



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

DOS TIPOS DE COMPLEJOS DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS CON CATIONES DE TIERRAS RARAS, UNO CON SISTEMA TETRAZÓLICO TIPO BARGELLINI Y OTRO CON UN DITIOHETEROCICLO DE ARSÉNICO

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN**  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. JORGE JESUS VILLA RIVERA

TUTOR

DR. RAYMUNDO CEA OLIVARES  
INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM

CD. MX., AGOSTO DE 2021



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.



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

## PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

DOS TIPOS DE COMPLEJOS DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS CON CATIONES DE TIERRAS RARAS, UNO CON SISTEMA TETRAZÓLICO TIPO BARGELLINI Y OTRO CON UN DITIOHETEROCICLO DE ARSÉNICO

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN**  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. JORGE JESUS VILLA RIVERA

TUTOR

DR. RAYMUNDO CEA OLIVARES  
INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM



CD. MX., AGOSTO DE 2021

## AGRADECIMIENTOS

*A la Universidad Nacional Autónoma de México:*

A la máxima casa de estudios, por la oportunidad de una excelente formación académica, pero también por una formación personal, fomentando en mí, principios y valores esenciales para ser buen integrante de la sociedad.

*A mi Tutor:*

El Dr. Raymundo Cea, por su confianza, tiempo, paciencia, comprensión, generosidad, pero sobre todo, por su inmenso apoyo, tanto en lo académico como en lo personal, por compartirme parte de su conocimiento y sabiduría, acompañándome en todo momento, hasta culminar con este proyecto.

*A CONACyT:*

Se agradece ampliamente al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología el apoyo otorgado por medio de la beca nacional para estudios de posgrado, en conjunto con el programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas (CVU: 845962).

*A mi jurado:*

La Dra. Silvia Castillo, la Dra. Lena Ruiz, la Dra. Mónica Moya, El Dr. José Alvarado y el Dr. Jesús Morales, por su tiempo, interés y apoyo, que han ayudado a enriquecer este trabajo y mi formación profesional con sus valiosas aportaciones.

*Al Instituto y Facultad de Química:*

Para ambas dependencias, por la oportunidad de laborar en sus instalaciones. A todos los profesores que fueron parte de mi formación, compartiéndome su tiempo y conocimientos invaluable. A todos los técnicos y personal por su apoyo en las pruebas realizadas para la elaboración de este informe.

## **DEDICATORIA**

A mis Padres Elena y Luis, y a mi Anita, con todo el cariño de mi corazón, porque siempre han estado detrás de todos mis éxitos, con su amor, apoyo y comprensión incondicional.

La investigación realizada para la elaboración de este informe, fue llevada a cabo en el laboratorio No. 1 de la sección de Química Inorgánica del Instituto de Química, en la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría del Dr. Raymundo Cea Olivares.

## INDICE

RESUMEN .....	2
1. INTRODUCCIÓN.....	3
2. ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO .....	5
3. HIPÓTESIS .....	10
4. OBJETIVOS .....	10
5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	11
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	16
7. CONCLUSIONES.....	23
8. REFERENCIAS.....	24

## RESUMEN

En este informe se presentan los avances obtenidos en la síntesis y caracterización de una serie de complejos de tierras raras y ácidos carboxílicos conteniendo heterociclos del grupo 15, del tipo  $C_2S_2M-SCH_2CO_2H$  y  $(X)C_4S_2M-SCH_2CO_2H$  ( $M = As(III), Sb(III), Bi(III)$ ;  $X = O, S$ ) así como los ácidos  $C_2S_2nBuSn-SCH_2CO_2H$  y  $(X)C_4S_2nBuSn-SCH_2CO_2H$  ( $X = O, S$ ), a través de la reacción entre la sal de sodio de dichos ácidos con diversos nitratos o cloruros hidratados de las tierras raras(III), en presencia del ligante auxiliar 1,10 – fenantrolina (fen). De estas síntesis, se pudieron obtener cinco complejos del tipo  $(C_2S_2As-SCH_2COO)_3-Ln-fen$ ,  $Ln = Y(III), La(III), Dy(III), Er(III)$  y  $Lu(III)$ .

Los resultados de los análisis por IR, RMN de  $^1H$  y  $^{13}C$ , además de las pruebas de solubilidad y p.f., indican que es altamente probable que se hayan obtenido estos cinco complejos, sin embargo, no fue posible obtener los espectros de masas, análisis elemental o alguna DRX de monocristal que proporcionara mayor certeza, por los problemas de la emergencia sanitaria por Covid-19.

Se intentó sintetizar los tres ligantes correspondientes de  $Sb(III)$ ,  $C_2S_2Sb-SCH_2CO_2H$  y  $(X)C_4S_2Sb-SCH_2CO_2H$  ( $X = O, S$ ), realizando treinta diferentes reacciones, modificando la reacción propuesta inicialmente; desafortunadamente no fue posible obtenerlos. No se encontró algún motivo en específico para este hecho. Los complejos con los dos ligantes metalocano de  $As(III)$  restantes y los seis ligantes de  $Bi(III)$  y  $nBuSn(IV)$ , mencionados anteriormente, no pudieron ser sintetizados debido también, al paro de actividades derivado de la pandemia.

Como parte de una investigación paralela, se sintetizaron una serie de compuestos de coordinación entre el ácido 2-metil-2-[(1-fenil-1H-tetrazol-5-il)sulfanil]-propanoico, con cationes de las tierras raras  $Y(III), La(III), Dy(III), Ho(III)$  y  $Er(III)$ , en presencia del ligante auxiliar 1,10-fenantrolina. Al no poder obtener las pruebas de caracterización para el ligante y los complejos por la pandemia, no se pudo confirmar la formación de los complejos, pero en el caso del ligante, es muy probable que se haya obtenido exitosamente con base en sus propiedades fisicoquímicas experimentales.

## 1. INTRODUCCIÓN

En esta investigación se comenzó con la síntesis de una serie de compuestos que contienen cationes de las tierras raras, en estado de oxidación (III) y ácidos carboxílicos de tioheterociclos del grupo 15 y Sn(IV) empleados como ligantes.

Los heterociclos a estudiar son sistemas de cinco miembros tipo  $C_2S_2M-SCH_2COOH$  donde  $M = As(III), Sb(III)$  y  $Bi(III)$ , así como anillos de metalocano de ocho miembros tipo  $(X)C_4S_2M-SCH_2COOH$ , donde  $M = As(III), Sb(III)$  y  $Bi(III)$ ,  $X = O, S$ , así como el correspondiente de  $nBuSn(IV)$ .

Se planteó en un principio que las sales sódicas de los ácidos carboxílicos, reaccionaran con nitratos o cloruros hidratados de toda la serie de las tierras raras(III), a excepción del Pm radiactivo, en presencia de un ligante auxiliar como la 1,10 - fenantrolina, para la obtención de los complejos, haciendo especial énfasis en los diamagnéticos como son Sc, Y, La y Lu, con objeto de tener espectros adecuados de resonancia magnética nuclear. Sin embargo, solo se pudieron obtener compuestos de Y(III), La(III), Dy(III), Er(III) y Lu(III) y el 5AsAc (Figura 1).

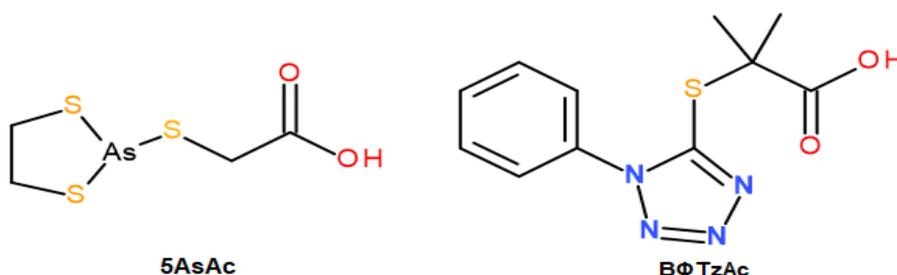
El interés que existe de estudiar este tipo de sistemas es debido a la importancia que tienen los sistemas bimetálicos en diversos campos como la catálisis [4-6], las implicaciones biológicas y la inexistencia de complejos bimetálicos conteniendo cationes de tierras raras y heterociclos del grupo 15 de la tabla periódica.

De igual manera, es interesante la buena actividad antimicrobiana exhibida tanto por los ácidos carboxílicos empleados como ligantes y los derivados del 1,3,2-ditioarsolano, con ligantes donadores que contienen oxígeno y azufre [3]. Estas aplicaciones pueden contribuir al mejoramiento de la salud o hacer más eficientes algunos procesos industriales.

Los compuestos metalocano, presentan un enlace secundario transanular entre el centro metálico aceptor ( $As(III), Sb(III), Bi(III)$ , así como  $Ge(IV), Sn(IV)$  y  $Pb(IV)$ ) y los átomos donadores X como el O y el S, lo cual conduce una amplia variedad de conformaciones que pueden adoptar estos anillos de ocho miembros del tipo  $(X)C_4S_2M-R$ , como son las conformaciones bote-bote, bote-silla, o silla-silla [7].

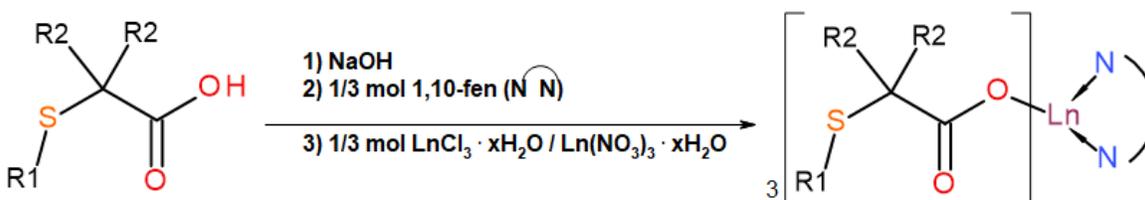
Estas conformaciones pueden llegar a proveer de diferentes propiedades a los complejos propuestos.

Como una investigación en paralelo a la investigación anteriormente descrita, se llevó a cabo la síntesis una serie de compuestos de coordinación entre el ácido 2-metil-2-[(1-fenil-1*H*-tetrazol-5-il)sulfanil]-propanoico, BΦTzAc (Figura 1), con cationes de las tierras raras en estado de oxidación (III), en presencia del ligante auxiliar 1,10-fenantrolina.



**Figura 1.** Ligantes obtenidos: Ácido 2-(1,3,2-ditioarsolan-2-il-sulfanil)acético, 5AsAc y ácido 2-metil-2-[(1-fenil-1*H*-tetrazol-5-il)sulfanil]propanoico, BΦTzAc.

Siguiendo un procedimiento similar al de la investigación expuesta inicialmente (Figura 2), se buscó obtener la serie de complejos de cationes de tierras raras(III) con el anión del BΦTzAc. Este ácido resulta de la reacción de Bargellini, partiendo del 1-feniltetrazol-5-tiol, es similar en su estructura a los ácidos carboxílicos de tiorheterociclos de As(III), Sb(III), Bi(III) y Sn(IV), ya que, en el fragmento -S-CH<sub>2</sub>-COOH cambia el grupo -CH<sub>2</sub>-, de los ligantes con ditiorheterociclos, a un grupo -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en el ligante derivado de la reacción de Bargellini, este cambio confiere impedimento estérico al ácido, lo cual cambia su reactividad y propiedades, que resultan interesantes de analizar en la formación de nuevos compuestos de coordinación.



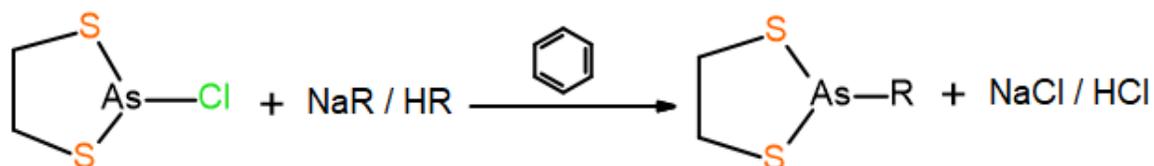
**Figura 2.** Esquema general de reacciones. Tiorheterociclo: R1 = C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>As-; R2 = -H, Bargellini: R1 = (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)N<sub>4</sub>C-; R2 = -CH<sub>3</sub>. Ln = Y(III), La(III), Dy(III), Ho(III), Er(III) y Lu(III).

Este tipo de ácidos carboxílicos derivados de la reacción de Bargellini han sido poco estudiados, en particular como ligantes hacia cationes, tanto derivados de elementos representativos, como de transicionales, sin embargo, las investigaciones existentes revelan una importante variedad de actividad biológica como anti alergénicos [8], antiasmáticos [9] y antiagregantes plaquetarios [10].

## 2. ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO

### 2.1. Estudio H.P.S. Chauhan, 2011 [3]

Las aplicaciones que tienen los elementos del grupo 15, y en particular el As, el Sb y el Bi, son extremadamente variables e importantes para las diferentes ramas de la industria, la salud, entre muchas otras. En el año 2011 H.P.S. Chauhan [3] y su equipo de trabajo, reportaron la síntesis y la caracterización, así como los estudios antimicrobianos de una serie de compuestos derivados del 1,3,2-ditioarsolano con donadores de O y S (Figura 3).



**Figura 3.** Reacciones del 2-cloro-1,3-ditio-2-arsaciclopentano con ligantes donadores de O y S en relación mol 1:1. Donde R = (1) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CO-O-, (2) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CO-S-, (3) CH<sub>3</sub>-CO-O-, (4) CH<sub>3</sub>-CO-S-, (5) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-O-, (6) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-S-, (7) HO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO-O-, (8) HO-CO-CH<sub>2</sub>-S-. Extraída de [3].

El ácido carboxílico 8 tiene la posibilidad de ser empleado como ligante para formar nuevos compuestos de coordinación, por ejemplo, con cationes de las tierras raras, generando complejos bimetalicos, siendo una posibilidad igualmente interesante y que permite abrir nuevas áreas de la investigación en química de coordinación. Cabe señalar que hasta donde se sabe actualmente, no se conocen complejos bimetalicos conteniendo arsénico y tierras raras.

Dentro de la información relevante para esta investigación, Chauhan reporta datos importantes para la caracterización del compuesto 8, el 5AsAc. A pesar que la síntesis de este compuesto de As(III) ya había sido reportada en 1946 por H. C. Walter [11], en este artículo solo se presenta el método de síntesis además de las pruebas de letalidad frente a ratas y el escarabajo de frijol mexicano, sin embargo, no se reportaron las pruebas espectroscópicas para la caracterización de este compuesto, sino hasta el artículo de Chauhan en 2011.

En la espectroscopía por IR, Chauhan indica para el compuesto 8 (5AsAc) que las bandas de intensidad media observadas en la región entre 1636-1690  $\text{cm}^{-1}$  y la región de 1249-1280  $\text{cm}^{-1}$  pueden atribuirse a las vibraciones simétricas y asimétricas de estiramiento del grupo carboxilato respectivamente. Por otra parte, el espectro del derivado 8 muestra la banda característica en 610-646  $\text{cm}^{-1}$ , debida a las vibraciones de estiramiento del C-S. Por último, se observan bandas de media a baja intensidad presentes en la región de 315-335  $\text{cm}^{-1}$  que son generadas por las vibraciones de estiramiento de los enlaces As-S.

Centrando la atención en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del derivado 8. Los espectros exhiben las señales esperadas para la estructura propuesta por Chauhan, tanto en RMN de  $^1\text{H}$  como de  $^{13}\text{C}$ . Datos presentados en la siguiente tabla.

**Tabla 1.** Fragmento de la tabla de datos espectroscópicos ( $\delta$ ) de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del compuesto (8). Extraída de [3].

No. de compuesto	Desplazamiento químico ( $\delta$ ) RMN $^1\text{H}$	Desplazamiento químico ( $\delta$ ) RMN $^{13}\text{C}$
8	3.07, s, 2H ( $\text{CH}_2$ )	31.71 ( $\text{CH}_2$ )
	3.63, s, 4H ( $\text{CH}_2\text{S}$ )	44.45 ( $\text{CH}_2\text{S}$ )
	9.22, s, 1H (OH)	176.13 (COO)

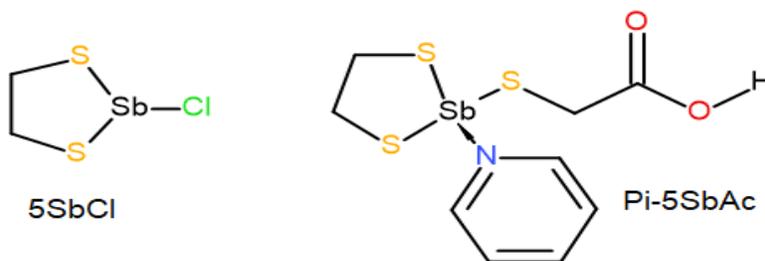
El compuesto 5AsAc fue obtenido como un líquido amarillo y análisis elemental corresponde a lo esperado para  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{S}_3\text{As}$  (Tabla 2).

**Tabla 2.** Fragmento de la tabla de datos analíticos y fisicoquímicos del compuesto (8).

Extraída de [3].

No. de compuesto	Formula empírica y rendimiento (%)	P. F. (°C)	Peso molecular enc. (Calc.)	Color y estado	Análisis (%): Encontrado (Calc.)			
					As	S	C	H
8	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub> As	---	240	Amarillo	28.70	37.00	18.56	2.70
	94		(258.20)	Líquido	(29.02)	(37.25)	(18.61)	(2.73)

R. E. D. Clark en 1932 reportó la síntesis del 2-cloro-1,3,2-ditioastibolano (5SbCl), así como el aducto con piridina del ácido 2-(1,3,2-ditioastibolan-2-il-sulfanil)acético (Pi-5SbAc) (Figura 4). Sin embargo, no se reportaron datos espectroscópicos para la caracterización de estos compuestos, así como tampoco se ha encontrado reporte hasta el momento, de la síntesis del ácido 5SbAc libre de piridina.

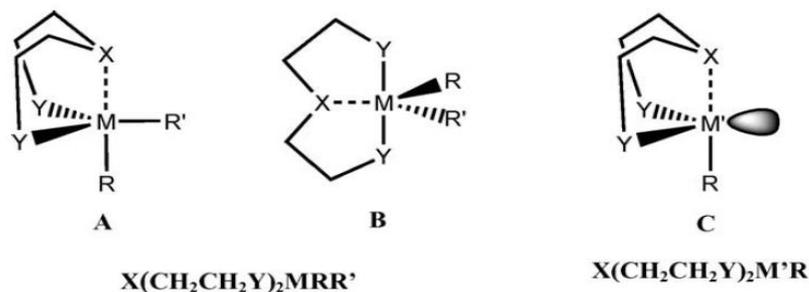


**Figura 4.** Estructuras del 5SbCl y Pi-5SbAc.

## 2.2. Importancia de la fuerza del enlace secundario transanular en metalocanos.

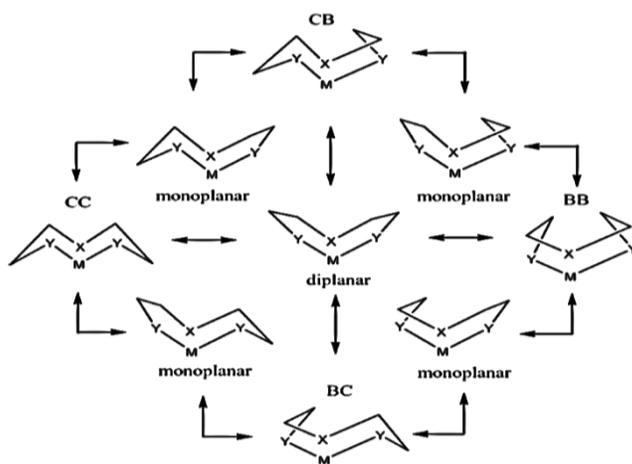
Las interacciones intramoleculares que se presentan dentro de los anillos de metalocanos, entre el átomo aceptor M (As(III)-Bi(III) y Ge(IV)-Pb(IV)) y un átomo donador X (O, S, NS, NR), son de gran relevancia para la comprensión de la hipervalencia de los elementos de los grupos 14 y 15. Muchas determinaciones estructurales que contienen diferentes grupos exocíclicos han sido reportados [7], demostrando que este tipo de anillos poseen una fuerte interacción transanular 1,5 del tipo ácido base de Lewis, permitiendo un incremento en el número de coordinación de M (Figura 5) [7]. La interacción M...X, resulta en un factor estabilizador, en contraste con la situación del ciclo octano. Algunos de los factores

que influyen en la fuerza de la interacción transanular son la electronegatividad de X, Y, y los grupos R, así como el tipo de los ligantes exocíclicos.



**Figura 5.** Incremento en el número de coordinación de M debida a la interacción  $M \cdots X$  en estructuras de metalocanos. Extraído de [7].

La diversidad estructural observada en los metalocanos, del tipo silla-silla, bote-silla o bote-bote, hasta estructuras intermedias entre estas (Figura 6), resulta en una amplia variedad de números de coordinación y estructuras poliméricas, esto último para los casos de los complejos de los metales más pesados de los grupos 14 y 15 de la tabla periódica.



**Figura 6.** Variedad de estructuras que pueden presentar los metalocanos, desde silla-silla, silla-bote, bote-bote o estructuras intermedias. Extraído de [7].

En conclusión, independientemente de la naturaleza del ligante L y de la naturaleza del elemento X, los metalocanos presentan algunas características estructurales en común:

a) Los 1,3,6-tritio-metalocanos poseen un enlace secundario transanular más fuerte que sus similares con oxígeno, los 1-oxo-4,6-ditio-metalocanos.

b) Para los complejos que contienen ligantes bidentados coordinados a un solo metal en un modo anisobidentado con un enlace primario M-S1(L) y una interacción secundaria M...S2(L); como consecuencia del enlace exocíclico adicional, se observa un debilitamiento del enlace transanular y la coordinación alrededor del átomo metálico se vuelve altamente distorsionada.

La interacción M...X determina la posición de la geometría local al rededor del metal central, en el paso entre una bipirámide trigonal y un tetraedro, la cual depende fuertemente de la electronegatividad de Y, de los grupos R y de la naturaleza del átomo X. La tendencia de la fuerza del átomo donador X en estado sólido para estos compuestos puede presentarse como  $MeN > S \geq O$ .

### **2.3. Complejos bimetálicos. Aplicaciones y generalidades**

Existe una amplia variedad de complejos que contienen dos o más centros metálicos y pueden ser homo o hetero-bimetálicos.

La tendencia dentro de la investigación científica sobre los complejos bimetálicos apunta principalmente al estudio de los complejos de metales transicionales d; estos han demostrado tener propiedades importantes, en catálisis [19], como antivirales, antibacteriales o antifúngicos, pero principalmente una actividad biológica contra células cancerígenas; esta actividad aumenta con la presencia del segundo centro metálico, comparada con su contraparte monometálica [1].

Para los complejos hetero-bimetálicos que contienen cationes de tierras raras (III) y metales o metaloides de los grupos 14 y 15, no se logró encontrar registro alguno de síntesis, esta situación resulta ser una gran ventana de oportunidad dentro un terreno poco explorado en la investigación de la química inorgánica, y representa un reto importante el lograr obtener resultados favorables de la síntesis y caracterización de los complejos propuestos para esta investigación, con lo cual, se podrían abrir nuevas áreas en la investigación científica.

### 3. HIPÓTESIS

Se buscó que las sales de sodio de los ácidos carboxílicos con ditiöheterociclos de As(III), Sb(III), Bi(III) y *BuSn*(IV), así como el ácido derivado de la reacción de Bargellini, reaccionaran con los nitratos o cloruros hidratados de diferentes tierras raras(III) en presencia del ligante auxiliar 1,10 – fenantrolina, y se formasen complejos del tipo  $(C_2S_2M-SCH_2COO)_3-Ln-fen$ ,  $[C_4(X)S_2M-SCH_2COO]_3-Ln-fen$  ( $M = As(III), Sb(III), Bi(III), X = O, S, fen = 1,10-fenantrolina$ ) además de los compuestos  $(C_2S_2nBuSn-SCH_2COO)_3-Ln-fen$ ,  $[C_4(X)S_2nBuSn-SCH_2COO]_3-Ln-fen$  ( $X = O, S$ ) y  $[\Phi N_4C-SC(CH_3)_2COO]_3-Ln-fen$ .

Para la formación de estos compuestos de coordinación se recurre al hecho que, los enlaces formados entre el átomo de O y los cationes de tierras raras(III), suelen ser más fuertes en comparación con sus similares de N y S, esto debido a la interacción ácido duro - base dura; de aquí se origina el empleo de la forma aniónica de los ácidos carboxílicos como ligantes. Este factor, sumado a la estabilización que aporta la presencia del ligante auxiliar, ayudarían en el aislamiento de los complejos propuestos, posiblemente en estado sólido.

### 4. OBJETIVOS

#### 4.1. Objetivo General

Realizar la síntesis de una serie de compuestos de coordinación entre las sales de sodio de los ácidos carboxílicos del tipo  $C_2S_2M-SCH_2CO_2H$  y  $(X)C_4S_2M-SCH_2CO_2H$  ( $M = As(III), Sb(III), Bi(III), X = O, S$ ) y  $C_2S_2nBuSn-SCH_2CO_2H$ ,  $(X)C_4S_2nBuSn-SCH_2CO_2H$  ( $X = O, S$ ), obtenidas in situ y cationes de tierras raras en su estado de oxidación (III) en presencia del ligante auxiliar 1,10 – fenantrolina. Adicionalmente, realizar la síntesis de los complejos del ácido 2-metil-2-[(1-fenil-1*H*-tetrazol-5-il)sulfanil]-propanoico con cationes de tierras raras(III) y 1,10-fenantrolina y posteriormente, proceder con la caracterización y elucidación estructural de los complejos obtenidos.

## 4.2. Objetivos Particulares

- Realizar la síntesis de los cloruros de los anillos del tipo  $C_2S_2M-Cl$  y  $(X)C_4S_2M-Cl$  ( $M = As(III), Sb(III), Bi(III)$ ,  $X = O, S$ ) y los anillos correspondientes con  $Sn(IV)$ ,  $C_2S_2nBuSn-Cl$  y  $(X)C_4S_2nBuSn-Cl$ .
- Realizar la síntesis de los ácidos carboxílicos que serán utilizados como ligantes empleando los cloruros de los anillos y haciéndolos reaccionar con el ácido tioglicólico.
- Realizar la síntesis de los complejos propuestos del tipo  $(C_2S_2M-SCH_2COO)_3-Ln-fen$ ,  $[(X)C_4S_2M-SCH_2COO]_3-Ln-fen$  ( $M = As(III), Sb(III), Bi(III)$ ,  $X = O, S$ ,  $fen = 1,10$ -fenantrolina) y los complejos de  $Sn(IV)$  del tipo  $(C_2S_2nBuSn-SCH_2COO)_3-Ln-fen$  y  $[(X)C_4S_2nBuSn-SCH_2COO]_3-Ln-fen$  mediante la desprotonación de los ácidos carboxílicos con  $NaOH$  y haciéndolos reaccionar con el cloruro hidratado de tierra rara(III) en presencia del ligante auxiliar.
- Llevar a cabo la síntesis del ácido 2-metil-2-[(1-fenil-1*H*-tetrazol-5-il)sulfanil]-propanoico, empleando la reacción de Bargellini, comenzando con la síntesis de su tiol precursor.
- Llevar a cabo la síntesis de los complejos del ácido 2-metil-2-[(1-fenil-1*H*-tetrazol-5-il)sulfanil]-propanoico, cationes de tierras raras(III) y 1,10-fenantrolina.
- Realizar la caracterización de los complejos obtenidos mediante las técnicas de IR, RMN de  $^1H$  y  $^{13}C$ , EM (FAB+, EI, DART+), análisis elemental y en caso de obtener cristales aptos para la DRX de mono cristal por la técnica de difusión de disolventes, proceder con el análisis estructural correspondiente.

## 5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se llevaron a cabo las siguientes síntesis:

### 5.1. Síntesis de los heterociclos clorados de 5 miembros del tipo $C_2S_2M-Cl$ , $M = As(III)$ y $Sb(III)$

- Síntesis de 2-cloro-1,3,2-ditioarsolano, *5AsCl*.

El compuesto *5AsCl* se preparó empleando la síntesis reportada [11]; para ello se preparó una disolución de 20 g (0.11 mol) de tricloruro de arsénico en 25 mL tetracloruro de carbono a temperatura ambiente y se añadió gota a gota 9.4 g (0.1 mol) de etanoditiol. Durante la reacción se observó la liberación de HCl casi instantáneamente acompañada de un enfriamiento de la mezcla de reacción. Después de 1 hora de reacción, la mezcla se enfrió en una cama de hielo seco y así se obtuvo un sólido cristalino que se filtró por succión y se dejó secar con aire. Rendimiento. 90%. p.f. 37 – 38°C

- Síntesis de 2-cloro-1,3,2-ditioastibolano, *5SbCl*

La síntesis del compuesto clorado de cinco miembros de Sb(III), se basó en la síntesis reportada por R. Clark en 1932 [12]. Se añadió 9.12 g (40 mmol) de  $SbCl_3$ , que se disolvió en la menor cantidad de HCl concentrado frío, posteriormente se añadió 3.77 g (40 mmol) de etanoditiol y la mezcla de reacción se calentó en un baño de agua de 15 a 20 minutos. Pasado el tiempo de reacción se vertió la mezcla de reacción en un vaso de precipitados con aprox. 100 mL de agua, inmediatamente se observó un precipitado cristalino que se recolectó y se lavó con agua. Después de una recrystalización del producto en alcohol caliente se obtuvieron largos cristales del producto.

## **5.2. Síntesis general de los heterociclos clorados de 8 miembros del tipo $(X)C_4S_2Sb-Cl$ , $X = O, S$**

La síntesis de los compuestos clorados de metalocano, se llevó a cabo disolviendo 9.12 g (40 mmol) de  $SbCl_3$  en la mínima cantidad posible de etanol, una vez disuelto el tricloruro se procedió a añadir gota a gota 40mmol del ditiol a emplear,  $X(CH_2CH_2SH)_2$  con  $X = O, S$  y se dejó bajo agitación magnética por 24 horas, posterior a eso, se filtró el producto sólido, se lavó con agua y se secó con aire, no fue necesario recrystalizar debido a que el producto se obtuvo con una pureza adecuada. Rendimiento aprox. 80-90%. P.f.  $O_8SbCl$ . 189 -191°C. p.f.  $S_8SbCl$ . 158 – 159°C.

### 5.3. Síntesis de los ácidos carboxílicos a partir de los heterociclos clorados de 5 y 8 miembros del tipo $C_2S_2M-SCH_2CO_2H$ ( $M = As(III), Sb(III)$ ), $(X)C_4S_2Sb-SCH_2CO_2H$ ( $X = O, S$ )

Para la síntesis de los ácidos carboxílicos con heterociclos de 5 y 8 miembros que se requerían en la investigación, se recurrió a la síntesis propuesta por H. P. Chauhan en 2011[3], para la cual, se preparó una disolución del heterociclo clorado elegido ( $C_2S_2M-Cl$  ( $As(III), Sb(III)$ ),  $(X)C_4S_2Sb-Cl$  ( $X = O, S$ ), en benceno ( $\approx 30mL$ ) que se añadió gota a gota a otra disolución de ácido tioglicólico en benceno ( $\approx 25mL$ ) con una relación molar 1:1.

El contenido se calentó a reflujo por 5 horas, la reacción se monitoreó mediante la liberación de HCl gas. Posterior al tiempo de reflujo, la reacción se enfrió a temperatura ambiente y se removió el benceno bajo presión reducida en el rotavapor. Solo se obtuvo el compuesto 5AsAc, que puede ser recristalizado en n-hexano. Rendimiento. 94%.

**5AsAc. R.** 94%; **p.f.** 75 – 77°C; **IR (KBr,  $cm^{-1}$ ):** 2979.26  $\nu(C-H)$ , 1678.44  $\nu(C=O)$ , 1678.44  $\nu_{sim.}(COO)$ , 1278.57  $\nu_{sim.}(COO)$ , 652.02  $\nu(C-S)$ . **RMN de  $^1H$  ( $CDCl_3$ ):** (COOH) 11.32 (1H) sa, (CH<sub>2</sub>S) 3.61 (4H) s, (CH<sub>2</sub>) 3.43 (2H) m. **RMN de  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ ):** 176.88 (COO), 42.54 (CH<sub>2</sub>S), 33.78 (CH<sub>2</sub>).

### 5.4. Síntesis general de los complejos de cationes de tierras raras(III) y los ácidos carboxílicos de tio-heterociclos con 1,10-fenantrolina.

Para la síntesis de los nuevos complejos propuestos para esta investigación, se propuso la siguiente metodología.

En un matraz bola de 50 mL se añadió 15 mL de MeOH, seguido de 0.30 g (1.16 mmol) de 5AsAc (también se probó con los productos de las reacciones de 5SbAc, O8SbAc y S8SbAc, pero no se obtuvieron resultados favorables); posteriormente se añadió gota a gota otra disolución de 0.046 g (1.16 mmol) de NaOH en 5 mL de MeOH, y se dejó agitar por 5 minutos, con la finalidad de obtener la sal de sodio in situ; si pasado este tiempo no se observó una disolución cristalina, se añadieron pequeñas cantidades de NaOH, cuidando en todo momento de que no se rebasara

un pH de 7 - 7.5, hasta que se logró disolver el ligante en su totalidad y posteriormente se añadió 0.070 g (0.39 mmol) de 1,10-fenantrolina a la disolución.

Después, se preparó una última disolución de 0.117 g de  $YCl_3 \cdot 6H_2O$ , 0.167 g de  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , 0.146 g de  $DyCl_3 \cdot 6H_2O$ , 0.147 g de  $ErCl_3 \cdot 6H_2O$  o 0.150 g  $LuCl_3 \cdot 6H_2O$ , en 10 mL de MeOH y se añadió gota a gota a la disolución de la sal de sodio y se dejó agitar por 24 horas. El resultado final fue un precipitado que se filtró por vacío, se lavó con varias porciones de MeOH y se dejó secar por un flujo de aire. Sólo se obtuvieron complejos derivados del ligante 5AsAc.

### 5.5. Síntesis del 1-feniltetrazol-5-tiol, precursor del ácido $B\Phi TzAc$

Con base en la síntesis de Dileeb [21], se disolvieron 2.70 g (20 mmol) de isotiocianato de fenilo y 1.95 g (30 mmol) de  $NaN_3$  en 40 mL de agua y se llevó a reflujo con agitación magnética por 4 h. Pasado el tiempo de reflujo, la mezcla se enfrió, se filtró y se ajustó el pH de la mezcla a 3.0 añadiendo ácido clorhídrico concentrado. Se obtuvo un sólido blanco que se filtró por succión, se lavó con agua fría y se secó por vacío. El producto se utilizó directamente, pero, si hubiera sido necesario, se podía purificar por recristalización con metanol.

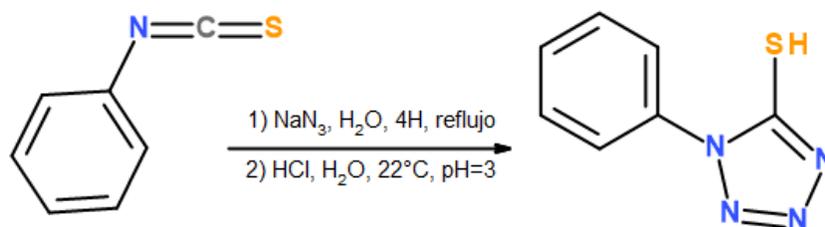


Figura 7. Síntesis de 1-feniltetrazol-5-tiol.

### 5.6. Síntesis del ácido 2-metil-2-[(1-fenil-1H-tetrazol-5-il)sulfanil]-propanoico, $B\Phi TzAc$

El ácido  $B\Phi TzAc$  se preparó utilizando la síntesis propuesta por Melnikova y colaboradores [22] y se llevó a cabo añadiendo 1.68 g (42.0 mmol) de NaOH seco en polvo, en pequeñas porciones a 0°C, a una disolución de 1.5 g (8.4 mmol) de 1-feniltetrazol-5-tiol, en una mezcla de 3.1 mL (42.2 mmol) de acetona y 3.4 mL (42.0

mmol) de cloroformo. La mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente y se mantuvo en agitación por 10 h.

Durante el tiempo de reacción la mezcla se tornó muy densa, debido a la precipitación de cloruro de sodio y se añadió un pequeño exceso de acetona o cloroformo para recuperar la fluidez de la mezcla y que continuara en agitación. Una vez completada la reacción, la mezcla se vertió en 150 mL de agua, se extrajo con cloroformo (3 x 50 mL), y se acidificó el medio acuoso a pH = 1.

El producto de reacción se extrajo con acetato de etilo (2 x 50 mL); el extracto se lavó con agua (1 x 30 mL) y con una disolución saturada de NaCl (1 x 30 mL), se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y finalmente se evaporó el acetato de etilo a presión reducida y se obtuvo un sólido café claro. Rendimiento. 80%. p.f. 117 – 119°C.

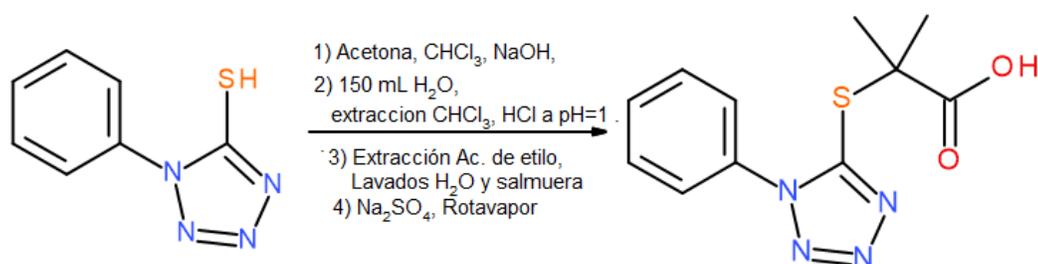


Figura 8. Síntesis de BΦTzAc.

### 5.7. Síntesis general de los complejos de cationes de tierras raras(III) y el ácido BΦTzAc con 1,10-fenantrolina.

La síntesis propuesta para los nuevos complejos derivados del ácido BΦTzAc, con cationes de tierras raras(III) y 1,10-fenantrolina, se llevó a cabo colocando 15 mL de MeOH en un matraz bola de 50 mL se siguió de 0.30 g (1.13 mmol) de BΦTzAc; posteriormente se añadió gota a gota otra disolución de NaOH 0.05 g (1.13 mmol) en 5 mL de MeOH, y se dejó agitar por 5 minutos, con el objetivo de obtener la sal de sodio correspondiente; si pasado este tiempo no se observó una disolución cristalina, se añadieron pequeñas cantidades de NaOH, cuidando en todo momento de no rebasar un pH de 7.5, hasta que se logró disolver el ligante en su totalidad y posteriormente se agregó 0.68 g (0.38 mmol) de 1,10-fenantrolina a la disolución.

Después, se preparó otra disolución con 0.115 g  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.164 g de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.143 g de  $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.144 de  $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  o 0.145 g de  $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.38 mmol) en 10 mL de MeOH, que se añadió gota a gota a la disolución de la sal de sodio y se dejó agitar por 24 horas. El resultado final fue un precipitado que se filtró a vacío, se lavó con varias porciones de MeOH y se dejó secar por un flujo de aire.

### **5.8. Pruebas de solubilidad y punto de fusión/descomposición**

Se realizaron pruebas de solubilidad a los diferentes complejos preparados, con los siguientes disolventes: acetato de etilo, agua, cloroformo, diclorometano, DMF, DMSO, etanol, hexano, metanol y THF.

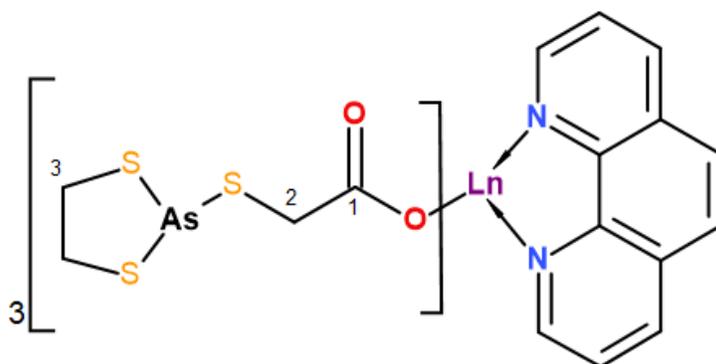
La determinación de la temperatura de fusión o en su defecto, de la temperatura de descomposición se realizó con un aparato tipo Fisher, marca Laboratory Devices USA, modelo MEL-TEMP II, con un termómetro digital HUKÉ 51 k/j, que utiliza tubos capilares para contener la muestra.

### **5.9. Reactivos y equipos empleados para las técnicas de IR, RMN y EM**

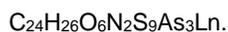
- Para la obtención de los espectros de IR se recurrió a un espectrofotómetro IR Bruker Tensor 27 en la región del infrarrojo entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  y  $400\text{ cm}^{-1}$ .
- Para obtener los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se utilizaron los equipos Varian Unity Inova, Ultrashield 400 y Bruker Avance III, para obtener espectros en 500, 400 y 300 MHz respectivamente.
- Los espectros de masas por impacto electrónico (EI) y FAB (+) se obtuvieron mediante el espectrómetro de masas, The MStation JMS-700. Para masas DART (+) se contó con el espectrómetro JEOL The AccuTOF: JMS-T100LC.
- Todos los reactivos empleados para las síntesis de los precursores, ligantes y complejos propuestos en esta investigación fueron productos comerciales y se utilizaron como tal.

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1. Complejos derivados del ácido 5AsAc con cationes de las tierras raras(III) y 1,10-fenantrolina.



**Figura 9.** Estructura general propuesta de los complejos obtenidos derivados de 5AsAc con Ln = Y(III), La(III), Dy(III), Er(III) y Lu(III). Fórmula molecular:



**Tabla 3.** Comparación de señales de IR ( $cm^{-1}$ ) para el ligante 5AsAc y los complejos derivados con Y(III), La(III), Dy(III), Er(III) y Lu(III) y 1,10-fen

Frecuencia	5AsAc Chauhan [3]	5AsAc obtenido	Y5AsAcfen
$\nu$ (O-H)	---	3000-2500 sa	---
$\nu$ (CH <sub>2</sub> )	3408	2979	3084-2906
$\nu_{sim.}$ (COO)	1636	1678	1608
$\nu_{sim.}$ (COO)	1280	1278	1399
$\nu$ (C $\cdots$ CH) (fen)	---	---	731
$\nu$ (C-S)	646	652	722-682
La5AsAcfen	Dy5AsAcfen	Er5AsAcfen	Lu5AsAcfen
---	---	---	---
3053-2906	3084-2906	3087-2907	3087-2905
1593	1607	1609	1613
1387	1395	1398	1400
729	728	729	729
721-682	722-678	722-699	722-687

En la Tabla 3, se muestran las frecuencias de vibración de los grupos característicos presentes en el ligante 5AsAc, obtenidas por espectroscopía de IR. Comparando

los resultados obtenidos por Chauhan [3] y los obtenidos en esta investigación, encontramos una gran similitud en los valores, con excepción de la señal  $\nu$  (O-H) que aparece como una señal muy ancha en la región entre 3000 – 2500  $\text{cm}^{-1}$ .

Las señales encontradas para las frecuencias de vibración en espectroscopía por IR del ligante 5AsAc y los complejos derivados con Y(III), La(III), Dy(III), Er(III) y Lu(III), sugieren la desaparición de la frecuencia de vibración del enlace O-H del ligante, al formar los complejos, como es de esperarse si la coordinación hacia el catión de tierra rara se da por parte del grupo  $\text{COO}^-$  y la ausencia del O-H. Las frecuencias  $\nu_{\text{asim.}}(\text{COO})$  y  $\nu_{\text{sim.}}(\text{COO})$ , sufren una ligera modificación, del ligante libre a los complejos, siendo que, la señal  $\nu_{\text{asim.}}(\text{COO})$ , que aparece en 1678  $\text{cm}^{-1}$  en el ligante libre, aparece a menores valores en los complejos formados, entre 1613 a 1593  $\text{cm}^{-1}$ ; así como la  $\nu_{\text{sim.}}(\text{COO})$ , en 1278  $\text{cm}^{-1}$  en el ligante libre, se desplaza a valores mayores, entre 1400-1387  $\text{cm}^{-1}$  en los complejos, indicando una posible modificación en el ambiente químico del grupo  $\text{COO}^-$ , por la coordinación de este grupo hacia los cationes de tierras raras(III).

Se encontró una señal entre 731 y 728  $\text{cm}^{-1}$ , con muy poca diferencia entre los valores, en los diferentes complejos, relacionada con la  $\nu$  (C $\cdots$ CH) de la 1,10-fenantrolina. Esta señal se encuentra muy cercana a la que se presenta por parte de la  $\nu$  (C-S), entre 722 – 678  $\text{cm}^{-1}$  en los complejos, por lo que no son claramente diferenciables en algunos casos.

La RMN de  $^1\text{H}$  para el ligante libre (Tabla 4), muestra una señal singulete, en la zona de campo bajo, en 11.32 ppm que puede ser atribuida al protón ácido del grupo  $\text{COOH}$ , sin embargo, Chauhan [3], reporta una señal en 9.22 ppm, en el mismo disolvente, que la asigna para el mismo protón. No se encontró alguna explicación para esta diferencia. Las demás señales de protones del ligante 5AsAc, los protones de  $\text{CH}_2\text{S}$  (C3) y  $\text{CH}_2$  (C2) se encuentran en valores muy similares, respecto a los reportados por Chauhan [3], sin embargo, reportan una señal de singulete para la señal de los protones  $\text{CH}_2$  (C2) en 3.07 ppm que integra para 2H y aquí se encontró una señal tipo multiplete en 3.32 ppm, esta diferencia sugiere que puede existir

algún tipo de acoplamiento de los protones en el fragmento  $-S-CH_2-COOH$  que los diferencia entre sí y provoca esta multiplicidad en el ligante.

**Tabla 4.** Comparación de señales de RMN de  $^1H$  (ppm) para el ligante 5AsAc y los complejos derivados con Y(III), La(III) y Lu (III) y 1,10-fen

Asignación	5AsAc Chauhan [3] (CDCl <sub>3</sub> )	5AsAc Obtenido (CDCl <sub>3</sub> )	Y5AsAcfen (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> )	La5AsAcfen (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> )	Lu5AsAcfen (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> )
OH	9.22 (1H) <i>s</i>	11.19 (1H) <i>sa</i>	---	---	---
fen	---	---	9.08-7.79 (8H) 4 <i>s</i>	9.28-7.87 (8H) 4 <i>s</i>	9.05-7.76 (8H) 4 <i>s</i>
CH <sub>2</sub> S (C3)	3.63 (4H) <i>s</i>	3.61 (4H) <i>s</i>	3.41(4H) <i>s</i>	3.61 (4H) <i>s</i>	3.41 (4H) <i>s</i>
CH <sub>2</sub> (C2)	3.07 (2H) <i>s</i>	3.43 (2H) <i>m</i>	3.32 (2H) <i>s</i>	3.43 (2H) <i>s</i>	3.31 (2H) <i>s</i>

Comparando los complejos obtenidos respecto al ligante libre, se observa la desaparición de la señal del protón OH, del ligante libre a los complejos, sugiriendo la coordinación del COO<sup>-</sup> al catión metálico. Se presentan cuatro singuletes que integran para 4H, en la región entre 9.28 a 7.76 ppm, en los complejos, relacionados con la 1,10-fenantrolina. Las señales de los protones CH<sub>2</sub>S (C3) y CH<sub>2</sub> (C2) del ligante a los complejos, parecen mantenerse dentro del mismo rango, pero ahora la señal de los protones CH<sub>2</sub> (C2), se presenta como un singulete, lo que implica que se pierde la diferenciación entre estos protones.

Los espectros de los complejos de Dy(III) y Er(III), no se obtuvieron debido a la naturaleza paramagnética del catión.

La RMN de  $^{13}C$  (tabla 5) indica que las tres diferentes señales de C que se presentan en el ligante 5AsAc se encuentran claramente en su espectro correspondiente. Se observa al carbono del grupo COO<sup>-</sup> (C1) en 176.88 ppm, región donde suelen aparecer regularmente este tipo de carbono y haciendo la comparación con los resultados publicados [3], los valores son muy similares, empleando el mismo disolvente, con diferencias máximas de 2 ppm, lo que indica que se trata del mismo compuesto. Los espectros de Dy(III) y Er(III) tampoco fueron obtenidos.

**Tabla 5.** Comparación de señales de RMN de  $^{13}\text{C}$  (ppm) para el ligante 5AsAc y los complejos derivados con La(III), Lu(III) e Y (III) y 1,10-fen

Asignación	5AsAc Chauhan [3] (CDCl <sub>3</sub> )	5AsAc Obtenido (CDCl <sub>3</sub> )	Y5AsAcfen (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> )	La5AsAcfen (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> )	Lu5AsAcfen (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> )
COO (C1)	176.13	176.88	178.94	177.85	178.77
C fen	---	---	150.76-124.20 (6C)	150.85-124.11 (6C)	150.71-124.00 (6C)
CH <sub>2</sub> S (C3)	44.45	42.54	42.35	42.19	42.38
CH <sub>2</sub> (C2)	31.71	33.78	36.08	36.77	36.27

**Tabla 6.** Rendimiento, punto de fusión y solubilidad para el ligante 5AsAc y los complejos derivados con Y,(III) La(III), Dy(III), Er(III) y Lu(III) y 1,10-fen

Compuesto / Rendimiento	p.f (°C)	DMSO	DMF	CHCl <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	MeOH	EtOH	THF	Hex.
<b>5AsAc</b> 94.0%	75-77	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	No
<b>Y5AsAcfen</b> 98.9%	224	Si	Si	No	No	No	No	No	No
<b>La5AsAcfen</b> 77.8%	218	Si	Si	No	No	No	No	No	No
<b>Dy5AsAcfen</b> 97.4%	225	Si	Si	No	No	No	No	No	No
<b>Er5AsAcfen</b> 99.8%	225	Si	Si	No	No	No	No	No	No
<b>Lu5AsAcfen</b> 95.1%	214	Si	Si	No	No	No	No	No	No

El rendimiento de los complejos y del ligante libre son buenos, por arriba del 94%, exceptuando al complejo de La(III). El punto de fusión indica claramente una diferencia entre el ligante libre y los complejos; además de notar que los valores del p.f., en los complejos son muy similares, en un rango de 214 a 225 °C, por lo que no parece haber una variación importante que implique una estructura diferente. En

cuanto a la solubilidad, se observa que el ligante es muy soluble en diferentes disolventes. Los complejos cambian también su solubilidad respecto al ligante y se observa que son consistentes entre sí, siendo solubles solo en DMSO y DMF, implicando un cambio químico en el ligante libre, que sugiere la formación de los complejos.

Desafortunadamente, no fue posible obtener espectros de masas y los análisis elementales del ligante 5AsAc o sus complejos derivados, como tampoco se pudieron realizar crecimientos de monocristales para DRX, por falta de tiempo.

### **6.2. Complejos derivados de los ácidos O8AsAc y S8AsAc con cationes de las tierras raras(III) y 1,10-fenantrolina.**

No fue posible comenzar con la síntesis de los ácidos de 8 miembros de As(III) y, en consecuencia, tampoco se pudo realizar la síntesis de los complejos con cationes de las tierras raras(III), debido al paro de actividades por la pandemia en la Ciudad de México, en marzo del 2020. La síntesis de estos compuestos estaba planeada para llevarse a cabo inmediatamente después de terminar la serie de complejos del 5AsAc.

### **6.3. Complejos derivados de los ácidos 5SbAc, O8SbAc y S8SbAc con cationes de las tierras raras(III) y 1,10-fenantrolina.**

La síntesis de los ácidos carboxílicos de tioheterociclos de Sb(III), tanto de 5 como de 8 miembros, se realizó en múltiples ocasiones en condiciones de reacción diversas, sin obtener resultados favorables que indicaran su formación y, en consecuencia, tampoco la síntesis de los complejos derivados. Los anillos clorados, precursores de los tres ácidos en cuestión, se pudieron obtener sin problemas y las pruebas de caracterización realizadas lo confirman. En la tabla 7, se presentan las diferentes modificaciones a la síntesis original. En todos los casos, se observa la materia prima empleada como producto, en pruebas de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , IR y EM, sin indicios de la formación de los ácidos propuestos.

No encontramos una explicación para este hecho, sin embargo, es posible que la naturaleza química del metal, impida la formación de estos ácidos carboxílicos y

sería muy interesante profundizar más en el tema para encontrar una posible explicación.

**Tabla 7.** Variaciones a la síntesis original de los ácidos 5SbAc, O8SbAc y S8SbAc

<b>Síntesis</b>	Benceno, reflujo	Tolueno, reflujo	EtOH, reflujo	NaOH, EtOH, reflujo	THF, reflujo	Piridina, reflujo	1)THF, reflujo 2) H <sub>2</sub> O	Tolueno/ benceno, reflujo
Con ninguna síntesis se obtuvieron los ácidos 5SbAc, O8SbAc y S8SbAc.								

#### **6.4. Complejos derivados de los ácidos de Bi(III) y *n*BuSn(IV) de 5 y 8 miembros con cationes de las tierras raras(III) y 1,10-fenantrolina.**

De la misma manera que ocurrió con los ácidos de 8 miembros de As(III), no fue posible la síntesis de ninguno de los ácidos, ni de 5 ni de 8 miembros de Bi(III) y *n*BuSn(IV) por la pandemia mundial. La síntesis de estos ligantes y posteriormente de sus complejos derivados con tierras raras(III) y 1,10-fenantrolina se planeaba para después de la síntesis de los complejos con los ligantes de As(III).

#### **6.5. Complejos derivados del ácido BΦTzAc con cationes de las tierras raras(III) y 1,10-fenantrolina.**

Se llevó a cabo la síntesis del ligante BΦTzAc según la metodología indicada en la sección 5.6. De esta reacción se obtuvo un sólido color café claro, con un punto de fusión de 117 – 119°C, rango que es cercano al reportado por Melnikova y colaboradores [22] de 119 – 121°C y un rendimiento cercano al 80%, por lo que es posible que se trate del compuesto requerido, sin embargo, se enviaron para realizar las pruebas de IR y RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, días antes del paro de actividades por Covid-19, pero no fueron recibidas por parte de los servicios analíticos en los meses posteriores y no contamos con información suficiente para confirmar su síntesis.

A pesar de no contar con las pruebas de caracterización del ligante, se continuó con la síntesis de los complejos con las tierras raras, Y(III), La(III), Dy(III), Ho(III) y Er(III) y 1,10-fenantrolina, para los que también se solicitaron los análisis por IR y RMN de

$^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , pero no fueron recibidos. Sin contar con información suficiente para confirmar la formación de los complejos, no podemos asegurar su síntesis.

## 7. CONCLUSIONES

Se pudieron sintetizar cinco complejos con el ligante 5AsAc y los cationes de tierras raras Y(III), La(III), Dy(III), Er(III) y Lu(III), en presencia del ligante auxiliar 1,10-fenantrolina, con una estructura posible  $(\text{C}_2\text{S}_2\text{As-SCH}_2\text{COO})_3\text{-Ln-fen}$ , mismos que corresponden a los primeros complejos intermetálicos de As y lantanoideos. Los análisis espectroscópicos, así como los fisicoquímicos, indican la presencia de los grupos característicos que se esperan observar en los complejos, de igual manera, se observan los cambios químicos del ligante al formar los complejos que sugieren la síntesis exitosa de los nuevos compuestos de coordinación propuestos en esta investigación.

No fue posible lograr la síntesis de los tres ácidos carboxílicos correspondientes a Sb(III), habiendo realizado diferentes reacciones y, en consecuencia, tampoco fue posible la síntesis de los complejos propuestos para estos ligantes. Este fenómeno es inesperado y es posible que no se haya logrado alcanzar la energía de activación en esta reacción, aunque, también existe la posibilidad que la naturaleza química del Sb, impida que se puedan formar estos ácidos.

Los complejos derivados de los seis ácidos carboxílicos de Bi(III), *nBuSn*(IV) y los dos restantes de As(III) con heterociclos de 8 miembros, no se pudieron obtener debido a la emergencia sanitaria.

Se llevó a cabo la síntesis de los complejos del ácido B $\Phi$ TzAc, la 1,10-fenantrolina y los cationes Y(III), La(III), Dy(III), Er(III) y Lu(III). Sin embargo, las pruebas de caracterización tanto del ligante como de los complejos no pudieron ser obtenidas por falta de tiempo, por lo que no se cuenta con sustento para confirmar la formación de estos compuestos.

## 8. REFERENCIAS

- [1] H. K. Tanui, Res. Ga., Bimetallic complexes; A mini review of their synthesis, and potential antitumor activities, 2019. DOI: 10.13140/RG.2.2.19269.50400.
- [2] A. Carac, et. al. *Rev. Chim.*, 2017, 68, 10, 2265-2269.
- [3] H. P. S. Chauhan et al., *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 2011, 186, 511–519.
- [4] N. Kun, L. Chengwei, Z. Yong, Y. Yingming, *Science China: Chemistry*, 2015, 58, 9, 1451-1460.
- [5] Z. Min, N. Xufeng, S. Zhiquan, *Organometallics*, 2014, 33, 23, 6861-6867.
- [6] N. Kun, F. Tao, *Science China: Chemistry*, 2014, 57, 8, 1106-1116.
- [7] R. Cea-Olivares, V. García-Montalvo, M.M. Moya-Cabrera, *Coordination Chemistry Reviews*, 2005, 249, pp. 859-872.
- [8] A. Cervantes, C. Contreras, A. Guzman, E. Vale, E. Velarde, S. Berthiaume, J. Muchowski, *Can. J. Chem.*, 1995, 73, 3, p.336.
- [9] E. Nicolai, J. Goyard, T. Benchetrit, J.-M. Teulon, F. Caussade, A. Virone, C. Delchambre, A. Cloarect, *J. Med. Chem.*, 1993, 36, p. 1175.
- [10] A. Ammazalorso, R. Amoroso, M. Baraldi, G. Bettoni, D. Braghiroli, B. Filippis, L. Giampietro, M. L. Tricca, F. Vezzalini, *Eur. J. Med. Chem.*, 2005, 40, 9, p.918.
- [11] H. C. R. Walter, G. Abram, A. C. Walter, *Edge. Ars.*, 1946, 68, pp. 1860-1862.
- [12] R. E. D. Clark, *J. Chem. Soc.*, 1932, pp. 1826-1830.
- [13] G. Bandoli, U. Casellato, V. Peruzzo, G. Plazzogna, *J. Org. Chem.*, 1991, 411, pp. 99-105.
- [14] H. P. S. Chauhan, U.P. Singh, N. M. Shaik, S. Bhatiya, *Main Group Met. Chem.*, 2007, 30, pp. 279-288.
- [15] H. P. S. Chauhan, U.P. Singh, N. M. Shaik, S. Mathur, V. Huch, *Polyhedron*, 2006, 25, pp. 2841-2847.
- [16] H. P. S. Chauhan, S. Bhatiya, A. Bakshi, *Spectrochim. Acta Part A*, 2009, 74, pp. 67-73.
- [17] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, *Spect. Id. Org. Comp.*, 4ta edición, *John Wiley & Sons*: New York, 1981, pp. 265-288.
- [18] R. Robson, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1970, 6, pp. 125-128.
- [19] R. Cano, D. J. Ramón, M. Yus, *J. Org. Chem.*, 2011, 76, pp. 5547-5557.
- [20] Y.-S. Song, B. Yang, Z.-X. Chen, *Inor. Chim. Act.*, 2007, 360, pp. 3431-3435.
- [21] Dileeb et al., *Org. Commun.*, 2017, 10, 3, pp. 178-189.
- [22] Yu. V. Melnikova, A. S. Lyakhov, L. S. Ivashkevich, et. al., *Russian Journal Of General Chemistry*, 2016, 86, 2, pp. 312-316.