



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

COMPUESTOS DE HETEROCICLOS CONTENIENDO ELEMENTOS  
DEL GRUPO 15 CON DIALQUILDITIOSFOSFATOS

TESIS QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
QUIMICO  
PRESENTA  
VICTORIA MARISOL HERRERA JIMENEZ

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



MEXICO, D.F.

1994



## **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.



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

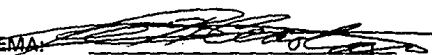
**JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA.**

PRESIDENTE: PROF. JACOBO GOMEZ LARA  
VOCAL: PROF. LENA RUIZ AZUARA  
SECRETARIO: PROF. RAYMUNDO CEA  
1er. SUPLENTE: PROF. JESUS VALDES MARTINEZ  
2 do. SUPLENTE: PROF. ERIKA MARTIN ARRIETA.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

LABORATORIO 2-C  
INSTITUTO DE QUIMICA  
CIRCUITO EXTERIOR C.U.

ASESOR DEL TEMA:

  
DR. RAYMUNDO CEA OLIVARES.

SUSTENTANTE:

  
VICTORIA MARISOL HERRERA JIMENEZ.

**A mi familia,  
porque realizamos una búsqueda,  
en común, de lo bueno y de lo hermoso.**

**A Diana, Amparo y Alejandra,  
por sus palabras de estímulo,  
y su ayuda desinteresada.**

**Al Dr. Raymundo Cea por el interés,  
la paciencia y las facilidades que me  
otorgó durante la realización de este trabajo.  
Mil gracias.**

**Conocer las cosas es  
tener erudición,  
Conocer a los demás  
es tener sabiduría  
Conocer el propio yo  
es tener iluminación**

## **INDICE**

- I. INTRODUCCION.**
- II. GENERALIDADES.**
  - II.1 Acidos Dialquilditiofosfóricos**
    - II.1.1 Síntesis**
    - II.1.2 Derivados**
    - II.1.3 Toxicidad**
  
  - II.2 Compuestos de Coordinación con Dialquilditiofosfatos como ligantes.**
    - II.2.1 Síntesis.**
    - II.2.2 Aspectos Estructurales.**
  
  - II.3 Dialquilditiofosfatos con elementos del gpo. 15.**
    - II.3.1 Síntesis.**
    - II.3.2 Espectroscopía.**
    - II.3.3 Estructuras.**
  
- III. PARTE EXPERIMENTAL.**
  - III.1 Preparación del ácido Dietilditiofosfórico y su sal de potasio.**

III.2 Preparación de los compuestos  
2-cloro-1, 3-ditio-2 metal ciclopentanos.

III.3 Preparación de la 10-cloro fenoxarsina.

III.4 Preparación de los dialquilditiofosfatos  
derivados de ditiaheterociclopentanos  
y de la fenoxarsina.

#### IV. RESULTADOS Y DISCUSION.

IV.1 GENERALIDADES.

IV.2 DATOS ESPECTROSCOPICOS.

IV.2.1. Espectroscopía I.R.

I.V.2.2 Espectroscopía R.M.P.

1.V.2.3 Espectrometría de masas.

#### V. CONCLUSIONES.

• ANEXO.

LISTA DE COMPUESTOS.

PARTE A : Espectros de Infrarrojo.

PARTE B : Espectros de R.M.P.

PARTE C : Espectros de masas.



## INTRODUCCION

La química de coordinación de sistemas que contienen a la entidad  $MS_x$ , constituye una área interesante por la diversidad de estudios que ofrece y que abarca su síntesis, reactividad, determinación electrónica y de estructura molecular, así mismo tiene implicaciones bioinorgánicas en sistemas metalo-enzimáticos (1,27).

Los estudios de estructura molecular de complejos con metales del grupo 15 que contengan el esqueleto  $MS_x$  son especialmente interesantes al permitir especular sobre la presencia o no de la estereoactividad del par electrónico del metal en la geometría de dichos complejos, otro aspecto interesante que se relaciona con la formación de este tipo de centros es la multiplicidad en el tipo de interacción que se encuentra en complejos derivados de ligantes con átomos de azufre como átomos donadores, en este caso se trata de ligantes ditioposforados (4),  $RR'P(S)S(-)$  ya que el sistema  $PS_2(-)$  al enlazarse a un elemento representativo, transicional o derivado organometálico puede generar entidades bidentadas, anisobidentadas e incluso monodentadas, así como interacciones a distancias largas.

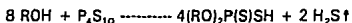
En el presente trabajo se logró la síntesis de complejos derivados de los dialquilditioposforatos  $RR'PS_2(-)$  donde R y R' son grupos alcóxidos alifáticos, empleando como "fte. del metal" a los heterociclos: 2-cloro-1,3-ditio-2-metal-ciclopentano que contiene arsénico o antimonio, con el fin de conocer qué tipo de tendencia coordinante presentan hacia los ligantes ya mencionados, de esta manera también se puede determinar si es posible o no la formación de un centro  $MS_4$  de As o de Sb.

## II. GENERALIDADES

### II.1 Ácidos Dialquilditiofosfóricos.

Los ácidos dialquilditiofosfóricos son sustancias de fórmula general  $(RO)_2P(S)SH$  donde los grupos R pueden ser alifáticos o aromáticos, se utilizan ampliamente como intermediarios en la síntesis de sus propios ésteres, los cuales son usados como pesticidas (1).

La preparación de este tipo de ácidos organofosfóricos consiste en la alcoholisis del sulfuro de fósforo (V) (2,3) :



Los derivados de este tipo de ácidos son compuestos que proporcionan una área muy rica, en cuanto a estudios estructurales se refiere.

Dos hechos importantes se observan:

- 1) Los grupos ditiofosfato  $(RO)_2PS_2$  pueden actuar como ligantes mono ó bidentados generalmente.
- 2) La sustitución de un grupo R por otro usualmente induce un cambio en la estructura, como se presenta al comparar  $(EtO)_2Zn$  con el  $(i\text{-propil})_2Zn$ .

Se requiere de un mayor número de datos estructurales para de una manera definitiva confirmar esta última observación (6).

## II.1.2 Derivados.

### II.1.2.a Sales de los ácidos dialquilditiofosfóricos.

Uno de los métodos de preparación más comunes consiste en la reacción entre hidróxidos, carbonatos o alcóxidos de Li, Na, K y amonio y el ácido dialquilditiofosfórico.

El procedimiento experimental descrito por Makens (5) es el más práctico para sintetizar las sales de los ácidos dialquilditiofosfóricos, las cuales son cristales de color blanco, menos oxidables que los ácidos correspondientes y solubles en disolventes polares.

Al calentarse a temperaturas mayores de 190° C, se oxidan y descomponen en derivados del tipo  $(RO)_2PS_2S_x$  con  $x = 1-4$

Los ácidos dialquilditiofosfóricos o sus sales también son precursores en la preparación de otros derivados como: Cloruros del ácido  $(RO)_2P(S)Cl$  y compuestos de coordinación con elementos representativos o de transición, estos últimos serán tratados ampliamente en la próxima sección.

### II.1.3 Toxicidad.

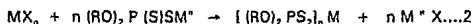
Se informa que tanto ácidos como sales y compuestos de coordinación deben manipularse con cuidado, ya que son de olor desagradable y biológicamente activos. (6)

Estos compuestos han sido caracterizados empleando diferentes técnicas espectroscópicas, para algunos de éstos se conocen sus estructuras determinadas mediante el empleo de difracción de rayos-X.

## II.2 Generalidades sobre compuestos de coordinación con dialquilditiofosfatos como ligantes.

### II. Síntesis.

La preparación de este tipo de compuestos se efectúa mediante la reacción entre el halogenuro o acetato del elemento transicional o representativo y el ácido ditiofosfórico a su sal:



M = Elemento representativo o transicional en estado de oxidación (n).

M\* = Cation de la sal o protón del ácido.

X = Anión de la sal o del ácido.

Wasson y colaboradores (6) publicaron una revisión bibliográfica que abarca con detalle, la química de los dialquilditiofosfatos con elementos transicionales, mientras que Mehrota (7) se ocupa de los dialquilditiofosfatos con elementos representativos.

En la fig. 1 se indican algunos Dialquilditiofosfatos sintetizados.

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIb	VIII	IB	IIb	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0			
H															He			
L <sup>a</sup>	Be									B	C	N	O	F	Ne			
K <sup>a</sup>	Mg <sup>a</sup>									Al <sup>a</sup>	Si <sup>a</sup>	P	S	Cl	Ar			
X <sup>a</sup>	Ca <sup>a</sup>	Sc	Ti <sup>a</sup>	V <sup>a</sup>	Cr <sup>a</sup>	Mn <sup>a</sup>	Fe <sup>a</sup>	Co <sup>b</sup>	Ni <sup>b</sup>	Cu <sup>b</sup>	Zn <sup>b</sup>	Ga	Ge <sup>a</sup>	As <sup>b</sup>	Se <sup>b</sup>	Br	Kr	
Rb <sup>a</sup>	Sr	Y	Zr <sup>a</sup>	Nb <sup>a</sup>	Mo <sup>a</sup>	Tc	Ru <sup>a</sup>	Rh <sup>a</sup>	Pd <sup>a</sup>	Ag <sup>a</sup>	Cd <sup>a</sup>	In <sup>a</sup>	Sn <sup>a</sup>	Sb <sup>b</sup>	Te <sup>b</sup>	I	Xe	
Cs <sup>a</sup>	Ba <sup>a</sup>	Ln	Hf	Ta	W <sup>a</sup>	Re	Os	Ir <sup>b</sup>	Pt <sup>b</sup>	Au <sup>b</sup>	Hg <sup>b</sup>	Tl <sup>a</sup>	Pb <sup>b</sup>	Bi <sup>b</sup>	Po	At	Rn	
Fr	Ra	An																
		Ln	La <sup>a</sup>	Ce <sup>a</sup>	Pr <sup>a</sup>	Nd <sup>a</sup>	Pm <sup>a</sup>	Sm <sup>a</sup>	Eu <sup>a</sup>	Gd <sup>a</sup>	Tb <sup>a</sup>	Dy <sup>a</sup>	Ho <sup>a</sup>	Er <sup>a</sup>	Tm	Yb <sup>b</sup>	Lu <sup>a</sup>	
		An	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw	

donde a : Caracterizados o reportados únicamente en patentes.

b : Totalmente caracterizados.

## II.2.2 Aspectos Estructurales.

Los compuestos de coordinación derivados de ligantes ditiofosforados resultan interesantes por el aspecto estructural que presentan. (8)

En este tipo de compuestos al determinar distancias interatómicas, se pueden distinguir tres clases diferentes de interacciones entre el átomo central y el de azufre :

a) Interacciones de enlace.

Consideradas así cuando la distancia M-S, donde M representa un elemento representativo o transicional, es la suma de los valores aceptados para los correspondientes radios covalentes.

b) Interacciones a larga distancia.

En este caso, la distancia interatómica M-S es mayor que la suma de los radios covalentes y menor que la suma de los radios de van der Waals implicados.

c) No hay interacción de enlace.

Cuando la distancia M-S es del orden o algo mayor, que aquella determinada al considerar los radios de van der Waals involucrados.

De lo anterior, un ligante ditiofosforado, puede presentar los siguientes modos coordinantes:

A) Bidentado simétricamente o isobidentado.

B) Bidentado asimétricamente o anisobidentado.

C) Monodentado.

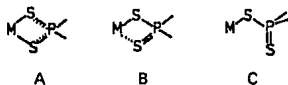


Fig. 2 Posibles modos coordinantes para los dialquilditiofosfatos.

En los cuales se asume que uno de los enlaces M-S es covalente mientras que el segundo átomo de azufre exhibe una de las tres interacciones mencionadas.

En A, el segundo enlace M-S es también covalente, por lo tanto se genera un quelato simétrico donde las distancias P-S y M-S son prácticamente idénticas, como ejemplo tenemos al  $(DEP)_2Ni$  (9) donde DEP= dietilditiofosfato, cuya estructura muestra que las longitudes fósforo-azufre tienen valores de 1.984 angstrom y 1.979 angstrom, mientras que los enlaces M-S son 2.21 angstrom y 2.22 angstrom, esta tendencia coordinante es la más común en los dialquilditiofosfatos con elementos de transición.

En B se ilustra el caso, en el cual el segundo átomo de azufre participa en una interacción a distancia larga, obteniéndose un quelato asimétrico, como ejemplo se tiene al  $In [S_2P(OR)_2]_3$  donde  $R=Et$  (10), cuya estructura muestra dos distancias P-S diferentes, con valores de 1.902 angstrom y 2.137 angstrom que se atribuyen al enlace fósforo-azufre doble y sencillo respectivamente. Las distancias de las interacciones M-S son diferentes entre sí, la de semienlace tiene un valor de 2.607 angstrom mientras que la enlace es de 2.578 angstrom.

En C, dicho átomo de azufre se encuentra a una distancia tal del metal que no hay interacción alguna, por lo tanto se trata de una entidad monodentada.

Tal es el caso del  $Te((S)SP(OMe)_2)_2$  (11), donde la longitud del doble enlace P-S es de 1.923 angstrom, en tanto que la del enlace sencillo es de 2.098 angstrom, en la estructura del compuesto el átomo de telurio se encuentra rodeado por cuatro átomos de azufre, dos de las distancias Te-S son intermoleculares.

La diferencia entre A y B es difícil de reconocer, ya que las distancias M-S están influenciadas por el entorno químico en el que se encuentran, de tal manera que esta distancia varía en un amplio intervalo.

Cabe hacer notar que en los casos mencionados, el ligante está enlazado a un solo átomo metálico denominándose este sistema como monodentado, también los dialquilditiofosfatos se enlazan a otros átomos "puenteándolos", dependiendo del número de átomos que enlace un ligante, se llama a la unión bidentada, tridentada o tetradentada.

### **II.3 Dialquilditiofosfatos con elementos del grupo 15.**

Haiduc (12) y Mehrotra (13) informan la síntesis y caracterización de una serie de dialquilditiofosfatos del grupo 15,  $[(RO)_2PS]_2M$  donde  $M = Sb(III)$  o  $As(III)$  y se varía el grupo alquilo o arilo sustituyente.

#### **II.3.1 Síntesis.**

La síntesis de los dialquilditiofosfatos se lleva a cabo, al mezclar el halogenuro de los elementos ya mencionados con la sal correspondiente del ácido, en una relación molar 1:3, empleando disolventes anhidros.

El rendimiento de la reacción para el caso de los dialquilditiofosfatos con arsénico varía entre el 86-96 %, mientras que para aquellos con antimonio suele ser del 88-95%.

Estos compuestos pueden ser sólidos, semisólidos y líquidos viscosos, todos de color amarillo y solubles comunmente en  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$  y diversos alcoholes.

Mehrotra (14) también sintetizó diversos dialquilditiofosfatos con los 1,3,2 dioxasolanos de acuerdo con la reacción ya señalada y con rendimientos mayores al 70%

#### **II.3.2 Espectroscopía.**

##### **II.3.2.1 Espectroscopía Infrarroja.**

Los espectros de I.R. para estos compuestos, exhiben bandas de absorción que se relacionan principalmente los siguientes tipos de vibraciones:

- A) Vibraciones M-S
- B) Vibraciones P-O-C.
- C) Vibraciones P-S (enlace doble y sencillo)

Para A, se encuentran bandas de absorción que aparecen normalmente en la región de 400 - 200  $\text{cm}^{-1}$ , estas señales son de mediana intensidad.

El enlace P-O-C, presenta bandas de absorción muy intensas, de las cuales, la más característica se presenta alrededor de 1040  $\text{cm}^{-1}$  y que se mantiene prácticamente constante a la variación en el átomo central del compuesto de coordinación.

Mehrotra (13,14) designa la vibración de tensión del doble enlace fósforo-azufre como una fuerte banda de absorción en la región de 680 a 620  $\text{cm}^{-1}$ , una banda semejante en intensidad y frecuencia se observa en los espectros de los ácidos dialquilditiofosfóricos, de sus respectivas sales y de los diésteres de dichos ácidos, ejemplos todos de entidades monocoordinadas. Las bandas de mediana intensidad localizadas en la región de 500-580  $\text{cm}^{-1}$ , se relacionan con vibraciones de tensión simétrica y asimétrica para el enlace sencillo fósforo-azufre.

Los datos espectroscópicos informados por Mehrotra (14) para el caso de los dialquilditiofosfatos con 1,3,2 dioxarsolanos señalan que la banda de absorción de la vibración P=S no se desplaza con respecto a la señal de la sal empleada en la síntesis.



### II.3.2.2 Espectroscopía de R.M.N protónica.

Los investigadores ya citados, (12, 13, 14) informan los desplazamientos químicos de los grupos alcóxidos presentes en los compuestos obtenidos (Tabla 2) :

Tabla No. 2

Datos Espectroscópicos de R.M.P para algunos dialquilditiofosfatos con elementos del grupo 15.

(Sist.  $\tau$ )

R in Sb [S <sub>2</sub> P(OR) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	O-CH	O-C-CH	O-C-C-CH
Me	6.42 (d) 6H		
Et	6.03 (cd) 12 H	8.80 (t) 18H	
i-Pr	5.07 (se) 3H	8.47 (d) 36H	
i-Bu	6.24 (dd) 6H	8.19 (m) 3H	9.23 (d) 18H

donde d = doblete                      se = septeto                      t = triplete  
cd = cuarteto dobleteado              m = multiplete                      dd = doble doblete

### II.3.2.3 Espectrometría de Masas.

Los espectros de masas para algunos dialquilditiofosfatos con Ni (II) y Sn (IV) han sido obtenidos. (15, 16). En los espectros de masas de las especies con estaño se sugiere que la pérdida de especies neutras como alquenos se lleva a cabo vía un rearrreglo tipo Mc.Lafferty, sin embargo la cantidad de estudios al respecto es insuficiente para generalizar y sacar conclusiones referentes al patrón de fragmentación que presentan los compuestos de coordinación derivados de dialquilditiofosfatos.

### II:3.2.4 Estructuras.

Las estructuras cristalinas de diversos dialquilditiofosfatos con Sb (III) y grupos sustituyentes como etilo, i-propilo y metilo se han determinado mediante el uso de rayos X (Fig. A y B) y corresponden a un octaedro distorsionado en una de sus caras, lo que es consistente con la actividad estereoquímica de los electrones 5s en el átomo de antimonio aunque esto no representa una prueba de dicha actividad. (12, 16).

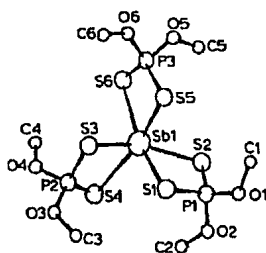


Fig. A. Estructura molecular del compuesto  
 $\text{Sb}[\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2]_3$ .

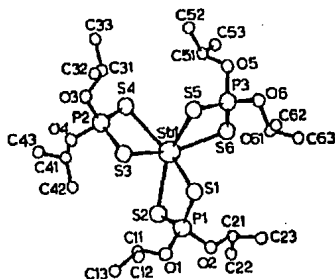


Fig. B. Estructura molecular del compuesto  
 $\text{Sb}[\text{S}_2\text{P}(\text{OPr})_2]_3$ .

Nota: Los átomos están señalados y numerados.

### III. Parte Experimental.

La preparación de dialquilditiofosfatos derivados de los heterociclos 2-cloro-1,3-ditía-2-arsa o estibaclopentano y de la fenoxarsina, requiere de la síntesis previa de los ditiaheterociclopentanos, del derivado clorado de fenoxarsina y de la sal del ácido dialquilditiofosfórico como reactivos iniciales.

#### III.1. Preparación del ácido dietilditiofosfórico y su sal de potasio.

De acuerdo con los antecedentes, para preparar el  $(EtO)_2P(S)SH$  11.1125 g (0.025 mol) del sulfuro de fósforo (V), se colocan en un matraz bola de 2 bocas, empleando como medio de reacción un exceso del 50% de etanol (3 ml.), en una de las bocas se tiene un embudo de adición que a su vez contiene 6.0 ml. (0.1 mol) de alcohol anhidro.

En la boca restante se coloca un adaptador con maguera que sirve para dar salida al  $H_2S$  que se desprende durante la reacción.

La mezcla de reacción se empieza a calentar con ayuda de un baño de aceite, el sulfuro empieza a disolverse y la adición gradual del alcohol se realiza con agitación.

El tiempo de reacción es de dos horas, con respecto a la temperatura de reacción se observa que no debe sobrepasar los  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  para así evitar la formación de subproductos.

El producto es un líquido, el cual puede ser destilado a presión reducida, puesto que es muy tóxico y estable sólo bajo atmósfera inerte, se optó por la preparación inmediata de la sal, de aquí que no se reporte rendimiento alguno para el ácido y su derivado.

La solución que contiene el ácido crudo se diluye con una mezcla 1:1 de éter etílico-acetona, se le agrega  $K_2CO_3$  en la cantidad necesaria para neutralizar al ácido, es decir cuando ya no se observe desprendimiento de  $CO_2$ , obteniéndose la sal.

Se evapora algo del disolvente para concentrar la solución e inducir la precipitación de la sal, la cual se filtra y seca al vacío, lavándose con hexano.

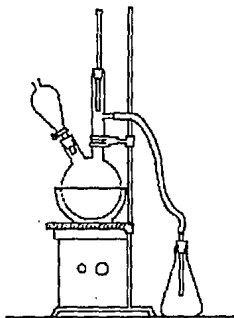
De manera análoga se prepararon las sales de potasio con los siguientes grupos alquilo sustituyentes: n-propilo e i-butilo empleando las mismas moles del sulfuro y las moles correspondientes de cada alcohol.

### III.2 Preparación de los compuestos 2-cloro-1, 3 dítio-2 metal ciclopentanos.

El primer heterociclo se sintetizó tal y como Rugeberg y colaboradores informan. (17)

Se preparó una solución de  $\text{AsCl}_3$  (6.9 g/0.038 mol) en  $\text{CCl}_4$  (8.6 ml.), la cual se colocó en una matraz bola de dos bocas, en una se tiene un embudo de adición que contiene 3.2 ml. (0.0032 mol) de 1,2-etanoditiol, en la otra boca se tiene un adaptador que unido a una manguera sirve como salida para el HCl que se desprende durante la reacción, se procede a adicionar el etanoditiol gota a gota, la mezcla de reacción se mantiene bajo agitación por 1 hora al término de la cual el producto precipita, se filtra y seca al vacío.

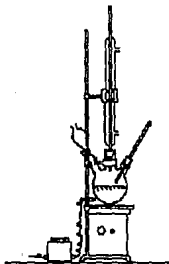
El segundo heterociclo, se obtuvo tal y como lo informa Clark. (18) Se disuelven en un matraz bola de dos bocas, 16.45 g de  $\text{SbCl}_3$  añadiendo una cantidad suficiente de HCl. Se agrega entonces gota a gota 6.0 ml. de 1,2-etanoditiol a temperatura ambiente. Después la mezcla de reacción se calienta empleando un baño de agua durante 15 o 20 minutos. El precipitado formado se filtra y seca al vacío. Ambos heterociclos se recrystalizaron empleando como disolvente etanol.



Equipo empleado en la preparación de los 2-cloro-1,3-ditio-2 metal ciclopentanos y el ácido dietilditiofosfórico.

### III.3 Preparación de la 10-clorofenoxarsina. (19)

0.25 g. (0.002 mol) de  $\text{AlCl}_3$  se añaden a 15.8 ml. (0.1 mol) de difeniléter, contenidos en un matraz bola de dos bocas, en una se coloca un refrigerante para agua, en la otra se coloca un embudo de adición con 4.2 ml. (0.05 mol) de  $\text{AsCl}_3$ , que debe agregarse gota a gota en un período de cuatro horas, a una temperatura que no sobrepase los  $250^\circ\text{C}$ , al terminar la adición, la temperatura debe aumentar a los  $260^\circ\text{C}$  y mantenerse constante, un decremento marcado de la misma indica que la reacción se a llevado a cabo. De la mezcla de reacción, se extrae el producto empleando cloroformo, este se destila y la solución resultante se enfría con ayuda de un baño de hielo. El producto precipita, se filtra y seca el vacío, recristalizándose en etanol.



Equipo utilizado para la obtención de la 10-clorofenoxarsina.

#### **III.4 Preparación de los dialquilditiofosfatos con los ditheterociclopentanos y con la 10-cloro fenoxarsina.**

La síntesis de los compuestos de coordinación derivados de dialquilditiofosfatos con los heterociclos o con el derivado de la fenoxarsina consiste en la mezcla de soluciones cetónicas, empleando 0.5 g. de cada sal y la cantidad correspondiente de cada uno los sistemas ya mencionados, empleando una relación estequiométrica 1:1 y la cantidad mínima necesaria de disolvente anhidro para cada reactivo.

La mezcla de reacción se deja bajo agitación al aire aproximadamente por 2 horas, al término de las cuales el disolvente se ha evaporado. Un sólido ligeramente amarillo, se obtiene en la mayoría de los casos, éste se disuelve en diclorometano con el fin de eliminar el KCl generado, la solución se filtra y el  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se evapora para concentrar el filtrado e inducir la precipitación del producto empleando un baño de hielo. El sólido obtenido se filtra y seca al vacío recristalizando el producto en etanol.

## Resultados y Discusión.

La preparación de los complejos de los dialquilditiofosfatos obtenidos requiere de la síntesis previa del ligante y de los sistemas a coordinar, de esta manera se prepararon los dialquilditiofosfatos de potasio con etilo (compuesto 1), i-butilo y propilo como grupos sustituyentes.

El dietilditiofosfato de potasio se caracterizó mediante espectroscopía infrarroja (I.R) y de resonancia magnética protónica (RMP), la discusión de los espectros se presentará en la sección correspondiente junto con la de los compuestos de coordinación derivados de estas sales.

Los heterociclos: 2-cloro-1,3-ditía-2-arsa y estiba ciclopentano y la 10-clorofenoxarsina también se prepararon, en la tabla número 2 se especifica estado físico, punto de fusión y rendimiento de cada uno.

TABLA No. 2

Compuesto número	estado físico	punto de fusión (°C)	rendimiento (%)
2. AsClS <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	cristales blancos	35-36	82
3. SbClS <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	cristales blancos	121-123	59
4. AsClC <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O	cristales blancos	122-124	72

Estos compuestos se caracterizaron con espectroscopía infrarroja y espectrometría de masas, la discusión de los espectros obtenidos se incluye en la sección correspondiente.

Los compuestos de coordinación derivados de los dialquilditiofosfatos con los heterociclos y con la 10-cloro fenoxarsina, se obtuvieron de acuerdo con la reacción número 2 y bajo las condiciones especificadas en la parte experimental.

La tabla número 3 muestra los compuestos obtenidos, su estado físico, punto de fusión, rendimiento y técnicas espectroscópicas empleadas para la caracterización de cada uno:

Tabla No. 3

Compuesto número	estado físico	punto de fusión (°C)
5. $(EtO)_2PS_2As(C_{12}H_6O)$	cristales amarillos	62-63
6. $(EtO)_2PS_2Sb(S_2C_2H_4)$	cristales anaranjados	80-84
7. $(EtO)_2PS_2As(S_2C_2H_4)$	líquido viscoso amarillo	-----
8. $(PrO)_2PS_2Sb(S_2C_2H_4)$	cristales amarillos	150-153
9. $(i-BuO)_2PS_2Sb(S_2C_2H_4)$	cristales amarillos	160-162

Compuesto número	rendimiento (%)	Caracterización del compuesto
5	42	IR, RMP, masas.
6	39	IR, RMP, masas.
7	--	IR, RMP, masas.
8	45	IR, masas.
9	40	IR, masas.

Los resultados de los análisis elementales de los compuestos 5, 6 y 7 se muestran en la tabla número 4, las cantidades entre paréntesis muestran los porcentajes de carbono e hidrógeno calculadas para cada compuesto.

Tabla No. 4

Compuesto	% carbono	% hidrógeno
5	43.37 (44.86)	3.84 (4.21)
6	17.96 (18.00)	2.69 (3.50)
7	20.98 (20.45)	3.55 (3.98)



## **Espectroscopía I.R.**

En todos los espectros obtenidos de todos los compuestos, los grupos metilo y metileno que forman parte del sustituyente alcoxi se identifican por la banda de absorción característica a la vibración de estiramiento C-H saturado presente en el intervalo de 2980 a 2880  $\text{cm}^{-1}$  y por las bandas de absorción debidas a la vibración de flexión C-H en 1380 y 1470  $\text{cm}^{-1}$ .

En el compuesto 6, la banda en 3050  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a la vibración de tensión C-H insaturado, los sobretonos entre 1800 y 2000  $\text{cm}^{-1}$  así como las señales en 1580 y 1460  $\text{cm}^{-1}$  confirman la presencia de un sistema aromático, la banda en 750  $\text{cm}^{-1}$  sugiere que dicho sistema se encuentra disustituido en posición orto, de manera complementaria, la banda fuerte en 1260  $\text{cm}^{-1}$  y otra mas débil en 1060  $\text{cm}^{-1}$  indican que un éter arílico forma parte de la molécula obtenida.

Las dos señales en la región de 1230 a 1280  $\text{cm}^{-1}$  se relacionan con la vibración de aleteo de los grupos metileno que forman al heterociclo, la asignación de estas bandas se confirma al comparar con los espectros de los heterociclo cloro-sustituidos ya reportados (espectros no. 2 y no. 3, ver anexo 1).

Para estos últimos, se presenta la asignación de las bandas de absorción observadas en el espectro obtenido del 2-cloro-1, 3-ditiaz-2-arsa ciclopentano (20), en la tabla número 5 :

Tabla No. 5

Número de onda a la que se localiza

la banda observada ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Tipo de vibración.

1410 (fte.)	Vibración de tijera de los grupos metileno
1275 (media)	Vibración de aleteo de los grupos metileno
1230 (débil)	idem.
930, 830. (media)	Vibración de balanceo de los grupos metileno.
655, 640. (débil)	Vibración de tensión C-S del anillo.
445 (débil)	Deformación del anillo
390, 360. (fuerte)	Vibración de tensión As-S del anillo.
310 (fuerte)	Vibración de tensión As-Cl.

La asignación de bandas para el heterociclo con antimonio resulta análoga.

La vibración de tensión C-O aparece para todos los compuestos como una banda alrededor de los  $1150 \text{ cm}^{-1}$  (12), mientras que las vibraciones de estiramiento (P)-O-C y P-O-(C) son bandas fuertes en las regiones de  $1015-955 \text{ cm}^{-1}$  y  $835-745 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente. (21) De acuerdo con los antecedentes, en los espectros obtenidos de los dialquilditiofosfatos, la banda fuerte que aparece entre  $660$  y  $640 \text{ cm}^{-1}$  - que para el dietilditiofosfato de potasio se encuentra en  $700 \text{ cm}^{-1}$  - corresponde a la frecuencia de vibración P=S, mientras que las señales entre  $575-500 \text{ cm}^{-1}$  se

asignan a las frecuencias de las vibraciones P-S simétrica y asimétrica. La asignación de estas bandas puede cuestionarse ya que existen quelatos simétricos y asimétricos (12, 21), donde las frecuencias de vibración P-S se localizan en las mismas regiones del espectro donde aparecen la frecuencias de vibración del enlace fósforo-azufre para los ácidos dialquilditiofosfóricos, sus sales y ésteres, por lo tanto estas frecuencias no pueden designarse de manera exacta.

### Espectroscopía de Resonancia Magnética Protónica.

Los espectros de resonancia magnética protónica de los derivados obtenidos del dietilditiofosfato de potasio muestran señales que caracterizan a los hidrógenos del grupo etoxi, a los de los metilenos de los dithioheterociclopentanos y a los de la fenoxarsina.

La asignación de cada señal, así como su desplazamiento químico (sistema delta), acoplamiento spin-spin (desdoblamiento) y número de hidrógenos que la generan, se muestran en las tablas 6 y 7, para algunos compuestos obtenidos.

Tabla No. 6

Sustituyentes etilo en los derivados obtenidos  $(EtO)_2PS_2AsS_2C_2H_4$

Compuesto No.	O-CH <sub>2</sub>	O-C-CH <sub>3</sub>
1	3.9,m,(4H)	1.5,t,(6H)
5	4.9,m,(4H)	2.14,t,(6H)
6	4.16,m,(4H)	1.4,t,(6H)
7	4.2,m,(4H)	1.37,t,(6H)

Tabla No. 7

Sustituyentes metilo en el heterociclo  $MS_2(CH_2)_2$  de los compuestos obtenidos.

Compuesto	- CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
6	3.7,s,(4H)
7	3.6,s,(4H)

donde s= singulete, d= doblete, t= triplete, m= multiplete.

En el espectro del compuesto No. 5, una señal en la región aromática (8.7 - 8.03) muestra un multiplete muy complejo en su interpretación.

También podemos observar que algunas de las señales para el grupo etoxi se encuentran "dobleteadas", esto se explica al recordar que el acoplamiento espín-espín puede existir entre dos núcleos que tengan un valor de espín distinto de cero, en este caso la presencia del núcleo de fósforo con un valor de espín de  $1/2$  abre la posibilidad de un acoplamiento espín-espín con el núcleo de hidrógeno.

Otro aspecto importante a considerarse en los espectros de resonancia magnética protónica de los heterociclos aquí estudiados, se relacionan con determinación de conformaciones y configuraciones de anillos de cinco miembros.

De acuerdo con los muchos estudios efectuados al respecto (22, 23), la aplicación de esta espectroscopía para el fin ya mencionado, resulta difícil debido a la fácil interconversión entre conformeros de energía similar, recordemos que si la velocidad de interconversión de las distintas conformaciones a temperatura ambiente, es mayor que la diferencia en desplazamiento químico para cada núcleo aparecerá una señal aguda y si dicha velocidad es mucho menor que la diferencia en desplazamiento químico se obtendrán señales individuales y agudas para cada núcleo en cada conformación posible (24). En los espectros obtenidos, los hidrógenos de los grupos metilénicos del heterociclopentano se muestran como un singulete, esto nos indica una alta velocidad de interconversión entre los conformeros.

La estructura-determinada mediante rayos X - del heterociclo es un anillo no plano (25), al colocarlo en solución se encontrarían los metilenos en diferentes ambientes generando un patrón de acoplamiento AA\*BB\* en el espectro de resonancia el cual no se observa, por lo que se puede pensar en la equivalencia de estos hidrógenos en solución a temperatura ambiente.

### **Espectrometría de masas.**

Los espectros de masas obtenidos por impacto electrónico de algunos 2-cloro-1, 3-ditio-2-heterociclopentanos del grupo 15 han sido discutidos con anterioridad por Cea y colaboradores (26).

En este caso nos avocaremos específicamente en los ditioheterociclopentanos que contienen arsénico o antimonio.

De manera similar a los espectros ya reportados, los datos espectroscópicos obtenidos implican un espectro moisotópico usando  $^{35}\text{Cl}$  y  $^{121}\text{Sb}$ .

A continuación se presentan dichos datos para ambos heterociclos, las cantidades entre paréntesis indican la abundancia relativa de cada fragmento.

Tabla No. 7

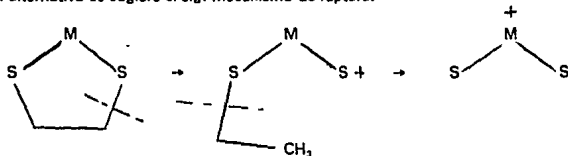
m/e	Asignación	Compuesto 2	Compuesto 3
M +		202 (50)	248 (90)
M + - 28	CMS <sub>2</sub> +	174 (< 10)	220 (40)
M + - 35	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S <sub>2</sub> M +	167 (100)	213 (55)
M + - 36	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> S <sub>2</sub> M +	---	212 (35)
M + - 46	CH <sub>2</sub> S M Cl +	---	202 (35)
M + - 92	MCl +	110 (< 10)	156 (22)
M + - 95	MS +	107 (70)	153 (100)
121	Sb +	---	(40)
75	As +	(< 10)	---
64	S <sub>2</sub> +	(< 10)	(< 10)
60	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S +	(< 10)	(20)
59	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> S +	(< 10)	(20)
56	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> S +	(< 10)	(15)
57	C <sub>2</sub> H S +	(< 10)	(15)
45	CH S +	(15)	(25)

El patrón de fragmentación de estos compuestos concuerda con el reportado, se observa en principio la pérdida del átomo de cloro generando un ión heterocíclico del tipo  $MS_2C_2H_4^+$  que se presenta también en los espectros de masas de los compuestos de coordinación obtenidos, así como el fragmento 60 m/e con fórmula  $C_2H_4S^+$  y del cual se derivan otros fragmentos por pérdida sucesiva de 1 a 3 protones.

Otro tipo de fragmentación que presenta el ión heterocíclico inicial genera los fragmentos  $MS_2^+$  y  $MS^+$  - esto refleja la gran afinidad del azufre con los átomos de arsénico y antimonio - para los cuales se ha propuesto el siguiente modo de fragmentación (26, 27) :



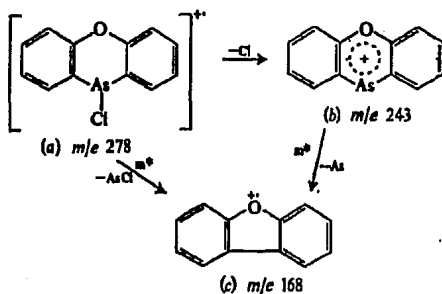
El cual puede cuestionarse, ya que se propone de manera simultánea, la ruptura de 2 enlaces, de manera alternativa se sugiere el sig. mecanismo de ruptura:



Cabe mencionar que estos fragmentos también se encuentran en los dialquilditiofosfatos obtenidos. La ignorancia de la existencia de un programa de cómputo que permite predecir espectros de masas muy útil en este caso, dada la isotopía de los elementos presentes nos lleva a aclarar que la asignación de los fragmentos reportados está sujeta a un estudio más detallado.

- Compuesto número 4 -

Para la 10-clorofenoxarsina se tiene la secuencia de fragmentación característica para derivados de este tipo ( 243, 214, 168, 139 m / e ) teniendo como pico base a la señal en 168 m/e, tal y como se informa en un estudio realizado por Tou (19). Dicha secuencia de fragmentación se esquematiza a continuación :



- Compuesto número 5 -

Se tiene una señal poco intensa en 248 m/e que corresponde a la fórmula  $(EtO)_2PS_2AsC_{12}H_6O$  por lo tanto, representa al ión molecular del compuesto. Dentro de una secuencia de fragmentos de descomposición sobresalen las señales que caracterizan a la fenoxarsina, estas son : 243 m/e, 168 m/e (25) y 139 m/e (10), de éstas la primera representa al pico base.

**- Compuesto número 6 -**

Se observa una señal en 398 m/e, lo que corresponde al ión molecular del compuesto con fórmula  $(EtO)_2 PS_2 SbS_2 C_2 H_4$ .

Otras señales, así como su posible asignación y abundancia relativa - cantidad especificada entre paréntesis -se presentan en la siguiente tabla.

Asignación de la señal	m/e
$M^{+1} - (C_2 H_6 S) (+)$	339 (32)
$(EtO)_2 PS_2 Sb (+)$	306 (80)
$(EtO) POS_2 Sb (+)$	281 (20)
$SbPS_2 O_2 H_2 (+)$	250 (50)
$SbS_2 C_2 H_4 (+)$	213 (80)
$SbS_2 (+)$	185 (20)
$SbS (+)$	153 ( pico base )

Existe una señal en 370 m/e que corresponde al fragmento  $(EtO)_2 PS_2 SbS_2$ , lo que nos hace pensar en la existencia de una entidad bidentada.



**- Compuesto número 7 -**

El espectro de masas para este compuesto genera la siguiente tabla, la cual contiene el mismo tipo de información que la anterior.

Asignación de la señal	m/e
M (+)	352 (< 10)
M (+) - CH <sub>2</sub>	338 (< 10)
M (+) - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	324 (< 10)
M (+) - S - 1	319 (< 10)
M (+) - SC <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	293 (< 10)
(EtO) <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> As (+)	260 (10)
AsS <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (+)	167 (pico base)
AsS <sub>2</sub> (+)	139 (12)
(EtO) <sub>2</sub> P (+)	121 (< 10)
(EtO) POH (+)	93 (12)

**- Compuesto número 8 -**

Para el compuesto (PrO)<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>SbS<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> se tiene la siguiente tabla, obtenida apartir de su respectivo espectro de masas:

Asignación de la señal	m/e
M (+)	426 (12)
(PrO) <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> Sb (+)	334 (35)
(PrO) P(OH)S <sub>2</sub> Sb (+)	292 (30)
PO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> SSb (+)	250 (15)
SbS <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (+)	213 (pico base)
SbS <sub>2</sub> (+)	185 (10)
SbS (+)	153 (85)
Sb (+)	121 (< 10)

**- Compuesto número 9 -**

El compuesto de fórmula  $(i\text{-BuO})_2 \text{PS}_2 \text{AsS}_2 \text{C}_2 \text{H}_4$  presenta el siguiente patrón de fragmentación:

Asignación de la señal	m/e
$M^{(+)} + 1$	409 (< 10)
$M^{(+)} + 1 - \text{C}_4 \text{H}_9$	352 (< 10)
$M^{(+)} - \text{C}_4 \text{H}_9$	351 (< 10)
$(i\text{-BuO})_2 \text{PS}_2 (+)$	241
$(i\text{-BuO}) \text{PS}_2 \text{OH} (+)$	185
$\text{AsS}_2 \text{C}_2 \text{H}_4 (+)$	167 (pico base)
$\text{AsS} (+)$	107

La determinación del tipo de tendencia coordinante que presentan los complejos sintetizados puede basarse en los datos de espectroscopía IR de acuerdo con el criterio de Mehrotra, el cual afirma que la presencia de una banda fuerte entre 680 y 640  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la frecuencia de vibración  $\text{P}=\text{S}$ , lo anterior significaría al observar los espectros obtenidos, un comportamiento monodentado en todos los casos, cabe mencionar que este criterio puede cuestionarse ya que la determinación de la estructura molecular para dialquilditiofosfatos con Sb (III) y grupos alquilo como metilo e isopropilo revelan la existencia de una tendencia coordinante anisobidentado, a pesar de presentar la banda mencionada por Mehrotra cuyo criterio podría ser aplicado (con mayor confiabilidad) en el caso de complejos con ligantes ditioposforados y arsénico, ya que con anterioridad se ha determinado un comportamiento monodentado por parte del heterociclo : 2-cloro-1,3-ditia-2-arsa aclopentano hacia ditiocarbamatos y carbotoioatos al determinar la estructura de sus complejos empleando rayos X (27), comprobando la mayor tendencia a la covalencia por parte del átomo de arsénico.

## CONCLUSIONES.

- Se sintetizaron cinco compuestos de coordinación: Cuatro del tipo  $(RO)_2PS_2MS_2(CH_2)_2$  donde  $M = As(III)$  y  $Sb(III)$  con  $R =$  Etilo (2), propilo e i-butilo, apartir de los dialquilditiofosfatos correspondientes y de los heterociclos: 2-cloro-1,3-ditia-2-arsa o estiba ciclopentano como "fuente del metal".  
El complejo restante también del tipo ML fue obtenido apartir del dietilditiofosfato de potasio y de la 10-clorofenoxarsina.
- La identidad de los complejos obtenidos se determinó en base a sus características espectroscópicas, en particular, los datos espectroscópicos de RMP revelan la equivalencia de los hidrógenos metilénicos de los heterociclos en solución a temperatura ambiente.
- Los datos espectroscópicos de RMP del complejo que contiene al sistema fenoxarsínico sugiere una interacción de tipo mono dentado.
- En el espectro de masas del compuesto  $(EtO)_2PS_2SbS_2(CH_2)_2$ , una señal en 370 m/e sugiere la existencia de una entidad bidentada.
- En base a los datos espectroscópicos de IR y de acuerdo con el criterio de Mehrotra, el modo coordinante en principio, que presentan los complejos obtenidos es monodentado, sin embargo este criterio puede cuestionarse y comprobarse de manera efectiva al conocer las estructuras moleculares de los complejos obtenidos, por lo tanto, no se puede afirmar si se logró formar un centro  $MS_4$  de antimonio.

## BIBLIOGRAFIA.

1. Kubo H., *Agr. Biol. Chem.*, (1945), 67, 1662.
2. Mastin t.w. y colaboradores, *J. Am. Chem. Soc.*, (1945), 67, 1662.
3. Fletcher J.H. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, (1950), 72, 2461.
4. Tseng C.K. et al., *Tetrahedron Letters*, (1971), 27, 699.
5. Makens R.F. et al., *Anal. Chem.*, (1955), 27, 1062.
6. Wasson J.R. et al., *Chem. Forsch.*, (1973), 35, 65.
7. Mehrotra R.C: et al., *Coordination Chemistry Reviews*, (1984), 55, 207-259.
8. Haiduc I., *Revs. Inorg. Chem.*, (1981), 3, 353-369.
9. Q. Fernando and C:D: Green, *J. Inorg. Nucl Chem.*, (1967), 29, 647.
10. Coggon P. et al., *Chem. Commun.*, (1970), 78.
11. Husebye S., *Acta Chem. Scand.*, (1966), 20, 24.
12. Bryan Sowerby D., Haiduc I. et al., *Inorganica Chimica Acta*, (1983), 68, 87-96.
13. Mehrotra R.C. et al., *Polyhedron*, (1983), 5, 359-364.
14. Mehrotra R.C. et al., *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, (1981), 11 (6), 565-575.
15. Lefferts J.L. et al., *Inorg. Chem.*, (1980), 19, 1662.
16. Day R.O. et al. *Phosphorus and Sulfur*, (1980), 8, 121-124.
17. Rueggeberg W.H.C. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, (1946), 68, 1860-1862.
18. Clark R., *J. Chem. Soc.*, (1932), 1826-1830.
19. Tou J.C., *Organic Mass Spectrometry*, (1970), 3, 287-302.
20. Davison G. and Kenneth P.E., *Spectrochimica Acta*, (1983), 39A, 419-428.
21. Rudzinski W et al., (1977), 16, 1206.
22. Dagfinn W., Aksnes and Olav Vikane, *Acta Chemica Scandinavica* (1973), 27, 1337-1344.

23. Foster R. and Fyfe C.A., (1965), 21, 1785-1793.
24. Pasto Daniel J., Johnson Carl. R.  
"Determinación de Estructuras Orgánicas"  
Ed. Reverté, S.A. 1977.
- 25.
26. Cea Olivares R. et al., Bol. Soc. Chil. Quim., (1990), 35, 165-168.
27. López Cardoso. Tesis.  
"Capacidad coordinante de los heterociclos 2-cloro-1, 3-ditía-2-arsa  
o estiba ciclopentanos hacia ligantes que contienen azufre"  
Universidad Autónoma del Edo. de Morelos. 1992.

## ANEXO

### LISTA DE COMPUESTOS

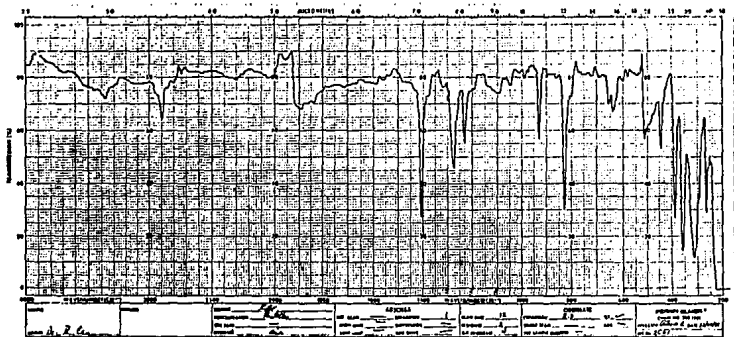
N°	COMPUESTO
1	(EtO) <sub>2</sub> P(S)SK
2	ClAsS <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
3	ClSbS <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
4	ClAs C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O
5	(EtO) <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> SbS <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
6	(EtO) <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> As S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
7	(EtO) <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> AsS <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
8	(PrO) <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> Sb S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
9	(i-BuO) <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> AsS <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>

**Nota:** El N° de compuestos se mantiene para todos los espectros aquí presentados.

**PARTE A**  
**ESPECTROS DE INFRARROJO**

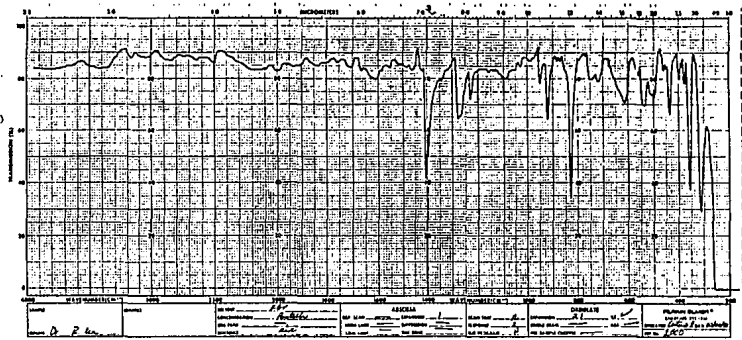


COMPUESTO No.1

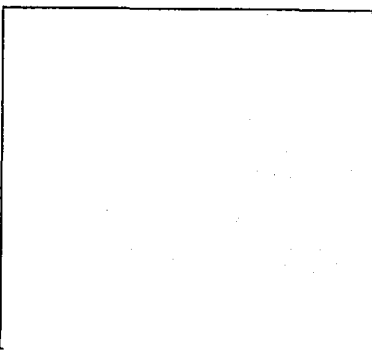


COMPUESTO No.2

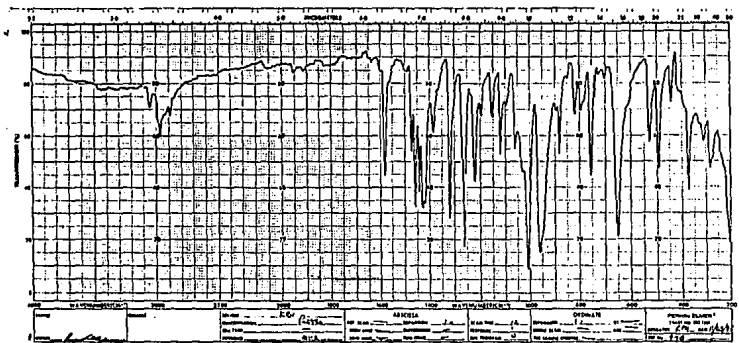




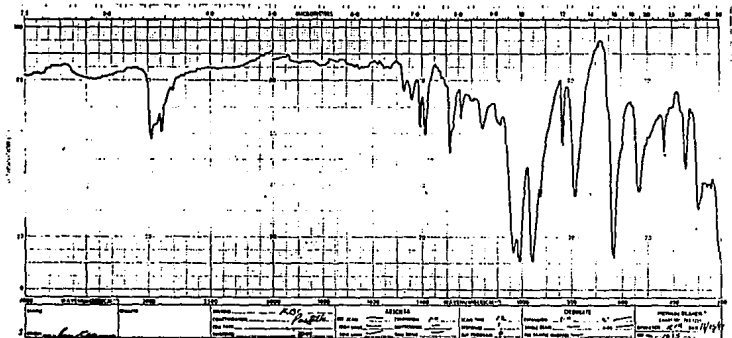
COMPUESTO No. 3



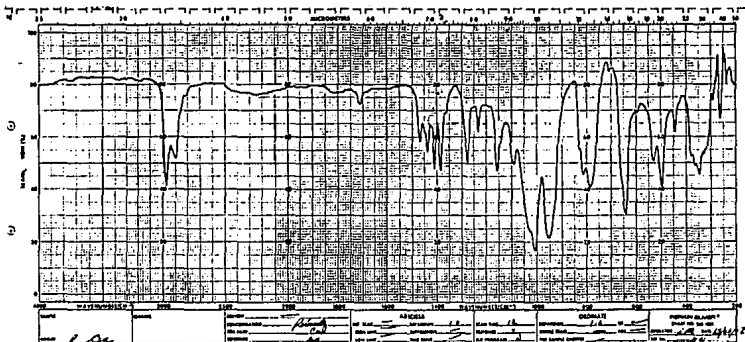
COMPUESTO No. 4



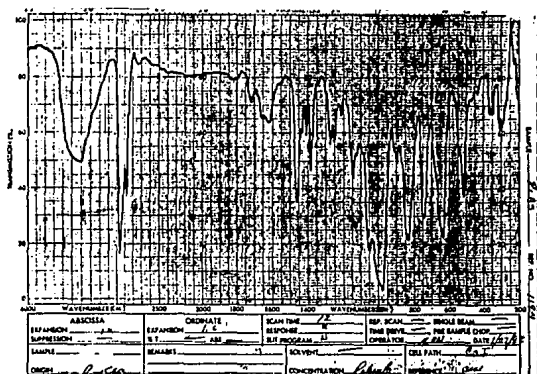
COMPUESTO No. 5



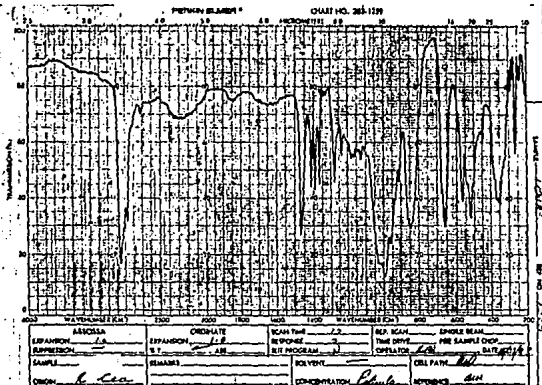
COMPUESTO No. 6



COMPUESTO No. 7



COMPUESTO No. 8

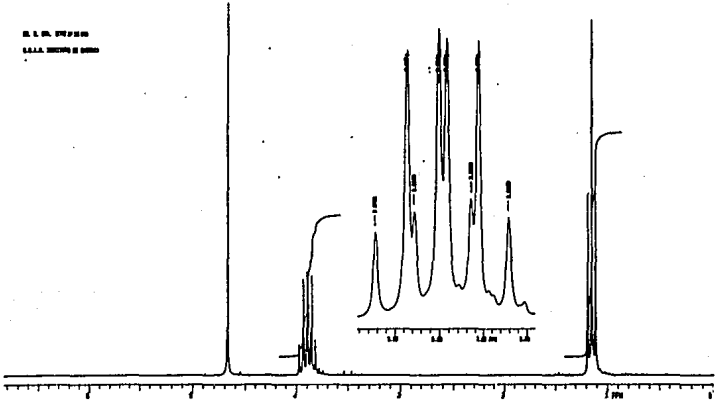


ANALYST SPRANSON, J.A.	ORDINATE SPRANSON, J.A.	SCAN TIME 2.2	REP. SCAN	EMULE BEAK
SUPPLIER	S	WAVELONG RTF PROGRAM	TIME DIV.	PRE SAMPLE COR.
SAMPLE	REMARKS	SOLVENT	CONTRAST	BALANCE
ORIGIN L. C.		CONCENTRATION P. 100	CELL PATH 100	SCANNING AIR

COMPUESTO No. 9

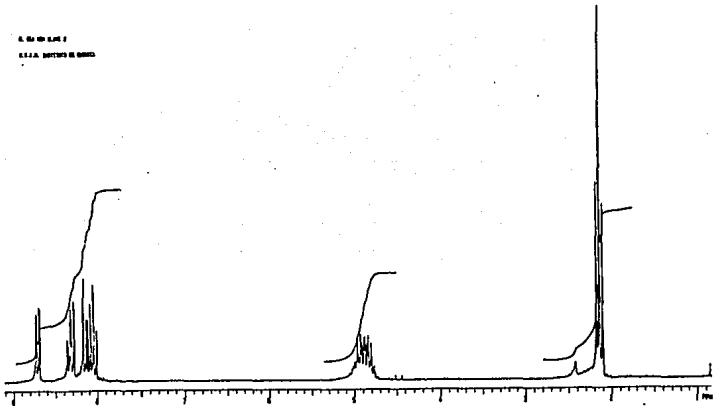
**PARTE B**  
**ESPECTROS DE RMP**

U. S. N. 100000  
S.A.A. 100000 0 0000



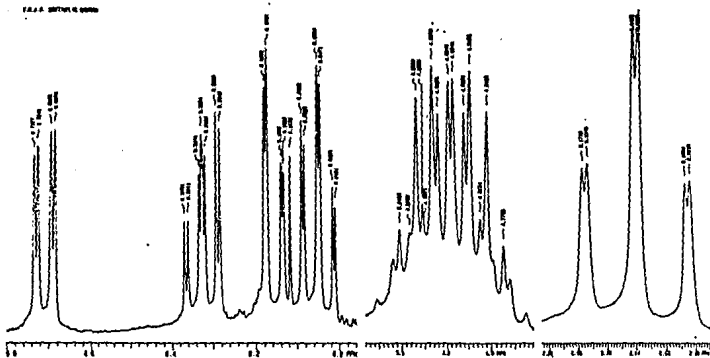
COMPUESTO No. 1

U. S. N. 100000  
S.A.A. 100000 0 0000

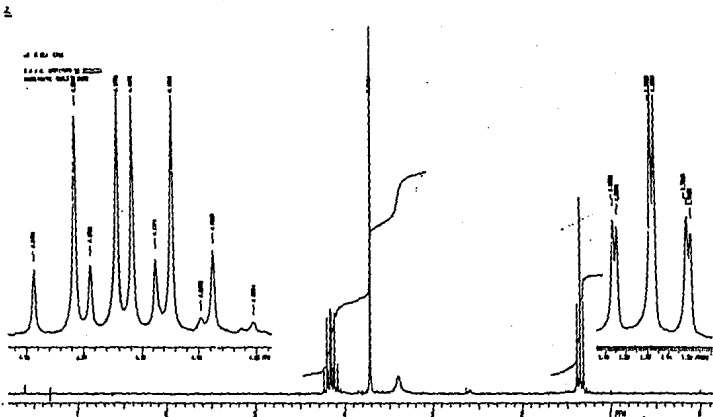


COMPUESTO No. 5

F 2000 0421  
E 222 00000000

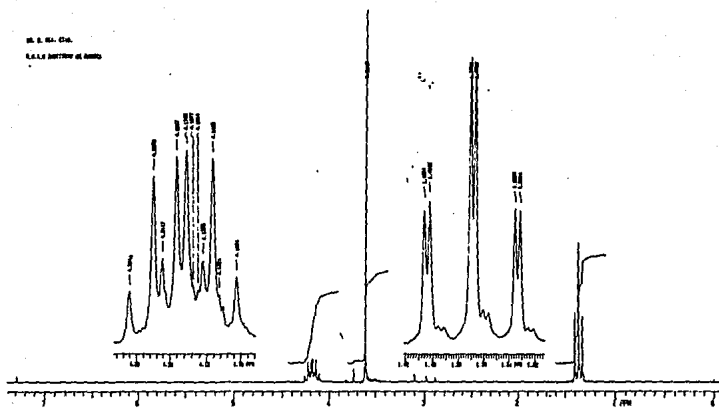


COMPUESTO No. 5



COMPUESTO No. 6

M. S. SA. CIA.  
S.A.S. INSTITUTO DE QUÍMICA

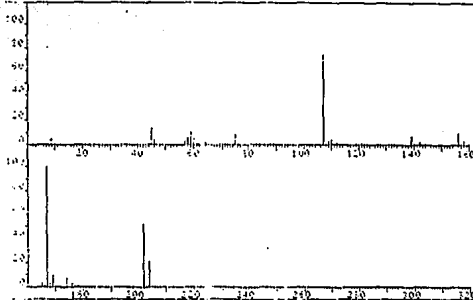


COMPUESTO No. 7



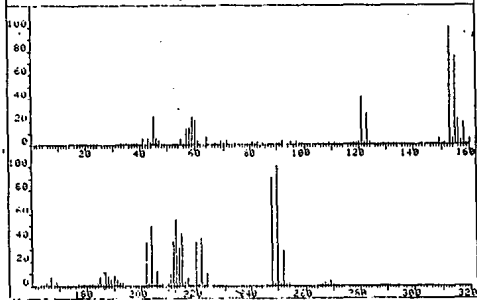
**PARTE C**  
**ESPECTROS DE MASAS**

PPH 3541      SPECTRUM 4      RETENTION TIME 2.4  
 LAGT 41    165.9, 100.0    107.9, 73.8    201.2, 52.2    202.5, 20.8  
 304.9, .5    295.9, 1.5    299.7, .1    395.6, .1  
 PAGE 1 Y = 1.00



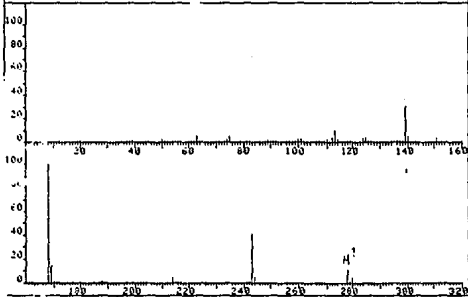
## COMPUESTO No.2

PPH 4467      SPECTRUM 36      RETENTION TIME 2.5  
 LAGT 41    152.2, 100.0    243.2, 100.0    247.9, 90.7    154.9, 75.5  
 271.0, .5    272.0, .4    272.9, .7    293.8, .5  
 PAGE 1 Y = 1.00

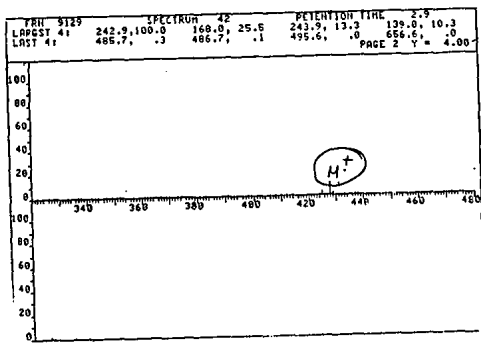
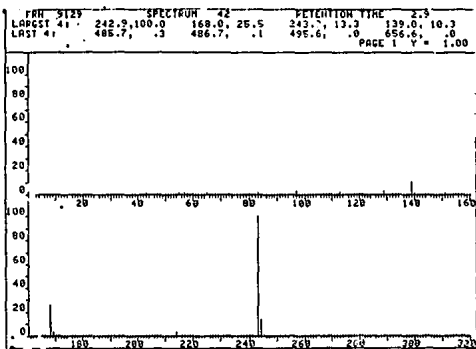


## COMPUESTO No.3

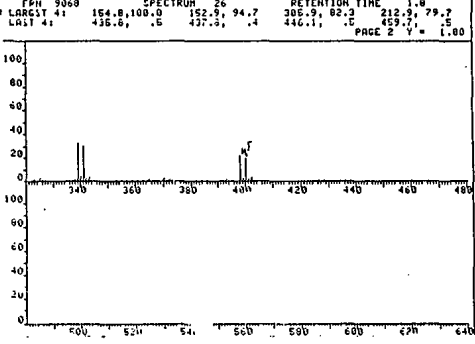
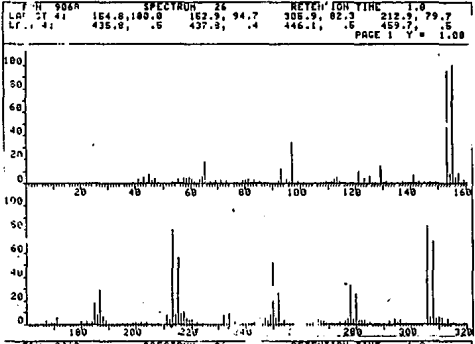
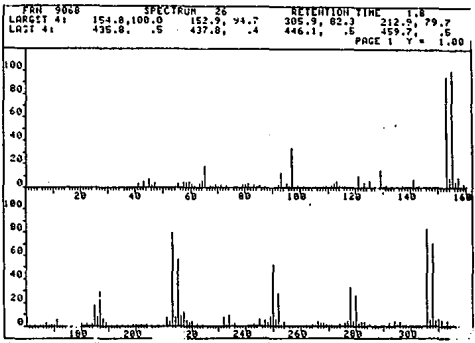
INM	4069	SPECTRUM	19	RETENTION TIME	1.3
LOGRT	41	169.1, 100.0	243.0, 40.3	139.1, 30.7	169.1, 17.9
LRIT	41	288.0, .1	275.0, .1	485.9, .3	631.1, .1
					PAGE 1 Y = 1.00



COMPUESTO No.4

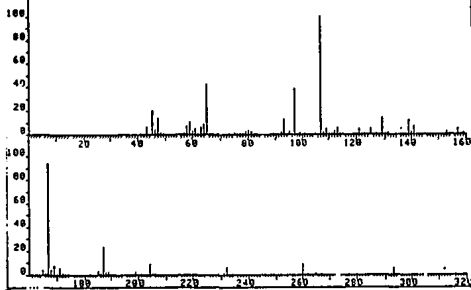


COMPUESTO No.5

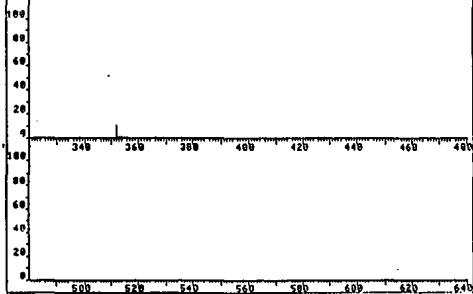


**COMPUESTO No.6**

FRN 9442	SPECTRUM 86		RETENTION TIME 6.8	
LARGST 4:	107.0, 100.0	166.9, 93.7	65.1, 42.5	97.0, 30.6
LAST 4:	365.7, .2	425.9, .2	427.0, .2	618.0, .2
			PAGE 1	V = 1.00

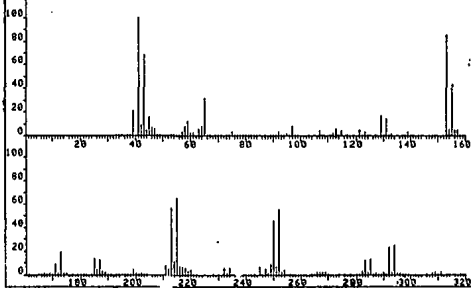


FRN 9442	SPECTRUM 86		RETENTION TIME 6.8	
LARGST 4:	107.0, 100.0	166.9, 93.7	65.1, 42.5	97.0, 30.6
LAST 4:	365.7, .2	425.9, .2	427.0, .2	618.0, .2
			PAGE 2	V = 1.00

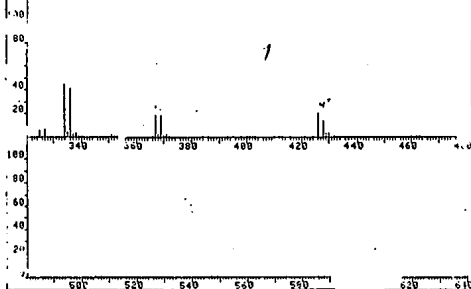


COMPUESTO No.7

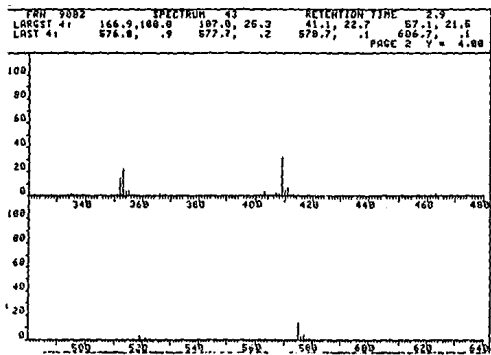
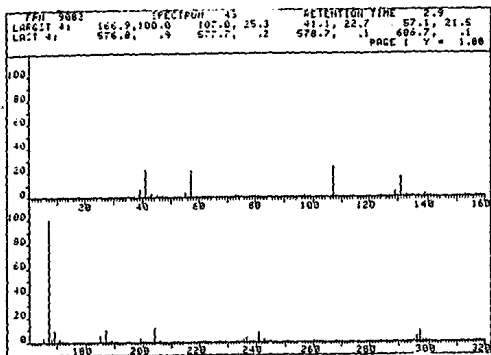
FRN 9276	SPECTRUM 10		RETENTION TIME .8	
LARGST 41	41.2, 100.0	152.9, 85.0	43.2, 68.4	214.9, 64.8
LAST 41	648.9, .6	638.7, .2	640.6, .6	642.6, .2
PAGE 1 Y = 1.00				



FRN 9276	SPECTRUM 10		RETENTION TIME .8	
LARGST 41	41.2, 100.0	152.9, 85.0	43.2, 68.4	214.9, 64.8
LAST 41	648.9, .6	638.7, .2	640.6, .6	642.6, .2
PAGE 2 Y = 1.00				



**COMPUESTO No.8**



COMPUESTO No.9