

00582 2ej

Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA



ESTUDIO DEL ANGULO DIEDRO Y LA CONFORMACION
MASTIL-BAUPRES EN ALGUNAS FENOCALCOGENO-
METALINAS CONTENIENDO ARSENICO O ANTIMONIO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS
(QUIMICA INORGANICA)

P R E S E N T A

JOSE GUADALUPE ALVARADO RODRIGUEZ

MEXICO, D. F.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1998

258821



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 esta 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.

PAGINACIÓN

DISCONTINUA

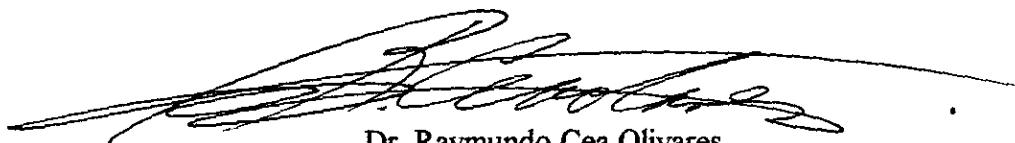
Jurado asignado

Dr. Jacobo Gómez Lara	Presidente
Dr. Hugo Torrens Miquel	Primer Vocal
Dr. David Díaz	Segundo Vocal
Dr. Antonio Campero Celis	Tercer Vocal
Dra. Martha Elena Sosa Torres	Secretario
Dr. Rafael Moreno Esparza	Primer Suplente
Dra. Mirna Estrada Yañez	Segundo Suplente

La presente tesis doctoral se desarrolló en el laboratorio 2-3 del Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México



José Guadalupe Alvarado Rodríguez
Sustentante



Dr. Raymundo Cea Olivares
Asesor de Tesis

Dedicada con todo cariño a Mi Madre,

A Meche, Lalo, Maru y Ricardo

A mis sobrinos y

*Muy especialmente a Norma quien ha
sido y es parte fundamental de mi vida.*

Resumen

Se prepararon los diorganoditiofosfinatos de fenoxa- y fenotiarsin-10-ilo $X(C_6H_4)_2AsS_2PR_2$ [$X=O$, $R=Me$ (**1**), Et (**2**) y ϕ (**3**); $X=S$, $R=Me$ (**4**), Et (**5**) y ϕ (**6**)] y los diorganoditiofosfatos de fenoxa- y fenotiarsin-10-ilo $X(C_6H_4)_2AsS_2P(OR)_2$ [$X=O$, $R=Me$ (**7a**), Et (**8a**), Pr^n (**9a**) y Pr^i (**10a**); $X=S$, $R=Me$ (**7**), Et (**8**), Pr^n (**9**) y Pr^i (**10**)] a partir de la reacción entre las sales de sodio, potasio o amonio de los ácidos diorganoditiofosfínico o ~~diorganoditiofosfórico~~ y los correspondientes $X(C_6H_4)_2AsCl$ en CH_2Cl_2 . Los compuestos fueron caracterizados mediante análisis elemental, IR, EM-IE, RMN de 1H , ^{13}C y ^{31}P . Se obtuvo la estructura de rayos X de los compuestos **1**, **2**, **3**, **4**, **6**, **7**, **7a** y **10**. **1**, **2** y **7a** presentaron sistemas $X(C_6H_4)_2As$ planos, mientras que **3**, **4**, **6**, **7** y **10** exhibieron una conformación angular donde el ditioligante en **3** y **4** adoptó la posición de mástil, contraria a la situación encontrada en **6**, **7** y **10** donde la posición adoptada por el ditioligante fue de bauprés. Excepto **2** y **3** que formaron un arreglo dimérico centrosimétrico en la red cristalina, todos los demás compuestos exhibieron un arreglo monomérico.

Los ditiocarbamatos de fenotiarsin-10-ilo $S(C_6H_4)_2AsS_2G$ [$G=NME_2$ (**11**), NEt_2 (**12**), $N(CH_2CH_2)_2$ (**13**), $N(CH_2CH_2)_2$ (**14**), $N(CH_2CH_2)_2O$ (**15**) y $N(CH_2CH_2)_2S$ (**16**)] y los O-alquilcarbonoditioato de fenotiarsin-10-ilo $S(C_6H_4)_2AsS_2G$ [$G=OEt$ (**17**), OBU^n (**18**), OPr^i (**19**), OBz (**20**), OCH_2CH_2OMe (**21**) y $OCH_2CH_2O\phi$ (**22**)] fueron preparados a partir de la reacción entre las sales de potasio de los ácidos carbamoditioico o carbonoditioico y $S(C_6H_4)_2AsCl$ en CH_2Cl_2 . Los compuestos fueron caracterizados mediante IR, EM-IE, RMN de 1H y ^{13}C . Se obtuvo la estructura de rayos X de los compuestos **14** y **15**, los cuales exhibieron conformaciones de bauprés y una coordinación del ditioligante monometálica biconectiva asimétrica.

El ácido fenoxarsínico $O(C_6H_4)_2As(O)OH$ (**23**) presentó en la celda unitaria dos moléculas cristalográficamente no equivalentes enlazadas a través de puentes de hidrógeno con una molécula de agua. Las dos moléculas presentan ángulos diedros diferentes, siendo una de ellas angular. El ácido fenotiarsínico $S(C_6H_4)_2As(O)OH$ (**24**) exhibió una conformación angular, acomodándose en arreglos diméricos en la red cristalina.

El compuesto $[(2-(C_6H_5)OC_6H_4)O(C_6H_4)_2Sb]_2O_2$ (**25**) mostró un fragmento $O(C_6H_4)_2Sb$ angular, con una geometría bipirámide trigonal en torno al átomo de antimonio.

Los cálculos teóricos RHF-ECP con optimización de geometría reprodujeron globalmente las conformaciones experimentales encontradas para **4** y **14**. Los cálculos realizados para las moléculas **7** y **10** empleando las coordenadas cristalinas aportaron resultados que apoyan una interacción transanular entre el azufre y el arsénico.

Abstract

The phenoxy- and phenothiarsin-10-yl diorganodithiophosphinates $X(C_6H_4)_2AsS_2PR_2$ [$X=O$, $R=Me$ (**1**), Et (**2**) and ϕ (**3**); $X=S$, $R=Me$ (**4**), Et (**5**) and ϕ (**6**)] and the phenoxy- and phenothiarsin-10-yl diorganodithiophosphates $X(C_6H_4)_2AsS_2P(OR)_2$ [$X=O$, $R=Me$ (**7a**), Et (**8a**), Pr^n (**9a**) and Pr^i (**10a**); $X=S$, $R=Me$ (**7**), Et (**8**), Pr^n (**9**) and Pr^i (**10**)] were prepared by treating 10-chlorophenoxy- or phenothiarsine with sodium, potassium or ammonium salts of the corresponding diorganodithiophosphinic or diorganodithiophosphoric acids in CH_2Cl_2 . The compounds were characterized by elemental analyses, IR, mass spectrometry and 1H , ^{13}C and ^{31}P NMR spectroscopy. The molecular and crystal structures of **1**, **2**, **3**, **4**, **6**, **7**, **7a** and **10** were determined. **1**, **2** and **7a** displayed a planar $X(C_6H_4)_2As$ moieties, meanwhile **3**, **4**, **6**, **7** and **10** displayed a folded ones. In **3** and **4** the dithioligand occupied a flagpole position in contrast to **6**, **7** and **10** wherein the substituent occupied a bowsprit position. **2** and **3** exhibited a dimeric centrosymmetric arrangement in the crystalline cell; the remaining compounds showed a monomeric arrangement.

The phenothiarsin-10-yl dithiocarbamates $S(C_6H_4)_2AsS_2G$ [$G=NMe_2$ (**11**), NEt_2 (**12**), $N(CH_2CH_2)_2$ (**13**), $N(CH_2CH_2)_2O$ (**15**) and $N(CH_2CH_2)_2S$ (**16**)] and the phenothiarsin-10-yl O-alkylcarbonodithioates $S(C_6H_4)_2AsS_2G$ [$G=OEt$ (**17**), OBu^n (**18**), OPr^i (**19**), OBz (**20**), OCH_2CH_2OMe (**21**) and $OCH_2CH_2O\phi$ (**22**)] were prepared from the potassium salt of the corresponding acids and $S(C_6H_4)_2AsCl$ in CH_2Cl_2 . The compounds were characterized by IR, mass spectrometry and 1H and ^{13}C NMR spectroscopy. The molecular and crystal structures of **14** and **15** were determined. Both compounds displayed a bowsprit conformation and a bimetallic asymmetric coordination of the dithioligand.

The phenoxarsinic acid $O(C_6H_4)_2As(O)OH$ (**23**) exhibited in the unit cell two molecules crystallographically nonequivalent intermolecularly bonded hydrogen bonding as well as bridged by a water molecules. The two molecules displays fairly different dihedral angles being one of them angular. The phenothiarsinic acid $S(C_6H_4)_2As(O)OH$ (**24**) displayed a folded $S(C_6H_4)_2As$ moiety, forming a dimeric associations in the crystalline cell.

The structure of the compound $[(2-(C_6H_5)OC_6H_4)O(C_6H_4)_2Sb]_2O_2$ (**25**) showed a folded $O(C_6H_4)_2Sb$ moiety. The geometry around antimony atom can be described as trigonal bipyramidal.

The RHF-ECP theoretical calculations with geometry optimization reproduced the overall experimental conformation founded for **4** and **14**. The results of RHF calculations using the atomic coordinates for **7** and **10** contributed to propose a transannular interaction between the arsenic and sulfur atoms.

Agradecimientos

Ante todo, deseo agradecer sinceramente al Dr. Raymundo Cea su asesoría, apoyo y amistad durante estos primeros cinco años de fructífera relación, pues él, para bien o para mal, ha sabido dirigir mis esfuerzos dedicados a la comprensión de esta ciencia que nunca dejará de asombrarme.

Ahora al finalizar esta etapa, recapacito en cuan afortunado he sido al haber recibido la asesoría de mucha gente valiosa. Así, deseo agradecer al Dr. Hans Joachim Breunig y al Dr. Josef Novosad, quienes me aceptaron en sus grupos de investigación y contribuyeron de manera muy importante en mi formación tanto profesional como humana; al Dr. Cristian Silvestru por sus comentarios y enseñanzas.

Al Dr. Juan Antonio Cogordan quien es el responsable directo de mi interés por la química “no-matracera” reflejada en el capítulo 7, además de la asesoría, paciencia y amistad brindada.

Al QBP Martín Terrazas y al Q. Ricardo Acosta por haber permitido que contribuyera a su malformación, pues de ellos aprendí lo difícil y comprometido que es dirigir a alguien hacia una meta.

Al Dr. Jacobo Gómez y a la Dra. Mirna Estrada por sus comentarios como miembros de mi comité tutorial.

A mis amigos Verónica García, Miguel Ángel Muñoz y Omar Jiménez, con quienes compartí crisis, “chocoaventuras” y eventualidades durante nuestro paso por el posgrado de química.

A quienes han sido parte muy importante de este trabajo: a Rubén Toscano, Simón Hernández, Georgina Espinosa y Enno Lork, quienes se dedicaban a ver las intimidades de los cristallitos; a Ruben Gaviño y Jorge Cárdenas con quienes la discusión de resonancia finalizaba en una amena charla; a Isabel, Beatriz y Héctor cuyas aportaciones siempre fueron importantes; a Luis Velasco y Javier Pérez del laboratorio de masas, por su colaboración atenta y desinteresada; a Rocío Patiño y Claudia Contreras cuya colaboración siempre fue buena y rápida, además de la realización de las pruebas biológicas experimentadas por Claudia con mis compuestos.

Al personal de la Gran Biblioteca del Instituto de Química: a Catita, Abelardo y Lupita (de cariño “la Güerita”); a Alejandro quien me proporcionaba el material de vidrio que nunca supe como pero que siempre se rompía. A Joe y Erwin, tejedores de la gran red computacional del Instituto.

A DGSCA por el tiempo de CPU de las supercomputadoras Origin 2000 y CRAY YMP/464 que se emplearon para realizar los estudios teóricos así como a los señores Joaquín Hernández y Juan López quienes muy amablemente me apoyaron en la obtención de los gráficos.

Al CONACyT y a la Fundación UNAM por las becas otorgadas para mis estudios de posgrado y estancia de investigación en Alemania y la República Checa, así como al programa PADEP-UNAM por el otorgamiento de un apoyo económico para la compra de material necesario para la realización de este trabajo de investigación.

Publicaciones generadas

- 1.- Synthesis and characterization of phenoxarsin-10-yl diorganodithiophosphinates. A folded phenoxarsine system in the first dimeric organoarsenic (III) 1,1-dithiolate associated through As \cdots S secondary bonding. Raymundo Cea Olivares, José Guadalupe Alvarado, Georgina Espinosa-Pérez, Cristian Silvestru e Ionel Haiduc *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1994) 2191.
- 2.- The dihedral angle in the phenoxarsine system. The structure of two planar phenoxarsin-10-yl dialkyldithiophosphinates and their relation with the secondary interactions. Raymundo Cea Olivares, José Guadalupe Alvarado, Georgina Espinosa Pérez y Simón Hernández Ortega. *Inorg. Chim. Acta*, (1997) **255**, 319.
- 3.- Organoantimony oxides: preparation and crystal structures of [2-PhOC₆H₄)O(C₆H₄)₂Sb]₂O₂ and (o-Tol₂Sb)₄O₆. Hans Joachim Breunig, Joachim Probst, Klaus Heinz Ebert, Enno Lork, Raymundo Cea Olivares y José Guadalupe Alvarado Rodríguez. *Chem. Ber.* (1997) **130**, 959.

Índice General

	Página
Introducción	i
Lista de figuras	ii
Lista de esquemas	iii
Lista de tablas	iv
Lista de abreviaturas	vii
Lista de compuestos preparados	ix
Lista de fenocalcogenometalinas cuyas estructuras han sido previamente informadas	x
Capítulo 1	
<i>Antecedentes</i>	1
1.1 Nomenclatura	1
1.2 Aspectos estructurales	2
1.3 Ligantes 1,1-ditiolato	7
Capítulo 2	
<i>Compuestos $X(C_6H_4)_2AsS_2PR_2$</i>	9
2.1 Espectroscopía en el infrarrojo	10
2.2 Espectrometría de masas.	11
2.3 Resonancia Magnética Nuclear	11
2.4 Estructuras cristalinas y moleculares de $X(C_6H_4)_2AsS_2PR_2$	14

Capítulo 3

<i>Compuestos X(C₆H₄)₂AsS₂P(OR)₂</i>	22
3.1 Espectroscopía en el infrarrojo	23
3.2 Espectrometría de masas	24
3.3 Resonancia Magnética Nuclear	24
3.4 Estructuras cristalinas y moleculares de X(C ₆ H ₄) ₂ AsS ₂ P(OR) ₂	28

Capítulo 4

<i>Compuestos S(C₆H₄)₂AsS₂CG</i>	32
4.1 Espectroscopía en el infrarrojo	33
4.2 Espectrometría de masas	34
4.3 Resonancia Magnética Nuclear	35
4.4 Estructuras cristalinas y moleculares de S(C ₆ H ₄) ₂ AsS ₂ CG	41

Capítulo 5

<i>Compuestos X(C₆H₄)₂As(O)OH</i>	44
5.1 Estructuras cristalinas y moleculares de X(C ₆ H ₄) ₂ As(O)OH	45

Capítulo 6

<i>Compuestos con el fragmento O(C₆H₄)₂Sb</i>	50
--------------------------------------------------------------------------------	----

Capítulo 7

<i>Estudios teóricos de fenocalcogenoarsinas X(C₆H₄)₂As</i>	54
7.1 Estudios de Mecánica Molecular	54
7.2 Estudios con métodos semiempíricos	55
7.3 Resultados de <i>Ab Initio</i> RHF-ECP	56
7.3.1 Cálculos RHF-EPC con optimización de geometría para 4 y 14	56
7.3.2 Cálculos RHF-EPC de 1, 2, 3, 4, 7, 10, 14 y 15 empleando conformaciones determinadas por difracción de rayos X	58

Capítulo 8

Conclusiones

65

Capítulo 9

Parte experimental

- 9.1 Compuestos precursores $X(C_6H_4)_2AsCl$. 68
- 9.2 Dialquilfosfinoditioatos de sodio $Na(S_2PR_2) \cdot 2H_2O$. 69
- 9.3 Difenílfosfinoditioato de amonio $NH_4S_2P\phi_2$. 69
- 9.4 Dialquilfosforoditioatos de potasio $KS_2P(OR)_2$. 70
- 9.5 Sales de potasio de derivados del ácido carbamoditioico N,N 70
disustituídos y del ácido carbonoditioico O-sustituído KS_2CG .
- 9.6 Síntesis general de los complejos ditiofosfinato, ditiofosfato, 71
ditiocarbamato y xantato de fenoxarsin- y fenotiarsin-10-ilo.
- 9.7 Compuestos $X(C_6H_4)_2As(O)OH$ 73
- 9.8 Compuesto $[(2-(C_6H_5)OC_6H_4)O(C_6H_4)_2Sb]_2O_2$ 74
- 9.9 Compuesto $O(C_6H_4)_2SbCl$ 74
- 9.10 Sección cristalográfica. 75

Bibliografía

76

Apéndice

A1

Introducción

En el presente trabajo de investigación doctoral se ha estudiado la relación entre las características estructurales de algunos sistemas tricíclicos pseudo-antracénicos y el tipo de elemento que está contenido en ellos.

Estas características comprenden principalmente: a) la geometría del fragmento pseudo-antracénico, la cual puede ser plana o angular, y b) la posición del sustituyente exocíclico, la cual da lugar a dos posibles isómeros conformacionales denominados mástil y bauprés. En cuanto al tipo de elemento contenido en los sistemas pseudo-antracénicos, fueron elegidos el arsénico y antimonio, en donde la química de éstos está dominada principalmente por compuestos en los que el átomo central se encuentra en estado de oxidación (III) o (V), y su geometría local, de una manera general, es predecible generalmente mediante el modelo de las repulsiones de los pares electrónicos de la capa de valencia. La geometría local del átomo central puede ser modificada mediante la coordinación de ligantes potencialmente polidentados como los ditioligantes del tipo ditiiofosfinato, ditiiofosfato, ditiocarbamato y xantato, que pueden a su vez llevar a la formación de interacciones secundarias átomo central-azufre *intra-* o *intermoleculares*, y en el caso de los sistemas que son parte de esta investigación, se ha estudiado la influencia de dichas interacciones en la geometría adoptada por el fragmento de fenocalcogenometalina así como la competencia del ditioligante por las posiciones de mástil y bauprés.

Así, el presente trabajo de investigación ha sido dividido en nueve capítulos y un apéndice. En el primer capítulo se hace una revisión de los antecedentes y aspectos generales, resaltando las diferencias estructurales al encontrarse antimonio en lugar de arsénico y azufre en lugar de oxígeno en algunas fenocalcogenometalinas. En los capítulos 2 a 4 se describen los resultados obtenidos para las series de compuestos en donde el átomo central ha sido coordinado con un ditioligante del tipo ditiiofosfinato, ditiiofosfato, ditiocarbamato o xantato. En los capítulos 5 y 6 se describen respectivamente los resultados obtenidos para fenocalcogenometalinas conteniendo arsénico y antimonio en estado de oxidación (V). En el capítulo 7 se hace un análisis de los resultados obtenidos a partir de los cálculos teóricos realizados para algunas fenocalcogenoarsinas. El capítulo 8 reúne las conclusiones generales alcanzadas con el presente trabajo de tesis. En el capítulo 9 se proporcionan detalles experimentales. Por último, en el apéndice se listan las coordenadas atómicas obtenidas por difracción de rayos X para los compuestos **1, 2, 3, 4, 6, 7, 7a, 10, 14, 15, 23, 24 y 25**.

Lista de figuras.

Figura	Página
Figura 1.1. Sistemas heterocíclicos pseudo-antracénicos	1
Figura 1.2.1. Posibles isómeros conformacionales en sistemas pseudo-antracénicos con Z en posición de mástil y bauprés.	2
Figura 1.2.2. Fenocalcogenometalinas.	4
Figura 1.2.3. Estructura molecular de 10,10'-oxi-, tio- y selenobisfenoxarsinas.	4
Figura 1.2.4. Interacciones transanulares en las fenocalcogenometalinas III y IV.	7
Figura 2.4.1. Estructura molecular de $O(C_6H_4)_2AsS_2PMe_2$ (1).	16
Figura 2.4.2. Estructura molecular de $O(C_6H_4)_2AsS_2PEt_2$ (2).	16
Figura 2.4.3. Estructura molecular de $O(C_6H_4)_2AsS_2P\phi_2$ (3).	17
Figura 2.4.4. Estructura molecular de $S(C_6H_4)_2AsS_2PMe_2$ (4).	18
Figura 2.4.5. Estructura molecular de $S(C_6H_4)_2AsS_2P\phi_2$ (6).	18
Figura 2.4.6. Asociaciones diméricas de $O(C_6H_4)_2AsS_2PR_2$ (R = Et, ϕ).	19
Figura 2.4.7. Estructura cristalina de $O(C_6H_4)_2AsS_2P\phi_2$ (3).	20
Figura 2.4.8. Superposición de las conformaciones adoptadas por 3 y 6 .	21
Figura 3.4.1. Estructura molecular de $S(C_6H_4)_2AsS_2P(OMe)_2$ (7).	29
Figura 3.4.2. Estructura molecular de $S(C_6H_4)_2AsS_2P(OPr^i)_2$ (10).	30
Figura 3.4.3. Estructura molecular de $O(C_6H_4)_2AsS_2P(OMe)_2$ (7a).	31
Figura 4.1.1. Estructuras resonantes del grupo $[S_2CNR_2]^-$.	33
Figura 4.4.2. Estructura molecular de $S(C_6H_4)_2AsS_2CN(CH_2CH_2)_2$ (14).	42
Figura 4.4.3. Estructura molecular de $S(C_6H_4)_2AsS_2CN(CH_2CH_2)_2O$ (15).	42
Figura 5.1.1. Estructura cristalina del ácido $O(C_6H_4)_2As(O)OH \cdot H_2O$.	46
Figura 5.1.2. Estructura de las moléculas A y B de $O(C_6H_4)_2As(O)OH$.	46
Figura 5.1.3. Arreglo dimérico del ácido fenotiarsínico.	47
Figura 6.1. Estructura molecular de $[(2-(C_6H_5)OC_6H_4)O(C_6H_4)_2Sb]_2O_2$.	51
Figura 6.2. Geometría alrededor del átomo de antimonio en 25 .	53
Figura 7.3.1. Superposición de las conformaciones experimental (—) y calculada mediante RHF-EPC con optimización de geometría (-----) para 4 .	56
Figura 7.3.2. Superposición de las conformaciones experimental (—) y calculada mediante RHF-EPC con optimización de geometría (-----) para 14 .	57
Figura 7.3.3. Orbitales moleculares de mayor energía de 1 , 2 y 3 .	60
Figura 7.3.4. Orbital molecular ocupado de mayor energía de los compuestos 7 y 10 .	61
Figura 7.3.5. Orbitales moleculares de los compuestos 14 y 15 .	61
Figura 7.3.6. HOMO y LUMO para las conformaciones experimentales y optimizadas de 4 y 14 .	62

Lista de esquemas

Esquema		Página
Esquema 2.1.	Obtención de diorganofosfinoditioatos de fenoxa- y fenotiarsin-10-ilo.	9
Esquema 3.1.	Obtención de diorganofosfinoditioatos de fenoxa- y fenotiarsin-10-ilo.	22
Esquema 4.1.	Obtención de ditiocarbamatos y xantatosde fenotiarsin-10-ilo.	32
Esquema 5.1.	Ruta de preparación del compuesto conteniendo el fragmento AsNAs.	44
Esquema 6.1.	Método propuesto para la obtención de $O(C_6H_4)_2SbCl$.	50

Lista de Tablas

Tabla	Página
Tabla 1.2.1. Datos estructurales de compuestos ER_3 donde E es un elemento del grupo 15.	3
Tabla 1.2.2. Datos estructurales de los compuestos fenoxarsínicos.	5
Tabla 1.2.3. Datos estructurales de las fenocalcogenometalinas II, III y IV.	5
Tabla 1.2.4. Comparación entre las distancias intramoleculares y las sumas de radios covalentes y de van der Waals para las fenocalcogenometalinas I a VII.	6
Tabla 1.3.1. Posibles modos de coordinación para ligantes ditiofosforados coordinados a centros metálicos.	8
Tabla 2.1.1. Datos de Infrarrojo (cm^{-1}) para $X(C_6H_4)_2AsS_2PR_2$.	10
Tabla 2.2.1. EM-IE a 70eV para $X(C_6H_4)_2AsS_2PR_2$, m/z (%intensidad).	11
Tabla 2.3.1. Datos de desplazamientos químicos de 1H y ^{13}C (en ppm) de las porciones fenoxa- y fenotiarsínica de las materias de partida y los derivados diorganofosfinoditioato.	12
Tabla 2.3.2. Datos de desplazamientos químicos de ^{31}P para $X(C_6H_4)_2AsS_2PR_2$.	13
Tabla 2.3.3. Datos de 1H y ^{13}C para los grupos R de $X(C_6H_4)_2AsS_2PR_2$.	14
Tabla 2.4.1. Datos cristalográficos y de solución para los compuestos 1 a 4 y 6.	15
Tabla 2.4.2. Distancias y ángulos de enlace en torno al fragmento PS_2 de $X(C_6H_4)_2AsS_2PR_2$.	16
Tabla 2.4.3. Aspectos estructurales del anillo central del fragmento fenocalcogenoarsina de los compuestos $X(C_6H_4)_2AsS_2PR_2$.	17
Tabla 2.4.4. Datos estructurales del sistema $As_2S_4P_2$ en $O(C_6H_4)_2AsS_2PR_2$, R = Et, ϕ .	20
Tabla 3.1.1. Datos de Infrarrojo (cm^{-1}) para $X(C_6H_4)_2AsS_2P(OR)_2$.	23
Tabla 3.2.1. EM-IE a 70eV para $X(C_6H_4)_2AsS_2P(OR)_2$, m/z (%intensidad).	24
Tabla 3.3.1. Datos de desplazamientos químicos de 1H y ^{13}C (en ppm) de las porciones fenoxa- y fenotiarsínica de los derivados diorganofosforoditioato.	25
Tabla 3.3.2. Datos de desplazamientos químicos de ^{31}P para $X(C_6H_4)_2AsS_2P(OR)_2$.	25
Tabla 3.3.3. Datos de 1H y ^{13}C para los grupos R de $X(C_6H_4)_2AsS_2PR_2$.	27
Tabla 3.4.1. Datos cristalográficos y de solución para los compuestos 7, 10 y 7a.	28
Tabla 3.4.2. Distancias y ángulos de enlace en torno al fragmento PS_2 de $X(C_6H_4)_2AsS_2P(OR)_2$.	29
Tabla 3.4.3. Datos estructurales del anillo central de la porción $X(C_6H_4)_2As$.	30

Tabla 4.1.1.	Datos de Infrarrojo (cm^{-1}) para $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsS}_2\text{CNR}_2$.	33
Tabla 4.1.2.	Datos de Infrarrojo (cm^{-1}) para $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsS}_2\text{COR}$.	34
Tabla 4.2.1.	EM-IE a 70eV para $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsS}_2\text{CG}$, $\text{G}=\text{NR}_2$, m/z (%intensidad).	34
Tabla 4.2.2.	EM-IE a 70eV para $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsS}_2\text{CG}$, $\text{G}=\text{OR}$, m/z (%intensidad).	35
Tabla 4.3.1.	Datos de desplazamientos químicos de ^1H y ^{13}C (en ppm) de la porción fenotiarsínica de los derivados ditiocarbamato.	36
Tabla 4.3.2.	Datos de ^1H y ^{13}C para los grupos CG de $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsS}_2\text{CG}$.	37
Tabla 4.3.3.	Diferencias en desplazamientos de los grupos R_1 y R_2 de $\text{X}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsS}_2\text{CNR}_2$.	40
Tabla 4.4.1.	Datos cristalográficos y de solución para los compuestos 14 y 15 .	41
Tabla 4.4.2.	Datos estructurales del fragmento S_2CN en $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsS}_2\text{CG}$.	41
Tabla 4.4.3.	Datos estructurales del fragmento $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{As}$.	43
Tabla 5.1.1.	Datos cristalográficos y de solución para los compuestos 23 y 24 .	45
Tabla 5.1.2.	Datos estructurales de $\text{X}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{As}(\text{O})\text{OH}$.	47
Tabla 5.1.3.	Valores del ángulo diedro en sistemas fenoxarsínicos.	48
Tabla 5.1.4.	Valores del ángulo diedro en sistemas fenotiarsínicos.	49
Tabla 6.1.	EM-IE a 70eV para $(2-(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OC}_6\text{H}_4)\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O}$ (25a) y $[(2-(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OC}_6\text{H}_4)\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Sb}]_2\text{O}_2$ (25) m/z (%intensidad).	51
Tabla 6.2.	Datos estructurales del anillo central de la porción $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Sb}$.	52
Tabla 7.3.1.	Distancias y ángulos de enlace del anillo central para los compuestos 4 y 14 experimentales y calculadas.	57
Tabla 7.3.2.	Energías calculadas mediante RHF-ECP para los compuestos 1 , 2 , 3 , 4 , 7 , 10 , 14 y 15 empleando las conformaciones experimentales y para 4 y 14 mediante optimización de geometría.	59
Tabla 7.3.3.	Contribuciones (%) de los orbitales atómicos al HOMO de los compuestos 1 , 2 , 3 , 4 , 7 , 10 y 15 .	60
Tabla 7.3.4.	Cargas atómicas totales para los compuestos 1 , 2 , 3 , 4 , 7 , 10 , 14 y 15 .	64
Tabla 9.5.1.	Rendimientos y puntos de fusión de los ditiocarbamatos y xantatos de potasio preparados.	70
Tabla 9.6.1.	Datos preparativos, físicos y analíticos de los derivados $\text{X}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsS}_2\text{PR}_2$.	71
Tabla 9.6.2.	Datos preparativos, físicos y analíticos de los derivados $\text{X}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsS}_2\text{P}(\text{OR})_2$.	72
Tabla 9.6.3.	Datos preparativos y físicos de los derivados $\text{X}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{AsS}_2\text{CG}$.	73

Tabla A1.	Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para 1 .	A1
Tabla A2.	Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para 2 .	A1
Tabla A3.	Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para 3 .	A2
Tabla A4.	Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para 4.	A2
Tabla A5.	Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para 6 .	A3
Tabla A6.	Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para 7 .	A4
Tabla A7.	Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para 10 .	A4
Tabla A8.	Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para 7a .	A5
Tabla A9.	Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para 14 .	A5
Tabla A10.	Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para 15 .	A6
Tabla A11.	Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para 23 .	A7
Tabla A12.	Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para 24 .	A8
Tabla A13.	Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para 25 .	A8

Lista de abreviaturas

AD	Ángulo diedro
AM1	Austin Model 1
Å	angstrom (10^{-10} m)
Bu ⁿ	<i>n</i> -butilo
Bz	Bencilo
c	cuarteto
C ₆ D ₆	Benceno deuterado
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
Δ	Diferencia
d	débil (IR); doblete (RMN)
δ	Desplazamiento químico
DMSO-D ₆	Dimetilsulfóxido hexadeuterado
EM-IE	Espectrometría de masas - Impacto Electrónico
ESFF	Campo de fuerzas sistemático extensible
Et	etilo
eV	electrón-volt
φ	fenilo
FAB	Bombardeo de átomos rápidos
h	hombro (IR); seis señales (RMN)
HOMO	Orbital ocupado de mayor energía
i	intensa
<i>i</i>	ipso
IR	Infrarrojo
J	Constante de acoplamiento
LUMO	Orbital desocupado de menor energía
m	intensidad media (IR); multiplete (RMN)
<i>m</i>	posición <i>meta</i>
m/z	Relación masa/carga
M ^{•+}	Catión radical
Me	metilo
mi	muy intensa
MM	mecánica molecular
n	nueve señales
v _{as}	Frecuencia de vibración asimétrica
v _s	Frecuencia de vibración simétrica
<i>o</i>	posición <i>orto</i>

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$	Espectro de ^{31}P desacoplado de hidrógeno
p	posición <i>para</i>
p.f.	punto de fusión
PM3	Parametric Model 3
ppm	partes por millón
Pr^i	<i>iso</i> -propilo
Pr^n	<i>n</i> -propilo
Ref	referencia
Rend.	Rendimiento
RHF-ECP	Hartree-Fock Restringido - Potencial Efectivo de la capa electrónica interna
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
r_{cov}	radios covalentes
r_{vdW}	radios de van der Waals
Σ	Suma
s	singulete
SE	semiempíricos
t	triplete
UA	unidades atómicas

Lista de compuestos preparados

Número asignado	Fórmula
1	$O(C_6H_4)_2AsS_2P(CH_3)_2$
2	$O(C_6H_4)_2AsS_2P(CH_2CH_3)_2$
3	$O(C_6H_4)_2AsS_2P(C_6H_5)_2$
4	$S(C_6H_4)_2AsS_2P(CH_3)_2$
5	$S(C_6H_4)_2AsS_2P(CH_2CH_3)_2$
6	$S(C_6H_4)_2AsS_2P(C_6H_5)_2$
7	$S(C_6H_4)_2AsS_2P(OCH_3)_2$
7a	$O(C_6H_4)_2AsS_2P(OCH_3)_2$
8	$S(C_6H_4)_2AsS_2P(OCH_2CH_3)_2$
8a	$O(C_6H_4)_2AsS_2P(OCH_2CH_3)_2$
9	$S(C_6H_4)_2AsS_2P(OCH_2CH_2CH_3)_2$
9a	$O(C_6H_4)_2AsS_2P(OCH_2CH_2CH_3)_2$
10	$S(C_6H_4)_2AsS_2P[OCH(CH_3)_2]_2$
10a	$O(C_6H_4)_2AsS_2P[OCH(CH_3)_2]_2$
11	$S(C_6H_4)_2AsS_2CN(CH_3)_2$
12	$S(C_6H_4)_2AsS_2CN(CH_2CH_3)_2$
13	$S(C_6H_4)_2AsS_2CN(CH_2CH)_2$
14	$S(C_6H_4)_2AsS_2CN(CH_2CH_2)_2$
15	$S(C_6H_4)_2AsS_2CN(CH_2CH_2)_2O$
16	$S(C_6H_4)_2AsS_2CN(CH_2CH_2)_2S$
17	$S(C_6H_4)_2AsS_2COCH_2CH_3$
18	$S(C_6H_4)_2AsS_2COCH_2CH_2CH_2CH_3$
19	$S(C_6H_4)_2AsS_2COCH(CH_3)_2$
20	$S(C_6H_4)_2AsS_2COCH_2(C_6H_5)$
21	$S(C_6H_4)_2AsS_2COCH_2CH_2OCH_3$
22	$S(C_6H_4)_2AsS_2COCH_2CH_2O(C_6H_5)$
23	$O(C_6H_4)_2As(O)OH$
24	$S(C_6H_4)_2As(O)OH$
25	$[(2-(C_6H_5)OC_6H_4)O(C_6H_4)_2Sb]_2O_2$
25a	$(2-(C_6H_5)OC_6H_4)O(C_6H_4)_2Sb$

Lista de fenocalcogenometalinas cuyas estructuras han sido previamente informadas

Número asignado Fórmula

I	$O(C_6H_4)_2AsCl$
II	$S(C_6H_4)_2AsCl$
III	$S(C_6H_4)_2SbCl$
IV	$S(O)_2(C_6H_4)_2BiCC-(pClC_6H_4)$
V	$[O(C_6H_4)_2As]_2O$
VI	$[O(C_6H_4)_2As]_2S$
VII	$[O(C_6H_4)_2As]_2Se$
VIII	$O(C_6H_4)_2As(O)Cl \cdot SbCl_5$
IX	$O(C_6H_4)_2AsS_2CN(CH_2CH_2)_2$
X	$O(C_6H_4)_2AsS_2CC_5H_6NH_2-2$

Capítulo

1

Antecedentes

Han transcurrido ya 76 años desde que apareció la primera comunicación relacionada con la preparación de la 10-clorofenoxarsina y algunos derivados As-sustituídos.¹ Desde entonces ha sido sugerido su empleo como estabilizadores de polímeros, fungicidas e insecticidas, entre otras aplicaciones, lo cual ha generado un número importante de patentes (alrededor de 150 concernientes principalmente al óxido de bisfenoxarsin-10-ilo y sus usos). Sin embargo, no sólo son interesantes esos compuestos desde un punto de vista aplicativo; las características estructurales que confiere el átomo de arsénico a sistemas trianulares *seudo-antracénicos*, mostrados de forma general en la figura 1.1, han promovido diversas investigaciones estereoquímicas como se menciona más adelante.

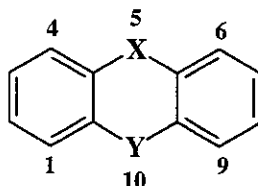


Figura 1.1. Sistemas heterocíclicos *seudo-antracénicos*.

1.1 Nomenclatura

Este tipo de sistemas ha sido ampliamente estudiado y deben su nombre a la similitud que guardan con el sistema tricíclico insaturado denominado antraceno, cuyas posiciones centrales son ocupadas por otros átomos. Para los fines de este trabajo se propone el nombre de fenocalcogenometalinas para denotar aquellos sistemas con un átomo X de calcógeno y un átomo Y del grupo 15, particularmente As, Sb y Bi. Esta nomenclatura también ha sido empleada en otros textos (por ejemplo se ha usado el término fenocalcogenotelurinas para sistemas *seudo-antracénicos* conteniendo telurio y otros átomos de calcógeno más ligeros).²

1.2 Aspectos estructurales

De una forma general se observa que los sistemas pseudo-antracénicos poseen una característica estructural muy interesante que es el ángulo diedro (AD), el cual se define por el ángulo formado por los planos bencénicos y cuya arista o intersección es el eje X--Y, siendo utilizado como una medida de la magnitud con la cual el sistema pseudo-antracénico se aleja de un arreglo plano. En sistemas angulares, el anillo central adquiere una conformación de tipo bote similar a la encontrada en anillos de seis miembros (por ejemplo en el ciclohexano) con los átomos X y Y ocupando una posición fuera del plano formado por los átomos de carbono del anillo central. Cuando se analiza el caso en el cual Y es trivalente, un grupo exocíclico Z enlazado a Y puede encontrarse en dos posiciones principales, dando lugar a dos isómeros conformacionales ideales: en una posición que se aleja de la concavidad formada por los anillos bencénicos, o en la posición complementaria, esto es, una posición dirigida hacia tal concavidad; Eliel y coautores³ han empleado términos relativos a la navegación para nombrar estas dos posiciones en anillos de seis miembros saturados; en su libro en inglés denomina a la primera de ellas "flagpole" mientras que la segunda es denominada como "bowsprit" en semejanza con las partes de un buque. En un intento por dar una traducción adecuada a estos términos, se proponen los nombres respectivos de "mástil" y "bauprés" para tales posiciones en los anillos de seis miembros que presentan una conformación de bote, extrapolándose éstos a su vez para las posiciones de los sustituyentes en los sistemas pseudo-antracénicos descartando los nombres asignados inicialmente de posiciones "cuasi-axial o pseudo-axial" y "cuasi-ecuatorial o pseudo-ecuatorial". En la figura 1.2.1 se muestran tales posiciones en los sistemas pseudo-antracénicos.

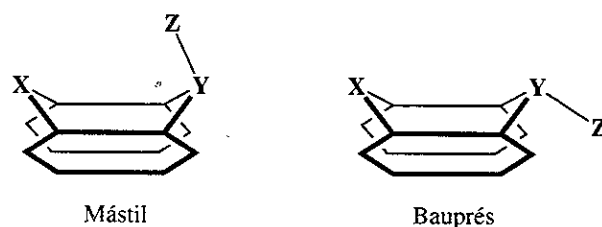


Figura 1.2.1. Posibles isómeros conformacionales en sistemas pseudo-antracénicos con Z en posición de mástil y bauprés.

El ángulo diedro ha desempeñado un papel importante en el desarrollo y comprensión de estos sistemas aún antes de la aparición de las técnicas de difracción como métodos usuales para la elucidación estructural de las moléculas.

Así, con base en la experiencia previa relacionada principalmente con anillos hidrocarbonados, se propuso que sólo aquellos sistemas con ángulos de enlace $CXC = CYC = 120^\circ$ podían presentar una conformación plana, mientras que aquellos con ángulos distintos a 120° deberían presentar una conformación angular.⁴ Particularmente en sistemas donde X es un átomo de calcógeno y Y es un átomo del grupo 15, la separación de estereoisómeros fue atribuida en primera instancia a isómeros angulares conformacionalmente estables como fue, por ejemplo, la resolución óptica de la mezcla racémica de los ácidos 2-(10-alkuilfenoxarsinil) carboxílicos (X= O, Y= As, Z = alquilo).^{5,6} Sin embargo, es generalmente aceptado que dicha resolución es atribuida a la estabilidad

configuracional del átomo de arsénico estereogénico, la cual es reflejo de la barrera energética a vencer para llevar a cabo el proceso de inversión de la configuración piramidal en torno al elemento del grupo 15, principalmente a través de un intermediario plano.⁷ Esta estabilidad puede ser racionalizada en función de la tendencia a la disminución de los ángulos de valencia RER conforme se desciende a través del grupo 15, como se muestra en la tabla 1.2.1 para dos series homólogas de compuestos.

Tabla 1.2.1. Datos estructurales de compuestos ER₃
donde E es un elemento del grupo 15.

ER ₃	N(C ₆ H ₅) ₃	P(C ₆ H ₅) ₃	As(C ₆ H ₅) ₃	Sb(C ₆ H ₅) ₃	Bi(C ₆ H ₅) ₃
Distancia E-C (Å)	1.419	1.828	1.957	2.143-2.169	2.240
Ángulo CEC (°)	119.6	103.0	100.0	96.30	94.0
Referencia	8	8	8	9	8

ER ₃	N(<i>p</i> -tolil) ₃	P(<i>p</i> -tolil) ₃	As(<i>p</i> -tolil) ₃	Sb(<i>p</i> -tolil) ₃	Bi(<i>p</i> -tolil) ₃
Distancia E-C (Å)	1.419	1.832	1.954	2.141	2.25
Ángulo CEC (°)	119.9	101.7	99.3	97.3	94.7
Referencia	8	8	8	8	8

Ahora bien, la tesis propuesta relativa a sistemas planos o angulares en función de los ángulos de enlace en el anillo central fue sustentada, para el caso particular de sistemas heterocíclicos que contienen arsénico, en los ángulos de enlace para arsénico (AsAsAs = 96.7°, longitud de enlace As-As = 2.517 Å)¹⁰ así como en los valores de los ángulos CAsC para la trimetilarsina (96°).¹¹ Para mantener esos valores normales en el compuesto pseudo-antracénico conteniendo arsénico trivalente con X = Y = As y Z = *p*-tolilo se estimaron sistemas angulares, los cuales permitían explicar la obtención de dos sustancias isoméricas con hábitos cristalinos distintos y puntos de fusión que difieren en un grado centígrado, las cuales fueron propuestas como dos estereoisómeros de tres posibles con las combinaciones bauprés-bauprés, bauprés-mástil y mástil-mástil, siendo la existencia de este último poco probable debido al apiñamiento de los grupos *p*-tolilos.¹²

Por otra parte, no fue sino hasta el principio de los setentas que Cordes y colaboradores comunicaron por primera vez la estructura cristalina y molecular de tres fenocalcogenometalinas, **I**, **VI** y **VIII**, mostradas en la figura 1.2.2.

El informe correspondiente a la 10-clorofenoxarsina **I** contiene aspectos muy interesantes como la presencia de un sistema angular (AD = 156.1°) y la posición de mástil del átomo de cloro enlazado al arsénico;¹³ en el caso de **VIII**, de nuevo fue encontrado un sistema fenoxarsínico angular (AD = 167.4°).¹⁴ Para el caso de la serie de compuestos [O(C₆H₄)₂As]₂E, se encontró en **VI** y **VII**, contrario a lo esperado, que las dos porciones fenoxarsínicas son aproximadamente planas (AD = 177.1 y 176.9° para **VI**¹⁵ y 176.0 y 173.9° para **VII**¹⁶), contrastando con lo encontrado en **V**, en donde una porción es angular (AD = 157.6°)¹⁶ con el enlace As-O en posición de mástil, mientras que la otra es casi plana (AD = 176.0°)¹⁵ no obstante que los tres compuestos presentan aproximadamente la misma estructura molecular como se observa en la figura 1.2.3.

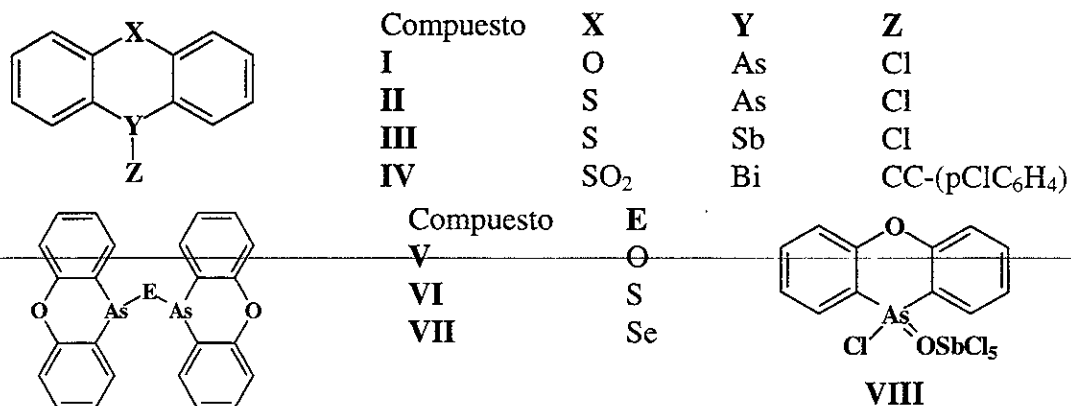


Figura 1.2.2. Fenocalcogenometalinas.

Es importante hacer notar que en ninguna de las estructuras analizadas se encontraron contactos intermoleculares más cortos que las correspondientes sumas de radios de van der Waals.

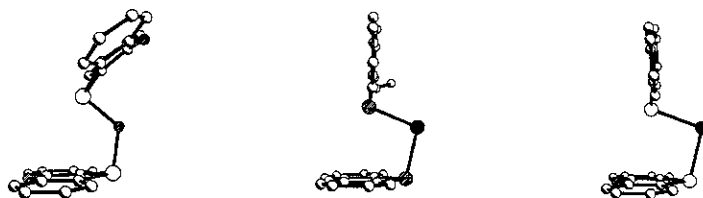


Figura 1.2.3. Estructura molecular de 10,10'-oxi-, tio- y selenobisfenoxarsinas.

También se puede observar que, además de la diferencia esperada en los ángulos AsEAs (122.3, 99.8 y 96.6° para **V**, **VI** y **VII**, respectivamente), en el tio- y selenoderivado las porciones fenoxarsínicas son casi perpendiculares, posiblemente como una consecuencia de los mismos ángulos más agudos mientras que en el oxi-derivado, con un ángulo más abierto, la porción fenoxarsínica está inclinada con respecto a la otra porción. En la tabla 1.2.2 se resumen los aspectos estructurales más relevantes de los compuestos fenoxarsínicos informados en la literatura.

El compuesto **VIII** que contiene arsénico (V) presenta un AD que está intermedio entre los valores de ángulo diedro encontrados para los demás compuestos fenoxarsínicos que contienen arsénico (**III**), y presenta también valores de longitudes y ángulos de enlace que reflejan el cambio en el estado de oxidación.

Tabla 1.2.2. Datos estructurales de los compuestos fenoxarsínicos.

Compuesto	Ángulo diedro (°)	Distancia C-As (Å)	Distancia C-O (Å)	Ángulo C-As-C (°)	Ángulo C-O-C (°)	Distancia As-Z (Å)	Promedio R-As-R (°)	Ref
VI	177.1	1.95(1)	1.36(2)	94.4(4)	125.6(6)	2.267(3)	97.9(2.4)	15
VI	176.9	1.93(1)	1.38(2)	95.2(4)	124.5(6)	2.282(3)	98.1(2.0)	15
VII	176.0	1.932(6)	1.369(6)	94.7(2)	125.0(6)	2.416(1)	98.2(2.6)	16
V	176.0	1.922(5)	1.375(5)	94.6(2)	125.0(4)	1.810(2)	98.0(2.4)	16
VII	173.9	1.932(6)	1.381(9)	94.8(3)	124.2(5)	2.406(1)	98.2(2.5)	16
VIII	167.4	1.84(3)	1.37(3)	103.8(9)	127(1)	As-Cl 2.100(6) As=O 1.73(1)	109.48 (6.74)	14
V	157.6	1.930(3)	1.377(5)	93.5(1)	123.0(3)	1.821(3)	94.8(1)	16
I	156.1	1.93(2)	1.405(2)	94.6(7)	124(1)	2.255(5)	96.5(1.8)	13

Los compuestos fenoxarsínicos han sido, por mucho, los más estudiados; a la fecha sólo han sido informadas las estructuras de otras tres fenocalcogenometalinas, las cuales serán discutidas a continuación. La tabla 1.2.3 resume los aspectos estructurales más relevantes de estos compuestos.

Tabla 1.2.3. Datos estructurales de las fenocalcogenometalinas **II**, **III** y **IV**.

Compuesto	Ángulo diedro (°)	Distancia C-X (Å)	Distancia C-Y (Å)	Ángulo C-X-C (°)	Ángulo C-Y-C (°)	Distancia X-Z (Å)	Promedio R-As-R (°)	Ref
II	155.4	1.923(3)	1.749(3)	99.8(1)	107.2(1)	2.241(1)	97.9(1.3)	17
III	112.7	2.141(4)	1.775(5)	89.8(2)	100.2(2)	2.390(2)	92.2(3.4)	18
IV	120.5	2.277(8)	1.770(9)	87.0(3)	105.1	2.211(8)	90.9(4.0)	19

La estructura molecular de la 10-clorofenotiarsina revela un sistema angular ($AD = 155.4^\circ$) con el átomo de cloro ocupando una posición de mástil. Las diferencias principales con el sistema fenoxarsínico homólogo estriban en el ángulo $CAsC$ el cual es significativamente mayor en el compuesto azufrado (94.6° en **I** respecto a 99.8° en **II**). Los dos siguientes compuestos, la 10-clorofenotiaestibina y la 10-(4-clorofeniletinil)-5,5-dioxofenotiabismina presentan sistemas triangulares angulares ($AD = 112.7^\circ$ para **II** y 120.5° para **III**) aún más agudos que todos los anteriores. Es importante resaltar que no solamente es ésta la única gran diferencia con las correspondientes fenocalcogenometalinas de arsénico (**I** y **II**): en ambos compuestos el sustituyente **Z** se encuentra en una posición de bauprés.

Con base únicamente en lo anterior se desprende que la tendencia en las fenocalcogenometalinas con arsénico es a mantener la posición de mástil del sustituyente **Z** mientras que para aquellas que contienen antimonio y bismuto la posición de **Z** esperada es de bauprés.

Además, en las estructuras informadas para las fenocalcogenometalinas con antimonio y bismuto se encuentra una característica notable: la presencia de distancias

interatómicas intramoleculares cuyas magnitudes son mayores a la suma de los radios covalentes pero menores a la suma de los radios de van der Waals. En la tabla 1.2.4 se presentan los datos para la suma de los radios covalentes y radios de van der Waals así como la distancia transanular de los átomos implicados.

Tabla 1.2.4. Comparación entre las distancias intramoleculares y las sumas de radios covalentes y de van der Waals para las fenocalcogenometalinas **I** a **VII**.

Átomos	r_{cov} (Å) ^a		r_{vdW} (Å) ^b		Σr_{cov} (Å)	Σr_{vdW} (Å)	Distancia Transanular (Å)
	As	O	As	O			
As, O	1.22	0.73	1.85	1.52	1.95	3.37	3.245 - 3.311 ^c
As, S	1.22	1.02	1.85	1.80	2.24	3.65	3.528(1)
Sb, S	1.43	1.04	2.05	1.80	2.47	3.85	3.154(2)
Bi, O		0.66	2.20 ^d	1.52	2.10 ^e	3.72 ^d	2.979(1)

a) Ref. 20; b) Ref. 21; c) Calculadas a partir de las coordenadas atómicas informadas para **I**, **V**, **VI** y **VII**;
d) Ref. 19; e) Ref. 22.

En los fragmentos fenoxarsínicos, las distancias transanulares As...O son cercanas a la suma de los radios de van der Waals (3.37Å), mientras que en el caso de **III** y **IV** son intermedias entre Σr_{cov} y Σr_{vdW} de forma tal que cuando está presente antimonio en vez de arsénico, la distancia transanular con el azufre es menor.

En un artículo relacionado con distancias interatómicas, comprendidas entre la suma de radios covalentes y la suma de radios de van der Waals en fragmentos



donde el enlace A-Y se encuentra en una molécula y X se encuentra en otra, con A...X representando un contacto intermolecular el cual es denominado como interacción secundaria, Alcock sostiene la siguiente tesis: "Cuando un elemento de un período **n** presenta un contacto intermolecular con un elemento X y la magnitud de este contacto es menor que la que presenta otro compuesto similar con un elemento del mismo grupo del período **n-1** con X, entonces la atracción molecular debe ser más fuerte".²³ Extrapolando esta tesis a contactos intramoleculares, con las reservas del caso, entonces la atracción As...S en la 10-clorofenotiarsina debe ser mayor que la que existe en la 10-clorofenoxarsina; lo mismo se puede aplicar para la 10-clorofenotiaestibina y la 10-clorofenotiarsina. Lo anterior, junto con la propuesta dada en el mismo artículo de que las interacciones secundarias deben ser colineales, o aproximadamente, con el enlace Y-A, permite proponer una posible respuesta para la conformación encontrada en el heterociclo con antimonio: el átomo de cloro exocíclico se dirige hacia una posición de bauprés debido posiblemente a la generación de una interacción atractiva transanular entre el antimonio y el azufre cuando el sistema pseudo-antracénico se dobla en torno al eje Sb --- S.

Respecto a la fenocalcogenometalina con bismuto, la distancia corta observada puede ser considerada como una interacción secundaria entre el bismuto y el oxígeno del grupo sulfonilo. En la figura 1.2.4 se presentan los anillos centrales de **III** y **IV**.

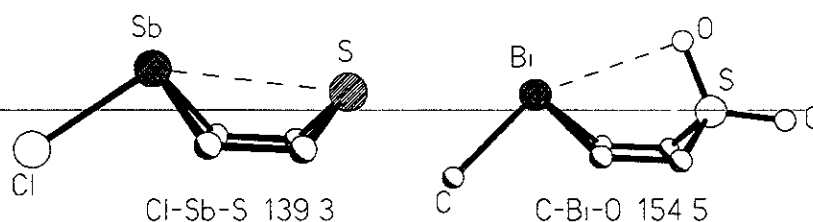
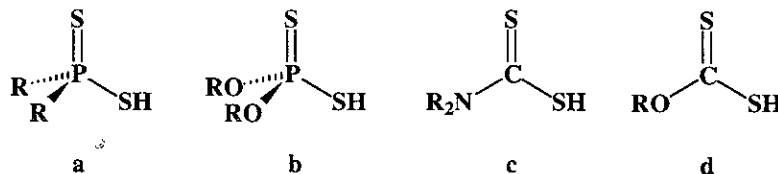


Figura 1.2.4. Interacciones transanulares en las fenocalcogenometalinas **III** y **IV**.

1.3 Ligantes 1,1-ditioato

La característica general de los sustituyentes enlazados a arsénico o antimonio en las fenocalcogenometalinas descritas es su escasa capacidad para aumentar el número de coordinación del átomo central. Por tanto se pensó en sustituyentes potencialmente capaces de aumentar tal número de coordinación del átomo central y estudiar el efecto sobre la geometría del sistema de fenocalcogenometalina así como la posible competencia por la posición de mástil o bauprés. Así, para el presente estudio se emplearon ligantes del tipo 1,1-ditioato tales como las bases conjugadas de los ácidos monopróticos fosfinoditioico (a), fosforoditioico en su forma O,O' disustituída (b), carbamoditioico en su forma N,N' disustituída (c) y carbonoditioico en su forma O sustituída (d) mostrados a continuación:

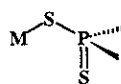
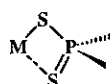
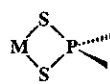
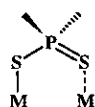
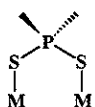
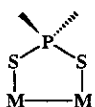
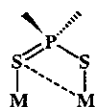
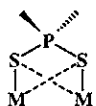
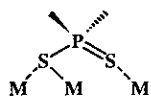
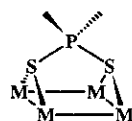


La capacidad coordinante de estos ligantes hacia elementos del grupo de los elementos representativos así como al grupo de los transicionales es bien conocida y la riqueza de las interacciones metal-azufre se refleja en una amplia diversidad de modos de coordinación. Al respecto es necesario mencionar las revisiones de Haiduc²⁴⁻²⁷, Silvestru²⁸, Mehrotra²⁹, Tieknik³⁰, Winter³¹, Eisenberg³² y Coucouvanis³³ las cuales cubren una gran variedad de aspectos principalmente estructurales.

En función del número de centros metálicos enlazados a los ligantes ditiofosforados y del número de interacciones metal - ligante, Haiduc^{24,27} ha propuesto diferentes tipos de coordinación de dichos ligantes, los cuales son presentados en la tabla 1.3.1.

Tabla 1.3.1. Posibles modos de coordinación para ligantes ditioposforados coordinados a centros metálicos.

Número de centros metálicos	Número de interacciones metal -ligante	Tipo de coordinación	Representación en la figura
1	1	Monometálico monoconectivo	e
2	2	Monometálico biconectivo :	f g
		a) Asimétrico b) Simétrico	
		Bimetálico biconectivo	h i j
		a) Puente abierto (sin enlace metal-metal)	
		i) Asimétrico ii) Simétrico	
		b) Puente cerrado (con enlace metal-metal)	
	3	Bimetálico triconectivo	k
	4	Bimetálico tetraconectivo	l
3	3	Trimetálico triconectivo	m
4	4	Tetrametálico tetraconectivo	n

**e****f****g****h****i****j****k****l****m****n**

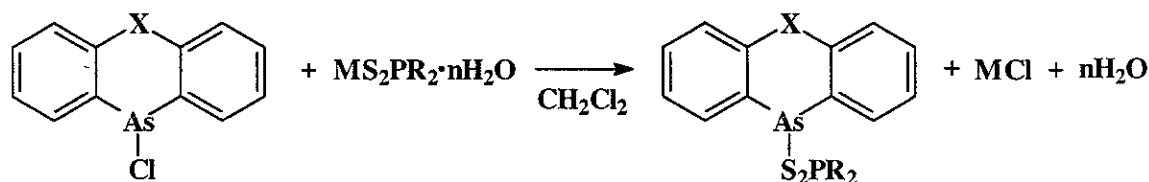
Esta propuesta para tipificar los modos de coordinación no es exclusiva de los ligantes ditioposforados; también pueden ser aplicados a los demás ditioligantes.

Capítulo

2

Compuestos $X(C_6H_4)_2AsS_2PR_2$

Los compuestos diorganofosfinoditioato de fenoxa- y fenotiarsin-10-ilo se prepararon a partir de la reacción de metátesis entre la 10-clorofenoxa- o fenotiarsina y la sal de sodio o amonio del ácido fosfinoditioico correspondiente en CH_2Cl_2 de acuerdo al esquema 2.1. Todos los compuestos son estables al aire, incoloros, solubles en $CHCl_3$, CH_2Cl_2 y benceno. En la tabla 9.6.1 del capítulo 9 se dan detalles experimentales y propiedades físicas para los compuestos 1-6.



X	M	R	n	Compuesto
O	Na	Me	2	1
	Na	Et	2	2
	NH ₄	φ	0	3
S	Na	Me	2	4
	Na	Et	2	5
	NH ₄	φ	0	6

Esquema 2.1. Obtención de diorganofosfinoditioatos de fenoxa- y fenotiarsin-10-ilo.

Todos los compuestos fueron estructuralmente caracterizados por los métodos espectroscópicos de IR, RMN de 1H , ^{13}C , ^{31}P así como por EM-IE. Para todos los compuestos se obtuvieron cristales únicos mediante los métodos de difusión por contacto líquido-líquido³⁴ o por evaporación lenta; los cristales correspondientes fueron sometidos al experimento de difracción de rayos X.

2.1 Espectroscopía en el infrarrojo

Las bandas relevantes de los compuestos fueron asignadas por comparación con los espectros de las materias primas, así como datos informados en la literatura y son listadas en la Tabla 2.1.1.

La presencia de bandas en el intervalo $380 - 340 \text{ cm}^{-1}$ asignadas a la elongación As-S en todos los espectros es indicativa de la coordinación del ditioligante al átomo de arsénico.^{16,35} Para la asignación de las bandas correspondientes a los enlaces fósforo-azufre, se ha informado que en el caso del enlace $P=S$ dos bandas características, variables en intensidad, han sido encontradas y van respectivamente de 862 a 685 cm^{-1} y 730 a 550 cm^{-1} , mientras que para el enlace $P-S$ se han encontrado, en la mayoría de las veces, también dos bandas en los intervalos de 613 a 500 cm^{-1} y 574 a 460 cm^{-1} .³⁶ Sin embargo, en compuestos tales como fosforoditioatos, fosfinoditioatos y fosfonoditioatos se ha encontrado un notable acoplamiento entre las vibraciones $P=S$ y $P-S$ del grupo PS_2 denominadas ν_{as} y ν_s , además de acoplamientos con los grupos R unidos al fósforo.³⁷ La diferencia Δ de estas dos vibraciones en complejos fosfinoditioatos ha sido empleada como parámetro para proponer el modo de coordinación del ditioligante, siendo la coordinación isobidentada o anisobidentada cuando las diferencias Δ están respectivamente dentro de los intervalos 60 a 70 cm^{-1} o 70 a 90 cm^{-1} , y monodentada cuando la diferencia es mayor a 95 cm^{-1} .³⁸ De acuerdo a lo anterior, en los compuestos **1** a **6** se propondría un modo de coordinación esencialmente monodentado para todos los ditioligantes. Además de las bandas características de los grupos alquilo de los ligantes así como aquellas pertenecientes a los anillos aromáticos, otras bandas relevantes son aquellas relacionadas con el grupo CXC del anillo central. En el caso de los derivados fenoxarsínicos las bandas entre 1260 a 1060 cm^{-1} han sido asignadas a las vibraciones del grupo COC;¹⁶ para el caso del grupo CSC en los derivados fenotiarsínicos no se intentó llevar a cabo asignación alguna ya que se ha encontrado que ninguna frecuencia sencilla corresponde a la vibración C-S debido a que hay tres vibraciones designadas q, r y t que están fuertemente acopladas con vibraciones en el anillo.³⁹

Tabla 2.1.1. Datos de Infrarrojo (cm^{-1}) para $X(C_6H_4)_2AsS_2PR_2$.

Compuesto X	R	$\nu_{as} (PS_2)$	$\nu_s (PS_2)$	Δ^a	$\nu(AsS)$	$\nu(CXC)$
O	Me	588i	469m	119	364m, 340d	1260i, 1220i, 1060i
	Et	578i	458m	120	370d, 340m	1260i, 1220i, 1060i
	ϕ	642i	520mi	122	357m, 340d	1260i, 1213, 1058i
S	Me	598i;	478m	120	379m, 354m	-
	Et	588i;	479m	109	379d, 359m	-
	ϕ	650i;	524mi	126	377m, 356d	-

a) $\Delta = \nu_{as}(PS_2) - \nu_s(PS_2)$

2.2 Espectrometría de masas.

Los fragmentos más importantes observados en los espectros de masas obtenidos por impacto electrónico son listados en la Tabla 2.2.1.

Para cada uno de los compuestos fue observado el ion molecular y no se detectaron fragmentos correspondientes a especies diméricas. Los fragmentos con m/z igual a 243, 214, 168 y 139 son característicos de sistemas fenoxarsínicos sin sustitución en los anillos C₆.⁴⁰ Los compuestos fenotiarsínicos muestran un patrón de fragmentación similar, con un aumento relativo en las intensidades de varios fragmentos, exceptuando aquel con fórmula C₁₁H₇As⁺⁺ cuya formación es a partir del ion O(C₆H₄)As⁺⁺, con una pérdida de 29 unidades correspondiente a HCO, pérdida similar a las experimentadas por éteres aromáticos. Es notable el hecho de que en cada caso el pico base sea el sistema X(C₆H₄)As⁺⁺ como resultado de la pérdida del ditioligante, el cual se observa como fragmento catión radical sólo en pequeñas proporciones, a diferencia de la materia de partida, la 10-clorofeno- y fenotiarsina en donde el pico base corresponde a los iones dibenzofurano o dibenzotiofeno respectivamente.

Tabla 2.2.1. EM-IE a 70 eV para X(C₆H₄)₂AsS₂PR₂, m/z (%intensidad).

Fragmento	X = O						X = S					
	Me		Et		φ		Me		Et		φ	
M ⁺	368	(10)	396	(2)	492	(8)	412	(28)	508	(20)	384	(21)
X(C ₆ H ₄) ₂ AsS	275	(-)	275	(-)	275	(-)	291	(5)	291	(7)	291	(20)
X(C ₆ H ₄) ₂ As ⁺	243	(100)	243	(100)	243	(100)	259	(100)	259	(100)	259	(100)
C ₁₂ H ₈ As ⁺	227	(-)	227	(-)	227	(-)	227	(7)	227	(6)	227	(9)
C ₁₁ H ₇ As ⁺⁺	214	(5)	214	(3)	214	(5)	214	(-)	214	(-)	214	(-)
C ₁₂ H ₈ X ⁺⁺	168	(28)	168	(29)	168	(29)	184	(48)	184	(47)	184	(64)
C ₁₂ H ₈ ⁺⁺	152	(-)	152	(-)	152	(3)	152	(7)	152	(6)	152	(10)
C ₁₁ H ₇ ⁺	139	(16)	139	(18)	139	(23)	139	(5)	139	(4)	139	(17)
R ₂ PS ₂ ⁺	125	(7)	153	(2)	249	(11)	125	(3)	153	(4)	249	(8)
R ₂ PS ⁺	93	(6)	121	(3)	217	(8)	93	(6)	121	(3)	217	(19)
R ₂ P ⁺	61	(8)	89	(2)	185	(11)	61	(2)	89	(1)	185	(20)
PS ⁺	63	(7)	63	(6)	63	(5)	63	(2)	63	(2)	63	(5)

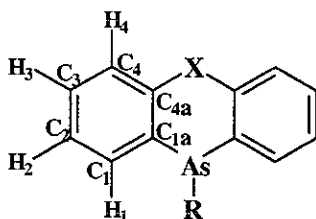
2.3 Resonancia Magnética Nuclear

En las Tablas 2.3.1 a 2.3.3 se resumen los datos obtenidos de RMN de ¹H, ¹³C y ³¹P para los compuestos **1** a **6** así como para la 10-clorofeno- y fenotiarsina. La asignación de las señales fue realizada mediante la comparación con datos informados en la literatura para la 10-clorofenarsazina⁴¹ y mediante la técnica de espectroscopía de correlación heteronuclear bidimensional para los materiales organoarsenicales de partida.

El espectro de hidrógeno presenta en la región correspondiente a los hidrógenos aromáticos cuatro grupos de señales con una proporción 1:1:1:1 en CDCl₃ para los compuestos fenoxarsínicos mientras que únicamente se observan tres grupos en

proporciones 1:1:2 para los fenotiarsínicos, distinguiéndose cuatro grupos de señales en proporción 1:1:1:1 en los espectros obtenidos en C_6D_6 . El sistema de espines de la porción simétrica $X(C_6H_4)_2As$ es descrito como un sistema ABCD. En todos los casos la señal correspondiente al hidrógeno *orto* a arsénico posee la mayor frecuencia de resonancia. Es interesante resaltar que las señales están desplazadas a una menor frecuencia en C_6D_6 respecto a aquellas en $CDCl_3$; este efecto es generalmente atribuido a la corriente anular de las moléculas de benceno que generan un campo anisotrópico el cual interacciona de manera distinta con los distintos núcleos en la moléculas del soluto.⁴² Además los espectros de la 10-clorofenotiarsina tienen diferentes aspectos en esos disolventes, pareciendo de primer orden en el disolvente aromático, ya que desaparece una aparente sobreposición de las frecuencias de resonancia de los hidrógenos H_2 y H_3 aún cuando su diferencia sigue siendo pequeña (21 Hz calculada a partir del espectro aproximado de primer orden). El espectro de 1H de 500 MHz en C_6D_6 sólo mostró una mayor separación en las frecuencias de los núcleos mencionados (31 Hz), calculándose las siguientes constantes de acoplamiento: $^{orto}J = 7.5$, $^{meta}J = 1.5$ and $^{para}J = 0.5$ Hz, valores típicos para sistemas aromáticos. El hidrógeno *orto* a azufre está más desplazado a campo bajo que el correspondiente a oxígeno, como se ha informado en sistemas similares fenodicalcógenos $X(C_6H_4)_2Y$ donde X y Y son átomos de calcógeno.⁴³ Las diferencias en desplazamientos químicos de estas señales correspondientes a los hidrógenos *orto* calculadas a partir de los datos obtenidos en $CDCl_3$ para las parejas (1, 4), (2, 5) y (3, 6) son respectivamente 108, 105 y 96Hz y de 75 Hz, para la 10-clorofeno- y fenotiarsina.

Tabla 2.3.1. Datos de desplazamientos químicos de 1H y ^{13}C (en ppm) de las porciones fenoxa- y fenotiarsínica de las materias de partida y los derivados diorganofosfinoditioato.



X	R	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C _{1a}	C _{4a}
O	-Cl ^a	7.80	7.23	7.54	7.38	134.94	123.81	133.95	118.79	121.38	153.28
	-S ₂ PMe ₂ ^a	7.88	7.18	7.43	7.27	135.18	123.95	132.38	118.42	118.23	154.83
	-S ₂ PEt ₂ ^a	7.88	7.17	7.43	7.27	135.27	123.83	132.21	118.32	118.71	154.92
	-S ₂ Pφ ₂ ^a	7.63	7.08	c	7.25	135.21	123.83	132.26	118.25	117.80	154.69
S	-Cl ^a	7.87	7.36	7.36	7.63	132.41	127.58	130.10	128.91	140.59	134.90
	b	7.63	6.88	6.81	7.30	132.60	127.62	130.08	128.91	141.11	135.09
	-S ₂ PMe ₂ ^a	7.97	7.34	7.34	7.63	133.74	127.31	129.88	128.67	137.60	133.74
	b	7.92	6.92	6.84	7.37	-	-	-	-	-	-
	-S ₂ PEt ₂ ^a	7.97	7.33	7.33	7.62	133.82	127.23	129.78	128.59	137.74	132.69
	b	7.91	6.91	6.83	7.35	-	-	-	-	-	-
	-S ₂ Pφ ₂ ^a	7.79	7.25	7.25	7.57	134.07	127.11	129.88	128.26	136.49	135.37
b	7.76	6.83	6.79	7.31	-	-	-	-	-	-	

a) En $CDCl_3$ b) En C_6D_6 c) $H_{meta} + H_{para} + H_3 + H_6$

Los espectros de $^{31}P\{H\}$ muestran una sola señal angosta, lo que sugiere un solo tipo de fósforo en los ligantes fosfinoditioatos; la presencia de azufre en lugar de oxígeno en la porción $X(C_6H_4)_2As$ tiene como efecto el desplazamiento a campo bajo de las frecuencias de resonancia de fósforo (2.6 ppm en promedio). Al llevar a cabo una comparación con el espectro del ácido libre $\phi_2P(S)SH$ en $CDCl_3$ ($\delta^{31}P = 56.23$ ppm), se encuentra que los difenilfosfinoditioatos **3** y **6** presentan respectivamente señales con desplazamientos químicos hacia campo bajo de 5.47 y 8.08 ppm, es decir, han experimentado un efecto desprotector por parte del fragmento $X(C_6H_4)_2As$.

Tabla 2.3.2. Datos de desplazamientos químicos de ^{31}P para $X(C_6H_4)_2AsS_2PR_2$.

R	X = O			X = S		
	Me	Et	ϕ	Me	Me	ϕ
δ (ppm) ^a	56.2	77.9	61.7	58.8	80.6	64.3

a) En $CDCl_3$

Por otra parte, los desplazamientos químicos de las señales angostas y definidas de los grupos R y las constantes de acoplamiento son muy similares a aquellos informados en compuestos cíclicos del tipo $X(C_2H_4S)_2AsS_2PR_2$;⁴⁴ la ausencia de desdoblamientos complicados y/o ensanchamiento de tales señales permiten establecer la presencia de grupos R isócronos a temperatura ambiente.

Tabla 2.3.3. Datos de 1H y ^{13}C para los grupos R de $X(C_6H_4)_2AsS_2PR_2$.

X	R	Nú- cleo	δ (ppm) ^a	Multi- plicidad	Integración	asignación	Constantes de acoplamiento (Hz)
O	Me	1H	1.96	d	6H	PCH_3	$^2J_{P-H} = 12.9$
		^{13}C	28.78	d		PCH_3	$^1J_{P-C} = 56.5$
	Et	1H	1.14	dt	6H	PCH_2CH_3	$^3J_{H-H} = 7.5, ^3J_{P-H} = 21.6$
			2.00	dc	4H	PCH_2CH_3	$^3J_{H-H} = 7.5, ^2J_{P-H} = 10.2$
	ϕ	1H	7.36-7.45	m	8H	$H_{meta} + H_{para} + H_3 + H_6$	-
			7.87	ddd	4H	H_{orto}	$^3J_{H-H} = 7.9, ^4J_{H-H} = 1.6, ^3J_{P-H} = 14.5$
		^{13}C	128.34	d		C_{meta}	$^3J_{P-C} = 13.3$
			131.27	d		C_{orto}	$^2J_{P-C} = 11.8$
			131.4	s		C_{para}	
			136.05	d		C_{ipso}	$^1J_{P-C} = 83.9$
S	Me	1H	1.52	d	6H	PCH_3	$^2J_{P-H} = 12.9$
		^{13}C	28.68	d		PCH_3	$^1J_{P-C} = 57.1$
	Et	1H	0.96	dt	6H	PCH_2CH_3	$^3J_{H-H} = 7.5, ^3J_{P-H} = 21.0$
			1.66	dc	4H	PCH_2CH_3	$^3J_{H-H} = 7.5, ^2J_{P-H} = 10.2$
	^{13}C	7.06	d		PCH_2CH_3	$^2J_{P-C} = 4.39$	
		31.31	d		PCH_2CH_3	$^1J_{P-C} = 52.7$	
	ϕ	1H	6.94-6.89	m	6H	$H_{meta} + H_{para}$	
			7.99	dm	4H	H_{orto}	$^3J_{P-H} = 14.4$
		^{13}C	128.26	s		C_{meta}	
			131.23	s		C_{para}	
	131.42	d		C_{orto}	$^3J_{P-C} = 6.63$		
	137.68	d		C_{ipso}	$^1J_{P-C} = 72.5$		

 a) En $CDCl_3$

2.4 Estructuras cristalinas y moleculares de $X(C_6H_4)_2AsS_2PR_2$

Los datos cristalográficos y de solución correspondientes a la estructura para los compuestos **1** a **4** y **6** se muestran en la tabla 2.4.1. En las tablas A1 a A5 del apéndice se muestran las coordenadas atómicas para los mismos compuestos. Para el compuesto **5** se obtuvieron cristales de pobre calidad ($C_{16}H_{18}AsPS_3$, grupo espacial $Pca2_1$, $a = 16.987(3)\text{\AA}$, $b = 10.417(4)\text{\AA}$, $c = 10.332(1)\text{\AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 1828.3(8)\text{\AA}^3$, $\rho_{calc} = 1.498\text{ mg/m}^3$, Bondad de ajuste = 1.004, $R = 0.0930$, $R_w = 0.2064$. En las figuras 2.4.1 a 2.4.5 se

presentan las estructuras moleculares de los compuestos **1** a **4** y **6** con representación de ORTEP al 50% de probabilidad mostrando el esquema de numeración.

Tabla 2.4.1. Datos cristalográficos y de solución para los compuestos **1** a **4** y **6**.

	1	2	3	4	6
Fórmula	C ₁₄ H ₁₄ AsOPS ₂	C ₁₆ H ₁₈ AsOPS ₂	C ₂₄ H ₁₈ AsOPS ₂	C ₁₄ H ₁₄ AsPS ₃	C ₁₄ H ₁₄ AsPS ₃
M	368.3	396.3	492.4	384.3	508.5
Tamaño del cristal	0.1x0.35x	0.2x0.26x	0.24x0.26x	0.32x0.32x	0.40x0.20x
Grupo espacial	P21/n	P-1	P21/n	P21/c	P21
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclinico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
a (Å)	7.796(2)	10.002(4)	8.925(6)	14.479(2)	7.999(2)
b (Å)	6.243(2)	10.248(5)	22.028(8)	10.152(1)	16.235(2)
c (Å)	32.265(4)	10.380(6)	11.341(5)	11.249(2)	9.092(2)
α (°)	90.0	101.15(2)	90.0	90.0	90.0
β (°)	91.59(2)	17.42(2)	100.70(2)	90.50(1)	109.63(2)
γ (°)	90.0	100.53(2)	90.0	90.0	90.0
V (Å ³)	1569.9(5)	880.3(11)	2191(2)	1653.3(3)	1112.0(2)
Z	4	2	4	4	2
ρ _{calc} (mgcm ⁻³)	1.558	1.495	1.493	1.544	1.518
μ (mm ⁻¹)	2.522	2.254	1.828	2.515	1.891
F(000)	744	404	1000	776	516
Modo de barrido	w	w	w	w	w
Intervalo 2θ (°)	3.0 - 50.0	3.0 a 50.0	3.0 a 45.0	3.0 a 50.0	3.0 a 50.0
Reflexiones colectadas	5523	3054	4918	3742	3128
Reflexiones observadas	1842	2304	2472	1834	2301
[F>3.0σ(F)]					
Solución	Patterson	Directos	Patterson	Directos	Directos
Número de parámetros refinados	173	190	263	173	262
R final (datos observados)	5.21	3.55	5.33	3.55	4.27
R final (todos los datos)	9.89	5.53	9.44	5.95	5.58
Bondad de ajuste (F ²)	1.19	1.01	1.07	1.00	1.10

A continuación se realiza un análisis de las distancias y ángulos enlace correspondientes al los grupos PS₂ enlazados al átomo de arsénico de las porciones X(C₆H₄)₂As (X = O, S), listadas en la tabla 2.4.2.

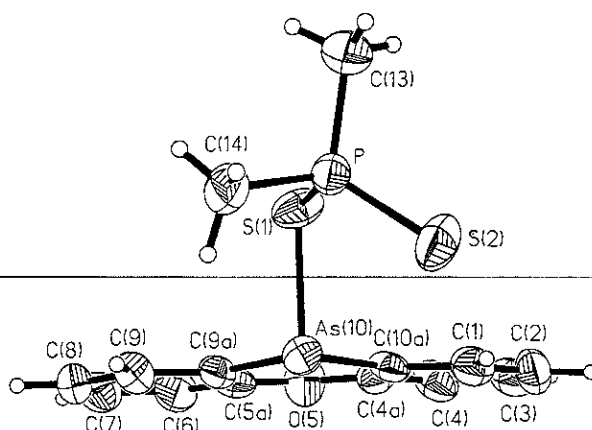
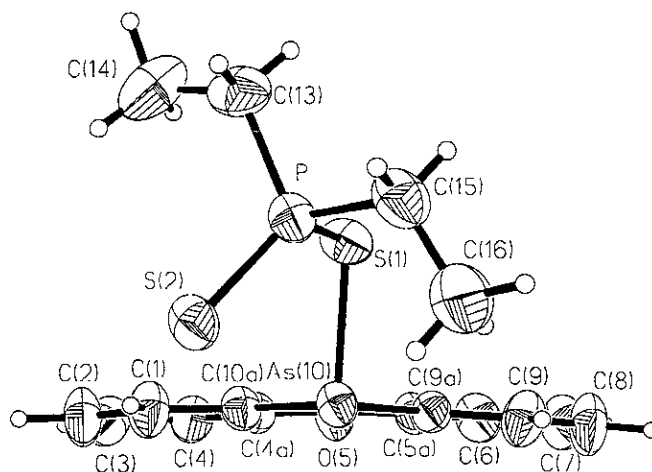

Figura 2.4.1. Estructura molecular de $O(C_6H_4)_2AsS_2PMe_2$ (1).

Tabla 2.4.2. Distancias y ángulos de enlace en torno al fragmento PS_2 de $X(C_6H_4)_2AsS_2PR_2$.

Compuesto			As-S (Å)	As---S (Å)	P-S (Å)	P=S (Å)	As-S-P (°)	S-P-S (°)
X	R							
	M e	1	2.286(2)	3.653	2.097(3)	1.950(3)	98.8(1)	114.7(1)
O	Et	2	2.318(2)	3.505	2.097(3)	1.958(3)	99.1(1)	115.1(1)
	φ	3	2.315(2)	3.402(3)	2.091(2)	1.955(3)	99.6(1)	116.0(1)
S	M e	4	2.289(2)	3.560(2)	2.097(2)	1.943(2)	97.8(1)	114.6(1)
	φ	6	2.295(2)	3.676(3)	2.106(3)	1.953(3)	98.6(1)	114.1(1)


Figura 2.4.2. Estructura molecular de $O(C_6H_4)_2AsS_2PEt_2$ (2).

Para cada compuesto existen claramente dos grupos de distancias fósforo - azufre: las primeras son mayores a 2.09 Å mientras que las otras son próximas a 1.95 Å. Basado en una extensa revisión de compuestos conteniendo enlaces P-S, Haiduc²⁷ ha propuesto que distancias iguales o mayores a 2.0 Å pueden ser descritas como enlaces sencillos mientras

que aquellas menores a 1.95 Å son considerados como enlaces dobles. En todos los casos los ligantes ditiofosfinatos están enlazados a través de enlaces covalentes As-S normales ($\Sigma_{rcov} = 2.24 \text{ Å}^{20}$) y concuerdan con otras distancias informadas (por ejemplo 2.275 y 2.286 Å en $[O(C_6H_4)_2As]_2S^{15}$ y $O(CH_2CH_2S)_2AsS_2P\phi_2^{44}$ respectivamente). El otro grupo de distancias As - S mayores a 3.40 Å son cercanas a la suma de radios de van der Waals ($\Sigma_{rvdW} = 3.65 \text{ Å}^{21}$, dando lugar a una coordinación del ligante ditiofosfinato de tipo monodentada, apoyando las propuestas hechas en función de los espectros de infrarrojo.

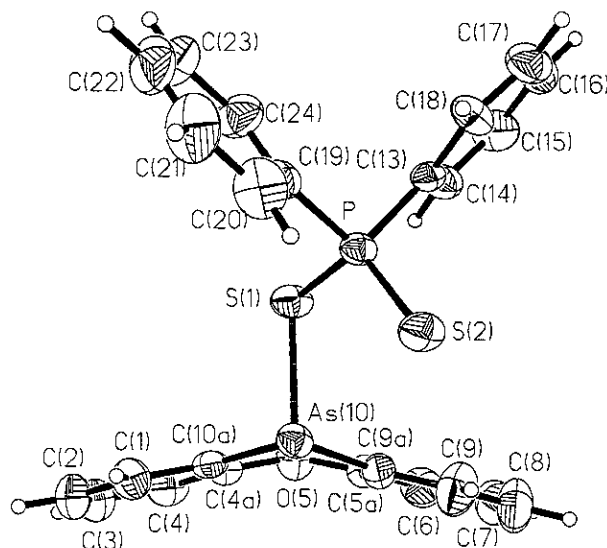


Figura 2.4.3. Estructura molecular de $O(C_6H_4)_2AsS_2P\phi_2$ (3).

En lo concerniente a los sistemas $X(C_6H_4)_2As$ se presenta un análisis de los aspectos estructurales más relevantes, listados en la tabla 2.4.3.

Tabla 2.4.3. Aspectos estructurales del anillo central del fragmento fenocalcogenoarsina de los compuestos $X(C_6H_4)_2AsS_2PR_2$.

	O			S	
	Me	Et	ϕ	Me	ϕ
As - C (Å)	1.925(12)	1.938(10)	1.938(11)	1.934(10)	1.937(45)
C - C (Å)	1.394(5)	1.386(6)	1.395(5)	1.387(20)	1.410(11)
X - C (Å)	1.371(18)	1.376(8)	1.380(2)	1.778(9)	1.780(4)
CasC (°)	94.9(3)	94.6(2)	93.7(3)	97.7(3)	97.7(3)
AsCC (°)	124.1(1.2)	124.2(1)	122.7(8)	124.1(7)	117.4(1.7)
CXC (°)	124.5(5)	124.8(5)	123.1(5)	105.4(3)	102.3(3)
XCC (°)	126.1(1.1)	126(0)	124.2(9)	123.4(1)	121.0(7)
As---X (Å)	3.316	3.319	3.255	3.453	3.226
S-As---X(°)	97.8	99.2	83.6	71.9	137.3
AD (°)	176.1	173.1	154.4	142.4	132.0

El intervalo encontrado para la distancia de enlace arsénico-carbono está entre 1.925 y 1.938 Å, valores menores a los encontrados en algunas triarilarinas (1.957 Å en $[As(C_6H_5)_3]^8$, 1.958 Å en $[As(p-ClC_6H_4)_3]^{45}$, 1.954 Å en $[As(p-MeC_6H_4)_3]^8$ y 1.959 Å en $[As(C_6F_5)_3]^{45}$) y comparables a los encontrados en fenarsazinas (1.917 Å en $[HN(C_6H_4)_2AsCl]^{46a}$, 1.924 Å en $[\phi N(C_6H_4)_2As\phi]^{46b}$ y 1.94 Å en $[H(C_6H_4)_2AsMe]^{46c}$), mientras que el correspondiente a las distancias carbono-oxígeno en los compuestos **1** a **3** (1.374 - 1.379 Å) está comprendido entre el valor de enlace sencillo C - O (1.43 Å²⁰) y los encontrados para el furano (1.362 Å⁴⁷) y la dibenzo-[1,4]-dioxina (1.378 Å⁴⁸), un pseudo-antraceno con la pareja (O, O).

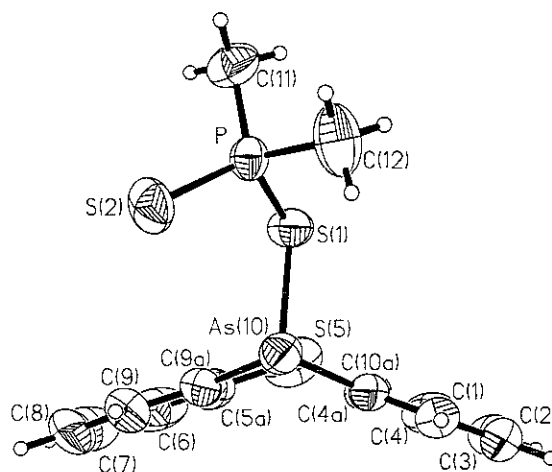


Figura 2.4.4. Estructura molecular de $S(C_6H_4)_2AsS_2PMe_2$ (**4**).

En cuanto al enlace carbono-azufre en **4** y **6**, las longitudes son comparables al valor encontrado en el difeniltioéter (1.772 Å⁴⁹) y en el tiantreno (1.770 Å⁵⁰) y aproximadamente 0.3 Å mayores que en **II**. Para todos los compuestos la geometría tricoordinada del átomo de arsénico es descrita como piramidal con el átomo de arsénico en posición apical.

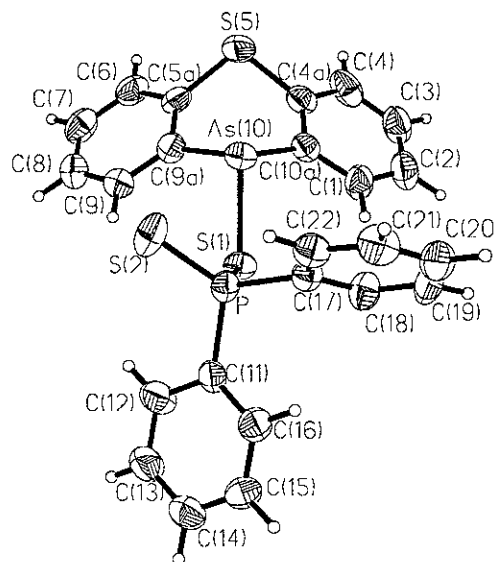


Figura 2.4.5. Estructura molecular de $S(C_6H_4)_2AsS_2P\phi_2$ (**6**).

El cálculo del ángulo diedro entre los anillos C_6 fue obtenido al determinar los mejores planos por mínimos cuadrados, definiendo el plano 1 como aquel formado por los carbonos 1, 2, 3, 4, 4a y 10a y el plano 2 por los carbonos 5a, 6, 7, 8, 9 y 9a. En **1** y **2** el fragmento fenoxarsínico está ligeramente doblado mientras que en **3** el AD es muy similar al encontrado en la materia prima **I**. (154.4 respecto a 156.1°). Para el compuesto **1**, las desviaciones de los átomos para el plano 1 son las siguientes: C(1), 0.0101; C(2), 0.0103; C(3), -0.0197; C(4), 0.0082; C(4A), 0.0125; C(10A), -0.0213; O(5), 0.0352; As(10), -0.0738; desviación media del plano: 0.0137; para el plano 2 son: C(5A), 0.0110; C(6), -0.0082; C(7), -0.0019; C(8), 0.0093; C(9), -0.0064; C(9A), -0.0038; O(5) -0.0211; As(10), -0.0159; desviación media del plano: 0.0068 Å. En el compuesto **2** son: para el plano 1: C(1), -0.0050; C(2), 0.0032; C(3), -0.0006; C(4), -0.0002; C(4A), -0.0016; C(10A), 0.0041; O(5), -0.0155; As(10), 0.0900; desviación media del plano: 0.0024 Å; para el plano 2: C(5A), 0.0128; C(6), 0.0008; C(7), -0.0129; C(8), 0.0113; C(9), 0.0022; C(9A), -0.0142; O(5) 0.0555; As(10), -0.0057; desviación media del plano: 0.0090 Å. En el compuesto angular **3** son: para el plano 1: C(1), 0.0017; C(2), -0.0030; C(3), 0.0020; C(4), 0.0003; C(4A), -0.0016; C(10A), 0.0006; O(5), -0.0141; As(10), 0.0508; desviación media del plano: 0.0015 Å; para el plano 2: C(5A), 0.0013; C(6), 0.0067; C(7), -0.0114; C(8), 0.0080; C(9), -0.0001; C(9A), -0.0045; O(5); As(10), -0.1112; desviación media del plano: 0.0053 Å. La máxima desviación de un átomo de carbono de los anillos C_6 es 0.0213 Å del C(10) de **1**, mientras que el arsénico tiene desviaciones en el intervalo 0.0057 a 0.1112 Å, aunque se debe resaltar que los valores mayores están en el compuesto angular **3**.

Por otra parte, mientras que en **1** no se encontraron interacciones intermoleculares menores a la suma de los radios de van der Waals, en **2** y **3** el átomo de arsénico presenta, además de los tres enlaces covalentes normales, dos distancias del mismo orden de magnitud, las cuales pueden ser consideradas como enlaces secundarios,²³ la primera siendo con el azufre del mismo ditioligante y la segunda con el azufre del fragmento PS_2 de otra molécula vecina, llevando a asociaciones diméricas centrosimétricas en la red cristalina, resultando en un sistema cuasi-tricíclico con una conformación tipo silla. En la figura 2.4.6 se muestran las asociaciones diméricas encontradas en el cristal de **2** y **3**; la tabla 2.4.4 lista los datos estructurales del sistema cuasi-tricíclico.

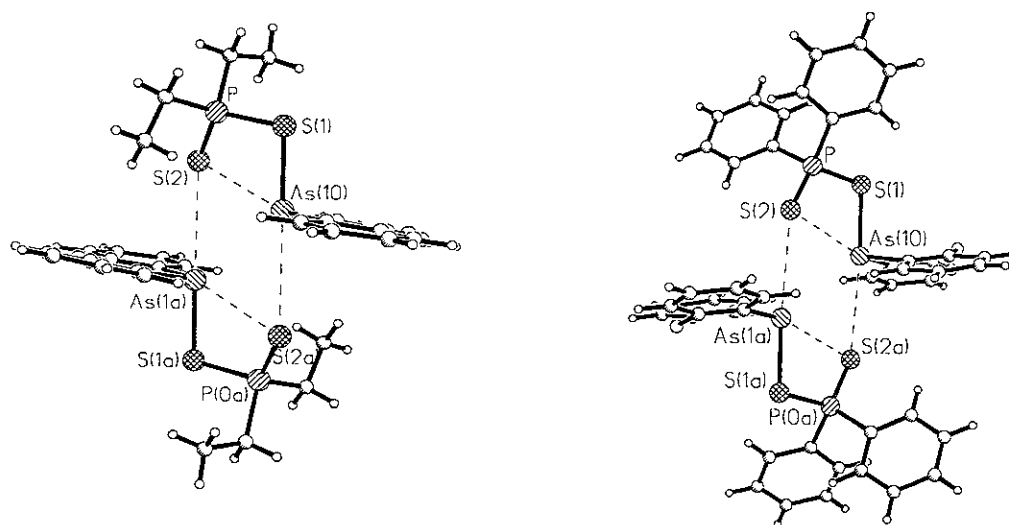
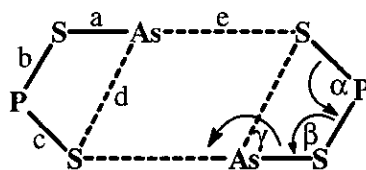


Figura 2.4.6. Asociaciones diméricas de $O(C_6H_4)_2AsS_2PR_2$ (R = Et, ϕ).

Tabla 2.4.4. Datos estructurales del sistema $As_2S_4P_2$
 en $O(C_6H_4)_2AsS_2PR_2$, $R = Et, \phi$.



Datos estructurales *	R = Et 2	R = ϕ 3
a	2.318	2.315
b	2.097	2.091
c	1.958	1.955
d	3.505	3.402
e	3.440	3.381
α	115.1	116.0
β	99.9	99.6
γ	169.9	167.9

* Longitudes en Å y ángulos en grados

Los datos estructurales de **3** son ligeramente menores que los encontrados en **2**, sugiriendo una interacción secundaria mayor en aquel. Así, si se consideran estas interacciones secundarias, se puede establecer una coordinación del ditioligante del tipo monometálica monoconectiva para **1** y bimetálica triconectiva para **2** y **3** (e y k en la tabla 1.3.1 respectivamente). En los tres casos el enlace As - S está dirigido hacia el lado contrario de la concavidad formada por los anillo bencénicos, esto es, mantienen una posición de mástil siguiendo la tendencia de los demás compuestos que contienen un fragmento fenoxarsínico. En la figura 2.4.7 se muestra la celda unitaria del compuesto **3** con las asociaciones diméricas anteriormente discutidas.

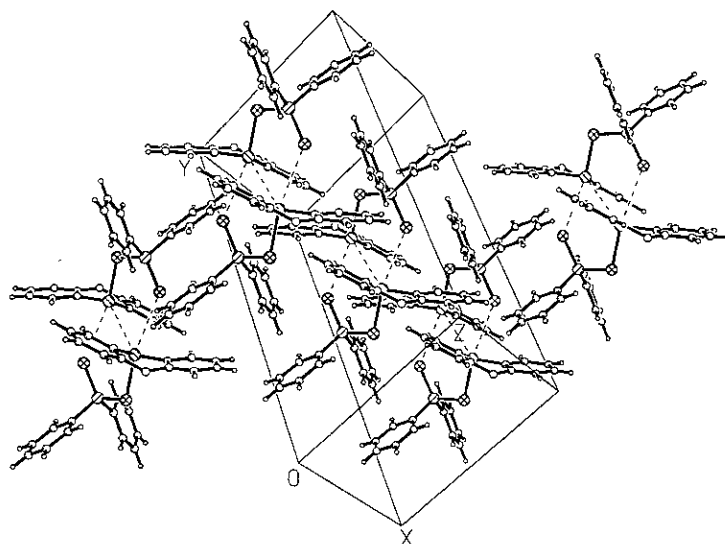


Figura 2.4.7. Estructura cristalina de $O(C_6H_4)_2AsS_2P\phi_2$ (**3**).

Los compuestos **4** y **6** no muestran interacciones intermoleculares menores a la suma de los radios de van der Waals, y de una manera por demás interesante, presentan un sistema fenotiarsínico aún más doblado en torno al eje S---As ($AD = 142.4$ y 132.0° respectivamente) respecto a los compuestos fenoxarsínicos y al único informado conteniendo al fragmento $S(C_6H_4)_2As$ (155.4° en **II**). Desviaciones para el plano 1 de **4**: C(1), 0.0034; C(2), 0.0042; C(3), -0.0074; C(4), 0.0029; C(4A), 0.0045; C(10A), -0.0076; S(5), -0.0428; As(10), -0.1395; desviación media del plano: 0.0050 Å; para el plano 2: C(5A), 0.0078; C(6), 0.0061; C(7), -0.0156; C(8), 0.0110; C(9), 0.0032; C(9A), -0.0125; S(5) -0.0430; As(10), -0.0680; desviación media del plano: 0.0094 Å. Desviaciones para el plano 1 de **6**: C(1), -0.0108; C(2), -0.0028; C(3), 0.0160; C(4), -0.0155; C(4A), 0.0023; C(10A), 0.0108; S(5), -0.1152; As(10), -0.1605; desviación media del plano: 0.0097 Å; para el plano 2: C(5A), -0.0053; C(6), -0.0001; C(7), 0.0017; C(8), 0.0022; C(9), -0.0077; C(9A), 0.0092; S(5) -0.1341; As(10), 0.0845; desviación media del plano: 0.0044 Å. De nuevo se observa de los datos anteriores que es el arsénico el que se desvía en un mayor grado del plano definido por los anillos C_6 .

La conformación que presentan estos compuestos es aún más notable: mientras que **4** mantiene la posición de mástil encontrada para las demás fenocalcogenoarsinas, **6** sorprendentemente exhibió la conformación de bauprés, con una distancia transanular 0.4 Å más corta que la correspondiente suma de radios de van der Waals. En la figura 2.4.8 se muestra una superposición de **3** y **6** en donde claramente se observan las diferencias en las conformaciones adoptadas por estos compuestos. Esta superposición ha sido realizada considerando el mejor ajuste entre los carbonos de los anillos centrales de ambos compuestos, obteniéndose una desviación media de 0.1295 Å, siendo las mayores desviaciones individuales aquellas relacionadas con el ángulo CXC.

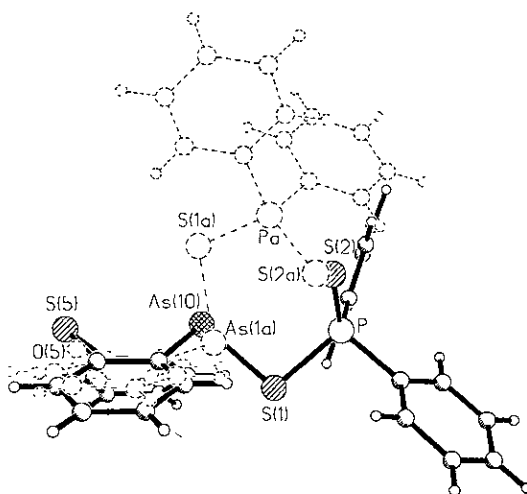


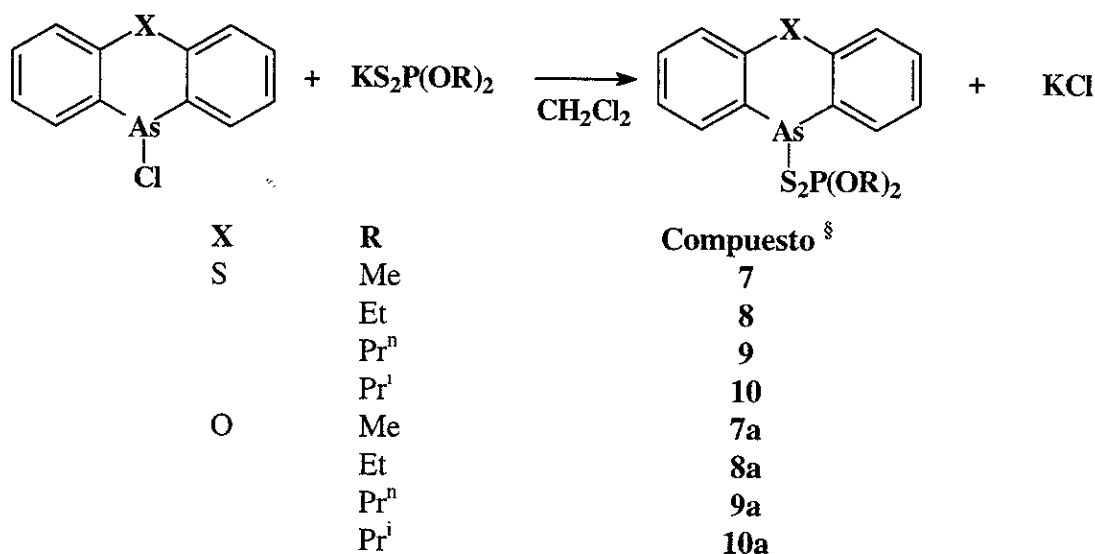
Figura 2.4.8. Superposición de las conformaciones adoptadas por **3** (----) y **6** (—).

Capítulo

3

Compuestos $X(C_6H_4)_2AsS_2P(OR)_2$

Los compuestos diorganofosforoditioato de fenotiarsin-10-ilo se prepararon a partir de la reacción de metátesis entre la 10-clorofenotiarsina y la sal de potasio del ácido fosforoditioico correspondiente en CH_2Cl_2 de acuerdo al esquema de reacción 3.1. Los diorganofosforoditioatos de fenoxarsin-10-ilo cuya obtención y caracterización ya habían sido informadas en un artículo relacionado con su actividad como fungicidas e insecticidas,⁵¹ fueron preparados siguiendo el mismo esquema de reacción propuesto. Tal caracterización fue basada en puntos de fusión y análisis elemental de arsénico. Todos los compuestos son estables al aire, incoloros, solubles en $CHCl_3$, CH_2Cl_2 y benceno. En la tabla 9.6.2 del capítulo 9 se dan detalles experimentales y propiedades físicas para los compuestos **7 a 10a**[§].



Esquema 3.1. Obtención de diorganofosfinoditioatos de fenoxa- y fenotiarsin-10-ilo.

[§] La numeración asignada 7a, 8a, etc. para los compuestos $O(C_6H_4)_2AsS_2P(OR)_2$ anteriormente informados es para facilitar las comparaciones con los correspondientes $S(C_6H_4)_2AsS_2P(OR)_2$.

Todos los compuestos fueron estructuralmente caracterizados por los métodos espectroscópicos de IR, RMN de 1H , ^{13}C ^{31}P así como por EM-IE. Para los compuestos **7**, **10** y **7a** se obtuvieron cristales únicos mediante los métodos de difusión por contacto líquido-líquido³⁴ o por evaporación lenta los cuales fueron sometidos al experimento de difracción de rayos X.

3.1 Espectroscopía en el infrarrojo

Las bandas relevantes de los compuestos fueron asignadas por comparación con los espectros de las materias de partida así como datos informados en la literatura y son listadas en la Tabla 3.1.1

La presencia de bandas en la región de 390 a 340 cm^{-1} es indicativa de la coordinación del ditioligante al arsénico del fragmento $X(C_6H_4)_2As$. Las regiones encontradas para las vibraciones $\nu(P)-O-C$ y $\nu P-O-(C)$ (1040 a 966 cm^{-1} y 897 a 790 cm^{-1} respectivamente) caen dentro del intervalo extensamente revisado por Mehrotra para derivados representativos de ditiolfosfatos,²⁹ y las informadas en compuestos del tipo $\phi As[S_2P(OR)_2]_2$ ($R = Et, Pr^n, Pr^i$ y ϕ)⁵² y $S(CH_2CH_2S)_2AsS_2P(OR)_2$ ($R = Me, Pr^n$ y Pr^i) obtenidos estos últimos en nuestro mismo grupo de investigación.⁵³ En cuanto a la vibración del fragmento CXC se observa el mismo análisis hecho para los compuestos **1** a **6** en la sección 2.1.

No obstante la presencia del grupo PS_2 en ditiolfosfinatos y ditiolfosfatos, en estos últimos se ha encontrado que existe un acoplamiento importante entre las vibraciones debidas al grupo PS_2 y aquellas relacionadas con la vibración $P-O$,⁵⁴ por lo que no se intentó proponer ningún modo de coordinación en base a las frecuencias de vibración en el infrarrojo.

Tabla 3.1.1 Datos de Infrarrojo (cm^{-1}) para $X(C_6H_4)_2AsS_2P(OR)_2$.

Compuesto X	R	vas (PS_2) ^a	vs (PS_2) ^a	$\nu(P)-O-C$	$\nu P-O-(C)$	$\nu(AsS)$	$\nu(CXC)$
S	Me	650mi	505m	1008mi	824i	375m, 353m	-
	Et	588i;	479m	1009i	824m	390d, 360m	-
	Pr^n	655i	528m	1018h, 985m	863i	390m, 360d	-
	Pr^i	650i	520i	970i	897m	383m	-
O	Me	645mi	528m	1040m, 1005i	810m, 790m	372m, 345d	1260i, 1220i, 1060m
	Et	645i	530m	1030m, 1000i	815m, 790m	370m	1260i, 1220i, 1060i
	Pr^n	655i	542m	980i ancha	883i, 846i	370m	1263i, 1222i, 1060i
	Pr^i	648i	543m	966 i ancha	885i	365m	1263i, 1222i, 1062m

a) Vibraciones acopladas con $\nu(PO)$.

3.2 Espectrometría de masas

Los fragmentos más importantes observados en los espectros de masas obtenidos por impacto electrónico son listados en la Tabla 3.2.1.

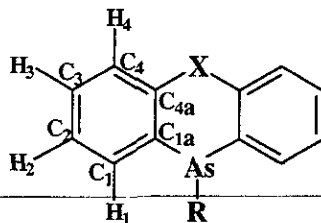
Para cada uno de los compuestos fue observado el ion molecular, si bien para **7a** y **8a** la intensidad fue baja, y no se detectaron fragmentos correspondientes a especies diméricas. Los compuestos **7a** a **10a** presentan los fragmentos característicos de los sistemas fenoxarsínicos (m/z igual a 243, 214, 168 y 139).⁴⁰ Los compuestos fenotiarsínicos muestran un patrón de fragmentación muy similar, lo que permite visualizar rápidamente la presencia del sistema $S(C_6H_4)_2As$. Al igual que en los compuestos **1** a **6**, existen diferencias en las intensidades de algunos fragmentos, como es el caso de los fragmentos $C_{12}H_8As^+$ y $C_{11}H_7As^{++}$, que aparecen en una serie (**7** a **10**) o en la otra (**7a** a **10a**).

Tabla 3.2.1. EM-IE a 70eV para $X(C_6H_4)_2AsS_2P(OR)_2$, m/z (%intensidad).

Fragmento	X = O								X = S							
	Me		Et		Pr ⁿ		Pr ⁱ		Me		Et		Pr ⁿ		Pr ⁱ	
M ⁺⁺	400	(2)	428	(2)	456	(8)	456	(18)	416	(13)	444	(14)	472	(12)	472	(13)
$X(C_6H_4)_2AsS$	275	(-)	275	(-)	275	(4)	275	(4)	291	(5)	291	(3)	291	(4)	275	(-)
$X(C_6H_4)_2As^+$	243	100	243	100	243	100	243	100	259	100	259	100	259	100	259	100
$C_{12}H_8As^+$	227	(-)	227	(-)	227	(-)	227	(-)	227	(4)	227	(4)	227	(5)	227	(5)
$C_{11}H_7As^{++}$	214	(5)	214	(4)	214	(8)	214	(8)	214	(-)	214	(-)	214	(-)	214	(-)
$C_{12}H_8X^{++}$	168	(70)	168	(58)	168	(65)	168	(56)	184	(44)	184	(39)	184	(43)	184	(42)
$C_{12}H_8^{++}$	152	(-)	152	(-)	152	(-)	152	(-)	152	(6)	152	(5)	152	(6)	152	(6)
$C_{11}H_7^+$	139	(44)	139	(28)	139	(21)	139	(19)	139	(4)	139	(4)	139	(4)	139	(5)
$R_2PS_2^+$	157	(4)	185	(1)	213	(7)	213	(8)	157	(2)	185	(5)	213	(3)	213	(2)
R_2PS^+	125	(12)	153	(-)	181	(-)	181	(-)	125	(3)	153	(-)	181	(-)	181	(-)
R_2P^+	93	(46)	121	(-)	149	(-)	149	(-)	93	(5)	121	(-)	149	(3)	149	(-)
PS^+	63	(44)	63	(6)	63	(2)	63	(2)	63	(2)	63	(-)	63	(-)	63	(-)

3.3 Resonancia Magnética Nuclear

En las Tablas 3.3.1 a 3.3.3 se resumen los datos obtenidos de RMN de 1H , ^{13}C y ^{31}P para los compuestos **7** a **10a**. La asignación de las señales fue realizada según se menciona en la sección 2.3.

Tabla 3.3.1 Datos de desplazamientos químicos de 1H y ^{13}C (en ppm) de las porciones fenoxa- y fenotiarsínica de los derivados diorganofosforoditioato.


X	R	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C _{1a}	C _{4a}
S	-S ₂ P(OMe) ₂ a	7.76	6.90 - 6.79	7.32	7.32	134.11	127.27	130.06	d	138.05	128.99
	-S ₂ P(OEt) ₂ a	7.84	6.89	6.83	7.34	133.94	127.35	129.95	128.84	138.51	137.73
	S ₂ P(OPr ⁿ) ₂ b	7.95	7.36 - 7.33	7.64	7.64	133.66	127.25	129.92	128.76	137.74	137.51
	-S ₂ P(OPr ⁱ) ₂ a	7.95	6.92	6.84	7.36	133.85	127.38	129.77	128.96	139.01	137.44
O	-S ₂ P(OMe) ₂ b	7.82	7.17	7.45	7.28	134.96	123.77	132.54	118.48	118.23	154.52
	-S ₂ P(OEt) ₂ b	7.87	7.21	7.49	7.32	134.93	123.74	132.38	118.39	c	154.49
	S ₂ P(OPr ⁿ) ₂ a	7.83	6.89	7.08	7.16	135.43	123.89	132.42	118.58	119.69	155.01
	-S ₂ P(OPr ⁱ) ₂ a	7.83	6.84	7.03	7.10	135.46	123.89	132.34	118.53	119.72	154.98

a) En C₆D₆. b) En CDCl₃. c) Señal no observada. d) Desplazamiento químico oculto por la señal del disolvente.

El grupo de espines del fragmento simétrico $X(C_6H_4)_2As$ es descrito como un sistema ABCD, con las constantes de acoplamiento H-H del orden observadas para anillos aromáticos. Al igual que en los diorganoditiofosfinatos de fenoxarsin- y fenotiarsin-10-ilo la señal a mayor frecuencia, con poca variación en el desplazamiento químico, corresponde a los hidrógenos orto a arsénico, mientras que el hidrógeno 4 es el que experimenta de una manera más pronunciada la presencia de oxígeno o azufre, presentando un desplazamiento químico en frecuencias más bajas en el caso de los compuestos fenoxarsínicos. Algo similar ocurre para los carbonos correspondientes (C₁ y C₄).

Tabla 3.3.2. Datos de desplazamientos químicos de ^{31}P para $X(C_6H_4)_2AsS_2P(OR)_2$.

R	X = O				X = S			
	Me	Et	Pr ⁿ	Pr ⁱ	Me	Et	Pr ⁿ	Pr ⁱ
δ (ppm) ^a	97.3	92.3	93.1	90.0	98.2	93.2	90.7	90.35

a) En CDCl₃

Los espectros de $^{31}P\{H\}$ muestran una sola señal angosta, lo que sugiere un solo tipo de fósforo en los compuestos **7** a **10a**. Como se observa de la tabla 3.3.2 el intervalo de δ es mucho más estrecho que el correspondiente a los compuestos **1** a **6** (tabla 2.3.2). Estos valores están desplazados a campo bajo con respecto a los valores encontrados para los compuestos $\phi As[S_2P(OR)_2]_2$, ($\delta = 89.04, 89.70$ y 86.27 ppm para $R = Et, Pr^i$ y Pr^n).

respectivamente)⁵², lo que sugiere una protección experimentada por el fósforo por parte del sistema $X(C_6H_4)_2As$.

En relación a los desplazamientos químicos de fósforo, se ha propuesto el establecimiento de modos de coordinación en disolución para compuestos del tipo $[(Pr^jO)_2PS_2]_nM$ en función de los valores de δ de ^{31}P para algunos compuestos modelo.⁵⁵ Los modos de coordinación isobidentado (iónico), isobidentado (covalente) y monodentado corresponden con los intervalos propuestos de $\delta > 107$ ppm, $101 > \delta > 87$ y $82 > \delta$. De acuerdo a esta propuesta, los compuestos **7** a **10a** presentarían una coordinación en disolución del tipo isobidentado.

Los desplazamientos químicos de los grupos R en los compuestos correspondientes (por ejemplo **7** y **7a**) son notablemente similares; en casi todos los casos se obtuvieron señales con desdoblamiento definidos (sólo en el caso de **10a** se observó una señal múltiple para el hidrógeno metílico) y son parecidos a aquellos informados para $\phi As[S_2P(OR)_2]_2$.⁵² La ausencia de desdoblamiento complicados o señales anchas permite establecer la existencia de grupos R magnéticamente equivalentes. Al comparar los valores de δ para los hidrógenos metilénicos y metílicos para los compuestos **7**, **8**, **7a** y **8a** con aquellos correspondientes a las sales $NaS_2P(OMe)_2$ [3.6 ppm (CH_3)] y $NaS_2P(OEt)_2$ [1.3 ppm (CH_3) y 4.0 ppm (CH_2)]⁵⁶ se observa sólo un ligero corrimiento a campo alto, a pesar de que estas sales tienen δ de ^{31}P bastante distintos (mayores a 100 ppm).

Tabla 3.3.3. Datos de 1H y ^{13}C para los grupos R de $X(C_6H_4)_2AsS_2PR_2$.

X	R	Núcleo	δ (ppm)	Multi- plicidad	Integración	Asignación	Constantes de acoplamiento (Hz)
S	Me ^a	1H	3.35	d	6H	POCH ₃	$^3J_{P-H} = 15.3$
		^{13}C	53.62	d		POCH ₃	$^2J_{P-C} = 6.6$
	Et ^a	1H	0.97	t	6H	POCH ₂ CH ₃	$^3J_{H-H} = 7.2$
			3.98	dc	4H	POCH ₂ CH ₃	$^3J_{H-H} = 7.2, ^3J_{P-H} = 10.2$
			15.82	d		POCH ₂ CH ₃	$^3J_{P-C} = 8.8$
			64.04	d		POCH ₂ CH ₃	$^2J_{P-C} = 4.4$
	Pr ^{n b}	1H	0.94	t	6H	POCH ₂ CH ₂ CH ₃	$^3J_{H-H} = 7.2$
			1.70	h	4H	POCH ₂ CH ₂ CH ₃	$^3J_{H-H} = 7.2$
			3.97	c	4H	POCH ₂ CH ₂ CH ₃	$^3J_{H-H} = 7.2; ^3J_{P-H} = 7.2$
	^{13}C	10.19	s		POCH ₂ CH ₂ CH ₃		
		23.43	d		POCH ₂ CH ₂ CH ₃	$^3J_{P-C} = 8.8$	
		69.15	d		POCH ₂ CH ₂ CH ₃	$^2J_{P-C} = 6.6$	
Pr ^{j a}	1H	1.13	d	12H	POCH(CH ₃) ₂	$^3J_{P-H} = 6.4$	
		4.86	n	2H	POCH(CH ₃) ₂	$^3J_{P-H} = 6.4, ^3J_{P-H} = 12.7$	
^{13}C	23.60	s		POCH(CH ₃) ₂			
	73.42	d		POCH(CH ₃) ₂	$^2J_{P-C} = 8.8$		
O	Me ^b	1H	3.61	d	6H	POCH ₃	$^3J_{P-H} = 15.3$
		^{13}C	53.75	d		POCH ₃	$^2J_{P-C} = 4.6$
	Et ^b	1H	1.31	td	6H	POCH ₂ CH ₃	$^3J_{H-H} = 7.1, ^4J_{P-H} = 0.6$
			4.07	dc	4H	POCH ₂ CH ₃	$^3J_{H-H} = 7.1, ^3J_{P-H} = 9.9$
	^{13}C	15.80	d		POCH ₂ CH ₃	$^3J_{P-C} = 9.2$	
		63.79	d		POCH ₂ CH ₃	$^2J_{P-C} = 6.9$	
	Pr ^{n a}	1H	0.75	t	6H	POCH ₂ CH ₂ CH ₃	$^3J_{H-H} = 7.2$
			1.47	h	4H	POCH ₂ CH ₂ CH ₃	$^3J_{H-H} = 7.2$
			3.92	c	4H	POCH ₂ CH ₂ CH ₃	$^3J_{H-H} = ^3J_{P-H} = 7.2$
	^{13}C	10.20	s		POCH ₂ CH ₂ CH ₃		
		23.57	d		POCH ₂ CH ₂ CH ₃	$^3J_{P-C} = 8.8$	
		69.24	d		POCH ₂ CH ₂ CH ₃	$^2J_{P-C} = 6.6$	
Pr ^{j a}	1H	1.10	d	12H	POCH(CH ₃) ₂	$^3J_{P-H} = 6.0$	
		4.75	n	2H	POCH(CH ₃) ₂	$^3J_{P-H} = 6.0, ^3J_{P-H} = 12.6$	
^{13}C	23.51	s		POCH(CH ₃) ₂			
	73.00	d		POCH(CH ₃) ₂	$^2J_{P-C} = 6.5$		

 a) En C₆D₆. b) En CDCl₃.

3.4 Estructuras cristalinas y moleculares de $X(C_6H_4)_2AsS_2P(OR)_2$

Los datos cristalográficos y de solución de la estructura para los compuestos **7**, **10** y **7a** se listan en la tabla 3.4.1. En las tablas A6 a A8 del apéndice se muestran las coordenadas atómicas para estos compuestos. En las figuras 3.4.1 y 3.4.2 se presentan las estructuras moleculares con representación de ORTEP al 50% de probabilidad mostrando el esquema de numeración para **7** y **10**; el compuesto **7a** presentó un desorden debido a un problema de localización de los oxígenos de los grupos metoxilos mostrado en la figura 3.4.3 mediante líneas punteadas. En la tabla 3.4.2 se listan los datos correspondientes al fragmento PS_2 de los compuestos **7** y **10**.

Tabla 3.4.1. Datos cristalográficos y de solución para los compuestos **7**, **10** y **7a**.

	7	10	7a
Fórmula	$C_{14}H_{14}AsO_2PS_3$	$C_{18}H_{22}AsO_2PS_3$	$C_{14}H_{14}AsO_3PS_2$
M	416.32	472.4	394.2
Tamaño del cristal	0.40x0.24x0.24	0.42x0.24x0.24	0.7x0.4x0.16
Grupo espacial	P-1	P-1	P21/c
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Monoclínico
a (Å)	8.354(1)	9.108(1)	6.462(1)
b (Å)	10.682(1)	10.882(1)	18.608(2)
c (Å)	10.701(1)	11.801(1)	13.745(1)
α (°)	75.197(8)	74.33(1)	90.0
β (°)	69.195(6)	76.93(1)	92.720(0)
γ (°)	75.194(6)	74.55(1)	90.0
V (Å ³)	848.6(2)	1070.4(1)	1651.0(4)
Z	2	2	4
ρ_{calc} (mgcm ⁻³)	1.629	1.466	1.586
μ (mm ⁻¹)	2.466	1.964	2.413
F(000)	420	484	784
Modo de barrido	w	w	w
Intervalo 2θ (°)	3.0 a 50.0	3.0 a 50.0	3.0 a 50.0
Reflexiones colectadas	3202	4015	4087
Reflexiones observadas	2976	2403	1766
[$F > 3.0\sigma(F)$]			
Solución	Directos	Directos	Directos
Número de parámetros refinados	191	227	201
R final (datos observados)	4.80	3.88	6.41
R final (todos los datos)	9.16	6.29	13.42
Bondad de ajuste (F^2)	1.025	1.00	1.28

Ninguno de los tres compuestos presenta contactos intermoleculares menores a la suma de radios de van der Waals, lo que resulta en un arreglo cristalino de estructuras monoméricas. La distancia de enlace As - S es comparable a las distancias de enlace covalente normal²⁰ y similar a las encontradas en otros ditiofosfatos conteniendo arsénico (2.313 Å y 2.277 Å en $\phi As[S_2P(OPr^i)_2]_2$ y $S(CH_2CH_2S)_2AsS_2(OMe)_2$ respectivamente^{52, 53}). Dos grupos de distancias fósforo - azufre son claramente distinguidas: el primero corresponde a distancias de enlace sencillo mientras que el segundo cae dentro del intervalo establecido para enlaces dobles.²⁷ La principal diferencia con los compuestos $\phi As[S_2P(OPr^i)_2]_2$ y $S(CH_2CH_2S)_2AsS_2(OMe)_2$, radica en que en éstos el átomo de azufre enlazado a fósforo mediante distancias de enlace correspondientes a enlaces dobles en estos compuestos presenta un enlace secundario (3.161 Å y 3.326 Å respectivamente) lo que da lugar a un comportamiento del ligante ditiofosfato de tipo anisobidentado o de acuerdo a los modos de coordinación propuestos por Haiduc, una coordinación monometálica biconectiva en ambos casos. En los compuestos **7**, **10** y **7a** no existe ninguna interacción con los azufres correspondientes lo que da lugar a ligantes monodentados perfectos, es decir ligantes con un modo de coordinación monometálico monoconectivo del tipo e.

Tabla 3.4.2. Distancias y ángulos de enlace en torno al fragmento PS_2 de $X(C_6H_4)_2AsS_2P(OR)_2$.

Compuesto		As-S	P-S	P=S	As-S-P	S-P-S
X/R		(Å)	(Å)	(Å)	(°)	(°)
S/Me	7	2.273(2)	2.062(2)	1.915(2)	103.2 (8)	107.7(1)
S/Pr ⁱ	10	2.263(1)	2.077(2)	1.922(2)	100.5(1)	107.8(1)
O/Me	7a	2.312(3)	2.017(4)	1.910(5)	100.1(1)	111.2(2)

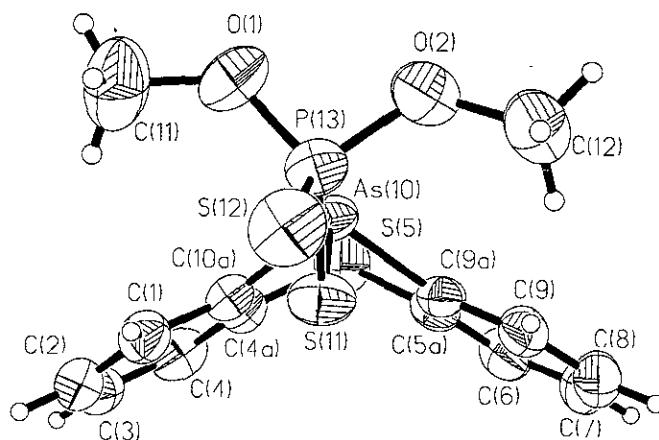


Figura 3.4.1. Estructura molecular de $S(C_6H_4)_2AsS_2P(OMe)_2$ (**7**).

Los datos estructurales del anillo, listados en la tabla 3.4.3, se encuentran dentro de los valores ya analizados en la sección 2.4. En los tres compuestos la geometría del átomo de arsénico es descrita como piramidal, con el átomo de arsénico en posición apical y los átomos de carbono y azufre en las posiciones basales. El sistema fenoxarsínico de **7a** presenta un ángulo diedro de 176.0° , es decir casi plano con el enlace As - S en posición de

mástil. Los compuestos **7** y **10** presentan conformaciones muy dobladas del sistema $S(C_6H_4)_2As$ ($AD = 123.3$ y 120.6°) con los enlaces $As - S$ en posición de bauprés. En estas conformaciones la distancia transanular $As \cdots S$ es considerablemente menor a la suma de los radios de van der Waals como para no considerar la posibilidad de un enlace secundario.

Tabla 3.4.3. Datos estructurales del anillo central de la porción $X(C_6H_4)_2As$.

	S		O
	Me	Pr ⁱ	Me
As - C	1.959(1)	1.957(2)	1.926(1)
C - C	1.394(1)	1.395(9)	1.387(12)
X - C	1.777(9)	1.780(12)	1.371(14)
CAsC	95.2(2)	94.5(2)	95.5(4)
AsCC	116.0(3)	114.8(9)	123.3(7)
CXC	101.2(3)	100.7(3)	124.6(7)
XCC	120.4(5)	119.8(7)	126.35(5)
As \cdots X	3.162	3.113	3.296
S-As \cdots X($^\circ$)	141.8	146.3	103.4
AD	123.3	120.6	176.0

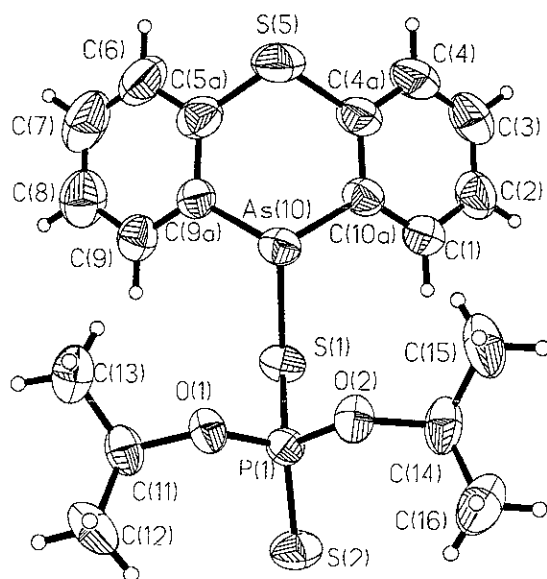


Figura 3.4.2. Estructura molecular de $S(C_6H_4)_2AsS_2P(OPr^i)_2$ (**10**).

Para los compuestos **7** y **10** las desviaciones medias respecto al plano 1 es 0.005 y 0.0045 Å respectivamente mientras que para el plano 2 son 0.0055 y 0.0052 Å, estando el átomo de arsénico 0.12 - 0.17 Å fuera de los planos.

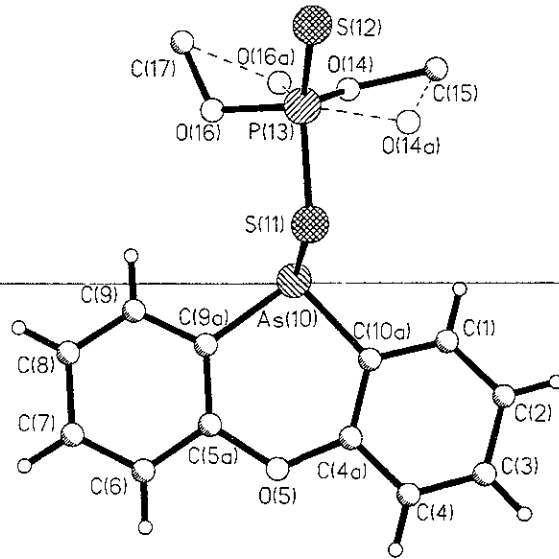


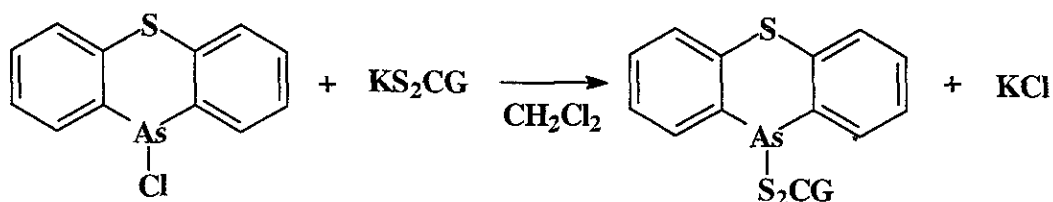
Figura 3.4.3. Estructura molecular de $O(C_6H_4)_2AsS_2P(OMe)_2$ (7a).

Capítulo

4

Compuestos $S(C_6H_4)_2AsS_2CG$

Los compuestos ditiocarbamato y O-alkilcarbonodioato de fenotiarsin-10-ilo se prepararon a partir de la reacción de metátesis entre la 10-clorofenotiarsina y la sal de potasio del ácido carbamoditioico o carbonoditioico (xántico) correspondiente, en CH_2Cl_2 , de acuerdo al esquema de reacción 4.1. En la tabla 9.6.3 del capítulo 9 se dan detalles experimentales y propiedades físicas para los compuestos 11-22.



G	Compuesto
NMe ₂	11
NEt ₂	12
N(CH ₂ CH) ₂	13
N(CH ₂ CH ₂) ₂	14
N(CH ₂ CH ₂) ₂ O	15
N(CH ₂ CH ₂) ₂ S	16
OEt	17
OBu ⁿ	18
OPr ⁱ	19
OBz	20
OCH ₂ CH ₂ OMe	21
OCH ₂ CH ₂ O(C ₆ H ₅)	22

Esquema 4.1. Obtención de ditiocarbamatos y xantatos de fenotiarsin-10-ilo.

4.1 Espectroscopía en el infrarrojo

Las bandas relevantes de los compuestos fueron asignadas por comparación con los espectros de las materias de partida así como datos informados en la literatura y son listadas en la Tabla 4.1.1 y 4.1.2.

Al igual que en los otros compuestos estudiados, la presencia de bandas en el intervalo $390 - 350 \text{ cm}^{-1}$ asignadas a la elongación As-S en todos los espectros es indicativa de la coordinación del ditioligante al átomo de arsénico.^{16,35}

En los compuestos que contienen al grupo S_2CNR_2 existe la posibilidad de estructuras canónicas, así como estructuras resonantes que manifiestan la distribución electrónica y que están relacionadas con el modo de coordinación hacia el átomo central.^{57a} Estas son representadas en la figura 4.1.1. Para los xantatos se pueden considerar las mismas estructuras excepto aquella correspondiente a **r** ya que se ha encontrado que la contribución del oxígeno en la formación de un doble enlace parcial es poco significativa.⁵⁸

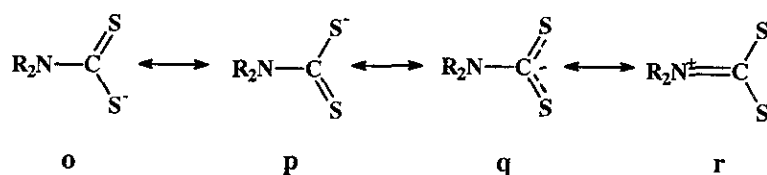


Figura 4.1.1. Estructuras resonantes del grupo $[S_2CNR_2]^-$.

Las bandas en la región de 1690 a 1640 cm^{-1} y 1350 a 1250 cm^{-1} son asignadas respectivamente a las frecuencias de elongación $\nu(C=N)$ y $\nu(C-N)$ en compuestos que contienen la estructura **r** y **o** (igual a **p**), respectivamente. La aparición de bandas entre estas dos regiones es generalmente asignada a una estructura intermedia en la cual el átomo de nitrógeno participa en una donación hacia el fragmento CS_2 , cuya frecuencia de elongación también se ve incrementada, apareciendo generalmente en la región de 1020 a 970 cm^{-1} .⁵⁷ En esta región se ha propuesto que el número de bandas es indicativa del modo de coordinación del ditiocarbamato, esto es, una banda intensa sugiere una coordinación bidentada mientras que dos bandas sugieren una coordinación monodentada.⁵⁹ Los compuestos **11** a **16** presentan bandas en el intervalo 1498 a 1418 cm^{-1} , lo que sugiere la deslocalización de la densidad electrónica hacia el fragmento CS_2 ; de acuerdo al número de bandas, sólo en el compuesto **11** el ligante presentaría un modo de coordinación bidentado intermedio entre las estructuras **q** y **r**, mientras que en el resto tendría un comportamiento monodentado del tipo **o-p**.

Tabla 4.1.1. Datos de Infrarrojo (cm^{-1}) para $S(C_6H_4)_2AsS_2CNR_2$.

Compuesto	$\nu(CN)$	$\nu(CS)$	$\nu(AsS)$
11	1498mi	975i	360m
12	1491mi	1009m, 976m	381m, 363d
13	1428mi	1007i, 950i	384m, 358d
14	1438mi	1006m, 952m	389m, 358d
15	1425mi	1024i, 993i	382m, 360d
16	1418mi	1024m, 950i	359m

Las bandas encontradas en las regiones asignadas a las vibraciones COC y CO están en buen acuerdo con aquellas informadas para otros alquilxantatos organoarsenicales.⁶⁰ En esta misma comunicación se emplea la propuesta de Ugo y Bonati^{59a} ampliamente referida en los trabajos con ditiocarbamatos, sugiriendo un modo de coordinación bidentado para todos los compuestos $\phi\text{As}(\text{S}_2\text{COR})_2$ (R = Me, Et, Prⁿ, Prⁱ, Buⁿ y alilo) los cuales, al igual que 17 a 22, presentan una sola banda en la región alrededor de 1000 cm⁻¹.

Tabla 4.1.2. Datos de Infrarrojo (cm⁻¹) para S(C₆H₄)₂AsS₂COR.

Compuesto	v(COC)	v(CO)	v(CS)	v (AsS)
17	1256d, 1201mi	1111i	1042mi	383m, 353d
18	1252i, 1234mi	1124m	1044mi	365m
19	1250h, 1224mi	1090mi	1028mi,	382m, 353d
20	1257m, 1217mi	1108i	1049mi	382m, 348d
21	1250h, 1096i	1214mi	1055mi	382m, 362d
22	1256i, 1227mi	1089i	1036mi	361m

4.2 Espectrometría de masas

Los fragmentos más importantes observados en los espectros de masas obtenidos por impacto electrónico para S(C₆H₄)₂AsS₂CG son listados en la Tabla 4.2.1 y 4.2.2.

Para todos los compuestos se observó la presencia del ion molecular y no se detectó la presencia de especies poliméricas, mostrando además los fragmentos esperados para el sistema S(C₆H₄)₂As (m/z = 259, 227, 184, 139) así como aquellos correspondientes a los grupos S₂G en los ditiocarbamatos, mientras que para los xantatos se observaron los fragmentos correspondientes a los grupos R.

Tabla 4.2.1. EM-IE a 70eV para S(C₆H₄)₂AsS₂CG, G = NR₂, m/z (%intensidad).

Fragmento	G											
	NMe ₂		NEt ₂		N(CH ₂ CH ₂) ₂		N(CH ₂ CH ₂) ₂		N(CH ₂ CH ₂) ₂ O		N(CH ₂ CH ₂) ₂ S	
M ⁺	379	(13)	407	(16)	403	(25)	405	(20)	421	(18)	437	(20)
S(C ₆ H ₄) ₂ AsS	291	(4)	291	(-)	291	(-)	291	(-)	291	(-)	291	(5)
S(C ₆ H ₄) ₂ As ⁺	259	(100)	259	(100)	259	(100)	259	(100)	259	(100)	259	(100)
C ₁₂ H ₈ As ⁺	227	(5)	227	(5)	227	(8)	227	(5)	227	(5)	227	(5)
C ₁₂ H ₈ S ⁺⁺	184	(50)	184	(72)	184	(51)	184	(50)	184	(50)	184	(50)
C ₁₂ H ₈ ⁺⁺	152	(7)	152	(11)	152	(7)	152	(5)	152	(5)	152	(5)
C ₁₁ H ₇ ⁺	139	(5)	139	(8)	139	(4)	139	(3)	139	(3)	139	(3)
GCS ₂	120	(2)	148	(18)	144	(18)	146	(4)	162	(-)	178	(6)
GCS	188	(12)	116	(16)	112	(6)	114	(10)	130	(6)	146	(8)
G	44	(3)	72	(12)	68	(12)	70	(7)	86	(9)	102	(2)

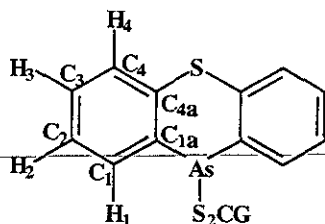
Tabla 4.2.2. EM-IE a 70eV para $S(C_6H_4)_2AsS_2CG$, G = OR, m/z (%intensidad).

Fragmento	G											
	OEt		OBu ⁿ		OPr ^t		OBz		OCH ₂ CH ₂ OMe		OCH ₂ CH ₂ Oφ	
M ⁺	380	(7)	408	(7)	394	(14)	442	(8)	410	(15)	472	(5)
$S(C_6H_4)_2AsS$	291	(3)	291	(3)	291	(5)	291	(40)	291	(13)	291	(18)
$S(C_6H_4)_2As^+$	259	(100)	259	(100)	259	(100)	259	(100)	259	(99)	259	(100)
$C_{12}H_8As^+$	227	(4)	227	(5)	227	(7)	227	(12)	227	(15)	227	(7)
$C_{12}H_8S^{++}$	184	(45)	184	(35)	184	(50)	184	(50)	184	(100)	184	(80)
$C_{12}H_8^+$	152	(7)	152	(5)	152	(7)	152	(7)	152	(16)	152	(6)
$C_{11}H_7^+$	139	(4)	139	(3)	139	(4)	139	(4)	139	(10)	139	(4)
AsS^+	107	(5)	107	(3)	107	(6)	107	(5)	107	(14)	107	(6)
R ⁺	29	(-)	57	(6)	43	(8)	91	(60)	59	(11)	121	(16)

4.3 Resonancia Magnética Nuclear

En las Tablas 4.3.1 y 4.3.2 se resumen los datos obtenidos de RMN de 1H y ^{13}C para los compuestos **11** a **20**.

La asignación de los núcleos fue realizada como se describe en la sección 2.3. Los grupos de señales correspondientes a los hidrógenos aromáticos en $CDCl_3$ o C_6D_6 es similar a la encontrada en los diorganoditiofosfinatos descritos en el capítulo 2. Los hidrógenos de la porción $S(C_6H_4)_2As$ son descritos como un sistema ABCD y presentan distintos desplazamientos en $CDCl_3$ y C_6D_6 . El corrimiento a frecuencias más bajas ocasionado por el disolvente aromático es pronunciado en los hidrógenos H_2 y H_3 ; el H_4 es ligeramente afectado mientras que el H_1 , cuyos desplazamientos químicos están a campo más bajo, no experimenta efecto notable alguno. Esto permite sugerir que, en promedio, los H_2 y H_3 están más tiempo en la zona de protección del anillo aromático.

Tabla 4.3.1. Datos de desplazamientos químicos de ¹H y ¹³C (en ppm) de la porción fenotarsínica de los derivados ditiocarbamato.

Compuesto	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C _{1a}	C _{4a}
11 a	8.00	7.32 - 7.25	7.38	134.84	126.94	129.71	128.46	138.45	137.55	
b	8.02	6.94	6.88	7.42	-	-	-	-	-	
12 a	8.01	7.32 - 7.28	7.59	134.72	126.96	129.56	128.54	138.33	138.07	
b	8.02	6.93	6.85	7.40	135.47	126.93	129.71	128.48	139.13	138.22
13 a	8.02	7.34 - 7.27	7.60	134.84	127.00	129.80	128.52	140.75	138.48	
b	8.04	6.96	6.88	7.43	135.45	126.96	129.83	128.49	138.99	137.95
14 a	8.00	7.29 - 7.26	7.58	134.69	126.91	129.60	128.43	138.25	137.64	
b	7.78	6.67	6.60	7.41	-	-	-	-	-	
15 a	8.01	7.33 - 7.26	7.59	134.99	126.89	129.83	128.37	138.74	137.05	
b	8.01	6.94	6.87	7.42	135.69	127.65	129.82	c	139.54	137.21
16 a	7.99	7.33 - 7.27	7.57	135.04	126.94	129.86	128.46	138.86	137.17	
b	8.00	6.95	6.88	7.42	135.73	126.92	129.98	c	139.59	137.48
17 a	7.80	6.94 - 6.8	7.37	-	-	-	-	-	-	
18 b	7.79	6.91-6.81	7.36	134.35	127.22	129.95	128.90	138.16	137.42	
n b	7.78	6.91 - 6.80	7.35	134.30	127.21	129.89	128.88	138.08	137.54	
20 b	7.82	d)	7.41	-	-	-	-	-	-	

a) En CDCl₃ b) en C₆D₆ c) Señal oculta por el disolvente d) Señales sobrepuestas con C₆H₅.

Los grupos CG presentaron características muy interesantes. Sólo en el caso de los compuestos **12**, **17**, **18** y **19** se pudieron calcular las constantes de acoplamiento H-H (7 a 6 Hz). En los demás casos se observaron señales complejas o anchas. En los xantatos se observaron señales correspondientes a grupos isócronos no así en los ditiocarbamatos en donde se observó la presencia de grupos magnéticamente no equivalentes. Esta situación ha sido observada en otros compuestos^{33b, 61} y en ditiocarbamatos de fenoxarsin-10-ilo que fueron estudiados durante el curso de esta investigación.⁶²

Tabla 4.3.2. Datos de 1H y ^{13}C para los grupos CG de $S(C_6H_4)_2AsS_2CG$.

CG	Disolvente	Núcleo	δ (ppm)	Multipli- cidad	Integración	asignación
CNMe ₂	CDCl ₃	1H	3.35	s	3H	NCH ₃
			3.47	s	3H	NCH ₃
		^{13}C	43.35	s		NCH ₃
			45.36	s		NCH ₃
		196.52	s		-S ₂ C-G	
	C ₆ D ₆	1H	2.44	s	3H	NCH ₃
			2.86	s	3H	NCH ₃
		^{13}C	41.8	s		NCH ₃
			44.6	s		NCH ₃
		196.0	s		-S ₂ C-G	
CNEt ₂	CDCl ₃	1H	1.26	t	6H	NCH ₂ CH ₃
			3.78	c	2H	NCH ₂ CH ₃
			3.99	c	2H	NCH ₂ CH ₃
		^{13}C	11.67	s		NCH ₂ CH ₃
			12.87	s		NCH ₂ CH ₃
			48.50	s		NCH ₂ CH ₃
			49.52	s		NCH ₂ CH ₃
			194.97	s		S ₂ C-G
	C ₆ D ₆	1H	0.67	t	3H	NCH ₂ CH ₃
			0.88	t	3H	NCH ₂ CH ₃ *
3.10			c	2H	NCH ₂ CH ₃	
3.56			c	2H	NCH ₂ CH ₃ *	
^{13}C		11.52	s		NCH ₂ CH ₃ *	
		12.63	s		NCH ₂ CH ₃	
		48.17	s		NCH ₂ CH ₃ *	
		49.24	s		NCH ₂ CH ₃	
		194.81	s		S ₂ C-G	
CN(CH ₂ CH) ₂	CDCl ₃	1H	4.39	m	2H	N(CH ₂ CH) ₂
			4.56	m	2H	N(CH ₂ CH) ₂
			5.79	m	1H	N(CH ₂ CH) ₂
			5.87	m	1H	N(CH ₂ CH) ₂
		^{13}C	58.15	s		N(CH ₂ CH) ₂
	61.27		s		N(CH ₂ CH) ₂	
	124.85		s		N(CH ₂ CH) ₂	
	126.13		s		N(CH ₂ CH) ₂	
	192.50		s		S ₂ C-G	
	C ₆ D ₆	1H	3.69	m	2H	N(CH ₂ CH) ₂
4.32			m	2H	N(CH ₂ CH) ₂	
4.86			m	1H	N(CH ₂ CH) ₂	
5.00			m	1H	N(CH ₂ CH) ₂	
^{13}C		57.55	s		N(CH ₂ CH) ₂	
		61.00	s		N(CH ₂ CH) ₂	
		124.59	s		N(CH ₂ CH) ₂	
		125.68	s		N(CH ₂ CH) ₂	
		192.11	s		S ₂ C-G	

Tabla 4.3.2. Datos de 1H y ^{13}C para los grupos CG de $S(C_6H_4)_2AsS_2CG$ (continuación)

CN(CH ₂ CH ₂) ₂	CDCl ₃	¹ H	1.94	m	4H	N(CH ₂ CH ₂) ₂	
			3.63	m	2H	N(CH ₂ CH ₂) ₂	
			3.83	m	2H	N(CH ₂ CH ₂) ₂	
			¹³ C	25.02	s		N(CH ₂ CH ₂) ₂
				26.48	s		N(CH ₂ CH ₂) ₂
				52.41	s		N(CH ₂ CH ₂) ₂
			55.09	s		N(CH ₂ CH ₂) ₂	
			191.74	s		S ₂ C-G	
CN(CH ₂ CH ₂) ₂ O	CDCl ₃	¹ H	3.66	ancha	4H	N(CH ₂ CH ₂) ₂ O	
			3.91	ancha	2H	N(CH ₂ CH ₂) ₂ O	
			4.22	ancha	2H	N(CH ₂ CH ₂) ₂ O	
			¹³ C	51.07	s		N(CH ₂ CH ₂) ₂ O
				51.54	s		N(CH ₂ CH ₂) ₂ O
				66.05	s		N(CH ₂ CH ₂) ₂ O
			66.26	s		N(CH ₂ CH ₂) ₂ O	
			196.78	s		S ₂ C-G	
			C ₆ D ₆	¹ H	2.86	ancha	2H
3.04	ancha	2H			N(CH ₂ CH ₂) ₂ O		
3.14	ancha	2H			N(CH ₂ CH ₂) ₂ O		
		¹³ C	3.81	ancha	2H	N(CH ₂ CH ₂) ₂ O	
			50.70	s		N(CH ₂ CH ₂) ₂ O	
			51.16	s		N(CH ₂ CH ₂) ₂ O	
			65.39	s		N(CH ₂ CH ₂) ₂ O	
			65.85	s		N(CH ₂ CH ₂) ₂ O	
			196.32	s		S ₂ C-G	
CN(CH ₂ CH ₂) ₂ S	CDCl ₃	¹ H	2.68	ancha	4H	N(CH ₂ CH ₂) ₂ S	
			4.24	ancha	2H	N(CH ₂ CH ₂) ₂ S	
			4.52	ancha	2H	N(CH ₂ CH ₂) ₂ S	
			¹³ C	27.18	s		N(CH ₂ CH ₂) ₂ S
				27.70	s		N(CH ₂ CH ₂) ₂ S
				53.99	s		N(CH ₂ CH ₂) ₂ S
			54.33	s		N(CH ₂ CH ₂) ₂ S	
			196.58	s		S ₂ C-G	
			C ₆ D ₆	¹ H	1.89	ancha	2H
2.08	ancha	2H			N(CH ₂ CH ₂) ₂ S		
3.47	ancha	2H			N(CH ₂ CH ₂) ₂ S		
		¹³ C	4.06	ancha	2H	N(CH ₂ CH ₂) ₂ S	
			26.85	s		N(CH ₂ CH ₂) ₂ S	
			27.39	s		N(CH ₂ CH ₂) ₂ S	
			53.66	s		N(CH ₂ CH ₂) ₂ S	
			196.01	s		S ₂ C-G	

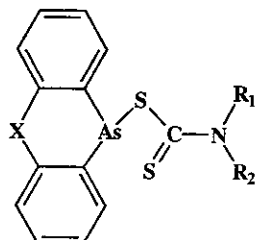
Tabla 4.3.2. Datos de ¹H y ¹³C para los grupos CG de S(C₆H₄)₂AsS₂CG (continuación)

COCH ₂ CH ₃	CDCl ₃	¹ H	0.85 4.2	t c	3H 2H	OCH ₂ CH ₃ OCH ₂ CH ₃
COCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	C ₆ D ₆	¹ H	0.64 1.06 1.33 4.29	t h q t	3H 2H 2H 2H	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
		¹³ C	13.58 19.21 30.25 75.06 214.4	s s s s s		OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ S ₂ CG
COCH(CH ₃) ₂	C ₆ D ₆	¹ H	0.97 5.54	d h	6H 1H	COCH(CH ₃) ₂ COCH(CH ₃) ₂
		¹³ C	20.91 79.06 212.1	s s s		COCH(CH ₃) ₂ COCH(CH ₃) ₂ COCH(CH ₃) ₂
COCH ₂ C ₆ H ₅	C ₆ D ₆	¹ H	3.76	s	2H	COCH ₂ C ₆ H ₅

* Ver texto

Los carbonos del grupo ditiocarbámico (S₂CN) muestran también un ligero corrimiento inducido por el disolvente aromático hacia frecuencias menores; el intervalo de los desplazamientos químicos encontrados es estrecho (196.78 a 191.74 ppm), lo que sugiere un ambiente similar para cada uno de ellos que sería reflejado en un mismo modo de coordinación hacia el átomo de arsénico. Por otra parte, resulta interesante realizar una comparación de las diferencias en desplazamientos de los grupos R₁ y R₂ magnéticamente no equivalentes, las cuales son listadas en la tabla 4.3.3.

Para el caso del compuesto **11** se observa una mayor separación de las señales en el disolvente aromático, lo que sugiere la existencia de especies solvatadas con una interacción soluto - disolvente importante; en el caso de **12**, las interacciones del anillo aromático del C₆D₆ permiten la separación de las señales correspondientes a los hidrógenos metilénicos, magnéticamente no equivalentes, sobrepuestas en CDCl₃. Asimismo, las interacciones del soluto con el disolvente tienen un mayor efecto sobre los núcleos unidos directamente al nitrógeno, mientras que no se observa ningún efecto notable en los núcleos en posición β. Las espectroscopías de correlación homo- y heteronuclear bidimensional de ¹H - ¹³C realizadas para **12** permitieron la asignación inequívoca de los grupos etilo, siendo marcados con asterisco en la tabla 4.3.2.

Tabla 4.3.3. Diferencias en desplazamientos de los grupos R_1 y R_2 de $X(C_6H_4)_2AsS_2CNR_2$.


X	R	Disolvente	Núcleo	Diferencia (Hz)
S	CH ₃	CDCl ₃	CH ₃	36
			CH ₃	152
		C ₆ D ₆	CH ₃	126
			CH ₃	211
O	CH ₃	CDCl ₃	CH ₃	60
			CH ₃	136
S	CH ₂ CH ₃	CDCl ₃	CH ₂ CH ₃	0
			CH ₂ CH ₃	63
			CH ₂ CH ₃	90
			CH ₂ CH ₃	77
		C ₆ D ₆	CH ₂ CH ₃	63
			CH ₂ CH ₃	138
			CH ₂ CH ₃	84
			CH ₂ CH ₃	81
O	CH ₂ CH ₃	CDCl ₃	CH ₂ CH ₃	27
			CH ₂ CH ₃	93
			CH ₂ CH ₃	83
			CH ₂ CH ₃	60

La presencia de grupos R magnéticamente no equivalentes permiten proponer la existencia de estructuras en disolución que manifiesten modos de coordinación monometálicos biconectivos del tipo f o g, con una concomitante formación de un doble enlace parcial carbono - nitrógeno.

4.4 Estructuras cristalinas y moleculares de $S(C_6H_4)_2AsS_2CG$

Los datos cristalográficos y de solución de la estructura para los compuestos **14** y **15** se muestran en la tabla 4.4.1. En las tablas A9 a A10 del apéndice se muestran las coordenadas atómicas para estos compuestos. En las figuras 4.4.2. y 4.4.3 se presentan las estructuras moleculares de los compuestos **14** y **15** con representación de ORTEP al 50% de probabilidad mostrando el esquema de numeración.

Tabla 4.4.1. Datos cristalográficos y de solución para los compuestos **14** y **15**.

	14	15
Fórmula	C ₁₇ H ₁₆ AsNS ₃	C ₁₇ H ₁₆ AsNOS ₃
M	405.4	421.4
Tamaño del cristal	0.22x0.20x0.18	0.40x0.30x0.04
Grupo espacial	P21/n	C2/c
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
a (Å)	7.618(2)	17.091(2)
b (Å)	21.191(2)	8.138(2)
c (Å)	10.711(2)	25.355(2)
α (°)	90.0	90.0
β (°)	97.34(4)	101.67(2)
γ (°)	90.0	90.0
V (Å ³)	1714.9(4)	3453.5(4)
Z	4	8
ρ _{calc} (mgcm ⁻³)	1.570	1.621
μ (mm ⁻¹)	2.342	2.334
F(000)	824	1712
Modo de barrido	w	w
Intervalo θ (°)	3 a 50.0	3 a 50.0
Reflexiones colectadas	4130	2895
Reflexiones observadas	2224	1949
[F>3.0σ(F)]		
Solución	Directos	Directos
Número de parámetros refinados	200	209
R final (datos observados)	5.78	4.06
R final (todos los datos)	10.62	6.24
Bondad de ajuste (F ²)	1.28	1.01

En la tabla 4.4.2 se resumen los datos estructurales del fragmento S₂CN de los compuestos **14** y **15** enlazados al átomo de arsénico del fragmento fenotiarsínico.

Tabla 4.4.2. Datos estructurales del fragmento S₂CN en S(C₆H₄)₂AsS₂CG.

	As-S (Å)	As---S (Å)	C-S (Å)	C=S (Å)	C-N (Å)	As-S-C (°)	S-C-S (°)
14	2.251(2)	3.180	1.769(7)	1.672(8)	1.310(10)	99.3(3)	121.8(4)
15	2.258(2)	3.151	1.780(5)	1.670(6)	1.324(8)	98.4(2)	120.7(4)

En los dos compuestos el fragmento S₂CG está unido al átomo de arsénico a través de un enlace As(10) - S(1) covalente normal mientras que el S(2) está localizado a una

distancia intermedia entre la suma de los radios covalentes y de van der Waals (2.24 y 3.65 Å respectivamente); éstas son similares a las encontradas en $O(C_6H_4)_2AsS_2CN(CH_2CH_2)_2$, **IX**, (3.183 Å)^{62a}, $O(C_6H_4)_2AsS_2CC_5H_6NH_2-2$, **X**, (3.125 Å)^{62b} así como en otro ditiocarbamato organoarsenical $(\phi As(S_2CNET_2)_2)$ ^{63a} el cual presenta dos distancias cortas (2.331 Å) y dos largas (2.873 Å) con los átomos de azufre del fragmento CS_2 , sugiriendo en todos ellos la presencia de un enlace secundario, lo que da como resultado la descripción del modo de coordinación del ligante como mononuclear biconectivo asimétrico del tipo f.

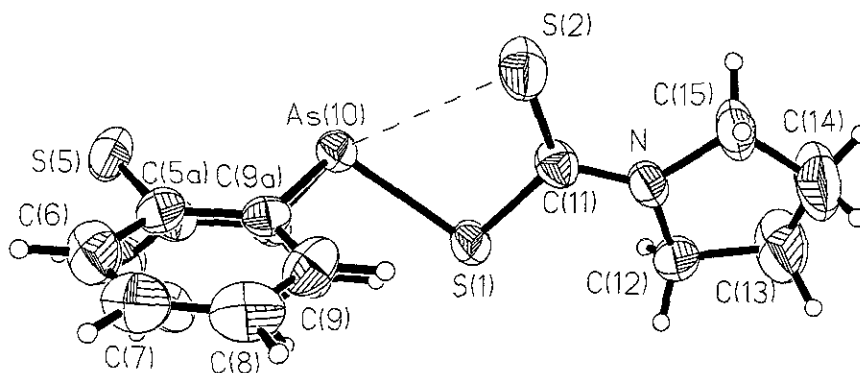


Figura 4.4.2. Estructura molecular de $S(C_6H_4)_2AsS_2CN(CH_2CH_2)_2$ (**14**).

Los dos grupos de distancias carbono - azufre son indicativas de enlaces sencillo y doble. Las distancias carbono - nitrógeno en los anillos (1.473(1) en **14** y 1.468(2) Å en **15**) corresponden a enlaces sencillos (1.47 Å²⁰) mientras que las distancias exocíclicas son similares a la propuesta para enlaces $C=N$ (1.32 Å) y en otros compuestos (1.318 en **IX**⁶²; 1.34 Å en $\phi As(S_2CNET_2)_2$ ^{63a}; 1.31 Å en $Et_2NCS_2AsBr_2$ ^{63b}; 1.31 en $MeAs(S_2CNMe_2)_2$ ^{63c} sugiriendo para éstas un carácter de doble enlace. La suma de ángulos de enlace en torno al nitrógeno establece una geometría trigonal ($\Sigma(CNC) = 360^\circ$ en **14** y 359.5° en **15**) en un fragmento S_2CNC_2 aproximadamente plano (desviaciones del mejor plano: S(1), -0.0407; S(2), 0.0287; C(11), 0.0143; N(12), 0.0002; C(12), 0.0422; C(15), -0.0445; desviación media del plano = 0.0284 Å en **14**; S(1), -0.0088; S(2), 0.0140; C(11), 0.0097; N(12), -0.0456; C(13), 0.0012; C(17), 0.0295; desviación media del plano = 0.0181 Å en **15**).

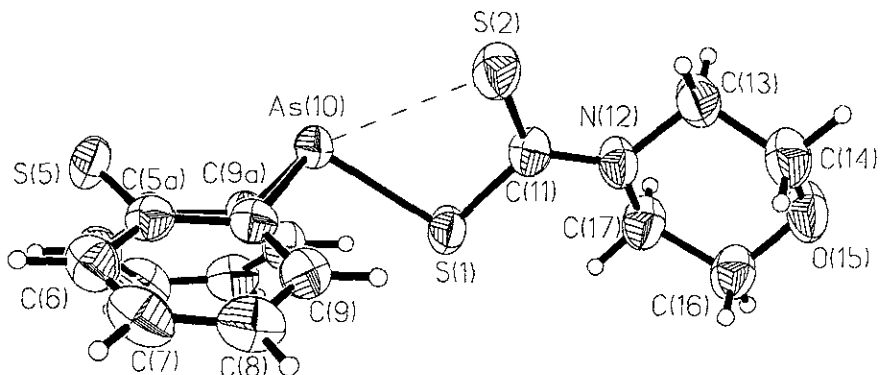


Figura 4.4.3. Estructura molecular de $S(C_6H_4)_2AsS_2CN(CH_2CH_2)_2O$ (**15**).

En la tabla 4.4.3 son listados los datos estructurales del fragmento $S(C_6H_4)_2As$. Las distancias arsénico - carbono son similares a las mencionadas en la sección 2.4, siendo las mayores encontradas en los derivados fenotarsínicos. En cuanto a los ángulos de enlace $CAsC$ son los menores que han sido determinados, sugiriendo una mayor contribución de los orbitales p en la formación de los enlaces en torno al arsénico. En consecuencia, considerando sólo los enlaces covalentes, la geometría en torno al arsénico es descrita como piramidal con el $S(1)$ y los $C(9a)$ y $C(10a)$ en posiciones basales. Los dos sistemas triangulares son los más angulares encontrados para los derivados fenotarsínicos, presentando las siguientes desviaciones con respecto a los mejores planos calculados: Para **14**: desviación media del plano 1: 0.0039 Å; desviación media del plano 2: 0.0097 Å. Para **15**: desviación media del plano 1: 0.0120 Å; desviación media del plano 2: 0.0096 Å.

Tabla 4.4.3. Datos estructurales del fragmento $S(C_6H_4)_2As$.

	14	15
As - C (Å)	1.956(9)	1.966(8)
C - C (Å)	1.390(16)	1.400(7)
S - C (Å)	1.785(21)	1.775(1)
$CAsC$ (°)	92.9(3)	93.8(2)
$AsCC$ (°)	115.3(7)	115.2(4)
CSC (°)	100.1(4)	101.5(3)
SCC (°)	119.5(7)	120.4(3)
As --- S (°)	3.117	3.151
S-As---S(°)	145.1	144.4
AD (°)	116.8	122.4

En estos dos compuestos con fragmentos $S(C_6H_4)_2As$ francamente angulares, el sustituyente exocíclico también adopta la conformación de bauprés, con una distancia intramolecular transanular As --- S intermedia entre las sumas de radios covalentes y de van der Waals, y junto con **7** y **10** presentan los ángulos $S(1)-As --- S(5)$ más abiertos.

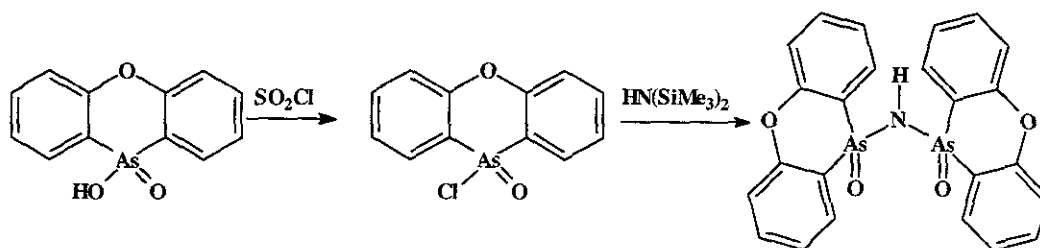
Capítulo

5

Compuestos $X(C_6H_4)_2As(O)OH$

El antecedente de que únicamente se ha investigado estructuralmente un sólo compuesto fenoxarsínico que contiene As(V), **VIII**, el cual presenta un ángulo diedro de 167.4° , valor que se encuentra entre los intervalos encontrados para sistemas angulares y planos conteniendo arsénico (III), promovió nuestro interés en estudiar los aspectos estructurales del ácido fenoxarsínico (**23**) y su homólogo con azufre, el ácido fenotiarsínico (**24**). En la sección 9.7 del capítulo 9 se proporcionan las propiedades físicas y los datos espectroscópicos de RMN de 1H y ^{13}C y espectrometría de masas para estos dos compuestos.

Asimismo, la obtención de **23** y **24** vislumbraba una posibilidad adicional de estudio con sistemas fenoxarsínicos conteniendo As(V). Esta posibilidad es la obtención de compuestos homólogos a los muy estudiados ligantes fosfazénicos, conocidos con el nombre general de imidofosfinatos, los cuales manifiestan una amplia gama de modos de coordinación hacia átomos centrales M.⁶⁴ Los compuestos de interés son aquellos en los cuales el átomo de fósforo de los imidofosfinatos es reemplazado por arsénico, para estudiar el efecto de este átomo más pesado tanto en los modos de coordinación como en la estereoquímica en torno al átomo central M. Para ello se siguió la ruta sintética mostrada en el esquema 5.1 para llevar a cabo la obtención de los imidoarsinatos.



Esquema 5.1. Ruta de preparación del compuesto conteniendo el fragmento AsNAs.

El ácido fenoxiarsínico se preparó de acuerdo a los métodos informados.^{40a} La elección del cloruro de tionilo fue por su reconocida capacidad como agente clorante además de los coproductos de reacción fácilmente separables de la mezcla de reacción. El cloruro del ácido fue obtenido con un rendimiento del 63%. La obtención del imidoarsinato por este método no fue posible; en varios casos se recuperó el ácido original. Se intentó su

formación por otros medios, que incluyó el tratamiento de la 10-clorofenoxarsina con 1,1,1,6,6,6-hexametildisilazano para obtener el sistema As-N-As en primer lugar y una posterior adición oxidativa de azufre como en el caso de los ligantes [φ₂P(S)]₂NH, sin éxito, obteniéndose en la primera reacción un precipitado blanco insoluble con punto de fusión mayor a 250°C. El espectro de masas muestra un pico con m/z igual a 743 que es congruente con el compuesto de fórmula [O(C₆H₄)₂As]₃N, ya informado en la literatura.⁶⁵

A continuación se presentan los resultados del estudio estructural de los ácidos fenoxarsínico y fenotiarsínico por medio de la técnica de difracción de rayos X de monocristal.

5.1 Estructuras cristalinas y moleculares de X(C₆H₄)₂As(O)OH

Los datos cristalográficos y de solución de la estructura para los compuestos **23** y **24** se muestran en la tabla 5.1.1. En las tablas A11 a A12 del apéndice se muestran las coordenadas atómicas para estos compuestos.

Tabla 5.1.1. Datos cristalográficos y de solución para los compuestos **23** y **24**.

	23	24
Fórmula	[C ₁₂ H ₉ AsO ₃] ₂ ·H ₂ O	C ₁₂ H ₉ AsO ₂ S
M	570.2	292.2
Tamaño del cristal	0.42x0.28x0.12	0.40x0.40x0.30
Grupo espacial	Triclínico	Monoclínico
Sistema cristalino	P-1	P21/n
a (Å)	8.685(2)	8.814(1)
b (Å)	9.699(2)	12.126(1)
c (Å)	14.756(3)	10.892(1)
α (°)	104.110(2)	90.0
β (°)	99.170(3)	94.69(1)
γ (°)	105.400(2)	90.0
V (Å ³)	1128.4(5)	1160.2(2)
Z	2	4
ρ _{calc} (mgcm ⁻³)	1.678	1.673
μ (mm ⁻¹)	3.005	3.089
F(000)	572	584
Modo de barrido	w	w
Intervalo 2θ (°)	3.0 a 50.0	3.0 a 50.0
Reflexiones colectadas	4172	2172
Reflexiones observadas	2708	1538
[F>3.0σ(F)]		
Solución	Directos	Patterson
Número de parámetros refinados	311	149
R final (datos observados)	5.77	3.56
R final (todos los datos)	8.83	5.08
Bondad de ajuste (F ²)	1.21	1.01

El compuesto **23** presentó en la celda unitaria dos moléculas cristalográficamente no equivalentes enlazadas a través de puentes de hidrógeno intermoleculares y conectadas también por puentes de hidrógeno con moléculas de agua. En la figura 5.1.1 se muestra el arreglo encontrado en la celda cristalina unitaria; en la figura 5.1.2 se presentan las estructuras moleculares para A y B de **23** con representación de ORTEP al 50% de probabilidad mostrando el esquema de numeración. El compuesto **24** cristaliza formando dímeros centrosimétricos conectados a través de puentes de hidrógeno intermoleculares; en la figura 5.1.3 se muestra la representación de ORTEP al 50% de probabilidad mostrando el esquema de numeración.

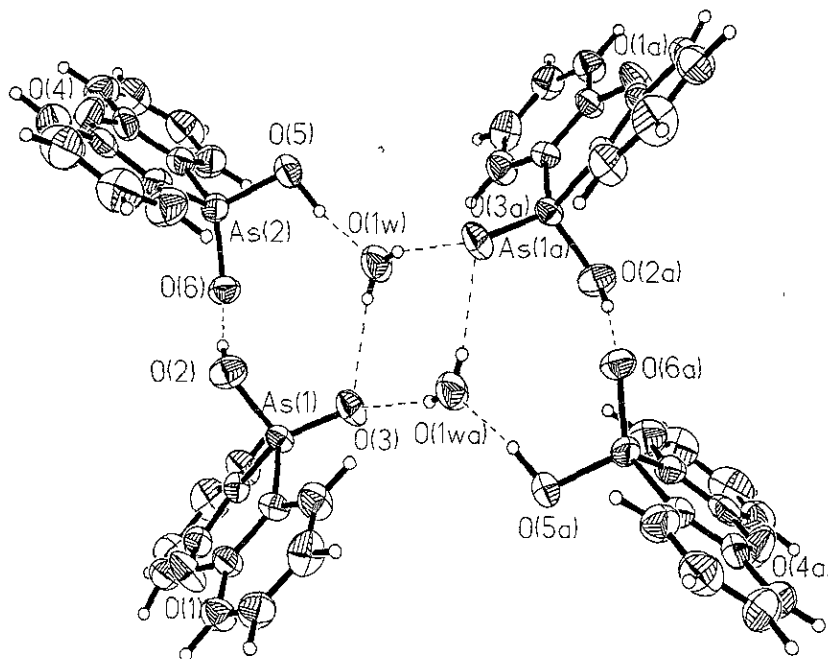


Figura 5.1.1. Estructura cristalina del ácido $O(C_6H_4)_2As(O)OH \cdot H_2O$.

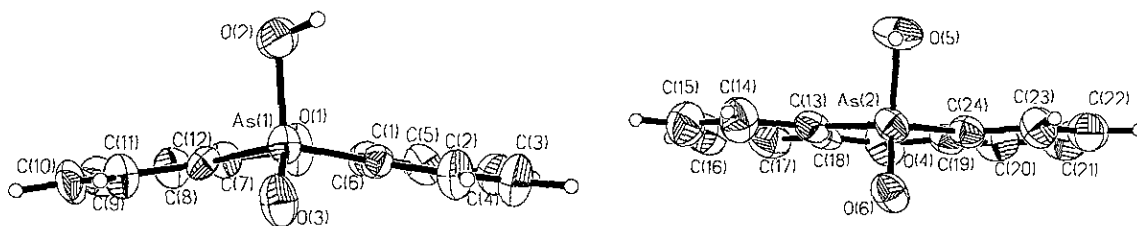


Figura 5.1.2. Estructura de las moléculas A y B de $O(C_6H_4)_2As(O)OH$.

En la tabla 5.1.2 se resumen los datos estructurales para las moléculas A y B de **23** y para **24**.

Tabla 5.1.2. Datos estructurales de $X(C_6H_4)_2As(O)OH$.

	O		S
	A	B	
As - O (Å)	1.710(8)	1.732(5)	1.722(3)
As = O (Å)	1.651(5)	1.645(7)	1.649(4)
OAsO (°)	111.1(3)	109.5(6)	112.6(2)
As - C (Å)	1.898(4)	1.878(2)	1.891(2)
C - C (Å)	1.370(4)	1.372(20)	1.390(11)
X - C (Å)	1.390(4)	1.386(12)	1.756(14)
CAsC (°)	100.6(4)	100.8(4)	104.4(2)
AsCC (°)	118.7(5)	120.6(1.8)	119.3(4)
CXC (°)	126.1(5)	125.8(7)	105.7(3)
XCC (°)	125.3(6)	125.8(1.4)	124.9(3)
As...X (Å)	3.134	3.180	3.327
AD (°)	164.4	176.9	144.0

Los dos grupos de distancias arsénico-oxígeno claramente diferentes son similares a los informados en otros cuatro ácidos diorganoarsénicos estructuralmente caracterizados por difracción de rayos X: 1.625(30) y 1.609(50) Å en $Me_2As(O)OH$,^{66a} 1.74 (1) y 1.67(1) Å en $Bu^n_2As(O)OH$,^{66b} 1.713(2) y 1.639(2) Å en $\phi_2As(O)OH$,^{66c} y 1.721(6) y 1.617(6) Å en $H_2CC(H)As(O)OH$,^{66d} valores asignados para enlaces sencillos y dobles respectivamente. Los valores encontrados son sustancialmente más pequeños que el informado en el aducto **VIII** (1.73 Å) el cual es muy cercano a los reconocidos para enlaces sencillos, lo que refleja una transferencia electrónica importante hacia el enlace oxígeno - antimonio.

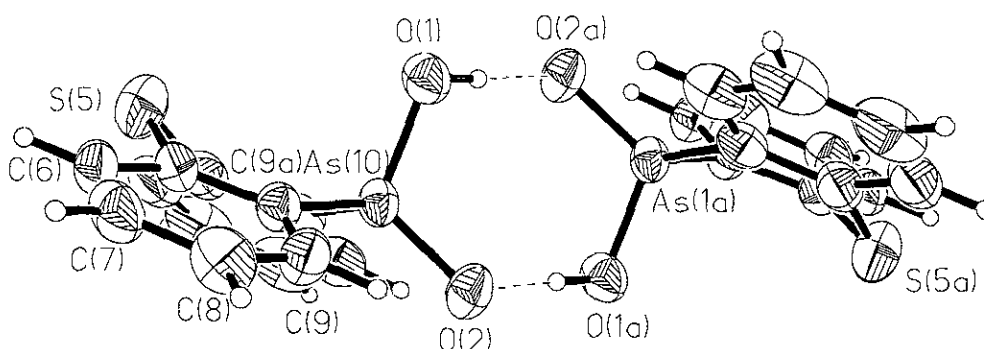


Figura 5.1.3. Arreglo dimérico del ácido fenotarsínico.

Los valores promedio de los enlaces carbono-arsénico están en buen acuerdo con los descritos para los otros ácidos (1.87 - 1.96 Å) y reflejan el cambio en el estado de oxidación del arsénico comparados con las fenocalcogenoarsinas que contienen arsénico (III). Los

cambios en la distancia C -X no son particularmente notables, no así los ángulos CAsC, que tienden, en promedio, a adquirir el valor tetraédrico ideal esperado para una tetracoordinación de acuerdo al modelo de Gillespie de la repulsión de pares electrónicos de la capa de valencia (ángulos promedio CAsC: $109.2(6.8)^\circ$ para **23A** $109.4(5.6)^\circ$ para **23B** y $109.3(4.5)^\circ$ para **24**), siendo los tres ángulos adyacentes al oxígeno doblemente enlazado al arsénico los mayores encontrados. También es interesante resaltar que en los dos sistemas angulares (**23A** y **24**) estos oxígenos adoptan una posición preferencial de bauprés.

En el arreglo centrosimétrico de las moléculas **23A** y **23B** las distancias O(2) - O(6) (2.552Å), O(5) - O(1w) (2.609Å), O(3) - O(1w) (2.860Å) y O(3) - O(1wb) (2.740Å) son menores a la suma de radios de van der Waals (3.04Å)²¹, y sólo la primera, que es la que presenta un puente de hidrógeno simple, es similar a las encontradas en los ácidos organoarsénicos informados (2.57 , 2.47 , 2.522 y 2.53Å).⁶⁶ En cuanto a **24**, el arreglo centrosimétrico que presenta es común de los ácidos organoarsénicos, pudiendo ser arreglos helicoidales o diméricos como el presente caso; la distancia O(1) - O(2a) (2.583Å) concuerda bien con los valores anteriormente mencionados.

A manera de resumen se listan en las tablas 5.1.3 y 5.1.4 los ángulos diedros para las fenocalcogenoarsinas que contienen oxígeno o azufre.

Tabla 5.1.3. Valores del ángulo diedro en sistemas fenoxarsénicos.

Compuesto ^a	Ángulo diedro ($^\circ$)	Ángulo CAsC ($^\circ$)	Ángulo COC ($^\circ$)	Distancia transanular As--O (Å)
VI	177.1, 176.9	94.4(4), 95.2(4)	125.6(6) 124.5(6)	3.311, 3.303
VII	176.0, 173.9	94.7(2) 94.8(3)	125.0(6) 124.2(5)	3.305, 3.305
23^b	176.9, 164.4	100.8(4) 100.6(4)	125.8(7) 126.1(5)	3.180, 3.134
V	176.0, 157.6	94.6(2) 93.5(1)	125.0(4) 123.0(3)	3.305, 3.245
1	176.1	94.9(3)	124.5(5)	3.316
7a	176.0	95.5(4)	124.6(7)	3.296
2	173.1	94.6(2)	124.8(5)	3.319
VIII^b	167.4	103.8(9)	127(1)	3.080
I	156.1	94.6(7)	124(1)	3.250
IX	155.2	93.1(2)	122.3(3)	3.258
3	154.4	93.7(3)	123.1(5)	3.255
X	150.3	93.2(3)	121.2(7)	3.236

a) Números romanos asignados a compuestos previamente informados; números arábigos asignados a compuestos obtenidos en el presente trabajo de investigación. b) Compuestos que contienen arsénico (V)

Tabla 5.1.4. Valores del ángulo diedro en sistemas fenotiarsínicos.

Compuesto ^a	Ángulo diedro (°)	Ángulo CAsC (°)	Ángulo CSC (°)	Distancia transanular As --- S (Å)
II	155.4	99.8(1)	107.2(1)	3.528
24^b	144.0	104.4(2)	105.7(3)	3.327
4	142.4	97.7(3)	105.4(3)	3.453
6	132.0	97.7(3)	102.3(3)	3.226
7	123.3	95.2(2)	101.2(3)	3.162
15	122.4	93.8(2)	101.5(3)	3.151
10	120.6	94.5(2)	100.7(3)	3.113
14	116.8	92.9(3)	100.1(4)	3.117

a) Números romanos asignados a compuestos previamente informados; números arábigos asignados a compuestos obtenidos en el presente trabajo de investigación. b) Compuesto que contiene arsénico (V)

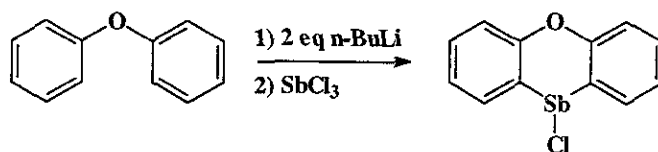
Capítulo

6

Compuestos con el fragmento $O(C_6H_4)_2Sb$

En los capítulos anteriores se ha discutido acerca de algunas fenocalcogenoarsinas, se han analizado los resultados espectroscópicos y espectrométricos, y se han descrito las estructuras cristalinas y moleculares obtenidas en este trabajo de investigación. Sin embargo, como se mencionó en los antecedentes, la inclusión de un elemento más pesado que el arsénico, como el antimonio, en el sistema de fenocalcogenometalina puede influir en la conformación que adopta este sistema a través de una interacción transanular $X \cdots Sb$ más fuerte; a continuación se presentan los resultados obtenidos para los compuestos que contienen el fragmento fenoxaestibínico $O(C_6H_4)_2Sb$.

En primer lugar se intentó llevar a cabo la síntesis de la 10-clorofenoxaestibina, $O(C_6H_4)_2SbCl$. El método informado para este compuesto lleva a rendimientos globales bajos,^{67,68} por lo que se propuso un método de obtención sustancialmente más corto (Esquema 6.1)



Esquema 6.1. Método propuesto para la obtención de $O(C_6H_4)_2SbCl$.

Esta propuesta está fundamentada en la preparación del bis (2-litiofenil)éter por este medio.^{19,69} Sin embargo, con el método propuesto en el esquema 6.1, no se obtuvo el compuesto deseado sino el compuesto ya informado 10-(2-fenoxifenil)fenoxaestibina (**25a**), un compuesto incoloro con punto de fusión $122-25^\circ C$ (informado $122-8^\circ C$)⁷⁰ el cual al recristalizarlo de diclorometano y éter de petróleo reaccionó con el oxígeno atmosférico para dar el compuesto **25** con fórmula $[(2-(C_6H_5)OC_6H_4)O(C_6H_4)_2Sb]_2O_2$ como un sólido cristalino estable (p.f. $220^\circ C$) soluble en cloroformo. En el capítulo 9 se dan detalles experimentales.

Esta oxidación con oxígeno atmosférico tiene precedentes en la literatura, ya que Sowerby ha informado que el bromuro de difenilantimonio, ϕ_2SbBr , puede ser oxidado bajo

las mismas condiciones para dar un óxido soluble con fórmula $(\phi_2SbBrO)_2$.⁷¹ En la tabla 6.1 se listan los datos de espectrometría de masas para los compuestos **25a** y **25**.

Tabla 6.1. EM-IE a 70eV para $(2-(C_6H_5)OC_6H_4)Sb(C_6H_4)_2O$ (**25a**) y $[(2-(C_6H_5)OC_6H_4)O(C_6H_4)_2Sb]_2O_2$ (**25**) m/z (%intensidad).

Fragmento	25a		25	
M^+	458	(27)	949	(5)
$M - (C_6H_5)$	381	(8)	872	(-)
$M - O(C_6H_5)$	365	(11)	857	(10)
$O(C_6H_4)_2Sb$	289	(24)	289	(24)
$C_{12}H_8O^{+}$	168	(100)	168	(100)
$C_{11}H_7^+$	139	(39)	139	(28)
$M - C_6H_4OC_6H_5$	-	-	781	(12)

En ambos casos se observaron los iones moleculares; los fragmentos son similares a los encontrados para las fenocalcogenometalinas y es interesante notar que el pico base en los compuestos con arsénico o antimonio con estado de oxidación (V) es el correspondiente al ion dibenzofurano o dibenzotiofeno.

Del compuesto **25** se obtuvieron monocristales por el método de difusión líquido-líquido en un sistema CH_2Cl_2 /éter de petróleo para el experimento de difracción de rayos X. Los datos cristalográficos de **25** son los siguientes: $C_{48}H_{34}O_6Sb_2$ (950.25), tamaño del cristal 0.6 x 0.2 x 0.2 mm, monoclinico, grupo espacial $P2_1/n$, $a = 9.518(1)$, $b = 20.161(2)$, $c = 10.177(2)\text{\AA}$, $\beta = 104.35(1)^\circ$, $V = 1892.0(5)\text{\AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{calc} = 1.668\text{ Mg/m}^3$, $m(\text{Mo-K}\alpha) = 1.481\text{ mm}^{-1}$, 9310 reflexiones medidas ($\Theta_{max} = 27.50^\circ$), 4341 reflexiones independientes ($R_{int} = 6.26\%$), $R_1 = 4.06\%$, parámetros 254, $wR_2 = 9.50\%$ densidad electrónica residual 1.444 y 1.752 e \AA^{-3} . En la figura 6.1 se muestra la estructura molecular de **25** con representación de ORTEP al 50% de probabilidad mostrando el esquema de numeración.

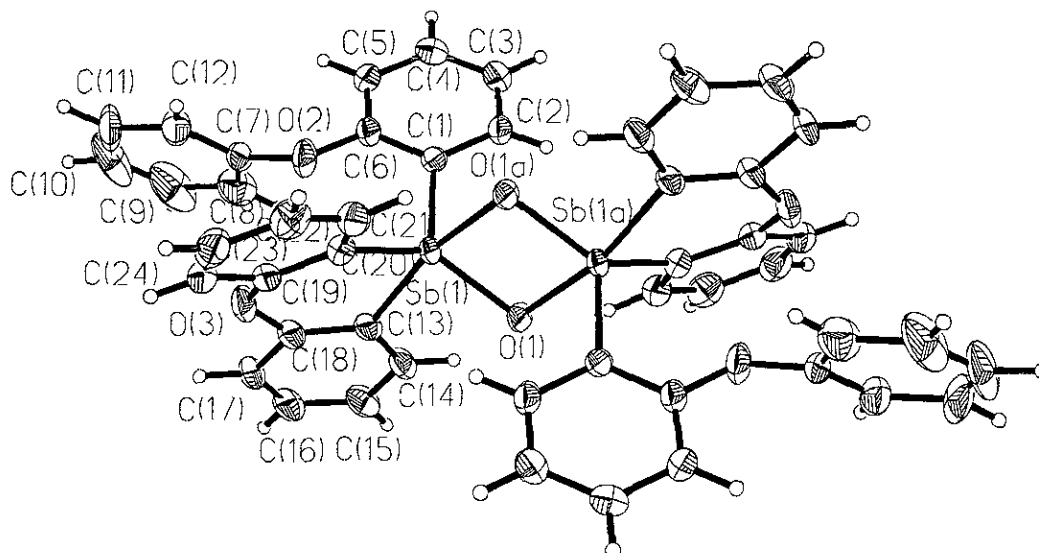


Figura 6.1. Estructura molecular de $[(2-(C_6H_5)OC_6H_4)O(C_6H_4)_2Sb]_2O_2$.

La molécula centrosimétrica contiene un ciclo de cuatro miembros dioxadiestibetano plano, con dos grupos de distancias antimonio - oxígeno no equivalentes (1.943(3) y 2.060(2) Å), similares a las encontradas en los compuestos $(\phi_2SbBr)_2O_2$ (1.93 y 2.04 Å)⁷¹ y $(\phi_3Sb)_2O_2$ (1.928 y 2.075 Å)⁷². En la tabla 6.2 se resumen los datos estructurales del sistema de fenoxaestibina.

Tabla 6.2. Datos estructurales del anillo central de la porción

$O(C_6H_4)_2Sb$.	
	25
Sb - C (Å)	2.113(20)
C - C (Å)	1.384(5)
O - C (Å)	1.382(1)
CSbC (°)	90.7(2)
SbCC (°)	121.3(2)
COC (°)	126.2(3)
OCC (°)	126.6(9)
Sb --- O (°)	3.385
AD (°)	160.2

Las distancias antimonio - carbono anulares son equivalentes a aquella exocíclica con el C(1) (2.113(4)Å), y similares a las encontradas en $Sb(C_6H_5)_3$ y en **III** (2.143 - 2.169 y 2.141 Å)^{9,18}. El ángulo COC es de los más abiertos registrados para estos sistemas, mientras que el ángulo CSbC es significativamente equivalente al encontrado en **III**, no obstante los diferentes estados de oxidación del antimonio en estos dos compuestos. El sistema de fenoxaestibina está doblado, con un ángulo mucho mayor que aquel informado para el único otro compuesto fenocalcogenoestibínico **III** (112.7°).

La geometría en torno al antimonio es descrita como bipiramidal trigonal con los átomos O(1), C(1) y C(20) en posición ecuatorial, con un ángulo promedio de 119.6°. La desviación media de estos átomos y del antimonio del plano ecuatorial es igual a 0.0452Å. El ángulo entre los dos átomos axiales es 167.9°. Es interesante hacer notar que el valor del ángulo CSbC en el anillo central de **25** (cercano a 90°) necesariamente lleva a los carbonos C(13) y C(20) a colocarse en posiciones relativas axial y ecuatorial, con distancias carbono - antimonio significativamente distintas (Sb(1) - C(13) = 2.128(4) y Sb(1) - C(20) = 2.099(4)Å). Asimismo la distancia antimonio - oxígeno axial es más larga que la correspondiente con el oxígeno en posición ecuatorial. Existen además dos distancias Sb --- O intramoleculares menores a la suma de los radios de van der Waals: una con el oxígeno del sustituyente 2-fenoxifenilo (Sb(1) --- O(2) = 3.030Å) y la otra es la distancia transanular Sb(1) --- O(3) (3.385Å). En la figura 6.2 se muestra la geometría alrededor del átomo de antimonio en **25**.

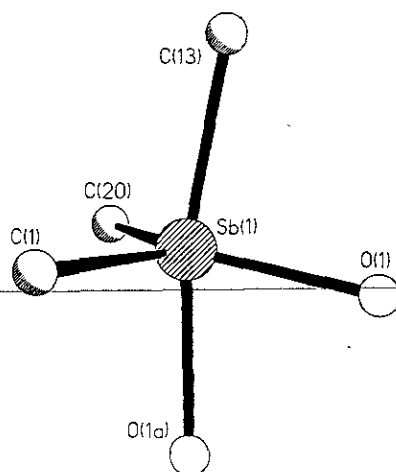


Figura 6.2. Geometría alrededor del átomo de antimonio en **25**.

La síntesis de la 10-clorofenoxaestibina fue finalmente lograda mediante los siguientes pasos: 1) Formación del compuesto bis(2-litiofenil)éter a partir de *n*-BuLi y difeniléter, 2) metalación con diclorodimetilestano para obtener el compuesto $O(C_6H_4)_2SnMe_2$ ⁶⁸ y 3) reacción de transmetalación entre este compuesto y tricloruro de antimonio en ausencia de disolvente.⁶⁷ Detalles experimentales se proporcionan en el capítulo 9.

Capítulo

7

Estudios teóricos de fenocalcogenoarsinas $X(C_6H_4)_2As$

En este capítulo se lleva a cabo una descripción de los resultados obtenidos a partir de los estudios teóricos de la estructura electrónica molecular de algunos de los compuestos pseudo-antracénicos descritos a lo largo del presente trabajo de investigación. La razón principal de estos estudios teóricos fue el de obtener información adicional a las realizadas experimentalmente, principalmente aquella obtenida mediante la técnica de difracción de rayos; con la finalidad de alcanzar una mayor comprensión de la naturaleza de estos sistemas tricíclicos y, posiblemente, sugerir una respuesta al problema central que dio origen a esta investigación y que es el estudio del ángulo diedro y las conformaciones de mástil y bauprés en algunas fenocalcogenometalinas. Para la realización de los estudios de estructura electrónica molecular se emplearon diversas aproximaciones teóricas; la idea principal del empleo de tales aproximaciones fue la de obtener una representación teórica que fuera apropiada para la descripción de las moléculas bajo estudio. Todas las conformaciones cristalinas fueron consideradas para la caracterización electrónica mediante cálculos a primeros principios (*Ab Initio*). Debido a que los tiempos de cómputo necesarios para la optimización de geometría de estas moléculas son sumamente largos se consideraron únicamente dos de los casos que exhibieron las dos conformaciones extremas en las fenotiarsinas. A continuación se presentan los resultados más relevantes de los estudios teóricos que se realizaron, incluyendo una breve comparación entre los resultados de las conformaciones cristalinas y teóricas.

7.1 Estudios de Mecánica Molecular

La primera aproximación teórica que se utilizó fue mecánica molecular (MM). Para este efecto se utilizó el campo de fuerzas ESFF (*Extensible Systematic Force Field*), proporcionado en el programa *Discover*.⁷³ Como interfase gráfica se usó el programa *Insight II*, mediante el cual se construyeron todos los gráficos necesarios para el modelaje de las moléculas. Se utilizó este campo debido a que cuenta con parametrización para todos los átomos contenidos en las moléculas bajo estudio.

Así, el primer paso con MM fue la construcción de las moléculas para obtener conformaciones de mínima energía para cada una de ellas. Al llevar a cabo el análisis de los resultados se encontró una clara discrepancia entre las conformaciones calculadas y aquellas

obtenidas por difracción de rayos X, por ejemplo, para los compuestos **4** y **14**, se encontraron como conformaciones de mínima energía aquellas con el grupo difenilditiofosfinato o N-pirrolidilditiocarbamato, respectivamente, en posición de mástil, en franco desacuerdo con lo obtenido experimentalmente. Para confrontar los resultados obtenidos y analizar si la conformación de mínima energía obtenida tenía alguna dependencia de la conformación inicial se hicieron pruebas con un número grande de diferentes conformaciones iniciales que comprendieron al sustituyente en posición de mástil o de bauprés. Los resultados mostraron que la conformación de mínima energía que se obtenía no ofrecía correlación alguna con la conformación inicial que se le proporcionara. Esto motivó pasar al siguiente nivel de formalismo teórico, esto es, emplear métodos de los llamados semiempíricos.

7.2 Estudios con métodos semiempíricos

Dentro de los métodos semiempíricos (SE) más conocidos y probados se encuentra el AM1 (*Austin Model 1*), el cual ha sido extensamente empleado en trabajos de investigación y cuyas ventajas y limitaciones están ampliamente documentadas en la literatura.⁷⁴ Desafortunadamente dentro de AM1 no existen parámetros publicados para arsénico; por este motivo, y para llevar a cabo los cálculos SE, se utilizó PM3 (*Parametric Model 3*), dentro del cual se cuentan con todos los parámetros necesarios para los átomos implicados en los compuestos bajo estudio, usando la serie de programas existentes en el paquete UNICHEM. Esta parametrización ha sido empleada en trabajos de investigación de sistemas moleculares con cierta similitud a las fenocalcogenoarsinas. Al respecto vale la pena mencionar el empleo de PM3 para estudiar las conformaciones de una serie de diez sistemas fenodicalcógenos del tipo $X(C_6H_4)_2Y$ (donde X, Y pertenecen al grupo 16), en donde el cálculo ha dado un razonable ajuste entre las conformaciones encontradas en cristal y aquellas predichas teóricamente con PM3 en vacío.⁷⁵ Al realizar el análisis de los resultados obtenidos mediante ese método para los compuestos **II**, **1**, **2**, **3**, **4**, **6** y **14**, en todos los casos se observó que las conformaciones de mínima energía encontradas en vacío presentaron el fragmento $X(C_6H_4)_2As$ casi plano, lo cual concuerda para la situación encontrada experimentalmente en los compuestos **1** y **2**, cuyo ángulos diedros determinados experimentalmente son 176.1 y 173.1° respectivamente; sin embargo, en los demás casos, las conformaciones difieren notablemente de aquellas encontradas en el estado sólido, resaltando el hecho de que, en los casos de **6** y **14**, la conformaciones calculadas fueron las de mástil, en franco desacuerdo con la conformaciones de bauprés encontradas en el estado sólido. Para verificar estos resultados también se consideraron diversas conformaciones iniciales para corroborar que las conformaciones de mínima energía obtenidas no exhibieran dependencia alguna de la conformación inicial, llegando siempre a los mismos resultados. Así, de los resultados anteriores se podría inferir que el doblamiento en torno al eje X---As de las fenocalcogenoarsinas depende principalmente de las fuerzas de empaquetamiento en el cristal y no de alguna característica estructural molecular *per se*.

Por otra parte, no obstante la reproducibilidad de las conformaciones de **1** y **2**, los resultados obtenidos con PM3 dejaban una cierta duda en relación a las conformaciones calculadas para los demás compuestos, particularmente para aquellos conteniendo el

fragmento fenotiarsínico, por lo que se decidió contrastar los resultados anteriores con un método de un nivel superior de formalismo teórico, por lo que se decidió emplear un método a primeros principios (*Ab Initio*). El método que se decidió utilizar fue el de Hartree-Fock Restringido (RHF) que ha sido empleado satisfactoriamente en sistemas moleculares que contienen arsénico en su estructura.⁷ A continuación se describen los resultados obtenidos de los cálculos a primeros principios.

7.3 Resultados de *Ab Initio* RHF-ECP

Para los cálculos realizados con RHF y una base asociada Doble Zeta se empleó la aproximación ECP (*Effective Core Potential*), mediante la cual se consideran exclusivamente los electrones de valencia para el cálculo, y los electrones internos son aproximados por una función pseudo-potencial, para lo cual se empleo la serie de programas proporcionada en *Gaussian 94*.⁷⁶ Estas aproximaciones han probado ser muy convenientes para reducir tiempos de cómputo, sin perder exactitud en la estructura electrónica molecular.⁷⁷

El cálculo se efectuó mediante ese método con optimización de geometría para los compuestos **4** y **14**, cuyas conformaciones no habían sido reproducidas por los métodos anteriormente descritos (MM y PM3), empleando como conformación de partida una similar a la encontrada experimentalmente. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

7.3.1 Cálculos RHF-EPC con optimización de geometría para **4** y **14**

Los resultados obtenidos a partir del cálculo con optimización de geometría para **4** y **14** se muestran en las figuras 7.3.1 y 7.3.2 mediante la comparación por superposición de las conformaciones obtenidas por rayos X y las obtenidas teóricamente.

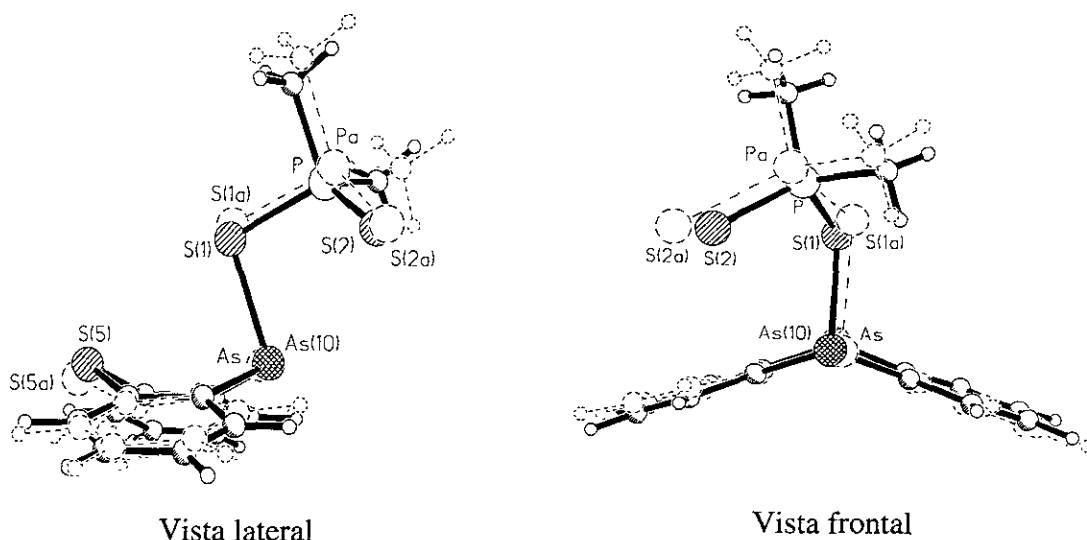


Figura 7.3.1. Superposición de las conformaciones experimental (—) y calculada mediante RHF-ECP con optimización de geometría (-----) para **4**.

En ambos casos se puede observar que la congruencia entre ambas conformaciones

es satisfactoria (la desviación media encontrada al sobreponer únicamente los sistemas fenotiarsínicos es igual a 0.1073 y 0.2382 Å para **4** y **14** respectivamente, mientras que la desviación global encontrada al considerar la superposición de todos los átomos es 0.3527 y 0.3639 Å para **4** y **14** respectivamente) y se puede observar asimismo que las mayores desviaciones son aquellas relacionadas con los sustituyentes exocíclicos.

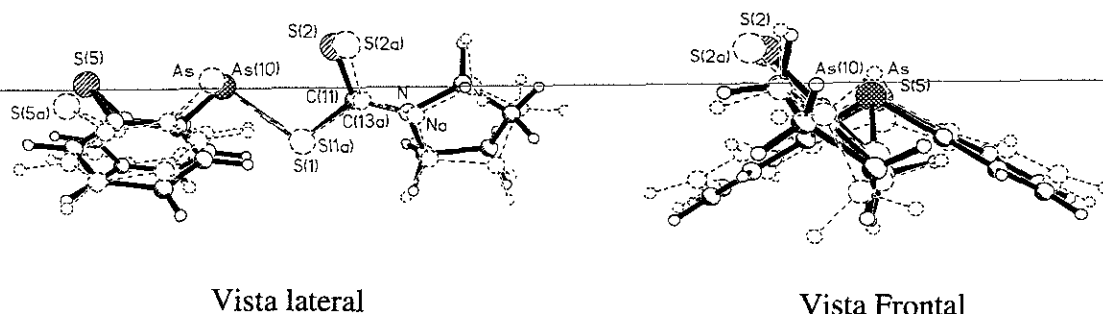


Figura 7.3.2. Superposición de las conformaciones experimental (—) y calculada mediante RHF-EPC con optimización de geometría (-----) para **14**.

Un hecho notable que resultó del empleo de este método fue la reproducción, de una manera global, de las conformaciones determinadas en estado sólido, algo que no se logró con el método semiempírico PM3. Además, para verificar esta reproducibilidad en la conformación para el caso de **14**, se llevó a cabo el cálculo RHF-ECP empleando también como conformación de partida una donde el grupo N-pirrolidilditiocarbamato se encuentra en posición de mástil, contraria a la determinada por rayos X, el cual no convergió a ninguna conformación de mínima energía, lo que implica una baja probabilidad de encontrar a **14** en una conformación de mástil.

Por otra parte, es interesante resaltar que en las estructuras obtenidas por cálculo se presentan distancias de enlace mayores que las obtenidas experimentalmente. Con fines comparativos, en la tabla 7.3.1 se presentan algunos datos estructurales experimentales y calculados del anillo central de **4** y **14**. Las energías totales y aquellas correspondientes a los orbitales moleculares tanto ocupados de mayor energía (HOMO) como desocupados de menor energía (LUMO) así como su diferencia ΔE_{L-H} se presentan en la tabla 7.3.2

Tabla 7.3.1. Distancias y ángulos de enlace del anillo central para los compuestos **4** y **14** experimentales y calculadas.

	4		14	
	Experimental	Calculado	Experimental	Calculado
As - C (Å)	1.934(10)	1.994	1.956(9)	2.028
S - C (Å)	1.778(9)	1.890	1.785(21)	1.894
CAsC (°)	97.7(3)	101.8	92.9(3)	98.3
CSC (°)	105.4(3)	105.8	100.1(4)	102.4
As --- S (Å)	3.453	3.559	3.117	3.375
S-As ---S(°)	71.9	80.7	145.1	135.2
AD (°)	142.4	144.7	116.8	132.1

Como se puede observar de la tabla 7.3.1, en general, las mayores diferencias están relacionadas con los datos de distancia de enlace así como los datos estructurales en torno al átomo de arsénico. Cabe resaltar que el ángulo diedro determinado en la conformación calculada para **4** es muy similar al obtenido experimentalmente en estado sólido mientras que el AD determinado en **14** sobrestima el valor experimental. Una posible explicación a estas diferencias es que la determinación de la conformación en el estado sólido necesariamente es influida por las fuerzas de empaquetamiento, sino de manera determinante, si lo suficiente como para ver modificadas sus distancias y ángulos de enlace respecto a la fase gaseosa o, como fue determinada por el cálculo, a la situación en vacío.

Así, de los resultados anteriores, se puede proponer que los ángulos diedros en las fenotiarsinas no son totalmente dependientes de las fuerzas de empaquetamiento en el cristal; las conformaciones, consideradas en función del AD y de las posiciones de mástil y bauprés, en efecto pueden estar relacionados con algún aspecto estructural intramolecular. Para aumentar el conocimiento acerca de esta posible relación, se decidió investigar la estructura electrónica de las conformaciones obtenidas mediante los experimentos de difracción de rayos X. A continuación se presentan los resultados obtenidos de los cálculos realizados para los compuestos **1**, **2**, **3**, **4**, **7**, **10**, **14** y **15** usando el mismo método RHF-ECP.

7.3.2 Cálculos RHF-EPC de 1, 2, 3, 4, 7, 10, 14 y 15 empleando conformaciones determinadas por difracción de rayos X

El cálculo de la estructura electrónica de los compuestos mencionados mostró aspectos interesantes que son analizados en términos de: a) orbitales moleculares, b) coeficientes de orbitales atómicos para determinar el porcentaje de participación de éstos y, por último, c) cargas atómicas totales.

a) Análisis de las energías de los orbitales moleculares de 1, 2, 3, 4, 7, 10, 14 y 15.

El empleo de los orbitales frontera y su relación con la caracterización química de una gran cantidad de compuestos es ampliamente reconocido,⁷⁸ por tanto el análisis de las energías del HOMO y LUMO calculadas para los compuestos fenocalcogenoarsínicos puede proporcionar aspectos relacionados con su comportamiento químico. En la tabla 7.3.2 se presentan las energías totales calculadas así como las correspondientes a los orbitales moleculares ocupados de mayor energía y desocupados de menor energía.

Tabla 7.3.2. Energías calculadas mediante RHF-ECP para los compuestos **1**, **2**, **3**, **4**, **7**, **10**, **14** y **15** empleando las conformaciones experimentales y para **4** y **14** mediante optimización de geometría.

Compuesto	Energía Total (UA)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$ \Delta E _{L-H}$ (eV)
1	-644.8538	-8.3823	1.7052	10.0875
2	-722.8266	-8.3266	1.6457	9.9723
3	-1025.6995	-8.4607	1.6131	10.0738
4	-579.8576	-8.2859	1.7087	9.9946
4*	-580.0355	-8.4214	0.6711	9.0925
7	-729.4411	-8.9656	1.8977	10.8633
10	-885.5051	-9.0060	2.0953	11.1013
14	-742.6687	-8.3060	2.4260	10.7320
14*	-742.8662	-8.3605	0.9719	9.3324
15	-817.5271	-8.4773	2.1845	10.6618

* Obtenidas mediante optimización de geometría.

La energía total depende esencialmente del número de átomos y electrones considerados en cada uno de los sistemas moleculares, así, de la tabla 7.3.2 se puede observar que **3**, que es el que cuenta con el mayor número de átomos, es también el de mayor energía en valor absoluto. Los valores de energía para el HOMO indican que se encuentran relativamente profundos en energía, siendo esto indicativo de que estos sistemas presentan una notable afinidad electrónica. Los compuestos **7** y **10** que cuentan con oxígenos en los grupos ditiofosfato exhiben los valores de HOMO más profundos de los informados en la tabla. Así también observamos que en ambos casos la diferencia de energía ΔE_{L-H} es la mayor; esto parece ser indicativo de que a mayor número de átomos electronegativos en el sustituyente se obtendrá una energía del HOMO más negativa, teniendo como consecuencia un requerimiento mayor de energía para promover un electrón dentro de estas moléculas. Además, las energías obtenidas para el HOMO, LUMO y ΔE_{L-H} son equiparables con las obtenidas para compuestos heterocíclicos pseudo-antracénicos del tipo fenotiazínico los cuales poseen una actividad biológica específica como tranquilizantes.⁷⁹

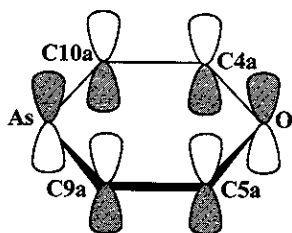
b) Contribuciones de los orbitales atómicos a los orbitales moleculares

Las contribuciones de los orbitales atómicos a los orbitales ocupados de mayor energía (HOMO) se listan en la tabla 7.3.3. Los átomos del anillo central de **1**, **2**, **3**, **7** y **10** presentan contribuciones importantes al HOMO mediante los orbitales p_z , principalmente a través de interacciones antienlazantes entre los carbonos del anillo y los átomos X y As, como se bosqueja en la figura 7.3.3, siendo menores en el compuesto **3**, que es el que presentó el menor ángulo diedro de la serie diorganoditiofosfinatos de fenoxarsin-10-ilo.

p_z

Tabla 7.3.3. Contribuciones (%) de los orbitales atómicos al HOMO de los compuestos 1, 2, 3, 4, 7, 10 y 15.

	1	2	3	4	7	10	15
As	p _z (4.0) S (4.9)	p _z (4.6) S (7.3)	p _z (3.5) S (3.6)	-	p _z (3.7) S (3.1)	p _z (5.6) S (4.7)	p _z (14.9) S (21.3)
C10a	p _z (8.3) p _x (1.7)	p _z (7.1)	p _z (2.3) p _x (4.9)	-	p _z (5.4) S (2.0)	p _z (7.3) S (1.9)	S (2.2) p _x (1.6) p _z (9.0)
C9a	p _z (5.8)	p _z (5.1)	p _z (4.9) p _x (1.6)	p _z (1.8)	p _z (5.7) S (2.2)	p _z (3.9) S (2.5)	p _z (3.0) S (1.8)
C4a	p _z (4.8) p _x (1.7)	p _z (3.6) p _x (1.7)	p _z (2.6) p _x (8.2)	p _x (3.1) p _z (2.6)	p _z (7.2)	p _z (10.5) p _y (1.3)	p _z (12.2)
C5a	p _z (4.4) p _x (1.6)	p _z (3.6) p _x (1.7)	p _z (2.6) p _x (4.5)	p _x (2.9) p _z (2.6)	p _z (9.4)	p _z (7.9) S (1.4)	p _z (1.8)
X	p _z (14.9) p _x (3.3)	p _z (12.1) p _x (3.2)	p _z (6.9) p _x (16.1)	p _x (38.79) p _y (4.8) p _z (7.8)	p _z (20.0) S (1.2) p _x (15.0)	p _z (13.0) p _x (18.0)	-
C1	-	-	p _x (1.4)	p _x (1.7)	-	-	-
C2	p _z (8.0)	p _z (5.4)	p _x (9.6) p _z (3.0)	p _x (4.1) p _z (2.8)	p _y (1.8) p _z (4.1)	p _y (2.0) p _z (7.0)	-
C3	-	-	-	-	-	p _y (1.3) p _z (1.8)	p _z (4.7)
C4	p _z (2.6)	p _z (1.9)	p _x (2.8) p _z (1.9)	p _x (3.5) p _z (2.7)	p _y (2.6)	S (1.8)	-
C6	p _z (2.6)	p _z (2.0)	p _z (2.6)	p _y (4.3) p _z (2.0)	S (1.8) p _y (3.0) p _z (1.3)	S (1.89)	-
C7	-	-	-	-	-	p _y (1.3)	-
C8	p _z (6.7) p _x (1.6)	p _z (5.9)	p _x (3.9) p _z (4.4)	p _x (2.3) p _y (2.1) p _z (2.8)	p _y (1.8) p _z (6.8)	p _y (1.9) p _z (3.1)	-
C9	-	-	-	-	-	-	-
Otros átomos	S1; p _x (4.1) p _z (3.6) S2; p _x (7.9) p _z (2.9)	S1; p _x (6.0) p _z (1.2) S2; p _x (14.7) p _z (1.8)	S1 p _x (3.7) p _z (2.8)	S1; p _z (3.5) S2; p _x (3.9)			S2; p _x (26.3) p _y (3.5) N; S (2.2) p _y (2.9) p _z (1.2)


Figura 7.3.3. Orbitales moleculares de mayor energía de 1, 2 y 3.

El HOMO de 4 no presentó contribuciones importantes del átomo de arsénico, encontrando tales contribuciones en orbitales más profundos en energía. Del análisis del HOMO para 7 y 10 se infiere que hay una interacción transanular importante entre el átomo de arsénico y el azufre, como se muestra en la figura 7.3.4.

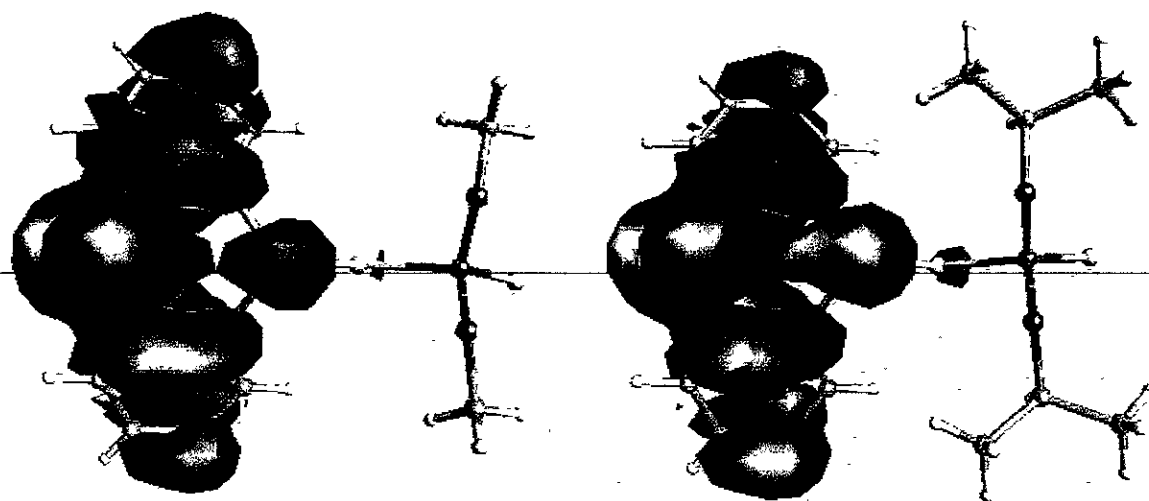


Figura 7.3.4. Orbital molecular ocupado de mayor energía de los compuestos **7** y **10**.

Lo anterior sugiere que la interacción transanular es importante en los sistemas angulares para explicar la conformación de bauprés encontrada, lo cual permite explicar y predecir este tipo de conformaciones en otras fenocalcogenometalinas que contienen antimonio y bismuto, en donde las interacciones átomo de calcógeno - antimonio o bismuto deben ser más fuertes que en las fenotiarsinas, de acuerdo a la propuesta hecha en función de los enlaces secundarios intramoleculares transanulares. El análisis de algunos orbitales moleculares de **14** y **15** que poseen energías similares (-9.0461 y -9.2497 eV para **14** y **15** respectivamente) y que se encuentran tres lugares por debajo del HOMO revelaron que el átomo de arsénico presenta una interacción importante con el átomo de azufre doblemente enlazado al átomo de carbono del grupo ditiocarbamato, lo que apoya la propuesta planteada en la sección 4.4 en relación a un modo de coordinación monometálico biconectivo en función de la distancia intermolecular menor a la suma de radios de van der Waals, lo cual se muestra en la figura 7.3.5.

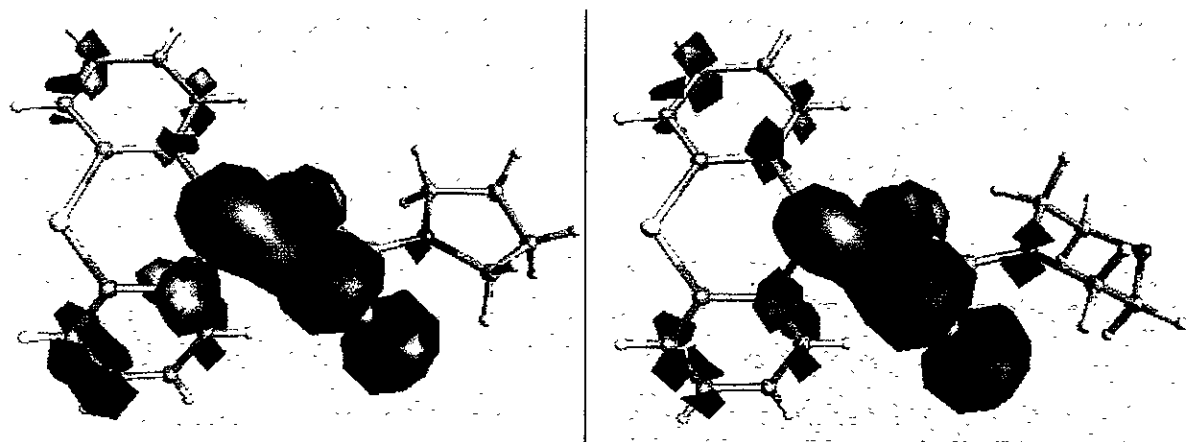


Figura 7.3.5. Orbitales moleculares de los compuestos **14** y **15**.

En la figura 7.3.6 se muestra el HOMO y LUMO de los compuestos **4** y **14** para las conformaciones tanto experimental como las obtenidas mediante optimización de geometría.

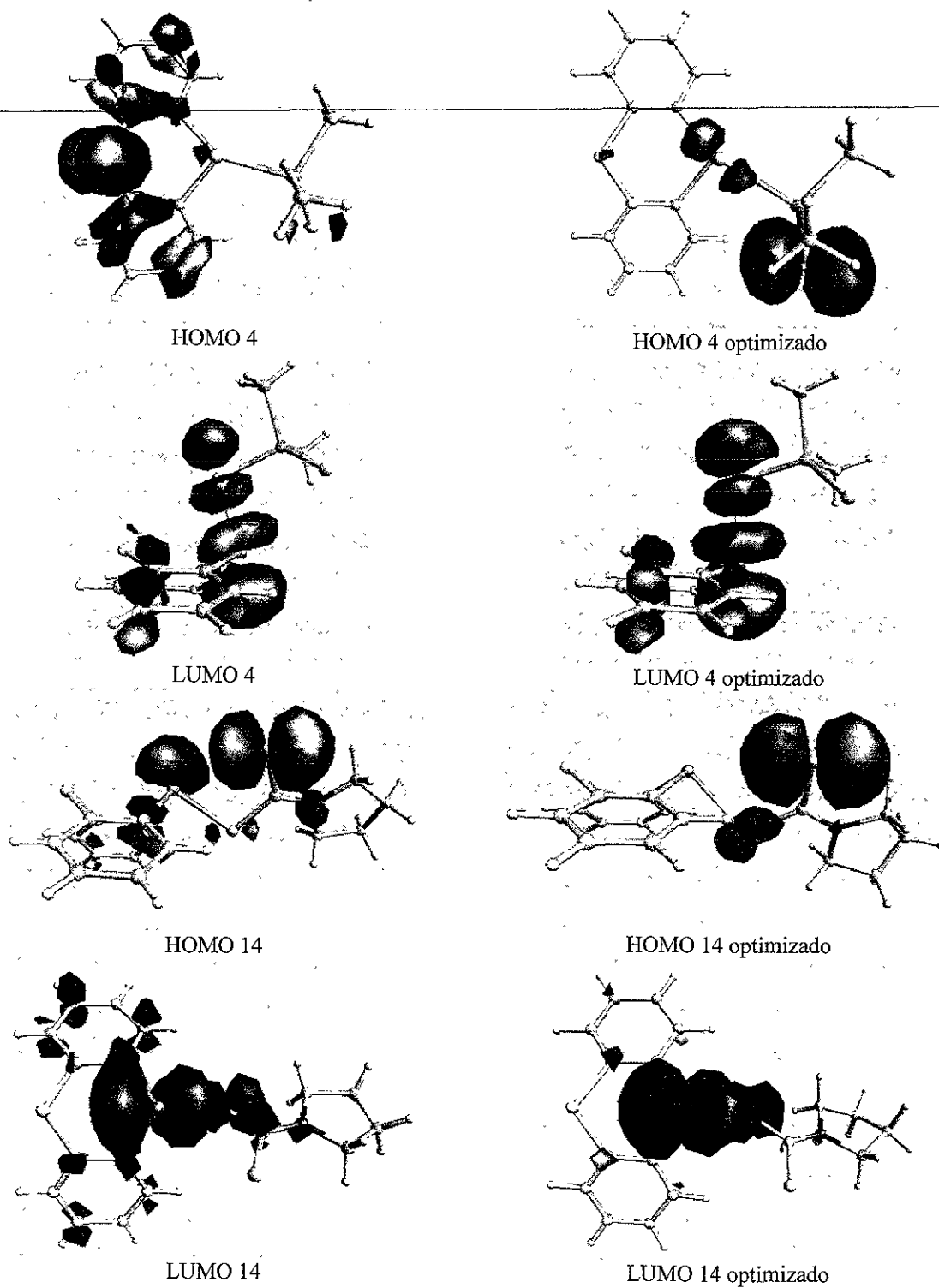


Figura 7.3.6. HOMO y LUMO para las conformaciones experimentales y optimizadas de **4** y **14**.

Se observa de la figura 7.3.6 que para el HOMO se tienen diferencias sustanciales en la distribución del orbital; esto se debe a que en el proceso de optimización de geometría las distancias de enlace así como algunos ángulos difieren de la conformación experimental como fue listado en la tabla 7.3.1. En contraste se observó que para **4** y **14** el LUMO muestra esencialmente las mismas características moleculares. Estas diferencias que se señalan permiten apreciar la diferencia que hay entre la química del estado sólido y la química en disolución.

c) Cargas Atómicas Totales.

El análisis de las cargas atómicas reveló aspectos interesantes. En la tabla 7.3.4 se listan los valores encontrados (en los compuestos **1**, **2**, **3** y **4** sólo se dan los valores para el átomo de carbono unido directamente al fósforo; en el caso de **7** y **10** se dan los valores de los átomos de oxígeno y carbono unido directamente a aquel. En el caso de **14** y **15** se dan todos los valores. En todos los casos se omiten todos los valores de los hidrógenos, los cuales varían entre 0.2 y 0.3).

Para la serie de compuestos **1**, **2** y **3** se observa que conforme aumenta el número de carbonos en el grupo R del grupo ditiófosfinato, se transfiere la carga electrónica del carbono hacia el átomo de fósforo al cual está unido directamente, sin manifestarse de manera notable en el átomo de arsénico del fragmento O(C₆H₄)₂As, permaneciendo éste, de una manera global, invariable ante el cambio del grupo R. En la pareja de **1** y **4**, las principales diferencias radican en las cargas del átomo X así como en las de su entorno (principalmente en C4a, C5a y de una manera menos pronunciada en C4, C6, C10a y C9a) con un cambio apenas perceptible en el átomo de arsénico, sin llegar a afectar al grupo S₂P(CH₃)₂, el cual permanece prácticamente invariable ante el cambio de oxígeno por azufre. En la pareja **7** y **10** no se manifestaron cambios apreciables exceptuando aquel en los átomos de carbono del grupo R unidos al oxígeno del grupo ditiófosfato. Las cargas atómicas en el fragmento S(C₆H₄)₂As de **15** no presentaron cambios importantes, a diferencia de lo ocurrido en el fragmento N-morfolilditiocarbamato ya que el átomo S2 ha experimentando una disminución en su carga electrónica.

Capítulo

8

Conclusiones

El análisis estructural de los compuestos fenoxarsínicos que han sido parte de este trabajo de investigación, así como de aquellos previamente informados, ha puesto de manifiesto un intervalo muy amplio de valores del ángulo diedro, los cuales han sido listados en la tabla 5.1.3.

Los cambios estructurales en las distancias y ángulos de enlace del anillo central de los sistemas fenoxarsínicos muestran diferencias poco significativas como para poder explicar los diferentes valores de ángulos diedros determinados, no obstante que conforme los sistemas se tornan más angulares, tanto los ángulos CAsC y COC así como la distancia transanular As --- O tienden a tomar valores cada vez menores.

La presencia de enlaces secundarios exhibidos por los distintos 1,1-ditioligantes es puntualizada de acuerdo a los siguientes hechos:

1.- En los compuestos **IX** y **X**, revisados en la sección 4.4, se encontraron distancias intramoleculares arsénico-azufre consideradas como enlaces secundarios, con valores de ángulos diedros que no son significativamente diferentes al encontrado en el compuesto **I**, el cual no presentó ninguna interacción menor a la suma de los radios de van de Waals.

2.- En los compuestos **1** y **2** se encontraron valores de ángulos diedros significativamente iguales, a pesar del carácter esencialmente monomérico de **1** en contraste con la disposición dimérica de **2**.

3.- La diferencia significativa en los valores de ángulo diedro en **2** y **3** (18.7°) tiene lugar en arreglos moleculares muy similares, del tipo dimérico centrosimétrico con aspectos estructurales significativamente iguales, como se ha presentado en la figura 2.4.6 y en la tabla 2.4.3. Estos arreglos diméricos forman un cuasi-triciclo el cual es novedoso en la química estructural de los compuestos 1,1-ditiolato de arsénico.

Lo anterior conduce a la siguiente aseveración: la presencia de enlaces secundarios intra- y/o intermoleculares difícilmente puede influir en el doblamiento en torno al eje As---O del fragmento fenoxarsínico, por lo que se espera una gran flexibilidad por parte de estos sistemas reflejándose en una amplia gama de valores de ángulo diedro.

En lo relacionado con la posición del sustituyente unido al átomo de arsénico en los compuestos fenoxarsínicos angulares, siempre fue dirigida hacia una dirección opuesta de la concavidad formada por los anillos bencénicos, es decir, la conformación favorecida para los compuestos fenoxarsínicos es la de mástil.

La obtención de la estructura cristalina y molecular del ácido fenoxarsínico el cual presentó dos moléculas cristalográficamente no equivalentes con ángulos diedros distintos corrobora la afirmación acerca de la flexibilidad del fragmento fenoxarsínico, con lo cual se puede esperar cualquier valor de ángulo diedro sin variaciones importantes en otros aspectos estructurales. Los valores estarán comprendidos dentro del intervalo encontrado entre 180 a 150° y son ampliamente dependientes de las fuerzas de cohesión en el cristal.

El compuesto **24**, con un AD sustancialmente menor a los encontrados en **23**, cristaliza en un arreglo dimérico centrosimétrico que es usual para los ácidos diorganoarsínicos y que es, en general, una de las formas de asociación molecular de los ácidos diorganofosfínicos y carboxílicos. El menor valor de AD de **24** es esperado debido a que el ángulo CXC es menor en el caso de X=S que en el caso de X=O.

Como en los compuestos fenoxarsínicos anteriormente revisados, el intervalo de los ángulos diedros encontrados en los compuestos fenotiarsínicos también es amplio, pero con una diferencia notable, mientras que en los derivados fenoxarsínicos se encontraron algunos sistemas casi planos, en los fenotiarsínicos siempre se encontraron sistemas angulares. También se ha encontrado que las distancias de enlace comprendidas en el anillo central son significativamente iguales; no ocurre así con los valores adoptados por los ángulos CAsC y CSC, los cuales tomaron valores, en general, significativamente diferentes. En la tabla 5.1.4 han sido listados algunos aspectos estructurales de los compuestos fenotiarsínicos.

En tanto que en los compuestos fenoxarsínicos las mayores diferencias encontradas en los ángulos de enlace C-As-C y C-S-C son del orden de dos a tres grados, en los fenotiarsínicos son tan grandes como siete grados, tendiendo a adoptar valores menores conforme el sistema fenotiarsínico se pliega en torno al eje As --- S. La misma tendencia es encontrada en la distancia transanular arsénico - azufre. Aún más notable es que esta distancia es intermedia entre las sumas de radios covalentes y de van der Waals ($\Sigma r_{cov} = 2.24 \text{ \AA}$; $\Sigma r_{vdw} = 3.65 \text{ \AA}$).

Los sistemas más angulares (**6**, **7**, **10**, **14** y **15**) presentan además una característica común: en todos ellos la posición del sustituyente está dirigida hacia la concavidad formada por los anillos bencénicos, es decir, adoptan una conformación de bauprés.

En relación a los valores del ángulo diedro y las conformaciones de bauprés, la reproducción global de las geometrías determinadas por difracción de rayos X para **4** y **14**, mediante el cálculo teórico empleando el método RHF-ECP, con optimización de geometría analizadas en la sección 7.3, da lugar a considerar la posibilidad de que el AD no solo depende de las fuerzas de empaquetamiento en el cristal, sino que, efectivamente, existe una correlación entre el AD y algún aspecto estructural molecular como se plantea más adelante.

La conformación de bauprés en las fenocalcogenometalinas posiblemente está relacionada con la interacción transanular X --- Y, como fue propuesto en los antecedentes. El cálculo obtenido empleando las coordenadas cristalinas de los compuestos **7** y **10**, aportó resultados que indican la presencia de una interacción transanular As---S (figura 7.3.4) mediante la contribución de los orbitales atómicos p_x y p_z del azufre y los orbitales s y p_z del arsénico.

Lo anterior sugiere que la interacción transanular es importante en los sistemas angulares para explicar la adopción de la conformación de bauprés, lo cual permite predecir este tipo de conformaciones en las fenocalcogenometalinas que contengan antimonio y bismuto, en donde las interacciones átomo de calcógeno - antimonio o bismuto serán más fuertes.

Una posible explicación a la geometría encontrada en torno al átomo de antimonio en el compuesto **25**, la cual ha sido descrita como bipiramidal trigonal, puede estar relacionada con el ángulo de enlace CSbC: puesto que este ángulo exhibe un valor cercano a 90° , entonces uno de los dos átomos de carbono del anillo central debe ocupar una posición axial mientras que el otro debe ocupar necesariamente una posición axial.

La optimización de las rutas sintéticas para la preparación de la 10-clorofenotiarsina y principalmente la de la 10-clorofenoestibina, rutas sustancialmente más cortas que las previamente informadas, abre la posibilidad de estudiar los efectos de átomos más pesados tanto de calcógeno como de pnícógeno, en donde se puede predecir la conformación de bauprés para los sustituyentes exocíclicos.

Por último, los resultados obtenidos con el método RHF en relación a la reproducción global de las conformaciones experimentales de los compuestos fenotiarsínicos, fueron satisfactorios, a diferencia de los obtenidos con el método semiempírico PM3. Tales resultados abren la posibilidad bien fundamentada de emplear ese método de cálculo para realizar estudios de caracterización de estructura electrónica y su relación con la reactividad química en pseudo-antracenos conteniendo arsénico.

Capítulo

9

Parte experimental

Las materias primas difeniléter y sulfuro de difenilo fueron obtenidas de fuentes comerciales sin purificación previa a su empleo. El tricloruro de arsénico fue obtenido de fuentes comerciales o preparado a partir de trióxido de arsénico, cloruro de sodio y ácido sulfúrico de acuerdo a Giral (75 % de rendimiento).⁸⁰ Para la preparación de los compuestos MS_2PR_2 y $MS_2P(OR)_2$ se emplearon tal y como fueron recibidos tricloruro de aluminio, pentasulfuro de difósforo, yoduro de metilo, yoduro de etilo, magnesio, tricloruro de tiofosforilo, sulfuro de sodio nonahidratado, así como los alcoholes ROH (R = Me, Et, Prⁿ e Prⁱ). Para el caso de los compuestos KS_2CG las aminas secundarias, los alcoholes y el disulfuro de carbono fueron empleados sin purificación previa.

Los puntos de fusión fueron determinados con un aparato "Melt Temp." y son informados sin corregir. Los análisis elementales para compuestos seleccionados fueron realizados por "Galbraith Laboratories Inc." en Knoxville, TN. Los espectros de IR fueron determinados en un espectrómetro Perkin - Elmer 282-B y en un Nicolet FT-IR Magna 750. Los espectros de masas de impacto electrónico a 70 eV fueron obtenidos con unos instrumentos Hewlett-Packard MS-598 y JEOL JMS-AX505HA. Para el compuesto **24** se determinó la composición elemental por la técnica de masas de alta resolución con bombardeo de átomos rápidos (FAB) mediante un aparato JEOL JMS-SX102A utilizando como referencia etilenglicol 400. Para el compuesto **25** se empleó un aparato Finnigan MAT 8222. Los espectros de RMN nuclear de 1H , ^{13}C y ^{31}P fueron determinados con un espectrómetro Varian Unity 300 operando a 299.949, 75.429 y 121.421 MHz respectivamente, utilizando como disolventes $CDCl_3$, C_6D_6 o $DMSO-D_6$; los desplazamientos químicos dados en ppm son relativos a TMS y H_3PO_4 (85%). Para el caso del compuesto $S(C_6H_4)_2AsCl$ se obtuvo también el espectro de 1H y ^{13}C a 500 MHz en C_6D_6 con un aparato Varian Unity 500.

9.1 Compuestos precursores $X(C_6H_4)_2AsCl$

La preparación de la 10-clorofenoxarsina fue realizada de acuerdo a McGee.⁸¹ La síntesis de la 10-clorofenotiarsina fue sustancialmente optimizada ya que los métodos informados para llevar a cabo su obtención son, por un lado, laboriosos (implicando una reacción nucleofílica del tiofenol a 2-cloronitrobenzono, reducción del grupo nitro de

sulfuro producido, adición de arsenito de sodio al compuesto diazo formado seguido de una cloración del ácido arsínico y calentamiento para desprender cloruro de hidrógeno para llevar a cabo la formación del sistema fenotiarsínico)⁸² o de difícil asequibilidad en un laboratorio a pequeña escala (calentamiento de una mezcla de tricloruro de arsénico, sulfuro de difenilo y tricloruro de aluminio en un autoclave a 200-50°C y 15 atmósferas de presión).⁸³ Después de reacciones preliminares, se encontró que el método de McGee puede ser extrapolado y consiste en la adición gradual de una mol de tricloruro de arsénico a una dispersión de cantidades catalíticas de tricloruro de aluminio anhidro en dos moles de sulfuro de difenilo (100% de exceso estequiométrico) calentada a 200°C en una atmósfera inerte, agitada por medio de agitación magnética. Cuando la adición ha sido completa, se aumenta la temperatura de la mezcla a 200-260°C agitándose por doce horas, al término de las cuales se enfría a temperatura ambiente. El exceso de sulfuro de difenilo se destila a vacío a 130-5°C; al residuo se adiciona 2-propanol, precipitando un sólido amarillo, el cual es filtrado por succión y recristalizado con etanol. Rendimiento del producto crudo 52-8%. Punto de fusión 129-30°C ; informado 129-30°C⁸²; 153-4°C⁸³.

9.2 Dialquilfosfinoditioatos de sodio $\text{Na}(\text{S}_2\text{PR}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁸⁴

Se prepararon los dialquilfosfinoditioatos de sodio con R igual a metilo y etilo de acuerdo al método descrito a continuación.

A una disolución de yoduro de alquilmagnesio en dietiléter enfriada por medio de un baño de hielo, se adiciona gota a gota una cantidad estequiométricamente equivalente de tricloruro de tiosulfuro disuelto en dietiléter, cuidando que la temperatura no rebase los 25°C. Al término de la adición se refluje la mezcla de reacción durante 4h. Transcurrido este lapso se enfría e hidroliza con hielo y ácido sulfúrico 2N, separando la fase etérea y extrayendo la fase acuosa con tres porciones de dietiléter. Se juntan las porciones etéreas, las cuales se secan sobre sulfato de sodio anhidro y se concentran por medio de un rotavapor, obteniéndose cristales blancos verduscos de sulfuro de tetraalquildifosfina, $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{P}(\text{S})\text{R}_2$, que al ser recristalizados de etanol dan lugar a cristales blancos. Rendimiento para R igual a metilo 93%, p.f. 228-9°C ; para R igual a etilo 88%, p.f. 75-76°C.

Para la obtención de los dialquilfosfinoditioatos se refluje cantidades estequiométricas de sulfuro de tetraalquildifosfina, sulfuro de sodio, y azufre en acetonitrilo durante una noche. La mezcla de reacción se filtra en caliente, obteniéndose cristales de la disolución filtrada con un rendimiento cuantitativo.

9.3 Difetilfosfinoditioato de amonio $\text{NH}_4\text{S}_2\text{P}\phi_2$ ⁸⁵

En una buena campana de extracción, bajo nitrógeno y agitando vigorosamente por medio de agitación mecánica, a una mezcla de 88.8 g (0.2mol) de pentasulfuro de difósforo en 750 ml de benceno seco se agregaron poco a poco 150 g (1.13mol) de tricloruro de aluminio anhidro. La mezcla de reacción se calentó a reflujo hasta que el sólido desapareció en su totalidad. Después de enfriarse a temperatura ambiente, la mezcla se vertió lentamente a una mezcla de hielo y agua, agitándose durante una hora. Se separó la fase bencénica, extrayéndose la fase acuosa con tres porciones de benceno; las porciones orgánicas se

secaron sobre sulfato de magnesio anhidro y concentradas por medio de un rotavapor. El aceite verde oscuro obtenido se purificó tratándolo con una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 20%. Esta disolución fue extraída con tres porciones de benceno; posteriormente se acidificó con ácido clorhídrico al 10 % hasta alcanzar un pH 3-4. El aceite verde que se separó fue tratado con 2-propanol y carbón activado obteniéndose cristales blancos-verduscos del ácido difenilfosfinoditioico con un rendimiento de 82% y punto de fusión 54-55°C.

9.4 Dialquifosforoditioatos de potasio $KS_2P(OR)_2$ ⁸⁶

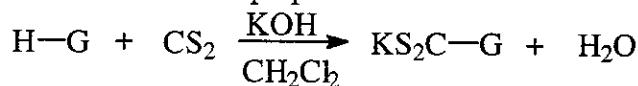
Se prepararon los derivados del ácido fosforoditioico con R igual a metilo, etilo, n-propilo e isopropilo de acuerdo al siguiente método.

Una mezcla de pentasulfuro de difósforo con un exceso del alcohol correspondiente (relación molar 1:12) en benceno seco es puesta a reflujo con agitación vigorosa hasta homogeneización de la mezcla (aprox. 3-5 h) formándose el ácido dialquiditiofosfórico correspondiente. A esta mezcla se le agregan cantidades estequiométricas de carbonato de potasio en porciones pequeñas, continuándose el calentamiento por una hora más. Se enfría a temperatura ambiente y se filtran por succión los cristales blancos obtenidos, lavándose con hexano y etanol.

9.5 Sales de potasio de derivados del ácido carbamoditioico N,N disustituídos y del ácido carbonoditioico O-sustituído KS_2CG

A una disolución de un equivalente de amina secundaria o alcohol en cloruro de metileno anhidro se le adiciona lentamente 1.1 equivalentes de disulfuro de carbono controlando que la temperatura no rebase los 20°C, enseguida se le agrega la cantidad equivalente de hidróxido de potasio cuidando que la temperatura no sobrepase los 30°C; la mezcla se agita durante 5 horas a temperatura ambiente. Una vez transcurrido este tiempo se filtra, se lava con cloruro de metileno y se seca por succión. En la tabla 9.5.1 se resumen los rendimientos y puntos de fusión para los ditiocarbamatos y xantatos preparados.

Tabla 9.5.1. Rendimientos y puntos de fusión de los ditiocarbamatos y xantatos de potasio preparados.



G	Rendimiento (%)	Punto de fusión (°)
N(CH ₂ CH) ₂	29	319-20
N(CH ₂ CH ₂) ₂	30	322-4
N(CH ₂ CH ₂) ₂ O	22	335a
N(CH ₂ CH ₂) ₂ S	75	277-9
OEt	75	215-6a
OBu ⁿ	68	233-4a
OPr ⁱ	80	252-6a
OBz	40	133-40a
OCH ₂ CH ₂ OMe	52	201-4a
OCH ₂ CH ₂ Oφ	27	150-5a

a) Descompone

9.6 Síntesis general de los complejos ditiofosfinato, ditiofosfato, ditiocarbamato y xantato de fenoxarsin- y fenotiarsin-10-ilo

El procedimiento general de la síntesis de los complejos de acuerdo a los esquemas de reacción 2.1, 3.1 y 4.1 es el siguiente.

Una mezcla de 10-clorofenotiarsina (o 10-clorofenoxarsina) y la sal del ácido correspondiente en diclorometano se refluxe por 5 h bajo atmósfera inerte. La mezcla de reacción se filtra a través de un columna de sulfato de sodio anhidro y se concentra a sequedad por medio de un rotavapor a presión reducida. El sólido obtenido se recristaliza con una mezcla de CH₂Cl₂/hexano. En las tablas 9.6.1 a 9.6.3 se resumen los datos preparativos, analíticos y físicos de los compuestos obtenidos. Debido a la similitud en los compuestos de cada una de las series, no se consideró necesario enviar todos los productos para la determinación de la composición elemental.

Tabla 9.6.1. Datos preparativos, físicos y analíticos de los derivados X(C₆H₄)₂AsS₂PR₂.

Materiales	Iniciales	Producto	Rend. (%)	p.f. (°)	Análisis Elemental (%) ^a	
					C	H
X(C ₆ H ₄) ₂ AsCl	MS ₂ PR ₂ .nH ₂ O R/M/n	X(C ₆ H ₄) ₂ AsS ₂ PR ₂ (Peso fórmula)				
(g, mmol) X = O	(g, mmol)					
0.67, 2.41	Me/Na/2 0.51, 2.78	O(C ₆ H ₄) ₂ AsS ₂ PMe ₂ (368.27)	66	105-7	45.10 (45.65)	3.75 (3.85)
0.70, 2.52	Et/Na/2 0.54, 2.55	O(C ₆ H ₄) ₂ AsS ₂ PEt ₂ (396.33)	52	85-8	48.25 (48.50)	4.45 (4.60)
0.57, 2.05	φ/NH ₄ /0 0.54, 2.02	O(C ₆ H ₄) ₂ AsS ₂ Pφ ₂ (492.42)	88	140-1	58.20 (58.55)	3.60 (3.70)
X = S						
0.25, 0.85	Me/Na/2 0.16, 0.87	S(C ₆ H ₄) ₂ AsS ₂ PMe ₂ (384.34)	73	136-9	43.41 (43.75)	3.81 (3.67)
0.15, 0.51	Et/Na/2 0.12, 0.57	S(C ₆ H ₄) ₂ AsS ₂ PEt ₂ (412.39)	66	99-100	46.04 (46.59)	4.56 (4.39)
0.15, 0.51	φ/NH ₄ /0 0.14, 0.52	S(C ₆ H ₄) ₂ AsS ₂ Pφ ₂ (508.48)	84	117-20	55.94 (56.69)	3.66 (3.57)

a) valores requeridos en paréntesis

Tabla 9.6.2. Datos preparativos, físicos y analíticos de los derivados $X(C_6H_4)_2AsS_2P(OR)_2$.

Materiales	Iniciales	Producto	Rend. (%)	P.f. (°)	Análisis Elemental (%) ^a	
$X(C_6H_4)_2AsCl$	$KS_2P(OR)_2$	$X(C_6H_4)_2AsS_2P(OR)_2$ (Peso fórmula)			C	H
(g, mmol)	(g, mmol)					
X = O						
	Me	$O(C_6H_4)_2AsS_2P(OMe)_2$ (400.27)	65	93-4		
0.49, 1.76	0.42, 2.14					
	Et	$O(C_6H_4)_2AsS_2P(OEt)_2$ (428.33)	52	63-4		
0.52, 1.86	0.42, 1.87					
	Pr ⁿ	$O(C_6H_4)_2AsS_2P(OPr^n)_2$ (456.38)	50	aceite		
0.69, 2.47	0.71, 2.81					
	Pr ⁱ	$O(C_6H_4)_2AsS_2P(OPr^i)_2$ (456.38)	53	aceite		
0.63, 2.26	0.68, 2.69					
X = S						
	Me	$S(C_6H_4)_2AsS_2P(OMe)_2$ (416.33)	57	70-4	40.39 (40.39)	3.52 (3.39)
0.15, 0.51	0.11, 0.56					
	Et	$S(C_6H_4)_2AsS_2P(OEt)_2$ (444.39)	53	87-91	43.05 (43.25)	4.16 (4.09)
0.15, 0.51	0.13, 0.58					
	Pr ⁿ	$S(C_6H_4)_2AsS_2P(OPr^n)_2$ (472.44)	68	58-62	45.87 (45.76)	4.85 (4.69)
0.15, 0.51	0.14, 0.56					
	Pr ⁱ	$S(C_6H_4)_2AsS_2P(OPr^i)_2$ (472.44)	60	94-6		
0.15, 0.51	0.14, 0.56					

a) valores requeridos en paréntesis

Tabla 9.6.3. Datos preparativos y físicos de los derivados $X(C_6H_4)_2AsS_2CG$.

Materiales Iniciales		Producto	Rend. (%)	P.f. (°)
$S(C_6H_4)_2AsCl$	KS_2CG	$X(C_6H_4)_2AsS_2P(OR)_2$ (Peso fórmula)		
(g, mmol)	(g, mmol)			
	NMe_2	$S(C_6H_4)_2AsS_2CNMe_2$ (379.38)	52	198-9
0.15, 0.51	0.08, 0.56			
	NEt_2	$S(C_6H_4)_2AsS_2CNEt_2$ (407.43)	15	106-7
0.15, 0.51	0.10, 0.53			
	$N(CH_2CH)_2$	$S(C_6H_4)_2AsS_2CN(CH_2CH)_2$ (403.40)	65	148-56
0.11, 0.38	0.08, 0.43			
	$N(CH_2CH_2)_2$	$S(C_6H_4)_2AsS_2CN(CH_2CH_2)_2$ (405.42)	39	195-6
0.15, 0.51	0.10, 0.54			
	$N(CH_2CH_2)_2O$	$S(C_6H_4)_2AsS_2CN(CH_2CH_2)_2O$ (421.42)	86	200-1
0.20, 0.67	0.15, 0.74			
	$N(CH_2CH_2)_2S$	$S(C_6H_4)_2AsS_2CN(CH_2CH_2)_2S$ (437.48)	59	205-7
0.15, 0.51	0.12, 0.55			
	OEt	$S(C_6H_4)_2AsS_2COEt$ (380.36)	73	66-73
0.15, 0.51	0.09, 0.56			
	OBu^n	$S(C_6H_4)_2AsS_2COBu^n$ (408.42)	49	62-4
0.15, 0.51	0.10, 0.53			
	OPr^i	$S(C_6H_4)_2AsS_2COPr^i$ (394.39)	56	72-4
0.15, 0.51	0.09, 0.52			
	OBz	$S(C_6H_4)_2AsS_2COBz$ (442.44)	73	81-6
0.15, 0.51	0.12, 0.54			
	OCH_2CH_2OMe	$S(C_6H_4)_2AsS_2COCH_2CH_2OMe$ (410.39)	78	aceite
0.15, 0.51	0.10, 0.52			
	$OCH_2CH_2O\phi$	$S(C_6H_4)_2AsS_2COCH_2CH_2O\phi$ (472.46)	65.	aceite
0.51, 0.51	0.13, 0.52			

9.7 Compuestos $X(C_6H_4)_2As(O)OH$

El ácido fenoxarsínico fue preparado mediante la oxidación del óxido de bisfenoxarsin-10-ilo con peróxido de hidrógeno al 30% como ha sido informado por Tou,^{40a} con un rendimiento del 92%; punto de fusión 214-8°C, informado 219-20°C. El ácido fenotiarsínico fue preparado de acuerdo al método propuesto por Lewis y colaboradores,¹ y consistió en la adición de 0.23 ml de una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno al 50% a una suspensión de 1g de 10-clorofenotiarsina en 25 ml de ácido acético glacial a temperatura ambiente; al término de la adición, la suspensión desapareció y al cabo de una hora de agitación, precipitó el ácido fenotiarsínico como un sólido blanco el cual fue separado por filtración. Rendimiento 54 %, punto de fusión 158-62°C. El ácido fue soluble en metanol y dimetilsulfóxido. *Espectrometría de masas*: a) Impacto electrónico a 70 eV, 292 (20%) [M^{++}], 275 (24%) [$M-OH$], 259 (30%) [$S(C_6H_4)_2As^+$], 184 (100%) [$S(C_6H_4)_2^{*+}$], 152 (10%) [$C_{12}H_8^{*+}$], 139 (12%) [$C_{11}H_7^{*+}$]; b) Bombardeo con átomos rápidos, alta resolución para determinar composición elemental mediante iones positivos, m/z (observada) = 292.9611, m/z (estimada para $C_{12}H_{10}AsO_2S$) = 292.9617, error 2.3 ppm.

Resonancia Magnética Nuclear a 300 MHz en DMSO- d_6 : ^1H , 8.80 ppm [O-H] (desaparece al añadir agua deuterada), 8.09 ppm, 2 H [H₁], 7.81 - 7.62 ppm, 6 H [H₂, H₃, H₄]; ^{13}C , 138.16 ppm [C_{4a}], 134.37 ppm [C₁], 131.78 ppm [C₃], 129.45 ppm [C₄], 128.95 ppm [C₂], 126.45 ppm [C_{1a}].

9.8 Compuesto [(2-(C₆H₅)OC₆H₄)O(C₆H₄)₂Sb]₂O₂

En una atmósfera de argón, una solución de 1.856 g (29 mmol) de nBuLi en una mezcla de 18 ml de éter de petróleo anhidro y 10 ml de éter anhidro fue adicionada gota a gota a una solución de 2.14 g (12.6 mmol) de difeniléter en 20 ml de THF anhidro. Durante la adición, la solución fue agitada y enfriada con un baño de hielo y sal. La mezcla fue agitada por 14 h a temperatura ambiente. Esta solución y una solución de 2.29 g (12.6 mmol) de SbCl₃, recién sublimado, en 10 ml de THF anhidro en sendos embudos de adición con presión compensada, fueron adicionados gota a gota proporcionalmente en un matraz de tres bocas, con un condensador en la boca intermedia, enfriado con un baño de hielo y sal. Al término de la adición, la mezcla fue refluída por 1 h, enfriada con hielo e hidrolizada con agua libre de oxígeno. La fase orgánica fue secada con sulfato de sodio anhidro y concentrada a presión reducida, obteniéndose un aceite amarillo, el cual después de la adición de 20 ml de éter de petróleo produjo 0.33 g de (2-(C₆H₅)OC₆H₄)Sb(C₆H₄)₂O (**25a**) como un sólido blanco, punto de fusión 122-5°C informado 122-8°C.⁷⁰

La recristalización de **25a** bajo condiciones atmosféricas normales en un sistema de CH₂Cl₂/éter de petróleo produjo cristales incoloros de [(2-(C₆H₅)OC₆H₄)O(C₆H₄)₂Sb]₂O₂ (**25**), punto de fusión 261-4°C.

9.9 Compuesto O(C₆H₄)₂SbCl

En una atmósfera de argón, una solución de 2.94 g (45.95 mmol) de nBuLi en una mezcla de 28 ml de éter de petróleo anhidro y 20 ml de éter anhidro fue adicionada gota a gota a una solución de 3.90 g (22.94 mmol) de difeniléter en 30 ml de THF anhidro. Durante la adición, la solución fue agitada y enfriada con un baño de hielo y sal. La mezcla fue agitada por 14 h a temperatura ambiente. Esta solución y una solución de 5.03 g (22.91 mmol) de Me₂SnCl₂ en 80 ml de éter anhidro en sendos embudos de adición con presión compensada, fueron adicionadas gota a gota proporcionalmente en un matraz de tres bocas, con un condensador en la boca intermedia, enfriado con un baño de hielo y sal. Al término de la adición, la mezcla fue refluída por 1 h, enfriada con hielo e hidrolizada con agua libre de oxígeno. La fase orgánica fue secada con sulfato de sodio anhidro y concentrada a presión reducida, obteniéndose un aceite amarillo, del cual se obtuvo por destilación a presión reducida 1.04 g de O(C₆H₄)₂SnMe₂ como un líquido amarillento, que cristalizó al ser enfriado en el refrigerador por una noche. Rendimiento 14%, punto de fusión 43-7°C, informado 49°C.⁶⁸

En una atmósfera de argón, 0.6 g (1.89 mmol) de O(C₆H₄)₂SnMe₂ y 0.43 g (1.89 mmol) de SbCl₃ fueron colocados en un el fondo de un sublimador. La mezcla fue magnéticamente agitada, fundiendo ambos compuestos para dar una mezcla viscosa, la cual fue sometida a presión reducida a la temperatura de un baño de agua a aproximadamente 90°C, sublimando el Me₂SnCl₂ producido por la reacción de transmetalación. El residuo de la sublimación fue recristalizado con tetracloruro de carbono, obteniéndose 0.08 g de 10-

clorofenoxaestibina en forma de agujas blancas. Rendimiento 33%, punto de fusión 150-4°C, informado.

9.10 Sección cristalográfica.

Cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X fueron obtenidos por los métodos de difusión por contacto líquido - líquido o por evaporación lenta de una mezcla de diclorometano/hexano o cloroformo/etanol en el caso de 3.

Los datos para los compuestos **1, 2, 3, 4, 6, 7, 7a, 10, 14, 15, 23, 24** y **25** fueron colectados en un difractómetro Siemens P4, empleando radiación $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) monocromática de un filtro de grafito. Todos los cálculos fueron realizados en una computadora personal usando el paquete Siemens SHELXTL-Plus. En todos los casos se aplicaron correcciones para el fondo. Las estructuras se resolvieron por métodos directos o por métodos de Patterson. Todos los átomos diferentes al hidrógeno se refinaron anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno se incluyeron en el refinamiento en posiciones calculadas usando parámetros fijos ($U_{\text{iso}} = 0.06 \text{ \AA}^2$).

Los cálculos teóricos fueron realizados en la supercomputadora CRAY YMP/464 y como interfase gráfica se empleó una estación de trabajo Silicon Graphics en el Instituto de Química.

Bibliografía

- 1.- W. Lee Lewis, C.D. Lowry y F.H. Bergeim *J. Chem. Soc.* (1921) 891.
- 2.- ~~Michael R. Detty en *Heterocyclic Compounds: Tellurium-Containing Heterocycles*, editor J. Edward C. Taylor, John Wiley and Sons, Nueva York (1994) 53, 363.~~
- 3.- Ernest L Eliel y Wilen *Stereochemistry of Organic Compounds*, John Wiley and Sons EUA (1994)
- 4.- Kurt Mislow, Abraham Zimmerman y Joseph J. Melillo, *J. Chem. Soc.* (1962) 85 594.
- 5.- M.S. Leslie y E. E Turner *J. Chem. Soc.* (1934) 1170; (1935) 1268; (1936) 730.
- 6.- M.S. Leslie *J. Chem. Soc.* (1938) 1001; (1949) 1183.
- 7.- Shigeru Nagase en (ed), *The chemistry of arsenic, antimony and bismuth*, editor Samuel Patai, John Wiley and Sons Nueva York, (1994) 1.
- 8.- A.N. Sobolev, V.K. Belsky, I.P. Romm, N.Yu. Chernikova y E.N. Guryanova, *Acta Cryst.* (1985) C41, 967.
- 9.- E. Adams, J. Kolis y W. Pennington *Acta Cryst.* (1990) C46, 917.
- 10.- Bradley *Phil. Mag.* (1924) 47, 657; Calvert *J. Mater Sci.* (1972) 7 595.
- 11.- H.D. Springall y L.O. Brockway *J. Am. Chem. Soc.* (1938) 60, 996.
- 12.- Joseph Chatt y Frederick G. Mann *J. Chem. Soc.* (1940) 1184.
- 13.- A.W. Cordes, J.E. Stuckey, L.B. Handy, R.W. Perry y C.K. Fair *Inorg. Chem.* (1972) 11, 1846.
- 14.- A.W. Cordes, R.J. Holliday, R.W. Broach, L.B. Handy y L. Thomas, *Inorg. Chem.* (1972) 11, 1849.
- 15.- A.W. Cordes, W.K. Grindstaff, Carolyn K. Fair, R.W. Perry y L.B. Handy *Inorg. Chem.* (1972) 11, 1852.
- 16.- Edward Meyers, Cynthia A. Applegate y Ralph A. Zingaro *Phosphorus and Sulfur* (1987) 29, 317.
- 17.- A.W. Cordes, W.T. Pennington, J.C. Graham y Yong W. Jung *Acta Cryst.* (1983) C39, 1010.
- 18.- A.W. Cordes, W.T. Pennington, J.C. Graham y Yong W. Jung *Acta Cryst.* (1983) C39, 709.
- 19.- Hitomi Suzuki, Toshiro Murafuji y Nagao Azuma *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* (1992) 1593.
- 20.- J.E. Huheey *Inorganic Chemistry* 3a ed. Harper and Row Nueva York(1983).
- 21.- A. Bondi *J. Phys. Chem.* (1964) 68(3) 441.
- 22.- Draeger, Martin y Schmidt, Barbara M, *J. Organomet. Chem.* (1985) 290, 133.
- 23.- N. W. Alcock *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.* (1972) 15, 1.
- 24.- I. Haiduc *Rev. Inorg. Chem.* (1981) 3, 353.
- 25.- I. Haiduc *Phosphorus, Sulfur and Silicon* (1994) (93-94), 345.
- 26.- I. Haiduc y D.B. Sowerby *Polyhedron* (1995) 15(15) 2469.
- 27.- I. Haiduc, D.B.Sowerby y Shao-Fung Lu *Polyhedron* (1995) 14, 3389.
- 28.- C.Silvestru y I. Haiduc *Coord. Chem. Rev.* (1996) 147, 117.

- 29.- R.C. Mehrotra, G. Srivastava y B.P.S. Chauhan *Coord. Chem. Rev.* (1984) **55**, 207.
- 30.- Edward R.T. Tiekink y George Winter *Rev. Inorg. Chem.* (1992) **12**(3-4) 183.
- 31.- G. Winter *Rev. Inorg. Chem.* (1980) **2**, 253.
- 32.- Richard Eisenberg *Prog. Inorg. Chem.* (1970) **12** 295.
- 33.- a) Dimitri Coucouvanis *Prog. Inorg. Chem.* (1970) **11** 233; b) (1979) **22** 301.
- 34.- Peter G. Jones, *Chem. In Britain* (1981) **17**(5) 222.
- 35.- T.B. Brill y N.C. Campbell *Inorg. Chem.* (1973) **12**, 1884.
- 36.- Rosemary A. Chittenden y L.C. Thomas *Spectrochimica Acta* (1964) **20** 1679.
- 37.- I. Haiduc y I. Silaghi-Dumitrescu *Rev. Roum. Chim.* (1980) **25**(6) 823; I. Haiduc, I. Silaghi-Dumitrescu, R. Grecu, R. Constantinescu y L. Silaghi-Dumitrescu *J. Mol. Struct.* (1984) **114** 467.
- 38.- C. Silvestru, I. Silaghi-Dumitrescu, I. Haiduc, M.J. Begley, M. Nunn y B. Sowerby *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1986) 1031.
- 39.- K.G. Allum, J.A. Creighton, J.H.S. Green, G.J. Minkoff y L.J.S. Prince *Spectrochimica Acta* (1968) **24A** 927; D.H. Whiffen *J. Chem. Soc.* (1956) 1350.
- 40.- a) J.C. Tou y C.S. Wang *Org. Mass Spectrom.* (1970) **3** 287; b) A.I. Mikaya, A.V. Varlamov, V.G. Zaikin y N.S. Prostakov *Russ. Chem. Rev.* (1991) **60**(5) 489.
- 41.- I.C. Calder, R.B. Johns y J.M. Desmarchelier *Austr. J. Chem.* (1971) **24**, 325; M. Jay y G.E. Martin *J. Heterocycl. Chem.* (1982) **19** 241.
- 42.- a) Pierre Laszlo *Progr. Nucl. Magn. Resonance Spectroscopy* (1967) **3**, 231; b) J. Ronayne y Dudley H. Williams *J. Chem. Soc. B* (1967) 540; c) Harald Günther *NMR Spectroscopy: Basic Principles, Concepts and Applications in Chemistry* 2a ed. John Wiley and Sons, Inglaterra (1995) 101.
- 43.- N.E. Sharpless y R.B. Bradley *Org. Mag. Res.* (1974) **6** 115.
- 44.- M.A. Muñoz-Hernández, R. Cea-Olivares, G. Espinosa-Pérez y S. Hernández-Ortega *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1996) 4135.
- 45.- D.B. Sowerby en *The chemistry of arsenic, antimony and bismuth*, Samuel Patai, editor, John Wiley and Sons New York (1994) 25.
- 46.- a) Arthur Camerman y James Trotter *J. Chem. Soc.* (1965) 730; b) U. Siriwardane, A. Razzuk, S.P. Khanapure y E.R. Biehl *J. Heterocyclic Chem.* (1988) **25** 1555; c) P. Meester, S.S. Chu, M.V. Jovanovic y E.R. Biehl *J. Heterocyclic Chem.* (1986) **23** 1131.
- 47.- C. Bird y W. Cheeseman *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Pergamon Press (1984) **4** 4.
- 48.- P. Singh y J. McKinney *Acta Cryst.* (1978) **B34**, 2956.
- 49.- Béla Rozsondai, Gyorgy Schultz e Istavan Hargittai *J. Mol. Struct.* (1981) **70** 309.
- 50.- K.L. Gallaher y S.H. Bauer *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* (1975) **71**(2) 1173.
- 51.- K.D. Shvetsova-Shilovskaya, N.N. Melnikov, E.I. Andreeva, L.P. Bocharova y Yu N. Sapozhkov *J. Gen. Chem. USSR* (1961) 776; N.N. Melnikov, K.D. Shvetsova-Shilovskaya, E.B. Mikhalyutina, K.A. Gar, K.A. Gorbyleva, L.P. Kofman, y S.L. Varhavskii, *C.A.* (1961) **55**:15521f.
- 52.- Ram C. Mehrotra, Rajesh K. Gupta, Audhesh, K. Rai, Vimal K. Jain, Bernard F. Hoskins, y Edward R.T. Tiekink *Inorg. Chem.* (1985) **24**, 3280.
- 53.- Miguel-Angel Muñoz-Hernández, Raymundo Cea-Olivares y Simón Hernández-Ortega *Inorg. Chim. Acta* (1996) **253**, 31.

- 54.- D.B. Sowerby, I. Haiduc, A. Barbul-Rossu y M. Salajan *Inorg. Chim. Acta* (1983) **68**, 87.
- 55.- C. Glidewell *Inorg. Chim. Acta* (1977) **25**, 159.
- 56.- D.C. Pantaleo y R.C. Johnson *Inorg. Chem.* (1971) **10**, 1298.
- 57.- a) Paolo Zannini, Antonio Constantino Fabretti, Aleardo Giusti, Carlo Preti y Giuseppe Tosi *Polyhedron* (1986) **5**(3) 871; b) Carlo Preti, Fabrizia Forghieri, Lorenzo Tassi y Giuseppe Tosi, *Polyhedron* (1988) **7**(14) 1231.
- 58.- R. Mattes y G. Pauleickhoff *Spectrochimica Acta* (1973) **29A** 1339.
- 59.- a) F. Bonati y R. Ugo *J. Organomet. Chem.* (1967) **10**, 257 ; b) T.N. Srivastava y V. Kumar *J. Organomet. Chem.* (1976) **107**, 55.
- 60.- R.C. Mehrotra, Rajesh K. Gupta, A.K. Rai y V.K. Jain *Polyhedron* (1984) **3**(6) 721.
- 61.- a) D.L. Reger, J.C. Baxter y D.G. Garza *Organometallics* (1990) **9**, 16; b) J.K. Jain y S. Chaudhury *J. Organomet. Chem.* (1994) **468**, 279.
- 62.- a) Raymundo Cea-Olivares, Rubén-Alfredo Toscano, Cristian Silvestru, Patricia García-García, Marcela López-Cardoso, Georgina Blass-Amador y Heinrich Noeth *J. Organomet. Chem.* (1995) **493**, 61 ; b) Raymundo Cea-Olivares, Rubén-Alfredo Toscano, Mirna Estrada, Cristian Silvestru, Patricia García-García, Marcela López-Cardoso y Georgina Blass-Amador *Applied Organomet. Chem.* (1995) **9**, 133.
- 63.- a) Renéé Bally *Acta Cryst.* (1967) **23**, 295; b) J.A. Cras, P.J.H.A.M. van de Leemput, J. Willemse y W.P. Bosman *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* (1977) **96**(3) 78; c) Gezina Beurskens, Paul T. Beurskens, J.H. Noordik, J. Willemse y J.A. Cras *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* (1979) **98**(6) 416.
- 64.- Para una revisión extensa de estos compuestos, consultar la tesis doctoral titulada "Influencia Estereoquímica del Par Electrónico Libre sobre la Geometría Molecular de Sistemas MX₆E y MX₄E Utilizando Derivados Fosfazénicos de Elementos Representativos" por García Montalvo, Verónica, México, 1996.
- 65.- CA **80** : 48114u
- 66.- a) J. Trotter y T. Zobel *J. Chem. Soc.* (1965) 4466; b) Milton R. Smith, Ralph A. Zingaro y Edward A. Meyers *J. Organomet. Chem.* (1969) **20**, 105; c) V.K. Bel'skii *Kristallografiya* (1982) **27**, 56; d) William S. Rees Jr., Virgil L. Goedken y Lawrence F. Brough *J. Organomet. Chem.* (1993) **449**, 125.
- 67.- H. Meinema, C. Romao y J. Noltes *J. Organomet. Chem.* (1973) **55**, 139.
- 68.- H. Meinema y J. Noltes *J. Organomet. Chem.* (1973) **63**, 243.
- 69.- H. Gilman y W.J. Trepka *J. Org. Chem.* (1961) **26**, 5202; N. Kostenko, S. Nesterova, N. Toldov, N. Skvortsov y V. Reikhsfeld *J. Gen. Chem. USSR* (1987) 632; Katashi Oita y Henry Gilman *J. Am. Chem. Soc.* (1957) **79**, 339.
- 70.- D. Hellwinkel y M. Bach *J. Organomet. Chem.* (1969) **17** 389.
- 71.- D. Brian Sowerby, Denise M. Wesolek y Michael J. Begley *J. Organomet. Chem.* (1985) **293** C5-C6.
- 72.- J. Bordner, G.O. Doak y T.S. Everett *J. Am. Chem. Soc.* (1986) **108**, 4206.
- 73.- Discover 95.0 e Insigth II son productos comercialmente disponibles de MSI Inc. San Diego Cal. EUA.
- 74.- Para una revisión en general de métodos SE se puede consultar J.J.P Stewart. *en Reviews in Computational Chemistry* Vol 1. Editado por K.B. Lipkowitz y D.B. Boyd, VCH Publishers Ney York (1990) 45.

- 75.- Antonio Grassi, Maria E. Amato, Kurt J. Irgolic, Giuseppe C. Pappalardo y Lajos Radics *Organometallics* (1993) **12**, 775.
- 76.- Gaussian 94, Revision B.3, por M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
- 77.- Ernest R. Davidson y David Feller *Chem. Rev.* (1986) **86**, 881.
- 78.- Kenichi Fukui *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1982) **21**(11) 801.
- 79.- J.A. Cogordan, M. Mayoral, E. Ángeles, R.A. Toscano y R. Martínez *Int. J. Quant. Chem.* (1998) aceptado.
- 80.- Francisco Giral *Productos Químicos y farmacéuticos* Vol. I Atlanta México (1946) 176.
- 81.- T.W. McGee Patente estadounidense 3,371,105 (1968); C.A. **68**:P959777q.
- 82.- E. Roberts y E.E. Turner *J. Chem. Soc.* (1926) 1207.
- 83.- I. Kageyama, N. Miyamura y K. Okamura; patente japonesa 11,632('63) (1960), C.A. **59**:P14009a.
- 84.- D. Reinhardt, D. Bianchi y D. Molle *Chem. Ber.* (1957) **90**, 1656; W. Kuchen y A. Rohrbeck *Chem. Ber.* (1972) **105**, 132; K. Issleib y A. Tzschach *Chem. Ber.* (1959) **92**, 704; W. Kuchen, H. Strolenberg y Y. Metten *Chem. Ber.* (1963) **96**, 1733.
- 85.- W. Higgins, P. Vogel y W. Craig *J. Am. Chem. Soc.* (1955) **77**, 1864.
- 86.- J. Fletcher, J. Hamilton, I. Hechenbleikner, E. Hoegberg, B. Sertl y J. Cassaday *J. Am. Chem. Soc.*, (1950) **72**, 2461.

Apéndice.

A continuación se presentan las coordenadas atómicas y los coeficientes de desplazamiento isotrópico obtenidos para los compuestos **1, 2, 3, 4, 6, 7, 7a, 10, 14, 15, 23, 24 y 25.**

Tabla A1. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para **1.**

Átomo	x	y	z	U(eq)
As(1)	1358(1)	1098(1)	1397(1)	39(1)
P(1)	2725(2)	1542(3)	432(1)	39(1)
S(1)	900(2)	3025(3)	802(1)	52(1)
S(2)	2720(3)	-1579(3)	454(1)	58(1)
O(1)	-2178(6)	2527(8)	1873(2)	58(2)
C(1)	-882(7)	-153(12)	1417(2)	37(2)
C(2)	-1144(9)	-2082(12)	1201(2)	49(3)
C(3)	-2731(10)	-3049(13)	1191(2)	61(3)
C(4)	-4095(9)	-2124(15)	1395(2)	60(3)
C(5)	-3832(8)	-293(14)	1620(2)	56(3)
C(6)	-2242(8)	688(11)	1634(2)	42(2)
C(7)	-735(8)	3697(12)	1951(2)	43(2)
C(8)	-1002(10)	5430(13)	2220(2)	58(3)
C(9)	318(11)	6772(13)	2322(2)	61(3)
C(10)	1943(10)	6482(12)	2161(2)	59(3)
C(11)	2190(9)	4811(12)	1889(2)	50(2)
C(12)	871(8)	3392(10)	1779(2)	39(2)
C(13)	2184(10)	2666(13)	-66(2)	60(3)
C(14)	4765(8)	2668(12)	585(2)	56(3)

Tabla A2. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para **2.**

Átomo	x	y	z	U(eq)
As	685(1)	3529(1)	42(1)	38(1)
P(1)	738(2)	3594(1)	-3179(1)	41(1)
S(1)	1143(2)	2321(1)	-1768(2)	49(1)
S(2)	-752(2)	4608(2)	-3218(1)	49(1)
O(1)	-98(4)	965(4)	1360(4)	56(2)
C(1)	-1273(5)	2203(5)	-489(5)	41(2)
C(2)	-2701(6)	2276(6)	-1634(6)	53(3)
C(3)	-4132(6)	1409(7)	-2005(6)	62(3)
C(4)	-4187(6)	429(6)	-1267(6)	60(3)
C(5)	-2813(6)	325(6)	-149(6)	50(3)
C(6)	-1369(5)	1207(5)	229(5)	41(2)
C(7)	1453(5)	1767(5)	2053(5)	41(2)
C(8)	2491(7)	1356(6)	3247(6)	56(3)
C(9)	4080(7)	2091(7)	4063(6)	66(3)
C(10)	4650(7)	3230(7)	3741(6)	69(3)
C(11)	3633(6)	3621(6)	2551(6)	55(3)
C(12)	2018(5)	2878(5)	1677(5)	39(2)
C(13)	93(7)	2363(6)	-5020(6)	60(3)
C(14)	-1498(8)	1286(7)	-5749(7)	91(4)
C(15)	2634(7)	4725(6)	-2673(7)	60(3)
C(16)	3417(8)	5877(7)	-1195(8)	87(4)

Tabla A3. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para 3.

Átomo	x	y	z	U(eq)
As	363(1)	822(1)	153(1)	35(1)
P	597(2)	873(1)	-2776(1)	31(1)
S(1)	901(2)	1471(1)	-1319(1)	41(1)
S(2)	-372(2)	97(1)	-2541(1)	44(1)
O(1)	-882(5)	2052(2)	1236(4)	52(2)
C(1)	1281(7)	1353(3)	1442(5)	34(2)
C(2)	2722(7)	1220(3)	2080(5)	48(3)
C(3)	3430(8)	1569(3)	3024(6)	58(3)
C(4)	2666(9)	2069(3)	3352(6)	57(3)
C(5)	1254(8)	2215(3)	2750(5)	50(3)
C(6)	549(7)	1864(3)	1796(5)	37(2)
C(7)	-1987(7)	1660(3)	668(5)	39(2)
C(8)	-3475(8)	1859(3)	616(5)	53(3)
C(9)	-4658(9)	1500(4)	67(6)	64(3)
C(10)	-4396(8)	939(4)	-399(6)	68(3)
C(11)	-2928(8)	750(4)	-345(6)	65(3)
C(12)	-1698(7)	1102(3)	183(5)	41(2)
C(13)	-486(6)	1300(3)	-4005(4)	30(2)
C(14)	-1277(7)	1825(3)	-3855(5)	43(2)
C(15)	-2140(7)	2113(3)	-4828(6)	53(3)
C(16)	-2242(7)	1875(3)	-5953(6)	55(3)
C(17)	-1469(8)	1350(3)	-6116(6)	54(3)
C(18)	-588(7)	1067(3)	-5151(5)	42(2)
C(19)	2471(7)	792(3)	-3160(5)	38(2)
C(20)	3157(8)	235(3)	-3164(6)	60(3)
C(21)	4619(9)	190(4)	-3462(7)	73(4)
C(22)	5347(9)	699(5)	-3726(7)	76(4)
C(23)	4678(8)	1249(4)	-3720(6)	64(3)
C(24)	3241(7)	1306(3)	-3443(5)	54(3)

Tabla A4. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para 4.

Átomo	x	y	z	U(eq)
S(1)	1301(1)	2203(1)	2770(1)	56(1)
S(2)	1295(1)	5436(1)	1981(2)	70(1)
P	547(1)	3885(1)	2283(1)	46(1)
C(1)	2439(4)	6(6)	129(6)	62(2)
C(2)	2492(4)	-1339(6)	-49(7)	77(2)
C(3)	2749(5)	-2145(6)	860(8)	90(3)
C(4)	2975(5)	-1643(6)	1955(7)	82(3)
C(4A)	2930(4)	-300(6)	2158(5)	63(2)
S(S)	3194(2)	259(2)	3613(2)	94(1)
C(5A)	3719(4)	1835(8)	3423(6)	82(3)
C(6)	4407(5)	2149(11)	4235(8)	119(5)
C(7)	4832(7)	3369(16)	4200(10)	154(7)
C(8)	4579(7)	4217(14)	3335(12)	158(7)
C(9)	3895(5)	3943(8)	2521(8)	99(3)
C(9A)	3444(4)	2724(7)	2571(5)	70(2)
As(10)	2469(1)	2421(1)	1427(1)	56(1)
C(10A)	2650(3)	539(5)	1233(5)	53(2)
C(11)	-213(4)	4001(5)	3521(5)	69(2)
C(12)	-163(5)	3439(7)	1043(6)	85(3)

Tabla A5. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para **6**.

Átomo	x	y	z	U(eq)
S(1)	4745(2)	859	2237(2)	41(1)
S(2)	2017(3)	1817(2)	-1020(3)	61(1)
P	4422(2)	1422(2)	72(2)	37(1)
C(1)	5192(12)	-1189(5)	2813(11)	52(3)
C(2)	5925(14)	-1910(5)	3609(12)	62(4)
C(3)	4955(14)	-2378(5)	4261(12)	63(4)
C(4)	3207(15)	-2157(5)	4097(11)	61(4)
C(4A)	2516(11)	-1436(4)	3336(9)	45(3)
S(5)	257(3)	-1205(2)	3082(3)	60(1)
C(5A)	359 (8)	-143(5)	3576(8)	44(2)
C(6)	-531(10)	116(7)	4566(9)	54(3)
C(7)	-598(11)	953(6)	4899(10)	58(3)
C(8)	224(12)	1509(6)	4243(11)	60(3)
C(9)	1127(12)	1260(5)	3233(10)	50(3)
C(9A)	1225(10)	436(5)	2912(8)	43(2)
As(10)	2342(1)	-9(1)	1452(1)	40(1)
C(10A)	3494(10)	-929(4)	2676 (8)	40(2)
C(11)	6106(10)	2217(4)	698(9)	41(2)
C(12)	5883(14)	2834(5)	1653(11)	62(4)
C(13)	7146(14)	3453(6)	2192(13)	65(4)
C(14)	8600(13)	3483(5)	1692(11)	58(3)
C(15)	8808(11)	2865(5)	677(10)	51(3)
C(16)	7574(11)	2248(5)	195(9)	49(3)
C(17)	5244(9)	688(4)	-1033(8)	39(2)
C(18)	6658(10)	171(5)	-280(8)	49(3)
C(19)	7295(11)	-373(6)	-1139(12)	60(3)
C(20)	6523(12)	-384(6)	-2753(10)	58(3)
C(21)	5136(12)	134(6)	-3494(9)	57(3)
C(22)	4449(11)	657(5)	-2648(9)	46(3)

Tabla A6. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para 7.

Átomo	x	y	z	U(eq)
C(1)	1394(8)	5471(6)	1058(7)	53(2)
C(2)	939(9)	6650(7)	266(7)	59(2)
C(3)	1679(9)	6856(6)	-1119(7)	57(2)
C(4)	2884(9)	5869(7)	-1725(7)	60(2)
C(4A)	3358(7)	4685(6)	-954(6)	44(1)
S(5)	4943(3)	3422(2)	-1756(2)	67(1)
C(5A)	3860(8)	2060(6)	-1034(6)	48(2)
C(6)	3742(9)	1313(7)	-1881(7)	59(2)
C(7)	2985(10)	215(7)	-1318(8)	69(2)
C(8)	2298(10)	-132(7)	57(8)	65(2)
C(9)	2385(8)	623(6)	902(6)	51(2)
C(9A)	3151(7)	1715(6)	371(6)	41(1)
As(10)	3507(1)	2784(1)	1455(1)	45(1)
C(10A)	2630(8)	4478(6)	457(6)	43(1)
S(11)	992(2)	2639(2)	3204(2)	53(1)
S(12)	-217(3)	2168(2)	6465(2)	64(1)
P(13)	1813(2)	2129(2)	4900(2)	47(1)
O(1)	3155(6)	3013(5)	4717(4)	65(1)
O(2)	3180(6)	808(5)	4817(5)	66(1)
C(11)	2625(12)	4288(8)	5014(9)	96(3)
C(12)	2632(10)	-439(7)	5116(8)	74(2)

Tabla A7. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para 10.

Átomo	x	y	z	U(eq)
S(1)	4115(2)	2520(2)	1708(1)	50(1)
S(2)	4929(2)	3005(2)	-1167(1)	63(1)
P(1)	3223(2)	3014(1)	134(1)	40(1)
O(1)	1941(4)	4305(3)	138(3)	46(1)
O(2)	2092(4)	2102(3)	268(3)	49(1)
C(1)	3789(7)	-287(6)	3733(5)	61(3)
C(2)	4143(8)	-1455(6)	4534(6)	71(3)
C(3)	3413(10)	-1622(7)	5696(6)	84(3)
C(4)	2301(9)	-615(7)	6062(6)	77(3)
C(4A)	1936(7)	566(6)	5281(5)	61(2)
S(5)	499(2)	1885(2)	5764(2)	84(1)
C(5A)	1527(7)	3157(6)	5274(5)	66(3)
C(6)	1590(10)	3896(8)	6050(7)	90(4)
C(7)	2341(11)	4903(9)	5653(8)	104(5)
C(8)	3077(10)	5188(8)	4486(7)	88(4)
C(9)	3047(7)	4458(6)	3705(5)	61(3)
C(9A)	2266(6)	3454(5)	4087(4)	49(2)
As(10)	1929(1)	2439(1)	3068(1)	48(1)
C(10A)	2661(6)	740(5)	4099(4)	50(2)
C(11)	2318(6)	5583(5)	-30(5)	51(2)
C(12)	2083(9)	6339(6)	-1250(5)	77(3)
C(13)	1260(8)	6194(6)	942(6)	69(3)
C(14)	2615(7)	721(5)	236(6)	60(3)
C(15)	1576(8)	9(6)	1190(7)	82(3)
C(16)	2583(9)	573(7)	-985(6)	85(4)

Tabla A8. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para **7a**.

Átomo	x	y	z	U(eq)
C(1)	1032(18)	3590(6)	5521(8)	68(4)
C(1A)	476(14)	4213(5)	6007(6)	48(3)
C(2)	-327(20)	3237(6)	4891(8)	73(4)
C(3)	-2299(19)	3518(6)	4712(8)	72(4)
C(4)	-2864(15)	4141(6)	5145(7)	58(4)
C(4A)	-1496(13)	4495(5)	5794(7)	49(3)
O(5)	-2293(9)	5111(4)	6157(5)	58(2)
C(5A)	-1327(14)	5527(5)	6877(6)	48(3)
C(6)	-2548(16)	6093(6)	7168(7)	66(4)
C(7)	-1787(20)	6556(7)	7871(9)	83(5)
C(8)	205(19)	6459(7)	8289(8)	75(4)
C(9)	1396(16)	5914(6)	7979(7)	63(4)
C(10A)	651(12)	5427(5)	7275(6)	47(3)
As(10)	2487(1)	4681(1)	6872(1)	53(1)
S(11)	2045(4)	3902(2)	8156(2)	75(1)
S(12)	5204(5)	3182(2)	9779(2)	83(1)
P(13)	5008(4)	3795(2)	8664(2)	67(1)
O(14)	6591(15)	3699(5)	7848(8)	55(3)
O(14A)	5282(40)	3177(14)	7566(18)	80(10)
C(15)	6973(18)	2940(7)	7441(10)	81(5)
C(17)	7442(17)	4841(7)	9321(9)	79(5)
O(16)	5533(15)	4659(6)	8898(7)	62(4)
O(16A)	6560(34)	4179(23)	8438(22)	92(16)

Tabla A9. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para **14**.

Átomo	x	y	z	U(eq)
C(1)	3524(11)	-667(4)	5047(7)	43(2)
C(2)	4087(12)	-1261(4)	5460(8)	54(3)
C(3)	4243(13)	-1748(4)	4644(9)	56(3)
C(4)	3802(12)	-1651(4)	3366(8)	50(3)
C(4A)	3210(11)	-1061(4)	2939(7)	41(2)
S(5)	2579(3)	-949(1)	1276(2)	52(1)
C(5A)	440(12)	-624(4)	1285(7)	44(3)
C(6)	-1027(14)	-893(4)	534(8)	59(3)
C(7)	-2655(14)	-636(5)	559(9)	63(4)
C(8)	-2904(13)	-137(5)	1332(9)	64(3)
C(9)	-1500(12)	141(4)	2050(7)	51(3)
C(9A)	196(10)	-99(3)	2039(7)	40(2)
As(10)	2367(1)	248(1)	2941(1)	37(1)
C(10A)	3058(10)	-562(3)	3744(7)	36(2)
S(1)	1305(3)	648(1)	4642(2)	44(1)
C(11)	1189(11)	1454(3)	4206(7)	40(2)
S(2)	1147(5)	1683(1)	2709(2)	69(1)
N(12)	1085(10)	1842(3)	5146(6)	44(2)
C(12)	1190(12)	1660(4)	6480(7)	46(3)
C(13)	1152(21)	2275(5)	7171(9)	89(5)
C(14)	735(27)	2760(5)	6265(11)	117(8)
C(15)	865(17)	2529(4)	4985(9)	65(4)

Tabla A10. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para 15.

Átomo	x	y	z	U(eq)
S(1)	7735(1)	-1183(2)	6360(1)	47(1)
S(2)	6329(1)	797(2)	5805(1)	54(1)
C(1)	8716(3)	-1172(9)	7618(2)	48(2)
C(2)	9293(4)	-1473(9)	8069(3)	57(2)
C(3)	9723(4)	196(10)	8352(3)	60(2)
C(4)	9535(4)	1430(9)	8194(3)	53(2)
C(4A)	8950(3)	1739(7)	7750(2)	40(2)
S(5)	8695(1)	3808(2)	7572(1)	50(1)
C(5A)	8738(3)	3818(7)	6878(2)	42(2)
C(6)	9161(4)	5033(8)	6682(3)	52(2)
C(7)	9219(4)	5023(9)	6150(3)	59(3)
C(8)	8871(4)	3782(10)	5806(3)	58(2)
C(9)	8430(3)	2567(8)	6004(2)	45(2)
C(9A)	8354(3)	2592(7)	6536(2)	38(2)
As(10)	7673(1)	1106(1)	6852(1)	37(1)
C(10A)	8543(3)	436(7)	7450(2)	38(2)
C(11)	6784(3)	-1021(8)	5920(2)	42(2)
N(12)	6508(3)	-2417(6)	5685(2)	46(2)
C(13)	5720(4)	-2515(9)	5323(3)	56(2)
C(14)	5759(4)	-3508(9)	4837(3)	58(2)
O(15)	6065(3)	-5103(6)	4976(2)	64(2)
C(16)	6842(4)	-4991(8)	5289(3)	56(2)
C(17)	6866(4)	-4050(8)	5801(3)	53(2)

Tabla A11. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para 23.

Átomo	x	y	z	U(eq)
As(1)	3854 (1)	12677(1)	1204(1)	31(1)
O(1)	6820(7)	15650(6)	1799(5)	54(3)
O(2)	3318(9)	12735(7)	2275(5)	48(3)
O(3)	2624(7)	11177(6)	337(5)	45(2)
C(1)	6141(9)	12917(9)	1435(5)	33(3)
C(2)	6716(12)	11705(10)	1356(7)	51(4)
C(3)	8385(13)	11935(12)	1593(8)	64(5)
C(4)	9479(11)	13397(12)	1905(7)	54(4)
C(5)	8901(11)	14588(10)	1951(7)	48(4)
C(6)	7229(10)	14338(9)	1717(6)	37(3)
C(7)	5308(10)	15746(9)	1400(6)	37(3)
C(8)	5339(12)	17165(9)	1348(7)	46(4)
C(9)	3921(12)	17396(10)	985(7)	50(4)
C(10)	2481(12)	16227(11)	635(7)	51(4)
C(11)	2418(11)	14803(10)	654(7)	47(4)
C(12)	3868(10)	14567(8)	1058(6)	31(3)
As(2)	2230(1)	9590(1)	3230(1)	37(1)
O(4)	2695(10)	9964(8)	5468 (4)	61(3)
O(5)	393(8)	8463(7)	2419(4)	54(3)
O(6)	3523(7)	10347(6)	2650(4)	43(2)
C(13)	1771(10)	10 9 73 (9)	4196(6)	41(3)
C(14)	1157(14)	12085(11)	3965(8)	60(5)
C(15)	882(15)	13135(13)	4659(10)	70(5)
C(16)	1208(15)	13096(13)	5612(10)	76(6)
C(17)	1801(13)	12041(12)	5860(8)	63(5)
C(18)	2069(11)	10976(10)	5129(7)	48(4)
C(19)	3006(11)	8752(10)	4910(6)	45(3)
C(20)	3513(12)	7855(13)	5441(8)	60(5)
C(21)	3898(14)	6638(13)	4968(9)	66(5)
C(22)	3746(14)	6234(12)	4001(10)	68(5)
C(23)	3261(12)	7125(10)	3480(8)	52(4)
C(24)	2911(10)	8389(9)	3930(6)	41(3)
O(1w)	277(9)	8830(8)	719(6)	56(3)

Tabla A12. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para **24**.

Átomo	x	y	z	U(eq)
O(1)	1638(4)	1038(3)	4614(3)	47(1)
O(2)	-1499(4)	730(3)	4077(3)	47(1)
C(1)	-24(7)	-1097(4)	2250(5)	54(2)
C(2)	381(8)	-1839(5)	1378(6)	67(2)
C(3)	1401(8)	-1551(6)	573(6)	71(3)
C(4)	2007(7)	-517(6)	549(5)	63(2)
C(4A)	1605(6)	270(5)	1411(4)	47(2)
S(5)	2523(2)	1543(1)	1370(2)	63(1)
C(5A)	1189(6)	2528(4)	1800(4)	40(1)
C(6)	1253(6)	3554(5)	1247(5)	49(2)
C(7)	327(7)	4393(5)	1573(5)	53(2)
C(8)	-717(7)	4233(4)	2437(5)	57(2)
C(9)	-785(6)	3213(4)	3010(5)	46(2)
C(9A)	204(5)	2373(4)	2709(4)	37(1)
As(10)	136(1)	989(1)	3501(1)	36(1)
C(10A)	604(6)	-40(4)	2281(5)	41(1)

Tabla A13. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y coeficientes de desplazamiento isotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para **25**.

Átomo	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	882(1)	9592(1)	9186(1)	24(1)
O(1)	48(3)	10471(1)	9193(2)	29(1)
C(1)	-589(4)	8885(2)	8088(3)	26(1)
C(2)	-2093(4)	8931(2)	7896(4)	31(1)
C(3)	-2998(4)	8465(2)	7123(4)	38(1)
C(4)	-2414(5)	7948(2)	6534(4)	39(1)
C(5)	-927(4)	7885(2)	6728(4)	32(1)
C(6)	-33(4)	8354(2)	7516(3)	28(1)
O(2)	1464(3)	8306(2)	7874(3)	36(1)
C(7)	2174(4)	7971(2)	7044(4)	31(1)
C(8)	1919(6)	8132(3)	5685(4)	52(1)
C(9)	2697(8)	7799(4)	4905(6)	78(2)
C(10)	3681(6)	7348(4)	5441(7)	81(2)
C(11)	3936(5)	7180(3)	6776(8)	74(2)
C(12)	3194(5)	7506(2)	7644(5)	45(1)
C(13)	1907(4)	9871(2)	7633(3)	28(1)
C(14)	1197(4)	10296(2)	6583(4)	33(1)
C(15)	1760(5)	10412(2)	5473(4)	40(1)
C(16)	3021(5)	10097(2)	5374(4)	40(1)
C(17)	3755(5)	9695(2)	6403(4)	40(1)
C(18)	3201(4)	9590(2)	7541(4)	31(1)
O(3)	4076(3)	9185(2)	8500(3)	39(1)
C(19)	4035(4)	9124(2)	9843(4)	31(1)
C(20)	2863(4)	9244(2)	10393(4)	30(1)
C(21)	3031(5)	9118(2)	11775(4)	35(1)
C(22)	4340(5)	8897(2)	12580(4)	42(1)
C(23)	5494(5)	8782(2)	12010(5)	45(1)
C(24)	5353(4)	8891(2)	10656(4)	39(1)