

00572

**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO**

1  
2ej

FACULTAD DE QUIMICA



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**ESTUDIO DE LA PREFERENCIA EN LA POSICION  
DE COORDINACION DE ALGUNOS ELEMENTOS  
REPRESENTATIVOS FRENTE A AMBIENTES SS Y NS**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS  
P R E S E N T A  
MARIA ANTONIA LUNA CANUT

MEXICO, D. F.

1992



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 está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

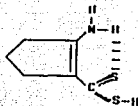
## INDICE

Abreviaturas .....	1
Resumen .....	2
Introducción .....	3
Objetivos .....	5
Antecedentes	
Ligante ACDA y sus ésteres N y S metilados .....	6
Complejos de ACDA y sus derivados .....	9
Discusión de Resultados	
Compuestos entre ACDA y el éster N-metilado con As III y Sb III .....	13
Compuestos entre ACDA y sus ésteres N y S- metilados con tallo (I) .....	26
Compuestos de ACDA y su éster N-metilado con heterociclos de cinco miembros .....	35
Parte Experimental .....	55
Conclusiones .....	62
Bibliografía .....	64

## ABREVIATURAS

ACDA:

ácido 2-aminociclopentén-1-carboditiónico



ACDA N-met:

éster N-metilado del ácido 2-aminociclopentén-1-carboditiónico

ACDA S-met:

éster S-metilado del ácido 2-aminociclopentén-1-carboditiónico

Cl-SbS<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:

$\alpha$ -cloro-1,3-ditio- $\alpha$ -estibociclopentano

Cl-AsS<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

$\alpha$ -cloro-1,3-ditio- $\alpha$ -arsinociclopentano

Ir: Infrarrojo

RMN: Resonancia Magnética Nuclear

DMSO: dimetil sulfóxido

Dtc: ditiocarbamato

## RESUMEN

En este trabajo, se informa sobre la síntesis y caracterización de once nuevos compuestos entre el ligante ACDA y sus ésteres N y S metilados, con los elementos representativos As (III), Sb (III), Tl (I), así como con los heterociclos  $Cl-ES_2C_2H_4$  ( $E = As(III)$  o  $Sb(III)$ ).

Las técnicas utilizadas para su caracterización fueron: espectroscopía de infrarrojo, resonancia magnética nuclear protónica y de carbono trece, análisis elemental y mediciones de conductividad.

Los compuestos de As (III) y Sb (III), tienen fórmula  $EL_2Cl$  con  $E = As(III)$  o  $Sb(III)$  y  $L = ACDA$  o  $ACDAN-met.$ , donde el enlace entre el átomo aceptor y el ligante se forma a través de los azufres del mismo.

Los compuestos obtenidos con talio tienen fórmula  $TlL$  con  $L = ACDA$ ,  $ACDA S-met$  o  $ACDA N-met.$  Para los derivados obtenidos con el ligante como ácido libre y el éster N metilado, el enlace se forma a través de los azufres, pero para el derivado S metilado el enlace probablemente se encuentra formado entre un azufre y el nitrógeno amínico.

Finalmente para la serie formada con los heterociclos antes mencionados, se encuentra que los compuestos tienen fórmula  $LE$  con  $L = ACDA$  o  $ACDA N-met$  y  $E = MS_2C_2H_4$  ( $M = As(III)$  o  $Sb(III)$ ). En estos compuestos el ligante presenta un comportamiento monocoordinado a través de uno de los azufres. Se informa también, sobre la estructura de difracción de rayos X para el compuesto formado con el ligante como ácido libre y el heterociclo con  $As(III)$ .

## INTRODUCCION

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron nuevos compuestos de Tl (I), As (III) y Sb (III) con el ligante ácido 2-aminociclopentén-1-carboditiónico (ACDA) y sus ésteres N y S metilados. Asimismo, se hizo reaccionar al heterociclo Cl-E(S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) donde E= As o Sb, con el ligante ACDA y sus derivados N y S metilados.

La razón de utilizar al ligante ACDA y sus derivados, reside en nuestro interés por los centros CNN y CNS. Una explicación más detallada se encuentra en el interior de este trabajo.

Cabe aclarar entonces el por qué la utilización de los átomos aceptores. Se utilizó Tl(I), debido a que los antecedentes más recientes para este trabajo, son de compuestos de indio y dado que ambos metaloides se encuentran en la misma familia de la Tabla Periódica, se esperaba encontrar una pauta inicial para conocer al sistema. Sin embargo, la razón más importante es que una técnica sencilla para conocer la posición de coordinación de este átomo, es la RMN de Tl. Debido a la falta de equipo, esta técnica no pudo ser utilizada, pero la síntesis y caracterización por otros medios ya había sido realizada, y los resultados fueron lo suficientemente interesantes como para ser informados en este trabajo.

Otra parte importante de esta tesis, es la que se refiere a los heterociclos Cl-E(S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) con E=As o Sb. La razón de utilizarlos es por que se trata ya de una línea de investigación en el laboratorio donde se realizó el trabajo. Conocemos los antecedentes de comportamiento frente a ditiocarbamatos y ditioarsinatos<sup>(1)</sup>.

Por otra parte, se desconocen los sistemas moleculares AsS<sub>4</sub> y SbS<sub>4</sub> y

resultaba interesante la posibilidad de estabilizar dichos ambientes a través de la reacción con un ligante muy voluminoso como lo es el ACDA.

Por último con respecto a estos heterociclos, resulta importante el estudio de RMN protónica para observar la equivalencia o no de los grupos metílenos en disolución. Esta duda, ya ha generado algunas publicaciones<sup>(2,3)</sup>, en las cuales se sugiere que con sistemas más grandes la situación de los grupos metílenos puede verse afectada.

Finalmente se decidió hacer reaccionar a los ligantes ACDA y los derivados N y S metilados con sales de As (III) y Sb (III). Esto se realizó con el fin de completar un trabajo ya publicado de Bi (III)<sup>(4)</sup>.

## OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es estudiar el comportamiento de algunos elementos representativos frente a dos entornos químicos diferentes: CNS y CSS. Para tal fin, se utilizó como ligante al ácido 2-aminociclopentén-1-carboditiónico (ACDA) y como entidadesceptoras a las siguientes especies químicas  $Tl(I)$ ,  $As(S_2C_2H_4)^+$  y  $Sb(S_2C_2H_4)^+$ .

Otros objetivos de la presente tesis, son el intentar con los heterociclos  $E(S_2C_2H_4)$  ( $E = As, Sb$ ), y ACDA, la síntesis de metalo-espirociclos conteniendo anillos de cuatro o seis miembros dependiendo de la posición de coordinación, así como a través de la determinación estructural de Rayos-X conocer la estereoactividad o no de los pares libres en estos compuestos derivados de los elementos del Grupo V. En el caso de los derivados de los heterociclos  $E(S_2C_2H_4)^+$ ,  $E = As, Sb$ , la posible formación de un sistema  $ES_4$  reviste especial interés, ya que este centro molecular per-azufrado no ha sido descrito en la literatura. Adicionalmente los estudios de resonancia magnética protónica sobre los metilenos de los heterociclos  $E(S_2C_2H_4)^+$  son indicativos de la situación dinámica en disolución de estos anillos que en estado sólido son no planos y tienen los protones metilénicos no equivalentes.



## ANTECEDENTES

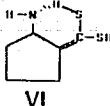
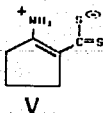
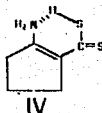
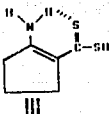
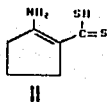
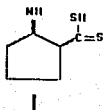
### Ligante ACDA y sus ésteres N y S metilados.

Los ligantes 1,1-ditio (ditiocarbamatos, ditiolfosfatos, ditioxantatos y ditiocarboxilatos), han sido sujetos de intensa investigación <sup>(5)</sup> y la mayoría de los estudios se refieren a complejos con metales de transición con diferentes ligantes ditio. Es interesante hacer notar que se conocen muy pocos ejemplos en donde el ligante 1,1-ditio presente grupos funcionales libres que no estén involucrados en la coordinación, uno de estos ejemplos corresponde al ACDA.

Por otra parte, también en los últimos años, ha habido interés en los complejos metálicos derivados de agentes quelantes que contienen azufre y nitrógeno, y en donde en muchos casos, ambos átomos están involucrados en la formación del enlace con el centro metálico, pero en otros casos, se enlazan con el metal a través del nitrógeno o únicamente por el azufre <sup>(6)</sup>. Resulta útil el estudio de los quelatos metálicos derivados de la unidad estructural  $\text{NH}_2\text{-C}=\text{C-CS}_2^-$ , la cual en principio, presenta varias opciones de coordinación <sup>(6)</sup>.

Los complejos metálicos del ACDA y sus derivados, han recibido considerable atención durante los últimos años. El interés radica fundamentalmente en la diversidad de su comportamiento químico, ya que es posible que los complejos se coordinen a través del N y el S del sistema ditio. Por otra parte, estos compuestos tienen interesantes implicaciones bioinorgánicas como modelo de metaloenzimas <sup>(7,8)</sup>.

Antes de describir la naturaleza del enlace en los complejos, es necesario estudiar la estructura del ligante, ya que investigaciones previas indican que el ligante puede existir en seis formas tautoméricas <sup>(6)</sup>:



Se ha analizado ampliamente cuál es la situación tautomérica real, tanto en disolución, como en estado sólido; pero la experiencia demuestra que en disolución el resultado depende de la técnica utilizada para realizar la investigación y del medio en donde se haga

espectroscopía de Infrarrojo y la Resonancia Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$ .

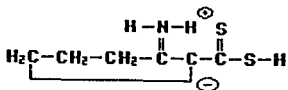
De todos los tautómeros posibles, la forma de *zwitterion* V queda descartada debido a que siempre se observa una banda en el IR (ya sea cloroformo o KBr), aproximadamente en  $2500\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración S-H. También es posible desechar la estructura I debido a que en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  no aparece ninguna señal correspondiente a un protón metínico<sup>(6)</sup>.

En las estructuras II y IV se propone que los protones aminicos sean equivalentes, lo cual no sucede, ya que en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  existen dos señales anchas a campo alto (10.68 ppm) y fuera de campo, además de la señal asignada al protón S-H en 9.0 ppm. Todas estas señales integran para un protón<sup>(6)</sup>.

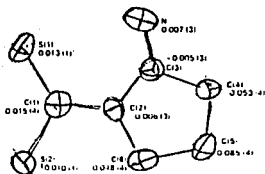
Independientemente de cual tautómero se encuentre en el medio de reacción, puede suceder que en los complejos en disolución se favorezca alguna forma tautomérica distinta a la original.

Cabe señalar, que se conoce la estructura de rayos X del ligante<sup>(9)</sup> y en ésta se encuentra que la distancia C-N corresponde a un doble enlace, así como también el enlace con uno de los azufres.

La molécula puede ser representada de la siguiente manera:



La siguiente figura es el diagrama de ORTEP, obtenido a partir del patrón de difracción de Rayos X para el ligante ACDA:

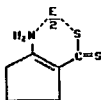


### COMPLEJOS DE ACDA Y SUS DERIVADOS

La mayoría de los antecedentes que se conocen con respecto a este ligante y a sus correspondientes ésteres, se refieren a estudios con metales de transición<sup>(5,6)</sup>. Se ha observado que existe una gran diversidad de comportamiento de los compuestos que depende tanto del átomo aceptor, como del derivado del ligante con el que se está trabajando. A continuación se presenta un resumen del comportamiento de estos complejos.

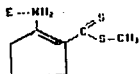
Cuando se hacen reaccionar en disolución etanólica sales de Ni (II), Pd (II), o Pt (II), con el ligante ACDA o su derivado N-etilado, se obtienen los complejos bis-quelatos de fórmula  $ML_2$  en donde el enlace se da a través de un azufre y el nitrógeno, formándose así un anillo de seis miembros. Se obtienen los mismos resultados si se lleva a cabo la reacción en agua y se usa la correspondiente sal de amonio del ligante.

Se conocen estudios de difracción de rayos x para estos compuestos<sup>(8)</sup>, los cuales son planos con una simetría  $C_2$ .



E= NiII, PdII, PtII

Si estos mismos metales se hacen reaccionar en las mismas condiciones, pero ahora con el derivado S-metilado, se obtienen resultados similares con los iones divalentes de níquel y paladio, pero para Pt (II) y el Rh (III), se presenta otro comportamiento<sup>(10)</sup>. La fórmula propuesta para estos dos últimos complejos es Pt(HL)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y Rh(HL)<sub>3</sub>Cl.2H<sub>2</sub>O, en donde el enlace probablemente se ha dado solo a través del nitrógeno<sup>(10)</sup>.



E = Pt (II), Rh (III).

La anterior suposición se encuentra apoyada por la aparición de una banda en el IR debida a la vibración M-Cl que se observa entre 350 y 300 cm<sup>-1</sup>. Un comportamiento similar a este lo presentan los complejos derivados de los iones divalentes Zn (II), Cd (II), y Hg (II)<sup>(11)</sup>. Cuando las sales de estos metales reaccionan con el ligante en su forma de ácido libre, forman compuestos de fórmula ML<sub>2</sub>, pero cuando reaccionan con el derivado S-metilado forman compuestos de fórmula MQ<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (X=Cl, Br Q= derivado S-metilado).

Se conocen también los complejos de Cr (III), Co (III), y Co (II)<sup>(12)</sup>. Los complejos de Co (II) y Co (III) se preparan en disolución acuosa y utilizando la sal de amonio del ligante. El compuesto de Co(II) tiene fórmula CoL<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O y se propone como un quelato coordinado por los azufres con geometría cuadrada.

El compuesto de Cr (III) con el ACDA, tiene número de coordinación seis con fórmula  $CrL_3.4H_2O$  en donde el enlace presumiblemente se lleva a cabo a través de los azufres. El compuesto de Co (III) presenta un comportamiento similar con fórmula  $CoL_3$  y su estructura ha sido propuesta como octaédrica<sup>(13)</sup>.

Cuando al Fe (II) o al Fe (III) se les hace reaccionar en disolución etanólica con el ligante en forma de ácido libre, se forma el quelato, pero en este caso el enlace se presenta a través de un azufre y del nitrógeno amínico<sup>(12)</sup>. Estos compuestos tienen fórmula  $FeL_2$  y  $FeL_3$  respectivamente. Si la reacción se lleva a cabo a reflujo, los compuestos que se obtienen, han formado el quelato a través de los azufres<sup>(14)</sup>. Se propone que los compuestos posean una geometría octaédrica distorsionada con los iones halógenos coordinados. Este comportamiento se observa aún utilizando a los derivados N o S-metilados.

El molibdeno es otro elemento cuyo comportamiento se ha estudiado frente al ACDA y sus derivados. Esto se debe al interés bioinorgánico en relación a la presencia del molibdeno en muchas enzimas que poseen actividad redox<sup>(15)</sup>. En el caso del ACDA, se obtiene un alto número de coordinación alrededor del molibdeno lo cual provee un centro particular para llevar a cabo las reacciones redox. El quelato que se forma es a través de los azufres, formándose el compuesto *cis*-dioxomolibdeno(VI),  $MoO_2(ACDA)_2$ .

Se conocen también compuestos con este ligante que presentan números de coordinación altos, tal es el caso del hafnio, que puede formar los siguientes compuestos<sup>(16)</sup>:  $HfLCl_3$ ,  $HfL_2Cl_2$ ,  $HfL_3Cl$ ,  $HfL_4$  con números de coordinación 5, 6, 7 y 8, respectivamente y en donde L corresponde al ACDA. En todos los casos los compuestos se coordinan por los dos azufres.

Este mismo esquema de coordinación se presenta con los derivados N-metilados, etilados, etc.

Con respecto al comportamiento de este ligante frente a elementos representativos, sólo se conoce su comportamiento con el bismuto e indio. Cuando se hace reaccionar al derivado N-metilado del ligante en disolución etanólica con una suspensión de  $\text{BiOCl}$  o  $\text{BiCl}_3$  se forma el complejo tris-quelato<sup>(4)</sup>, en donde se encuentran involucrados todos los átomos de azufre. De este compuesto se conoce su estructura a través del patrón de difracción de rayos X. Se observa que el compuesto tiene geometría de antiprisma trigonal. La estructura también muestra que el compuesto presenta tres enlaces cortos Bi-S y tres enlaces más largos Bi-S. Este tipo de estructuras con enlaces asimétricos, se han observado en muchos compuestos de As, Sb y Bi, con ditiocarbamatos<sup>(17,18)</sup>.

Uno de los trabajos más recientes con este ligante trata sobre el comportamiento del ACDA y algunos de sus derivados con el In (III)<sup>(19)</sup>. El In presenta diferentes patrones de coordinación dependiendo del derivado del ligante que se utilice. Así cuando se hace reaccionar al derivado S-metilado, el enlace se forma a través del azufre y del nitrógeno, pero si se utiliza al ligante como ácido libre o al derivado N-metilado, el enlace se establece a través de los azufres. Todos los compuestos son tris-quelatos.

Cabe mencionar que existe muy poca información de RMN de los complejos de ACDA y sus derivados, debido a la baja solubilidad de estos compuestos.

## DISCUSION DE RESULTADOS.

### COMPUESTOS ENTRE ACDA Y EL ESTER N-METILADO

#### CON As(III) y Sb (III).

Cuando se hace reaccionar una disolución etanólica de ACDA o de ACDA-N- metilado con  $AsCl_3$  o  $SbCl_3$  en proporción estequiométrica de 3:1 ligante - sal, precipita inmediatamente un compuesto de color amarillo en el caso del As y un compuesto de color anaranjado en el caso del Sb.



#### Análisis Elemental de los Complejos.

En la tabla I se muestran los valores calculados y obtenidos experimentalmente para cada uno de los compuestos. Los resultados de estos análisis demuestran que el compuesto contiene cloro, y aunado a los resultados de los demás elementos se propone la siguiente fórmula mínima:  $EL_2Cl$

Tabla I					
Análisis Elemental*					
	XC	XH	XN	XCl	XH
A	33.91(33.76)	3.80(3.75)	6.52(6.56)	8.58(8.32)	17.14(17.58)
B	30.75(30.42)	3.49(3.38)	5.89(5.91)	8.04(7.50)	24.41(25.72)
C	37.47(36.90)	4.51(4.40)	6.15(6.16)	_____	15.18(16.50)
D	33.09(33.51)	4.00(3.99)	5.39(5.58)	_____	22.68(24.28)

A:  $As(ACDA)_2Cl$  B:  $Sb(ACDA)_2Cl$  C:  $As(ACDANMe)_2Cl$  D:  $Sb(ACDANMe)_2Cl$

\* Experimental(calculado)



Con el objeto de determinar si el átomo de cloro se encuentra coordinado o si se encuentra en forma iónica, se determinó la conductividad de los compuestos.

#### Datos de Conductividad Molar

La conductividad de los complejos se determinó en DMSO por ser este el disolvente en el que son suficientemente solubles. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla II.

En DMSO los electrolitos 1:1 presentan un valor de conductividad entre  $23-32 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ mol}^{-1}$  (20), por lo que se puede inferir que en el compuesto de arsénico el cloro tiene mayor carácter iónico y en el compuesto de antimonio el enlace con cloro aparentemente posee un mayor carácter covalente. Existe un antecedente en compuestos similares de ditiocarbamatos de fórmula  $\text{IE}(\text{Dtc})_2$  donde  $\text{E}=\text{As}(\text{III})$ ,  $\text{Sb}(\text{III})$  o  $\text{Bi}(\text{III})$  (5). En estos compuestos, el ión haluro se encuentra unido muy debilmente y ocurre fácilmente la disociación en disolventes con constante dieléctrica grande.

Por otra parte, hay que mencionar que se conoce el derivado de ACDA con bismuto (4), y éste, en contraste con los compuestos obtenidos en este trabajo, no posee ningún átomo de cloro a su alrededor. Este compuesto tiene fórmula  $\text{Bi}(\text{ACDA})_3$  y es hexacoordinado.

Con relación al número de ligantes de ACDA o el éster N metilado alrededor de éstos elementos representativos, parece existir una relación que depende del tamaño. Los radios covalentes para los átomos aquí tratados son los siguientes: As 1.21 Å

Sb 1.41 Å

Bi 1.52 Å

Todos con referencia a su correspondiente tricloruro <sup>(21)</sup>. Aparentemente, sólo el átomo de bismuto es capaz de albergar a tres ligantes a su alrededor, pero no se puede dar esto como conclusión final sin antes intentar otras rutas de síntesis para los compuestos.

Complejo	$\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{mol}^{-1}$
As(ACDA) <sub>2</sub> Cl	30.36
Sb(ACDA) <sub>2</sub> Cl	11.88
As(ACDANMe) <sub>2</sub> Cl	33.73
Sb(ACDANMe) <sub>2</sub> Cl	9.87

\*Datos obtenidos a temperatura ambiente.

## Espectroscopia de Infrarrojo.

Antes de hacer un análisis de los espectros de infrarrojo de los complejos, es conveniente describir los espectros para los ligantes.

### *Ligante ACDA.*

El espectro del ligante se muestra en la figura 1 y un resumen de las bandas se encuentran en la tabla III

Entre las bandas más importantes para este ligante, se encuentran las correspondientes a la vibración N-H. Existen dos bandas anchas en 3280 y 3200  $\text{cm}^{-1}$ , lo cual es indicativo de que el tautómero del ligante corresponde al de una amina primaria, del mismo modo, existe una banda intensa en 1620  $\text{cm}^{-1}$  y otra de mediana intensidad en 600  $\text{cm}^{-1}$ , ambas características de este tipo de aminas. Es importante hacer énfasis en esta última banda, ya que otros autores<sup>(19)</sup> han atribuido ésta a la vibración C-S-S, sin embargo esta banda desaparece por completo en el éster N-metilado.

La banda de vibración S-H, se presenta en 2490  $\text{cm}^{-1}$  y es una banda ancha de mediana intensidad. La vibración C=S se encuentra en 1280  $\text{cm}^{-1}$ , la vibración asimétrica CSS está ubicada en 880  $\text{cm}^{-1}$  y la simétrica ha sido asignada a una banda en 780  $\text{cm}^{-1(6)}$ .

### *Ligante ACDA N-metilado*

Para este compuesto la diferencia importante que se presenta en el espectro de Infrarrojo, con respecto al ligante anterior (ACDA), la constituye la desaparición de las bandas características de amina

primaria y la aparición de una banda ancha en  $3400\text{ cm}^{-1}$  para la ahora amina secundaría. La banda S-H se presenta en  $2540\text{ cm}^{-1}$  (19). El espectro se muestra en la figura dos.

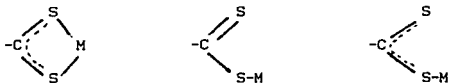
#### Análisis de los compuestos.

En la tabla III se muestran las bandas principales del espectro de Infrarrojo para los compuestos.

La desaparición de la banda en  $2490\text{ cm}^{-1}$ , asignada a la vibración S-H, para todos los compuestos, es indicativa de que la coordinación se ha dado a través del azufre. Dos bandas muy claras y definidas en  $3320$  y  $3200\text{ cm}^{-1}$  para los compuestos con ACDA, indican que en el caso de estos compuestos la porción correspondiente al ligante se encuentra aún como amina primaria.

Lo anterior queda apoyado por la presencia de una banda fina en  $1640\text{ cm}^{-1}$ , así como por una banda de mediana intensidad en  $650\text{ cm}^{-1}$ , características ambas de las aminas primarias.

A fin de establecer, si el enlace se ha dado sólo a través de un azufre o si involucra a los dos, es posible considerar el criterio de Ugo y Bonati (22) para los ditiocompuestos. Este criterio establece que en el caso de los ditiocarboxilatos, el enlace puede ocurrir de las siguientes maneras:



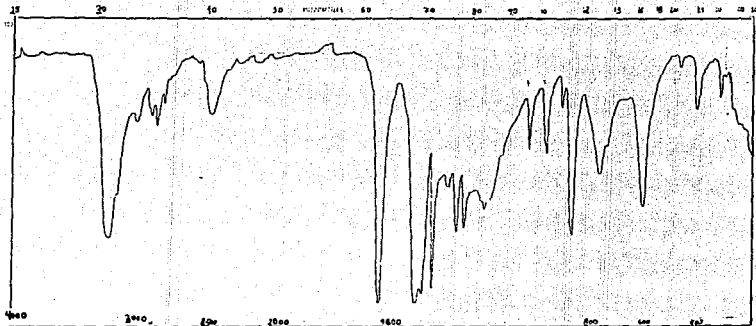


Figura 1. Espectro de Ir. para el ligante ACDA

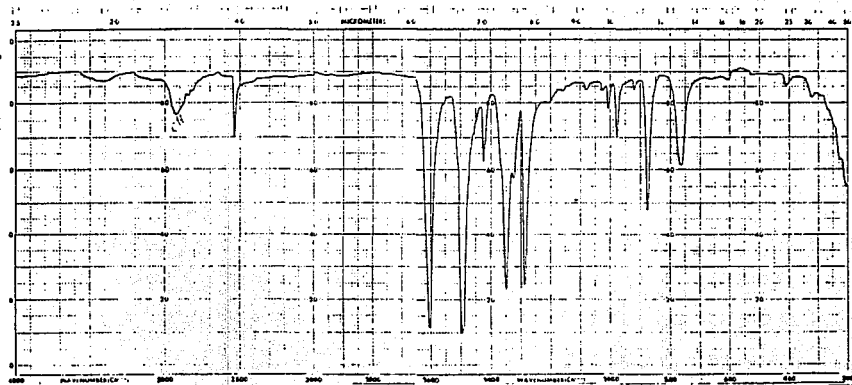


Figura 2. Espectro de Ir. para el ligante ACDA N-met.

En los ditlocarbamatos la frecuencia de vibración asimétrica CSS se observa aproximadamente en  $1000\text{ cm}^{-1}$ . En el caso que se forme un quelato, se observa una sola banda en esta región, pero en caso de que el enlace sea monocoordinado, esta banda se desdobra en dos. Se puede decir que la aparición de dos bandas corresponde a una vibración C-S no acompañada. Sin embargo, este último criterio no debe ser el único a seguir, ya que otros autores<sup>(23)</sup> han sugerido que el desdoblamiento de la banda C-S pueda darse por la formación de un enlace bidentado asimétrico, es decir, aquel en el que un enlace es más largo que otro. Esto, como se mencionó anteriormente, es la situación común de los ditio-compuestos de arsénico, antimonio y bismuto<sup>(5,24,25)</sup>.

En el caso de nuestros compuestos, encontramos un desplazamiento de las bandas presentes por debajo de  $1000\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la vibración simétrica y asimétrica C-SS. Para los compuestos de arsénico específicamente, observamos el desplazamiento de estas bandas a  $900$  y  $800\text{ cm}^{-1}$  respectivamente.

Dados estos desplazamientos y considerando los antecedentes de enlace anisobidentado para compuestos similares de arsénico, se puede proponer un enlace asimétrico bidentado. El análisis de los espectros de los complejos con el ditio-éster N-metilado nos lleva a las mismas conclusiones.

Es importante mencionar con respecto al enlace con azufre, que es bien sabido que la fuerza del enlace arsénico-azufre, es mayor a la del enlace arsénico-nitrógeno<sup>(26)</sup>. La mayoría de los compuestos que contienen éste enlace, tienen al nitrógeno contenido en una molécula que posee otros átomos donadores, como oxígeno o azufre.

Por último, la banda de mediana intensidad en  $370\text{ cm}^{-1}$  en los complejos de arsénico corresponde a una vibración As-S. En los complejos con antimonio, existen dos bandas en esta región en  $350$  y  $330\text{ cm}^{-1}$  que se pueden asignar a las vibraciones M-S y M-Cl.

Las figuras tres, cuatro y cinco, muestran los espectros para algunos compuestos de esta serie.

Desafortunadamente para este grupo de compuestos no fue posible la obtención de datos de RMN  $^1\text{H}$  o  $^{13}\text{C}$  debido a la baja solubilidad en los disolventes comunes utilizados en esta técnica.

Los intentos de reacción entre  $\text{AsCl}_3$  o  $\text{SbCl}_3$  con el ditio-éster S-metilado del ACDA fueron infructuosos, ya que en todas las ocasiones, aún variando la técnica, se obtuvieron aceites. Estos aceites al ser analizados a través del IR, no presentaron bandas que pudieran indicar la formación de un enlace con el arsénico o el antimonio. Por tal motivo, dichos productos de reacción, no fueron motivo de más estudio.

A continuación se presenta una relación de la solubilidad para estos compuestos.

	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Piridina	DMSO	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{CH}_3\text{CN}$
$\text{As}(\text{ACDA})_2\text{Cl}$	I*	PS*	PS*	I*	PS
$\text{Sb}(\text{ACDA})_2\text{Cl}$	I	PS	PS	I	PS
$\text{As}(\text{ACDANMet})_2\text{Cl}$	I	PS	PS	PS	PS
$\text{Sb}(\text{ACDANMet})_2\text{Cl}$	I	PS	PS	PS	PS

\*I = insoluble; PS = parcialmente soluble.



Tabla III  
Principales bandas de IR para ACDA, ACDA Nmet<sub>1</sub>  
y los compuestos EL<sub>2</sub>Cl (E= As, Sb) en cm<sup>-1</sup>

	$\nu$ N-H	$\nu$ S-H	$\nu$ N-H <sub>as</sub>	$\nu$ C-SS <sub>as</sub>	$\nu$ C-SS <sub>s</sub>	$\nu$ N-H	MC1	MS
A	3280, 3200	2490	1620	880	780	600	---	---
B	3320, 3260	---	1640	900	800	650	---	360
C	3340, 3260	---	1635	910	800	650	350	330
D	3400	2540	1600	880	770	---	---	---
E	---	---	1600	910	780	---	---	370
F	---	---	1600	910	790	---	330	350

A: ACDA      B: As(ACDA)<sub>2</sub>Cl      C: Sb(ACDA)<sub>2</sub>Cl

D: ACDA Nmet      E: As(ACDA Nmet)<sub>2</sub>Cl      F: Sb(ACDA Nmet)<sub>2</sub>Cl

as= asimétrica; s= simétrica

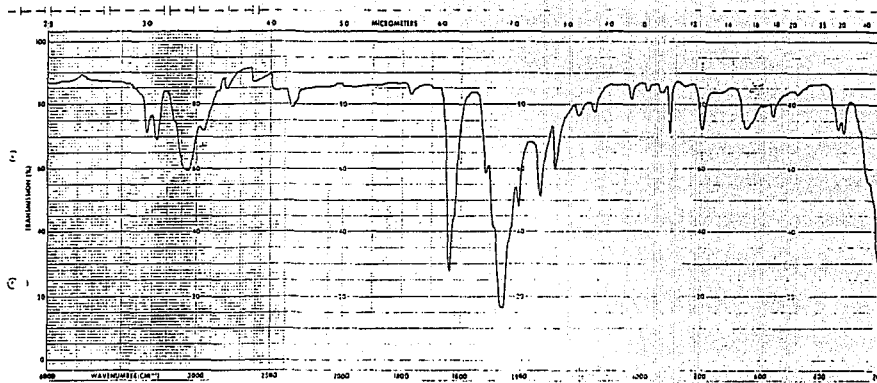


Figura 3. Espectro de Ir. para el compuesto  $\text{Sb}(\text{ACDA})_2\text{Cl}$

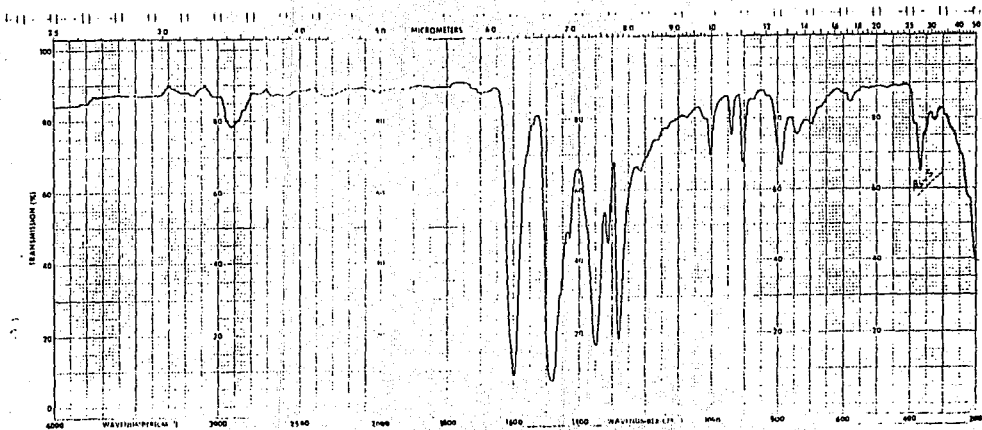


Figura 4. Espectro de Ir. para el compuesto  $\text{As}(\text{ACDA N-met})_2\text{Cl}$

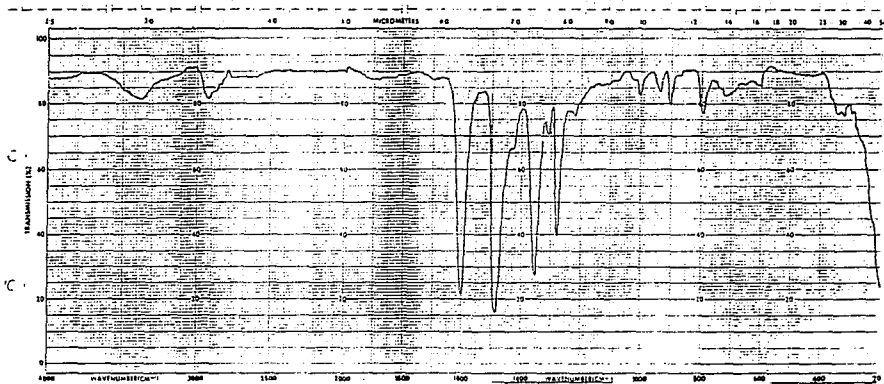


Figura 5. Espectro de Ir. para el compuesto  $Sb(ACDA\ N\text{-}met)_2Cl$

COMPUESTOS DE ACDA Y SUS ESTERES N Y S METILADOS CON TALIO (I)

La reacción del ligante ACDA o de sus derivados N o S-metilados en disolución etanólica con acetato de talio en proporción estequiométrica de 1:1, da como resultado la formación de compuestos que precipitan inmediatamente. Todos los compuestos son anaranjados de distintas intensidades.



L= ACDA, ACDA N-met o ACDA S-met.

Análisis Elemental de los Compuestos.

En la tabla IV se muestran los valores calculados y obtenidos experimentalmente para cada uno de los compuestos. Los resultados de estos análisis muestran que se forma un compuesto de fórmula ML. M = Tl (I) y L= ACDA-H N o S- metilado.

Tabla IV				
Análisis Elemental de los Compuestos				
de talio(I)*				
	% C	% H	% N	% Tl
TIACDA	19.90 (19.86)	1.70 (2.20)	3.81 (3.86)	57.76 (56.39)
TIACDANMe	21.43 (22.31)	2.25 (2.65)	3.64 (3.71)	56.81 (54.30)
TIACDASMe	21.15 (22.31)	2.45 (2.65)	2.67 (2.71)	49.81 (54.30)

\* experimental (calculado)

En la tabla V se muestran las bandas principales de los complejos. En el caso del complejo Tl(ACDA), una sola banda en  $3360\text{ cm}^{-1}$ , indica que el isómero del ligante involucrado no presenta la estructura de una amina primaria como en los compuestos de arsénico y antimonio, sino que podría encontrarse en forma de imina. La desaparición de la banda en  $2500\text{ cm}^{-1}$ , asignada a la vibración S-H, sugiere que la coordinación se ha dado a través de los azufres.

El desplazamiento de las bandas en el ligante en  $880\text{ cm}^{-1}$  y  $780\text{ cm}^{-1}$ , a  $910\text{ cm}^{-1}$  y  $790\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, han sido asignadas a las vibraciones simétrica y asimétrica CSS. Este desplazamiento, nos llevan a sugerir un enlace bidentado. Un enlace dicoordinado sería lo más probable, ya que un número de coordinación de uno, resulta poco usual.

Se sabe también a partir de varios estudios cristalográficos de complejos de talio (I) con ditiocarbamatos<sup>(28,29,30,31)</sup>, que este tipo de compuestos son diméricos, donde los átomos de talio se localizan en un lado de un paralelepípedo de azufre con estructura  $\text{Tl}_2\text{S}_4$ . La unión de los dímeros en la red, está influenciada por el tamaño de los grupos alquilo en los ligantes y por lo tanto, el número de coordinación del talio, varía para diferentes compuestos. Conforme aumenta el tamaño del ligante, disminuye el número de coordinación del metal.

Esta situación resulta muy probable para nuestros compuestos, ya que un número de coordinación de dos resultaría poco usual.

Debido a la baja solubilidad de los compuestos de talio aquí descritos, las determinaciones de peso molecular fueron infructuosas.

A diferencia con los derivados de los iones trivalentes de arsénico, de antimonio y los heterociclos  $ES_2C_2H_4^+$  (E = As, Sb), con el talio (I) si fue posible la obtención de compuestos con el derivado S-metilado del ACDA.

El ligante S-metilado presenta dos bandas en  $3260\text{ cm}^{-1}$  lo que sugiere que se trata de una amina primaria. Cuando se forma el complejo, se presenta un desplazamiento de la señal de vibración N-H a  $3220\text{ cm}^{-1}$ , esto indica que en la coordinación participa ahora el nitrógeno. Adicionalmente, se observa la desaparición de la banda en  $600\text{ cm}^{-1}$ , que se encuentra presente en el ligante y se asigna a la vibración asimétrica de la amina primaria.

En resumen, para los compuestos  $Tl(ACDA)$  y  $Tl(ACDA\text{ N-met})$  el enlace se forma a través de los azufres; y para el compuesto  $Tl(ACDA\text{ S-metilado})$ , el enlace posiblemente ocurre a través de un azufre y el nitrógeno de la amina.

La figura seis, muestra el espectro para el compuesto  $Tl(ACDA)$ .

Tabla V  
Espectroscopia de IR para los complejos de  $Tl(I)$  \*

	$\nu\text{N-H}$	$\nu_{\text{as}}\text{N-H}$	$\nu\text{C-S}_{\text{as}}$	$\nu\text{C-S}_{\text{s}}$	$\nu\text{M-S}$
$TlACDA$	3360	1600	910	790	480
$TlACDANMe$	-	1590	900	800	480
$TlACDASMe$	3220	1610	-	-	490

\* en  $\text{cm}^{-1}$

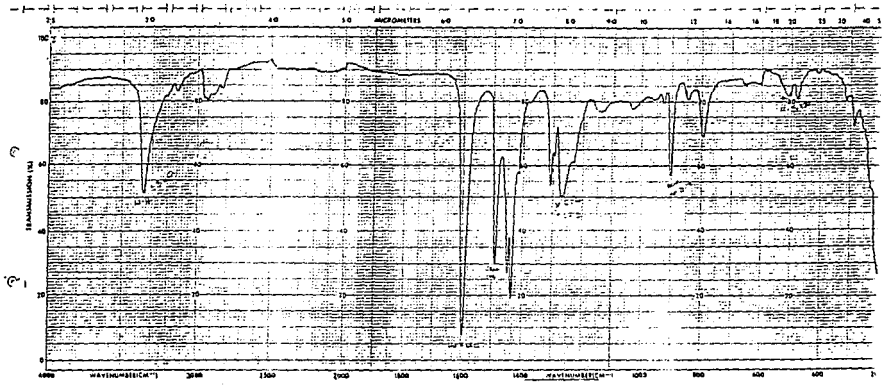
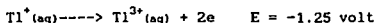
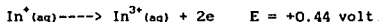


Figura 6. Espectro de Ir. para el compuesto TI(ACDA).



Cabe mencionar, que el estado de oxidación I es el más estable para el tallo <sup>(27)</sup>, de esta forma el óxido y los halogenuros de tallo (III) se reducen fácilmente. Esta situación no es común en esta familia, ya que el estado de oxidación más estable del galio e indio es precisamente III.

El ión  $Tl^+$  es estable en disolución acuosa y no se oxida fácilmente. Los potenciales estándar de oxidación para indio y tallo son los siguientes <sup>(32)</sup>:



Es bien sabido, que entre los metales post-transicionales más pesados, existe una definida resistencia a mostrar su estado de oxidación más alto <sup>(35)</sup>. Se dice que el  $Tl^+$  que muestra un estado de oxidación dos menos que su número de grupo, sugiere que el par de electrones "s" es inerte, y que sólo los electrones "p" se utilizan en el enlace. Esto se debe a que existe un debilitamiento general de los enlaces en el estado de oxidación más alto o con números atómicos más elevados. Esta inherente debilidad de los enlaces en los elementos más pesados, se debe, según Drago a dos factores:

- 1.- un traslape poco satisfactorio de los orbitales de los átomos voluminosos y
- 2.- la repulsión de los electrones internos.

Otros ejemplos de dicho efecto de par inerte la constituyen el  $Sn^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$  y el  $Br^{+3}$ .

La tabla VI muestra las principales señales de resonancia magnética protónica para los ligandos y los complejos. En la figura 7 se presenta al ligante como ácido libre y con objeto de facilitar la discusión de los espectros se han marcado los hidrógenos.

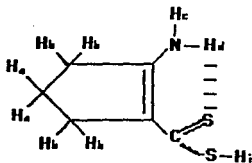


figura 7.- Ligante ACDA

En el espectro de este ligante, es interesante indicar la no equivalencia de los protones sobre el nitrógeno, lo cual se debe a que uno de estos protones se haya involucrado en la formación de un puente de hidrógeno intramolecular con el azufre, mientras que el otro está libre.

En el caso de los complejos formados con ACDA y ACDA N-metilado, la señal correspondiente al protón sobre el azufre ubicada en 5.6 ppm., desaparece por efecto de la coordinación en esta posición. Se observa también, que las señales de los protones sobre el nitrógeno se desplazan hacia campo más bajo, esto es debido a que se ha roto el enlace de hidrógeno al darse la coordinación. Sin embargo, continúan

presentandose dos señales para H<sub>c</sub> y H<sub>d</sub> resultado de su no equivalencia.

Cuando se analiza el espectro para el compuesto obtenido con el derivado S-metilado y tallo, se observa la desaparición de la señal en 8.9 ppm, correspondiente al protón sobre el nitrógeno indicando así la coordinación a través del N. Tanto para el derivado N-metilado como para el S-metilado, el resto del espectro no presenta otras diferencias importantes. La figura 8 muestra el espectro de RMN de <sup>1</sup>H para el compuesto Ti(ACDA).

Se conocen estudios de RMN de <sup>13</sup>C para complejos con el ligante ACDA y algunos ésteres con indio<sup>(19)</sup>, pero en el caso de los complejos de tallo aquí informados, no fue posible la obtención de ningún espectro debido a la baja solubilidad de estos compuestos en los disolventes orgánicos comunes.

Tabla VI  
Datos de RMN de <sup>1</sup>H para compuestos de tallo(I)\*

	H <sub>a</sub>	H <sub>b</sub>	H <sub>c</sub>	H <sub>d</sub>	H <sub>1</sub>	CH <sub>3</sub>
ACDA	1.7-2.0q	2.6-2.8m	11.2a	6.4a	5.6a	-
TiACDA	1.5-1.7q	2.5-3.0m	9.5a	8.6a	-	-
ACDANMe	1.7-2.1q	2.6-2.8m	11.5a	-	4.75a	3.1s
TiACDANMe	1.7-2.0q	2.6-2.9m	9.0a	-	-	3.2a
ACDASMe	1.75-2.0q	2.6-2.8m	11.0a	8.9a	-	2.6s
TiACDASMe	1.74-1.84q	2.6-2.7m	10.8a	-	-	2.46s

Nota: q=quintuplete, m=multiplete, s=singulete, a=ancha.

\* δ en ppm.

U.N.A.M. Instituto de Quimica  
ACDAS-M-TI

DESERVE H1  
FREQUENCY 299.949 MHz  
SPECTRAL WIDTH 4000.0 Hz  
ACQUISITION TIME 4.000 sec  
RELAXATION DELAY 1.000 sec  
PULSE WIDTH 10.0 usec  
TEMPERATURE 20.0 deg. C.

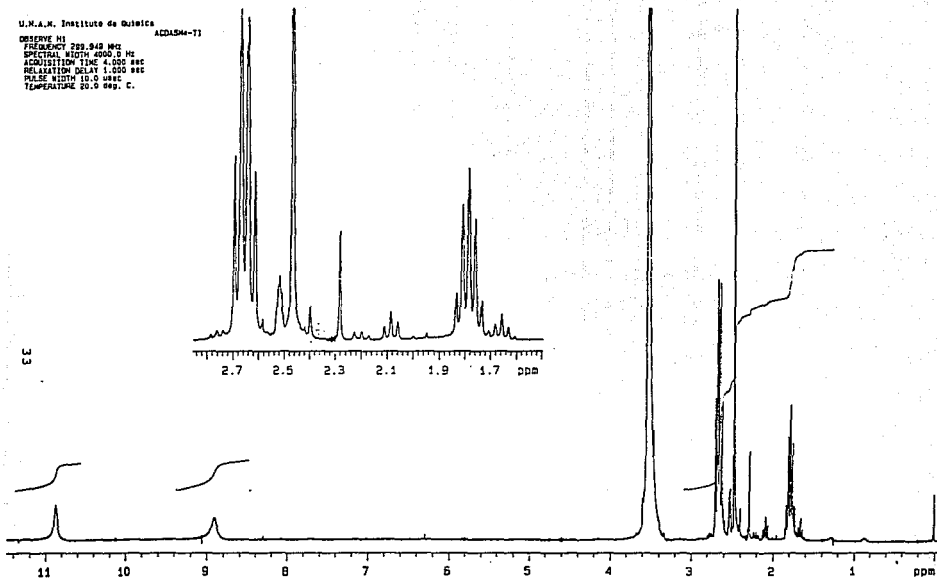


Figura B. ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR  $^1\text{H}$  DEL COMPUESTO  
TI (ACDAS-met)TI

Una relación de solubilidades para estos compuestos, se presenta a continuación.

	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Piridina	DMSO	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> CN
T1ACDA	I*	PS*	S*	PS*	PS
T1ACDANMe	I	PS	S	PS	PS
T1ACDASMe	I	PS	S	I	PS

\*I = insoluble; S = soluble; PS = parcialmente solubles

COMPUESTOS ENTRE ACDA Y SU ESTER N-METILADO  
 CON LOS HETEROCICLOS  
 DE CINCO MIEMBROS



y



Cuando se hace reaccionar al ligante ACDA o su derivado N-metilado en disolución etanólica con los heterociclos  $\text{ClES}_2\text{C}_2\text{H}_4$  donde E = As o Sb, en proporción estequiométrica 1:1, se obtiene un precipitado de color amarillo. Los resultados de los análisis elementales se muestran en la tabla VII. Estos resultados ponen de manifiesto que los compuestos tienen fórmula:



Uno de los aspectos más interesantes del estudio de estos complejos, es la posible síntesis de un espirociclo, a través de la estabilización de una esfera de coordinación de cuatro azufres en torno al arsénico o al antimonio.

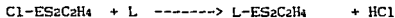


Tabla VII  
 Datos de Analisis Elemental \*

	%C	%H	%N	%M
A	29.57 (29.53)	3.73 (3.69)	4.20 (4.30)	23.63 (23.07)
B	31.83 (31.85)	4.06 (4.12)	4.10 (4.12)	21.83 (22.12)
C	26.94 (25.82)	3.27 (3.22)	4.15 (3.76)	33.20 (32.75)
D	25.06 (27.99)	3.20 (3.62)	3.06 (3.62)	32.05 (31.56)

A = (ACDA)AsS<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> , B = (ACDANHe)AsS<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> , C = (ACDA)SbS<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

D = (ACDANHe)SbS<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

\* experimental (calculado)

#### ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

Un resumen de las bandas más importantes se encuentran en la tabla VIII. La primera banda se observa en 3330 cm<sup>-1</sup> y es una banda muy fina que en principio podría ser asignada a una imina, sin embargo, el resto del espectro nos lleva a otras conclusiones. Existen dos bandas finas en 1600 y 1620 cm<sup>-1</sup>, las cuales han sido asignadas a las vibraciones C = C y N-H.

Dos bandas presentes en el ligante en 1290 y 1320 cm<sup>-1</sup> correspondientes a la vibración C=S y C=N, se convierten en una sola en 1280 cm<sup>-1</sup>, lo cual hace pensar en una combinación de estas vibraciones.

La ausencia de una banda en 2500 cm<sup>-1</sup> asignada a S-H, que se encuentra en el ligante libre, es indicativa de la participación del azufre en la coordinación. En el caso de estos compuestos resulta muy difícil decidir sólo a través del Infrarrojo si el enlace es

monocoordinado o si se ha formado un sistema bis-quelato. Tampoco es posible decidir si el quelato presenta un carácter isobidentado o anisobidentado.

La interpretación de las bandas que se encuentran por debajo de  $1000\text{ cm}^{-1}$  resulta ser complicada. En el caso del compuesto que contiene al heterociclo de arsénico con el ligante ACDA, se observa un hombro en  $600\text{ cm}^{-1}$  indicando aún un carácter de amina primaria, pero la aparición de nuevas bandas hace difícil la asignación de estas, ya que es precisamente en esta zona donde se encuentran todas las bandas de vibraciones características C-C y C-S de los anillos de cinco miembros utilizados como aceptores. Afortunadamente se obtuvo un cristal único apto para análisis por difracción de Rayos-X para el compuesto con arsénico. En éste se observa que se trata de un sistema deslocalizado, lo cual explica la dificultad en la asignación de bandas.

Tabla VIII  
Espectroscopia de Infrarrojo\*

	$\nu\text{N-H}$	$\nu\text{N-H}$	$\nu\text{C=S}$	$\nu\text{M-S}$
A	3330	1610	910	340 y 370
B	3450	1610	910	340 y 370
C	3300	1620	900	280 y 290
D	3450	1600	910	290

A=(ACDA)AsS<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, B=(ACDANHe)AsS<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C=(ACDA)SbS<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

D=(ACDANHe)SbS<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

\* en  $\text{cm}^{-1}$

Las figuras nueve, diez y once muestran los espectros para algunos compuestos de esta serie.



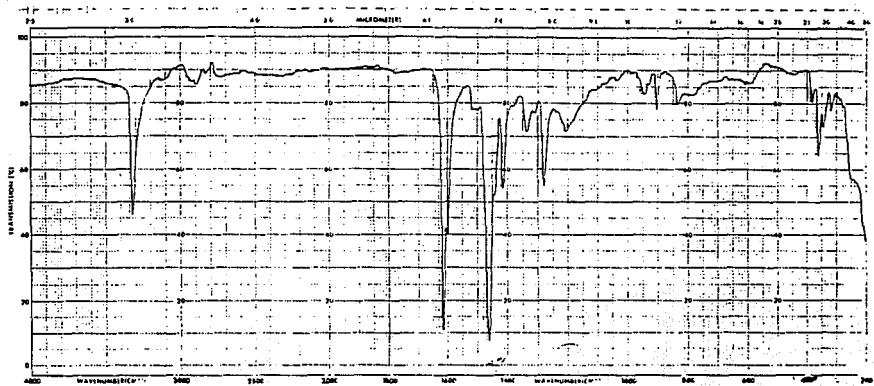


Figura 9. Espectro de Ir. para el compuesto (ACDA)As  $S_2C_2H_4$

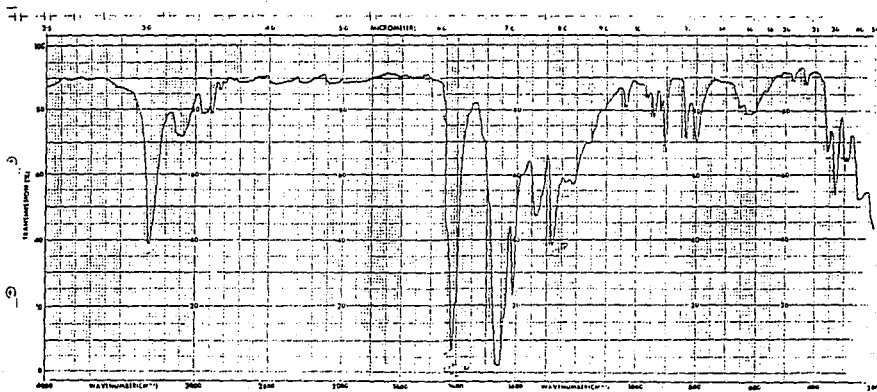


Figura 10. Espectro de Ir. para el compuesto  $(ACDA)Sb_2C_2H_4$

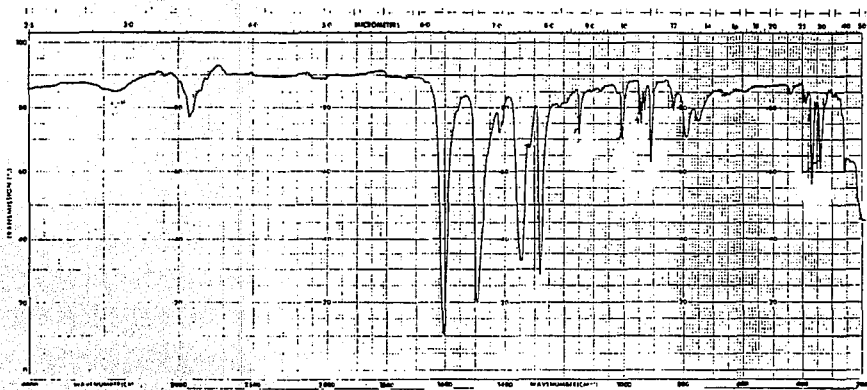


Figura 11. Espectro de Ir. para el compuesto (ACDA N-met)  $\text{AsS}_2\text{C}_2\text{H}_4$

En los últimos años se han llevado a cabo muchos estudios sobre la RMN protónica de heterociclos de cinco miembros, sin embargo, la aplicación de la espectroscopía de RMN en la determinación de conformaciones y configuraciones de los anillos de cinco miembros presenta serias dificultades debido a las fáciles interconversiones entre conformeros con energías similares.

En particular se conoce a través de determinaciones por Rayos-X la estructura del  $\alpha$ -cloro,1,3-ditio-2estibociclopentano<sup>(33)</sup> Cl-SbS<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, la cual resulta ser un anillo heterociclico marcadamente no-plano.

Los protones de los grupos metilénicos en dicho anillo están en ambientes distintos y se espera que muestren señales diferentes en el espectro de RMN dando lugar a un patrón AA'BB'. Algunos autores<sup>(2,3)</sup> al trabajar con este tipo de heterociclos, encontraron que los espectros de RMN protónica mostraban una señal de singulete para los protones metilénicos, indicando así la equivalencia en solución de dichos protones. Trabajos posteriores<sup>(34)</sup>, mostraron que las observaciones anteriores eran incorrectas y encontraron patrones AA'BB' para los mismos heterociclos.

En el caso de los compuestos formados entre el ACDA, su éster N-metilado y los heterociclos Cl-SbS<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y Cl-AsS<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, encontramos una señal centrada alrededor de 3.5 ppm para los protones metilénicos, mostrando así su equivalencia en disolución. En el capítulo donde se describe la estructura de rayos X para el derivado de ACDA con el heterociclo de arsénico, se observa que el anillo en estado sólido no es plano.

Los protones de la amina aparecen desplazados a campo bajo y en el caso del derivado N-metilado, los protones de este grupo metilo se observan en 3.2 ppm aproximadamente. La tabla IX muestra un resumen de las señales para estos compuestos y las figuras doce y trece corresponden a los espectros de RMN  $^1\text{H}$  obtenidos para algunos compuestos de esta serie.

TABLA IX Datos de RMN $^1\text{H}$ *					
	H <sub>a</sub>	H <sub>b</sub>	H <sub>c</sub>	H <sub>d</sub>	H <sub>i</sub>
A	1.6-2.0q	2.6-2.8m	10.3a	8.8a	3.5s
B	1.6-1.9q	2.6-2.9m	-	9.4a	3.6s
C	1.4-2.0q	2.6-2.8m	11.3a	-	3.5s
D	2.0q	3.0m	10.7a	-	3.6s

A=(ACDA)AsS<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, B=(ACDA)SbS<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C=(ACDAN-Met)AsS<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,

D=(ACDAN-Met)SbS<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

Nota: q=quintuplete, m=multiplete, s=singulete, a=ancha

\* en ppm

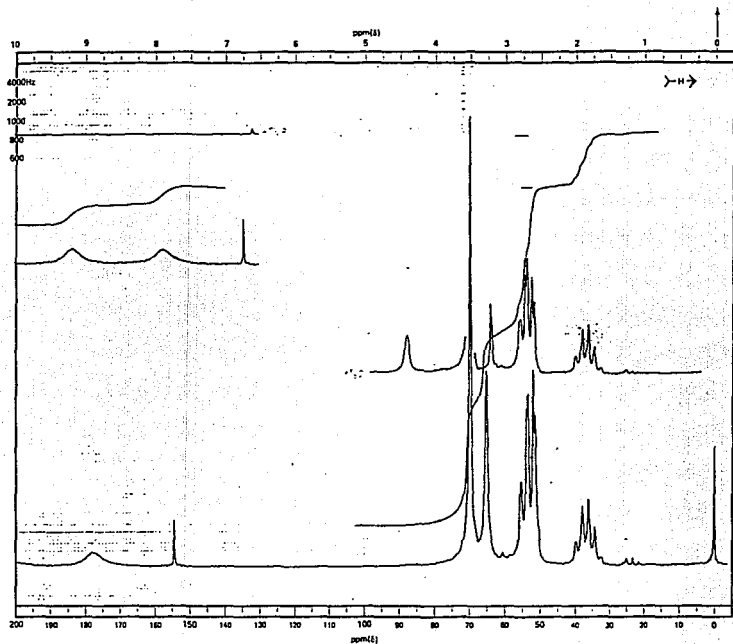


Figura 12. ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE  $^1\text{H}$  DEL COMPUESTO  
 $(\text{ACDA})\text{As}_2\text{C}_2\text{H}_4$

U.N.A.M. Instituto de Químico  
ACDAN-met-90-82 - 65°C  
OBSERVE H1  
FREQUENCY 298.848 MHz

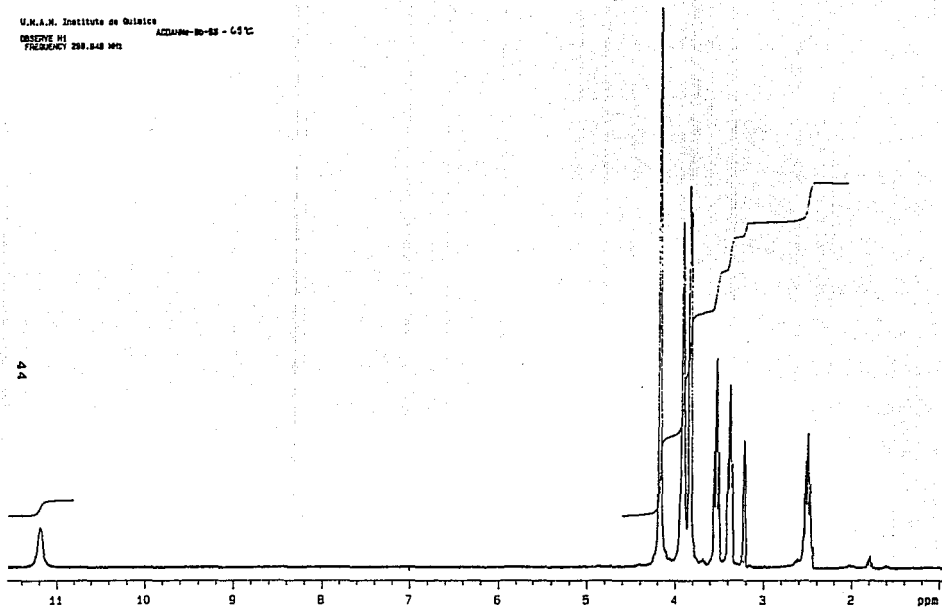


Figura 13. ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE:  $^1\text{H}$  DEL COMPUESTO  
 $(\text{ACDAN-met})\text{Sb}_2\text{C}_2\text{H}_4$

A continuación se presenta una relación de las solubilidades encontradas para esta serie de compuestos.

	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Piridina	DMSO	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN
A	I	PS	S*	I*	PS*
B	I	PS	S	I	PS
C	I	PS	S	I	PS
D	I	PS	S	I	PS

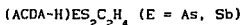
A = (ACDA)AsS<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, B = (ACDA)SbS<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

C = (ACDANMet)AsS<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, D = (ACDANMet)SbS<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

\* I = insoluble; S = soluble; PS = parcialmente soluble



RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE  $^{13}\text{C}$  PARA



Las señales de los espectros de  $^{13}\text{C}$  para los ligantes ACDA y el correspondiente éster N-metilado, así como para los complejos conteniendo el heterociclo  $\text{ES}_2\text{C}_2\text{H}_4^+$  (E = AS, Sb), se muestran en la tabla X. Estos compuestos resultaron ser lo suficientemente solubles como para obtener un espectro de  $^{13}\text{C}$ . Como referencia, la figura 14 indica la numeración de los átomos de carbono. La asignación de las señales fue hecha en base a lo informado por Mehrotra<sup>(19)</sup>.

La señal correspondiente al  $\text{C}_{(6)}$ , enlazado al grupo tiol, se encuentra en 192.22 ppm, esta señal se desplaza a campo bajo 196.346 ppm en el complejo con  $\text{AsS}_2\text{C}_2\text{H}_4$ . Este desplazamiento de 4.12 ppm para este carbono, se debe a la desprotección del grupo tiol y la coordinación a través del átomo de azufre. Lo mismo sucede para los complejos obtenidos con el éster N-metilado. El espectro se muestra en la figura 15.

Las demás señales que se muestran en la tabla X, no presentan grandes desplazamientos.

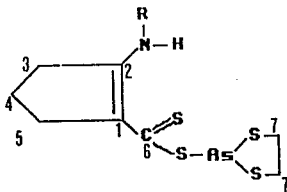


figura catorce. Numeración de los átomos de carbono, para el ligante ACDA.

Tabla X Datos de RMN <sup>13</sup> C*							
	C <sub>1</sub>	2	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>
A	171.9	11.80	35.4	20.64	192.22	-	-
B	171.74	11.50	35.4	19.71	196.34	42.2	-
C	171.90	11.10	33.9	19.80	188.40	-	-
D	173.36	11.94	32.9	19.42	190.67	42.2	31.50
E	172.94	11.91	33.4	19.06	191.22	40.3	32.97

A= ACDA, B=(ACDA)AsS<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C=ACDANMeL, D=(ACDANMeL)AsS<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

E= (ACDNMeL)bS<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

\* en ppm

U.N.A.M. Instituto de Quimica

ADA-AE-55-C13

OBSERVE C13  
 FREQUENCY 75.429 MHz  
 SPECTRAL WIDTH 17960.0 Hz  
 ACQUISITION TIME 0.892 sec  
 RELAXATION DELAY 1.000 sec  
 PULSE WIDTH 4.5 usec  
 TEMPERATURE 80.0 deg. C.  
 NO. REPEATITIONS 1120  
 DECUPLE W1  
 HIGH POWER P2  
 OSCILLATOR CONTINUOUSLY ON  
 WALTZ-16 MODULATED  
 DATA PROCESSING  
 LINE BROADENING 1.0 Hz  
 FT SIZE 32718  
 TOTAL ACQUISITION TIME 2.5 hours

CHG	FREQ (PPM)	INTEGRATION
1	188.145	75.2211
2	171.721	75.2221
3	171.221	75.2221
4	42.2514	75.2221
5	42.0227	51.5221
6	39.7761	100.7716
7	39.5	100.5221
8	39.2223	100.2218
9	39.0227	50.7722
10	39.0216	50.7722
11	39.0211	50.7722
12	39.0211	50.7722

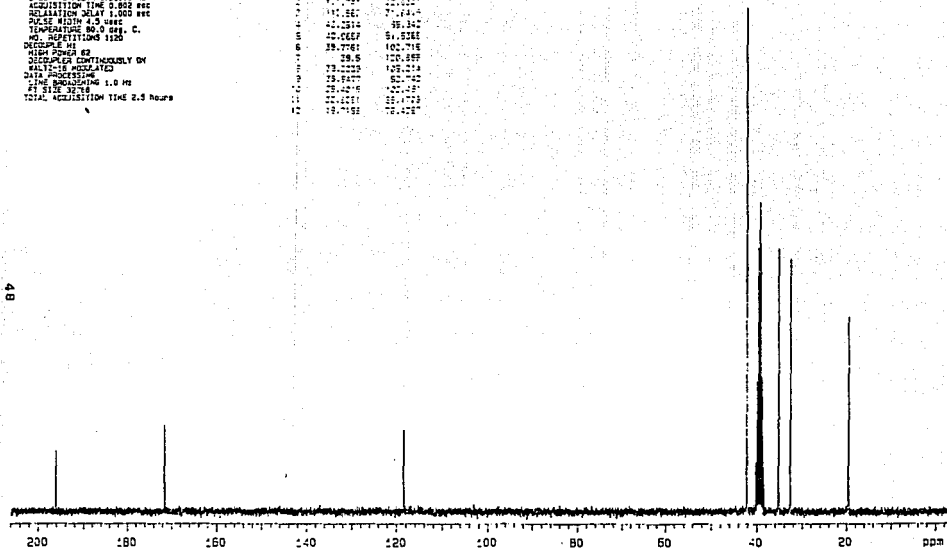


Figura 15. ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE <sup>13</sup>C DEL COMPUESTO  
 (ACDA)As<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

Estructura cristalina del compuesto (ACDA-H)(AsS<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)

El compuesto presenta los siguientes datos cristalográficos:  
 Fórmula molecular: C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>NS<sub>4</sub>As , Peso Molecular M=325.3, el cristal obtenido es ortorrómbico y pertenece al grupo espacial P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>. Los datos fundamentales del cristal resultaron ser :

$$\begin{array}{ll}
 a = 6.592(1) \text{ \AA} & V = 1225.9(5) \text{ \AA}^3 \\
 b = 8.952(2) \text{ \AA} & z = 4 \\
 c = 20.776(6) \text{ \AA} & \rho = 1.763 \text{ mg/m}^3
 \end{array}$$

En las tablas XI y XII se muestran las respectivas distancias interatómicas y ángulos de enlace. La figura 16 muestra la estructura cristalográfica del compuesto.

El análisis de las distancias y ángulos de enlace entre los átomos, nos lleva a observaciones importantes. Las distancias C<sub>(1)</sub>-C<sub>(2)</sub> de 1.401 Å y C<sub>(2)</sub>-C<sub>(3)</sub> de 1.366 Å , así como el ángulo entre dichos átomos (127.1 °), indican que el C<sub>(2)</sub> posee una hibridación sp<sup>2</sup>, es decir, un carácter de doble enlace<sup>(35)</sup>. Un análisis de las longitudes de enlace para nuestro compuesto nos lleva a proponer que existe un sistema deslocalizado, ya que resultan intermedias entre enlace sencillo y doble. Esto podría explicar la dificultad que existe en la asignación de bandas en el infrarrojo.

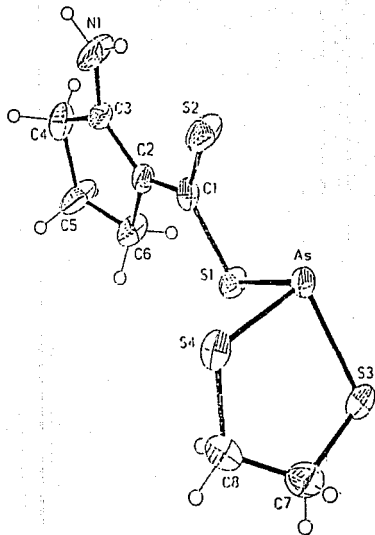


Figura 16. Diagrama de ORTEP obtenido por difracción de rayos X  
para el compuesto (ACDA)  $\text{As}_2\text{S}_4\text{C}_8\text{H}_4$

Otra parte de la molécula que es necesario analizar es el enlace en torno al arsénico. En compuestos orgánicos que contienen enlaces simples As(III)-S, las longitudes de enlaces informadas van desde algunas cortas como 2.22 Å hasta 2.33 Å<sup>(36)</sup>. En los ángulos S-As-S se tienen variaciones desde 92° hasta 104°.

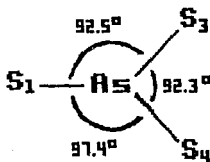
TABLA XI Distancias Interatómicas para el Compuesto  
(ACDA-H)AsS<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> en Å

As-S(1)	2.292 (4)	As-S(3)	2.264 (4)
As-S(4)	2.259 (4)	S(1)-C(1)	1.764 (14)
S(2)-C(1)	1.676 (14)	S(3)-C(7)	1.794 (17)
S(4)-C(8)	1.845 (18)	N(1)-C(3)	1.324 (19)
C(1)-C(2)	1.401 (17)	C(2)-C(3)	1.366 (18)
C(2)-C(6)	1.518 (20)	C(3)-C(4)	1.467 (19)
C(4)-C(5)	1.553 (23)	C(5)-C(6)	1.526 (20)
C(7)-C(8)	1.472 (23)		

TABLA XII Angulos de Enlace para el Compuesto  
(ACDA-H)AsS<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

S(1)-As-S(3)	92.5 (1)	S(1)-As-S(4)	97.4 (1)
S(3)-As-S(4)	92.3 (1)	As-S(1)-C(1)	98.7 (4)
As-S(3)-C(7)	101.5 (5)	As-S(4)-C(8)	96.9 (6)
S(1)-C(1)-S(2)	118.6 (7)	S(1)-C(1)-C(2)	115.3 (10)
S(2)-C(1)-C(2)	126.1 (10)	C(1)-C(2)-C(3)	127.1 (12)
C(1)-C(2)-C(6)	124.0 (11)	C(3)-C(2)-C(6)	108.7 (11)
N(1)-C(3)-C(2)	127.1 (13)	N(1)-C(3)-C(4)	119.0 (12)
C(2)-C(3)-C(4)	113.8 (12)	C(3)-C(4)-C(5)	105.2 (11)
C(4)-C(5)-C(6)	105.3 (13)	C(2)-C(6)-C(5)	106.6 (11)
S(3)-C(7)-C(8)	113.2 (12)	S(4)-C(8)-C(7)	111.9 (12)

En particular, se conoce una estructura cristalográfica similar a la de nuestro compuesto, la tris-feniltioarsina<sup>(36)</sup>,  $As-(S\phi)_3$ , la cual, muestra un ambiente similar en torno al átomo de arsénico, con ángulos S-As-S de  $96.38^\circ$  y longitudes de enlace As-S de  $2.243 \text{ \AA}$ . En nuestra molécula, se tienen los siguientes ángulos de enlace:



y longitudes de enlace:

As-S <sub>1</sub>	2.292 (4) $\text{ \AA}$
As-S <sub>3</sub>	2.264 (4) $\text{ \AA}$
As-S <sub>4</sub>	2.259 (4) $\text{ \AA}$

Tanto la tris-feniltioarsina, como el ACDA- $AsS_2C_2H_4$ , poseen a temperatura ambiente, una simetría  $C_{3v}$ , aún cuando en el compuesto aquí estudiado está un poco distorsionada.

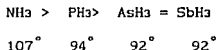
Cuando se analiza la estructura de la tris-feniltioamina, se encuentra que el nitrógeno está ubicado en un plano con los tres átomos de azufre formando ángulos de  $119.5^\circ$ . En el caso de nuestro compuesto, los ángulos alrededor del átomo de arsénico tienen valores cercanos a los  $90^\circ$ , sugiriendo cierta tendencia a la ortogonalidad. Este hecho contrasta con la idealizada situación tetraédrica correspondiente a valores cercanos a los  $109^\circ$ , que se presentaría en

el caso de que la molécula tuviera un par libre estereoquímicamente activo. Por lo tanto, podemos decir, que en esta molécula no existe participación del par libre.

La ortogonalidad es una situación común que se presenta en átomos voluminosos tales como el arsénico y el antimonio. Esta tendencia a la ortogonalidad resulta de la utilización preferencial de orbitales híbridos con un alto carácter "p" <sup>(35)</sup>. En el caso del arsénico, esto implica que el par libre se encuentre inmerso en un orbital "s".

Otro antecedente con respecto a esta variación de los ángulos alrededor del átomo central, se presenta en los hidruros del grupo V <sup>(37)</sup>.

Los ángulos de enlace son:



El modelo de RPECV constituye una herramienta útil en la explicación de este comportamiento. Hay que observar que todos los enlaces HEH son menores a  $109^\circ$  que sería el ángulo a esperar en una situación tetraédrica ideal, correspondiente a cuatro pares de electrones en torno a un átomo. Se propone que esto se debe a que las repulsiones par solitario/par de enlace son mayores que las repulsiones par de enlace/par de enlace.

La disminución del ángulo al aumentar el número atómico en el grupo V, puede relacionarse con la disminución de las diferencias entre las electronegatividades del átomo central y los átomos a su alrededor. Esto hace que los pares de enlace se alejen más del átomo central, es decir, se hacen más difusos, y con ello las repulsiones par enlace/par enlace decrecen más que las repulsiones par solitario/par enlace.



Esta explicación, es un refinamiento al modelo básico de repulsión con el fin de aumentar su utilidad, pero no se espera una información más cuantitativa a partir de un modelo estrictamente cualitativo. Sin embargo, sirve como antecedente para nuestra molécula, ya que los ángulos encontrados van de  $97.4^\circ$  a  $92.5^\circ$ . De hecho dentro de las reglas de RPECV, se encuentra una que menciona<sup>(35)</sup>: cuando el átomo central pertenece al tercer periodo ó inferiores, y los substituyentes son menos electronegativos que los halógenos, el par libre del átomo central ocupará un orbital de no enlace "s" y el enlace se efectuará a través de los orbitales "p", con ángulos de enlace cercanos a  $90^\circ$ .

## PARTE EXPERIMENTAL

### Instrumentos:

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en pastilla de KBr en un espectrofotómetro Perkin Elmer 283-B, en un intervalo de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ .

Los espectros de resonancia magnética protónica, se determinaron en un espectrómetro Varian FT-80A de 80 MHz, usando como disolvente sulfóxido de dimetilo deuterado ( $\text{D}_6\text{-DMSO}$ ) y como referencia interna tetrametilsilano (TMS); los desplazamientos químicos se encuentran dados en ppm ( $\delta$ ).

Los espectros de resonancia magnética de carbono trece ( $^{13}\text{C}$ ) se obtuvieron de un aparato Varian VXR-300S a una frecuencia observada de 75, 42 MHz.

Los análisis elementales de los compuestos fueron hechos por Galbraith Laboratories Inc.

Las conductividades molares se obtuvieron en un conductímetro Beckman R. C. 20 a temperatura ambiente.

La estructura de rayos X se obtuvo utilizando un aparato Siemens R3m/V y como fuente de radiación  $\text{MoK}\alpha$ .

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Johns y no fueron corregidos.

### Preparación de los ligantes

El ligante ACDA se preparó de acuerdo con el método informado por Takeshima<sup>(38)</sup>: Una mezcla de 25 g de ciclopentanona (0.30 mol), 30 g de disulfuro de carbono (0.39 mol) y 300 mL de hidróxido de amonio (28%), se mantiene en agitación por ocho horas, manteniendo una temperatura menor a 0° C. Se forma un producto sólido amarillo, el cual se filtra y se lava con eter. Este producto es la sal de amonio del ligante ACDA. Para obtener al ligante como ácido libre, se disuelve la sal en 50 mL de ácido acético manteniendo la temperatura entre 60 y 70° C. De aquí resulta la eliminación del amoniaco. El ligante tiene un punto de fusión de 135- 137 °C.

ACDA N-metilado<sup>(39)</sup>: Una disolución de ACDA (3.2 g= 0.02 mol) en 6 mL de una solución acuosa al 40% de metil amina y 30 mL de metanol, se pone a reflujo por 3 horas. La disolución se evapora a sequedad bajo presión reducida. Al residuo se le agregan 70 mL de agua y se filtra, la disolución se acidula con ácido clorhídrico al 10 %. El producto obtenido es un sólido amarillo que se filtra al vacío y se lava con agua. Su punto de fusión es de 125.5 °C

ACDA S-met<sup>(39)</sup>: Se disuelven 4.77 g (0.03 mol) de ACDA en una disolución que contiene 1.2 g (0.03 mol) de hidróxido de sodio en 50 mL de agua. Se añaden 3.9 g (0.03mol) de sulfato de dimetilo en varias porciones manteniendo la disolución fría (temperatura menor a 20 ° C) y con agitación vigorosa. El producto es un sólido café que se recrystaliza de metanol-agua. Su punto de fusión es de 77-79 °C.

En el caso de los ligantes, todos los rendimientos fueron superiores al 90%

ClAs(S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) : 2-cloro-4,5 dihidro-1,3,2-ditioarsolano<sup>(40)</sup>

A una disolución con 200 g (1.1 mol) de AsCl<sub>3</sub> en 250 mL de CCl<sub>4</sub> se añaden gota a gota 94 g (1 mol) de etanoditio1. Se libera de manera instantánea ácido clorhídrico y la mezcla de reacción se enfría. Se deja reposar una hora, al cabo de la cual, se pone la mezcla en un baño de hielo seco. Se obtiene un producto cristalino blanco el cual se filtra al vacío y se deja secar. Se obtiene un rendimiento del 47%.

De manera semejante, pero con SbCl<sub>3</sub>, se obtiene el heterociclo de antimonio, sin embargo en este caso el rendimiento no supera el 30% .

#### Preparación de los compuestos

1.- Complejos derivados de ACDA y su éster N-metilado con iones As(III) y Sb(III).

Se disolvieron 0.1 g ( $6.32 \times 10^{-4}$  mol) del ligante en la mínima cantidad de etanol y se agitó vigorosamente. En otro matraz se puso el correspondiente tricloruro de As o Sb también disuelto en etanol ( $1.89 \times 10^{-3}$  mol). (Nota: En el caso del arsénico fue necesario preparar el cloruro a partir del óxido). Se adiciona la disolución de cloruro de arsénico o antimonio a la disolución del ligante sin interrumpir la agitación. La proporción estequiométrica de las disoluciones es 3:1

cloruro metálico : ligante. El compuesto precipita en unos minutos, con un rendimiento superior al 80%. El sólido se filtra al vacío y se lava con etanol.

Cuando se utiliza el ligante N-metilado, es necesario utilizar un volumen mayor de etanol, y calentar ligeramente la disolución, ya que resulta ser más difícil de disolver.

El rendimiento obtenido para todos los compuestos es superior al 80%.

A continuación se muestran los puntos de descomposición y los rendimientos de los compuestos obtenidos:

Compuesto	Punto de Descomp. (°C)	% Rendimiento
As(ACDA) <sub>2</sub> Cl	140	92
Sb(ACDA) <sub>2</sub> Cl	190	85
As(ACDANMe) <sub>2</sub> Cl	165	87
Sb(ACDANMe) <sub>2</sub> Cl	215	83

2.- Compuestos de ACDA y los ésteres N y S metilado con talio (I).

Derivado con ACDA: A una disolución etanólica que contiene 0.158 g ( $1 \times 10^{-3}$  mol) de ACDA, se le agrega gota a gota y sin interrumpir la agitación una disolución también etanólica que contiene 0.2617 g ( $9.93 \times 10^{-4}$  mol) de acetato de talio. La relación estequiométrica de los reactivos es de 1:1. El compuesto precipita inmediatamente y es color naranja intenso.

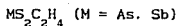
Derivado con ACDA-N metilado : En un matraz que contiene 50 mL de etanol absoluto, se colocan 0.356 g ( $2.05 \times 10^{-3}$  mol) del ligante. La disolución se calienta un poco para lograr la solubilización completa. A esta mezcla se le agrega gota a gota y con agitación una disolución que contiene 0.5268 g ( $1.99 \times 10^{-3}$  mol) de acetato de talio. El compuesto precipita en pocos minutos y es un sólido de color amarillo oscuro.

Derivado con ACDA-S metilado : Se disuelven 0.173 g ( $1 \times 10^{-3}$  mol) del ligante en la mínima cantidad de etanol y se le agrega gota a gota y con agitación 0.2634 g ( $1 \times 10^{-3}$  mol) de acetato de talio también en disolución etanólica. El compuesto precipita al agregarle unas gotas de una disolución etanólica de hidróxido de sodio. El compuesto es de color amarillo intenso.

A continuación se muestran los puntos de descomposición y los rendimientos encontrados para estos compuestos:

Compuesto	Punto de descomposición (°C)	% Rendimiento
Tl(ACDA)	140	88
Tl(ACDA N-met)	90	85
Tl(ACDA S-met)	70	80

#### Complejos de ACDA y el éster N-metilado con los heterociclos



A una disolución etanólica que contiene 0.1 g ( $6.3 \times 10^{-3}$  mol) de ACDA, se le añade gota a gota y con agitación, una disolución etanólica que contiene 0.127 g ( $6.3 \times 10^{-4}$  mol) del heterociclo  $ClAsS_2C_2H_4$ . El compuesto precipita inmediatamente y es de color amarillo intenso.

Todos los demás compuestos obtenidos se sintetizaron de igual manera. A continuación se presenta una relación de las cantidades utilizadas y de los puntos de descomposición encontrados:

	L (g)(mol)	MS <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)( mol)	P.d.(°C)
(ACDA)AsS <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.1g(6.3x10 <sup>-4</sup> )	0.127g(6.3x10 <sup>-4</sup> )	155
(ACDA)SbS <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.1g(6.3x10 <sup>-4</sup> )	0.157g(6.3x10 <sup>-4</sup> )	176
(ACDA N-met)AsS <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.1g(5.78x10 <sup>-4</sup> )	0.117g(5.78x10 <sup>-4</sup> )	135
(ACDA N-met)SbS <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.1g(5.78x10 <sup>-4</sup> )	0.144g(5.78x10 <sup>-4</sup> )	147

Para la serie de compuestos formados con el heterociclo, el rendimiento no supera el 50%.

	% Rendimiento
(ACDA)AsS <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	50
(ACDA)SbS <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	45
(ACDANmet)AsS <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	47
(ACDANmet)SbS <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	40



## CONCLUSIONES

1.- La reacción entre los tricloruros de arsénico y antimonio con el ligante ACDA y su éster N-metilado da lugar a compuestos bis quelatos, coordinados a través de los átomos de azufre, de fórmula  $ML_2Cl$ . Con base en los datos de conductividad se puede inferir que el cloro en el derivado de arsénico tiene un carácter más iónico, mientras que el cloro para el caso del derivado de antimonio, presenta un carácter más covalente. La espectroscopia de IR sugiere un sistema anisobidentado.

2.- De los sistemas aquí estudiados únicamente el talio (I), reacciona con el derivado S-metilado del ACDA, forzándose así la coordinación a través de un átomo de azufre y el nitrógeno de la amina. En los derivados de ACDA y ACDA N-metilado el enlace se lleva a cabo a través de los azufres.

3.- En el caso de los compuestos que contienen al heterociclo  $ES_2C_2H_4^+$ , E = As, Sb, con los ligantes ACDA y ACDA N-metilado los espectros de RMN  $^1H$  presentan una sola señal para los protones metilénicos, lo cual es indicativo de la equivalencia en disolución de estos protones.

4.- A partir de la determinación estructural por difracción de rayos X, se pone de manifiesto la naturaleza monodentada del compuesto  $(ACDA-H)As(S_2C_2H_4)$  a través de la unión con un azufre, así como la no planaridad del anillo del heterociclo de arsénico.

5.- Los ángulos de enlace alrededor del átomo de arsénico en el compuesto (ACDA-H)As(S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), son cercanos a los 90° sugiriendo cierta tendencia a la ortogonalidad. La geometría alrededor de éste átomo es pirámide trigonal, en lugar de un ambiente plano como el que se encuentra para el nitrógeno en la tris-feniltioamina.

6.- No existe evidencia de la participación estereoquímica del par libre en el átomo de arsénico para el compuesto (ACDA-H)As(S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>).

7.- En total se sintetizaron once nuevos compuestos con el ligante ACDA y sus derivados N y S metilados con elementos representativos (As, Sb, Tl) y los heterociclos Cl-ES<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> con E= As, Sb.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Cea, O.R. y otros, Monatshefte fur Chemie, 1990, 121, 377-383.
- 2.- Gates, P.N., Powell, P. y Steele, D., J. Mol. Struct., 1971, 477-87.
- 3.- Foster, R. y Fyfe, A., Spectrochim. Acta, 1965, 21, 1785.
- 4.- Bharadwaj, P.K., Inorg. Chem., 1987, 26, 1453-1455.
- 5.- Coucouvanis, D., Progress Inorg. Chem., 1979, 26, 301.
- 6.- Nag, K. y Joardar, S., Inorg. Chim. Acta, 1975, 14, 133-41.
- 7.- Baird, D.M., J. Chem. Educ., 1985, 62, 169.
- 8.- Martin, M.E. y Bereman, R.D., Inorg. Chim. Acta, 1992, 191, 171-177
- 9.- Miyame, H. y Oikawa, T., Acta Cryst., 1985, C41, 1489-90.
- 10.- Joardar, D.S., Mondal, S.K. y Nag, K., Bull. Chem. Soc. Jap., 1977, 50, 1489-91.
- 11.- Burman, S. y Sathyanarayana, D.N., J. Coord. Chem., 1983, 13(1), 51-55.
- 12.- Naj, K. y Joardar, S., Inorg. Chim. Acta, 1976, 17, 111-115.
- 13.- Mackay, M.F. y otros, J. Cryst. Mol Struct., 1979, 8(4), 161-174.
- 14.- Burman, S. y Sathyanarayana, D.N., Ind. Jour. Chem., 1981, 20A, 53-56
- 15.- Chaudhury, M., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1984, 115.
- 16.- Chaudhury, M., Inorg. Chem., 1984, 23(26), 4434-39.
- 17.- Tyagi, Sh.B., Singh, B., y Kapoor, R.N., Trans. Met. Chem., 1985, 10(2), 73-75.
- 18.- Manoussakis, G.E. y Tshipis, C.A., J. Inorg. Nucl. Chem., 1973, 35 743-750.

- 19.- Merothra, C.R. y otros, Polyhedron, 1989, 8, 633-639.
- 20.- Geary, W., J. Coord. Chem. Rev., 1971, 7, 81-122.
- 21.- Cotton, A.F. y Wilkinson, G., Advanced Inorganic Chemistry, 4th ed., John Wiley & Sons, 1980, N.Y
- 22.- Bonati, F. y Ugo, R., J. Organomet. Chem., 1967, 10, 257-268.
- 23.- Brown, D.A. y otros, Spectrochim. Acta., 1976, 32A, 137-143.
- 24.- Coucouvanis, D., Progress Inorg. Chem., 1970, 11, 233.
- 25.- Manaussakis, G. E., Tsipis, C. A. y Hadjikostas, Ch. C., Can. J. Chem., 1975, 53, 1530-34.
- 26.- McAuliffe, Ch.A., Comprehensive Inorganic Chemistry, 3, 240, Pergamon Books, 1987.
- 27.- Mackay, M.K., Introduction to Modern Inorganic Chemistry, 4th. ed. 1989
- 28.- Anacker-Eickhoff, H. y otros, Acta Chem. Scand., 1975, A29, 51-54.
- 29.- Anacker-Eickhoff, H. y otros, Acta Chem. Scand., 1976, A30, 335-338.
- 30.- Jennische, P y Hesse, R., Acta Chem. Scand., 1973, A27, 353-357.
- 31.- Pritzkow, H. y Jennische, P., Acta Chem. Scand., 1975, A29, 60-65.
- 32.- Dasent, W.E., Nonexistent Compounds., 1965, Marcel Dekker, Inc, N.Y.
- 33.- Bush, M.A., Lindley, P.F. y Woodward, P., J. Chem. Soc. (A)., 1967, 221-227.
- 34.- Aknes, D.W. y Vikane, O., Acta. Chem. Scand., 1973, A27, 1337-1344.
- 35.- Huheey, J.E., Química Inorgánica, cap.4 , p157, Ed. Harla, 1981.
- 36.- Pappalardo G.C. y otros. Acta. Cryst., 1983, C39, 1618-1620.
- 37.- Purcell, K.F. y Kotz, J.C., Química Inorgánica, Ed. Reverté S.A., 1979 España.

- 38.- Takeshima y otros, J. Org. Chem., 1969, 34, 730.
- 39.- Bordas, B. y otros, J. Org. Chem., 1972, 37, 1727-30.
- 40.- Ruggeberg, W.H.C., Grinsburg, A., y Cook, W.A., J. Am. Chem. Soc., 1946, 68, 1860.