



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN.**

**SÍNTESIS DE NUEVAS  
FERROCENIL ESTIBINAS**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
LICENCIADA EN QUÍMICA INDUSTRIAL  
P R E S E N T A:  
**MARÍA DEL ROCÍO ROSALES MARTÍNEZ**

ASESOR: DR. PANKAJ SHARMA

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. DE MEX.

2011



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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: Dr. Enrique Angeles Anguiano

Vocal: Dr. José Luis Arias Tellez

Secretario: Dr. Pankaj Sharma

1er. Suplente: Dr. Alejandro Solano Peralta

2do. Suplente: Dra. Guillermina Rivera Martínez.

Sitio donde se desarrollo el tema:

Laboratorio 1 de Química Inorgánica, Instituto de Química, UNAM.

Asesor del tema

Sustentante

---

Dr. Pankaj Sharma

---

María del Rocío Rosales Martínez

El trabajo que se presenta para obtener el título de Lic. en Química Industrial fue realizado gracias al apoyo financiero otorgado por la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM (DGAPA, proyecto No. IN- 206809).

**AGRADECIMIENTOS.**

***A la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.***

Por permitirme conocer en sus aulas a profesores excelentes, que se merecen todo mi respeto y admiración.

***Al Dr. Pankaj Sharma.***

Por aceptarme dentro de su grupo de trabajo y brindarme todas las herramientas necesarias para conocer el maravilloso mundo del ferroceno, demostrándome que una mente tranquila fluye mejor.

***A Diego Pérez Martínez.***

Porque además de ser mi compañero y guía en diversas secciones de este trabajo de tesis, es un gran amigo.

***A Juan Ignacio Álvarez Altamirano.***

Por compartir conmigo parte de su gusto por la ciencia.

***A mis amigos.***

Patricia Vargas Martínez., Anayeli Enciso Alfaro, Ricardo Ramírez Garavito, Eder I. Pérez Franco, Agustín Alejo, Andrés Vinalay, Laura A. Soto Barrón, y Ricardo Arreola, por su compañía y amistad incondicional en los que se convirtieron momentos inolvidables en mi vida.

***A Pedro Osvaldo Bedoya Velázquez.***

Por ser uno de mis mejores amigos y por esas charlas que le dieron sentido a mi vida.

***A Jaime A. Gonzales Montalvo.***

Por todos los momentos buenos y malos que vivimos en la FESC.

*A mi papá.*

Porque se, que donde quiera que te encuentres me cuidas y me proteges además fuiste para mí un excelente ejemplo de bondad, entusiasmo y tenacidad en la vida.

*A mi mamá*

Mamá infinitas gracias por ser parte de la mejor etapa de mi vida, por procurar estar cuando te necesitaba a pesar de todos los problemas que tu sola tenias que resolver. Te admiro, amo y respeto por esa fuerza que llevas dentro por que día a día me demostrabas que querías más a tus hijos que a ti misma pensando siempre primero en ellos y al final en ti. La verdad no sé explicar porque nos tocaron vivir estas cosas, sin embargo se que solo tú podrías con todo esto cualquier otro simplemente se hubiera ido y tu mamá no lo hiciste fuiste valiente y sacaste adelante a tus tres hijos con la mejor herencia que podíamos recibir: nuestros estudios y eso madre mía sinceramente nunca en la vida te lo podre pagar.

*A mis hermanos Bibiana y Víctor.*

Porque son la causa de mi felicidad y sin ustedes nada de esto se podría hacer realidad.

*A mi familia*

Por compartir conmigo momentos buenos y malos.

*A Dios.*

**ÍNDICE**

<b>Sección</b>	<b>Página</b>
<b>1. ABREVIATURAS</b>	1
<b>2. INTRODUCCIÓN</b>	2
<b>3. ANTECEDENTES</b>	4
<b>3.1. Breve historia del ferroceno</b>	5
<b>3.1.1. Estructura del ferroceno</b>	8
<b>3.1.2. Propiedades físicas y químicas del ferroceno</b>	9
<b>3.1.3. Aplicaciones</b>	11
<b>3.1.4. Reacciones del ferroceno</b>	11
<b>3.2. Pnictógenos</b>	13
<b>3.2.1. Métodos de obtención</b>	14
<b>3.2.2. Abundancia de los elementos del grupo 15</b>	14
<b>3.2.3. Propiedades Químicas</b>	15
<b>3.2.4. Consideraciones de enlace</b>	17
<b>3.3. Métodos de síntesis de estibinas</b>	21
<b>4. HIPÓTESIS</b>	22
<b>5. OBJETIVOS</b>	23
<b>5.1. Objetivo General</b>	23
<b>5.2. Objetivo Particular</b>	23
<b>6. PARTE EXPERIMENTAL</b>	24

---

---

<b>6.1. Reactivos</b>	24
<b>6.2. Instrumentación</b>	25
<b>6.3. Metodología general</b>	26
<b>6.3.1. Línea Mixta de Vacío-Gas Inerte</b>	26
<b>6.3.2. Síntesis de FcSbPh<sub>2</sub></b>	28
<b>6.3.3. Síntesis de Fc(SbPh)<sub>2</sub></b>	29
<b>6.3.4. Síntesis de C<sub>34</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>FePtSb<sub>2</sub></b>	30
<b>7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	31
<b>7.1. Espectrometría de masas</b>	32
<b>7.2. Espectroscopia IR</b>	34
<b>7.3. Resonancia magnética nuclear</b>	35
<b>7.4. Espectroscopia Ultravioleta</b>	37
<b>7.5. Difracción de Rayos X de monocristal</b>	38
<b>8. CONCLUSIONES</b>	42
<b>9. PERSPECTIVAS</b>	43
<b>10. REFERENCIAS</b>	44
<b>11. APÉNDICE</b>	46

## 1. ABREVIATURAS.

g = gramos

mmol = milimol

CDCl<sub>3</sub> = cloroformo deuterado

THF = tetrahidrofurano

EM = Espectrometría de masas

IE = Impacto electrónico

FAB<sup>+</sup> = Bombardeo atómico rápido positivo

IR = Espectroscopia de infrarrojo

UV= Espectroscopia de ultravioleta

RMN = Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

ppm = partes por millón

δ = Desplazamiento en ppm

fc = Ferroceno

η<sup>5</sup> = hapto 5

TMEDA = Tetrametilendiamina

Å = Ángström

°C = grado centígrado

MRPECV = Modelo de Repulsión del Par Electrónico de la Capa de Valencia

R<sub>f</sub> = Cociente entre la distancia recorrida por el compuesto utilizado como soluto y la recorrida por el disolvente en el mismo tiempo.

M = Molaridad

mL = mililitros

p. eb. = punto de ebullición

p. fus.= punto de fusión

P.M.= Peso molecular

## 2. INTRODUCCIÓN.

En el año de 1951 se sintetizó al ferroceno (diciclopentadienilhierro) <sup>[31]</sup>, un compuesto estable en condiciones atmosféricas, con un punto de fusión bien definido, soluble en disolventes orgánicos e insoluble en agua, cuya estructura consta de dos anillos ciclopentadienilo paralelos entre sí y con un átomo de hierro entre ambos anillos, dicho compuesto se ubica en el área de la Química Organometálica como un metalloceno o compuestos del tipo “sándwich” y constituye uno de los compuestos más representativos de la Química Organometálica <sup>[31, 10]</sup>.

Al ferroceno se le ha encontrado numerosas aplicaciones en varios campos de la ciencia como; en catálisis y síntesis asimétrica, óptica no lineal entre otros. Esto ocasionado no solo por su estructura única sino también por sus propiedades físicas y químicas características <sup>[31, 7]</sup>.

Aunado a ello la química de algunos metallocenos del grupo 15, ferrocenilfosfinas y ferrocenilarsinas, a sido ampliamente investigada, principalmente por su aplicación como ligantes <sup>[22, 25]</sup>, sin embargo la química de este tipo de compuestos conteniendo antimónio, enlaces tipo Sb-C<sub>(ferrocenílico)</sub>, es muy escasa. Recientemente, se han reportado las primeras ferrocenilestibinas, Ph<sub>2</sub>SbFc, dichas estibinas contienen en el anillo ferrocenílico al grupo funcional [2-(Me<sub>2</sub>NCHR)] donde R = H o Me. Todas estas estibinas fueron caracterizadas utilizando varias técnicas químicas encontrando que funden sin descomposición y no se hidrolizan a pesar de que el enlace Sb-C es sensible al agua. Aunado a ello, se determinó su estructura mediante estudios de difracción de rayos-X. <sup>[21, 25]</sup>

Es por esto, que ante los pocos trabajos existentes sobre ferrocenilestibinas <sup>[22]</sup>, surge el presente trabajo de investigación en el cual mediante una reacción de metátesis, en atmosfera inerte, del tricloruro de antimonio y trifenilantimonio para posteriormente combinarlo con ferroceno, se obtuvieron dos nuevas ferrocenilestibinas los cuales se intentaron coordinar a un ion Pt(II) para su posterior estudio en catálisis. En todos los casos se realizaron diversas técnicas químicas y espectroscópicas (RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, EM, IR, UV-Vis y DR-X) para su caracterización.

### 3. ANTECEDENTES.

Los compuestos organometálicos se definen como sustancias que contienen un enlace directo metal-carbono <sup>[13]</sup>. Dentro de los compuestos organometálicos existen una gran variedad de ligantes orgánicos, que van desde los alquenos, alquinos, compuestos carbonílicos, aromáticos y heterocíclicos <sup>[16]</sup>.

Aunque se han conocido algunos compuestos organometálicos desde hace tiempo, es hasta las últimas cuatro o cinco décadas que la química organometálica ha experimentado un crecimiento <sup>[16]</sup>. Sin embargo no es hasta la aparición de los metales de transición que la diversidad de la química organometálica se hace presente <sup>[15, 16]</sup>.

Siendo el ligante ciclopentadienilo un ejemplo claro de la formación de enlaces con elementos que se encuentran en el bloque d <sup>[18]</sup>. Estos complejos que contienen el ligante  $\eta^5$ -ciclopentadienilo, pueden ser divididos en dos grupos: (a) metallocenos los cuales no contienen otros ligantes, conocidos como tipo sándwich y (b) complejos que contienen el enlace del tipo  $\eta^5$ -Cp y otros ligantes, conocidos como semi-sándwich<sup>[3, 4]</sup>.

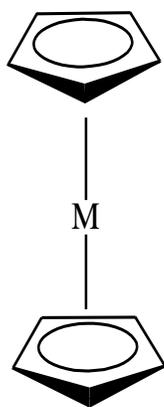
Los llamados metallocenos<sup>1</sup> se encuentran ejemplificados por la estructura del Ferroceno<sup>2</sup>, el cual llamó el interés de muchos investigadores como: G. Wilkinson, E. O. Fischer, F.A. Cotton y muchos otros que investigaron de manera intensa la química de este tipo de compuestos con la mayoría de los elementos de transición y de los de transición interna, de los cuales se sintetizaron y aislaron complejos metálicos <sup>[6, 13, 16]</sup>. Se observó que los metallocenos contienen múltiples propiedades semejantes entre las que destacan las siguientes: en general, son sólidos cristalinos coloridos, funden alrededor de los 173°C y subliman bajo condiciones de presión reducida <sup>[12, 18]</sup>. Sus estructuras, son diversas entre ellas están: Sándwich completo y el compuesto de varias capas por mencionar algunas (Figura 1).

---

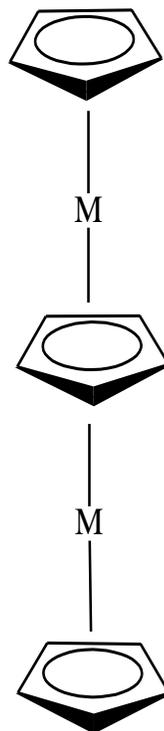
<sup>1</sup> Sistemas de cinco carbonos, cíclicos de la nube p, cuya característica principal es el fragmento  $\eta^5$ -ciclopentadienilo

<sup>2</sup> Abreviado comúnmente como Fc.

Sándwich completo



Compuesto de varias capas

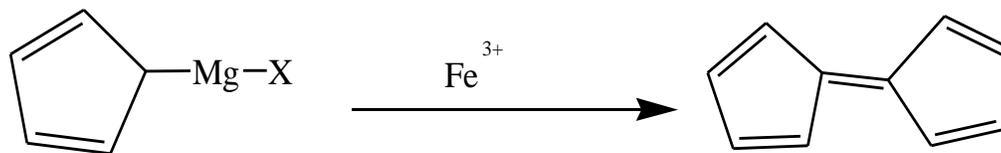
**Figura 1.** Estructuras de metallocenos.

La síntesis y propiedades de este tipo de sustancias dieron lugar a cambios sustanciales en las teorías de enlace químico, aportando con su estudio muchos avances en los procedimientos de síntesis de catálisis homogénea <sup>[7, 31]</sup>.

### 3.1. Breve historia del ferroceno.

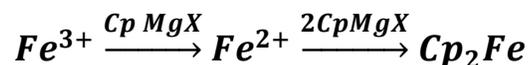
En el año de 1951 se sintetizó, por casualidad y de manera independiente, por dos grupos de investigación al ferroceno el cual es el primer metalloceno con una inesperada estabilidad debido al tipo inusitado de uniones entre el hierro y el carbono <sup>[13, 18, 19]</sup>.

Un grupo<sup>3</sup>, trataba de sintetizar el fulvaleno mediante la oxidación del derivado de Grignard del ciclopentadienilo (Esquema 1)<sup>[8, 16]</sup>.



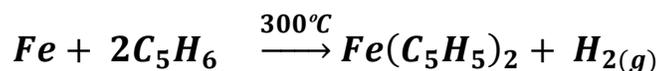
**Esquema 1.**

Desafortunadamente la síntesis de fulvaleno no tuvo éxito, en lugar de esto el ión férrico se redujo por el reactivo de Grignard a ión ferroso, el cual reacciona para formar un compuesto estable de color anaranjado. Este compuesto fue aislado y caracterizado de forma química encontrándose la fórmula molecular  $[(C_5H_5)-Fe^{++}]$  (Esquema 2)<sup>[8]</sup>.



**Esquema 2.**

Otro grupo<sup>4</sup>, descubrió que el hierro reducido puede reaccionar directamente con el ciclopentadieno a temperaturas altas, logrando con esto la formación del ferroceno (Esquema 3)<sup>[19]</sup>.



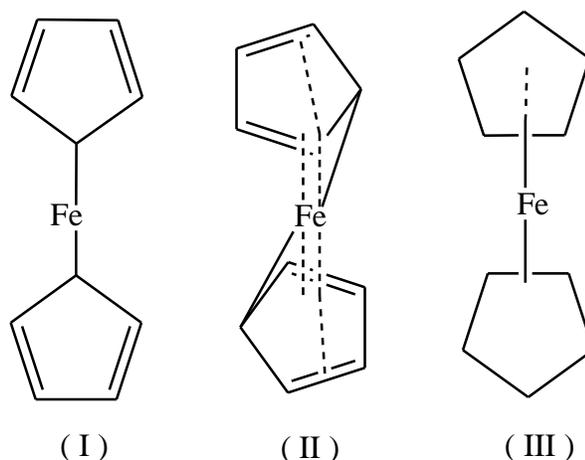
**Esquema 3.**

<sup>3</sup> Kealey y Pauson, Diciembre de 1951.

<sup>4</sup> S.A. Miller, et al. Enero 1952.

Ambos grupos coincidieron en que el producto obtenido era estable al aire, sublimable, con un punto de fusión de 173 °C, soluble en disolventes orgánicos e insolubles en agua<sup>[19]</sup>.

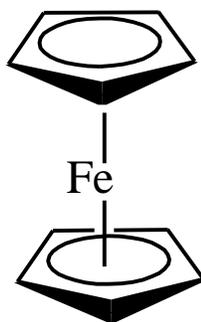
La estructura de sándwich del dicalcopentadienilhierro (ferroceno)  $[(C_5H_5)_2Fe^{++}]$ , se sugirió en 1952, poco después de su descubrimiento por G. Wilkinson y por E.O. Fischer<sup>5</sup> en forma independiente (Figura 2)<sup>[18]</sup>.



**Figura 2.** Primeras estructuras propuestas para el ferroceno.

Wilkinson mencionó que los diez átomos de carbono contribuían del mismo modo al enlace con el hierro y en base a esto formuló una estructura con dos anillos ciclopentadienilo paralelos localizándose al átomo de hierro en el centro de ambos como si fuera un “sándwich”. El enlace  $Fe-\eta^5Cp$  de esta molécula era muy fuerte debido al solapamiento entre los orbitales “d” del metal y los orbitales  $\pi$  del ciclopentadienilo. Esto fue confirmado poco después por cristalografía de rayos-X<sup>[16, 18, 19]</sup> (Figura 3).

<sup>5</sup> Estos dos químicos son responsables de gran parte de los primeros trabajos sobre compuestos del tipo sándwich. Ellos recibieron conjuntamente el Premio Nobel de Química en 1952.



**Figura 3.** Estructura del ferroceno.

El aislamiento del ferroceno despertó gran interés, no sólo por ser un ejemplo de compuesto aromático no bencenoide el cual cumple la regla de Hückel<sup>6</sup>. Lo más importante fue que la fuerza del enlace metal ciclopentadienilo transformó la química organometálica de los metales de transición lográndose con esto la obtención de catalizadores con carácter ácido de una selectividad sin precedentes<sup>[12, 14]</sup>.

El interés por este compuesto es ocasionado por la diversidad de aplicaciones que se le han encontrado y porque su modo de acción se ajusta a un esquema básico de reactividad química que se extiende hasta la acción de las enzimas en organismos vivos, es decir desde la química inorgánica hasta la orgánica en el sentido clásico de toda la química<sup>[12, 30]</sup>.

### **3.1.1. Estructura del ferroceno.**

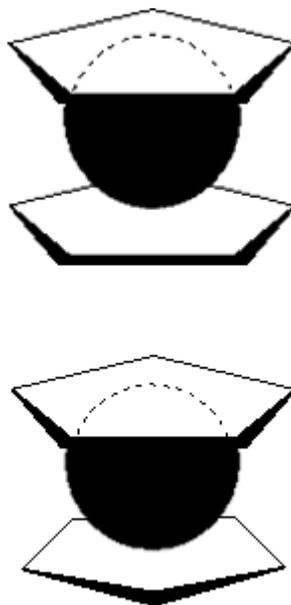
El ferroceno es un sólido diamagnético presenta un momento dipolar igual a cero. El espectro de Resonancia Magnética Nuclear muestra un solo pico, lo que demuestra que todos los hidrógenos en el ferroceno son equivalentes<sup>[16]</sup>. Esta equivalencia corrobora el hecho de la ausencia del momento dipolar lo que se ajusta a la estructura tipo sándwich en la que el átomo de hierro se encuentra paralelo a dos anillos ciclopentadienilo según lo planteado por Wilkinson<sup>[19]</sup>.

---

<sup>6</sup> La regla  $4n + 2$  de Hückel

En general las longitudes de enlace C-C son prácticamente iguales (entre 1.423 y 1.440 Å) siendo ligeramente más largos que los encontrados en la molécula de benceno (1.397 Å) [18].

En cuanto a la conformación que adopta el ferroceno en el estado sólido, se dedujo utilizando difracción de electrones en fase gaseosa, que a 400°C, la forma eclipsada predomina y tiene una barrera de rotación de sólo 4 KJmol<sup>-1</sup> comparada con 12 KJmol<sup>-1</sup> para el enlace C-C en el etano. Por consiguiente los anillos se encuentran prácticamente libres para girar y la configuración adoptada en el cristal es susceptible a variar por la acción de las fuerzas de empaquetamiento [9, 16, 18, 19] (Figura 4).



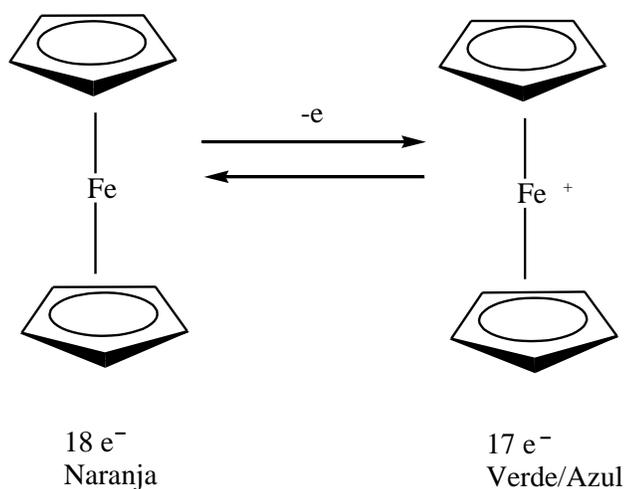
**Figura 4.** Conformaciones del ferroceno.

### 3.1.2. Propiedades físicas y químicas del ferroceno.

El ferroceno es un sólido de color naranja estable al aire, cristaliza en forma de aguja, presenta un aroma característico semejante al alcanfor, su punto de fusión oscila entre los 173-174 °C, sublima a 100 °C. Es insoluble en agua y soluble en disolventes orgánicos como

metanol, hexano, cloroformo, acetato de etilo. Además es térmicamente estable hasta los 470 °C [13, 19].

El ferroceno se oxida en presencia de ácido nítrico diluido dando un catión estable llamado ferricinio, que en solución es de color verde-azul el cual presenta un potencial de oxidación con respecto al electrodo estándar de calomelanos de 0.34 V. El catión forma sales poco solubles con aniones grandes como el tetrafenilborato y el cloroplatinato (Esquema 4) [19].



**Esquema 4.** Oxidación del ferroceno.

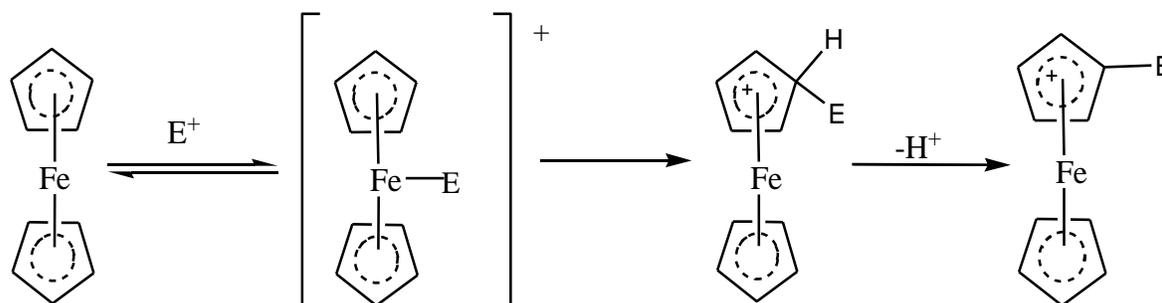
En contraste a este proceso, la reducción de la molécula neutra de ferroceno es muy difícil pero bajo ciertas condiciones y a temperaturas cercanas a  $-30^\circ\text{C}$  se obtiene el anión  $\text{Cp}_2\text{Fe}^-$  el cual presenta un potencial de reducción con respecto al electrodo estándar de calomelanos de  $-2.93\text{ V}$  [18]. Se puede también protonar el átomo de hierro del ferroceno, si se hace reaccionar a este en presencia de ácidos fuertes como el sulfúrico que no es un agente oxidante fuerte dando como resultado la formación del hidruro  $\text{Cp}_2\text{Fe-H}^+$  [18].

### 3.1.3. Aplicaciones.

Dada sus características químicas y estructurales, el ferroceno es uno de los complejos organometálicos con mayor importancia, sus aplicaciones van desde la química de los materiales, la catálisis homogénea, pasando por la óptica lineal, polímeros, hasta la electroquímica así como su uso en el área biológica siendo un ejemplo de este tipo de área la determinación de glucosa en sangre para pacientes con diabetes mellitus <sup>[7, 18, 31]</sup>.

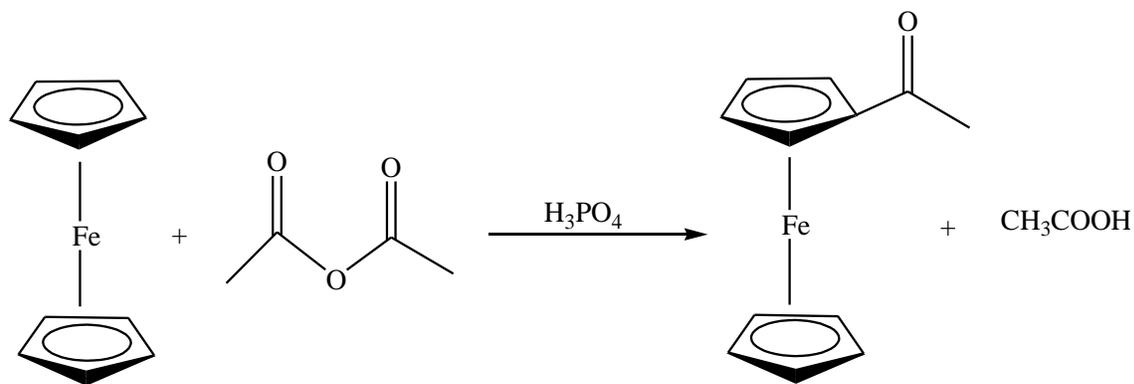
### 3.1.4. Reacciones del ferroceno:

Uno de los aspectos importantes en la química del ferroceno se encuentra en las reacciones de sustitución que los anillos de ciclopentadienilo sufren debido a su carácter aromático. Se ha sugerido que la sustitución electrofílica del ferroceno ocurre por la formación inicial de un intermediario catiónico dando lugar a la obtención del ferroceno sustituido (Esquema 5) <sup>[5, 19]</sup>.



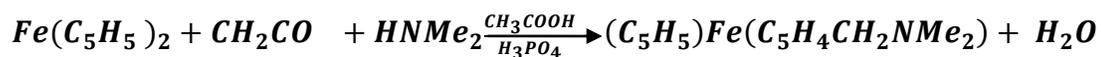
**Esquema 5.** Mecanismo general de la Sustitución Electrofílica Aromática.

Una importante característica es la reactividad del ferroceno comparada con otros compuestos aromáticos, esto se ha demostrado estimando que la velocidad de acilación del ferroceno es  $3.3 \times 10^6$  veces más rápida que la del benceno <sup>[8, 16, 19]</sup>. Como ejemplo podemos citar la acilación del ferroceno con anhídrido acético, utilizando ácido fosfórico como catalizador (Esquema 6) <sup>[8]</sup>.



**Esquema 6.** Acilación del ferroceno.

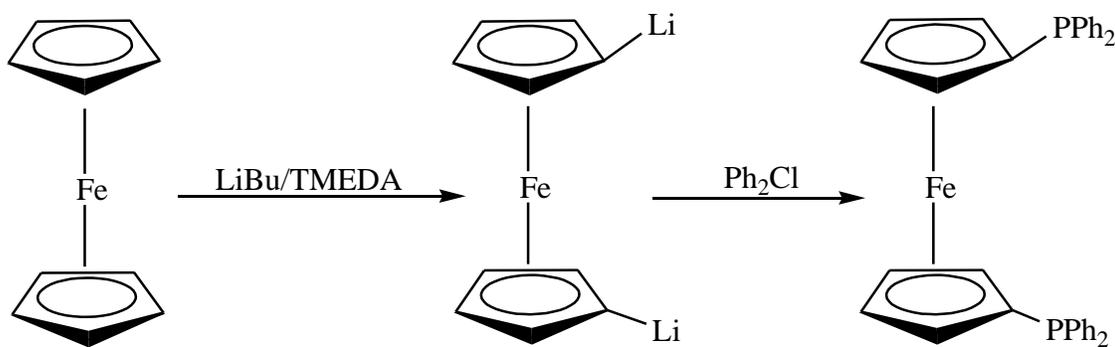
Un tercer ejemplo de la reactividad de los anillos del ferroceno es su condensación con formaldehído y aminas (Condensación de Mannich) (Esquema 7) <sup>[8]</sup>:



**Esquema 7.** Condensación de Mannich.

Así el ferroceno se asemeja más al fenol, que es más reactivo que el benceno <sup>[8]</sup>. Otras reacciones típicas de los sistemas aromáticos, tales como la bromación y la nitración, no se llevan a cabo en los metalocenos, debido a su sensibilidad hacia la oxidación. Sin embargo existen métodos de síntesis como la metalación <sup>7</sup>, para obtener derivados litiados que son precursores de una amplia gama de estos compuestos sustituidos que no pueden ser obtenidos por ataque electrofílico <sup>[8, 12, 13, 18, 25]</sup> (Esquema 8).

<sup>7</sup> Semejante a la del fenil-litio que se obtiene del benceno.



**Esquema 8.** Reacción de metalación del ferroceno

Estas reacciones de litiación en el anillo ciclopentadienilo del ferroceno se han utilizado para la síntesis de compuestos con enlaces del tipo C-M donde M suele ser un elemento del grupo de los llamados pnictógenos <sup>[9]</sup>.

### 3.2. PNICTÓGENOS.

Los llamados pnictógenos constituyen los elementos del grupo 15 de la tabla periódica (Nitrógeno, Fósforo, Arsénico, Antimonio y Bismuto). Es interesante mencionar que moléculas como  $\text{PH}_3$  y  $\text{AsH}_3$  son nombradas fosfina y arsina respectivamente sin embargo la molécula de  $\text{SbPh}_3$  es nombrada estibina debido a que en la antigüedad se utilizaba un pigmento para pintarse las cejas, en el cual se utilizaba como componente principal al sulfuro natural de antimonio  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  el cual era conocido por los alquimistas con el nombre de stibium<sup>8</sup>.

Las capas de valencia de todos los elementos del grupo 15 poseen la configuración electrónica  $s^2p^3$  en su nivel energético más externo <sup>[10, 13]</sup>. A pesar de que los elementos del grupo 15 poseen una configuración electrónica similar a la del Nitrógeno y que existen algunas semejanzas en las tendencias de los grupos 13 y 14, el análisis químico del grupo 15 resulta difícil <sup>[9]</sup>. Esto ocasionado por la poca semejanza entre las características químicas del Nitrógeno con respecto a los elementos Fósforo, Arsénico, Antimonio y Bismuto. Siendo una de las diferencias más evidentes la variación de características no metálicas a metálicas <sup>[10]</sup>.

<sup>8</sup> Nombre proveniente del Latin.

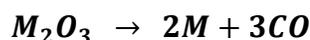
Debido a esta variación de propiedades existe la posibilidad de colocar la línea diagonal entre el Arsénico y el Antimonio para separar formalmente a los elementos no metálicos de los metálicos, la distinción no está bien definida y debe ser tratada con precaución<sup>[9]</sup>.

### 3.2.1. Métodos de obtención.

El método más simple para obtener Nitrógeno consiste en separarlo del aire atmosférico. El aire se comprime y enfría hasta que se licua, después se deja hervir; el Nitrógeno y se separa por destilación fraccionada. El Nitrógeno obtenido de esta manera no es absolutamente puro, pues contiene pequeñas cantidades de otros gases como Oxígeno y gases nobles<sup>[10]</sup>.

En tanto, el Fósforo se obtiene por reducción de roca fosfórica, con coque y sílice en un horno eléctrico. El Fósforo se volatiliza como moléculas de P<sub>4</sub> (por encima de 800 °C, se disocia parcialmente en P<sub>2</sub>) y se condensa en agua como Fósforo blanco el cual es un sólido blanco, suave y ceroso. El Fósforo se presenta en tres formas principales: blanco, negro y rojo, pero existen numerosos alótropos, algunos de validez dudosa<sup>[10]</sup>.

El Arsénico, Antimonio y Bismuto se producen generalmente por reducción con carbono del óxido metálico apropiado. Esta reacción puede considerarse clásica, pues se ha usado por muchos siglos para separar metales de sus minerales<sup>[10]</sup>. Si M representa As, Sb, o Bi, la reacción se lleva a cabo como sigue (Esquema 9):



**Esquema 9.** Producción de As, Sb y Bi.

### 3.2.2. Abundancia de los elementos del grupo 15.

El elemento más abundante del grupo 15, en la corteza terrestre es el Fósforo, con 1050 mg de elemento por kg de corteza terrestre, encontrándose siempre en forma de compuesto. Los otros elementos no son abundantes en peso; Arsénico 1.8 mg de elemento por Kg, Antimonio 0.2 mg de elemento por Kg y Bi 0.009 mg de elemento por Kg de corteza terrestre respectivamente. Estos elementos, a diferencia del Fósforo, se encuentran en la naturaleza

tanto en su forma elemental como en forma de compuesto. El Nitrógeno elemental  $N_2$  forma el 78 % de la atmósfera y los compuestos de nitrógeno que fueron constituyentes de todos los seres vivos se encuentran en una abundancia de 19 mg de elemento por kg de corteza terrestre<sup>[9, 11]</sup>.

### 3.2.3. Propiedades químicas.

En la tabla 1 se dan algunas de las propiedades químicas y físicas más importantes del grupo 15<sup>[8, 9, 10, 11]</sup>.

Propiedad	N	P	As	Sb	Bi
Número atómico	7	15	33	51	83
Configuración electrónica.	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>
Apariencia a Temperatura ambiente	Gas incoloro.	S. blanco ceroso, rojo (violeta) o negro.	Sólido gris acerado.	Sólido blanco azulado, brillo metálico.	Sólido blanco rosado, brillo metálico.
Punto de Fusión, °C.	-210	44.1(forma $\alpha$ )	814 (36 atm)	631	271.3
Punto de Ebullición, °C.	-196	280	603ps	1587	1564
1° Ene. ion., KJmol <sup>-1</sup>	1402	1012	947.0	830.6	703.3
2° Ene. ion., KJmol <sup>-1</sup>	2856	1907	1798	1595	1610
3° Ene. ion., KJmol <sup>-1</sup>	4578	2914	2735	2440	2466
4° Ene. ion., KJmol <sup>-1</sup>	7475	4964	4837	4260	4370
† Radio covalente A°	0.74	1.10	1.21	1.41	1.52
Radio iónico A°	-	2.12(P <sup>3-</sup> )	-	0.92(Sb <sup>3+</sup> )	1.08(Bi <sup>3+</sup> )
Estados de oxidación.	±3, 5, 4, 2	±3, 5, 4	±3, 5	±3, 5	3, 5
* Electronegatividad	3.04	2.19	2.18	2.05	1.9
Isótopos Naturales más abundantes con % de ocurrencia.	<sup>14</sup> N -99.63 % <sup>15</sup> N -0.37 %	<sup>31</sup> P -100 %	<sup>75</sup> As -100 %	<sup>121</sup> Sb -57.4 % <sup>123</sup> Sb -42.6 %	<sup>209</sup> Bi -100 %

**Tabla 1.** Propiedades del grupo 15.

† Radio covalente para el estado trivalente.

\* Electronegatividad escala de Pauling.

Se pueden hacer algunas observaciones con respecto a las energías de ionización:

- La energía de ionización disminuye con el aumento del número atómico como en la mayoría de los grupos.

- La variación en el valor de la 1<sup>o</sup> Energía de ionización entre el fósforo y el arsénico es poca, de forma semejante al comportamiento que existe entre Al y Ga y entre Si y Ge.
- Para remover el electrón s hay un incremento de energía entre el Sb y el Bi justo como entre el In y el Tl y entre el Sn y el Pb ocasionado por el llamado efecto del par inerte.
- Los valores de la segunda, tercera y cuarta energía de ionización del Bismuto y Antimonio son muy parecidos.

Las sumas de las energías de ionización se ilustran a continuación, donde A representa la energía requerida para remover los primeros tres electrones ( $s^2p^3 \rightarrow s^2$ ) y B, la energía requerida para remover los siguientes dos electrones ( $s^2 \rightarrow s^0$ ) (Figura 5).

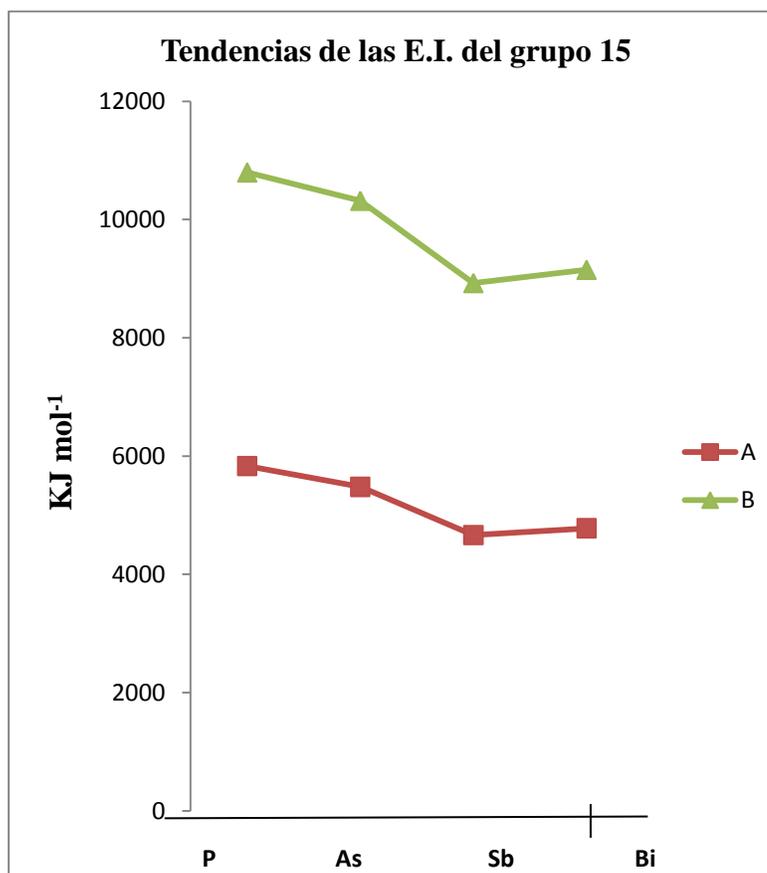


Figura 5. Tendencias de las E.I. del grupo 15.

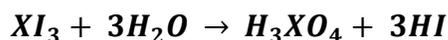
Estos valores revelan que se requiere menos energía para retirar los tres primeros electrones de valencia, que la cantidad de energía requerida para retirar cinco electrones de la capa de valencia lo que evidencia una marcada resistencia a mostrar el estado de oxidación más alto o la mayor covalencia a consecuencia, del llamado efecto del par inerte <sup>[3,8]</sup>.

### 3.2.4. Consideraciones de enlace.

La información de la química de los iones del grupo 15 es escasa, pero las energías de ionización analizadas anteriormente demuestran que el estado de oxidación que puede estar más involucrado en la formación de los enlaces químicos de este grupo es 3+.

De aquí se deduce que el Arsénico, Antimonio y Bismuto muestren una fuerte tendencia al comportamiento catiónico trivalente, por lo que formarán preferentemente compuestos con fórmula  $X_3E$ , donde  $E=N, P, As, Sb$  o  $Bi$ . De acuerdo al Modelo de Repulsión del Par Electrónico de la Capa de Valencia (MRPECV) las moléculas adoptarán la forma piramidal trigonal en la cual un par libre ocupa la posición axial. La geometría exacta y los ángulos de enlace entre los sustituyentes dependen en gran medida del grado de repulsión producido por el par libre <sup>[8]</sup>.

Los cationes de  $Sb^{3+}$  y  $Bi^{3+}$  forman enlaces muy fuertes como para existir en forma de iones positivos en solución acuosa, sin embargo son susceptibles a sufrir hidrólisis atrayendo un par electrónico de una molécula de agua dando origen a la formación de oxiacidos (Esquema 10) <sup>[10]</sup>.



**Esquema 10.** Reacción de hidrólisis de los cationes de  $Sb^{3+}$  y  $Bi^{3+}$ .

Además existen compuestos organometálicos con estados de oxidación 1+, 2+ y 4+, los cuales han sido estabilizados en forma de complejos o radicales como ejemplos podemos citar  $\{(OC)_5Cr\}_2AsPh$ ,  $As\{CH(SiMe_3)_2\}_2$  y  $AsPh_4$  respectivamente <sup>[13]</sup>.

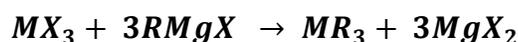
Por otro lado el estado de oxidación 5+ aparece en todos los elementos del grupo 15. Sin embargo la pérdida de más de cinco electrones de valencia, como ya habíamos mencionado, requiere grandes cantidades de energía lo que ocasiona que no existan los iones 5+ en solución. Por ejemplo, no se conoce el catión  $N^{5+}$  aislado, pero sí existe el  $NO_3^-$ ; se conoce el  $PCl_5$ , pero no existe el  $P^{5+}$  [8, 10].

Entonces todos los elementos con configuración electrónica de valencia  $ns^2np^3$  forman compuestos covalentes, como consecuencia del llamado efecto del par inerte. Cabe mencionar que la estabilidad de compuestos organometálicos en el estado trivalente generalmente aumenta del arsénico al bismuto, observándose la tendencia inversa para los derivados pentavalentes [8]. Por lo tanto en un estado particular de oxidación la polaridad del enlace M-C se incrementará al descender en el grupo  $As > Sb > Bi$  [13].

A pesar de que en numerosos casos a estos elementos se les puede asignar en sus compuestos diferentes estados de oxidación, su utilidad es bastante limitada, y las características más importantes de las valencias están implicadas en el número de enlaces covalentes formados y sus correspondientes propiedades estereoquímicas, como ejemplo se puede mencionar el hecho de que el enlace  $\pi$  (p-p), sea importante para el nitrógeno pero no para los elementos P, As y Sb los cuales tienen orbitales d vacíos con energías suficientemente bajas para formar importantes enlaces  $\pi$ (d-d), que dan estabilidad a los complejos formados con elementos de transición, haciendo posible la síntesis de compuestos de tipo R-EH<sub>2</sub> donde E= P, As, Sb ó Bi y R=Grupos alquilo.

La síntesis de compuestos pnictógenos primarios de fórmula R-EH<sub>2</sub> (Dónde R=Grupos alquilo), ha sido ampliamente estudiada [9], debido a su importancia como materia prima o productos intermediarios activos en muchas reacciones. Estos compuestos se pueden hacer cinéticamente estables por la selección adecuada de ligantes. La síntesis y propiedades de estos nuevos derivados no sólo han iniciado profundos cambios conceptuales sobre la naturaleza del enlace químico si no que también han dado lugar a muchos avances en los procedimientos de síntesis por ejemplo la catálisis homogénea en compuestos de cobalto modificados con diferentes estibinas.

Existen también compuestos organoderivados<sup>9</sup> con enlaces C-As, C-Sb y C-Bi que pueden ser preparados de diversas formas. Sin embargo se ha prestado mayor importancia a la síntesis de compuestos simétricos del tipo R<sub>3</sub>E (Dónde R=grupo orgánico) debido a su amplio uso como ligantes ácidos π. Para su síntesis se utilizan moléculas con estructura EX<sub>3</sub>, (Dónde X=hálogeno) reemplazando de esta a los tres grupos X por grupos alquilo. Los compuestos que se utilizan para este propósito son: reactivos de Grignard<sup>10</sup>, organolitio, organoaluminio y halogenuros de alquilo, un ejemplo de ello se muestra a continuación (Esquema 11)<sup>[9]</sup>.



### Esquema 11.

Por lo general en este tipo de reacciones los rendimientos disminuyen en el orden de Sb > As > Bi y con el incremento del tamaño del grupo alquilo<sup>[3]</sup>.

Algunas propiedades de los compuestos R<sub>3</sub>E se muestran en la tabla 2<sup>[3]</sup>.

**Tabla 2.** Algunas propiedades físicas y químicas de los compuestos R<sub>3</sub>E.

PROPIEDAD	Ph <sub>3</sub> As	Ph <sub>3</sub> Sb	Ph <sub>3</sub> Bi
Punto de fusión (°C)	61	55	78
Momento dipolar (D)	1.23	0.77	0
Energía de enlace (KJ mol <sup>-1</sup> )	267 ± 10	244 ± 10	177 ± 10
Espectro de ultravioleta <sup>c</sup> : λ máx (nm)	248	256	248
10 <sup>-4</sup> ξ <sub>máx</sub> (nm)	1.23	1.17	1.29
AH <sup>o</sup> <sub>f</sub> (s) (KJ . mol <sup>-1</sup> )	292 ± 8	330 ± 12	470 ± 8
AH <sup>o</sup> <sub>f</sub> (g) (KJ . mol <sup>-1</sup> )	392 ± 10	437 ± 13	580 ± 13

<sup>9</sup> Compuestos de sólo tres o cuatro enlaces con el átomo central.

<sup>10</sup> Grignard recibe el premio Nobel por su trabajo en el año de 1912.

Las arsinas, estibinas y bismutinas son incoloras, pueden ser líquidos volátiles. En general la volatilidad decrece con el incremento de tamaño del grupo R<sup>11</sup> y con el incremento del peso atómico de E<sup>12</sup>. Las propiedades termodinámicas no se conocen con precisión debido a que los compuestos organometálicos se queman en presencia de oxígeno para dar productos complejos, lo que implica un incierto número de correcciones a los calores de combustión<sup>[3]</sup>.

Dentro de los compuestos con estructura R<sub>3</sub>E, se encuentra la trifenilestibina SbPh<sub>3</sub> la cual en presencia de SbCl<sub>3</sub><sup>13</sup>, y bajo una atmósfera inerte da SbPh<sub>2</sub>Cl (Esquema 12).



**Esquema 12.**

Compuestos de este tipo fueron utilizados para la síntesis de la primer difenilfosfina, sin embargo no es hasta el año de 1980 que se retoma el interés en este tema<sup>14</sup>. Estas difenilfosfinas fueron sintetizadas mediante la reacción de litación del ferroceno con n-butillitio en presencia de TMEDA. Para su posterior condensación con clorodifenilfosfina.

Es a partir de la química de las difenilfosfinas que se desarrolla la síntesis de nuevos órgano derivados de arsénico, antimonio y bismuto<sup>[23, 26]</sup>, debido principalmente a su importante aplicación como ligantes<sup>[21, 25]</sup>. Más aún, la química de compuestos organoantimónicos, conteniendo enlaces del tipo Sb-C<sub>(ferrocénfilico)</sub>, es muy escasa.

Esto se corrobora con el reciente reporte de las primeras ferrocenilestibinas Ph<sub>2</sub>SbFc bien caracterizadas, dichas estibinas contienen en el anillo ferrocénfilico al grupo funcional [2-(Me<sub>2</sub>NCHR)] donde R=H(1) o Me(2)<sup>[22]</sup>. Todas estas estibinas fueron caracterizadas utilizando varias técnicas fisicoquímicas y su estructura se determinó por análisis de difracción

<sup>11</sup> A excepción de los derivados de metilo y trifluorometilo.

<sup>12</sup> El efecto ocasionado por E es pequeño. Como ejemplo podemos citar: (CH<sub>2</sub>:CH)<sub>3</sub>As, p.e. 146°C; (CH<sub>2</sub>:CH)<sub>3</sub>Sb, 160°C; (CH<sub>2</sub>:CH)<sub>3</sub>Bi, 179°C.

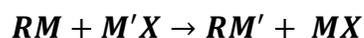
<sup>13</sup> El SbCl<sub>3</sub> por encima de su temperatura de fusión puede ser utilizado como disolvente no acuoso particularmente para reacciones de transferencia de cloruros.

<sup>14</sup> La primer difenilfosfina 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno se sintetiza en el año de 1965.

de rayos-X <sup>[22, 25]</sup> Estas estibinas funden sin descomposición y no se hidrolizan a pesar de que el enlace Sb-C es sensible al agua.

### 3.3. MÉTODO DE SÍNTESIS DE ESTIBINAS.

A continuación se ilustra el método de síntesis ampliamente usado para la preparación de los compuestos organometálicos de interés en este trabajo de investigación, conocido como reacción de metátesis.



#### Esquema 13.

En general M es un elemento electropositivo. Típicamente RM es un organolitiado o un Grignard es decir, RLi o RMgX. Los compuestos organolitiados son más reactivos que los compuestos de Grignard y en algunos casos permiten un mayor grado de sustitución.

La formación de la sal MX dirige la reacción debido a la alta energía de red cristalina. En general, los disolventes que se utilizan son no próticos, por ejemplo, THF, éter o hidrocarburos como hexano. Los compuestos organolitiados pueden reaccionar con trihalogenuros de antimonio y producir estibinas con rendimientos aceptables. Las reacciones de metátesis se llevan a cabo entre dos compuestos, que reaccionan para formar dos nuevos compuestos sin que se produzca cambio en el número de oxidación <sup>[2]</sup>.

#### **4. HIPÓTESIS.**

Existe abundante información acerca de las ferrocenilarsinas y ferrocenilfosfinas, las cuales son importantes materiales de partida, e intermediarios activos en la síntesis de complejos los cuales se utilizan como precursores catalíticos, sin embargo la química del enlace  $\text{Sb-C}_{(\text{ferrocenilico})}$  no ha sido ampliamente estudiada desde lo planteado en el año de 1984, donde se menciona el valor del Rf de una ferrocenilestibina, omitiéndose los datos de métodos de síntesis y caracterización. Sin embargo debido al carácter aromático del ferroceno la síntesis de las ferrocenilestibinas, debe ocurrir a través de una reacción de metátesis que da origen a un compuesto ferrocenilitado con propiedades nucleofílicas que a su vez puede realizar una reacción de sustitución en la clorodifenilestibina debido al comportamiento de grupo saliente que exhibe el átomo de cloro. Por otro lado, cabe esperar que el compuesto disustituido pueda actuar como un ligante bidentado para promover la formación de complejos tipo quelato con los metales de transición.

## 5. OBJETIVOS.

### 5.1. Objetivo general.

- Sintetizar y caracterizar mediante diversas técnicas espectroscópicas, nuevas ferrocenilestibinas y diferrocenilestibinas utilizando la técnica Schlenk, así como un complejo de platino(II) con dichas estibinas, aportando con esto conocimientos nuevos a la química de los compuestos estibínicos.

### 5.2. Objetivos particulares.

- Sintetizar el 1-ferrocenildifenilestibina,  $\text{FcSbPh}_2$  (compuesto I), mediante reacciones de metátesis para su posterior caracterización mediante las técnicas de EM-IE, RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  y difracción de Rayos X.
- Sintetizar el 1,1'-ferrocenilenobis(difenilestibina),  $\text{FcSb}_2\text{Ph}_4$  (compuesto II), mediante reacciones de metátesis para su posterior caracterización mediante las técnicas de EM-IE, RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ , IR y UV-Vis.
- Sintetizar dicloro[1,1'-ferrocenilenobis(difenilestibina)]platino(II),  $\text{FcSb}_2\text{Ph}_2\text{PtCl}_2$  (compuesto III), mediante reacciones de metátesis para su posterior caracterización mediante las técnicas de EM-IE, RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ , IR y UV-Vis.

## 6. PARTE EXPERIMENTAL.

### 6.1. Reactivos.

Los reactivos empleados en este trabajo se presentan en la tabla 3, se incluyen sus especificaciones de compra y algunas propiedades físicas.

**Tabla 3.**

Substancia	Especificaciones	Propiedades importantes
Diclorometano	99.8 % Sigma Aldrich.	p.eb. =39.8-40 °C, $\delta$ =1.325 g/mL.
Cloroformo	99.8 % Sigma Aldrich.	p.eb. =61 °C, $\delta$ =1.492 g/mL.
Hexano	98.5 % Sigma Aldrich.	p.eb. =68-70 °C, $\delta$ =0.672 g/mL.
Acetato de Etilo	99.5 % Sigma Aldrich.	p.eb. =76.5-77.5 °C.
THF	99.9 % Sigma Aldrich.	p.eb. =65-67 °C, $\delta$ =0.889 g/mL.
Metanol	99.9 % Burdick and Jackson.	p.eb. =64 °C, $\delta$ =0.791 g/mL.
Etanol	99.9 % Sigma Aldrich.	p.eb =78 °C, $\delta$ =0.785 g/mL.
Acetona	99.99 % Sigma Aldrich.	p.eb =56 °C, $\delta$ =0.79 g/mL.
SbCl <sub>3</sub>	99.99 % Sigma Aldrich.	P.M =228.11 g/mol, p.fus. =73.4 °C.
n-Butilitio	Solución 1.6 M en hexano Sigma A.	P.M =64.06 g/mol, $\delta$ =0.680 g/mL.
t-Butilitio	Solución 1.7 M en hexano Sigma A.	P.M =64.06 g/mol, $\delta$ =0.065 g/mL.
TMEDA	99 % Sigma Aldrich.	P.M =116.21 g/mol.
Ferroceno	98 % Sigma Aldrich.	P.M =186.04 g/mol, p.fus. =172 °C.
CDCl <sub>3</sub>	99.8 % Sigma Aldrich.	p.eb. =64 °C. $\delta$ =1.48 g/mL.
K <sub>2</sub> [PtCl <sub>4</sub> ]	99.9 % Sigma Aldrich.	P.M =266.0 g/mol
Trifenilantimonio	99.0 % Fluka Analytical.	P.M =353.07 g/mol, p.fus.=53-55 °C

Los reactivos y disolventes anhidros utilizados en esta investigación son de disponibilidad comercial siendo usados sin previa purificación. La acetona grado técnico, el hielo seco (CO<sub>2</sub>(s)), el hielo y el sulfato de sodio anhidro (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), usados fueron obtenidos del almacén del I.Q. UNAM. El nitrógeno (N<sub>2</sub>, 99.995 % - 5.0) y el Argón (Ar, 99.995 % - 5.0) utilizados se obtuvieron de AGA Gas y se secaron sobre tamiz molecular.

## **6.2. Instrumentación.**

La caracterización de todos los compuestos se realizó por los siguientes métodos.

- La determinación de los puntos de fusión para cada uno de los compuestos se hizo empleando un equipo MELT-TEMP II Fisher conectado a un Fluke 51 II Thermometer con termopar, y no están corregidos. Experimento realizado por María del Rocío Rosales Martínez en el Laboratorio de Química Inorgánica I del Instituto de Química de la UNAM.
- La espectrometría de masas se realizó en un espectrómetro JEOL JMS-SX102A usando las técnicas de impacto electrónico (EI) y bombardeo atómico rápido positivo (FAB<sup>+</sup>). Experimentos realizados por el I.Q. Luis Velasco Ibarra y el Dr. Pérez Flores Francisco Javier en el Laboratorio de Espectrometría de masas del Instituto de Química de la UNAM.
- Los espectros de infrarrojo (IR) se obtuvieron con un espectrofotómetro marca Nicolet FTIR, modelo MAGNA 750, analizando el compuesto en pastilla/KBr. Experimento realizado por la M. en C. Elizabeth Huerta Salazar en el Laboratorio de Espectroscopia y Polarimetría del Instituto de Química de la UNAM.
- Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C se realizaron en un espectrómetro JEOL ECLIPSE 300, utilizando como disolvente cloroformo y acetona ambos deuterados. Experimentos realizados por el M. en C. Diego Pérez Martínez y la M. en C. Elizabeth Huerta Salazar en el Laboratorio de RMN de la sección de Química Inorgánica del Instituto de Química de la UNAM.
- La espectroscopía electrónica también se empleó como método de caracterización. El equipo usado fue un Pharmacia Biotech Ultraspec 3000 UV/Vis. Experimento realizado por la M. en C. Elizabeth Huerta Salazar en el Laboratorio de Espectroscopia y Polarimetría del Instituto de Química de la UNAM.
- La difracción de rayos-X de monocristal, se realizó en un difractómetro Bruker Smart Apex CCD el software usado es del mismo proveedor. Experimento

realizado por el Dr. Rubén A. Toscano en el Laboratorio de Difracción de Rayos X del Instituto de Química de la UNAM.

### 6.3. METODOLOGÍA GENERAL.

#### 6.3.1. Línea mixta de vacío-gas inerte.

Para la preparación de compuestos orgánicos, inorgánicos y organometálicos sensibles al aire y a la humedad se requiere del uso de técnicas especiales que permitan la manipulación de dichos compuestos, como la línea mixta de vacío-gas inerte, la cual consiste en el uso de un equipo de vidrio, del cual se ha intercambiado el aire por un gas inerte con la ayuda de una bomba de vacío (Figura 6).

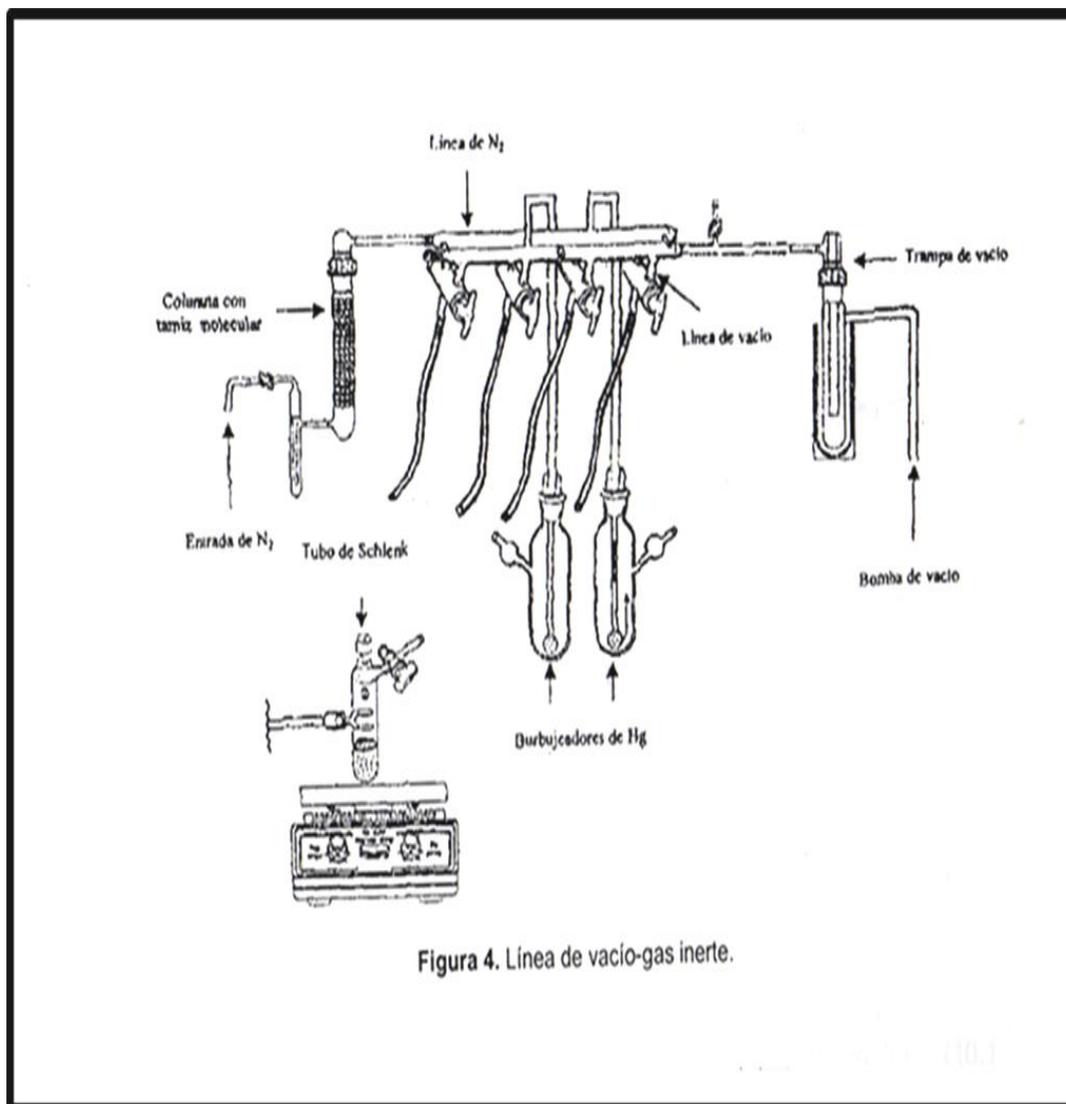


Figura 4. Línea de vacío-gas inerte.

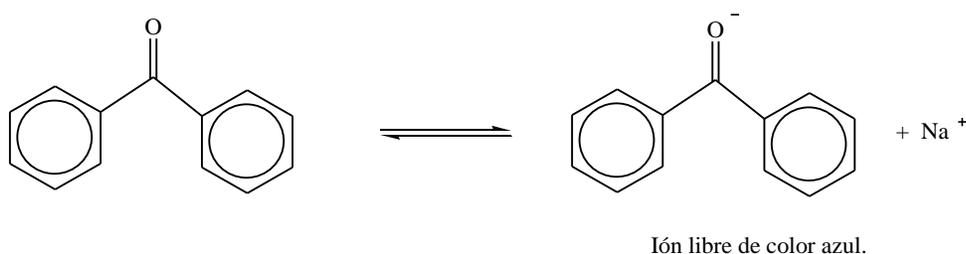
Figura 6. Línea de vacío-gas inerte.

Un método para desalojar de manera efectiva la atmósfera nociva para compuestos sensibles consiste en varios ciclos de evacuación y llenado con gas inerte puro, generalmente nitrógeno, argón o helio, lo cual evita la necesidad de emplear técnicas de alto vacío <sup>[24]</sup>.

Además es necesario que la línea cuente con un burbujeador de mercurio (para proteger al equipo de presiones excesivas), un burbujeador de aceite mineral (como indicador del flujo del gas), una bomba de vacío mecánica, una trampa para disolventes, un tamiz molecular para asegurar que el flujo de nitrógeno se encuentra libre de agua y llaves de paso con dos vías, las cuales permiten seleccionar entre gas inerte ó vacío.

El THF utilizado como disolvente para la obtención del compuesto I se seco primero a reflujo constante, bajo atmósfera de nitrógeno sobre sodio metálico usando benzofenona como indicador de la humedad.

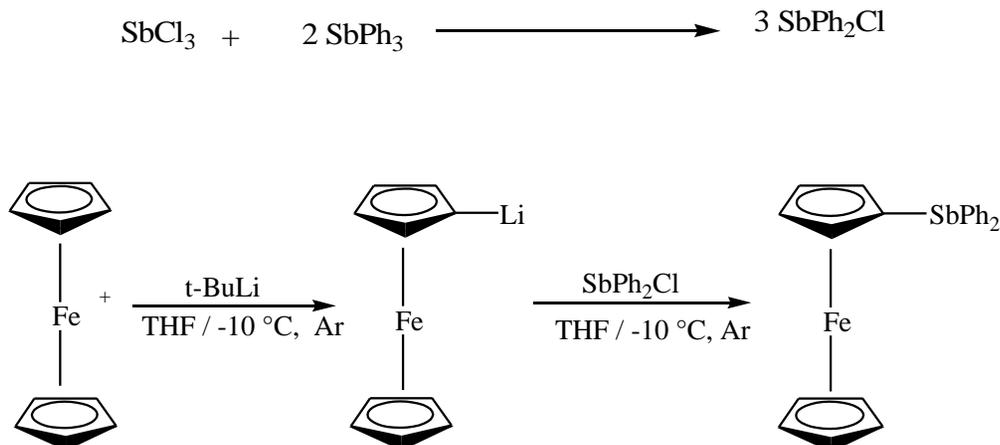
La técnica se basa en la reacción de oxidación que ocurre entre el sodio y el agua contenida en el disolvente, formando como producto hidróxido de sodio, que es insoluble en solventes orgánicos poco polares. Una vez que el agua se consume comienza la reacción entre el exceso de sodio y la benzofenona. Las cetonas aromáticas, particularmente las diarilcetonas como la benzofenona son rápidamente reducidas al anión radical,  $Ar_2C-O^-$ . Es ésta especie la que proporciona una coloración azul característica en el disolvente libre de agua (Esquema 13).



**Esquema 13.**

Los disolventes halogenados no se secan con sodio metálico, debido a que las reacciones entre halógenos y metales alcalinos se llevan a cabo muy fácilmente <sup>[17]</sup>.

### 6.3.2. Síntesis de $\text{FcSbPh}_2$ . (Compuesto I).



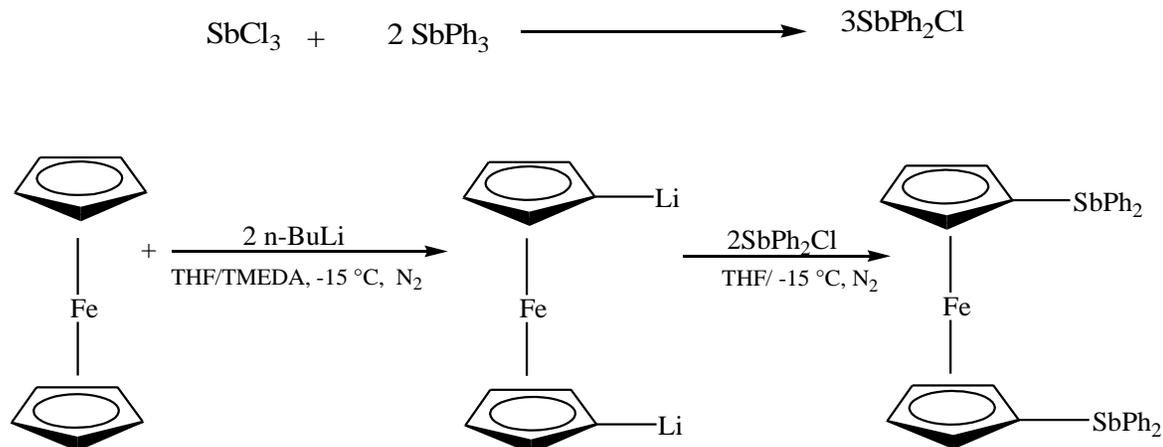
En un tubo Schlenk, previamente evacuado con 3 ciclos y bajo atmósfera inerte de argón, se colocaron 0.2 g (0.8766 mmol) de tricloruro de antimonio (III) posteriormente se adicionaron 0.4 g (1.1329 mmol) de trifenilantimonio, la mezcla de reacción se mantuvo en agitación constante durante un período de 6 horas para obtener el cloruro de difenil estibina.

En otro tubo Schlenk completamente seco se colocaron 0.489 gr (2.63 mmol) de ferroceno disuelto en 6 mL de THF anhidro<sup>1</sup>, la disolución se agitó lentamente durante un período de 20 minutos. La temperatura se bajo a -10 °C con un baño externo de hielo y cloruro de sodio. Posteriormente se adicionó con una jeringa, gota a gota y de manera muy lenta, 1.5 mL (2.64 mmol) de *tert*-butil-litio 1.7 M manteniendo la reacción con agitación constante por un período de tiempo de 50 minutos. Una vez transcurrido este tiempo, se agrega gota a gota a la mezcla de reacción el cloruro de difenil estibina manteniéndose en agitación constante bajo atmósfera de Ar por un periodo de 18 horas.

Posteriormente se abre el tubo Schlenk y se adicionan 60 mL de agua helada a la mezcla de reacción para eliminar cualquier exceso de  $\text{SbCl}_3$  y del reactivo organolitado. Se realizan tres extracciones sucesivas con 10 mL de cloroformo cada una. Las fases orgánicas se juntan y secan con  $\text{NaSO}_4$  anhidro se concentra la solución por destilación a presión reducida hasta sequedad. El producto obtenido se purifica por cromatografía en columna utilizando como fase estacionaria gel de sílice grado 7749 y como fase móvil hexano puro, cambiando la polaridad de manera gradual con acetato de etilo puro.

<sup>1</sup> Comprobado mediante el uso de indicador.

### 6.3.3. Síntesis de $\text{Fc}(\text{SbPh})_2$ (Compuesto II).



En un tubo Schlenk completamente seco se colocaron 0.99 gr (5.37 mmol) de ferroceno disuelto en 10 mL de THF anhidro. Se burbujea la solución con N<sub>2</sub> con el fin de eliminar las posibles interferencias presentes en el disolvente, se adicionan 2 mL de TMEDA y la disolución se agita durante 10 minutos. La temperatura se bajo a -15 °C con un baño externo de hielo, cloruro de sodio y acetona. Posteriormente se adicionó con una jeringa, gota a gota pero de forma constante, 6 mL (10.74 mmol) de n-butil litio 2.5 M manteniendo la reacción con agitación constante por 24 horas.

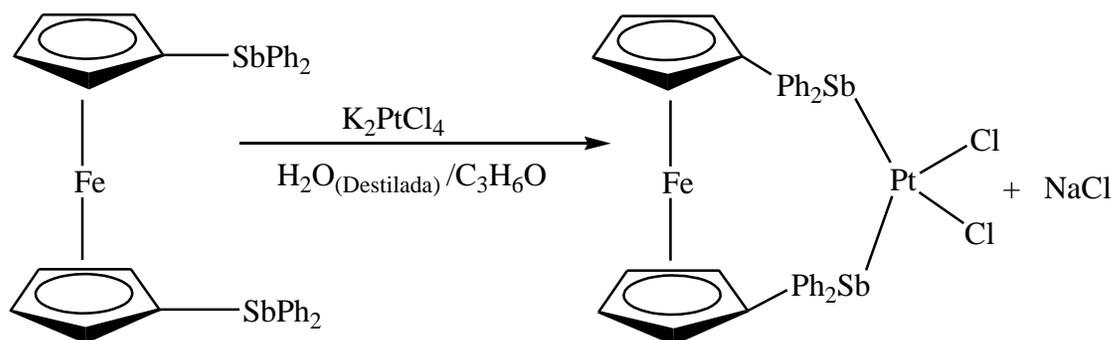
En otro tubo Schlenk, previamente evacuado bajo atmósfera inerte de nitrógeno, se colocaron 0.4 g (1.78 mmol) de tricloruro de antimonio (III) posteriormente se adicionaron 1.27 g (3.65 mmol) de trifenilantimonio, la mezcla de reacción se mantuvo en agitación constante durante un periodo de 7 horas para obtener el cloruro de difenil estibina.

Una vez transcurrido este tiempo, se agrega gota a gota a la mezcla de reacción el cloruro de difenil estibina, manteniéndose en agitación bajo atmósfera de N<sub>2</sub> por un periodo de 24 horas.

Posteriormente se abre el tubo Schlenk y se adicionan 90 mL de agua helada a la mezcla de reacción para eliminar cualquier exceso de SbCl<sub>3</sub> y del reactivo organolitiado. Se realizan tres extracciones sucesivas con 25 mL de cloroformo cada una. Las fases orgánicas se juntan y secan con NaSO<sub>4</sub> anhidro. Se concentra la solución por destilación a presión reducida hasta sequedad. El producto obtenido se purifica por cromatografía en columna utilizando

como fase estacionaria gel de sílice grado 7749 y como fase móvil hexano puro, cambiando la polaridad de manera gradual con acetato de etilo puro.

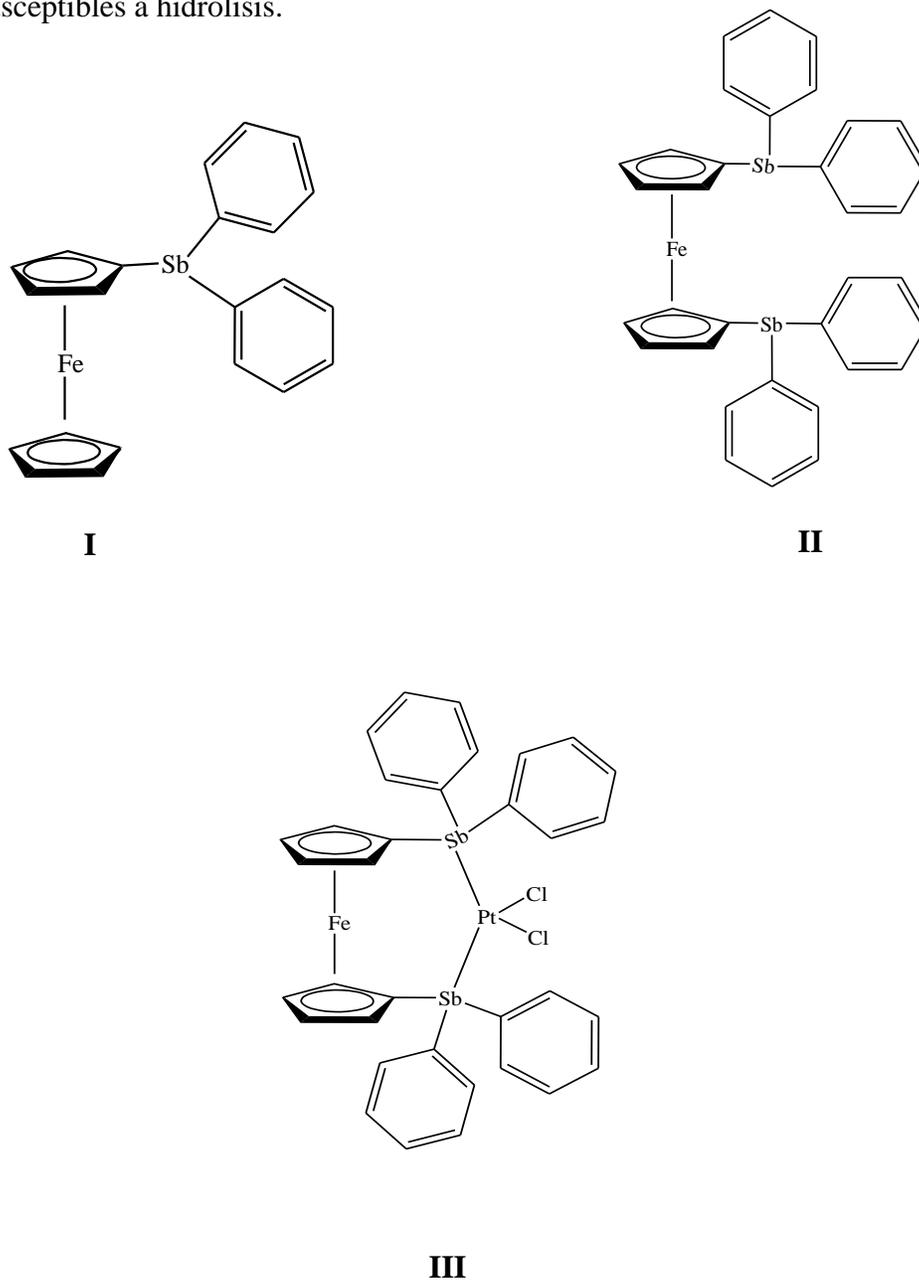
#### 6.3.4. Síntesis de $C_{34}H_{30}Cl_2FePtSb_2$ (Compuesto III).



En un matraz de bola se colocaron 0.734 g (1mmol) de  $[Fe(SbPh_2)]$  Compuesto II, disuelto en 10 mL de acetona. Posteriormente se añadieron 0.206 g (0.5 mmol) de  $K_2[PtCl_4]$  disuelto en 10 mL de agua destilada. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación constante a temperatura ambiente por un período de 12 horas. Una vez transcurrido este tiempo se extrae el producto obtenido con 20 mL de cloroformo. La fase orgánica obtenida se seca con  $NaSO_4$  anhidro y se concentra la solución por destilación a presión reducida hasta llegar a un volumen de 10 mL. Esto se vierte en 20 mL de hexano. El sólido obtenido se lava con hexano y se seca a vacío.

## 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

La fórmula de cada compuesto sintetizado se muestra en la figura 6. Las estibinas I y II son solubles en disolventes orgánicos polares como cloroformo, acetona y metanol. Por el contrario la estibina I es soluble en hexano mientras que la estibina II y el complejo de platino (II) con esta estibina son insolubles en hexano, siendo el complejo de platino (II) de igual forma insoluble en metanol. Los tres compuestos sintetizados son insolubles en agua y no son susceptibles a hidrolisis.



**Figura 6.** Compuestos sintetizados en este trabajo.

La tabla 4 muestra la fórmula condensada propuesta, peso molecular, rendimiento, color y punto de fusión de los compuestos sintetizados.

Compuesto	Fórmula condensada propuesta	Peso molecular (g/mol)	Rendimiento	Punto de fusión °C	Color
I	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> FeSb	459.99	28 %	107-109	Amarillo
II	C <sub>34</sub> H <sub>28</sub> FeSb <sub>2</sub>	735.95	35 %	117-119	Anaranjado
III	C <sub>34</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> FePtSb <sub>2</sub>	1000.88	64 %	153-154 <sub>(desc)</sub>	Café

**Tabla 4.**

### 7.1. Espectrometría de masas.

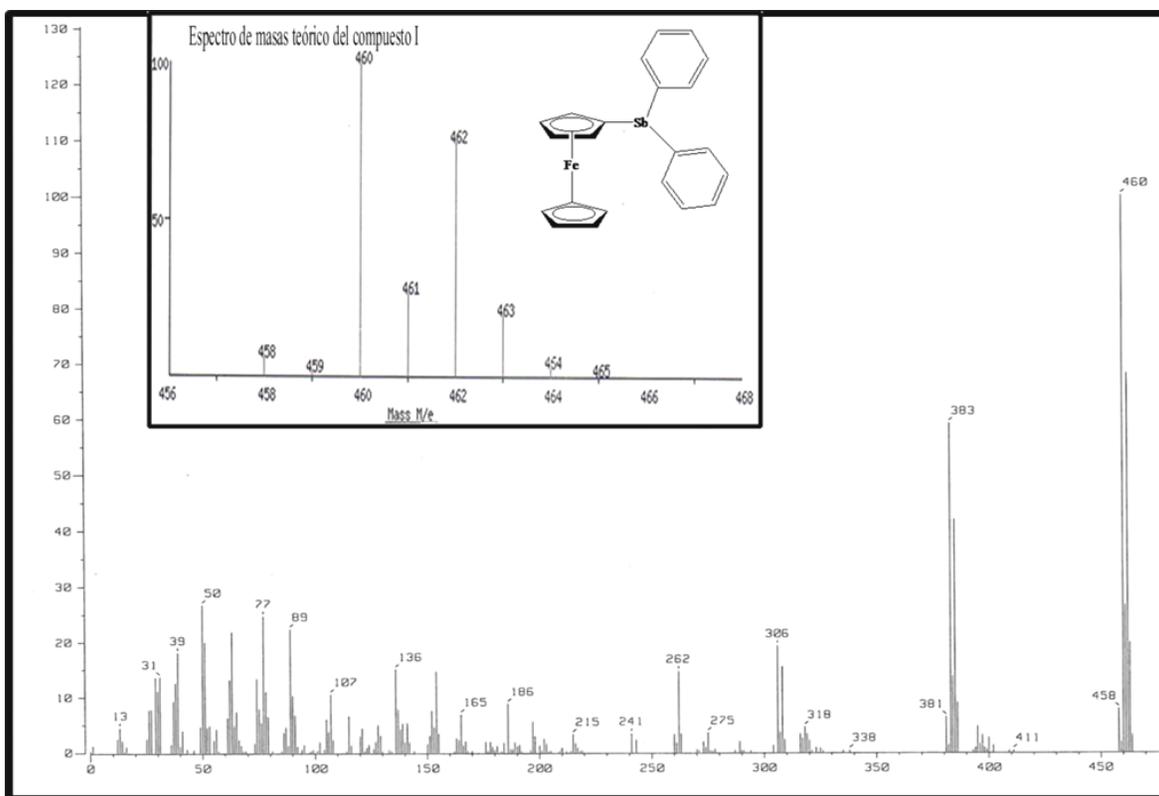
Para el análisis de los compuestos sintetizados I y II, se recurrió en primera instancia a la técnica de Impacto Electrónico (IE<sup>+</sup>). Mientras que se utilizó la técnica de Bombardeo Atómico Rápido Positivo (FAB<sup>+</sup>) para el compuesto III. En ambos casos se buscaba poder observar los fragmentos correspondientes a las pérdidas sucesivas de entidades orgánicas unidas al átomo de antimonio. En la tabla 5 se presentan los fragmentos representativos para los compuestos sintetizados.

Compuesto	EM m/z	Técnica empleada
I	460(100 %) [M] <sup>+</sup> , 383(65 %) [M-Ph] <sup>+</sup> , 306 (24 %) [M-2Ph] <sup>+</sup> , 275 (4 %) [Sb-2Ph] <sup>+</sup> , 186 (9 %) [Fc] <sup>+</sup> .	I.E.
II	736(100 %) [M] <sup>+</sup> , 659(24 %) [M-Ph] <sup>+</sup> , 582(4 %) [M-2Ph] <sup>+</sup> , 505 (4 %) [M-3Ph] <sup>+</sup> , 428 (4 %) [M-4Ph] <sup>+</sup> , 382(99 %) [Sb- Ph] <sup>+</sup> , 305(9 %) [Fc-Sb] <sup>+</sup> .	I.E.
III	1000(0.4 %) [M-H] <sup>+</sup> , 965(10 %) [M-H-Cl] <sup>+</sup> , 776(9 %) [M-H- 2Cl-2Ph] <sup>+</sup> , 699(7 %) [M-H-2Cl-3Ph] <sup>+</sup> .	FAB <sup>+</sup> .

**Tabla 5.** Fragmentos representativos para los compuestos sintetizados. Donde [M]<sup>+</sup> representa al ion molecular y el porcentaje de abundancia se encuentra entre paréntesis.

Para la caracterización del compuesto I (Espectro 1<sub>[Ver Apéndice]</sub>) se realizó inicialmente una espectrometría de masas, la cual evidenció el ión molecular  $[M]^+$  en el fragmento de  $m/z$  460 (100 %), que corresponde con la masa molecular esperada del compuesto de interés.

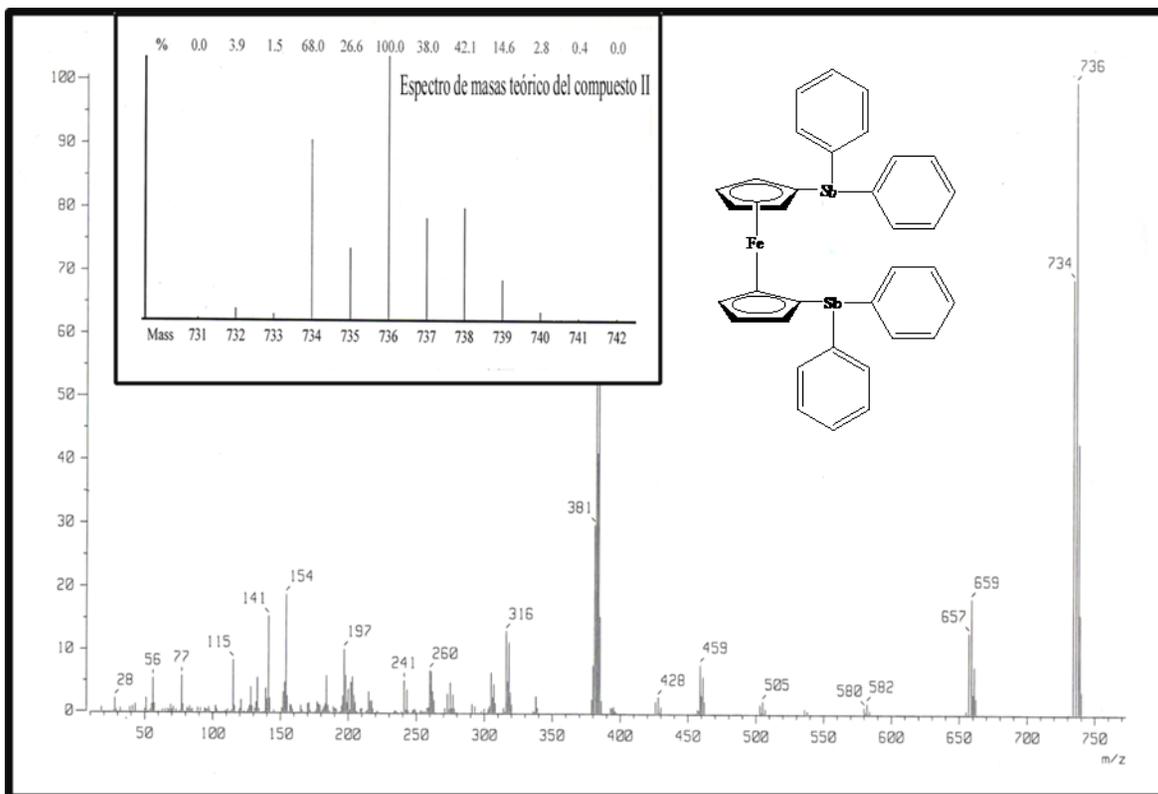
En la figura 7 se muestra de forma conjunta el espectro de masas teórico (Isotope Pattern Calculator v4.0) y experimental del compuesto I, observándose que en ambos casos el pico del ion molecular presenta la contribución característica del  $Sb^{121}$  y su isótopo  $Sb^{123}$ . Además en el espectro de masas experimental se muestran los fragmentos correspondientes a las pérdidas sucesivas de 77  $m/z$  y 275  $m/z$  que corresponden a los grupos:  $[Ph]^+$ ,  $[Sb-2Ph]^+$  y el fragmento característico para  $[Fc]^+$  respectivamente.



**Figura 7.** Espectro de masas teórico y experimental para el compuesto I

Para el compuesto II (Espectro 2<sub>[Ver Apéndice]</sub>), se observa el ión molecular  $[M]^+$  en el fragmento de  $m/z$  736 (100 %), acorde con la masa molecular esperada del compuesto de interés. De igual manera en la figura 8, se muestra en forma conjunta el espectro de masas

teórico y experimental, observándose para dicho compuesto las fragmentaciones sucesivas debidas a las pérdidas de 77 m/z, 382 m/z y 305 m/z, asignados a los grupos  $[\text{Ph}]^+$ ,  $[\text{Fc-Sb-Ph}]^+$  y  $[\text{Fc-Sb}]^+$  respectivamente.



**Figura 8.** Espectro de masas teórico y experimental del compuesto II

Para el compuesto III (Espectro 3<sub>[Ver Apéndice]</sub>), desafortunadamente no pudo ser detectado el ión molecular  $[\text{M}]^+$ . Sin embargo tomando en consideración la presencia de los iones 1000 (0.4 %)  $[\text{M-H}]^+$ , 965(10 %)  $[\text{M-H-Cl}]^+$ , 776(9 %)  $[\text{M-2Cl-2Ph}]^+$ , 699(7 %)  $[\text{M-2Cl-3Ph}]^+$ . La fórmula molecular  $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{FePtSb}_2$  fue propuesta.

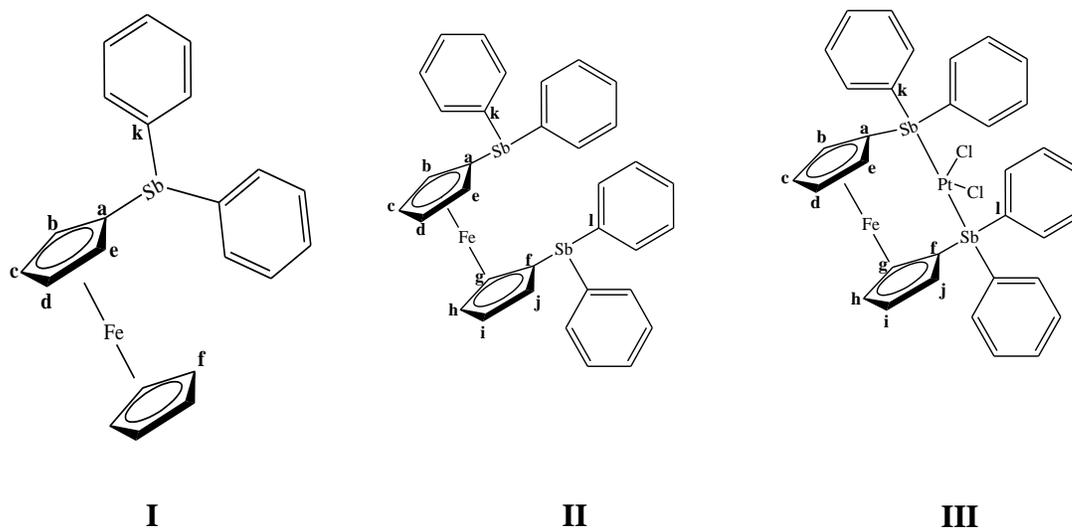
## 7.2. Espectroscopia Infrarroja.

Para la identificación de los grupos funcionales en los compuestos sintetizados se utilizó la Espectroscopia Infrarroja. En donde se observaron las bandas características de la vibración  $=\text{C-H}$  asignable a los anillos aromáticos como bandas débiles en el intervalo de  $3050\text{-}3094\text{ cm}^{-1}$  [30] (Espectro 4, 5 y 6 <sub>[Ver Apéndice]</sub>),

Además de las vibraciones =C-H aromáticas, también se observan las vibraciones de estiramiento de enlace C-Sb para el compuesto I y II en  $456.83\text{ cm}^{-1}$  y  $481.54\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Mientras que para el compuesto III la vibración de estiramiento del enlace C-Sb se observa en  $450.25\text{ cm}^{-1}$ . Cabe mencionar que la interacción del átomo de antimonio con el átomo de platino en el compuesto III provoca un desplazamiento en la vibración del enlace C-Sb a una frecuencia más baja con respecto al compuesto II.

### 7.3. Resonancia Magnética Nuclear.

Los espectros de RMN- $^1\text{H}$  de cada uno de los compuestos sintetizados se realizaron para el compuesto I y II en cloroformo deuterado mientras que para el compuesto III se realizó en acetona deuterada. Dichos compuestos muestran los desplazamientos químicos correspondientes a los protones aromáticos en el intervalo de  $\delta\ 7.33\text{-}7.81\text{ ppm}$ , además de las señales de las diversas porciones orgánicas que caracterizan a cada compuesto (Espectros 7, 8 y 10 [Ver Apéndice]).



**Figura 9.** Protones seleccionados para el análisis de los compuestos I, II y III respectivamente.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto I (Espectro 7 [Ver Apéndice]) se observa de manera conjunta en un intervalo de  $\delta\ 4.10\text{-}4.11\text{ ppm}$ , una integración para 7 protones que

corresponden a dos protones ( $H_b, H_e$ ) del anillo (Cp) sustituido y a un singulete de los cinco protones equivalentes ( $H_f$ ) del anillo (Cp) no sustituido. Se observa otro multiplete en un intervalo de  $\delta$  4.38-4.39 ppm que integra para dos protones ( $H_c, H_d$ ) del anillo (Cp) sustituido.

Para el compuesto II (Espectro 8 y 9 [Ver Apéndice]) se observa un pseudo triplete con un desplazamiento químico de  $\delta$  4.2 ppm que integra para cuatro protones ( $H_{b,e} - H_{g,j}$ ) de los anillos (Cp) sustituidos y a  $\delta$  4.01 ppm se observa otro pseudo triplete que integra para 4 protones ( $H_{c,d}, H_{h,i}$ ) de los anillos (Cp) sustituidos.

Para el compuesto III (Espectro 10 [Ver Apéndice]) se observa un pseudo triplete con un desplazamiento químico de  $\delta$  4.57 ppm que integra para los cuatro protones ( $H_{b,e} - H_{g,j}$ ) de los anillos (Cp) sustituidos, y a  $\delta$  4.28 ppm se observa otro pseudo triplete que integra de igual forma para cuatro protones ( $H_{c,d} - H_{h,i}$ ) de los otros anillos ciclopentadienilo (Cp) sustituidos. Se puede observar que existe un desplazamiento químico a campo bajo con respecto al compuesto II, lo que indica la complejacion de este ligante con platino.

En el espectro de RMN  $^{13}C$  del compuesto I (Espectro 11 [Ver Apéndice]) se observa que las señales de los carbonos del ciclopentadienilo sustituido se localizan en un intervalo de 71.2-77.5 ppm. En 68.64 ppm se sitúa la señal asignada a los cinco carbonos ( $C_f$ ) del anillo de ciclopentadienilo no sustituido, además se observan cuatro señales en un intervalo de 128.7-128.5 ppm asignadas a los carbonos aromáticos ( $C_k$ ).

El espectro de RMN  $^{13}C$  del compuesto II (Espectro 12 [Ver Apéndice]) muestra tres señales de los carbonos de los ciclopentadienilos (Cp) sustituidos en un intervalo de 71.1-75.7 ppm. Mientras que las cuatro señales de los carbonos aromáticos ( $C_k$  y  $C_l$ ) se encuentran entre 128.9-137 ppm.

Para el compuesto III (Espectro 13 [Ver Apéndice]) la RMN  $^{13}C$  evidencia tres señales de los carbonos de los ciclopentadienilos (Cp) sustituidos en un intervalo de 74.1-75.4 ppm. Mientras que las cuatro señales de los carbonos aromáticos ( $C_k$  y  $C_l$ ) se encuentran entre 128.9-137 ppm.

#### 7.4 Espectroscopia de UV.

Las tablas 6 y 7 muestran los valores de longitud de absorción máxima, concentración y coeficientes de absorptividad molar para los compuestos II y III (Espectro 14 y 15 [Ver Apéndice]).

Se infiere que las longitudes de onda máxima reportadas en este trabajo corresponden a transiciones de tipo  $\pi$ - $\pi^*$  las cuales son provocadas por la presencia de la conjugación entre los orbitales “p” del átomo de C y los orbitales “d” del átomo de antimonio, según lo reportado en la literatura [3].

Espectroscopia de UV para el compuesto II			
C/molL <sup>-1</sup>	$\lambda_{\text{max}}$ /nm	A <sub><math>\lambda_{\text{max}}</math></sub>	$\epsilon_{\lambda_{\text{max}}}$ /Lcm <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
1.10 X 10 <sup>-4</sup>	244.0	0.877	7972

**Tabla 6.** Parámetros de Absorción en el UV.

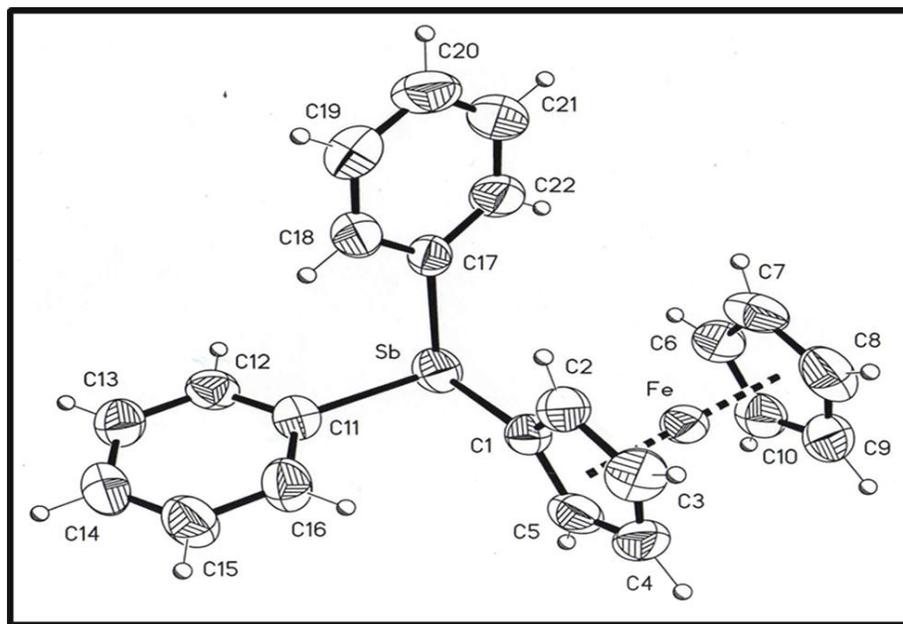
Espectroscopia de UV para el compuesto III						
C/molL <sup>-1</sup>	$\lambda_{\text{max}1}$ /nm	$\lambda_{\text{max}2}$ /nm	A <sub><math>\lambda_{\text{max}1}</math></sub>	A <sub><math>\lambda_{\text{max}2}</math></sub>	$\epsilon_{\lambda_{\text{max}1}}$	$\epsilon_{\lambda_{\text{max}2}}$
1.898 X 10 <sup>-5</sup>	320.0	244.0	0.117	0.806	6164	42465

**Tabla 7.** Parámetros de Absorción en el UV

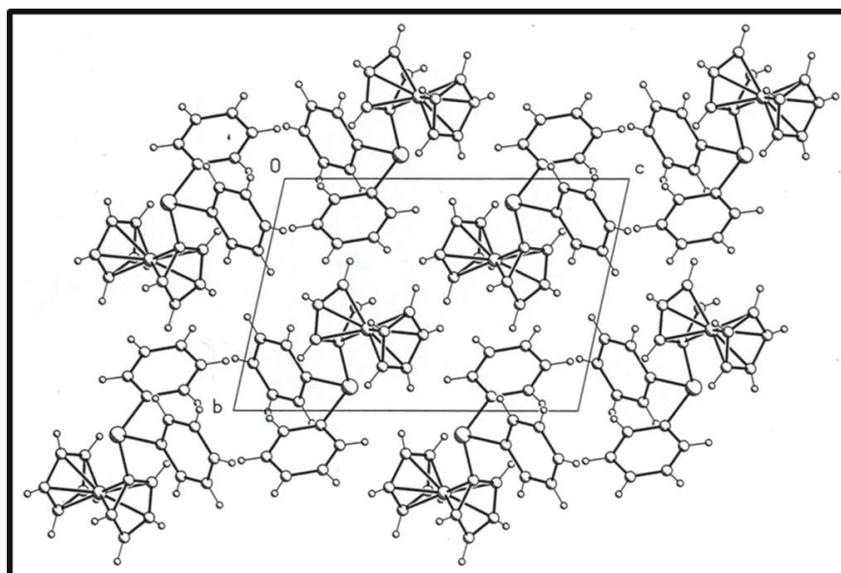
En el caso del complejo de platino se observó una banda a una longitud de onda de 320.0 nm y otra segunda banda a una longitud de onda de 244.0 nm la cual se ha presentado en complejos con fórmula estructural Ph<sub>3</sub>E, donde E puede ser P, As ó Sb por lo tanto dicha banda es atribuida a la interacción Sb-Pt [19, 26].

### 7.5. Análisis estructural: Difracción de rayos-X de monocristal.

Se obtuvieron cristales adecuados para su análisis por Difracción de Rayos X, solo para el compuesto I. En la figura 10 y 11 se muestra la estructura molecular y la celda unitaria respectivamente. Los datos cristalográficos se resumen en la tabla 8.



**Figura 10.** Proyección tipo ORTEP del compuesto I con probabilidad de 0.0342.



**Figura 11.** Celda unitaria de I. El complejo cristaliza en un sistema triclinico con los siguientes parámetros de celda:  $a=8.372(1)$  Å,  $b=9.477(1)$  Å,  $c=12.911(1)$  Å,  $\alpha=96.775(2)^\circ$ ,  $\beta=102.068(2)^\circ$ ,  $\gamma=110.924(2)^\circ$ .

**Tabla 8.** Datos cristalográficos del compuesto I.

Datos	
Fórmula	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> FeSb
Peso molecular (g/mol)	460.97
Descripción	Prisma amarillo
Tamaño del cristal (mm)	0.478X0.076X0.034
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Parámetros de celda	a=8.372(1) Å α=96.775(2)° b=9.477(1) Å β=102.068(2)° c=12.911(1) Å γ=110.924(2)°
Volumen (Å <sup>3</sup> )	914.6(2)
Z	2
Dcalc. (Mg/m <sup>3</sup> )	1.674
Reflexiones Colectadas	10155
Reflexiones Independientes	3360
Datos/parámetros	3360/0/217
R1, wR2 [I > 2 σ (I)]	0.0342, 0.0696
R1, wR2 [todos los datos]	0.0458, 0.0732
GOOF en F2	0.999

Enlace	Distancia de enlace en (Å)
Sb-C( 1)	2.120(4)
Sb-C( 17)	2.149(4)
Sb-C(11 )	2.154(4)
Ángulos de enlace	(°)
C (1)-Sb-C (17)	96.41(14)
C (1 )-Sb-C (11 )	95.92(13)
C (17 )-Sb-C (11 )	96.67(14)

**Tabla 9.** Distancias y ángulos de enlace seleccionados para I.

El compuesto I presenta una geometría piramidal distorsionada alrededor del átomo de antimonio, considerando el par de electrones libres. Cabe mencionar que este compuesto es estructuralmente equivalente con la ferrocenilfosfina  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{-(C}_{17}\text{H}_{14}\text{P})]^{[1]}$  (Figura 12). Las distancias intramoleculares del enlace Fe-C en el compuesto I se encuentran en el mismo rango que su homólogo ferrocenilfosfina, incluso en otros derivados de ferroceno <sup>[27]</sup>. Por lo tanto la distancia de enlace promedio para el anillo (Cp) no sustituido es 2.034 Å, mientras que para el anillo (Cp) sustituido es 2.037 Å, los cuales son muy similares a las encontradas para la ferrocenilfosfina  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{-(C}_{17}\text{H}_{14}\text{P})]^{[1]}$  (Figura 12).

Distancias para el anillo Cp no sustituido		Distancias para el anillo Cp sustituido	
Fe-C(8)	2.026(4)	Fe-C(5)	2.027(4)
Fe-C(9)	2.030(4)	Fe-C(2)	2.036(4)
Fe-C(7)	2.034(4)	Fe-C(4)	2.037(4)
Fe-C(10)	2.040(4)	Fe-C(3)	2.042(4)
Fe-C(6)	2.041(4)	Fe-C(1)	2.043(4)

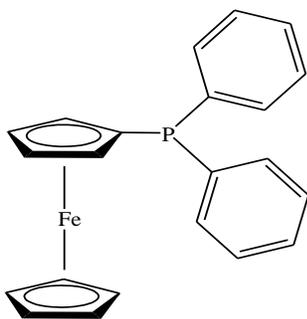
**Tabla 10.** Distancias de enlace en Å para el compuesto I.

Por otro lado, y de acuerdo a la Tabla 11, los enlaces C-C en el anillo ferrocenilico sustituido se encuentran en un intervalo de 1.410(5)- 1.426(5) Å, mientras que las distancias de enlace para el anillo no sustituido son menores encontrándose en un intervalo de 1.394(5)- 1.413(6) Å. Estos valores son similares a los encontrados para la ferrocenilestibina mencionada anteriormente (Figura 12). De otro modo si consideramos el enlace Sb-C<sub>(Ferrocenilico)</sub> cuya longitud de enlace intramolecular es de 2.12 Å, siendo este último valor ligeramente menor con respecto a 2.15 Å, valor que corresponde al enlace Sb-C<sub>(Aromático)</sub> de igual manera el enlace C<sub>(Ferrocenilico)</sub> de la ferrocenilestibina es ligeramente mayor comparado con la ferrocenilfosfina  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{-(C}_{17}\text{H}_{14}\text{P})]$  antes mencionada<sup>[1]</sup>.

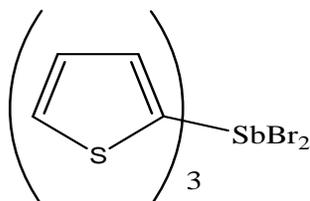
Distancias para el anillo (Cp) no sustituido		Distancias para el anillo (Cp) sustituido	
C(6)-C(10)	1.394(5)	C(1)-C(2)	1.422(5)
C(6)-C(7)	1.397(6)	C(1)-C(5)	1.426 (5)
C(7)-C(8)	1.413(6)	C(2)-C(3)	1.414 (5)
C(8)-C(9)	1.398(6)	C(3)-C(4)	1.412(6)
C(9)-C(10)	1.413(6)	C(4)-C(5)	1.410 (5)

**Tabla 11.** Distancias de enlace C-C en Å para el compuesto I.

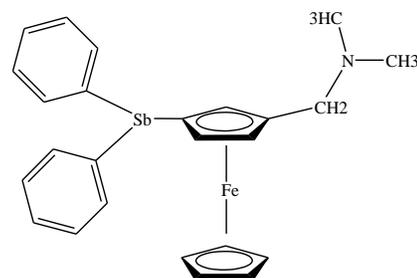
Considerando nuevamente la longitud de enlace de 2.12 Å para el enlace Sb-C<sub>(Ferrocenilico)</sub> se encuentran reportados en la literatura valores semejantes para otros compuestos que contienen enlaces de tipo Sb-C, como ejemplo podemos citar: C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>2</sub>S<sub>3</sub>Sb<sup>[29]</sup> (Figura 13) y SbPh<sub>2</sub>FcC<sub>3</sub>NH<sub>8</sub><sup>[21]</sup> (Figura 14).



**Figura 12.**



**Figura 13.**



**Figura 14.**

## 8. CONCLUSIONES.

Con este trabajo se explora la química del antimonio (III) en sistemas ferrocenilicos no activados. Las conclusiones de este trabajo de investigación se presentan a continuación:

- Se logró la síntesis y caracterización de dos nuevas ferrocenil estibinas y un complejo de ferrocenil estibina con platino (II) donde dicha estibina, funciona como ligante bidentado. Con lo cual se contribuyó al aporte de conocimiento en el ámbito de la química organoantimónica de sistemas ferrocenilicos no activados.
- Los tres compuestos fueron caracterizados por diversas técnicas como la determinación del punto de fusión, Resonancia Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , Espectrometría de masas por I.E. y  $\text{FAB}^+$ , Espectroscopia de Infrarrojo, Espectroscopia UV-Vis y Rayos X de monocristal.
- La técnica de difracción de Rayos X de monocristal permitió obtener la estructura del compuesto I, comprobándose que el enlace  $\text{Sb-C}_{(\text{ferrocenilico})}$ , presenta una interacción de enlace tipo covalente, manifestando un ligero acortamiento del enlace como se observa en otras estibinas de este tipo. Desafortunadamente para los compuestos II y III no se han logrado obtener cristales adecuados para su estudio por difracción de Rayos X.

## **9. PERSPECTIVAS.**

Las perspectivas que este trabajo ha planteado son diversas y se encuentran en áreas diferentes. En primera instancia se puede enfocar el trabajo de investigación hacia la obtención de complejos preparados en presencia de otros metales de transición, los cuales son también ampliamente usados en sistemas de catálisis homogénea.

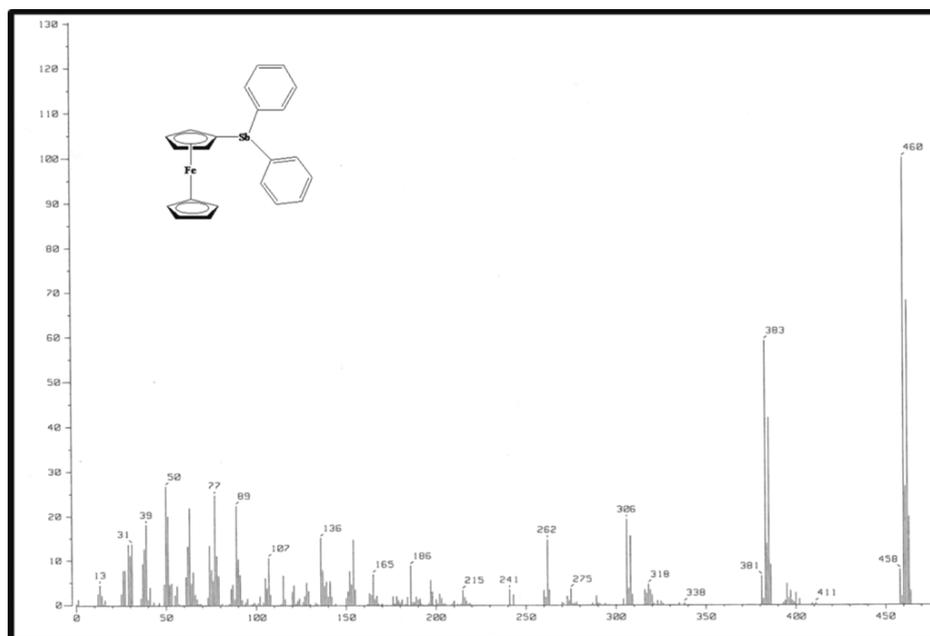
A su vez la caracterización de los compuestos utilizando técnicas de análisis térmico, sería interesante para determinar su posible utilidad como precursores de materiales específicos.

**10. REFERENCIAS.**

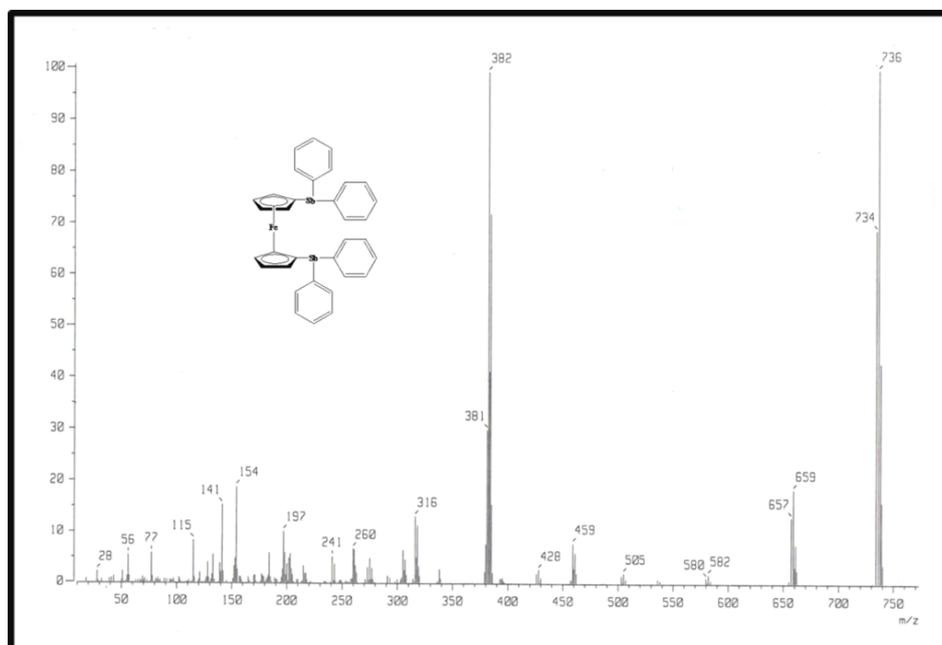
1. Adebajo A. J., *Acta Cryst.*, C. 49, (1993), 680-682.
2. Baugman E.C., (1979), "The Chemistry of Non-aqueous Solvents", Vol. 4, Academic Press, Londres. pp. 129-210.
3. Bochmann M., (1993), "Organometallics: complexes with transition metal-carbon [sigma]-bonds", Oxford Univ. Press, U.K, pp. 1-3.
4. Chohan Z. H., *Appl. Organometal. Chem.* 20, (2006), 112-120.
5. Cotton, F.A., Wilkinson, G., (1988), "Química Inorgánica Avanzada", 4 Edición, Limusa, México, pp. 533-541.
6. Cyrille J., Amardeil R., Bentabet E., Broussier R., Gautheron B., Meunier P., Kalck P. *Coord. Chem. Reviews.* 236, (2003), 143-206.
7. Hudson R., *J. Organometallic Chem.* 22, (2001), 637-639.
8. Huheey J. E., (1983), "Inorganic Chemistry: Principles of structure and reactivity", 3 Edition, Harper & Row, New York. pp. 588-596.
9. Housecroft C. E., Sharpe A. G., (2008), "Inorganic Chemistry" 3 Edition, Prentice Hall, England. pp. 433-481, 602-605.
10. Keenan W., Wood H., (1973), "Química General Universitaria", C.E.C.S.A., México. pp. 717-739.
11. Lide D. R., (2008), "Handbook of Chemistry and Physics", Florida, 81 Edition.
12. McMurry J., (2001), "Química Orgánica", 5 Edición, Thomson. México. pp. 999-1000.
13. Mehrotra, R. C., Singh A. (1991), "Organometallic Chemistry: A unified approach" J. Wiley, New York. pp. 1-10, 15-35, 41-73.
14. Morrison, B., (1990), "Química Orgánica", 5 Edición, Adisson Wesley-Iberoamericana. pp. 481-483.
15. Partington J.R., M.B.E., D.Sc. (1950), "A Text-Book of Inorganic Chemistry" 6 Edition, London. pp. 848-850, 863-872.
16. Pearson A. J. (1985), "Metallo-Organic Chemistry" J. Wiley. pp. 310-321.
17. Perrin D. D., Armarego, W. L. F., (1998), "Purification of Laboratory Chemicals", 3 Edition, Pergamon Press, Great Britain. pp. 25-43.

18. Powell, P, (1988), "Principles of Organometallic Chemistry", 2 Edition, Chapman and Hall, New York. pp. 20-23.
19. Reyes M. I., "Síntesis de Dendrimeros con Sistemas  $\pi$ -Conjugados Ferrocénlicos y Resorcinarenos como Moléculas Centrales" Tesis Doctoral. UAEH. México Septiembre, (2007), pp. 1-60.
20. Rossi, R., Bellina, F., Biagetti, M., Martínez, L., Tetrahedron Lett. 39, (1998), 7599-7601.
21. Sharma P., Castillo D., Rosas N., Cabrera A., Gómez E., Tosca A., Lara F., Hernández S., Espinosa G., J. Org. Chem. 689, (2004), 2593-2600.
22. Sharma P., Lopez J., Ortega C., Rosas N., Cabrera A., Alvarez C., Toscano A., Reyes E., Inorg. Chem. 9, (2006), 82-85.
23. Shevchenko, I., Shakhnin D., Zhang H., Lattman M., Röschenhaler G.-V. J. Inorg. Chem. (2003), 1169-1174.
24. Shriver D.F., Drezdson M, A., (1998), "The Manipulation of Air Sensitive Compounds" 2 Edition, Pergamon Press, Gran Bretaña. pp. 7-45.
25. Stepnicka P., Cisarova I., Inorg. Chem. 45, (2006), 82-85.
26. Togni A., Hayashi T., (1995), "Ferrocenes: homogeneous catalysis, organic synthesis, materials science", Weinheim. pp. 13-15, 105-107, 193-224.
27. Tsymbal, L- V., Sinyavskaya, E. I., Yatsimirskii, K. B., Yurchenko, V. G., Russ. J. Inorg. Chem., 680, (1987), 32.
28. Vazquez J., Sharma P., Cabrera A., Toscano A., Hernández S., Pérez J., Gutiérrez R. J. Org. Chem. 693, (2008), 590-600.
29. Vela J., Sharma P., Cabrera A., Álvarez C., Rosas N., Hernández S., Toscano A. J. Org. Chem. 634, (2001), 5-11.
30. Wade, L. G., (2003), "Organic chemistry", 5 Edition, Prentice Hall, New Jersey. pp 723-768.
31. Yoshida T., Shinohara T., Onitsuka K., Ozawa F., J. Organometallic Chem., 574, (1999), 66-76.

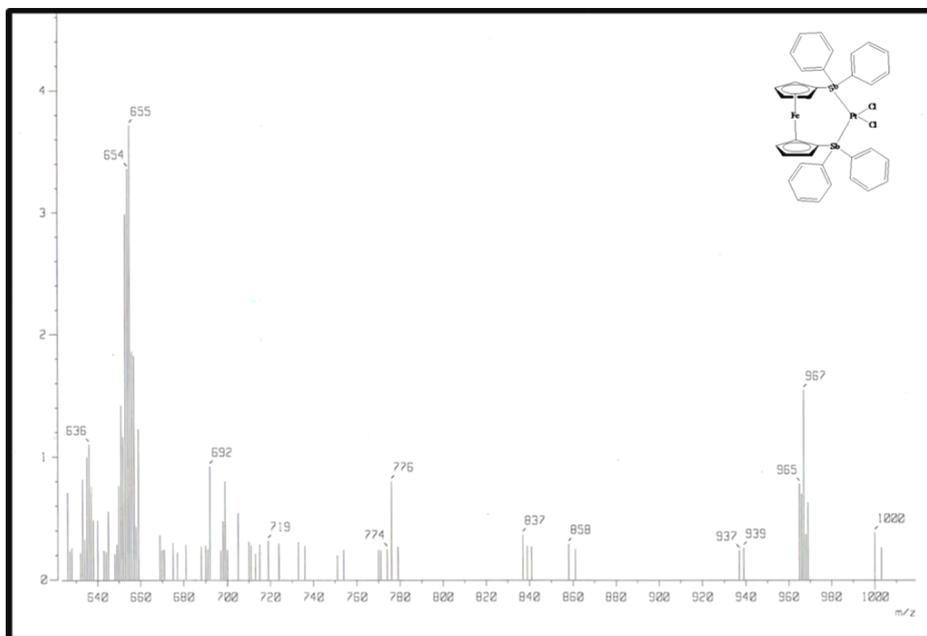
## 11. APÉNDICE:



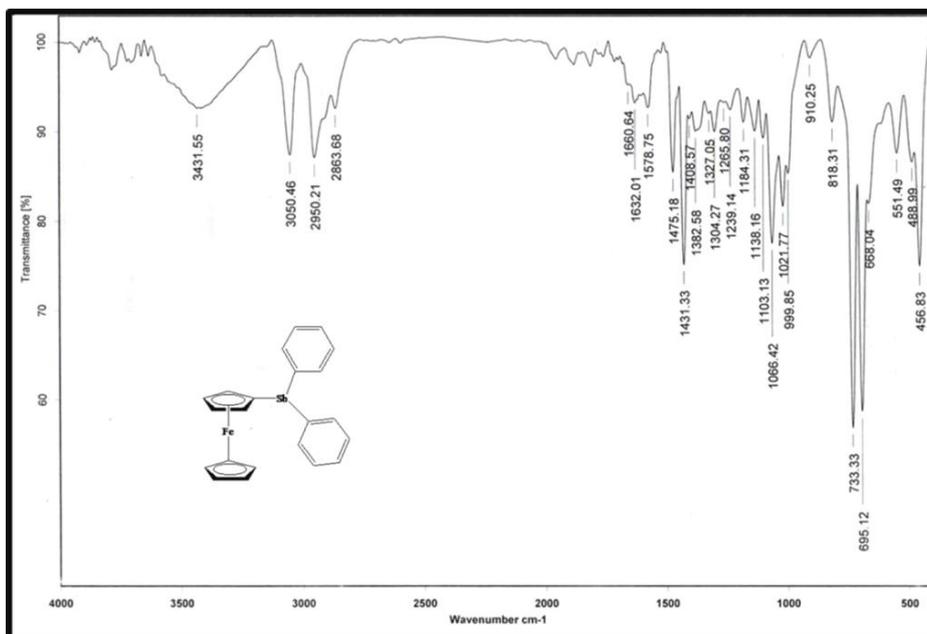
**Espectro 1.** Espectro de masas del compuesto I.



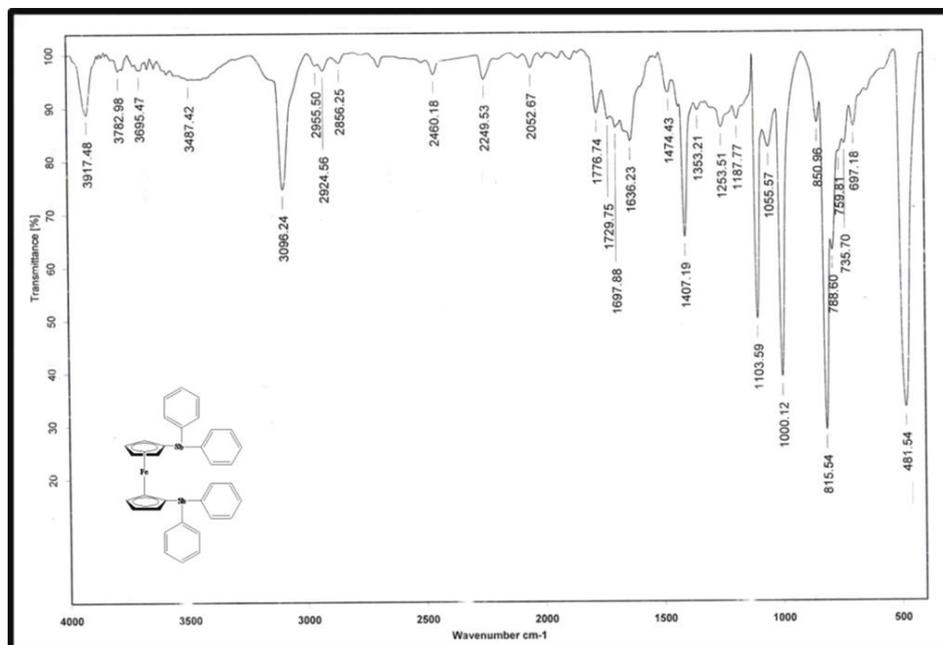
**Espectro 2.** Espectro de masas del compuesto II



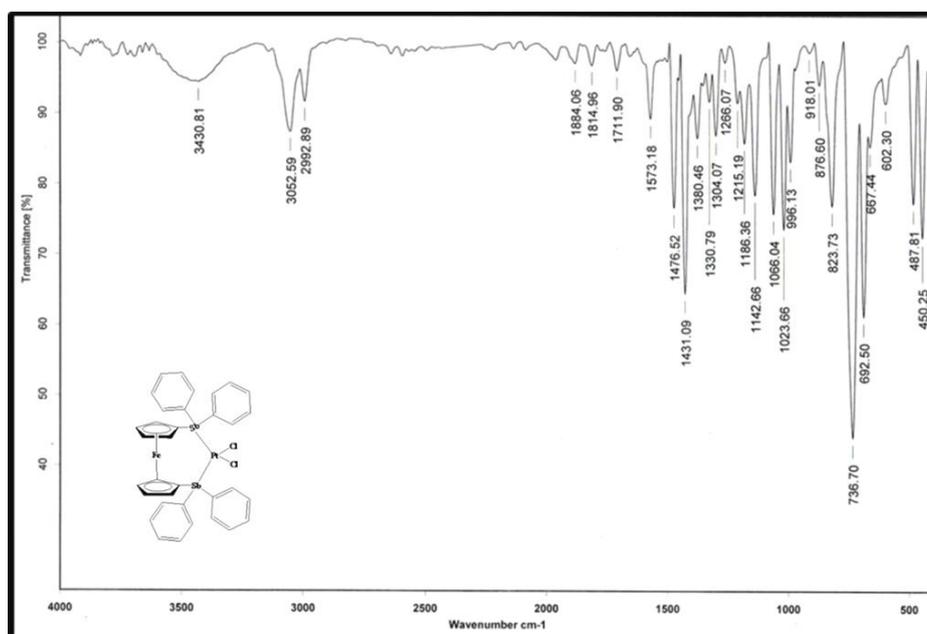
**Espectro 3.** Espectro de masas del compuesto III.



**Espectro 4.** Espectro de infrarrojo del compuesto I

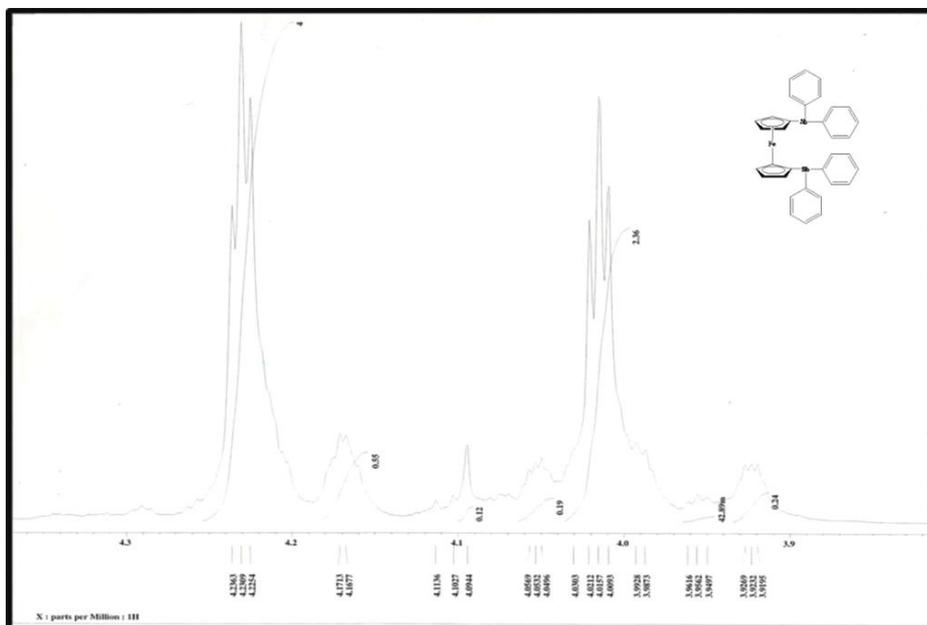


**Espectro 5.** Espectro de infrarrojo del compuesto II.

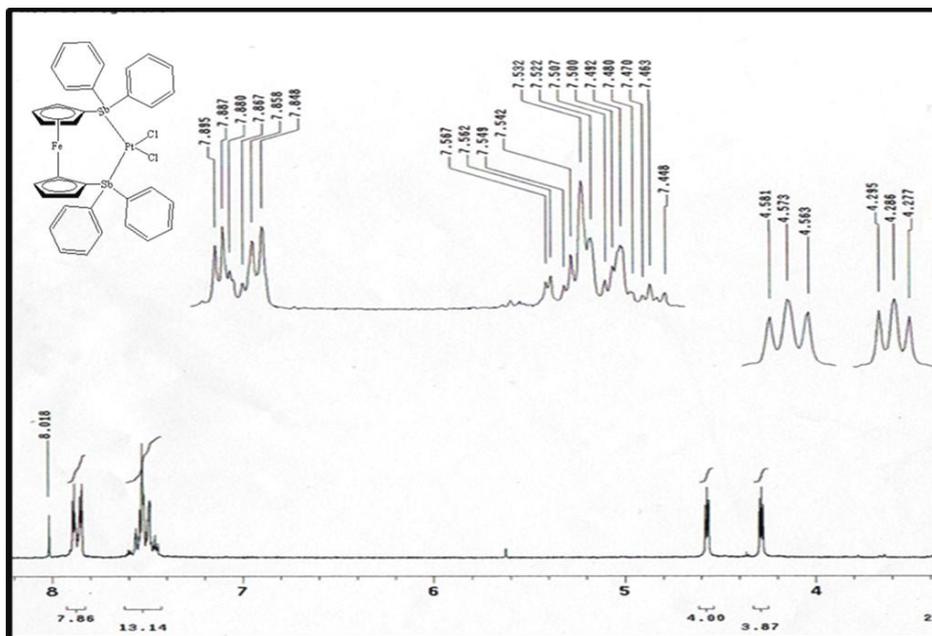


**Espectro 6.** Espectro de infrarrojo del compuesto III

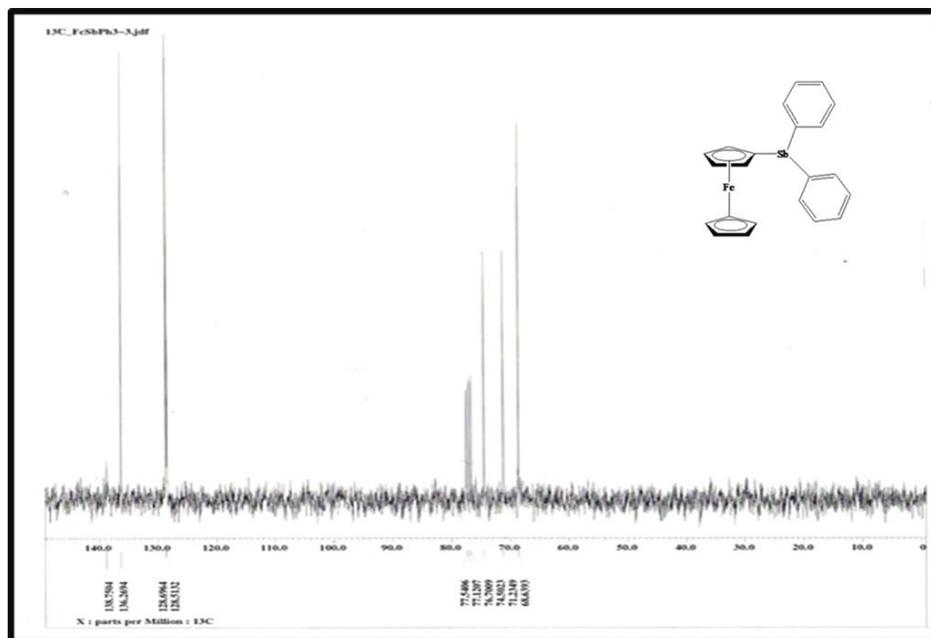




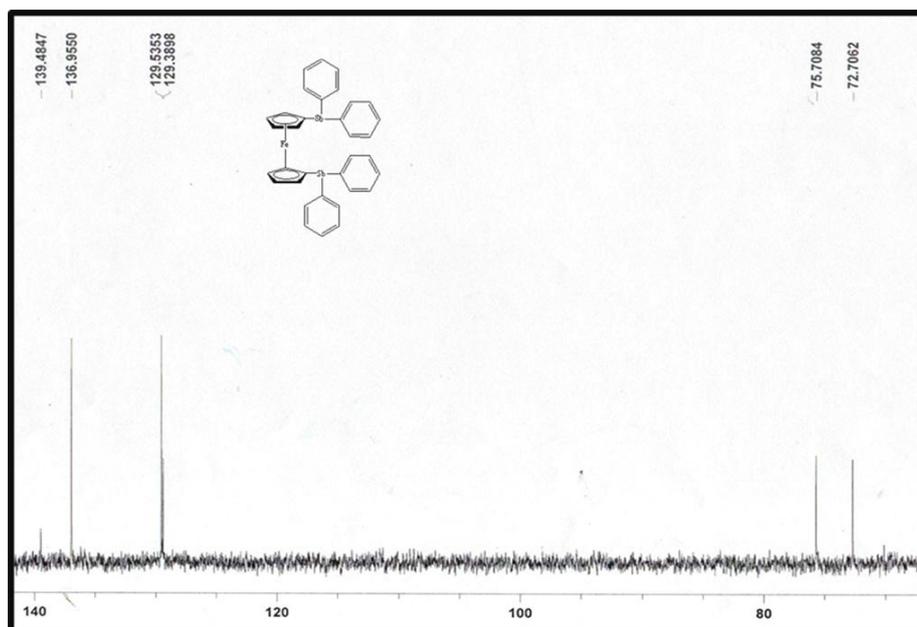
**Espectro 9.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto II.



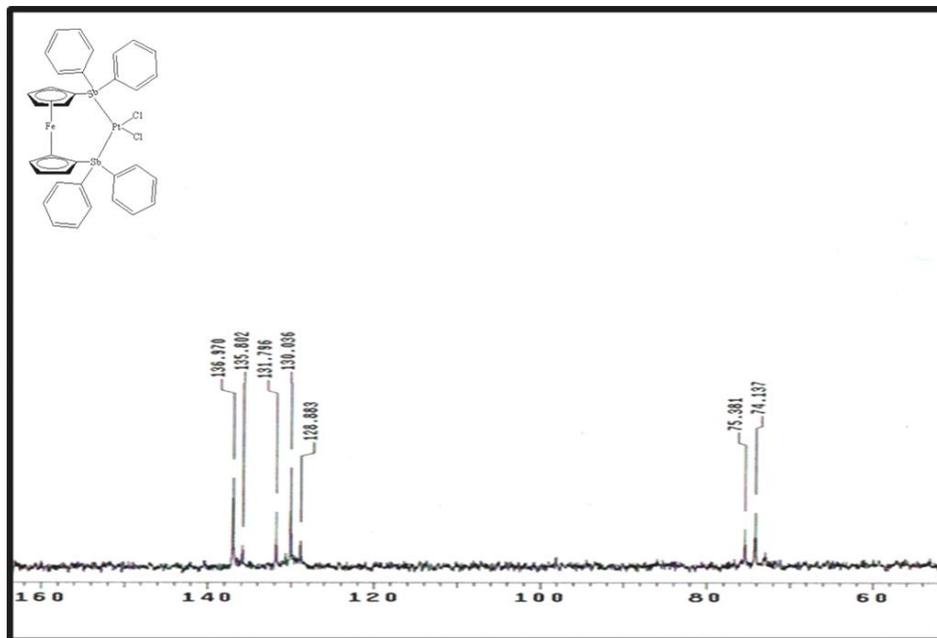
**Espectro 10.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto III.



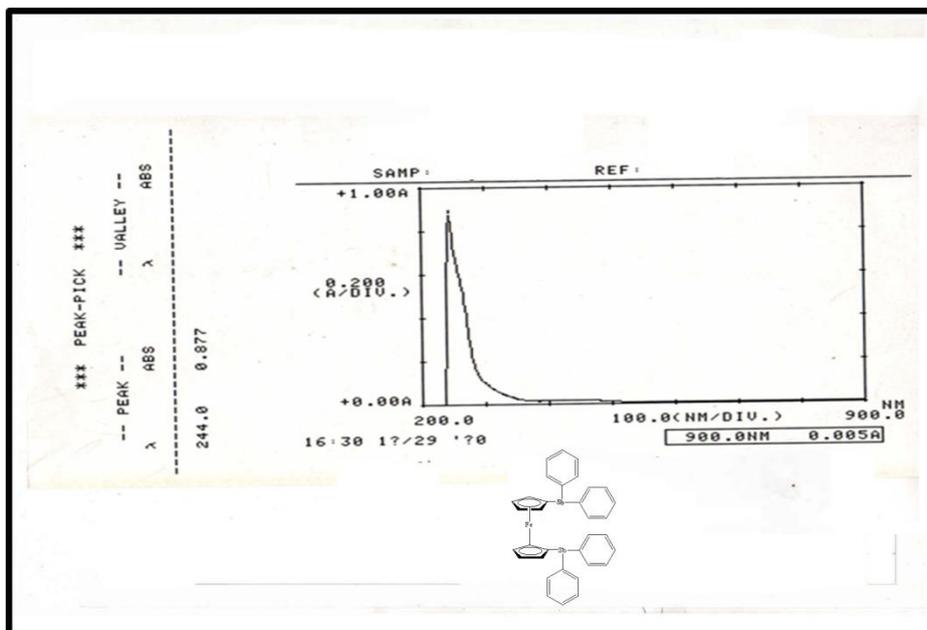
**Espectro 11.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto I.



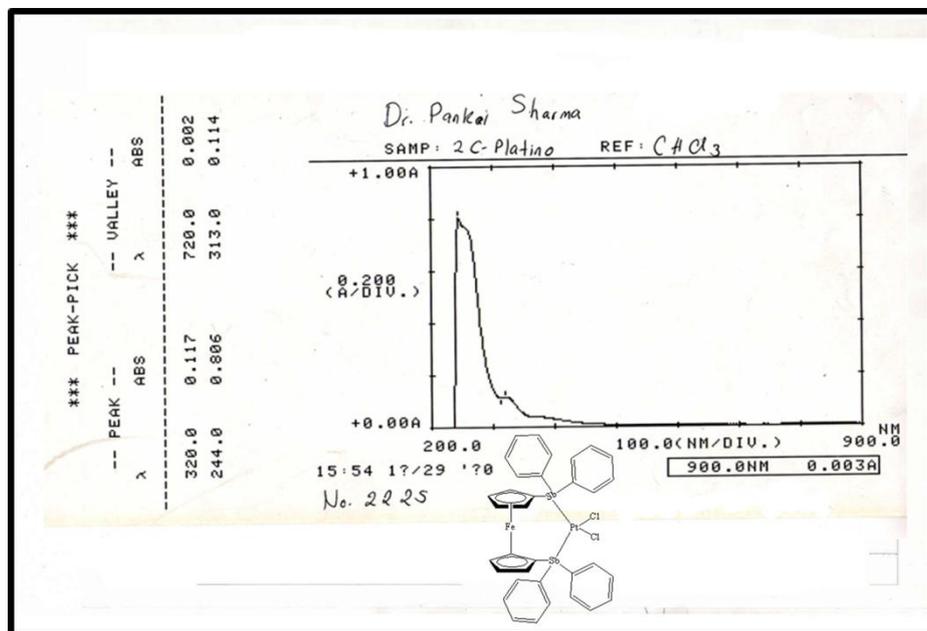
**Espectro 12.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto II.



**Espectro 13.** Espectro de RMN <sup>13</sup>C del compuesto III.



**Espectro 14.** Espectro UV del compuesto II



**Espectro 15.** Espectro de UV del compuesto III.