

4



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

Influencia de la constricción del ángulo interno de los compuestos 1,3,2-ditia-metalolanos con As, Sb, y Sn, en la forma de coordinación de los ligantes fosforoditioatos 5,5-dietil-2,2-ditio-1,3,2-dioxafosforinano y 4-terbutil-2,2-ditio-1,3,2-dioxafosfolano

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
QUIMICO  
PRESENTA:

JOAQUIN BARROSO FLORES



MEXICO. D. F.

2001



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.

**Jurado asignado**

**Presidente**            **Martha Rodríguez Pérez**

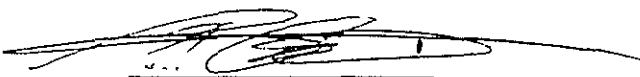
**Vocal**                **Lena Ruiz Azuara**

**Secretario**         **Raymundo Cea Olivares**

**1er suplente**        **Laura María Gasque Silva**


**2º suplente**         **Mirna Rosa Estrada Yañez**

**Sitio donde se desarrolló el tema: Instituto de Química, UNAM.**



---

**Dr. Raymundo Cea Olivares**  
Asesor del tema



---

**Joaquín Barroso Flores**  
Sustentante

A mis padres, pues lo que llegue a ser se los deberé a ustedes por sus cuidados, amor, sacrificios, consejos y guía. Los quiero mucho, espero estén tan orgullosos de mi como yo lo estoy de ustedes.

A Janet. Te quiero mucho hermanita, ya te veré cuando estés en estos trámites tu también.  
Suerte

A mis abuelitos Eduardo Barroso Olascoaga y Ma. del Carmen Hernández Rocha (†) por tanto amor y consentimientos. Su presencia siempre ha sido y será fundamental en mi vida. Les dedico este trabajo y lo que de él resulte. Los quiero mucho

A mis abuelitos Alfredo Flores Gamma (†) y Ma. del Carmen Ibarra Gutiérrez (†), por su cariño y tantas pláticas sobre aviación y cine.

A Michelle. Gracias por estar a mi lado a lo largo de esta carrera, en buenas y malas, te dedico este trabajo diciéndote lo mucho que te amo, eres muy especial para mí. Gracias por todo tu amor y tus locuras con las que han hecho mucho más placentera la vida en la carrera. Tu también llenas mi mundo con tu sonrisa

A mis amigos de la facultad: Angie, Emma, Rocío, Josefina, Esteban, Eli, etc. (ustedes saben quienes son) por las idas al cine, a comer y los buenos ratos.

A todos en el laboratorio 6 del Instituto de Química: Graciellita, Verónica, Eddie, Yazmin, Ricardo y en especial a Adriana (mi mamá) por la ayuda que me brindó para la realización de este trabajo, pero sobre todo por su incomparable y sincera amistad.

Al Dr. Raymundo Cea Olivares por recibirme en su laboratorio y por el inmerecido concepto en el que me tiene.

*"No busco para encontrar, sino para seguir buscando."*

Ángel Flores (Director y escritor de Cine Nacional)

# Índice.

	Página
1. Introducción.....	1
2. Antecedentes.....	3
2.1 Características generales de los elementos Arsénico, Antimonio y Estaño. ....	3
2.2 Características generales de los ligantes fosforoditioatos y sus principales patrones de coordinación.....	4
2.3 Química Supramolecular de los complejos dialquilfosforoditioatos.....	7
2.4 Complejos dialquilditiofosfóricos de As (III), Sb (III) y Sn (IV).....	9
2.5 Estudios estructurales a través de Resonancia Magnética Nuclear de $^{119}\text{Sn}$ y $^{31}\text{P}$ .....	12
Referencias.....	16
3. Hipótesis.....	19
4. Objetivos.....	19
5. Resultados.....	21
5.1 Generalidades de los complejos obtenidos.....	21
5.2 Espectroscopía de IR.....	23
5.3 Espectrometría de masas.....	24
5.4 Análisis estructural por RMN.....	26
5.5 Análisis estructural por difracción de Rayos X del sulfuro de 1,3,2-ditíaaarsolano.....	29
Referencias.....	34
6. Análisis de resultados.....	35

Referencias.....	38
7. Conclusiones.....	39
8. Sección experimental.....	41
Referencias.....	44
Apéndice A	
Algunas espectroscopías.....	45
Apéndice B	
Datos cristalográficos para el sulfuro de 1,3,2-ditioarsolano.....	62

# 1. Introducción.

Para los químicos que trabajaron antes de finalizar la primera mitad del siglo XIX, la identificación de un compuesto resultaba una labor muy ardua que podía llegar a durar mucho tiempo, y que consistía en determinar, por métodos químicos, los elementos de los cuales estaba constituido, así como la proporción en la que estaban combinados. Con el advenimiento de la teoría estructural en 1858 desarrollada en Alemania por Kekule, como parte del enorme desarrollo que tuvo la química orgánica en esa época, la sola descripción de la forma en que los elementos se combinaban para formar un compuesto se volvió insuficiente, cambiando la pregunta de *¿qué elementos contiene?* a *¿de qué forma se hallan unidos entre sí?* El problema de la descripción molecular de los compuestos químicos se volvió a complicar a mediados del siglo XX con el auge de técnicas como la Resonancia Magnética Nuclear y la difracción de rayos X, puesto que estas técnicas nos permiten conocer con mayor profundidad la estructura molecular de los compuestos y no sólo responder a la pregunta *¿de qué forma se hallan unidos entre sí los átomos?* sino *¿están de verdad unidos entre sí los átomos?*

Actualmente consideramos que existe una interacción entre dos átomos cuando la distancia entre sus núcleos es menor que la suma de sus radios de Van der Waals. La mayoría de las ocasiones los enlaces entre dos elementos dados, en diferentes compuestos, caen dentro de valores muy cercanos con diferencias de unas cuantas décimas de armstrong, por lo que pretender dar un valor absoluto de la distancia internuclear que existe entre dos átomos enlazados, resulta impreciso. Existen compuestos en los que la distancia interatómica se encuentra fuera de este intervalo, pero aun sigue siendo menor que la suma de sus radios de Van der Waals. Es entonces cuando no podemos afirmar que existe un enlace covalente entre estos dos átomos, por lo que llamamos a esta unión una "interacción secundaria".

En el caso de la química de coordinación, resulta de capital importancia conocer la manera en que el o los ligantes, se encuentran unidos al metal para poder explicar desde la geometría del compuesto obtenido hasta sus propiedades ópticas y magnéticas.

La presente tesis hace referencia a los ligantes conocidos como dialquilfosforoditioatos (o dialquilditiofosfatos) y los complejos que forman con ditiolatos.

cíclicos de metales representativos, específicamente, los compuestos 2-cloro-1,3,2-ditiametalolanos de As (III), Sb (III) y nBu-Sn (IV) Las características estéricas y electrónicas tanto de los ligantes como de los centros de coordinación determinan la estructura del complejo resultante La elucidación de esta estructura se realiza a través de las técnicas de espectroscopía de IR, espectrometría de masas, RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  y  $^{119}\text{Sn}$ , así como por difracción de rayos X de monocristal en caso de ser posible



## 2. Antecedentes.

### 2.1 Características generales de los elementos Arsénico, Antimonio y Estaño.

El presente trabajo se aboca a la química de coordinación de tres metales representativos pesados, As, Sb y Sn

Los elementos del grupo 15 forman compuestos organometálicos estables en los que la fuerza del enlace M—C decrece conforme aumenta el tamaño del metal. Esta misma tendencia se observa para el enlace M—M, lo cual explica que existan pocos casos de compuestos que contengan un enlace Bi—Bi con respecto de los que contienen la unidad As—As. Los enlaces con grupos arilo son más fuertes que con grupos alifáticos<sup>1</sup>.

Se sabe que los compuestos tricoordinados de As y Sb (III) presentan una geometría tetraédrica en la que la cuarta posición se encuentra ocupada por un par de electrones que pueden estar sin enlazar o participando en interacciones con otras especies. Las barreras energéticas de inversión alrededor de estos átomos son lo suficientemente altas como para permitir la resolución de una mezcla racémica. En 1952 Sutherland y Costain<sup>2</sup> determinaron por métodos espectroscópicos los tiempos de inversión media a temperatura ambiente para los compuestos MH<sub>3</sub> (donde M = N, P y As) y AsD<sub>3</sub>, obteniendo los valores de  $2.5 \times 10^{-11}$  s,  $2.3 \times 10^{-6}$  s, 1.4 años y  $3.5 \times 10^7$  años, respectivamente. Dos años después Weston confirmó los valores anteriores, expresando sus resultados en términos de la temperatura necesaria para que el tiempo de inversión media fuese de 2 horas, obteniendo los siguientes resultados: NMe<sub>3</sub> - 168 °C, PMe<sub>3</sub> +7 °C, AsMe<sub>3</sub> +107 °C y SbMe<sub>3</sub> +67 °C. Estos dos trabajos soportan la idea de que mezclas racémicas de arsinas y estibinas pueden resolverse en condiciones normales de presión y temperatura, mientras que en aminas y ciertas fosfinas esto no es posible. Por ejemplo, la barrera de inversión de la arsina quiral MeEtφAs (III) es de 177 kJ/mol, mientras que para la fosfina análoga<sup>3</sup> la barrera de inversión es de 140 kJ/mol. En el caso del compuesto quiral de Sb φ(1-naftil)(p-HO<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Sb (III) no se observa que ocurra racemización incluso bajo condiciones de reflujo en *p*-xileno durante 2 horas<sup>4</sup>.

## 2.2 Características generales de los ligantes fosforditioatos y sus principales patrones de coordinación.

La química de los compuestos dialquilditiofosforados ha sido ampliamente estudiada desde hace tiempo pues se les han dado diversos usos, tales como aditivos en aceites lubricantes<sup>5</sup>, plaguicidas, agentes extrayentes e incluso, de manera más reciente, como agentes terapéuticos contra el cáncer<sup>6</sup>.

A pesar de que la relevancia industrial en campos que van desde la agroquímica hasta la terapéutica, es enorme, dentro del ámbito académico es otra característica interesante la que ha llamado primordialmente la atención de los investigadores: Los variados patrones de coordinación que presentan frente a diferentes elementos, así como el cambio que sufre dicho patrón al cambiar el, o los, grupos alquilo.

Los alquifosforditioatos son ligantes bidentados que consisten en ésteres de ácidos dialquilditiofosfóricos (Fig 2.1) Estos son monoácidos fuertes de olor desagradable, cuyos valores de pKa oscilan entre -1.1 y 0.22<sup>7</sup> Una vez que se encuentran en su forma aniónica pueden unirse a centros metálicos con uno o ambos átomos de azufre.

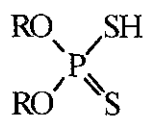


Fig 2.1

La estructura de la base conjugada, el anión fosforditioato, se puede describir a través de dos estructuras en resonancia a y b (Fig 2 2)



Fig 2 2 Estructuras resonantes del anión fosforditioato.

Cada una de estas formas resonantes puede predominar en ciertos casos. De este modo tenemos que metales blandos tienden a interactuar con el híbrido **a** formando enlaces covalentes metal-azufre. Tal es el caso de los complejos formados con metales representativos. En estos compuestos el segundo átomo de azufre no participa en ningún

tipo de interacción con el metal (coordinación monodentada, ver Figura 2.3, patrón 2), manteniendo el carácter de doble enlace con el átomo de fósforo, el cual, según mediciones en polisulfuros de fósforo y cálculos *ab initio*<sup>8</sup>, indican que su longitud se encuentra entre 1.89 y 1.98 Å, mientras que la distancia P—S tiene una longitud que oscila entre 2.08 y 2.14 Å. En ocasiones, cuando el tamaño del metal lo permite, este segundo átomo de S puede participar en un enlace donador (patrón 3) o en una interacción secundaria (patrón 4), con el metal (coordinación anisobidentada o bidentada asimétrica). Esta segunda unión M-S se ve reflejada en la alteración del carácter de doble enlace P=S, dependiendo de la fuerza de esta acción donadora. En el patrón de coordinación 3 el enlace donador M-S es sólo ligeramente más largo que el covalente. Para el caso del patrón 4 en el que existe una interacción secundaria, la distancia interatómica entre el metal y el segundo átomo de azufre se encuentra en un valor intermedio entre la suma de sus radios covalentes y el valor del enlace covalente M-S presente en la misma molécula. Estas interacciones secundarias son difíciles de reconocer debido a que los radios covalentes, o los de Van der Waals, no se encuentran definidos con exactitud y se adoptan valores establecidos por convención para efectos de realizar comparaciones.

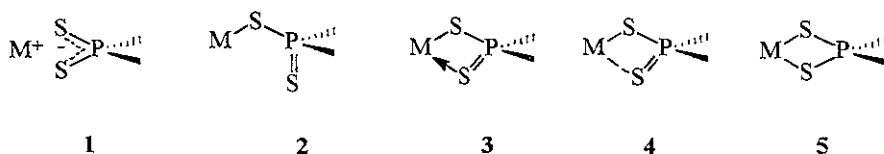
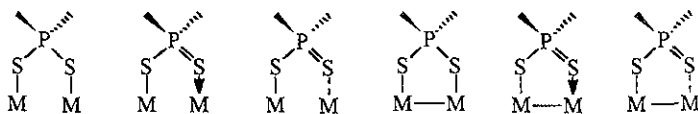


Fig 2.3 Principales patrones de coordinación del ligante fosforoditioato

Por su parte, el híbrido **b** es preferido por metales duros, como los alcalinos, alcalinoterreos y transicionales en altos números de oxidación. Con los elementos de las dos primeras familias la interacción metal-ligante tiene un mayor carácter iónico (patrón 1), mientras que con elementos transicionales la unión tiende a ser isobidentada (patrón 5) en la que ambos enlaces M-S son prácticamente de la misma longitud al igual que los enlaces P-S. Lo anterior corresponde a una deslocalización de la carga negativa a lo largo del fragmento S—P—S. Cabe mencionar que aun con metales alcalinos la unidad del anión fosforoditioato no siempre es totalmente simétrica, como lo muestran las mediciones de las longitudes del enlace P—S hechas mediante difracción de rayos X<sup>9</sup>

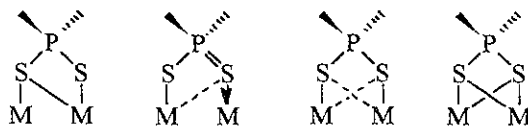
Los patrones de coordinación de este tipo de ligantes bidentados se clasifican de acuerdo al tipo de enlaces que forman con el átomo central, así como al número de estos presentes en cada unidad. En la nomenclatura de dichos patrones, la primer parte del nombre expresa el número de átomos metálicos a los que se halla unido cada molécula del ligante, mientras que la segunda parte denota el número de enlaces formados por el mismo<sup>9</sup>. De lo anterior se desprende que los patrones de coordinación mencionados hasta el momento sean conocidos como monometálico monoconectivo (2) y monometálico biconectivos (1, 3, 4 y 5) Frecuentemente estos patrones no agotan las capacidades donadoras del ligante y un segundo átomo metálico es involucrado La forma más simple es la unión de uno de los átomos de azufre a dos átomos metálicos en forma de puente dejando al segundo átomo de S conservar su carácter de doble enlace con el átomo de P. Más frecuentes son las coordinaciones biconectivas que se muestran a continuación

#### Coordinación bimetalica biconectiva:

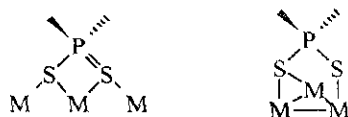


Se conocen casos en los que posteriores interacciones metal-ligante aparecen, produciendo los patrones de coordinación bimetalico tri y tetraconectivo, así como el patrón trimetalico triconectivo Sin embargo, estos ejemplos son muy poco frecuentes<sup>9</sup>

#### Coordinación bimetalica tri y tetraconectiva:

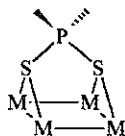


#### Coordinación trimetalica triconectiva:



### Coordinación tetrametálica tetraconectiva:

Hasta el año de 1995 sólo se tenía conocimiento de una estructura tetrametálica tetraconectiva, presente en un cúmulo cúbico de  $\text{Cu}_8^{10}$



### 2.3 Química Supramolecular de los complejos dialquilfosforoditioatos.

Se ha mencionado anteriormente que es muy común que los ligantes fosforoditioatos no agoten sus capacidades donadoras de electrones, así como los metales pueden no tener satisfechas sus capacidadesceptoras, dando como resultado la asociación de una unidad del complejo con otra molécula vecina. Lo anterior constituye otra característica estructural interesante que presentan los complejos fosforoditioatos, principalmente los de metales representativos, que conlleva a obtener variados patrones de asociaciones supramoleculares. Lehn define como química supramolecular *a la química de ensamblajes y enlaces intermoleculares*<sup>11</sup>. Tales asociaciones son observadas comúnmente cuando el centro de coordinación se trata de una unidad metálica, u organometálica, de baja funcionalidad<sup>1</sup> en la que el metal requiere de un alto número de coordinación. En estos casos, el ligante satisface las valencias primarias del átomo metálico y además participa en la formación de interacciones secundarias con el metal de otra molécula, llevando a la formación de dímeros, trímeros e incluso hasta arreglos poliméricos supramoleculares (Fig 2.4).

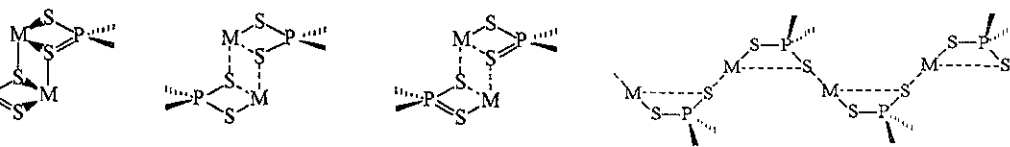
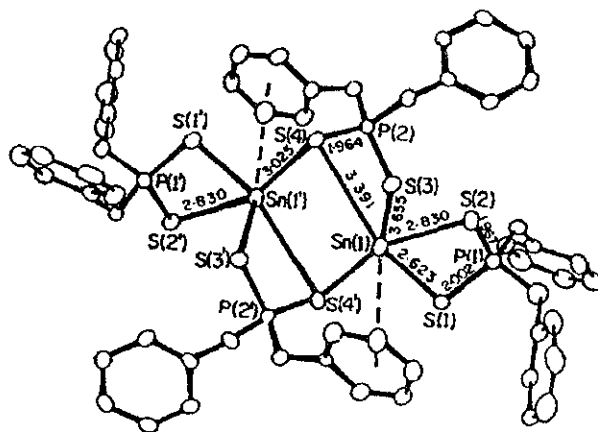


Fig 2.4 Algunos patrones de asociaciones supramoleculares en complejos fosforoditioatos

<sup>1</sup> Baja funcionalidad se refiere a que los sustituyentes unidos al átomo metálico son fácilmente reemplazables por otros ligandos

Cómo ejemplo de este tipo de dimerizaciones tenemos al compuesto  $\text{Sn}(\text{S}_2\text{P}(\text{O}\phi)_2)_2$ <sup>12</sup>, que además constituye uno de los pocos ejemplos de fosforoditioatos con  $\text{Sn}(\text{II})$  que se han sintetizado, en donde el átomo de estaño se une a un fenilo de manera  $\eta^6$ - $\text{C}_6\text{H}_5$ , lo cual hace a este compuesto aun más interesante (Fig 2.5) En estado sólido es un dímero que contiene dos ligantes quelantes y dos ligantes puentes (bimetálicos triconectivos). Ambos tipos de ligantes se hallan coordinados al átomo de  $\text{Sn}(\text{II})$  de manera asimétrica, por lo que se observan dos distancias distintas para el enlace fósforo-azufre correspondientes a un enlace sencillo y uno doble. La longitud del enlace sencillo P-S en el ligante puente con respecto al ligante quelato, es prácticamente igual (2.006 y 2.002 Å, respectivamente). En cuanto al enlace doble P=S, la diferencia entre ambos ligantes no es significativa (1.967 y 1.964 Å, para los ligantes quelato y puente, respectivamente).

Fig 2 5 Estructura de rayos X del  $[\text{Sn}(\text{S}_2\text{P}(\text{O}\phi)_2)_2]$



Un arreglo polimérico como el que se muestra en la figura 2 4, es exhibido por un fosforoditioato de antimonio<sup>13</sup>  $[\phi_2\text{SbS}_2\text{P}(\text{OPr}^t)_2]_n$  (Fig 2.6) El derivado donde  $\text{R} = \text{Me}$  también fue sintetizado por Cristian Silvestru y reportado en el mismo trabajo, se presume que la estructura de este presenta interacciones secundarias similares, mas únicamente se obtuvo la estructura de rayos X del compuesto antes mencionado En este compuesto es notable el hecho de que la interacción secundaria intermolecular  $\text{Sb} \cdots \text{S}$  (3.22 Å) es más

corta que la intramolecular (3.09 Å), por lo que el arreglo polimérico confiere estabilidad al compuesto en estado sólido.

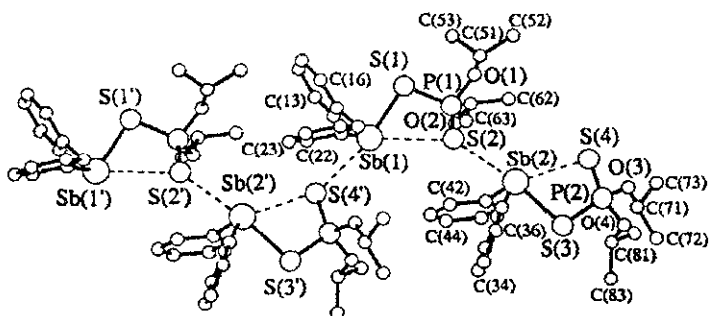


Fig 2.6 Estructura de rayos X del  $[\phi_2\text{SbS}_2\text{P}(\text{OPr}^i)_2]_n$

#### 2.4 Complejos dialquilditiofosfóricos de As (III), Sb (III) y Sn (IV).

Respecto de los metales a tratar en esta tesis tenemos como ejemplo de complejos fosforoditioatos, sintetizados anteriormente, al compuesto  $\phi\text{As}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OPr}^i)_2\}_2$ <sup>14</sup>, donde ambas moléculas del ligante se comportan de manera monometálica, con longitudes de enlace PS de 2.10 y 1.90 Å indicando asimetría en los enlaces P-S, por lo que el tipo de coordinación debe pertenecer a alguno de los tipos marcados como 2, 3 o 4 en la figura 3. La longitud de uno de los enlaces S-As es de 2.31 Å, que puede ser considerado como un enlace covalente (suma de radios covalentes S-As 2.24 Å), mientras que la longitud del segundo enlace S-As es de 3.12 Å que muestra la presencia de una interacción secundaria S---As dado que la suma de sus radios de Van der Waals es de 3.65 Å<sup>15</sup>. La geometría del compuesto se describe como octaédrica distorsionada en donde el par de electrones estereoquímicamente activo se encuentra en posición *trans*- respecto al fenilo. En el mismo artículo se reporta la síntesis del compuesto análogo de antimonio, el cual presenta la misma estructura que el de As, octaédrica distorsionada con el par libre ocupando la sexta posición. Sin embargo, la coordinación de ambas moléculas del ligante tiende un poco más hacia la isobidentación en este último compuesto, pues se tiene que la distancia P—S es de

1.94 Å y la P=S es de 2.04 Å. Las distancias MS también tienden a igualarse. los valores de estas distancias para el compuesto de As son 2.31 y 3.18 Å para el enlace covalente y la interacción secundaria, respectivamente, mientras que para el compuesto de Sb son 2.52 y 3.06 Å. Los autores atribuyen este comportamiento a la diferencia existente entre el tamaño de ambos átomos, dado que, por ser el antimonio un átomo más grande tiene mayor capacidad de unirse a ambos átomos de azufre del ligante.

Chauhan y colaboradores<sup>16</sup> reportaron en 1983 compuestos mixtos haluro-dialquilditiofosfato de arsénico y antimonio del tipo  $[(RO)_2PSS]_nMCl_{3-n}$  ( $n = 1, 2, 3$  R = Et, Pr, i-Pr, i-Bu, fenilo M = As, Sb). Con base en sus resultados espectroscópicos de IR se propone una coordinación bidentada (muy probablemente asimétrica) en los que la geometría, cuando  $n = 2$ , debe corresponder a un octaedro distorsionado con el par de electrones libres en posición *cis*- respecto al átomo halógeno. Mientras que cuando  $n = 1$  se propone una geometría de bipirámide trigonal, también distorsionada, en la que los 2 átomos halógenos se encuentran en posición *trans*- uno respecto del otro y el par de electrones en posición *cis*- respecto a los halógenos. Los espectros de IR de los complejos de antimonio muestran un corrimiento hacia menores frecuencias, de aproximadamente 30  $cm^{-1}$ , de la banda P=S respecto de los ácidos ditiofosfóricos o sus sales de sodio o amonio<sup>16</sup> (banda fuerte entre 680-620  $cm^{-1}$ ), lo cual puede suponer un carácter bidentado del ligante con el antimonio. En el caso de los derivados de As prácticamente no se observa el desplazamiento de la banda  $\nu(P=S)$

Anteriormente se mencionó que el patrón de coordinación puede variar de acuerdo al grupo alquilo presente en el ligante fosforditioato. Un ejemplo de ello son dos compuestos de estaño íntimamente relacionados. El  $\phi_2Sn\{S_2P(OEt)_2\}_2$ <sup>17</sup>, es un compuesto en el que las moléculas de los ligantes se comportan de manera anisobidentada conservándose el carácter de doble enlace P=S y cuya geometría alrededor del Sn puede ser descrita como tetraédrica distorsionada, si únicamente se consideran los enlaces primarios, o como octaédrica distorsionada al incluir las interacciones secundarias. El otro compuesto es el  $\phi_2Sn\{S_2P(OPr^i)_2\}_2$ , en el que se puede apreciar que la única diferencia en el grupo alquilo con respecto al anterior es un metilo más y sin embargo las características estructurales del complejo cambian radicalmente. El ligante en el segundo compuesto se



comporta de manera isobidentada, y el valor del ángulo  $\phi\text{-Sn-}\phi$  es de  $180^\circ$ , muy diferente del valor de  $135^\circ$  que se observa en el primer compuesto. Estos parámetros dan como resultado una geometría octaédrica alrededor del átomo central de  $\text{Sn}^{18}$ .

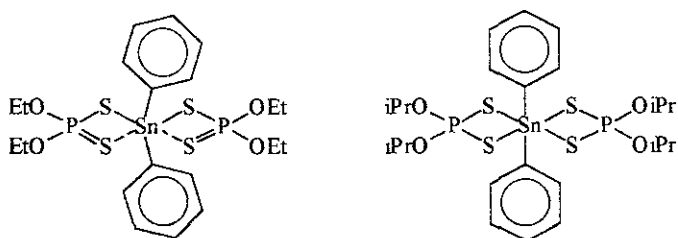


Fig 2 7 Esquema de la estructura de  $\phi_2\text{Sn}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2\}_2$  y  $\phi_2\text{Sn}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OPr}')_2\}_2$

El cambio tan dramático que ocurre entre ambas estructuras cuando los grupos R son cambiados de Et a Pr' no se ha explicado satisfactoriamente. Se creó que está relacionado con efectos de empaquetamiento en el estado sólido, más no ha sido ampliamente demostrado.

Existen reportados complejos fosforoditioatos de As (III), Sb (III) y Sn (IV) en los que se utilizan como centros de coordinación las especies  $\Phi_{n-1}\text{MCl}_n$  o  $\text{MCl}_n$  ( $n = 3$  para As y Sb,  $n = 4$  para Sn). En el primer caso se puede apreciar la tendencia de coordinación del ligante frente al metal empleado cuando existen grupos voluminosos alrededor de este. Por ejemplo, en el compuesto  $\Phi_3\text{Sn}[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]^{19}$ , cuya estructura fue obtenida por difracción de rayos X en 1979 por Molloy, Haiduc y otros, muestra un átomo de estaño tetracoordinado en el que la unidad del ditiofosfato se encuentra unida de manera monodentada a pesar del gran tamaño del Sn y de la alta avidéz de este por aumentar su número de coordinación. En los complejos análogos de Si y Ge es más claro que la coordinación monodentada es atribuida a los factores estéricos que se mencionaron anteriormente. Cuando más de una molécula del ligante se une al metal, quedando determinada la forma de coordinación de cada una de ellas por el impedimento estérico que ocurre entre las mismas. Como ejemplo tenemos a los complejos  $\text{Sb}[\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2]_3$  ( $\text{R} = \text{Me}^{20}$ ,  $\text{Et}^{21}$  e  $\text{Pr}^{20}$ ) en los que la unión de los ligantes se lleva a cabo de manera anisobidentada, resultando en una geometría octaédrica distorsionada alrededor del átomo de Sb

El ángulo interno S-M-S en los compuestos 2-cloro-1,3,2-ditiametalolanos varía según el metal desde 89° (Sn), hasta 92.3° (As), por lo que existe poca demanda estérica alrededor de los metales, suponiendo una geometría tetraédrica. De este modo se pretende observar el modo de coordinación de una sola molécula del ligante en estas condiciones estéricamente favorables. Estos compuestos fueron utilizados por primera vez como materia prima en la síntesis de complejos con ligantes del tipo dialquilditiocarbamatos de Me, Et e <sup>i</sup>Pr en el año de 1990 por el grupo de trabajo de R. Cea-Olivares<sup>22</sup>.

## 2.5 Estudios estructurales a través de Resonancia Magnética Nuclear de <sup>119</sup>Sn y <sup>31</sup>P.

El estaño presenta 10 isótopos en la naturaleza, de los cuales sólo dos poseen un espín nuclear I = ½ <sup>117</sup>Sn y <sup>119</sup>Sn, siendo este último ligeramente más abundante (8.58 % contra 7.57 % del primero) y por lo tanto más sensible a la RMN. Esto nos ofrece un método extra para el análisis de compuestos de Sn, dado que nos provee de información muy útil concerniente al ambiente electrónico sobre el átomo metálico. Este ambiente electrónico se encuentra relacionado de manera directa con la coordinación sobre el átomo de estaño. Los primeros valores de desplazamiento químico fueron obtenidos en 1960 por Lauterbur<sup>23</sup> y colaboradores, la baja abundancia del isótopo <sup>119</sup>Sn no les permitió obtener medidas muy precisas.

Los valores de <sup>1</sup>J(<sup>119</sup>Sn <sup>13</sup>C) y de <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn <sup>1</sup>H) también proporcionan información acerca de la estructura de los compuestos de estaño<sup>24</sup>. Por ejemplo, los valores de <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>Sn <sup>1</sup>H) para compuestos tetraédricos son más pequeños que en compuestos pentacoordinados. Similarmente, las constantes de acoplamiento <sup>1</sup>J(<sup>119</sup>Sn <sup>13</sup>C) incrementan su valor a medida que el N. C. del átomo de estaño aumenta.

Recientemente en la República Checa Vladimír Pejchal<sup>25</sup> y colaboradores realizaron un estudio sobre RMN de <sup>119</sup>Sn, en el que relacionaron el desplazamiento químico de dicho núcleo con el número de coordinación alrededor del mismo, para diferentes compuestos mono-n-butilestánicos. Este estudio encontró que el valor de δ(<sup>119</sup>Sn) se desplaza a campos más altos a medida que el número de coordinación incrementa, lo cual también se ha observado en trabajos previos para compuestos di- y tri-n-butilestánicos. Los intervalos reportados en este artículo (figura 2.8) muestran que para compuestos tetracoordinados

(geometría pseudotetraédrica) el valor de  $\delta(^{119}\text{Sn})$  va desde +160 hasta -120 ppm, -150 hasta -530 ppm corresponden a compuestos pentacoordinados de  $n\text{-buSnX}_3$ , aquellos con un átomo de Sn hexacoordinado van de -270 a -630 ppm y los heptacoordinados van desde -500 hasta -700 ppm, aproximadamente.

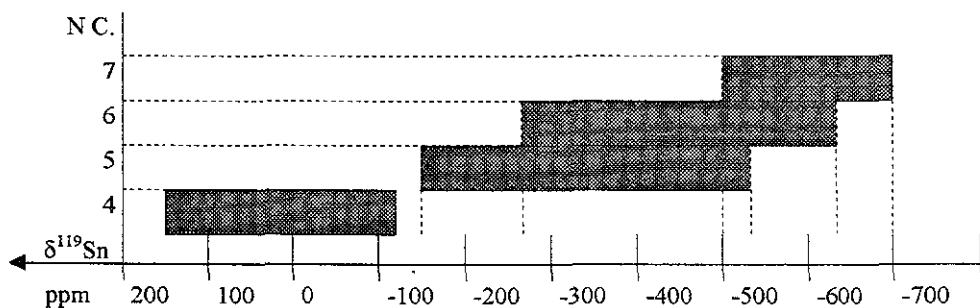


Fig 2.8 Relación entre el  $\delta(^{119}\text{Sn})$  y el N.C.

Es evidente que los intervalos de  $\delta(^{119}\text{Sn})$  para asignar el número de coordinación, en compuestos mono-*n*-butilestano son relativamente anchos y no se encuentran separados de manera definida (a diferencia de lo que ocurre en compuestos di- y tri-*n*-butilestánicos, en los cuales si es posible encontrar intervalos definidos que relacionen el  $\delta(^{119}\text{Sn})$  con el N.C.), por lo que no basta este sólo parámetro para la asignación del número de coordinación y debe tenerse información adicional tal como el valor de  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ , que también aumenta conforme al N.C. como ya se ha mencionado. Aunque un intervalo definido no es reportado, es posible apreciar de manera aproximada que para compuestos tetracoordinados el valor de  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$  se encuentra alrededor de los 500 y 600 Hz, mientras que para compuestos heptacoordinados este valor es superior a los 900 Hz llegando incluso a los 1200 Hz.

La resonancia magnética nuclear es de capital importancia en la determinación estructural de los complejos fosforoditioatos. Como ya se mencionó en el párrafo anterior la resonancia de  $^{119}\text{Sn}$  nos da información sobre la coordinación sobre este átomo. También es posible aprovechar la abundancia del 100% del  $^{31}\text{P}$  para realizar estudios de RMN sobre el ambiente químico de los ditiofosfatos. En 1977 Glidwell<sup>26</sup> realizó estudios de  $^{31}\text{P}$  RMN con ditiofosfatos tanto de metales representativos como transicionales, concluyendo que el

desplazamiento químico se ve afectado directamente por el modo de coordinación, ya que este varía la densidad electrónica sobre el átomo de P. Este estudio concluyó en el establecimiento empírico, pero muy confiable, de las zonas dentro del espectro en las que sería más probable encontrar las coordinaciones 1 ( $101 < \delta(^{31}\text{P}) < 107$  ppm), 2 ( $\delta(^{31}\text{P}) < 82$  ppm), 3, 4 y 5 ( $88 < \delta(^{31}\text{P}) < 101$  ppm) (Ver figura 2.9). Cabe hacer notar esta última zona en la que no es posible diferenciar por el simple desplazamiento químico las variantes de la coordinación monometálica biconectiva, ya que la densidad electrónica sobre el átomo de P no varía sustancialmente

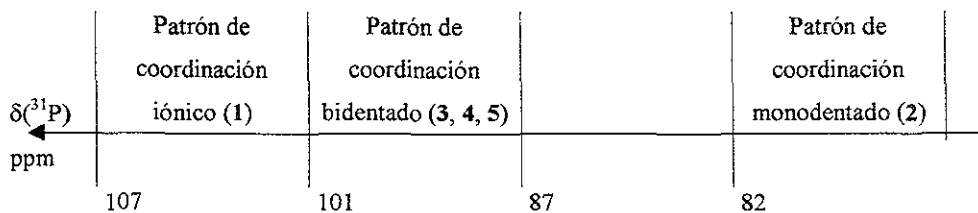


Fig 2 9 Relación entre el  $\delta(^{31}\text{P})$  y el patrón de coordinación del ligante

## 2.6 Nomenclatura de ciclos inorgánicos.

Por desgracia, la nomenclatura de compuestos inorgánicos no se encuentra tan sistematizada como la de los compuestos orgánicos, y si bien existen reglas y sistemas no hay un consenso general en este respecto. En el caso de la química heterocíclica inorgánica existen varios sistemas de nomenclatura, el que se utiliza a lo largo de esta tesis es el sistema Hantzsch-Widman<sup>27</sup>, el cual consiste en utilizar las raíces de los nombres de los elementos que forman el heterociclo y las posiciones en las que se encuentran, agregando al final diferentes sufijos de acuerdo al tamaño del heterociclo de la manera siguiente

Número de átomos en el heterociclo	Terminación
4	-eten, -etano
5	-olo, -oleno, -olano
6	-in, -ino, -inano
7	-epano, -epino
8	-ocin, -ocino, -ocano

De lo anterior podemos obtener los nombres de los dialquilfosforoditioatos (1) y (2) a los que hace referencia el título de esta tesis. El tamaño del heterociclo (1) es de 6 por lo que la terminación será -inano, los heteroátomos son indicados por sus raíces (O oxa-, P fosfo-, S tia-) y los sustituyentes laterales son nombrados mediante las reglas de la IUPAC para compuestos orgánicos. Además, el sistema de numeración es igual que para compuestos orgánicos, comenzando esta de modo que se utilicen los números más pequeños posibles. El nombre completo del compuesto (1) es 2,2-ditia-5,5-dietil-1,3,2-dioxafosforinano. Nótese que no se menciona nada acerca de los átomos que en el anillo ocupan las posiciones 4, 5 y 6, por lo que automáticamente asumimos que se tratan de átomos de carbono. El heterociclo (2) consta de 5 miembros por lo que su terminación será -olano, su nombre completo de acuerdo al sistema Hantzsch-Widman es 2,2-ditia-4-terbutil-1,3,2-dioxafosfolano.

El mismo sistema es empleado para la nomenclatura de los heterociclos metálicos que se estudiaron en este trabajo, los cuales al ser de cinco miembros tienen la terminación -olano; 2-cloro-1,3,2-ditiametalolanos.

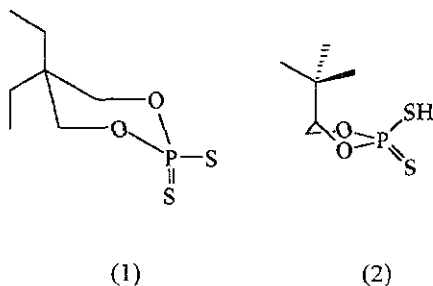


Fig 2.10 Ligantes dialquilfosforoditioatos cíclicos empleados en este trabajo

---

## Referencias.

- <sup>1</sup> J. L. Wardell, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, T. 2, 13, 681 (1982)
- <sup>2</sup> C. C. Costain y G. B. Sutherland, *JACS*, V 56, 321 (1952)
- <sup>3</sup> J. B. Lambert, G. F. Jackson y D. C. Muller, *JACS*, V 90, 6401 (1968)
- <sup>4</sup> I. G. M. Campbell y A. W. White, *J. Chem. Soc.*, 1184 (1958)
- <sup>5</sup> - H. Farmer, B. Malone, y H. Tompkis, *Lubric. Eng.*, V 23, 57 (1967)  
- Ver literatura de patentes: Fosforoditioatos o aditivos para aceites lubricantes.  
- <http://www.lubrizol.com/referencelibrary/lubtheory/prop.htm#top>
- <sup>6</sup> - C. Silvestru, C. Socaciu, A. Bora e I. Haiduc, *Anticancer Res.* V 10, 803 (1990)  
- Haiduc y C. Silvestru, *Organometallics in Cancer Chemotherapy* V 1, Main Group Metal Compds., CRC Press, Boca Ratón, FL, 129 (1989)  
- I. Haiduc y C. Silvestru, *Coord. Chem. Rev.* V 99 253 (1990)
- <sup>7</sup> J. R. Wasson, G. M. Woltermann y H. J. Stokolsa, *Fortschr. Chem. Forsch.*, V 35, 65 (1973)
- <sup>8</sup> A. E. Reed y R. P. Schleyer, *JACS*, V 112, 1434 (1990)
- <sup>9</sup> I. Haiduc, D. Sowerby y Shao-Fang Lu, *Polyhedron*, V 14, No 23, 3389 (1995)
- <sup>10</sup> Z. X. Huang, S. F. Lu, J. Q. Huang, D. M. Wu y J. L. Huang, *Jiegou Huaxue (J. Struct. Chem.)* V 10, 213 (1991)
- <sup>11</sup> J. M. Lehn, *Angew. Chem*, V 100, 91 (1988)

- 
- <sup>12</sup> J. L. Lefferts, K. C. Molloy, M. B. Hossain, D. Van der Helm y J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.*, V **21**, 1410 (1982)
- <sup>13</sup> C. Silvestru, M. Curtui, I. Haiduc, M. Begeley y D. B. Sowerby, *J. Organomet. Chem.* V **426**, 49 (1992)
- <sup>14</sup> R. K. Gupta, A. K. Rai, R. C. Mehrotra, V. K. Jain, B. F. Hoskins y E. R. Tieknik, *Inorg. Chem.*, V **24**, 3280 (1985)
- <sup>15</sup> J. E. Huheey, Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad, ed. Harla, 4ª edición México 1997 pp 308
- <sup>16</sup> H. P. S. Chauhan, G. Srivastava y R. C. Mehrotra, *Polyhedron* V **2**, 5, 359 (1983)
- <sup>17</sup> B. W. Liebich y M. Tomassini, *Acta Cryst* **C42**, 809. (1986)
- <sup>18</sup> K. C. Molloy, M.B. Hossain, D. van der Helm, J.J. Zuckerman y I. Haiduc, *Inorg. Chem.* V **19**, 2041 (1980)
- <sup>19</sup> K. C. Molloy, M.B. Hossain, D. van der Helm, J.J. Zuckerman e I. Haiduc, *Inorg. Chem.* V **18**, 3507 (1979)
- <sup>20</sup> D. W. Sowerby, I. Haiduc, A. Barbul-Rusu y M. Salajan, *Inorg. Chim. Acta*, V **68**, 87 (1983)
- <sup>21</sup> R. O. Day, M. M. Chauvin y W. E. McEwen, *Phosphorous & Sulfur*, V **8**, 121 (1983)
- <sup>22</sup> R. Cea-Olivares, J. Wingartz, E. Ríos y J. Valdés-Martínez, *Monatshefte für Chemie*, V **121**, 377 (1990)
- <sup>23</sup> J. J. Burke y P. C. Lauterbur, *JACS*, V **83**, 326 (1961)

---

<sup>24</sup> *Comprehensive Organometallic Chemistry*, V 2, capítulo 11, 530

<sup>25</sup> V Pejchal, J. Holeček, M. Nádvořník y A. Lyčka, *Collect. Czech. Chem. Commun.* V 60, 1492 (1995)

<sup>26</sup> C Glidewell, *Inorg. Chim. Acta*, V 25, 25 (1977)

<sup>27</sup> I. Haiduc, D. Sowerby, *The Chemistry of inorganic homo & heterocycles*, Vol 1, Oxford academic Press, Londres 1987

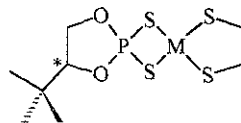
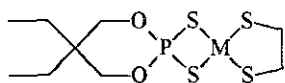


### 3. Hipótesis.

Mi hipótesis consiste en que los complejos ditiolatos cíclicos de elementos representativos 2-cloro-1,3,2-ditiametalolanos, poseen el espacio suficiente para que el ligante fosforoditioato actúe con libertad y se coordine según factores meramente electrónicos, ya que el ángulo S-M-S es de alrededor de  $90^\circ$  y el anillo ditiolato tiene una estructura cercana a la planaridad, por ello el impedimento estérico del metalolano es prácticamente despreciable. Además, el volumen de estos ligantes es lo suficientemente grande como para evitar que otras moléculas vecinas formen interacciones que distorsionen la geometría que resulte de la coordinación de un solo ligante. Sin embargo, aun con todas estas ventajas estéricas, debe ser el efecto de blandura o dureza de los metales el que prevalezca en la orientación del patrón de coordinación, dando como resultado complejos de coordinación asimétrica.

### 4. Objetivos.

El primer objetivo consiste en sintetizar los 2,2-ditio-5,5-dietil-1,3,2-dioxafosforinano (1) y 2,2-ditio-4-terbutil-1,3,2-dioxafosfolano (2); los compuestos 2-cloro-1,3,2-ditiametalolanos de As (III), Sb (III) y nBu-Sn (IV) y los 6 complejos correspondientes (figura 3 1). Una vez logrado esto se pretende conocer el patrón de coordinación resultante en cada uno de los compuestos obtenidos, para lo cual se emplearán las técnicas de espectroscopía de infrarrojo, espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  y  $^{119}\text{Sn}$  (en especial estas últimas dos) e, idealmente, por difracción de rayos X de monocristal



1.a M = As

1.b M = Sb

1.c M = Sn

2.a M = As

2.b M = Sb

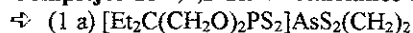
2.c M = Sn

Fig 3.1 Clave de identificación para los complejos fosforoditioatos a tratar en este trabajo.

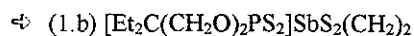
## 5. Resultados.

### 5.1 Generalidades de los complejos obtenidos.

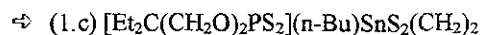
#### Complejos de 1,3,2-ditiametalolanos con 5,5-dietil-2,2-ditia-1,3,2-dioxafosforinano:



Se obtuvieron 0.89 g de un polvo de color blanco con un punto de fusión de 92-94 °C. La masa obtenida corresponde con un rendimiento del 92 % (ver sección experimental)



El rendimiento de este producto respecto del 2-cloro-1,3,2-ditiaeistibolano fue del 71%. Se obtuvo en forma de un sólido blanco semicristalino que, tras una prolongada exposición a la luz, adquiriría una tonalidad amarilla como signo de descomposición. Su punto de fusión fue de 122-123 °C.

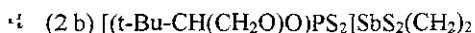


El tratamiento de este producto fue complicado ya que, además de poseer un olor muy desagradable, resultó ser un aceite, a diferencia de los anteriores, que para poder ser solidificado tuvo que ser agitado en hexano y luego colocado a baja temperatura por un periodo prolongado de tiempo. Una vez solidificado el compuesto, determinamos su punto de fusión, el cual resultó ser de 44-46 °C, y su rendimiento fue del 69%.

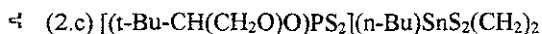
#### Complejos de 1,3,2-ditiametalolanos con 4-terbutil-2,2-ditia-1,3,2-dioxafosfolano:



Se obtuvieron unos cristales de color amarillo, muy poco solubles en  $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$ ,  $(CH_3)_2CO$ , EtOH y  $CS_2$ . El punto de fusión del producto fue de 100-101 °C. En la E.M. no se observó la presencia del ion molecular correspondiente al complejo fosforoditioato, y en IR no se encontraron las bandas del ligante. Sin embargo, en E.M. el fragmento de mayor peso molecular observado corresponde a la fórmula  $(CH_2)_2S_2As-S-AsS_2(CH_2)_2$ . La EM y la RMN nos confirmó la existencia de esta especie, que debido a las dificultades que presentaba para disolverse (en  $H_2O$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $CS_2$ , EtOH, MeOH,  $(CH_3)_2CO$ , 1,4-dioxano y N,N-dimetilformamida), supusimos presentaba fuertes asociaciones supramoleculares. El compuesto  $(CH_2)_2S_2As-S-AsS_2(CH_2)_2$  (2 d) también fue sintetizado por un método directo (Ver sección experimental).



Este producto fue insoluble en los mismos disolventes que se mencionan para el compuesto anterior y además en DMF, DMSO y 1,3-dioxano. Consistió de un polvo color amarillo canario que descompone con el calentamiento (160 °C).



Al igual que el compuesto de Sn anterior, este resultó ser un aceite de olor desagradable. Con la diferencia que este no pudo ser solidificado ni a baja temperatura. De hecho, durante los intentos de solidificar el producto este se descompuso, dejando un aceite de color amarillento y olor aun más desagradable

En la tabla 5.1 se muestra un resumen de las características generales de los complejos obtenidos.

Tabla 5.1 Resumen general de las características de los complejos obtenidos.

Compuesto	Masa molar (g/mol)	Punto de fusión (°C)	Observaciones	Análisis elemental Exp (Calc)
(1 a)	392	92-94	Polvo blanco, soluble en CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C = 27.46 (27.55) H = 4.64 (4.62)
(1.b)	438.75	122-123	Sólido blanco semicristalino A la luz descompone en un sólido amarillo	C = 24.79 (24.61) H = 4.14 (4.13)
(1 c)	435.69	44-46	Aceite blanco de olor desagradable. Solidificado con hexano a baja temperatura	---
(2 a)	366	100-101	Sólido cristalino de color amarillo. Muy poco soluble en diversos disolventes orgánicos.	C = 11.79 (13.11) H = 2.07 (2.18)
(2 b)	424.75	Desc > 160	Polvo color amarillo intenso Insoluble en diversos disolventes orgánicos	C = 9.54 (22.59) H = 1.81 (3.79)

Tabla 5 1 (continuación)

Compuesto	Masa molar (g/mol)	Punto de fusión (°C)	Observaciones	Análisis elemental Exp (Calc)
(2 c)	421.71	---	Aceite blanco de olor desagradable No pudo ser solidificado en hexano a baja temperatura Descomponía a los pocos días de su síntesis.	---

Los análisis elementales fueron realizados por los laboratorios Gallbraith en los Estados Unidos. Debido a que las muestras son enviadas en pequeños sobres en calidad de papelería, los compuestos 1.c y 2.c no pudieron ser enviados.

## 5.2 Espectroscopía de IR.

Los espectros de Infrarrojo fueron obtenidos mediante la técnica de pastilla de KBr a excepción del caso del complejo 2.c, para el cual se empleó la técnica de película sobre ventana de KBr debido a que se obtuvo como un aceite difícil de cristalizar El aparato utilizado fue un espectrofotómetro con transformada de Fourier Nicolet-Magna 750.

Las principales bandas que buscamos en los espectros de los complejos fosforoditioatos son las correspondientes a los estiramientos P=S ( $690-600\text{ cm}^{-1}$ ), PS<sub>2</sub> simétrico ( $545-500\text{ cm}^{-1}$ ) y PS<sub>2</sub> asimétrico ( $645-635\text{ cm}^{-1}$ ) Sin embargo, es difícil asignar con certeza las frecuencias de vibración P=S y P-S<sup>1</sup>. Algunos de los espectros de IR se muestran en el apéndice A.

Tabla 5 2 Algunas frecuencias de vibración para los complejos obtenidos

Complejo	P=S ( $\text{cm}^{-1}$ )	PS <sub>2</sub> simétrico ( $\text{cm}^{-1}$ )
1.a	674.1 f	511 6 m
1 b	662.3 f	545 8 m
1 c	376 9 f	520 6 m

Nota: Por simplicidad, en la tabla no se incluyen las frecuencias correspondientes a la parte hidrocarbonada de los ligantes

En los espectros de los complejos 2.a a 2.c las bandas principales asociadas al ligante no se encuentran tan pronunciadas como se esperaba o no se encuentran del todo. Por el contrario, muchas de las bandas de las materias primas (compuestos 2-cloro-1,3,2-ditiametalolanos) se conservan. Por ejemplo, la banda más fuerte en el espectro de IR del 2-cloro-1,3,2-ditiametanolano se encuentra en  $833.7 \text{ cm}^{-1}$ , para el espectro del complejo 2.a la banda más fuerte se encuentra en  $828.1 \text{ cm}^{-1}$

Tabla 5.3 Comparación de las bandas principales de IR entre las materias primas y los complejos ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Arsolano	Complejo 2.a	Estibolano	Complejo 2.b	Estanolano	Complejo 2.c
1408.742	1404.303	1406.982	1408.0	1458.234	1462.0
1281.992	1274.021	1278.556	1280.7	1414.675	1417.6
1232.942	1230.360	923.278	923.9	1283.630	1286.5
833.777	828.136	833.369	835.503	343.359	844.8
450.538	448.992	437.8	430	438.399	439.7

### 5.3 Espectrometría de masas.

Los espectros de masas fueron obtenidos mediante la técnica de FAB<sup>+</sup> (Bombardeo de Átomos Rápidos) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  debido a su alto peso molecular (FAB<sup>+</sup> es recomendado para compuestos con una masa molar mayor a  $300 \text{ g/mol}$ ), a excepción del complejo 2.c y 2.d ya que no pudieron ser solubilizados. Se usó un aparato Jeol JMS-JX 102 A. La confirmación de la presencia de un cierto fragmento en el espectro de masas se realizó con la ayuda de un programa de computadora para MS-DOS llamado "MASS", el cual reproduce la forma que debiera adoptar en el espectro la presencia de un fragmento dado, basándose en la isotopía y la proporción de los elementos presentes en el mismo.

A continuación se presentan los picos más representativos de la fragmentación de cada uno de los complejos sintetizados. En las tablas se representa al ligante correspondiente como L.

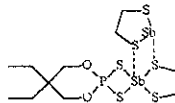
Algunos de los espectros correspondientes se muestran anexados en el apéndice A.

### Complejo 1.a

Fragmento	m/z (% abundancia)	Fragmento	m/z (% abundancia)
M <sup>-</sup>	392 (35)	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> As] <sup>+</sup>	167 (100)
[LAsS] <sup>-</sup>	333 (21)	[AsS <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	139 (4)
[LAs] <sup>+</sup>	300 (23)	[AsS] <sup>-</sup>	107 (20)
[AsS <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	204 (13)	[CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	28 (20)

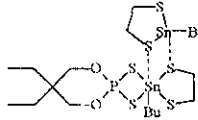


### Complejo 1.b

Fragmento	m/z (% abundancia)	Fragmento	m/z (% abundancia)
M <sup>+</sup>	439 (11)	[L <sub>2</sub> Sb] <sup>+</sup>	571 (100)
[LSbS] <sup>+</sup>	379 (10)	[Et <sub>2</sub> CEt <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	97 (19)
[LSb] <sup>+</sup>	346 (16)		653 (16)
[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Sb] <sup>-</sup>	213 (41)		



### Complejo 1.c

Fragmento	m/z (% abundancia)	Fragmento	m/z (% abundancia)
M <sup>+</sup>	495 (56)	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> SnBu] <sup>+</sup>	269 (64)
[M - Bu] <sup>+</sup>	437 (37)	[L <sub>2</sub> SnBu] <sup>+</sup>	627 (77)
LSn <sup>+</sup>	345 (100)		761 (45)



Complejo 2.b

Fragmento	m/z (% abundancia)	Fragmento	m/z (% abundancia)
M <sup>+</sup>	---	[SbS <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	185 (15)
[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Sb-S-SbS <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	460 (54)	[SbS] <sup>-</sup>	153 (68)
[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> SbS] <sup>+</sup>	245 (100)	[M - tBu] <sup>+</sup>	368 (18)
[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Sb] <sup>-</sup>	213 (79)	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> SbS <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	340 (13)

L = (t-Bu-CH(CH<sub>2</sub>O)O)PS<sub>2</sub>

Complejo 2 c

Fragmento	m/z (% abundancia)	Fragmento	m/z (% abundancia)
M <sup>+</sup>	479 (8)	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Sb] <sup>+</sup>	213 (24)
[M - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S] <sup>+</sup>	419 (11)	[{(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> SnBu <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> S <sup>+</sup> ]	569 (5)
[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> SnBu] <sup>+</sup>	269 (100)		

L = (t-Bu-CH(CH<sub>2</sub>O)O)PS<sub>2</sub>

Complejo 2 d

Fragmento	m/z (% abundancia)	Fragmento	m/z (% abundancia)
M <sup>+</sup>	366 (38)	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> As] <sup>+</sup>	167 (93)
[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> AsS] <sup>+</sup>	199 (100)	[AsS] <sup>+</sup>	107 (57)

L = (t-Bu-CH(CH<sub>2</sub>O)O)PS<sub>2</sub>

Nota Por simplicidad, en las tablas no se incluyen los picos correspondientes a la fragmentación de los ligantes.

#### 5.4 Análisis Estructural por RMN.

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear fueron obtenidos en un espectrómetro Jeol y procesados mediante transformadas de Fourier. Las frecuencias utilizadas fueron: para <sup>1</sup>H 300 MHz; <sup>13</sup>C 75 MHz, <sup>31</sup>P 121 MHz y <sup>119</sup>Sn 112 MHz. Las referencias internas que se utilizaron fueron tetrametilsilano (TMS) para hidrógeno y



carbono, ácido fosfórico para fósforo y tetrametilestaño para los espectros de  $^{119}\text{Sn}$ . Los espectros de P, C y Sn se obtuvieron desacoplados de H. En todos los casos se utilizó cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) como disolvente, a excepción de 2.d que fue obtenido en  $\text{CS}_2$ .

No se obtuvieron los espectros para los compuestos 2.b y 2.c debido a que el primero fue insoluble en una gran variedad de disolventes y a que el segundo se descompuso al poco tiempo de su síntesis.

Los desplazamientos químicos se encuentran expresados en ppm. En el caso de señales múltiples se indica la posición central de la misma como el desplazamiento químico correspondiente. Algunos de los espectros obtenidos se muestran en el apéndice A.

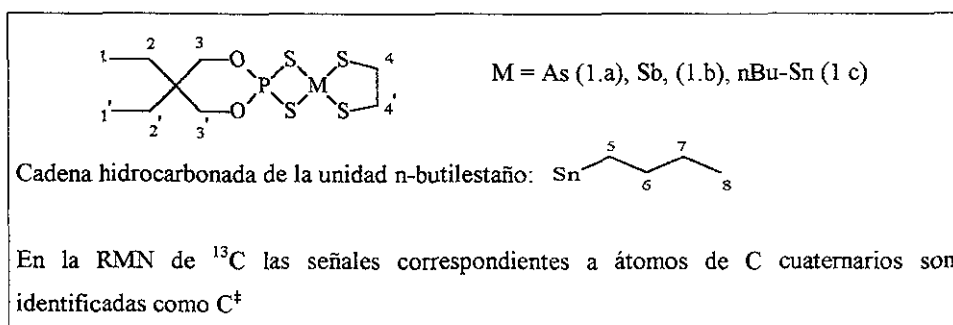


Figura 5.1 Identificación de átomos de Hidrógeno y Carbono para la asignación de señales en RMN.

♦ Complejo 1.a

Núcleo	Desplazamiento químico (ppm) y multiplicidad	Integración (Sólo $^1\text{H}$ )	Asignación
$^1\text{H}$	0.8404 (t)	6 17807	H1, H1'
	3 6077 (s)	3 92816	H3, H3'
	4 0783 (s)	1.53892	H2, H2'
	4 1315 (s)	1.70884	H4, H4'
$^{13}\text{C}$	7 1573 (s)		C1, C1'

	23.0121 (s)		C2, C2'
	37.4013 (d)		$C^{\ddagger} J^{\beta}(^{13}C, ^{31}P) = 5.77 \text{ Hz}$
	43.9814 (s)		C4, C4'
	74.5078 (d)		$C3, C3' J^{\beta}(^{13}C, ^{31}P) = 8.08 \text{ Hz}$
$^{31}P$	86.8247		
s = singlete; d = doblete; t = triplete			

◆ Complejo 1.b

Núcleo	Desplazamiento químico (ppm) y multiplicidad	Integración (Sólo $^1H$ )	Asignación
$^1H$	0.8450 (t)	6	H1, H1'
	1.4606 (c)	3.8624	H2, H2'
	3.7414 (s)	3.0778	H4, H4'
	4.1310 (d)	3.9044	$H3, H3' J^{\beta}(^1H, ^{31}P) = 16.227 \text{ Hz}$
$^{13}C$	7.1573 (s)		C1, C1'
	23.0274 (s)		C2, C2'
	37.4432 (d)		$C^{\ddagger} J^{\beta}(^{13}C, ^{31}P) = 5.15 \text{ Hz}$
	42.4013 (s)		C4, C4'
	74.3017 (d)		$C3, C3' J^{\beta}(^{13}C, ^{31}P) = 8.017 \text{ Hz}$
$^{31}P$	90.4482		
s = singlete; d = doblete; t = triplete; c = cuadruplete			

◆ Complejo 1.c

Núcleo	Desplazamiento químico (ppm) y multiplicidad	Integración (Sólo $^1H$ )	Asignación
$^1H$	0.8175 (t)	5.63565	H1, H1'
	0.9073 (t)	3.18867	H8
	1.4219 (m)	6	H5, H6, H7

	3 1205 (s) 4.0806 (d)	4.46158 3 80151	H4, H4' H3, H3' $J^3(^1\text{H}, ^{31}\text{P}) = 16.24 \text{ Hz}$
$^{13}\text{C}$	7.1649 (s) 13 6687 (s) 22.9281 (s) 25.9052 (s) 28.3479 (s) 35.7143 (s) 37.3860 (d) 74.8933 (d)		C1, C1' C8 C2, C2' C7 C6 C5 $C^+ J^3(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 5.72 \text{ Hz}$ $C3, C3' J^3(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 8.58 \text{ Hz}$
$^{31}\text{P}$	91.4345		
$^{119}\text{Sn}$	79.3548		
s = singulete; d = doblete; t = triplete, m = multiplete			

El espectro de RMN  $^1\text{H}$  para el compuesto 2.d (apéndice A, espectro 3.A) presenta una señal formada por 12 picos. El centro de dicha señal se encuentra en las 3.59 ppm, exhibiendo un patrón AA'BB'.

### 5.5 Análisis estructural por difracción de Rayos X del sulfuro de 1,3,2-ditaiarsolano.

Las tablas completas con los datos cristalográficos, tales como distancias, ángulos y coordenadas, se encuentran en el apéndice B. Se utilizó un aparato SIEMENS P4/PC y un sistema de recolección de datos xscans v 2.1 (SIEMENS 1994)

El sistema cristalino al que corresponde el cristal de este compuesto es al ortorrómbico, y al grupo espacial Pbc<sub>a</sub>. Las dimensiones de la celda son  $a = 10.445 (1) \text{ \AA}$ ;  $b = 11.179 (2) \text{ \AA}$  y  $c = 19.114 (5) \text{ \AA}$ . Como corresponde al sistema ortorrómbico los tres ángulos de la celda ( $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ ) son todos iguales a  $90^\circ$ .

Los ángulos alrededor de ambos átomos de As (ver tabla 5.4) se encuentran cercanos a los  $100^\circ$ , lo cual implica una geometría piramidal con la parte superior ocupada por un par de electrones libres y por lo tanto se propone una hibridación  $sp^3$  para el átomo de As.

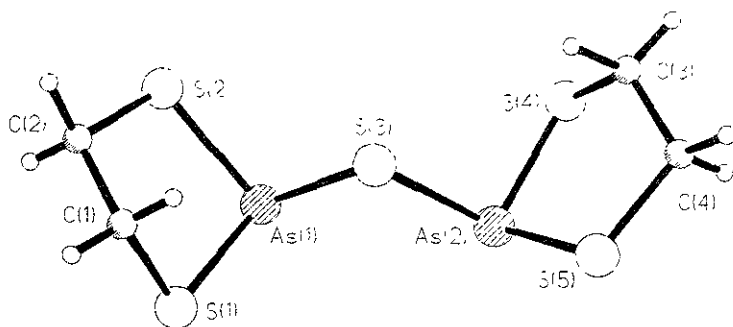


Fig 5.2 Estructura cristalina del sulfuro de 1,3,2-ditiazolano.

Tabla 5.4 Ángulos de enlace alrededor de los átomos de arsénico.

	Ángulo (°)		Ángulo (°)
S1-As1-S2	92.10 (7)	S4-As2-S5	92.95 (7)
S1-As1-S3	100.26 (7)	S4-As2-S3	100.30 (8)
S2-As1-S3	96.44 (7)	S5-As2-S3	94.91 (7)
As1-S3-As2	99.32 (7)		

(para una tabla completa de los ángulos de enlace ver la tabla B 2)

En la figura B 1. (ver apéndice B) se alcanza a ver que los planos de ambos anillos ditiarsolanos se encuentran apuntando hacia el mismo lado. Esto es congruente con el hecho de que los pares de electrones libres del átomo de azufre puente deben repelerse con los pares de electrones libres de cada átomo de As. De este modo, los de estos últimos se encuentran en el plano opuesto de la molécula al cual se encuentran los dos pares libres del azufre puente (ver figura 5.3).

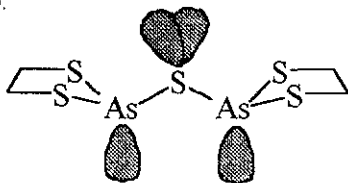


Fig 5.3 Esquema aproximado de la disposición de pares libres en el sulfuro de 1,3,2-ditiazolano

Sin embargo, los planos de ambos arsolanos no son perpendiculares al plano descrito por el fragmento As-S-As. Como podemos ver por los ángulos de torsión y por las proyecciones de Newman que se presentan a continuación (tabla 5.5 y figura 5.4, respectivamente) los pares de electrones libres de ambos átomos de As, que aunque quedan hacia el mismo plano de la molécula, quedan orientados en direcciones opuestas a causa de la repulsión entre ellos.

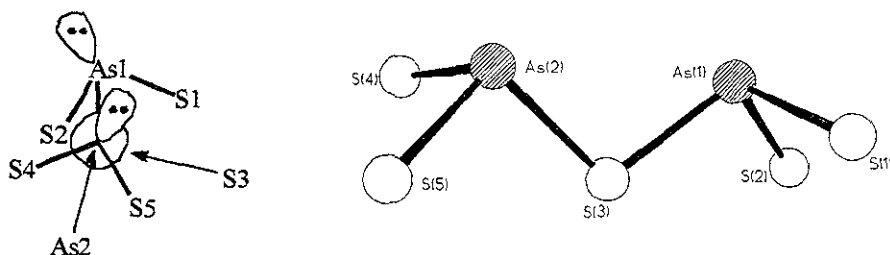


Fig. 5.4 Orientación de los pares libres de ambos átomos de As.  
Proyección de Newman y fragmento de la estructura cristalina de 2.d.

Tabla 5.5 Ángulos de torsión para el sulfuro de 1,3,2-ditioarsolano.

Fragmento	Ángulo de torsión (°)	Fragmento	Ángulo de torsión (°)
S1-As1-S3-As2	113.46	S4-As2-S3-As1	114.76
S2-As1-S3-As2	-153.22	S5-As2-S3-As1	-151.32

(para una tabla completa de los ángulos de torsión ver la tabla B.3)

Se ha mencionado anteriormente que la conformación de los anillos ditioarsolanos no es plana sino en forma de sobre, en el cual la posición de la solapa esta ocupada por uno de los grupos metílenos (ver figura 5.5) En la estructura en estado sólido del sulfuro de 1,3,2-ditioarsolano, los metílenos que constituyen la solapa en ambos ciclos se encuentran en lados opuestos de la molécula respecto del plano definido por el fragmento As1-S3-As2, en el caso de la figura 4.5 el átomo C(1) es el que ocupa dicha posición

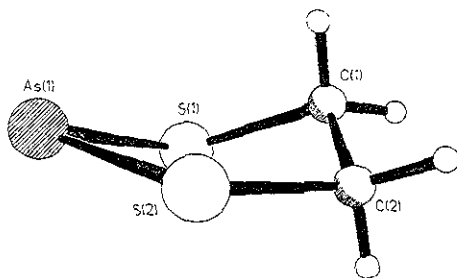


Fig. 5.5 Conformación de sobre del anillo 1,3,2-ditíaarsolano.

Para un anillo de cinco miembros que presente una conformación de sobre, uno de los ángulos de torsión debe ser cercano a cero. En el caso de nuestro compuesto el ángulo de torsión S1-As1-S2-C2 es de  $8.32^\circ$ , mientras que el S2-As1-S1-C1 es de  $30^\circ$  por lo que el proponer que C1 ocupa la solapa en la conformación de sobre resulta correcto.

En la figura B.2 podemos apreciar las interacciones supramoleculares en la celda cristalina. En esta figura podemos apreciar como cada átomo de As se asocia con tres átomos de azufre correspondientes al anillo ditíaarsolano de tres moléculas distintas. Los átomos de azufre de que participan en interacciones secundarias lo hacen con tres átomos de As cada una; dos de una misma molécula y otro de una molécula distinta. En total cada molécula presenta 18 interacciones secundarias: tres por cada átomo de As y tres por cada átomo de azufre en el anillo. Cabe hacer notar que los átomos de azufre puentes no participan en ningún tipo de asociación supramolecular debido quizá al impedimento estérico ofrecido por los anillos ditíaarsolanos. Todas estas asociaciones supramoleculares hacen que la red cristalina sea altamente estable y explican la dificultad para disolver el compuesto en diclorometano.

Un compuesto relacionado es el sulfuro de 1-oxa-4,6-ditía-5-arsocano (figura 5.6) sintetizado en 1999 por el grupo de trabajo de R. Cea<sup>2</sup>. Este compuesto presenta el mismo sistema cristalino así como el mismo grupo espacial que el sulfuro de 1,3,2-ditíaarsolano. Este compuesto presenta una interacción transanular 1,5 a través del átomo de oxígeno y el átomo de arsénico (donador y aceptor electrónicos, respectivamente). Las longitudes de dichas interacciones en cada uno de los anillos arsocano tienen valores de 2.707 y 2.636 Å, los cuales son considerablemente mayores que el valor aceptado para un enlace sencillo As-

O (1.75 Å) pero inferiores a la suma de sus radios de Van der Waals<sup>3</sup> (3.35 Å). Aquí la geometría alrededor del átomo de As se describe como  $\psi$ -bipirámide trigonal en donde las posiciones axiales se hallan ocupadas por el átomo de O y el átomo de S puente, en tanto que las posiciones ecuatoriales están ocupadas por los átomos de S del anillo y el par de electrones libres, proponiéndose para el As una hibridación  $sp^3d$

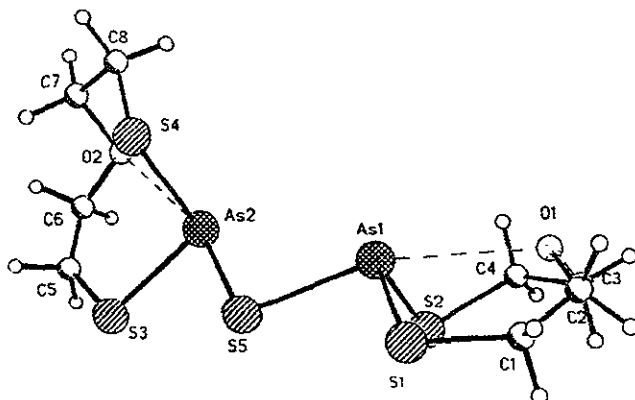


Fig 5.6 Estructura cristalina del sulfuro de 1-oxa-4,6-ditia-5-arsocano

En la tabla 5.6 se muestran los datos estructurales del sulfuro de 1-oxa-4,6-ditia-5-arsocano, análogos a la tabla 5.4: los ángulos alrededor de los dos átomos de As, así como el ángulo del puente sulfuro entre ambos.

Tabla 5.6 Ángulos de enlace alrededor de los átomos de arsénico en el sulfuro de 1-oxa-4,6-ditia-5-arsocano.

	Ángulo (°)		Ángulo (°)
S1-As1-S2	105.5	S4-As2-S3	156.4
S1-As1-S5	88.7	S4-As2-S5	95.71
S2-As1-S5	95.9	S3-As2-S5	88.9
As1-S5-As2	95.3		

Para el compuesto 2 d los ángulos  $S_{\text{anular}}\text{-As-S}_{\text{anular}}$  son ambos cercanos a los  $95^\circ$ , mientras que el ángulo  $\text{As-S-As}$  es mayor a lo esperado para una geometría piramidal del

átomo de As, lo cual es posiblemente el resultado de la repulsión entre ambos anillos arsolano. En el caso del sulfuro de arsocano los ángulos internos S-As-S son muy diferentes para cada uno de los anillos, además de estar muy lejos de establecer una geometría piramidal. Estos ángulos tan abiertos se ven favorecidos por la fluctuación del anillo de 8 miembros entre varios conformeros, de hecho, a pesar de que la conformación de ambos anillos en el estado sólido es silla-bote<sup>4</sup>, los ángulos de torsión en ambos no son iguales. Los ángulos que involucran al átomo de azufre puente (S5) y a cualquiera de los dos átomos de As son muy cercanos a 90°, hecho que apoya la idea de una estructura de bipirámide trigonal. Similarmente a lo que ocurre con el compuesto 2.d, en el sulfuro de arsocano los planos de los anillos parecen estar casi perpendiculares entre sí, lo cual es resultado de la rotación que minimiza la repulsión de los pares libres de los átomos de As. En este compuesto dichos pares se encuentran aun más cerca el uno del otro que en el compuesto 2.d a causa de la geometría de bipirámide trigonal que rodea a los átomos de As, y dado que ambos se encuentran en posiciones ecuatoriales, los ángulos de torsión deben ser aun mayores que en el compuesto 2.d

---

## Referencias.

<sup>1</sup> D. B. Sowerby, I. Haiduc, Abarbul-Rusu y M. Salajan, *Inorg. Chim. Acta*, **V** 68, 87 (1983)

<sup>2</sup> P. P. Román Bravo, Tesis de Maestría, UAEM, 2000

<sup>3</sup> J. E. Huheey, Química Inorgánica Principios de estructura y reactividad, ed. Harla, 4ª edición, México 1997 pp 308

<sup>4</sup> M. Dräger, *Z. Naturforsch.* Teil 36b, 437 (1981)



## 6. Análisis de resultados.

La espectroscopía de IR resulta muy ambigua debido a las amplias zonas en que las vibraciones concernientes al fragmento S-P-S pueden aparecer, y por tanto no pudo ser utilizada para empezar a deducir un patrón de coordinación en los complejos sintetizados. Sin embargo, el hecho de que las bandas esperadas no fuesen prominentes o que no se vean del todo en los complejos 2 a a 2 c nos permite inferir que los complejos no fueron obtenidos o fueron obtenidos en pequeña proporción respecto del sulfuro de la materia prima, compuesto que fue identificado a través de la espectroscopía de masas

En el caso del compuesto 2.b la existencia del sulfuro del 1,3,2-ditiaestibolano se ve apoyada por el análisis elemental, ya que de tratándose de este los porcentajes calculados serían de 10.45 % para carbono y de 1.74 % para hidrógeno, lo cual concuerda con los resultados experimentales 9.54 % (porcentaje de error 8.7 %) y 1.81% (porcentaje de error 4 %), respectivamente. Su espectro de masas no muestra el ion molecular correspondiente al complejo ditiofosfato derivado del dioxafosfolano, sin embargo se aprecian algunos fragmentos de este, de lo que podemos deducir que el complejo se formó mas no en una cantidad apreciable. El fragmento más pesado que se observa en el espectro de 2 b es el que corresponde al sulfuro de 1,3,2-ditiaestibolano y el pico base  $[(CH_2)_2S_2SbS]^+$  puede ser considerado un fragmento del mismo.

Estos hechos nos hacen pensar que al igual que lo ocurrido con el complejo 2 a obtuvimos principalmente el sulfuro del estibolano en lugar del complejo fosforoditioato.

En el espectro de masas del complejo 2.c también se aprecia el fragmento correspondiente al sulfuro de 2-n-butil-1,3,2-ditiaestanolano, aunque la abundancia tan baja de este ion no puede confirmar que en realidad se haya sintetizado y no se trate de algún rearrreglo molecular.

La resonancia magnética multinuclear ha demostrado ser la herramienta más efectiva en la determinación estructural de complejos fosforoditioatos, luego de la difracción de rayos  $X^1$ . Para los complejos 1.a a 1.c podemos observar que en disolución el anillo dietildioxafosforinano se encuentra fluctuando entre dos conformeros distintos a una velocidad mayor a la que el aparato de RMN puede detectar, dando como resultado una

sola señal para protones químicamente equivalentes. Los 4 protones H3 y H3', que son los únicos protones presentes sobre el anillo, muestran un solo pico acoplado con  $^{31}\text{P}$  ( $J^{\beta}\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}\} = 16.227 \text{ Hz}$ ) sin que podamos observar diferencia entre los protones axiales y los ecuatoriales. Este mismo comportamiento es exhibido por los protones de los grupos etilo localizados en la posición 5 del anillo.

En la RMN de  $^1\text{H}$  para el 2-cloro-1,3,2-ditioarsolano, se observa una única señal en forma de un singulete<sup>2</sup>, sin embargo, la estructura cristalina de compuestos derivados de estos ditiolatos cíclicos muestran que no son planos y que la geometría alrededor del átomo metálico es piramidal. Los tiempos de inversión para las arsinas<sup>3</sup> y estibinas<sup>4</sup> son largos en comparación con los tiempos de RMN, por lo que esta no sería la razón que explicara la presencia de un singulete para los protones del ditiolato. Es más probable que el tamaño tan grande del arsénico, el antimonio o el estaño enmascarasen la diferencia magnética entre ellos<sup>5</sup>. Los espectros de RMN  $^1\text{H}$  para los complejos 1.a, 1.b y 1.c muestran este mismo comportamiento, no así en el compuesto 2.d que es mejor descrito como un sistema AA'BB'. Esto significa que aun en disolución el anillo no es flexible, o al menos que la velocidad de conversión entre un conformero y otro es más lenta que la velocidad de detección del equipo, a diferencia de lo observado en los complejos fosforoditiolatos de los mismos metalolanos. En la literatura existen reportadas otras arsinas cíclicas que exhiben este mismo comportamiento<sup>6</sup>.

Los valores obtenidos de  $\delta(^{31}\text{P})$  para los complejos 1.a, 1.b y 1.c caen dentro de la región correspondiente según Glidewell a los patrones de coordinación bidentados 3, 4 o 5. En los antecedentes se marca el intervalo a partir las 87 ppm del mismo modo que lo hace el autor, sin embargo en el mismo artículo algunos compuestos del tipo  $[(\text{RO})_2\text{PS}_2]_3\text{As}$ , probablemente con patrones de coordinación anisobidentados, presentan desplazamientos químicos alrededor de las 86 ppm, e incluso ligeramente por debajo de las 85 ppm en disolventes muy donadores como  $\text{Me}_2\text{CO}$  y  $\Phi\text{CN}$ .

Para el complejo 1.c obtuvimos un valor de  $\delta(^{119}\text{Sn})$  de 79 3548 ppm, el cual cae dentro de la región correspondiente a un número de coordinación para el estaño de 4. Esto querría decir que el ligante se halla unido de forma monodentada, a pesar de que se esperaría una coordinación anisobidentada. Sin embargo hay que tomar en cuenta que existe una competencia entre el número de coordinación, que al aumentar desplaza las

señales a más alto campo, y la electronegatividad de los sustituyentes, que al aumentar desplaza las señales a campos más bajos. El valor de  $\delta(^{119}\text{Sn})$  para la materia prima, el 2-cloro-2-n-butil-1,3,2-ditiaestanolano, es de  $-12.3$  ppm. La diferencia entre ambos desplazamientos químicos puede explicarse por la presencia de 2 átomos más de azufre coordinados al átomo de estaño. Debido a que el azufre no es más electronegativo que el cloro debiéramos esperar que el desplazamiento químico del complejo estuviera a más alto campo. Sin embargo la unión a dos átomos de azufre, aunque sea a través de interacciones secundarias, puede tener un efecto mayor en el desplazamiento de la señal a más alto campo, que un solo átomo de cloro.

Desgraciadamente no se cuenta con estructuras de Rayos X de estos compuestos debido a las dificultades que presentaron para ser cristalizados, y únicamente podemos inferir el modo de coordinación en disolución por RMN.

De los datos estructurales obtenidos para el sulfuro de 1,3,2-ditiaarsolano (2.d) se observa que la molécula tiene orientados en planos opuestos los pares de electrones libres de los átomos de As respecto de los pares de electrones libres del átomo de azufre puente. Además, los enlaces S3-As1 y S3-As2 tienen ángulos de torsión tales que los pares de electrones de ambos átomos de arsénico no se encuentran paralelos sino que son dirigidos en sentidos opuestos. Los ángulos de enlace alrededor de ambos átomos de As muestran una geometría aproximadamente piramidal, soportando la idea de una hibridación del mismo  $sp^3$ . Esta misma orientación de los pares electrónicos de los átomos de As y el átomo de S puente se observa en el sulfuro de 1-oxa-4,6-ditia-5-arsocano, pero a diferencia del compuesto 2.d los ángulos alrededor del As muestran una geometría de bipirámide trigonal, hibridación  $sp^3d$ , con las posiciones axiales ocupadas por el sulfuro y por una interacción transanular 1,5 con el átomo de oxígeno, y las posiciones ecuatoriales ocupadas por los átomos de S del anillo y el par de electrones libres.

---

## Referencias.

- <sup>1</sup> R. C. Mehrotra, G. Srivastava y B. P. S. Chauhan, *Coord. Chem. Rev.* **V 55**, 207, (1984)
- <sup>2</sup> R. Foster y C. A. Fyfe, *Spectrochimica Acta*, **V 21**, 1785 (1965)
- <sup>3</sup> C. C. Costain y G. B. B. M. Sutherland, *J. Phys. Chem* **V 56**, 321 (1952)
- <sup>4</sup> R. E. Weston, *JACS*, **V 76**, 2645 (1954)
- <sup>5</sup> R. Foster y C. A. Fyfe, *Spectrochimica Acta*, **V 21**, 1785 (1965)
- <sup>6</sup> D. W. Aksnes y O. Vikane, *Acta Chem. Scand.*, **V 26**, No 6, 2532 (1972)  
D. W. Aksnes y O. Vikane, *Acta Chem. Scand.*, **V 27**, No 4, 15 (1973)

## 7. Conclusiones.

- ◆ Los complejos 5,5-dietil-1,3,2-dioxafosforin-2,2-ditioatos de los 1,3,2-ditiametalolanos presentan un patrón de coordinación anisobidentado de acuerdo con los valores obtenidos de  $\delta(^{31}\text{P})$  y de  $\delta(^{119}\text{Sn})$ . Por lo tanto, la coordinación se ve influenciada sólo por factores electrónicos y no por factores estéricos. Los datos de IR no fueron de mucha ayuda para determinar el patrón de coordinación.
- ◆ En disolución estos complejos presentan señales únicas para protones químicamente equivalentes, lo que significa que el compuesto se encuentra fluctuando entre dos conformeros a velocidades más altas que la velocidad de detección del aparato de RMN.
- ◆ Los complejos derivados del ligante 4-t-butil-2,2-ditia-1,3,2-dioxafosforinano no pudieron ser identificados plenamente. En los tres se observa la presencia del sulfuro de la materia prima y sólo en el caso del derivado de As se obtuvo como único producto, el cual fue sintetizado también por un método directo.
- ◆ El compuesto 2.b muy probablemente se trate del sulfuro de 1,3,2-ditiaestibolano. El hecho de que sea prácticamente insoluble en una gran variedad de disolventes orgánicos es quizá el resultado de numerosas interacciones supramoleculares similares a las que presenta el complejo 2.d.
- ◆ La estructura cristalina del sulfuro de 1,3,2-ditiaarsolano presenta 18 interacciones secundarias por cada molécula (tres por cada átomo de arsénico y tres por cada átomo de azufre en el anillo), lo que hace muy estable a la estructura y explica las dificultades para solubilizarlo en disolventes orgánicos comunes.
- ◆ La geometría alrededor ambos átomos de arsénico es cercana a la piramidal, por lo que se propone una hibridación  $sp^3$  para ambos átomos.
- ◆ La conformación del anillo ditiaarsolano no es plana sino de sobre, con uno de los metilenos ocupando la posición de la solapa. Esta conformación se conserva incluso en disolución ya que la RMN de  $^1\text{H}$  no presenta una señal en forma de singulete como ocurre en los complejos derivados del 5,5-dietil-2,2-ditia-1,3,2-dioxafosforinano sino que muestra un patrón AA'BB'.

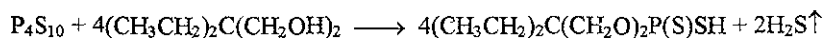
- ◆ En el estado sólido las moléculas del sulfuro de 1,3,2-ditioarsolano adoptan la conformación más favorable para reducir la repulsión entre los pares libres de los diferentes átomos presentes, orientando los pares de electrones libres del  $\mu$ -S hacia el lado opuesto de la molécula que los pertenecientes a los átomos de As. A su vez, estos últimos se encuentran orientados hacia direcciones opuestas como resultado de la repulsión entre ellos.

## 8. Sección experimental.

Los reactivos fueron adquiridos en su mayoría de la compañía Aldrich y se utilizaron sin mayor tratamiento previo. El benceno utilizado en la síntesis de los ligantes fue secado agitándolo con sodio metálico y destilado, utilizando una columna Vigreux, y colectado bajo atmósfera de Ar. Las reacciones de síntesis tanto de los ligantes como de los compuestos metálicos, fueron llevadas a cabo dentro de la campana de extracción a causa del desprendimiento de ácidos así como por el olor tan desagradable del pentasulfuro de fósforo, el etanditiol y los compuestos de estaño.

### Síntesis del ligante *5,5-dietil-2,2-ditio-1,3,2-dioxafosforinano*<sup>1</sup>:

Se realizaron los cálculos correspondientes para la síntesis de 10 g de este compuesto, considerando la siguiente reacción:



Bajo atmósfera inerte se preparó una suspensión de 4.44 g de  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  (0.01 moles) en aproximadamente 100 mL de benceno anhidro, a la que posteriormente se agregaron 6.07 g (0.046 moles, exceso del 15%) de 2,2-dietil-1,3-propanodiol.

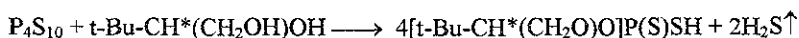
La suspensión se colocó a reflujo durante tres horas, a lo largo de las cuales se observó la desaparición del  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  con la consecuente coloración rojiza de la disolución. La reacción fue seguida por medio del desprendimiento de sulfuro de hidrógeno, colocando un papel pH en la llave de salida por encima del refrigerante. Al cabo de tres horas no se observó mayor desprendimiento de  $\text{H}_2\text{S}$  y se procedió a arrastrar el que pudiere haber quedado adsorbido dentro del sistema haciendo pasar una corriente de Ar.

Una vez fría la disolución se neutralizó con KOH para formar la sal de potasio del ácido ditioposfórico obtenido. 2.24 g de KOH (0.04 moles) fueron disueltos en EtOH y añadidos lentamente sobre la mezcla de reacción. Se obtuvieron 10.1 g (0.041 moles, 88.5% de rendimiento respecto del diol) de un polvo blanco cuyo p. f. fue superior a los 300 °C.

### Síntesis del ligante *4-t-butil-1,3,2-dioxafosfolano*:

El procedimiento fue el mismo que el utilizado con el otro ligante. Se realizó una suspensión de 4.44g de  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  (0.01 moles) en 100 mL de benceno anhidro, añadiendo

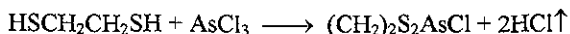
posteriormente 4.72 g de 3,3-dimetil-1,2-butanodiol (0.04 moles). El reflujo duró poco más de 24 horas para que se dejara de observar la evolución de H<sub>2</sub>S.



Se disolvieron 2.24 g de KOH (0.04 moles) en EtOH para llevar a cabo la neutralización bajo el mismo procedimiento que en el caso anterior. Sin embargo al momento de filtrar se notó que este ligante resultó ser sumamente higroscópico, al igual que el diol del que partimos, por lo que hubo que guardarlo en un desecador y su punto de fusión no pudo ser determinado a pesar de los esfuerzos de precipitarlo con hexano.

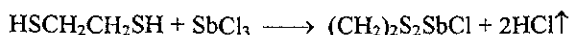
#### **Síntesis de 2-cloro-1,3,2-ditía-arsolano<sup>2</sup>:**

Se obtuvo haciendo reaccionar 2.1 mL (2.35 g, 0.025 moles) de 1,2-etanditiol con 2.1 mL de AsCl<sub>3</sub> (4.54 g, 0.025 moles) en CCl<sub>4</sub>, durante una hora siguiendo el desprendimiento de HCl. Terminado el tiempo de reacción se observaba en el fondo del matraz un semisólido de color blanco. Este fue solidificado al colocarlo sobre un Dewar con una mezcla hielo seco-acetona. El punto de fusión del compuesto obtenido fue de 37.5-38 °C, que se encuentra en excelente concordancia con el reportado en la literatura.



#### **Síntesis de 2-cloro-1,3,2-ditía-estibolano<sup>3</sup>:**

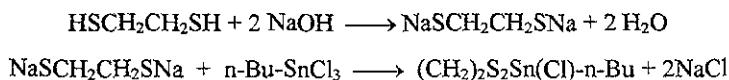
El procedimiento seguido fue análogo al utilizado en la síntesis de 2-cloro-1,3,2-ditía-arsolano. Bajo atmósfera inerte se mezclaron 4.565 g de tricloruro de antimonio (0.02 moles) con 1.7 mL de 1,2-etanditiol (1.88 g, 0.02 moles) disueltos en 100 mL de CCl<sub>4</sub>, los cuales fueron añadidos lentamente utilizando un embudo de adición. La mezcla se dejó en reflujo por 12 horas, aproximadamente. El producto así obtenido consistió en un semisólido de color blanco que fue solidificado al ser enfriado y luego agitado en etanol. Una parte del sólido comenzó a colorearse de amarillo, signo de la descomposición fotoquímica que sufren algunos compuestos de Sb<sup>3</sup>. El punto de fusión obtenido fue de 122 °C (en la literatura citada se reporta un valor de 124 °C).





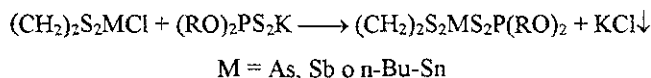
### Síntesis de 2-cloro-2-n-butil-1,3,2-ditía-estannolano<sup>4</sup>:

Los cálculos para sintetizar 10 g de este compuesto partieron del hecho reportado en la literatura de que su rendimiento es del 53 %. Esta reacción se lleva a cabo utilizando agua destilada como disolvente, de la cual fue necesario remover el O<sub>2</sub> disuelto haciéndole pasar una corriente de Ar durante 30 minutos, aproximadamente. Para la síntesis de este compuesto es necesario preparar primero la sal disódica del 1,2-etanditiol, para lo cual se agitaron durante 35 minutos 3.8 mL de 1,2-etanditiol (4.28g, 0.031 moles) y 2.48 g de NaOH (0.062 moles) en el agua que previamente se burbujeó con Ar. Una disolución acuosa del tricloruro de n-butílo-estaño, 10.3 mL (17.496 g, 0.031 moles) en 100 mL del mismo disolvente, se añade lentamente al matraz donde se formó el ligante. Al terminar la adición se permitió que la reacción procediese durante dos horas, observándose la formación de un semisólido blanco. Se añadió CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, aproximadamente un volumen igual al de agua, y se dejó agitando durante toda la noche ya sin la conexión de Ar. Al día siguiente se permitió que se separasen ambas fases y a la acuosa se le practicaron 3 extracciones con un total de 40 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se juntaron las fracciones orgánicas y se les evaporó el disolvente a presión reducida obteniéndose un aceite incoloro que resultó ser inestable al aire. La segunda vez que se sintetizó no se extrajo todo el disolvente y la disolución resultante fue dejada en el refrigerador para retrasar su descomposición.



### Síntesis de los complejos dialquilsforoditioatos de 1,3,2-ditía-metalolano:

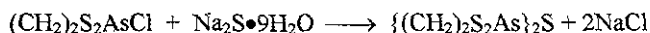
Los seis complejos fueron sintetizados de la misma manera: agitando 0.5 g del metalolano con una cantidad estequiométrica (mas un exceso del 15%) del fosforoditioato de potasio en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durante 3 horas aproximadamente. El tiempo de reacción fue determinado mediante cromatografía en placa fina así como en la observación de la precipitación de KCl.



El KCl precipitado se filtró a través de una pipeta pasteur con algodón y celita. La disolución filtrada se dejó evaporar lentamente dejando en el vaso de precipitados el producto deseado.

### Síntesis del sulfuro de 1,3,2-ditia-arsolano<sup>5</sup>:

Se disolvieron 1.85 g (0.0077 moles) de sulfuro de sodio nohidratado en agua y se añadieron goteando lentamente 2.23 g (0.011 moles) del 2-cloro-1,3,2-ditia-arsolano disuelto en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, para obtener 5 g del producto. La mezcla de reacción fue agitada vigorosamente durante 6 horas, aproximadamente. La coloración de la mezcla fue cambiando de anaranjado claro hasta amarillo claro, también se observó el desprendimiento de calor a medida que la reacción procedía. De la fase no acuosa se precipitó el compuesto utilizando agua destilada. La masa obtenida fue de 1.23 g (0.034 moles), lo que supone un rendimiento del 61.5 %. El producto obtenido fue muy poco soluble en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, su punto de fusión fue de 100-101 °C.



De todos los compuestos obtenidos en el laboratorio (ligantes, metalolanos y complejos) se obtuvieron los espectros de IR, masas (la mayoría en FAB<sup>+</sup> debido a su alto peso molecular) y RMN (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y, para los compuestos solubles, <sup>31</sup>P).

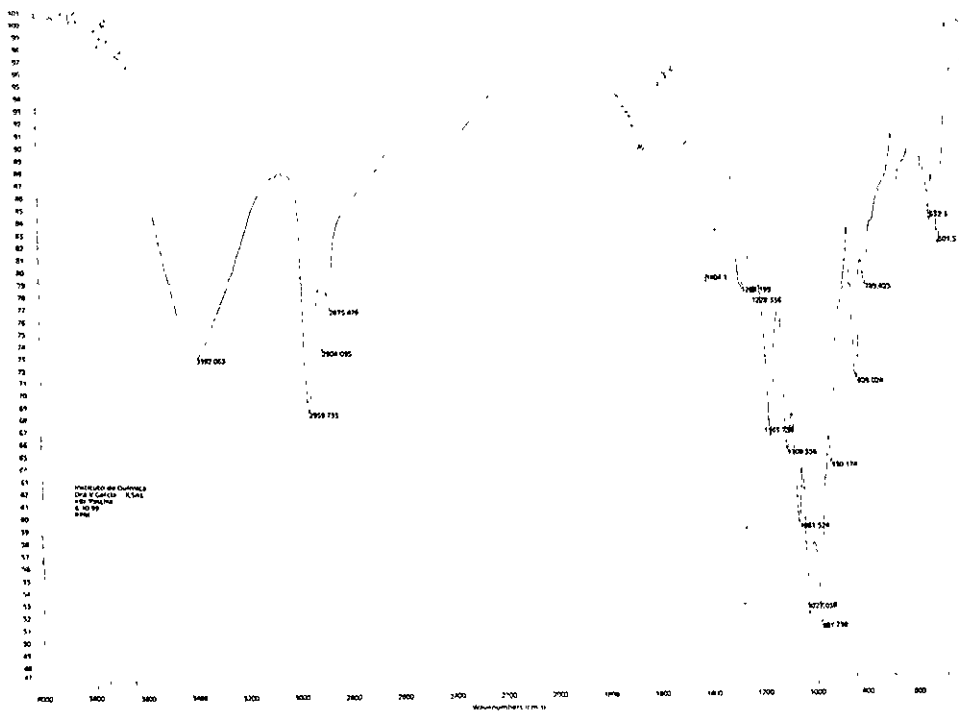
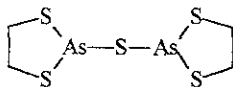
---

## Referencias.

- <sup>1</sup> H. P. S. Chauhan, G. Srivastava y R. C. Mchotra, *Polyhedron* V 8, 121 (1983)
- <sup>2</sup> W. H. Rueggberg, A. Ginsburg y W. A. Cook, *J. Chem. Soc.* V 6, 1860-1862 (1946)
- <sup>3</sup> Robert Edward David Clark, *J. Chem. Soc.* V 134, 1826-1830 (1932)
- <sup>4</sup> G. Bandoli, U. Casellato, V. Peruzo y G. Plazzogna, *J. Organomet. Chem.* V 411, 99-105 (1991)
- <sup>5</sup> R. A. Zingaro, K. J. Irgolic, D. H. O'Brien y L. J. Edmonson Jr., *JACS* V 93, 5677 (1971)

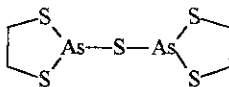
# Espectro A.1

Espectro de IR del sulfuro de 1,3,2-ditioarsolano

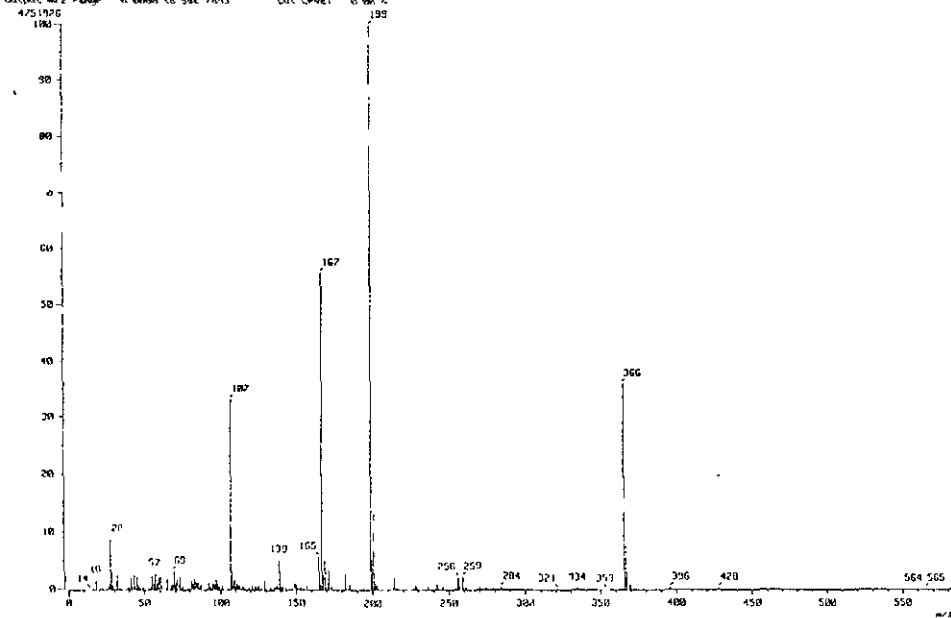


# Espectro A.2

Espectrometría de masas del sulfuro de 1,3,2-ditioarsolano

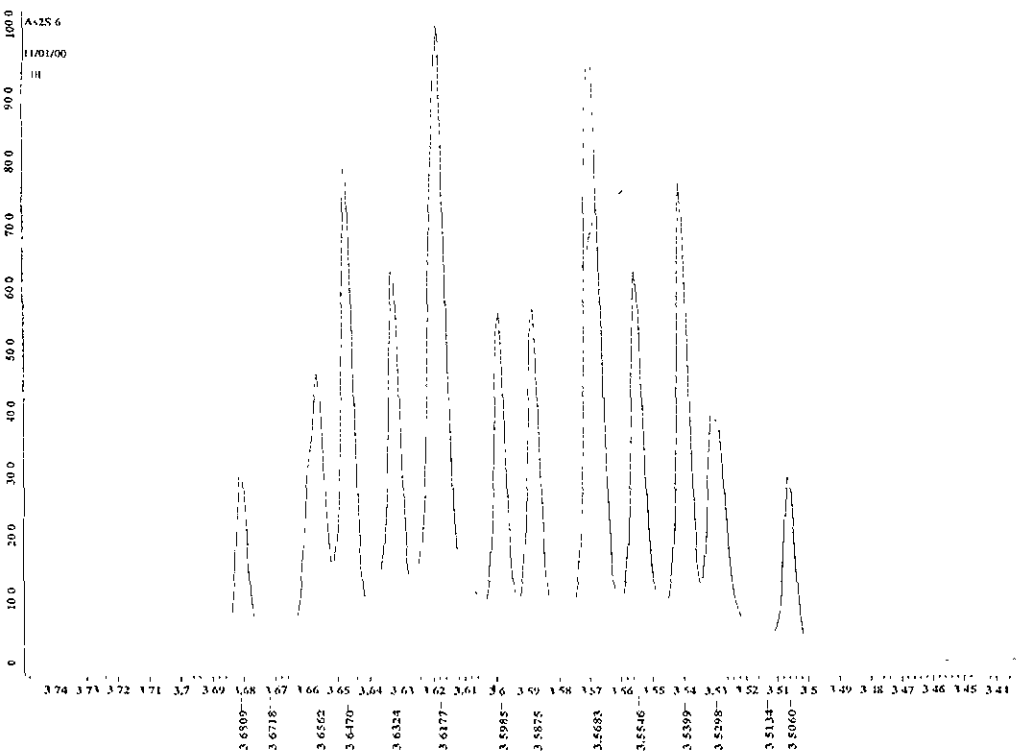
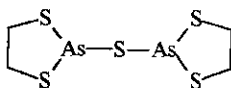


(Mass Spectrum 1)  
Date: Dr Garcia-Veronica-RDR Date: 05 Nov-99 10:39  
Sample: R354702 (C10H14S2)  
Mfile: -  
Inlet: Direct Ion Mode: E1+  
Spectrum type: Normal Ion (M+1 linear) Scan: (10,511)-(10,257)  
RF: 8.92 min Temp: 60.5 deg C  
RF: 199.2550 Int: 451.82  
Output m/z range: 0.0000 to 582.7813 Cut Level: 0.99 %



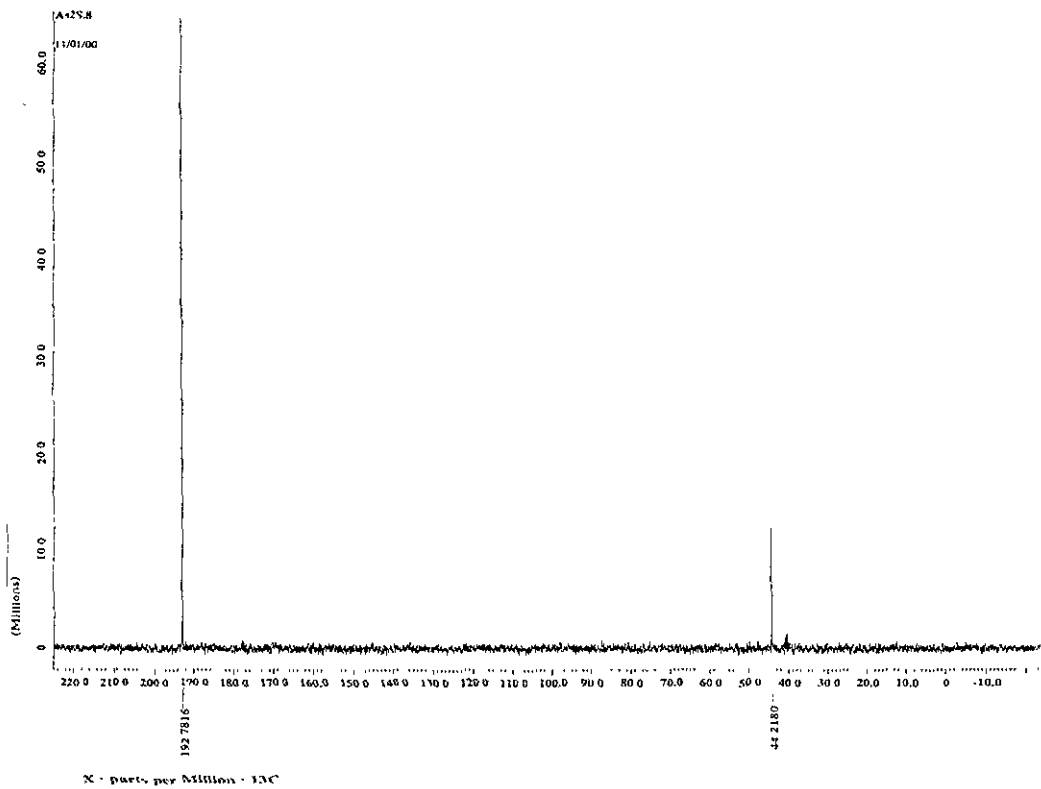
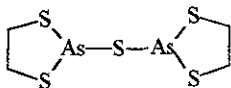
# Espectro A.3

RMN <sup>1</sup>H del sulfuro de 1,3,2-ditiaarsolano



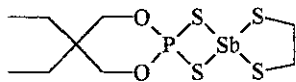
# Espectro A.4

RMN  $^{13}\text{C}$  del sulfuro de 1,3,2-ditaaarsolano



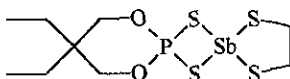
# Espectro A.5

## Espectro de IR del complejo 1.b

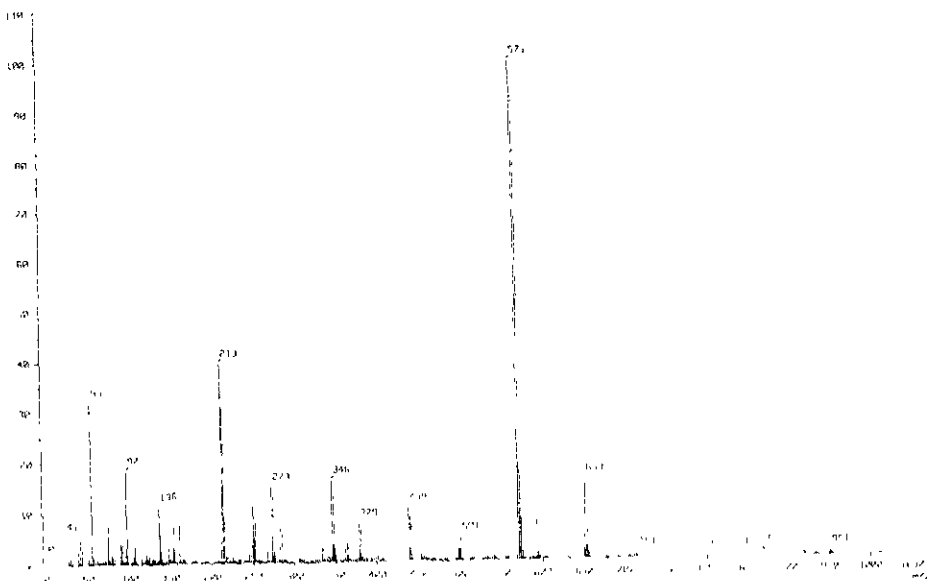


# Espectro A.6

## Espectrometría de masas del complejo 1.b

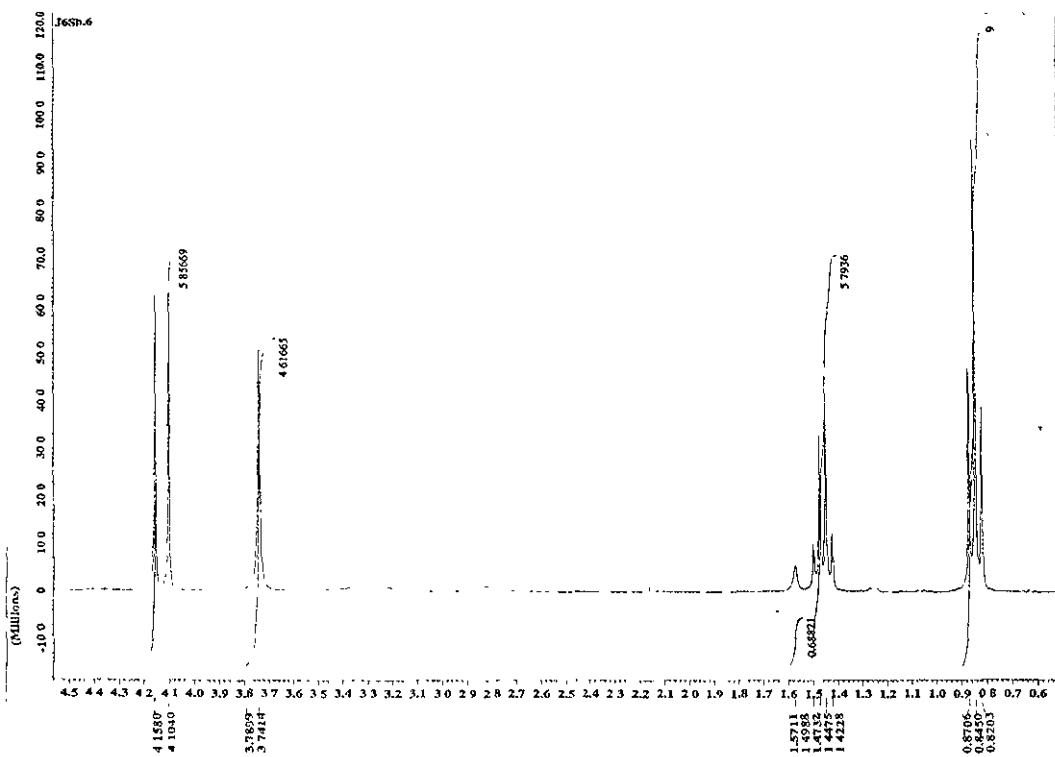
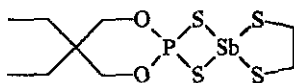


[ Mass Spectrum ]  
 Date: 20-Nov-99 11  
 Sample: 1558  
 Name: 1558  
 P. Val: 0.0000  
 Spectrum Type: Normal Ion [PF-Linear]  
 Ion Mode: ESI+  
 Scan #: 1171  
 Trap: 100.0 dm C  
 R. Int: 268.18  
 Output File Name: R 2000 to 1020 R210 Cut Level: 0.002  
 1157199



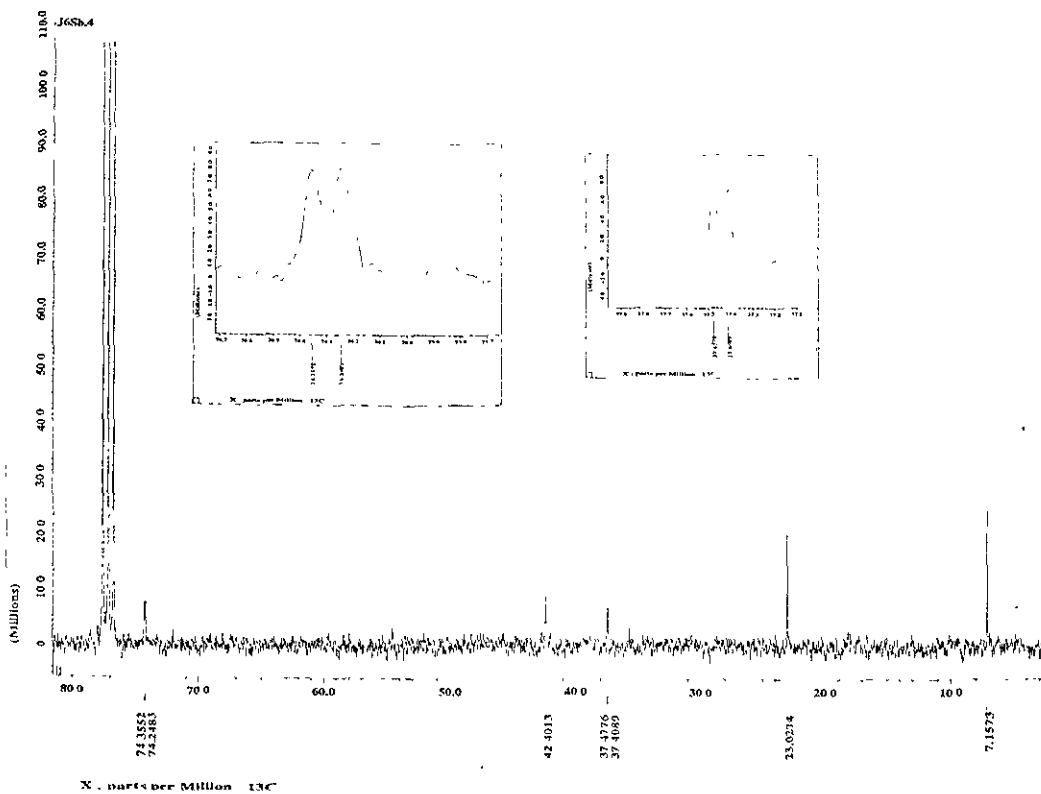
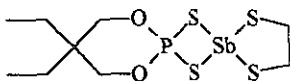


**Espectro A.7**  
 RMN  $^1\text{H}$  del complejo 1.b



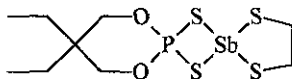
X - parts per Million : 1H

**Espectro A.8**  
 RMN <sup>13</sup>C del complejo 1.b

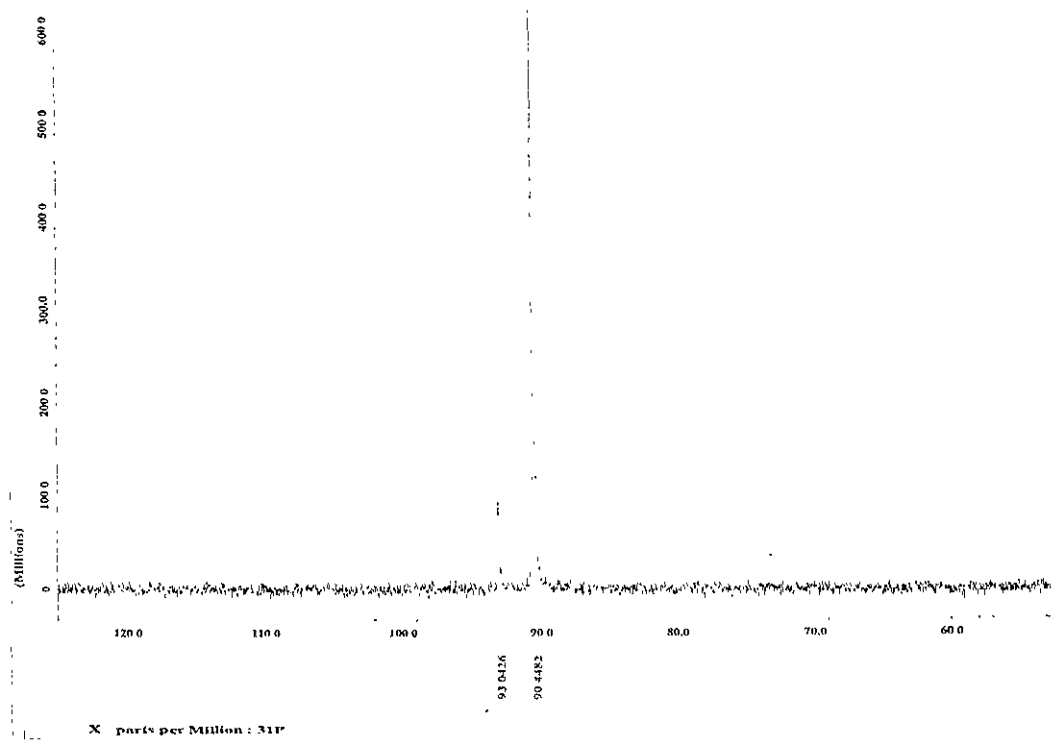


# Espectro A.9

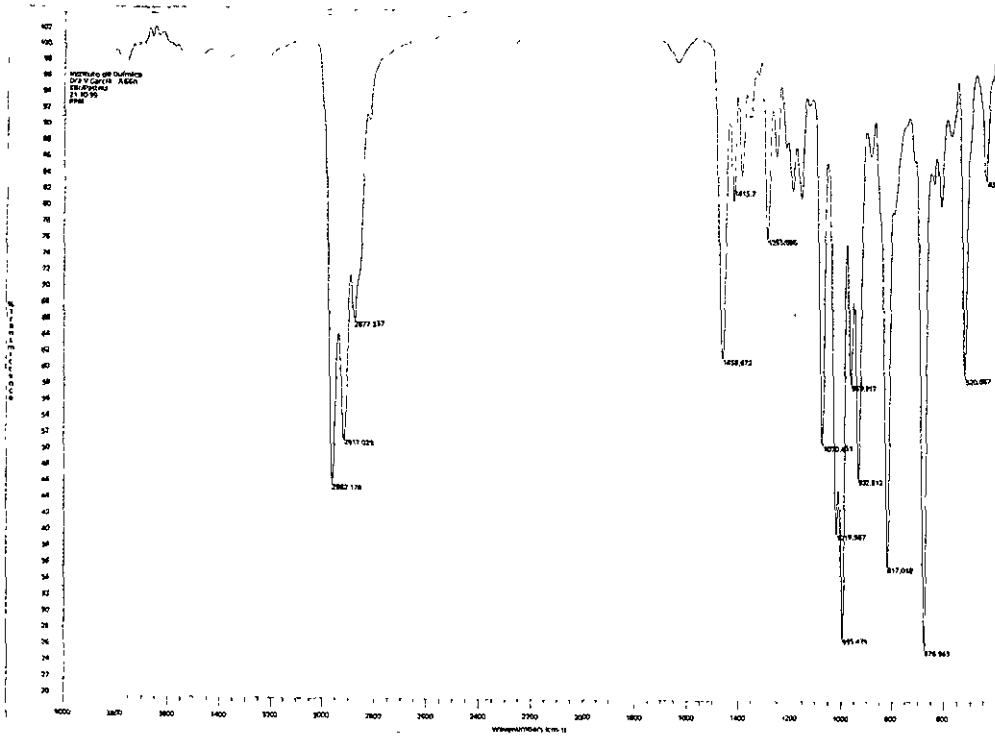
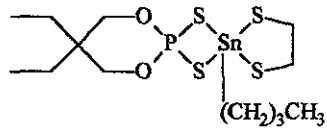
RMN  $^{31}\text{P}$  del complejo 1.b



JASb 2

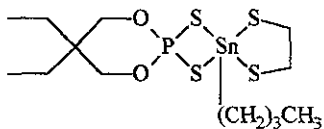


**Espectro A.10**  
Espectro de IR del complejo 1.c

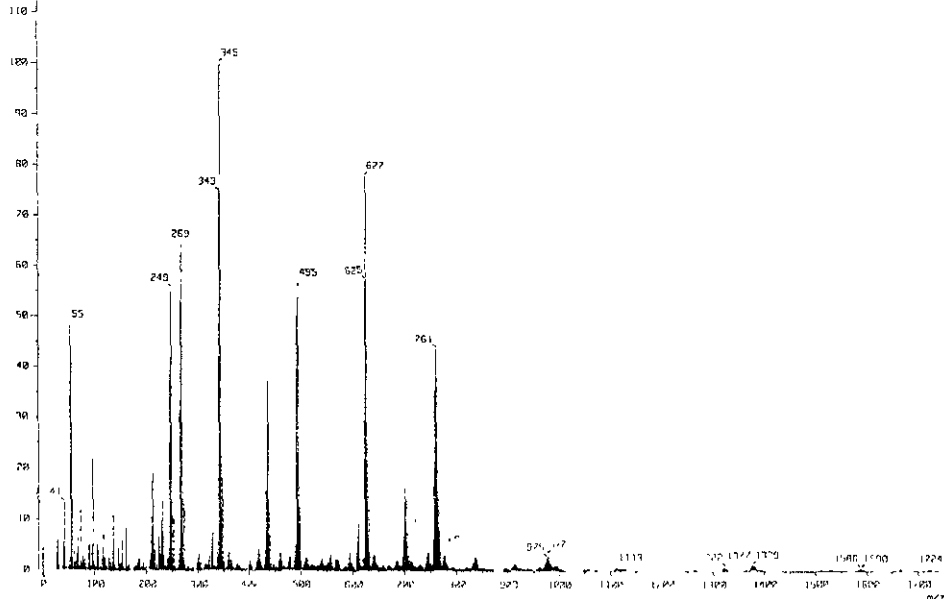


# Espectro A.11

## Espectrometría de masas del complejo 1.c



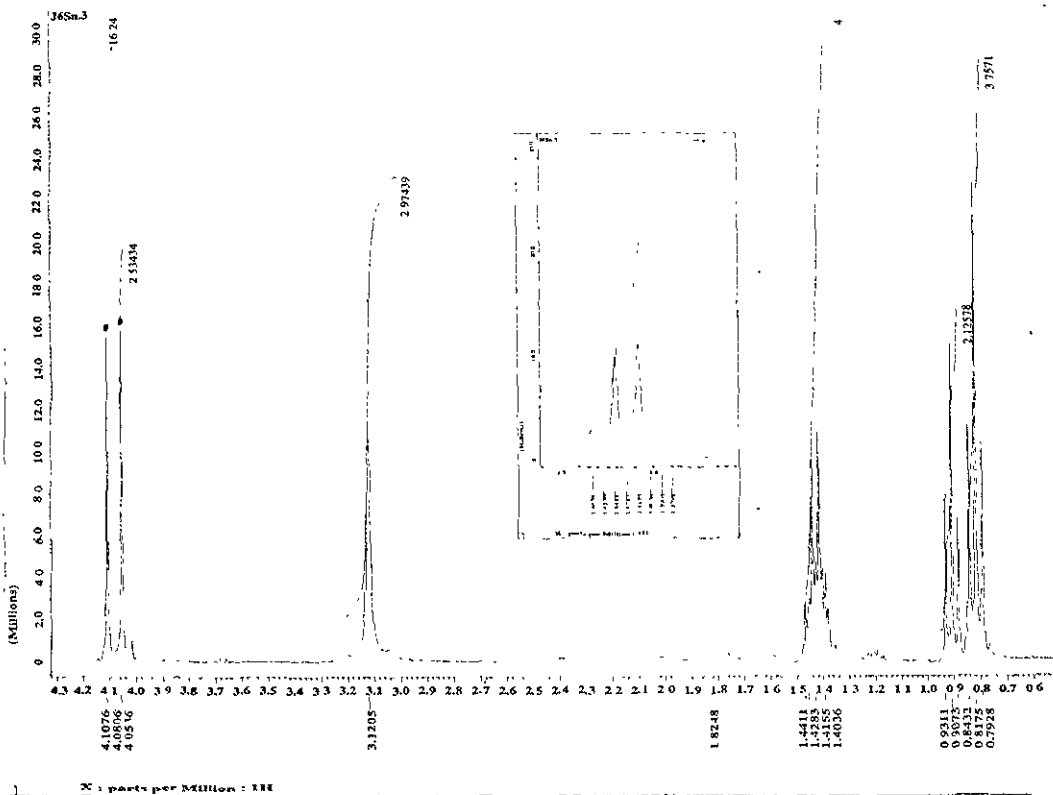
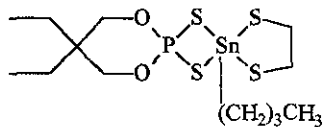
Mass Spectrum J  
 Data De-Conto  
 Sample 1.65n  
 MS - Jarman  
 Inlet Direct  
 Ion Mode FID+  
 Spectrum Type Normal Ion (M-Linear)  
 RT 8.87 min Scan 12.67 Temp 147 B deg C  
 SP m/z 245 5608 Int. 128.88  
 Output m/z range 0 2000 to 1749 5549 Crt Level 0.20 %  
 1549328



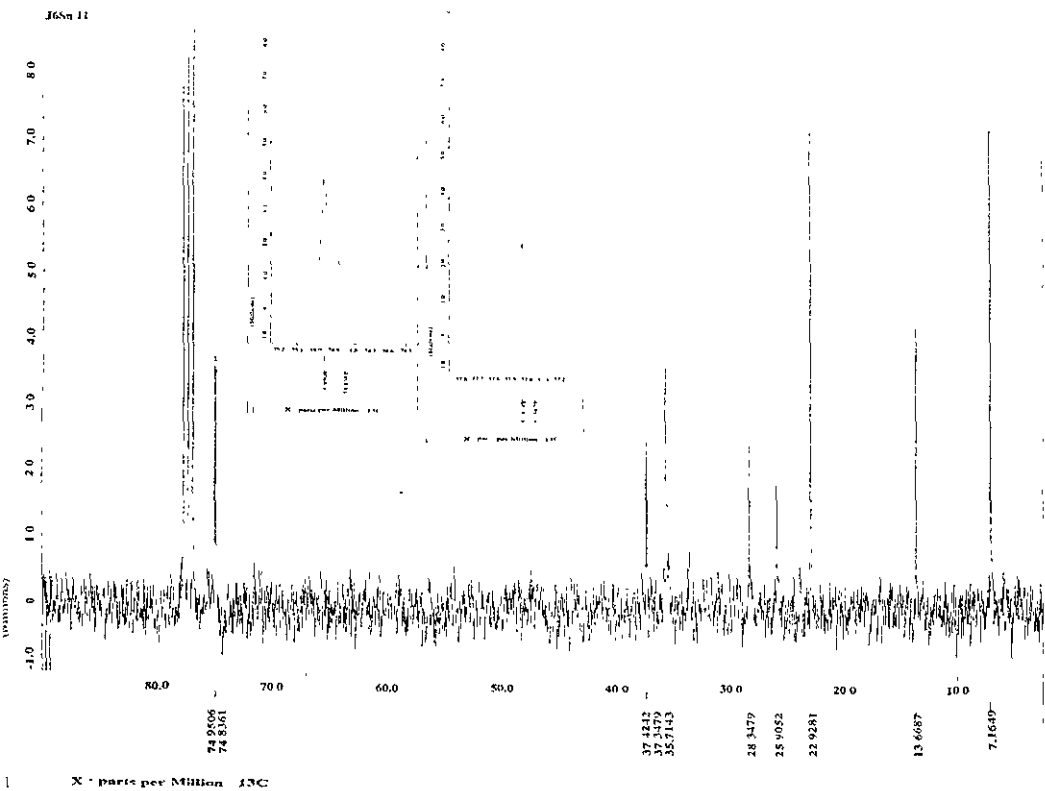
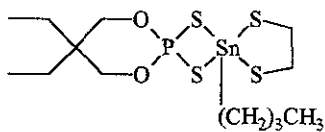
## Espectro A.12

### RMN <sup>1</sup>H del complejo 1.c

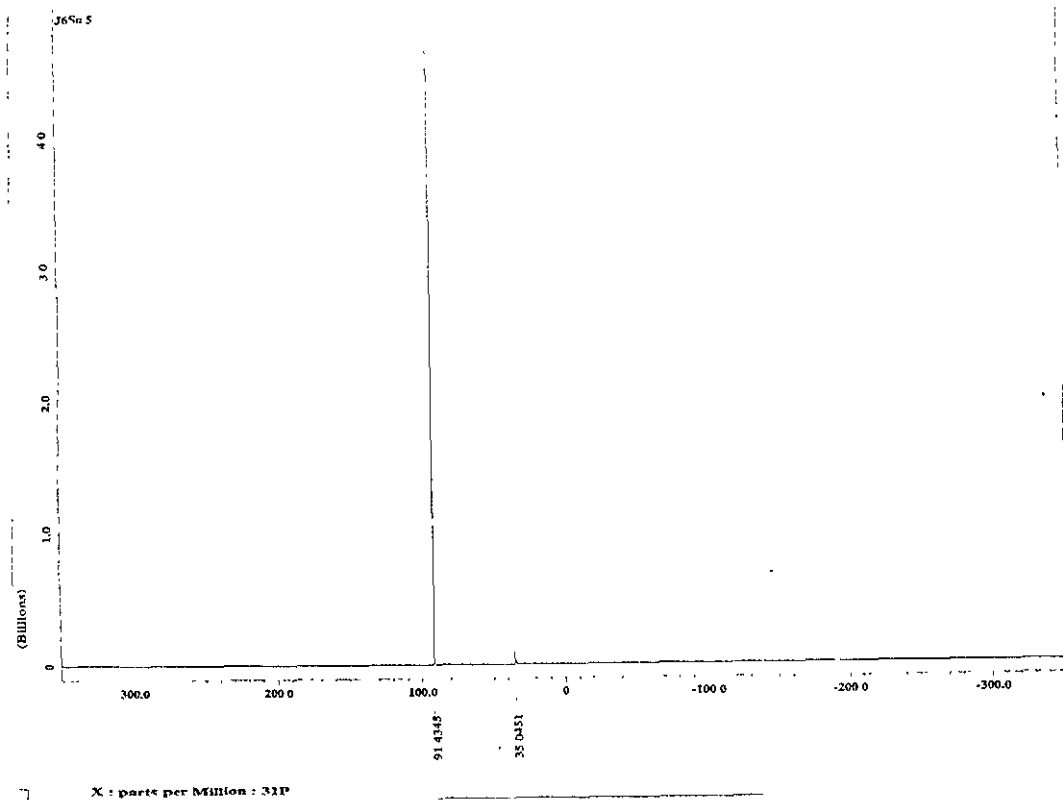
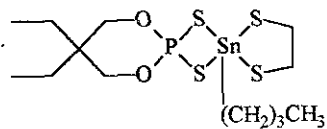
NOTA: La integración fue mal hecha y se realizó basándose en la integración de la señal para los protones metilénicos del butilo. Erróneamente se marcó como 4 cuando en realidad son 6. El error se arregla al multiplicar los valores mostrados por 1.5 (Ver Resultados)



**Espectro A.13**  
 RMN <sup>13</sup>C del complejo 1.c

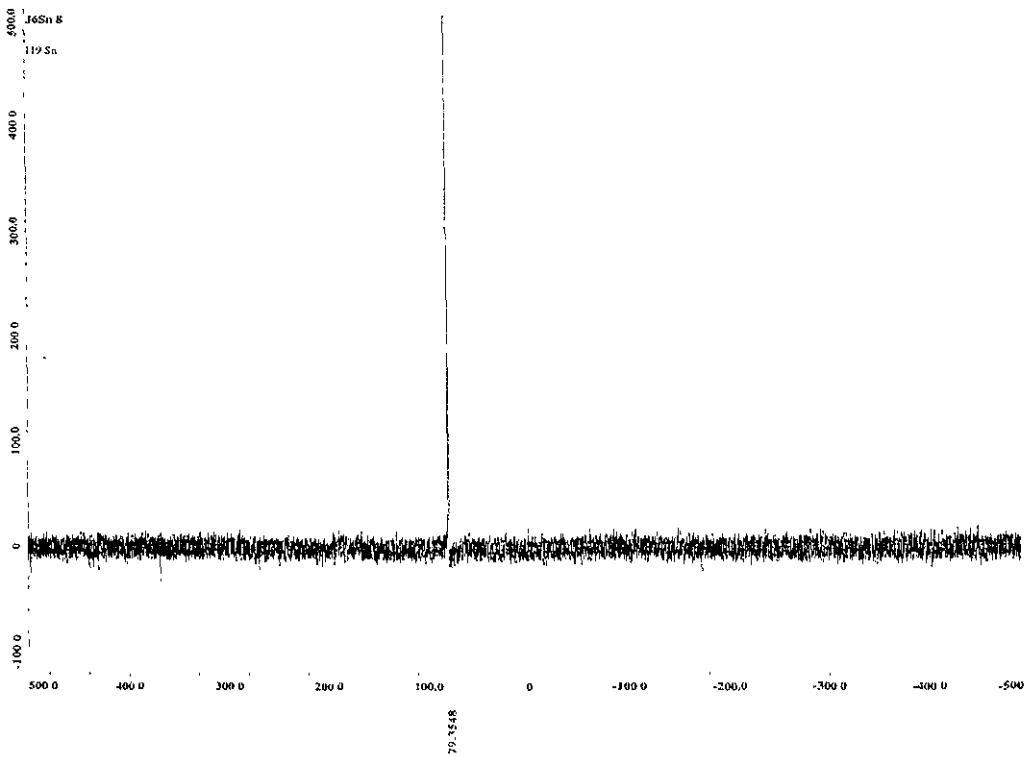
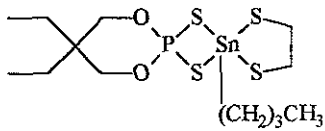


**Espectro A.14**  
RMN  $^{31}\text{P}$  del complejo 1.c





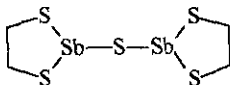
**Espectro A.15**  
RMN  $^{119}\text{Sn}$  del complejo 1.c



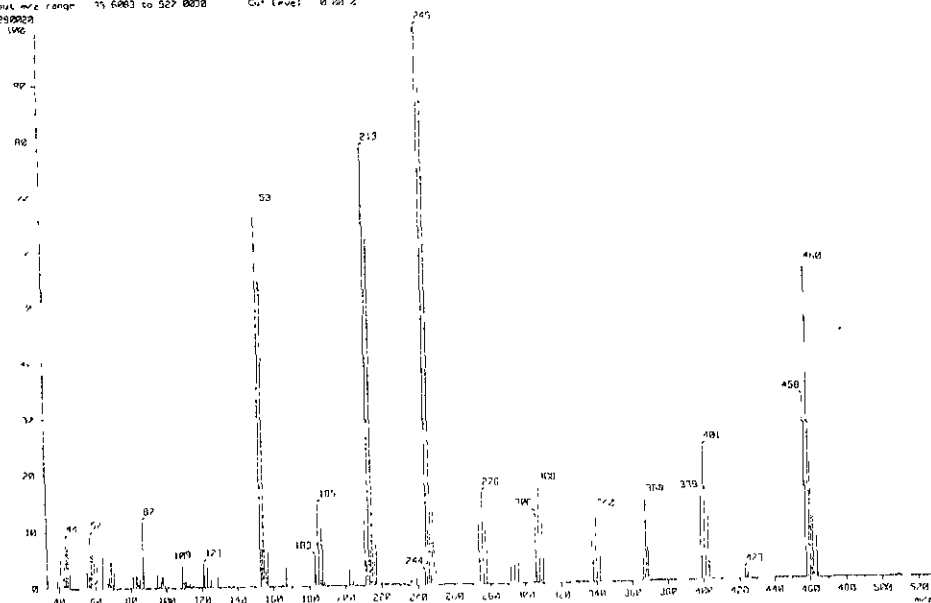
X - parts per Million :  $^{119}\text{Sn}$

# Espectro A.16

## Espectrometría de masas del complejo 2.b (posible sulfuro de 1,3,2-ditiacestibolano)



(Mass Spec Unit)  
 Data To: Carriá Verónica 997 Date 04 Nov-99 16:58  
 Sample 3L59a  
 Note  
 Inlet Direct Ion Mod+ ET+  
 Spectrum Type Normal Ion 1<sup>+</sup> (Linear)  
 dt 2.46 min Scans 155102-155108 Temp 245.3 deg C  
 P# m/z 245 99003 Int 22.58  
 Output m/z range 75 6003 to 527 0008 Cu+ Level: 0.20 z



## Datos cristalográficos y refinamiento de la estructura para [C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>As<sub>2</sub>]S

Identification code	j15as2
Crystal size	0.28 x 0.24 x 0.24 mm
Empirical formula	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> As <sub>2</sub> S <sub>5</sub>
Formula weight	366.24
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71069 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Fbca
Unit cell dimensions	a = 10.445(1) Å    α = 90.000° b = 11.175(2) Å    β = 90.000° c = 19.114(5) Å    γ = 90.000°
Volume	2232.0(5) Å <sup>3</sup>
Z	8
Density (calculated)	2.180 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	6.865 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1424
Diffractometer used	Siemens P4/PC
System data collection	xscans ver 2.1 (Siemens 1994)
Scan type	ω-2θ
Standard reflections	3 every 97 reflections
θ range for data collection	2.13 to 24.99°
Index ranges	0 ≤ h ≤ 12, 0 ≤ k ≤ 13, 0 ≤ l ≤ 22

**Tabla B.1 Longitudes de enlace [Å]**

As(1)-S(1)	2.230(2)	As(1)-S(2)	2.258(2)
As(1)-S(3)	2.2675(18)	As(1)-S(4)#1	3.562(2)
As(1)-S(2)#2	3.671(2)	As(1)-S(1)#3	3.769(2)
As(2)-S(4)	2.243(2)	As(2)-S(5)	2.2519(19)
As(2)-S(3)	2.2713(19)	As(2)-S(1)#4	3.640(2)
As(2)-S(1)#3	3.664(2)	S(1)-C(1)	1.819(7)
S(1)-As(2)#5	3.640(2)	S(1)-As(2)#1	3.664(2)
S(1)-As(1)#1	3.769(2)	S(2)-C(2)	1.823(8)
S(2)-As(1)#6	3.671(2)	S(4)-C(3)	1.809(7)
S(4)-As(1)#3	3.562(2)	S(5)-C(4)	1.817(9)
C(1)-C(2)	1.505(11)	C(3)-C(4)	1.451(12)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1  $-x+1, y-1/2, -z+1/2$  #2  $x-1/2, y, -z+1/2$  #3  $-x+1, y+1/2, -z+1/2$   
 #4  $-x+1/2, y+1/2, z$  #5  $-x+1/2, y-1/2, z$  #6  $x-1/2, y, -z+1/2$

Tabla B.2 Ángulos de enlace [°]

S(1)-As(1)-S(2)	92.10(7)	S(2)-As(1)-S(3)	100.26(7)
S(2)-As(1)-S(3)	96.44(7)	S(1)-As(1)-S(4)#1	74.30(6)
S(2)-As(1)-S(4)#1	90.21(6)	S(3)-As(1)-S(4)#1	171.61(6)
S(1)-As(1)-S(2)#2	75.02(5)	S(2)-As(1)-S(2)#2	157.94(6)
S(3)-As(1)-S(2)#2	103.35(6)	S(4)=1-As(1)-S(2)#2	69.28(5)
S(1)-As(1)-S(1)#3	152.78(3)	S(2)-As(1)-S(1)#3	111.94(6)
S(3)-As(1)-S(1)#3	89.92(6)	S(4)=1-As(1)-S(1)#3	92.34(5)
S(2)#2-As(1)-S(1)#3	78.09(4)	S(4)-As(2)-S(5)	92.95(7)
S(4)-As(2)-S(3)	100.30(8)	S(5)-As(2)-S(3)	94.91(7)
S(4)-As(2)-S(1)#4	93.76(6)	S(5)-As(2)-S(1)#4	78.32(6)
S(3)-As(2)-S(1)#4	164.73(7)	S(4)-As(2)-S(1)#3	71.95(6)
S(5)-As(2)-S(1)#3	164.17(6)	S(3)-As(2)-S(1)#3	92.55(6)
S(1)#4-As(2)-S(1)#3	97.48(4)	C(1)-S(1)-As(1)	97.0(3)
C(1)-S(1)-As(2)#5	106.0(3)	As(1)-S(1)-As(2)#5	126.13(7)
C(1)-S(1)-As(2)#1	97.0(3)	As(1)-S(1)-As(2)#1	98.48(6)
As(2)#5-S(1)-As(2)#1	125.24(5)	C(1)-S(1)-As(1)#1	99.3(2)
As(1)-S(1)-As(1)#1	150.66(7)	As(2)#5-S(1)-As(1)#1	71.94(3)
As(2)#1-S(1)-As(1)#1	55.46(3)	C(2)-S(2)-As(1)	101.3(2)
C(2)-S(2)-As(1)#6	107.3(2)	As(1)-S(2)-As(1)#6	128.78(7)
As(1)-S(3)-As(2)	99.32(7)	C(3)-S(4)-As(2)	97.0(3)
C(3)-S(4)-As(1)#3	161.1(3)	As(2)-S(4)-As(1)#3	101.17(6)
C(4)-S(5)-As(2)	99.1(2)	C(2)-C(1)-S(1)	111.2(5)
C(1)-C(2)-S(2)	112.8(5)	C(4)-C(3)-S(4)	111.0(6)
C(3)-C(4)-S(5)	112.3(6)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,y-1/2,-z+1/2    #2 x-1/2,y,-z+1/2    #3 -x+1,y+1/2,-z+1/2  
 #4 -x+1/2,y+1/2,z    #5 -x+1/2,y-1/2,z    #6 x+1/2,y,-z+1/2

### Tabla B.3 Ángulos de torsión [°]

IR: JL5AS2 IN PBCA  
P

Crystal data

a = 10.4450(0.0050)	alpha= 90.00(0.00)
b = 11.1790(0.0050)	beta = 90.00(0.00)
c = 19.1140(0.0050)	gamma= 90.00(0.00)
V = 2231.84( 1.57)	cubic-Angstrom

Torsion angles (deg)

(right-hand rule, Klyne & Prelog.(1960). Experientia,16,521)  
(s.u. following Stanford & Waser, Acta Cryst.(1972).A28,213)

				Angle	s.u.
S2	-As1	-S1	-C1	-30.01	0.25
S3	-As1	-S1	-C1	66.92	0.25
S1	-As1	-S2	-C2	8.32	0.27
S3	-As1	-S2	-C2	-92.26	0.27
S1	-As1	-S3	-As2	113.46	0.07
S2	-As1	-S3	-As2	-155.22	0.07
S4	-As2	-S3	-As1	114.76	0.07
S5	-As2	-S3	-As1	-151.32	0.07
S3	-As2	-S4	-C3	74.26	0.27
S5	-As2	-S4	-C3	-21.28	0.27
S3	-As2	-S5	-C4	-103.41	0.28
S4	-As2	-S5	-C4	-2.79	0.28
As1	-S1	-C1	-C2	52.65	0.54
As1	-S1	-C1	-H1A	175.74	4.72
As1	-S1	-C1	-H1B	-61.13	4.88
As1	-S2	-C2	-C1	22.51	0.58
As1	-S2	-C2	-H2A	150.04	4.18
As1	-S2	-C2	-H2B	-95.23	5.13
As2	-S4	-C3	-C4	49.86	0.58
As2	-S4	-C3	-H3A	170.55	4.81
As2	-S4	-C3	-H3B	-66.43	3.56
As2	-S5	-C4	-C3	35.24	0.60
As2	-S5	-C4	-H4A	159.76	3.89
As2	-S5	-C4	-H4B	-90.17	4.96
S1	-C1	-C2	-S2	-52.27	0.67
S1	-C1	-C2	-H2A	-175.70	4.41
S1	-C1	-C2	-H2B	66.77	5.09
H1A	-C1	-C2	-S2	-177.17	4.62
H1A	-C1	-C2	-H2A	59.39	6.41
H1A	-C1	-C2	-H2B	-58.13	6.87
H1B	-C1	-C2	-S2	63.75	4.82
H1B	-C1	-C2	-H2A	-59.68	6.53
H1B	-C1	-C2	-H2B	-177.21	6.96
S4	-C3	-C4	-S5	-60.12	0.68
S4	-C3	-C4	-H4A	176.09	3.93
S4	-C3	-C4	-H4B	63.63	5.09
H3A	-C3	-C4	-S5	177.95	4.74
H3A	-C3	-C4	-H4A	54.16	6.18
H3A	-C3	-C4	-H4B	-58.30	6.95
H3B	-C3	-C4	-S5	59.82	3.48
H3B	-C3	-C4	-H4A	-63.97	5.24
H3B	-C3	-C4	-H4B	-176.43	6.10

Number of torsion angles: 42

Interatomic contacts less than 4.00 Angstrom, involving atoms of the original set.

(Corrections following Busing & Levy, Acta Cryst.(1964).17,142)

	uncorrected	lower	upper	riding	non-correlated
	distance	bound	bound	motion	motion

Intermolecular contacts less than 4.00 Angstrom

		Distance	s.u.
As1	...S1	-x+1,+y+1/2,-z+1/2	3.7688 0.0023
As1	...S2	x-1/2,+y,-z+1/2	3.6711 0.0024
As1	...S4	-x+1,+y-1/2,-z+1/2	3.5618 0.0020
As2	...S1	-x+1/2,+y+1/2,+z	3.6398 0.0022
As2	...S1	-x+1,+y+1/2,-z+1/2	3.6639 0.0019
S1	...As1	-x+1,+y+1/2,-z+1/2	3.7688 0.0023
S1	...As2	-x+1/2,+y-1/2,+z	3.6398 0.0022
S1	...As2	-x+1,+y-1/2,-z+1/2	3.6639 0.0019
S2	...As1	x-1/2,+y,-z+1/2	3.6711 0.0024
S4	...As1	-x+1,+y+1/2,-z+1/2	3.5618 0.0020

Figura B.1 Estructura cristalina del sulfuro de 1,3,2-ditíarsolano

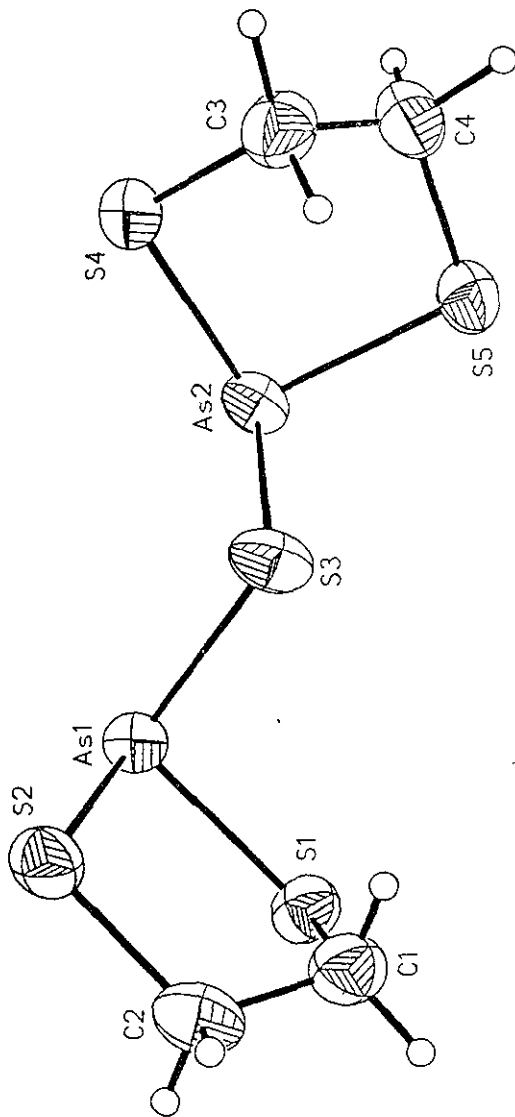


Figura B.2 Estructura cristalina de la celda unitaria del sulfuro de 1,3,2-ditiazolano

