

00572.  
2e)  
2.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO



ESTUDIO DE LOS ESPECTROS DE MASAS DE ALGUNOS QUELATOS DE  
Ni (II), Cu (II), Cu (III) y Cr (III) CON ATOMOS DE AZU  
FRE COMO DONADORES.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

T E S I S  
Que para obtener el grado de  
MAESTRO EN CIENCIAS  
(QUIMICA INORGANICA)

Presenta el I.Q.  
IGNACIO RODRIGUEZ ROBLES  
Octubre de 1980

3-1024

XQ2/R63 e 1980



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## C O N T E N I D O

Capítulo I.	INTRODUCCION	PAG. 1 - 12
Capítulo II.	PARTE EXPERIMENTAL	13 - 17
Capítulo III.	ESQUEMA DE INVESTIGACION Y CONSIDERACIONES GENERALES EN LA OBTENCION DE RESULTADOS.	18 - 21
Capítulo IV.	PRESENTACION DE RESULTADOS Y OBTENCION DE CONCLUSIONES PARTICULARES.	22 - 158
Capítulo V.	CONCLUSIONES GENERALES DEL TRABAJO.	159 - 168
Apendice I.	CALCULO TEORICO DE PATRONES MULTI-ISOTOPICOS POR MEDIO DE UN PROGRAMA DE COMPUTACION.	169 - 185
	BIBLIOGRAFIA	186 - 188

**C A P I T U L O I**  
**I N T R O D U C C I O N**

## I N T R O D U C C I O N

En el presente trabajo, se utilizó la espectrometría de masas (impactos electrónicos), para el estudio de algunos complejos metálicos con átomos de azufre como donadores provenientes de diversos ligandos con objeto de referir los resultados de cada uno de los espectros obtenidos, a las amplias investigaciones realizadas en este campo, sobre complejos metálicos derivados de los acetilacetatos (1,2,3) tomando en consideración que en este último caso el oxígeno actúa como átomo donador, mientras que en los ligandos utilizados en este trabajo, en general, los átomos de azufre tienen esta función.

Los ligandos empleados fueron:

monotio acetilacetona; ( Sacac ).

ditio acetil acetona; ( SacSac ).

N, N, dimetil, ditiocarbamilo; ( $m_{e_2}$  dtc).

Sulfuro de bis (N,N, dimetil, tiocarbamilo) ( $Me_4ts$ ).

sulfuro de tiurema

disulfuro de bis (N,N, dimetil tiocarbamilo) ( $Me_4tds$ ).

disulfuro de tiurema

Los iones metálicos utilizados para la formación de estos quelatos fueron: Ni (II), Cu (III), Cu (II), Cr (III).

Los compuestos sintetizados son:

1.  $Ni (CH_3-C(S)-CH-C(O)-CH_3)_2$  ;  $Ni (Sacac)_2$ , Bis (monotioacetil acetonato) de Ni (II)
2.  $Ni (CH_3-C(S)-CH-C(S)-CH_3)_2$   $Ni (Sac Sac)_2$   
Bis (ditioacetil acetonato) de Ni (II)

3.  $[\text{CuCl} (\text{S}_2\text{CN}-(\text{CH}_3)_2)]_2$ ;  $[\text{CuCl}(\text{Me}_2\text{dtc})]_2$   
 Mu dicloro bis (N,N,dimetil ditio carbamato) de Cu (II).
4.  $\text{CuCl}_2 (\text{S}_2\text{CN}-(\text{CH}_3)_2)$ ;  $\text{CuCl}_2 (\text{Me}_2\text{ dtc})$   
 dicloro, (N,N,dimetil ditio carbamato) de Cu (III).
5.  $[\text{Cr}(\text{Me}_2\text{N}-\text{C}(\text{S})-\text{S}-\text{C}(\text{S})-\text{N Me}_2)\text{Cl}_2] \text{ Cl}$   
 $[\text{Cr} (\text{Me}_2\text{ts})_2 \text{ Cl}_2] \text{ Cl}$   
 Cloruro de dicloro, bis (sulfuro de bis (N,N, dimetil tiocarbamato) de cromo (III)
6.  $[\text{Cr} (\text{Me}_2\text{N}-\text{C} (\text{S})-\text{S}-\text{S}-\text{C} (\text{S})-\text{N Me}_2)\text{Cl}_2] \text{ Cl}$   
 $[\text{Cr} (\text{Me}_4\text{tds})_2 \text{ Cl}_2] \text{ Cl}$   
 Cloruro de dicloro, bis (disulfuro de bis - (N,N, dimetil tiocarbamato) de cromo (III)

Los estudios sobre espectros de masas de complejos metálicos aparecen con poca frecuencia en la literatura, debido a las bajas volatilidades relativas de estos compuestos, por lo que es necesario operar el espectrómetro a altas temperaturas, lo cual origina que los complejos sufran descomposiciones de tipo pirolítico (4,5,6) hasta después del año de 1967, se consideró que existían un buen número de complejos metálicos, aparte de los derivados de las 1,3 dicetonas, que eran más o menos resistentes a la mencionada descomposición térmica, lo cual permitió examinar por espectrometría de masas un grupo de dioximas de níquel (7), siendo éste, uno de los primeros trabajos que permitió el análisis por Espectrometría de Masas de un buen número de quelatos metálicos, con propiedades ampliamente diferentes como por ejemplo derivados metálicos de: quinoleína fluorada (8), 1,3 dicetonas (9,10), tiocetonas (11). -- organosilamidas (12).

En el caso que nos ocupa, ligandos con átomo de azufre como donadores, sólo un limitado número de publicaciones se encuentran en la literatura como por ejemplo, Ditiolatos con iones metálicos de Ni, Pd, Pt (13,14,15), Bisditiocarbamatos con iones metálicos de Cr, Fe, Co, Ru, Rh, - Tl (5), tris ditiocarbamatos (4,16), Iodobis ditiocarbamatos con átomos metálicos As, Cr (17), Clorobisditiocarbamato de Fe (5), tris ditioacetil acetatos de Rh e Ir. (18) y una referencia relativamente reciente (1978), donde se utiliza la espectrometría de masas para demostrar la presencia de dos impurezas en una muestra presumiblemente pura de bis (ditio acetilacetato) de Ni (II), referencia en la cual sólo se informan la presencia de iones moleculares (19), sin describir el resto del espectro.

En general los espectros de masas que se han obtenido han sido objeto de cierta interpretación cuando la estabilidad del agente quelatante es adecuada (6), y los picos más prominentes que contienen al ion metálicos, se atribuyen a la pérdida de uno ó dos ligandos completos o a fracciones de los mismos, encontrándose también que el grado de fragmentación esta relacionado en la mayoría de los casos con las diferencias en la fuerza de enlace metal-ligando (20).

De acuerdo a la bibliografía revisada, se hará un breve resumen sobre las características generales encontradas en los análisis de los espectros de masas de compuestos análogos a los estudiados en este trabajo.

Monotio acetilacetatos y Ditioacetil acetatos.

En el estudio del espectro de masas de los compuestos tris acetilacetatos de Rh, Ir, Fe y Co. (18), se afirma, sin dar más detalles, la aparición de los iones moleculares correspondientes a los complejos tris de Rh e Ir, sin que aparezcan los respectivos iones moleculares de Fe y Co en cuyos espectros el pico de mayor masa corresponde a iones fragmentarios de fórmula general  $ML_2^+$  en una referencia posterior (1978), se utiliza el espectro de masas del

$\text{Ni}(\text{Sac Sac})_2$  para demostrar que existen impurezas de  $\text{Ni} \cdot -$   $(\text{Sac Sac})(\text{Sacac})$  y  $\text{Ni}(\text{Sacac})_2$ , el espectro de masas fue realizando a 70 e.v. y se informan únicamente tres picos correspondientes a los iones moleculares del compuesto y sus impurezas (19):

320 (322) correspondiente a  $^{58}\text{Ni}(\text{Sac Sac})_2 (^{60}\text{Ni})$

304 (306) correspondiente a  $^{58}\text{Ni}(\text{Sac Sac})(\text{Sacac}) (^{60}\text{Ni})$

288 (290) correspondiente a  $^{58}\text{Ni}(\text{Sacac})_2 (^{60}\text{Ni})$

Por otro lado cabe mencionar que aunque a  $150^\circ\text{C}$ , existe una descomposición lenta, este tipo de compuestos son lo suficientemente estables para dar, en el espectro de masas, fuertes picos debidos al ion molecular (21).

Las propiedades de los quelatos metálicos derivados de la mono y ditioacetilacetona han sido estudiadas con detalle por varios investigadores (22,23). Sin embargo, no se cuenta con un buen número de referencias en cuanto al estudio de espectrometría de masas de estos complejos, por lo que es conveniente, tomando en cuenta, la similitud estructural que existe con los acetilacetatos, los cuales han sido ampliamente estudiados, mostrar los resultados -- más generales y relevantes de las investigaciones realizadas en la espectrometría de masas de los acetilacetatos.

Al analizarse los espectros de masas de varios elementos metálicos divalentes (21), se encontró que para el caso del espectro del bis acetilacetato de Niquel (II), -- los iones más prominentes, eran derivados generalmente de la forma monomérica mientras que al estudiar algunos trisacetilacetatos de metales trivalentes, se observaron picos de baja intensidad derivados de las formas dimericas y trimericas, observandose también que los iones de formula general  $\text{M}(\text{acac})_n$  pierden fragmentos del tipo  $\text{CH}_2$ , cuando  $n=1$  ó  $n=2$ , ó bien un ligando completo (acac), cuando  $n=3$ ,

aunque en algunas ocasiones los iones pierden fragmentos de ligando.

La presencia de los iones con un número non de electrones pueden ser cambiados a los iones con electrón par y viceversa, por cambio en el número de oxidación del átomo metálico en los mencionados fragmentos (25), ya que la transferencia de un electrón de uno de los ligandos a un orbital del metal, es debida a un cambio en la distribución electrónica causada por la diferencia en el poder de compartición de electrones entre el metal y los ligandos.

Al establecer los diagramas de fragmentación se observó que cuando un ligando comienza a fragmentarse, excepto - en algunos casos en que el grupo - OH queda unido al metal, la eliminación de tal ligando es completa, antes de que un siguiente ligando comience a fragmentarse (25).

De la determinación de las transiciones metaestables, se sugiere que el esquema de descomposición de los acetilacetatonatos involucra disociaciones consecutivas (26). También del estudio de metaestables de  $\text{Co}(\text{acac})_3$  y  $\text{Co}(\text{acac})_2$  fue posible determinar que del ion molecular existe una pérdida inicial de un radical metilo seguido por la pérdida sucesional de monóxido de carbono, etileno y nuevamente monóxido de carbono para producir al final el ion metálico  $\text{M}^+$ .

En el estudio del espectro de masas del bis acetilacetionato de  $\text{Cu}(\text{II})$ , se observó también, la eliminación sucesiva de los grupos alquilo de la periferia del anillo quelato.

Haciendo un esfuerzo de síntesis, podemos decir que -- las características de los espectros de masas de los complejos metálicos derivados de los acetilacetatonatos se caracterizan por:

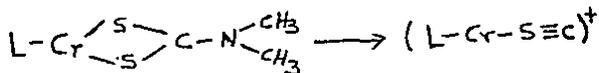
1. En general los picos correspondientes a los iones moleculares son grandes.
2. En algunos casos se presentan iones que representan formas monoméricas, diméricas y -- hasta triméricas de estos quelatos.
3. En algunas fragmentaciones se deducen cambios en los números de oxidación de los -- iones metálicos, por transferencia de un -- electrón de uno de los ligandos al ion metálico.
4. En la mayoría de los casos, se observa que la fragmentación de estos quelatos se lleva a cabo en etapas sucesivas, las cuales implican, la eliminación de los grupos alquilo -- periféricos al anillo quelato, rompimiento del anillo y eliminación del resto del ligando y posteriormente al proceso se repite con el siguiente ligando.

- **Tiocarbamatos**

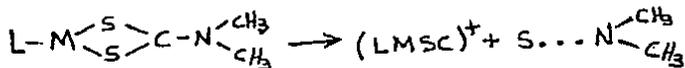
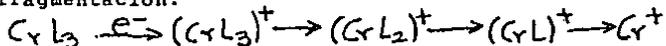
En el estudio de los quelatos trisditio carbamatos, -- con metales como As, Sb, Bi (16), en ningún caso se observa el ion molecular, y los iones fragmentarios con mayor masa que contienen al ion metálico contienen solamente dos ligandos ditiocarbamato, los picos con mayor intensidad son correspondientes a iones polinucleares del tipo  $M_n S_m$  para  $n=1,4$  y  $m=0-5$ , la mayoría de los picos se atribuyen a impacto electrónico y/o a la descomposición térmica de los compuestos dentro del espectrómetro.

En el estudio comparativo realizado por Hauser y otros (4), de los trisditiocarbamatos de Cr (III) e In (III), se observa la presencia del ion molecular del quelato de Cr, - mientras que el del quelato de In no aparece, este hecho se atribuye a que el Cr (III), tiene una mayor capacidad que - el In (III), para ser aceptor de tipo  $\text{W s} \rightarrow \text{Cr}$ , debido a que contiene la capa  $t_{2g}$  parcialmente llena ( $t_{2g}^3$ ), a diferencia del In (III) que tiene una configuración  $t_{2g}^6 e_g^4$ , con base en esta explicación se puede concluir que la esfera de coordinación  $\text{CrS}_6$  está más fuertemente enlazada que - su similar  $\text{InS}_6$ .

El análisis de otros picos, para el caso del complejo - de Cr, indica que el fragmento más prominente corresponde a  $\text{CrL}_2^+$  el cual fue identificado por la transición metaestable  $412 \rightarrow 292$  ( $\text{CrL}_3$ ) $^+$   $\rightarrow$  ( $\text{CrL}_2$ ) $^+$ , siendo la parte eliminada posiblemente un ligando sin carga, también por la -- identificación del metaestable correspondiente, se comprobó la transición  $292 \rightarrow 216$  6



De manera general, se estableció que existen dos caminos de fragmentación.



Siendo estos resultados comparables a los espectro de masas del  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  (1,28), donde se postula la presencia - de los iones  $\text{CrL}^+$  y  $\text{CrL}_2^+$ , sin embargo en este caso el patrón de  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ , no tiene fragmentos similares a  $(\text{L Cr} - \text{SC})^+$  y  $(\text{CrS})^+$ .

En el estudio por espectrometría de masas de complejos bis y trisditiocarbamatos de Cr, Fe, Co, Ru, Rh y Tl (5), - en los complejos tris, aparecen los iones moleculares para los quelatos de Ru, Rh y Cr, con una intensidad relativamente grande mientras que son pequeños para los complejos correspondientes al Fe y Co y el ion molecular del quelato de Tl no aparece, los tamaños relativos de los picos reflejan la fuerza de enlace para la esfera de coordinación  $MS_6$ . En general el ion fragmentario más importante involucra la pérdida de un ligando, tal fragmento es  $M(S_2 CNR_2)_2^+$ , el cual es el pico base para los complejos de Fe y Cr, y en los otros casos es relativamente grande excepto para el Tl, otro mecanismo de fragmentación de estos complejos bis y tris ditiocarbamatos involucra la pérdida de  $S_2$  y  $SCNR_2$  (ligando menos un átomo de azufre). Los iones  $MS^+$  son prominentes para el caso de Fe, Co y Tl, pero muy pequeños para el Cr, Ru y Rh, otros fragmentos importantes son los iones isotiocianato excepto para el Tl, aparentemente la pérdida de  $CS_2^+$  ocurre exclusivamente con el Fe ( $S_2 CN(CH_3)_2$ )<sub>2</sub>, produciendo  $Fe(S_2 CNR_2)NR_2^+$ , en el estudio del cloro bis (N, N, dimetil ditiocarbamato) de Fe,  $FeCl(S_2 C-N(CH_3)_2)_2$ , la fragmentación mayor se manifiesta por la pérdida de cloro, para dar el complejo bis (N,N, dimetil ditiocarbamato) de Fe, el cual tiene un patrón de fragmentación similar al  $Fe(S_2 CNR_2)_2^+$ .

La temperatura de operación del espectrómetro fue de -200°C y la energía de trabajo de 70 e.V, en general se cree que los fragmentos encontrados son originados por impactos electrónicos, aunque el efecto de la temperatura en la posible descomposición pirolítica de estos quelatos no puede ser ignorada.

En cuanto al estudio realizado por Tsipis y otros (17) de compuestos del tipo I -  $M(S_2 CNR_2)_2$  con iones metálicos de As, Sb, y Bi, no aparecen los respectivos iones molecu-

lares, debido a que se supone que existe una descomposición pirolítica debida a la temperatura a la que se inyectan los complejos metálicos (170-250°C), atribuyéndose a este hecho la aparición de los picos base ( $R_2$  NCS)+ y  $CS_2$ +. Se propone un mecanismo de fragmentación que considera inicialmente dos caminos: 1) La pérdida de yodo (más importante) y 2) La pérdida de un ligando prosiguiendo en ambos casos la fragmentación por los caminos anteriormente mencionados; por lo que podemos concluir que las características principales de los análisis de espectros de masas de este tipo de compuestos será:

1. La aparición de los iones moleculares depende en gran medida de la fuerza del enlace M-S, aparecerán los iones moleculares cuando el metal sea un buen aceptor de tipo  $\sigma$ .
2. En todos los casos existe la preocupación que algunos fragmentos que aparecen en los espectros de masas sean debidos a los efectos de descomposición de los complejos por causa de las altas temperaturas utilizadas en los espectrómetros.
3. La región de altas masas de los quelatos metálicos del tipo  $M(S_2CNR_2)_n$  -- para  $n=1,2,3$ , se caracterizan por la pérdida de los grupos  $(S_2CNR_2)$  (ligando),  $S, S_2$  y  $SCNR_2$  (ligando menos un átomo de azufre), mientras que en compuestos del tipo  $X - M(S_2CNR_2)_2$  para  $X = Cl, I$ , antes de seguir los pasos recién mencionados, primero se elimina el halógeno.

### Sulfuros y Disulfuros de Tiurema

Debido a que los disulfuros de tiurema son conocidos hace mucho tiempo por romperse térmicamente en dos radicales ( $S_2$   $CNR_2$ ) (ditiocarbamato) (29), es difícil encontrar -- análisis por espectro de masas de quelatos metálicos de este tipo ya que se descompondrían pirolíticamente a la alta temperatura de operación del espectrómetro debido que su volatilidad es baja; Given y otros (5) realizó el estudio del espectro de masas del ligando puro disulfuro de tiurema encontrando que el ión molecular ( $R_2$  NC (S) -S-S-C(S) $R_2$ <sup>+</sup>, aparecía con una intensidad relativa muy baja lo cual indicaba el eficiente rompimiento del enlace S-S, por causas térmicas, este espectro de masas fué comparado con el del ditiocarbamato de sodio resultando muy similares los dos entre sí, con lo cual se puede concluir que el disulfuro de tiurema se rompe pirolíticamente en dos ligandos ditiocarbamato.

Aunque la espectrometría de masas puede tener una amplia variedad de usos en la química inorgánica, la información más accesible es aquella que se obtiene de un espectro de baja resolución de un compuesto particular; la masa molecular del compuesto es un dato que puede ser determinado con facilidad, encontrando la relación M/e para el ión molecular además de que cada compuesto da un espectro de masas característico, el cual puede servir como medio de identificación, aunque debemos reconocer que el espectro puede ser ligeramente diferente, al utilizar otros espectrómetros.

El problema con el que nos encontramos inicialmente es la identificación de los iones fragmentarios correspondientes a los diferentes picos que aparecen en el espectro; esta caracterización puede ser realizada, considerando las características químicas del compuesto en estudio, frecuentemente es necesario considerar los patrones multisotópicos basados en las abundancias relativas de los elementos que presumiblemente constituyan cada uno de los fragmentos, para es

to en el presente trabajo se construyeron tablas teóricas con ayuda de una computadora (ver apéndice) que predicen las alturas relativas de los mencionados patrones multisotópicos, una vez definidos los iones fragmentarios resultan de interés las reacciones que son responsables de la formación de estas especies, sin embargo, el esquema completo de fragmentación sólo se podrá establecer con cierta certeza cuando ha sido posible determinar un buen número de transiciones metaestables.

Como en el presente caso se establecen esquemas de tallados de fragmentación, es necesario recordar que gran parte de los esquemas son puramente especulaciones, aunque si se dispone de gran cantidad de datos aumenta la probabilidad de que las reacciones supuestas sean directamente responsables - de las especies observadas.

Aunque las reacciones de rearrreglo de iones (formación de fragmentos más complejos), son frecuentes a realizarse dentro del espectrómetro y en algunos casos puede causar - confusiones, la correcta interpretación de las mismas puede - ayudar a la determinación estructural del compuesto en estudio,

En la mayoría de los casos se acostumbra a predecir la energía de disociación de enlaces de compuestos, basándose en las intensidades relativas que los fragmentos con carga eléctrica pero es necesario aclarar que puede resultar peligroso predecir propiedades moleculares en estado basal de los patrones de fragmentación que aparecen en el espectro de masas, dadas las altas energías a las que se sujeta el compuesto en estudio (50 a 70 e.v.).

De los complejos metálicos preparados y estudiados en este trabajo, la literatura disponible indica que su estudio y caracterización ha sido preferentemente a través de -- otros medios de análisis diferentes a la espectrometría de masas. Como por ejemplo resonancia magnética nuclear, espectro de infrarrojo, de terminaciones de conductividad eléctrica, - espectros electrónicos (21, 30, 31) mencionando (21) la utili

zación de la espectrometría de masas como una herramienta auxiliar, es por ésto que el presente trabajo está enfocado directamente a realizar un estudio lo más concienzudo posible - de algunos de los complejos metálicos que contienen átomos de azufre como donadores por medio del análisis por impactos electrónicos, dicho estudio pretende contribuir al esclarecimiento de las propiedades de enlace que la presencia del átomo de -- azufre le confiere a los complejos metálicos, comparando estas propiedades las cuales ... algunas veces son novedosas y marcadamente diferentes a aquellas correspondientes a análogos de oxígeno... (21).

**CAPITULO II**

**PARTE EXPERIMENTAL**

## PARTE EXPERIMENTAL

a) S I N T E S I S

Con objeto de estudiar los espectros de masas de -- compuestos de coordinación con átomos de azufre donadores, se utilizarán iones metálicos como  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  y como ligandos, tiuremas (sulfuro y disulfuro) y mono y ditioacetilacetatos,

Los compuestos preparados en el laboratorio fueron los siguientes:

R E S U L T A D O SI.- Preparación de  $\text{Ni (Sacac)}_2$  y  $\text{Ni (Sac Sac)}_2$ 

Estos dos compuestos fueron preparados de acuerdo a las técnicas de síntesis planteadas en la referencia (21), obteniéndose los siguientes resultados:

	Referencia (21)	Obtenido
C o l o r	Cristales café oscuros	Cristales café oscuros
Punto de fusión	166°C	167°C

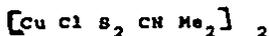
Ni (SacSac) <sub>2</sub> Referencia (21)		Obtenido
Color	Cristales café rojizos	Cristales café rojizos
Punto de fusión	Descompono 200 °C	Descompono 202°C

Nota sobre la síntesis:

En la mencionada referencia (21) se recomienda en una de las fases de la síntesis, el burbujeo vigoroso de H<sub>2</sub> S (g) por diez horas, siendo este tiempo muy corto ya que para completar la reacción se necesitaron aproximadamente 25 horas de burbujeo, por otro lado, se tuvo un intento fallido dado que se introdujo el H<sub>2</sub> S (g) sin desecar, lo cual impidió la formación de complejo deseado, por lo cual se tuvo que hacer pasar el H<sub>2</sub> S(g) por un tubo que contenía Ca Cl<sub>2</sub> (s) anhidro, por lo demás, quitando lo demorado de la reacción no se presentaron contingencias extras.

## II.- Preparación de [Cu ClS<sub>2</sub> CN Me<sub>2</sub>]<sub>2</sub> y [Cu Cl<sub>2</sub> S<sub>2</sub> CN Me<sub>2</sub>]

Estos compuestos fueron preparados de acuerdo con la referencia (31) obteniéndose los siguientes resultados:



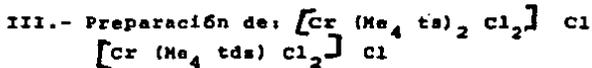
Referencia (31)		Obtenido
Color	Cristales café verdoso	Cristales café verdoso
Punto de fusión	- - -	210°C



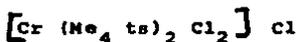
	Referencia (31)	Obtenido
C o l o r	Cristales café rojizos	Cristales café rojizos
Punto de fusión	140°C	142°C

Notas sobre la síntesis:

En este caso las técnicas recomendadas en la referencia (31) fueron adecuadas, no se presentó ningún problema, tanto en la preparación como en la purificación.



Los anteriores compuestos, fueron sintetizados de acuerdo con la referencia (30) y se obtuvieron los siguientes resultados:



	Referencia (30)	Obtenido
C o l o r	Café oscuro	Café oscuro
Punto de fusión	- - -	descompone aprox. 240°C



	Referencia (30)	Obtenido
C o l o r	Café oscuro	Café oscuro
Punto de fusión	- - -	descompone aprox. 160°C

Notas sobre la síntesis:

Si siguiendo las técnicas apuntadas en la referencia (30), no se tuvo ningún problema en la preparación de estos compuestos.

b) ESPECTROS DE MASAS

Para realizar los espectros de masas, se utilizó el espectrómetro disponible en el Instituto de Química de la U.N.A.M., modelo RMu-7H Double Focussing marca HITACHI-PERKIN ELMER.

Se introdujeron dentro del mencionado espectrómetro seis compuestos:

- 1.- Ni (Sacac)<sub>2</sub>
- 2.- Ni (SacSac)<sub>2</sub>
- 3.- [CuCl (S<sub>2</sub>CN Me<sub>2</sub>)]<sub>2</sub>
- 4.- CuCl<sub>2</sub> (S<sub>2</sub> CN Me<sub>2</sub>)
- 5.- Cr (Me<sub>4</sub>ts)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Cl
- 6.- Cr (Me<sub>4</sub>tds)<sub>2</sub> cl<sub>2</sub> Cl

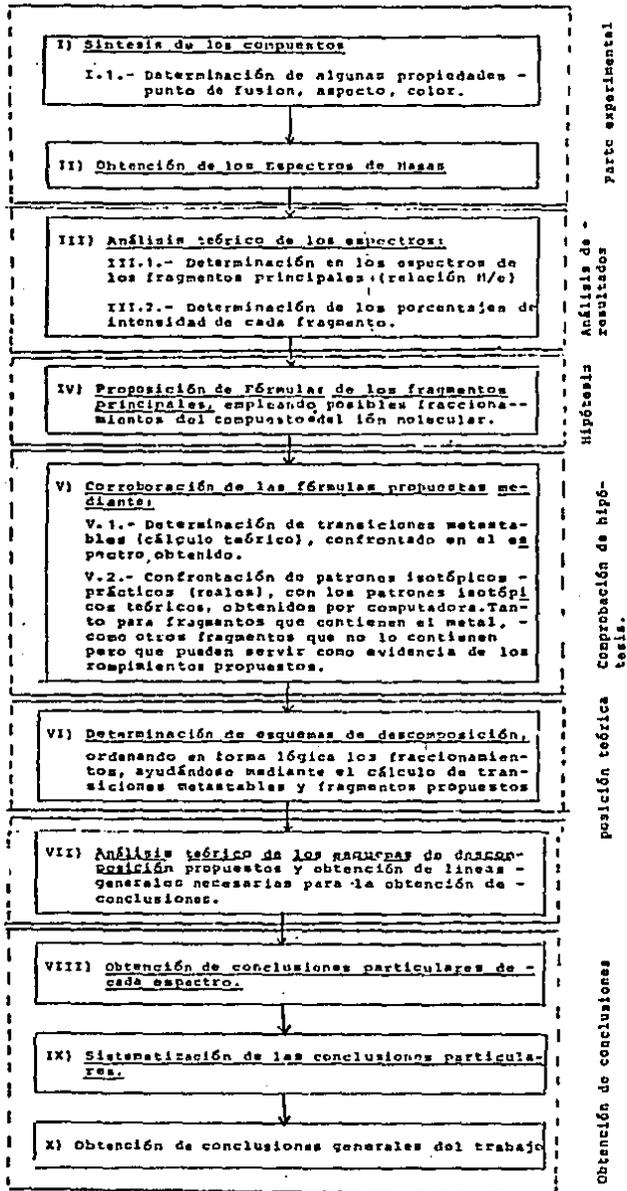
Las condiciones registradas en la siguiente tabla fueron el resultado de varios intentos variando la temperatura y la energía de operación del espectrómetro, a estas condiciones fue a las que se detectaron los "picos" con mayor definición

Compuesto	Espectro No.	Temperatura Cam. Ioniz.	Temperatura Int. Dir.	Potencial de Ionización
$[\text{Ni}(\text{sacac})_2]$	918	190°C	80°C	50 e.v.
$[\text{Ni}(\text{Sac Sac})_2]$	587	150°C	130°C	70 e.v.
$[\text{Cu Cl S}_2 \text{ CN Me}_2]_2$	899	180°C	85°C	50 e.v.
$[\text{Cu Cl}_2 \text{ S}_2 \text{ CN Me}_2]$	520	180°C	130°C	50 e.v.
$[\text{Cr}(\text{Me}_4 \text{ ts})_2 \text{ Cl}_2] \text{Cl}$	589	250°C	250°C	70 e.v.
$[\text{Cr}(\text{Me}_4 \text{ tds})_2 \text{ Cl}_2] \text{Cl}$	590	250°C	250°C	70 e.v.

**CAPITULO III**

**ESQUEMA DE INVESTIGACION Y CONSIDERACIONES  
GENERALES EN LA OBTENCION DE RESULTADOS.**

## ESQUEMA DE INVESTIGACION EMPLEADO EN EL TRABAJO



## CONSIDERACIONES GENERALES EN LA OBTENCION DE RESULTADOS

En relación al esquema de investigación empleado en el presente trabajo, se hace necesario hacer algunas consideraciones generales, con objeto de tener por un lado sistematizados los resultados y por otro lado evitar al máximo las repeticiones al hacer el respectivo análisis de cada compuesto y su espectro de masas.

1.- Con respecto a la síntesis de los seis compuestos estudiados, se consideró que estos deberían ser caracterizados -- por su aspecto físico y su punto de fusión, siendo los resultados satisfactorios.

2.- Los espectros de masas fueron realizados según consta en la parte experimental, con el espectrómetro existente en el Instituto de Química de la U.N.A.M., siendo las condiciones de -- operación del espectrómetro para cada compuesto las consignadas -- en la página 17 de la parte experimental.

3.- Con los espectros de masas obtenidos para los seis compuestos, se identificaron los fragmentos principales, asignando les una fórmula estructural de acuerdo a probables rompimientos -- del compuesto o del ión molecular, los resultados con respecto a la aparición del ión molecular son los siguientes:

$[Ni (Sacac)_2]$  Apareció con una intensidad de 50.3%

$[Ni (Sac Sac)_2]$  Apareció con una intensidad de 11.8%

$[Cu Cl S_2 CN Me_2]_2$  No apareció

$[Cu Cl_2 S_2 CN Me_2]$  Apareció con una intensidad de 3.4%

$[Cr (Me_4 ts)_2 Cl_2] Cl$  No apareció

$[Cr (Me_4 tds)_2 Cl_2] Cl$  No apareció

3.1.- En el caso de los complejos de cromo, aunque el ión molecular no apareció, debido a la descomposición pirolítica, debido a los picos que aparecieron  $M/e = 412$ , -  $M/e = 298$  y  $M/e = 292$ , se cree que al descomponerse los complejos, hubo un rearrreglo produciéndose el quelato tris -- (N,N, dimetil ditiocarbamato) de cromo (III).

3.2.- En general, los fragmentos que presumiblemente contienen el metal, son de baja intensidad (%) por lo que resultó difícil asignar y comprobar las fórmulas propuestas para los fragmentos principales.

4.- En cada caso se identificaron algunos fragmentos que no contenían al átomo metálico, con objeto de proporcionar más argumentos sobre los fraccionamientos propuestos.

5.- La determinación de los "picos metastables" - que certificaran las transiciones probables, no proporcionó, en todos los casos, evidencia total de los fraccionamientos propuestos.

6.- Con objeto de confrontar el patrón isotópico - que aparece en cada uno de los espectros obtenidos, con ayuda de un programa de computadora (ver apéndice I), se desarrolló el cálculo teórico de los patrones isotópicos de cada uno de los fragmentos principales, basándose exclusivamente en elementos cuya composición isotópica fuera variable tanto en especies de diferente masa, como en su abundancia, eliminándose elementos cuya composición fuera mayor de 98% para uno de los isótopos; esta operación de confrontación fue aplicada - tanto en especies que contenían el átomo metálico, como a -- fragmentos identificados que no lo contienen.

7.- Con la información obtenida del punto 5 y del punto 6, se construyeron los respectivos "Esquemas de descomposición". los cuales representan una propuesta sobre los camminos de descomposición de los complejos dentro del espectrómetro de masas.

8.- Del análisis teórico de los esquemas de descomposición, se proponen en cada caso las conclusiones particulares de la descomposición de cada complejo.

9.- De la sistematización de las conclusiones particulares se hace posible obtener las conclusiones generales del presente trabajo.

**CAPITULO IV**

**PRESENTACION DE RESULTADOS Y  
OBTENCION DE CONCLUSIONES -  
PARTICULARES.**

En el presente capítulo se hará una presentación de los datos obtenidos de cada uno de los espectros de masas analizados presentando:

1.- Discusión de los resultados del espectro de masas correspondiente lo cual a su vez contiene:

1.1.- Consideraciones particulares cuando éstas se tengan que anotar, se han omitido por cuestión de espacio las consideraciones generales, las cuales fueron consignadas en las páginas 19-21 de este trabajo.

1.2.- Conclusiones particulares de cada espectro de masas, en cuanto al número de fragmentos identificados, sus transiciones metastables, así como el número de caminos de descomposición del compuesto o del ión molecular según sea el caso, así como se remarcará la existencia de algunos fragmentos que pueden resultar interesantes.

2.- En seguida se presentará una tabla denominada "Fragmentos probables en el espectro de masas" en la cual se mostrará la relación de M/e de cada fragmento así como la intensidad en % que aparezca en el espectro y la fórmula probable.

3.- Enseguida se consignará una tabla que muestra el cálculo de las transiciones metastables, mostrando exclusivamente aquellas transiciones que se encontraron en el espectro correspondiente.

4.- Como paso siguiente, se muestran tablas en las cuales se hace un análisis de cada fragmento, encontrado en el espectro (incluyendo cuando sea al caso el ión molecular), por medio de la confrontación del patrón isotópico de cada fragmento registrado en el espectro, con el patrón teórico calculado por medio de una computadora (ver apéndice 1), incluyendo tanto los fragmentos que presumiblemente contienen el átomo metálico, como otros fragmentos identificados, marcando con \* la altura del fragmento principal, la cual sirve como base de cálculo del respectivo pa

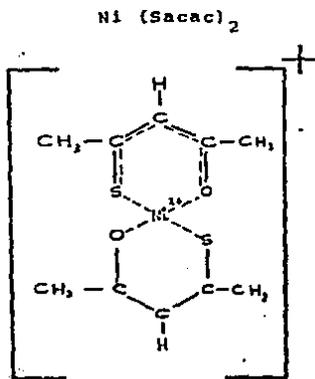
trón isotópico.

5.- A continuación, se presentan esquemas que justifican, mediante el fraccionamiento del compuesto o del ión molecular según sea el caso, la existencia de cada especie propuesta.

6.- En penúltimo lugar se muestran los esquemas que se -- presentan el espectro de masas obtenido, con las respectivas alturas de los "picos"

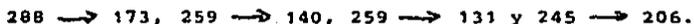
7.- Por último, se muestra un diagrama de descomposición del compuesto o del ión molecular, el cual resume todo lo discutido anteriormente.

Discusión de los resultados del espectro de masas del:



### CONCLUSIONES

1.- Se encontraron 10 especies que contienen el ión metálico y sólo se justificaron cuatro transiciones metastables:



2.- De las tablas correspondientes al cálculo teórico de los patrones isotópicos, contribuyen en su mayoría a justificar los fragmentos propuestos que contienen el átomo metálico excepto:

2.a.- Fragmento  $M/e = 162$ , donde el patrón teórico predice 0.0032 cm y aparece 0.1 cm.

3.- En el espectro aparece con un 100% de intensidad el ligando con  $M/e = 115$  cm. un patrón isotópico aceptable, lo cual permite pensar en que el ión molecular se descompone en su mayoría dejando libre un ligando, para ésto, ver especie  $M/e = 173$ .

4.- En el esquema de fragmentación propuesto se presentaron tres caminos principales:

4.a.- Fragmentos que cuando menos contienen un anillo quelato, M/e = 259 (dos anillos quelato), M/e = 245, - M/e = 220. M/e = 206, M/e = 173, haciéndose la aclaración que exceptuando M/e = 173, el metal está unido al anillo quelato y a un átomo de azufre.

4.b.- Fragmentos que provienen de M/e = 259 -- (2 anillos quelato) que contienen el átomo metálico unido a - dos átomos de oxígeno que son las especies que tienen una - mayor intensidad (M/e = 140, 13.9% y M/e = 131, 8.5%).

4.c.- Fragmento que contiene al átomo de níquel unido a dos átomos de azufre M/e = 255.

5.- De las transiciones metastables identificadas, sólo una proviene del ión molecular (288 → 173), donde M/e = 173, es aquella donde se ha eliminado un ligando del ión molecular.

6.- Debido a que existen cinco estructuras que contienen uno o dos anillos quelato, se debe de afirmar que estas estructuras son relativamente estables, notándose en el mecanismo de descomposición propuesto para estas especies que primeramente se eliminaron los grupos externos del anillo quelato y posteriormente éste se rompe, eliminándose las fracciones del anillo roto antes de abrirse el siguiente anillo quelato.

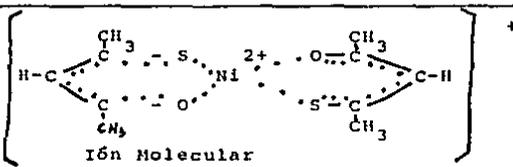
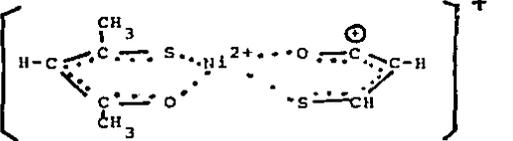
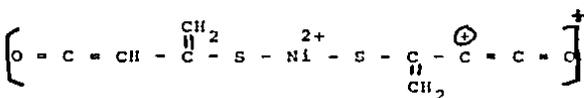
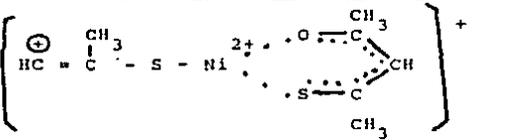
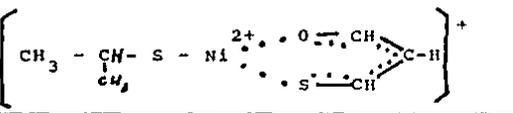
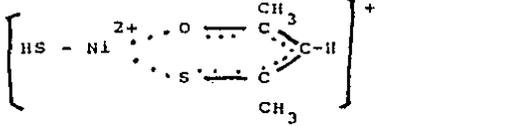
7.- Es notorio que en los esquemas de descomposición propuestos, desprende con mayor facilidad el grupo  $[\text{CH}_3 - \overset{\oplus}{\text{C}} = \text{O}]^+$  que el grupo semejante  $[\text{CH}_3 - \overset{\oplus}{\text{C}} = \text{S}]^+$ , lo que implica una cierta estabilidad para el enlace metal-azufre.

8.- Los fragmentos (no interviniendo el metal) identificados, refuerzan en gran medida los rompimientos propuestos para el ión molecular.

## Fragmentos probables del espectro

de masas del: Ni (Sacac)<sub>2</sub>

T A B L A A

M/o	intensidad	Fórmula probable.
288	50.3%	 Ión Molecular
259	0.7%	
255	0.7%	
245	0.7%	
220	1.5%	
206	5.7%	

M/e	Intensidad	Fórmula probable
173	11.6%	$\left[ \begin{array}{c} \text{Ni}^{2+} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}^{\oplus} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C-H} \end{array} \\ \text{S} \text{---} \text{C} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]^+$
162	3.1%	$\left[ \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{O} - \text{Ni}^{2+} - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \right]^+$
140	13.9%	$\left[ \text{CH} \equiv \text{C} - \text{O} - \text{Ni}^{2+} - \text{O} - \text{C} \equiv \text{CH} \right]^+$
131	8.5%	$\left[ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{O} - \text{Ni}^{2+} - \text{O} - \text{CH}_3 \right]^+$

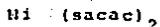
## T A B L A B

Identificación de metastables en el espectro de masas del:

Ni (Sacac)2

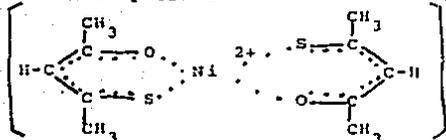
Transición $(M/e)_I \rightarrow (M/e)_{II}$	$(M/e)_I$	$(M/e)_{II}^2$	Pico metastable $(M/e)_{II}^2 / (M/e)_I$
288 $\rightarrow$ 173	288	29129	103.9
259 $\rightarrow$ 140	259	19600	75.6
259 $\rightarrow$ 131	259	17161	66.2
245 $\rightarrow$ 206	245	42436	173.2

Determinación teórica de especies que aparecen en el espectro de masas de:

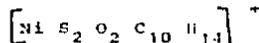


Fragmento principal M/e = 288

Fórmula probable



Fórmula condensada



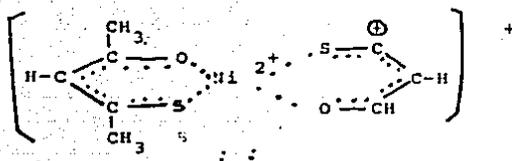
Ión Molecular

T A B L A 1

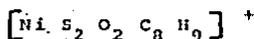
M/e	Intensidad	% Norm.	Altura Teórica (cm.)	Altura Real (cm.)
288	0.6115	1.0000	6.4000*	6.4
239	0.0090	0.0160	0.1024	0.3
290	0.2905	0.4751	3.0406	3.0
291	0.0155	0.0253	0.1619	0.2
292	0.0544	0.0906	0.5796	0.6
293	0.0017	0.0028	0.0179	---
294	0.0139	0.0227	0.1453	0.1
295	0.0002	0.0003	0.0019	---
296	0.0010	0.0016	0.0152	---

Fragmento principal M/e = 259

Fórmula probable



Fórmula condensada

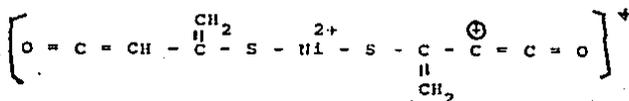


T A B L A 2

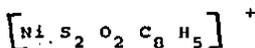
M/e	Intensidad	% Norm.	Altura Teórica (cm.)	Altura Real (cm.)
259	0.6115	1.0000	0.1000 <sup>a</sup>	0.1
260	0.0098	0.0160	0.0016	---
261	0.2905	0.4751	0.0475	---
262	0.0155	0.0253	0.0025	---
263	0.0544	0.0906	0.0091	---
264	0.0017	0.0028	0.0003	---
265	0.0139	0.2227	0.0023	---
266	0.0002	0.0003	0.0000	---
267	0.0010	0.0016	0.0002	---

Fragmento principal M/e = 255

Fórmula probable



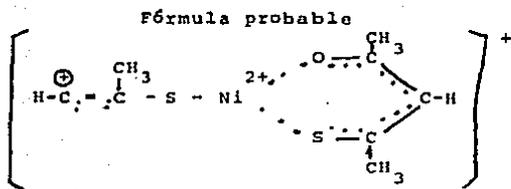
Fórmula condensada



T A B L A 3

M/e	Intensidad	% Norm.	Altura Teórica (cm.)	Altura Real (cm.)
255	0.6115	1.0000	0.1000*	0.1
256	0.0098	0.0160	0.0016	---
257	0.2905	0.4751	0.0475	---
258	0.0155	0.0253	0.0025	---
259	0.0544	0.0906	0.0091	---
260	0.0017	0.0028	0.0003	---
261	0.0139	0.0227	0.0028	---
262	0.0002	0.0003	0.0000	---
263	0.0010	0.0016	0.0002,	---

Fragmento principal M/e = 245



Fórmula condensada



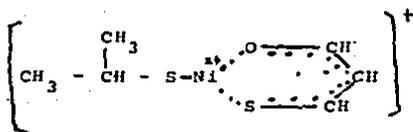
T A B L A 4

M/e	Intensidad	% Norm.	Altura Teórica (cm.)	Altura Real (cm.)
245	0.6115	1.0000	0.1000*	0.1
246	0.0098	0.0160	0.0016	---
247	0.2905	0.4751	0.0475	0.1
248	0.0155	0.0253	0.0025	---
249	0.0544	0.0906	0.0091	---
250	0.0017	0.0028	0.0003	---
251	0.0139	0.0227	0.0023	---
252	0.0002	0.0003	0.0000	---
253	0.0010	0.0016	0.0002	---

Fragmento principal M/e = 220

Fórmula Probable

Fórmula condensada

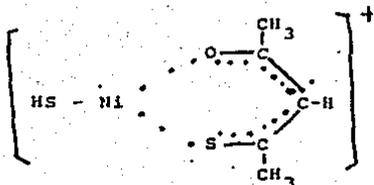


T A B L A 5

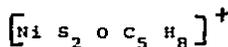
M/e	Intensidad	% Norm.	Altura Teórica (cm.)	Altura Real (cm.)
220	0.6115	1.0000	0.2000*	0.2
221	0.0098	0.0160	0.0032	---
222	0.2905	0.4751	0.0950	0.1
223	0.0155	0.0253	0.0051	---
224	0.0544	0.0906	0.0181	---
225	0.0017	0.0028	0.0006	---
226	0.0139	0.0227	0.0045	---
227	0.0002	0.0003	0.0001	---
228	0.0010	0.0016	0.0003	---

Fragmento principal M/e = 206

Fórmula probable



Fórmula condensada



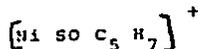
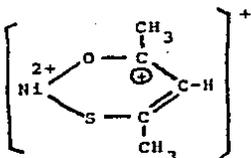
T A B L A 6

M/e	Intensidad	% Norm.	Altura Teórica (cm.)	Altura Real (cm.)
206	0.6115	1.0000	0.5000*	0.5
207	0.0098	0.0160	0.0080	---
208	0.2905	0.4751	0.2375	0.2
209	0.0155	0.0153	0.0127	
210	0.0544	0.0906	0.0453	---
211	0.0017	0.0028	0.0014	---
212	0.0139	0.0227	0.0114	---
213	0.0002	0.0003	0.0002	---
214	0.0010	0.0016	0.0008	---

Fragmento principal  $M/e = 173$ 

Fórmula probable

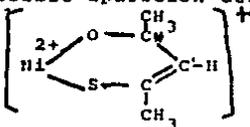
Fórmula condensada



T A B L A 7

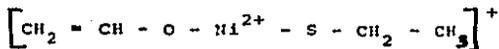
M/e	Intensidad	% Norm.	Altura Teórica (cm.)	Altura Real (cm.)
173	0.6437	1.0000	1.5000*	1.5
174	0.0051	0.0079	0.0119**	1.1**
175	0.2771	0.4305	0.6458	0.5
176	0.0139	0.0216	0.0324	0.3**
177	0.0459	0.0713	0.1070	0.1
178	0.0008	0.0012	0.0018	---
179	0.0125	0.0194	0.0291	---
180	0.0001	0.0002	0.0003	---
181	0.005	0.0008	0.0012	---

\*\* En el fragmento  $M/e = 174$ , se observa que la altura real está aumentada por la posible aparición del fragmento:

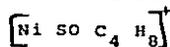


Fragmento principal M/e = 162

Fórmula probable



Fórmula condensada



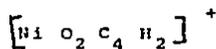
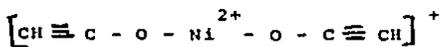
T A B L A B

M/e	Intensidad	% Norm.	Altura Teórica (cm.)	Altura Real (cm.)
162	0.6437	1.0000	0.4000*	0.4
163	0.0051	0.0079	0.0032	0.1
164	0.2771	0.4305	0.1722	0.2
165	0.0139	0.0216	0.0086	---
166	0.0459	0.0713	0.0285	---
167	0.0008	0.0012	0.0005	---
168	0.0125	0.0194	0.0078	---
169	0.0001	0.0002	0.0001	---
170	0.0005	0.0006	0.0003	---

Fragmento principal  $M/e = 140$ 

Fórmula probable

Fórmula condensada



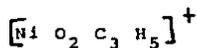
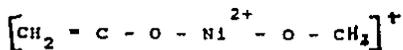
T A B L A 9

M/e	Intensidad	% Norm.	Altura Teórica (cm.)	Altura Real (cm.)
140	0.6776	1.0000	1.8000*	1.8
141	0.0000	0.0000	0.0000	0.2
142	0.2616	0.3861	0.6950	0.8
143	0.0125	0.0184	0.03312	---
144	0.0366	0.0540	0.0972	0.1
145	0.0000	0.0000	0.0000	---
146	0.0116	0.0171	0.0308	0.1

Fragmento principal M/e = 131

Fórmula probable

Fórmula condensada



T A B L A 10

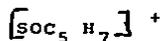
M/e	Intensidad	% Norm.	Altura Teórica (cm.)	Altura Real (cm.)
131	0.6776	1.0000	1.2000*	1.2
132	0.0000	0.0000	0.0000	---
133	0.2616	0.3861	0.4633	0.4
134	0.0125	0.0184	0.0221	0.1
135	0.0366	0.0540	0.0648	0.1
136	0.0000	0.0000	0.0000	---
137	0.0116	0.0171	0.0205	---

Algunas especies que aparecen en el espectro de masas que no contienen el átomo metálico.

Fragmento principal M/e = 115 (100% de intensidad)

Fórmula probable

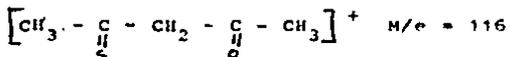
Fórmula condensada

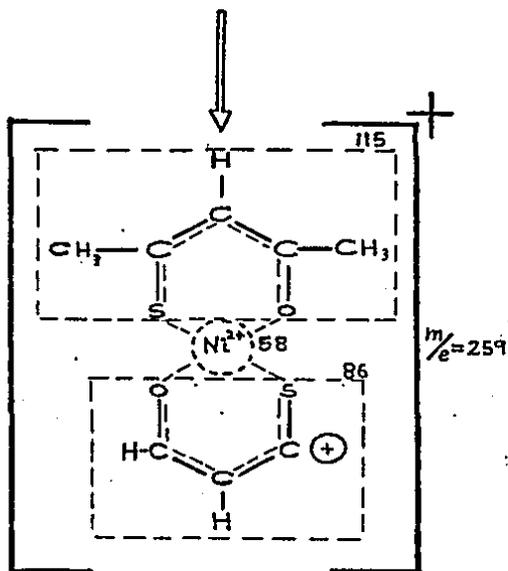
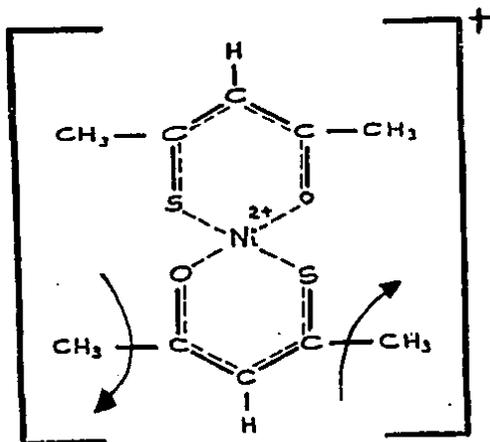


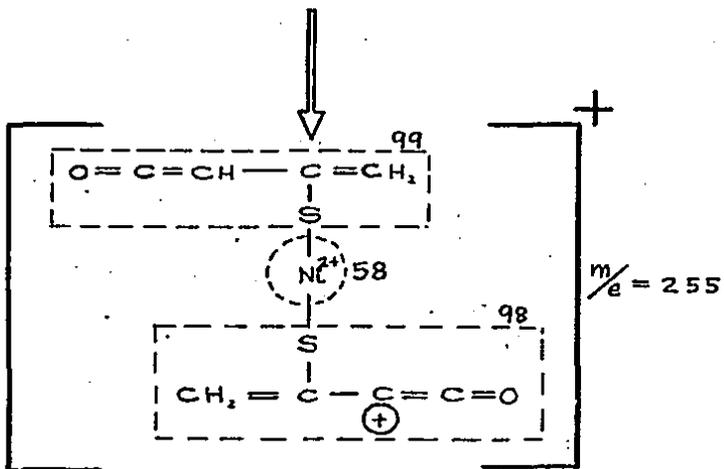
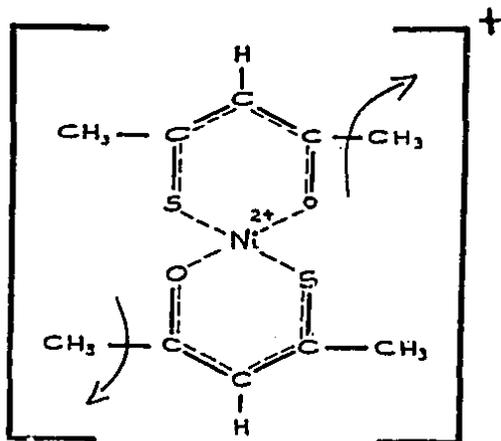
T A B L A 11

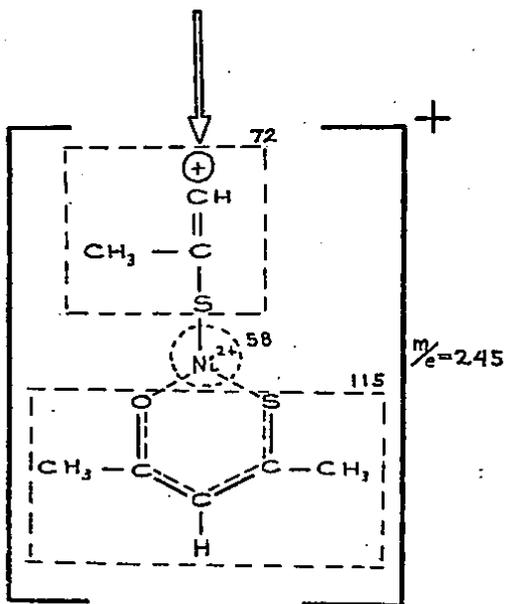
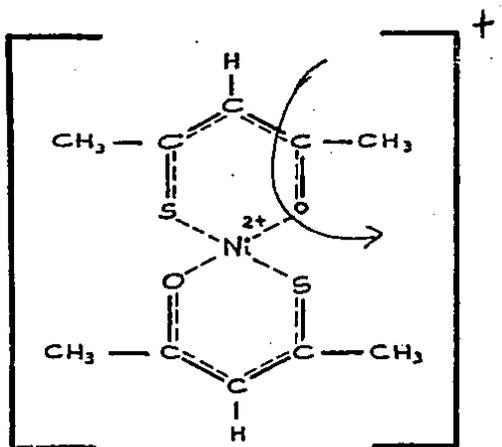
M/e	Intensidad	% Norm.	Altura Teórica (cm.)	Altura Real (cm.)
115	0.9500	1.0000	12.7000*	12.7
116	0.0076	0.0080	0.1016	1.5**
117	0.0422	0.0444	0.5639	0.7

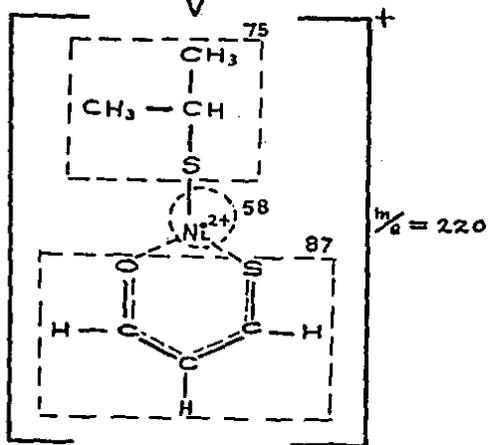
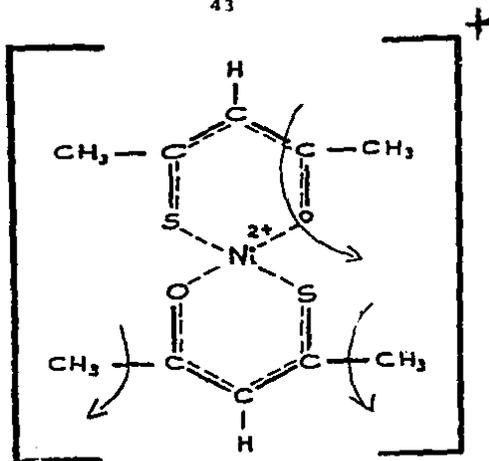
\*\* En este fragmento puede haber sido incrementado por la presencia de la especie.

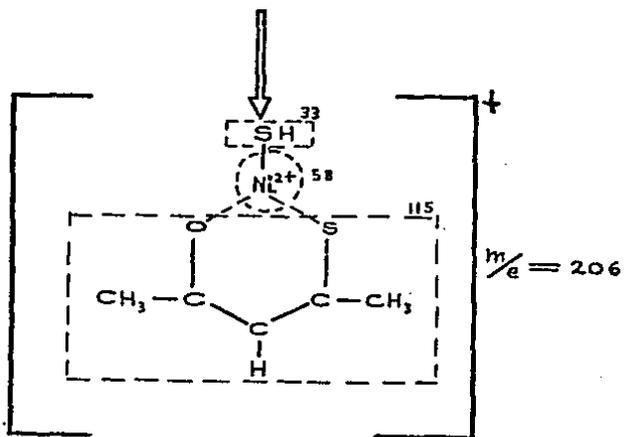
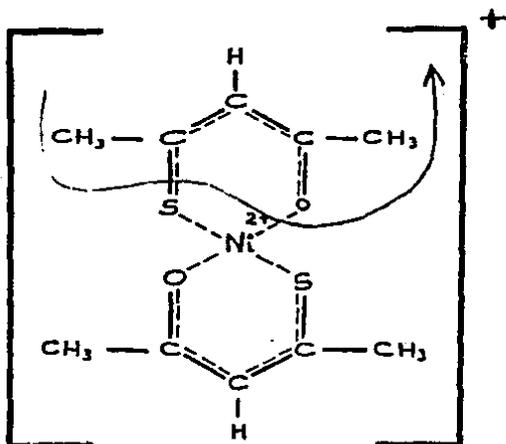


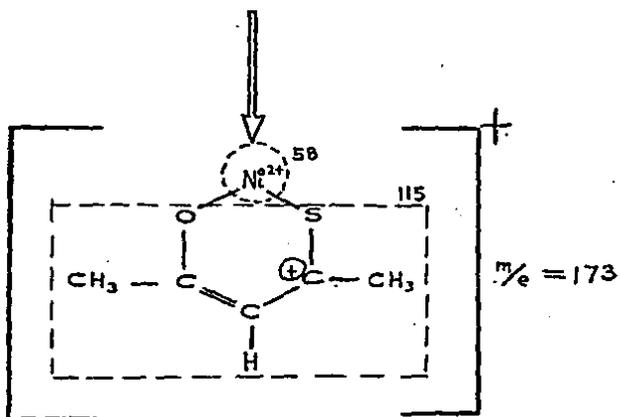
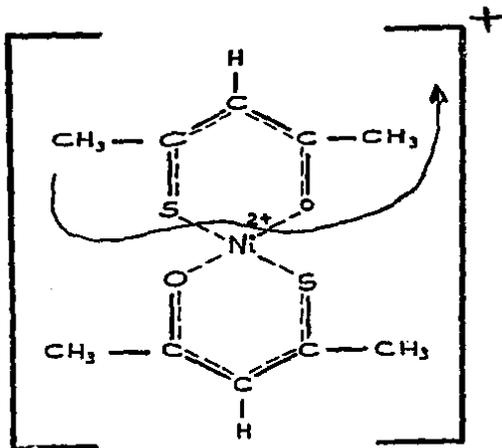


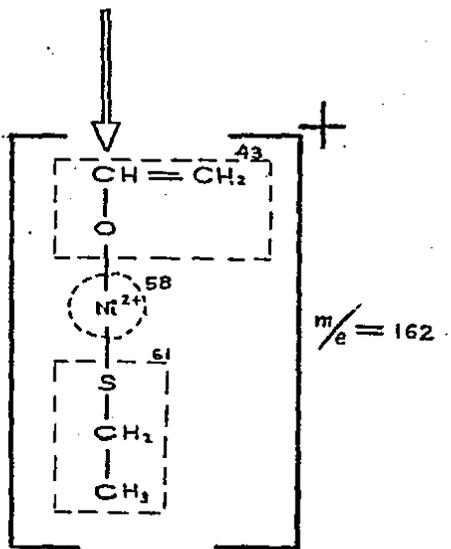
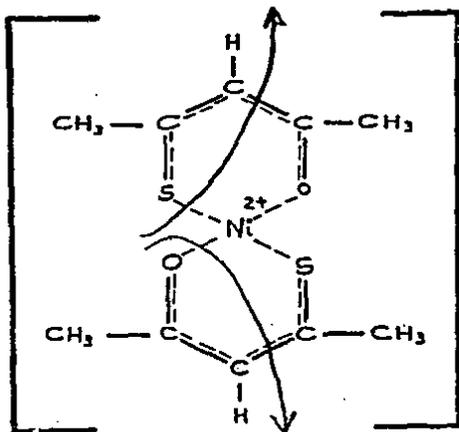


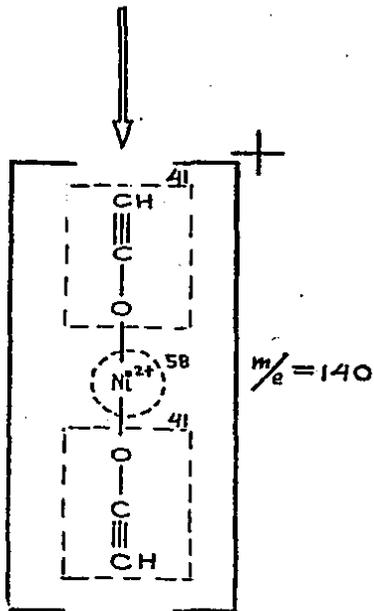
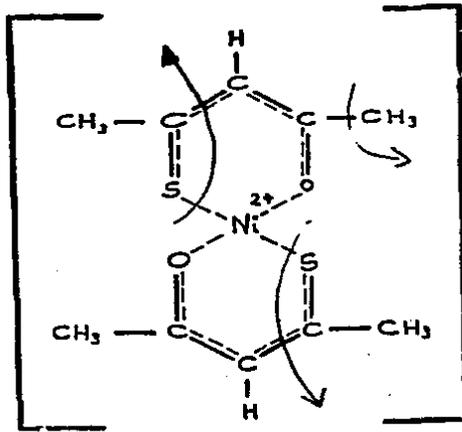


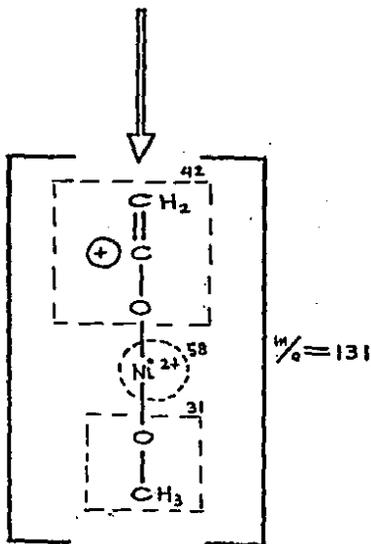
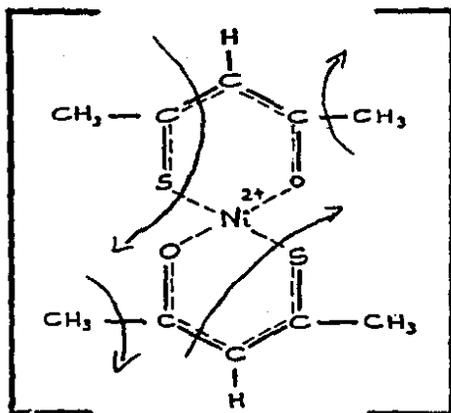






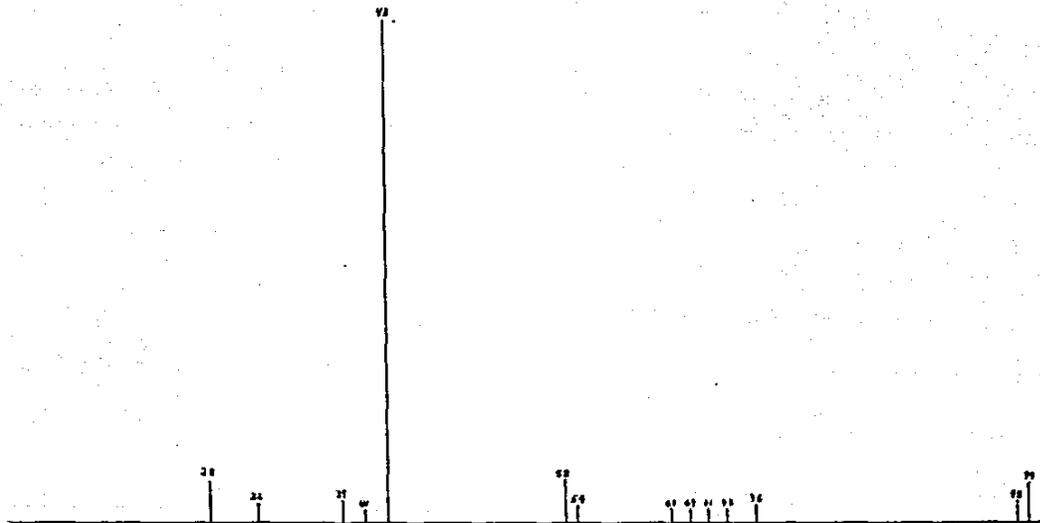






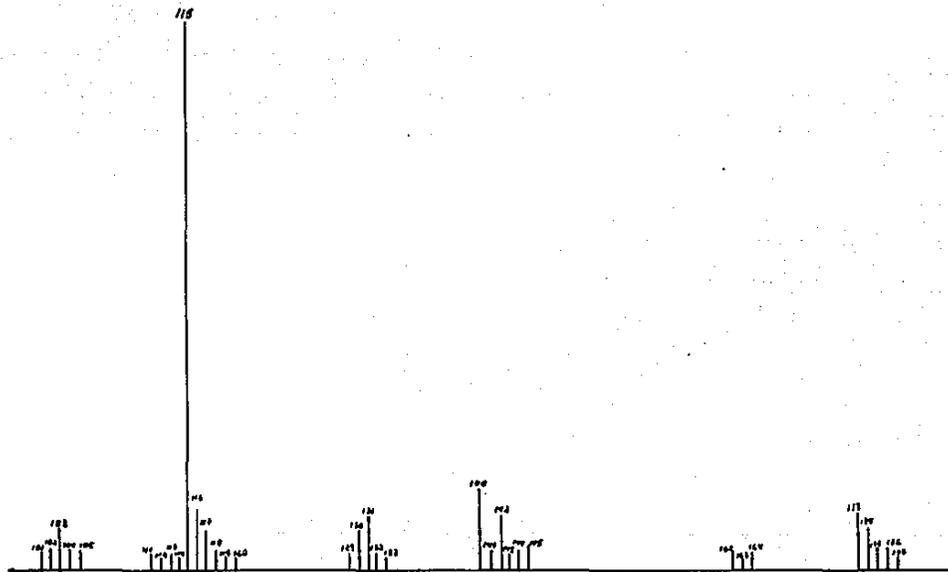
Espectro de masas del  
Ni (Sacac)<sub>2</sub>

1a. parte



Espectro de masas del  
Ni (Sacac)<sub>2</sub>  
2a. parte

50



Espectro de masas del  
Ni(Sacac)<sub>2</sub>  
3ª Parte



$m/e = 288$   
**50.3%**

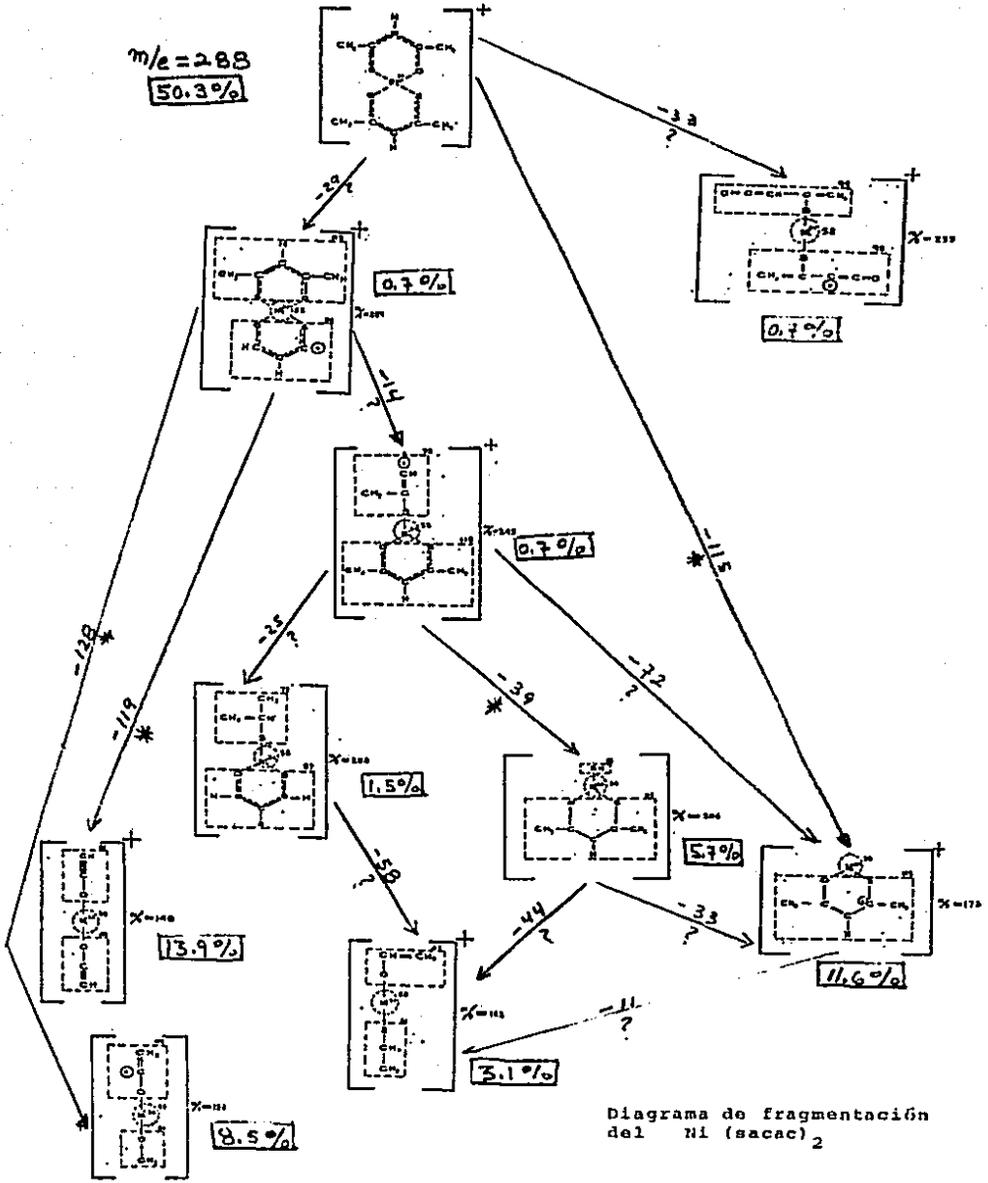
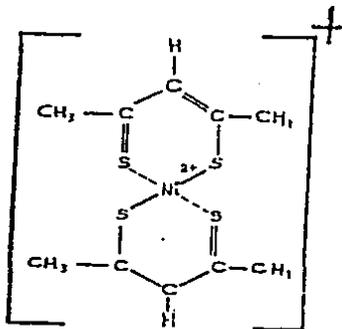


Diagrama de fragmentación del M<sup>+</sup> (sacac)<sub>2</sub>

Discusión de los resultados del espectro de masas del:



#### CONCLUSIONES

1.- Se identificaron cinco especies o fragmentos, - incluyendo el ión molecular y se encontraron siete transiciones metastables  $320 \rightarrow 304$ ,  $320 \rightarrow 194$ ,  $320 \rightarrow 138$ ,  $304 \rightarrow 194$ ,  $288 \rightarrow 194$ ,  $288 \rightarrow 138$  y  $194 \rightarrow 138$ , siendo tres de éstas, provenientes del ión molecular.

2.- La confrontación de los patrones isotópicos reales y teóricos arrojan los siguientes resultados aceptables en los siguientes fragmentos principales:

2.a.- Ión molecular  $M/e = 320$ ,  $M/e = 304$ ,  $M/e = 288$  y  $M/e = 194$ .

Mientras que el fragmento principal predicho en  $M/e = 138$ , aparece en  $M/e = 139$  y en éste, el fragmento secundario  $M/e = 140$ , aparece más pequeño que el teórico (altura).

3.- Aparece con un 100% de intensidad en el espectro, el correspondiente ligando, con los fragmentos  $M/e = 130$  y  $132$  bastante coincidente con el patrón isotópico teórico, - lo cual permite suponer que la mayor parte del compuesto se - fracciona, dejando libre cuando menos un ligando.

4.- En el esquema de fraccionamiento propuesto para el ión molecular se presentaron dos caminos importantes:

4.a.- Eliminación de grupos  $CH_3$ , y rompimiento de anillos quelato, como resultado de este hecho, especies --  $M/e = 304$ ,  $M/e = 288$ , con uniones de los otros átomos de azufre al Niquel.

4.b.- Rompimiento de los anillos quelato, con la presencia de fracciones de los mencionados anillos unidas al metal por dos átomos de azufre  $M/e = 194$ .

5.- Es de hacerse notar que el mecanismo de degradación externa de los anillos quelato es visible en dos fracciones  $M/e = 304$  y  $M/e = 288$ .

6.- La aparición de los fragmentos principales  $M/e = 116$  y  $M/e = 102$  (ausencia de átomo metálico) apoyan el mecanismo de fraccionamiento propuesto.

Fragmentos probables en el espectro de masas del:



T A B L A C

M/e	Intensidad	Fórmula probable
320	11.81%	
304	1.81%	
288	3.63%	
194	1.81%	
139** (138)	18.18%	

\*\* En el espectro aparece 139, pero la masa molecular del fragmento es 138.

## Identificación de Metastables en el espectro de masas de:

Ni (sac Sac)<sub>2</sub>

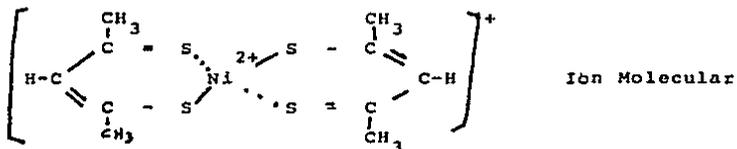
T A B L A D

Transición (M/e) <sub>1</sub> → (M/e) <sub>2</sub>	(M/e) <sub>I</sub>	(M/e) <sub>II</sub> <sup>2</sup>	Picos Metastables	
			(M/e) <sub>II</sub> <sup>2</sup>	(M/e) <sub>I</sub>
320 → 304	320	92416		288.8
320 → 194	320	37636		117.6
320 → 138	320	19044		59.5
304 → 194	304	37636		123.8
288 → 194	288	37636		130.6
288 → 138	288	19044		66.7
194 → 138	194	19044		98.2

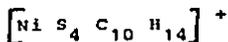
Determinación teórica de especies que aparecen en el espectro de masas de:



Fórmula probable



Fórmula condensada



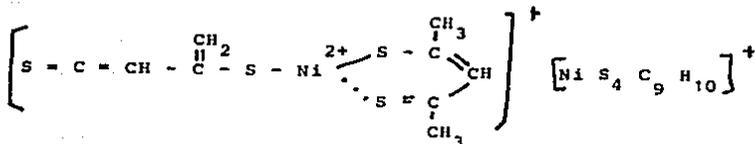
T A B L A 12

H/a	Intensidad %	% Norm.	Altura teórica (Cm.)	Altura real (Cm.)
320	0.5519	1.0000	1.4000 *	1.4
321	0.0177	0.0321	0.0449	0.1
322	0.3114	0.5642	0.7899	0.9
323	0.0194	0.0352	0.0493	0.1
324	0.0745	0.1350	0.1890	0.2
325	0.0038	0.0069	0.0097	---
326	0.0174	0.0315	0.0441	---
327	0.0006	0.0011	0.0015	---
328	0.0022	0.0040	0.0056	---
329	0.0000	0.0000	0.0000	---
330	0.0001	0.0002	0.0003	---

Fragmento principal M/e = 304

Fórmula probable

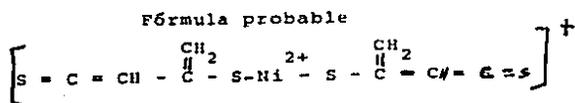
Fórmula condensada



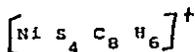
T A B L A 13

M/e	Intensidad %	% Norm.	Altura teórica (Cm.)	Altura real (Cm.)
304	0.5519	1.0000	0.1000*	0.1
305	0.0177	0.0321	0.0032	---
306	0.3114	0.5642	0.0564	---
307	0.0194	0.0352	0.0035	---
308	0.0745	0.1350	0.0135	---
309	0.0038	0.0069	0.0007	---
310	0.0174	0.0315	0.0032	---
311	0.0006	0.0011	0.0001	---
312	0.0022	0.0040	0.0004	---
313	0.0000	0.0000	0.0000	---
314	0.0001	0.0002	0.0000	---

Fragmento principal M/e = 288



Fórmula condensada



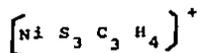
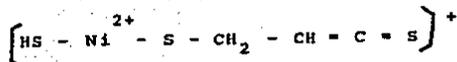
T A B L A 14

M/e	Intensi- dad %	% Norm.	Altura teórica (Cm.)	Altura real (Cm.)
288	0.5519	1.0000	0.2000	0.2
289	0.0177	0.0321	0.0064	---
290	0.3114	0.5642	0.1128	0.1
291	0.0194	0.0352	0.0070	---
292	0.0745	0.1350	0.0227	---
293	0.0038	0.0069	0.0014	---
294	0.0174	-.0315	0.0063	---
295	0.0006	0.0011	0.0002	---
296	0.0022	0.0040	0.0008	---
297	0.0000	0.0000	0.0000	---
298	0.0001	0.0002	0.0000	---

## Fragmento principal M/e = 194

Fórmula probable

Fórmula condensada

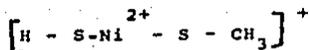


T A B L A 15

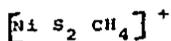
M/e	Intensidad	% Norm.	Altura teórica (Cm.)	Altura real (cm.)
194	0.5810	1.0000	0.3000*	0.3
195	0.0140	0.0241	0.0072	---
196	0.3019	0.5196	0.1559	0.1
197	0.0173	0.0298	0.0089	---
198	0.0652	0.1122	0.0337	---
199	0.0027	0.0046	0.0014	---
200	0.0155	0.0267	0.0080	---
201	0.0004	0.0007	0.0002	---
202	0.0015	0.0026	0.0008	---
203	0.0000	0.0000	0.0000	---
204	0.0001	0.0002	0.0001	---

Fragmento principal M/e = 138 \*\*

Fórmula probable



Fórmula condensada



T A B L A 16

N/o	Intensi- dad %	% Norm.	Altura teórica (Cm.)	Altura real (Cm.)
138	0.6115	1.0000	1.9000*	1.9
139	0.0098	0.0160	0.0304	---
140	0.2905	0.4751	0.9027	0.6
141	0.0155	0.0253	0.0481	---
142	0.0554	0.0906	0.1721	---
143	0.0017	0.0028	0.0053	---
144	0.0139	0.0227	0.0431	---
145	0.0002	0.0003	0.0006	---
146	0.0010	0.0016	0.0030	---

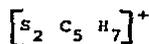
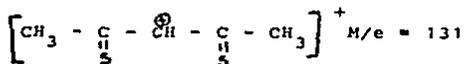
\*\* En el espectro aparece como fragmento principal M/e = 139

Algunas especies que aparecen en el Espectro de masas que no contienen el átomo metálico.

Fragmento principal  $M/e = 131^{**}$

Fórmula probable

Fórmula condensada



T A B L A 17

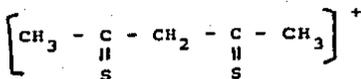
M/e	Intensidad %	% Norm.	Altura teórica (Cm.)	Altura real (Cm.)
131	0.9025	1.0000	11.0000*	11.0
132	0.0144	0.0240	0.2640	---***
133	0.0803	0.1335	1.4685	1.6
134	0.0006	0.0021	0.0231	---
135	0.0018	0.0059	0.0649	---

\*\* Los picos 131, 132, representan el 100 % de intensidad

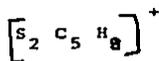
\*\*\* En este caso no se toma en cuenta la altura correspondiente, porque ésta se considera en la Tabla 21.

Fragmento principal M/e = 132

Fórmula probable

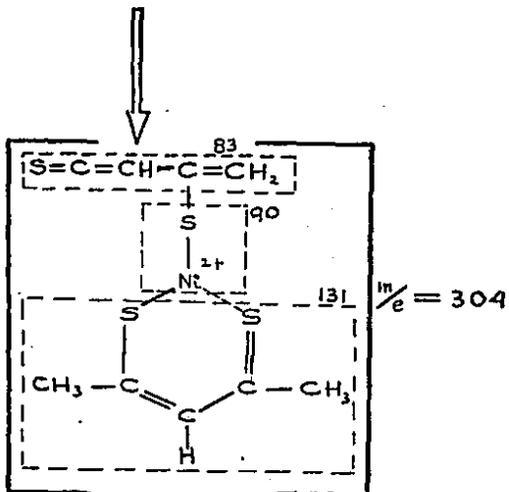
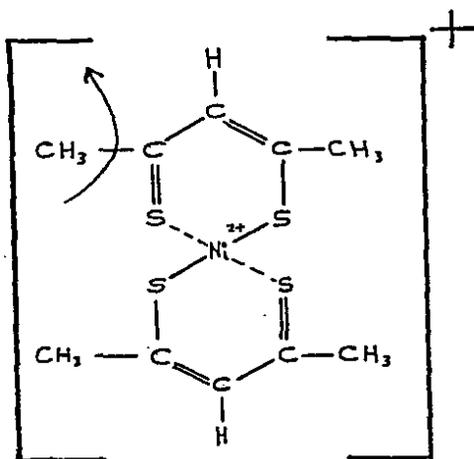


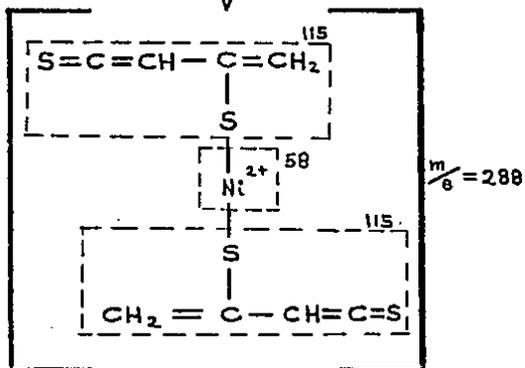
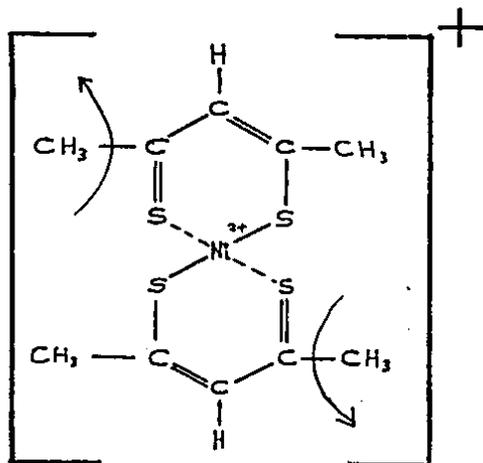
Fórmula condensada

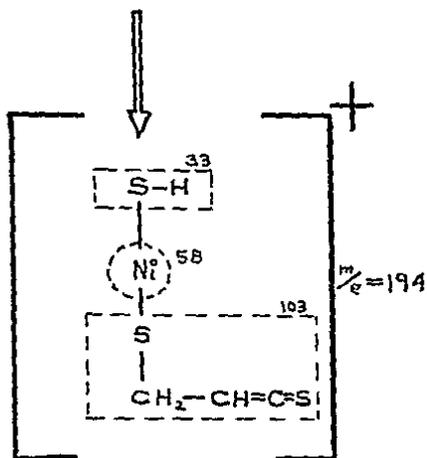
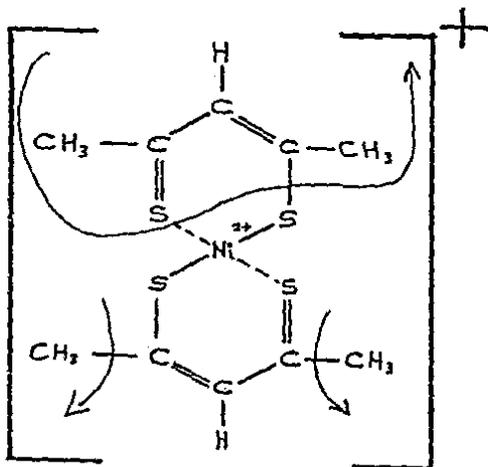


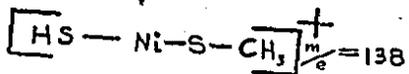
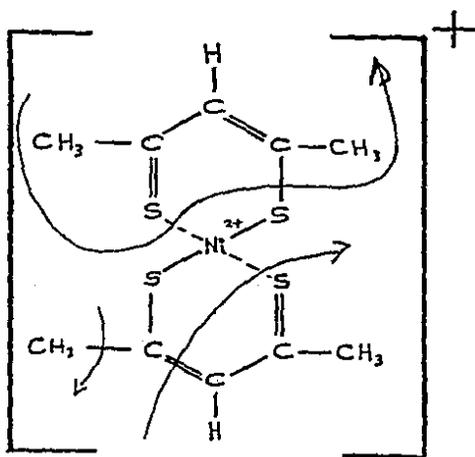
T A B L A 18

M/e	Intensidad %	% Norm.	Altura teórica (Cm.)	Altura real (Cm.)
132	0.9025	1.0000	11.0000*	11.0
133	0.0144	0.0240	0.2640	---
134	0.0803	0.1335	1.4685	1.2
135	0.0006	0.0021	0.0231	---
136	0.0018	0.0059	0.0649	---





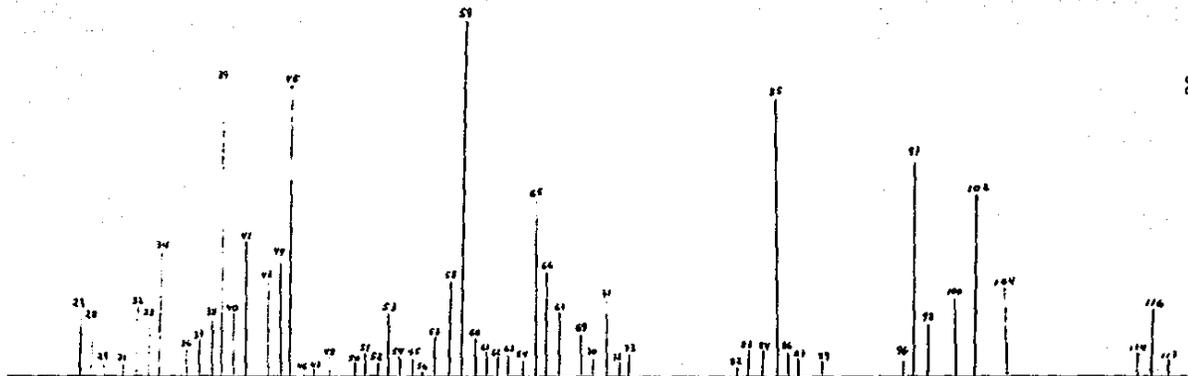




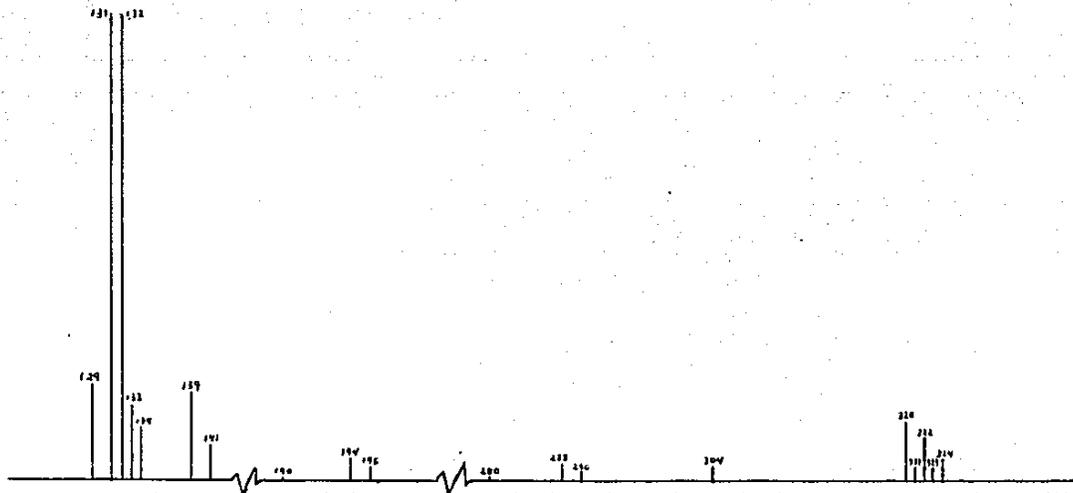
Espectro de masas del

Ni (Sac Sac)<sub>2</sub>

1a. parte



Espectro de masas del  
Ni (Sac Sac)<sub>2</sub>  
2a. parte



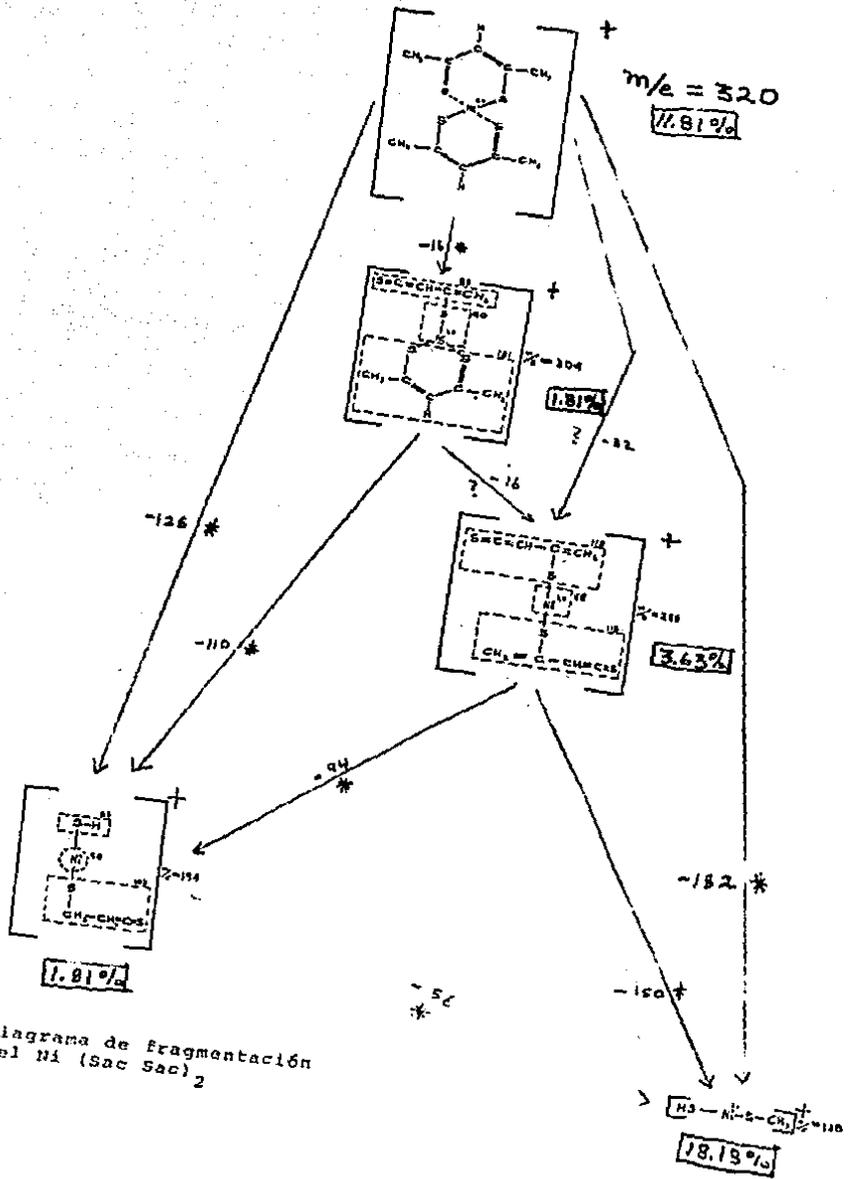
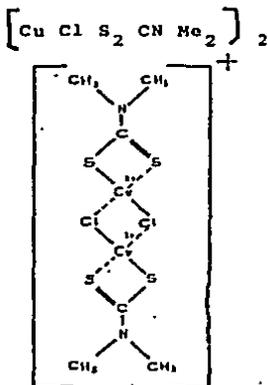


Diagrama de Fragmentación del Ni (Sac Sac)<sub>2</sub>

## DISCUSION DE LOS RESULTADOS DEL ESPECTRO DE MASAS DEL:



## CONSIDERACIONES:

- 1.- Este compuesto según referencia del artículo "Sulphur Ligand Metal Complexes" Part 7, Dalton 1977, pag. 568, se afirma que este compuesto es un dímero.
- 2.- Al calcular la masa molecular del dímero utilizando las masas atómicas de los isótopos más abundantes de los elementos constituyentes del compuesto, se obtiene 436, pero al considerar las contribuciones isotópicas del mismo, la masa molecular resulta en 438.

## CONCLUSIONES:

- 1.- Se identificaron tres especies, el ión molecular no apareció en el espectro, pero aparecieron fragmentos que permiten afirmar la existencia del dímero mencionado, se identificaron tres transiciones metastables, todas ellas provenientes del ión molecular inexistente.

2.- Las tablas correspondientes al cálculo teórico de los patrones isotópicos de los fragmentos principales, ayuda en buena medida a la identificación de los fragmentos propuestos con las siguientes salvedades:

2.a.- En los fragmentos principales M/e = 366 y 303, de los cuatro picos predichos teóricamente, sólo aparecen -- tres con buenas aproximaciones, estando ausentes los picos M/e = 364 y M/e = 301 respectivamente (tablas 24 y 25).

2.b.- En el fragmento M/e = 183, aparecen los tres picos predichos aunque el pico M/e 185, aparece más pequeño de lo predicho (teóricamente 0.4 cm. real 0.1 cm.)

3.- En este caso, no apareció el fragmento correspondiente al ligando M/e = 120, sino un fragmento de éste  $[(CH_3)_2-N-C=S]^+$  M/e = 88 con un 100 % de intensidad, lo que permite pensar que el compuesto no necesariamente se descompone dejando en libertad moléculas de ligando.

4.- En el esquema de fraccionamiento propuesto para este compuesto se presentaron dos caminos principales, aclarándose que los fragmentos identificados contenían en todos los casos anillos quelato.

4.a.- Fragmentos que contienen en forma de quelatos dos átomos de cobre, cuatro de azufre y dos de cloro M/e = 366 y M/e = 303.

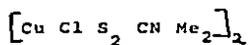
4.b.- Fragmento que contiene un átomo de cobre y dos átomos de azufre, formando un quelato M/e = 183.

5.- La presencia supuesta de los fragmentos M/e = 366 y M/e = 303, son muestras inequívocas de la existencia del dímero.

6.- La aparición de las especies  $M/e = 366$  y  $M/e = 303$ , demuestran una estabilidad del dímero debido a los puentes de -- cloro entre las dos unidades monoméricas, ya que, antes de romperse este puente, se eliminaron los grupos externos a los anillos quelato.

7.- La única especie probable que aparece, proveniente del monómero;  $M/e = 183$ , muestra nuevamente, la estabilidad del anillo quelato con los átomos de azufre y el cobre, sin -- que en este fragmento se encuentren átomos de cloro.

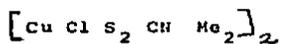
Fragmentos probables en el espectro de masas del:



T A B L A E

M/e	Intensidad	Fórmula probable
366	2.1 %	$\left[ \text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{S})_2 \cdots \text{Cu}^{2+} \cdots \text{Cl} \cdots \text{Cu}^{2+} \cdots \text{S}-\text{C}(\text{S})_2 \right]^+$
303	7.3 %	$\left[ \text{N}=\text{C}-\text{S}-\text{Cu}^{2+} \cdots \text{Cl} \cdots \text{Cu}^{2+} -\text{S}-\text{CH}_3 \right]^+$
183	6.3 %	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{C}(\text{S})_2 - \text{Cu}^{2+} \right]^+$

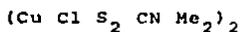
Identificación de metastables en el espectro de masas de:



T A B L A F

Transición		Pico metastable		
$(M/e)_I \longrightarrow$	$(M/e)_{II}$	$(M/e)_I$	$(M/e)_{II}^2$	$(M/e)_{II}^2 / (M/e)_I$
438 $\longrightarrow$	366	438	133956	305.8
438 $\longrightarrow$	303	438	91809	209.6
438 $\longrightarrow$	183	438	33489	76.5

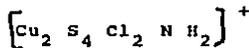
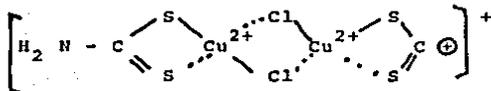
Determinación teórica de especies que aparecen en el espectro de masas de:



Fragmento principal M/e = 366

Fórmula probable

Fórmula condensada

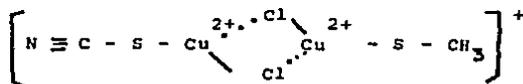


T A B L A 19

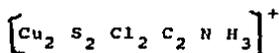
M/e	Intensidad %	% Norm.	Altura teórica (Cm.)	Altura Real (Cm.)
364	0.2219	0.5815	0.2908	---
365	0.0071	0.0186	0.0093	---
366	0.3816	1.0000	0.5000*	0.5
367	0.0119	0.0312	0.0156	---
368	0.2597	0.6806	0.3403	0.3
369	0.0077	0.0202	0.0101	---
370	0.0886	0.2322	0.1151	0.1
371	0.0025	0.0066	0.0033	---
372	0.0159	0.0417	0.0209	---
373	0.0003	0.0008	0.0004	---
374	0.0015	0.0039	0.0020	---
375	0.0000	0.0000	0.0000	---
376	0.0001	0.0003	0.0002	---

Fragmento principal M/e = 303

Fórmula probable



Fórmula condensada

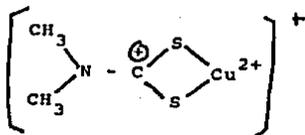


T A B L A 20

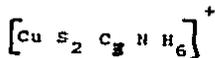
M/e	Intensidad %	% Norm.	Altura teórica (Cm.)	Altura Real (Cm.)
301	0.2458	0.6130	0.3065	---
302	0.0039	0.0097	0.0049	---
303	0.4010	1.0000	0.5000*	0.5
304	0.0063	0.0157	0.0079	---
305	0.2517	0.6277	0.3139	0.3
306	0.0038	0.0095	0.0048	---
307	0.0751	0.1873	0.0937	0.1
308	0.0011	0.0027	0.0014	---
309	0.0105	0.0262	0.0131	---
310	0.0001	0.0002	0.0001	---
311	0.0006	0.0015	0.0008	---

Fragmento principal M/e = 183

Fórmula probable



Fórmula condensada



T A B L A 27

M/e	Intensidad %	% Norm.	Altura teórica (Cm.)	Altura real (Cm.)
183	0.4309	1.0000	0.4000	0.4
184	0.0069	0.0160	0.0064	---
185	0.4237	0.9833	0.3933	0.1
186	0.0064	0.0149	0.0060	---
187	0.1214	0.2817	0.1127	0.1
188	0.0017	0.0039	0.0016	---
189	0.0085	0.0197	0.0079	---
190	0.0001	0.0002	0.0001	---
191	0.0002	0.0005	0.0002	---

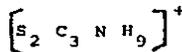
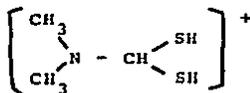
ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Algunas especies que aparecen en el espectro de masas que no contienen el átomo metálico.

Fragmento principal M/e = 123

Fórmula probable

Fórmula condensada



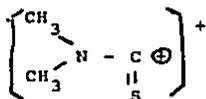
Ligando

T A B L A . 22

M/e	Intensidad %	% Norm.	Altura teórica (Cm.)	Altura real (Cm.)
123	0.9025	1.0000	0.3000*	0.3
124	0.0144	0.0160	0.0048	---
125	0.0803	0.0890	0.0267	0.1
126	0.0006	0.0007	0.0002	---
127	0.0018	0.0020	0.0006	---

Fragmento principal M/e = 88

Fórmula probable



Fórmula condensada

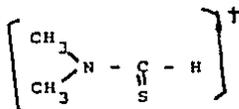


Representa el 100 % de intensidad

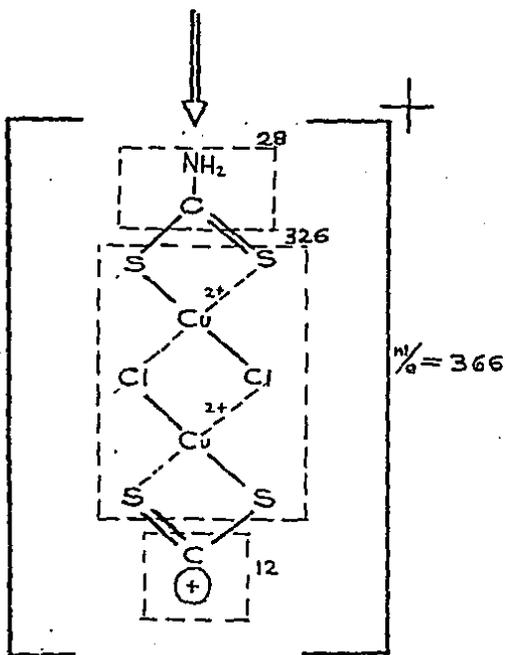
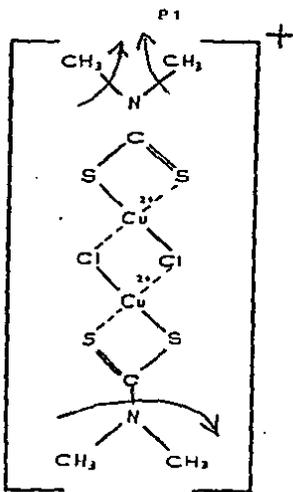
T A B L A 23

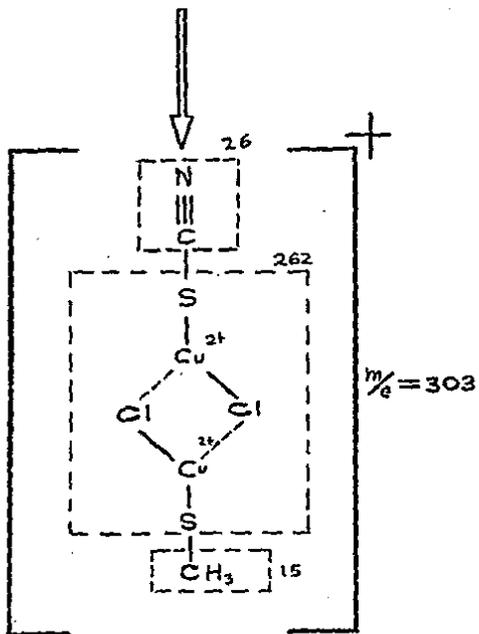
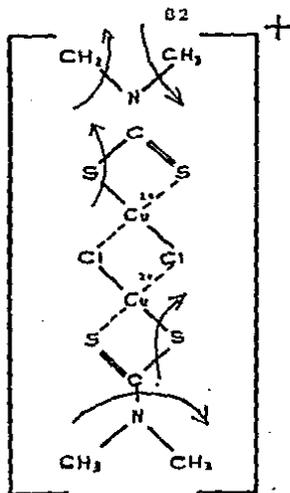
M/e	Intensi- dad %	% Norm.	Altura teórica (Cm.)	Altura real (Cm.)
88	0.9500	1.0000	9.5000*	9.5
89	0.0076	0.0080	0.0760	0.6**
90	0.0422	0.0444	0.4218	0.4

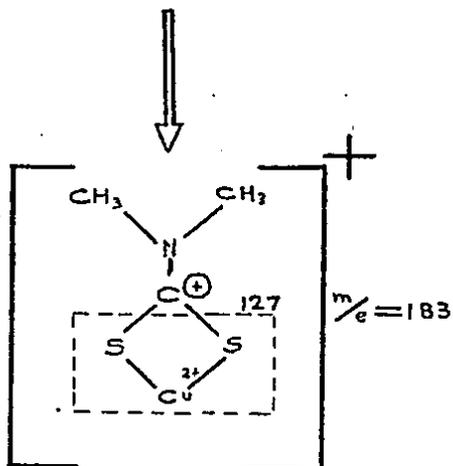
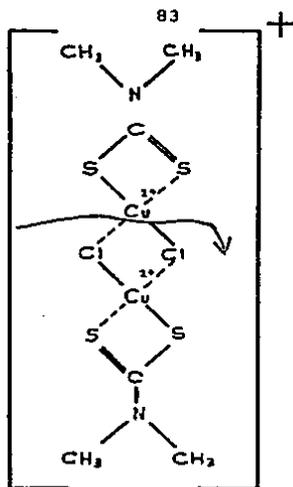
\*\* El fragmento M/e aparece más grande que lo predicho probablemente por la aparición de la especie:



M/e = 89



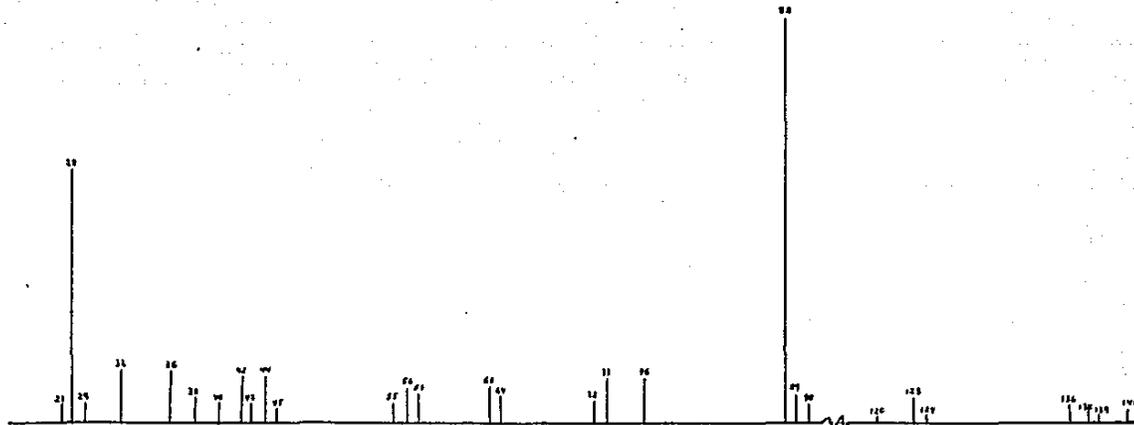




Espectro de masas del  
[CuCl S<sub>2</sub> CN Me<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

1a. parte

84

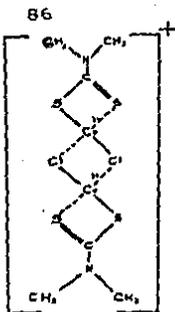


Espectro de masas del  
Cu Cl S<sub>2</sub> CN Mo<sub>2</sub> 2

2a. parte

85





M/e = 438 Inexistente

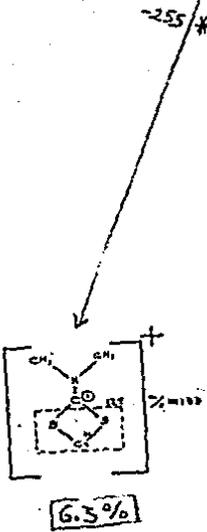
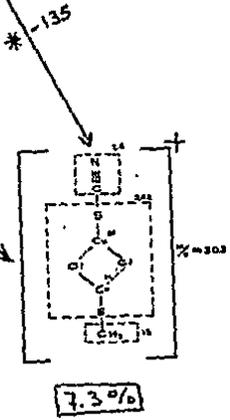
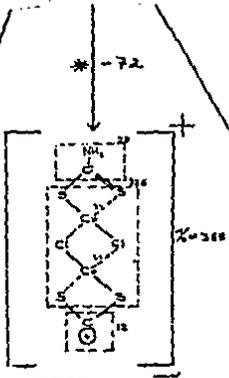
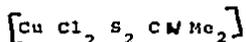


Diagrama de fragmentación del [Cu Cl S<sub>2</sub> CN Mo<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

## DISCUSION DE LOS RESULTADOS DEL ESPECTRO DE MASAS DEL:



## CONSIDERACIONES

1.- Al calcular la masa molecular del compuesto; sumando las masas atómicas de los isótopos más abundantes de los elementos que la constituyen, se obtuvo 253, pero el cálculo teórico del patrón isotópico correspondiente indica que la relación M/e más abundante es 255, que es el pico correspondiente al ión molecular que apareció en el espectro.

## CONCLUSIONES

- 1.- Se identificaron cinco fragmentos, incluyendo al ión molecular, las cuales presumiblemente contienen al átomo metálico.
- 2.- Las tablas correspondientes al cálculo teórico de los patrones isotópicos de los fragmentos principales no contribuye de manera absoluta a corroborar las fórmulas propuestas ya que en los fragmentos:
  - 2.a.- M/e = 255 (ión molecular) aunque aparezcan aceptablemente los picos M/e 255 y 257, como lo plantea el modelo teórico no aparece el pico 253.
  - 2.b.- M/e 224, aparecen aceptablemente los picos M/e 224 y 226, no aparece el fragmento M/e 222.
  - 2.c.- M/2 192, aquí sólo aparecen los fragmentos M/e 192 y 194, sin que aparezca el 196, tal vez debido a su baja altura (aproximadamente .0.1 cm.)
  - 2.d.- M/e 160, en este patrón sólo aparecen en el espectro los fragmentos Me = 160, 162, no aparece M/e = 164, con una altura teórica aproximadamente 0.2 cm.

3.- En el esquema de fraccionamiento propuesto para este compuesto se presentaron dos caminos principales.

a) Fragmento que contiene dos átomos de cloro y un átomo de azufre  $M/e = 224$  ( $Cu^{3+}$ ).

b) Fragmentos que contienen un átomo de cloro y:

b.1.- Anillo quelato (dos azufres)  $M/e = 192$  ( $Cu^{3+}$ ),

b.2.- Un átomo de azufre  $M/e = 177$  ( $Cu^{2+}$ ) y  $M/e = 160$  ( $Cu^{2+}$ ).

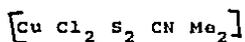
4.- Es de hacerse notar que los únicos metastables que se identificaron, son transiciones entre el ión molecular y los fragmentos en cuestión.

5.- En el ión molecular  $M/e = 255$ , y en los fragmentos  $M/e = 224$  y  $M/e = 192$  el átomo de cobre tiene número de oxidación de (3+) mientras que en los fragmentos  $M/e = 177$  y  $M/e = 160$  muestran el átomo de cobre con un número de oxidación de (2+).

6.- En apariencia sigue existiendo cierta estabilidad del quelato; fragmento  $M/e = 192$  en el cual se nota un rompimiento de las inserciones externas al anillo quelato ( $CH_3$  y  $Cl$ ) y sólo aparece una especie donde se fracturó directamente el mencionado anillo (eliminación de "S"), pero en las otras especies aparece siempre un átomo de azufre y un átomo de cloro unidos al cobre.

7.- Parece ser que el ión molecular en su mayoría se rompe eliminando el grupo  $[(CH_3)_2 - N - C - S_2 H_2]^+$  (ligando) ya que el pico  $M/e = 123$  es el que representa el 100% de intensidad.

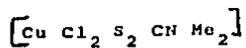
Fragmentos probables en el espectro de masas del



T A B L A G

M/e	Intensidad	Fórmula probable
255	3.4%	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{N} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{S} \end{array} \text{Cu}^{3+} \begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{Cl} \end{array} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]^+$
224	2.6%	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{N} - \text{CH} - \text{S} - \text{Cu}^{3+} \begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{Cl} \end{array} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]^+$
192	6.9%	$\left[ \text{H}_2 \text{N} - \text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{S} \end{array} \text{Cu}^{3+} - \text{Cl} \right]^+$
177	0.8%	$\left[ \text{HS} - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{Cu}^{2+} - \text{Cl} \right]^+$
160	9.5%	$\left[ \text{H}_2 \text{N} - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{Cu}^{2+} - \text{Cl} \right]^+$

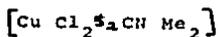
## IDENTIFICACION DE METASTABLES EN EL ESPECTRO DE MASAS DEL



T A B L A H

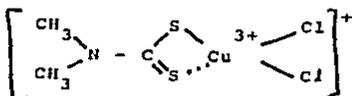
Transición		Picos metastables		
$(M/e)_I \rightarrow (M/e)_{II}$	$(M/e)_I$	$(M/e)_{II}^2$	$(M/e)_{II}^2 / (M/e)_I$	
255 $\rightarrow$ 192	255	36864	144.5	
255 $\rightarrow$ 177	255	31329	122.9	
255 $\rightarrow$ 160	255	25600	100.3	

DETERMINACION TEORICA DE ESPECIES QUE APARECEN EN EL  
ESPECTRO DE MASAS DE:

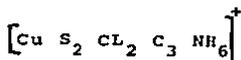


Fragmento principal  $M/e = 255^{**}$

Fórmula probable



Fórmula condensada



ION MOLECULAR

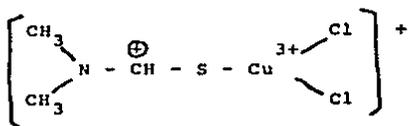
T A B L A 24

M/e	Intensi- dad %	% Norm.	Altura Teórica (cm.)	Altura Real (cm.)
253	0.3358	0.8445	0.2533	---
254	0.0057	0.0135	0.0040	---
255	0.4213	1.0000	0.3000*	0.3
256	0.0064	0.0152	0.0045	---
257	0.1758	0.4173	0.1251	0.1
258	0.0025	0.0059	0.0017	---
259	0.0299	0.0710	0.0213	---
260	0.0004	0.0009	0.0002	---
261	0.0018	0.0043	0.0012	---

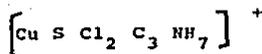
\*\* La masa molecular obtenida sumando las masas atómicas de los isótopos más abundantes de los elementos constituyentes de la molécula da 253, pero las contribuciones isotópicas de los mismos indican que el pico más abundante debe ser 255.

Fragmento principal M/e = 224

Fórmula probable



Fórmula condensada

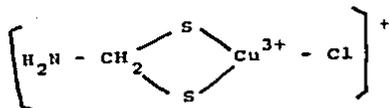


T A B L A 25

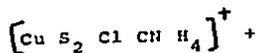
M/e	Intensidad %	% Norm.	Altura Teórica (cm.)	Altura Real (cm.)
222	0.3745	0.8775	0.2633	---
223	0.0030	0.0070	0.0021	---
224	0.4268	1.0000	0.3000*	0.3
225	0.0033	0.0077	0.0023	---
226	0.1660	0.3889	0.1167	0.1
227	0.0012	0.0028	0.0008	---
228	0.0241	0.0565	0.0170	---
229	0.0001	0.0002	0.0001	---
230	0.0008	0.0019	0.0006	---

Fragmento principal M/e = 192

Fórmula probable



Fórmula condensada



T A B L A 26

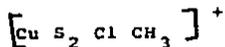
M/e	Intensi- dad %	% Norm.	Altura teórica (cm.)	Altura Real (cm.)
192	0.4710	1.0000	0.6000*	0.6
193	0.0076	0.0161	0.0096	---
194	0.4056	0.8603	0.5161	0.3
195	0.0060	0.0127	0.0076	---
196	0.1014	0.2153	0.1292	---
197	0.0014	0.0030	0.0018	---
198	0.0069	0.0146	0.0087	---
199	0.0000	0.0000	0.0000	---
200	0.0001	0.0002	0.0001	---

## Fragmento principal M/e = 177

Fórmula probable



Fórmula condensada



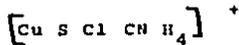
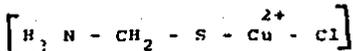
T A B L A 27

M/e	Intensidad%	% Norm.	Altura teórica (cm.)	Altura Real (cm.)
177	0.4710	1.0000	0.1000	0.1
178	0.0076	0.0161	0.0016	--
179	0.4052	0.8603	0.0860	---
180	0.0060	0.0127	0.0013	---
181	0.1014	0.2153	0.0215	---
182	0.0014	0.0030	0.0003	---
183	0.0069	0.0146	0.0015	---
184	0.0000	0.0000	0.0000	---
185	0.0001	0.0002	0.0000	---

Fragmento principal M/e = 160

Fórmula probable

Fórmula condensada



T A B L A 28

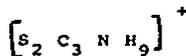
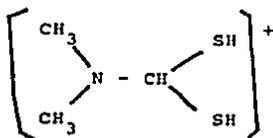
M/e	Intensidad %	% Norm.	Altura Teórica (cm.)	Altura Real (cm.)
160	0.4959	1.0000	1.0000*	1.0
161	0.0040	0.0081	0.0081	---
162	0.4044	0.8155	0.8155	0.5
163	0.0030	0.0060	0.0060	---
164	0.0888	0.1791	0.1791	---
165	0.0006	0.0012	0.0012	---
166	0.0032	0.0065	0.0065	---

ALGUNAS ESPECIES QUE APARECEN EN EL ESPECTRO  
DE MASAS QUE NO CONTIENEN EL ATOMO METALICO.

Fragmento principal M/e = 123

Fórmula probable

Fórmula condensada

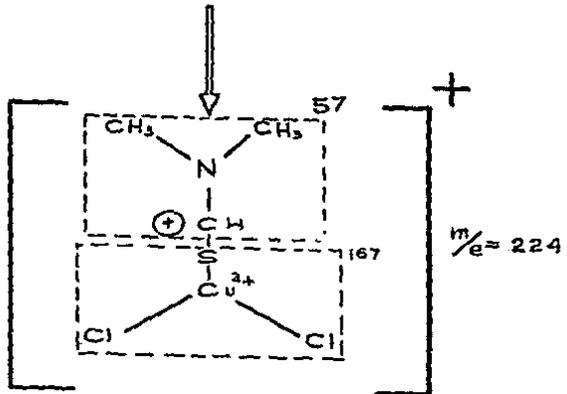
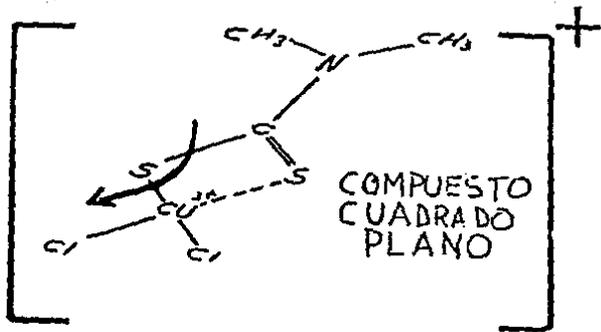


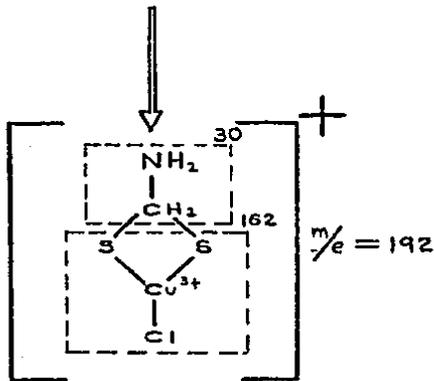
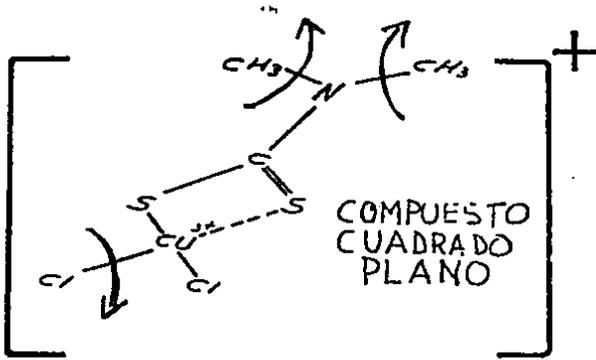
Ligando

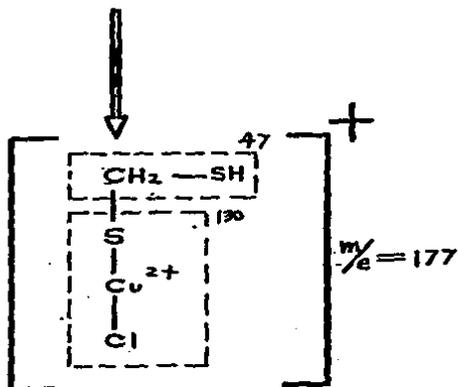
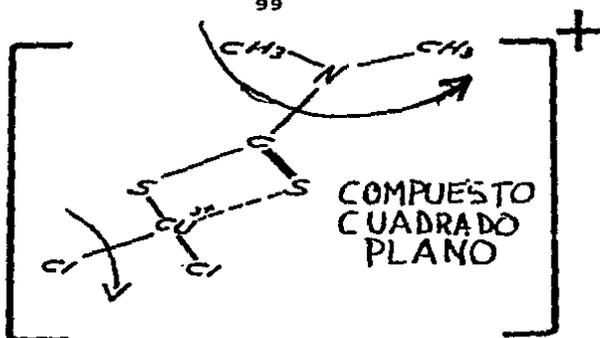
100% de intensidad  
en el espectro.

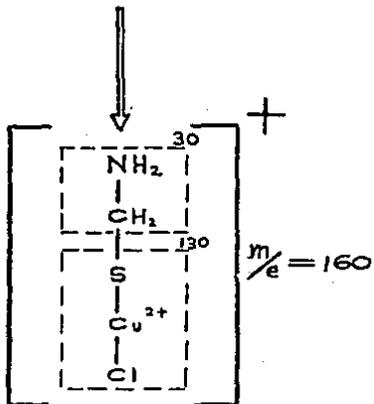
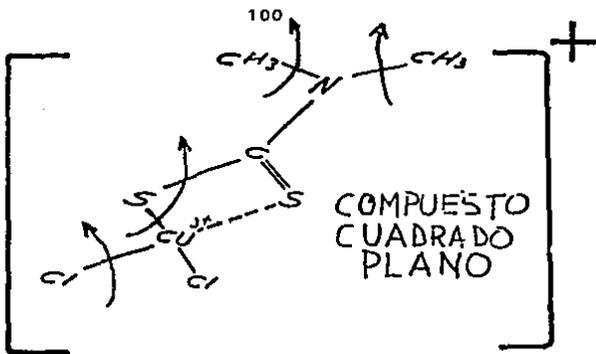
T A B L A 29

M/e	Intensidad.	%Norm.	Altura teórica (cm.)	Altura Real (cm.)
123	0.9025	1.0000	11.0000*	11.0
124	0.0144	0.0160	0.1760	0.4
125	0.0803	0.0890	0.9790	3.0
126	0.0006	0.0007	0.0077	---
127	0.0018	0.0020	0.0220	---







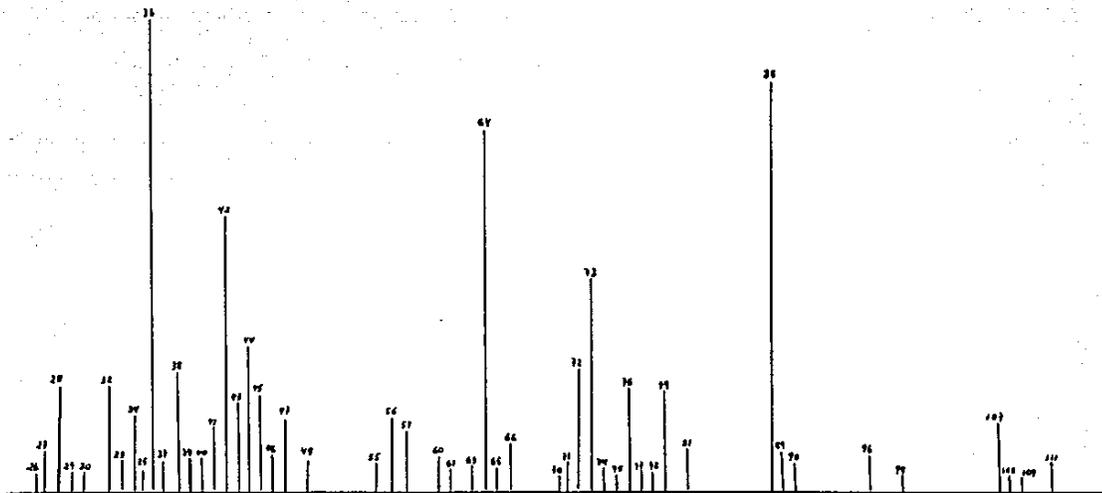


Espectro de masas del:

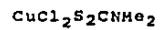
$\text{Cu Cl}_2\text{S}_2\text{CNH}_2$

1ª Parte

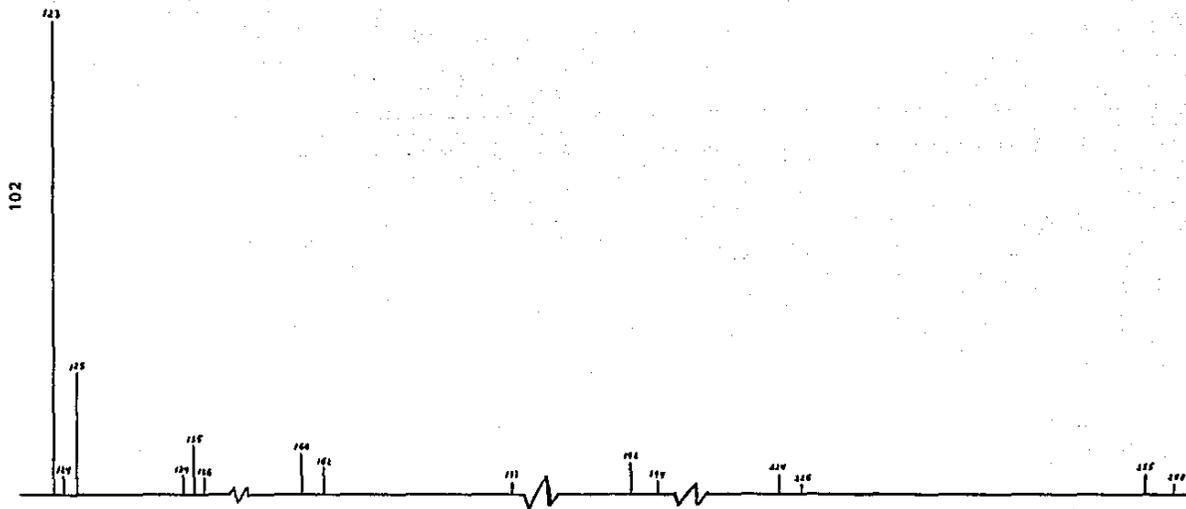
101



Espectro de masas del:



2ª parte



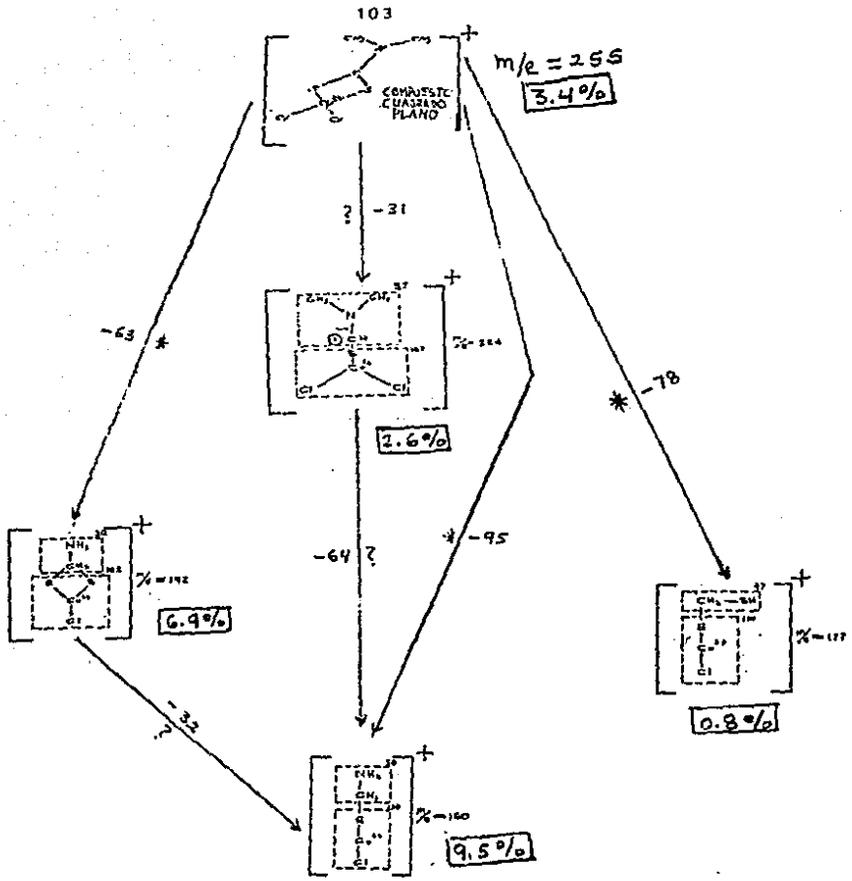
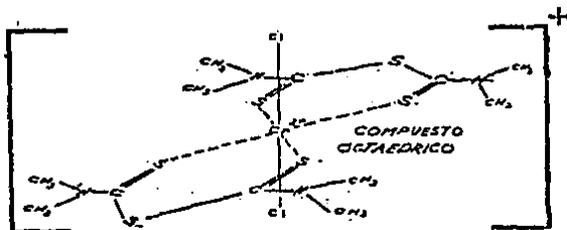
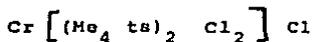


Diagrama de fragmentación del:  
CuCl2S2CNMe2

Discusión de los resultados del espectro de masas del:



#### Consideraciones:

1.- De acuerdo a la temperatura de operación del espectrómetro de masas (250°C) comparado al hecho de que el compuesto se descompone antes de fundir (aproximadamente 240°C), no se podrá estudiar el proceso de descomposición del ión molecular (el cual no aparece) sino los productos de la pirólisis del mencionado compuesto.

2.- Debido a que el compuesto en estudio es iónico sólo de plantea la descomposición del catión.

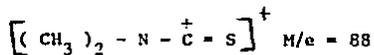
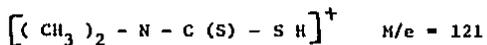
#### Conclusiones:

1.- Se identificaron siete especies que presumiblemente -- contienen el átomo metálico, no apareció el ión molecular dado que el compuesto descompone a una temperatura menor a la de operación del espectrómetro.

2. El cálculo teórico de los fragmentos principales conteniendo el átomo metálico con sus patrones isotópicos, permitió darle consistencia a las fórmulas de los fragmentos propuestos como probables, sin olvidar que desafortunadamente por tener baja intensidad (poca altura) sólo fué posible encontrar algunos picos correspondientes a la relación isotópica del fragmento en cuestión, observándose anomalías en los siguientes fragmentos principales:
- 2a.  $M/e = 298$ , no aparece,  $M/e = 299$  y el pico  $M/e = 300$  aparecen con una mayor altura que lo predicho teóricamente.
3. En el esquema de descomposición propuesto se encuentran 3 caminos de fraccionamiento del compuesto dentro del espectrómetro de masas:
- Fragmentos provenientes del ión Tris (N, N dimetilditiocarbamato) de Cr (III)  $m/e = 412$ , ión que procede muy probablemente de la descomposición técnica del compuesto original; de estos iones, los que tienen un anillo y fragmentos de otro  $M/e = 216, 149$ .
  - Fragmento que contiene un anillo, quelato y un ligando completo protonado;  $M/e = 298$ .
  - Fragmento que contiene un anillo quelato y fracciones de otros ( 2 grupos - S - CH<sub>3</sub> unidos al Cr );  $M/e = 266$ .
- Es notorio el hecho de que no se identificó ningún fragmento que contenga átomos de cloro, por lo que se puede suponer que al descomponerse ya sea pirolíticamente o por impactos electrónicos el compuesto original, el cloro fue eliminado.
4. En el caso de las especies que contienen anillos quelato, se observó que en general se pierden fracciones de ligando ó ligando completo de manera sucesiva.
5. La suposición de que el compuesto original se descompone pirolíticamente para dar en su mayoría el complejo tris ditiocarbamato

Se apoya en el hecho de que la mayoría de los fragmentos encontrados son similares a los reportados Hauser y otros (4) para el aspecto de masas del tr. s (N, N dimetil ditiocarbamat) de Cr (III).

5. La aparición en el espectro de masas de los iones fragmentarios que no contienen el átomo metálico.



Apoyan los fraccionamientos propuestos.

## Fragmentos probables en el espectro de masas del

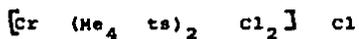


Tabla 1

M/e	Intensidad	Fórmula probable
412	3.5 %	<p>The structure shows a central Chromium (Cr) atom coordinated to two dimethylamino groups (N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) and a dimethylsulfide group (S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). The coordination is bidentate, with the Cr atom bonded to the nitrogen and sulfur atoms of each ligand.</p>
298	4.4 %	<p>The structure shows a central Chromium (Cr) atom coordinated to one dimethylamino group (N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) and one thioamide group (NH<sub>2</sub>CS<sub>2</sub>H). The Cr atom is bonded to the nitrogen and sulfur atoms of the thioamide group.</p>
292	9.8 %	<p>The structure shows a central Chromium (Cr) atom coordinated to two dimethylamino groups (N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). The Cr atom is bonded to the nitrogen atoms of both groups.</p>
266	2.6 %	<p>The structure shows a central Chromium (Cr) atom coordinated to one dimethylamino group (N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) and two methylsulfanyl groups (S-CH<sub>3</sub>). The Cr atom is bonded to the nitrogen and sulfur atoms.</p>
216	1.7 %	<p>The structure shows a central Chromium (Cr) atom coordinated to one dimethylamino group (N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) and one methylthio group (S-CH<sub>3</sub>). The Cr atom is bonded to the nitrogen and sulfur atoms.</p>
178	5.3 %	<p>The structure shows a central Chromium (Cr) atom coordinated to two methylsulfanyl groups (S-CH<sub>3</sub>). The Cr atom is bonded to the sulfur atoms of both groups.</p>
149	0.9 %	<p>The structure shows a central Chromium (Cr) atom coordinated to one methylthio group (S-CH<sub>3</sub>) and one sulfur atom (S). The Cr atom is bonded to the sulfur of the methylthio group and the sulfur atom.</p>

Identificación de metastables en el espectro de masas del:

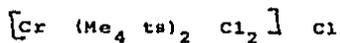
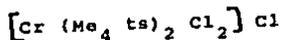


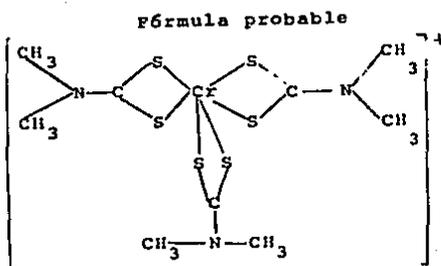
TABLA J

Transición (M/e) <sub>I</sub> → (M/e) <sub>II</sub>	(M/e) <sub>I</sub>	(M/e) <sub>II</sub> <sup>2</sup>	Picos metastables (M/e) <sub>I</sub> (M/e) <sub>II</sub> <sup>2</sup>
538 → 298	538	88804	165.0
538 → 266	538	70756	131.5
412 → 292	412	85264	206.9
292 → 178	292	31684	108.5
292 → 149	292	22201	76.0
216 → 178	216	31684	146.6
216 → 149	216	22201	102.7

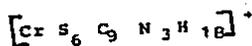
Determinación teórica de especies que aparecen en el espectro de masas de:



Fragmento principal M/e = 412



Fórmula condensada

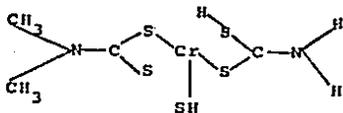


T A B L A 30

M/e	Intensidad	% Norm.	Altura Teórica (cm.)	Altura Real (cm.)
410	0.0317	0.0508	0.0203	---
411	0.0015	0.0024	0.0009	---
412	0.6242	1.0000	0.4000*	0.4
413	0.1001	0.1604	0.0641	0.1
414	0.1865	0.2988	0.1195	0.1
415	0.0261	0.0418	0.0167	---
416	0.0238	0.0381	0.0152	---
417	0.0029	0.0046	0.0018	---
418	0.0017	0.0027	0.0010	---

Fragmento principal M/e = 298

formula probable



formula condensada

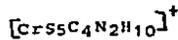
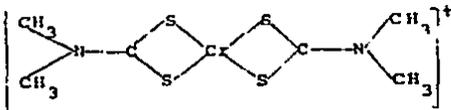


TABLA 31

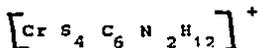
M/e	Intensidad	% Norm.	Altura Teórica (cm.)	Altura Real (cm.)
296	0.0334	0.0511	0.0256	-----
297	0.0013	0.0020	0.0010	-----
298	0.6563	1.0000	0.5000 *	0.5
299	0.1000	0.1528	0.0764	-----
300	0.1652	0.2525	0.1273	0.3
301	0.0217	0.0332	0.0166	-----
302	0.0178	0.0272	0.0136	-----
303	0.0021	0.0147	0.0073	-----
304	0.0011	0.0017	0.0009	-----

Fragmento principal M/e = 292

Fórmula probable



Fórmula condensada

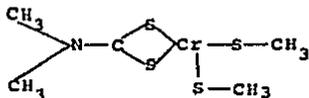


T A B L A 32

M/e	Intensidad	% Norm.	Altura Teórica (cm.)	Altura Real (cm.)
290	0.0351	0.0510	0.0510	---
291	0.0011	0.0016	0.0016	---
292	0.6884	1.0000	1.0000*	1.0
293	0.0999	0.1451	0.1451	0.2
294	0.1438	0.2089	0.2089	0.2
295	0.0173	0.0251	0.0251	---
296	0.0118	0.0171	0.0171	---
297	0.0012	0.0017	0.0017	---
298	0.0005	0.0007	0.0007	---

Fragmento principal M/e = 266

fórmula probable



Fórmula condensada

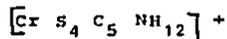
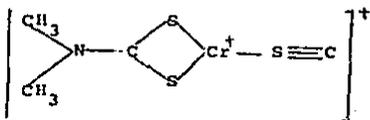


TABLA 33

M/e	Intensidad %	% Norm.	Altura Teórica (Cm.)	Altura real (Cm.)
264	0.0351	0.0510	0.0102	-----
265	0.0011	0.0016	0.0003	-----
266	0.6884	1.0000	0.2000 *	0.2
267	0.0999	0.1451	0.0290	-----
268	0.1438	0.2089	0.0418	0.1
269	0.0173	0.0251	0.0050	-----
270	0.0118	0.0171	0.0034	-----
271	0.0012	0.0017	0.0003	-----
272	0.0005	0.0007	0.0001	-----

Fragmento principal M/e = 216

Fórmula probable



Fórmula condensada

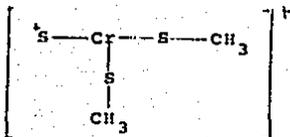


T A B L A 34

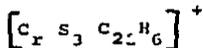
M/e	Intensidad	% Norm.	Altura Teórica (cm.)	Altura Real (cm.)
214	0.0370	0.0512	0.0153	---
215	0.0009	0.0012	0.0003	---
216	0.7231	1.0000	0.3000*	0.3
217	0.0993	0.1373	0.0412	---
218	0.1185	0.1639	0.0491	0.1
219	0.0129	0.0178	0.0053	---
220	0.0072	0.0100	0.0030	---
221	0.0005	0.0007	0.0002	---
222	0.0002	0.0003	0.0001	---

Fragmento principal M/e = 178

Fórmula probable



Fórmula condensada



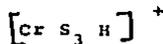
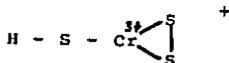
T A B L A 35

M/e	Intensidad	% Norm.	Altura Teórica (cm.)	Altura Real (cm.)
176	0.0370	0.0512	0.0204	---
177	0.0009	0.0012	0.0040	---
178	0.7231	1.0000	0.4000*	0.4
179	0.0993	0.1373	0.0549	0.1
180	0.1185	0.1639	0.0655	0.1
181	0.0129	0.0178	0.0071	---
182	0.0072	0.0100	0.0040	---
183	0.0005	0.0007	0.0002	---
184	0.0002	0.0002	0.0001	---

Fragmento principal M/e = 149

Fórmula probable

Fórmula condensada



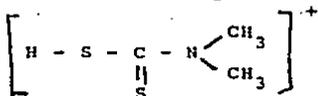
T A B L A 36

M/e	Intensidad %	% Norm.	Altura teórica (Cm.)	Altura Real (Cm.)
147	0.0370	0.0512	0.0051	----
148	0.0009	0.0012	0.0001	----
149	0.7231	1.0000	0.1000	0.1
150	0.0993	0.1373	0.0137	----
151	0.1185	0.1639	0.0164	----
152	0.0129	0.0178	0.0018	----
153	0.0072	0.0100	0.0010	----
154	0.0005	0.0007	0.0000	----
155	0.0002	0.0003	0.0000	----

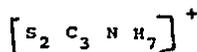
Algunas especies que aparecen en el espectro de masas que no contienen el átomo metálico.

Fragmento principal M/e = 121

Fórmula probable



fórmula condensada

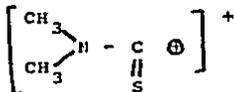


T A B L A 37

M/e	Intensidad %	% Norm.	Altura Teórica (Cm.)	Altura Real (Cm.)
121	0.9025	1.0000	1.0000*	1.0
122	0.0144	0.0160	0.0160	----
123	0.0803	0.0890	0.0890	0.1
124	0.0006	0.0007	0.0007	----
125	0.0018	0.0020	0.0020	----

Fragmento principal M/e = 88

Fórmula probable



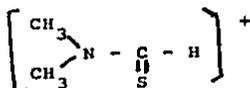
Fórmula condensada



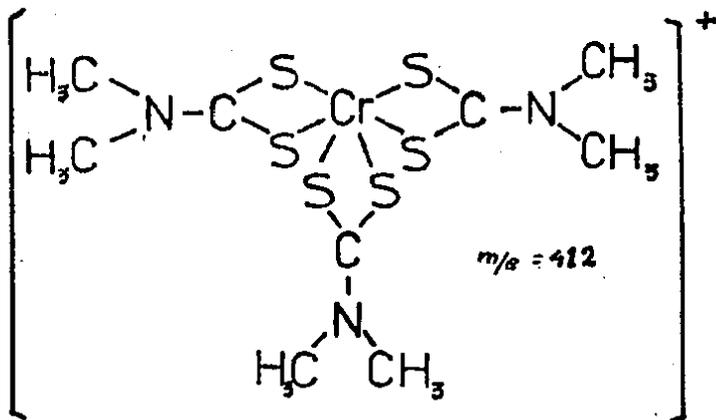
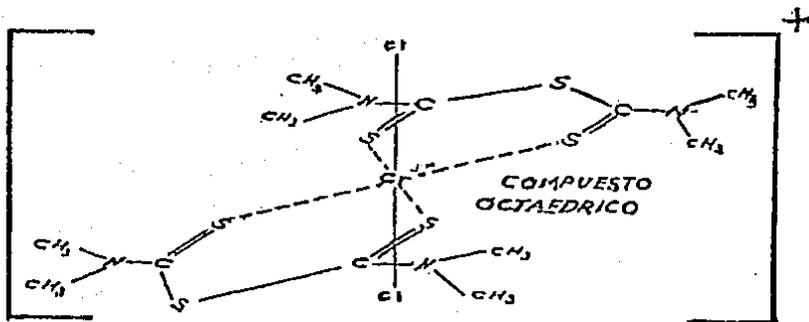
T A B L A 38

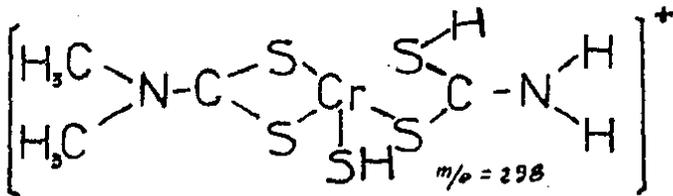
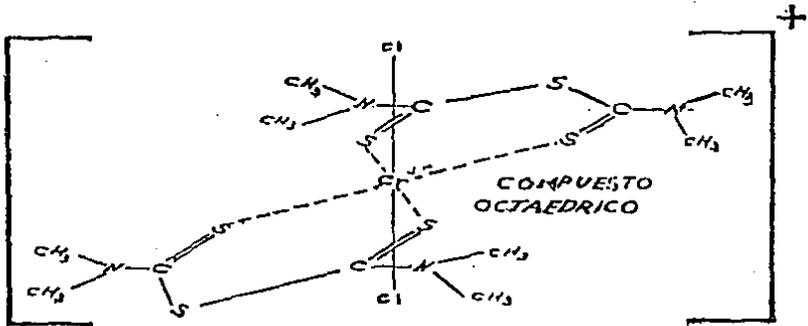
M/e	Intensidad	% Norm.	Altura Teórica (cm.)	Altura Real (cm.)
88	0.9500	1.0000	6.2000*	6.2
89	0.0076	0.0080	0.0496	2.8**
90	0.0422	0.04444	0.2753	0.3

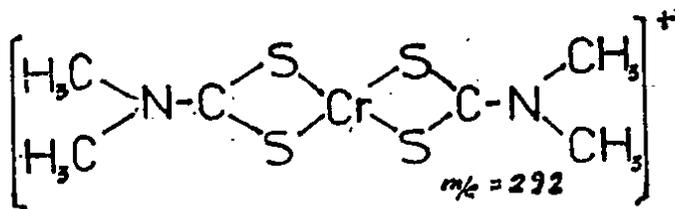
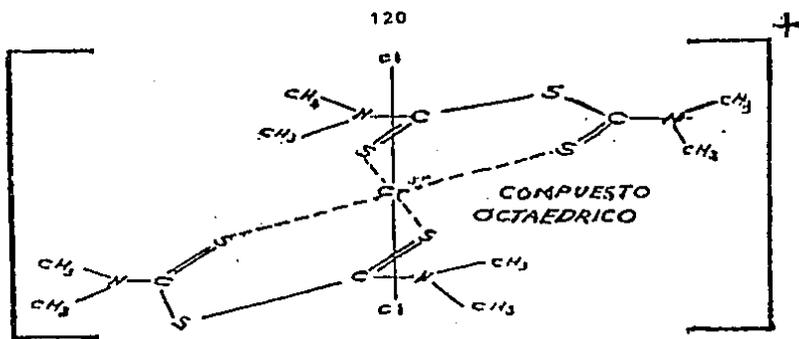
\*\* El fragmento de M/e = 89, se nota incrementado de aproximadamente 0.5 cm. a 2.8 cm. probablemente por la aparición de la especie:

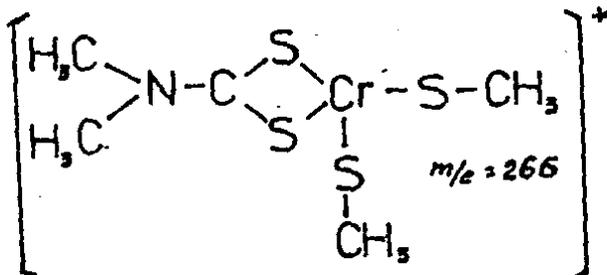
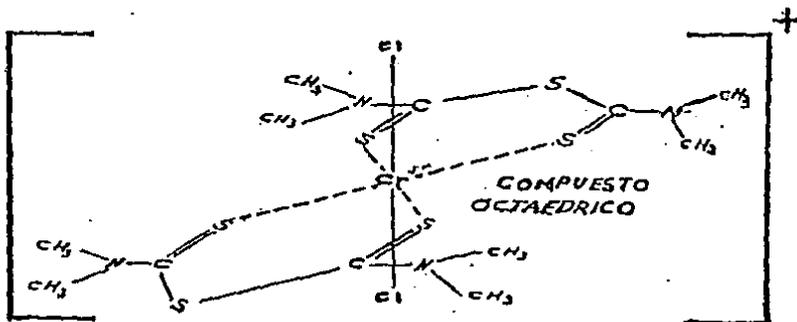


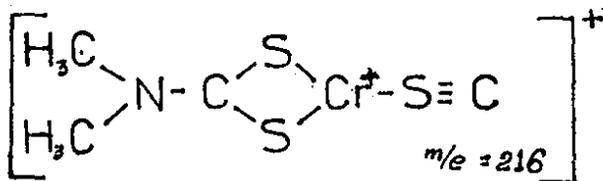
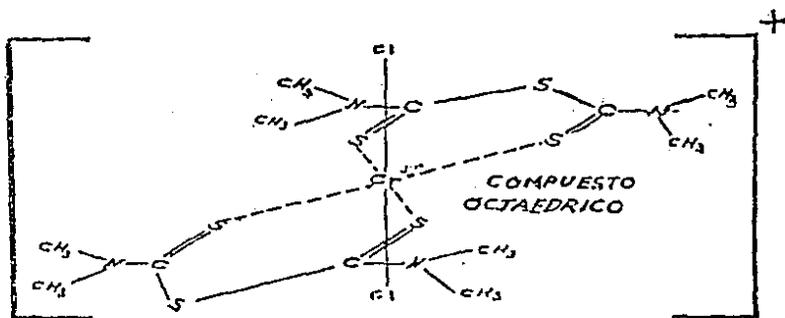
M/e = 89

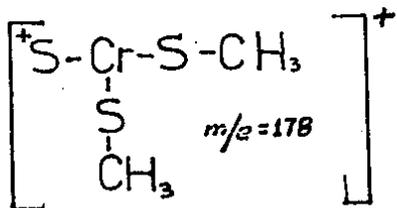
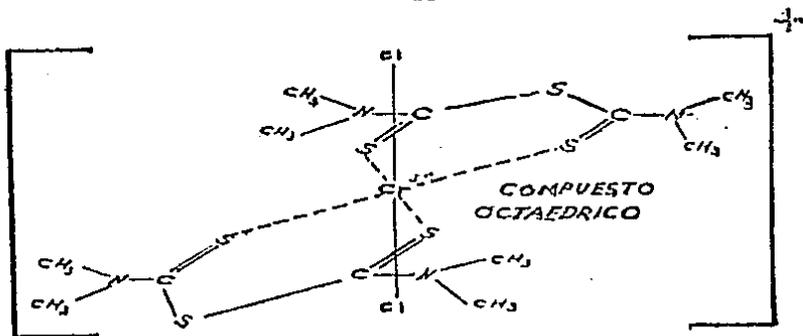


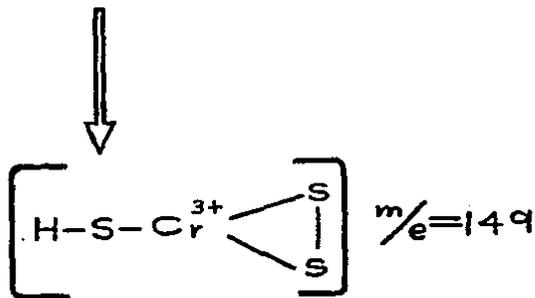
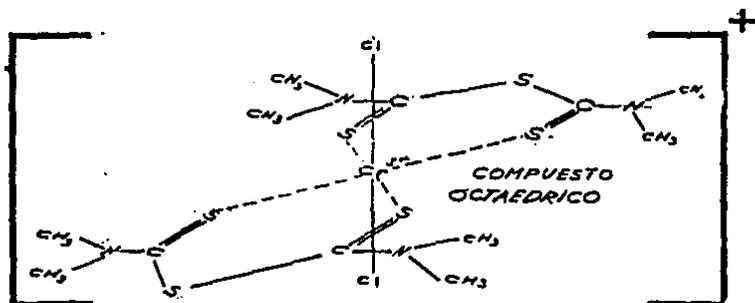




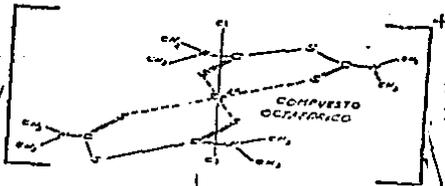




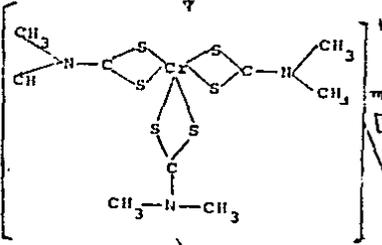




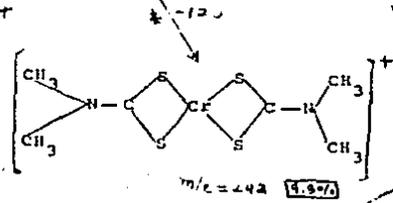
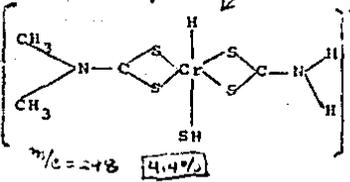
$m/e = 538$   
Inanidun  $\dot{c}$ e



? -126



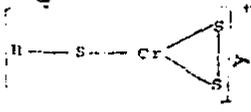
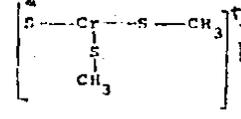
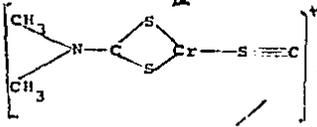
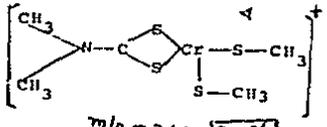
-116



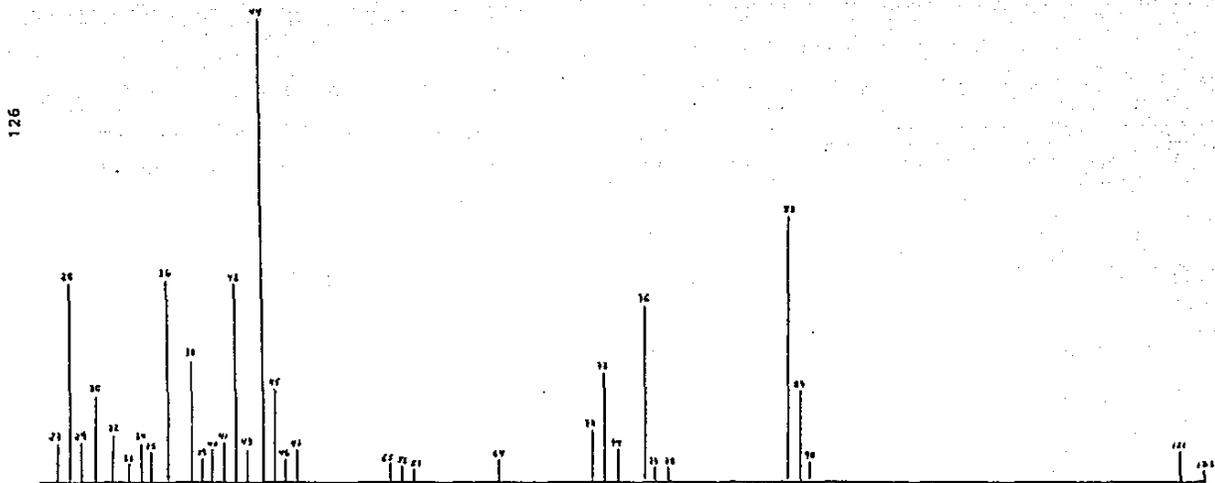
\* -120

-143 \*

-114 \*



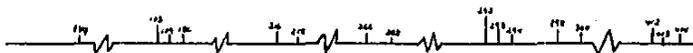
Espectro de masas del  
 $\text{Cr}(\text{Me}_4\text{ts})_2 \text{Cl}_2 \text{Cl}$   
1a. parte



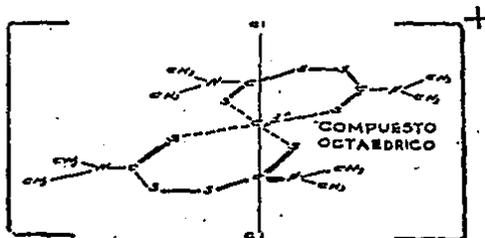
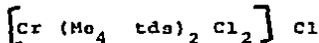
Espectro de masas del  
 $\text{Cr}(\text{Me}_4\text{ts})_2 \text{Cl}_2 \text{Cl}$

2a. parte

127



## DISCUSION DE LOS RESULTADOS DEL ESPECTRO DE MASAS DE:



## CONSIDERACIONES:

1.- Debido a que el compuesto descompone a 160°C aproximadamente y la temperatura de operación del espectrómetro de masas es de 250°C, sólo podrán estudiarse los fragmentos resultantes de la pirólisis del compuesto por lo que el ión molecular no aparece.

2.- Debido a que el compuesto en estudio es iónico sólo se estudian los fragmentos provenientes de la descomposición -- del catión.

## CONCLUSIONES:

1.- Se identificaron diez especies que presumiblemente contienen al átomo metálico, no apareció el ión molecular debido a que el compuesto se fracciona a una temperatura inferior a la temperatura de operación del espectrómetro de masas.

2.- Las tablas referentes al cálculo teórico de los patrones isotópicos de los diversos fragmentos principales no contribuye en gran medida a corroborar las fórmulas propuestas ya que en los fragmentos:

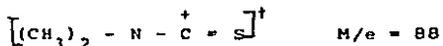
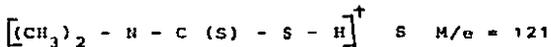
- 2.a.- M/e = 468. 412 y 370, sólo aparece un pico de muy baja intensidad.
- 2.b.- M/e = 349 el patrón isotópico teórico, no coincide totalmente con el real ya que no aparece el fragmento M/e = 351.
- 2.c.- M/e = 250, fragmento que presumiblemente contiene el metal, más abundantemente; el pico M/e 252, aparece con una intensidad sensiblemente menor a la teórica, mientras que los picos M/e = 249 y 251, son mayores que los teóricos.
- 2.d.- M/e = 167, no aparece el pico M/e = 169, el cual debería tener un 43 % de altura del pico principal.
- 2.e. M/e 151 pico de alta intensidad (37.5%), en el cual se ve cierto alejamiento del patrón isotópico ya que el fragmento isotópico secundario predicho M/e = 153, teórico, aparece más pequeño y el de M/e = 154 no aparece.
- 3.- En el esquema de fraccionamiento propuesto para este complejo se observan tres caminos principales.
- Fragmentos, que provienen del ión tris ( N,N dimetil ditiocarbamato) de Cromo (III), M/e = 412 ( tres anillo quelato ) con una intensidad más baja que en el caso del sulfuro de tiurema y como en ese caso tal ión deberá provenir de la descomposición térmica del disulfuro de tiurema; M/e = 292, (2 anillos quelato) el cual contiene dos ligandos completos del ditiocarbamato ( 15 % de intensidad).
  - Fragmentos que contienen átomos de cloro M/e = 468, (tres anillos quelato), el cual parece ser un rearrreglo del disulfuro de tiurema ( eliminación de un grupo N,N dimetil tiocarbamato), conservando los dos átomos de cloro: M/e = 349, (dos anillos quelato), que parece provenir del fragmento M/e = 468, al eliminar un ligando ditiocarbamato; -

M/e = 271, en el cual se siguen manteniendo los dos anillos quelato, pero se han eliminado un átomo de cloro, y dos grupos metilo; M/e = 167, y 151, especies en las cuales el cromo esta unido a un átomo de cloro y dos átomos de azufre.

- c) Fragmento M/e = 250, el pico que contiene al átomo de cromo con mayor intensidad relativa ( 75 % ), el cual muestra dos anillos quelato a los que le falta un grupo metilo respectivamente el cual muestra de alguna manera lo que hemos llamado fraccionamiento periférico.

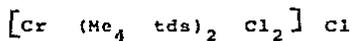
4.- Se observa en el esquema de descomposición propuesto que en general, las especies que aparecen tienden a mantener anillos quelato, y en cada caso parece haber desprendimiento de ligandos ditiocarbamato o fracciones de los mismos, observando que en varios vasos se observa el llamado fraccionamiento periférico.

5.- La aparición en el espectro de los fragmentos:



apoyan dentro de lo posible los fraccionamientos propuestos.

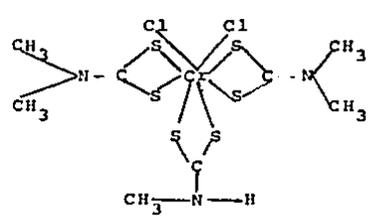
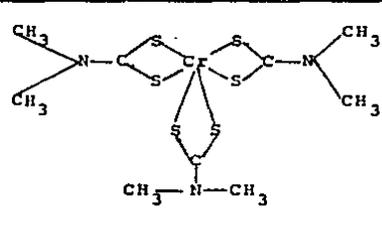
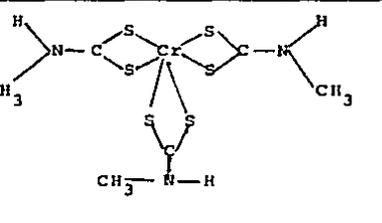
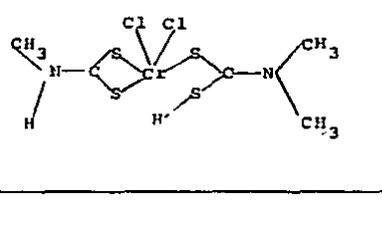
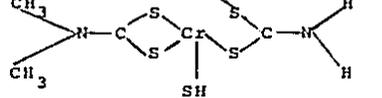
Fragmentos probables en el espectro de masas del

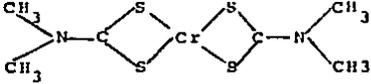
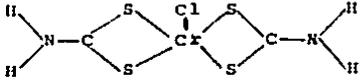
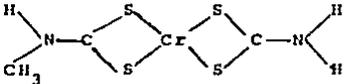
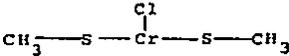
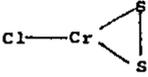


T A B L A K

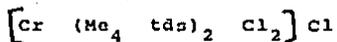
M/e    Intensidad

Fórmula Probable

468	0.1 %	 <p>The structure shows a central Chromium (Cr) atom coordinated to two nitrogen atoms and two chlorine atoms. Each nitrogen atom is bonded to two methyl (CH<sub>3</sub>) groups. The two chlorine atoms are also coordinated to the central Chromium atom. The nitrogen atoms are bridged by sulfur atoms, forming a complex ring system.</p>
412	0.1 %	 <p>The structure shows a central Chromium (Cr) atom coordinated to two nitrogen atoms and two sulfur atoms. Each nitrogen atom is bonded to two methyl (CH<sub>3</sub>) groups. The two sulfur atoms are also coordinated to the central Chromium atom. The nitrogen atoms are bridged by sulfur atoms, forming a complex ring system.</p>
370	0.1 %	 <p>The structure shows a central Chromium (Cr) atom coordinated to two nitrogen atoms and two chlorine atoms. Each nitrogen atom is bonded to one hydrogen (H) atom and one methyl (CH<sub>3</sub>) group. The two chlorine atoms are also coordinated to the central Chromium atom. The nitrogen atoms are bridged by sulfur atoms, forming a complex ring system.</p>
349	14 %	 <p>The structure shows a central Chromium (Cr) atom coordinated to two nitrogen atoms and two chlorine atoms. Each nitrogen atom is bonded to one hydrogen (H) atom and one methyl (CH<sub>3</sub>) group. The two chlorine atoms are also coordinated to the central Chromium atom. The nitrogen atoms are bridged by sulfur atoms, forming a complex ring system.</p>
298	3.3 %	 <p>The structure shows a central Chromium (Cr) atom coordinated to two nitrogen atoms and one sulfur atom. Each nitrogen atom is bonded to two methyl (CH<sub>3</sub>) groups. The sulfur atom is bonded to a hydrogen (H) atom and a thiol (SH) group. The nitrogen atoms are bridged by sulfur atoms, forming a complex ring system.</p>

292	15	
271	0.5	
250	75	
167	0.8	
151	37.5	

## IDENTIFICACION DE METASTABLES EN EL ESPECTRO DE MASAS DEL:

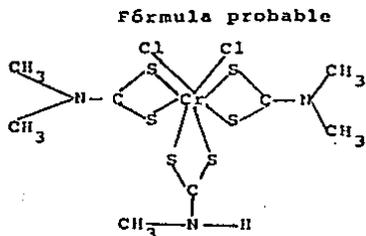


T A B L A L

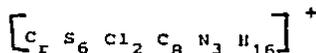
Transición		Picos Metastables		
$(M/e)_I \longrightarrow$	$(M/e)_{II}$	$(M/e)_I$	$(M/e)_{II}^2$	$(M/e)_{II}^2 / (M/e)_I^2$
602 $\longrightarrow$	250	602	62500	104.0
468 $\longrightarrow$	370	468	13690	292.5
468 $\longrightarrow$	298	468	88804	189.7
468 $\longrightarrow$	250	468	62500	133.5
370 $\longrightarrow$	167	370	28224	76.2
298 $\longrightarrow$	271	298	73441	246.4
298 $\longrightarrow$	151	298	22801	76.5
168 $\longrightarrow$	151	168	22801	135.7

Determinación teórica de especies que aparecen en el espectro de masas de  $[\text{Cr}(\text{Me}_4\text{tds})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$

Fragmento principal  $M/e = 468$



Fórmula condensada

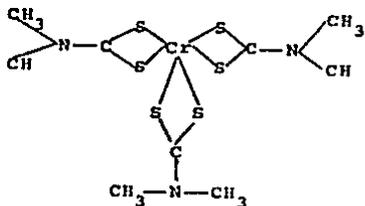


T A B L A 47

M/e	Intensidad %	% Norm.	Altura Teórica (Cm.)	Altura Real (Cm.)
466	0.0181	0.0492	0.0049	----
467	0.0009	0.0024	0.0002	----
468	0.3678	1.0000	0.1000*	0.1
469	0.0577	0.1569	0.0157	----
470	0.3390	0.9217	0.0922	----
471	0.0520	0.1414	0.0141	----
472	0.1199	0.3260	0.0326	----
473	0.0173	0.0470	0.0047	----
474	0.0210	0.0571	0.0057	----
475	0.0028	0.0076	0.0008	----
476	0.0020	0.0054	0.0005	----

Fragmento principal M/e = 412

Fórmula propuesta



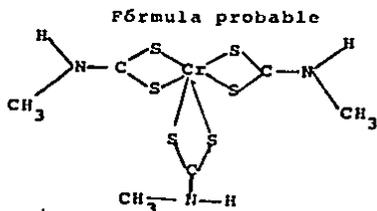
Fórmula condensada



T A B L A 48

M/e	Intensidad %	% Norm.	Altura teórica (Cm.)	Altura real (Cm.)
410	0.0317	0.0508	0.0051	----
411	0.0015	0.0024	0.0002	----
412	0.6242	1.0000	0.1000 *	0.1
413	0.1001	0.1604	0.0160	----
414	0.1865	0.2988	0.0299	----
415	0.0261	0.0418	0.0042	----
416	0.0238	0.0381	0.0038	----
417	0.0029	0.0046	0.0005	----
418	0.0017	0.0027	0.0003	----
419	0.0001	0.0002	0.0000	----

Fragmento principal M/e = 370



Fórmula condensada

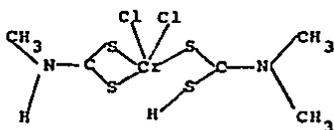


T A B L A 49

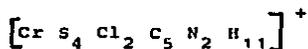
M/e	Intensi- dad %	% Norm.	Altura teórica (Cm.)	Altura Real (Cm.)
368	0.0317	0.0508	0.0051	----
369	0.0015	0.0024	0.0002	----
370	0.6242	1.0000	0.1000*	0.1
371	0.1001	0.1604	0.0160	----
372	0.1865	0.2988	0.0299	----
373	0.0261	0.0418	0.0042	----
374	0.0238	0.0381	0.0038	----
375	0.00029	0.0046	0.0005	----
376	0.0017	0.0027	0.0003	----
377	0.000	0.0002	0.0000	----

Fragmento principal N/e = 349

Fórmula probable



Fórmula condensada

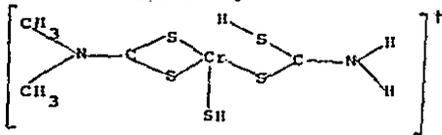


T A B L A 50

N/e	Intensidad	% Norm.	Altura Teórica (cm.)	Altura Real (cm.)
347	0.0200	0.0493	0.0838	---
348	0.0006	0.0015	0.0026	---
349	0.4057	1.0000	1.7000*	1.7
350	0.0574	0.1415	0.2406	0.6
351	0.3385	0.8344	1.4185	---
352	0.0469	0.1156	0.1965	---
353	0.1010	0.2490	0.4233	---
354	0.0131	0.0323	0.0549	---
355	0.0133	0.0328	0.0558	---
356	0.0014	0.0035	0.0060	---
357	0.0009	0.0022	0.0037	---
358	0.0001	0.0002	0.0003	---

Fragmento principal M/e = 298

fórmula probable



fórmula condensada

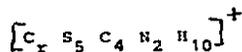
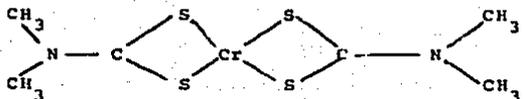


TABLA 39

M/e	Intensidad	$\lambda$ Nor.	Altura Teórica (cm.)	Altura Real (cm.)
296	0.0334	0.05105	0.0255	-----
297	0.0013	0.0020	0.0010	-----
298	0.6563	1.0000	0.5000 *	0.5
299	0.1000	0.1528	0.0764	-----
300	0.1652	0.2525	0.1263	0.2
301	0.0217	0.0332	0.0166	-----
302	0.0178	0.0272	0.0136	-----
302	0.0021	0.0147	0.0073	-----
304	0.0011	0.0017	0.0009	-----

Fragmento principal M/e = 292

Fórmula probable



Fórmula condensada

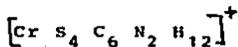


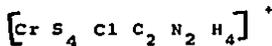
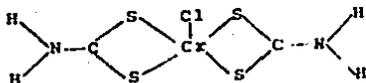
TABLA 52

M/e	Intensidad	% Norm.	Altura Teórica (cm.)	Altura Real (cm.)
290	0.0351	0.0510	0.0408	-----
291	0.0011	0.0016	0.0128	-----
292	0.6884	1.0000	0.8000 *	0.8
293	0.0999	0.1451	0.1161	0.1
294	0.1438	0.2086	0.16712	0.3
296	0.0118	0.0171	0.0137	-----
297	0.0012	0.0017	0.0014	-----
298	0.0005	0.0007	0.0006	-----

Fragmento principal M/e = 271

Fórmula probable

Fórmula condensada

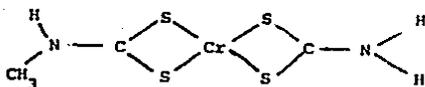


T A B L A 53

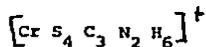
M/e	Intensi- dad %	% Norm.	Altura teórica (cm.)	Altura Real (Cm.)
269	0.0265	0.0501	0.0251	----
270	0.0008	0.0015	0.0008	----
271	0.5285	1.0000	0.5000 *	0.5
272	0.0758	0.1434	0.0717	0.1
273	0.2771	0.5243	0.2621	0.2
274	0.0375	0.0710	0.0355	----
275	0.0441	0.0834	0.0417	----
276	0.0051	0.0096	0.0048	----
277	0.0033	0.0062	0.0031	----
278	0.0003	0.0006	0.0003	----
279	0.0001	0.0002	0.0001	----

Fragmento principal M/e = 250

Fórmula probable



Fórmula condensada

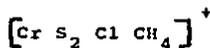
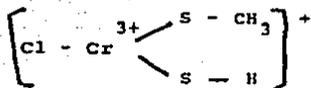


M/e	Intensidad	% Norm.	Altura Teórica (cm)	Altura Real (cm)
248	0.0351	0.0510	0.4641	0.4
249	0.0011	0.0016	0.0146	0.2
250	0.6884	1.0000	9.1000 *	9.1
251	0.0999	0.1451	1.3204	2.1
252	0.1438	0.2089	1.9000	0.7
253	0.0173	0.0251	0.22841	0.2
254	0.0118	0.0171	0.1556	-----
255	0.0012	0.0017	0.0155	-----
256	0.0005	0.0007	0.0637	-----

Fragmento principal M/e = 167

Fórmula probable

Fórmula condensada

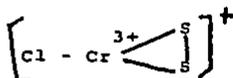


T A B L A 55

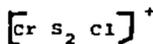
M/e	Intensidad	% Norm.	Altura Teórica (cm.)	Altura Real (cm.)
165	0.0294	0.0504	0.1008	---
166	0.0005	0.0009	0.0018	---
167	0.5831	1.0000	2.0000*	2.0
168	0.0743	0.1274	0.2548	0.3
169	0.2540	0.4356	0.8712	---
170	0.0305	0.0523	0.1046	---
171	0.0247	0.0424	0.0848	---
172	0.0023	0.0039	0.0078	---
173	0.0009	0.0015	0.0030	---

Fragmento principal M/e = 151

Fórmula probable



Fórmula condensada



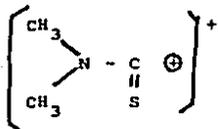
T A B L A 56

M/e	Intensidad %	% Norm.	Altura Teórica (cm.)	Altura Real (cm.)
149	0.0294	0.0504	0.2268	0.4
150	0.0005	0.0009	0.0041	---
151	0.5831	1.0000	4.5000*	4.5
152	0.0743	0.1274	0.5733	0.8
153	0.2540	0.4356	1.9602	0.2
154	0.0305	0.0423	0.2354	---
155	0.0247	0.0424	0.1908	---
156	0.0023	0.0039	0.0176	---
157	0.0009	0.0015	0.0068	---

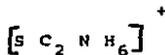


Fragmento principal M/e = 88

Fórmula probable



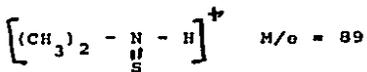
Fórmula condensada

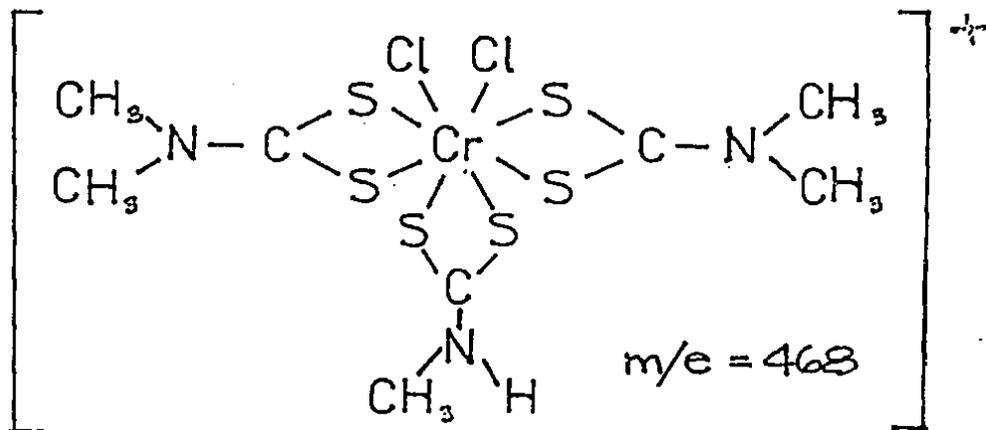
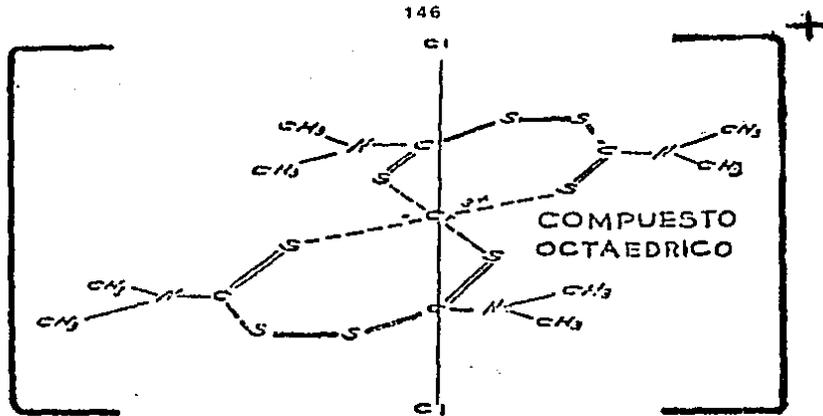


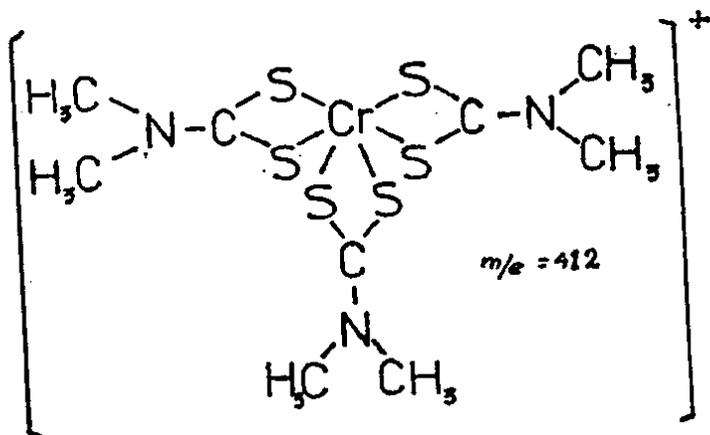
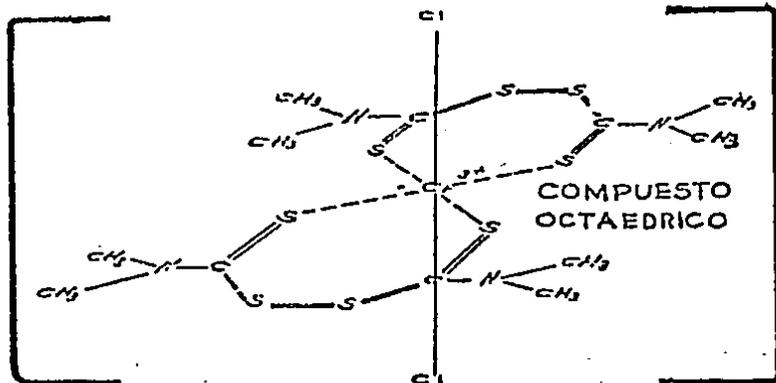
T A B L A 58

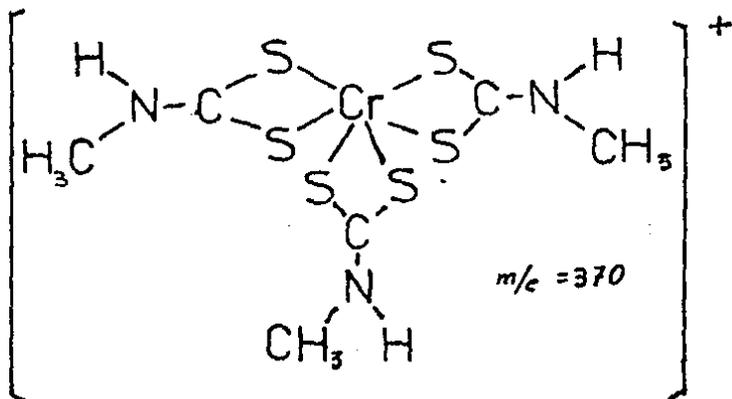
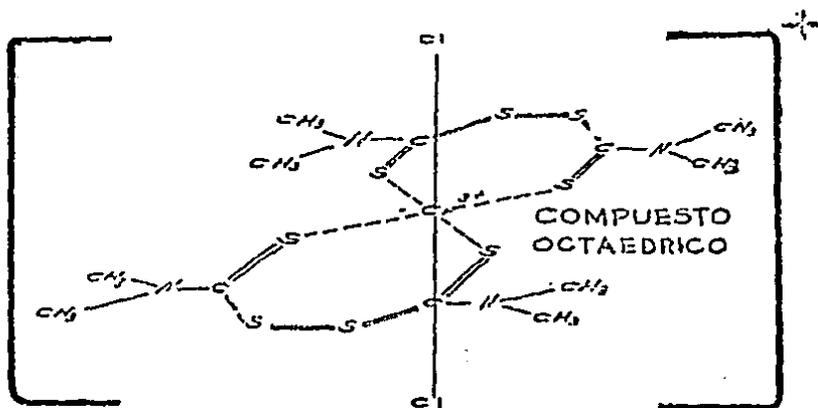
M/e	Intensidad	% Norm.	Altura Teórica (cm.)	Altura Real (cm.)
88	0.9500	1.0000	8.0000*	8.0
89	0.0076	0.0080	0.0640	4.5**
90	0.0422	0.0444	0.3552	0.5

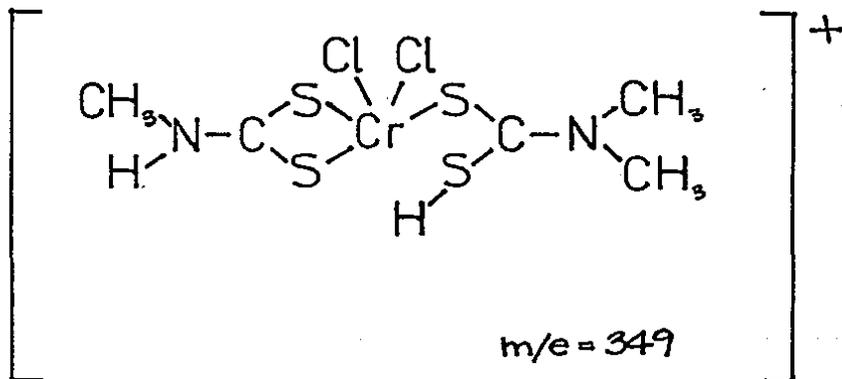
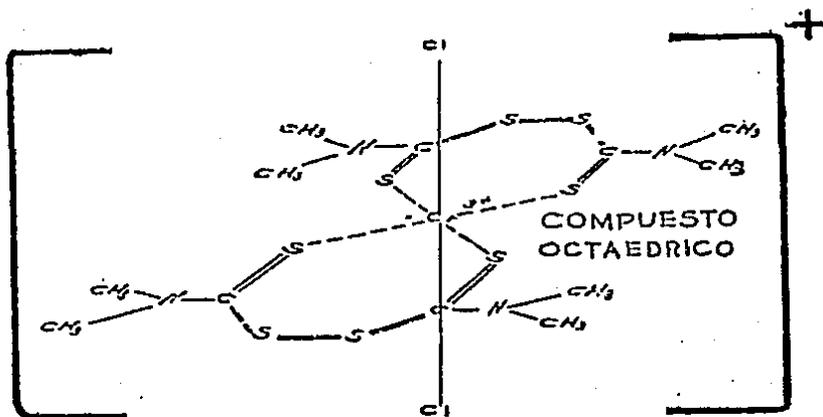
\*\* El fragmento M/e = 89, se nota incrementado de aproximadamente 0.6 a 4.5 cm, probablemente por la aparición de la especie

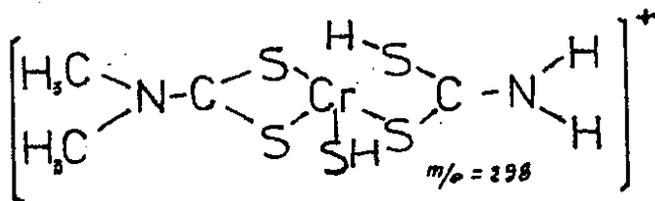
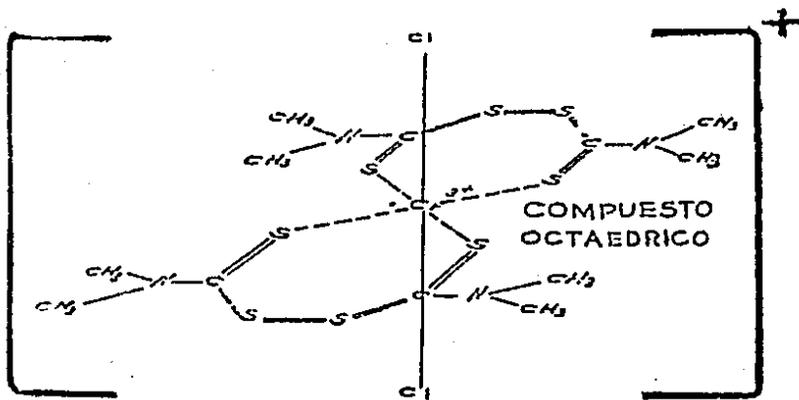


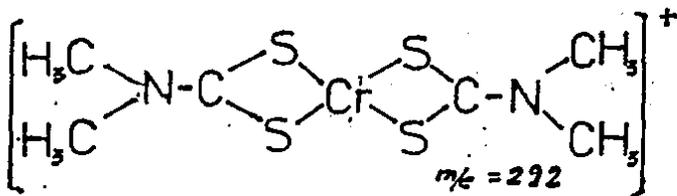
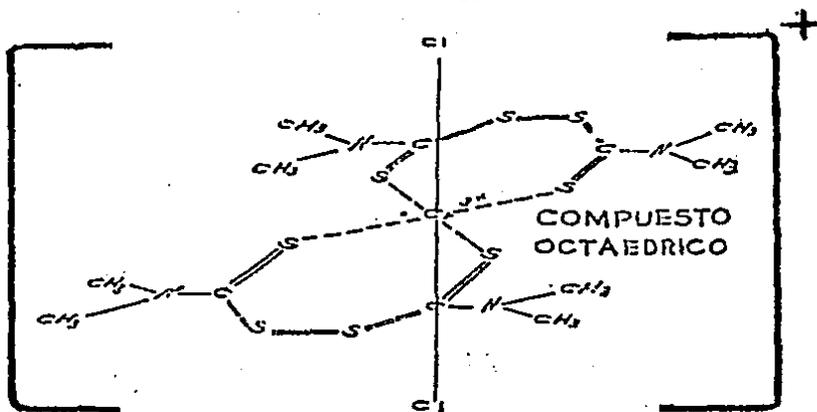


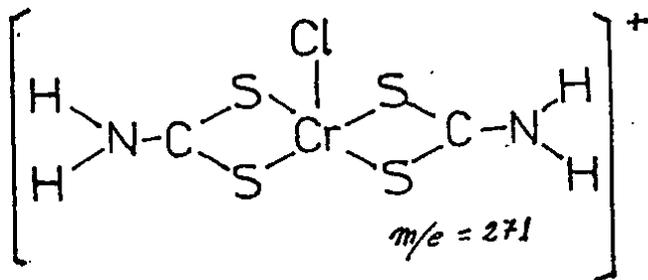
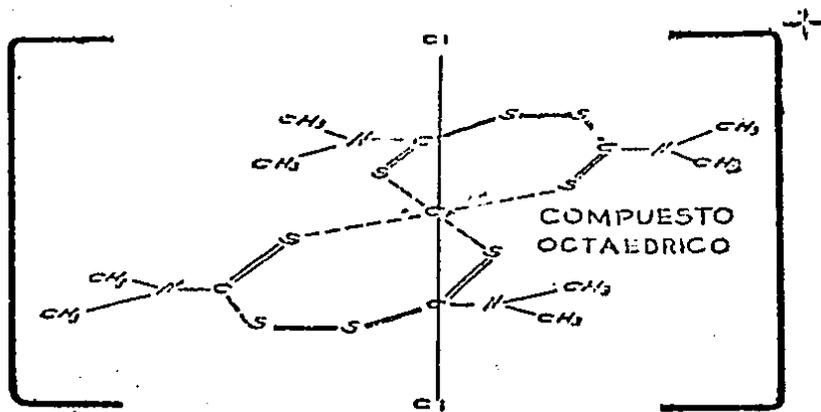


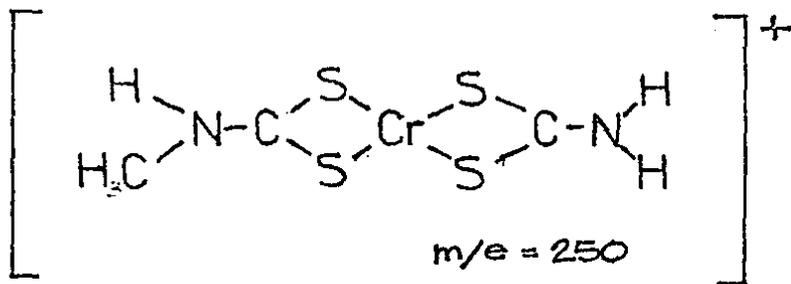
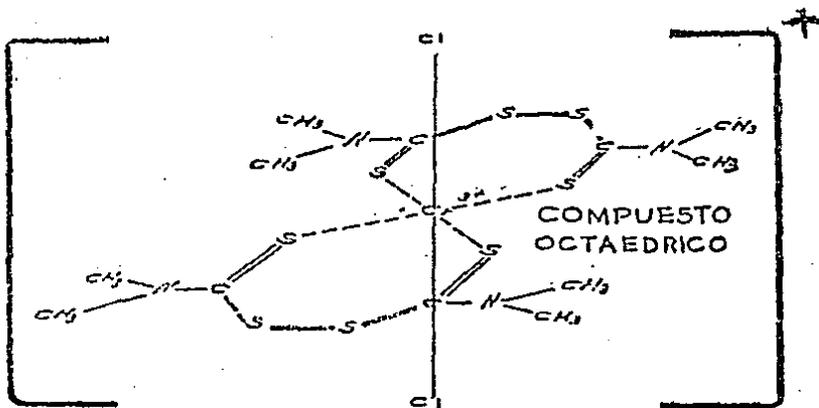


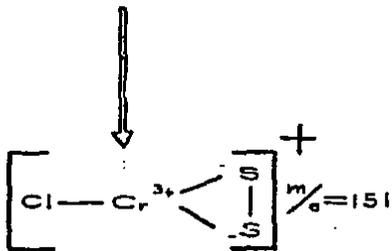
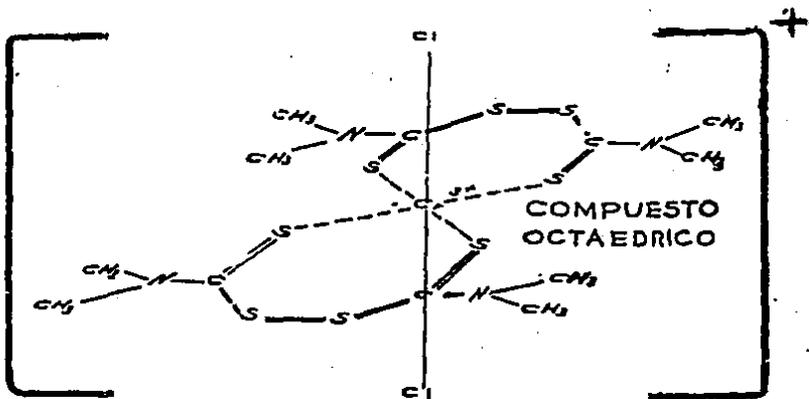


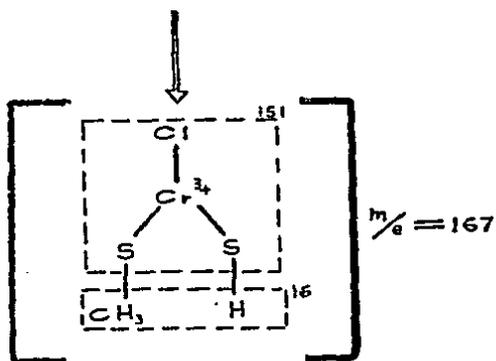
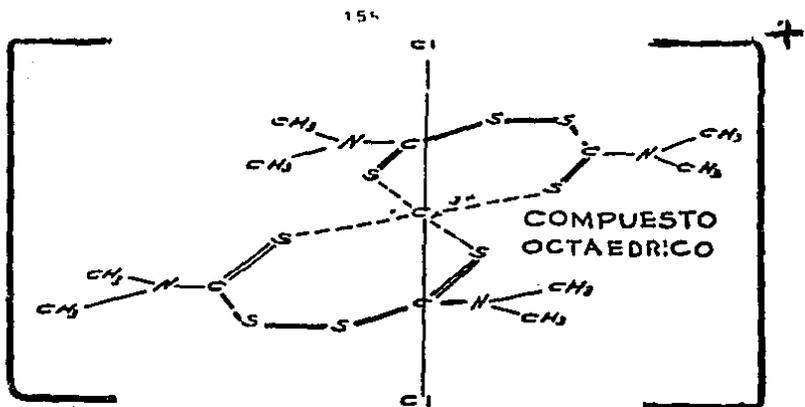


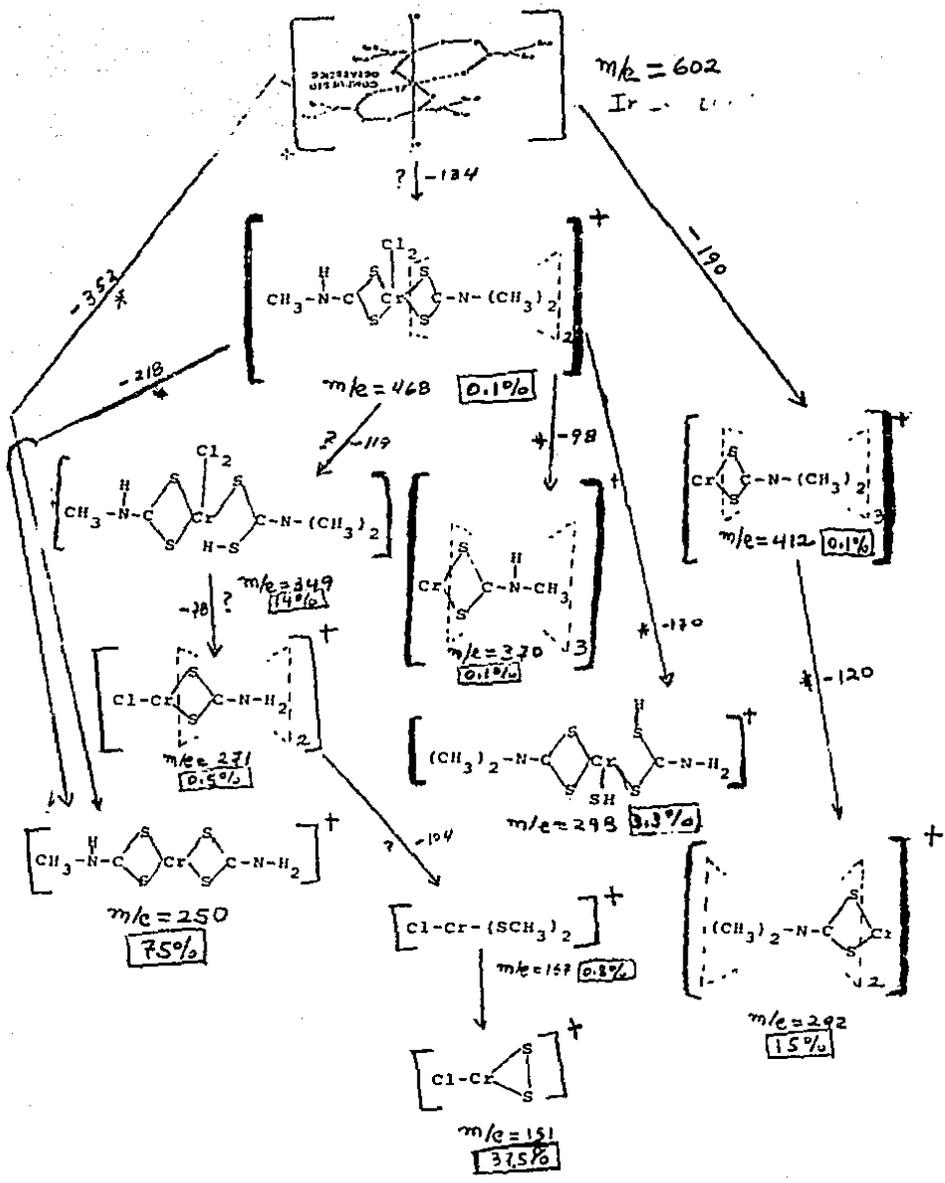






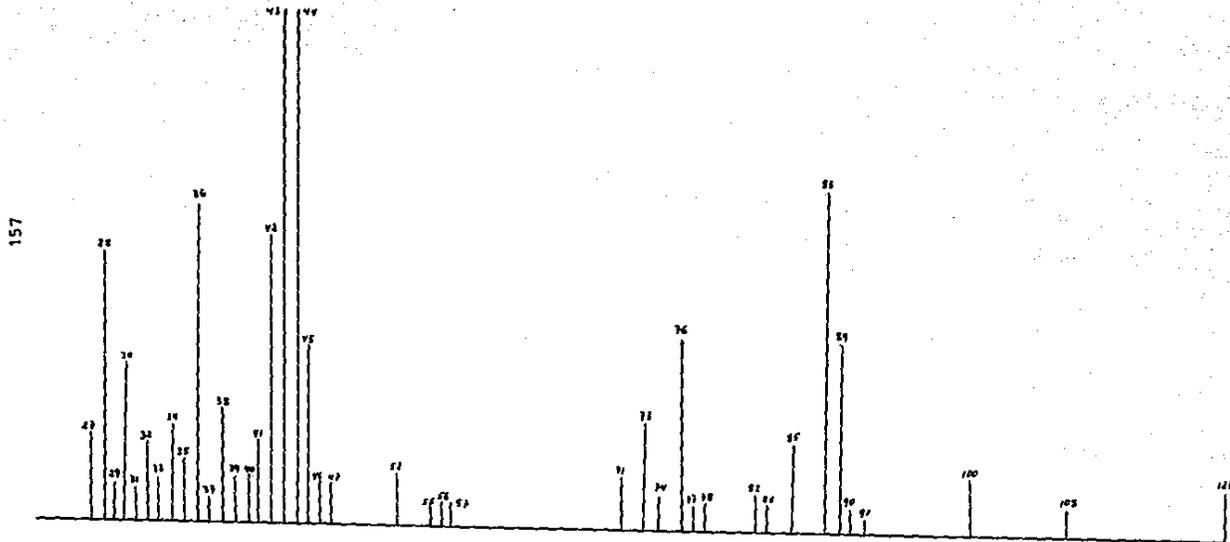






Espectro de masas del  
Cr (He4tds)<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub> Cl

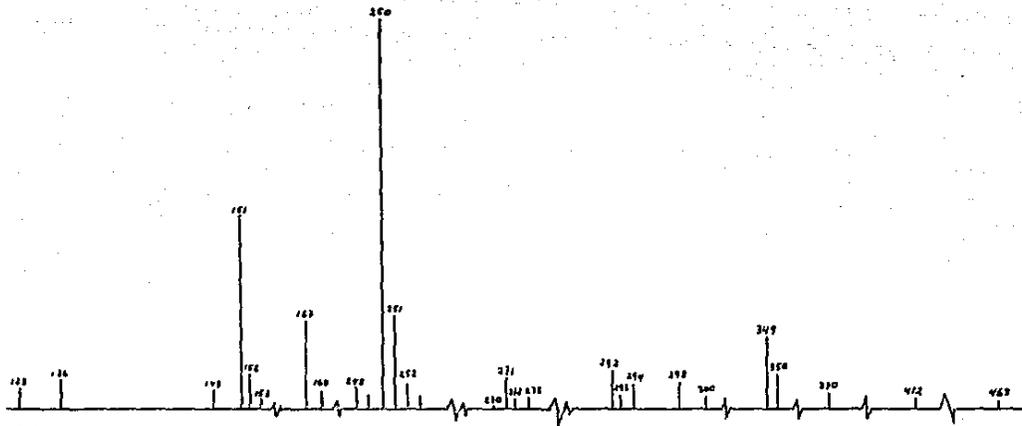
1a. parte



Espectro de masas del  
 $\text{Cr}(\text{Me}_4\text{tads})_2 \text{Cl}_2 \text{Cl}$

2a. parte

118



**CAPITULO V**

**CONCLUSIONES GENERALES DEL TRABAJO.**

## CONCLUSIONES GENERALES

- 1.- Con respecto a la aparición del ión molecular, se obtuvieron los siguientes resultados:

Compuesto	% de intensidad
Ni (Sacac) <sub>2</sub>	50.3
Ni (SacSac) <sub>2</sub>	11.8
[CuClS <sub>2</sub> CNMe <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	--
CuCl <sub>2</sub> S <sub>2</sub> CNMe <sub>2</sub>	3.4
[Cr(Me <sub>4</sub> ts) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Cl	--
[Cr(Me <sub>4</sub> tds) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Cl	--

De los resultados anteriores se observa que sólo en tres de los seis compuestos aparece el ión molecular; siendo en los dos primeros casos, un porcentaje de aparición adecuado para el análisis por espectrometría de masas (mayor de 10%); predicción hecha por Barracough y otros (21) recordando que en el caso de los compuestos iónicos de cromo éstos se descomponen a una temperatura menor a la de operación del espectrómetro empleado, más sin embargo, aparece el ión correspondiente al Cr(S<sub>2</sub>CNMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> tris (N,N,dimetilditiocarbamato) de Cr (III), lo cual demuestra que al descomponerse estos compuestos, se reorganizan, aunque sea una pequeña porción mostrando con ésto la estabilidad de la esfera de coordinación MS<sub>6</sub> (4), por lo que el análisis por impactos electrónicos parece relativamente adecuado para obtener las masas moleculares de este tipo de compuestos (quelatos con átomos de azufre como donadores).

- 2.- En relación a la asignación de fórmulas estructurales a los "picos" de M/e en cada espectro, se obtuvieron los siguientes resultados:

Compuesto	Especies con átomo metálico
Ni (Sacac) <sub>2</sub>	10
Ni (SacSac) <sub>2</sub>	5
[CuClS <sub>2</sub> CNMe <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	3
CuCl <sub>2</sub> S <sub>2</sub> CNMe <sub>2</sub>	5
Cr(Me <sub>4</sub> tds) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Cl	6
Cr(Me <sub>4</sub> tds) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Cl	10

Aunque es necesario mencionar que en general la intensidad relativa (%) de los mencionados fragmentos es pequeña. Debido a ésto, las mencionadas asignaciones de fórmulas estructurales se mantienen en el ámbito de la especulación; - pero dichas asignaciones fueron las que hicieron posible el - establecimiento de los diversos diagramas de fragmentación -- propuestos para cada compuesto.

En general, de la observación de la tabla anterior, se puede afirmar que el número de fragmentos que aparecen en el Ni(Sacac)<sub>2</sub> es mayor que en el caso de casi todos los demás compuestos estudiados; los cuales contienen átomos de azufre como donadores.

En relación a la aparición del ligando respectivo - o fragmento del mismo, en el espectro se obtuvo:

Compuesto	M/e del ligando	% de Intensidad	Número de fragmentos represent. del mismo
Ni(Sacac) <sub>2</sub>	115	100	3 (M/e = 99, 73, 58)
Ni(SacSac) <sub>2</sub>	131, 132	100	2 (M/e = 116, 102)
[CuCl <sub>2</sub> S <sub>2</sub> CNMe <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	123	3	3 (M/e = 88, 76, 44)
[CuCl <sub>2</sub> S <sub>2</sub> CNMe <sub>2</sub> ]	123	100	3 (M/e = 107, 88, 44)
[Cr(Me <sub>4</sub> ts) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] Cl	208	---	3 (M/e = 121, 88, 44)
[Cr(Me <sub>4</sub> tds) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] Cl	240	---	3 (M/e = 121, 88, 44)

De esta tabla se puede inferir que en los casos de los dos complejos de níquel y del [CuCl<sub>2</sub>S<sub>2</sub>CNMe<sub>2</sub>], uno de los mecanismos (principal) de fragmentación es, dejar en libertad una molécula de ligando (100% de intensidad en los tres casos, lo cual va de acuerdo a lo informado por (4,5,6,20,26). En el caso del [CuCl<sub>2</sub>S<sub>2</sub>CNMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, la intensidad del pico correspondiente al ligando es de apenas 3%. Esto puede ser debido a que en este dímero existen puentes  $\mu$  dicloro, que impiden el dejar en libertad al ligando; obteniéndose sin embargo un 100% de intensidad en la fracción del mismo, correspondiente a M/e = 44. En el caso de los complejos de cromo, debido a que éstos se descomponen a una temperatura menor a la de operación del espectrómetro, no aparece ligando; en cambio aparecen fracciones en las que se encuentran M/e = 121, ligando identificado como N,N Dimetiltiocarbamato; M/e = 88 y M/e = 44 que, como se observa en la tabla anterior son fracciones típicas de los complejos de cobre. De lo anterior, se desprende que las fracciones M/e = 121, 88 y 44 tienen una estabilidad manifiesta. Una observación más fué que en el caso de los compuestos de cobre, el ligando N,N Dimetiltiocarbamato, aparece con dos protones extras, M/e = 123. Esto se pudo deber a que en este caso se trabajó con 50 e.v., mientras que en el caso de los complejos de cromo, la energía utilizada fué de 70 e.v.

3.- En cuanto a las especies importantes en los respectivos espectros que presumiblemente contienen el átomo metálico, debemos destacar:

Ni (Sacac)<sub>2</sub>

M/e	Pag. en la - que aparece	I	
288	26	50.3	Ion molecular
259	26	0.7	
245	26	0.7	
220	26	1.5	
206	26	5.7	
173	27	11.6	

De los anteriores "picos", se pudo basar como se muestra en el diagrama de fragmentación correspondiente; - pág.52 ), el hecho de que los anillos quelato muestran una "estabilidad extra"; ya que, primero, se fragmenta de manera "periférica" segundo, posteriormente, se rompe uno de los anillos quelato, y por último, el mecanismo de fragmentación periférica se repite con el segundo anillo. Esta observación coincide con lo afirmado por Shannon y otros (25) y Koob y otros (26), para el caso de los acetil acetatos metálicos.

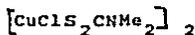
por otro lado, fué notorio la alta intensidad relativa (11.6%) del fragmento M/e = 173 Ni(CH<sub>3</sub>-C(O)-CH-C(S)-CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, LM<sup>+</sup>, resultado de la pérdida de un ligando del ión molecular L<sub>2</sub>M<sup>+</sup>, lo cual coincide con lo expresado a nivel general por (4,5,6,20,26); otra especie interesante fué M/e = 206, LMSH<sup>+</sup>, que se puede equiparar a la informada por -- (25) para el caso de los acetilacetatos.

Es notorio también, que aunque sólo aparecen dos fragmentos con dos átomos de oxígeno unidos al níquel (M/e = 140, 131). sus intensidades son altas, 13.9 % y 8.5 % -- respectivamente.



M/e	Pág.en la - que aparece	%	
320	55	11.8	Ion molecular
304	55	1.8	

Aunque en este caso aparece una sola especie en la que está presente un anillo quelato (M/e = 304), en las especies M/e = 288 (3.6%) y 194 (1.8%) que por razones estructurales (Dos dobles enlaces en átomos vecinos), muestran la apertura del anillo podemos suponer que la fragmentación periférica de los anillos quelato al igual que en el caso del Ni(Sacac)<sub>2</sub>, mostrando nuevamente una estabilidad "especial" del enlace azufre metal (20) (para detalle ver el diagrama de fragmentación correspondiente pág.70).

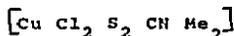


M/e	Pág.en la - que aparece	%
366	74	2.1
303	74	7.3
183	74	6.3

Aunque no apareció el ión molecular, los fragmentos M/e = 366 y M/e 303, son muestras inequívocas de que el compuesto es dímero.

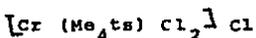
En este caso, los tres "picos" encontrados muestran el proceso de fragmentación periférica del anillo quelato; aunque hay que considerar que parece ser que los enlaces "mu" del puente di cloro muestran una estabilidad extra (ver estructuras M/e = 366 y 303). El fragmento M/e = 303, el cual se forma a partir del supuesto ion molecular, por la eliminación de dos átomos de azufre lo cual está de acuerdo con lo reportado por (5) y también muestra la eliminación de grupos  $\text{CH}_3$  y  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ , semejante a lo que sucede con los acetilacetatos (25,26).

El fragmento M/e 183 se forma al eliminarse un ligando más un átomo de cloro, en el cual se observa, por un lado la pérdida del halógeno (5,17), y la pérdida del ligando completo (4,5,6,20,26), observándose que, en este caso, las tres especies mantienen anillos quelato.



M/e	Página en la que aparece		
255	89	3.4	Ion molecular
192	89	6.9	

Las dos especies anotadas arriba muestran anillos quelato. En este caso, el fragmento M/e = 192 manifiesta lo que hemos llamado "fragmentación periférica". Este efecto también se presenta en el fragmento M/e = 177 y M/e = 160 el anillo quelato se "fractura" dejando en libertad un átomo de azufre; lo que puede ser debido a la alta "fuerza de enlace" entre el metal y el cloro. No se encontraron especies donde esté ausente el cloro.



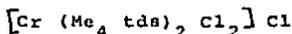
M/e	Página en la que aparece	
412	107	3.5
298	107	4.4
292	107	9.8
216	107	1.7

En este caso el complejo se descompone debido a la alta temperatura de operación del espectrómetro, pero al parecer que parte de este quelato metálico al descomponerse -- produce el ión M/e = 412, el cual corresponde al ión molecular del  $\text{Cr}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_3^+$ , trisditiocarbamato (4), esta suposición se ve argumentada por la aparición de los iones fragmentarios M/e = 298, M/e = 292 y M/e = 216, iones reportados por Hausser (4) y Given (5), para los espectros de masas de los tris (N,N, dialquiltio carbamatos) de Cr(III), -- lo cual demuestra una mayor estabilidad del enlace Cr-S (20) en una esfera de coordinación  $\text{Cr S}_6$  (4), más que en una  $\text{CrS}_8$ .

Esta supuesta transformación del  $[\text{Cr}(\text{Me}_4\text{tds})_2\text{Cl}_2]$  en  $\text{Cr}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_3$ , se ve corroborada por el alto porcentaje de intensidad relativa del pico M/e = 88, correspondiente al ión  $(\text{SCNMe}_2)^+$  (ver esquema correspondiente), por otro lado, se observa en las especies de la tabla anterior, la ausencia de átomos de cloro, lo cual va de acuerdo con lo informado -- por (5,17), para compuestos similares.

La suposición de que el sulfuro de tiurema de cromo se convierte parcialmente en tris(N,N dimetiltiociarbamato de cromo), se ve favorecida por la detección de la transformación metaestable  $412 \rightarrow 292$ , correspondiente a  $\text{ML}_3^+ \rightarrow \text{ML}_2^+$ , reportada por Hausser y Given, en el caso de los trisditiocar-

hamatos de cromo, siendo éste un mecanismo muy favorecido (4,5,6) ya que el pico M/e = 121 es muy prominente (ligando (N,N, dimetilditiocarbamato). Por último, es necesario hacer notar la presencia del fragmento M/e = 149, el cual corresponde al ión  $CrS_3^+$  protonado, lo que coincide con la mayoría de los investigadores citados en este trabajo, en relación a la aparición de fragmentos de fórmula general  $M_n S_m^+$ , en espectros de masas de compuestos similares.



M/e	Página. en la. que aparece	$\lambda$
412	131	0.1
298	131	3.3
292	132	15

En el espectro de masas de este complejo, apareció nuevamente el fragmento M/e = 412, el cual en el caso del sulfuro de tiurema se identificó, como el ión molecular del Tris(N,N, dimetilditiocarbamato) de Cr (III), por lo que se puede asumir que su formación fué debida a la descomposición pirolítica del  $[Cr(me_4 tds)_2 Cl_2]^+$  lo cual indica como se ha mencionado en el caso anterior, una mayor estabilidad para la esfera de Coordinación  $MS_6$  que para  $MS_8$  aunado esto al hecho que se ha demostrado que en este tipo de ligandos ( $R_2 tds$ ), existe un eficiente rompimiento del enlace S-S, causado por los efectos térmicos (3).

En relación a los picos M/e = 412, M/e = 298, M/e = 292, deberán ser semejantes a los fragmentos con igual M/e, para el caso del  $[Cr (Me_4 ts)_2 Cl_2]^+$ , se puede también establecer que la transición  $412 \rightarrow 292$ , es debida a la pérdida de un ligando ditiocarbamato  $ML_3^+ \rightarrow ML_2^+$ , corroborando esto con la aparición del fragmento M/e = 121 (ligando  $S_2 CNMe_2$ ) (4,5,6), insistiendo que en estos tres fragmentos se no-

ta la ausencia de los átomos de cloro.

En los dos casos de complejos de tiurema, resultaría a todas luces riesgoso hacer consideraciones extras de fraccionamientos, ya que la mayoría de los fragmentos son ocasionados por la descomposición pirolítica.

4.- Para comprobar las transiciones propuestas fue necesario calcular los "picos met stables", obteniéndose los siguientes resultados:

Compuesto	Número de transi ciones posibles	Número de transi ciones metasta-- bles encontradas
Ni (sacac) <sub>2</sub>	13	4
Ni (Sac Sac) <sub>2</sub>	9	7
CuClS <sub>2</sub> CNMe <sub>4</sub> 2	4	3
CuCl <sub>2</sub> S <sub>2</sub> CuMe <sub>2</sub>	6	3
Cr(Me <sub>4</sub> ts) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Cl	9	7
Cr(Me <sub>4</sub> tds) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Cl	16	8

En la mayoría de los datos de la tabla anterior - se observa que existe un buen número de transiciones propuestas que no fueron detectadas como posibles, debido a que no se identificaron las transiciones metaestables correspondientes.

5.- La construcción, con ayuda de una computadora, de los - patrones multisetópicos correspondientes a cada uno de los fragmentos propuestos (ver apéndice A), ayudó en la mayoría de los casos, para corroborar (por confrontación del patrón teórico, con el patrón real) las fórmulas propuestas (ver -

tablas correspondientes en cada espectro analizado). Estos datos fueron plasmados en cada discusión de los respectivos espectros.

Consideramos que el programa de cálculo podrá servir de gran ayuda para otros estudios de espectrometría de masas que se desarrollen con otros compuestos:

De todo lo anteriormente mencionado podemos obtener las siguientes:

### C O N C L U S I O N E S

1.- La altura correspondiente a los "picos" que contienen el átomo metálico es pequeña (baja), por lo que la validez del análisis del espectro de masas tiene ciertas limitaciones.

2.- En casi todos los casos fue posible detectar de manera general, la existencia de la transición  $ML_n \longrightarrow ML_{n-1}$ , hecho que es afirmado por un gran número de investigadores - estudiosos de la espectrometría de masas de complejos metálicos.

3.- En general, para complejos que contienen anillos quelato con átomos de azufre como donadores y metales - como Ni (II), Cu (II), Cu (III), los anillos quelato tienden a mantener cierta estabilidad ya que se observa lo que hemos llamado "fragmentación periférica", que es, 1º Desprendimiento de grupos externos a un anillo, 2º El rompimiento del anillo antes del tercer paso que es la degradación del siguiente quelato.

Este comportamiento del azufre es poco común ya que en el caso del N:  $(Sac ac)_2$ , es más fácil que se desprendan grupos atómicos que contengan oxígeno, que grupos de átomos análogos que contengan azufre lo que se apoya de alguna manera lo afirmado por (4) ... Las propiedades del azufre son algunas veces novedosas y marcadamente diferente a aquellos correspondientes a análogos del oxígeno ...

**APENDICE I**

**CALCULO TEORICO DE PATRONES MULTIISOTOPICOS  
FOR MEDIO DE UN PROGRAMA DE COMPUTACION.**

**Autor: Ing. José de Jesús Ruiz G.  
Departamento de Sistemas  
Dirección de la Unidad Académica  
del Bachillerato del C.C.H. UNAM.**

El programa que genera los espectros teóricos de masa consta de 4 etapas básicas que son:

- I.- Generación de todas las permutaciones posibles de los isótopos de cada elemento que intervienen en la molécula en cuestión, para un número dado de átomos de dicho elemento.
- II.- Generación de las tablas de probabilidad de las "especies fundamentales" (los diferentes iones iso-atómicos posibles de cada elemento), que pueden intervenir en la formación de los diferentes iones en que se rompe la molécula en cuestión.
- III.- Generación de las tablas de probabilidad de las "especies derivadas" (los diferentes iones hetero-atómicos posibles), que pueden obtenerse en el rompimiento de la molécula en cuestión.
- IV.- Generación del espectro teórico de masa que se puede obtener en el análisis de dicha molécula.

En cada una de las mismas se hace uso de ciertos archivos básicos para la creación de otros que serán empleados en la etapa sucesiva. En la construcción de los mismos, se realizaron consideraciones especiales que de alguna manera se traducen en restricciones que el programa tiene para un uso más generalizado.

Por consiguiente, a fin de presentar las utilidades y restricciones que posee el programa mencionado, a continuación se hace una descripción breve de cada una de las etapas señaladas:

#### E T A P A I

En esta etapa se contó con el análisis previo de cuantos átomos de un mismo elemento, pueden intervenir en cada uno de los iones probables que resulten del rompimiento de la molécula, que se someterá al análisis por espectrometría de masas.

Por consiguiente, se tomaron en cuenta las siguientes consideraciones :

- a) De Azufre pueden intervenir de 1 a 8 átomos en la formación de los diversos iones.
- b) De Cloro pueden intervenir de 1 a 4 átomos
- c) De Cobre pueden intervenir de 1 a 2 átomos
- d) De Níquel y de Cromo sólo puede intervenir 1 átomo

De acuerdo a estas consideraciones y en base al número de isótopos de cada elemento, dado uno de éstos y el número de átomos que pueden intervenir, se generó un archivo que contiene todas las permutaciones posibles de los isótopos de la manera siguiente:

ATOMO	NO. DE ISOTOPOS	NO. DE ATOMOS.	POSIBILIDADES DE PERMUTACION DE LOS ISOTOPOS CON MASA ATOMICA.		
			32	33	34
S	3	1	32	33	34
		1	1	0	0
		1	0	1	0
		1	0	0	1
S	3	2	2	0	0
		2	1	1	0
		2	1	0	1
		2	0	2	0
		2	0	1	1
		2	0	0	2
S	3	3	3	0	0
		3	2	1	0
		3	2	0	1
		3	1	2	0
		3	1	0	2
		.	.	.	.
		.	.	.	.
		.	.	.	.
		.	.	.	.
		.	.	.	.
S	3	8	8	0	0
		8	7	1	0
		.	.	.	.
		.	.	.	.
		8	0	1	7
		8	0	0	8

De esta forma se generaron los archivos correspondientes a:

CLORO con isótopos 35 y 37 para 1, 2, 3 y 4 átomos

COBRE con isótopos 63 y 65 para 1 y 2 átomos.

NIQUEL con isótopos 58, 60, 61 62 y 64 para 1 átomo

y CROMO con isótopos 50, 52, 53 y 64 para 1 átomo.

Debido a que en este problema el número máximo de átomos -- de un mismo elemento no es mayor o igual a 10, el programa se diseñó para que en esta etapa generase las permutaciones de números entre 0 y 9, más sin embargo esta restricción de seamos superarla al adaptarle un algoritmo que no tenga -- restricciones o bien que sea aumentado el rango de los números a generar.

Por consiguiente, el primer archivo básico al cual le llamamos "ISOTOPOS" contiene la siguiente información:

1. Símbolo Atómico del Elemento
2. No. de átomos del Elemento
3. No. de isótopos del Elemento
4. Masas atómicas de cada isótopo
5. Abundancias de cada isótopo
6. Permutaciones posibles de los isótopos.

#### E T A P A II.

Con los datos del archivo "ISOTOPOS" se generaron las tablas de probabilidad de cada una de las "especies fundamentales" y fueron almacenadas en el siguiente archivo básico al cual

le llamamos "RESULTADOS".

Las "especies fundamentales" que se consideraron fueron las siguientes:

$S_1, S_2, S_3, S_4, S_5, S_6, S_7, S_8,$

$Cl_1, Cl_2, Cl_3, Cl_4$

$Ni_1$  y  $Cr_1$

Para cada una de las permutaciones de cada "especie fundamental" se calcularon los siguientes valores:

a) Masa del ión (M/E) tomando en cuenta el no. de átomos que intervienen de cada isótopo, y

b) La probabilidad de existencia ("PROB.") del mismo en base a la fórmula.

$$P = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_k!} A_1^{n_1} A_2^{n_2} \dots A_k^{n_k}$$

donde

$N$  = no. total de átomos de un mismo elemento que intervienen en el ión.

$n_1$  = no. de átomos del isótopo 1 del elemento

$n_2$  = no. de átomos del isótopo 2 del elemento

.

.

.

$n_k$  = no. de átomos del isótopo k-ésimo del elemento

de tal modo que  $N = n_1 + n_2 + \dots + n_k$

En la figura No. 1 se muestran los resultados de estos cálculos en donde además se muestra cual es la distribución ("DISTRIB.")

del no. de átomos en cada uno de los isótopos del elemento,  
y su contribución de los mismos al valor total de masa - -  
iónica ("ISOT1", "ISOT2", "ISOT3")

TABLAS GENERADAS PARA EL S CON 2 ATOMOS Y 3 ISOTOPOS: 32.1334

ABUNDANCIAS: 0.9500 0.0076 0.0422

DISTRIB.	ISOT1	ISOT2	ISOT3	M/E	Z
200	64	0	0	64	0.9025
110	32	33	0	65	0.0144
101	32	0	34	66	0.0802
020	0	66	0	66	0.0001
011	0	33	34	67	0.0006
002	0	0	68	68	0.0018

RESULTADOS M/E(AC), % ACUM. Y % NORM. PARA EL S CON 2 ATOMOS Y 3 ISOTOPOS

M/E(AC)	% ACUM	% NORM
64	0.9025	1.0000
65	0.0144	0.0160
66	0.0802	0.0890
67	0.0006	0.0007
68	0.0018	0.0020
-----		
	0.9996	

FIGURA NO. 1

Una vez generados estos valores, se agruparon aquellos iones con igual masa y se sumaron las probabilidades de los mismos, para que finalmente se formase el archivo "RESULTADOS" con los siguientes datos:

1. Símbolo del elemento
2. No. de átomos del elemento
3. Masa del ION (M/E)



E T A P A III

Una vez generados los valores de las "especies fundamentales", el programa es capaz de generar las "especies derivadas", -- (los iones hetero-atómicos) en el orden en que se le indique, para lo cual dicho programa establece un diálogo con el usuario de la manera siguiente:

PROGRAMA: Los elementos con su no. Inicial y no. Final de  
Atomos que puedes procesar son los siguientes.

Clave	Elemento	No.Inic.	No.Final
1	S	01	08
2	CL	01	04
3	CU	01	02
4	NI	01	01
5	CR	01	01

Dame el no. de elementos diferentes que van a intervenir en tus moléculas, máximo 5.

USUARIO: 03

PROGRAMA: Ahora la clave de cada uno de ello, uno por renglón

USUARIO: 5 ----- (Cr)  
1 ----- (S)  
2 ----- (Cl)

PROGRAMA: Ahora dame los nos. iniciales y finales de átomos de cada elemento

USUARIO: CR  
01 01

PROGRAMA: S

USUARIO: 01 08

PROGRAMA: CL

USUARIO: 01 02

En base a esta información, el programa genera tablas para de iones de la siguiente manera:

- a) El Cr intervendrá con 1 átomo en la formación de iones con el S entre 1 y 8 átomos
- b) Una vez obtenido un ión de Cr y S, se obtendrá el ión correspondiente al intervenir el Cl de 1 a 2 átomos, y así sucesivamente.

Por consiguiente, se obtienen las tablas correspondientes a la probabilidad de existencia de las especies derivadas de estos 3 elementos y con sus nos. límites de átomos de c/u, es decir se obtienen tablas para los siguientes iones:

CrS	CrS Cl	CrS Cl <sub>2</sub>
CrS <sub>2</sub>	CrS <sub>2</sub> Cl	CrS <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
CrS <sub>3</sub>	CrS <sub>3</sub> Cl	CrS <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>
CrS <sub>4</sub>	CrS <sub>4</sub> Cl	CrS <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>
CrS <sub>5</sub>	CrS <sub>5</sub> Cl	CrS <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub>
CrS <sub>6</sub>	CrS <sub>6</sub> Cl	CrS <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>
CrS <sub>7</sub>	CrS <sub>7</sub> Cl	CrS <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub>
CrS <sub>8</sub>	CrS <sub>8</sub> Cl	CrS <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub>

En las figuras 3, 4, 5, 6, 7 y 8 se muestran ejemplos de los resultados que se obtienen en esta etapa.

## RESULTADOS DE LA FORMACION DE LA MOLECULA: CR01- 304

M. MOL 1	M. MOL 2	M/F	Z
178	128	178	0.0351
179	129	179	0.0011
180	130	180	0.0062
181	131	181	0.0022
182	132	182	0.0064
183	133	183	0.0000
184	134	184	0.0000
185	135	185	0.0000
186	136	186	0.0000
187	137	187	0.0000
188	138	188	0.0000
189	139	189	0.0000
190	140	190	0.0000
191	141	191	0.0000
192	142	192	0.0000
193	143	193	0.0000
194	144	194	0.0000
195	145	195	0.0000
196	146	196	0.0000
197	147	197	0.0000
198	148	198	0.0000
199	149	199	0.0000
200	150	200	0.0000
201	151	201	0.0000
202	152	202	0.0000
203	153	203	0.0000
204	154	204	0.0000
205	155	205	0.0000
206	156	206	0.0000
207	157	207	0.0000
208	158	208	0.0000
209	159	209	0.0000
210	160	210	0.0000
211	161	211	0.0000
212	162	212	0.0000
213	163	213	0.0000
214	164	214	0.0000
215	165	215	0.0000
216	166	216	0.0000
217	167	217	0.0000
218	168	218	0.0000
219	169	219	0.0000
220	170	220	0.0000
221	171	221	0.0000
222	172	222	0.0000
223	173	223	0.0000
224	174	224	0.0000
225	175	225	0.0000
226	176	226	0.0000
227	177	227	0.0000
228	178	228	0.0000
229	179	229	0.0000
230	180	230	0.0000
231	181	231	0.0000
232	182	232	0.0000
233	183	233	0.0000
234	184	234	0.0000
235	185	235	0.0000
236	186	236	0.0000
237	187	237	0.0000
238	188	238	0.0000
239	189	239	0.0000
240	190	240	0.0000
241	191	241	0.0000
242	192	242	0.0000
243	193	243	0.0000
244	194	244	0.0000
245	195	245	0.0000
246	196	246	0.0000
247	197	247	0.0000
248	198	248	0.0000
249	199	249	0.0000
250	200	250	0.0000
251	201	251	0.0000
252	202	252	0.0000
253	203	253	0.0000
254	204	254	0.0000
255	205	255	0.0000
256	206	256	0.0000
257	207	257	0.0000
258	208	258	0.0000
259	209	259	0.0000
260	210	260	0.0000
261	211	261	0.0000
262	212	262	0.0000
263	213	263	0.0000
264	214	264	0.0000
265	215	265	0.0000
266	216	266	0.0000
267	217	267	0.0000
268	218	268	0.0000
269	219	269	0.0000
270	220	270	0.0000
271	221	271	0.0000
272	222	272	0.0000
273	223	273	0.0000
274	224	274	0.0000
275	225	275	0.0000
276	226	276	0.0000
277	227	277	0.0000
278	228	278	0.0000
279	229	279	0.0000
280	230	280	0.0000
281	231	281	0.0000
282	232	282	0.0000
283	233	283	0.0000
284	234	284	0.0000
285	235	285	0.0000
286	236	286	0.0000
287	237	287	0.0000
288	238	288	0.0000
289	239	289	0.0000
290	240	290	0.0000
291	241	291	0.0000
292	242	292	0.0000
293	243	293	0.0000
294	244	294	0.0000
295	245	295	0.0000
296	246	296	0.0000
297	247	297	0.0000
298	248	298	0.0000
299	249	299	0.0000
300	250	300	0.0000

Figura No. 3

## RESULTADOS DE M/F (AC), % ACUM. Y % NORM. PARA LA MOLECULA: CR01- 304

M/F (AC)	% ACUM.	% NORM.
178	0.0351	0.0510
179	0.0011	0.0014
180	0.0064	0.0080
181	0.0022	0.0028
182	0.0064	0.0080
183	0.0000	0.0000
184	0.0000	0.0000
185	0.0000	0.0000
186	0.0000	0.0000
187	0.0000	0.0000
188	0.0000	0.0000
-----		
	0.9991	

Figura No. 4

## RESULTADOS DE LA FORMACION DE LA MOLECULA: CR01 304-CL01

M. MOL 1	M. MOL 2	M/F	Z
178	35	173	0.2245
179	37	175	0.0000
180	35	177	0.0000
181	37	179	0.0000
182	35	181	0.0000
183	37	183	0.0000
184	35	185	0.0000
185	37	187	0.0000
186	35	189	0.0000
187	37	191	0.0000
188	35	193	0.0000
189	37	195	0.0000
190	35	197	0.0000
191	37	199	0.0000
192	35	201	0.0000
193	37	203	0.0000
194	35	205	0.0000
195	37	207	0.0000
196	35	209	0.0000
197	37	211	0.0000
198	35	213	0.0000
199	37	215	0.0000
200	35	217	0.0000
201	37	219	0.0000
202	35	221	0.0000
203	37	223	0.0000
204	35	225	0.0000
205	37	227	0.0000
206	35	229	0.0000
207	37	231	0.0000
208	35	233	0.0000
209	37	235	0.0000
210	35	237	0.0000
211	37	239	0.0000
212	35	241	0.0000
213	37	243	0.0000
214	35	245	0.0000
215	37	247	0.0000
216	35	249	0.0000
217	37	251	0.0000
218	35	253	0.0000
219	37	255	0.0000
220	35	257	0.0000
221	37	259	0.0000
222	35	261	0.0000
223	37	263	0.0000
224	35	265	0.0000
225	37	267	0.0000
226	35	269	0.0000
227	37	271	0.0000
228	35	273	0.0000
229	37	275	0.0000
230	35	277	0.0000
231	37	279	0.0000
232	35	281	0.0000
233	37	283	0.0000
234	35	285	0.0000
235	37	287	0.0000
236	35	289	0.0000
237	37	291	0.0000
238	35	293	0.0000
239	37	295	0.0000
240	35	297	0.0000
241	37	299	0.0000
242	35	301	0.0000
243	37	303	0.0000
244	35	305	0.0000
245	37	307	0.0000
246	35	309	0.0000
247	37	311	0.0000
248	35	313	0.0000
249	37	315	0.0000
250	35	317	0.0000
251	37	319	0.0000
252	35	321	0.0000
253	37	323	0.0000
254	35	325	0.0000
255	37	327	0.0000
256	35	329	0.0000
257	37	331	0.0000
258	35	333	0.0000
259	37	335	0.0000
260	35	337	0.0000
261	37	339	0.0000
262	35	341	0.0000
263	37	343	0.0000
264	35	345	0.0000
265	37	347	0.0000
266	35	349	0.0000
267	37	351	0.0000
268	35	353	0.0000
269	37	355	0.0000
270	35	357	0.0000
271	37	359	0.0000
272	35	361	0.0000
273	37	363	0.0000
274	35	365	0.0000
275	37	367	0.0000
276	35	369	0.0000
277	37	371	0.0000
278	35	373	0.0000
279	37	375	0.0000
280	35	377	0.0000
281	37	379	0.0000
282	35	381	0.0000
283	37	383	0.0000
284	35	385	0.0000
285	37	387	0.0000
286	35	389	0.0000
287	37	391	0.0000
288	35	393	0.0000
289	37	395	0.0000
290	35	397	0.0000
291	37	399	0.0000
292	35	401	0.0000
293	37	403	0.0000
294	35	405	0.0000
295	37	407	0.0000
296	35	409	0.0000
297	37	411	0.0000
298	35	413	0.0000
299	37	415	0.0000
300	35	417	0.0000
301	37	419	0.0000
302	35	421	0.0000
303	37	423	0.0000
304	35	425	0.0000

Figura No. 5



De igual manera se generaron resultados para la formación de iones con:

- a) Ni con 1 átomo, S de 1 a 8 átomos y Cl de 1 a 8 átomos.
- b) Cu con 1 y 2 átomos, S de 1 a 4 átomos y Cl de 1 a 4 átomos.

Todos los resultados obtenidos fueron almacenados en un archivo al que le llamamos "FINAL", que contiene los siguientes datos:

- 1.- Fórmula del ION formado
- 2.- Masa del ION (M/R)
- 3.- Probabilidad de existencia del ION ("P.ACUM")
- 4.- Probabilidad Normalizada del ION ("P.NORM")

En la figura 9 se muestra una parte de los registros que integran a este archivo.

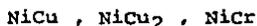
M/R	P.ACUM	P.NORM
87	0.0000	0.0000
88	0.0000	0.0000
89	0.0000	0.0000
90	0.0000	0.0000
91	0.0000	0.0000
92	0.0000	0.0000
93	0.0000	0.0000
94	0.0000	0.0000
95	0.0000	0.0000
96	0.0000	0.0000
97	0.0000	0.0000
98	0.0000	0.0000
99	0.0000	0.0000
100	0.0000	0.0000
101	0.0000	0.0000
102	0.0000	0.0000
103	0.0000	0.0000
104	0.0000	0.0000
105	0.0000	0.0000
106	0.0000	0.0000
107	0.0000	0.0000
108	0.0000	0.0000
109	0.0000	0.0000
110	0.0000	0.0000
111	0.0000	0.0000
112	0.0000	0.0000
113	0.0000	0.0000
114	0.0000	0.0000
115	0.0000	0.0000
116	0.0000	0.0000
117	0.0000	0.0000
118	0.0000	0.0000
119	0.0000	0.0000
120	0.0000	0.0000
121	0.0000	0.0000
122	0.0000	0.0000
123	0.0000	0.0000
124	0.0000	0.0000
125	0.0000	0.0000
126	0.0000	0.0000
127	0.0000	0.0000
128	0.0000	0.0000
129	0.0000	0.0000
130	0.0000	0.0000
131	0.0000	0.0000
132	0.0000	0.0000
133	0.0000	0.0000
134	0.0000	0.0000
135	0.0000	0.0000
136	0.0000	0.0000
137	0.0000	0.0000
138	0.0000	0.0000
139	0.0000	0.0000
140	0.0000	0.0000
141	0.0000	0.0000
142	0.0000	0.0000
143	0.0000	0.0000
144	0.0000	0.0000
145	0.0000	0.0000
146	0.0000	0.0000
147	0.0000	0.0000
148	0.0000	0.0000
149	0.0000	0.0000
150	0.0000	0.0000
151	0.0000	0.0000
152	0.0000	0.0000
153	0.0000	0.0000
154	0.0000	0.0000
155	0.0000	0.0000
156	0.0000	0.0000
157	0.0000	0.0000
158	0.0000	0.0000
159	0.0000	0.0000
160	0.0000	0.0000
161	0.0000	0.0000
162	0.0000	0.0000
163	0.0000	0.0000
164	0.0000	0.0000
165	0.0000	0.0000
166	0.0000	0.0000
167	0.0000	0.0000
168	0.0000	0.0000
169	0.0000	0.0000
170	0.0000	0.0000
171	0.0000	0.0000
172	0.0000	0.0000
173	0.0000	0.0000
174	0.0000	0.0000
175	0.0000	0.0000
176	0.0000	0.0000
177	0.0000	0.0000
178	0.0000	0.0000
179	0.0000	0.0000
180	0.0000	0.0000

Figura no. 9

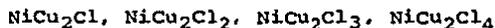
Cabe aclarar que en esta etapa solo se pueden obtener - "especies derivadas" a partir de las "especies fundamentales" que se generaron en el archivo "RESULTADOS" , por lo que tomando como ejemplo al archivo que se generó para este trabajo, el programa también puede efectuar cálculos - para formar "especies derivadas" que surjan de la combinación de 2, 3, 4 y 5 elementos diferentes, y con un número de átomos de cada elemento que esté dentro del número mínimo y del número máximo que se utilizaron para la formación de los archivos " ISOTOPOS" y "RESULTADOS", para lo cual solo basta que el usuario se lo indique.

Por consiguiente, en a las "especies fundamentales" em -- pleadas para el presente trabajo ( Ver Etapa II ), el pro grama es capaz de generar "especies derivadas" tales como:

- De 2 elementos



- De 3 elementos



- De 4 elementos



- De 5 elementos

$\text{NiCrCuClS}$  ,  $\text{NiCrCuClS}_2$  ,  $\text{NiCrCuClS}_3$  ....

$\text{NiCrCuCl}_2\text{S}$  ,  $\text{NiCrCuCl}_2\text{S}_2$  ,  $\text{NiCrCuCl}_2\text{S}_3$ ....

. . . . .  
 . . . . .  
 . . . . .

Obviamente, estas "especies derivadas" no fueron de interés para el usuario, motivo por el cual no se generaron.

#### E T A P A IV

Finalmente, con los registros del archivo "FINAL" y tomando en cuenta los datos de la probabilidad relativa o normalizada ( "P.NORM" ) , para cada una de las "especies derivadas" el programa realiza una gráfica que representa el espectro teórico de masa de c/u de ellas.

En la figura 10, 11 y 12 se muestran algunos ejemplos. Cabe aclarar que la escala de la probabilidad normalizada es de 1 a 100 y que el valor de "P.NORM" fue multiplicado por 100 y redondeado para obtener un entero -- entre 0 y 100.

RESPECTO TORÇÃO DE IA - O.F. CULAS - CROU - 804

	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	COEFICIENTE NORMALIZADO	X ACUM.	
171	-----												
172	*****										0,0010	0,0351	
173											0,0016	0,0311	
174											1,0000	0,0394	
175	*****										0,1901	0,0793	
176	*****										0,2000	0,1413	
177	***										0,3201	0,0173	
178	**										0,0171	0,0118	
179											0,0017	0,0212	
180											0,0007	0,0000	
181											0,0000	0,0000	

FIGURA 10

ESPECTRO TEÓRICO DE LA MOLECULA: CNH4 CO4-ClO1

Nº	FRUCCIONES NORMALIZADAS										Z ACUM		
	1u	2u	3u	4u	5u	6u	7u	8u	9u	10u			
212	.....											0.3531	0.9245
213	.....											0.3915	0.9940
214	.....											1.0730	0.9245
215	.....											0.1434	0.0750
216	.....											0.9243	0.2771
217	.....											0.8710	0.8375
218	.....											0.0333	0.8441
219	.....											0.3996	0.9051
220	.....											0.8000	0.9313
221	.....											0.0000	0.8883
222	.....											0.0002	0.8881
223	.....											0.0000	0.8880
224	.....											0.0000	0.8880

FIGURA 11

## ESPECTRO TIPOICO DE LA MOLECULA: CRN3 009-0102

	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	% ACUM.	
171	-----											
172	-----										0.0073	0.0200
173	-----										0.0075	0.0086
174	-----										1.0000	0.0057
175	-----										0.0015	0.0074
176	-----										0.0034	0.0085
177	-----										0.0036	0.0089
178	-----										0.0040	0.0100
179	-----										0.0021	0.0131
180	-----										0.0025	0.0133
181	-----										0.0035	0.0144
182	-----										0.0002	0.0004
183	-----										0.0002	0.0001
184	-----										0.0000	0.0000
185	-----										0.0000	0.0000
186	-----										0.0000	0.0000
187	-----										0.0000	0.0000
188	-----										0.0000	0.0000

FIGURA 12

## B I B L I O G R A F I A

- (1) G.M. Bancroft, C. Reichert and J.B. Westmore, *Inorg. Chem.* 7, 870 ( 1968 ).
- (2) C.G. Mac. Donald and J.S. Shannon, *Aust.J. Chem.* 19 , 1545 ( 1966 ).
- (3) C. Reichert. G. M. Bancroft and J.B. Westmore. *Can.J. Chem.*, 48, 1362, ( 1970 ).
- (4) P.J. Hauser and. A.F. Schreiner. *Inorg. Chim. Acta* 9 113 ( 1974 ).
- (5) K.W. Given, B.M. Mattson, G.I. Miessler and L. H. - Pignolet, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 39, 197 ( 1977 ).
- (6) J. R. Majer and K. Al Kuwaity, Fourth International - SAC Conference. *Proc. Analyt. Div. Chem.* pag. 98 Marzo 1978.
- (7) A.E. Jenkins and. J.R. Majer. *Talanta*, 14, 767 ( 1967 ).
- (8) A.E. Jenkins J.R. Majer and. M.J.A. Reade. *Talanta*, 14, 1213 (1967 ).
- (9) B.R. Kowalsky, T.L. Insernhour and. R.E. Siovers, *Analyt Chem.* 41, 998 ( 1969 ).
- (10) C. Reichert and. J.B. Westmore, *Inorg Chem.* 8, 1012, (1969 ).
- (11) R. Reicher, WI. Stephen, I.J. Thomson and. P.C. Uden, *J. Inorg. Nuc l. Chem.*, 33, 1851 (1971).
- (12) D.C. Bradley and. J S. Ghotra. *Inorg. Chim. Acta*, 13, 11 ( 1975 ).

- (13) S.M. Bloom. and G.O. Dudek. Inorg. Nucl. Chem. Letters. 2, 183 ( 1966 ).
- (14) R.B. King. and M.B. Bisnette. Inorg. Chem. 10, 48 (1968)
- (15) L. Balch, I.G. Dance and R.H. Holm. J. Am. Chem. Soc. 90 1139, ( 1968 ).
- (16) G.E. Manousakis, E.D. Micromastoras and C.A. Tsipis Z. Anorg - Allg. Chem, 87, 403 (1974 ).
- (17) Tsipis and G.E. Manousakis. Inorg. Chim. Acta 18, 35, ( 1976 ).
- (18) G.A. Hoath. and R.L. Martin Chem. Commun. 951, (1969 ).
- (19) F.C. Uden, K.A. Nonnemaker and G.E. Geiger. Inorg Nucl. Chem. Letters. 14, 161 (1978 ).
- (20) Litzow. M.R. and Spalding T.R. Mass Spectrometry of organometallic Compounds, Elsevier ( 1973 ).
- (21) C.G. Barraclough, R.L. Martin and I. M. Stewart Aust, J. Che. 22, 981 ( 1969 ).
- (22) M. Cox. and J. Darken. Coord. Chem. Reviews, 7, 29 (1971)
- (23) S. E. Livingstone. Coord. Chem. Reviews, 7, 59 (1971).
- (24) F.W. Mc Lafferty Appl, Spectry, 11, 148 ( 1957 ).
- (25) J.S. Shannon and J.M. Swan. Chem. Commun, 33 ( 1965 )
- (26) R.D. Koob, M.L. Morris, A.L. Clobes, L.P. Hills and - J.H. Futrell. Chem. Commun. 177 ( 1969 ).

- (27) H.F. Holtzclaw Jr, R.L. Lintvedt, H.E. Baumgarten, R.G. Parker, M.M. Bursey and P.F. Rogerson, J. Am. Chem. Soc. 91, 3774 ( 1969 ).
- (28) G.M. Bancroft, C. Reichert and J.B. Westmore, and H. D. Gessler, Inorg. Chem. 8, 474, ( 1969 ).
- (29) H.P. Koch. J. Chem. Soc. 401 ( 1949 ).
- (30) G. Contreras and H. Cortes J. Inorg. Nucl. Chem. 33 , 1337 ( 1971 ).
- (31) E. Ainscough and Brodie, J.C. S. Dalton, 565 ( 1977 ).
- (32) Coordination Chemistry Reviews, 27, 79 ( 1978 ).