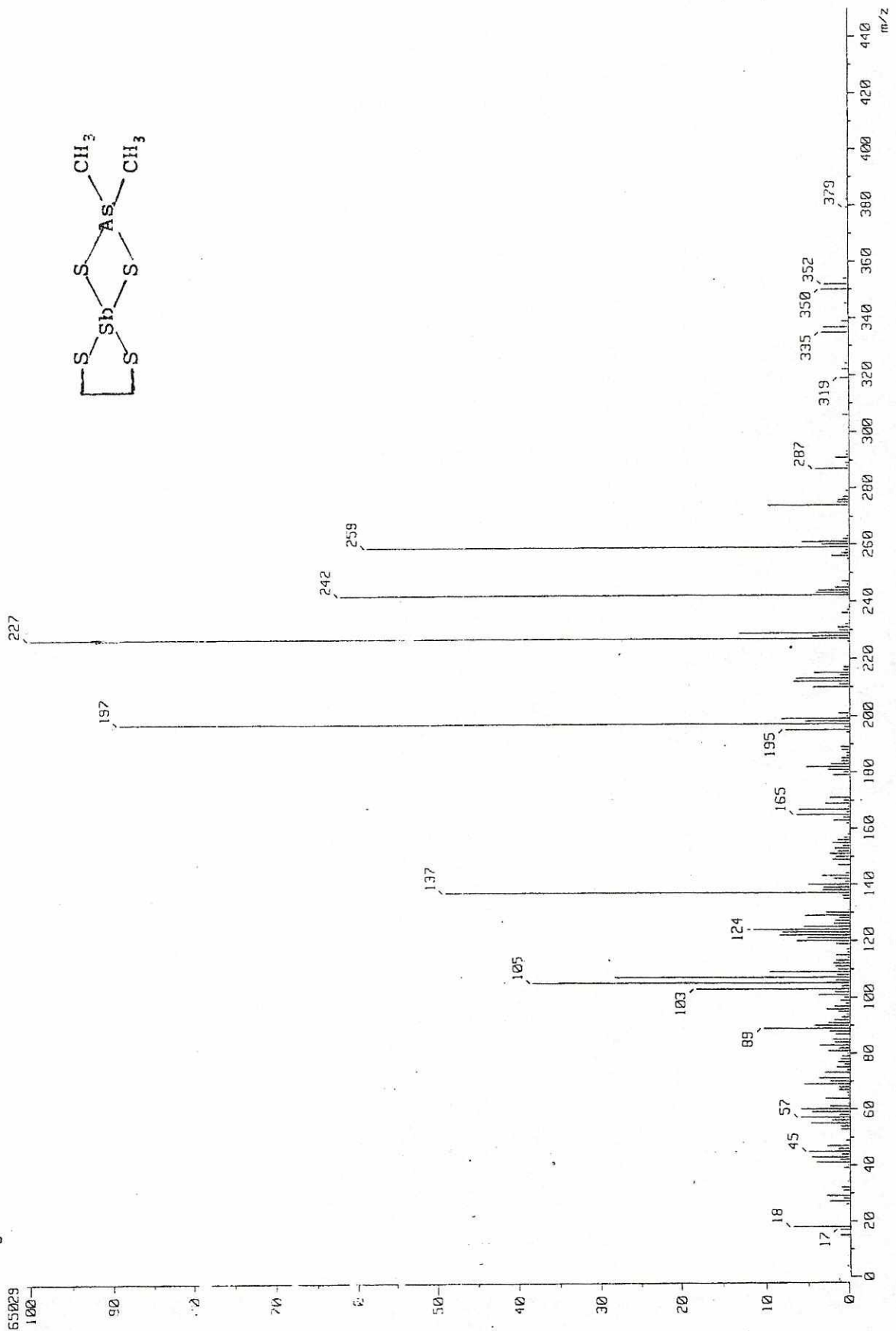
Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]

Scan# : (12,22)-(12,15)

BP : m/z 227.0000

Output m/z range : 0.0000 to 449.8516

1365029



Sample: SbPh

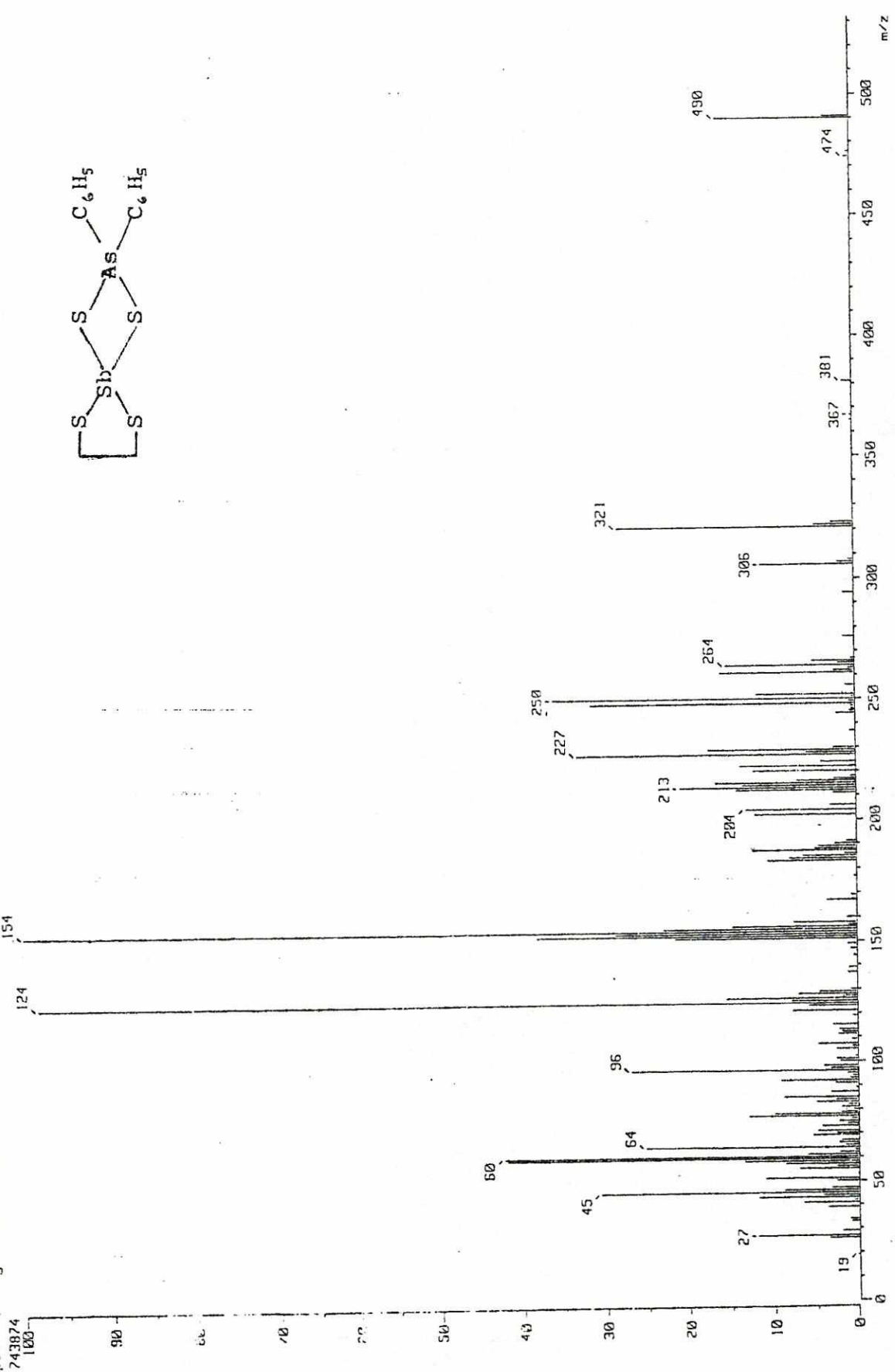
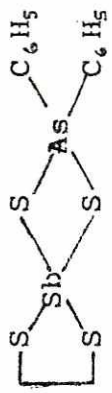
Inlet : Direct Ion Mode : EI+

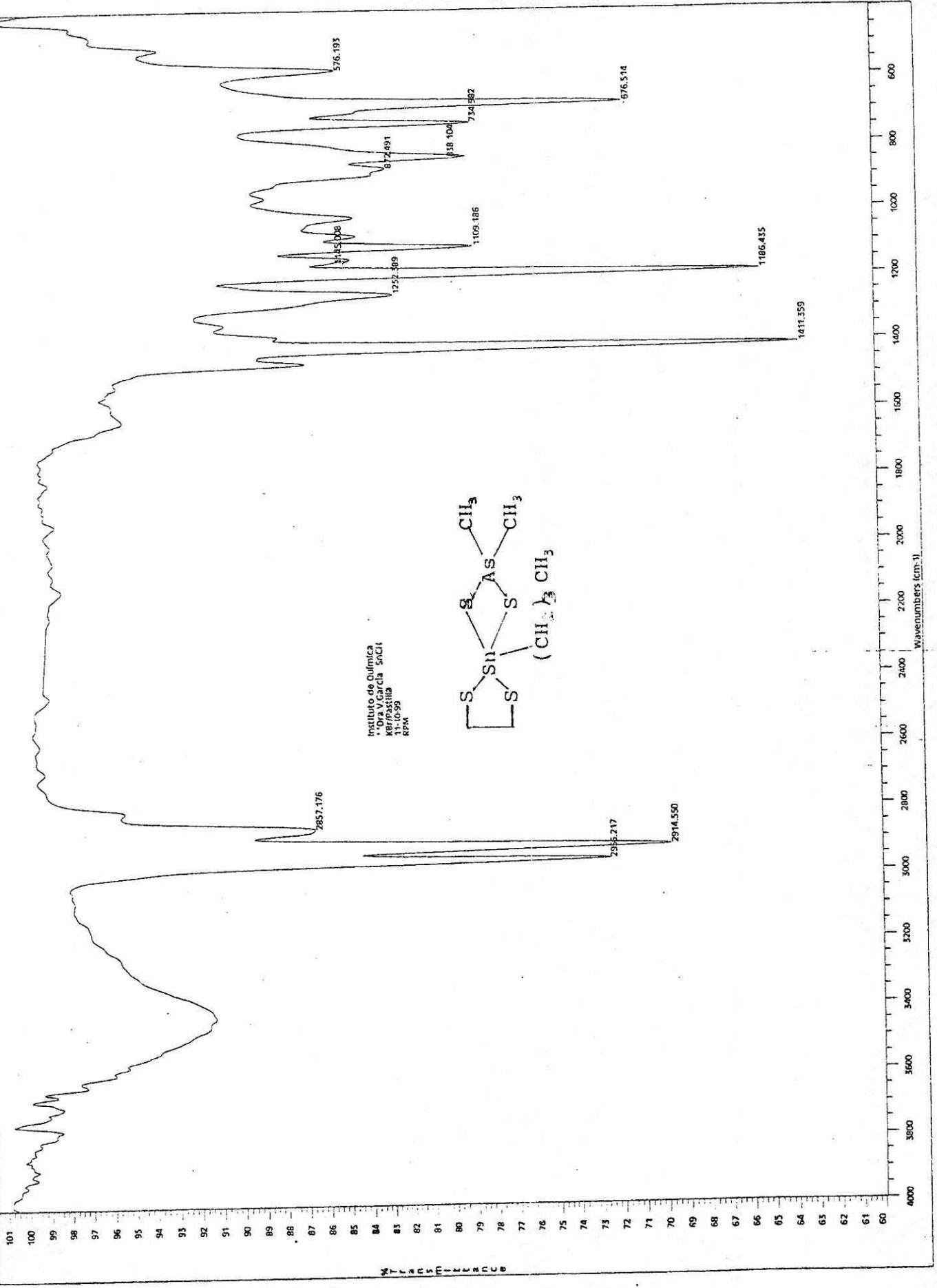
Spectrum Type : Normal Ion [Y-L-Linear] Temp : 40.6 deg.C

RT : 0.88 min Scan# : (5,56)-(6,11)

BP : m/z 154.0000 Int. : 70.94

Output m/z range : 0.0000 to 531.7507

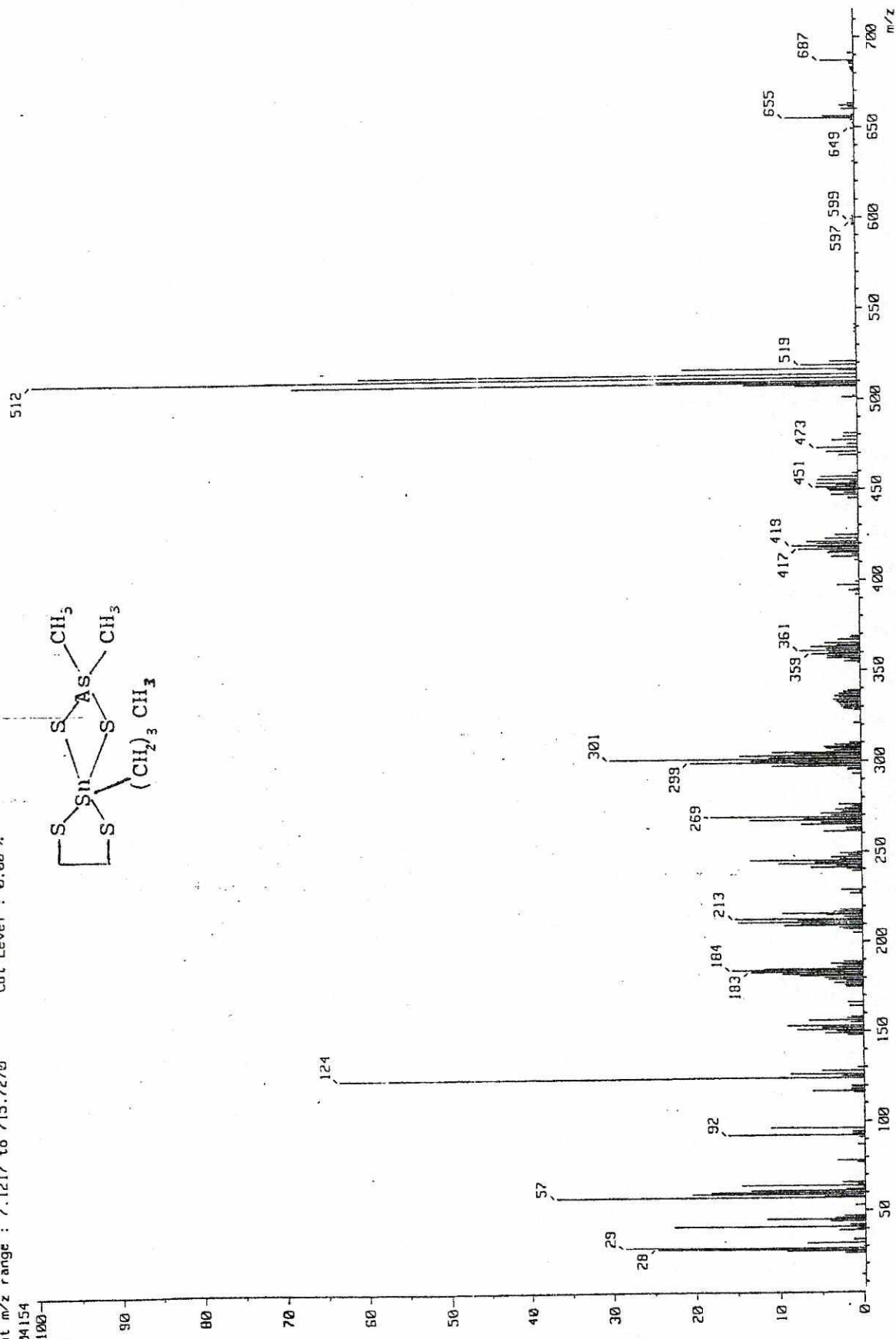
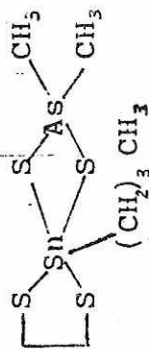


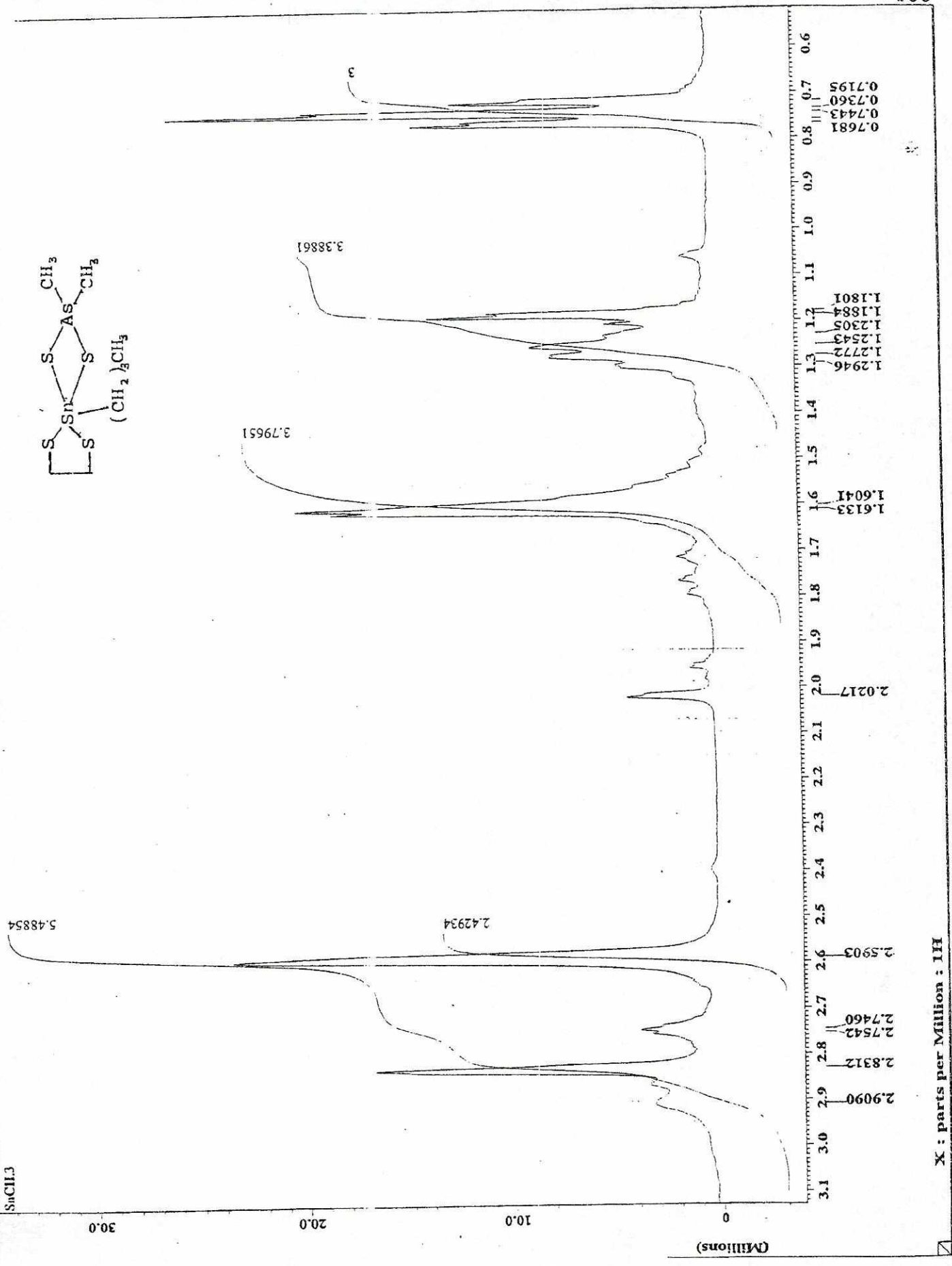


M T C S A R S M L E R I N C B

[Mass Spectrum]

Date : 08-Oct-99 14:24
Data : Dr-Garcia-Veronica-059
Sample: SnCH
Note : -
Inlet : Direct
Spectrum type : Normal Ion [NF-Linear]
RT : 2.20 min
Scan# : (58,90)-(58,66)
BP : m/z 512.0000
Output m/z range : 7.1217 to 715.7270
Cut Level : 0.00 %
Temp : 304.5 deg.C
Ion Mode : EI+





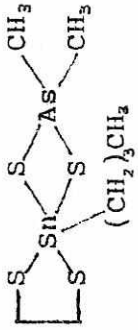
X : parts per Million : 1H

SnCl4

30.0

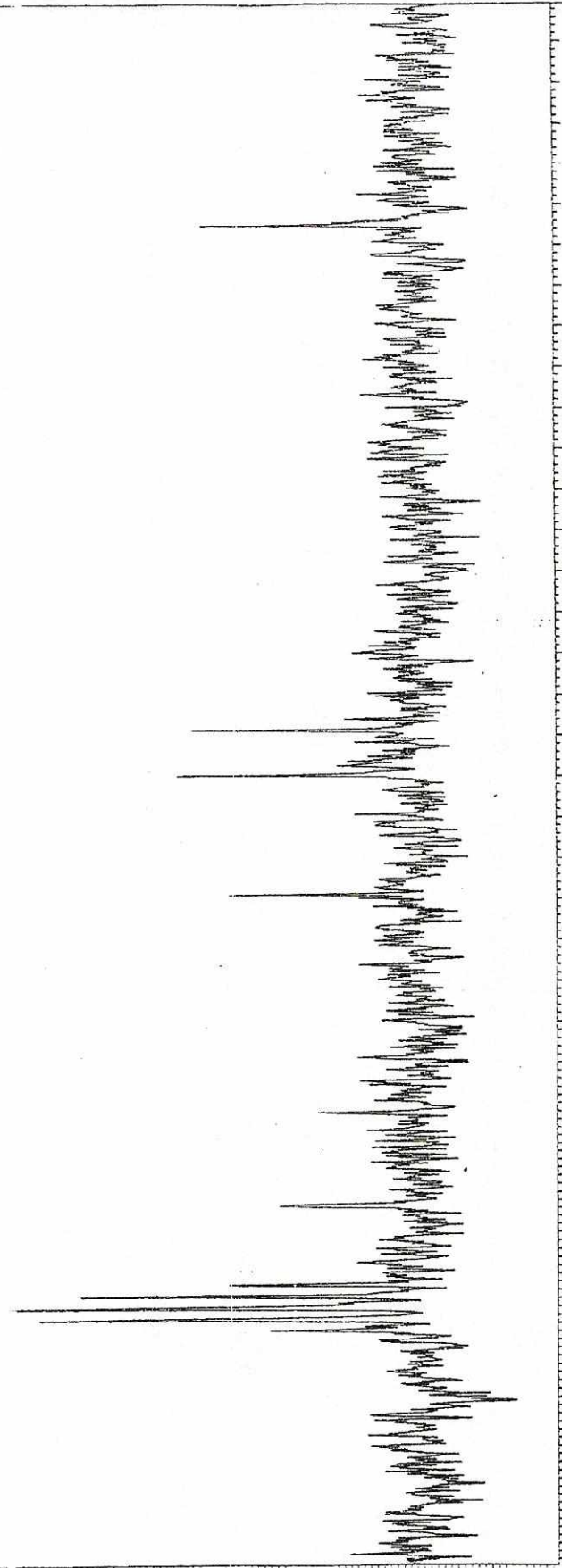
10.0

(Millions)



SnCl₄
Carbono 13.

-3.0 -1.0 1.0 3.0 5.0 7.0 9.0 11.0 13.0 15.0 17.0 19.0 21.0 23.0 25.0



45.0 44.0 43.0 42.0 41.0 40.0 39.0 38.0 37.0 36.0 35.0 34.0 33.0 32.0 31.0 30.0 29.0 28.0 27.0 26.0 25.0 24.0 23.0 22.0 21.0 20.0 19.0 18.0 17.0 16.0 15.0 14.0 13.0 12.0 11.0 10.0 9.0

13.5313
25.8747
26.9815
29.9128
35.2334
37.5540

X : parts per Million : 13C

